

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

**CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE
DESBASTAMENTO IÔNICO**

Augusto Alexandre Durganti de Mattos

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2000

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE DESBASTAMENTO IÔNICO

Augusto Alexandre Durganti de Mattos

Engenheiro Eletricista

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Instrumentação Eletro-Eletrônica.
Desenvolvida no Laboratório de Instrumentação Eletro-Eletrônica do Departamento de Engenharia Elétrica da UFRGS e Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS.

Porto Alegre

2000

ii

CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA DE DESBASTAMENTO IÔNICO

Augusto Alexandre Durganti de Mattos

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: _____

Prof. Paulo F. P. Fichtner, UFRGS

doutor pelo Instituto de Física da UFRGS

Banca Examinadora:

- Prof. Daniel Ugarte, LNLS

Doutor pela Université de Paris-Sud, Orsay

- Prof. Joel Pereira de Souza, IF-UFRGS

Doutor pela Escola Politécnica da USP

- Prof. Ruth Hinrichs, IG-UFRGS

Doutora pela Friedrich-Alexander Universität -

Coordenador do PPGEM: _____

Prof. Dr. Telmo Strohaecker

Porto Alegre, junho de 2000.

Dedico este trabalho à minha família, pelo amor e compreensão e pela sólida formação.

AGRADECIMENTOS

- Ao Paulo pela amizade, paciência, estímulo, dedicação e constante presença ao longo destes anos de trabalho e convivência. Pela orientação e compreensão na realização deste trabalho.
- Ao Paulinho e ao Bello pela ajuda e as valiosas contribuições neste trabalho.
- Ao Agostinho pelas dicas e discussões que muito contribuíram durante o desenvolvimento deste projeto.
- Ao André, Luís Henrique, Miro, Paulo. Por todo o apoio em vários momentos do trabalho.
- Ao Professor Joel Pereira de Souza pelas valiosas contribuições em várias etapas deste trabalho.
- Ao Mauro Finn e todo pessoal da “eletrônica” pela ajuda.
- Ao prof. Renato Machado de Brito e todos os amigos do IEE, que me acolheram e contribuíram de uma forma ou de outra para a realização deste trabalho.
- A equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS por disponibilizar o uso do microscópio eletrônico de transmissão.
- A minha mãe, a minha avó, o meu avô e ao Álvaro por todo apoio não científico mas de fundamental importância na realização do trabalho.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Desbastamento de Materiais por feixe de partículas energéticas.....	3
2.1. CONCEITOS BÁSICOS	3
2.2. CLASSIFICAÇÃO DOS “ACONTECIMENTOS”	4
2.3. DESBASTAMENTO IÔNICO VIA COLISÕES ELÁSTICAS.....	5
2.3.1. Sequência de colisões binárias	5
2.3.2. Colisões elásticas em cascata linear	6
2.3.3. Cascata Não Linear (“Spike”).....	7
2.4. Fatores que determinam o “Sputtering”	8
3. Aspectos gerais das técnicas de preparação de amostras e formação de imagens via microscopia eletrônica de transmissão.....	12
3.1. Características gerais das amostras	12
3.2. Preparação de amostras.....	15
3.2.1. Pré-afinamento mecânico	15
3.2.2. Afinamento mecânico na região de interesse	16
3.2.3. Afinamento final.....	17
3.2.3.a. Energia do Feixe	19
3.2.3.b. Ângulo de incidência do feixe	19
3.2.3.c. Rotação da amostra.....	19
3.2.3.d. Temperatura da amostra	19
3.3. Formação de imagens em um microscópio eletrônico de transmissão.....	20
4. Descrição do equipamento.....	28
4.1. Aspectos Gerais	28
4.2. Câmara e Sistema de vácuo	29
4.3. Sistema porta amostras	33
4.4. Válvula termomecânica de controle de gás.....	35
4.5. Fonte de Alta Tensão.....	36

4.6.	Sistema de suporte da fonte	37
4.7.	Fonte de Íons	39
5.	Resultados do funcionamento do equipamento	47
5.1.	Caracterização do funcionamento da fonte de íons.....	47
5.2.	Taxa de desbastamento.....	50
5.3.	Amostras para observação por microscopia eletrônica de transmissão	53
6.	Alteração das amostras via desbastamento iônico	56
6.1.	Produção de camada amorfa.....	56
6.2.	Escalonamento empírico da espessura das zonas amorfas	63
6.3.	Produção de átomos de silício intersticiais na região cristalina da matriz.....	65
7.	Conclusões e Perspectivas	71
8.	Referências Bibliográficas.....	74
9.	Anexos76

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** Representação esquemática de uma seqüência de colisões binárias, onde os átomos que possuem energia maior que energia de ligação são ejetados para fora da superfície [2]..... 5
- Figura 2.2** Representação esquemática das três principais formas de como o átomo pode ser ejetado numa seqüência de colisões binárias [3]. 6
- Figura 2.3** Esquema de colisões em cascata linear onde vários são retirados das suas posições iniciais após colidirem com os íons incidentes ou outros átomos [2]..... 7
- Figura 2.4** Representação do regime de funcionamento cascata não linear onde em um certo volume todos os átomos estão se movendo devido a grande densidade de átomos deslocados da sua posição inicial [2]..... 7
- Figura 2.5** Figura mostrando resultado obtido por simulação numérica do tipo Monte Carlo. Em (a) podemos ver a grande quantidade de átomos deslocados da sua posição original devido ao íon pesado como Bi^+ com uma energia de 20 keV. Em (b) foi utilizado um íon de N^+ com a mesma energia, onde a profundidade alcançada é maior, mas a quantidade de átomos deslocada é menor [4]. 8
- Figura 2.6** Valores experimentais do coeficiente de desbaste “Y”, para Ar^+ bombardeado sobre Si, com várias energias [5]. 9
- Figura 2.7** Valores do coeficiente desbaste “Y” obtido através de simulação do tipo Monte Carlo pelo programa TRIM95 [7] para diferentes energias e ângulos de incidência. As linhas foram colocadas apenas para guiar os olhos ao longo dos pontos. 10
- Figura 2.8** Figura mostrando o efeito da orientação cristalina sobre o coeficiente de desbaste, para íons de Ar com diferentes energias sobre uma matriz de Cu [3]..... 10
- Figura 3.1** Figura em corte mostrando esquematicamente como se parece uma amostra auto portante para análise por microscopia eletrônica de transmissão..... 13
- Figura 3.2** Grades utilizadas como suporte para amostras sem capacidade de sustentação mecânica [9]...13
- Figura 3.3** Figura mostrando a profundidade alcançada por elétrons energéticos em silício e aço inoxidável [11]..... 14
- Figura 3.4** Esquema mostrando como é obtida uma amostra em seção transversal (“cross section”), a partir da amostra..... 15
- Figura 3.5** Foto mostrando os aspecto típico de um “dimpler” comercial, assim como um esquema de funcionamento enfatizando o contato da amostra com o disco responsável pelo afinamento.....17
- Figura 3.6** Esquema simplificado de um equipamento de desbastamento iônico (“ion

milling”) utilizado para o afinamento final da amostra [9].....	18
Figura 3.7 Figura mostrando como é o espalhamento de elétrons numa amostra fina. Elétrons espalhados coerentemente, tem sem ângulo de espalhamento numa menor que 10° e inelasticamente tem ângulos maiores que 10° [9].	21
Figura 3.8 Figura mostrando em (a) e (b) como um feixe de elétrons espalha mais para regiões mais espessas de carbono. Em (c) podemos ver que uma região de mesma espessura, que em (b), espalha mais devido ao maior número atômico chumbo. Em (d) mostra a situação que ocorre para amostras cristalinas (chumbo cristalino), na qual o espalhamento se dá em ângulos bem definidos. Em (e) é mostrado como são barrados os feixes espalhados com ângulo grandes, não contribuindo para a formação de imagem.	22
Figura 3.9 Em (A) mostramos como é a amplitude da onda difratada em função do ângulo de espalhamento para uma amostra amorfa. Em (B) mostramos a amplitude para uma amostra cristalina [9]...	23
Figura 3.10 A figura mostra um espectro de difração (em negativo) obtido com feixe de elétrons orientado na direção (100) de uma amostra de Al. Os pequenos pontos pretos mostram a existência de precipitados de Cu-Al. coerentes com a matriz.	24
Figura 3.11 Micrografia de uma amostra do tipo “plan view”. Em (a) Precipitados de cobre numa matriz de alumínio, implantada com hélio. O aspecto granulado decorre da presença de nano bolhas de He (2 a 5 nm de diâmetro). Em (b) uma amostra sem He, observada com o feixe próximo a direção <100> da rede, onde também podemos ver claramente os precipitados com as faces maiores posicionadas perpendiculares a direção do feixe.	25
Figura 3.12 Em (a) podemos ver cavidades, produzidas pela existência de He em alta pressão no interior, via contraste de fase e as discordâncias e campos de tensão via contraste de difração. Em (b) uma situação semelhante onde as cavidades são discos claros circundados por franjas escuras e o espectro de difração correspondente.....	26
Figura 3.13 Micrografia de uma amostra de GaAs mostrando a contribuição dos planos cristalinos (100).	27
Figura 4.1 Esquema mostrando interligação entre as várias partes do sistema. Os componentes em cinza evidenciam a principal malha responsável pelo funcionamento do sistema.....	28
Figura 4.2 Foto da câmara mostrando em (a) fonte em seu suporte, (b) a armadilha para N ₂ líquido, (c) flange usada para fixar o copo de faraday, (d) válvula termomecânica, (e) controlador da válvula e medidor de vácuo, (f) sensor de vácuo.	29
Figura 4.3 Desenho esquemático simplificado com as dimensões reais da câmara construída. Mostrando as tampas e as 6 abertura laterais.....	30
Figura 4.4 Esquema simplificado da armadilha (“trap”) de N ₂ Líquido	31
Figura 4.5 Gráfico mostrando como se relaciona a tensão de saída com a pressão medida, em Pa, mbar e torr, para o sensor PKR 250, marca Balzers [15].	32
Figura 4.6 Figura esquemática simplificada mostrando os componentes principais do porta amostras e do eixo que movimentava a amostra.	34
Figura 4.7 Figura mostrando como são os setores angulares (30°, 45°, 60° ou 80°). Nestes setores a velocidade angular pode ser selecionada de forma a diminuir ou aumentar (maiorx	

ou menor velocidade) o tempo de incidência do feixe, nesta região.....	34
Figura 4.8 Malha para controle da pressão da câmara, mostrando a interligação do controlador com a válvula e os níveis de tensão presentes	36
Figura 4.9 Esquema elétrico simplificado da fonte de alta tensão, mostrando C o capacitor de filtragem, R1 o conjunto de resistores para descarregar o capacitor e R2 o conjunto de resistores para limitar a corrente de saída. Também podemos ver o amperímetro e voltímetro instalado junto ao laço de terra.....	37
Figura 4.10 Diagrama esquemático mostrando como é a movimentação da amostra em relação a fonte. O feixe pode ser ter um ângulo de incidência entre -60° a $+90^\circ$ em relação a normal da amostra.	38
Figura 4.11 Figura esquemática do conjunto da flange que permite a movimentação da amostra, mostrando como se dá a vedação de vácuo através de o-rings e a centragem do eixo através de rolamentos. Este sistema também é usado na movimentação da fonte de íons.....	39
Figura 4.12 Esquema simplificado da fonte de íons. Mostrando os aspectos das diversas partes da fonte anodo, catodo, abertura. A trajetória fechada (semelhante a um 8) que os elétrons seguem está representada por pontos pretos dentro do corpo [18].....	40
Figura 4.13 Simulação com elétrons partindo de diversas posições mostrando que esta afetam diretamente na estabilidade da trajetória assumida pelo mesmo. Os anodos estão colocados nas posições $y = 0$ e $x = \pm 1$. Em (a) e (b) podemos ver exemplos de trajetórias estáveis, e em (c) a trajetória não é estável [17].....	41
Figura 4.14 Esquema mostrando a região G onde todos os elétrons formados seguirão trajetórias estáveis. Podemos notar que existe uma região “morta” próxima aos ânodos [17].....	42
Figura 4.15 Gráfico mostrando dependência da corrente de descarga com distância entre ânodos para várias pressões [18].	43
Figura 4.16 Diagrama da fonte esquemático da fonte de íons com dimensões utilizadas Seguindo as regras de dimensionamento.	44
Figura 4.17 Perfil de energia, com tensão de ânodo igual a 7 kV e como gás argônio [21].....	45
Figura 4.18 Distribuição de energia para gases leves [21].....	45
Figura 4.19 Densidade de corrente ao longo da direção perpendicular ao eixo do catodo (cilindro). Diâmetro interno da fonte igual a 54 mm, comprimento 200 mm e a distância entre os anodos igual 5 mm. A tensão de anodo utilizada foi 6 kV, pressão de 6.7×10^{-2} pa (5×10^{-4} Torr) [19].....	46
Figura 5.1 Representação esquemática do “copo de Faraday” construído para a medida da corrente de feixe	48
Figura 5.2 Gráfico mostrando a corrente de feixe em função da tensão de ânodo para diversas condições de pressão na câmara. Para tensões de ânodo e pressões na câmara acima ou abaixo das mostradas a fonte apresenta um comportamento instável ou até oscilatório. As linhas colocadas são apenas para facilitar a visualização.....	49
Figura 5.3 Sequência para preparação da amostra em seção transversal para observação via MEV, para a medida da taxa de desbaste ao longo do tempo.....	51
Figura 5.4 Imagens do degrau obtido pelo bombardeamento durante 2 h (A) e 5 h (B)xi	

utilizando um tensão de ânodo de 6kV e uma pressão na câmara igual a $p=8 \times 10^{-3}$ Pa (6×10^{-5} Torr).....	52
Figura 5.5 Profundidade de erosão causada pelo feixe de íons em função do tempo para ângulos de incidência: normal e 45°	53
Figura 5.6 Fotos de microscopia de varredura de uma amostra após afinamento final por desbastamento iônico. Em A podemos ver o aspecto geral da amostra e em B um detalhe do furo produzido na amostra.....	54
Figura 5.7 Micrografia de uma amostra preparada pelo sistema, nesta situação o microscópio operava em 120 kV podemos ver claramente uma camada de bolhas abaixo da superfície.	54
Figura 5.8 Micrografia com o microscópio operando a 80 kV, onde devido a baixa energia do feixe de elétrons a transparência da amostra torna-se mais crítica. Podemos ver claramente a camada de bolhas, porém devido a baixa energia do feixe o contraste não é tão pronunciado.	55
Figura 6.1 Resultado de uma simulação do tipo Monte Carlo mostrando como é a trajetória de um íon (pontos escuros), dentro da matriz cristalina. Os pontos claros representam os átomos de silício que foram deslocados de sua posição de rede. O feixe de íons está incidindo com energia igual a 6 keV e ângulo igual a 20° [7].....	57
Figura 6.2 Representação esquemática da camada amorfa produzida pelo bombardeamento iônico em uma amostra para MET. O feixe pode incidir por um lado da amostra ou pelos dois lados da amostra.	57
Figura 6.3 Em (a) podemos ver como a amostra é bombardeada. A amostra é preparada em seção transversal (“cross section”) para observação (b). A amostra resultante está ilustrada esquematicamente em (c). Em (d) Micrografia de uma das amostras mostrando a camada amorfa produzida pelo feixe de Ar, com tensão de anodo de 6 kV incidindo na amostra com 20° em relação a superfície.	58
Figura 6.4 Gráfico mostrando a dependência da espessura da camada amorfa com o ângulo de incidência do feixe de íons de argônio, juntamente com a aproximação empírica $Rp+2.DRp$. A camada amorfa foi medida após a observação por MET.....	60
Figura 6.5 Figura mostrando como se correlacionam as medidas obtidas pelas técnicas de RBS e MET para uma amostra implantada com íons de Ar^+ com energia de 30 keV em uma temperatura de 77K.	61
Figura 6.6 Figura mostrando a espessura da camada amorfa medida através da técnica de RBS. A amostra foi implantada com íons de Ar^+ com energia igual a 30 keV para três temperaturas diferentes do substrato.	61
Figura 6.7 Figura mostrando a diferença de espessura da camada amorfa para uma amostra bombardeada com íons de Ar^+ com energia igual a 10 keV e ângulo $\theta = 90^\circ$. Em (a) podemos ver a amostra bombardeada a temperatura de nitrogênio líquido e em (b) a temperatura é igual a 373 K ($100^\circ C$).	62
Figura 6.8 Resultado obtidos para espessura da camada amorfa em função da energia, a partir das medidas efetuadas com as técnicas de RBS e MET. As retas são apenas para guiar os olhos ao longo dos parâmetros.....	63
Figura 6.9 Figura mostrando o resultado de uma simulação para 20 íons de Ar^+ incidindo.....	xii

com energia igual a 6 keV e ângulo de 20°. Em (a) podemos ver como é a cascata de átomos de silício retirados da sua posição de rede (pontos cinza claro) e a posição final dos íons (pontos escuros). Em (b) podemos a distribuição final dos íons no material e como se definem os parâmetros de alcance projetado (R_p) e metade do desvio padrão do perfil longitudinal de alcance (DR_p) [7]. 64

Figura 6.10 Figura ilustrando a cascata de átomos de silício (pontos cinza claro) recuados da sua posição original. Nesta simulação do tipo Monte Carlo, utilizou-se 20 íons de argônio com energia igual a 6keV incidindo com ângulo igual a 20° com respeito a superfície. Em (a) temos uma visão perpendicular a direção do feixe, mostrando a zona amorfa que possui espessura igual a 8 nm conforme os dados experimentais. Em (b) a mesma situação porém em visão paralela a direção do feixe. 66

Figura 6.11 Figura mostrando a função densidade de probabilidade e a área sombreada de onde é possível estimar a quantidade de átomos intersticiais injetados, produzidos na região cristalina do material. 67

Figura 6.12 Figura mostrando a dependência da taxa de produção de átomos intersticiais com o ângulo e a energia. As retas servem apenas para guiar os olhos ao longo do conjunto de pontos..... 68

Figura 6.13 Figura mostrando micrografias de amostras de silício, implantado com íons de Si⁺ com energia igual a 3,5 MeV, preparadas sob diversos ângulos. As figuras de (a) até (c) mostram a formação de defeitos de defeitos. Em (d) não existe a formação destes defeitos. A barra branca nas micrografias correspondem a 200nm. 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Técnicas de pré-afinamento.....	16
Tabela 2 Técnicas alternativas para o afinamento.....	18
Tabela 3 Características da estação de bombeamento no sistema [14].....	31
Tabela 4 Condições de vácuo na câmara.....	32
Tabela 5 Características técnicas da válvula [16].....	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

MET – Microscopia Eletrônica de transmissão
 Y – rendimento de desbaste (“sputtering yield”)
 K_{it} – constante de escalonamento
 U_o – energia de ligação de superfície
 S_n – poder de freamento nuclear reduzido
 E_i – energia do íon
 E_{it} – constante de escalonamento
 C_1, C_2 – Constantes
 Z_i – número atômico do íon
 Z_a – número atômico do íon
 R_p – alcance projetado
 \mathbf{DR}_p – metade do desvio padrão do perfil longitudinal de alcance

RESUMO

Este trabalho trata do desenvolvimento de um equipamento de desbastamento iônico aplicado ao afinamento de amostras para análise com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A técnica de MET é uma das mais importantes para a caracterização da microestrutura de praticamente todas as classes de materiais sólidos. Contudo, esta técnica requer amostras suficientemente finas (espessuras típicas da ordem de 100 nm) para que os elétrons transmitidos proporcionem informação relevante da microestrutura.

Com exceção do sistema de vácuo, todos os demais componentes do equipamento (fonte de íons, câmara de vácuo, fonte de alta tensão e suporte mecânico das amostras) foram construídos na UFRGS. O equipamento foi testado através da preparação de amostras de silício. As amostras obtidas apresentam áreas de observação amplas e suficientemente finas permitindo uma caracterização microestrutural detalhada mesmo com feixes de elétrons acelerados com potencial de 120 kV. Além disso, os valores de taxa de desbaste em torno de 1,5 $\mu\text{m/h}$ foram obtidos em amostras bombardeadas com íons de Ar^+ acelerados com um potencial de 6 kV. Tais resultados mostram que o equipamento tem uma performance semelhante a um equipamento comercial.

A segunda contribuição do trabalho foi a de introduzir um estudo sistemático sobre a formação de camadas amorfas e a produção de átomos auto intersticiais dentro da região cristalina das amostras de silício. Trata-se de um assunto atual pois tais efeitos ainda não são bem conhecidos. Apesar do estudo ter sido realizado em um material específico (Si), os resultados obtidos podem ser aproveitados como modelo para outros materiais. A formação de camadas amorfas foi caracterizada em função dos parâmetros: ângulo de incidência e energia do feixe de íons de Ar^+ e temperatura da amostra durante a irradiação. A produção e/ou injeção de átomos auto intersticiais na região cristalina foi estudada em função do ângulo de incidência e da energia do feixe de íons. Os resultados mostram que a espessura da camada amorfa cresce com o aumento da energia e do ângulo de incidência do feixe e com a diminuição da temperatura do alvo. A taxa de produção de átomos intersticiais dentro da região cristalina apresenta um máximo para ângulos em torno de 15° independentemente da energia do feixe de íons.

ABSTRACT

This work reports on the development of an ion milling device for transmission electron microscopy (TEM) specimen preparation. Transmission electron microscopy is one of the most important techniques for the microstructural characterization of all classes of solid materials. TEM observations depend fundamentally on the preparation of an electron transparent thin foil (typical thickness around 100 nm), which should be representative of the bulk material and allow the acquisition of relevant microstructural information.

Except the vacuum system, all the other components (ion source, vacuum chamber, high tension power supply and sample holder) were constructed at the UFRGS. The equipment was tested by preparing silicon samples. The TEM specimens present large observation areas which are sufficiently thin to allow detailed microstructure characterization even by a 120 keV electron beam. In addition, the obtained ion milling rates using a 6 kV Ar^+ beam was about $1.5\mu\text{m/h}$. Such results show that present ion milling device has a comparable performance as a commercial equipment.

This work also introduces a systematic study on the formation of amorphous layers and on the self-interstitial atom production within the crystalline part of the Si samples, considered as a model case material. Such effects are still not well known in the literature. The formation of the amorphous layers was characterized in terms of the incidence angle and energy of the Ar^+ beam and the Si target temperature during the bombardement. The production and/or injection of Si atoms in the crystalline part of the sample was studied as function only in terms of the incidence angle and energy of the Ar^+ beam. The results obtained shows that the thickness of the amorphous layer increases with the increase of the ion beam energy and incidence angle and decreases with the target temperature. The self-interstitial atom production rate has a maximum for incidence angles about 15° independently of the Ar^+ beam.

1. Introdução

Este trabalho trata do desenvolvimento de um equipamento de desbastamento iônico aplicado à preparação de amostras para análise com a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A técnica de MET é muito importante para a caracterização da microestrutura de praticamente todas as classes de materiais. Além disso esta é a única técnica que possibilita uma caracterização direta e inequívoca de defeitos na rede cristalina e/ou de estruturas com dimensões de poucos nanômetros em materiais sólidos.

A preparação de amostras é de fundamental importância para o sucesso das análises pela técnica de MET. Isto é decorrente da necessidade de se obter amostras suficientemente finas (espessuras da ordem de 100 nm), porém representativas do material em estudo. Estas regiões devem ser não só transparentes ao feixe de elétrons mas principalmente permitirem que o feixe transmita informação relevante sobre a microestrutura da amostra. Neste contexto o desbastamento iônico é considerada uma das melhores técnicas para o afinamento final das amostras de materiais cerâmicos, semicondutores, metais e compósitos em geral.

As técnicas de preparo de amostras geralmente também podem introduzir alguns defeitos na microestrutura do material. Em muitos casos, a formação de defeitos pode alterar significativamente a informação de interesse. Com o desenvolvimento de novos materiais também é necessário desenvolver ou melhorar as técnicas de preparação de amostras para MET. Tais desenvolvimentos objetivam minimizar e/ou evitar os problemas relacionados com a alteração do material, ou então proporcionar métodos mais práticos e/ou de menor custo.

Considerando especificamente a técnica de desbastamento iônico aplicada no preparo de amostras para MET, ainda existem muitos casos em que não se conhecem bem quais são os efeitos colaterais da técnica sobre a microestrutura das amostras. Consequentemente, também não se sabe bem como minimizar os defeitos introduzidos pela ação de feixe de íons. Uma das contribuições do presente trabalho é a de introduzir um estudo sistemático sobre a formação de camadas amorfas e sobre a produção de átomos auto-intersticiais dentro da região cristalina de amostras de silício. O objetivo do estudo foi o de entender o fenômeno e procurar determinar como tais efeitos podem ser minimizados levando

em conta os parâmetros de controle da técnica. Embora se trate de um material específico, os resultados obtidos certamente poderão ser aproveitados para outros materiais.

Outra contribuição do presente estudo foi a construção de um aparelho versátil, possibilitando assim testar novas idéias ou situações fora do padrão dos equipamentos comerciais. A vantagem dos aparelhos comerciais está no conforto de automatização de suas funções. A principal desvantagem destes equipamentos é que dificilmente eles podem ser modificados pelos usuários, impossibilitando assim a realização de novos desenvolvimentos.

Após esta introdução, apresentamos no capítulo 2 uma breve descrição dos fenômenos físicos envolvidos no processo de desbastamento iônico com o objetivo de familiarizar o leitor com detalhes da técnica. Com os mesmos propósitos, o capítulo 3 introduz algumas idéias básicas da preparação de amostras e da microscopia eletrônica de transmissão. No capítulo 4 estão resumidos os detalhes construtivos do presente equipamento, enfatizando-se os aspectos técnicos mais relevantes. A caracterização do funcionamento do equipamento é feita no capítulo 5. No capítulo 6, apresentamos o estudo da influência de parâmetros como ângulo de incidência, energia do feixe de íons e a temperatura do substrato na produção de defeitos em amostras de silício cristalino. Finalmente, nas conclusões, estão relacionados os principais resultados do trabalho bem como as metas para futuros melhoramentos do equipamento.

2. Desbastamento de materiais por feixe de partículas energéticas

O fenômeno de remoção de átomos da superfície de um material, causado pela colisão de partículas energéticas incidentes sobre o mesmo, denomina-se de desbastamento ou pulverização. Contudo, como estas palavras não são de uso específico para descrever o fenômeno no idioma português, no presente trabalho vamos denominar o fenômeno de *sputtering* que é a palavra utilizada internacionalmente. Este fenômeno foi observado em descargas elétricas em gases sendo descrito em 1853 por Grove [1]. Apenas em 1963, após cerca de 100 anos da descoberta, é que os processos físicos responsáveis pelo fenômeno de *sputtering* começaram a ser analisados e uma primeira teoria quantitativa foi apresentada por Sigmund [2], sendo até hoje uma das mais aceitas.

O estudo do fenômeno de *sputtering* é interessante tanto do ponto de vista teórico quanto para aplicações. Do ponto de vista teórico o estudo deste fenômeno está relacionado com a interação de íons com a matéria e pode fornecer conhecimento dos processos básicos envolvidos nas colisões atômicas. As aplicações industriais do fenômeno de *sputtering* estão relacionadas com a deposição de filmes finos, remoção de materiais na produção de padrões em dispositivos integrados, assim como limpezas de superfícies em geral. Também pode ser citado o seu uso em técnicas de análise de superfície de materiais, como a técnica de espectroscopia de massa de íons secundários (“SIMS”).

2.1. Conceitos básicos

A erosão provocada pelo fenômeno de *sputtering* é quantificada através de uma grandeza chamada rendimento de desbaste “*Y*” (*sputtering yield*) definida pela razão:

$$Y = \frac{\text{número átomos removidos}}{\text{número de partículas incidentes}} \quad (1)$$

As partículas incidentes podem ser íons, átomos neutros, neutrons, elétrons ou fótons energéticos. O coeficiente “*Y*” é uma medida da eficiência do processo de retirada de átomos da superfície. Seu valor será dependente das características da partícula incidente e do

tipo de material que está sendo bombardeado (estrutura atômica ou composição da superfície) e também da geometria em que se dá o processo de *sputtering*. Valores experimentais do rendimento de desbaste podem variar entre 10^{-5} a 10^3 átomos por partícula incidente, em função dos parâmetros relacionados acima.

Definem-se dois tipos de *sputtering*: *sputtering* físico e *sputtering* químico. No primeiro fenômeno, uma partícula energética incidindo num material transfere energia cinética aos átomos do mesmo. Estes átomos podem ser deslocados de suas posições de equilíbrio e serem ejetados para fora da superfície do material sempre que a energia transferida for maior que a energia de ligação dos átomos na matriz. No segundo caso considera-se uma reação química induzida pelas partículas incidentes produzindo um composto instável na superfície do material, que termina se decompondo e provocando a perda de átomos da superfície.

Observa-se a existência de *sputtering* (físico), quando as partículas incidentes possuem energias da ordem de centenas de eV a dezenas de MeV. Para íons de baixa energia (na ordem de alguns eV), o *sputtering* químico é comparativamente mais importante do que o *sputtering* físico. Por outro lado, íons de muito alta energia (faixa de GeV) não provocam efeitos de *sputtering* devido a sua fraca interação com os átomos do alvo nas regiões próximas a superfície [3].

Cabe salientar ainda que todo o processo de *sputtering* é um processo estatístico onde uma partícula que incide sobre uma material pode ou não ceder energia suficiente para a remoção de um átomo da amostra. No presente estudo estamos particularmente interessados pelo *sputtering* causado por íons de poucos keV incidindo sobre um alvo plano. Assim, o processo de *sputtering* pode ser descrito através de conceitos de colisões atômicas, de maneira semelhante aos fenômenos de penetração de íons na matéria.

2.2. Classificação dos “acontecimentos”

As colisões íon-atomo alvo relacionadas com o fenômeno de *sputtering* podem ser bem mais complexas do que uma simples seqüência de colisões binárias. Considerando a situação limite de uma colisão frontal entre um íon incidindo perpendicularmente sobre a superfície da amostra e um átomo da mesma, ocorre uma transferência de *momentum* para o átomo. Este átomo poderá se deslocar para dentro do material sem ser ejetado para fora da amostra. No entanto, pode haver remoção de outros átomos como efeito de uma cascata de

colisões. Isto dá uma idéia de que o *sputtering* é um efeito ocasionado pela movimentação de vários átomos na amostra. A seguir vamos descrever qualitativamente algumas possibilidades de interação entre íons e os átomos da amostra.

2.3. Desbastamento iônico via colisões elásticas

A transferência de energia cinética para os átomos de uma amostra através de colisões elásticas com íons energéticos causam sua movimentação para fora das posições de equilíbrio (escapando pela superfície ou não). Os átomos que saíram da posição de equilíbrio ou até mesmos os próprios íons podem ocasionar novas colisões com outros átomos, permitindo que alguns deles escapem pela superfície. A forma como isto acontece dá origem a três regimes distintos:

2.3.1. Seqüência de colisões binárias

Neste regime de funcionamento os íons transferem *momentum* aos átomos da amostra, numa seqüência de colisões binárias como ilustrada na figura 2.1. A retirada de um átomo do alvo será bem sucedida se a energia transferida for superior a energia de ligação do material. Este regime de funcionamento é predominante quando a amostra é bombardeada por íons com energia na faixa entre 50 eV e 1000 eV (para íons leves, esta faixa pode se estender até a alguns keV).

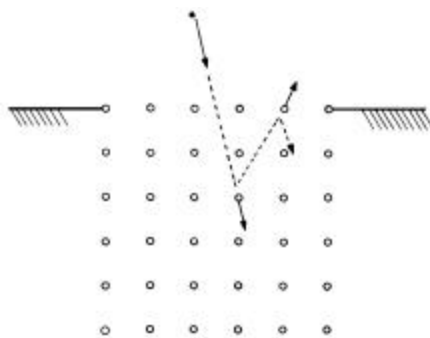


Figura 2.1 Representação esquemática de uma seqüência de colisões binárias, onde os átomos que possuem energia maior que energia de ligação são ejetados para fora da superfície [3].

Os átomos da amostra podem ser ejetados basicamente das maneiras mostradas detalhadamente na figura 2.2. Em (a) um átomo da amostra é ejetado diretamente após a colisão com o íon incidente, em (b) o átomo deslocado após a colisão com o íon colide com outros átomos ejetando um átomo secundário, em (c) o próprio íon entra no material ocasionando múltiplas colisões, então ejetando um átomo da superfície.

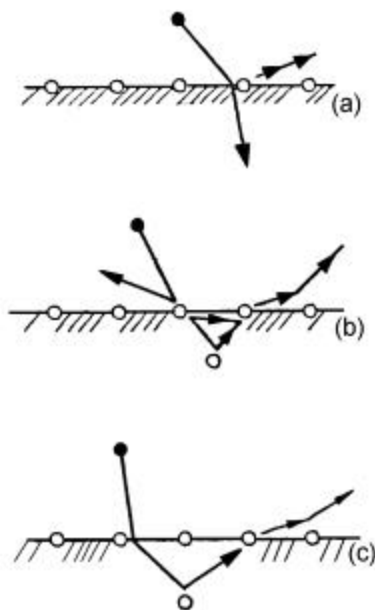


Figura 2.2 Representação esquemática das três principais formas de como o átomo pode ser ejetado numa seqüência de colisões binárias [4].

2.3.2. Colisões elásticas em cascata linear

Neste regime, os átomos que sofrem colisão com os íons adquirem energia suficiente para colidir com mais átomos, criando uma cascata de colisões. Nestas cascatas uma parcela dos átomos deslocados poderá ser ejetada para fora do material. Tais átomos podem parar numa posição distante da sua posição inicial. Neste caso a densidade de átomos em movimento não é grande. Assim, pode-se considerar que os átomos em movimento não colidem entre si, mas apenas com os átomos em repouso. Este processo ocorre fundamentalmente quando o íon apresenta energia numa faixa entre alguns keV até MeV

(exceto para íons muito pesados). A figura 2.3 apresenta uma ilustração esquemática desta situação.

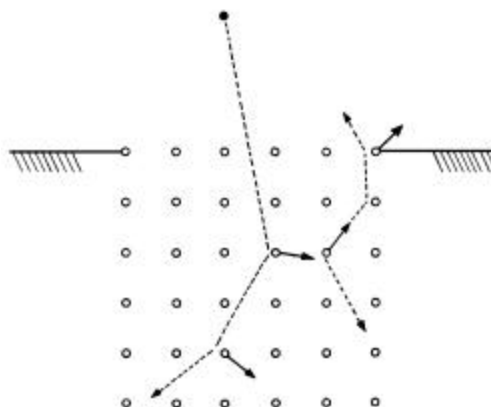


Figura 2.3 Esquema de colisões em cascata linear onde vários são retirados das suas posições iniciais após colidirem com os íons incidentes ou outros átomos [3].

2.3.3. Cascata não linear (“*spike*”)

Neste regime existe uma grande quantidade de átomos se movendo. A densidade de átomos deslocados de sua posição inicial é tão alta, que pode-se dizer que praticamente dentro do volume do “*spike*” todos os átomos estão se movendo. Na figura 2.4 é mostrada uma representação esquemática desta situação.

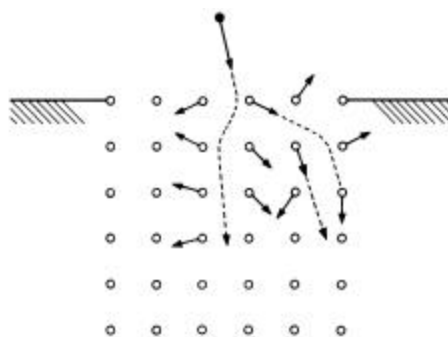


Figura 2.4 Representação do regime de funcionamento cascata não linear onde em um certo volume todos os átomos estão se movendo devido a grande densidade de átomos deslocados da sua posição inicial [3].

Este processo ocorrerá para íons pesados que são parados rapidamente, gerando uma grande densidade de átomos do alvo em movimento, como podemos ver na figura 2.5. Esta figura foi obtida através de uma simulação do tipo Monte Carlo [5], considerando dois íons de massas distintas. A figura 2.5(a) mostra como íons de Bismuto com energia igual a 20 keV movimentam uma grande quantidade de átomos do substrato comparativamente com íons de nitrogênio com a mesma energia (figura 2.5(b)). Pode-se notar a diferença de profundidade que os dois íons alcançam. Neste regime a energia depositada pelo íon em processos de espalhamento atômico é tão alta que pode ser comparada com um grande aquecimento da rede cristalina. Pode-se então correlacionar o coeficiente de desbaste com a pressão de vapor do material [3].

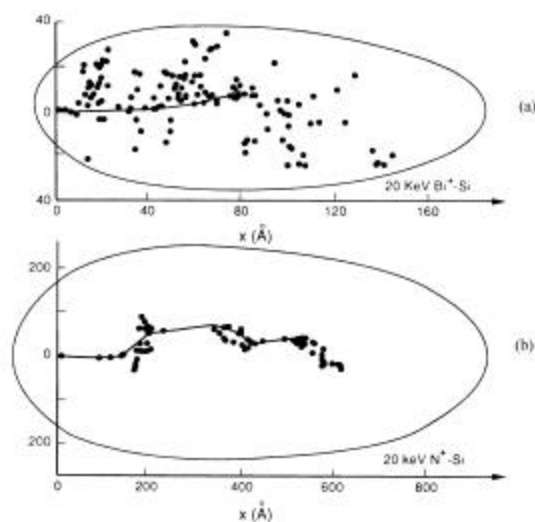


Figura 2.5 Figura mostrando resultado obtido por simulação numérica do tipo Monte Carlo. Em (a) podemos ver a grande quantidade de átomos deslocados da sua posição original devido ao íon pesado como Bi^+ com uma energia de 20 keV. Em (b) foi utilizado um íon de N^+ com essa mesma energia, onde a profundidade alcançada é maior, mas a quantidade de átomos deslocados é menor [5].

2.4. Fatores que determinam o *sputtering*

As formulações teóricas para prever os valores de coeficientes de desbaste “Y” geralmente se baseiam na teoria de colisões atômicas e em cálculos da penetração de íons na matéria. Uma expressão típica para o coeficiente de desbaste “Y”, baseada na teoria de colisões elásticas e considerando no máximo cascatas lineares [4], é:

$$Y(\mathbf{e}, \mathbf{q}_i) = \frac{K_{it}}{U_0} Sn(\mathbf{e}) \cdot f(\mathbf{q}_i) \quad (2)$$

onde U_0 é a energia de ligação de superfície (em eV), geralmente estimada pela energia de sublimação do material da amostra; Sn representa o poder de freamento nuclear reduzido, ϵ é uma grandeza denominada energia reduzida, K_{it} é uma constante de escalonamento. As grandezas, ϵ e K_{it} podem ser expressas como:

$$\mathbf{e} = E_i / E_{it} \quad (3)$$

$$K_{it} \cong C_1 (Z_i Z_a)^{C_2} \quad (4)$$

Onde E_i é a energia do íon, E_{it} é uma constante de escalonamento que depende do número e massa atômica do alvo e do íon, C_1 e C_2 são constantes e Z_i e Z_a são os números atômicos do material do íon e do alvo respectivamente. Através da figura 2.6 podemos observar um conjunto de resultados experimentais para argônio (Ar) bombardeado sobre silício (Si) a diferentes energias [6].

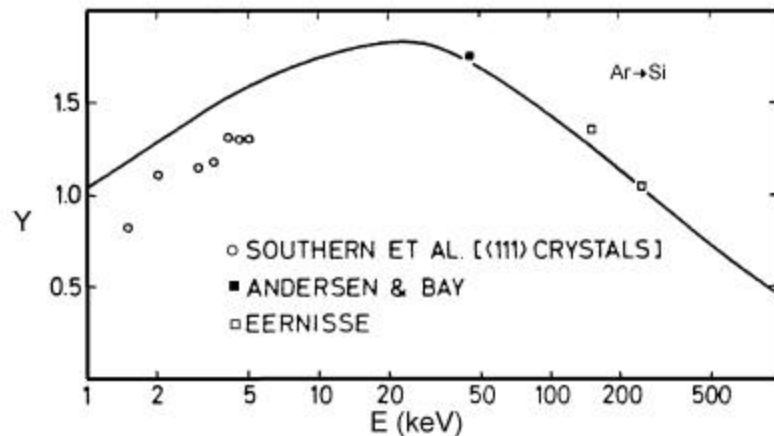


Figura 2.6 Valores experimentais do coeficiente de desbaste “Y”, para Ar^+ bombardeado sobre Si, com várias energias [6].

O poder de freamento nuclear, Sn , está relacionado com a quantidade de energia cinética transferida do íon incidente para os átomos do alvo. Os valores de Sn podem ser calculados através da aproximação de colisões binárias íon-átomo alvo desde que se conheça um potencial adequado para estas colisões [7]. A função $f(\mathbf{q})$ relaciona a dependência do coeficiente de desbaste com o ângulo de incidência dos íons. Este comportamento está

ilustrado na figura 2.7, obtida através de simulação do tipo Monte Carlo, pelo programa TRIM95 [8].

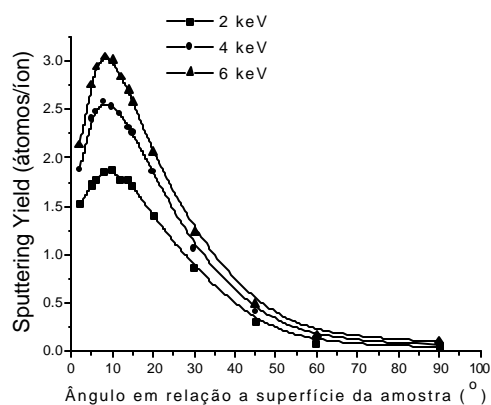


Figura 2.7 Valores do coeficiente desbaste “Y” obtido através de simulação do tipo Monte Carlo pelo programa TRIM95 [8] para diferentes energias e ângulos de incidência. As linhas foram colocadas apenas para guiar os olhos ao longo dos pontos.

Além dos parâmetros descritos acima, características como orientação cristalina e a temperatura do alvo também podem afetar o comportamento do sputtering. A figura 2.8 exemplifica uma situação onde íons de argônio a várias energias são bombardeados perpendicularmente sobre cobre em três orientações cristalinhas distintas. Os íons podem penetrar nos espaços entre duas colunas de átomos do cristal (dito canal) sem causar colisões, diminuindo sua contribuição para o desbastamento da amostra.

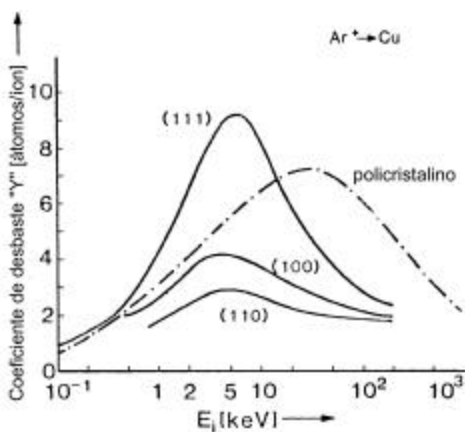


Figura 2.8 Figura mostrando o efeito da orientação cristalina sobre o coeficiente de desbaste, para íons de Ar com diferentes energias sobre uma matriz de Cu [4].

A parte do feixe de íons que irá canalizar é função da largura do canal e do ângulo de entrada no canal. Contudo ainda não existe uma teoria bem definida que explique o desbastamento de alvos cristalino e descreva os efeitos de canalização de forma satisfatória. A influência da temperatura do alvo no coeficiente de desbaste inicialmente era considerada significativa. Não se observa uma variação significativa no coeficiente de desbaste devido à temperatura [4]. Nem a temperatura, nem a fase do alvo influenciam o comportamento do desbastamento, exceto talvez pela energia de sublimação que poderá variar. Contudo, sabe-se que a temperatura do alvo terá um efeito importante na formação de defeitos em materiais cristalinos, podendo indiretamente afetar o coeficiente de desbaste.

Por último, cabe salientar que a fluência e a densidade de corrente dos íons incidentes pode afetar o coeficiente de desbaste “ Y ”. Isto ocorre, pois os primeiros íons atingem um cristal perfeito, podendo canalizar, mas estes mesmos íons serão responsáveis pela criação de uma camada danificada. Logo após a criação da camada danificada, o valor de “ Y ” varia em relação ao existente dos primeiros instantes do bombardeamento.

3. Aspectos gerais das técnicas de preparação de amostras e formação de imagens via Microscopia Eletrônica de Transmissão.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é umas das técnicas mais importantes para a caracterização microestrutural de materiais. Isto se deve principalmente ao fato de que se trata de uma técnica que fornece informações da microestrutura (grãos, precipitados, defeitos estendidos), arranjo cristalino e composição local do material sob análise. Esta é a principal técnica para o estudo de defeitos estruturais, com dimensões da ordem de nanômetros, bem como para a caracterização de nanoestruturas e de interfaces em geral.

A técnica de MET requer amostras de espessuras suficientemente finas para que sejam transparentes aos elétrons energéticos. A preparação de amostras é, portanto, crucial para o êxito de uma análise via a MET. Trata-se de um etapa tão importante que existem sessões específicas de conferências internacionais ou até mesmo conferências inteiramente dedicadas à preparação de amostras para a MET [8]. Existem vários métodos de preparação e maiores detalhes podem ser obtidos na referência [9]. A técnica de afinamento via desbastamento iônico (*ion milling*) é considerada, como uma das mais versáteis para a preparação de amostras de materiais inorgânicos, onde podemos citar metais, semicondutores, cerâmicos e compósitos [10]. Neste capítulo apresenta-se uma descrição sucinta das várias etapas da preparação de amostras para MET, enfatizando principalmente os métodos aplicáveis a materiais semicondutores e cerâmicos para os quais o desbastamento iônico é a última etapa. Além disso, para maior conforto do leitor não familiarizado com a técnica de MET, apresenta-se uma breve descrição dos principais aspectos de formação de imagens proporcionados na MET.

3.1. Características gerais das amostras

A análise via MET requer amostras com características de tamanho e espessura que devem ser obtidas através de técnicas especiais de preparação. A maioria dos microscópios admitem amostras circulares (discos) com diâmetro máximo de 3 mm

(nominalmente 3,05 mm, alguns equipamentos mais antigos utilizam 2,3 mm), espessura máxima de 0,3 mm nas bordas, na parte central (local de interesse) a espessura máxima fica na faixa de 50 a 500 nm. A figura 3.1 mostra uma representação esquemática em corte de uma amostra auto-portante.



Figura 3.1 Figura em corte mostrando esquematicamente como se parece uma amostra auto portante para análise por microscopia eletrônica de transmissão

Uma amostra é dita auto-portante quando ela possui estrutura para ser colocada diretamente no porta amostra do equipamento. Quando a amostra é pequena ou frágil utiliza-se um disco com furo central ou uma grade fina para dar suporte mecânico à amostra. A figura 3.2 mostra algumas grades disponíveis comercialmente.

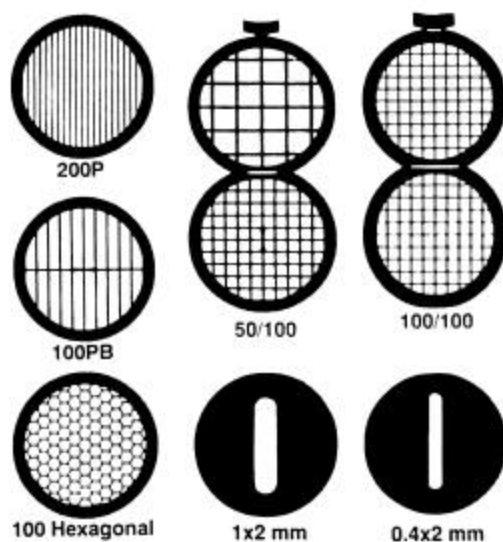


Figura 3.2 Grades utilizadas como suporte para amostras sem capacidade de sustentação mecânica [9].

É importante salientar que, como os elétrons interagem fortemente com os átomos da amostra, a informação da microestrutura de um material só pode ser adequadamente interpretada se amostra for suficientemente fina para que cada elétron interaja com poucos átomos. A figura 3.3 mostra como a penetração dos elétrons varia com a energia para materiais típicos como aço inoxidável e o silício [11]. Embora elétrons acelerados com potenciais de 100 a 200 KV possam atravessar amostra de 3 a 6 μm de espessura, não se obterá informação estrutural de uma amostra tão espessa. Em outras palavras, o conceito de transparência associado ao emprego da técnica de MET não é um conceito simples de elétrons atravessando o material, mas sim o de elétrons que atravessam o material e ainda possibilitam a obtenção de informação útil, o que requer amostras muito mais finas (tipicamente 100 nm).

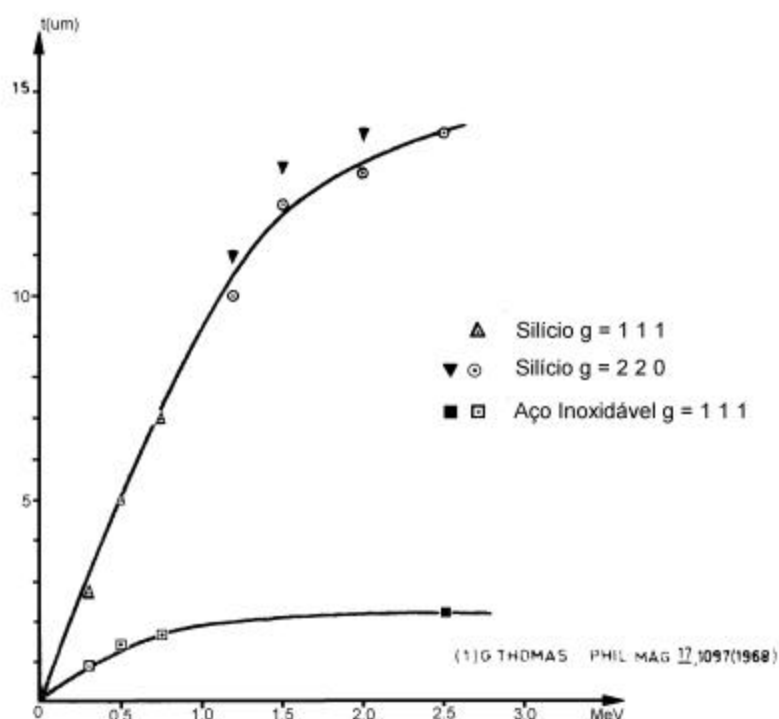


Figura 3.3 Figura mostrando a profundidade alcançada por elétrons energéticos em silício e aço inoxidável [11]. Após alcançarem estas espessuras os elétrons dificilmente possibilitarão a obtenção de informação útil.

Cabe salientar que existem dois tipos básicos de amostras. O primeiro é tipicamente denominado de amostra de vista planar (*plan view*) e se refere a uma amostra da qual desejamos ter uma informação geral do seu “interior”. O segundo tipo se chama de amostra em seção transversal (*cross section*) e objetiva proporcionar uma informação da microestrutura em função da profundidade a partir da superfície da amostra. Tendo em vista de que muitos dos termos técnicos não possuem tradução genérica para o idioma Português,

no presente trabalho utiliza-se a nomenclatura em Inglês para referir os dois tipos de amostras para MET. A figura 3.1 apresenta o aspecto típico de uma amostra do tipo *plan view* e na figura 3.4 observa-se a representação de uma amostra do tipo *cross section*.

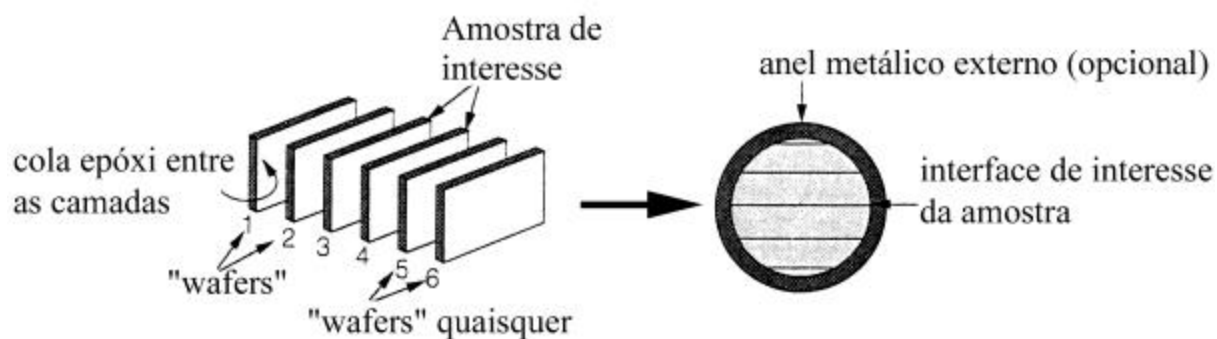


Figura 3.4 Esquema mostrando como é obtida uma amostra em seção transversal (*cross section*).

3.2. Preparação de amostras

Pela descrição acima fica claro que são necessários vários passos de corte e afinamento possibilitando a obtenção de amostras suficientemente finas e representativas do material a ser analisado. Isto significa que não se trata de apenas cortar e afinar o material, mas fazer isto sem danificar ou modificar a microestrutura do mesmo. A seguir vamos descrever sucintamente várias etapas de preparação de amostras.

3.2.1. Pré-afinamento mecânico

Para o presente trabalho vamos considerar como ponto de partida para a preparação que o material tenha sido cortado e preparado resultando num disco de 3 mm de diâmetro e 100 μm de espessura. Contudo a obtenção deste disco inicial requer a aplicação de um conjunto de técnicas específicas dependendo do tipo de material. A tabela abaixo resume os principais métodos de corte e preparo que vamos referir como etapa de pré-afinamento. Maiores informações sobre a etapa de pré-afinamento podem ser obtidas nas referências [9, 11].

Tabela 1: Técnicas de pré-afinamento

Etapa	Método	Aplicações mais recomendáveis	Observações
Corte de lâminas	Eletroerosão	Materiais metálicos	Introduz poucos danos ao material.
	Serra de disco ou fio	Semicondutores, cerâmicos e materiais não dúcteis	Camada não uniforme após o corte e bastante danificada.
Corte de discos	Punção	Materiais dúcteis Ex: materiais metálicos	Introduz danos na borda amostra, pode introduzir tensões mecânicas na amostra toda.
	Serra de copo	Metais, semicondutores e cerâmicos	Danos na borda da amostra, método de corte lento.
	Eletroerosão	Materiais metálicos	Introduz poucos danos ao material.
	Ultra-som	Materiais quebradiços, semicondutores e cerâmicos	Danos na borda da amostra, podendo arranhar a superfície se não protegida.
Polimento	Politriz com lixas e pastas de polimento	Metais, semicondutores e cerâmicos	Introduz uma camada danificada com espessura típica de 3X o diâmetro do grão do abrasivo utilizado no processo.

3.2.2. Afinamento mecânico na região de interesse

Os materiais onde a etapa final de afinamento é feita por desbastamento iônico requerem um afinamento mecânico específico visando a obtenção de uma espessura da ordem de 10 a 20 μm na região de interesse da amostra. Com isso podemos minimizar o tempo que amostra será submetida ao desbastamento iônico, além de garantir que as zonas finas estarão localizadas na região de interesse. Este afinamento é geralmente feito através de um equipamento chamado *dimpler*. Um exemplo de um equipamento comercial pode ser visto na figura 3.5. Neste equipamento a amostra é montada em um suporte que pode rotacionar em torno do centro da amostra (ou centro da região de interesse). Uma pequena ferramenta circular, que é apoiada perpendicularmente à amostra, também rotaciona em torno do seu eixo. Assim, com a utilização de abrasivos adequados, é possível desgastar a amostra e obter boas condições de polimento. Estes equipamentos permitem ainda o ajuste da carga mecânica

aplicada sobre a amostra pela ferramenta e as velocidades de rotação como forma de controlar o desgaste e minimizar os danos na estrutura da amostra. Uma amostra após o *dimpler* possuirá um aspecto semelhante a figura 3.1, onde, na região de interesse a espessura pode alcançar valor da ordem de 10 μm .

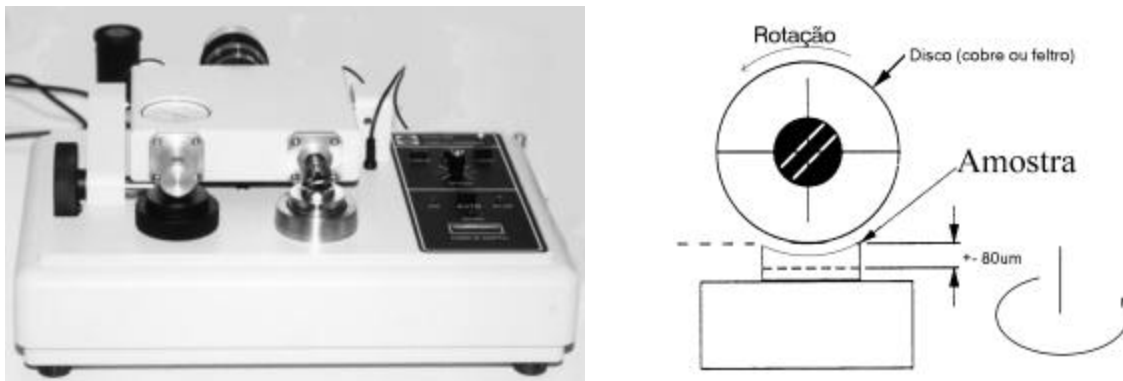


Figura 3.5 Foto mostrando os aspecto típico de um *dimpler* comercial, assim como um esquema de funcionamento enfatizando o contato da amostra com o disco responsável pelo afinamento.

3.2.3. Afinamento final

A etapa de afinamento final é a mais importante etapa da preparação de amostras para MET, pois através dela que obtém-se a amostra com regiões transparentes aos elétrons. As principais técnicas utilizadas para efetuar o afinamento final são o polimento eletroquímico, polimento químico, polimento mecânico (*tripod polishing*), ultramicrotomia e o desbastamento por feixe de íons (*ion milling*). O objetivo de todas elas é obter amostras finas possibilitando a análise por MET. Com exceção da ultramicrotomia, todas as outras técnicas provocam o desgaste do material até que uma pequena perfuração ocorra. Nas bordas desta perfuração, onde o material apresenta a forma de uma cunha, tem-se então espessuras suficientemente finas para análise por MET. O desbastamento por feixe de íons é a técnica mais geral para a preparação de amostras *plan view* como para *cross section*. O *ion milling* apresenta vantagens sob as outras técnicas, principalmente do ponto de vista de reprodutibilidade.

As principais técnicas alternativas para o afinamento final de amostras são: polimento eletroquímico, polimento químico, polimento mecânico (*tripod polishing*) e ultramicrotomia. Estas técnicas possuem vantagens sob o processo de desbastamento iônico

principalmente do ponto de vista de velocidade e normalmente necessitam de um equipamento mais simples. Entretanto tais técnicas dependem de condições de ajuste do equipamento, solução química e temperatura da solução que geralmente são obtidas empiricamente e dificilmente são reproduzidas sistematicamente. Por isso estas técnicas são apelidadas de “Magia Negra” [9]. A tabela 2, a seguir, apresenta as aplicações e principais vantagens e desvantagens destas técnicas alternativas.

Tabela 2: Técnicas alternativas para o afinamento

Método	Aplicação	Vantagens	Desvantagens
Polimento Químico	Metais, cerâmicos e semicondutores	Equipamento de baixo custo, baixo tempo de preparação	Altera quimicamente a superfície da amostra, difícil reprodutibilidade [12].
Polimento Eletroquímico	Materiais metálicos	Baixo tempo de preparação, não introduz danos a microestrutura.	Podem alterar quimicamente a superfície da amostra, difícil reprodutibilidade.
Polimento Mecânico (<i>tripod polishing</i>)	Metais, cerâmicos e semicondutores	Baixo tempo de preparação para materiais semicondutores.	Introdução de defeitos devido ao polimento
Ultramicrotomia	Materiais dúcteis	Baixíssimo tempo de preparação por amostra não necessita de amostras pré afinadas.	Introduz muitos danos mecânicos a amostra. Não pode ser utilizado para estudo de defeitos.

O equipamento para afinamento final da amostra por íons energéticos (tipicamente argônio), ou seja desbastamento iônico está ilustrado em um esquema na figura 3.6. Este tipo de equipamento permite o controle das principais variáveis do processo de *sputtering*, abaixo relacionadas.

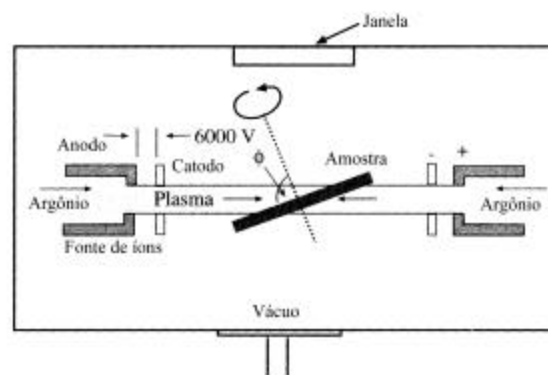


Figura 3.6 Esquema simplificado de um equipamento de desbastamento iônico (*ion milling*) utilizado para o afinamento final da amostra [9].

3.2.3.a. Energia do feixe

A energia do feixe é um fator importante em um processo de *sputtering* pois ela influi diretamente no coeficiente de desbaste, (ver capítulo 2). Logo, a tensão aplicada à fonte de íons (responsável pela aceleração dos átomos de Ar) determinará a taxa de remoção de material da amostra ou seja a velocidade do processo de desbastamento. Claro que quanto maior a energia dos íons, mais profundamente eles penetrarão na amostra, e isto levará a dois efeitos: a formação de uma camada superficial danificada (em muitos casos, amorfa) e a implantação de átomos de argônio na amostra. Uma prática comum é a variação da tensão aplicada durante o processo, possibilitando o desgaste mais rápido no início e minimizando os danos no final do processo.

3.2.3.b. Ângulo de incidência do feixe

O ângulo com que o feixe incide junto a amostra também influi no *sputtering yield* e a escolha de um ângulo ótimo, em torno de 8 a 15° em relação à superfície, permite maximizar a taxa de remoção de material. O ângulo de incidência também influi na espessura da camada danificada. Por isso é comum a escolha de um ângulo visando maximizar a taxa de desbaste no início, e um ângulo para minimizar os danos introduzidos na etapa final. Detalhes da influência do ângulo de incidência do feixe sobre a taxa de desbaste e produção de danos ao material, serão discutidos mais adiante.

3.2.3.c. Rotação da amostra

Devido a dependência do *sputtering yield* com a orientação cristalina do alvo, é importante promover a rotação para amostra, como forma de otimizar o desbaste bem como garantir a reprodutibilidade do processo. Além disso, caso a amostra não esteja rotacionando, o desbaste ocorrerá preferencialmente em direções paralelas ao feixe provocando sulcos mais profundos nesta direção.

3.2.3.d. Temperatura da amostra

A temperatura do alvo influi muito pouco na taxa de erosão, mas dependendo do tipo suporte para a amostra empregado o feixe de íons pode depositar energia suficiente para

e elevar a temperatura da amostra em dezenas ou até centenas de graus. Este fato pode ocasionar a modificação da microestrutura da amostra. Para minimizar isto é comum utilizar-se um sistema de resfriamento a temperatura de nitrogênio líquido. Alguns equipamentos comerciais são dotados desta possibilidade e outros não. Cabe ainda salientar que a espessura da camada danificada varia conforme a temperatura, efeito que também será discutido posteriormente no capítulo 6.

3.3. Formação de imagens em um Microscópio Eletrônico de Transmissão

O primeiro microscópio eletrônico da história foi um microscópio eletrônico de transmissão (MET), desenvolvido por Knoll e Ruska em 1932. Em 1936 aparecia a primeira versão comercial de um MET, chamado EM1. A Microscopia Eletrônica de Transmissão é uma técnica em contínuo desenvolvimento. Atualmente as resoluções de ponto tipicamente alcançadas em aparelhos padrões são da ordem de 0,2 nm, podendo chegar a 0,1 nm em equipamentos especiais. A Microscopia Eletrônica de Transmissão atualmente é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização microestrutural de materiais, tanto biológicos como não biológicos. O objetivo desta seção é apresentar sucintamente a idéia central da formação de imagens num Microscópio Eletrônico de Transmissão para leitores sem experiência na área. Maiores detalhes podem ser obtidos, por exemplo, através das referências [9, 11, 13].

Em um Microscópio Eletrônico de Transmissão, o feixe de elétrons energéticos que “ilumina” uma amostra fina, apresenta uma distribuição de intensidade uniforme sobre toda a área. Quando os elétrons atravessam a amostra, eles podem não interagir com a mesma ou serem espalhados devido a vários processos de interação ao longo de sua trajetória. Como consequência, uma distribuição não uniforme de elétrons emerge da superfície inferior da amostra. Esta distribuição de elétrons possui toda a informação da amostra em estudo. Considerando elétrons como partículas, seu espalhamento é dito elástico, se não houver perda de energia ao interagir com os átomos, e inelástico caso ocorram perdas de energia. Como resultado desta perda de energia podem ser produzidos elétrons secundários, raios-x característicos, fónons, fótons, plasmons e outras excitações coletivas.

A informação sobre a microestrutura da amostra depende também do comportamento do elétron como onda. Neste sentido o feixe de elétrons incidente sobre a amostra deve ser coerente, tanto do ponto de vista espacial como do ponto de vista temporal. Coerência espacial significa que os elétrons devem ser originados no mesmo ponto e seguir uma mesma trajetória antes de atingir a amostra. Coerência temporal significa que os elétrons devem ter a mesma energia (ou o mesmo comprimento de onda). Os elétrons que são espalhados após interagirem com os átomos da amostra podem gerar ondas coerentes, que vão resultar na difração, ou então em outros tipos de espalhamento.

Os elétrons podem ser espalhados com diferentes distribuições angulares. Eles podem ser espalhados na direção do feixe (ângulo entre o feixe e uma reta normal a superfície da amostra $< 90^\circ$) ou retroespalhados (ângulo $> 90^\circ$). Na figura 3.7 vê-se simplificada como se dá o espalhamento numa amostra fina. Os elétrons espalhados elasticamente numa amostra fina geralmente são coerentes e numa faixa de 1 a 10° , em ângulos maiores que 10° tornam-se mais incoerentes. Elétrons espalhados inelasticamente são incoerentes e ficam numa faixa $< 1^\circ$. Elétrons podem interagir com mais de um átomo e sofrer espalhamento mais de uma vez. Podendo, por exemplo, seguir a direção do feixe ou ainda ser retroespalhado. Por isso é importante que a amostra seja fina, pois após muitos eventos de espalhamentos a interpretação de imagens torna-se difícil.

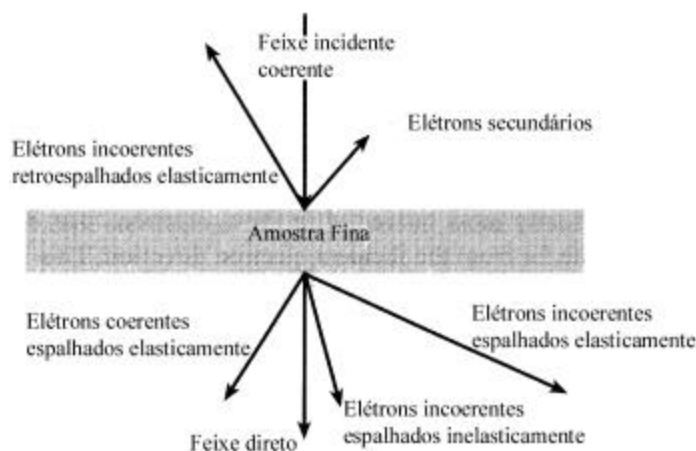


Figura 3.7 Figura mostrando como é o espalhamento de elétrons numa amostra fina. Elétrons espalhados coerentemente, tem seu ângulo de espalhamento menor que 10° e os espalhados inelasticamente tem ângulos maiores que 10° [9].

Os sinais provenientes do espalhamento elástico dos elétrons do feixe são fundamentais na formação de imagens e padrões de difração. Porém, somados à parcela do

feixe que não sofreu nenhum espalhamento, farão com que a imagem formada apresente pouco ou nenhum contraste. Em outras palavras, regiões da amostra que se diferenciam por serem mais densas, conterem diferentes espécies de átomos, terem espessuras diferentes ou então por apresentarem estruturas cristalinas distintas, podem ocasionar diferenças bastante significativas na intensidade de elétrons espalhados. Entretanto, caso ocorra uma combinação entre o feixe espalhado e os não espalhados não haverá grandes diferenças na intensidade entre tais regiões. Com o objetivo de proporcionar maior contraste é necessário inserir uma pequena chapa metálica com um furo, situada abaixo da amostra. Estas peças são chamadas aberturas, neste caso abertura da lente objetiva. Elas permitirão que os feixes que foram espalhados a um ângulo maior que o permitido pela abertura sejam barrados pela mesma. Este procedimento resulta numa formação de contraste onde as regiões que não espalham elétrons aparecem como zonas mais claras do que as regiões que espalham pouco elétrons. A figura 3.8 ilustra esquematicamente estas situações, considerando tanto o espalhamento elástico como o inelástico em regiões de amostra com características diferentes. Para uma mesma espessura de amostra, um maior número de elétrons será espalhado pelas regiões contendo elementos mais pesados (maior número atômico). O mesmo também ocorre com a densidade atômica e com a espessura. Considerando regiões com características semelhantes, haverá um maior número de elétrons espalhados nas regiões mais densas ou mais espessas do que nas menos densas ou mais finas. A grosso modo, tais variações de características locais na amostra é que proporcionam a formação de imagens, principalmente em materiais sem estrutura cristalina, como sólidos amorfos ou a maioria de materiais biológicos. Este tipo de contraste se denomina contraste de massa ou espessura.

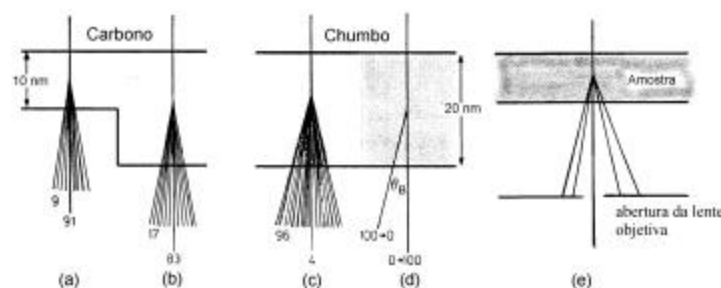


Figura 3.8 Figura mostrando em (a) e (b) como um feixe de elétrons espalha mais para regiões mais espessas de carbono. Em (c) podemos ver que uma região de mesma espessura, que em (b), espalha mais devido ao maior número atômico chumbo. Em (d) mostra a situação que ocorre para amostras cristalinas (chumbo cristalino), na qual o espalhamento se dá em ângulos bem definidos. Em (e) é mostrado como são barrados os feixes espalhados com ângulos grandes, não contribuindo para a formação de imagem.

Em materiais cristalinos a situação fica bem mais complexa. Isto se deve ao fato de que os elétrons também podem se comportar como ondas e não apenas como partículas. Por exemplo, o comprimento de onda de um elétron acelerado com um potencial de 200 kV é de $\approx 0,0025$ nm. Uma estrutura cristalina pode causar efeitos de difração devido à interferência construtiva das ondas espalhadas por cada átomo assim como se observa na difração de raio-x. A posição de máximos de intensidade do padrão de difração de elétrons está relacionada com as características da estrutura cristalina (composição, simetria e dimensões). Na figura 3.9 observa-se a amplitude da onda difratada com relação ao ângulo de espalhamento para uma amostra amorfa e outra cristalina.

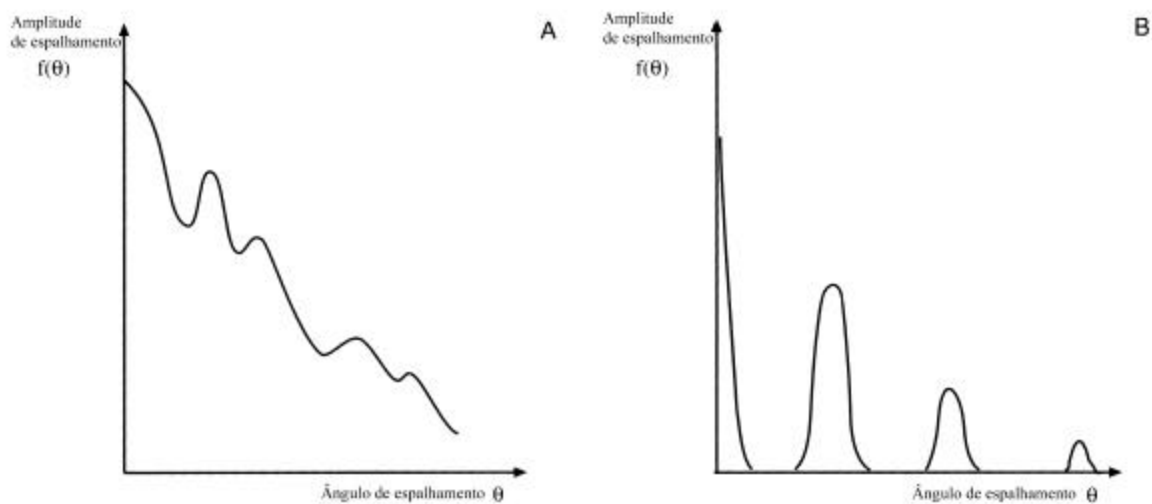


Figura 3.9 Em (A) mostramos como é a amplitude da onda difratada em função do ângulo de espalhamento para uma amostra amorfa. Em (B) mostramos a amplitude para uma amostra cristalina [9].

A figura 3.10 mostra um espectro de difração obtido com feixe de elétrons orientado na direção (100) de uma amostra de Al contendo precipitados de Cu-Al, onde os precipitados são coerente com a matriz (a imagem desta amostra pode ser vista na figura 3.11). Assim, além dos efeitos de espessura, densidade e composição, a formação de imagens em materiais cristalinos dependerá fortemente dos fenômenos de difração. Em outras palavras, sempre que houver uma variação local na estrutura cristalina haverá uma mudança no padrão de difração entre uma região e outra acarretando também a formação de contraste. Por exemplo, a imagem de campo claro de um pequeno precipitado ou de um defeito na rede cristalina é formado quando o precipitado ou o defeito passam a difratar de forma mais intensa do que a matriz.

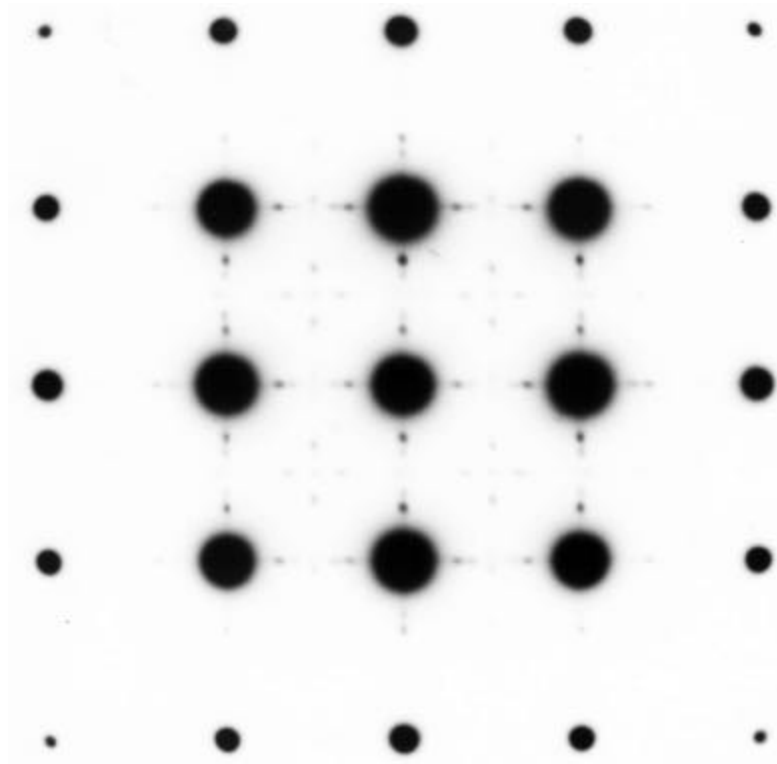


Figura 3.10 A figura mostra um difratograma (em negativo) obtido com feixe de elétrons orientado na direção (100) de uma amostra de Al. Os pequenos pontos pretos mostram a existência de precipitados de Cu-Al coerentes com a matriz.

O bloqueio do feixe difratado realizado através da colocação da abertura da lente objetiva determina que o número de elétrons que ultrapassa a abertura proveniente da região onde ocorre a difração é menor. Isto significa que haverá um contraste comparando-se as intensidades produzida pela região onde ocorre o espalhamento, com as de regiões vizinhas nas quais há menos eventos de espalhamento. Podemos observar um exemplo deste tipo de contraste através da figura 3.11 que mostra precipitados de Cu-Al em matriz de Al.

Cabe também ressaltar de que, além do contraste de difração e do contraste de massa e espessura, também se pode obter imagens devido a diferença de fase entre as ondas espalhadas. Um exemplo disto são as imagens de cavidades.

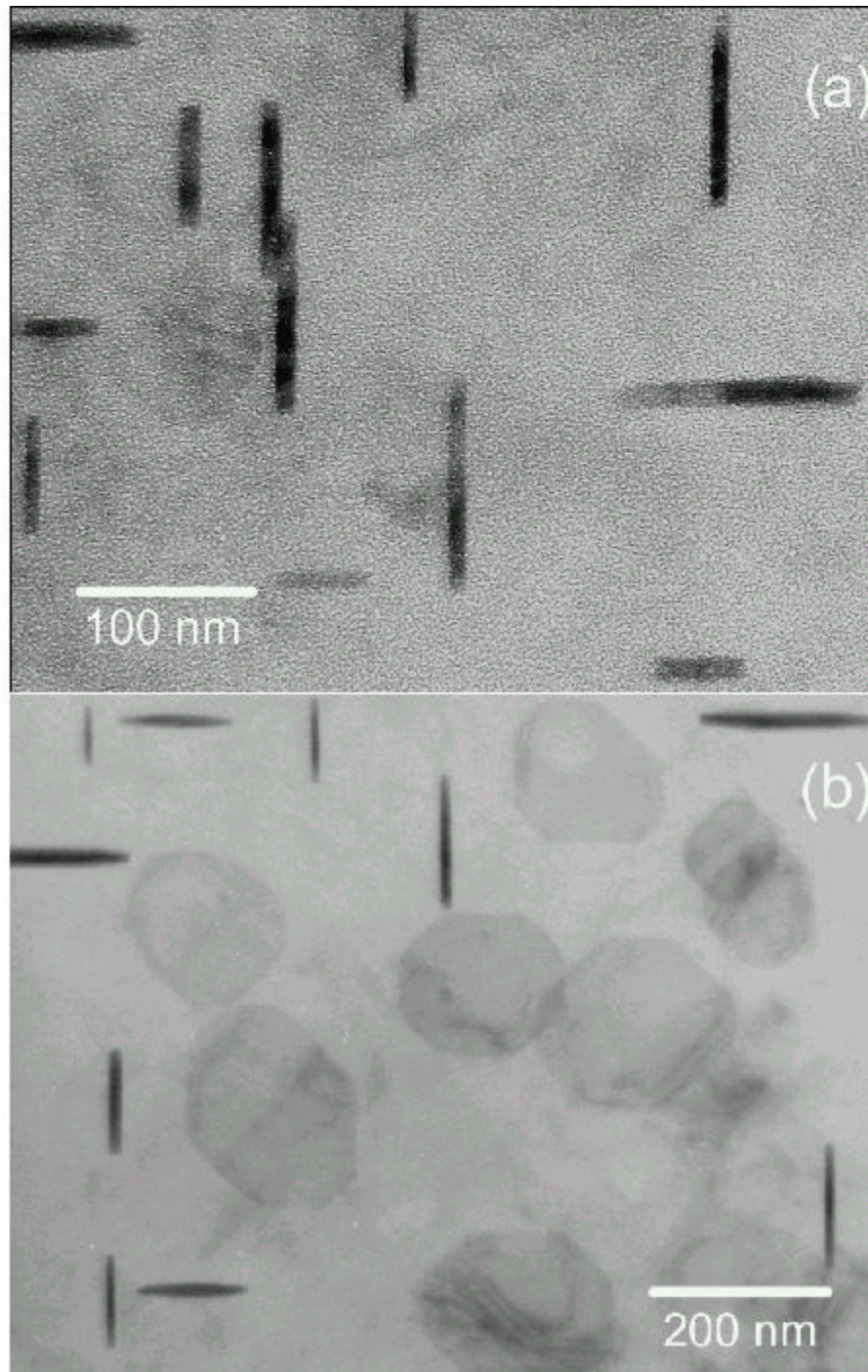


Figura 3.11 Figura 3.11 Micrografia de uma amostra do tipo “plan view”. Em (a) Precipitados de cobre numa matriz de alumínio, implantada com hélio. O aspecto granuloso decorre da presença de nano bolhas de He (2 a 5 nm de diâmetro). Em (b) uma amostra sem He, observada com o feixe próximo a direção $\langle 100 \rangle$ da rede, onde também podemos ver claramente os precipitados com as faces maiores posicionadas perpendiculares a direção do feixe.

A figura 3.12 abaixo ilustra um exemplo onde se pode observar as cavidades via contraste de fase e simultaneamente imagens de discordâncias e de campos de tensão na rede cristalina via contraste de difração. Na figura 3.12a as cavidades são da forma de discos que podem ser vistos tanto de perfil como com as faces maiores no plano da figura. Estas cavidades contém hélio em alta pressão que ocasiona deformação elástica na matriz, visualizada como manchas escuras que representam estes campos de tensão. Na figura 3.12b as cavidades são aproximadamente circulares visualizadas na forma de discos circulares mais claros circundado por uma franja escura. Por outro lado as linhas próximas correspondem a discordâncias visualizadas por contraste de difração.

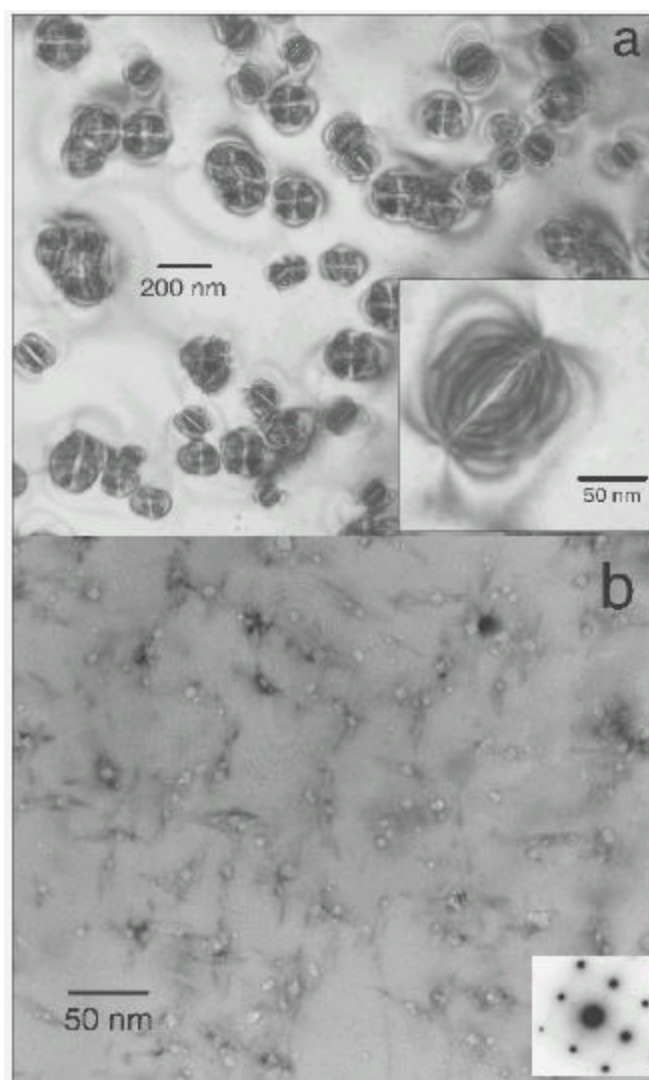


Figura 3.12 Em (a) podemos ver cavidades, produzidas pela existência de He em alta pressão no interior, via contraste de fase e as discordâncias e campos de tensão via contraste de difração. Em (b) uma situação semelhante onde as cavidades são discos claros circundados por franjas escuras e o espectro de difração correspondente.

A onda que passa pela coluna da amostra onde se encontra a cavidade tem uma diferença de fase em relação às ondas que atravessam as colunas de átomos adjacentes, onde não existem cavidades. Portanto, caso estas ondas interajam, a diferença de fase acarreta interferência construtiva e ou destrutiva e é responsável pela formação de do anel mais escuro (franja de Fresnel) e do disco mais claro que caracteriza este tipo de imagens de cavidades. Finalmente cabe enfatizar que as diferenças de fase entre os feixes difratados por planos cristalinos também podem produzir imagens relacionadas com estes planos. A figura 3.13 mostra uma imagem de linha composta da contribuição de planos (100). Esta imagem pode ser considerada como uma transformada de Fourier de seu espectro de difração (não mostrado) e não deve ser entendida como uma visualização direta da rede cristalina.



Figura 3.13 Micrografia de uma amostra de GaAs mostrando a contribuição dos planos cristalinos (110).

O equacionamento da formação de imagens, bem como da formação de figuras de difração pode ser bastante complexo principalmente quando se considera os efeitos dinâmicos da difração. Esta seção objetivou dar uma idéia simples sobre a formação de imagens e de padrão difração para leitores sem experiência neste campo. Maiores detalhes podem ser obtidos nas referências [9, 11, 13]

4. Descrição do equipamento

O objetivo deste capítulo é apresentar as principais características de construção do equipamento, descrevendo o controle das principais variáveis do processo de desbastamento iônico discutidas no capítulo 3.

4.1. Aspectos gerais

Os principais componentes do equipamento são: i) câmara de vácuo, ii) sistema de vácuo, iii) sistema de suporte mecânico e iv) sistema da fonte de íons. A figura 4.1 mostra esquematicamente como todas estas partes se interrelacionam e quais são os seus subsistemas.

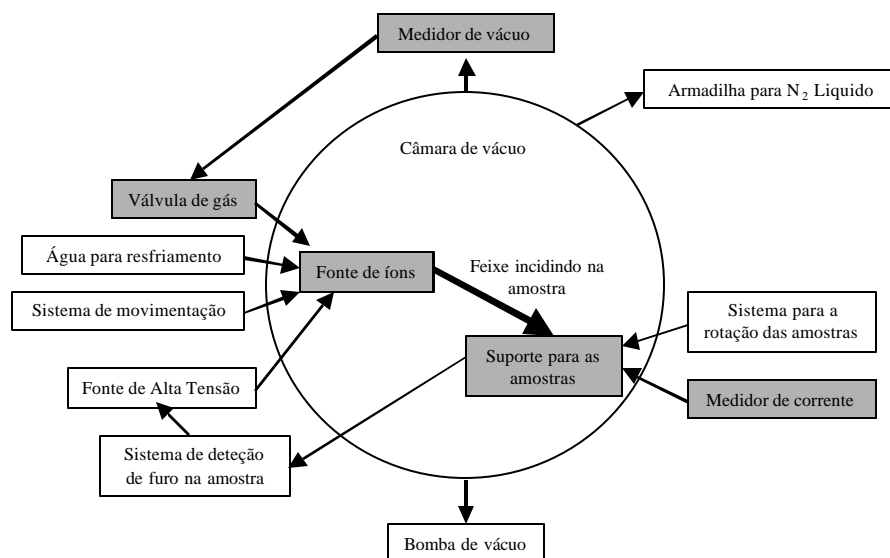


Figura 4.1 Esquema mostrando interligação entre as várias partes do sistema. Os componentes em cinza evidenciam a principal malha responsável pelo funcionamento do sistema.

Nas seções abaixo apresentamos uma descrição mais detalhada dos componentes relacionados na figura 4.1.

4.2. Câmara e sistema de vácuo

A câmara de vácuo foi projetada para permitir a máxima flexibilidade durante o desenvolvimento do projeto. Trata-se de uma câmara usinada a partir de um tarugo de alumínio, sem a necessidade de soldas. Existem seis aberturas em torno do corpo cilíndrico (denominadas aberturas laterais) com diâmetro interno de 90 mm e duas aberturas correspondentes às bases do cilindro. Estas aberturas são denominadas de tampas e possuem dimensão de 196 mm. As aberturas laterais são utilizadas para a) para inserir o suporte da amostra, b) como janela de observação, c) para fixação da armadilha (*trap*) de nitrogênio líquido (utilizado para condensar o gás residual), d) para a colocação da válvula termomecânica para controle do gás da fonte de íons, e) para o conjunto de bombeamento, e f) flange para passagem de sinais elétricos. O sensor de vácuo utilizado para medida da pressão na câmara foi instalado diretamente no corpo da câmara. O sistema que suporta a fonte e passadores de água e alta tensão estão fixados numa das tampas. A figura 4.2 mostra uma vista a partir de uma das tampas abertas dando uma idéia geral dos aspectos internos e externos da mesma.

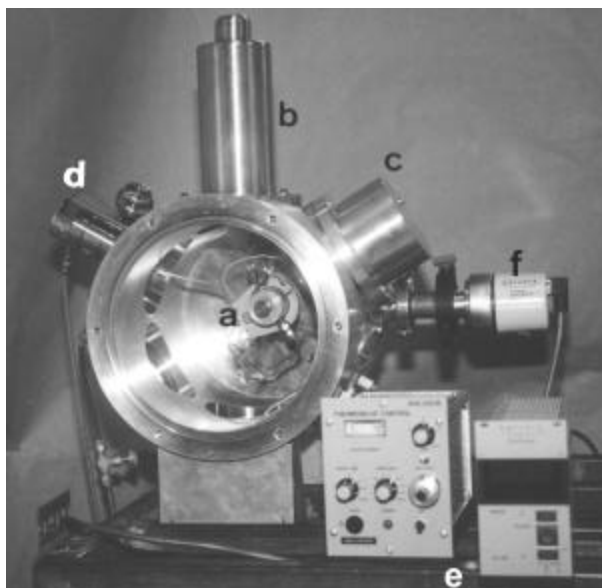


Figura 4.2 Foto da câmara mostrando em (a) fonte em seu suporte, (b) a armadilha para N₂ líquido, (c) flange usada para fixar o copo de Faraday, (d) válvula termomecânica, (e) controlador da válvula e medidor de vácuo, (f) sensor de vácuo.

A figura 4.3 apresenta um diagrama com as dimensões da câmara e a disposição das aberturas.

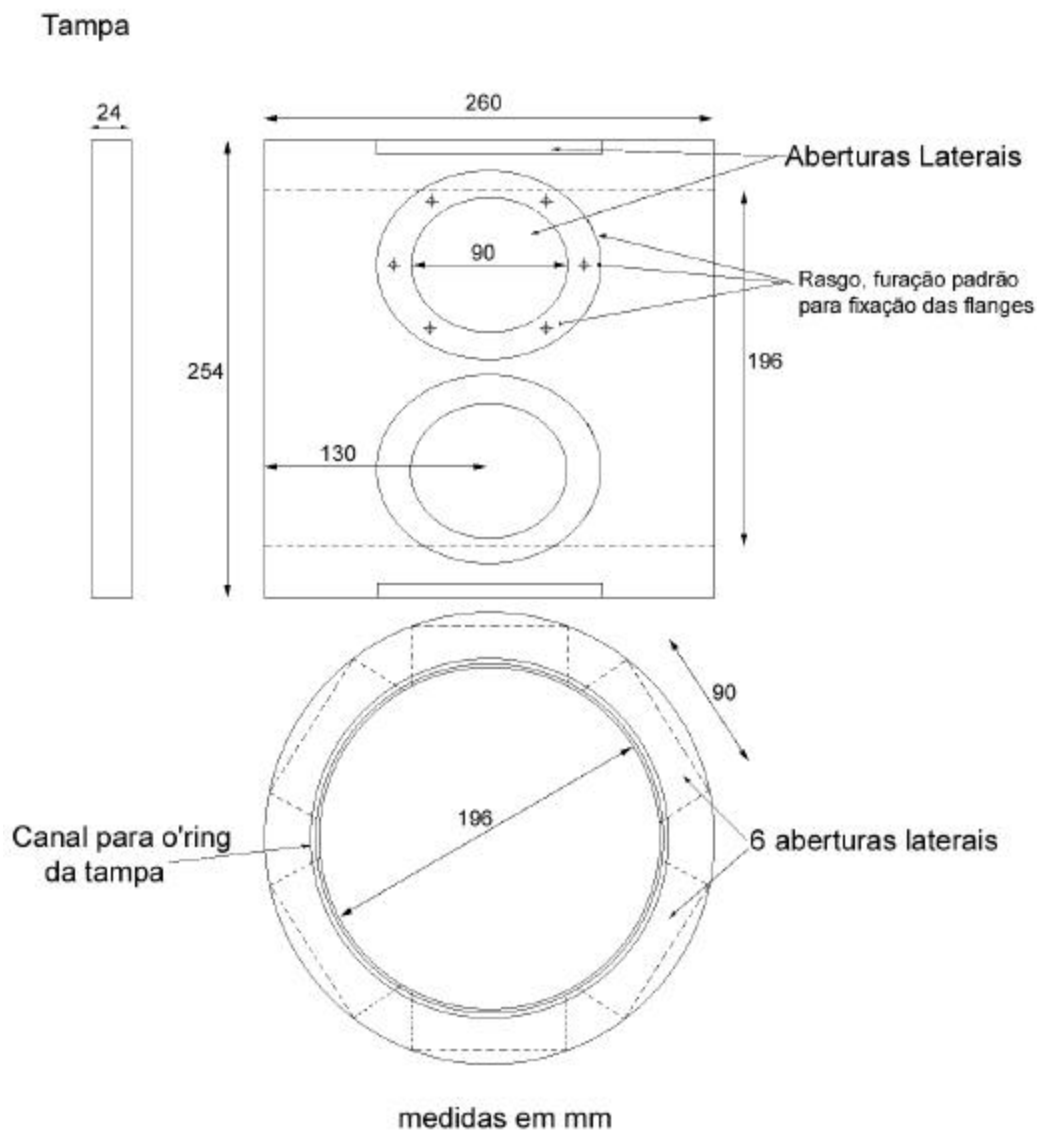


Figura 4.3 Desenho esquemático simplificado com as dimensões reais da câmara construída. Mostrando as tampas e as 6 abertura laterais.

Para a preparação de amostras é necessário que a câmara esteja em alto vácuo e de preferência livre de hidrocarbonetos que possam se depositar sobre a amostra. Visando minimizar este tipo de contaminação, utilizou-se um conjunto de uma bomba turbomolecular do tipo *drag* e uma bomba de membrana, que não possuem óleo ou graxa para lubrificação. A bomba de membrana é responsável pelo bombeamento primário do sistema e tem capacidade de bombear aproximadamente até uma pressão igual a 500 Pa. A bomba turbomolecular é usada para o bombeamento de alto vácuo. O sistema utiliza uma estação de bombeamento da marca Balzers modelo TSH 260 D. A tabela 1 sumaria as principais características desta estação.

Tabela 3 Características da estação de bombeamento no sistema [14].

Velocidade de bombeamento (taxa de fluxo de volume em L/s)	Nitrogênio (N ₂): 210 Hidrogênio (H ₂): 100 Hélio (He): 210
Faixa de trabalho (Pa)	10 ⁵ a 10 ⁻⁶ (750 a 7.5x10 ⁻⁹ torr)

Para melhorar a condição de vácuo, o sistema ainda possui uma armadilha (*trap*) de N₂ líquido. Trata-se de um reservatório que armazena N₂ líquido, causando o resfriamento das paredes internas do reservatório, que estão em contato com o vácuo. Tais paredes servirão como uma “armadilha” para capturar moléculas de gás ou vapor residual, que se condensam ficando aprisionadas na superfície. Isto é chamado de bombeamento criogênico e é bastante eficiente principalmente na retirada de vapor de água. A armadilha tem uma área de bombeamento de aproximadamente 750 cm². A figura 4.4 mostra um esquema do mesmo. Esta armadilha também foi idealizada para proporcionar uma refrigeração da amostra. O suporte da amostra capaz de movimentos estando acoplado ao *trap* é uma das metas de aperfeiçoamento deste equipamento.

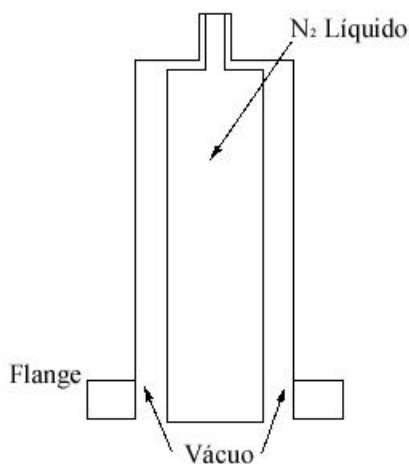


Figura 4.4 Esquema simplificado da armadilha (“trap”) de N₂ Líquido

O sensor de vácuo utilizado é da marca Balzers modelo PKR 250 e apresenta no mesmo invólucro um sensor tipo “*pirani*”, para medida de vácuo na faixa de vácuo primário, e um tipo “*penning*” para a faixa de alto vácuo. Este sensor possui uma etapa de condicionamento interno do sinal. A saída do sinal do sensor é de 0 a 10V proporcional à

pressão. A expressão que relaciona a tensão de saída com a pressão está representada graficamente na figura 4.5 abaixo.

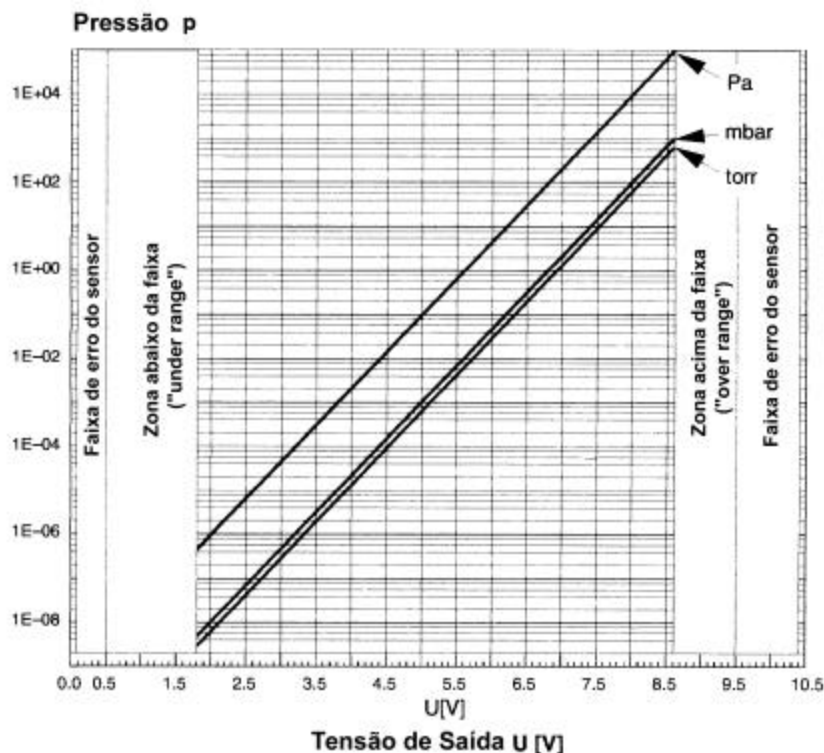


Figura 4.5 Gráfico mostrando como se relaciona a tensão de saída com a pressão medida, em Pa, mbar e Torr, para o sensor PKR 250, marca Balzers [15].

A pressão residual é medida diretamente no corpo da câmara . O sensor de pressão opera acoplado a um medidor marca Balzers modelo TPG 252A, que é responsável pela alimentação do sensor e pela informação da pressão em um mostrador digital. Este medidor ainda disponibiliza uma tensão igual à do sensor, que será usada em uma malha de controle simples. As condições de vácuo na câmara durante o funcionamento são descritas na tabela 2.

Tabela 4 Condições de vácuo na câmara.

Condição da câmara	Pressão (Pa)
Com a válvula termomecânica fechada	4×10^{-4} (3×10^{-6} Torr)
Durante o funcionamento da fonte	Entre 4×10^{-3} e 1×10^{-2} (ajustável) (entre 3 e 8×10^{-5} Torr)

4.3. Sistema porta amostras

Num equipamento de desbastamento iônico (*ion milling*) é conveniente que as amostras não sejam manipuladas diretamente, pois trata-se de amostras frágeis e de tamanho reduzido. Para isso foi desenvolvido um suporte de manipulação que permite a fixação da amostra com uma cera de fixação. Esta mesma cera é utilizada nas etapas de preparação, sendo solúvel em acetona e apresentando baixo ponto de fusão (em torno de 130°C). Por ser de fácil fixação, este sistema possibilita uma rápida troca de amostra, minimizando o tempo em que a câmara fica aberta ao ar. Após o término do processo, a amostra é retirada do suporte de manipulação através do aquecimento do mesmo. O suporte é fixo por uma rosca ao conjunto de rotação, que será referido simplesmente como porta amostras. Este sistema é isolado eletricamente do resto da câmara possibilitando a medida da corrente de feixe, através de um galvanômetro externo.

O porta amostras também é dotado de um eixo que permite a rotação. Como já foi descrito no capítulo anterior, devido a dependência do coeficiente de desbaste (*sputtering yield*) com a orientação cristalina do alvo, é conveniente que amostra possa ser rotacionada em torno do seu centro, garantindo assim um desbaste uniforme em toda a área irradiada. A rotação também é importante, para a confecção de amostras do tipo seção transversal (*cross-section*), onde é interessante minimizar o tempo que o feixe de íons incide sobre a interface de cola da amostra e maximizar o tempo de incidência sobre o material a ser desbastado. A figura 4.6 mostra diagrama esquemático do porta amostras e de suas interligações.

O eixo é movimentado por um motor de passo localizado externamente à câmara. O eixo do porta amostras está acoplado ao motor de passo, através de um conjunto de polia com correia dentada. O conjunto de rotação da amostra possibilita a movimentação com velocidade diferenciada em setores angulares específicos. O controlador do motor de passo foi desenvolvido pelo setor de eletrônica do IF-UFRGS. O sistema é zerado inicialmente através de um sensor ótico e permite o ajuste do tamanho do setor. Este setor terá uma velocidade distinta, podendo ser mais lenta ou mais rápida conforme a necessidade.

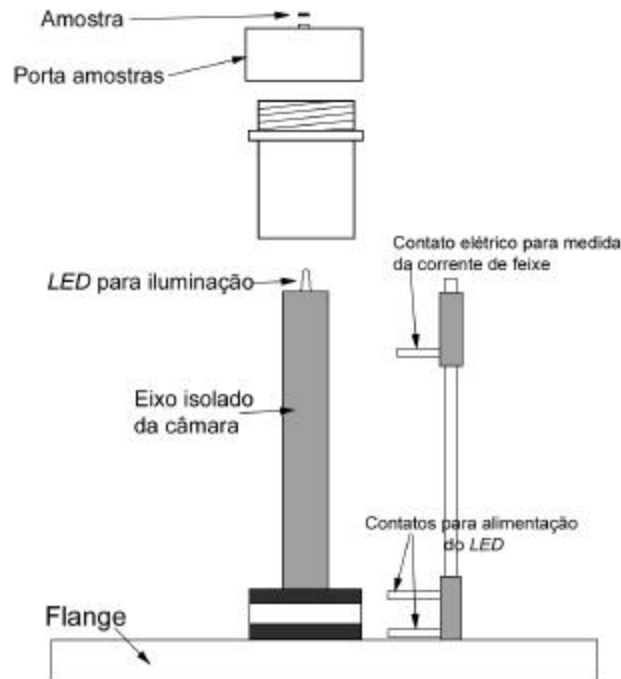


Figura 4.6 Figura esquemática simplificada mostrando os componentes principais do porta amostras e do eixo que movimenta a amostra.

A figura 4.7 dá uma idéia esquemática do tipo de movimento com velocidade variável em setores angulares específicos.

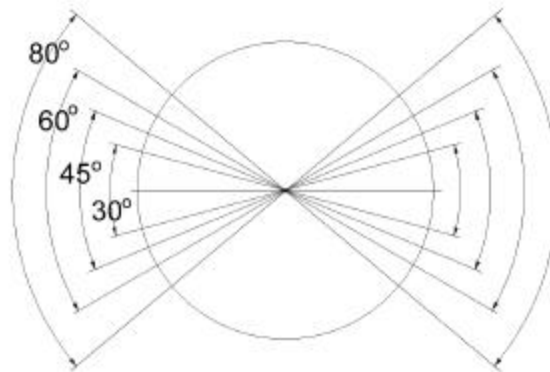


Figura 4.7 Figura mostrando como são os setores angulares (30°, 45°, 60° ou 80°). Nestes setores a velocidade angular pode ser selecionada de forma a diminuir ou aumentar (maior ou menor velocidade) o tempo de incidência do feixe, nesta região.

O suporte da amostra possui um *LED*, para iluminar a amostra de baixo para cima. Assim a medida que a amostra vai sendo afinada, é possível observar a formação de uma zona

de transparência óptica e detectar quando ocorre a perfuração da amostra. Algumas tentativas foram efetuadas com o objetivo de automatizar a detecção do furo. Numa delas utilizamos um *LED* emissor (faixa do infravermelho) alimentado por uma fonte pulsada de 10 kHz. O *LED* emissor foi colocado fora da câmara e o sensor montado abaixo da amostra. O sinal de tensão proveniente do sensor passava por um retificador sincronizado com o mesmo sinal do emissor. Com isto se aumenta a relação sinal – ruído, onde o ruído significa toda e qualquer fonte de luz espúria. Este sistema se mostrou eficiente para testes simulados, sendo capaz de detectar pequenos furos. Porém, quando em operação normal a luz proveniente da fonte de íons e o ruído eletromagnético devido às descargas dentro do plasma tornaram o sistema instável, impossibilitando o seu uso prático. O desenvolvimento de um sistema automático de detecção do furo também é uma das metas para aperfeiçoamento deste equipamento.

4.4. Válvula termomecânica de controle de gás

A operação da fonte de íons requer a injeção de argônio de forma controlada. Isto pode ser obtido com o uso de uma válvula do tipo agulha adequada para a faixa de pressão entre 4×10^{-3} e 1×10^{-2} Pa (3 e 8×10^{-5} Torr). Testes preliminares com diversas válvulas do tipo agulha não proporcionaram um resultado satisfatório, devido à constante necessidade de ajuste durante o funcionamento. Por isso, optamos pelo uso de uma válvula termomecânica, que possui uma larga faixa de ajuste e pode ser controlada eletronicamente. A válvula utilizada foi da marca Balzers, modelo UDV 140, juntamente com controlador (modelo RVG 050B). As principais características desta válvula estão tabulados abaixo:

Tabela 5 Características técnicas da válvula [16]

Faixa de pressão de trabalho	$< 10^{-9}$ a 3×10^{-6} Pa
Menor fluxo de gás ajustável	Para Ar: $< 10^{-7}$ PaL/s Para gases puros: $< 10^{-7}$ PaL/s
Maior fluxo de gás ajustável	< 60000 PaL/s
Fluxo de vazamento para válvula fechada	$< 10^{-9}$ PaL/s
Resistência de aquecimento	30Ω
Corrente máxima aplicável	0,5 A
Tensão	0 a 20V

Cabe salientar que o controlador da válvula permite o funcionamento em malha aberta e também o controle em malha fechada através da realimentação de um sinal de interesse, no caso a medida de pressão na câmara, proveniente do medidor de pressão. A figura 4.8 ilustra a malha de controle utilizada. O controlador da válvula possui internamente um circuito do tipo proporcional-integral (PI), ajustado empiricamente para permitir um rápido controle de pressão.

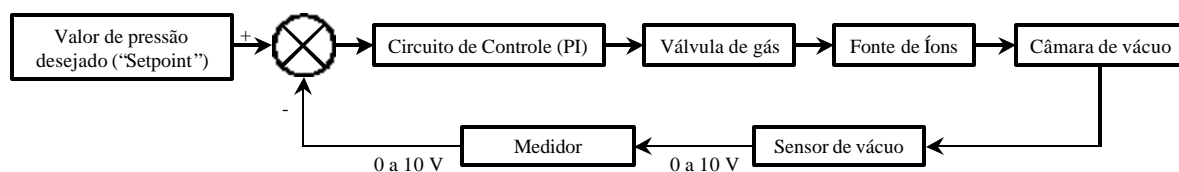


Figura 4.8- Malha para controle da pressão da câmara, mostrando a interligação do controlador com a válvula e os níveis de tensão presentes.

A válvula foi instalada através de uma flange acoplada a uma das aberturas laterais, sendo alimentada por argônio do tipo industrial. Internamente à câmara, a saída da válvula é ligada diretamente à fonte de íons através de uma tubulação flexível que permite a movimentação da fonte.

4.5. Fonte de Alta Tensão

A formação do feixe de argônio requer o emprego de alta tensão tanto para ionizar o gás como para acelerar os íons. Para atender esta necessidade foi construída uma fonte de alta tensão com as seguintes características: tensão de saída ajustável entre 0 a 8 kV linearmente, 7,5 mA de corrente máxima, não regulada. A fonte possui um medidor de corrente e tensão na saída proporcionando uma medida do valor real de tensão na saída. A figura 4.9 mostra um esquema elétrico simplificado da fonte. Cabe salientar que devido à dificuldade na obtenção de componentes eletrônicos para alta tensão e o seus custos, o desenvolvimento de uma fonte regulada é um projeto relativamente caro. Entretanto, como o presente sistema não requer uma fonte regulada, pois a operação pode ser manual, foi possível um desenvolvimento eficiente e de baixo custo.

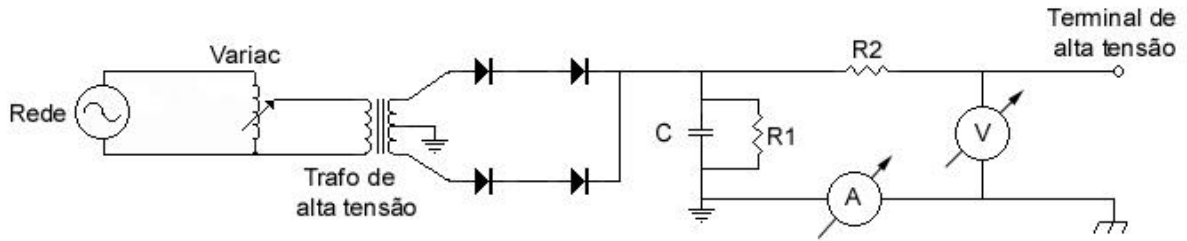


Figura 4.9- Esquema elétrico simplificado da fonte de alta tensão, mostrando o capacitor de filtragem C, o conjunto de resistores R1 para descarregar o capacitor e o conjunto de resistores R2 que limitam a corrente de saída. Também podemos ver o amperímetro e voltímetro instalados junto ao laço de terra.

O projeto da fonte possui alguns dispositivos de segurança para evitar acidentes com a alta tensão. Por exemplo, a alta tensão só é aplicada na saída quando o botão de ajuste da tensão for levado a zero, forçando o operador a elevar a tensão na saída sempre a partir do zero. Um outro dispositivo faz que, ocorrido um curto circuito na saída da fonte, a mesma não seja danificada. Isto é obtido com alguns resistores acrescentados ao circuito de saída para limitar a corrente de saída. A fonte também possui um capacitor para filtragem da tensão de saída. Este capacitor armazena energia durante um tempo longo. Finalmente, para evitar que a alta tensão do capacitor cause um acidente, foi instalado um conjunto de resistores que descarregam o capacitor em um tempo de aproximadamente 30s.

4.6. Sistema de suporte da fonte

A fonte de íons foi instalada diretamente numa flange que atua como tampa. Nesta tampa estão colocados: o passador de alta tensão e os passadores de água. O passador de alta tensão foi construído com base na adaptação de uma vela de ignição para automóveis. Os passadores de água são conectados a tubos flexíveis para possibilitar o movimento da fonte. A água circula na fonte através de um tubo de cobre promovendo assim o resfriamento da mesma, evitando a fusão do corpo de alumínio ou a deterioração do vácuo. Nos testes de operação da fonte, sem resfriamento, mostrou que efetivamente a temperatura pode alcançar aproximadamente 400°C, chegando a fundir localmente (em alguns pontos) o corpo de alumínio. Com o resfriamento esta temperatura não ultrapassa 90°C.

A fonte está acoplada a um eixo que pode ser girado externamente, possibilitando seu movimento dentro de um intervalo angular que vai de -60° até $+90^\circ$ em relação à normal da amostra. Este movimento é bastante importante, pois permite o ajuste preciso das condições de desbaste, possibilitando erosão em ângulos de até 10° . A importância do ângulo de bombardeamento será discutido no capítulo 6. A figura 4.10 ilustra um esquema da movimentação da fonte em relação a amostra. A medida do ângulo de bombardeamento é feita através de um transferidor localizada externamente junto ao eixo que permite o movimento da fonte.

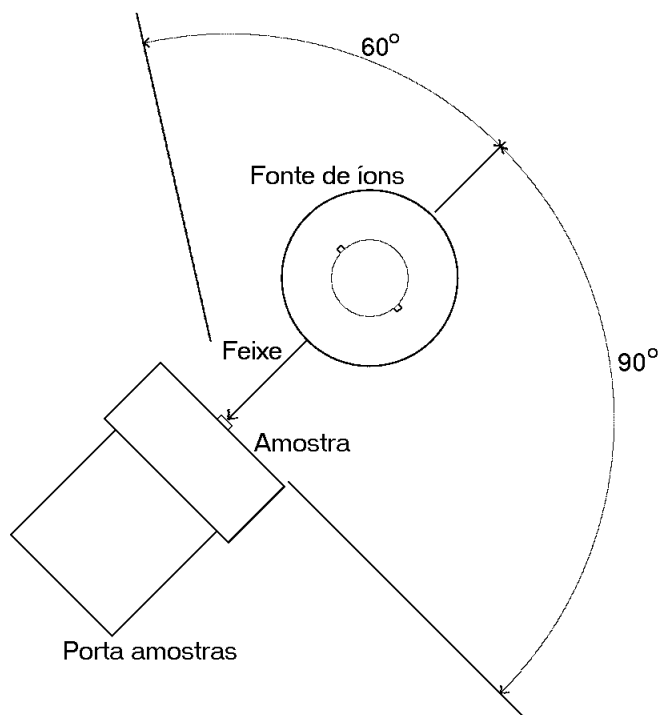


Figura 4.10- Diagrama esquemático mostrando como é a movimentação da amostra em relação a fonte. O feixe pode ser ter um ângulo de incidência entre -60° a $+90^\circ$ em relação a normal da amostra.

A vedação de vácuo é feita por um anel de borracha (*o'ring*) junto ao eixo. A centragem do eixo é garantida pelo fato de que o mesmo está sustentado por dois rolamentos. A figura 4.11 mostra um diagrama esquemático do conjunto da flange e eixo utilizado tanto para a movimentação da fonte como do porta amostras. A alta tensão está conectada à fonte de íons através de um conjunto de um anel e uma esfera que permite a movimentação da fonte.

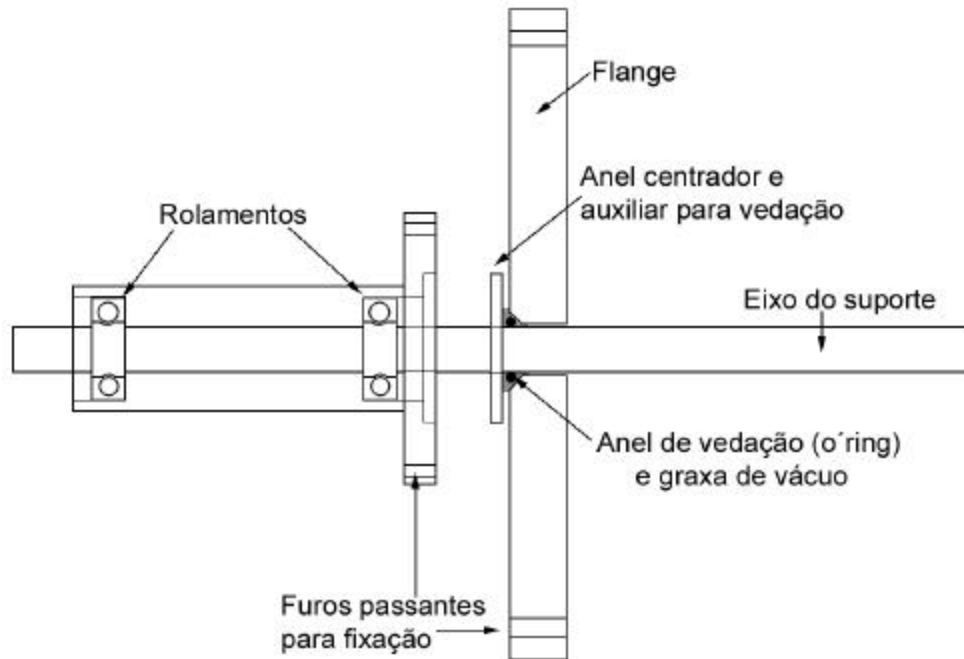


Figura 4.11- Figura esquemática do conjunto da flange que permite a movimentação da amostra, mostrando como se dá a vedação de vácuo através de *o-rings* e a centragem do eixo através de rolamentos. Este sistema também é usado na movimentação da fonte de íons.

4.7. Fonte de íons

A fonte de íons é a principal parte do sistema de desbastamento iônico, dela dependem a qualidade da amostra que será produzida. A fonte de íons foi construída baseando-se num tipo de fonte chamado *charged particle oscillator* ou *twin anode* que encontra-se bem descrita nas referências [17, 18, 19, 20, 21]. Nesta seção iremos descrever as principais características da fonte com base na literatura.

A obtenção de um plasma estável para a produção de íons em baixas pressões pode ser conseguida através da utilização de um campo magnético na região do plasma, forçando os elétrons a moverem-se em trajetórias helicoidais. Outra possibilidade é aumentar a pressão na região de ionização mantendo a pressão baixa na região da amostra. Com isso se aumenta a seção de choque de ionização (diminuindo o livre caminho médio dos elétrons) e intensifica-se a produção de íons.

A fonte de íons utilizada consiste basicamente num cilindro metálico aterrado (cátodo) e em dois ânodos simetricamente colocados ao longo do eixo do cátodo. O corpo da fonte de íons foi construída totalmente em alumínio, devido a facilidade em usinar este material e alta condutividade térmica. A alta tensão está conectada nos dois ânodos (terminal positivo) e o terra. A figura 4.12 mostra um diagrama esquemático da fonte. A configuração estática do campo elétrico é capaz de manter um elétron em trajetória fechada, sem a ajuda de um campo magnético, quando o elétron é criado em uma região específica da fonte. Uma possível trajetória fechada de um elétron está exemplificada na figura 4.12 por pontos pretos.

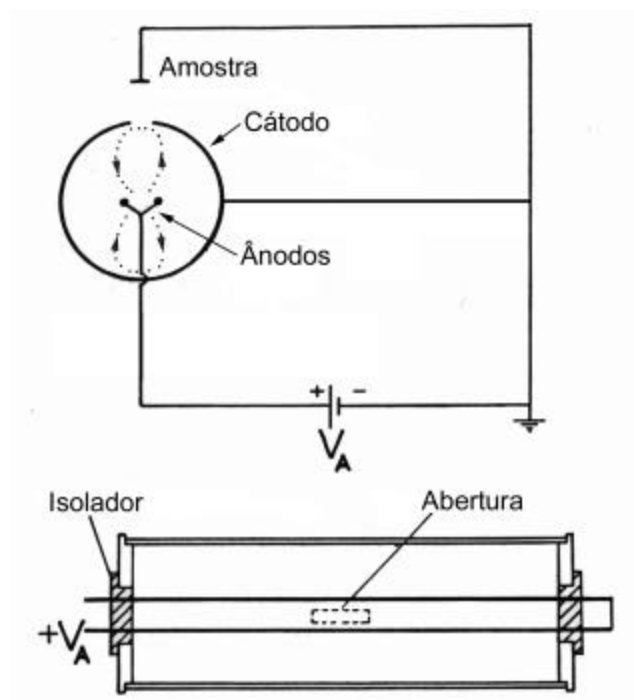


Figura 4.12- Esquema simplificado da fonte de íons. Mostrando os aspectos das diversas partes da fonte: ânodo, cátodo, abertura. A trajetória fechada (semelhante a um 8) que os elétrons seguem está representada por pontos pretos dentro do corpo [18].

Existem regras de dimensionamento para otimizar o funcionamento destas fontes. Estas regras obtidas empiricamente através de simulações da trajetória dos elétrons em decorrência da configuração do campo elétrico, e comprovadas com testes experimentais [17, 18, 19, 20, 21].

Em primeiro lugar deve-se considerar a capacidade de manutenção de um plasma estável. A trajetória fechada dos elétrons pode ser caracterizada como um movimento de oscilação, auxiliando na produção de novos íons. A condição mínima para a manutenção da descarga, é que para cada elétron capturado pelos ânodos, um elétron secundário seja emitido

pelas paredes do cátodo. A figura 4.13 mostra a trajetória oscilatória de elétrons partindo de posições diferentes dentro do volume do cátodo cilíndrico. Esta figura enfatiza que a posição da onde o elétron parte é determinante para que a sua trajetória seja estável. Um elétron criado dentro desta região é capaz de fazer até 20 oscilações completas antes de ser capturado pelo ânodo.

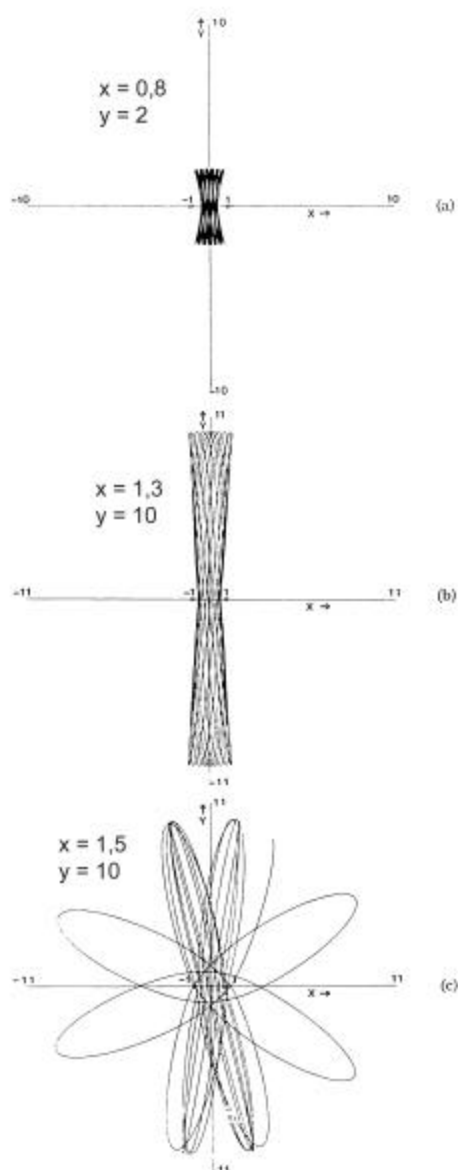


Figura 4.13- Simulação com elétrons partindo de diversas posições mostrando que estas afetam diretamente a estabilidade da trajetória assumida pelos mesmos. Os ânodos estão colocados e nas posições $y = 0$ e $x = \pm 1$. Em (a) e (b) podemos ver exemplos de trajetórias estáveis, e em (c) a trajetória não é estável [17].

A figura 4.14 mostra a região do espaço em que a criação de elétrons resulta em trajetórias estáveis para os mesmos. Podemos notar que existe uma região “morta” entre os dois ânodos

do ponto de vista da produção de trajetórias estáveis. Esta região “morta” decorre do fato de que um elétron produzido ali tem grande probabilidade de ser capturado diretamente pelos ânodos, não contribuindo para a ionização. Também é nesta região que os elétrons oscilantes passam com maior velocidade, significando que a média temporal da densidade é pequena.

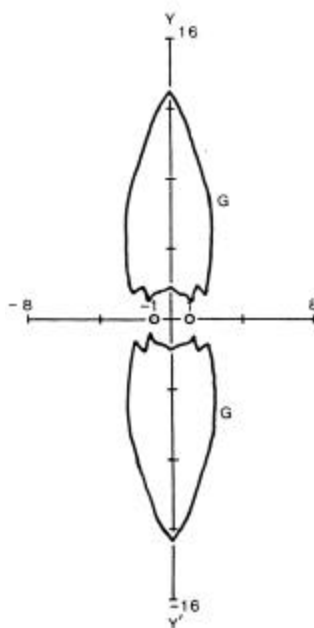


Figura 4.14- Esquema mostrando a região G onde todos os elétrons formados seguirão trajetórias estáveis. Podemos notar que existe uma região “morta” próxima aos ânodos [17].

Para otimizar o funcionamento da fonte, é interessante aumentar a produção de elétrons dentro da região do espaço mostrada na figura 4.14. Para que isto aconteça, o cátodo cilíndrico deve tangenciar a região de formação de trajetórias estáveis. Assim, os elétrons secundários formados pela colisão dos íons com o cátodo serão formados dentro desta região e poderão seguir uma trajetória estável, mantendo-se assim o seu plasma.

Outro aspecto importante, é considerar como a distância entre os ânodos influencia na formação de trajetórias estáveis e assim na manutenção do plasma. Além disso, deve-se também considerar a capacidade de focalização do plasma próximo a região do furo por onde sai o feixe de íons. Caso a distância de separação dos ânodos seja grande em relação ao diâmetro do cátodo, o volume de formação do plasma aumenta mas a zona morta também. O efeito final é na diminuição na corrente de descarga, acarretando uma diminuição da corrente de feixe, tanto devido ao próprio plasma como a sua pouca focalização. A figura 4.15 mostra claramente a dependência entre a distância de separação dos ânodos e a formação de um plasma mais intenso. Para um mesmo cátodo cilíndrico foram testados várias distâncias de

separação entre os ânodos em várias pressões. A medida que a distância de separação aumenta, existe um aumento na corrente de descarga chegando a um máximo e diminuindo a seguir. Podemos dizer que existe um aumento na região de formação de trajetórias estáveis até um determinado momento, a partir do qual a zona morta passa a ser preponderante. Este mesmo comportamento ocorre para várias pressões como também está ilustrado na figura 4.15. Sabe-se que a densidade de íons produzida não depende fundamentalmente do diâmetro dos fios de tungstênio utilizados como ânodos (desde que bastante menores que a distância entre eles).

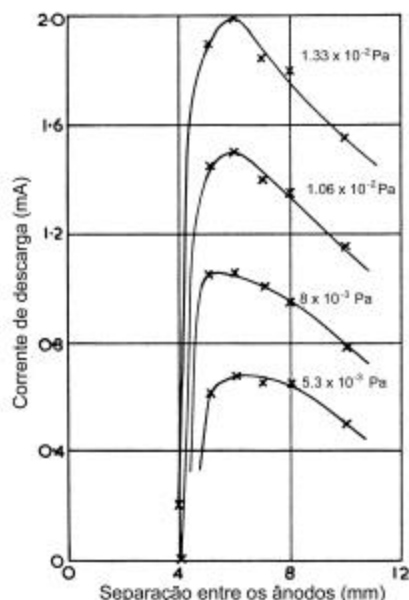


Figura 4.15- Gráfico mostrando dependência da corrente de descarga com distancia entre ânodos para várias pressões [18].

As dimensões da fonte utilizada neste projeto são mostradas na figura 4.16. Estas dimensões estão de acordo com as regras de dimensionamento citadas acima. A fonte se mostrou eficiente no seu funcionamento e de fácil manipulação devido ao seu tamanho reduzido. A caracterização do funcionamento da mesma será descrito no próximo capítulo.

Em geral os modelos mais comuns de fonte de íons utilizam a alta tensão para a extração dos íons da região do plasma, levando a uma distribuição de energia relativamente monoenergética. Uma característica diferente das fontes do tipo “ânodos gêmeos” é a de que o feixe produzido por elas não é unimodal. Isto se deve ao fato, que os eventos de ionização podem ocorrer dentro de um volume bastante grande, como mostrado na figura 4.14. Assim, os íons produzidos numa região próxima da abertura de saída encontram-se em um potencial

diferente dos que são produzidos nas regiões próximas aos ânodos. Isto tem como consequência a formação de um feixe com íons de diferentes energias, onde a distribuição de energia do feixe depende da geometria da fonte.

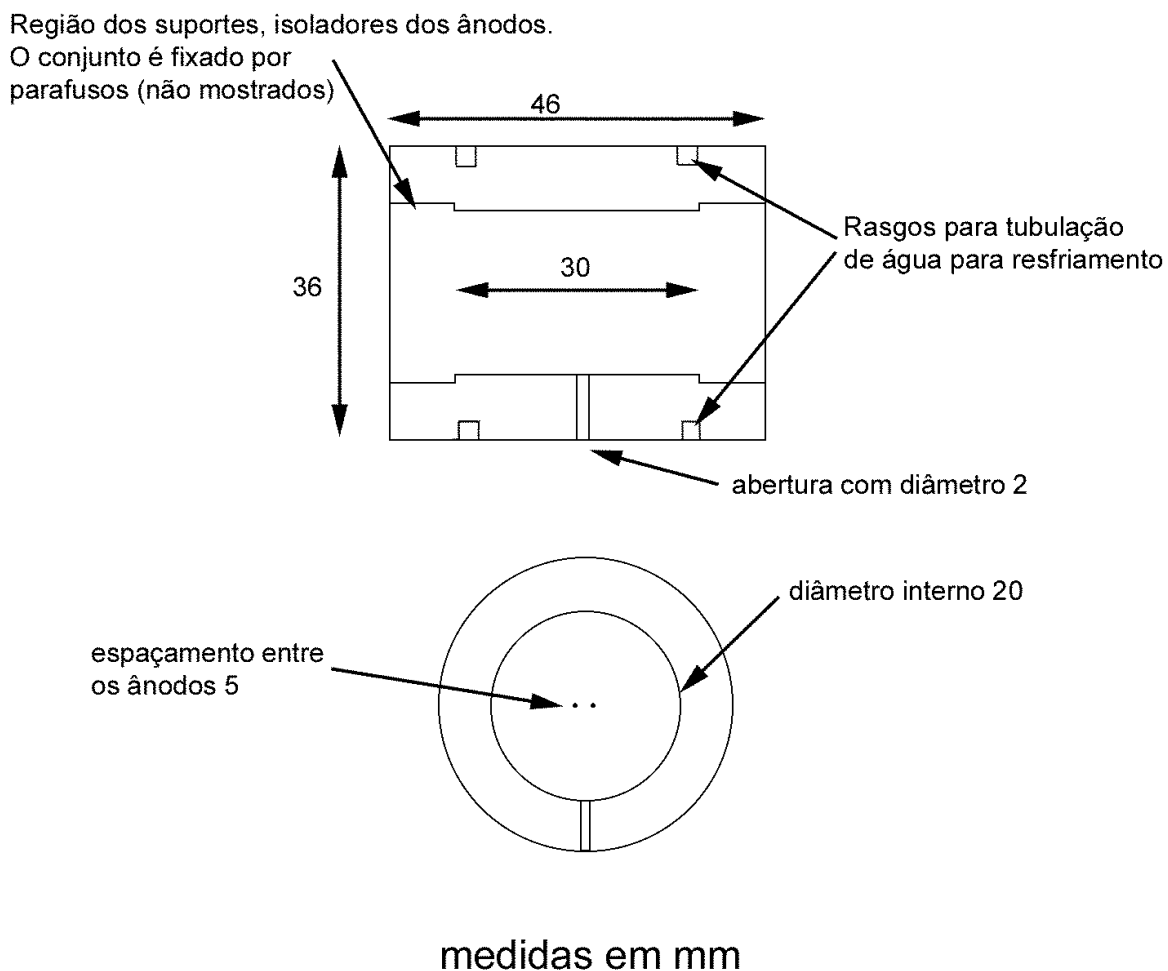


Figura 4.16- Diagrama da fonte esquemático da fonte de íons com as dimensões utilizadas, seguindo as regras de dimensionamento.

A figura 4.17 mostra a distribuição de energia para uma fonte com 25 mm de diâmetro e 50 mm de comprimento com ânodos de tungstênio de 1 mm de diâmetro e espaçados em 6 mm, operando com argônio. Como se pode observar, embora a tensão nominal seja de 7 kV, a maior parcela do feixe encontra-se com uma energia correspondente a 2,7 keV. Contudo ainda existe uma boa fração do feixe em energias mais altas.

Finalmente, além dos aspectos geométricos, cabe salientar que a distribuição de energia do feixe também depende do tipo de gás utilizado na fonte. Isto está ilustrado na figura 4.18, que mostra a distribuição de energia para gases mais leves.

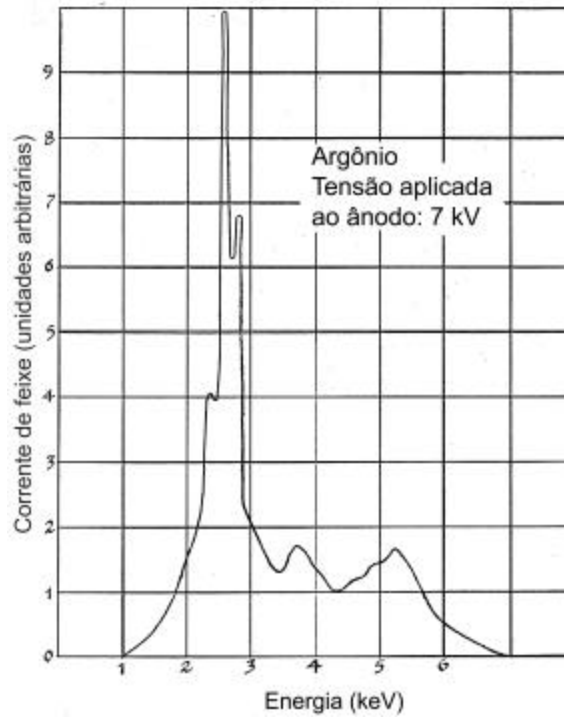


Figura 4.17- Perfil de energia, com tensão de ânodo igual a 7 kV e como gás argônio [21].

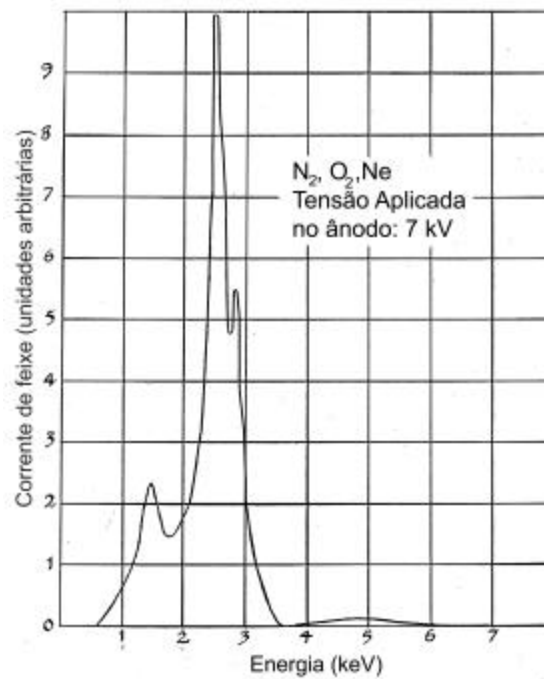


Figura 4.18- Distribuição de energia para gases leves [21]

Neste caso podemos observar que o pico de baixa energia se mantém mas que a contribuição de corrente de feixe é muito pequena em energias mais altas.

O último aspecto geométrico de construção da fonte é o tamanho do furo de extração. Neste tipo de fonte a densidade de corrente dos íons sobre a amostra está relacionada também com o tamanho e a geometria da abertura de extração no corpo do cátodo. A figura 4.19 mostra como seria a densidade de corrente ao longo da direção perpendicular ao eixo do cátodo (cilindro), de uma fonte exemplo [19] com uma abertura de 25 x 5 mm. Estas medidas foram efetuadas utilizando um “copo de Faraday” com uma abertura com 3 mm de diâmetro, 43 mm distante da parede da fonte. A corrente de feixe é medida em vários pontos ao longo da direção perpendicular ao feixe.

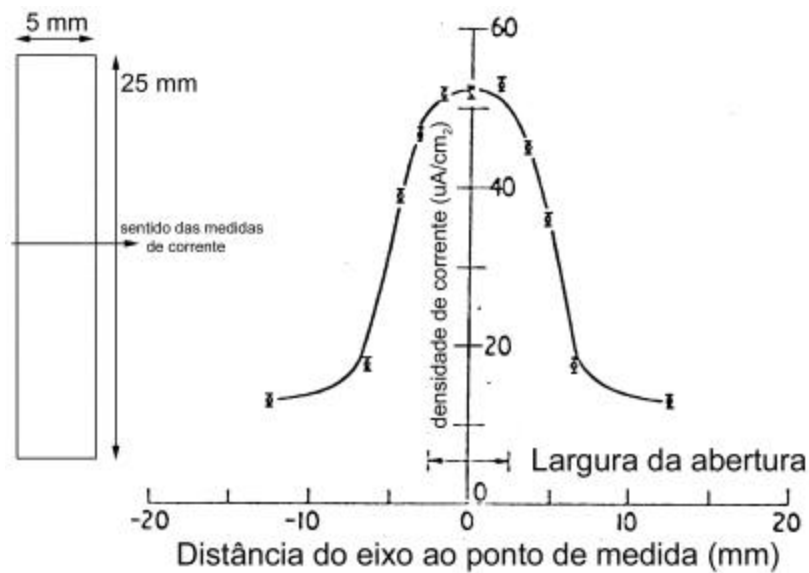


Figura 4.19- Densidade de corrente ao longo da direção perpendicular ao eixo do cátodo (cilindro). Diâmetro interno da fonte igual a 54 mm, comprimento 200 mm e a distância entre os anodos igual 5 mm. A tensão de anodo utilizada foi 6 kV, pressão de 6.7×10^{-2} Pa (5×10^{-4} Torr) [19].

Esta figura mostra que a intensidade do feixe é maior na região correspondente a projeção do furo, mas também existe uma dispersão significativa de feixe de modo que a área irradiada tem quase o dobro da dimensão do furo.

Ao descrever as características de fontes de íons tipo “ânodos gêmeos” concluímos a descrição geral do equipamento construído neste trabalho. No próximo capítulo serão discutidas as características específicas de funcionamento deste equipamento.

5. Resultados do funcionamento do equipamento

No presente capítulo são descritos os resultados relacionados com a caracterização do funcionamento do equipamento de desbastamento iônico descrito no capítulo anterior. Trata-se de estabelecer o domínio dos parâmetros experimentais que permitem otimizar a performance do equipamento, tendo em vista a sua aplicação à preparação de amostras para microscopia eletrônica de transmissão.

5.1. Caracterização do funcionamento da fonte de íons

Em primeiro lugar, cabe ressaltar que as amostras a serem desbastadas com a aplicação de feixe de íons são geralmente submetidas a processos de pré afinamento mecânico descritos no capítulo 3. Tais processos reduzem a espessura da amostra a valores da ordem de 10 a 30 μm . Isto significa que o processo de desbastamento iônico pode se prolongar por tempos da ordem de 2 a 20 horas, dependendo das características particulares de cada caso. Neste sentido uma característica operacional importante para uma fonte de íons é a sua estabilidade durante a operação. O projeto da fonte utilizada neste trabalho foi otimizado para tempos de operação muito superiores a 20h, proporcionando a operação em boas condições de estabilidade.

As principais características operacionais de uma fonte estável são determinadas pela relação entre corrente de feixe, a tensão no ânodo e a pressão do gás dentro da fonte. Entretanto, dificilmente a pressão de gás de uma fonte de íons pode ser medida diretamente. A solução adotada neste trabalho foi a de controlar a quantidade de gás (Ar) que alimenta a fonte, tendo como parâmetro de controle a pressão da câmara. Em outras palavras, a válvula termomecânica opera através do laço de realimentação descrito no capítulo 4 para manter a pressão da câmara constante.

Por outro lado, a corrente de feixe pode ser medida diretamente sobre a amostra. No entanto, tais medidas podem ser bastantes enganosas tendo em vista que elétrons secundários são gerados durante a colisão dos íons com átomos da amostra. Tais elétrons podem seguir uma trajetória oposta a dos íons, acarretando assim valores aparentes de corrente que são bem mais altos do que os valores reais de corrente dos íons. Para evitar estes tipo de efeito nossas medidas foram realizadas com o uso de um “copo de Faraday”

representado esquematicamente na Figura 5.1. A otimização de um “copo de Faraday” é importante para garantir medidas precisas e com boa exatidão. Os detalhes construtivos mais importantes são: i) a utilização de um anel supressão polarizado negativamente, garantindo-se assim que os elétrons gerados dentro do copo sejam repelidos e não possam sair do mesmo; ii) a utilização de uma relação diâmetro versus profundidade do copo, onde a profundidade deve ser bem maior que o diâmetro, o que minimiza o retroespalhamento de íons. As dimensões do “copo de Faraday” utilizado encontram-se indicadas na figura e a tensão de supressão de elétrons foi -300V . Maiores detalhes sobre a construção de “copos de Faraday” podem ser encontrados na bibliografia.

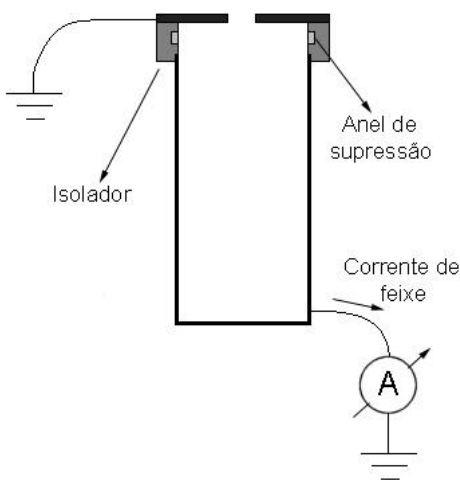


Figura 5.1 Representação esquemática do “copo de Faraday” construído para a medida da corrente de feixe

O “copo de Faraday” é ligado a um medidor de corrente marca Keithley *picoammeter* modelo 480, através de um conector do tipo BNC fixado à uma flange metálica. Esta flange é utilizada como suporte para os passadores de sinal elétrico, a mesma é mantida em potencial de terra. Todas as medidas foram feitas após a estabilização do feixe.

A figura 5.2 mostra os resultados das medidas de corrente de feixe em função da tensão de ânodo, considerando diversas condições de pressão na câmara. Todas as medidas foram feitas após a estabilização do feixe. A fonte tem um comportamento instável (às vezes até oscilatório) em certas regiões de pressão ou tensão muito baixa, onde não existem condições de ionização adequadas. As medidas foram feitas somente em pontos onde a fonte não apresentava este comportamento.

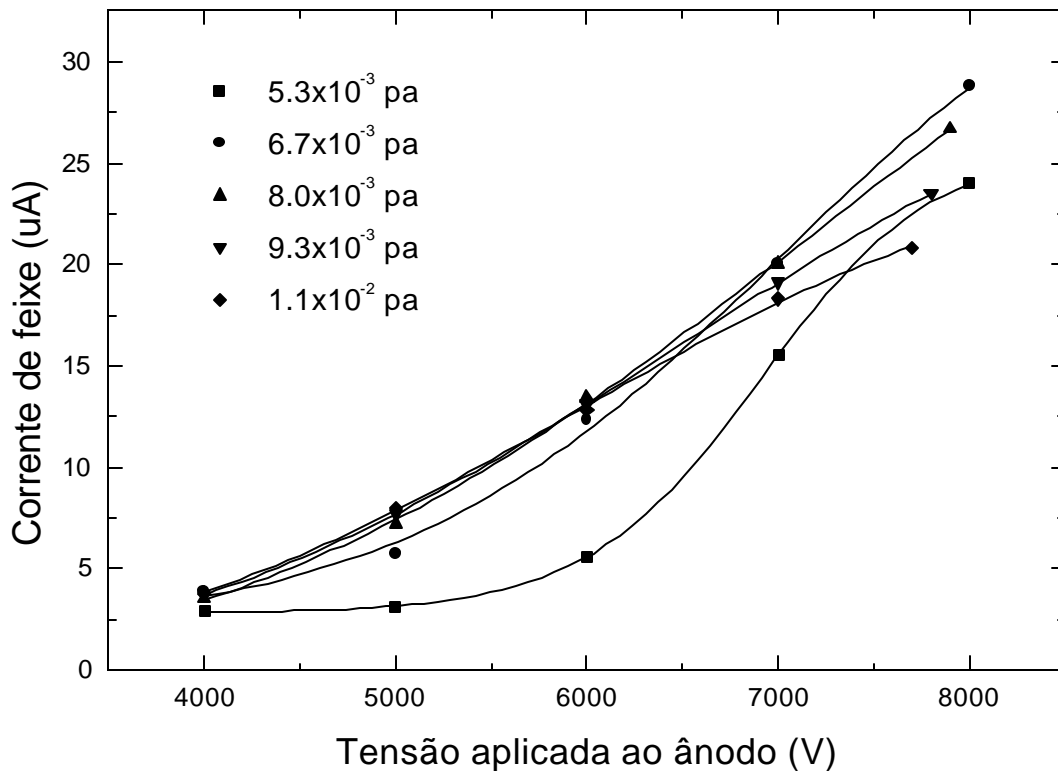


Figura 5.2 Gráfico mostrando a corrente de feixe em função da tensão de ânodo para diversas condições de pressão na câmara. Para tensões de ânodo e pressões na câmara acima ou abaixo das mostradas, a fonte apresenta um comportamento instável ou até oscilatório. As linhas colocadas são apenas para facilitar a visualização.

Como se pode observar na Figura 5.2, a corrente de feixe independe da pressão câmara para pressões entre 6.7 e 9.3×10^{-3} Pa (5 e 7×10^{-5} Torr) e cresce com a tensão de ânodo de forma aproximadamente linear para valores entre 4 a 7 kV. Tais intervalos de pressão de câmara são valores típicos de aparelhos de desbastamento iônico.

Por outro lado, valores de energia de feixe recomendados na literatura são da ordem de 2 a 6 keV para o desbastamento de amostras de materiais semicondutores. Cabe ressaltar de que estamos utilizando como parâmetro experimental a tensão de ânodo. Para a fonte utilizada aqui, o feixe de íons não possui uma energia correspondente a da tensão de ânodo, como já foi discutido no capítulo anterior. Isto significa que a aplicação de uma tensão de ânodo de 5 kV, por exemplo, corresponde a um feixe com energia bastante distribuída entre os máximos localizados em 2 e 4 kV. Neste ponto cabe ressaltar que, embora as medidas de corrente de feixe são facilmente realizadas com o emprego de um “copo de Faraday”, o

mesmo não acontece com a medida do perfil de energia da fonte. Nossas tentativas de utilizar um “copo de Faraday” contendo além do supressor de elétrons na parte interna, também um supressor de íons num plano externo não foram bem sucedidas. Isto se deve à proximidade entre a fonte e o alvo (geometria característica de um sistema de desbastamento iônico), fazendo com que o campo elétrico formado entre o plano do supressor de íons, tipicamente polarizado com alguns kV, e a parte externa do cátodo (potencial terra) seja suficiente para abrir plasma quando se alcança pressões na câmara necessárias para a geração de feixe. Este problema pode ser contornado com a utilização de dispositivos tipo analisadores eletrostáticos. No presente trabalho não foi possível determinar o perfil de energia do feixe de íons. Nossas estimativas foram feitas com base na referência [21] que apresenta condições semelhantes às do presente trabalho.

5.2. Taxa de desbaste

Como já foi mencionado anteriormente, o tempo de duração do processo de desbastamento iônico, para que uma amostra possa apresentar boas condições de transparência ao feixe de elétrons, pode se estender por períodos de tempo relativamente grandes. Neste sentido é importante conhecer a taxa de desbaste para que se possa prever o tempo necessário para alcançar o afinamento final e/ou se possa estabelecer uma estratégia de trabalho. Por exemplo, pode-se começar o desbastamento iônico utilizando um feixe de maior energia, fato que também implica na geração de mais danos na amostra, e terminar o processo utilizando um feixe de menor energia, que termina removendo os danos causados na etapa anterior. Além disso, pode-se tentar otimizar as condições iniciais da amostra determinadas pelo processo de pré-afinamento mecânico. A eficiência do processo de preparação de amostras depende, portanto, do conhecimento das taxas de desbaste em diversas condições de operação do equipamento.

Para avaliar diretamente as taxas de desbastes obtidas pelo aparelho, utilizamos como material de referência substratos de silício monocristalino com orientação (100). A taxa de desbaste foi estimada através de medidas de profundidade de desbaste em amostras expostas ao feixe durante diversos intervalos de tempo. Tais medidas de profundidade de desbaste foram feitas considerando que a incidência de feixe sobre uma amostra parcialmente coberta com uma máscara protetora, também de silício, causa um degrau cuja profundidade pode ser avaliada através de observações em seção transversal. A Fig. 5.3 mostra esquematicamente a

idéia do processo de medida. As amostras foram previamente clivadas e o feixe foi centralizado exatamente na interseção entre a linha de clivagem e a linha da máscara. Esta geometria possibilita a formação de um degrau relativamente bem definido. A profundidade do degrau foi avaliada através de observações em seção transversal via microscopia eletrônica de varredura.

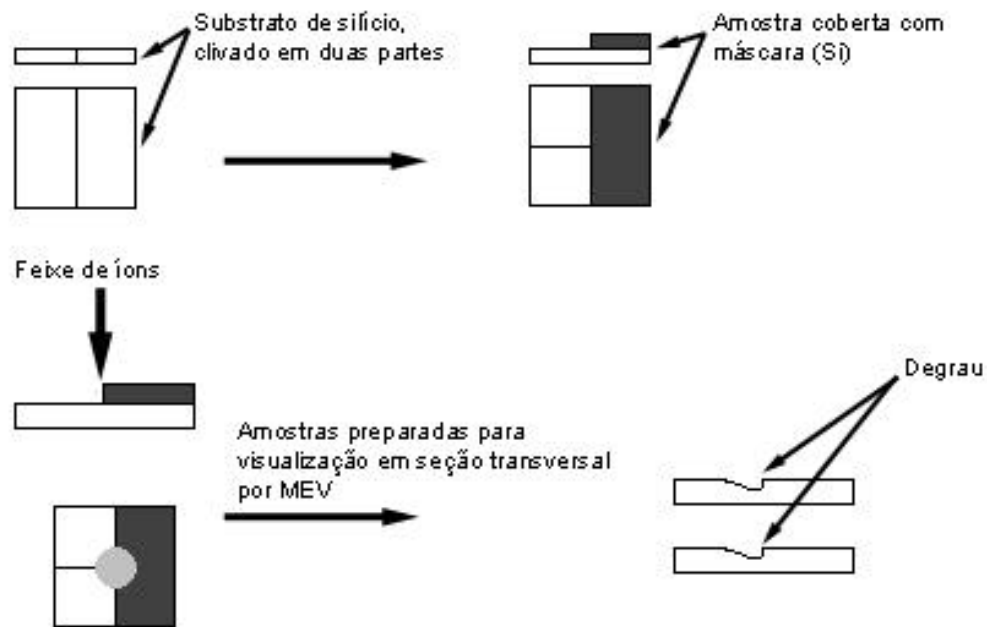


Figura 5.3 Sequência para preparação da amostra em seção transversal para observação via MEV, para a medida da taxa de desgaste ao longo do tempo

Todos os experimentos para medir a taxa de desgaste foram feitos utilizando uma tensão aplicada de 6 kV e uma pressão na câmara igual a $p=8 \times 10^{-3}$ Pa (6×10^{-5} Torr). As amostras foram bombardeadas com o feixe incidindo na direção normal às suas superfícies e a 45° . A figura 5.4 mostra duas imagens do degrau, obtidas de amostras submetidas a tempos de bombardeamento diferentes. Estas imagens mostram o degrau em perspectiva, apenas para uma melhor visualização. Os dados experimentais de profundidade foram obtidos a partir de fotos onde o degrau é perpendicular ao plano da foto. Isto é necessário para evitar um erro de projeção, devido a visualização em perspectiva durante as observações com microscopia eletrônica de varredura.

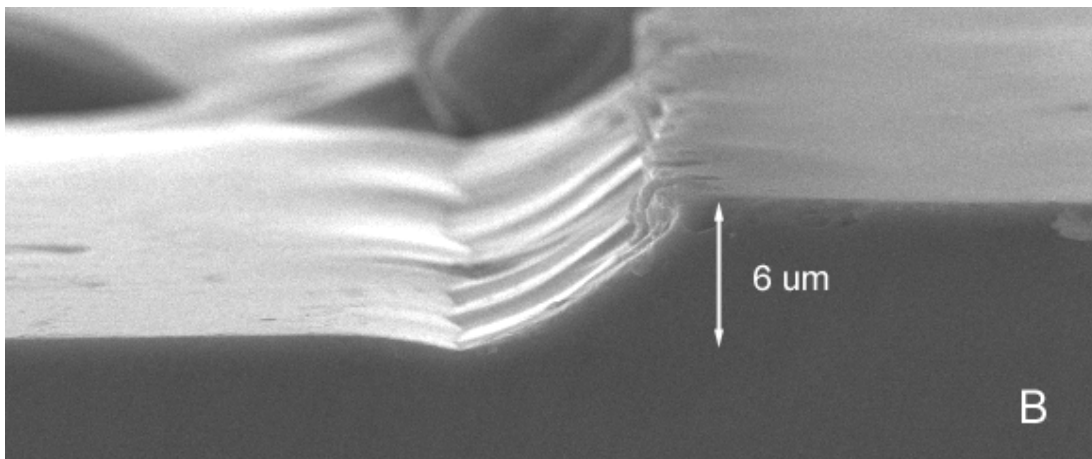
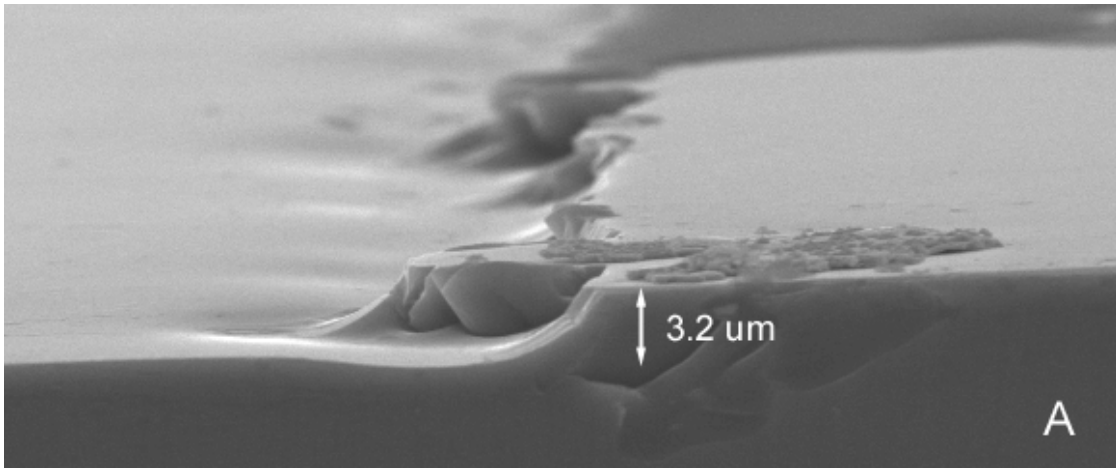


Figura 5.4 Imagens do degrau obtido pelo bombardeamento durante 2 h (A) e 5 h (B) utilizando um tensão de ânodo de 6kV , pressão na câmara igual a $p=8 \times 10^{-3}$ Pa (6×10^{-5} Torr) e ângulo de incidência igual a 45° .

A figura 5.5 mostra o comportamento da profundidade de erosão em função do tempo de desbaste. A partir do ajuste de uma reta a estes pontos podemos obter uma taxa de desbaste de $0,64 \mu\text{m/h}$ para o feixe incidindo normalmente à superfície e $1.2 \mu\text{m/h}$ para 45° de ângulo de incidência. Cabe salientar que a taxa de desbaste varia muito com o ângulo de incidência, conforme visto no capítulo 2, podendo ser 3 a 4 vezes maior do que a taxa em incidência normal. Neste sentido nossos resultados de taxa de desbaste apresentam valores bastante equivalentes a aparelhos comerciais de bom nível. Isto mostra que a performance do nosso equipamento é do mesmo nível dos equipamentos que estão sendo produzidos por firmas especializadas e que possuem mais de 20 anos de experiência na produção destes equipamentos.

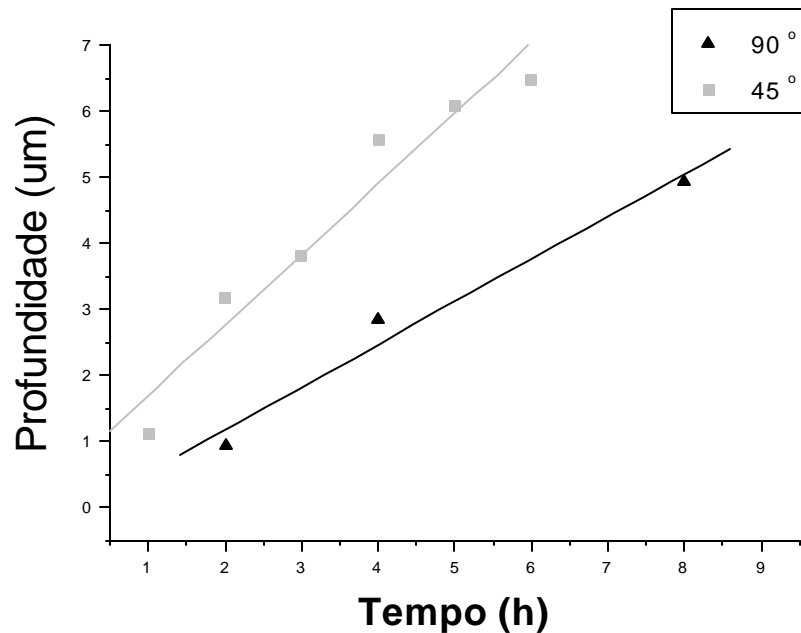


Figura 5.5 Profundidade de erosão causada pelo feixe de íons em função do tempo para ângulos de incidência: normal e 45°. A tensão aplicada ao ânodo foi de 6 kV.

5.3. Amostras para observação por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Finalmente, para comprovar o funcionamento do aparelho, foram preparadas diversas amostras de geometria de seção transversal (*cross section*) para observação por Microscopia Eletrônica de Transmissão. A preparação destas amostras seguiu o procedimento descrito no cap. 3 para materiais semicondutores (pré-afinamento mecânico com *dimpler*). Os parâmetros utilizados no afinamento por desbastamento iônico foram: pressão da câmara igual a 8×10^{-3} Pa (6×10^{-5} Torr) e tensão de ânodo igual a 5 kV.

A Fig. 5.6 mostra micrografias obtidas por microscopia de varredura de uma amostra de geometria de seção transversal para observação por MET. Nesta figura podemos observar nitidamente a linha de cola e a perfuração causada pelo desbastamento iônico, que se localiza justamente sobre a interface de duas amostras coladas face a face. O furo produzido foi localizado exatamente sobre a interface de interesse, que neste caso encontrava-se

deslocado do centro da amostra, sendo selecionada através da etapa de pré-afinamento mecânico, *dimpler*. As regiões de interesse para observação por MET são as assinaladas com um círculo preto. Estas amostras foram observadas no Microscópio de Transmissão JEM 1200EXII, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, operando tanto a 120 como a 80 kV.

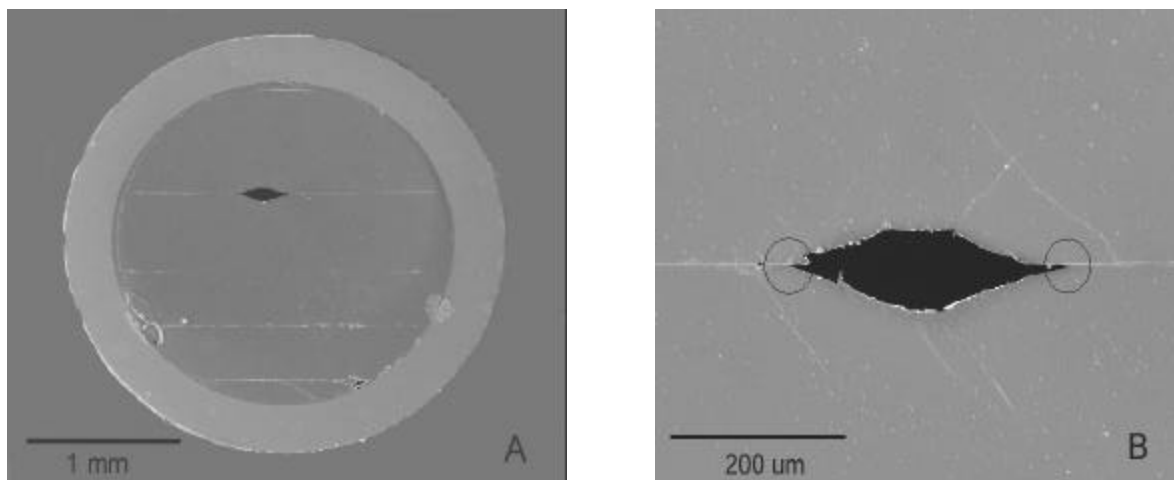


Figura 5.6 Fotos de Microscopia Eletrônica de Varredura de uma amostra após afinamento final por desbaste iônico. Em A podemos ver o aspecto geral da amostra e em B um detalhe do furo produzido na amostra.

Na figura 5.7 e 5.8 podemos ver as imagens de bolhas de hélio em silício produzidas por implantação iônica. As bolhas se concentram em uma região abaixo da superfície e podem ser vistas claramente na figura 5.7, nesta foto o microscópio operava com uma tensão de 120 kV.

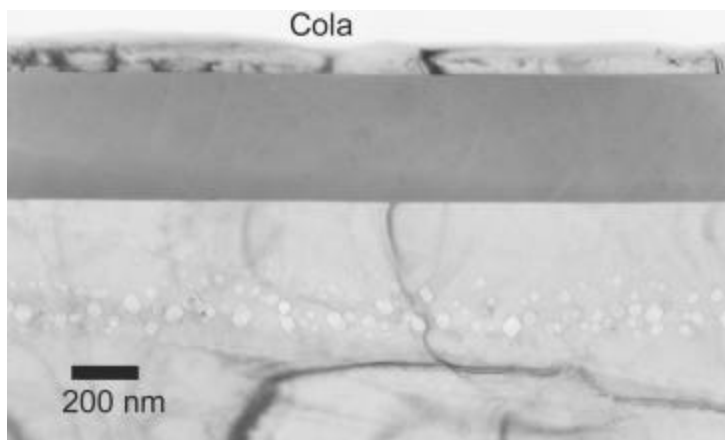


Figura 5.7 Micrografia de uma amostra preparada pelo sistema descrito neste trabalho. Nesta micrografia o microscópio operava com tensão igual a 120 kV

Na figura 5.8, com o microscópio operando a 80 kV ainda podemos ver as bolhas porém sem contraste.

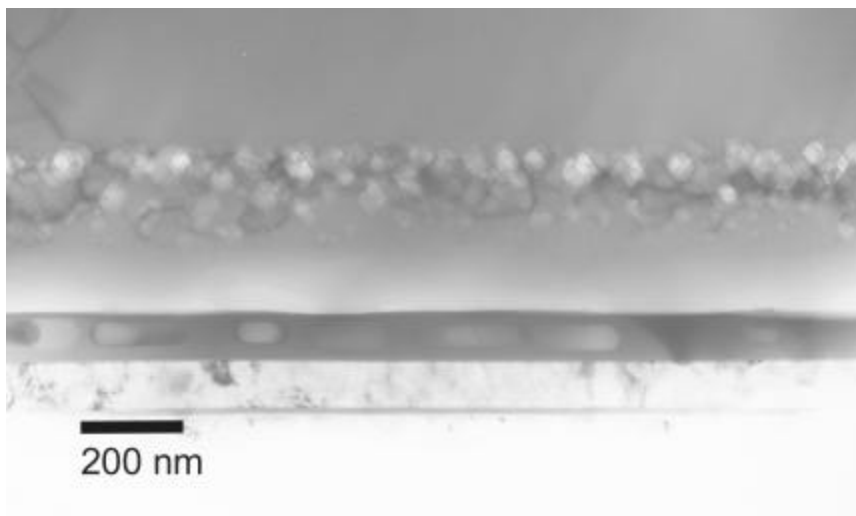


Figura 5.8 Micrografia com o microscópio operando a 80 kV, onde devido a baixa energia do feixe de elétrons a transparência da amostra torna-se mais crítica. Podemos ver claramente a camada de bolhas, porém devido a baixa energia do feixe o contraste não é tão pronunciado.

A imagens obtidas comprovam a existência de zonas suficientemente finas para a observação via MET, mesmo com tensões de aceleração de 120 kV ou 80 kV. Concluímos, portanto, que o equipamento de desbastamento iônico funciona em condições semelhantes a de equipamento comerciais, produzindo amostras muito boas para a observação por MET.

6. Alteração das amostras no desbaste iônico

Várias etapas do processo de preparação de amostras para Microscopia Eletrônica de Transmissão podem acarretar modificações na microestrutura das amostras. Os defeitos introduzidos pela preparação podem alterar ou mascarar a informação de interesse. Neste capítulo discutimos como a etapa de bombardeamento iônico pode afetar a microestrutura de amostras de silício. Embora se trate de um caso específico, os resultados do estudo podem fornecer subsídios para uma compreensão mais geral do problema e fornecer estratégias de trabalho para evitar a danificação estrutural.

6.1. Produção de camada amorfa

As amostras bombardeadas com um feixe de íons energéticos sofrem um processo de desbaste devido à seqüência de colisões binárias entre os íons acelerados e os átomos do alvo, como foi discutido no capítulo 2. Neste processo os átomos do alvo movem-se para fora das suas posições de equilíbrio na rede cristalina. Caso não ocorra um processo dinâmico de re-arranjo do cristal, sua estrutura fica danificada e pode resultar na formação de uma região amorfa. A figura 6.1 mostra o resultado de uma simulação numérica da trajetória de um íon de Ar^+ incidindo com energia de 6 keV a um ângulo de 20° num alvo de silício (Si). O ponto escuro representa a posição final do íon e os pontos claro correspondem aos átomos de Si que foram deslocados de sua posição de rede com energia maior que 20 eV, evitando assim uma recombinação térmica à temperatura ambiente. Esta figura dá uma idéia clara do processo de danificação, permitindo imaginar como é o acúmulo de danos com o bombardeamento de muitos íons.

Contudo, considerando-se que átomos de Si estão sendo removidos devido ao *sputtering*, chega-se a uma situação onde a região danificada é removida, mas novos danos se produzem numa camada mais profunda. Para um feixe estável e contínuo, esta situação alcança um equilíbrio dinâmico onde o resultado é a produção de uma camada amorfa de espessura constante.

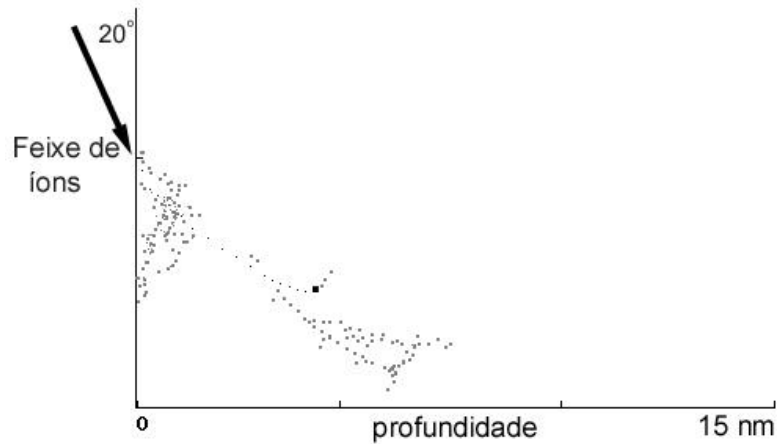


Figura 6.1 Resultado de uma simulação do tipo Monte Carlo mostrando como é a trajetória de um íon (ponto escuro), dentro da matriz cristalina. A ordenada neste caso representa o eixo y do plano perpendicular a amostra e a profundidade o eixo x. Os pontos claros representam os átomos de silício que foram deslocados de sua posição de rede. O feixe de íons está incidindo com energia igual a 6 keV e ângulo igual a 20° [7].

Esta camada amorfa ocorre principalmente em materiais semicondutores e isolantes em geral. No caso de metais, com raras exceções, não se observa a formação de zonas amorfas pelo processo de desbastamento iônico. A figura 6.2 ilustra esquematicamente como fica uma amostra de Si após processo de afinamento via desbastamento iônico, onde é possível observar que a região cristalina representativa do material em estudo é relativamente menor que a espessura da amostra.

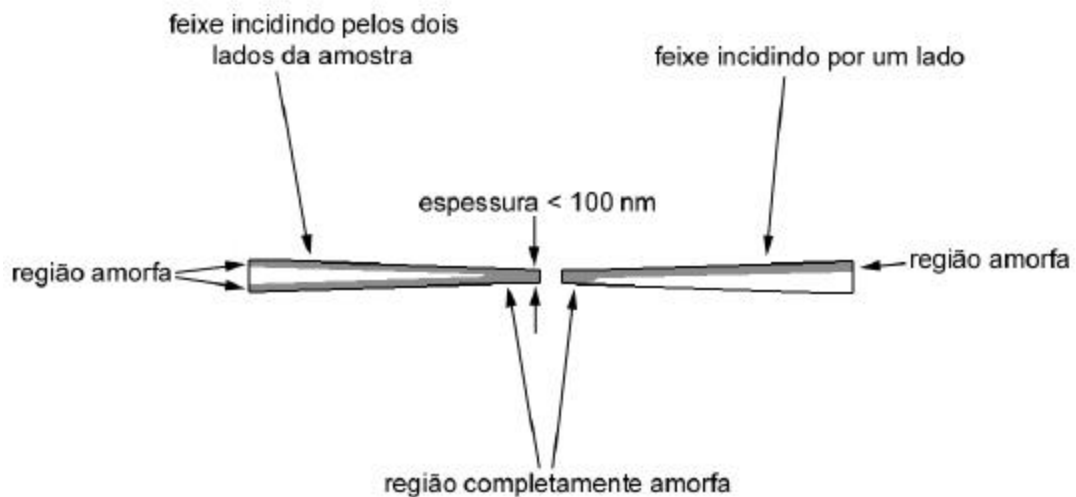


Figura 6.2 Representação esquemática da camada amorfa produzida pelo bombardeamento iônico em uma amostra para MET. O feixe pode incidir por um lado da amostra ou pelos dois lados da amostra.

Para demonstrar a formação da camada amorfa mais claramente, realizamos um conjunto de experimentos visando determinar a espessura da camada amorfa em função de parâmetros típicos utilizados na preparação de amostras para microscopia (MET). Ou seja, a energia do feixe, ângulo de incidência do feixe sobre a amostra e temperatura da própria amostra. Para realizar estas medidas foi necessário realizar o bombardeamento iônico sobre uma área relativamente grande (da ordem de 1 cm^2), possibilitando assim o preparo posterior de uma amostra para observação via MET com geometria de seção transversal. Cabe observar que aparelhos comerciais de *ion milling* geralmente são otimizados para bombardear áreas correspondentes a uma amostra de 3 mm de diâmetro. Com a versatilidade do nosso equipamento foi possível realizar a irradiação de áreas maiores, devido à pequena divergência do feixe e à possibilidade de posicionar a amostra a uma distância suficientemente grande da fonte de íons (ver capítulo 4). Além disso, como veremos mais adiante, também utilizamos um implantador de íons para simular os processos de *ion milling*. A figura 6.3a mostra como a amostra é bombardeada, a superfície é preparada para observação em geometria de seção transversal (figura 6.3b), resultando no tipo de amostra esquematizado na figura 6.3c e na figura 6.3d podemos ver um resultado típico analisado por MET.

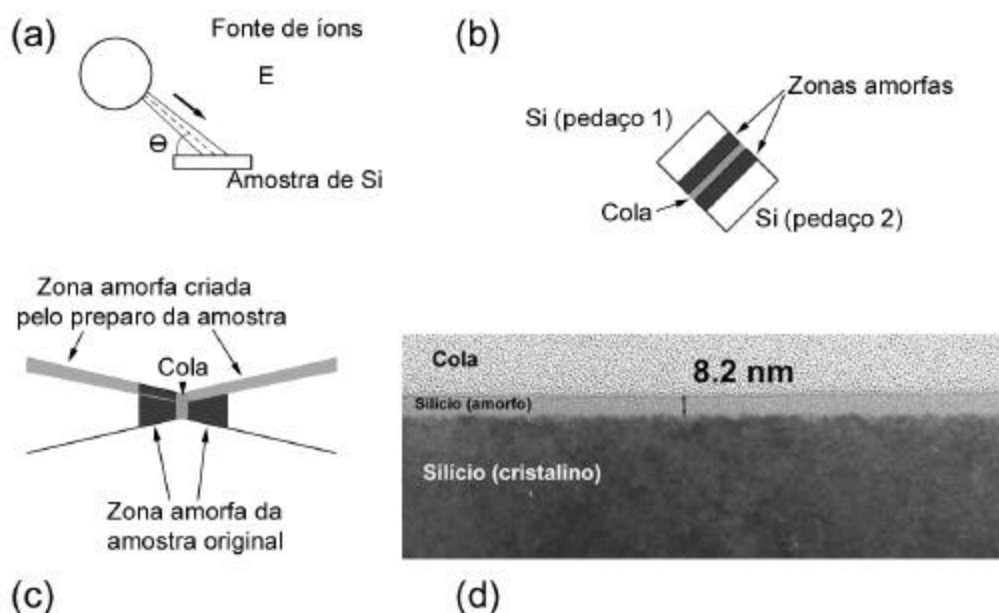


Figura 6.3 Em (a) podemos ver como a amostra é bombardeada. A amostra é preparada em seção transversal (“cross section”) para observação (b). A amostra resultante está ilustrada esquematicamente em (c). Em (d) Micrografia de uma das amostras mostrando a camada amorfa produzida pelo feixe de Ar, com tensão de anodo de 6 kV incidindo na amostra com 20° em relação a superfície.

A micrografia mostrada na figura 6.3d foi realizada no microscópio JEM 2010 do CME-UFRGS. Apesar desta micrografia mostrar apenas uma pequena região do material, cabe ressaltar de que observações documentadas (micrografias) obtidas de diferentes regiões da amostra são bastante similares, de modo que a figura 6.3d pode ser considerada representativa. Cabe também salientar que o bombardeio das amostras foi feito por tempo de 15 min. Considerando que nossas medidas de desgaste mostraram taxas da ordem de 1,2 $\mu\text{m/h}$, o tempo de 15 minutos é mais do que suficiente para que o processo dinâmico de desgaste e danificação tenha atingido o estágio estacionário. Seguindo a sistemática experimental descrita acima procuramos avaliar para uma energia fixa de 6 keV como varia a espessura da camada amorfa em função do ângulo de incidência do feixe sobre a amostra.

A situação esquematizada na figura 6.3c chama a atenção para uma limitação do processo de medida descrito acima. Ou seja, a preparação de amostras *cross-section* inexoravelmente também introduz uma camada amorfa, podendo mascarar o resultado da observação nas regiões mais finas. Nestas regiões, a espessura da camada amorfa pode ser próxima ou igual a espessura da amostra. Neste sentido salientamos que as observações foram feitas preferencialmente em zonas de espessuras maiores que 200 nm. Contudo isto pode levar a um erro de medida caso o alinhamento da amostra em relação ao feixe de elétrons não seja exatamente uma condição onde o feixe é paralelo à interface amorfo-cristal.

Os resultados obtidos das medidas de espessura da camada amorfa em função do ângulo de incidência do feixe estão resumidos na figura 6.4. Os pontos escuros representam os dados experimentais e a linha contínua representa um escalonamento obtido com parâmetros de alcance de íons, que será discutido mais adiante. Esta figura mostra claramente que a espessura da camada amorfa diminui com o ângulo de incidência do feixe.

A espessura da camada amorfa depende também da energia do feixe de íons e da temperatura do alvo. Com o objetivo de avaliar a dependência da mesma com a energia um conjunto de amostras do mesmo tipo (silício monocristalino com orientação (100)) foi implantado com íons de Ar^+ , com direção normal à superfície, nas seguintes energias 10 kV, 15 kV, 20 kV, 30 kV. Para cada energia foram efetuadas implantações a temperatura de nitrogênio líquido, 77K (-196°C), ambiente 298K (25°C) e 373K (100°C).

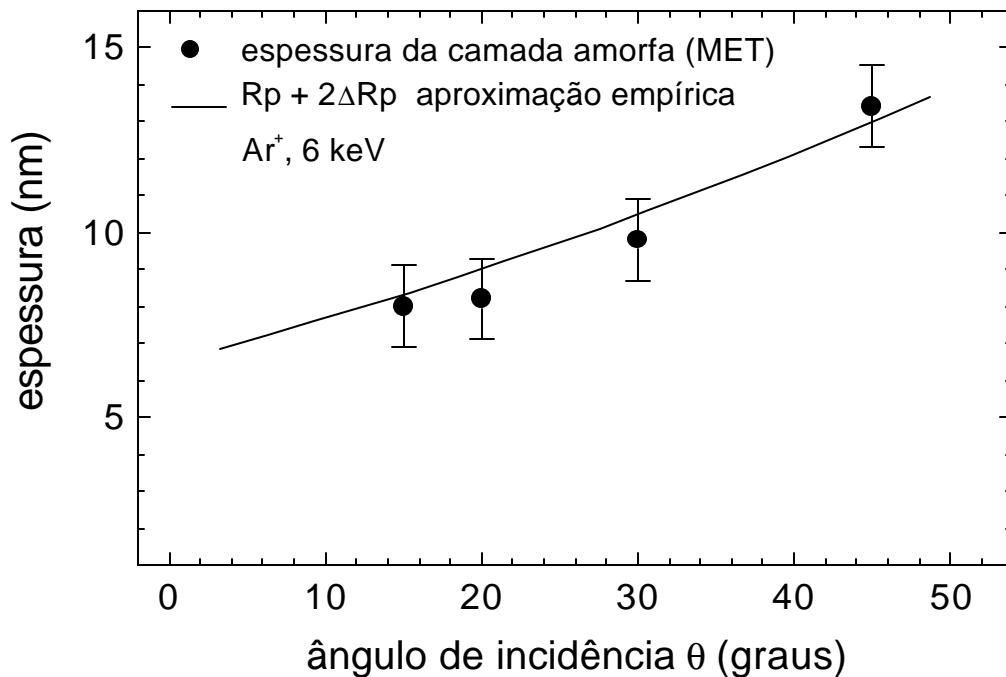


Figura 6.4 Gráfico mostrando a dependência da espessura da camada amorfa com o ângulo de incidência do feixe de íons de argônio, juntamente com a aproximação empírica $R_p + 2\Delta R_p$. A camada amorfa foi medida após a observação por MET.

Enfatizamos que estas amostras foram preparadas por implantação iônica porque infraestrutura existente possibilita o controle de temperatura do alvo. Por outro lado, a desvantagem do uso deste implantador é que a sua energia mínima é de 10 keV. A fluência do feixe foi tipicamente de 1×10^{15} a 5×10^{15} Ar^+/cm^2 (correspondendo a tempos da ordem de 30 a 150 min), que também pode ser considerado suficiente para que o estágio estacionário seja alcançado. Além das medidas por MET, a espessura da camada amorfa também foi estimada pela técnica de retroespalhamento Rutherford em situação de canalização (RBS/C). A técnica de RBS tem a vantagem de poder ser aplicada sobre a amostra implantada sem requerer qualquer tipo de preparação. Além disso trata-se de uma medida relativamente rápida. Detalhes da aplicação da técnica podem ser obtidas nas referências [22, 23]. A figura 6.5 mostra como se correlacionam as medidas de MET com a de RBS/C para o caso da amostra implantada a 30 keV na temperatura de N_2 líquido (77K). A espessura da camada amorfa medida pela técnica de RBS fica determinada pela largura a meia altura (“FWHM”) entre as rampas de subida e descida da curva.

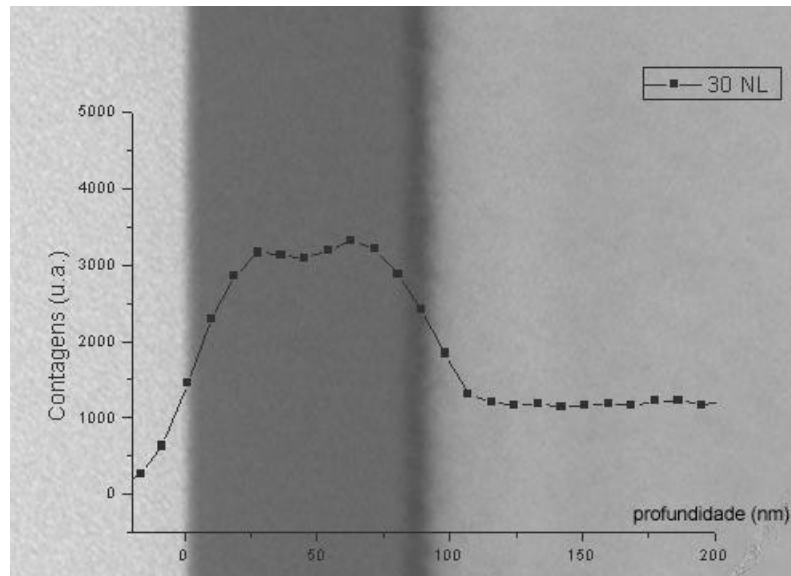


Figura 6.5 Figura mostrando como se correlacionam as medidas obtidas pelas técnicas de RBS e MET para uma amostra implantada com íons de Ar^+ com energia de 30 keV em uma temperatura de 77K. A linha escura serve apenas para guiar os olhos ao longo dos pontos experimentais.

A figura 6.6 mostra as medidas efetuadas através da técnica de RBS nas amostras implantadas com energia do feixe igual a 30 keV. Podemos claramente notar a variação da espessura da camada amorfa para as temperaturas 77K, 298K, 373K (-196°C, 25°C, 100°C).

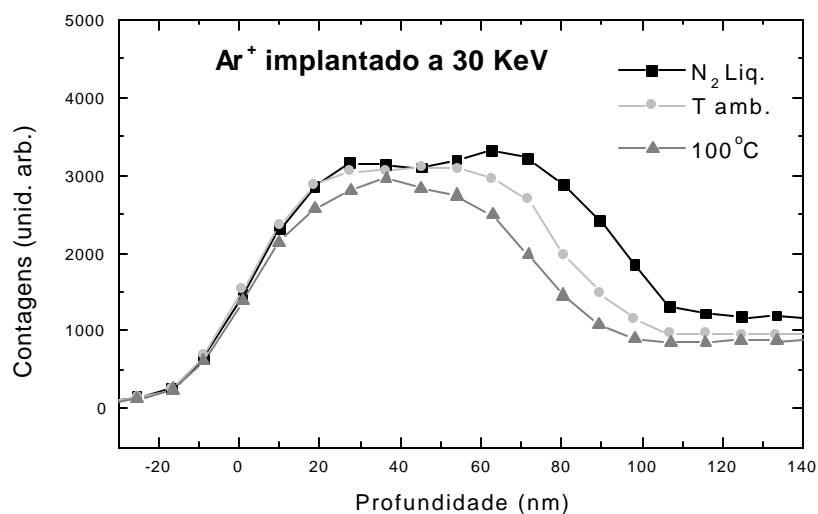


Figura 6.6 Figura mostrando a espessura da camada amorfa medida através da técnica de RBS. A amostra foi implantada com íons de Ar^+ com energia igual a 30 keV para três temperaturas diferentes do substrato.

Por fim a figura 6.7 mostra a diferença de espessura para a camada amorfa entre amostras implantadas com íons com energia 10 keV, porém com temperaturas diferentes do substrato. As micrografias, obtidas por MET, mostram três zonas distintas indicadas na figura. A zona de cola devido à preparação em seção transversal, a região do silício amorfo e a zona do silício cristalino. Nesta figura se observa claramente como a espessura da camada amorfa varia com a temperatura do substrato.

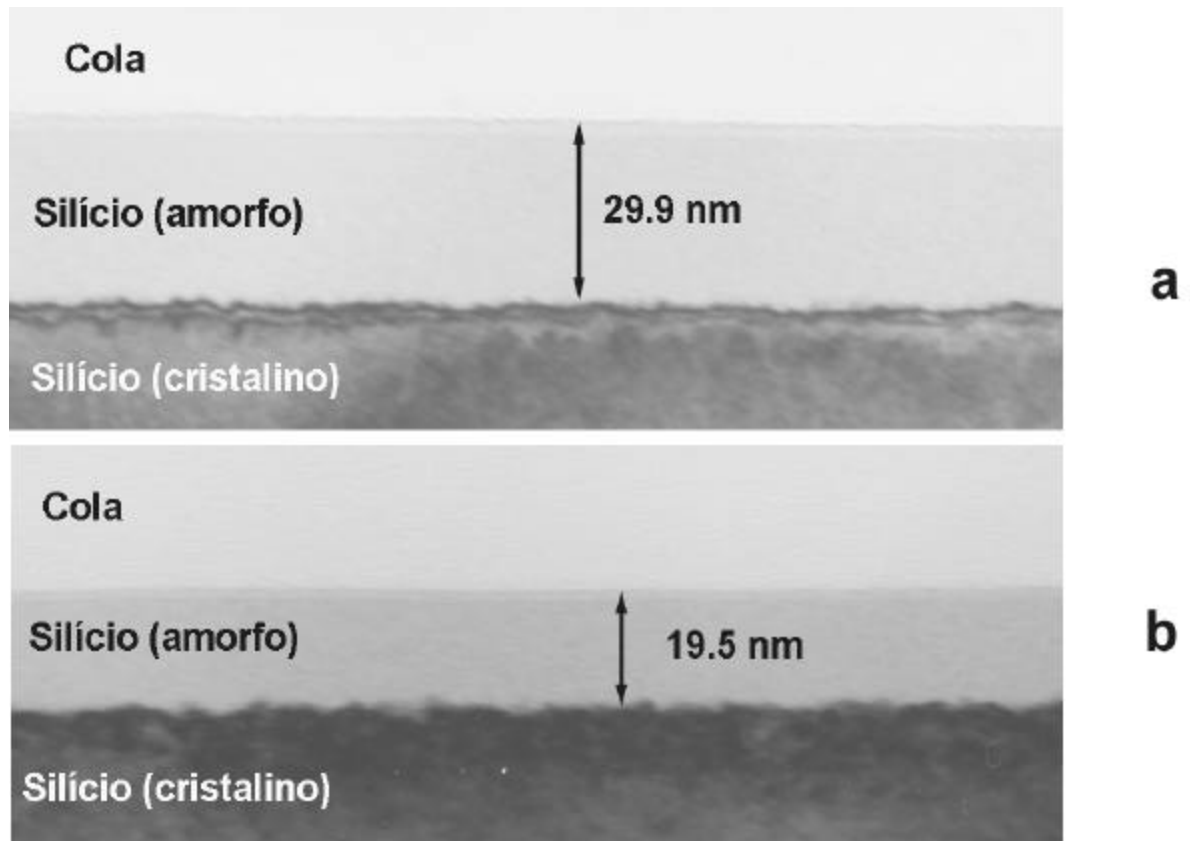


Figura 6.7 Figura mostrando a diferença de espessura da camada amorfa para uma amostra bombardeada com íons de Ar^+ com energia igual a 10 keV e ângulo $\theta = 90^\circ$. Em (a) podemos ver a amostra bombardeada a temperatura de nitrogênio líquido e em (b) a temperatura é igual a 373 K (100°C).

Os resultados gerais das medidas em função da energia e temperatura estão resumidas na figura 6.8. Nesta figura podemos observar que a espessura da camada amorfa é maior para temperaturas mais baixas e diminui com o aumento de temperatura. Isto se deve ao fato de que existe um processo dinâmico de recristalização que depende da temperatura. A figura também mostra o resultado óbvio de que a espessura da camada amorfa aumenta para energias do feixe maiores.

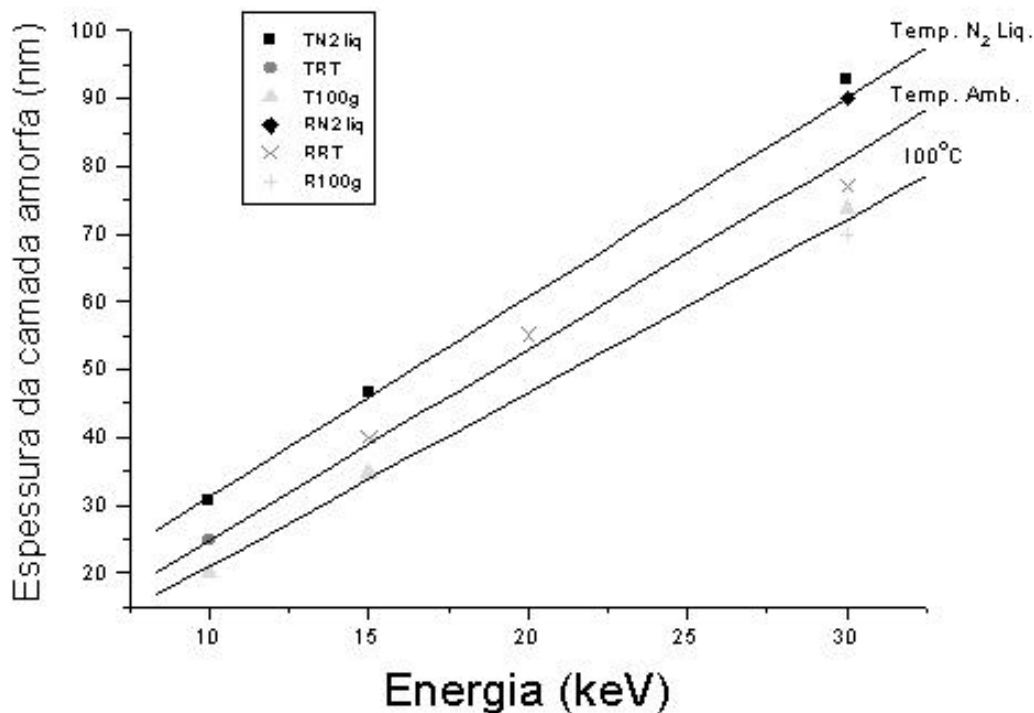


Figura 6.8 Resultado obtidos para espessura da camada amorfa em função da energia, a partir das medidas efetuadas com as técnicas de RBS e MET. As retas são apenas para guiar os olhos ao longo dos pontos.

6.2. Escalonamento empírico da espessura das zonas amorfas

O conjunto de dados descrito acima, foi levantado com o objetivo de proporcionar a determinação de um escalonamento empírico da espessura da camada amorfa em função de parâmetros de alcance de íons em sólidos. Os parâmetros de alcance são calculados com base em processos de colisão binária, tanto de íons com átomos do alvo bem como dos átomos do alvo com outros átomos (cascata de colisões). A idéia geral é de que, uma vez obtida as regras de escalonamento, seja possível prever a espessura da camada amorfa em função de cálculos de alcance possibilitando assim uma generalização dos resultados para situações experimentais. Este procedimento pode ser justificado com base nas leis de escalonamento universal das colisões atômicas descritas por potenciais tipo “Thomas-Fermi”. As referências [24, 25, 26] dão uma idéia clara de como estes princípios se aplicam para diversas situações.

A figura 6.9 mostra esquematicamente como se definem os parâmetros de alcance projetado (R_p) e a metade do desvio padrão do perfil longitudinal de alcance (DR_p) com a

distribuição de íons dentro do material. Observando a figura 6.9b verifica-se que existe uma grande quantidade de íons depositados e consequentemente de defeitos pontuais (átomos de silício retirados da posição de rede) a profundidade maiores do que o valor de R_p . Isto significa que a espessura da camada amorfa é maior do que R_p .

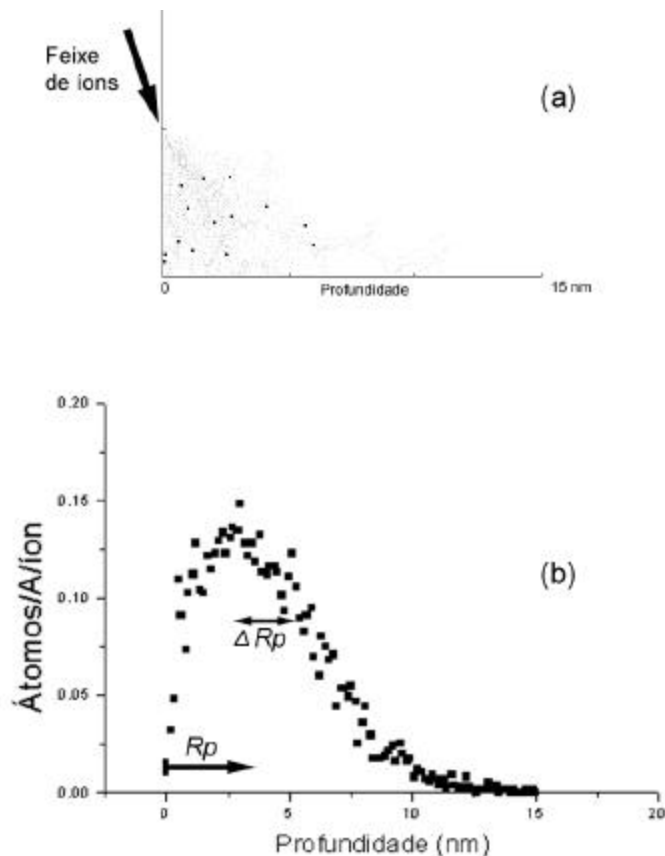


Figura 6.9 Figura mostrando o resultado de uma simulação para 20 íons de Ar^+ incidindo com energia igual a 6 keV e ângulo de 20° . Em (a) podemos ver como é a cascata de átomos de silício retirados da sua posição de rede (pontos cinza claro) e a posição final dos íons (pontos escuros). Em (b) podemos a distribuição final dos íons no material e como se definem os parâmetros de alcance projetado (R_p) e metade do desvio padrão do perfil longitudinal de alcance (ΔR_p) [7].

Neste sentido procurando um escalonamento, podemos relacionar empiricamente a espessura da camada amorfa com parâmetro definido como $R_p + X \cdot \Delta R_p$. O valor de X foi determinado através do ajuste com os dados experimentais (ver figura 6.4) como sendo $X = 2$. Os ajustes empíricos para descrever os efeitos da temperatura do alvo ainda não foram implementados. Contudo, assumindo que o ajuste empírico representado na figura 6.4 possa ser extrapolado para outras situações, podemos aplicar isto aos dados experimentais presentes a figura 6.8. Os resultados são bastante razoáveis para os pontos de mais baixa energia (10

keV) mas, nas energias mais altas, já não se aplicam muito bem. Em outras palavras o valor de X apresenta uma pequena dependência com a energia. Como o processo de desbastamento iônico se dá sempre abaixo de 10 keV podemos considerar aceitável a aproximação de descrever a espessura da camada amorfa como $R_p + 2.DR_p$.

A aproximação para a espessura da camada amorfa utilizando $R_p + 2.DR_p$ leva em conta sempre a tensão aplicada ao ânodo. No presente caso não foi realizado uma medida do perfil de energia do feixe. Contudo, sabemos que existe uma distribuição de energia que não é unimodal. Além disso sabemos que existe uma certa quantidade de íons com energia próxima à tensão aplicada ao ânodo. Os íons de mais alta energia, apesar de ser em menor quantidade como a figura 4.17 mostrou, irão danificar mais a amostra e podem ser considerados como os principais responsáveis pela espessura da camada amorfa.

6.3. Produção de átomos de silício intersticiais na região cristalina da matriz

Além da criação de uma camada amorfa na superfície do material, outras alterações da microestrutura podem ocorrer durante o afinamento. O bombardeamento com feixe de íons de argônio pode acarretar o deslocamento de átomos das suas posições originais. Um aspecto pouco estudado até o presente é o de que, em consequência disto, átomos intersticiais podem ser produzidos dentro da região cristalina da matriz. Estes átomos que já são móveis em temperaturas bem abaixo da temperatura ambiente e podem causar a formação de aglomerados, que não são observáveis via MET, ou de defeitos estendidos, que podem ser observáveis via MET. Nesta seção mostramos os resultados de uma análise semi-empírica deste fenômeno de produção de átomos intersticiais, considerando como caso modelo uma matriz de silício. Com base nestes resultados procuramos fornecer suporte para otimizar o processo de desbastamento, minimizando a produção destes defeitos.

Cada íon de argônio incidente produz uma cascata de átomos de silício deslocados da sua posição de equilíbrio. Uma boa parte destes átomos pára dentro da camada amorfa, não afetando a microestrutura do material. Contudo alguns átomos de recuo podem parar em posições intersticiais dentro da região cristalina da matriz. A figura 6.10 mostra como exemplo uma cascata de átomos silício produzida por 20 íons de Ar^+ com energia igual a 6 keV, incidindo a um ângulo de 20° com respeito a superfície. Observa-se que existem muitos átomos de silício que se deslocam da sua posição na rede cristalina, apesar da pouca

quantidade de íons de argônio (20). Os pontos escuros representam os íons de Ar^+ e os pontos claros correspondem a posição dos átomos de silício deslocados. A linha vertical significa a espessura da camada amorfa medida experimentalmente. Esta figura deixa claro que existem átomos de silício intersticial produzida na região cristalina do material.

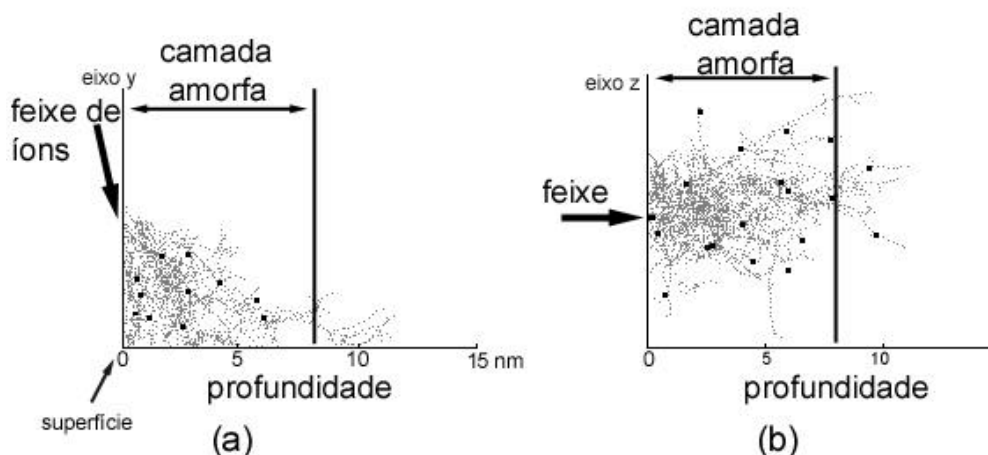


Figura 6.10 Figura ilustrando a cascata de átomos de silício (pontos cinza claro) recuados da sua posição original. Nesta simulação do tipo Monte Carlo, utilizou-se 20 íons de argônio com energia igual a 6keV incidindo com ângulo igual a 20° com respeito a superfície. Em (a) temos uma visão perpendicular a direção do feixe, mostrando a zona amorfa que possui espessura igual a 8 nm conforme os dados experimentais. Em (b) a mesma situação porém em visão paralela a direção do feixe.

A distribuição dos átomos de silício no alvo como um todo varia com a energia e o ângulo de incidência do feixe de íons e pode ser predita por uma função densidade de probabilidade. Com o objetivo de avaliar esta dependência, foram efetuadas simulações para 2500 íons de argônio incidindo sobre um alvo de silício com energia igual a 2, 4, 6 keV e ângulo em relação a superfície igual a 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 45° . É possível estimar a quantidade de átomos de silício intersticiais injetados e/ou produzidos na parte cristalina do substrato utilizando uma função de densidade de probabilidade de produção de átomos de silício deslocados da posição de equilíbrio e o escalonamento empírico para a espessura da camada amorfa, discutida anteriormente. A área sob a função densidade de probabilidade, a partir da profundidade igual a espessura da camada amorfa, é proporcional à quantidade de átomos injetados e/ou produzidos dentro da parte cristalina do alvo. A figura 6.11 mostra isto para íons de Ar incidindo com energia igual a 4 keV e um ângulo de 15° em relação à superfície. A espessura da camada amorfa neste caso é de aproximadamente 6 nm. Assim, a área sombreada da figura corresponde à quantidade de átomos que foram injetados ou

produzidos na parte cristalina do material. Este número pode ser determinado de forma relativa. Nas simulações sabemos que foram introduzidos 2500 íons de Ar^+ . Assim, a área total da figura corresponde a número de átomos de silício deslocados pelos 2500 íons. Logo se pode calcular pela razão entre os dois, determinando-se quantos átomos de silício por íon incidente de argônio foram injetados ou produzidos dentro da região cristalina. Esta razão se denomina taxa de produção de átomos intersticiais dentro da região cristalina do material (I_{si}/Ar^+).

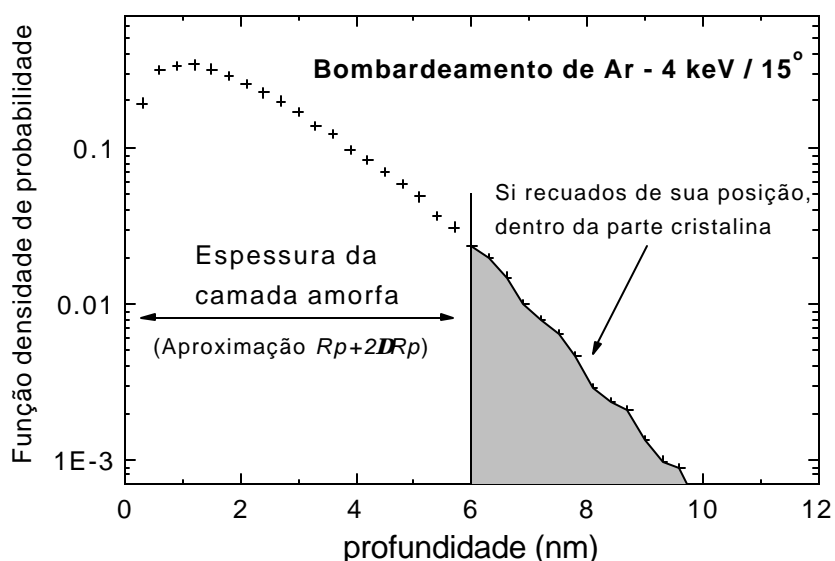


Figura 6.11 Figura mostrando a função densidade de probabilidade e a área sombreada de onde é possível estimar a quantidade de átomos intersticiais injetados, produzidos na região cristalina do material.

A figura 6.12 mostra as taxas obtidas para todas as combinações de energia e ângulo de incidência. A taxa de injeção apresenta valor máximo em torno de 0,8 para um ângulo de incidência em torno de 15° . Para ângulos menores que 15° a taxa I_{si}/Ar^+ diminuiu devido a rápida redução do alcance dos átomos de silício comparado com a espessura da camada amorfa. Em ângulos maiores que 15° , podemos explicar a diminuição da taxa de produção de intersticiais observando que a espessura da camada amorfa aumenta mais rapidamente do que a profundidade alcançada pelo átomos de silício deslocados da posição de rede. Então, com o aumento de espessura da camada amorfa, a área correspondente a quantidade de átomos produzidos ou injetados (por exemplo, figura 6.11) é proporcionalmente menor.

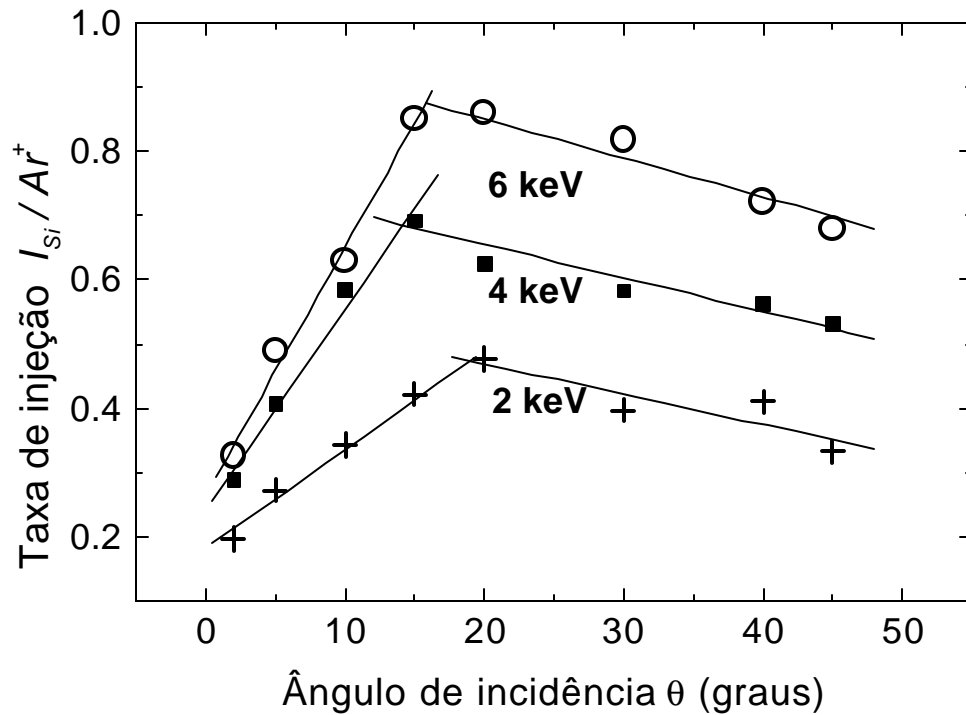


Figura 6.12 Figura mostrando a dependência da taxa de produção de átomos intersticiais com o ângulo e a energia. As retas servem apenas para guiar os olhos ao longo do conjunto de pontos.

Esta figura mostra que, independentemente da energia dos íons, o máximo previsto para a produção de átomos intersticiais na região cristalina ocorre para ângulos em torno de 15° . O que varia com a energia é o número relativo de átomos produzidos por íon de argônio (I_{Si}/Ar^+). Neste sentido a fonte de íons utilizada no equipamento é capaz trabalhar com tensões de ânodo de até 2 kV, mas como sabemos isto representa uma parcela maior de corrente de feixe com energia mais baixa que 2 keV. Os números aqui apresentados não tem a pretensão de serem valores absolutos pois seu cálculo é baseada em simulação numérica contendo um grande número de aproximações e também de um ajuste semi-empírico para descrever a espessura da camada amorfa. Portanto, o resultado importante é o comportamento relativo apresentado na figura. Neste sentido podemos ter uma informação sobre a produção de intersticiais dentro da região cristalina em função do ângulo e da energia do feixe.

No caso específico de amostras de silício, sabe-se que átomos intersticiais são móveis mesmo a temperaturas bem abaixo da temperatura ambiente. Assim, a produção de intersticiais pode resultar no seu aglomeramento na forma de aglomerados (“clusters”) ou

então defeitos estendidos. Na figura 6.13 mostra a situação para uma amostra de silício implantada com íons de Si^+ com energia igual a 3,5 MeV, estas amostras posteriormente foram preparadas para observação via MET, para observação de defeitos na região chamada de *end-of-range*, ou seja, a uma profundidade igual ao alcance R_p para íons de Si^+ com tal energia. Porém observou-se sistematicamente a existência de defeitos na região correspondente a metade do valor de R_p , ou seja, de $R_p/2$ (ver artigo em anexo). As amostras foram então preparadas 3 vezes em cada ângulo de incidência do feixe de Ar^+ durante a preparação. Nas micrografias da figura 6.13a até c existem a clara formação de defeitos na região assinaladas, o mesmo não ocorrendo para a figura 6.13d onde a amostra foi preparada com um baixo ângulo de incidência.

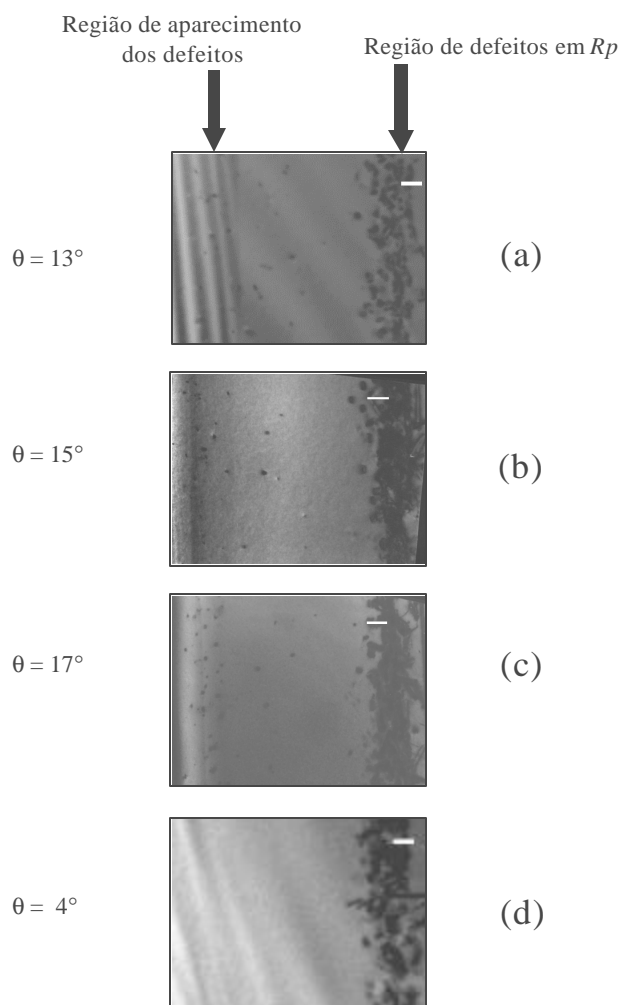


Figura 6.13 Figura mostrando micrografias de amostras de silício, implantado com íons de Si^+ com energia igual a 3,5 MeV, preparadas sob diversos ângulos. As figuras de (a) até (c) mostram a formação de defeitos. Em (d) não existe a formação destes defeitos. A barra branca nas micrografias corresponde a 200 nm.

Como os átomos intersticiais podem ser móveis, podemos supor que os defeitos microscópicos (aí observados por contraste de difração ocasionado pelos campos de tensão) sejam decorrentes da captação de átomos intersticiais por defeitos pré-existentes, causados pela implantação de Si^+ com energia igual a 3,5 MeV. Este resultado pode ser entendido como uma comprovação experimental do conceito de produção de intersticiais, discutido acima.

O objetivo deste capítulo foi mostrar que se pode minimizar a produção de átomos intersticiais na matriz cristalina e a espessura da camada amorfa, produzidos pela etapa de afinamento final da preparação de amostras, através da escolha adequada dos parâmetros de desbastamento. Neste sentido o ângulo de incidência do feixe é um dos parâmetros mais importantes e o abaixamento do mesmo contribuiu para a diminuição dos efeitos da preparação. Cabe salientar que boa parte dos sistemas comerciais de “ion milling” operam em ângulos de 15° . Por outro lado, também discutimos a formação de camadas amorfas que, por se formarem inexoravelmente durante o bombardeio iônico de semicondutores ou isolantes, acarretam uma limitação da região representativa do material.

7. Conclusões e Perspectivas

O principal objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um equipamento de desbastamento iônico para preparar amostras destinadas a observação via microscopia eletrônica de transmissão. Este equipamento foi idealizado prevendo a possibilidade futura de introduzir métodos de preparação de amostras em condições especiais que geralmente não são disponíveis em equipamentos comerciais. Além disso também realizamos estudos sobre defeitos causados pelo feixe de íons do próprio equipamento.

O presente equipamento tem características que possibilitam seu uso em condições padrão de preparação de amostras para MET, com performance semelhante a de um equipamento comercial. Em outras palavras, para amostras de silício irradiadas com íons de Ar^+ acelerado a um potencial de 6 kV, obtivemos valores satisfatórios de taxa de desbastamento (da ordem de $1,5 \mu\text{m/h}$). Bem como amostras que apresentam áreas grandes de amostras suficientemente finas permitindo a observação detalhada da microestrutura mesmo com feixe de elétrons com energia de 120 keV. Trata-se de um equipamento relativamente complexo contendo 3 partes principais: câmara e sistema de vácuo, sistema da fonte de íons, sistema de suporte e movimentação mecânica. Este subsistemas são interagentes e podem ser controlados externamente. Com exceção do sistema de vácuo e da válvula termomecânica para alimentação de argônio, todos os demais componentes foram projetados e construídos na UFRGS. O projeto deste equipamento foi idealizado para possibilitar sua aplicação na irradiação de amostras com tamanhos de até 1 cm^2 , garantindo-se boa uniformidade no feixe. Além disso, o tamanho de câmara e a existência de aberturas laterais garantem uma ampla versatilidade para o desenvolvimento de outras aplicações.

A possibilidade de irradiar amostras grandes permitiu a realização de um estudo sistemático sobre os danos causados pelo feixe de íons Ar^+ sobre amostras de silício. Este estudo consistiu na caracterização da formação de camadas amorfas em função dos parâmetros: ângulo de incidência e energia do feixe de íons, temperatura da amostra durante a irradiação. Como resultados mostramos que espessura da camada amorfa cresce com o aumento da energia e ângulo de incidência do feixe, e também com a diminuição da temperatura do alvo. A formação deste tipo de camada amorfa acarreta uma redução do volume de amostra efetivamente representativo do material em estudo. Portanto é importante saber como minimizar a espessura destas camadas. Os dados experimentais obtidos neste

trabalho mostram que é possível estimar a espessura da camada amorfa em função de parâmetros, como o alcance projetado (R_p) dos íons e a metade do desvio padrão do perfil longitudinal de alcance (\mathbf{DR}_p), que são valores obtidos de programas de simulação amplamente testados na literatura. Neste sentido, formulamos uma regra de escalonamento empírico que permite prever como a espessura da camada amorfa varia com a energia e o ângulo de incidência do feixe de íons sobre amostras de silício a temperatura ambiente.

Além da criação de uma camada amorfa na superfície do material, o bombardeamento com feixe de íons de argônio acarreta o deslocamento de átomos das suas posições originais. Como consequência disto, átomos intersticiais são produzidos dentro da região cristalina da matriz. A produção e/ou injeção de átomos intersticiais de silício dentro da parte cristalina da matriz foi estudada através de simulações do tipo Monte Carlo para avaliar a sua dependência com a energia e o ângulo de incidência do feixe de íons de Ar^+ sobre amostras de silício. Estimamos a quantidade de átomos de silício injetados e/ou produzidos dentro da região cristalina do material através de uma função de densidade de probabilidade de produção de átomos deslocados da sua posição de equilíbrio e a regra de escalonamento empírico para a espessura da camada amorfa. Utilizamos uma razão que se denomina taxa de produção de átomos intersticiais dentro da região cristalina do material (I_{si}/Ar^+). Os resultados mostram que taxa de produção de intersticiais é máxima para um ângulo de incidência do feixe igual a 15° e independente da energia do feixe, considerando valores típicos de 2 a 6 keV. Os resultados não podem ser entendidos como uma previsão de valor absoluto, mas sim como indicação do comportamento da produção de átomos intersticiais dentro da região cristalina. No caso específico de amostras de silício, sabe-se que átomos intersticiais são móveis mesmo a temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Assim, a produção de intersticiais pode resultar no seu aglomeramento na forma de aglomerados (“clusters”) ou então defeitos estendidos. Estes defeitos estendidos podem ser observáveis via MET. O comportamento relativo discutido mostra que é conveniente, para a preparação de amostras para MET, operar com ângulos abaixo de 15° , minimizando os efeitos de preparação.

Como se trata de um protótipo construído em laboratório, nem todas as facilidades operacionais existentes em aparelhos comerciais foram incorporadas. As principais perspectivas de aprimoramento deste equipamento são: um sistema automático para detecção de furo na amostra e outro sistema para possibilitar o resfriamento ou aquecimento da amostra. Para o resfriamento da amostra existe uma possibilidade clara, utilizando a própria armadilha de nitrogênio líquido (“trap”) já existente. Além disso as características da fonte de

íons permitem a utilização de tensões de ânodo de até 2 kV, significando uma parcela significativa do feixe com energia mais baixa. Esta característica do feixe de íons devem ser mais exploradas com o intuito de minimizar a espessura da camada amorfa, mantendo uma boa taxa de desbaste. Por fim melhorar a focalização do feixe de íons deve permitir a operação a baixos ângulos.

Mais recentemente o resultado do uso deste equipamento também despertou o interesse para novas aplicações, como por exemplo a confecção de grades de difração para uso em laser.

8. Referências Bibliográficas

- [1] GROVE, W. R.. **Philosophical Magazine**, n. 5, p. 203, 1853.
- [2] SIGMUND, P.. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets. **Physical Review**, v. 184, n. 2, p.383-416, Ago. 1969.
- [3] SIGMUND, P. **Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts**. In: Behrisch, R. (Ed.), **Sputtering by Particle Bombardment I – Topics in Applied Physics**. Berlin: Springer-Verlag, v. 47, cap 2, 1981, 281p.
- [4] ZALM, P. C.. **Quantitative Sputtering**. In: CUOMO, J. J.; ROSSNAGEL, S. M.; KAUFMAN, H. R. (Eds.); **Handbook of Ion Beam Processing Technology: principles, deposition, film modification, and synthesis**. Park Ridge: Noyes Publications, 1989, cap 6. 438p.
- [5] NASTASI, M.; MAYER, J. W.. Thermodynamics and kinetics of phase transformations induced by ion irradiation. **Materials Science Reports**, v.6, p.1-51, 1990.
- [6] ANDERSEN, H.H.; BAY, H.L.. Heavy-ion sputtering yield review sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 46, n. 5, p.1919-1921, Maio 1975.
- [7] WILSON W.D.; HAGGMARK, L.G.; BIRSACK, J.P. **Physical Review B**, p.2458, 1977.
- [8] ZIEGLER, J.F.; BIRSACK, J.P.; LITTMARK, U.. **The Stopping and Range of Ions in Solids**. Frankfurt: Pergamon Press, v. 1, 1985, 320p.
- [8] ANDERSON, R. M.; TRACY, B.; BRAUMAN, J.. **Specimen preparation for Transmission Electron Microscopy of Materials III - Material Research Society Symposium Proceedings**. Boston: MRS, v. 254, 1992.
- [9] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy** 1ed., v. 1, New York: Plenum Press, 1996.
- [10] BARBER, D. J. Development of Ion-Beam Milling as a Major Tool for Electron Microscopy. **Microscopy and Microanalysis, The Americas Edition**, n.36, p. 5-8, Maio 1999.
- [11] THOMAS, G.; GORINGE, M. J.. **Transmission Electron Microscopy of Materials** 2ed. John Wiley & Sons, 1979, 388p.

- [12] MERLI, P. G.; VALDRÈ, U.. New Simple methods for jet cutting and for simultaneous thinning and cutting of disc specimens for electron microscopy. **Journal Physics E, Scientific Instruments**, v. 5, p. 933-935, 1972.
- [13] HIRSCH, P. ET AL. **Electron Microscopy of Thin Crystals**. New York: Robert E. Krieger Publishing Company, 2 ed., 1977, 563p.
- [14] Manual Balzers, sistema de vácuo, modelo TSH 260 D
- [15] Manual Balzers, sensor de vácuo PKR250, medidor modelo TPG 252A
- [16] Manual Balzers, válvula modelo UDV 140, controlador modelo RVG 050B
- [17] MCILRAITH, A. H. . A Charged Particle Oscillator. **The Journal of Vacuum Science and Technology**, vol.9, no. 1, p. 210-212, 1972.
- [18] FITCH R. K.; RUSHTON, G. J. Low pressure Ion source **The Journal of Vacuum Science and Technology**, v.9, no. 1, p. 379-382, 1972.
- [19] FITCH, R. K. et al. A New type of Ion Source, **J. Phys. D: Appl. Phys**, v.3, p. 1399-1402, 1970.
- [20] PHOMATIOD, L. et al. Development of an Ion Source for Spacelab. **Space Science Instrumentation** v.5, p.197-207, 1980.
- [21] FRANKS, J.. Performance of twin wire electrostatic charged-particle oscillator. **Vacuum**, v. 21, n.10, p.449, 1971.
- [22] CHU, W.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.. **Backscattering Spectrometry**. New york: Academic Press, 1 ed., 1978, 384p.
- [23] BEHAR, M. ET AL, Range in Si and Lighter Mono and Multi-element Targets, **Materials Sciences and Engineering**., v.1-2, p.1-80, 1995.
- [24] SANCHEZ, P.F. ET AL. Analitical Approximations for Range and Damage Parameter Predictions on a Microcomputer, **Nuclear Instruments. and Methods B**. v. 19/20 p.28-31, 1987.
- [25]. FICHTNER, P.F.P; ET AL. Range Profiles of 10 to 397 keV Ions ($29 \leq Z_1 \leq 83$) Implanted into Amorphous Silicon, **Nuclear Instruments and Methods B**, v.28 p.481-487, 1987.
- [26] FINK, D ET AL, Universal Relations Betwen Range and Damage Profile Parameters, **Radiation. Effects** v.103, p.89-101.

9. Anexos



Evidence for interstitial-type defects in the $R_p/2$ region of MeV-self-ion-implanted silicon produced by standard ion milling procedure

A. Peeva^{a,*}, R. Kögler^a, P. Werner^b, A.A.D. de Mattos^c, P.F.P. Fichtner^d,
M. Behar^d, W. Skorupa^a

^a Forschungszentrum Rossendorf, PF 510119, D-01314 Dresden, Germany

^b MPI für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, D-06120 Halle (Saale), Germany

^c CEMM – Pontificia Universidade Católica, Porto Alegre, RS, Brazil

^d UFRGS, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

Abstract

In the present study, we show that $R_p/2$ related defects can be observed by transmission electron microscopy (TEM). TEM observations on cross-sectional MeV self-ion-implanted Si samples have revealed the presence of a well-defined band of interstitial-type loop-like planar defects. These loops can be detected only after a specific ion milling procedure which is a part of the TEM specimen preparation process. Their creation can be explained by the injection of self-interstitial atoms produced by the ion milling process performed by Ar⁺ bombardment done at 15° incidence angle with respect to the TEM specimen surface. © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 61.72.Qq; 61.72.Cc; 61.72.Tt

Keywords: Ion implantation; Defect formation and annealing; Gettering

1. Introduction

Implantation at MeV energies and subsequent thermal annealing for trapping metallic impurities can create buried gettering layers in silicon, which are beyond the device region [1]. Gettering has been observed both around the projected ion range R_p and around approximately half the projected range $R_p/2$ [2–6]. Whilst R_p gettering is due to the

implanted ions and the interstitial-type extended defects, the $R_p/2$ gettering has been related to the presence of the intrinsic point defects and small defect clusters not directly seen by any standard techniques sensitive to the lattice structure like transmission electron microscopy TEM. The $R_p/2$ defects have been indirectly detected by metal decoration profiled by secondary ion mass spectroscopy (SIMS) [2–6]. The $R_p/2$ damage has been connected to the presence of the excess vacancies that result from the spatial separation of the interstitial and vacancy distributions created by the high-energy ions [2,4,6,7]. However, up to the present, there is no direct experimental proof re-

* Corresponding author. Tel.: +49-351-260-2065; fax: +49-351-260-3411.

E-mail address: a.peeva@fz-rossendorf.de (A. Peeva).

garding the above statement. On the other hand, it was universally assumed that the present ion-milling procedure used to prepare specimens for TEM examinations does not introduce any modification in the defect structure of the sample. In the present work we will demonstrate that the above statement is not completely true. In fact we will show that under standard conditions, the ion milling procedure may cause structural modifications into the thinned specimen. In particular when MeV self-ion-implanted and annealed Si samples are subsequently submitted to Ar milling sputtering, then it is possible to observe the presence of interstitial-type loop-like planar defects in the $R_p/2$ region. This feature in turn could indicate – as will be argued below – that interstitials are the primary defects responsible for the $R_p/2$ gettering effect.

2. Experimental procedure

A buried gettering layer has been formed by 3.5 MeV, 5×10^{15} at./cm² Si⁺ implantation with a projected range $R_p = 2.7$ μm . The substrates were (100)-oriented n-type Czochralski (CZ), (111)-oriented p-type float-zone (FZ) Si wafers and (100)-oriented p-type epitaxially grown Si layers (Epi-Si). Implantations were carried under 7° tilt orientation with respect to the main crystal axes. The implantation damage has been annealed by 700–1150°C thermal treatment in an Ar atmosphere for duration between 30 s and 1 h. All samples have been contaminated with Cu by 20 keV ion implantation to a fluence of 3×10^{13} cm⁻² on the rear face, either before or after the damage annealing. The redistribution of Cu throughout the sample bulk has been performed either simultaneously with the damage annealing or subsequently by an additional thermal treatment at 700°C for 5 min.

The samples have been analyzed by SIMS to determine the resulting Cu distribution. The microstructure of the residual defects after annealing has been investigated by XTEM. The TEM specimens have been prepared using either a Gatan Duo Mill 600 system using 4 keV Ar⁺ ions, 1 mA total current at incidence angles of 13°, 15° and 17° or a Gatan PIPS milling system

using 4 keV Ar⁺ ions and 10 μA ion current at incidence angle of 4°. TEM investigations have been performed under such conditions, so as that the creation of extended defects by the electron beam can be excluded. The TEM investigations have always been performed after the Si⁺ implantation and subsequent thermal treatment. In some few cases the TEM observations were done after the Cu implantation and further annealing.

3. Results and discussion

The $R_p/2$ effect is illustrated in Fig. 1. A composite of cross-section TEM bright field micrographs of a self-ion implanted p-type FZ-Si sample contaminated by 3×10^{13} Cu⁺ cm⁻² and annealed at 850°C for 1 h is shown. The TEM micrographs are compared with the corresponding Cu depth profile (Fig. 1(a)) measured by SIMS. In all TEM micrographs (Fig. 1(b)–(e)) can be seen a well-defined band of extended dislocations which have been formed around R_p . At the depth of the gettering band around $R_p/2$ (Fig. 1(a)) no defects have been observed in the sample milled by use of the Gatan PIPS (Fig. 1(e)). This result is in agreement with previous published results [2–6]. In contrast, a well-defined band of defects around $R_p/2$ has been observed in the specimen milled by use of the Gatan Duo Mill 600 (Fig. 1(b)–(d)). This band is characterized by an inhomogeneous distribution which very well corresponds to the Cu profile (Fig. 1(a)). The defects at $R_p/2$ are interstitial-type loop-like planar defects on (111) planes. Their interstitial character has been determined by the diffraction contrast technique.

The defects around the $R_p/2$ region have been generated during the sample thinning process by ion-beam milling. The ion milling is established as a near-universal TEM preparation technique for inorganic non-metals. Fig. 2 shows a schematic of a cross-sectional sample. The silicon sample is cut along the (110) lattice plane and the original surfaces of these two pieces are glued together. Firstly, the specimen is thinned by mechanical grinding, secondly by dimpling and finally by ion milling to achieve areas of electron transparency.

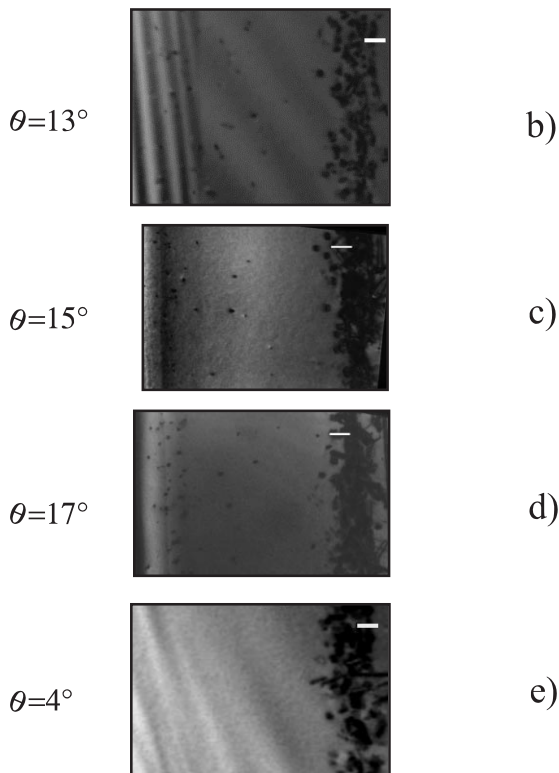
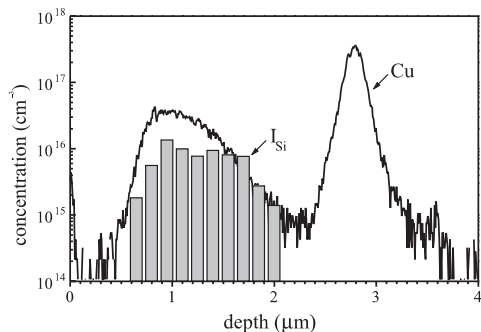


Fig. 1. SIMS Cu depth profile for 3.5 MeV, $5 \times 10^{15} \text{ Si}^+ \text{ cm}^{-2}$ implanted FZ-Si(111) contaminated by $3 \times 10^{13} \text{ Cu}^+ \text{ cm}^{-2}$ after furnace anneal of 850°C/1 h correlated with the concentration of self-interstitials bound in loops (bars); (b)–(e) XTEM bright field micrographs for the sample which are the same as in (a) prepared under the incident milling angles of 13°, 15°, 17° and 4°, respectively. The bar in the micrographs corresponds to 200 nm.

During the ion milling process the samples are sputtered by energetic ions. The bombarding ions sputter the target ejecting atoms at or just below the surface. Sputtering causes both direct (e.g. im-

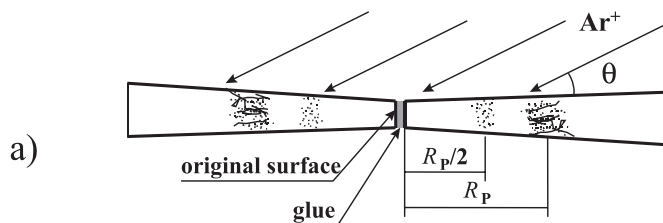


Fig. 2. A schematic of a TEM cross-sectional specimen, θ -incident milling angle. The defects around $R_p/2$ become visible by TEM after a special ion milling procedure.

plantation) and indirect (e.g. re-deposited atoms) effects. It is important to know the mechanisms by which surface structure develops during sputtering and the nature of the radiation damage. Ion milling produces an amorphous surface layer (AL) on the crystalline Si target. A set of Ar^+ irradiations has been performed in order to measure the thickness of the AL versus the ion incident angle θ with respect to the sample surface. The ion milling was performed by using a 6 keV Ar^+ beam with a nominal beam current of 20 μA at room temperature. The thickness t of the AL has been measured from the cross-section TEM image of the samples and it follows the empirical rule $t = R_p + 2\Delta R_p$, where R_p and ΔR_p are the projected Ar^+ range and range straggling calculated via the TRIM(95) code [8] (see Fig. 3). In a next

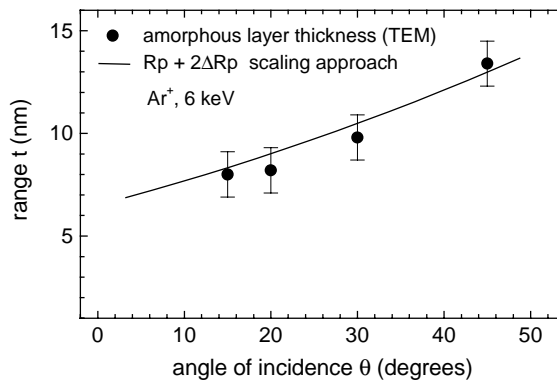


Fig. 3. Thickness of the amorphous top layer versus the angle of incidence for Ar bombardment at 6 keV. The continuous line represents the $R_p + 2\Delta R_p$ empirical scaling obtained using the Ar range predictions from the TRIM code.

step, by using the empirical $R_p + 2\Delta R_p$ scaling, we have estimated the amount of recoiled Si atoms distributed in the crystalline part of the target for a 4 keV Ar^+ sputtering beam. Each incident Ar^+ ion causes a cascade of Si recoils distributed in the target according to a probability density function which depends on the beam energy E and angle of incidence θ . Fig. 4 illustrates the probability density function predicted by TRIM(95), considering the case of a 4 keV Ar^+ beam impinging on a Si sample at 15° . The thickness of the amorphous layer according to the $R_p + 2\Delta R_p$ rule is 6 nm. The shaded area is proportional to the amount of recoiled Si atoms effectively injected into the crystalline part of the target. Fig. 5 shows the results of the above calculations, expressed in terms of the number of Si atoms (I_{Si}) injected in the crystal per incident Ar^+ ion (i.e. $I_{\text{Si}}/\text{Ar}^+$ injection rate). The maximum of the Si/Ar injection rate achieves a value of about 0.8 and occurs for an angle of incidence $\theta \approx 15^\circ$. The injection rate decreases with increasing θ ($\theta > 15^\circ$) because the thickness of the amorphous layer increases faster than the maximum depth of the Si recoils. On the other hand, for $\theta < 15^\circ$, the decrease of the injection rate with decreasing θ is a consequence of a faster reduction of the Si recoil range as compared to the AL thickness.

Since Si self-interstitial atoms are mobile even at room temperature, the Si recoils injected into

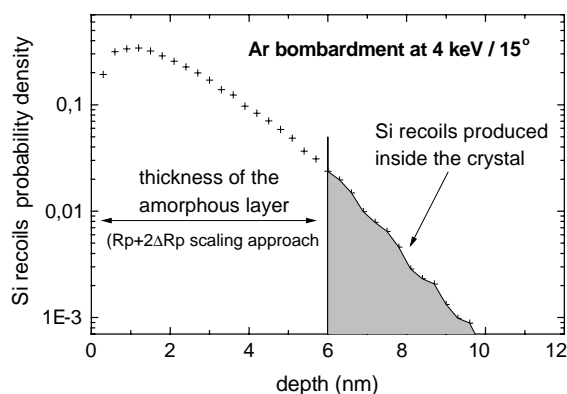


Fig. 4. Si recoil probability density as a function of depth. The shaded area is proportional to the amount of Si atom recoils produced inside the crystalline part of the sample.

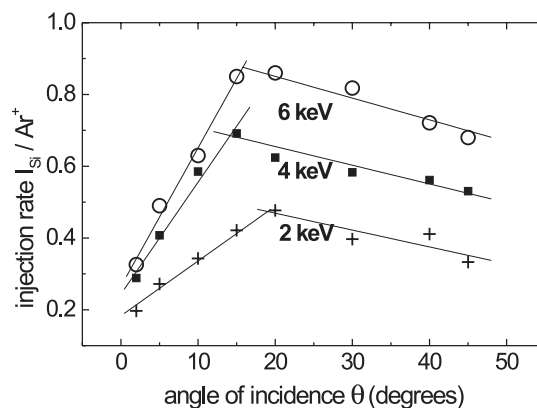


Fig. 5. Rate of Si self-interstitial atoms produced inside the crystalline part of the sample per incident Ar ion. Continuous lines were fitted to guide the eyes through the calculated points.

the crystalline part of the sample can contribute to the modification of the sample microstructure. A similar effect during SIMS profiling has been recently reported [9].

The incidence angle of the Ar^+ ions is the crucial parameter for the occurrence of TEM-visible defects at $R_p/2$. The low milling angle θ (4° – Gatan PIPS), Fig. 1(e), allows the smallest number of Si recoils to penetrate within the specimen. The use of a higher sputtering angle (13° , 15° , 17° – Gatan Duo Mill 600), Fig. 1(b)–(d), increases the number of the Si recoils injected into the TEM specimen. These preparation-induced self-interstitials may interact with interstitials remaining after MeV ion implantation and annealing and may form larger (observable) interstitial loops. Therefore, the loop density reflects the original interstitial stage in the $R_p/2$ region.

The concentration of interstitials bonded in loops at the $R_p/2$ region determined from Fig. 1(b) is shown in Fig. 1(a) as bars together with the Cu distribution. This determination has been carried out taking into account the depth distribution and the size of the loops observed in the $R_p/2$ region. Such interstitial loops caused by milling have been found also in CZ- and Epi-Si materials milled by the Gatan Duo Mill 600 (15° , 17°), in which the $R_p/2$ effect appears as proven by means of Cu gettering. Moreover, we have observed interstitial

loops in the $R_p/2$ region of the sample implanted and annealed under the conditions suitable for the appearance of $R_p/2$ gettering region but not contaminated with Cu. The defects around $R_p/2$ appear exactly at the same depth as in the sample contaminated by Cu. This means that the presence of Cu plays no role in the formation of the defects during milling which we have observed in $R_p/2$ region. The oxygen and impurity contents also do not play a major role as we have observed defects at $R_p/2$ for FZ (poor in oxygen), CZ (rich in oxygen) and Epi-Si (containing distinctly less impurities than Cz-Si). The interstitial loops which we observed appear only in $R_p/2$ region. It should be stressed that micrographs for unimplanted samples (not shown), milled under the same conditions as described above, do not show any defects at the $R_p/2$ region. This means that Ar ions cannot trigger any defect formation without the previous existence of Si interstitials.

It should be emphasized that the loops visible in Fig. 1(b)–(d) around the $R_p/2$ region are not the gettering centers for the Cu atoms because their appearance depends on the XTEM specimen preparation. However, the formation of interstitial loops can be taken as evidence for the presence of interstitials in the $R_p/2$ region before the milling procedure. We suggest that the actual gettering centers for Cu atoms at $R_p/2$ are self-interstitial agglomerates which could be in the form of very small interstitial clusters since they are not visible by XTEM.

Finally, we want to underline that the widely used commercial ion milling systems explored under standard conditions can introduce significant modifications on the defect structure of the samples.

4. Conclusions

In the present work we have shown that the standard Ar ion milling procedure performed at $\sim 15^\circ$ with respect to the specimen surface introduces interstitial loops on previously MeV self-implanted Si samples and that Si interstitials are injected into the TEM specimen during the milling process. These interstitials can modify the present defect structure of the samples. Furthermore, these observable interstitial loops could indicate the presence of self-interstitials in $R_p/2$ region that can be the real gettering sites for Cu impurities.

References

- [1] H. Wong, N.W. Cheung, P.K. Chu, J. Liu, J.W. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1023.
- [2] M. Tamura, T. Ando, K. Ohyu, *Nucl. Instr. and Meth. B* 59 (1991) 572.
- [3] R. Koegler, D. Panknin, W. Skorupa, P. Werner, A. Danilin, *Proceedings of the 11th International Conference on Ion Implantation and Technology* 96, IEEE Publ. 96TH8182, Piscataway, NJ, p. 679.
- [4] O. Kononchuk, R.A. Brown, S. Koveshnikov, K. Beaman, F. Gonzalez, G.A. Rozgonyi, *Solid State Phenomena* 57/58 (1997) 69.
- [5] R. Koegler, R.A. Yankov, J.R. Kaschny, M. Posselt, A.B. Danilin, W. Skorupa, *Nucl. Instr. and Meth. B* 142 (1998) 493.
- [6] R.A. Brown, O. Kononchuk, G.A. Rozgonyi, S. Koveshnikov, A.P. Knights, P.J. Simpson, F. Gonzalez, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2459.
- [7] K.-H. Heinig, H.-U. Jaeger, *Proceedings of the First ENDEASD Workshop, Greece, 1999*, p. 297.
- [8] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *Stopping and Ranges of Ions in Solids*, vol. 1, Pergamon Press, New York, 1985.
- [9] J. Cardenas, B.G. Svensson, W.-X. Ni, K.B. Joelsson, G.V. Hansson, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3088.

DEVELOPMENT OF A VERSATILE AND LOW COST ION MILLING SYSTEM

Augusto A. D. Mattos¹, Paulo F. P. Fichtner¹, Giovanna Machado² and Lúcio Farenzena³

¹ Escola de Engenharia, ² Instituto de Química, ³ Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P.O.B. 15051, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

Abstract

We report on the development of ion milling system for transmission electron microscopy (TEM) specimen preparation. Beam currents of a saddle field ion source were measured as a function of the applied anode voltage and ambient pressure. The erosion caused by Ar bombardment into Si substrates were evaluated.

1. Introduction

Transmission electron microscopy (TEM) observations depends fundamentally on the preparation of a electron transparent thin foil, which should be representative of the bulk material. Good TEM imaging conditions are obtained from samples with thin areas about 50 to 300 nm thick. There are many ways to produce TEM specimens depending on the material and on the information to be obtained. Ion milling is one of the most versatile methods, specially for ceramics, composites, polyphase or semiconductors materials, and also the best one for the preparation of cross-section specimens. This technique is based on the erosion (i.e. sputtering) caused by a beam of energetic ions impinging on the surface of a material. Within the typical energy range from 1 to 10keV used in the milling processes, elastic collisions between the energetic ions and the near surface atoms dominates the sputtering phenomena [1]. Depending on the material characteristics, TEM specimen preparation can be quite tricky and new ideas are continuously being improved. In the present work we report on preliminary results of the development of a simple but versatile ion milling system. The construction of such device seems worthwhile because the development of such knowledge also provides the skills to test and improve new sample preparation procedures.

2. Description of the apparatus

The most important component of an ion milling device is the source of the energetic ions. Because of the construction simplicity, we use a saddle field source type [2, 3]. Figure 1 shows a general view from the system, where the ion source (a) can be tilted from -90 to $+60^\circ$ with respect to the normal direction from the sample surface. The vacuum chamber has 6 lateral windows, where a liquid N₂ trapping (b), a faraday cup (c) and an inlet gas thermostatic valve (d) are distinguished. Other windows are used to connect the chamber to a turbo molecular vacuum pump (not shown) and for electrical feedthroughs. The last one is a glass window for observation. The rotating axis supporting the ion source is mounted on the rear window, which also contains a high tension and the cooling water feedthroughs for the ion source.

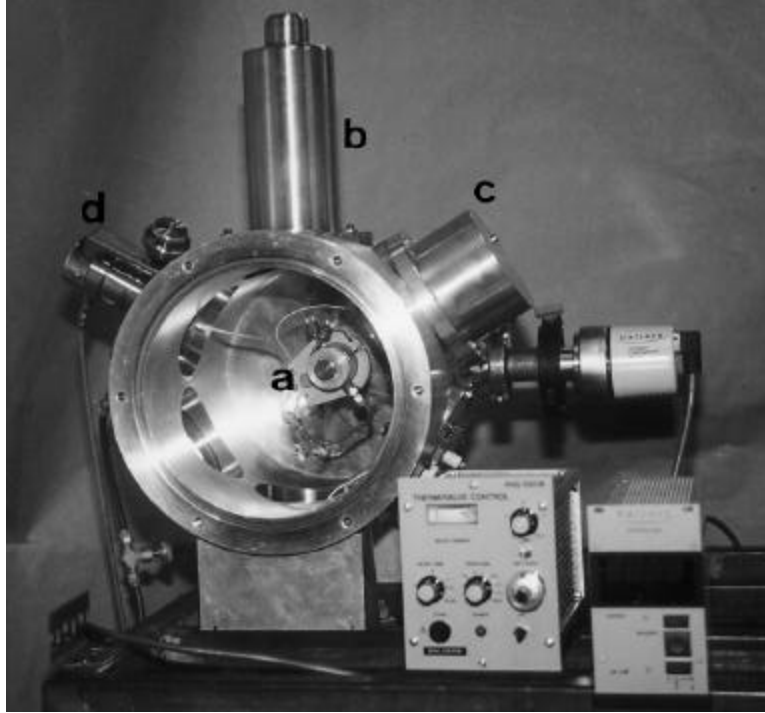


Fig. 1. General view of the ion milling system (see text)

The operating conditions of the ion source were evaluated using Ar beams as summarized in Fig. 2, which shows the beam current versus the applied anode voltage for several gas pressures in the vacuum chamber. We remark that such current values were measured using a faraday cup optimized to avoid secondary electron emission, and therefore represents an accurate measurement of the beam intensity. This result cannot be directly compared to those obtained during the sample preparation conditions, because secondary electron emission causes an enhancement of the measured current by a factor of 2 to 4 depending on the sample material. Figure 2 clearly shows that for each applied anode voltage, there is an optimum pressure that provides a maximum beam current. It is also interesting to point out one important characteristic of the saddle-field ion sources: the produced beam presents a large spectra of ion energies, having a significant fraction of the ions (typically 50%) with an energy about one half of the maximum energy obtained by the anode voltage [4]. In addition, these sources produce a slightly divergent beam, and therefore the irradiated area depends on the distance between the source and the sample.

Because of the energy spread of the ions, standard sputtering calculations cannot be used to estimate the erosion rates. Therefore, we used single crystalline (100) oriented Si substrates as a reference material to evaluate the sputtering rates. The experiments were performed using a normal incidence geometry and an anode voltage of 6 kV at an ambient pressure $p=6 \times 10^{-5}$ Torr. The beam was impinging a sample partially covered with a mask to protect the original surface, which became a reference to be compared with the one subjected to the ion bombardment. The erosion depth was evaluated by cross-section scanning electron microscopy observations. The sharp step on the micrograph shown in Fig. 3 represents the depth produced by 4h of bombardment. A set of erosion

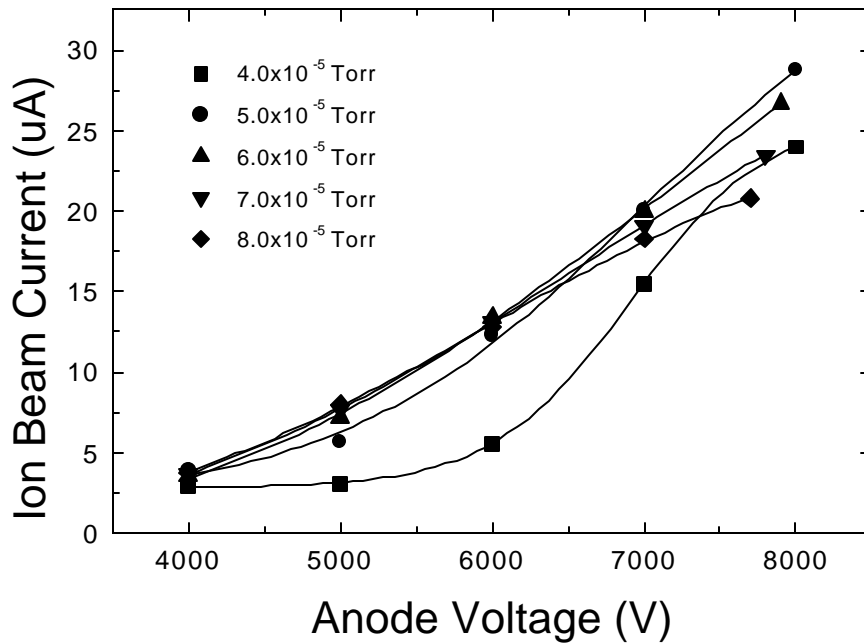


Fig. 2. Ion beam current as a function of the anode voltage for various values of ambient pressure. The lines were introduced to guide through the experimental points.

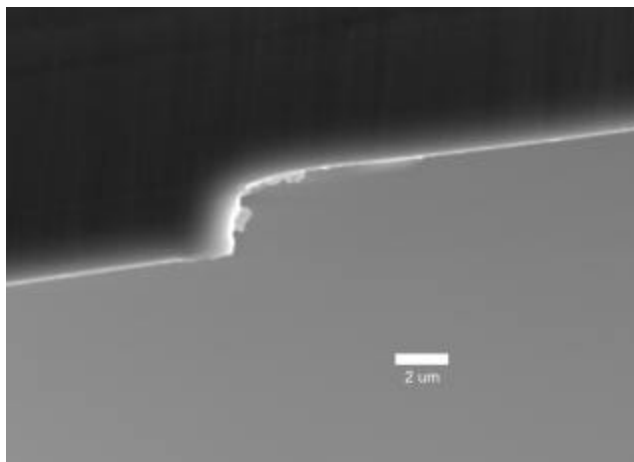


Fig. 3. Cross-section SEM image of the erosion effect caused by 4h Ar bombardment using 6 kV.

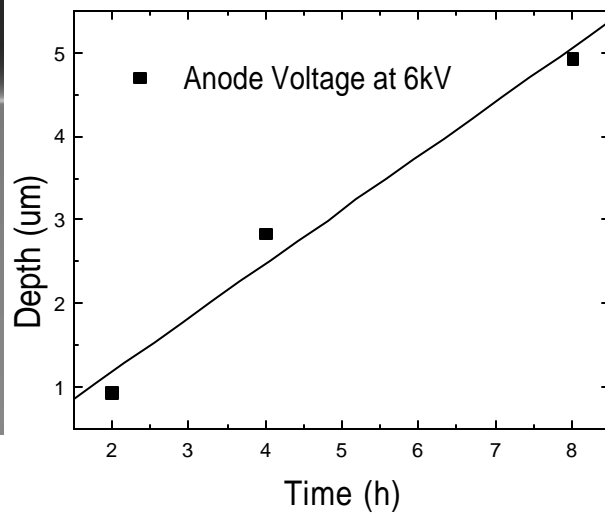


Fig. 4. Erosion depth as a function of beam time

depth measurements for different bombardments times is shown in the fig. 4. The slope of a fitted line provides an average sputtering rate $s=0.64\mu\text{m/h}$.

We remark that our testing conditions were not the ones that maximizes the results. For example, in order to get a sharp step for the erosion profile, as shown in Fig. 3, we have used a normal incidence geometry, whereas 3 to 4 times larger sputtering rates can be obtained using incidence angles about 80° from the normal direction [1]. Hence, the results shown in Fig. 3 and 4 represents indeed a reasonable performance of the equipment, which can be comparable to that from commercial devices operating under similar conditions.

3. Conclusions

In summary, we have developed an ion milling system based on a saddle field ion source. This kind of source produces ion beam presenting a large energy spread. The characteristics of the source and the sputtering rates on Si substrates have been evaluated. The results obtained shows that our device presents a rather good performance. Additional improvements are necessary to achieve a fully operational state.

References

- [1] R. Berisch, Topics in Applied Physics, **47** (1981), Sputtering by particle Bombardment
- [2] A. H. McIlraith, J. Vac. Sci. and Tech. **1** (1972) 209.
- [3] L. Pomathiod, D. Henry, Y. Arnal and R. Boswell, Space Sci. Intr. **5** (1980) 197.
- [4] J. Franks, private communication.

SELF-INTERSTITIAL PRODUCTION DURING ION MILLING OF SILICON SPECIMENS FOR TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY OBSERVATIONS

A. A. D. de Mattos^{1a}, P.F.P. Fichtner^{1b}, G. Feldmann^{1c}, A. Peeva² and W. Skorupa²

^{1a}CEMM-Pontificia Universidade Católica, ^{1b}DEMET, ^{1c}PGCIMAT - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre RS, Brazil, ² Research Center Rossendorf, D-01314 Dresden, Germany.

Ion milling is one of the most versatile thinning methods to prepare samples for transmission electron microscopy (TEM) observations. The method is particularly important for ceramic, composite, polyphase or semiconductor samples, as well as for the preparation of cross-section specimens. It is based on the erosion (i.e. sputtering) caused by a beam of energetic ions impinging on a target material. Within the typical energy range from 1 to 8 keV for milling processes, the sputtering phenomena can be described on the basis of binary elastic atomic collision models [1]. In addition to the sputtering, the collision events also produces target atom recoils distributed into the substrate. In the present work we report on preliminary results of a semi-empirical analysis of the self-interstitial production phenomena. Particular emphasis is given on the self-interstitial production rate as a function of the energy and the angle of incidence considering Ar ions impinging on a Si target. The work was undertaken, on one side, to provide basic guide lines for the optimization of ion milling operational parameters [2] and, on the other side, to investigate more systematically the effects of the ion milling process in ion implanted Si samples which show the evolution of intrinsic defect clusters into extended defects observable by TEM [3].

Upon ion milling, single crystalline Si targets develop an amorphous top layer (ATL) which present constant thickness when the process achieves steady state conditions. Figure 1 shows a cross-section TEM image of an ATL produced by a 6 keV Ar beam impinging at 20 degrees with respect to the sample surface. The Ar bombardment was performed using a nominal beam current of 20 μ A and with the sample kept at room temperature. The thickness of the ATL depends on the incidence angle \mathbf{q} of the Ar beam as illustrated in Fig. 2. The thickness of the ATL can be empirically described in terms of the Ar range parameters calculated via the TRIM(95) code [4], considering the sum of the projected range R_p with two times the projected range straggling ΔR_p . On the basis of the empirical $R_p+2\Delta R_p$ scaling approach, it is possible to estimate the amount of recoiled Si atoms distributed inside the crystalline part of the target. Each incident Ar ion may cause a cascade of Si recoils distributed into the target according to a probability density function which depends on the beam parameters energy \mathbf{E} and angle of incidence \mathbf{q} . Figure 3 illustrate the probability density function predicted by TRIM(95) considering the case of a 4 keV Ar beam impinging a Si sample at 15°. The shaded area is proportional to the amount of recoiled Si atoms effectively produced (i.e. generated or injected) inside the crystalline part of the target. Figure 4 shows the results of the above calculations expressed in terms of the number of Si atoms produced in the crystal per incident Ar ion (i.e. Si/Ar production rate). The maximum of the Si/Ar production rate achieves a value of about 0.8 and occurs for an angle of incidence $\mathbf{q}\approx 15^\circ$. The production rate decreases with increasing \mathbf{q} ($\mathbf{q}>15^\circ$) because the thickness of the amorphous layer increases faster than the depth of the Si recoils, saturating for $\mathbf{q}>50^\circ$. On the other hand, for $\mathbf{q}<15^\circ$, the decrease of the production rate with decreasing θ is a consequence of a faster reduction of the Si recoil range as compared to the ATL thickness.

Since Si self-interstitial atoms are mobile even at room temperature, the Si recoils produced inside the crystalline part of the sample can contribute to the modification of the sample microstructure. The present calculations point out that, upon decreasing E and q , the Si/Ar production rate can be reduced by a factor of 4 as compared to the value for $E=6$ keV and $q=15^\circ$. Nevertheless, even considering the milling parameters which minimizes the Si/Ar production rate (e.g. 2 keV, 2°), the amount of produced Si recoils can be still significant because high Ar fluences are necessary to thin TEM specimens. Hence, the present study indicates that the suppression of the Si/Ar production phenomena does not depend fundamentally on the ion milling parameters E and q . Alternatively, an inspection in Fig. 3 shows that the Si/Ar production rate is very sensitive to the thickness of the ATL. Upon typical ion implantation conditions ($E>10$ keV, $q\approx 90^\circ$), it is well known that the ATL thickness depends on the target temperature T . In comparison with room temperature cases, significantly thicker amorphous layers are observed for heavy ion implantations at $T<-50^\circ\text{C}$ (see e.g. [5]). In contrast, for implantations at $T>50^\circ\text{C}$, enhanced dynamical annealing effects may lead to thinner amorphous layers. For typical ion milling conditions ($E<8$ keV, $q<20^\circ$), more systematical work is still necessary to test for the temperature dependence of the Si/Ar production phenomena as a function of the amorphous top layer thickness.

The TEM observations were done using the JEM 2010 electron microscope from CME-UFRGS.

- [1] H.H. Andersen and H.L. Bay, J. Appl. Phys. V46-5 (1975) 1919-21.
- [2] A.A.D. deMattos, P.F.P. Fichtner, G. Machado and L. Farenzena, Acta Microscopica V7 A (1998) 445-8.
- [3] A.Peeva, R.Kogler, P.Werner, A.A.D.de Mattos, P.F.P. Fichtner and W.Skorupa, Nuc. Intr. and Meth. B. submitted for publication 1999.
- [4] J.F.Ziegler, J.P.Biersack and U.Littmark, in: Stopping and Ranges of Ions in Solids, V1, ed. J.F. Ziegler (Pergamon, New York, 1985).
- [5] J.P. de Souza, P.F.P. Fichtner and D.K. Sadana, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 342 (1994) 351-6.

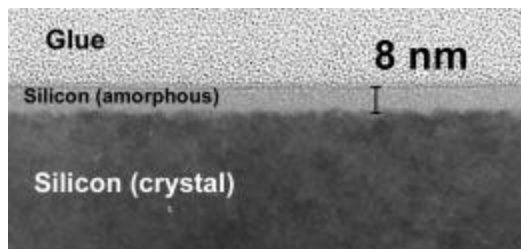


Fig. 1. Cross section view of an amorphous top layer produced by 6 keV Ar ions impinging the sample at 20° with respect to the surface.

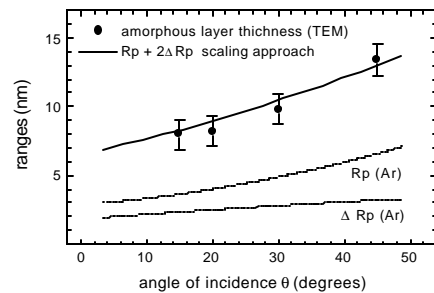


Fig. 2. Thickness of the amorphous top layer versus the angle of incidence for Ar bombardment at 6 keV. The continuous line represents the $R_p + 2\Delta R_p$ empirical scaling obtained using the Ar range predictions from the TRIM code (see text).

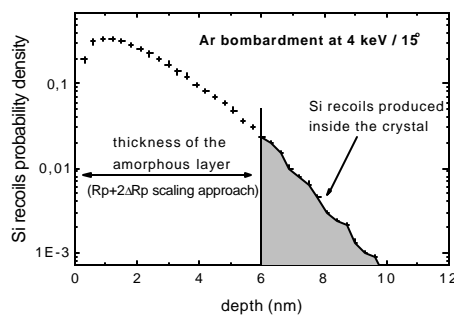


Fig. 3. Si recoils probability density as a function of depth. The shaded area is proportional to the amount of Si atom recoils produced inside the crystalline part of the sample.

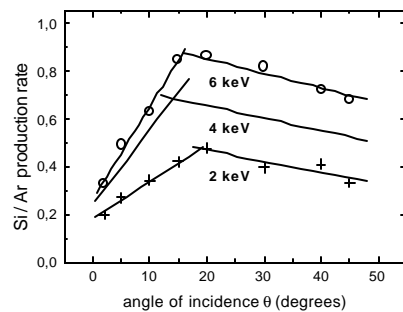


Fig. 4. Rate of Si self-interstitial atoms produced inside the crystalline part of the sample per incident Ar ion. Continuous lines were fitted to guide the eyes through the calculated points.