



UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Física

Controlo e Aquisição de Dados no aparelho Posch ToF-SIMS

Adérito Manuel Rocha dos Santos

*Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física*

Orientador: Prof. Doutor Orlando Manuel Neves Duarte Teodoro

LISBOA

2010

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Doutor Orlando Teodoro, a quem agradeço todo o apoio, incentivo, paciência e disponibilidade de partilha de conhecimentos.

À Prof. Doutora Ana Cristina Silva pela sua preocupação e disponibilidade que sempre demonstrou.

Queria agradecer ao doutorando Amjad Ghumman e ao Doutor Alexander Tolstoguzov pela disponibilidade e paciência em explicar o funcionamento do espectrómetro.

Aos meus colegas pelo incentivo e apoio prestado ao longo de todo o curso. A todos os meus amigos pelo apoio e por me proporcionarem momentos de completa descontração.

À Larissa pela amizade e convivência durante estes anos.

À Raquel pelo apoio prestado na elaboração desta tese e paciência para ouvir os meus desabafos.

À D. Fátima e a D. Helena da secretaria do Departamento de Física, pela disponibilidade e simpatia. Gostaria de agradecer à Dra. Maria João pelas suas valiosas conversas e incentivo.

Aos meus pais e a minha irmã, pelo apoio incondicional, pela confiança e pelas oportunidades que proporcionaram ao longo da vida.

A todas as pessoas cujo os nomes não foram mencionados mas que de alguma forma me ajudaram ao longo da minha vida.

RESUMO

A espectrometria de massa de iões secundários por tempo-de-voo, ToF-SIMS, é umas das mais importantes e versáteis técnicas de análise de superfícies. As suas características únicas tais como excelente resolução em massa, alta sensibilidade, elevada resolução lateral e em profundidade e ausência de limite da massa superior, justificam a sua adopção como técnica favorita em campos tão diversos como a análise de metais, semicondutores, isoladores e compostos orgânicos.

A técnica SIMS com feixe primário duplo (*dual beam SIMS*) é uma técnica extremamente poderosa para uma variedade de aplicações de análise em profundidade. A utilização de feixes de iões separados para a erosão e análise de uma amostra permite a variação independente de diferentes parâmetros experimentais.

Desenvolveram-se duas aplicações em LabVIEW™ que permitem efectuar análises de superfícies com as técnicas SIMS estático, SIMS Imagem e *dual beam SIMS*. As aplicações desenvolvidas permitiram otimizar o controlo do espectrómetro de massa do tipo ToF-SIMS do laboratório de ciências de superfície do Grupo de Ciências de Superfície e Tecnologia de Vácuo do CEFITEC, a conversão e aquisição de dados e a sua representação e armazenamento.

O trabalho efectuado constitui uma grande inovação no sistema de aquisição de dados e no controlo do espectrómetro de ToF-SIMS. As versões actuais das aplicações desenvolvidas estão aptas a responder, com fiabilidade, às necessidades do utilizador.

ABSTRACT

Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) is one of the most important and versatile surface analytical techniques. It has unique features, such as an excellent mass resolution, sensitivity, high spatial and depth resolution and absence of superior mass limit, which justify its adoption as a favourite technique in different fields such as metals, semiconductors, insulators and organic compounds analysis.

Dual beam SIMS is an extremely powerful technique for a variety of depth profiling applications. Different experimental parameters are allowed to be varied independently using separate ion guns for sample erosion.

The aim of this work consisted in developing two applications in LabVIEW™ which allow surface analysis with Static SIMS, Imaging SIMS and dual beam SIMS techniques. These applications enabled the optimization of ToF-SIMS mass spectrometer control, available in Research group of Surface Science and Engineering and Vacuum Technology of the CEFITEC, as well as the optimization of data acquisition and conversion and its representation and storage.

This work constitutes a great innovation in data acquisition system and ToF-SIMS mass spectrometer control. The current versions of the developed applications allow the user to perform several tasks, with reliability.

ACRÓNIMOS

CEFITEC	Centro de Física e Investigação Tecnológica
FWHM	Full Width at Half Maximum
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
LMIS	Liquid Metal Ion Source
MCP	Microchannel Plate
TDC	Time-to-Digital Converter
ToF	Time-of-Flight
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
VAMAS	Versailles Project on Advanced Materials and Standards
VI	Virtual Instrument

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO 2	ESPECTROMETRIA DE MASSA DE IÕES SECUNDÁRIOS POR TEMPO-DE-VOO (TOF-SIMS). 3	
2.1.	INTRODUÇÃO	3
2.2.	CONCEITOS BÁSICOS	4
2.2.1.	<i>Equação básica</i>	4
2.2.2.	<i>Limite estático</i>	4
2.2.3.	<i>Compensação de carga</i>	5
2.2.4.	<i>Resolução em massa</i>	5
2.3.	TOF-SIMS	6
2.3.1.	<i>Princípio de funcionamento</i>	6
2.3.2.	<i>Fontes de iões primários</i>	8
2.3.3.	<i>Analizador de massa</i>	11
2.3.4.	<i>Detectores</i>	12
2.4.	MODOS DE ANÁLISE	12
2.4.1.	<i>Análise espectral – SIMS Estático</i>	12
2.4.2.	<i>SIMS Imagem</i>	13
2.4.3.	<i>Dual Beam SIMS – SIMS Dinâmico</i>	13
	CONCLUSÃO.....	15
CAPÍTULO 3	O APARELHO POSCH TOF-SIMS	16
3.1.	DESCRIÇÃO DO APARELHO EXISTENTE	16
3.2.	SISTEMA DE VÁCUO	17
3.3.	TDC E PLACA DE AQUISIÇÃO DE DADOS	21
3.4.	FONTES DE IÕES.....	22
3.4.1.	<i>Fonte de metal líquido</i>	22
3.4.2.	<i>Duoplasmatrão</i>	23
3.5.	UNIDADES DE DEFLEXÃO DOS FEIXES	23
3.6.	COMPENSAÇÃO DE CARGA	24
3.7.	ESPECTRÓMETRO POSCHENRIEDER E DETECTOR.....	25
3.8.	FUNCIONAMENTO DO ESPECTRÓMETRO.....	27
3.9.	AQUISIÇÃO DE IMAGENS.....	29
CAPÍTULO 4	INOVAÇÃO DO APARELHO POSCH TOF-SIMS	31
4.1.	ALTERAÇÕES NO ESPECTRÓMETRO.....	31
4.2.	SIMS ESTÁTICO E SIMS DINÂMICO	32
4.2.1.	<i>Parâmetros de entrada</i>	33
4.2.2.	<i>Estrutura da aplicação Posch ToF-SIMS</i>	34
4.2.3.	<i>Calibração de espectros de massa</i>	39
4.2.4.	<i>Depth profile</i>	40
4.2.5.	<i>Interface da aplicação Posch ToF-SIMS</i>	42
4.3.	SIMS IMAGEM.....	43
4.3.1.	<i>Imagem física</i>	44
4.3.2.	<i>Imagem química</i>	47
4.3.3.	<i>Interface da aplicação Posch-SIMS-Imaging</i>	49
CAPÍTULO 5	TESTE DAS APLICAÇÕES DESENVOLVIDAS	53
5.1.	SIMS ESTÁTICO.....	53
5.2.	SIMS DINÂMICO	55
5.3.	SIMS IMAGEM.....	56
CAPÍTULO 6	CONCLUSÃO	58

6.1. PERSPECTIVAS FUTURAS	58
BIBLIOGRAFIA	60
ANEXOS	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2-1: Representação esquemática do processo SIMS.	3
Figura 2-2: Representação esquemática da área danificada pelo impacto dos iões primários [5].	5
Figura 2-3: Método utilizado para calcular a resolução de massa [4].	6
Figura 2-4: Espectrómetro de tempo-de-voo linear [1].	7
Figura 2-5: Esquema da compensação de energia num analisador do tipo Poschenrieder. Os iões secundários de menor energia estão representados a azul e os de maior energia a vermelho [1].	8
Figura 2-6: Representação esquemática da fonte iões de metal líquido.	9
Figura 2-7: Representação esquemática do duoplasmatrão.	10
Figura 2-8: Princípio de funcionamento do Dual Beam SIMS.	14
Figura 2-9: Diagrama temporal do modo não-entrelaçado [5].	14
Figura 2-10: Diagrama temporal do modo entrelaçado [5].	15
Figura 3-1: Imagem fotográfica do aparelho Posch ToF-SIMS.	16
Figura 3-2: Sistema de vácuo.	17
Figura 3-3: Suporte da amostra.	19
Figura 3-4: Imagem fotográfica da câmara de introdução de amostras.	19
Figura 3-5: Imagem fotográfica do interior do aparelho.	20
Figura 3-6: Diagrama temporal utilizado para aquisição de espectros de tempo-de-voo, onde t_1 , t_2 , t_3 e t_4 são tempos de voo de vários iões.	21
Figura 3-7: Placa de aquisição NI PCI-6259.	22
Figura 3-8: Esquema da coluna MIG300PB [6].	23
Figura 3-9: Controlo das unidades de deflexão por computador.	24
Figura 3-10: Diagrama temporal da compensação de carga.	25
Figura 3-11: Compensação de energia no espectrómetro Posch ToF-SIMS [6]. As linhas azul e vermelho representam as trajectórias dos iões de menor e maior energia, respectivamente.	26
Figura 3-12: Imagem fotográfica da placa extractora.	27
Figura 3-13: Representação esquemática do espectrómetro Posch ToF-SIMS [9].	28
Figura 3-14: Diagrama temporal das operações no espectrómetro [9]. Os intervalos tempo não estão desenhados a escala.	28
Figura 3-15: Princípio de funcionamento do modo SIMS imagem no aparelho Posch ToF-SIMS. Foram ocultadas as unidades de controlo do espectrómetro.	30
Figura 4-1: Circuitos do dispositivo desenvolvido: (a) fonte de 5 V; (b) relé; (c) sinal TTL.	32
Figura 4-2: Diagrama de fluxo resumido da aquisição de espectros na aplicação Posch ToF-SIMS. Os tempos T_1 e T_2 são, respectivamente, o tempo de aquisição do espectro de massa e o tempo de acumulação de contagens.	35
Figura 4-3: Parte do código que representa a rotina de aquisição de espectros.	36
Figura 4-4: Código desenvolvido para controlar a erosão da amostra através da placa NI PCI-6259.	38
Figura 4-5: Interface da rotina de calibração.	39
Figura 4-6: Rotina desenvolvida para <i>depth profile</i>	41
Figura 4-7 Interface do programa Posch ToF-SIMS.	42
Figura 4-8: Varrimento da amostra para aquisição de imagens.	43
Figura 4-9: Parte do código de aquisição de imagens com o detector de electrões secundários.	46
Figura 4-10: Diagrama de fluxo resumido da aquisição de imagens com a técnica SIMS Imagem. O tempo T_1 representa o tempo de aquisição dos espectros em cada ponto.	48
Figura 4-11: Interface gráfica do programa SIMS Imagem.	49
Figura 4-12: Parâmetros e visualização da imagem.	50
Figura 4-13: Opções do programa e directoria.	50
Figura 4-14: Line Scan entre dois pontos.	51
Figura 4-15: Parâmetros e visualização dos espectros adquiridos.	51
Figura 4-16: Parâmetros para construção das imagens com SIMS imagem.	52
Figura 4-17: Visualização de quatro imagens em simultâneo.	52
Figura 5-1: Espectro de tempo-de-voo da amostra de molibdénio.	53
Figura 5-2: Cálculo da resolução de tempo do aparelho.	54

Figura 5-3: Espectro de massa da amostra de molibdénio.	54
Figura 5-4: Cálculo da resolução em massa do aparelho.	55
Figura 5-5: Perfil em profundidade da amostra de tântalo.	55
Figura 5-6: Imagens da grade de molibdénio obtidas com o detector de electrões secundários.	56
Figura 5-7: Imagens da grade de molibdénio adquiridas com a técnica SIMS Imagem.	57
Figura 5-8: Variação da intensidade entre dois pontos.	57

Capítulo 1 INTRODUÇÃO GERAL

A Física das superfícies é um campo da Física em grande desenvolvimento, pelo seu impacto profundo em diversas áreas científicas e na inovação tecnológica. Abrange um conjunto de técnicas de análise de superfícies que permitem compreender o papel que as superfícies desempenham em aplicações específicas.

A espectrometria de massa de iões secundários por tempo-de-voo, ToF-SIMS, é umas das mais importantes técnicas de análise de superfícies. As características únicas do ToF-SIMS, tais como a detecção em paralelo de todos os iões, ausência de limite superior na detecção de massas, boa resolução de massa, destruição da amostra quase insignificante, análise em profundidade (*depth profile*) e possibilidade de obter imagens, justificam a sua adopção como técnica favorita em campos tão diversos como a análise de metais, semicondutores, isoladores e compostos orgânicos.

A técnica SIMS com feixe primário duplo (*dual beam SIMS*) é uma técnica extremamente poderosa para uma variedade de aplicações de análise em profundidade. A utilização de feixes de iões separados para a erosão e análise de uma amostra permite a variação independente de diferentes parâmetros experimentais. Esta flexibilidade não só é bastante atractiva para estudos básicos sobre pulverização e formação de iões secundários, como pode também ser utilizada para modelar as condições analíticas para uma aplicação específica.

O laboratório de ciências de superfície do Grupo de Ciências de Superfície e Tecnologia de Vácuo do CEFITEC está equipado com um espectrómetro de massa do tipo ToF-SIMS. O aparelho contém duas fontes de iões, uma fonte de gálio líquido e uma fonte do tipo duoplasmatrão, que são controladas independentemente por varrimento electrostático.

O trabalho desenvolvido no âmbito da dissertação de Mestrado em Engenharia Física tinha como objectivo inicial a construção de uma aplicação em LabView™ que permite a sincronização do varrimento de dois feixes de iões usados em espectrometria de massa de iões secundários (SIMS) no aparelho ToF-SIMS do CEFITEC, introduzindo assim um novo modo de análise (*dual beam SIMS*). Pretendia-se também controlar as duas fontes simultaneamente de modo a permitir a aquisição de imagem analítica por qualquer fonte controlando assim, através do computador, o alinhamento dos dois feixes com a amostra.

Foram desenvolvidas duas aplicações computacionais, uma que permite análises com as técnicas SIMS estático e *dual beam SIMS* e outra que permite análise com a técnica SIMS Imagem. Essas aplicações tiveram como ponto de partida a necessidade de inovação de alguns aspectos das aplicações existentes no espectrómetro ToF-SIMS do Grupo de Ciências de Superfícies, bem como a suplantação de algumas limitações. Para o seu desenvolvimento foi necessário perceber os fundamentos da técnica ToF-SIMS e entender o funcionamento do aparelho.

A presente dissertação é composta por duas partes. Na primeira parte descrevem-se os fundamentos da técnica ToF-SIMS e o funcionamento do espectrómetro de massa. Na segunda parte são apresentadas e descritas as aplicações desenvolvidas, bem como alguns resultados de testes de validação e, por fim, são apresentadas as conclusões deste trabalho e algumas perspectivas futuras para as aplicações desenvolvidas.

Capítulo 2 ESPECTROMETRIA DE MASSA DE IÕES SECUNDÁRIOS POR TEMPO-DE-VOO (ToF-SIMS)

2.1. INTRODUÇÃO

A espectrometria de massa de iões secundários por tempo-de-voo, ToF-SIMS, é a combinação da técnica analítica SIMS com um tipo especial de analisador de massa e uma fonte de iões pulsada.

A espectrometria de massa de iões secundários, SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), consiste na análise de massa de partículas ionizadas que são emitidas quando uma superfície é bombardeada por partículas energéticas (partículas primárias), geralmente iões (por exemplo: Ar^+ , Ga^+ , Cs^+ , O_2^+). Este fenómeno microscópico é designado de pulverização. As partículas emitidas (partículas secundárias) serão electrões, átomos neutros ou moléculas, iões atómicos e aglomerados de iões (*clusters*), mas são os iões secundários que são detectados e analisados por um espectrómetro de massa. É este processo que fornece um espectro de massa de uma superfície e permite a realização de uma análise química detalhada de uma superfície ou sólido [1]. Conceptualmente, o processo é muito simples (Figura 2-1). Quando um feixe de alta energia (normalmente entre 0,5 e 30keV) de iões ou partículas neutras bombardeia uma superfície, a energia da partícula é transferida para os átomos do sólido através de um processo de colisões em cascata entre os átomos no sólido. Algumas colisões retornam à superfície e resultam na emissão de átomos ou *clusters*, alguns dos quais são ionizados enquanto deixam a superfície.

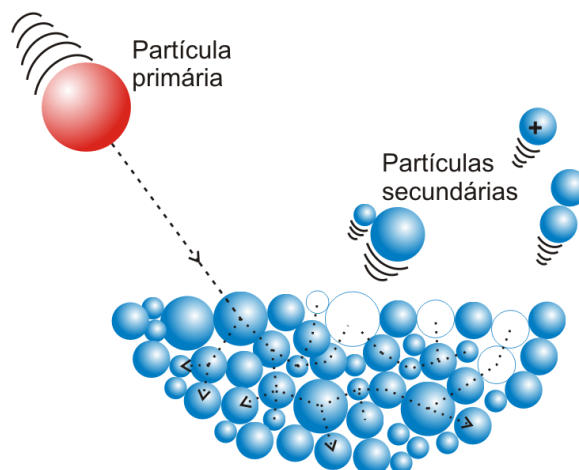


FIGURA 2-1: Representação esquemática do processo SIMS.

O ponto de emissão de partículas secundárias é afastado (até 10nm) do ponto de impacto das partículas primárias. As partículas secundárias emitidas são de baixa energia (normalmente entre 1 e 4 eV), sendo que mais de 95% são emitidas a partir das duas primeiras camadas do sólido [2].

2.2. CONCEITOS BÁSICOS

2.2.1. EQUAÇÃO BÁSICA

A tarefa do SIMS consiste em analisar os iões secundários emitidos. O coeficiente de iões secundários é fortemente afectado pelo estado electrónico do material - efeito matriz. A equação básica da técnica SIMS que relaciona a intensidade de iões secundários de um isótopo m , I_s^m , com a intensidade de iões primários, I_p , é a seguinte:

$$I_s^m = I_p Y_m \alpha^\pm \theta_m \eta \quad (2.1)$$

onde Y_m é a taxa de pulverização (iões emitidos / iões incidentes), α^\pm é a probabilidade de ionização positiva ou negativa, θ_m é a concentração da espécie m na superfície e η é a transmissão do sistema de análise [1]. Todos estes valores são relativos ao elemento detectado e são, geralmente, diferentes para outros elementos. Os valores típicos destes parâmetros encontram-se descritos na Tabela 2-1.

TABELA 2-1: Valores típicos dos parâmetros da equação de SIMS.

Parâmetro	Valores típicos
I_p	0,1 pA : 5 nA
Y_m	0,1 : 10
α^\pm	10^{-4} : 0,1
θ_m	$1 : 10^{-7}$
η	0,1 : 50 %

2.2.2. LIMITE ESTÁTICO

A técnica SIMS subdivide-se em SIMS estático (*static SIMS*) e SIMS dinâmico (*dynamic SIMS*), de acordo com a densidade de corrente do feixe primário [3]. O modo SIMS estático consiste na utilização de uma densidade de iões primários extremamente baixa (menor que 10^{13} iões

cm⁻²) tal que a área danificada pelo impacto dos iões primários, σ , seja inferior a 1% da superfície de átomos ou moléculas a analisar, isto é, a quantidade removida é tão pouca que não altera a superfície. Visto que uma superfície contém cerca de 10^{15} iões cm⁻², e considerando a taxa de pulverização igual a 1, 10^{13} iões cm⁻² é, normalmente, considerado o limite estático [2].

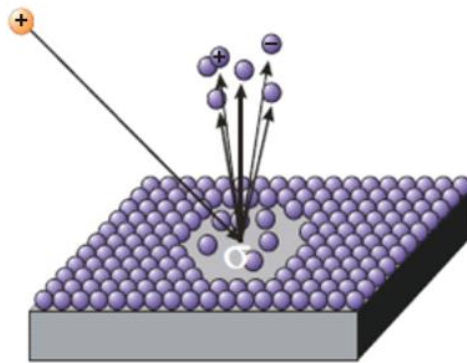


FIGURA 2-2: Representação esquemática da área danificada pelo impacto dos iões primários [5].

No modo SIMS dinâmico, a taxa de erosão e a quantidade de material removido são significativas como consequência da elevada densidade de iões primários.

2.2.3. COMPENSAÇÃO DE CARGA

Quando uma superfície é bombardeada por um feixe de iões positivos, o potencial da superfície aumenta devido a introdução de cargas positivas e emissão de electrões secundários. O potencial pode aumentar de tal forma que a energia cinética dos iões positivos emitidos ultrapassa a capacidade de detecção do analisador. Uma das formas de resolver este problema é utilizar um feixe de electrões de baixa energia que deposita os electrões na superfície de forma a compensar o excesso de cargas positivas, neutralizando o potencial da superfície. Este método é utilizado para detecção de iões positivos. No entanto, para detectar iões negativos é necessário que o potencial da superfície seja negativo de forma a emitir os mesmos, o que requer um feixe de electrões de maior intensidade.

2.2.4. RESOLUÇÃO EM MASSA

Um dos factores que determinam a qualidade do espectro de massa é a sua resolução em massa, $m/\Delta m$, que representa a capacidade de separação de dois picos de iões distintos com

uma diferença de massa pequena. O valor que se obtém para a resolução de massa depende do método utilizado. Normalmente, utiliza-se o método da largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum* – FWHM), para determinar a resolução de massa, onde a largura Δm é determinada a 50% da altura do pico (Figura 2-3).

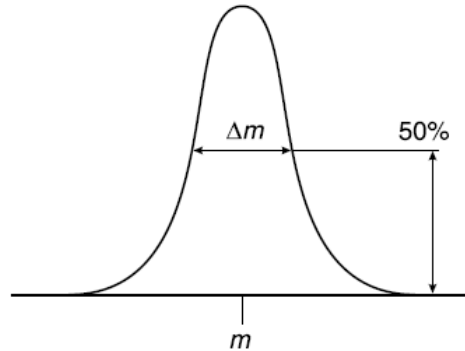


FIGURA 2-3: Método utilizado para calcular a resolução de massa [4].

2.3. ToF-SIMS

2.3.1. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO

Quando um feixe pulsado muito curto de iões primários atinge a superfície da amostra causa emissão quase instantânea de iões secundários. O feixe pulsado de iões primários fornece o sinal de partida para a medição do tempo. Os iões secundários são então acelerados numa pequena secção de extracção electrostática com a mesma energia cinética eV_0 e entram numa região livre de campo, de comprimento L_0 , com velocidades de acordo com as suas massas. A energia cinética dos iões é expressa por:

$$E_c = eV_0 = 1/2 mv^2 \quad (2.2)$$

O tempo de voo dos iões até ao detector é então:

$$t = \frac{L_0}{v} = L_0 \left(\frac{m}{2eV_0} \right)^{1/2} \quad (2.3)$$

Portanto, os iões mais leves, com velocidades maiores, chegam primeiro ao detector do que os iões mais pesados, que possuem velocidades menores. Como o tempo de voo dos iões é proporcional à raiz quadrada da sua massa, a calibração de massa é reduzida a:

$$t = A + B \cdot (m)^{1/2} \quad (2.4)$$

As constantes de calibração A e B são calculadas através do método dos mínimos quadrados entre dois picos conhecidos no espectro de ToF. A constante de calibração “ A ” tem em conta os atrasos electrónicos na medição do tempo e a correlação entre o sinal inicial de medição do tempo e o tempo real de chegada dos iões primários à amostra. Este é um método simples de calibração que dispensa a necessidade de utilizar amostras padrão.

Uma das características mais importantes dos analisadores ToF é a detecção iões em paralelo. Como os iões de diferentes massas chegam ao detector sequencialmente, é possível detectar todas as massas dos iões que são emitidas pela amostra. A separação de massa num analisador ToF é feita apenas ao longo do eixo electrostático do espectrómetro que, por sua vez, possibilita a detecção de qualquer massa iónica. Isto faz com que o analisador ToF-SIMS tenha uma sensibilidade extremamente alta comparada com outros sistemas de análise.

A maioria dos aparelhos de ToF-SIMS modernos utilizam TDC (Time-to-Digital Converters) com “*multi-stop*” em conjunto com detectores de contagem de impulso que são capazes de detectar cerca de 10^3 iões por cada impulso de iões primários [1].

Na Figura 2-4 está representado um espectrómetro de tempo-de-voo linear. A amostra é bombardeada por um feixe de iões primários pulsado e os iões secundários são acelerados por uma tensão de extracção de alguns kV. Em seguida, atravessam uma região sem campo em direcção ao detector.

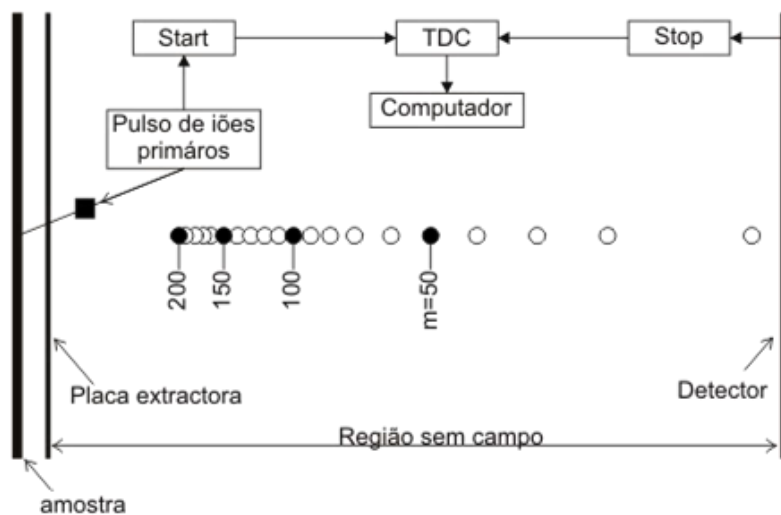


FIGURA 2-4: Espectrómetro de tempo-de-voo linear [1].

O principal factor que limita a resolução em massa do espectrómetro ToF linear é o facto de os iões secundários não serem emitidos todos com a mesma energia cinética, mas com uma distribuição de energia mais alargada. Esta limitação não é contabilizada pela equação 2.3 para

o tempo-de-voio total. Portanto, a distribuição de energia para uma mesma massa causa um alargamento do pacote de iões que viajam da amostra ao detector, resultando assim num aumento do tempo-de-voio e diminuição da resolução. Esta limitação levou à substituição dos espectrómetros ToF linear por analisadores de tempo-de-voio com compensação de energia.

Uma das formas de efectuar a compensação de energia num espectrómetro ToF é obrigar os iões de maior energia a percorrem uma trajectória maior do que os iões de menor energia, para que todos os iões com a mesma massa cheguem simultaneamente ao detector, independentemente da energia inicial. O primeiro espectrómetro ToF com compensação de energia foi proposto por Poschenrieder, e consiste num analisador electrostático toroidal com um ângulo de deflexão de $164,4^\circ$, onde os iões de menor energia sofrem uma maior deflexão do que os iões de maior energia.

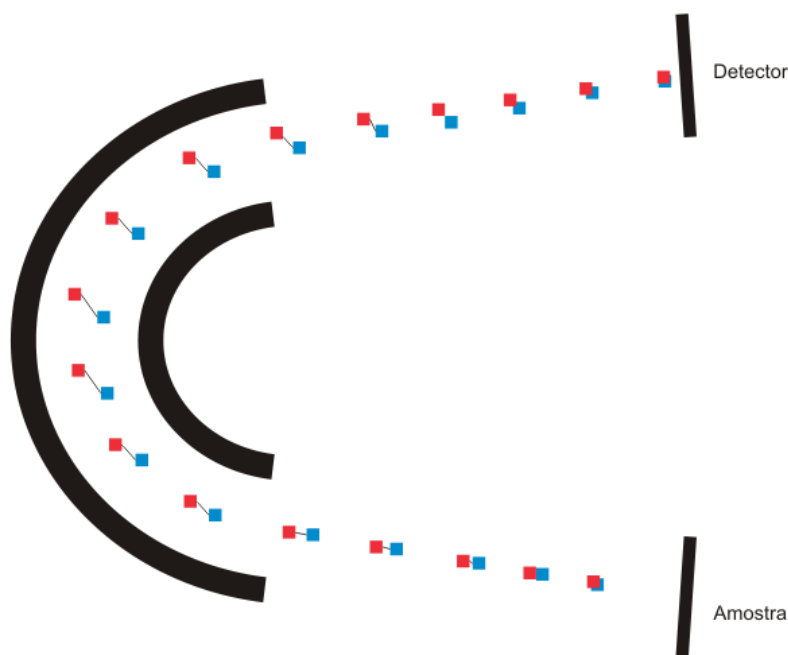


FIGURA 2-5: Esquema da compensação de energia num analisador do tipo Poschenrieder. Os iões secundários de menor energia estão representados a azul e os de maior energia a vermelho [1].

2.3.2. FONTES DE IÕES PRIMÁRIOS

As fontes de iões primários classificam-se de acordo com o mecanismo de produção do feixe primário: fonte de metal líquido, fonte de ionização de superfície, fonte de impacto electrónico e fonte de gás.

Fontes de Metal Líquido

As fontes de iões mais utilizadas num sistema ToF moderno são do tipo iões de metal líquido (LMIS), sendo a fonte de iões de metal líquido de gálio a utilizada com mais frequência.

Na Figura 2-6 está representado um esquema típico de uma LMIS de gálio. O reservatório e a agulha estão soldados ao filamento que, por sua vez é suportado por duas pernas de apoio. Estas pernas também servem como contactos eléctricos e estão colocadas num disco isolante. A agulha e o reservatório são revestidos com gálio. A fonte é normalmente montada numa estrutura isolante dentro da fonte de um canhão de iões e é ligada a uma fonte de alimentação de alta tensão com um circuito aquecedor.

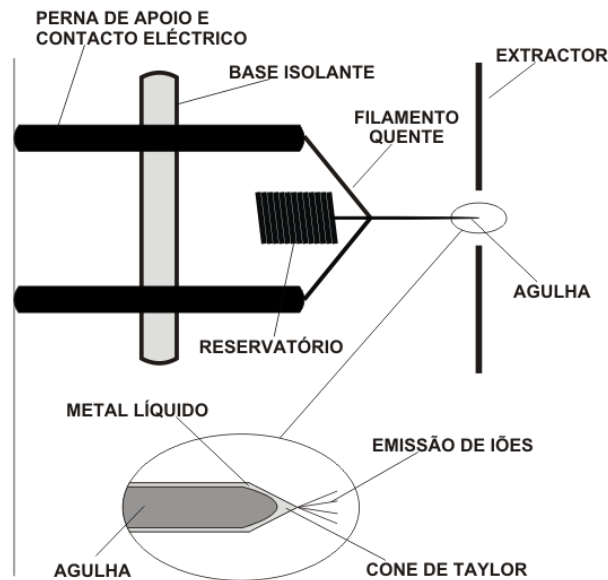


FIGURA 2-6: Representação esquemática da fonte iões de metal líquido [1].

Quando o extractor tem uma tensão tipicamente entre -5kV a -10kV em relação à fonte, um intenso campo eléctrico é criado à volta da extremidade da agulha. Em resposta à força electrostática, os iões Ga^+ que se encontram perto da extremidade movimentam-se para a frente, enquanto os electrões se deslocam no sentido contrário. Como resultado, o metal líquido estende-se formando um cone. As forças electrostáticas e de tensão de superfície estão em equilíbrio quando o cone tem um meio-ângulo de $49,3^\circ$, conhecido como o cone de Taylor. Depois da formação do cone de Taylor, a fonte muda para o estado de equilíbrio dinâmico com um fluxo de correntes de iões na extremidade. O ponto de emissão tem apenas 10nm de diâmetro, portanto a extremidade do cone forma um ponto de emissão virtual. Assim, o LMIS é uma fonte com luminosidade capaz de debitar alta densidade de corrente num pequeno ponto.

O Gálio é um material particularmente apropriado para este tipo de fonte por causa das suas propriedades favoráveis ao fluxo e também por causa do seu ponto de fusão baixo (29,8°). As fontes de Gálio podem geralmente funcionar à temperatura ambiente, sendo que o aquecimento é apenas necessário para limpeza.

Fontes de iões de metal líquido de Gálio proporcionam boa estabilidade e consistência em operação, bem como manutenção relativamente simples. Outros metais com maior massa ou reactividade podem proporcionar melhor rendimento de iões secundários. Fontes de iões de metal líquido usando índio, bismuto e ouro são usadas para esse fim. Índio e bismuto têm massas mais elevadas do que o gálio, tendo porém pontos de fusão razoáveis [1].

Fontes de Gás

Feixes de iões de gás nobre ou iões de oxigénio podem ser produzidos usando uma variedade de fontes de impacto electrónico ou fontes de plasma.

Uma fonte de plasma produz um feixe de gás iónico com maior brilho. O *duoplasmatrão*, representado na Figura 2-7, é o melhor exemplo deste tipo de fontes. Esta fonte é constituída por um cátodo com uma cavidade, um eléctrodo intermédio e um ânodo montados sequencialmente ao longo de um eixo. O gás é introduzido através da base do cátodo. Quando uma fonte de corrente é ligada ao cátodo e ao ânodo, os arcos formam-se entre o cátodo e eléctrodo intermédio e entre o eléctrodo intermédio e o ânodo. O plasma neste último espaço é ainda mais intensificado por um campo magnético paralelo ao eixo que contém órbitas de electrões perto do eixo. Como este plasma se expande através de uma pequena abertura no ânodo, um campo de extracção captura os iões [1].

Actualmente, as fontes de gás são utilizadas para erosão de superfícies enquanto as fontes de LMIS são mais apropriadas para aplicações que requerem maior resolução espacial.

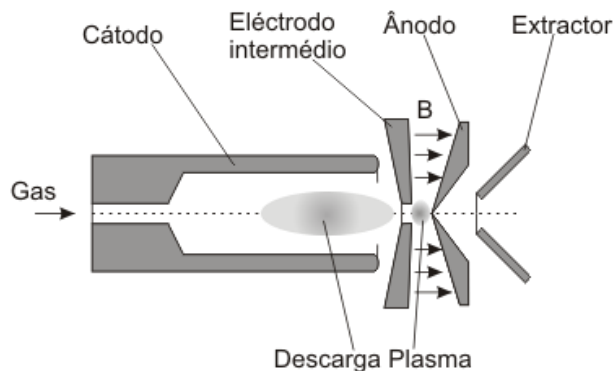


FIGURA 2-7: Representação esquemática do duoplasmatrão [1].

A escolha do feixe de iões depende do tipo de análise. Por exemplo, um químico orgânico pode necessitar de maior resolução de massa e maior escala de massa, enquanto que a análise de um semiconductor requer uma resolução mais moderada. É importante ter em conta a sensibilidade de detecção dos elementos, rendimento e polaridade de iões.

Para qualquer aplicação de ToF-SIMS os requisitos do feixe de análise podem resumir-se:

- O feixe deve ser pulsado tal que os impulsos não reduzam a resolução de massa;
- O ponto de emissão deve ser suficientemente pequeno e estável para permitir uma boa resolução espacial;
- Deve haver um coeficiente de iões secundários suficiente, com um grau de fragmentação não excessivo;
- O feixe deve varrer uma área de superfície a uma taxa de varrimento adequada;
- A fonte deve operar de forma fiável e reproduzível.

Estes requisitos não são independentes uns dos outros e é frequentemente necessário sacrificar um para obter melhor desempenho noutro.

2.3.3. ANALISADOR DE MASSA

Uma vez produzidos, os iões são separados de acordo com as suas massas. Um analisador de massa é um dispositivo que faz a separação de átomos, iões, moléculas ou *clusters* de acordo com as suas massas. A separação deve ser independente da configuração química da espécie. Portanto, mede-se a relação massa-carga (m/z) de cada espécie.

Os três tipos de analisadores mais utilizados são: quadrupolo, sector magnético e tempo-de-voo (ToF). O quadrupolo é ainda bastante utilizado em instrumentos de SIMS estático. A sua pequena dimensão permite que seja facilmente incorporado em sistemas de UHV (ultra-alto vácuo). Apesar de se obter informação bastante útil com este analisador em SIMS estático, a sua sensibilidade é limitada devido a sua baixa transmissão (menor que 1%) [2]. Além disso, há um grande desperdício de informação já que os iões, ao passarem pelo quadrupolo, são seleccionados de acordo com a sua massa, portanto apenas um valor de massa chega ao detector.

Recentemente, os analisadores *ToF* têm sido utilizados em SIMS estático dada a sua elevada transmissão e a detecção em simultâneo dos iões, permitindo a detecção de todos os iões gerados. Consequentemente, a sua sensibilidade é bastante superior à do quadrupolo.

O analisador de sector magnético é utilizado em SIMS dinâmico devido a sua elevada transmissão, entre 10 a 50%, elevado ciclo de trabalho e elevada resolução de massa.

TABELA 2-2: Comparação dos analisadores de massa [1].

Tipo de analisador	Resolução em massa	Transmissão	Detecção de massa	Sensibilidade relativa
Quadrupolo	$10^2 - 10^3$	0,01-0,1	Sequencial	1
Sector magnético	10^4	0,1-0,5	Sequencial	10
ToF	$>10^3$	0,5-1,0	Paralela	10^4

2.3.4. DETECTORES

Os detectores convertem a energia das partículas detectadas num sinal que é registado e enviado para o sistema de aquisição do espectrómetro. Quando uma partícula chega ao detector, a energia de impacto da partícula no detector provoca emissão de partículas secundárias, por exemplo, electrões ou fotões. O número de partículas secundárias geradas depende da energia e/ou da velocidade de chegada das partículas. No caso do analisador ToF, as partículas são aceleradas com a mesma energia cinética, por isso, a sensibilidade de detecção é mais baixa para iões mais pesados do que para iões mais leves. Para aumentar a sensibilidade de detecção, os iões são acelerados antes de chegarem ao detector. Um detector deve ter uma elevada eficiência de conversão de energia das partículas em electrões ou fotões, uma resposta linear, baixo ruído, tempo de resposta constante e baixo tempo de recuperação [4].

2.4. MODOS DE ANÁLISE

2.4.1. ANÁLISE ESPECTRAL – SIMS ESTÁTICO

A análise espectral é bastante utilizada para a caracterização química de superfícies a partir do espectro obtido. A análise pode ser feita de duas formas:

- Utiliza-se um feixe de iões desfocado de modo a abranger a área de extracção dos iões. Se a amostra for isolante poderá ser necessária a utilização de um feixe de electrões de baixa energia desfocado para a compensação de carga.
- Utiliza-se um feixe de iões focado que varre uma área seleccionada da amostra.

2.4.2. SIMS IMAGEM

A combinação das técnicas de análise de superfícies que possuem uma boa resolução lateral (distância mínima entre dois pontos da superfície da amostra que podem ser visivelmente distinguidos), com as técnicas de microscopia electrónica de varrimento deu origem a um novo conceito de microscopia – microscopia analítica [3]. A análise é feita ponto a ponto, em cada ponto é adquirido um espectro de massa. Portanto, uma imagem com 128x128 pontos contém 16384 espectros de massa, cada espectro de massa pode conter centenas de picos de iões. Utiliza-se um espectrómetro de massa em conjunto com placas de controlo e aquisição de dados para registar a intensidade do sinal SIMS em função da posição. Cada ponto ou pixel da imagem representa o valor do sinal SIMS de uma determinada espécie, então a imagem resultante é uma representação superficial de uma determinada espécie (imagem química).

2.4.3. DUAL BEAM SIMS – SIMS DINÂMICO

O SIMS dinâmico consiste na utilização de um feixe de iões primário contínuo e focado, com energia superior a alguns keV, para a erosão controlada da amostra (Figura 2-8). O feixe varre uma área de várias centenas de μm , removendo material da superfície, de modo a formar uma cratera bem definida com fundo liso. Este método tem duas aplicações principais: analisar a composição de um sólido (não apenas na superfície), com elevada sensibilidade e analisar a distribuição da concentração em profundidade (*depth profile*).

A análise de uma área no fundo da cratera é feita com um feixe independente (feixe de análise pulsado). A utilização de dois feixes independentes para a análise em profundidade é designada por *dual beam SIMS*. Esta técnica tem como características principais o elevado limite de detecção (ppm a ppb) e a elevada velocidade de análise.

Um parâmetro importante para caracterizar a qualidade de uma análise em profundidade é a resolução em profundidade (*depth resolution*), que se define como a distância que corresponde a variação de intensidade entre 16% e 84%.

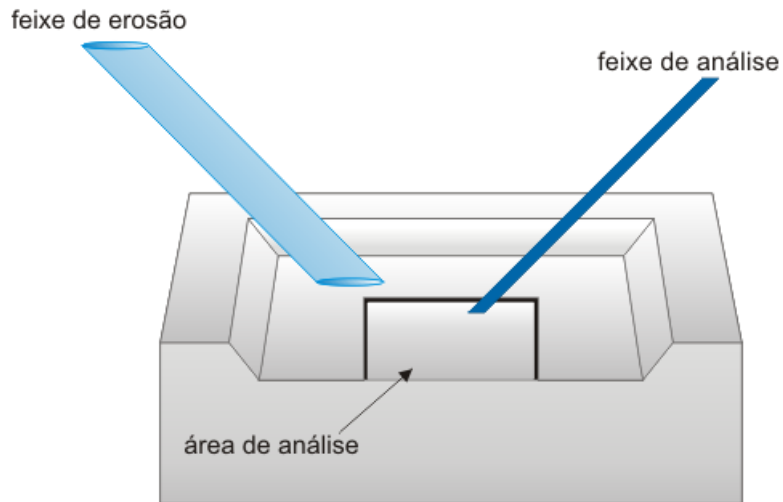


FIGURA 2-8: Princípio de funcionamento do Dual Beam SIMS.

Os dois feixes podem operar de dois modos: entrelaçado e não-entrelaçado. No modo não-entrelaçado (Figura 2-9), a erosão e a análise da superfície são periodicamente alternadas. A análise e a extracção dos iões secundários são feitas durante alguns segundos seguidas da erosão da superfície.

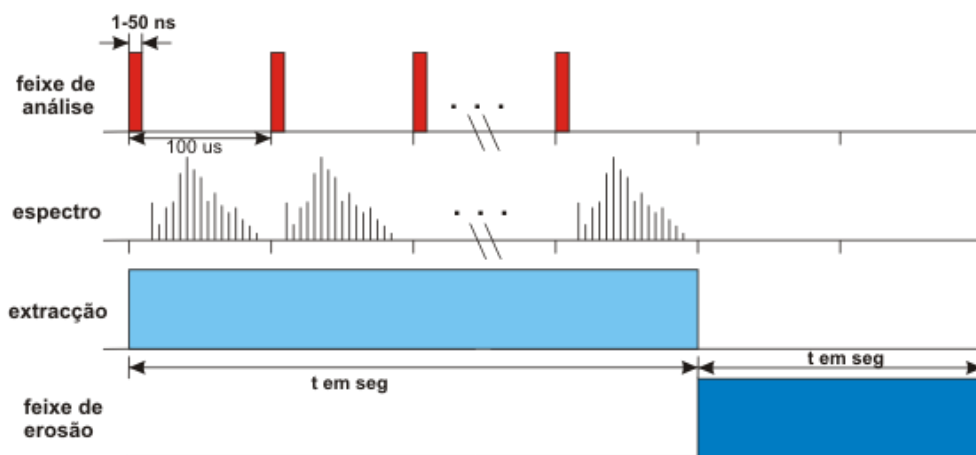


FIGURA 2-9: Diagrama temporal do modo não-entrelaçado [5].

No modo entrelaçado, os feixes de erosão e de análise operam quasi-simultaneamente. O diagrama de tempo deste modo está representado na Figura 2-10. Depois da pulverização pelo impulso do feixe de gálio, a extracção dos iões secundários demora apenas alguns μ s. De seguida, os iões deslocam-se pelo analisador durante algum tempo (até 150 μ s), dependendo

da maior massa a ser medida. Durante esse tempo, a extracção dos iões é desligada e o feixe de erosão é ligado. Neste modo, o feixe de análise pode operar com maior taxa de repetição sem ser interrompido. Isto garante uma taxa de dados e limites de detecção maiores [1].

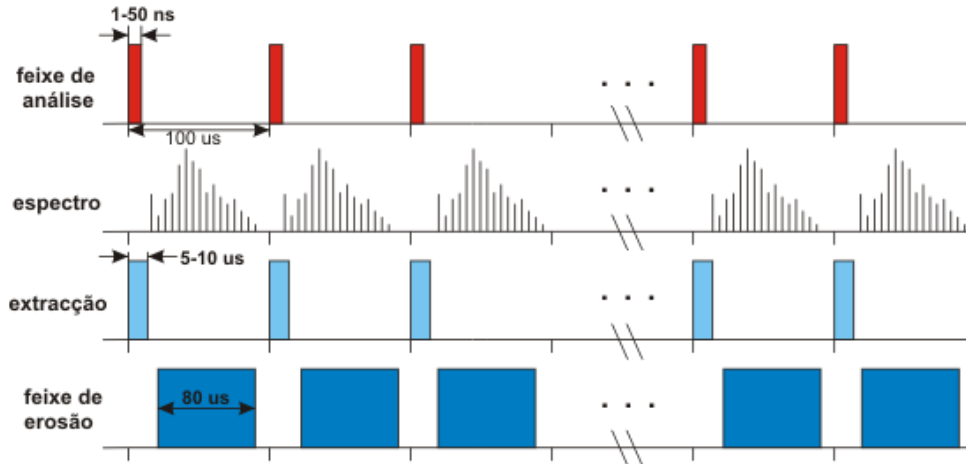


FIGURA 2-10: Diagrama temporal do modo entrelaçado [5].

CONCLUSÃO

O *dual beam SIMS* é uma técnica extremamente poderosa para várias aplicações de análise em profundidade. A utilização de feixes de iões separados para erosão e análise de uma amostra permite variar diferentes parâmetros experimentais independentemente. Esta flexibilidade é bastante atractiva para estudos de pulverização e formação de iões secundários, e pode ser utilizada para modelar as condições analíticas de uma aplicação específica.

A detecção paralela de massa juntamente com a elevada resolução de massa e elevada transmissão fornece informação detalhada sobre a composição química de camadas finas e interfaces. Esta técnica não só permite um grande desempenho em análise de profundidade com uma resolução na ordem de sub-nm, como pode também ser aplicada para análise de camadas mais espessas na ordem de μm , incluindo materiais altamente isolantes.

A combinação de elevada resolução lateral com elevada resolução em profundidade pode ser utilizada para microanálise tridimensional. A análise com ToF-SIMS fornece espectros, imagens e perfis de qualquer região de interesse de uma amostra, ideais para a caracterização de materiais com diferentes componentes e análise de amostras com composição desconhecida.

Capítulo 3 O APARELHO POSCH TOF-SIMS

3.1. DESCRIÇÃO DO APARELHO EXISTENTE

O aparelho ToF-SIMS do Grupo de Ciência de Superfícies e Tecnologia de Vácuo do CEFITEC consiste num VG Ionex IX23LS baseado num analisador do tipo Poschenreider (Figura 3-1), que permite operar em três modos: SIMS estático, SIMS dinâmico e SIMS imagem. Este equipamento contém duas fontes de iões: uma fonte de metal líquido de gálio e uma fonte gás (duoplasmatrão). A fonte de gálio é utilizada para aquisição de espectros (positivos e negativos) e imagens; a fonte duoplasmatrão é utilizada para *depth profile*.

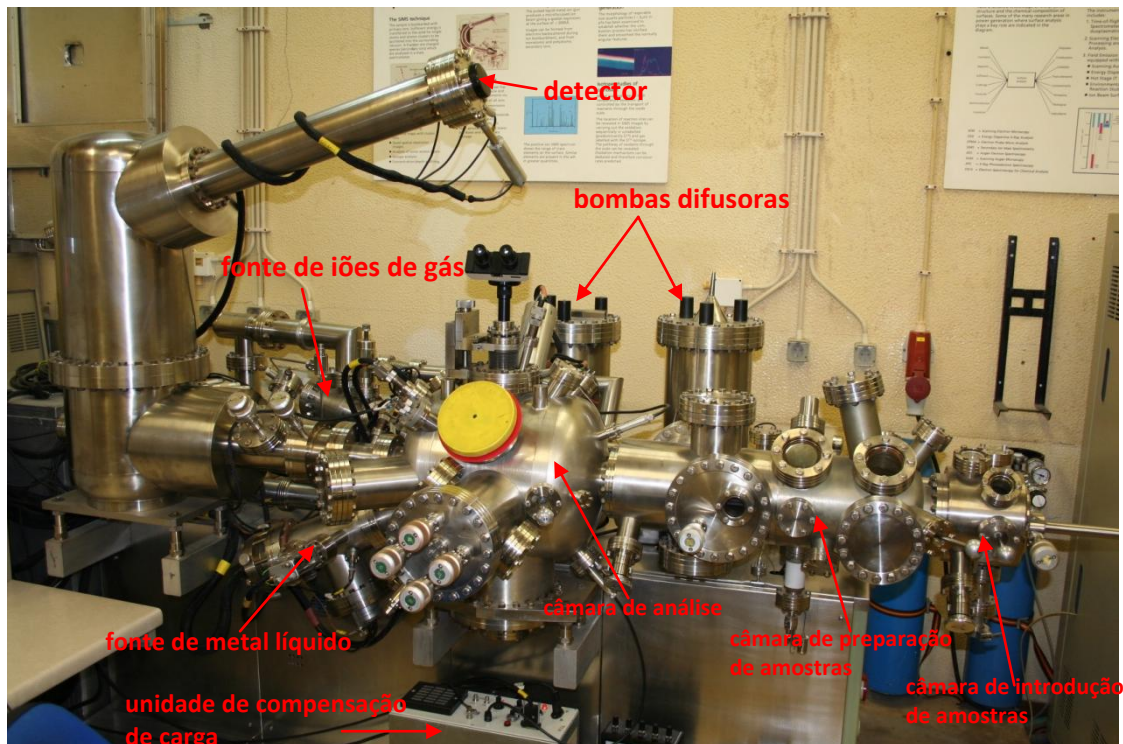


FIGURA 3-1: Imagem fotográfica do aparelho Posch ToF-SIMS.

Os iões são detectados num detector de placas de microcanais (*microchannel plate detector*, MCP). Os sinais enviados pelo detector são amplificados e discriminados antes de serem registados no TDC. O TDC utiliza o método de contagens de impulso para a aquisição de dados. Os tempos-de-voe medidos são transferidos para o computador. O tratamento de dados é feito por uma aplicação desenvolvida na plataforma LabVIEW™.

3.2. SISTEMA DE VÁCUO

Para analisar uma superfície é necessário assegurar que se mantenha limpa durante o período de análise. Para tal é necessário trabalhar a pressões de ultra-alto vácuo (10^{-8} a 10^{-11} mbar). O sistema de vácuo capaz de atingir estas pressões está representado na Figura 3-2.

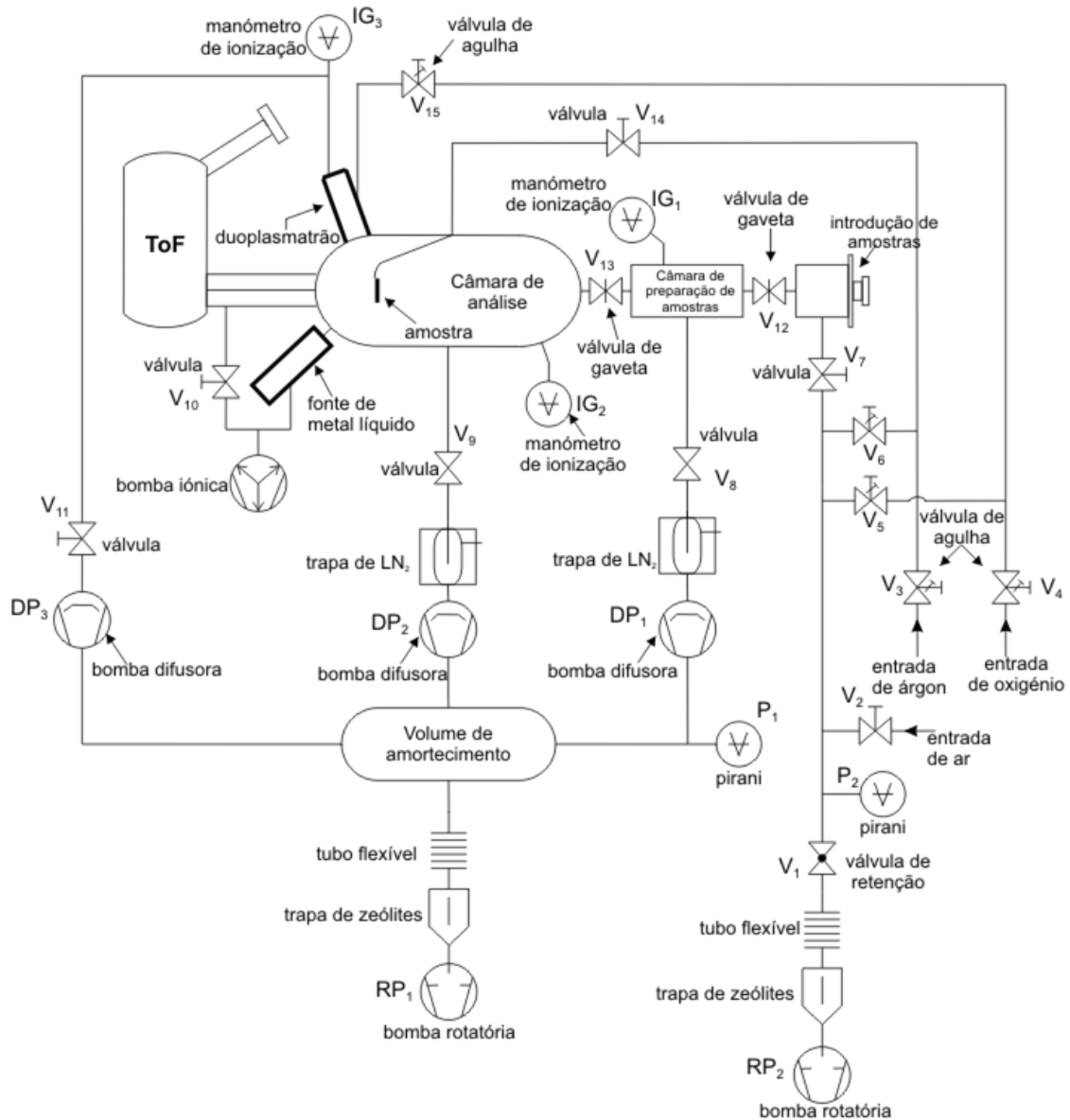


FIGURA 3-2: Sistema de vácuo.

O espectrómetro é constituído por quatro câmaras de vácuo principais: a câmara de introdução das amostras, a câmara de preparação de amostras, a câmara de análise e uma câmara que contém o analisador de massa. O vácuo que é possível atingir é, aproximadamente, de 1×10^{-9} mbar.

O bombeamento da câmara de análise é realizado por uma bomba difusora Edwards EO4 (DP₂), com uma velocidade de bombeamento de 600 l/s, equipada com uma trapa de azoto líquido. A câmara de preparação de amostras é bombeada por outra bomba difusora Edwards EO4 (DP₁) equipada por uma trapa de azoto líquido. Existe ainda outra bomba difusora (DP₃) Edwards EO2, com velocidade de 150 l/s, que faz o bombeamento do duoplasmatrão. O bombeamento primário das três difusoras é assegurado por uma bomba rotatória *Alcatel 2005* (RP1) equipado com uma trapa de zeólitos. Essas três bombas difusoras estão ligadas a bomba rotatória através de um volume de modo a amortecer grandes variações na pressão. O bombeamento da câmara do analisador de massa pode ser feito de duas formas: através da câmara de análise ou através da bomba iónica.

O bombeamento da câmara de introdução de amostras e das linhas de admissão de gás é realizado por uma bomba rotatória *Alcatel 2004A* (RP₂).

A admissão de gás no espectrómetro é feita através das válvulas V₃ e V₄. Estas válvulas devem estar constantemente fechadas e devem ser abertas apenas quando se pretende introduzir gases no espectrómetro. É possível introduzir gás directamente na amostra através da válvula V₁₄. A introdução de gás no duoplasmatrão é feita através da válvula V₁₅. As válvulas V₅ e V₆, juntamente com V₂, permitem retirar os gases nas linhas de admissão.

A entrada de ar na câmara de introdução de amostras é feita através da válvula V₂, estando as válvulas V₁, V₅, V₆ e V₁₂ fechadas, e a válvula V₇ aberta.

Para medir a pressão no aparelho utilizam-se vacuómetros de *Pirani* e manómetros de ionização. Os *Pirani* estão colocados na câmara de introdução de amostras (P₂) e nas linhas de *backing* das bombas difusoras (P₁). Os manómetros de ionização são utilizados para medir as pressões na câmara de preparação de amostras (IG₁), na câmara de análise (IG₂) e no duoplasmatrão (IG₃).

Da pressão Atmosférica à pressão de Ultra-Alto Vácuo

O bombeamento desde a pressão atmosférica até a pressão de trabalho, geralmente entre 10⁻⁸ e 10⁻⁹ mbar, é um processo demorado e por isso deve ser efectuado o mínimo de vezes possível. O tempo de bombeamento depende do tempo que o aparelho esteve à pressão atmosférica e da contaminação do mesmo.

O vácuo primário é realizado pelas duas bombas rotatórias, com as válvulas V₇, V₈, V₉, V₁₁, V₁₂ e V₁₃ fechadas. Ao atingir uma pressão de aproximadamente 10⁻¹ mbar, fecham-se as válvulas V₇,

V₁₂ e V₁₃, e ligam-se as bombas difusoras e a bomba iónica até atingir a pressão de trabalho. Geralmente, o tempo para atingir a pressão de trabalho é aproximadamente 12h.

Introdução de Amostras

As amostras são montadas num pequeno suporte de aço e são normalmente seguras com o auxílio de um pequeno disco que, juntamente com uma mola, empurra a amostra contra duas pequenas barras (Figura 3-3). Evita-se assim o uso de colas para assegurar o contacto eléctrico, visto que possuem uma elevada taxa de desgaseificação e podem contaminar as amostras.

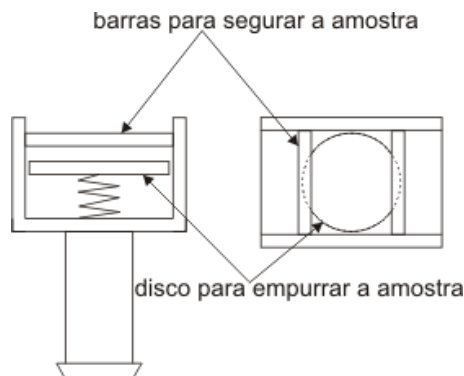


FIGURA 3-3: Suporte da amostra.

A introdução das amostras na câmara de análise é feita por partes, transportando a amostra desde da câmara de introdução até a câmara de análise, passado pela câmara de preparação de amostras.

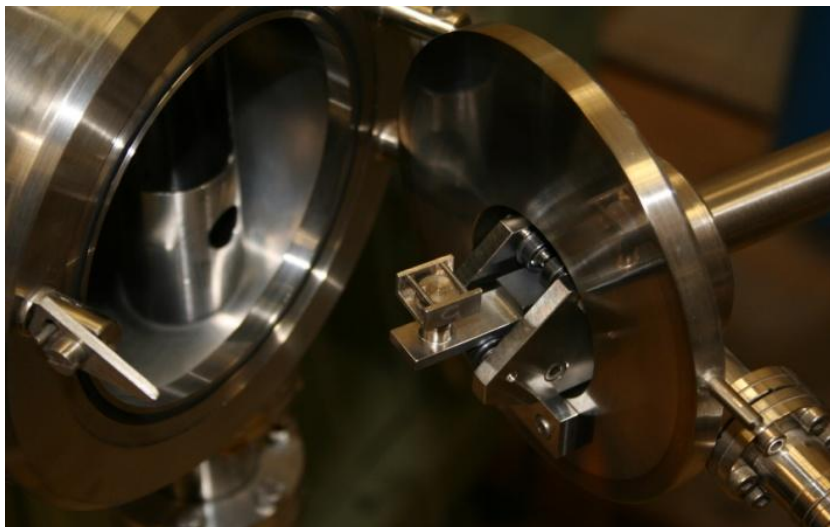


FIGURA 3-4: Imagem fotográfica da câmara de introdução de amostras.

As amostras são introduzidas manualmente na câmara de introdução de amostras representada na Figura 3-4. A câmara possui um braço móvel onde pode ser colocada apenas

uma amostra. De seguida, a câmara é bombeada, com uma bomba rotatória, até uma pressão de 10^{-1} mbar ou inferior. A pressão desta câmara é facilmente recuperável visto que o volume da câmara é pequeno. A válvula de gaveta V_{12} , que isola a câmara de introdução e a câmara de preparação, pode então ser aberta e com o braço móvel introduz-se a amostra na câmara de preparação, que já se encontra a uma pressão inferior à outra câmara. Um garfo flexível permite a troca da amostra para um suporte onde pode ficar estacionada ou para outro braço móvel na câmara de preparação. O braço móvel pode então ser recolhido e fecha-se a válvula de isolamento V_{12} . Para transferir a amostra para a câmara de análise, abre-se a válvula de gaveta V_{13} que separa a câmara de análise da câmara de preparação. Com o outro braço móvel transporta-se a amostra para o interior da câmara de análise. Com o braço móvel no interior da câmara de análise, um garfo flexível permite a troca da amostra para um suporte onde seis amostras podem ficar estacionadas ou a amostra pode ser directamente colocada no manipulador com quatro eixos (x, y, z e inclinação). De seguida recolhe-se o braço móvel e fecha-se a válvula V_{13} .

Na Figura 3-5 está representado o interior da câmara de análise. No suporte de estacionamento estão permanentemente colocadas amostras de referência para testar ou calibrar os analisadores.

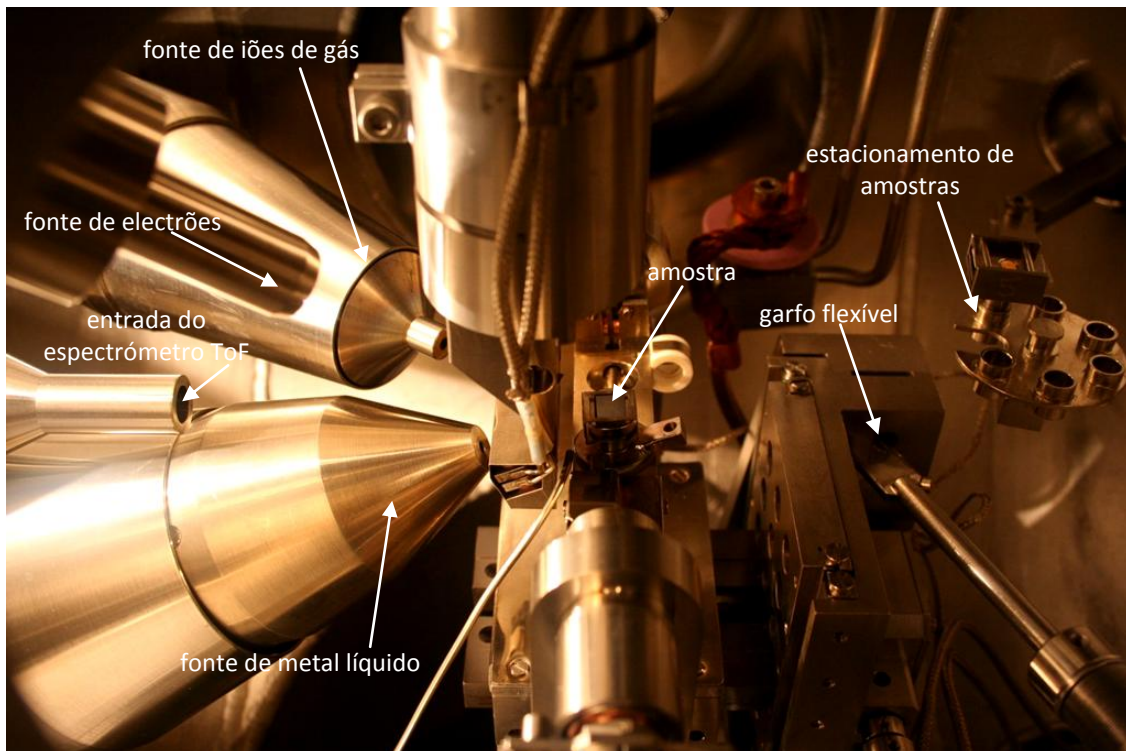


FIGURA 3-5: Imagem fotográfica do interior do aparelho.

3.3. TDC E PLACA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

Os sinais dos iões detectados são pré-amplificados e enviados para um discriminador - LeCroy Model 4608C. O discriminador é utilizado para eliminar sinais de ruídos também enviados pelo detector.

A contagem dos impulsos dos iões detectados é feita por um TDC - IONWERKS model TDCx4. Quando os iões são extraídos da amostra, envia-se um sinal electrónico (sinal 'start') ao TDC para iniciar a contagem de tempo. O TDC mede os intervalos de tempo entre o sinal 'start' e os sinais de detecção dos iões enviados pelo discriminador, com uma resolução de 625 ps. Existe um atraso entre o envio do sinal 'start' e o início de contagem dos tempos-de-voo, que coincide com a chegada do ião mais leve (ião de hidrogénio). No entanto, se a diferença de tempo-de-voo de duas espécies for menor que 20 ns, o TDC não consegue distingui-los. Normalmente, é possível obter cerca de 4 contagens por ciclo. É estabelecido um valor máximo de tempo-de-voo activo, *active time*, acima do qual não são efectuadas medições. Os tempos medidos são transferidos para o computador num histograma através de uma placa FishCamp FPCI-DIO-96. As especificações do TDC encontram-se em anexo B.

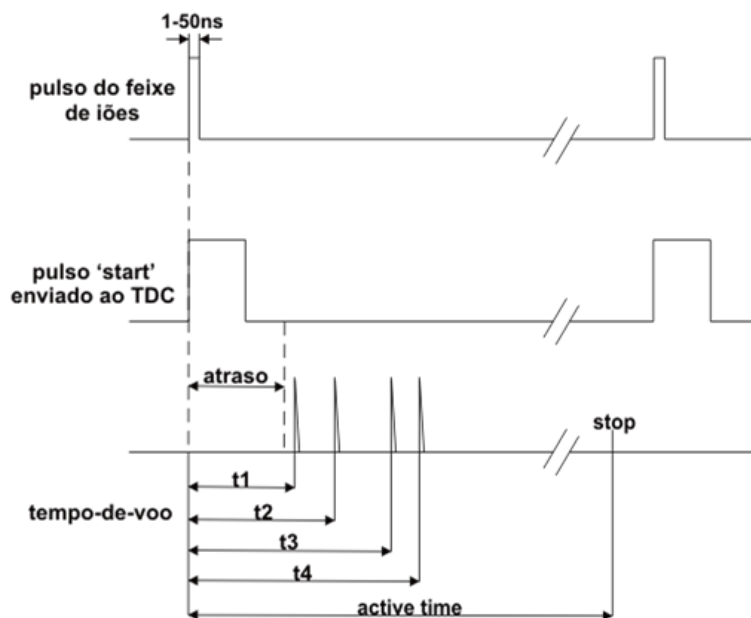


FIGURA 3-6: Diagrama temporal utilizado para aquisição de espectros de tempo-de-voo, onde t_1 , t_2 , t_3 e t_4 são tempos de voo de vários iões.

Para operações como o controlo de deflexão dos feixes, aquisição de imagens, utiliza-se a placa NI PCI-6259 da National Instruments™ (NI), que contém 32 canais de entrada e 4 canais de saída todos analógicos, com uma resolução de 16 bits. Os canais de entrada e de saída

aceitam valores de tensão entre -10V e +10V. Esta placa trabalha a uma frequência máxima de 10^6 amostras por segundo por canal.

As especificações do NI PCIe-6259 encontram-se em anexo C.

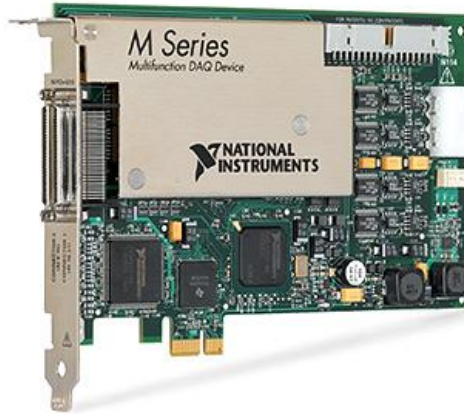


FIGURA 3-7: Placa de aquisição NI PCI-6259.

3.4. FONTES DE IÕES

3.4.1. FONTE DE METAL LÍQUIDO

O aparelho contém uma coluna óptica de elevada resolução (**MIG300PB**), projectada para utilizar um feixe contínuo para análises com a técnica SIMS Imagem, ou um feixe primário pulsado para ToF-SIMS, produzindo pacotes de iões primários entre 5 a 50ns.

A coluna é normalmente equipada com uma fonte de iões de metal líquido de gálio capaz operar com uma energia até 30 kV. O feixe de iões produzido passa numa lente condensadora que o alinha em direcção a um mecanismo com quatro aberturas diferentes que definem o diâmetro do feixe. No modo pulsado a lente condensadora opera de forma a maximizar a corrente final, e no modo contínuo a lente condensadora pode ser utilizada para reduzir a corrente final. É utilizado um par de placas de alinhamento para compensar qualquer desvio no feixe antes de entrar no filtro de massa (filtro de Wien). O filtro de Wien utiliza um campo magnético e um campo eléctrico perpendiculares entre si e a trajectória das partículas para que a massa seleccionada dependa da força aplicada. Iões de maior ou menor massa são deflectidos enquanto que os iões da massa pretendida passam pelo filtro sem serem deflectidos. Normalmente, o filtro de massa é configurado para seleccionar $^{69}\text{Ga}^+$ ou $^{71}\text{Ga}^+$. A coluna contém ainda um par de placas que faz o varrimento do feixe numa pequena abertura

para produzir um feixe pulsado. O par de placas permite também a interrupção do feixe (*blank*). Finalmente, uma lente foca o feixe na amostra e o varrimento na amostra é feito por quatro placas deflectoras. O esquema da coluna está representado na Figura 3-8. Esta fonte produz um feixe com energia entre 14 e 20 keV com uma corrente de aproximadamente 5 nA no modo contínuo e 10 pA no modo pulsado.

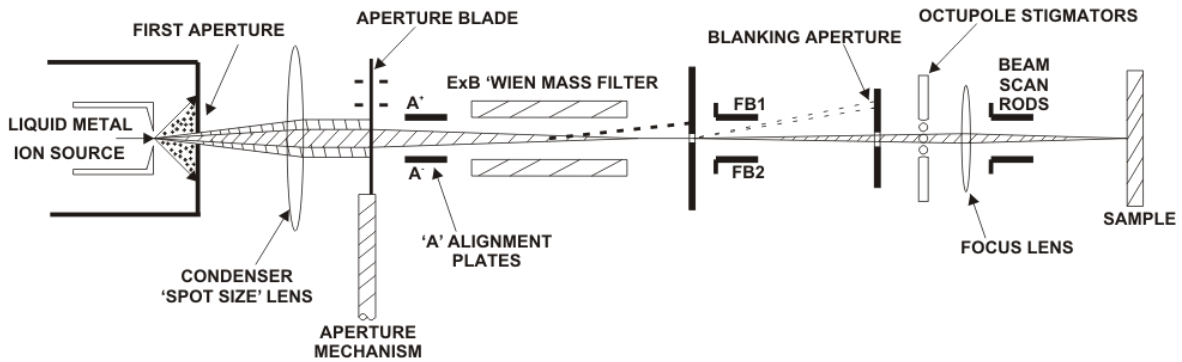


FIGURA 3-8: Esquema da coluna MIG300PB [6].

3.4.2. DUOPLASMATRÃO

O duoplasmatrão é normalmente utilizado para erosão de uma amostra. Utiliza um feixe não pulsado de gases inertes (ex. árgon) ou reactivos (ex. oxigénio). É constituído por duas lentes que focam o feixe de iões na amostra. As lentes foram projectadas para trabalhar a uma distância de 200mm entre a extremidade da fonte e a amostra. É equipado com placas de deflexão XY que permitem o varrimento do feixe. A corrente do feixe é otimizada por placas de alinhamento. Para permitir que a erosão e aquisição de dados sejam alternadas é necessário um sistema de interrupção do feixe de iões com base numa placa de deflexão. O duoplasmatrão é composto uma coluna óptica de alta precisão e um filtro de massa, filtro de Wien, utilizado para eliminar espécies indesejadas do feixe de iões. Esta fonte produz um feixe com diâmetro de 30 a 50 μm e uma densidade de corrente até 20 mA/cm^2 com uma energia até 10 keV.

3.5. UNIDADES DE DEFLEXÃO DOS FEIXES

As unidades que controlam a deflexão dos feixes de iões foram projectadas pelo Prof. Orlando Teodoro e montadas pelo Bruno Rosa. Foram construídas duas unidades iguais, uma para o varrimento do feixe de gálio e outra para o varrimento do duoplasmatrão. Estas unidades

substituem as originais que não permitiam o controlo pelo computador. As coordenadas de deflexão são enviadas para unidades de deflexão 1 e 2, representadas na Figura 3-9, que por sua vez deflectem os feixes através das respectivas placas de deflexão.

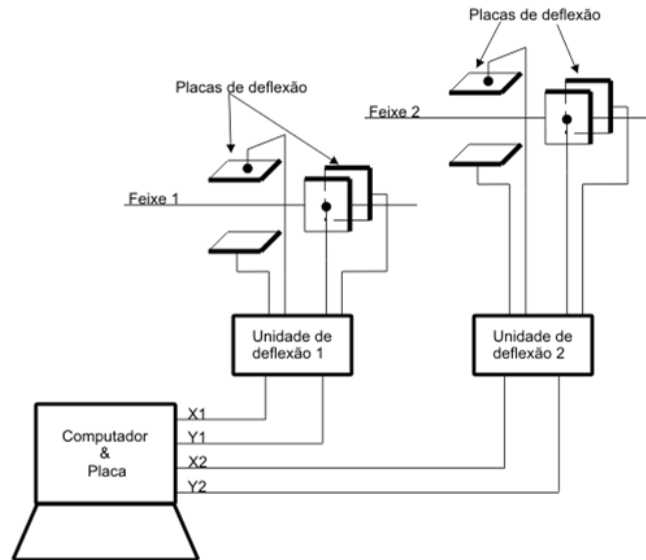


FIGURA 3-9: Controlo das unidades de deflexão por computador.

As unidades foram projectadas para aceitarem dois sinais de entrada independentes (X e Y), com valores entre -10 V e +10 V, que se desdobram em quatro sinais de saída (X₊, X₋, Y₊ e Y₋), com valores entre -200 V e +200 V. As unidades contêm um *buffer* de entrada de modo a aumentar a impedância de entrada, e operam com sinais de entrada com frequência até 10 kHz. Os valores dos sinais de saída são assegurados por dois amplificadores de deflexão, um para o X e outro para o Y. Cada canal de deflexão contém um amplificador com ganho de tensão 20, seguido de outro amplificador inversor de ganho 1. Portanto, em cada amplificador de deflexão é possível obter dois sinais simétricos. As unidades de deflexão incluem também duas fontes de alimentação, uma de 15 V e -15 V, e outra de 200 V e -200 V.

3.6. COMPENSAÇÃO DE CARGA

Muitos dos materiais de interesse tecnológico que requerem análise de superfície são isolantes. Quando uma amostra isolante é bombardeada por um feixe de iões positivos, o potencial da superfície aumenta devido a introdução de cargas positivas e emissão de electrões secundários. O potencial pode aumentar drasticamente em poucos minutos tal que a energia cinética dos iões emitidos ultrapassa o limite de detecção do analisador. Uma das

soluções para este problema consiste em irradiar a amostra com um feixe de electrões de baixa energia.

A compensação de carga no aparelho Posch ToF-SIMS é realizada por uma fonte de electrões (*SEG50*). Ocorre a cada dez impulsos do feixe de análise. A Figura 3-10 representa o diagrama temporal de compensação de carga com o feixe de electrões. A tensão de extracção dos iões está constantemente ligada e é desligada apenas para introduzir os electrões na amostra com o feixe de electrões.

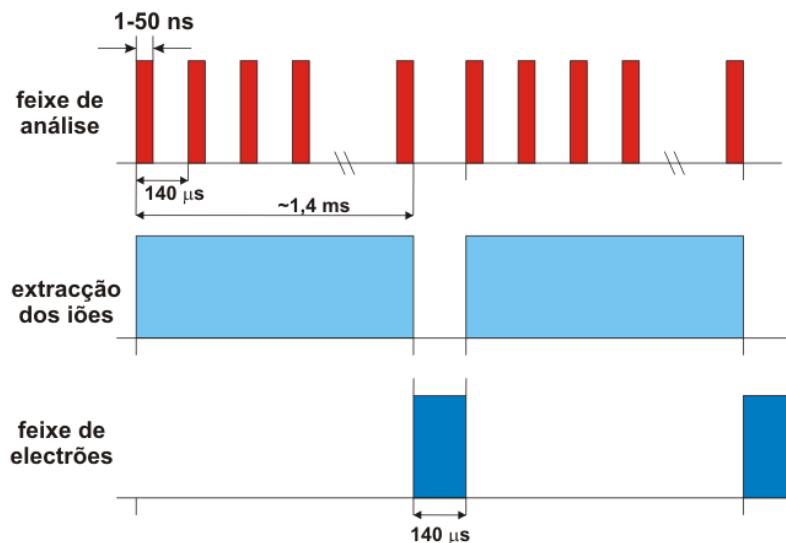


FIGURA 3-10: Diagrama temporal da compensação de carga.

Outra forma de minimizar o efeito de compensação de carga é utilizar um feixe de iões primários que varre a amostra em pontos aleatórios, juntamente com o feixe de electrões, de forma a diminuir a acumulação de carga na superfície da amostra.

3.7. ESPECTRÓMETRO POSCHENRIEDER E DETECTOR

O espectrómetro Poschenrieder consiste num analisador que utiliza um campo electrostático toroidal, com um ângulo de deflexão de $164,4^\circ$, para focar um feixe de iões pulsado e angularmente disperso de acordo com a energia e o tempo-de-voo [1]. O campo toroidal é precedido e seguido de dois tubos sem campo. Quando saem da amostra, os iões dispersam no tempo, ao longo dos tubos, de acordo com as suas energias. No campo eléctrico toroidal, os iões de maior energia percorrem uma trajectória de maior raio e, por isso, levam mais tempo a passar pelo analisador do que os iões de menor energia (Figura 3-11). A geometria do sistema

completo é tal que o tempo de dispersão nos tubos é compensado por uma dispersão igual e oposta na parte curva da trajectória. O campo eléctrico toroidal (com dois raios de curvatura diferentes) é utilizado para focar os iões no detector, aproximadamente no mesmo ponto.

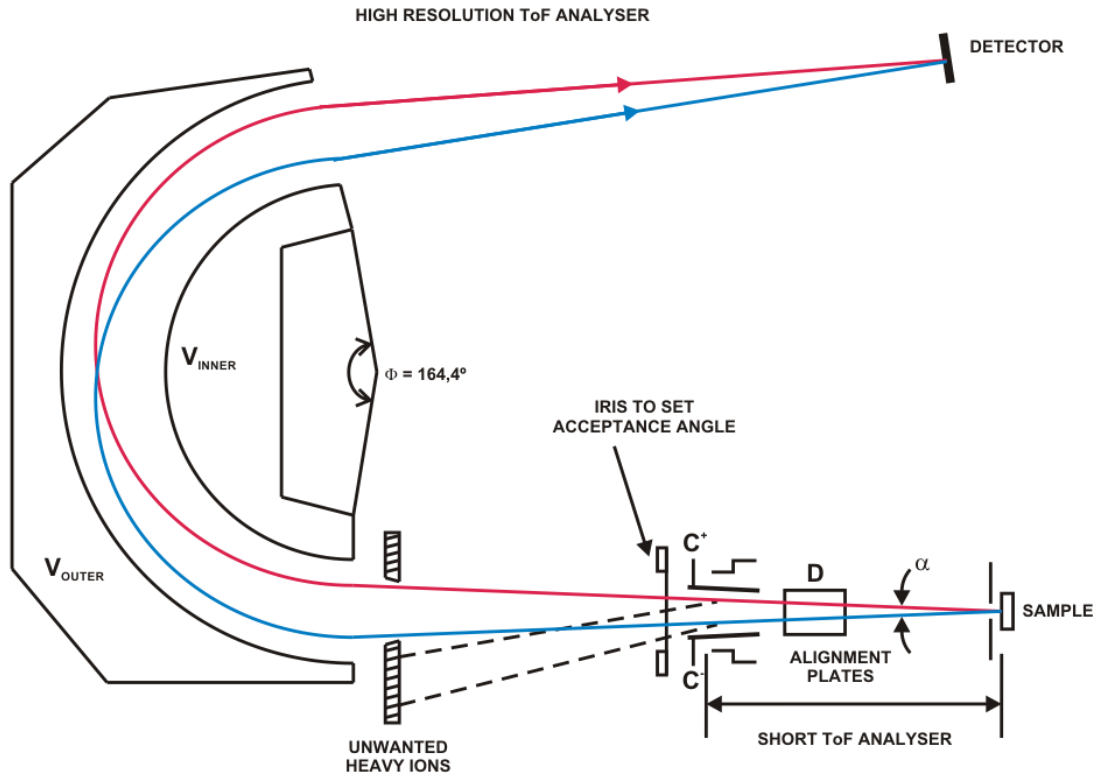


FIGURA 3-11: Compensação de energia no espectrómetro Posch ToF-SIMS [6]. As linhas azul e vermelho representam as trajetórias dos iões de menor e maior energia, respectivamente.

A extracção dos iões da amostra é feita aplicando uma alta tensão (+5 kV ou -5 kV para iões positivos ou negativos, respectivamente) no porta amostras. A amostra é colocada paralelamente à placa extractora, aproximadamente a 5 mm. A placa contém uma abertura central por onde passam os iões secundários em direcção ao espectrómetro ToF. Contém ainda outras aberturas alinhadas com fonte de iões de metal líquido e outros componentes da câmara de análise (Figura 3-12).

Os iões secundários passam por um conjunto de placas de alinhamento XY, designadas por C e D, na unidade de alinhamento do espectrómetro, que podem ser utilizadas para conduzir os iões ao longo do eixo de entrada do espectrómetro (Figura 3-11).

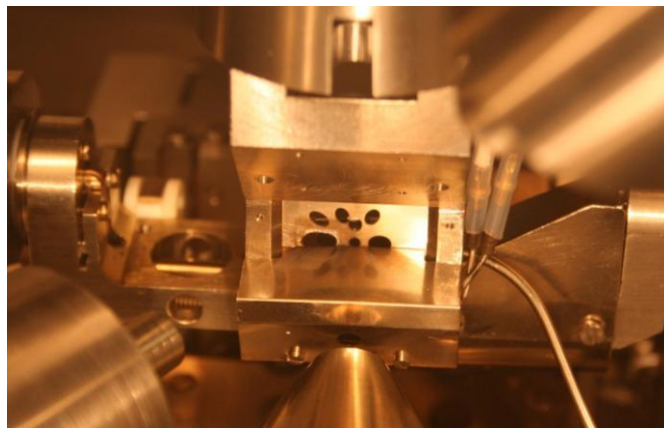


FIGURA 3-12: Imagem fotográfica da placa extractora.

Detector

Depois de deixarem o analisador, os iões passam por um tubo sem campo até ao sistema de detecção - ChevronTM model 3025MA. Este sistema consiste em duas MCPs em série, seguidas de uma tela de fósforo. Cada MCP é constituída por milhões de multiplicadores de electrões orientados paralelamente entre si [6]. Quando um ião embate na superfície da primeira placa é convertido em electrões secundários que desencadeiam uma avalanche de electrões através dos canais adjacentes dessa placa. Estes electrões entram na segunda placa provocando novas avalanches de electrões. Por cada ião primário incidente saem 10^7 electrões da segunda placa, donde são acelerados até à tela de fósforo, criando uma cintilação visível. A tela de fósforo está também ligada a um amplificador que detecta a chegada dos electrões. Dada a pequena espessura do detector, o impulso detectado dura apenas alguns nanosegundos estando praticamente sincronizado com o tempo de chegada do ião original. Consequentemente, as MCPs dão aos detectores de tempo-de-voo uma maior sensibilidade e uma excelente resolução temporal. As especificações do detector do aparelho Posch ToF-SIMS encontram-se em anexo A.

3.8. FUNCIONAMENTO DO ESPECTRÓMETRO

A Figura 3-13 ilustra o espectrómetro de massa de iões secundários por tempo-de-voo (Posch ToF-SIMS).

A fonte de iões de metal líquido **1** foca e varre um impulso de iões primários **15** na superfície da amostra **2**. Na amostra é aplicada uma tensão de aproximadamente +5 kV ou -5 kV em relação à placa de extracção **4**, estabelecendo um campo electrostático na região de extracção

16. O campo electrostático acelera o impulso de iões secundários **17**, produzido a partir da superfície da amostra, na direcção da entrada **13** do analisador de massa ToF **12**. O analisador ToF utiliza um campo electrostático toroidal como descrito na secção 3.7. A unidade **18** controla as tensões dos pares de placas de deflexão **10** e **11**. A geração de impulsos é feita na unidade **19**. As fontes de tensão e as unidades que controlam os itens **1**, **3**, **12** e **14** não estão representadas na figura.

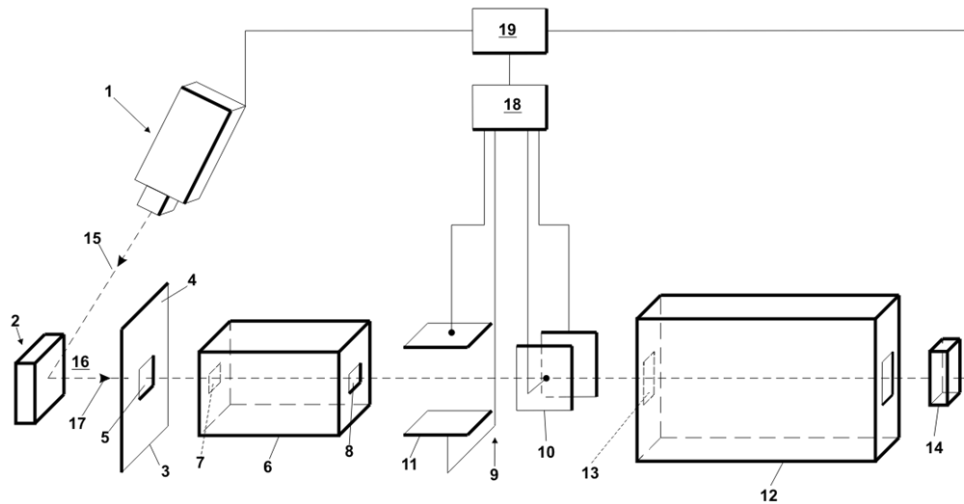


FIGURA 3-13: Representação esquemática do espectrómetro Posch ToF-SIMS [9].

Na Figura 3-14 está representado um diagrama temporal das operações do espectrómetro da Figura 3-13. O tempo T_1 é o tempo durante o qual o impulso de iões secundários **17** é emitido a partir da amostra **2**, i.e. T_1 é a largura inicial do impulso **17** antes da dispersão. T_4 é o período do ciclo de impulsos (*cycle time*). T_2 é o tempo-de-voo entre a amostra **2** e os pares de placas **10** e **11** do ião mais lento da gama de iões de interesse do impulso **17**. T_5 é o tempo-de-voo entre a amostra **2** e os pares de placas **10** e **11** do ião mais lento do impulso **17**. T_3 é o intervalo de tempo depois do qual é novamente permitida a passagem de iões no analisador ToF.

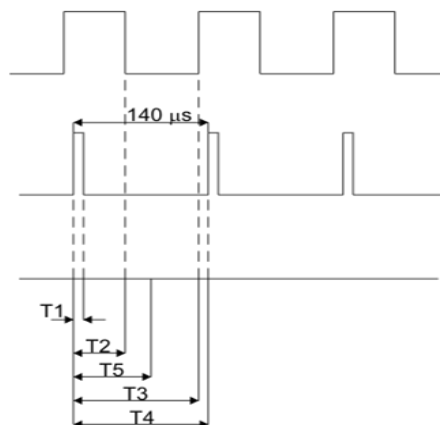


FIGURA 3-14: Diagrama temporal das operações no espectrómetro [9]. Os intervalos tempo não estão desenhados à escala.

O ciclo de operação do espectrómetro de massa inicia-se quando a unidade de geração de impulsos envia um sinal ao feixe de iões primários, que emite um impulso de iões primários direccionado para a superfície da amostra. Quando o impulso de iões primários atinge a superfície da amostra, é emitido um impulso de iões secundários que é atraído pela placa de extracção, passa pela abertura **5**, entra no separador de massa preliminar **6** e continua em direcção às placas de deflexão. Até ao final do intervalo de tempo T_2 , os iões secundários passam pelas placas de deflexão e pelo analisador ToF, chegando ao detector **14**. O tempo-de-voo entre a amostra e o detector é registado, pelo TDC, para cada ião detectado. No final do intervalo de tempo T_2 , em resposta ao sinal da unidade **19**, a unidade **18** altera as tensões nas placas de deflexão, impedindo a passagem de iões secundários para o analisador ToF. A passagem de iões secundários é novamente admitida a partir do final do intervalo de tempo T_3 . A maioria dos iões secundários é deflectida durante o intervalo de tempo T_5 . É conveniente estabelecer o fim do intervalo de tempo T_3 quando a maioria dos iões de interesse for detectado, para assegurar que T_3 é maior que T_5 . Há um atraso entre o fim de T_3 e o início de um novo impulso de iões primários de aproximadamente $10 \mu\text{s}$ que permite que as tensões das placas de deflexão estabilizem. O ciclo é então repetido até que se adquiram dados suficientes para uma dada análise [9].

Geralmente, é estabelecido um *cycle time* de $140 \mu\text{s}$, i.e. uma frequência de repetição de aproximadamente 7 kHz , que permite detectar iões secundários com massas até 3000 u.m.a.

3.9. AQUISIÇÃO DE IMAGENS

A Figura 3-15 apresenta esquematicamente o princípio de funcionamento da técnica SIMS imagem no aparelho Posch ToF-SIMS. Através da placa de controlo e aquisição de dados e de uma unidade de deflexão é possível controlar a deflexão do feixe de iões primários. Em cada ponto, adquire-se um espectro de massa, que é guardado no computador juntamente com as coordenadas de deflexão. A área a ser analisada e o número de pontos de cada imagem são definidos pelo utilizador. O tempo de aquisição de cada imagem depende do número total de pontos e do tempo de aquisição do espectro de cada ponto. Uma imagem com 128×128 pontos, com um tempo de aquisição de espectros por ponto de 100 ms necessita de aproximadamente 30 min para ser adquirida.

Também é possível adquirir imagens com base nos electrões e iões secundários totais produzidos pelo impacto do feixe de iões primários. Estas imagens são adquiridas utilizando um feixe de iões primários contínuo que faz o varrimento da superfície. A imagem de electrões secundários é adquirida medindo directamente a intensidade dos electrões provenientes da superfície da amostra, através de um detector de electrões secundários, formado por um cintilador e um fotomultiplicador. A imagem com base nos iões secundários é adquirida através de uma placa metálica colocada à entrada do espectrómetro de massa que, quando está em posição, detecta todos os iões provenientes da superfície sem separação de massa. A placa metálica converte a energia do impacto dos iões em electrões secundários que são detectados pelo detector de electrões secundários. Portanto, a imagem é apenas uma ampliação topográfica da superfície (imagem física). Esta imagem é adquirida bastante depressa e pode servir para seleccionar a área a ser analisada por SIMS Imagem.

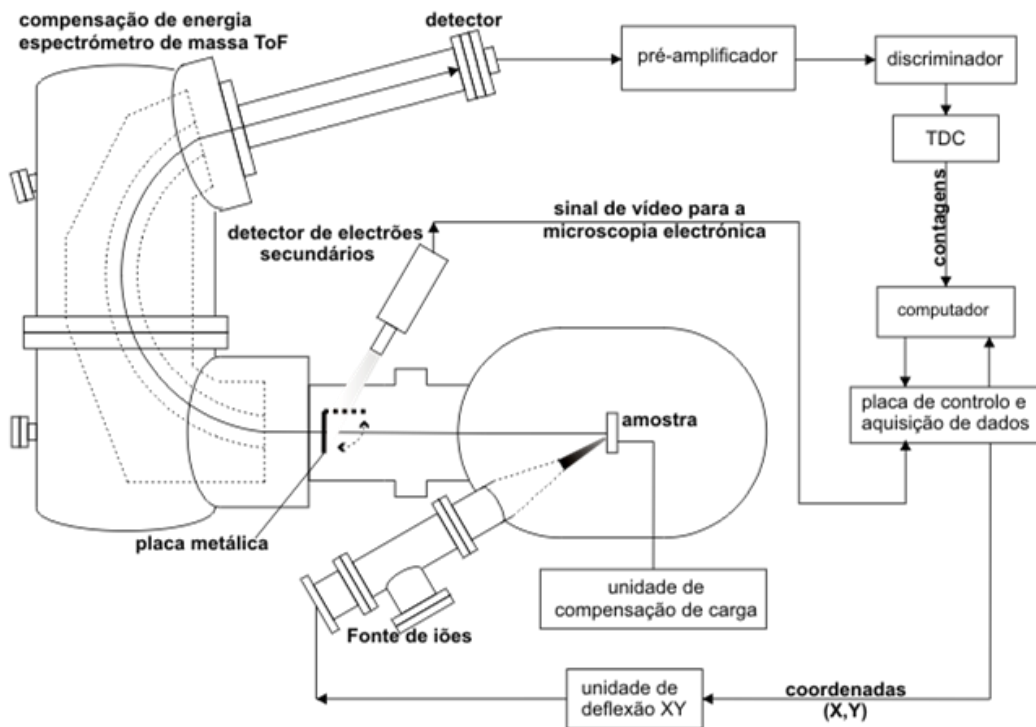


FIGURA 3-15: Princípio de funcionamento do modo SIMS imagem no aparelho Posch ToF-SIMS. Foram ocultadas as outras unidades de controlo do espectrómetro.

Capítulo 4 INOVAÇÃO DO APARELHO POSCH TOF-SIMS

Nesta secção pretende-se descrever as aplicações computacionais desenvolvidas. Estas aplicações têm como objectivo a optimização do controlo do aparelho Posch-SIMS do CEFITEC, a conversão e aquisição de dados e a sua representação e armazenamento. Foram desenvolvidas duas aplicações: (1) **Posch ToF-SIMS**, que permite fazer análises utilizando as técnicas SIMS estático e SIMS dinâmico; (2) **Posch-SIMS-Imaging**, que permite a análise com a técnica SIMS Imagem (imagem química) e permite ainda a aquisição de imagens com o detector de electrões secundários (imagem física).

Para se ter maior controlo do espectrómetro foi necessário controlar, através do computador, o modo de operação do feixe de iões de gálio (pulsado ou contínuo) e a interrupção (*blank*) dos feixes de iões primários e ainda a tensão de extracção dos iões na amostra. Construiu-se um dispositivo que, juntamente com a placa NI PCI-6259, controla as operações acima descritas.

4.1. ALTERAÇÕES NO ESPECTRÓMETRO

O controlo dos modos contínuo e pulsado do feixe de iões de gálio é feito através de um sinal TTL (0 ou 5V) que é enviado para uma das entradas do módulo 0073 da unidade electrónica 557 (uma das unidades que controla o espectrómetro de massa). O *blank* do feixe dos iões da fonte de gálio é feito com um relé externo que abre e fecha umas das entradas do módulo 0073. O controlo da tensão de extracção dos iões (ligado ou desligado) e o *blank* do feixe de iões do duoplasmatrão são alcançados com relés externos.

TABELA 4-1: Operações para o controlo dos feixes de iões e da tensão de extracção da amostra.

Unidade	Operação	Estado
modo de operação da fonte de gálio	5 V	contínuo
	0 V	pulsado
<i>blank</i> fonte de iões de gálio	relé ON	blank OFF
	relé OFF	blank ON
duoplasmatrão	relé ON	blank ON
	relé OFF	blank OFF
unidade de compensação de carga	relé ON	desligado
	relé OFF	ligado

Construiu-se um dispositivo que, juntamente com a placa de controlo e aquisição de dados NI PCI-6259, controla as operações acima descritas. Este dispositivo contém seis linhas de entrada, que controlam outras seis linhas de saída, três relés e três circuitos que fornecem um sinal TTL. As linhas de entrada são controladas através de um sinal eléctrico de 5 V enviado pelo computador. O dispositivo inclui ainda uma fonte de 5 V. Os circuitos desenvolvidos para o dispositivo encontram-se representados na Figura 4-1.

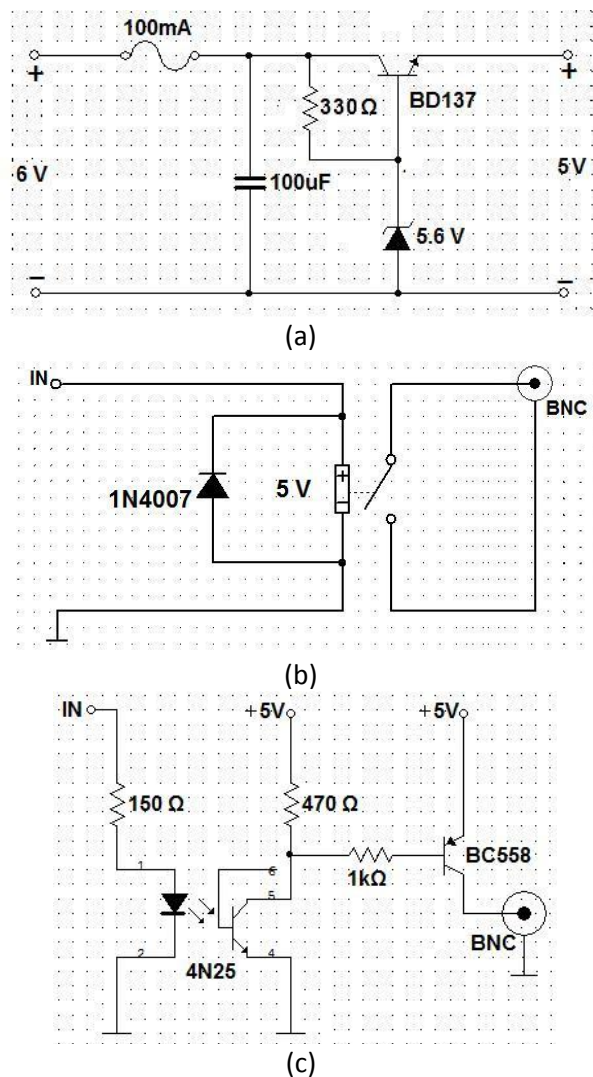


FIGURA 4-1: Circuitos do dispositivo desenvolvido: (a) fonte de 5 V; (b) relé; (c) sinal TTL.

4.2. SIMS ESTÁTICO E SIMS DINÂMICO

A aplicação **Posch ToF-SIMS** foi desenvolvida para efectuar análise com as técnicas SIMS estático e SIMS dinâmico. A versão corrente desempenha as seguintes tarefas: aquisição e

gravação contínua de espectros, calibração automática de espectros de massa, sincronização dos feixes de iões das duas fontes (fonte de gálio e duoplasmatrão), visualização de espectros guardados, analisar o espectro de massa de um sólido com o modo de análise *dual beam SIMS* e ainda permite visualizar o perfil em profundidade de uma amostra.

Partiu-se de uma aplicação já existente, desenvolvida pelo Amjad Ghumman, que permitia aquisições únicas de espectros de massa. Esta aplicação não permitia a sincronização automática do feixe de análise e do feixe de erosão em análises com *dual beam SIMS*. A sincronização dos feixes bem como o modo de operação dos feixes de iões eram feitas manualmente.

Para a gravação de espectros utilizou-se uma biblioteca em LabVIEW desenvolvida pelo Hugo Marques. Esta biblioteca permite gravar espectros no formato VAMAS. Este formato foi desenvolvido pelo grupo de trabalho de Análise Química de Superfícies do projecto VAMAS (*Versailles Project on Advanced Materials and Standard*) e é descrito pela norma ISO 14976:1998.

O modelo de programação utilizado nesta aplicação é do tipo máquina de estado, ou seja, ao ser desencadeada uma acção, o programa passa para um outro estado definido no algoritmo. O algoritmo desta aplicação é dividido em dois blocos principais: num bloco são lidos os eventos gerados pelo utilizador e no outro são executadas as operações de controlo e aquisição de dados. Esta aplicação é constituída por múltiplos VI (*Virtual Instrument*), onde cada VI desempenha uma função específica.

4.2.1. PARÂMETROS DE ENTRADA

O utilizador deve começar por escolher a técnica a utilizar, modo de aquisição (automático ou manual) e os parâmetros necessários para cada tipo de técnica. Para SIMS estático, o utilizador deve definir os valores para a primeira e a última espécie a ser representada no espectro, o tempo de aquisição do espectro e o tempo de acumulação de contagens antes mostrar o espectro. Para SIMS dinâmico, para além de definir os parâmetros para o SIMS estático, é necessário introduzir os valores para o tempo de erosão da amostra e seleccionar a área de erosão. Em ambos os casos é necessário escolher a directoria para guardar os espectros adquiridos e atribuir um nome aos ficheiros de dados. Na Tabela 4-2 estão descritos os parâmetros iniciais que o utilizador deverá introduzir.

TABELA 4-2: Descrição dos parâmetros iniciais.

Parâmetro	Descrição
Operation mode	define o tipo de técnica
Acquisition mode	define o modo de aquisição
First mass (u.m.a)	primeira espécie a ser representada
Lass mass (u.m.a)	última espécie a ser representada
Acquisition time (s)	tempo de aquisição de cada espectro
Refresh time (s)	tempo de acumulação de contagens
Sputter time (s)	tempo de erosão da amostra
Nx and Ny	número de pontos da área de deflexão do duoplasmatrão
File name	nome do ficheiro de dados
Directory	directoria dos dados

4.2.2. ESTRUTURA DA APLICAÇÃO POSCH TOF-SIMS

Depois de se estabelecerem as condições iniciais, a aquisição de espectros de massa processa-se de acordo com o diagrama da Figura 4-2.

Para análises com SIMS estático opera-se apenas com o feixe de gálio, por isso é necessário pulsar o feixe de gálio. De seguida, enviam-se os parâmetros necessários para o funcionamento do TDC, onde se destacam a resolução da medida do tempo e o tempo-de-voou da maior espécie a ser detectada (*active time*). Normalmente, utiliza-se a resolução máxima do TDC (625 ps). O *active time* é calculado de acordo com a equação 2.4, utilizando as constantes de calibração e a massa da última espécie a ser representada no espectro. Após o envio dos parâmetros para o TDC, inicia-se a aquisição do espectro de massa. Os tempos-de-voou das espécies detectadas são convertidos nas suas respectivas massas, utilizando a equação 2.4. Se a espécie detectada não estiver dentro do intervalo de massa definido pelo utilizador, não será registada e o programa aguarda até a chegada de uma espécie que está dentro da gama de massas escolhida. As contagens são acumuladas durante o tempo definido pelo utilizador (*refresh time*). Após esgotar o tempo de acumulação de contagens, faz-se um histograma das espécies adquiridas. Repetem-se as etapas anteriores até esgotar o tempo de aquisição do espectro (*acquisition time*). As novas contagens são acumuladas às que já tinham sido registadas. A existência de dois tempos de acumulação permite ao utilizador visualizar o espectro de massa antes de terminar o tempo de aquisição. De seguida, reinicializa-se o TDC para uma nova aquisição e guarda-se o espectro de massa adquirido.

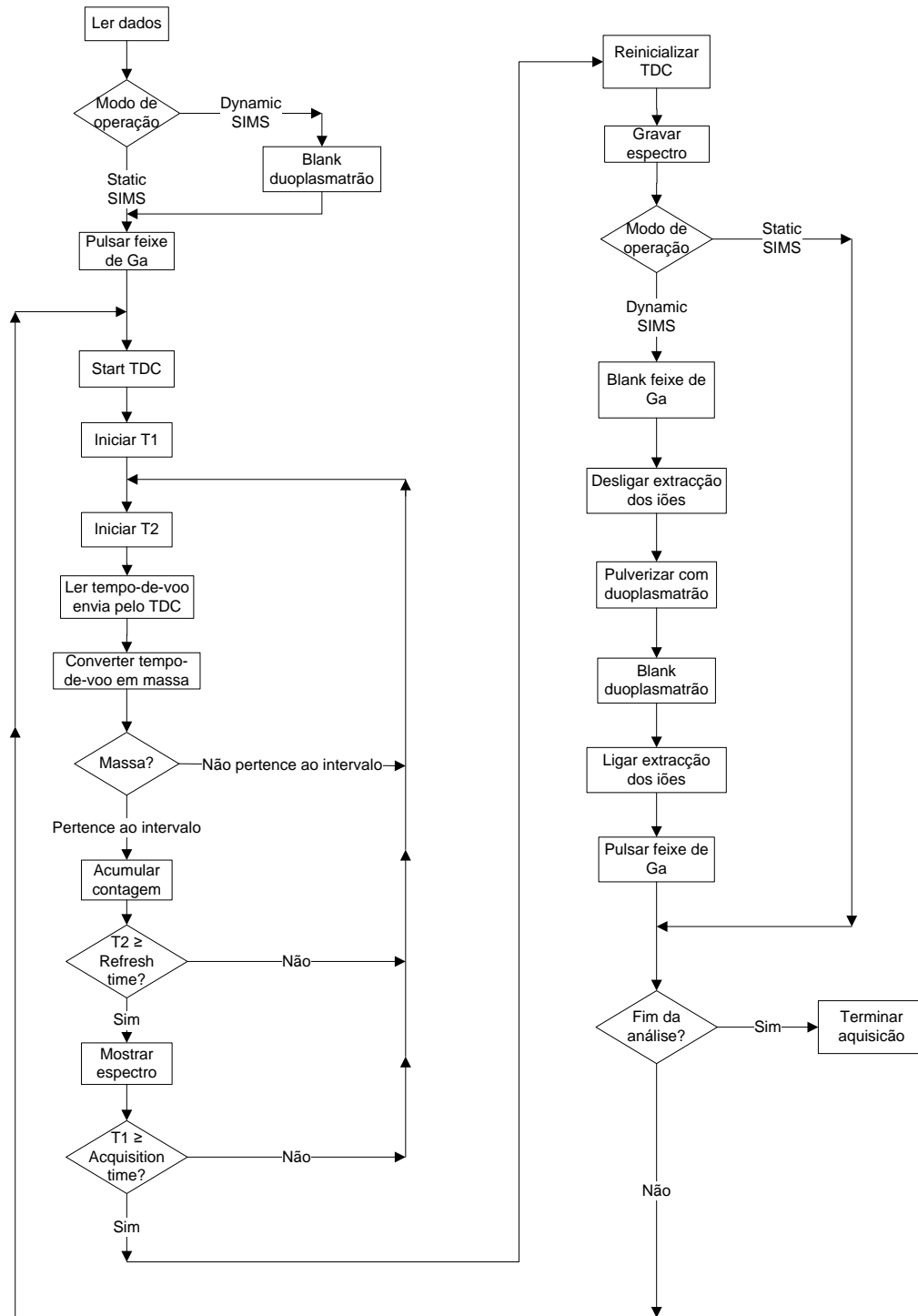


FIGURA 4-2: Diagrama de fluxo resumido da aquisição de espectros na aplicação **Posch ToF-SIMS**. Os tempos T1 e T2 são, respectivamente, o tempo de aquisição do espectro de massa e o tempo de acumulação de contagens

Na análise com SIMS dinâmico, é necessário alternar a operação das duas fontes de iões, a fonte de gálio para aquisição de espectros e o duoplasmatrão para erosão da amostra. Começa-se sempre por adquirir um espectro nas condições de SIMS estático, portanto é

necessário fazer o *blank* do feixe do duoplasmatrão e analisa-se com o feixe de gálio. Após a aquisição do espectro, interrompe-se a operação com o feixe de gálio e começa-se a erosão com o duoplasmatrão durante o intervalo de tempo definido pelo utilizador. Para a erosão da amostra é necessário desligar a tensão de extracção dos iões, isto porque são removidos grandes quantidades de iões que podem danificar o detector. Após esgotar o intervalo de erosão interrompe-se o feixe do duoplasmatrão e prepara-se o feixe de gálio para uma nova aquisição.

É possível fazer aquisições de duas formas, automática ou manual. No modo automático é possível realizar várias aquisições consecutivas sem intervenção do utilizador, o utilizador só necessita de iniciar a primeira aquisição. No modo manual são feitas apenas aquisições únicas. Todos os espectros adquiridos são guardados de acordo com as especificações do formato VAMAS. Ao nome do ficheiro é acrescentado um número de indexação, por exemplo: test_mass1, test_mass2, etc. Sempre que se guarda um ficheiro, tanto no modo automático como no modo manual, todos os dados são guardados numa base de dados.

O excerto do código da Figura 4-3 representa a rotina principal de aquisição de espectros de massa. No ciclo 1 convertem-se os tempos-de-voo das espécies nas respectivas massas, no ciclo 2 acumulam-se as contagens das espécies detectadas até esgotar o tempo de acumulação. Por fim, no ciclo 3 faz-se o histograma das espécies detectadas. A aquisição termina quando esgotar o tempo de aquisição.

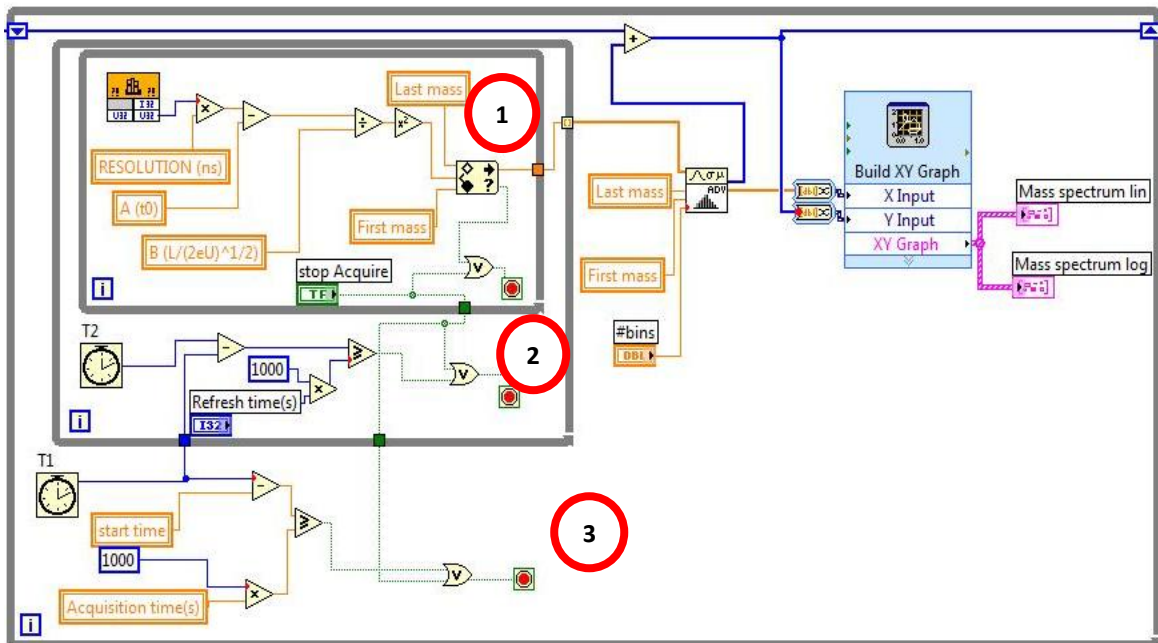


FIGURA 4-3: Parte do código que representa a rotina de aquisição de espectros.

O código desenvolvido para controlar, através da placa NI PCI-6259, a erosão com o duoplasmatrão está representado na Figura 4-4. As coordenadas de deflexão XY do duoplasmatrão são geradas a partir da área definida pelo utilizador e são enviadas para a placa de controlo e aquisição. A placa, por sua vez, envia dois sinais (um para as coordenadas X e outro para as coordenadas Y) para a unidade de deflexão de feixes. As etapas do código são descritas a seguir:

1. Nesta etapa, são criados os dois canais virtuais de saída/escrita para as coordenadas de deflexão XY.
2. Define-se a frequência com que o feixe varre a amostra. Normalmente, utiliza-se a frequência de amostragem máxima da placa (1 MS/s).
3. Neste ponto, geram-se e enviam-se as coordenadas de deflexão para placa de controlo e aquisição.
4. Neste ponto, dá-se a ordem de execução de escrita das coordenadas e começa-se a erosão da amostra.
5. A erosão pode ser interrompida de três formas: se esgotar o tempo de erosão, se ocorrer algum erro ou através de um botão destinado para esse fim.
6. Por fim, apagam-se os canais virtuais criados e mostra-se uma mensagem se ocorrer algum erro.

A aquisição e gravação contínua de espectros, bem como a sincronização dos dois feixes são feitas de uma forma totalmente automática. Nesta aplicação, devido às limitações do computador utilizado para efectuar as análises, não é possível controlar ao mesmo tempo a deflexão do feixe de análise e a aquisição de dados no TDC. A deflexão do feixe de análise é feita pela unidade electrónica 385 do espectrómetro. Na versão corrente desta aplicação controla-se apenas a deflexão do feixe de erosão, os modos de operação do feixe de análise, o *blank* do feixe de análise e do feixe de erosão, e ainda a tensão de extracção dos iões.

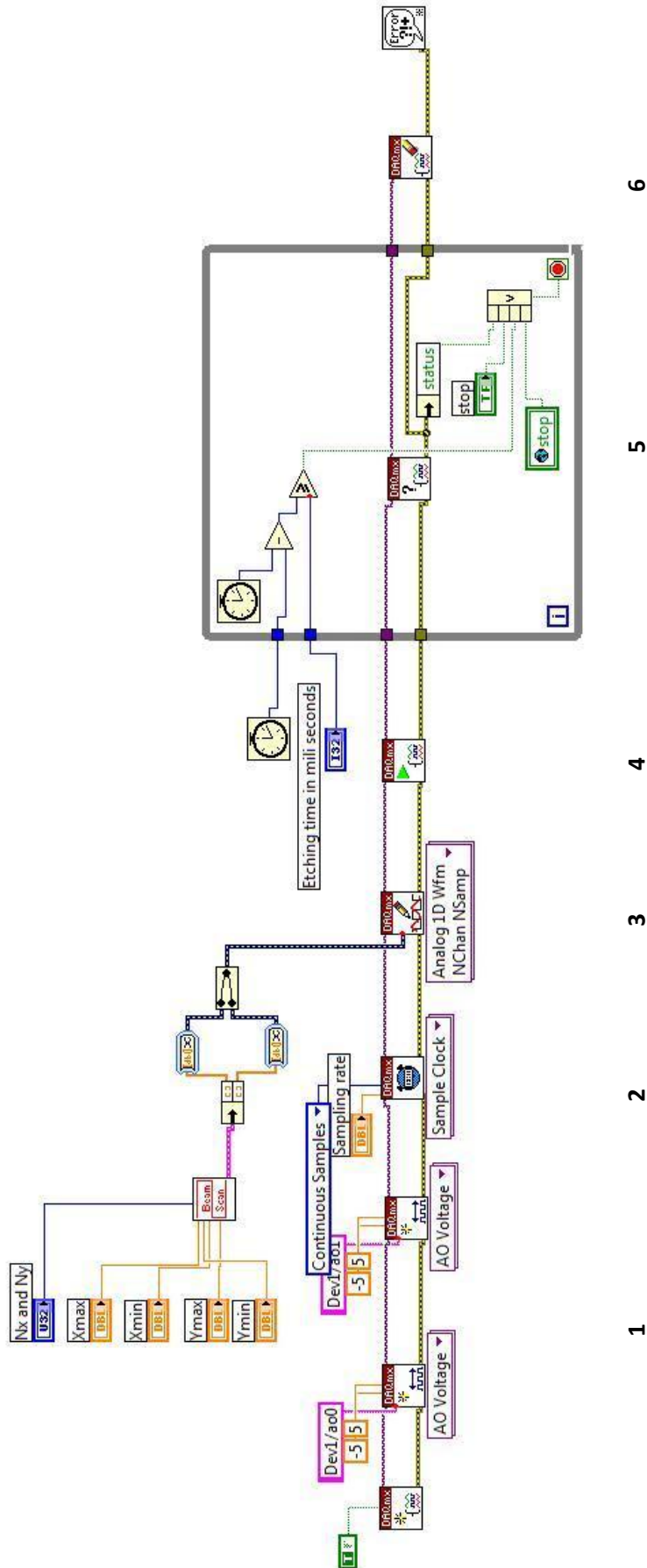


FIGURA 4-4: Código desenvolvido para controlar a erosão da amostra através da placa NI PCI-6259.

4.2.3. CALIBRAÇÃO DE ESPECTROS DE MASSA

Geralmente, antes de começar uma análise é necessária a calibração dos espectros de massa. Foi desenvolvida uma rotina de calibração onde, a partir de um espectro de tempos-de-voo, se calculam as constantes de calibração A e B de acordo com a equação 2.4. As constantes de calibração, como já foi dito, servem para converter os tempos-de-voo das espécies nos respectivos valores de massa. Na Figura 4-5 está representada a interface da rotina de calibração desenvolvida.

A calibração é feita através das intensidades de dois picos de espécies conhecidas ou padrão no espectro de tempo-de-voo. Por defeito, utiliza-se o tempo-de-voo (em ns) e as massas (em u.m.a) do hidrogénio e do gálio ($^{69}\text{Ga}^+$) para qualquer espectro adquirido. No caso de inexistência ou pouca intensidade dos picos dessas duas espécies, o utilizador pode definir novas espécies para a calibração, inserindo manualmente os respectivos valores de tempo-de-voo e massa ou seleccionando os tempos-de-voo através do gráfico. A calibração é feita de uma forma semi-automática, ou seja, o algoritmo procura as intensidades máximas dos picos das espécies escolhidas para a calibração, num intervalo centrado nos tempos-de-voo escolhidos. Este método traduz-se numa maior precisão no cálculo das constantes de calibração face a rotina existente anteriormente, onde era o utilizador que seleccionava as intensidades máximas no gráfico.

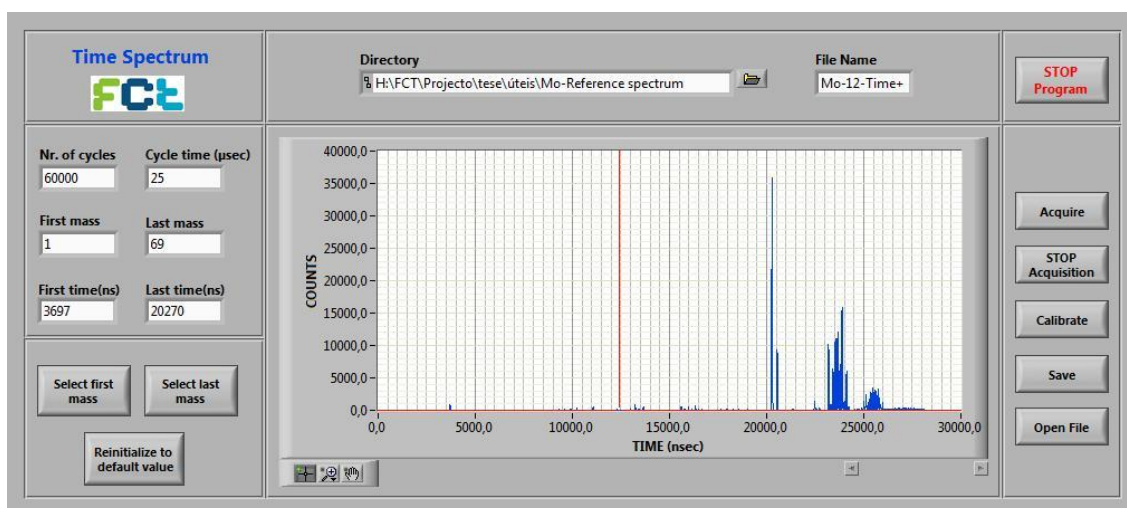


FIGURA 4-5: Interface da rotina de calibração.

Para a aquisição do espectro do tempo-de-voo o utilizador deve introduzir o tempo-de-voo da última espécie a ser registada e o tempo de aquisição do espectro. Os valores das massas e dos tempos-de-voo utilizados na calibração estão pré-definidos, no entanto, estes valores podem ser alterados. A calibração só pode ser feita quando terminar a aquisição. É possível gravar, no formato VAMAS, o espectro adquirido de forma a poder ser utilizado noutra calibração. Na Tabela 4-3 estão descritas os parâmetros e as opções da rotina de calibração.

TABELA 4-3: Descrição os parâmetros e as opções da rotina de calibração.

Parâmetro	Descrição
Nr. of Cycles	tempo de aquisição do espectro
Cycle time (μ s)	tempo-de-voo da última espécie a ser no espectro
First mass e Last mass	massas das espécies utilizadas na calibração
First time (ns) e Last Time (ns)	tempos-de-voo das espécies utilizadas na calibração
Directory	directoria para guardar os dados
File name	nome do ficheiro de dados
Select first time e Select last time	permite alterar os valores dos tempos utilizados na calibração através do gráfico
Reinitialize to default value	repõem os valores pré-definidos
Acquire	permite iniciar a aquisição
Stop acquisition	pára a aquisição
Calibrate	Inicia a calibração
Save	Grava o espectro adquirido
Open file	Abre um espectro já guardado

4.2.4. DEPTH PROFILE

Foi desenvolvido uma rotina onde é possível analisar o perfil em profundidade de uma amostra através de espectros previamente adquiridos como o modo de análise *dual beam SIMS*. A interface da dessa rotina está representada na Figura 4-6. Para visualizar o perfil de uma amostra, o utilizador deve introduzir a directoria e o nome dos ficheiros de dados sem a

indexação, bem como as espécies que pretende visualizar. Deverá seleccionar também o número de espectros que pretende analisar. Todos os dados do gráfico da Figura 4-6 podem ser exportados para uma folha de Excel. Na Tabela 4-4 estão descritas os parâmetros e as opções da rotina para *depth profile*.

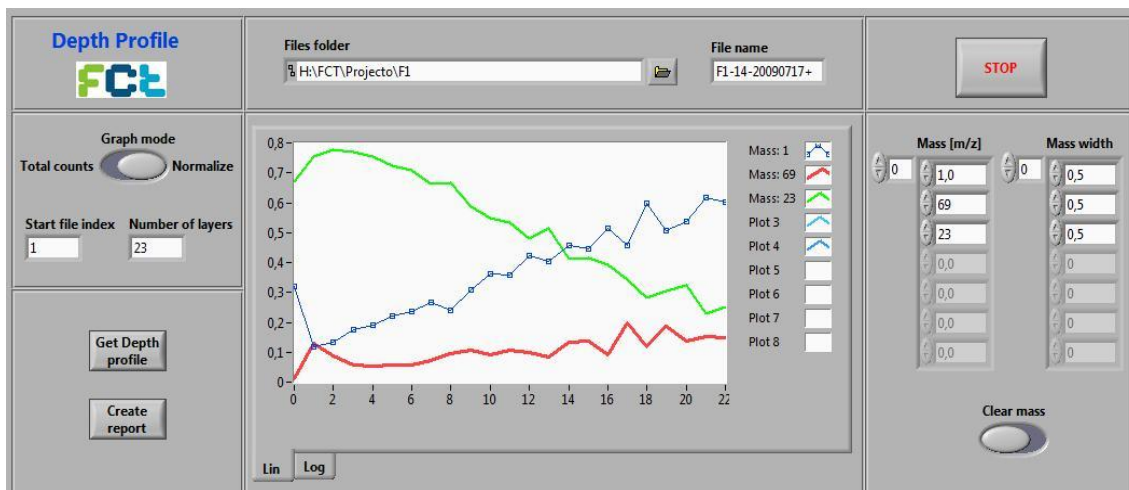


FIGURA 4-6: Rotina desenvolvida para *depth profile*.

TABELA 4-4: Descrição os parâmetros e as opções da rotina para *depth profile*.

Parâmetro	Descrição
Start file index	indexação do primeiro espectro que se pretende analisar
Number of layers	número de espectros que se pretende analisar
Mass (m/z)	espécies que se pretende visualizar a distribuição em profundidade
Mass width	define a largura de massa
Clear mass	apaga os valores das massas introduzidas
File name	nome do ficheiro de dados
Directory	directoria dos espectros que se pretende analisar
Graph mode	Define o tipo de gráfico
Get depth profile	Permite representar os dados no gráfico
Create report	Permite exportar os dados do gráfico

4.2.5. INTERFACE DA APLICAÇÃO Posch ToF-SIMS

A interface da aplicação **Posch ToF-SIMS**, Figura 4-7, foi desenvolvida de modo a que o utilizador possa efectuar uma análise de forma simples e intuitiva.

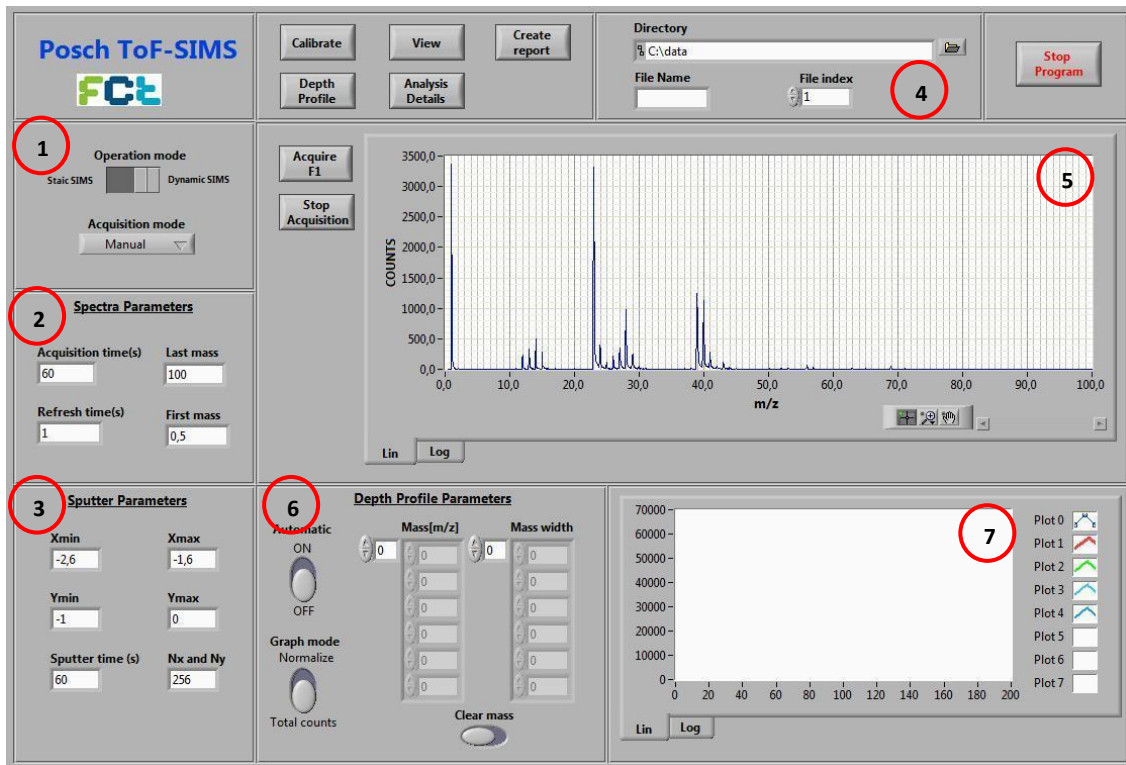


FIGURA 4-7 Interface do programa Posch ToF-SIMS.

No campo 1 da Figura 4-7, o utilizador define a técnica a utilizar e modo de aquisição através do controlador **Operation Mode**. Se o utilizador escolher a técnica SIMS estático todos os parâmetros e opções referentes a SIMS dinâmico são bloqueados. No campo 2, definem-se os parâmetros relativos ao espectro de massa. Os parâmetros relativos à erosão da amostra são definidos no campo 3. No campo 4 define-se a directoria dos ficheiros de dados, o nome dos ficheiros de dados e a indexação dos mesmos. Os botões: **Acquire** e **Stop Acquisition** permitem iniciar e parar a aquisição, respectivamente. O espectro adquirido é representado no gráfico 5.

Em análises com *dual beam SIMS*, é possível visualizar o perfil em profundidade da amostra à medida que os espectros forem adquiridos. Isto é controlado pelo botão **Automatic** do campo 6 e o perfil é representado no gráfico 7 da figura.

Os botões **Calibrate** e **Depth profile** permitem chamar, respectivamente, as rotinas de calibração e de perfil em profundidade descritas nas secções 4.2.3 e 4.3.4. O botão **View** permite visualizar um espectro gravado. Através do botão **Analysis Details** é possível preencher um formulário com inúmeras informações sobre as condições de análise. Também é possível construir um pequeno relatório, através do botão **Create report**, que exporta os dados de um espectro para uma folha de Excel.

4.3. SIMS IMAGEM

A aplicação desenvolvida, **Posch ToF-SIMS**, consiste na integração e inovação de duas aplicações, desenvolvidas por José Semedo no seu trabalho de Projectos e Estágio, que permitiam aquisições de imagens com a técnica SIMS Imagem e com o detector de electrões secundários.

Tal como a outra aplicação, é constituída por múltiplos VI, e o modelo de programação utilizado é do tipo máquina de estado, ou seja, ao ser desencadeada uma acção, o programa passa para um outro estado definido no algoritmo. E o algoritmo também é dividido em dois blocos principais: num bloco são lidos os eventos gerados pelo utilizador e no outro são executadas as operações de controlo e aquisição de dados.

O tipo de varrimento escolhido para obtenção dos dois tipos de imagens está representado na Figura 4-8. O varrimento é feito em pontos consecutivos da área de deflexão do feixe de iões. Também foi desenvolvido um código de varrimento aleatório, no entanto, ainda não se encontra integrado na versão corrente desta aplicação.



FIGURA 4-8: Varrimento da amostra para aquisição de imagens.

Na Tabela 4-5 estão descritos os parâmetros necessários para aquisição de imagens. Nas secções seguintes estão explicadas as funcionalidades de cada um.

TABELA 4-5: Parâmetros necessários para aquisições de imagens.

Parâmetros	Descrição
Magnification	define a extensão da área de varrimento do feixe
X offset	permite fazer ajuste, na horizontal, da área de varrimento
Y offset	permite fazer ajuste, na vertical, da área de varrimento
Nx e Ny	definem a resolução da imagem
Points / pixel	número de aquisições por ponto
Acquisition time (ms) /point	tempo de aquisição do espectro em cada ponto
First mass	primeira espécie a ser representada no espectro
Last mass	última espécie a ser representada no espectro
Mass1...Mass8	Espécies representadas na imagem
Mass width	largura de massa
Directory file	directoria dos ficheiros de dados
File name	nome do ficheiro de dados

4.3.1. IMAGEM FÍSICA

Para a aquisição de imagens com o detector de electrões secundários, o utilizador deve definir a apenas a extensão da área de deflexão do feixe de iões, a resolução da imagem (número de pontos da imagem) e o número de medição em cada ponto da imagem. As coordenadas XY para a deflexão do feixe de iões primários são calculadas com base na amplitude da área de deflexão e na resolução da imagem.

As coordenadas geradas são enviadas para a unidade de deflexão do feixe de iões através da placa de controlo e aquisição dados NI PCI-6259. As intensidades dos iões secundários medidas em cada ponto são enviadas para a placa de controlo e aquisição de dados onde são adquiridas pelo computador. É possível fazer várias medições por ponto da amostra, e a intensidade final é a média das medições feitas nesse ponto. Quando é feita uma medição por ponto, a imagem é representada em tempo real. O aumento do número de aquisição por ponto faz aumentar o tempo de aquisição da imagem, no entanto, melhora a qualidade da imagem. As imagens com o detector de electrões secundários são obtidas de forma contínua de modo a formar uma imagem, por exemplo, uma imagem com 128x128 é representada com uma frequência de 25 frames/s. Através da imagem de iões secundários totais é possível seleccionar a área a ser analisada por SIMS Imagem ou seleccionar um ponto para análise com SIMS estático.

Na Figura 4-9 está representada o código desenvolvido para a aquisição de imagens em tempo real com o detector de electrões secundários, onde cada passo é representado por um número.

1. Nesta etapa, são criados os dois canais virtuais de saída/escrita para as coordenadas XY e o canal virtual de entrada/leitura das intensidades medidas.
2. Esta é a etapa mais importante para o processo de sincronização de leitura e escrita. São definidas as frequências de leitura e escrita, onde a frequência de escrita é a frequência de leitura a dividir pelo número de medições por ponto visto que, para se ter várias medições num ponto, a escrita tem de ser mais lenta que a leitura.
3. Este ponto garante que a leitura e escrita comecem ao mesmo tempo. A sincronização é feita através de um *trigger* que é gerado quando começa a operação de leitura. A operação de escrita só é executada quando o *trigger* for gerado.
4. As coordenadas de deflexão geradas são enviadas para a placa.
5. Neste ponto, dá-se a ordem de execução de leitura e escrita. No entanto, a escrita não é executada enquanto o *trigger* não for gerado. A estrutura do código foi desenhada para garantir que o processo de escrita já está iniciado e está a espera da ordem de execução quando o sinal de *trigger* for gerado.
6. Lêem-se as intensidades medidas e constrói-se a imagem. Esta operação está dentro de um ciclo de forma a ler continuamente as intensidades medidas.
7. Finalmente, a operação é interrompida através do botão *stop* ou se ocorrer algum erro. De seguida, apagam-se os canais virtuais criados e mostra-se uma mensagem se ocorrer algum erro.

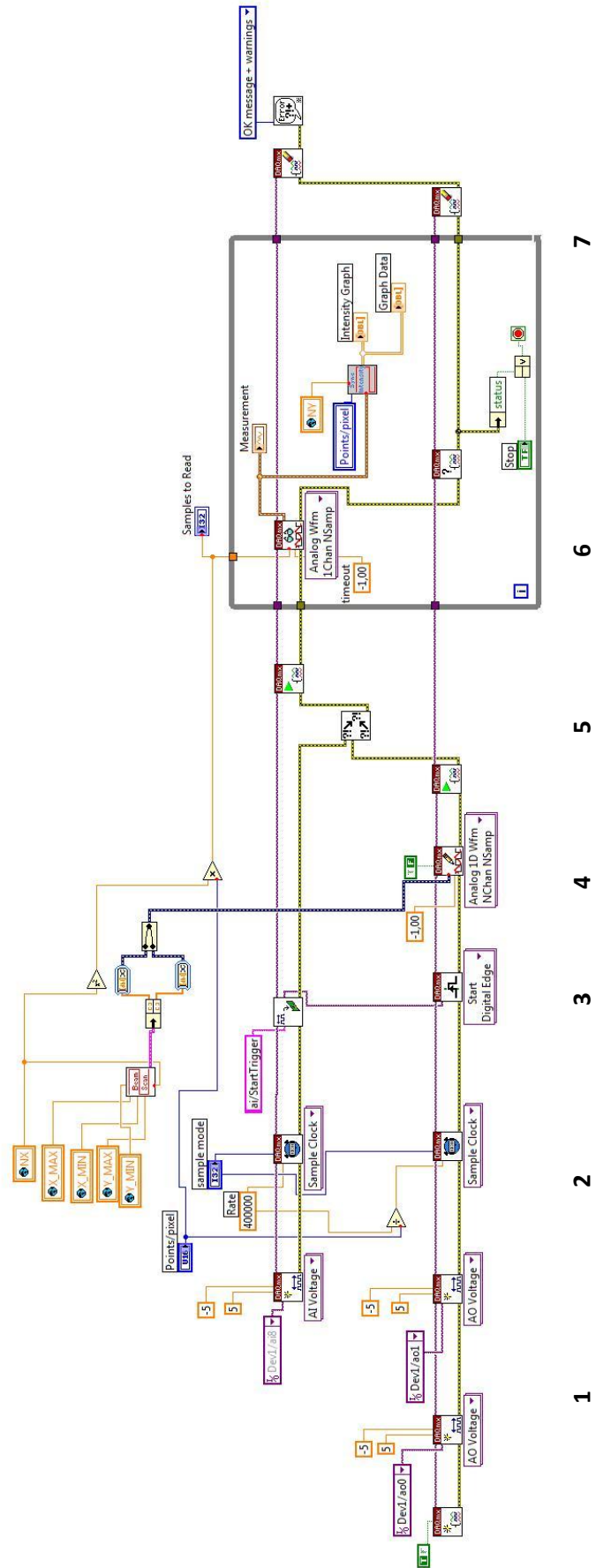


FIGURA 4-9: Parte do código de aquisição de imagens com o detector de electrões secundários.

4.3.2. IMAGEM QUÍMICA

As imagens com SIMS imagem podem ser adquiridas seleccionando directamente com o rato uma área da imagem de iões secundários totais ou introduzindo manualmente as dimensões da área a analisar. O utilizador deve introduzir ainda os parâmetros necessários para a aquisição dos espectros, a directoria e o nome do ficheiro para guardar os espectros adquiridos.

A imagem obtida pode ser uma representação de todas as espécies em cada ponto (*total ion*), ou uma combinação de massas (m/z) escolhidas pelo utilizador (*chemical image*). O utilizador pode escolher até oito massas a serem representadas na imagem. O tempo de aquisição desta imagem depende, essencialmente, do número de pontos da imagem e do tempo de aquisição do espectro em cada ponto.

No diagrama de fluxo da Figura 4-10 está exemplificada a aquisição de imagens com SIMS Imagem. As coordenadas de deflexão, depois de serem geradas, são enviadas uma a uma para a unidade de deflexão. Em cada ponto adquire-se um espectro de massa durante um tempo determinado pelo utilizador. Todos os espectros são guardados sequencialmente num ficheiro de texto. O ficheiro contém o número de espectros adquiridos e as massas das espécies detectadas com as respectivas contagens em cada ponto da amostra. A aquisição de espectros é feita de forma semelhante à aplicação **Posch ToF SIMS**. Depois de adquirir os espectros em todos os pontos escolhe-se o tipo de imagem que pretende visualizar (*total ion* ou *chemical image*) e representa-se a imagem.

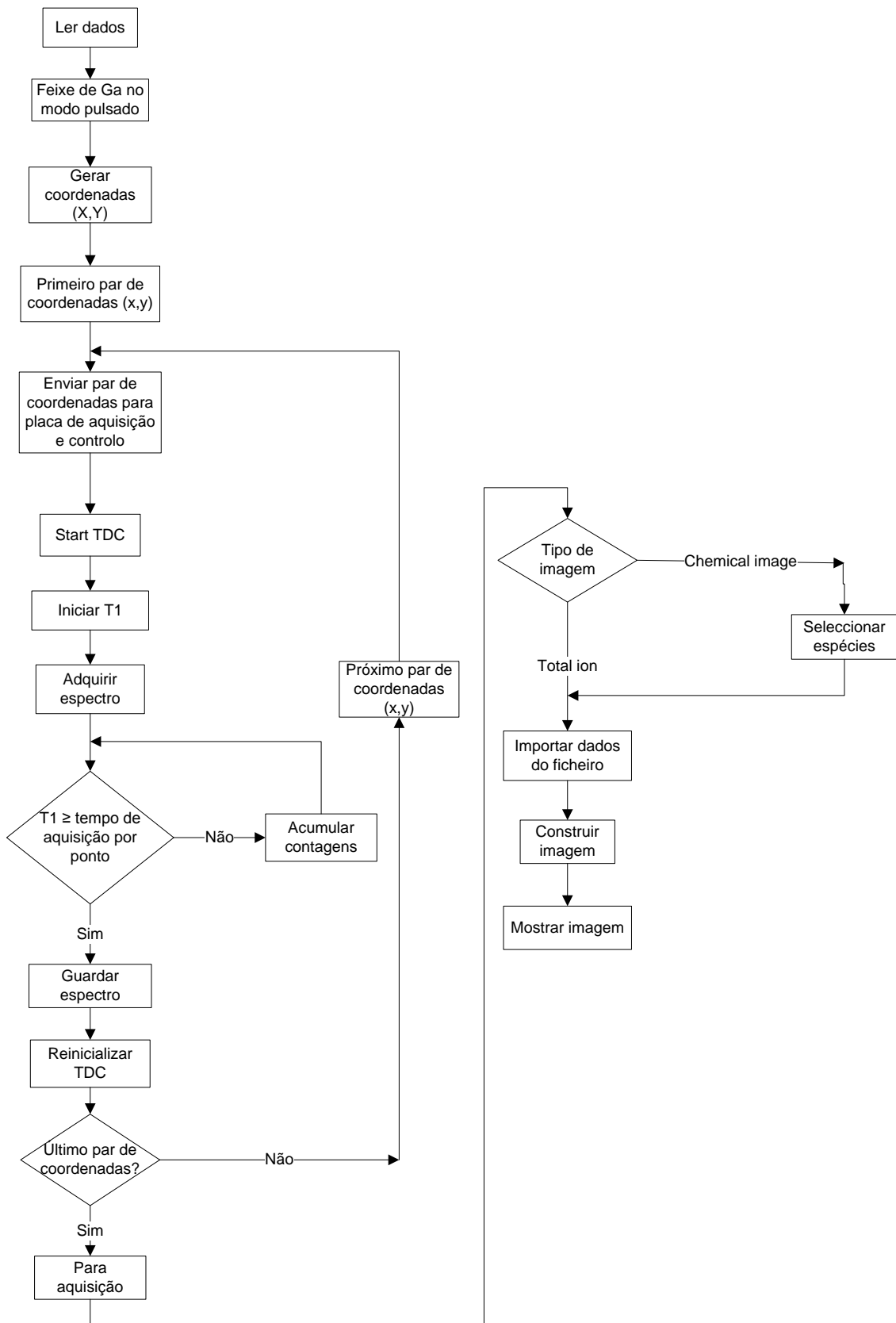


FIGURA 4-10: Diagrama de fluxo resumido da aquisição de imagens com a técnica SIMS Imagem. O tempo T1 representa o tempo de aquisição dos espectros em cada ponto.

4.3.3. INTERFACE DA APLICAÇÃO POSCH-SIMS-IMAGING

A interface gráfica do programa **Posch-SIMS-Imaging** (Figura 4-11), foi desenvolvida para abranger o máximo de conteúdos e funcionalidades de uma forma simples e intuitiva. Para tal foi necessário criar ícones e indicadores visuais intuitivos, capazes de proporcionar um ambiente agradável para o utilizador.

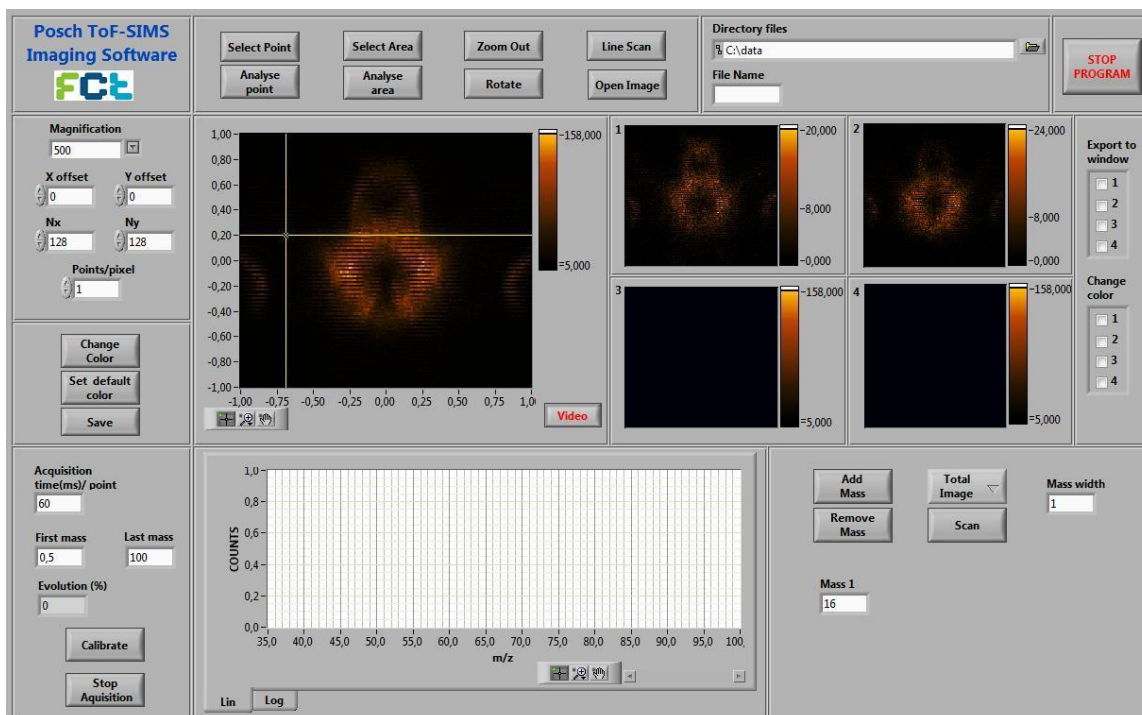


FIGURA 4-11: Interface gráfica do programa SIMS Imagem.

Na Figura 4-12 está representada parte da interface onde se definem as dimensões da área que se pretende analisar e onde se apresenta as imagens adquiridas. Os controladores **Change Color** e **Set default color** permitem alterar a escala de cores da imagem. O controlador **Save** permite guardar as imagens adquiridas. Todas as imagens obtidas são guardadas de duas formas, num ficheiro JPG e num ficheiro de texto onde se guarda a matriz das intensidades. O botão **Video** permite visualizar de forma contínua a aquisição de imagem com o detector de electrões secundários.

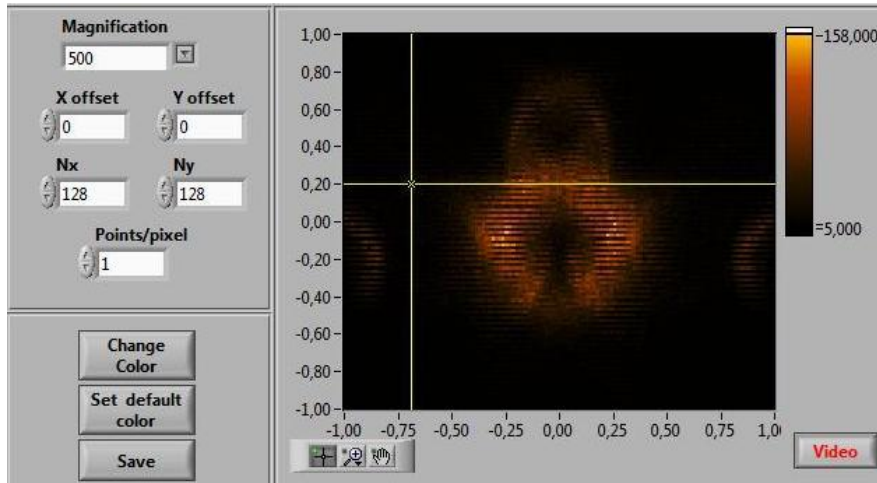


FIGURA 4-12: Parâmetros e visualização da imagem.

Na Figura 4-13 está representada parte da interface onde o utilizador escolhe a directoria e o nome do ficheiro de dados para guardar os espectros adquiridos em cada ponto, **Directory files** e **File name**, respectivamente.

Os botões **Select point** e **Analyse point** permitem seleccionar e analisar um ponto SIMS Estático. Para analisar um ponto, o utilizador deve posicionar o cursor do gráfico da Figura 4-12 e pressionar os botões **Select point** e **Analyse point**.

O botão **Select area** permite seleccionar ou fazer zoom de uma área. Ao seleccionar uma área, a extensão da área de deflexão do feixe passa a ser a da área seleccionada. O controlador **Zoom out** repõe as dimensões iniciais da área de deflexão. O botão **Analyse area** permite iniciar a aquisição de imagens com SIMS Imagem.

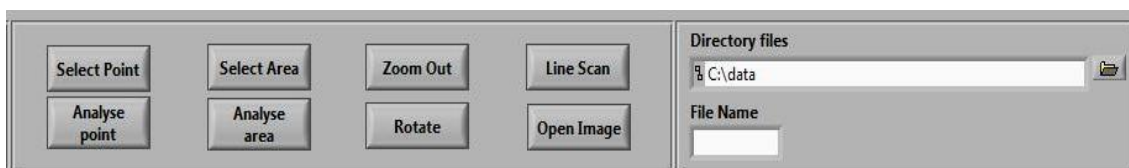


FIGURA 4-13: Opções do programa e directoria.

O botão **Rotate** chama uma rotina onde é possível rodar as imagens adquiridas. O botão **Line Scan** chama uma rotina onde é possível visualizar a variação da intensidade entre dois pontos de qualquer imagem obtida (Figura 4-14). Através do botão **Open imagem** é possível visualizar uma imagem guardada.

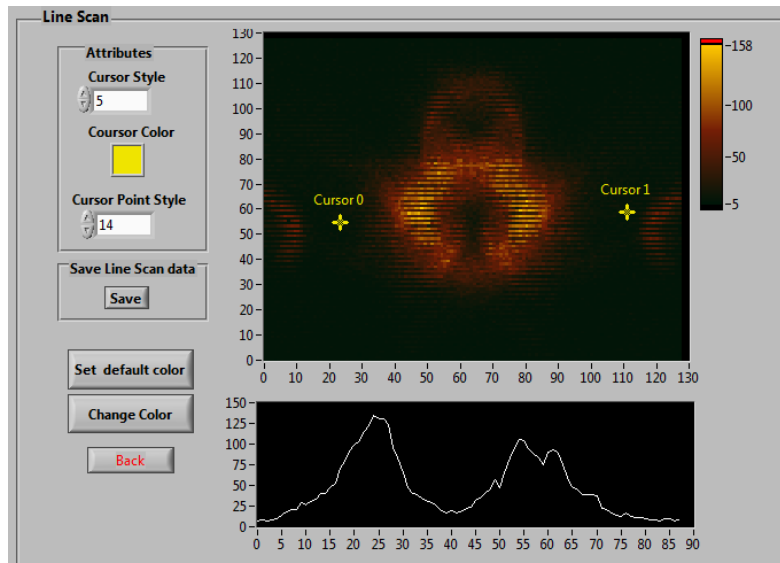


FIGURA 4-14: Line Scan entre dois pontos.

Os espectros adquiridos em cada ponto podem ser visualizados no gráfico da Figura 4-15. O controlador **Acquisition time(ms) / point** define o tempo de aquisição dos espectros em cada ponto. **First mass** e **Last mass** são, respectivamente, as massas da primeira e última espécie a serem representadas no espectro. O indicador **Evolution(%)** permitir ao utilizador visualizar em que ponto da área de deflexão está sendo adquirido o espectro. O botão **Calibrate** chama a rotina de calibração de espectros de massa descrito na secção 4.2.3. O botão **Stop aquisição** pára a aquisição de espectros.

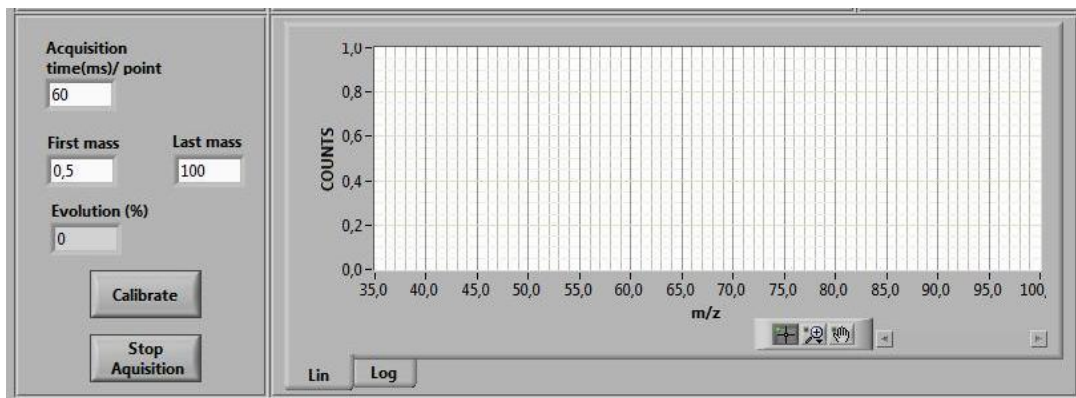


FIGURA 4-15: Parâmetros e visualização dos espectros adquiridos.

No controlador **Total image** o utilizador selecciona o tipo de imagem que pretende construir (*total ion* ou *chemical image*). No caso de uma imagem do tipo *chemical*, o utilizador deve introduzir o valor de massa da espécie que pretende visualizar no campo **Mass 1**. O utilizador pode adicionar mais espécies com o botão **Add mass** e remove-los com **Remove mass**. Para imagens do tipo *total ion* não é necessário introduzir qualquer parâmetro extra. O botão **Scan** permite iniciar a representação da imagem.

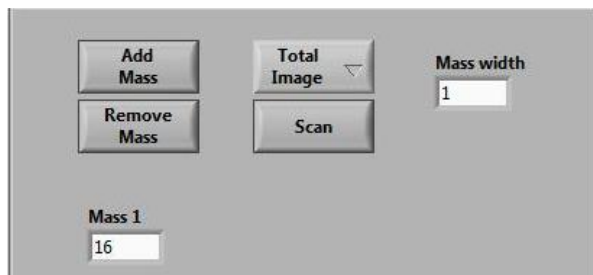


FIGURA 4-16: Parâmetros para construção das imagens com SIMS imagem.

Na Figura 4-17 está representada uma parte da interface onde é possível visualizar quatro imagens, previamente adquiridas, em simultâneo.

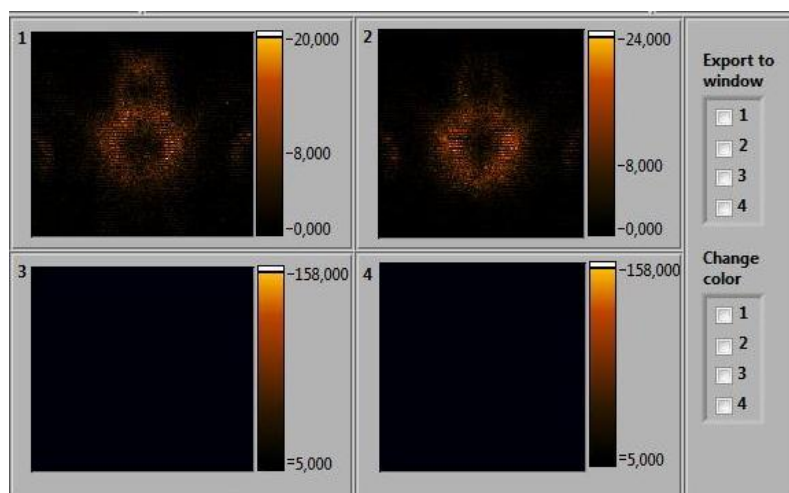


FIGURA 4-17: Visualização de quatro imagens em simultâneo.

Capítulo 5 TESTE DAS APLICAÇÕES DESENVOLVIDAS

Com os programas a funcionar, procedeu-se a fase de testes, de forma a validar as aplicações desenvolvidas. Nos pontos seguintes, serão apresentados os resultados de teste obtidos com os dois programas desenvolvidos utilizando as técnicas: SIMS estático, SIMS dinâmico e SIMS Imagem.

5.1. SIMS ESTÁTICO

Nesta secção serão apresentados alguns resultados obtidos com a aplicação **Posch ToF-SIMS**. Foram adquiridos dois espectros, nas condições de SIMS estático, de uma amostra constituída por uma grade de molibdénio. Para aquisição destes espectros utilizou-se um feixe de iões primários de gálio com energia de 14 keV com uma corrente de aproximadamente 0,5 nA.

Na Figura 5-1 está representado um espectro de tempo-de-voo da amostra de molibdénio. A partir do espectro é possível calibrar os espectros de massa e estimar a resolução de medição do tempo de voo das espécies. Para a calibração utilizaram-se os picos dos isótopos de gálio e de molibdénio.

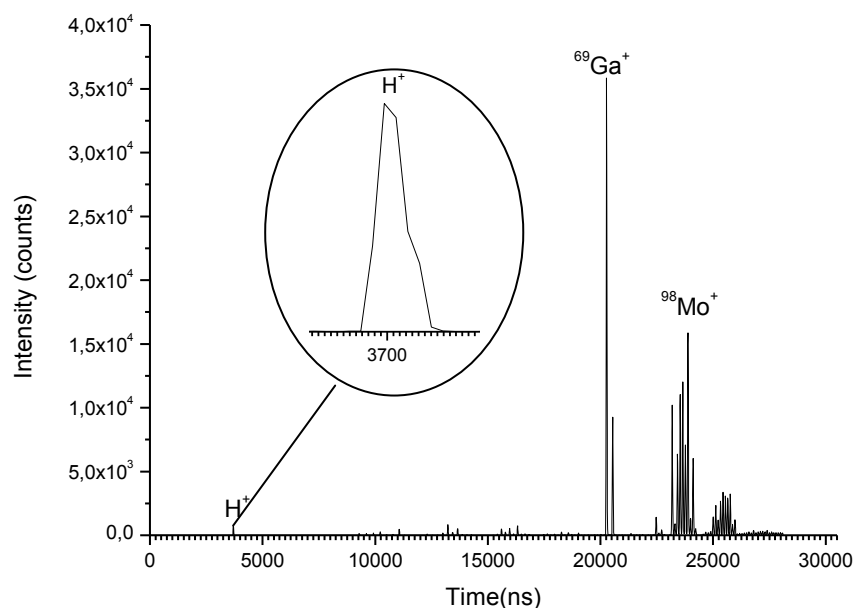


FIGURA 5-1: Espectro de tempo-de-voo da amostra de molibdénio.

No espectro é possível visualizar que a primeira espécie detectada é o hidrogénio. Através do espectro de tempo-de-voos é possível estimar a resolução de tempo do aparelho, utilizando o método da largura a meia altura (Figura 5-2). A resolução de tempo foi calculada no pico de maior intensidade, onde se obteve uma resolução de 35ns.

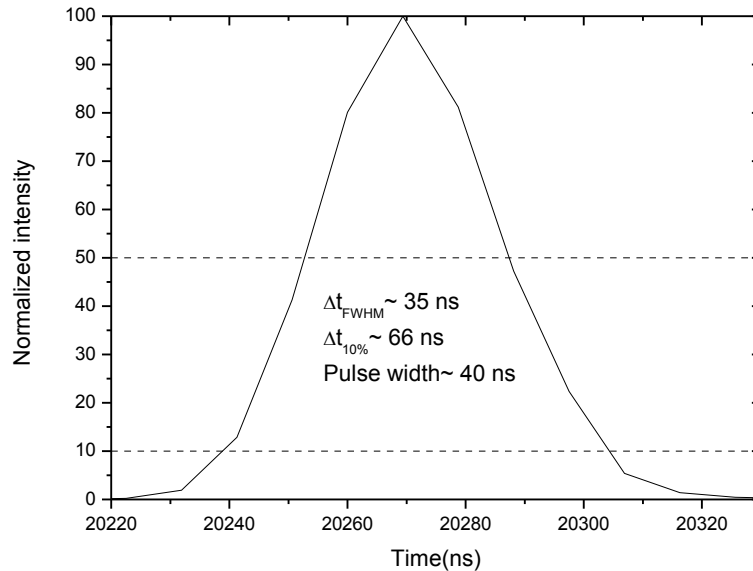


FIGURA 5-2: Cálculo da resolução de tempo do aparelho.

Para testar a aquisição de espectros de massa, adquiriu-se um espectro de iões positivos da amostra de molibdénio durante 10min (Figura 5-3). Os picos de maior intensidade correspondem aos isótopos de gálio e de molibdénio. Embora a amostra não contenha gálio, aparecem picos de gálio visto que a análise é feita com o feixe de iões de gálio.

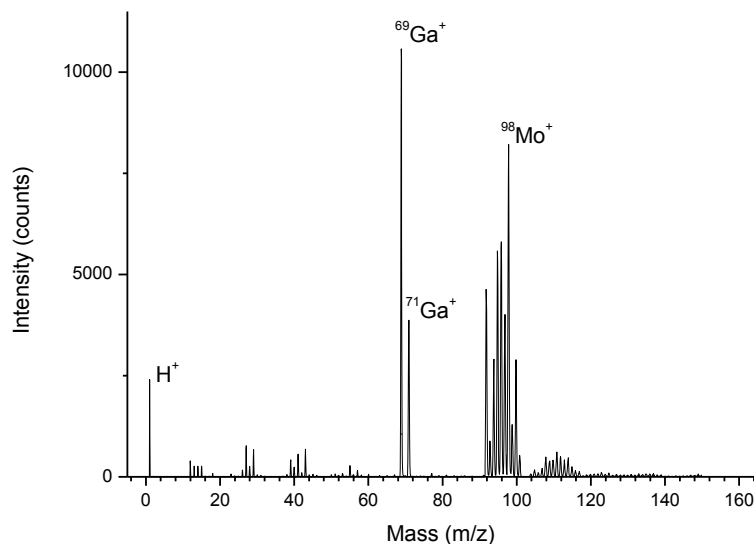


FIGURA 5-3: Espectro de massa da amostra de molibdénio.

Para o cálculo da resolução de massa utiliza-se o pico de gálio, por ser o pico de maior intensidade. Utilizou-se o método da largura a meia altura, onde se obteve uma resolução de 260.

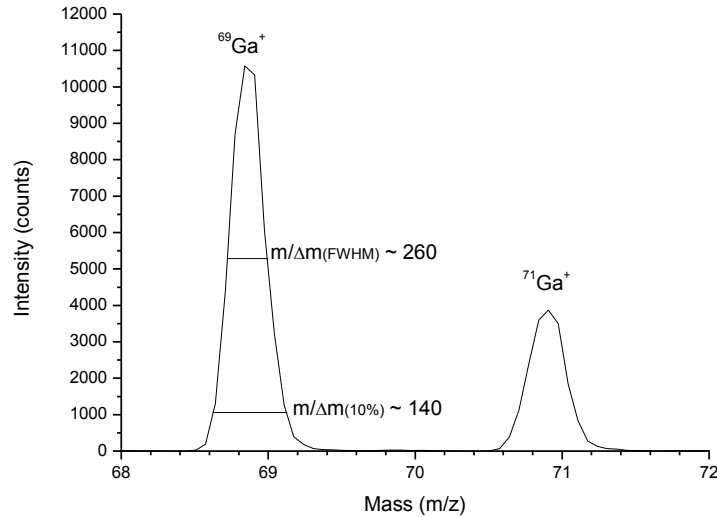


FIGURA 5-4: Cálculo da resolução em massa do aparelho.

5.2. SIMS DINÂMICO

Para o teste da técnica SIMS dinâmico utilizou-se uma amostra de tântalo, onde se pretendia verificar a existência de 30 nm de óxido de tântalo (Ta_2O_5) numa amostra de tântalo (Ta). A Figura 5-5 ilustra o perfil em profundidade dessa amostra. Para as duas curvas foi utilizada a mesma intensidade de feixe de gálio mas intensidades diferentes de feixe de gás, que se traduzem em taxas de erosão diferentes. Como se pode verificar no gráfico, a partir de 30 nm de profundidade, deixa-se de detectar iões de Ta_2O_5 . Através do gráfico é possível estimar a resolução em profundidade, Δz , utilizando o método dos 16% - 84% referido na secção 2.4.3.

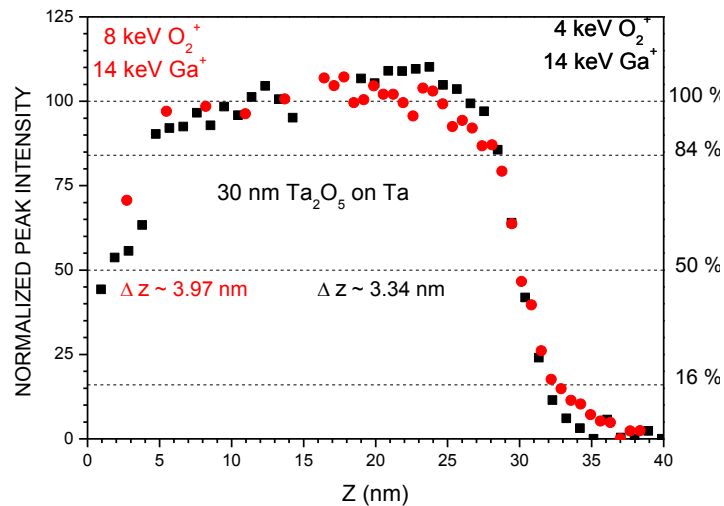


FIGURA 5-5: Perfil em profundidade da amostra de tântalo.

5.3. SIMS IMAGEM

Para o teste da aplicação **SIMS Imaging**, utilizou-se a mesma grade de molibdénio que foi utilizada nos pontos acima.

Na Figura 5-6 estão representadas duas imagens obtidas, com resoluções diferentes, da amostra utilizada. Estas imagens foram obtidas com o detector de electrões secundários e não contêm nenhuma informação científica. Apenas servem para visualizar a amostra a analisar e também seleccionar a área de análise. Como se pode observar, o aumento da resolução (número de pontos) aumenta a nitidez da imagem.

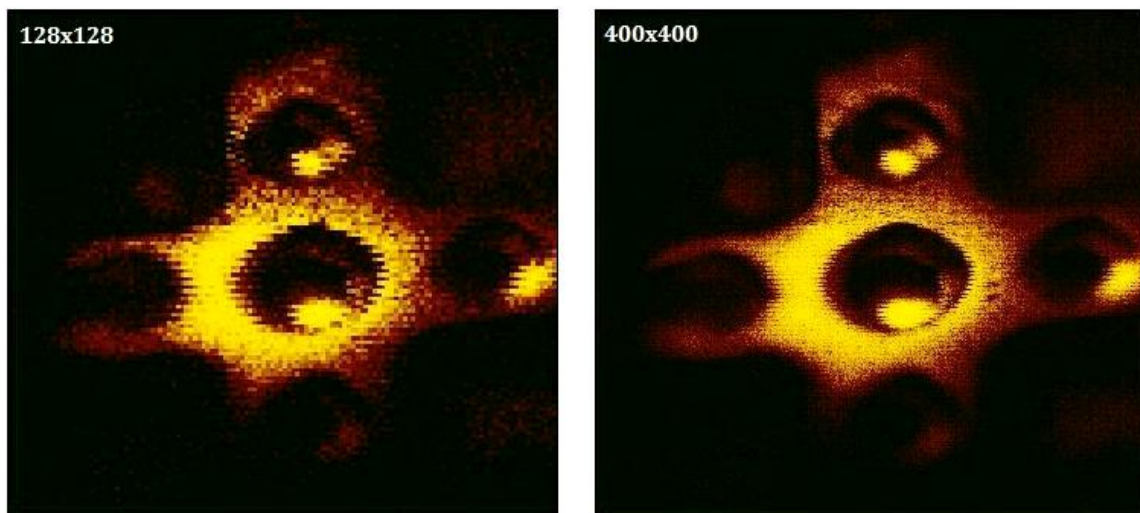


FIGURA 5-6: Imagens da grade de molibdénio obtidas com o detector de electrões secundários.

As imagens por SIMS Imagem estão representadas na Figura 5-7 três imagens de espécies diferentes e uma de todas as espécies detectadas na amostra. Em cada ponto adquiriu-se um espectro de massa durante 50ms. Além de visualizar a distribuição das espécies na superfície da amostra, as imagens não fornecem nenhuma informação adicional.

A Figura 5-8 ilustra a variação da intensidade entre dois pontos da imagem obtida por SIMS. A imagem serve apenas para demonstrar uma das capacidades das aplicações.

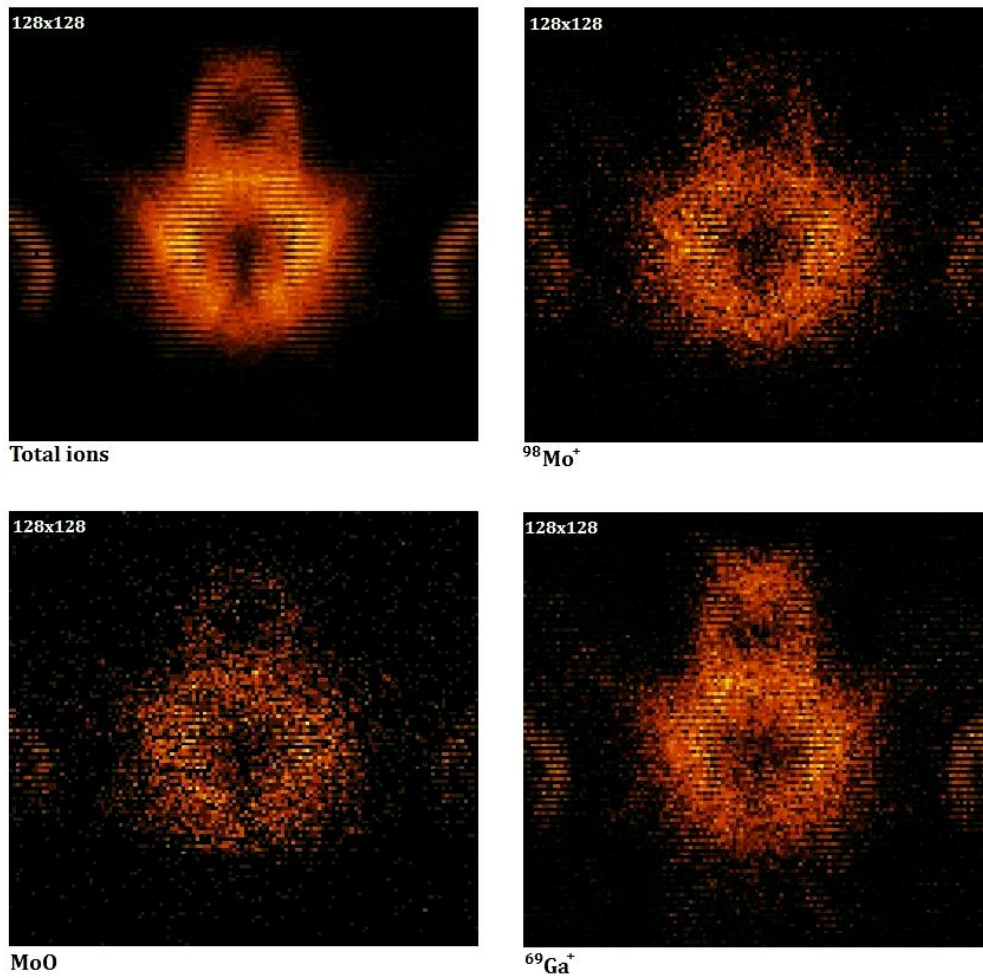


FIGURA 5-7: Imagens da grade de molibdénio adquiridas com a técnica SIMS Imagem.

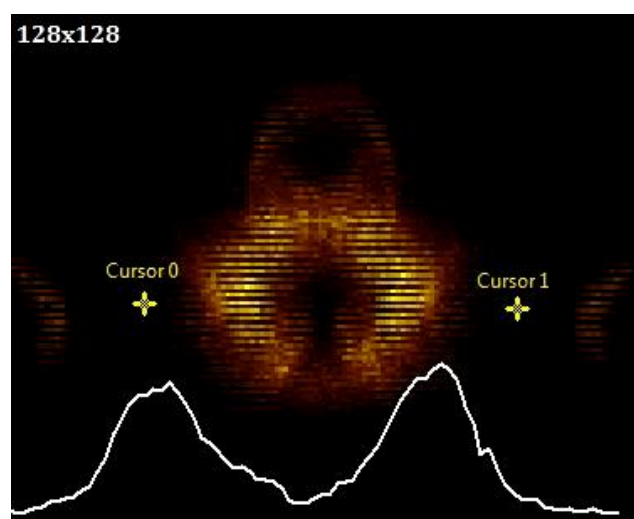


FIGURA 5-8: Variação da intensidade entre dois pontos.

Capítulo 6 CONCLUSÃO

Desenvolveram-se duas aplicações em LabVIEW para efectuar análise com as técnicas: SIMS estático, SIMS dinâmico e SIMS Imagem. Com estas aplicações é possível adquirir espectros e imagens de uma amostra, construir perfis em profundidade, controlar através do computador o modo de operação dos dois feixes, controlar e sincronizar o varrimento dos dois feixes numa amostra.

Paralelamente, desenvolveu-se um dispositivo que, juntamente com a placa de controlo e aquisição de dados, controla o modo de operação dos dois feixes e que permite também ligar e desligar a tensão de extracção dos iões sempre que for necessário.

Os programas foram testados de forma a validar as aplicações desenvolvidas. Foram adquiridos, com sucesso, espectros de massa e imagens de uma amostra de molibdénio. Efectuaram-se testes com a técnica *dual beam SIMS* que permitiram construir perfis em profundidade de uma amostra de tântalo.

A introdução do modo de análise, *dual beam SIMS*, no espectrómetro Posch ToF-SIMS foi bem sucedida. No entanto, não foi possível efectuar o alinhamento dos dois feixes com a amostra através do computador. Para tal é necessário introduzir transformações geométricas (por exemplo: translação, rotação, escala, inclinação, etc.), nas imagens adquiridas com os dois feixes de forma a alinhar os dois feixes com a amostra. Os códigos para as transformações geométricas foram desenvolvidos em LabVIEW, no entanto ainda não estão integrados nas aplicações desenvolvidas.

O trabalho efectuado constitui uma grande inovação no sistema de aquisição de dados e no controlo do espectrómetro Posch ToF-SIMS. As versões actuais das aplicações desenvolvidas estão aptas a responder, com fiabilidade, às necessidades do utilizador.

6.1. PERSPECTIVAS FUTURAS

No futuro, os programas desenvolvidos deverão evoluir para novas versões, introduzindo assim novas aplicações. Uma das aplicações a introduzir será o alinhamento, através do

computador, dos dois feixes com a amostra, que constitui uma grande vantagem em análises com *dual beam SIMS*.

A construção de imagens tridimensionais - obtidas a partir de imagens de camadas sucessivas de uma amostra - permitiria introduzir um novo modo de análise no aparelho, combinando as técnicas *dual beam SIMS* e *SIMS imagem*.

Seria interessante desenvolver códigos de processamento de imagens que permitam, por exemplo, a redução de ruídos da imagem para que mais padrões possam ser encontrados, assim como ajustes de brilho e contraste.

A introdução de um gerador de impulsos de modo a controlar, através do computador, os impulsos dos dois feixes seria uma das inovações para o espectrómetro.

BIBLIOGRAFIA

1. J.C. Vickerman and D.Briggs, *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*, SurfaceSpectra and IM Publications, 2003.
2. J.C. Vickerman and I.S. Gilmore, *Surface Analysis – The Principal Techniques, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, 2009.
3. O.M.N.D. Teodoro, *Observando Superfícies*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 1998.
4. R. Ekman *et al.*, *Mass Spectrometry: Instrumentation, Interpretation, and Applications*, John Wiley & Sons, 2009.
5. *TOF-SIMS Training Course*, ION-TOF GmbH, Münster, Germany, October 2005.
6. VG IONEX, *Operation Manual: The IX23LS: Time-of-flight SIMS*.
7. Manual da placa NI PCI-6259
8. Manual do Ionwerks Model TDCx4
9. Allen R. Waugh. *Time-of-Flight Mass Spectrometry*. Patent Number: 4,778,993. England, 28 August 1987

ANEXOS

ANEXO A (ESPECIFICAÇÕES DO DETECTOR)

ANEXO B (ESPECIFICAÇÕES DO TDC)

ANEXO C (ESPECIFICAÇÕES DA PLACA NI PCI-6259)