Tópico 2
Introdução à Tecnologia de UHV

http://sites.ifi.unicamp.br/asiervo

Literatura suplementar para esta aula:
John T. Yates, Jr. *"Experimental Innovations in Surface Sciece – A Guide to Pratical Laboratory Methods and Instruments"* Springer (1997)
https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-319-17668-0 (possível download a partir da UNICAMP)

Requisitos de vácuo para Ciência de Superfícies

Ultra Alto Vácuo (UHV) é um aspecto necessário e extremamente importante para ciência de superfícies.
Somente pressões < 10^{-9} mbar garantirá, por um tempo mínimo, uma superfície limpa para se realizar análises típicas.
Além disto, muitos equipamentos operam com HV (alta voltagem) e o vácuo é necessário para evitar descargas elétricas.

Classification	Vacuum Level [a], [b], [c], [d]	
	Pa	Torr
Low ("rough") Vacuum	133.3 to 1.33 x 10^{-1}	1 to 1 x 10^{-3}
Medium ("intermediate") Vacuum	<1.33 x 10^{-1} to 1.33 x 10^{-3}	< 1 x 10^{-3} to 10^{-5}
High ("HV") Vacuum	<1.33 x 10^{-3} to 1.33 x 10^{-6}	< 1 x 10^{-5} to 10^{-8}
Ultrahigh ("UHV") Vacuum	<1 x 10^{-7} to 1 x 10^{-8}	7.5 x 10^{-10} to 7.5 x 10^{-11}
Extreme Ultrahigh Vacuum	< 1 x 10^{-10}	< 7.5 x 10^{-13}
Interstellar Space	10^{-17}	7.5 x 10^{-20}

A partir da teoria cinética dos gases, podemos obter o número de choques de um gás residual com a superfície

$$R = \frac{dN}{dt} = \frac{P}{\sqrt{2\pi M k_B T}}$$

$$1 \text{ torr} = 1.3332 \text{ mbar} = 133.32 \text{ Pascal}$$

Uma superfície típica tem 10^{15} sítios.cm^{-2}. Portanto, se considerarmos que **toda** molécula que chegar a superfície é **adsorvida**, então para P=10^{-6} $Torr$, teremos uma superfície completamente coberta após 1s.

molecule	M_u	R($cm^{-2}s^{-1}$)
H_2	2	$1.1x10^{15}$
H_2O	18	$3.6x10^{14}$
CO	28	$2.9x10^{14}$
O_2	32	$2.7x10^{14}$
CO_2	44	$2.3x10^{14}$

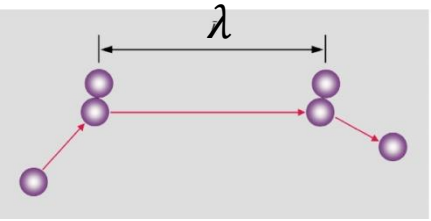
Rate of molecules impinging on a surface in vacuum at a pressure of 10^{-6} mbar

Livre caminho médio no vácuo (função de P)

É interessante calcular o livre caminho médio de uma molécula como função da pressão, ou seja, a distância antes de atingir outra molécula.

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi\xi^2 P}$$

ξ é o diâmetro molecular.

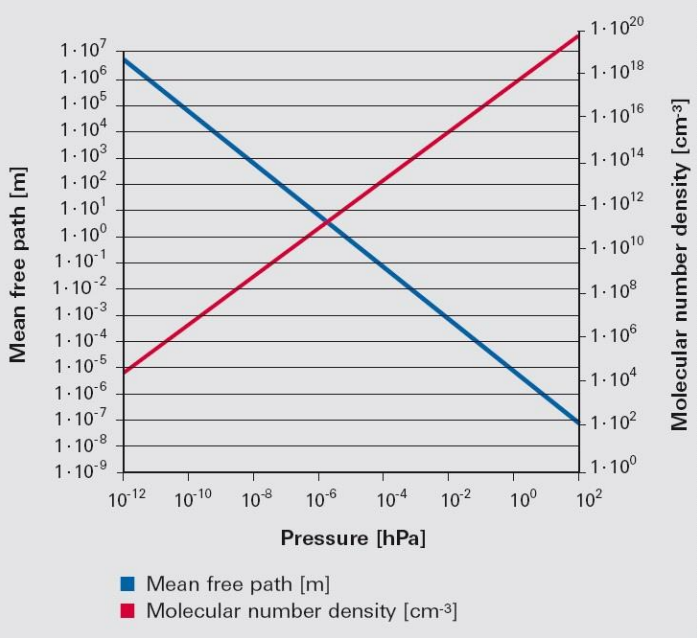


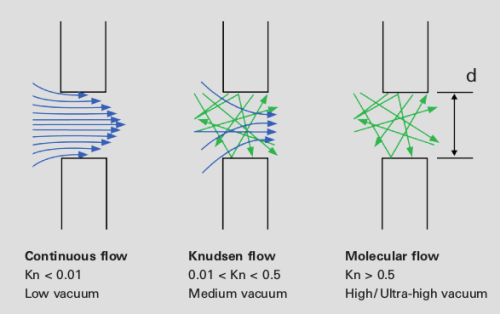
Considerando as dimensões típicas de uma câmara de vácuo, d≈10cm, teremos:

1) **Regime Viscoso:** $\lambda \ll d$ ou seja, tipicamente pressões altas (caso pressão ambiente).

2) **Regime Molecular:** $\lambda \gg d$ ou seja, caso UHV (λ *da ordem de metros*).

<u>No caso do regime molecular, as moléculas tipicamente atingem as paredes e a probabilidade de atingir outra molécula é insignificante. Isto tem consequência extremas para a tecnologia de bombeamento a ser utilizada!</u>





Construção, bombeamento, bakeout

O objetivo da tecnologia de vácuo empregada no sistema é eliminar o gas residual da câmara. Portanto, vamos calcular os diferentes fluxos de gases:

$$Q = \frac{d(PV)}{dt} \qquad \text{Pa m}^3\text{s}^{-1}$$

Usando a equação dos gases ideais: $Q = \frac{d(PV)}{dt} = k_B T \frac{dN}{dt}$

Esta equação efetivamente mostra o fluxo de partículas e pode ser utilizada para calcular a taxa de "escoamento" através de um tubo, ou bomba, ou fonte de gases.

O processo de evacuar uma câmara de vácuo pode ser descrito pela equação:

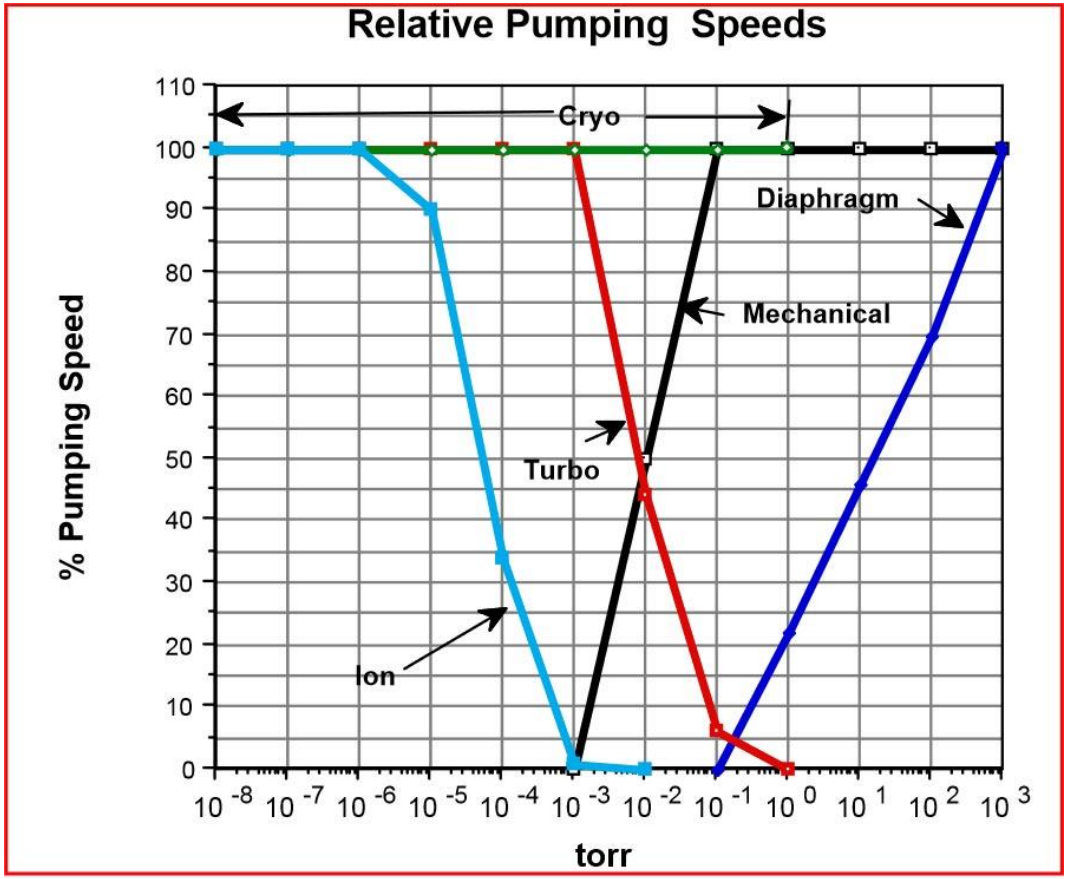
$$-\frac{dP}{dt} = P\frac{S}{V_C} - Q_0$$

- V_C é o volume da câmara de vácuo
- S a velocidade de bombeamento, dada tipicamente em $\frac{m^3}{s}$ ou $\frac{l}{s}$.
- Q_0 uma fonte de gás.

No limite de Q_0 muito pequeno: $P(t) = P_0 \exp(-\frac{S}{V_C}t)$

Observamos este comportamento exponencial no início do bombeamento, no entanto, ele não continua pois a velocidade de bombeamento depende muito da pressão e da bomba utilizada.

Velocidade de Bombeamento vs tipo de Bomba



The relative pumping speed changes with pressure for common vacuum pumps.

Fica claro a necessidade de combinar diferentes tipos de bombeamento.

Montagem típica de UHV combinando bombas

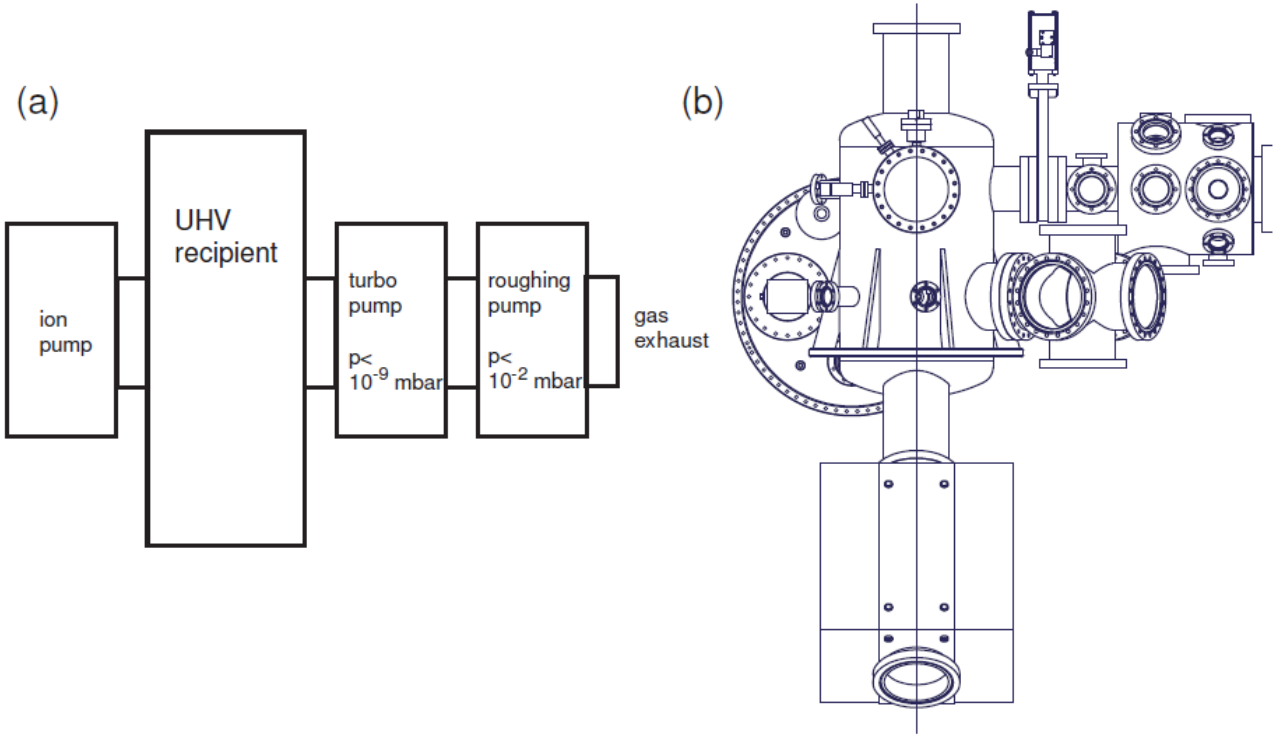
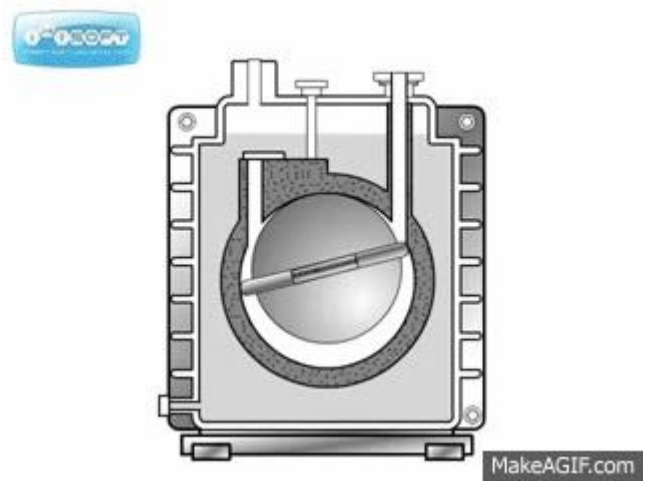


Figure 3.1: (a) Schematic pumping of a typical UHV system. (b) A typical UHV chamber.

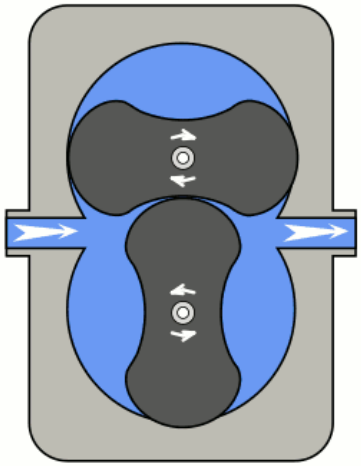
Tipos de bombeamento: Vácuo Primário (baixo vácuo)

Vácuo Primário

Bombas com selo a óleo:



Bombas tipo root

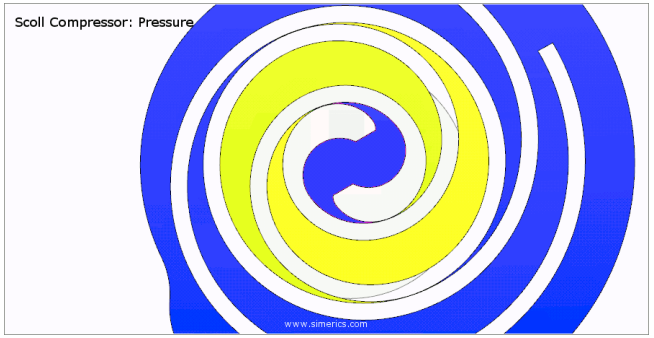


Vantagem:
1- Pressão final ~$10^{-4}\ mbar$.
2- Baixíssima manutenção.
3- Baixo custo.

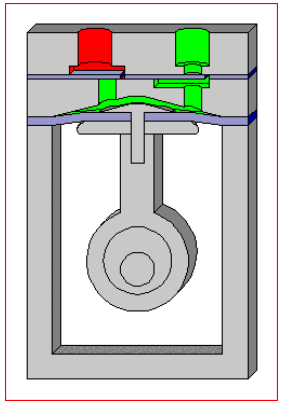
Desvantagem:
1- contaminação do sistema por vapor de óleo.
2- Necessário válvulas e sistemas de sorção.

Bombas secas:

Bombas tipo scroll



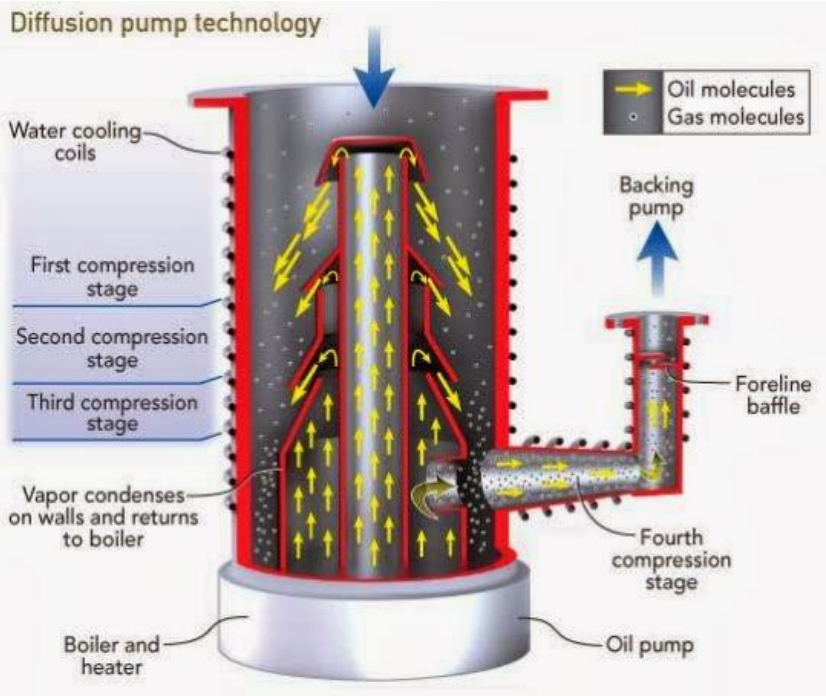
Bombas tipo membrana

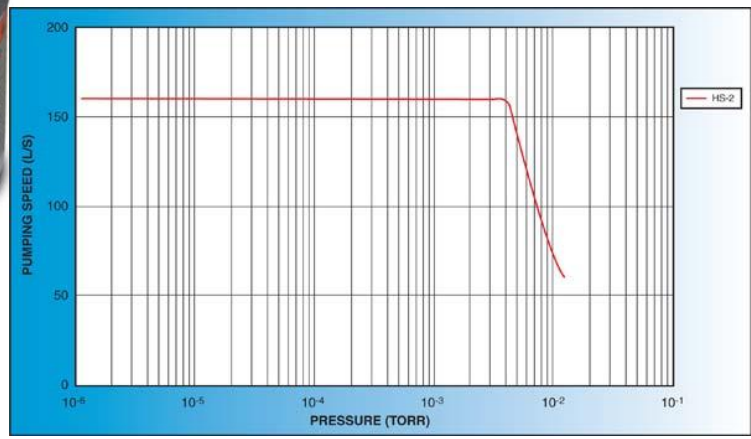


Desvantagem:
1- Pressão final ~10^{-1} – ~$10^{-2} mbar$.
2- Alta manutenção e alto custo.
3- Possível contaminação por TPFE (Teflon).

Vantagem: Não contaminação por óleo.

Tipos de bombeamento: Alto vácuo/Ultra-alto Vácuo



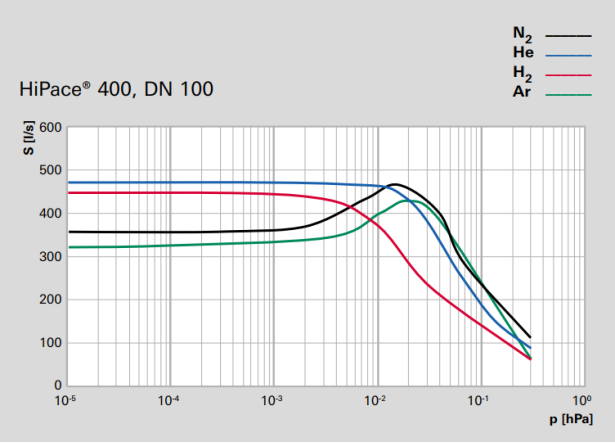


- Tipicamente não utilizada para sistema UHV.
- Extremamente importante para processos industriais e bombeamento de grandes volumes.
- Custo e manutenção baixos comparado a bomba turbo moleculares.
- Pressão limite de tipicamente $10^{-7} mbar$ podendo chegar à $10^{-9}\ mbar$ com traps de LN2.

Imagem site da Kurt J Lesker.

Tipos de bombeamento: Alto vácuo/Ultra-alto Vácuo

- **Taxa de compressão típica até 10^8. Portanto combinado com uma boa bomba de vácuo primário é possível atingir pressões da ordem de $< 1.0\ x\ 10^{-10}\ \ mbar$**
- Muito eficiente para gases com alta massa. Pouco eficiente para H_2
- Opera tipicamente em altas rotações: 90k RPM (1500 Hz)!
- Rolamentos precisão de balanceamento e trocas com frequência (3-5 anos é o típico recomendado).
- **<u>Equipamento delicado</u>, <u>não deve sofrer solavancos, pressurização abrupta!</u>**
- Algumas com levitação magnética.
- Pode ter problemas de funcionamento se próxima a campos magnéticos intensos (correntes de Foucault).
- **<u>Precauções para preservar o vácuo em quedas de energia ou necessidade de desligamento da bomba → válvulas automáticas.</u>**

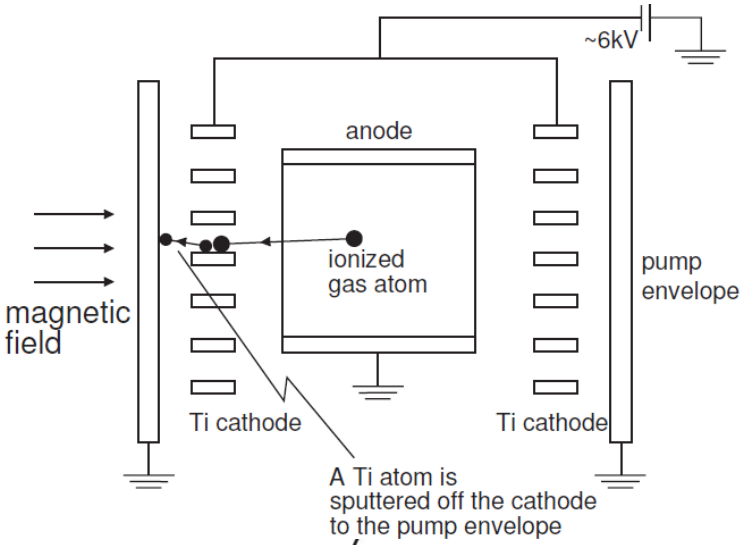


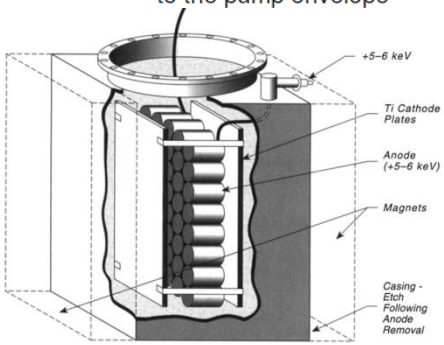
Detalhes do princípio de funcionamento: https://youtu.be/f1SErZyhMe4

Tipos de bombeamento: Ultra-alto Vácuo (UHV)

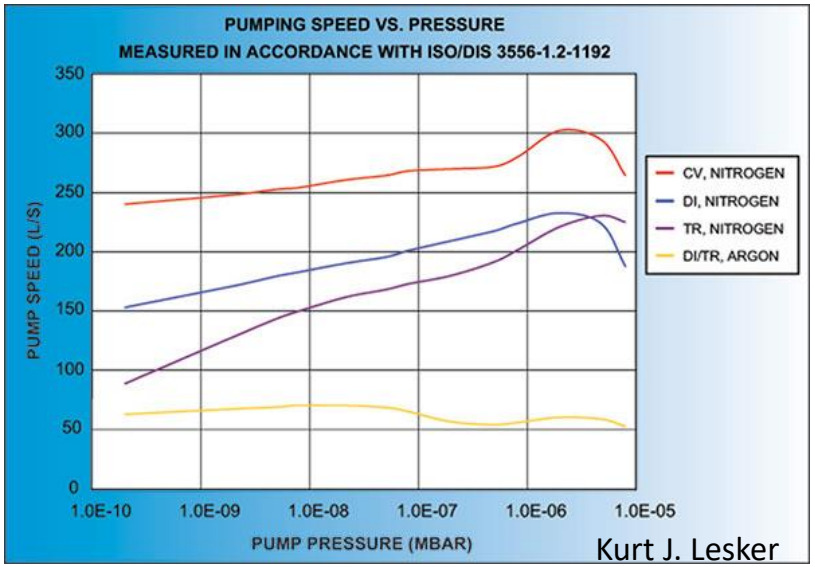
Uma outra classe de bomba não elimina o gás do sistema, mas pode imobilizá-lo de forma temporária ou permanente.

Bombas iônicas: (Ion getter pump).





https://youtu.be/_snzYepQTjI
https://youtu.be/_SiJtauhhHs



Kurt J. Lesker

- Aplicável para o regime de UHV (**$< 10^{-7} mbar$ preserva o tempo de vida da bomba**)
- A velocidade de bombeamento diminui com a pressão.
- Muito eficiente para gases reativos (hidrocarbonetos, H_2O, N_2, H_2, ...)
- **Tipicamente não funciona com gases nobres.**
- **Triodo maior eficiência com gás nobre, menor velocidade.**

Tipos de bombeamento: Ultra-alto Vácuo (UHV)

TSP- Sublimação de Titânio

Velocidades de bombeamento muito altas:

Pump Model	Pumping Speed L/sec	Rate L/S/CM^2	Area (cm^2)/in.2	Temperature (°C)
Liquid Cryoshroud (8 in.)	H2 1,843 CO 5,814 H2O 5,176	H2 2.6 CO 8.2 H2O 7.3	709/110	20°C
	H2 12,053 CO 7,799 H2O 23,039	H2 17 CO 11 H2O 14.6	1578/245*	-195°C
Ambient Sputter Shield (8 in.)	H2 2,150 CO 6,780 H2O 6,037	H2 2.6 CO 8.2 H2O 7.3	827/128	20°C
Ambient Sputter Shield (6 in.)	H2 1,614 CO 5,092 H2O 4,533	H2 2.6 CO 8.2 H2O 7.3	621/96	20°C

Bombas tipo Getter

- Compactas, feitas de ligas reativas (Ti, Ta, etc).

Bombas Criogênicas

Em um sistema de UHV permite reduzir a pressão rapidamente, levando ao limite do X-UHV.

Não aprisiona o gás permanentemente!

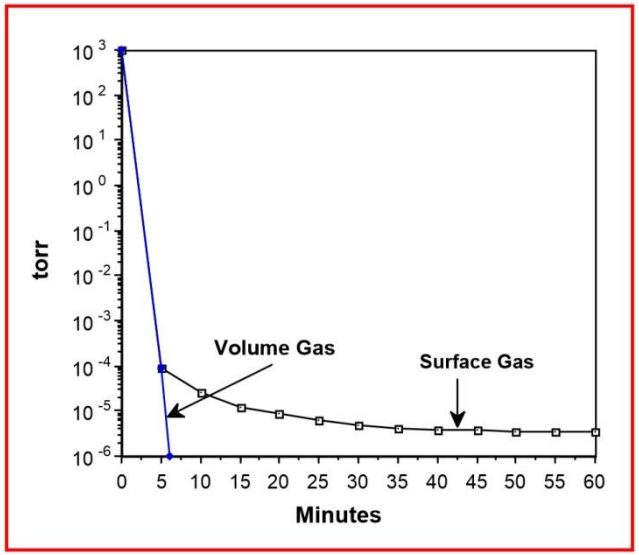
“Bakeout” é necessário → Sorry!

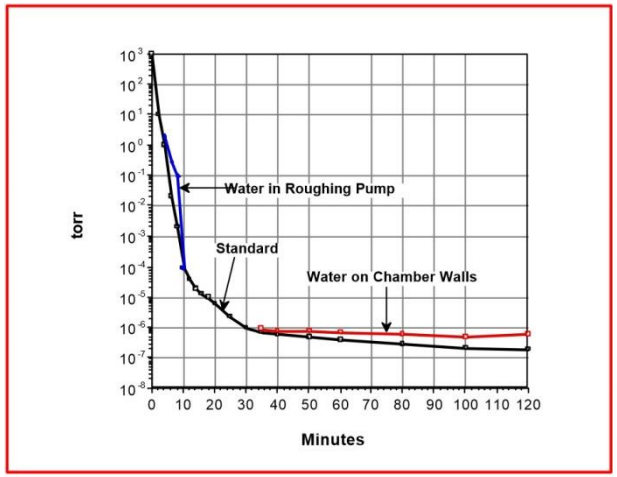
$$-\frac{dP}{dt} = P\frac{S}{V_C} - Q_0$$

Na expressão para bombeamento de uma câmara de vácuo, **Q_0 nunca é é zero**!
De fato a contribuição mais importante vem do desase das paredes da câmara.
1- Vazamentos reais.
2- Degasse das paredes
3- Vazamentos virtuais → **MATERIAIS POROSOS E CUIDADOS ESPECIAIS PARA NÃO APRISIONAR GÁS EM PEQUENOS ORIFÍCIOS COM PARAFUSOS!** **Lembre-se regime molecular!**

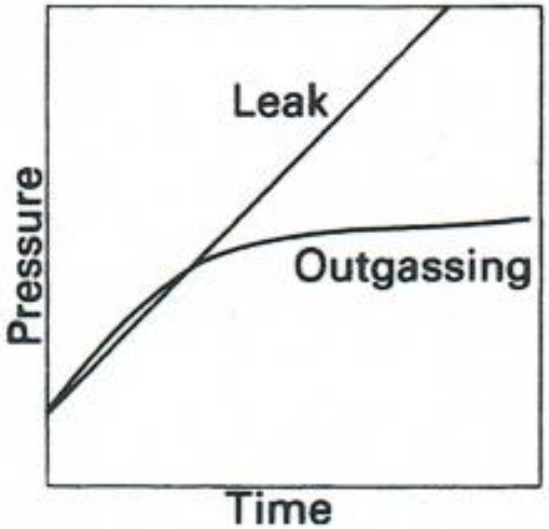
Bakeouts de aproximadamente 24h @ 150C são suficientes para acelerar a dessorção dos gases das paredes e bombas (em particular as BI).

Um excelente parâmetro (praticamente independente do sistema) que basicamente garantirá que o bakeout foi suficiente é obter pressão final de ~$1x10^{-7}$ *mbar* @150°C. ***Ganhamos 3 ordens de magnitude à RT!***





Comparing a pumpdown curve to a standard curve can be used to detect problems such as water vapor condensing in a roughing pump or a build-up of water vapor on chamber surfaces.



Boas práticas para se obter UHV

- **Limpeza, Limpeza, ..., Limpeza!!! → gordura, graxa, Na e outros materiais são péssimos para vácuo.**
- **Usar luvas nitrílicas sem talco. Não usar luvas de látex, dissolvem com álcool.**
- **Materiais utilizados: CUIDADO COM A PRESSÃO DE VAPOR DOS MATERIAIS!!!!!**

	10^{-10}mbar	10^{-6}mbar
Na	310K	400K
Zn	355K	450K
Cd	310K	390K
Hg	150K	230K
Mg	405K	505K
Al	860K	1100K
Fe	1000K	1300K
W	2160K	2680K

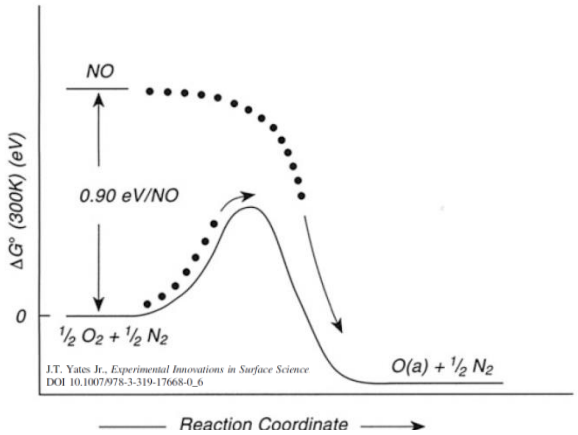
http://www.chem.elte.hu/foundations/altkem/vakuumtechnika/CERN01.pdf

Approximate outgassing rate K_1 for several vacuum materials, after one hour in vacuum at room temperature.

Material	K_1 (mbar l s^{-1} cm^{-2})
Aluminium (fresh)	9×10^{-9}
Aluminium (20 h at 100 °C)	5×10^{-14}
Stainless steel (304)	2×10^{-8}
Stainless steel (304, electropolished)	6×10^{-9}
Stainless steel (304, mechanically polished)	2×10^{-9}
Stainless steel (304, electropolished, 30 h at 250 °C)	4×10^{-12}
Perbunan	5×10^{-6}
Pyrex	1×10^{-8}
Teflon	8×10^{-8}
Viton A (fresh)	2×10^{-6}

Nunca use latão em UHV!
Cuidado com brasagens, e solda prata!

Boas práticas para se obter UHV: Passivação das paredes



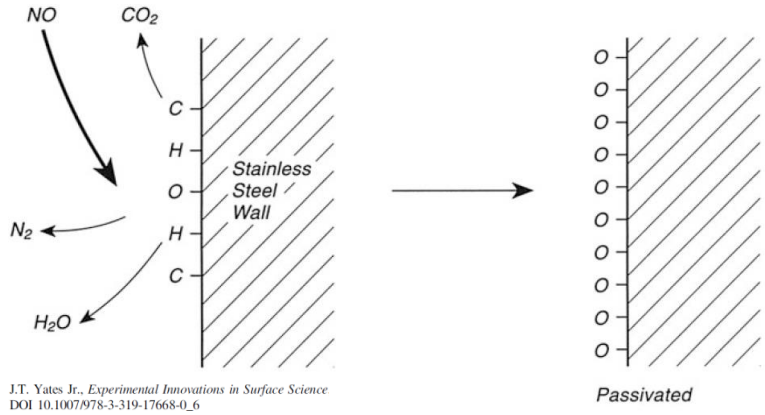


Fig. 6.1 Nitric oxide surface reactivity for passivation of vacuum system walls

This treatment is particularly good for reducing the displacement of surface impurities from the walls during subsequent adsorption experiments. A simple equilibrium thermodynamics calculation shows that the use of the energetic NO molecule at 5×10^{-7} mbar is equivalent to the use of O_2 gas for the same purpose at a pressure of about 10^6 atm!

Arejar o sistema usando gás inerte (N2 puro por exemplo) também ajuda a recuperar o vácuo posteriormente. Em câmara muitos bem condicionadas e com sistema de bombeamento bem dimensionado é possível atingir UHV em alguns dias sem bakeout.

Boas práticas para se obter UHV: Cuidados na construção

- Procedência e tipo de aço inox (304L e 316L) que contenham pouco carbono e são menos magnéticos: importante para técnicas que envolvem detecção de elétrons.

- Flanges a partir de tarugos ou chapas ? Chapas diminuem as chances de micro canais!

- Cuidado com a condutância!

$C = \frac{Q}{P_2 - P_1}$ paralelo: $C = C_1 + C_2$ série: $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$ tubo: $C = \frac{\pi}{12} v \frac{d^3}{l}$

O diâmetro é quem realmente conta!

- Conexões conflat (CF): anéis metálicos (tipicamente Cu OFC recozido)

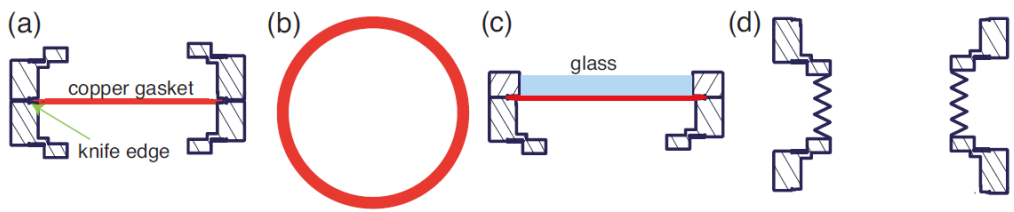
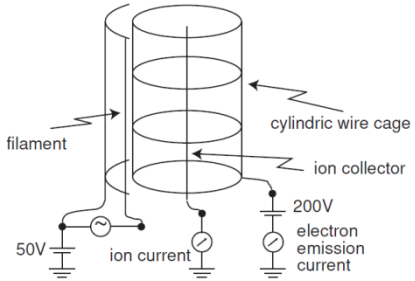


Figure 3.6: (a) Connection between two conflat flanges using a copper gasket. (b) Top-view of such a gasket. (c) Flange with embedded glass to form a viewport. (d) Stainless steel bellows between two flanges.

Em partes um limitante técnico para a utilização de alumínio nas câmaras: solução soldar franges de inôx bas câmaras de alumínio!

Medidas de Pressão

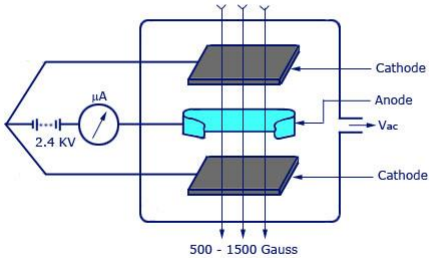
Catodo quente (ion gauge) Bayard-Alpert Gauges



Catodo quente: Elétrons produzidos por efeito termiônico no filamento ionizam o gás residual cujas moléculas são aceleradas na região dentro da gaiola cilíndrica contra o anodo que mede uma corrente proporcional à pressão (faixa: $10^{-4} - 10^{-11}\ mbar$). **Filamento queima em altas pressões!**
A corrente um uma bomba iônica também é função da pressão e pode ser utilizada como medidor de pressão.

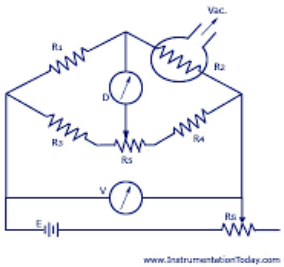
Não funciona para pressões menores devido ao seguinte efeito: elétrons do filamento podem atingir a gaiola e estes geram fótons que podem atingir o anodo que produzem elétrons que contribuem para o sinal de íons erroneamente.
Estes eventos têm probabilidade baixíssima, mas são dominantes em P< $10^{-11}\ mbar$

Ionization Gauge - Cold Cathode Type



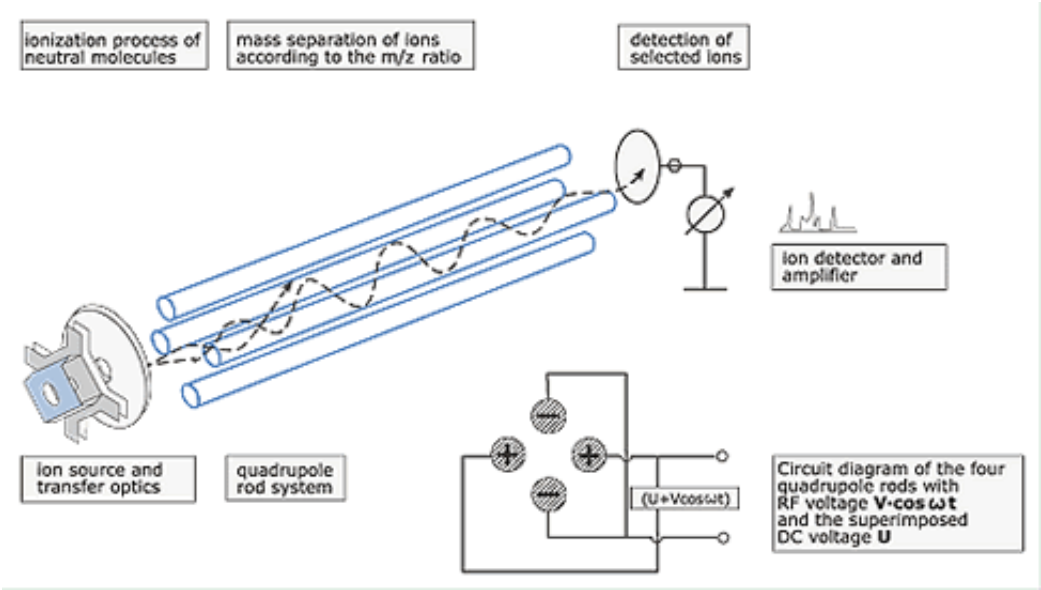
Catodo frio: Um raio cósmico gera um partícula carregada por acidente (somente para o primeiro evento: <u>função da pressão em $10^{-10} mbar$ pode levar muitos minutos!</u>) na região entre cátodo. Um campo magnético faz com que as partículas carregadas circulem aumentando a probabilidade de ionizar o gás residual. Íons positivos são coletados no anodo. (faixa: $10^{-4} - 10^{-11}\ mbar$). **Vantagem: sem filamento para queimar. Desvantagem: campo magnético e plasma e descarga corona em altas pressões.**

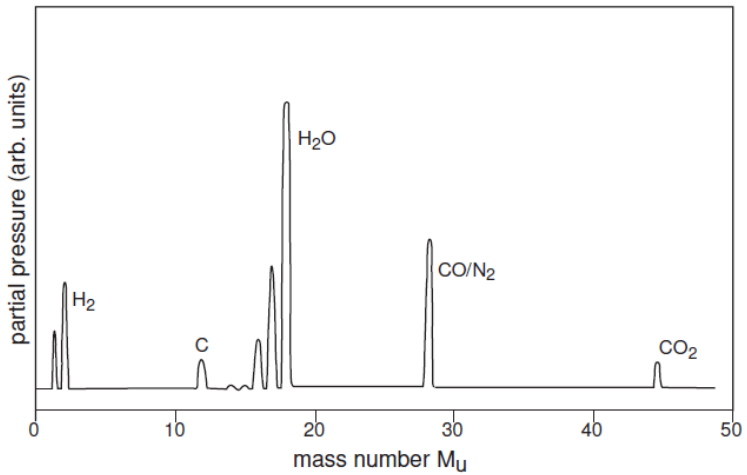
Pirani Gauge



Pirani: Na faixa de atm – $10^{-4}\ mbar$ *Ion gauge e cold cathode* não funcionam. No entanto o regime de vácuo é intermediário entre viscoso e molecular. Portanto, podemos monitorar a resistência de um filamento aquecido que varia como função da temperatura, consequentemente com a pressão (**colisões removem calor!**)

Análise de gás residual





- Podemos utilizar um espectrômetro de massa do gás residual (*RGA- Ridual Gas Spectrometer*) do tipo quadrupolo.
- Usando *Faraday cup* pode-se medir em pressões na faixa $10^{-5} - 10^{-9} mbar$. Com CEM, pode se medir até $\mathbf{10^{-14} mbar}$ **!!!**
- Baseado em medir m/z, portanto massas m com ionização dupla aparecerão como m/2 !
- Pode ser utilizado para experimentos de Dessorsão Térmica Programada (TDS ou TPD). (voltaremos a isto!)
- Pode ser utilizado para verificar vazamentos no sistema: Antes do *baking* : M=18 > M=28. Após *baking* M=18 < M=28. Se M=14 > M=12 então temos muito provavelmente N_2 entrando na câmara → VAZAMENTO!
- Verificar Leak: Alternativamente acompanhar em tempo real M=4 e borrifar He no exterior da câmara.

Limpando a superfície

→ Sabemos manter uma superfície limpa, mas como podemos obtê-la primeiramente?

1- Clivagem de um cristal

2- Aquecimento

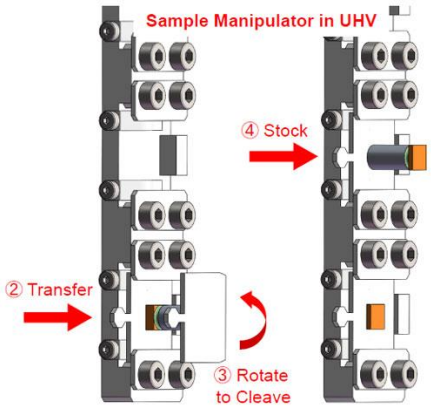
3- Tratamento químico *in situ*

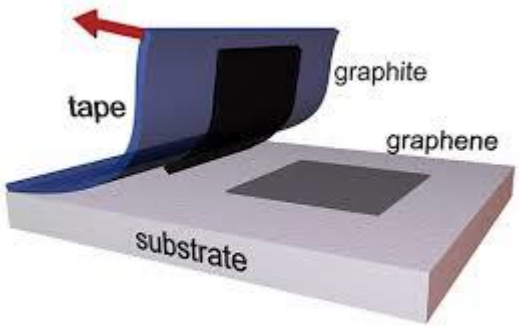
3- Bombardeamento por íons de gás inerte.

5 – Crescimento de um filme fino sobre a superfície de um outro material desejado.

Limpando a superfície

1- Clivagem de um cristal





- **Eficiente para cristais como: HOPG, TMDs, Supercondutores High Tc, Cristais de van der Waals.**
- Pouco ou nenhum controle sobre a superfície a ser exposta.
- Nova amostra, nova clivagem !
- Possíveis problemas de reconstrução.

2- Aquecimento:

Alguns materiais (particularmente os refratários como W, Mo podem ser limpos e expor uma superfície ordenada e limpa quando aquecidos à altas temperaturas. Pode ser difícil atingir tais temperaturas em manipuladores convencionais de amostras. **O exemplo clássico de limpeza somente por aquecimento é para o Si**, SiC, e outros semicondutores. Ao passar uma corrente pelo material, este tem o óxido evaporado da superfície, deixando-a perfeitamente limpa e reconstruída.

3- Tratamento químico *in situ:*

Oxidação de C através da reação com O_2, O ou O_3. Estes procedimentos são comuns para limpeza de monocristais metálicos com altíssima afinidade (atividade catalítica) por C ou hidrocarbonetos, em por exemplo, Pt, Ir, Re, Rh, Ni, etc.
Para eliminação de óxidos, pode-se reduzir a superfície com H_2.

Ambos processos demandam cuidados com a instrumentação (queima de filamento), contaminação da bomba iônica e riscos de explosão!

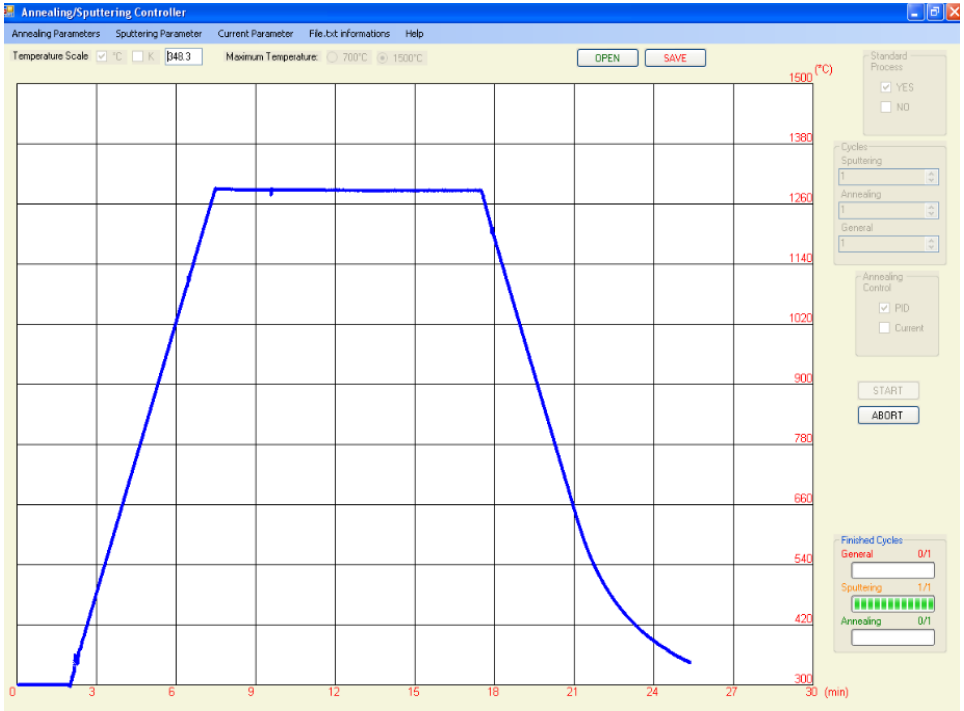
Limpando a superfície

4- Bombardeamento com íons (*sputtering*):

Tipicamente um canhão de íons (elétrons de um filamento ionizam o gás e lentes eletrostáticas aceleram e focam) de gás inerte Ar+ ou Ne+ transferem momentum para os átomos na superfície gerando uma erosão da mesma.

- Taxas de erosão podem ser muito diferentes para diferentes átomos (problemático em ligas !).
- Superfície tipicamente muito danificada após este processo.
- **Par recuperar a superfície realiza-se aquecimento até próximo da temperatura de fusão (70%). Isto pode gerar segregação para a superfície. Um número grande de ciclos de "sputtering e annealing" é tipicamente necessário.**

Veja por exemplo: http://www.specs.de/cms/upload/PDFs/IQE11-35/sputter-info.pdf.

Ciclos de sputtering/annealing é um trabalho extremamente demorado e necessita seguir protocolos sistemáticos !

É uma boa ideia automatizar, quando possível, este procedimento.