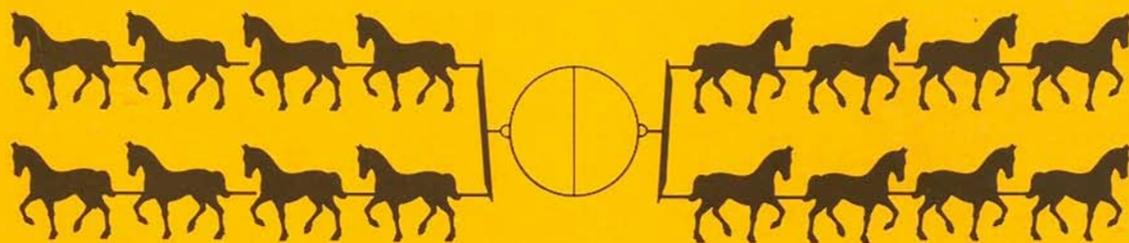


Secció de Física de la Societat Catalana de Ciències Físiques
Químiques i Matemàtiques, filial de
L'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

**V REUNIÓ ESPANYOLA DEL BUIT
I LES SEVES APLICACIONS**

CONFERÈNCIES I COMUNICACIONS

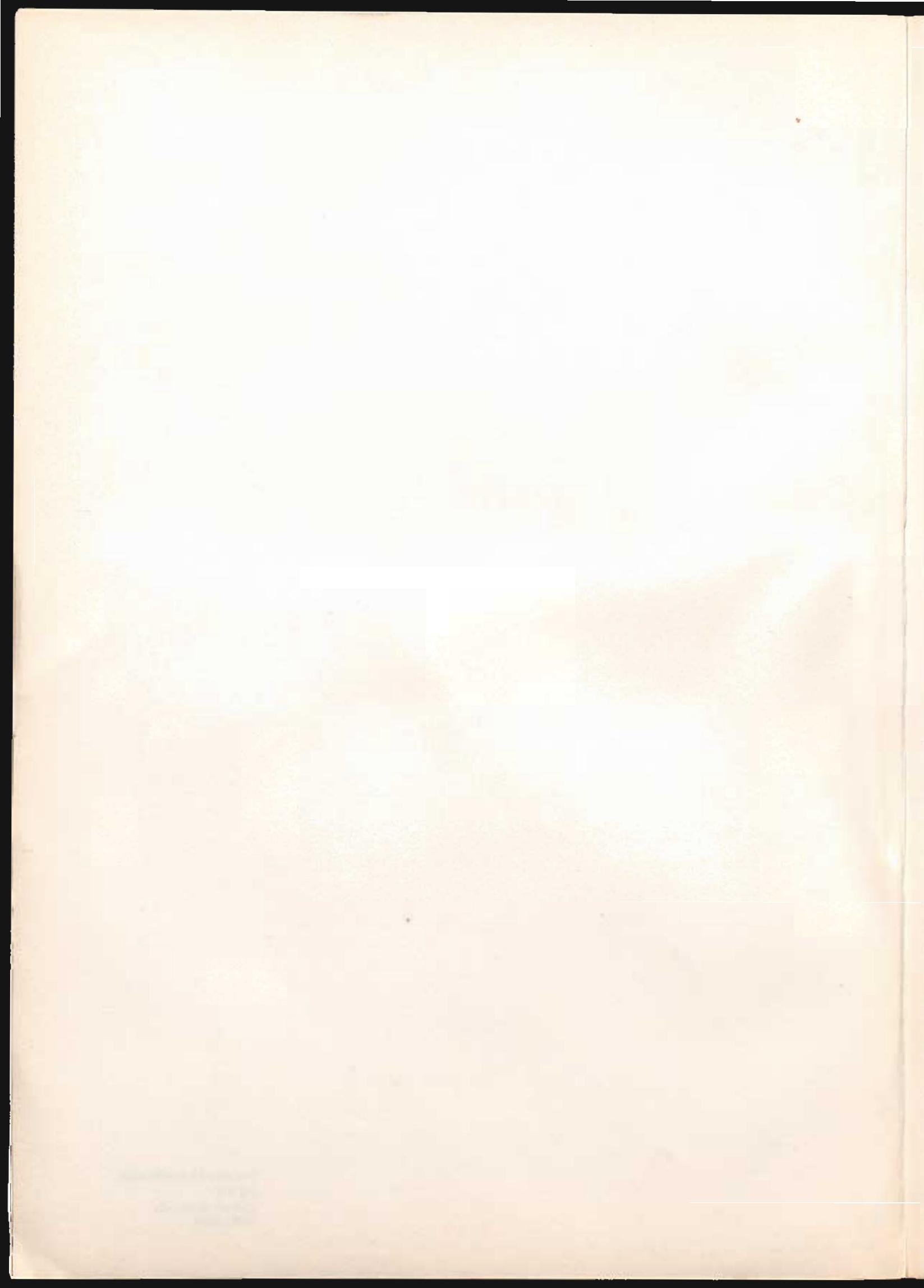


ASOCIACION ESPAÑOLA DEL VACIO

Setembre 1979



Impressió i Encuadernació :
S A Y C
Joaquim de Paz, 45
TERRASSA



V REUNIÓ ESPANYOLA DEL BUIT I LES SEVES APLICACIONS

Barcelona, 26, 27 i 28 setembre 1979

Organitzat per la

Secció de Física de la Societat Catalana de Ciències Físiques

Químiques i Matemàtiques filial de,

L'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

En nom de la,

ASOCIACION ESPAÑOLA DEL VACIO

Patrocinada per:

CONSELLERIA DE CULTURA DE LA GENERALITAT

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

I amb la col.laboració de:

UNIVERSITAT DE BARCELONA

UNIVERSITAT AUTONOMA DE BARCELONA

UNIVERSITAT POLITECNICA DE BARCELONA

INSTITUT QUIMIC DE SARRIA

TELSTAR, S. A.

Comité Organitzador:

President: Dr. C. S. Martín Pérez - President de ASEVA

Secretari: Dr. J. L. de Segovia Trigo - Secretari de ASEVA

Membres: Sr. J. Antó i Roca - S. C. C. F. Q. M. (I. E. C.)

Sr. D. R. Aracil Domingo - Alto Vacío, S. A.

Sr. R. Capella i Armengol - Telstar, S. A.

Sr. D. L. Jiménez Ortega - Mac Leod, S. A.

Dr. J. Rivera i Aranda - S. C. C. F. Q. M. (I. E. C.)

Dr. H. Schmidt - Componentes Electrónicos, S. A.

Dr. F. Solé i Planas - S. C. C. F. Q. M. (O. E. C.)

Dr. F. Verdaguer Hernández - Junta de Energia Nuclear

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHILOSOPHY DEPARTMENT

PHILOSOPHY 101

LECTURE NOTES

BY [Name]

DATE

CHAPTER I

THE NATURE OF PHILOSOPHY

1.1 THE SCOPE OF PHILOSOPHY

1.2 THE HISTORY OF PHILOSOPHY

1.3 THE METHODS OF PHILOSOPHY

1.4 THE IMPORTANCE OF PHILOSOPHY

1.5 THE FUTURE OF PHILOSOPHY

1.6 THE PHILOSOPHER'S LIFE

1.7 THE PHILOSOPHER'S ROLE

1.8 THE PHILOSOPHER'S ETHICS

1.9 THE PHILOSOPHER'S POLITICS

1.10 THE PHILOSOPHER'S ART

1.11 THE PHILOSOPHER'S SCIENCE

1.12 THE PHILOSOPHER'S RELIGION

1.13 THE PHILOSOPHER'S CULTURE

1.14 THE PHILOSOPHER'S SOCIETY

1.15 THE PHILOSOPHER'S WORLD

1.16 THE PHILOSOPHER'S UNIVERSE

1.17 THE PHILOSOPHER'S GOD

1.18 THE PHILOSOPHER'S HEAVEN

1.19 THE PHILOSOPHER'S HELL

1.20 THE PHILOSOPHER'S PARADISE

COMITÈ CIENTIFIC

President:

Dr. J. L. de Segovia
Inst. Fís. Materiales
CENFA "L. Torres Quevedo"

Secretari:

Dr. M. Salmerón i Batallé
Inst. Física Estado Sólido
(C. S. I. C.)

Membres:

Dr. F. Briones Fernández-Pola
Inst. Fís. Materiales
CENFA "L. Torres Quevedo"

Dr. J. Rivera i Aranda
Inst. Química Orgánica
Espectrometria de Masses
C.S.I.C. - Barcelona

Dr. E. Rojas
Dpto. de Termología
Facultat de Ciències
Universitat de València

Dr. H. Schmidt
Componentes Electrónicos, S. A.

Dr. J. A. Vallés Abarca
Facultad de Ciencias
Universidad de Santander

COMITÈ LOCAL

President:

Dr. F. Solé i Planas
Piher Semiconductores, S. A.

Secretari:

Sr. J. Antó i Roca
Telstar, S. A.

Membres:

Sr. R. Capella i Armengol
Telstar, S. A.

Dr. J. Esteve i Pujol
Dpt. d'Electricitat
Facultat de Ciències Físiques
Universitat de Barcelona

Dr. J. Parellada i Sabata
Dpt. de Física Atòmica i Corpusc.
Facultat de Ciències Físiques
Universitat de Barcelona

Dr. Eng. E. Pujol i Graells
Telstar, S. A.

Dr. F. Serra i Mestres
Dpt. d'Electricitat i Electrònica
Universitat Autònoma Barcelona

Faint header text at the top of the page, possibly including a title or date.

Left column of faint text, possibly a list or a set of notes.

Right column of faint text, possibly a list or a set of notes.

Left column of faint text, possibly a list or a set of notes.

Right column of faint text, possibly a list or a set of notes.

Left column of faint text, possibly a list or a set of notes.

Right column of faint text, possibly a list or a set of notes.

Faint footer text at the bottom of the page, possibly including a page number or a reference.

PRÒLEG

Continuant la tasca de promoure la revitalització de la Física Aplicada a Catalunya, i corresponent a la sol·licitud de la Junta Directiva de l' "Asociación Española del Vacío", la Secció de Física de la Societat Catalana de Ciències Físiques Químiques i Matemàtiques, filial de l'Institut d'Estudis Catalans, acceptà de bon grat l'encàrrec d'acollir i organitzar la V Reunió Espanyola del Buit i les Seves Aplicacions a la seu de l'Institut d'Estudis Catalans durant els dies 26, 27 i 28 de setembre de 1979.

Des de l'any 1950, s'ha multiplicat extraordinàriament el nombre d'aplicacions del buit. Es pot dir que no hi ha branca de la Indústria ni de la Recerca Aplicada on, directament o indirecta, el buit no hi sigui present. D'altra part, pel caire eminentment industrial de l'entorn on es desenvolupa aquesta Reunió, el Comitè Organitzador ha emprat quasi la meitat del temps de què hom disposa a organitzar, per primera vegada, uns seminaris que permetin de posar a l'abast de la gent que utilitza el buit com a mitjà de treball, una exposició bàsica dels conceptes fonamentals de la Tecnologia del Buit, les Capes Fines i la Física de Superfícies.

Es nou també, la presentació de les comunicacions curtes en sessions-poster, la qual cosa agilitza molt la relació entre els participants, deixant més temps per a la discussió i l'anàlisi que per a l'exposició.

En nom del Comitè Organitzador ens plau d'agrair a les indústries catalanes llur col·laboració, i també l'interés i l'esforç dels autors de les conferències, comunicacions i seminaris per haver facilitat la realització d'aquesta publicació, en el nivell més adient, creiem, i sobretot a temps d'ésser utilitzada durant les sessions d'aquesta V R. E. B. i A.

Tot agraïnt a les institucions abans esmentades llur padrinatge i col·laboració, el Comitè Organitzador voldria agrair al Dr. Ramon Aramón i Serra, Secretari de l'I. E. C., les facilitats i ajuda a aquesta manifestació científica; i fer esment especial a la col·laboració de la indústria TELSTAR, S. A. que ha posat a disposició del Comitè Local la seva infraestructura i organització durant tot el període de preparació d'aquesta V Reunió Espanyola del Buit.



Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or title.

Second block of faint, illegible text, appearing to be the main body of the document.

Third block of faint, illegible text, continuing the main body of the document.

Fourth block of faint, illegible text, possibly a concluding paragraph or signature area.



Dimecres 26 de setembre

Miércoles 26 de septiembre

Sessions científico-tècniques sobre
TECNOLOGIA DEL BUIT

Sesiones científico-técnicas sobre
TECNOLOGIA DEL VACIO

Journal of the American Chemical Society

Volume 75, No. 1, January 1953

Published by the American Chemical Society

Washington, D. C.

Sessions científico-técnicas sobre
Sesiones científico-técnicas sobre
TECNOLOGIA DEL BUIT
TECNOLOGIA DEL VACIO

- I/(1.1a) Conferencia invitada: **"Turbomolecular pumps"**
J. Henning (Balzers AG., Principado de Liechtenstein)
- I/(1.1b) Conferencia invitada: **"Cryogenic pumps for clean vacuum"**
Dr. H. Schaefer (Leybold-Heraeus GmbH. Colonia. Alemania Fed.)
- I/(1.2) Conferencia invitada: **"Espectrometría de masas en el estudio de vacíos residuales"**
J. L. de Segovia (Inst. de Física de Materiales CSIC. Madrid)
Sessió-poster de presentació de comunicacions
Sesión poster de presentación de comunicaciones
- I/(1.3.1) **"Unidad automática de alimentación y medida IFM para manómetro de termopar"** J. M. López Sancho (I. F. Materiales CSIC. Madrid)
- I/(1.3.2) **"Manómetro de cátodo frío para control automático de sistemas"** M. C. Refolio y J. M. López Sancho (I. F. Materiales CSIC. Madrid)
- I/(1.3.3.) **"Espectrometro de deflexión magnética de 60° para estudios de ionización superficial"** J. M. López Sancho, M. C. Refolio y J. L. de Segovia
- I/(1.3.4) **"Características de una bomba de pulverización catódica-ionización de 10 l.s.⁻¹"**
J. M. López Sancho y J. L. Segovia (I. F. Materiales CSIC. Madrid)
- I/(1.3.5) **"Uniones Kovar-vidrio para Alto y Ultra Alto Vacío"** A. González, A. Elvira, L. Meco y J. L. Segovia (I. F. Materiales CSIC. Madrid)
- I(1.3.6) **"Problemas y exigencia de estanqueidad en válvulas de aplicaciones nucleares"**
A. González y J. L. Segovia (I. F. Materiales CSIC. Madrid)
- I(1.3.7) **"Determinación de los coeficientes de transporte durante la liofilización de zumo de zanahoria"** L. Jiménez Alcaide* y J. I. Lombrana**
* Cátedra de Química-Técnica Universidad de Córdoba
** Cátedra de Química-Técnica Universidad de Bilbao
- I/(1.3.8) **"Disseny i construcció d'un Espectròmetre de masses de doble enfoc"** J. Rivera Aranda* y A. Figueras Dagá**
* I. de Química Orgànica Aplicada de Catalunya CSIC. Barcelona
** Dept. d'Electricitat i Electrònica Universitat de Barcelona
- I/(1.3.9) **"Non evaporable getters and non-evaporable getter pumps and their use"** G. D. Clark (Saes Getters SpA. Milan)
- I/(1.4) **MESA REDONDA**
Temática: **"Estado actual de la TECNOLOGIA DEL VACIO"**
Asisten autores y participantes
Moderadores: F. Cordero (Junta de Energía Nuclear)
J. Antó (Telstar, S. A.)

THE
LIBRARY OF THE
MUSEUM OF MODERN ART
111 FIFTH AVENUE
NEW YORK, N.Y. 10011

Introduction	1
Chapter I	15
Chapter II	35
Chapter III	55
Chapter IV	75
Chapter V	95
Chapter VI	115
Chapter VII	135
Chapter VIII	155
Chapter IX	175
Chapter X	195
Chapter XI	215
Chapter XII	235
Chapter XIII	255
Chapter XIV	275
Chapter XV	295
Chapter XVI	315
Chapter XVII	335
Chapter XVIII	355
Chapter XIX	375
Chapter XX	395
Chapter XXI	415
Chapter XXII	435
Chapter XXIII	455
Chapter XXIV	475
Chapter XXV	495
Chapter XXVI	515
Chapter XXVII	535
Chapter XXVIII	555
Chapter XXIX	575
Chapter XXX	595
Chapter XXXI	615
Chapter XXXII	635
Chapter XXXIII	655
Chapter XXXIV	675
Chapter XXXV	695
Chapter XXXVI	715
Chapter XXXVII	735
Chapter XXXVIII	755
Chapter XXXIX	775
Chapter XL	795
Chapter XLI	815
Chapter XLII	835
Chapter XLIII	855
Chapter XLIV	875
Chapter XLV	895
Chapter XLVI	915
Chapter XLVII	935
Chapter XLVIII	955
Chapter XLIX	975
Chapter L	995

TURBOMOLECULAR PUMPS

J. Henning

Arthur Pfeiffer Vakuumtechnik Wetzlar GmbH,
Emmeliusstrasse 33, D - 6334 Asslar: A Member of
the Balzers Group.

ABSTRACT:

After a short review of the developments in the field of turbomolecular pumps, the actual technical situation is treated. The influence of the most important constructive parameters - geometry of the rotor and the rotor speed - on the essential performance characteristics of turbomolecular pumps - pumping speed and compression - is explained.

Single flow ('vertical') and dual flow ('horizontal') turbomolecular pumps are considered under the aspects of manufacturing costs, vibration levels, reliability and after sales service. Beside the 'classic' rotor bearings on the basis of oil lubricated ball bearings for the last few years there are also some types of turbomolecular pumps with so-called 'dry' bearings on the market. These turbomolecular pumps with gas or with electro-magnetic rotor bearings have, for reason of the complex design of the bearing, prices which are almost twice as high than those of turbomolecular pumps with classic bearings.

Finally the trends in the field of further developments of turbomolecular pumps with classic or dry bearings and some of their main applications are dealt with.

1. General.

Turbomolecular pumps became commercially available not earlier than 1958. Since then the turbomolecular pump has become very popular in every field of high and ultra-high vacuum technique, due to the clean vacuum created, the easy operation and the advanced degree of operating reliability.

1.1 History.

Historically the turbomolecular pump goes back to the year 1913, when Gaede, introduced a new type of mechanical vacuum pump /1/. He realized in his 'molecular drag pump' the idea, that gas molecules can be pumped by frequent collisions with a moving solid wall. A short time later Gaede was one of the inventors of the diffusion pump. In this type of pump the gas molecules are pumped by collisions with fast moving molecules of a heated vapour stream.

1.2 Principle.

A particle which collides with a moving wall, after leaving the wall again, attains in addition to its own thermal velocity a velocity component in the direction of the moving wall. The superposition of both velocities determines the effective velocity and the direction of the leaving particle. Therefore a molecular pump basically consisted of a high-speed rotor in a housing, as it had been in the Gaede pump (Figure 1).

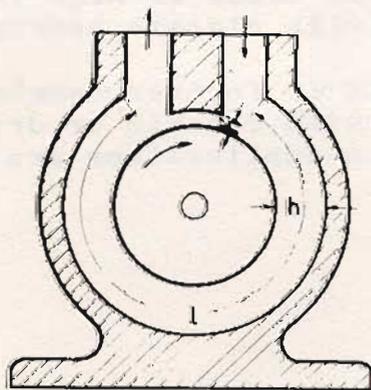


Figure 1. Principle of molecular drag pump (Gaede).

On impact with the gas or vapour particles the rotor impulse is transmitted to the particles, thus, giving them a speed component in the direction of the rotor's rotation. Provided the pump's geometry is of suitable design, the non-directive motion of the particles is changed to a directive motion - the pumping process.

In the molecular flow range, the mean free path of the particles is larger than the spacing between the rotor and

the housing and the particles collide primarily with the rotor, thus, leading to an efficient pumping process. In this range there is no interacting influence of the different gases in the system and their handling is not interdependent.

In the laminar flow range, the action of the rotor is restricted by the frequent intercollisions of the particles. Thus, molecular pumps are used in combination with suitable roughing pumps to attain economical and satisfactory values.

1.3 Molecular pumps from 1913 to 1958.

In 1925 Holweck /2/ built an improved version of the Gaede pump and this pump introduced the double ended rotor, in order to increase the pumping speed by a factor of two. Siegbahn /3/ in 1940 invented another version of Gaede's pump using a disc shaped rotor.

These early molecular pumps never have been really successful, because they could not be operated safely over a longer period of time. In order to attain a high compression, which is necessary for low ultimate pressures, the distance h' in these pumps had to be between 10 and 20 μm . Thus, any change in temperature or intruding dust particles could result in a failure of the pumps, caused by the blocking rotor.

1.4 Turbomolecular pumps from 1958 to 1978.

1957 was the year of birth of the turbomolecular pump. Invented by Becker the first turbomolecular pump became available on the market in 1958 /4-6/.

The turbomolecular pump mainly consists of a high-speed rotor and a fixed stator in the housing (Figure 2). The rotor and stator disc have inclined blades and the blades are of an alternating configuration. Figure 3 shows the rotor of a modern double ended turbomolecular pump.

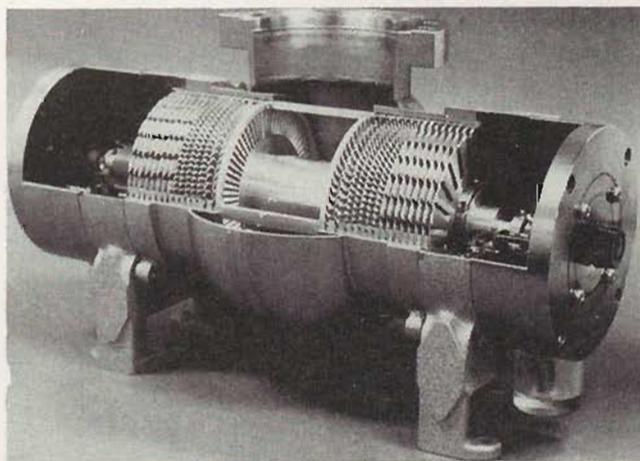


Figure 2. Cut-away model of turbomolecular pump (Becker).

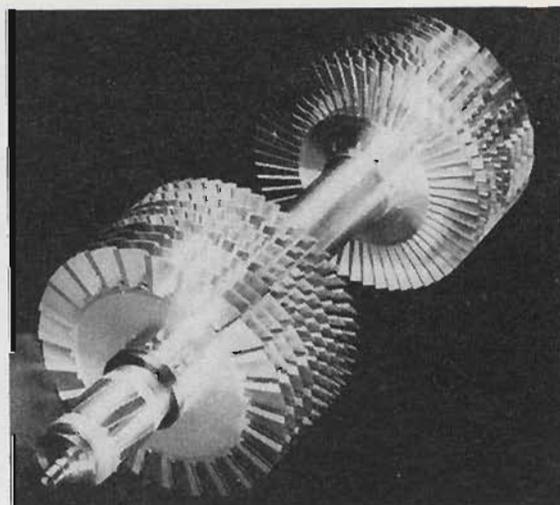


Figure 3. Rotor of turbomolecular pump ($S = 5000$ l/s; $n = 1000$ Hz).

Each slot of a disc acts like an elementary molecular pump - similar to the Gaede pump. All slots of one disc work in parallel. Thus pump speeds up to several 1000 l/s have become available.

The rotor and stator discs of a pump work in series. Since several discs are used in series, approximately 10 rotor discs in modern pumps and up to 20 rotor discs in older designs, the compression of a single disc has not to be as extremely high as in the molecular pumps. Therefore in the turbomolecular pump the distance between rotating and stationary parts can be made in the order of a few hundred to a few thousand μm - depending on the size of turbomolecular pump.

With these increased distances the turbomolecular pump can be operated safely and even baking of the pumps, without the risk of blocking of the rotor, is possible.

Figure 4 demonstrates a complete series of modern turbomolecular pumps in the pumping speed range from 100 to 2000 l/s.

The improvement of turbomolecular pumps during the last 20 years is shown in Table 1. In equal scale the results of development of more and more efficient turbomolecular pumps are shown. It started with the first turbomolecular pump in 1958 and step by step pumping speeds were increased and/or the size of the pumps were reduced accordingly.

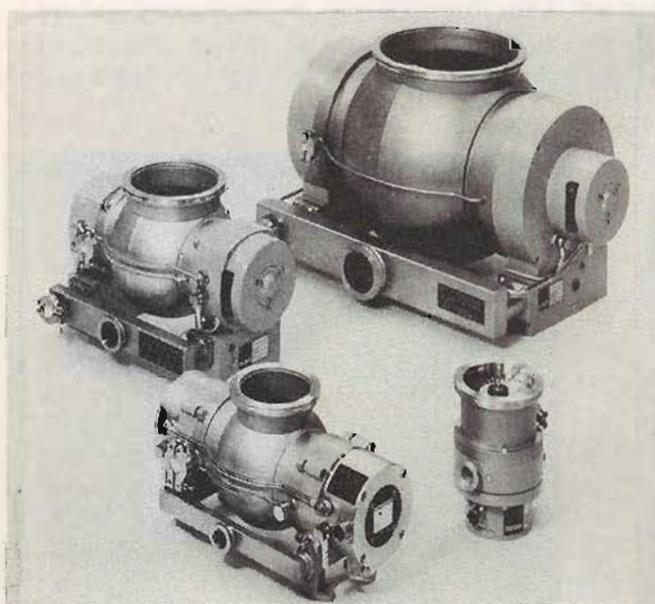
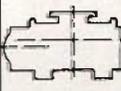


Figure 4. Line of standard turbomolecular pumps ($S = 100; 200; 500; 2000$ l/s).

Table 1. Comparison of turbomolecular pumps from 1958 to 1978

				
	1958 TVP 500	1972 TPH 200	1976 TPH 100	1978 NASA
SN_2 (l/s)	140	190	110	16
C_{10}H_2	700	750	500	95 000
f (Hz)	270	600	720	1450
U_c (cm/s)	14505	19792	21715	29154
G (kg)	96	20	6	1,5
Dimensions	68	28	17	8
(cm)	40	20	15	8
	37	22	20	19

The latest development is a special high compressing miniaturized turbomolecular pump, developed under a NASA contract /7/, to evacuate a mass spectrometer on board an interplanetary spacecraft.

2. Characteristics of turbomolecular pumps.

The theory of turbomolecular pumps offers two main relations irrespective of whether it deals with the particle flow as a continuum /5,6/ or with the individual fate of the particles (e.g. Monte-Carlo method) /8/.

2.1 Compression K.

In the molecular flow range the maximum compression K_{\max} , i.e. the ratio of the pressure at the outlet side and the pressure at the inlet side of a turbomolecular pump at zero pumping speed, rises, with fixed circumferential speed u and geometry g , exponentially with the square root of the molecular weight M of the gas pumped

$$K_{\max} \sim \exp(\sqrt{M} \cdot u \cdot g). \quad (1)$$

Equation (1) is valid only for an ideal turbomolecular pump without losses. In reality losses occur and the resulting equation is more complex /5/. However, the exponential dependance of the compression from the geometry, speed and molecular weight remains the same.

Measured values for K as a function of the square root of M are shown in Figure 5.

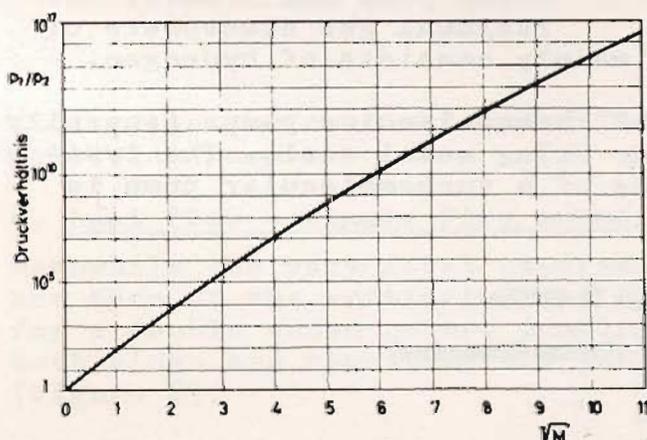


Figure 5. Compression as a function of the molecular weight.

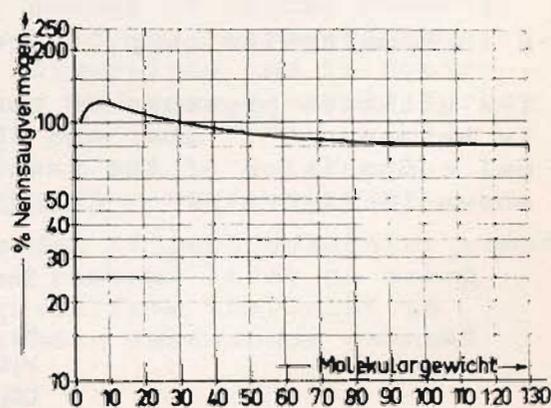


Figure 6. Pumping speed as a function of the molecular weight.

2.2 Pumping speed S.

The maximum pumping speed S_{\max} in the molecular flow range is proportional to the product of a pump specific geometry factor G and the circumferential speed u . It is neither dependent on M nor on the pressure p

$$S_{\max} \sim u \cdot G. \quad (2)$$

Typical values of S as a function of M are shown in Figure 6. As demonstrated in Figure 7 the pumping speed in the molecular flow range (below 10^{-3} mbar) does not depend on the pressure p and on the size of the backing pump. At higher pressures there is a strong dependence of the pumping speed on the pressure and on the size of the backing pump.

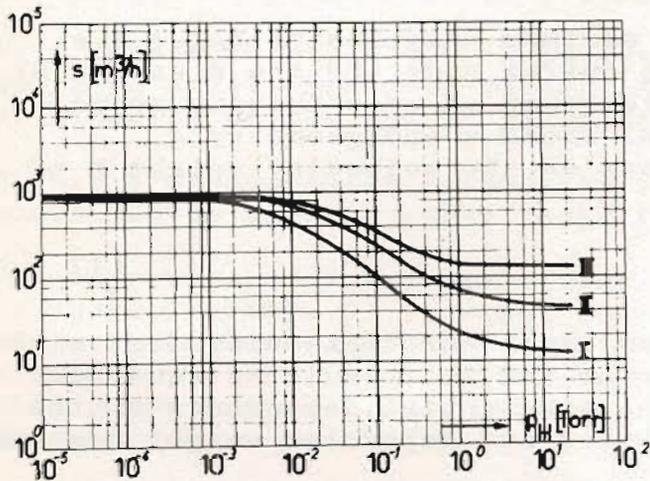


Figure 7 Pumping speed as a function of the inlet pressure with different backing pumps.

2.3 Ultimate pressure - residual gas.

The ultimate pressure p_f a vacuum pump can attain can be calculated from the pressure p_0 at the pressure side of the pump by dividing it by the compression K of the pump.

$$p_f = \frac{p_0}{K} \quad (3)$$

The increase of the value of K with the molecular weight M is the reason for the 'clean' vacuum, that is a vacuum without contamination by oil-vapours and hydro-carbons, a turbomolecular pump can create. The residual gas atmosphere of

a turbomolecular pump, therefore, mainly consists of hydrogen.

The ultimate pressure of commercial turbomolecular pumps generally is between 10^{-10} mbar and 10^{-9} mbar using metal seals. The typical composition of the residual gas of a turbomolecular pump is shown in Figure 8.

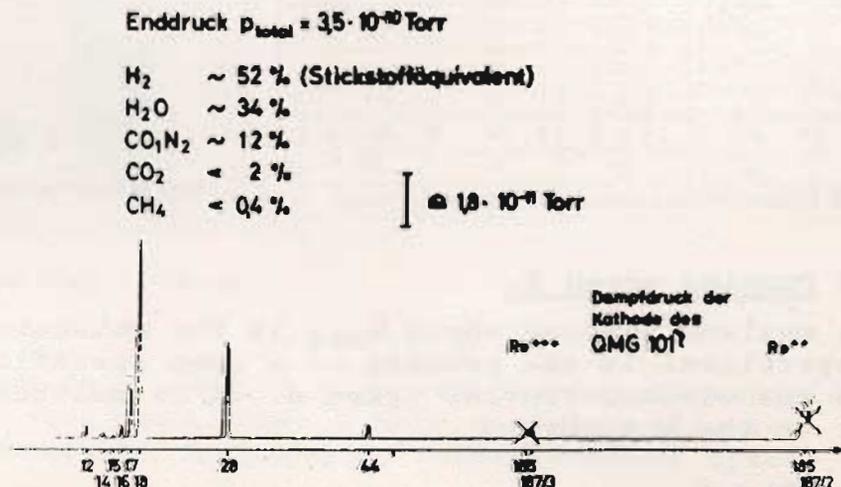


Figure 8 Residual gas composition of a turbomolecular pump.

3. Geometry.

Since, according to equation (1) and (2), the geometry of the rotor and stator blades is of decisive influence the development efforts in this field are important.

Two main groups of commercially available turbomolecular pumps can be distinguished according to the structure of the rotor and stator blades. The turbomolecular pumps after Becker have discs with a closed structure. The other group of turbomolecular pumps have discs with an open structure.

The open structure gives slightly increased pumping speed for nitrogen, but also a lower compression /9/. Catalogue values of pumping speeds of the open structure pumps for light gases show a reduced pumping speed for light gases compared to the values for nitrogen. The pumps with closed structure show a higher pumping speed for light gases (Table 2) /10/.

Table 2. Comparison of turbomolecular pumping speed for closed and open disc structures

Pumping speed	Closed (%)	Open (%)
N ₂	100	100
H ₂	100-132	62-83
He	100-147	62-91

Due to the lower compression the turbomolecular pumps using the open structure have to have more discs in series or discs of larger diameter (higher circumferential speeds) in order to compensate the losses in compression. An increased number of discs, however, leads to increased physical dimensions and is contra-

dictory to the customers need for smaller and more economic turbomolecular pumps.

4. Dual flow - single flow pumps, horizontal - vertical pumps.

Meanwhile the very first experimental model of turbomolecular pumps has been of the vertical type, practical reasons later on asked for a double ended rotor, pumping the gases from the inlet to both sides and reuniting the gas in a common forevacuum channel (Figure 2).

In 1970 turbomolecular pumps of the vertical type became available using single ended rotors /11/.

In the meantime small turbomolecular pumps became available, which have a single ended rotor and can be used in either position: horizontally or vertically /12/.

Since the vertical pumps became available later than the horizontal pumps, it appears as if the trends of development would be going to vertical pumps:

- the vertical pump's housing is easier to manufacture (cylinder);
- in the horizontal pumps the particles have to be deflected, in order to see the rotor blades, thus, a loss in pumping speed occurs and a more complex housing is necessary;
- psychologically it looks more convenient to replace a vertical diffusion pump by a vertical turbomolecular pump.

On the other hand there are some important arguments in favour of the horizontal design:

- the rotor of the horizontal pumps can be balanced dynamically more efficiently and have lower vibration levels;
- the after sales service, e.g. changing rotor bearings, is much simpler and no rebalancing of the rotors is necessary after changing the bearing;
- modern horizontal turbomolecular pumps have inlet flanges, which can be directed to the top, to the side and downwards, therefore, no elbows or similar connecting elements will be necessary /13/.

Summarizing the pros and contras of single and double ended rotors in turbomolecular pumps it can be said that both designs have advantages and disadvantages. Our opinion is that the main shortcomings of the larger single ended turbomolecular pumps: vibration, after sales service, safety of operation are the reason for the fact that the development of turbomolecular pumps does not generally point to vertical pumps only. For the time being the horizontal turbomolecular pumps with double ended rotors still have some important advantages.

5. Dry turbomolecular pumps.

Besides further improvements in the field of 'classical' oil-bearing turbomolecular pumps efforts have been made also and will continue in the field of 'dry' turbomolecular pumps having dry bearings without a lubricant.

5.1 Gas bearings.

In 1974 a dry turbomolecular pump using compressed air as rotor bearings has been introduced. The pumping system of this pump consists of three parts. At the inlet is a turbomolecular pump system with discs, followed by a molecular pump similar to Holweck's molecular pump.

A very important feature of this pump is the so-called dynamic seal, which acts not only as a seal against the compressed air in the bearing area, but also as a pump having a pumping speed of a few hundredths of a l/s (at atmospheric pressure). Once the system has been roughed below 1 mbar the roughing pump is no longer necessary, since this work now can be done by the dynamic seal.

The disadvantage of this dynamic seal is the fact that the spacing between its rotating and stationary elements is only in the order of 10 μm like in the old molecular pumps. Therefore, this part of the pump is very sensitive to small particles and furthermore the production costs of this pump are so high, that its sales price is almost twice as much as the price of an oil-bearing pump of the same pumping speed, not counting the expensive ultra-clean compressed air required for the operation of the bearings.

5.2 Magnetic bearings.

In 1976 a 'magnetic' turbomolecular pump has been introduced /15/. It contains a five degree actively controlled magnetic suspension system for the rotor. For the control of the sensors and the electro magnets extensive and complicated electronics is necessary and the pump's price is in the same order as the gas bearing pump mentioned before.

The shortcoming of this pump is the fact that an emergency bearing is necessary, which supports the rotor in case of power failure and sudden air leaks. Because of its large diameter this dry ball-bearing has to be replaced after 3 to 5 full speed touch-downs.

5.3 Dry backing pump.

Still many efforts have to be done in the field of the development of dry turbomolecular pumps before these pumps will become a real alternative to the classical oil-bearing turbomolecular pump.

Since turbomolecular pumps need backing pumps for the roughing phase the same amount of skill will have to be used for the development of a dry backing pump in order to have a complete dry ultra-clean vacuum system.

As long as there is no dry backing pump available to attain fore vacuum pressures of approximately 10^{-3} mbar, the question will remain, whether the increased expense for a dry turbomolecular pump will be reasonable.

6. Application.

There are numerous application for turbomolecular pumps in all fields of high and ultra-high vacuum technique. Turbomolecular pumps are mainly used to eliminate the problem of backstreaming of oil vapour and for non-contaminating hydrocarbon-free operation.

Systems such as evaporation chambers, particle accelerators, plasmafusion installations, which require high or ultra-high vacuum, an absence of hydrocarbon contamination and large pumping capacity, are especially suited to a turbomolecular pump. Roughing ion pumps, always a troublesome problem, can be handled with turbomolecular pumps quickly and cleanly. The same is valid for cryo pumps.

Intensivity to the chemical characteristics of the pumped gases and vapours is another quality of a turbomolecular pump that is most desirable in analytical application. Hydrocarbons can be pumped through a turbomolecular pump indefinitely without damage to the turbomolecular pump. The turbomolecular pump can pump noble gases as easily as the others. Previously pumped gases are not stored or re-ejected into the system - they are permanently removed. Also a turbomolecular pump does not decompose the pumped gases. All of these characteristics make turbomolecular pumps well suitable to mass spectrometry, gas analysis and leak detection.

The modern horizontal turbomolecular pumps have so low vibration levels, that they are used in electronmicroscopes and the main success in this operation is the cleaning of the vacuum system of the electronmicroscope during the operation of the turbomolecular pump.

The one apparent disadvantage of a turbomolecular pump is the fact, that it is a high-speed machine. Nevertheless, with long-life bearings and mechanical and electronic safeguards it can be as dependable and more 'forgiving' to operator misuse than other types of vacuum pumps.

7. Summary.

As a summary of the trends of the development of turbomolecular pumps it can be said, that in the field of oil-bearing turbomolecular pumps the trend goes to more and more compact pumps with increased l/s per money values and on the other hand to simple turbomolecular pumps with lower pumping speeds (100 l/s and lower) for as low a price as possible. The closed disc structure seems to be favourable for these trends.

The turbomolecular pumps of the future will not necessarily be of the single ended vertical type due to the important advantages the double ended rotors in horizontal turbomolecular pumps still have.

In the field of dry turbomolecular pumps the idea of the magnetic pumps seems to be favourable to further improvements, e.g. reducing the number of actively controlled degrees of freedom to one or two only, by using permanent magnets. Furthermore, the idea of using a combination of magnetic bearing and dry mechanical bearing seems to be interesting too. Together with dry turbomolecular pumps the idea of a dry backing pump will have to be followed.

References:

- /1/ W. Gaede, Ann. Phys. 41, 1913, 337
- /2/ M. Holweck, Comptes Rendues Séanc Acad Sci, Paris, 177, 1923, 43
- /3/ M. Siegbahn, Ark Mat Astr Fys, 30 B, 1943, 17
- /4/ W. Becker, Vakuum-Tech, 7, 1958, 148
- /5/ W. Becker, Vakuum-Tech, 15, 1966, 211
- /6/ W. Becker, Vacuum, 17, 1967, 625
- /7/ NASA Contract No. NASW-3022
- /8/ Ch. H. Kruger, The axial flow compressor in the free molecular range, MIT Division, DSR 7-8120
- /9/ W. Becker and W. Nesseldeher, Vacuum, 21, 1971, 277
- /10/ J. Henning, Vakuum-Tech, 26, 1977, 177
- /11/ W. Bächler, R. Frank and E. Usselmann, A new series of turbo molecular pumps, Proc 6th Internl Vacuum Congr 1974. Jap J appl Phys Suppl 2 (Pt 1), 1974, 13
- /12/ J. Henning, Vakuum-Tech, 26, 1977, 210
- /13/ J. Henning, Vacuum, 28, 1978, 391
- /14/ L. Maurice, A new molecular pump, Proc 6th Internl Vacuum Congr 1974, Jap J appl Phys Suppl, 2 (Pt 1), 1974, 21
- /15/ R. Frank and E. Usselmann, Vakuum-Tech, 25, 1976, 141

Main body of faint text, appearing to be several paragraphs of a document or letter.

Second main body of faint text, continuing the document's content.

CRYOGENIC PUMPS FOR CLEAN VACUUM

Dr. Günter Schäfer

Leybold-Heraeus GmbH

Post Box No.510760

D-5000 Cologne, West Germany

A cryopump is a vacuum pump with which gases and vapours can be condensed or adsorbed at surfaces which are cooled to low temperatures. To produce high and ultra-high vacuum, the cold surfaces must be refrigerated down to temperatures below 20 K. Details are given on the main characteristics of cryopumps such as start-up, ultimate pressure, pumping speeds for different gases and the maximum amount of gases which can be pumped until the pump must be regenerated. Three types of cryopumps are used differing in the principle of their cooling mechanisms: liquid pool and continuous flow cryopumps, where liquid helium is used as the cooling medium, and refrigerator-cooled cryopumps, which are cooled by small two-stage cryogenerators.

1. INTRODUCTORY NOTES

Vacuum technology and cryogenics are very closely related to each other. Both technologies serve to produce and maintain extreme conditions: vacuum technology to produce low pressures, and cryogenics to cool matter down to near absolute temperature zero. There are cross-connections between these two technologies based mainly on the interaction between gases and the surfaces of solid bodies.

With the vacuum insulation usually used in cryogenics, the transfer of heat by the gas molecules from the warm to the cold surfaces is reduced. On the other hand, surfaces cooled down to low temperatures in cold traps and cryopumps are used to produce vacuum.

2. BEHAVIOUR OF CRYOPUMPS

Condensation and adsorption of undesired vapours such as oil and water vapours at a temperature of approx. 77 K (-196°C) in liquid-nitrogen-cooled traps or baffles have been known for a long time. However, in order to pump so-called permanent gases such as oxygen, nitrogen and hydrogen which are usually present in vacuum systems, much lower temperatures are required.

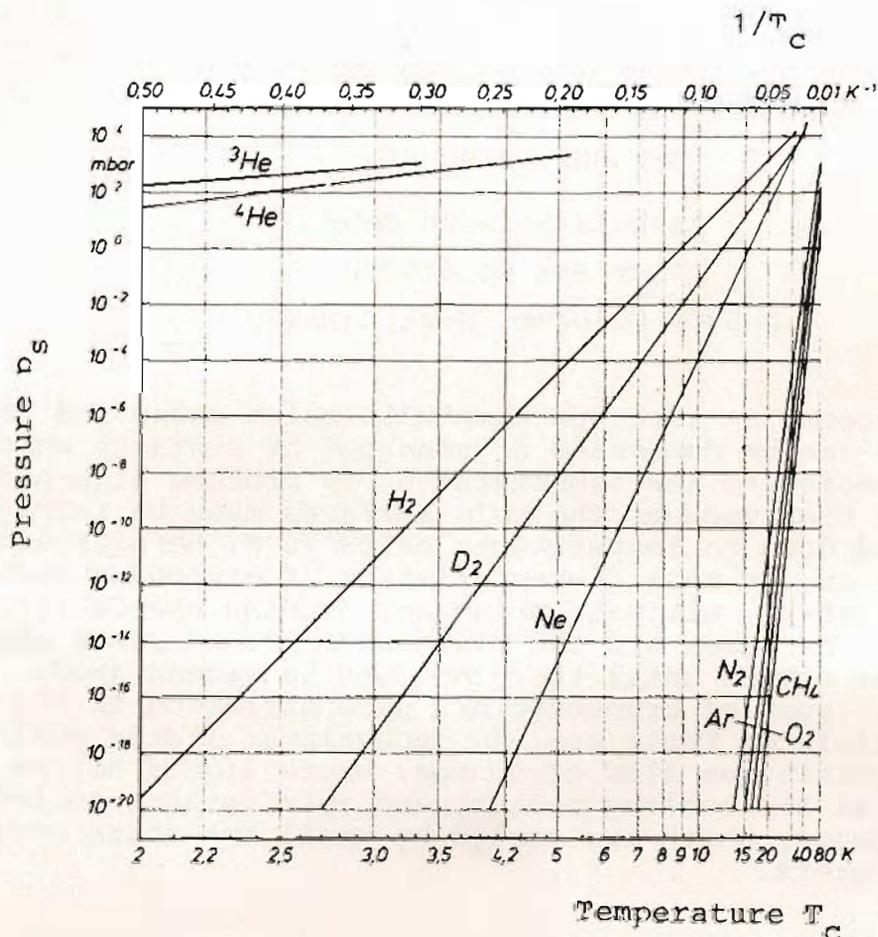


Fig. 1 - Vapour Pressure Curves $p_s (T_c)$

The partial pressure curves in Fig. 1 show what partial pressures, p_s , can be reached at certain temperatures, T_c , of the cold surfaces by condensation of the gases in their solid phase. The curves show that a cold surface temperature of approx. 20 K (temperature of liquid hydrogen) is sufficient to pump off most gases by condensation. If a partial pressure for hydrogen lower than 10^{-7} mbar (1 mbar = 100 Pa \approx 0,75 torr) is to be reached, a cold surface temperature lower than 3,8 K is required if there are no additional auxiliary means for pumping hydrogen, such as adsorbents.

Hydrogen is of particular importance in high and ultra-high vacuum technology ($p < 10^{-7}$ mbar) because many materials contain hydrogen which diffuses into the vacuum system.

Helium takes a special position since it does not go into the solid phase simply by a lowering of the temperature alone. Under certain conditions, however, it can be pumped off by sorption and cryotrapping. But in general, helium rarely appears in vacuum systems and because of its noble gas character hardly disturbs the processes in quite a number of applications of vacuum technology.

Every gas molecule that arrives at a cooled surface in a vacuum vessel and sticks there is eliminated from this vessel. If the temperature of the cold surface is low enough in relation to the boiling temperature of the gases present, the sticking coefficient practically equals 1, which means that nearly all the gas molecules arriving at the cold surface are pumped off. That is the maximum that can be basically achieved with any of the known vacuum pumps. Aside from this, the problems of contamination with hydrocarbons and oil vapour are excluded; a cryopump produces an absolutely clean vacuum.

The cryopumps used today are usually cooled with liquid helium (liquid pool and continuous flow cryopumps) or with two-stage refrigerators (cryogenerators) which operate with a closed helium gas circuit and can reach a final temperature of approx. 10 K.

As with other vacuum pumps, the following characteristic data are also important for cryopumps:

- The necessary starting pressure, p_0
- The volume flow rate, S , for different gases dependent on pressure, p
- The ultimate pressure, p_{ult}

2.1 Starting Pressure, p_0

Cooling down of a cryopump cooled with liquid refrigerant from ambient temperature to operating temperature at an atmospheric starting pressure is possible in principle and is actually carried out with liquid-nitrogen-cooled sorption traps. However, for a liquid-helium-cooled cryopump used to produce vacuum in the high and ultra-high vacuum range, this procedure does not seem advisable for several reasons:

- a. The high heat conductivity of air between atmospheric pressure and 10^{-3} mbar would lead to a high and uneconomical consumption of liquid helium.
- b. The layer of condensed gases on the cold surface would become so thick that, because of its low heat conductivity, the temperature at the surface of the condensate would be too high to produce the required ultimate pressure.
- c. If sorption panels are used, these would become saturated within a short time losing their efficiency in the high and ultra-high vacuum pressure range.

For these reasons, the pressure and thus the amounts of gas in the volume surrounding the cryopump must be decreased with the help of fore-vacuum pumps. Rotary pumps or oil-free liquid-nitrogen-cooled cryosorption traps, for example, can be used for this purpose.

With refrigerator-cooled cryopumps, where the cooling capacity is determined by the capacity of the refrigerator, it is important not to exceed a determined starting pressure, p_0 . The starting pressure, p_0 , results from a starting $p_0 \cdot V$ value which should not be greater than approx. 0,1 mbar · ltr; i.e., at a vessel volume of $V = 100$ ltr, a cryopump can be started at a pressure below 10^{-3} mbar. A cryopump which has already been cooled down, however, can be started at a considerably higher $p_0 \cdot V$ value which is then higher by a factor between 100 and 1200 than the above mentioned starting value.

2.2 Pumping Speed, S (Volume Flow Rate)

The pumping speed is the volume flow rate of the gas from the vacuum vessel into the cryopump. A simple formula can be derived from the kinetic gas theory if the thermodynamic equilibrium in the vacuum vessel is not sensibly disturbed by the pump; i.e., if the pumping surface or cold surface is small in comparison to the surface of the vessel. The pumping speed is then

$$S = S_A A_p \propto \left(1 - \frac{p_{ult}}{p}\right)$$

with

S_A = pumping speed related to 1 cm² of the cold surface area

A_p = area of the cold surface

\propto = condensation coefficient

p_{ult} = ultimate pressure

p = actual pressure.

The pumping speed, S_A per cm² is given by

$$S_A = 3,64 \sqrt{\frac{T}{M}} \text{ ltr} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$$

with

T = temperature

M = molar mass of the gas to be pumped off.

Some examples for S_A in ltr · s⁻¹ · cm⁻² at gas temperatures of $T = 300$ K and $T = 77,3$ K:

	H ₂	H ₂ O	N ₂	Air	O ₂
S _A (T = 300 K)	44,4	14,8	11,9	11,7	11,1
S _A (T = 77,3 K)	22,5	- *	6,0	5,9	5,7

* Water is frozen at the boiling temperature of liquid nitrogen.

2.3 Ultimate Pressure, P_{ult}

The ultimate pressure, p_{ult} , in the vacuum vessel attained by the condensation of gases in their solid phases results from the saturation vapour pressure curves, p_s , in Fig. 1 at a cold surface temperature, T_c , taking into account that the surrounding walls, and thus the gas, have a higher temperature, T :

$$P_{ult} = p_s \sqrt{\frac{T}{T_c}}$$

For ambient and liquid helium temperatures ($T = 300$ K, $T_c = 4,2$ K) respectively, the ultimate pressure which is reached by condensation is, therefore, approximately ten times the saturation vapour pressure.

Concerning the adsorption of gases on a solid surface, it is advantageous that the heat of adsorption is higher than the heat of condensation. This means that in the case of cryosorption, the equilibrium pressure is much lower than in the case of condensation at the same temperature of the cold surface. On the other hand, the equilibrium pressure depends on the amount of gas which has already been adsorbed. Adsorption is effective only until one monolayer is produced. It is usual, therefore, to increase the effective cold surface area for adsorption by using porous materials, for instance, activated charcoal or zeolite.

Note: cryotrapping can be considered as a special case of cryosorption at fresh surfaces which are produced continuously by condensation of easily condensable gases. For example, hydrogen and helium can be trapped in argon.

3. TECHNICAL DESIGN OF CRYOPUMPS

In most applications, cryopumps can be used instead of other conventional high and ultra-high vacuum pumps. They are particularly suited for producing extremely clean vacuum, for high pumping speeds and for use in inaccessible places where it is difficult to install conventional pumps. The pressure range for the use of cryopumps goes from approx. 10^{-4} mbar to approx. 10^{-12} mbar.

Three types of cryopumps are used at present, differing in the principle of their cooling mechanisms. In liquid pool and continuous flow cryopumps, liquid helium is used as the cooling medium. The use of such pumps is, therefore, limited to such users who have liquid helium readily available.

For the past few years, small compact refrigerators with a high operational safety and maintenance intervals of up to 10 000 hours have been available. These refrigerators do not operate with liquid helium but with helium gas in a closed circuit. Thus it is now possible to construct cryopumps which can be used wherever conventional high vacuum pumps are used.

All cryopump types can be designed for building into a system or for bolting onto a system. With the built-in pumps, the cold surfaces are installed directly in the vacuum vessel to be pumped out. A maximum pumping speed can thus be attained. Operation independent of the vacuum vessel to cool or heat (regenerate) the pump is, however, not possible in this case. Pumps mounted on a system and which have their own vacuum housing and that can be isolated from the vacuum system by means of a valve can be operated independently. Such pumps are particularly suitable for batch processes in which the vacuum vessel can be vented while the cryopump, separated from the vacuum vessel by the valve, remains in operation.

3.1 Liquid Pool Cryopumps

Fig. 2 shows an example of a liquid pool cryopump. The outer wall of the helium-filled vessel acts as the pumping surface. In order to keep consumption low, the helium vessel is surrounded by an opaque and blackened baffle which is cooled to approx. 80 K by heat conduction from a liquid nitrogen bath. The baffle also acts as a cryopump, for example, for water vapour. The entire cryopump can be built in such a way that before filling it with refrigerant, it can be baked out at a temperature of up to 400°C, thus making it suitable for ultra-high vacuum conditions.

A liquid pool cryopump is of simple design, operates free of vibrations, does not produce electric or magnetic fields, has a high cooling capacity and can be used for long-time operation if automatic re-filling units for the refrigerants are used.

It is possible to construct compact liquid pool cryopumps with extremely high pumping speeds. Pumps with volume flow rates between 100 000 ltr . s⁻¹ and 200 000 ltr . sec⁻¹ for hydrogen are used today for injectors in fusion experiments.

Other cryopumps are used for pressures down to approx. 10⁻¹² mbar. In this case, the heat radiation on the cold surface must be shielded very carefully.

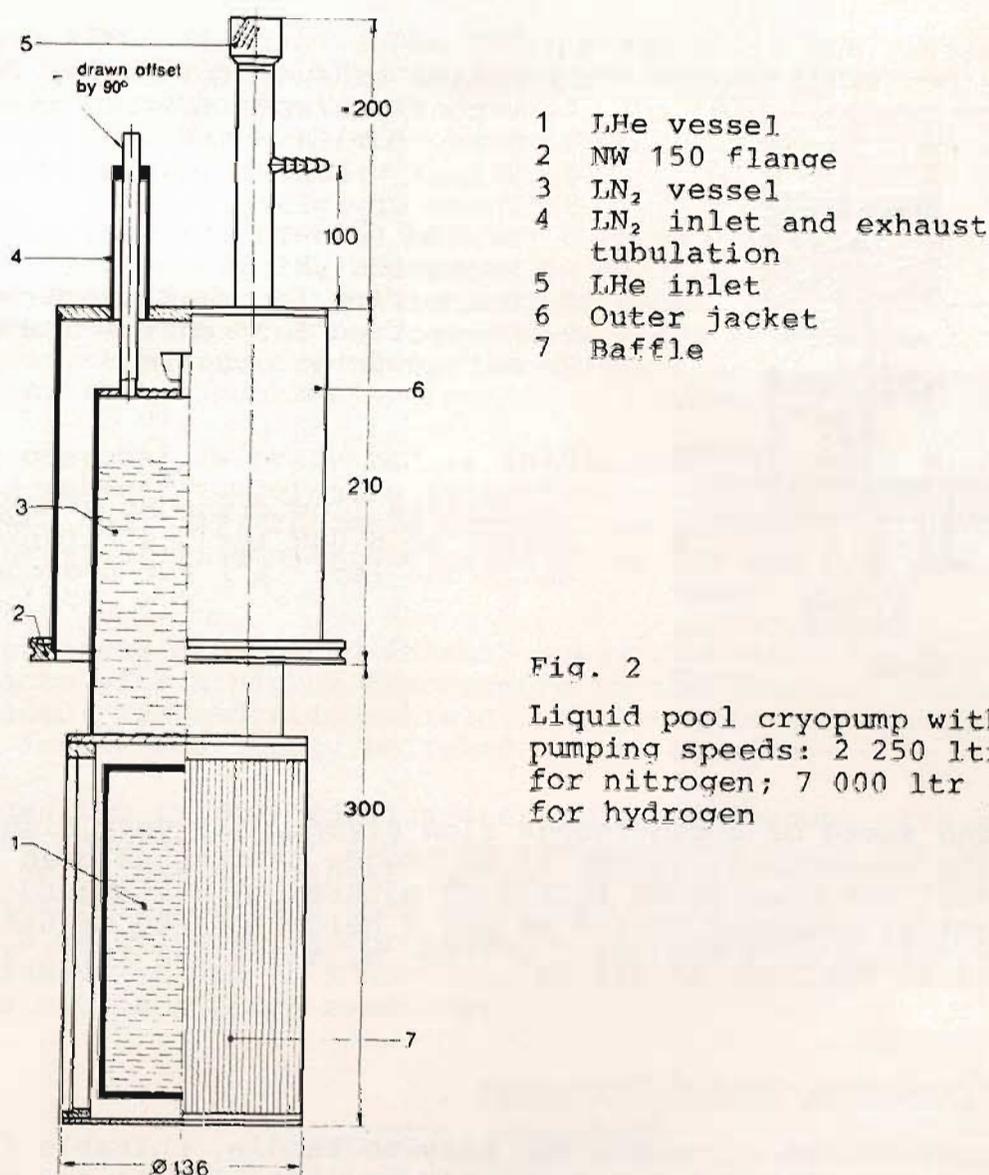
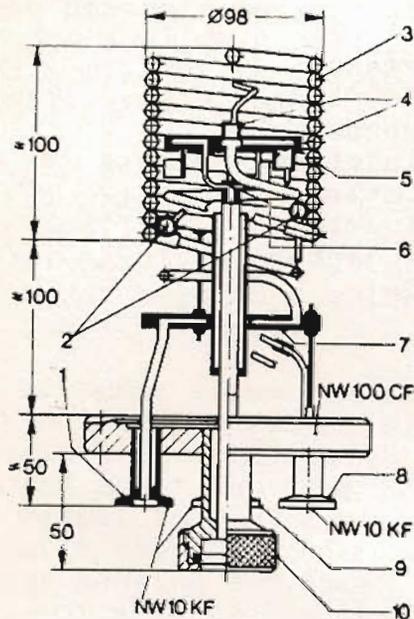


Fig. 2

Liquid pool cryopump with
 pumping speeds: $2\ 250\ \text{ltr} \cdot \text{s}^{-1}$
 for nitrogen; $7\ 000\ \text{ltr} \cdot \text{s}^{-1}$
 for hydrogen

3.2 Continuous Flow Cryopumps

Fig. 3 gives an example of a continuous flow cryopump. Such a pump does not contain any liquid pools. It is cooled by a flow of helium which streams in from an external storage vessel through a transfer line into the internal channel system of the cryopump. The helium exhaust gas is pumped off by a small rotary pump. The inner cold surface attains a temperature down to 2.5 K; the outer cylindrical surface to 20 to 23 K. This one, which is cooled only by the helium exhaust gas, is formed by a tubular winding and acts partly as a radiation shield for the inner cold plate. On the inner surface, hydrogen can be condensed in the ultra-high vacuum pressure range, while gases having higher boiling points condense at both surfaces. A continuous flow cryopump can be installed in any desired orientation.



- 1 Helium exhaust gas outlet
- 2 Vapour pressure sensing chambers
- 3 Outer cooling coil
- 4 Vapour pressure sensing chambers
- 5 Inner cryoplate
- 6 Helium feed-in manifold
- 7 Radiation shield
- 8 Connection for sensing chamber (4)
- 9 Connection for sensing chamber (2)
- 10 Helium inlet coupling

Fig. 3

Continuous flow cryopump with pumping speeds of 5 000 ltr · s⁻¹ for nitrogen and 2 500 ltr · s⁻¹ for hydrogen.

The pumping speed of a continuous flow cryopump is very high in relation to its geometrical volume if no opaque baffle has been provided. For example, the pump shown in Fig. 3 mounted on a standard flange with a nominal diameter of 100 mm and a height of 200 mm has volume flow rates of up to 5 000 ltr · s⁻¹ for N₂ and 2 500 ltr · s⁻¹ for hydrogen.

3.3 Refrigerator-Cooled Cryopumps

Refrigerator-cooled cryopumps are easy to handle, suitable for operation over long periods and can usually be installed in any desired orientation. They can be used more generally in vacuum technology than liquid-helium-cooled cryopumps, in particular, in the growing field of industrial vacuum applications.

A refrigerator (cryogenerator) consists of a two-stage cold head and a compressor which transports the helium gas in a circuit through the cold head (expansion machine). With refrigerators designed according to the Gifford-McMahon process, the cold head and the compressor are connected to each other by two flexible high pressure lines several meters long. With refrigerators designed according to the Stirling process, the cold head and the compressor form one rigid unit.

The two-stage cold head is integrated in the cryopump. The cooling capacity available for the two stages depends upon the size of the refrigerator and amounts to 2-10 W at 20 K at the second stage with a lowest temperature of approx. 10 K, and to 5-80 W at 80 K at the

first stage, simultaneously. The first stage cools the radiation shield and the baffle of the cryopump. The second stage cools the cold surface by mechanical heat contact. The cold surface consists of one or more plates with a high heat conductivity at low temperatures.

At a cold surface temperature between 10 K and 20 K, most gases are pumped off by condensation. In order to be able to pump off hydrogen, helium and neon in the ultra-high vacuum range, part of the cold surface is covered with an adsorbent. These gases are adsorbed here by cryosorption. A suitable geometric configuration makes sure, as far as possible, that condensable gases do not cover the sorption surfaces.

Activated charcoal is preferred as an adsorbent since in general, heating to ambient temperature is sufficient for its regeneration. To activate the charcoal, the cold surface can be heated to 60°C. This is the highest still admissible temperature for the refrigerator cold head.

The cold surfaces are placed in such a way that heat radiation coming from surfaces with a higher temperature to the sorption surfaces are well shielded. The radiation shield, which carries the baffle, is blackened inside and highly polished on the outside.

Fig. 4 shows two typical refrigerator-cooled cryopumps with cold head but without compressor nor flexible lines. These pumps can be built in (left) or bolted on (right) the vacuum vessel. The cooling capacities of the refrigerators used for these pumps are 2 W at 20 K and 7 W at 80 K. A hydrogen vapour pressure thermometer is used as a temperature sensor at the 20 K surface. It can be used for switching operations with a contact manometer.

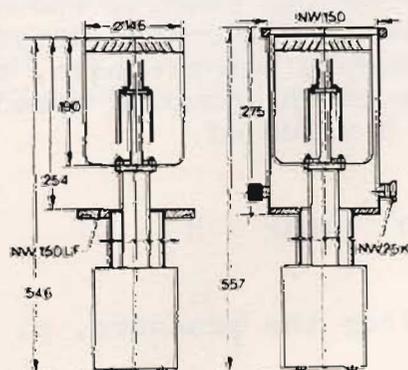


Fig. 4 Refrigerator-cooled cryopumps to be built in (left) and to be bolted on (right). Pumping speeds: 700 ltr · s⁻¹ for nitrogen, 1 000 ltr · s⁻¹ for hydrogen. The compressor and flexible lines are not shown.

Typical pumping speeds for such a bolt-on cryopump with a flange of 150 mm inner diameter are: 700 ltr · s⁻¹ for nitrogen; 1 000 ltr · s⁻¹ for hydrogen; 600 ltr · s⁻¹ for argon; 350 ltr · s⁻¹ for helium; and 2 000 ltr · s⁻¹ for water vapour. The pumping speed for water vapour of a cryopump built into a vacuum vessel is considerably higher.

Standard cryopumps with different refrigerators are available today. Typical pumping speeds for cryopumps having a flange with a nominal diameter of 250 mm are: 3 500 ltr · s⁻¹ for nitrogen and for hydrogen; with a nominal diameter of 400 mm: 5 000 ltr · s⁻¹; with a nominal diameter of 500: 10 000 ltr · s⁻¹.

Some pump types are not equipped with a high-capacity refrigerator but with a smaller refrigerator. In this case, the radiation shield and the baffle are additionally cooled with liquid nitrogen. Such a cryopump can be advantageous if large amounts of water vapour are to be pumped off.

The power input of the refrigerators, which can be water or air-cooled, amounts to 1,5-5 kW depending on the type used. Capital expenditure and operating costs of refrigerator-cooled cryopumps are comparable to the costs of conventional high vacuum pumps of similar technical data.

4. REGENERATION OF CRYOPUMPS

Aside from its pumping speed, one of the most important characteristics of a cryopump is its capacity; i.e., the maximum amounts of gas that can be pumped off until saturation effects appear. Sorption surfaces are saturated when one monolayer covers the surface. With condensed layers, the condensation coefficient and thus the pumping speed decreases with increasing layer thickness because of the usually bad heat conductivity of the layer. The growth rate of the condensate layer can be calculated from the pumping speed, the pressure and the probable crystal structure of the condensate. In the high vacuum range, it can be assumed, for example for nitrogen, that with a layer thickness of 1 mm, no decrease in the pumping speed can yet be determined. At this layer thickness, a value of

$$p \cdot t = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mbar} \cdot \text{h}$$

results for the product from the pressure, p , and the operating time, t .

According to this, at a pressure of 10^{-7} mbar, a layer of nitrogen of 1 mm will have formed after 13 300 h or 550 days of operation.

The cryopump must be regenerated before saturation effects appear. This is generally easy to carry out. If the cryopump is not to be operated at extremely low temperatures, e.g. in the ultra-high vacuum range, warming up to ambient temperature is sufficient. If greater demands are made as far as ultimate pressure is concerned, additional degassing of the adsorption material becomes necessary. The maximum temperature for this, as already mentioned, is approx. 60°C and should not be exceeded to avoid damage to the cold head of the refrigerator.

5. FINAL COMMENTS

Briefly stated, here are the main advantages and applications of cryopumps:

- Cryopumps produce absolutely clean vacuum, since the pumps do not bring any form of contamination into the vacuum system.
- The pumps can be built into the vacuum vessel or flanged on to it as desired.
- At very small dimensions, extremely high pumping speeds can be reached economically.
- Refrigerator-cooled cryopumps and continuous flow cryopumps can be operated independent of their orientation.
- Refrigerator-cooled cryopumps can be operated without liquid refrigerant and with low power consumption.
- Cryopumps can be used within a pressure range from 10^{-4} down to 10^{-12} mbar.
- Refrigerator-cooled cryopumps are used today in the high vacuum and ultra-high vacuum range, for cyclotrons, space simulation chambers, evaporation and sputtering plants, molecular beam experiments, semi-conductor production, etc.

The first part of the document discusses the general principles of the proposed system, which is designed to be both efficient and economical. It is intended to provide a comprehensive overview of the various components and their interactions.

The second part of the document details the specific implementation of the system, including the various stages and processes involved. This section provides a clear and concise description of the system's architecture and its operational requirements.

The third part of the document discusses the various advantages and benefits of the proposed system, as well as the potential challenges and risks associated with its implementation. This section provides a balanced and objective assessment of the system's overall value and potential.

The fourth part of the document provides a detailed description of the various components and their functions, as well as the specific requirements for their installation and operation. This section is intended to provide a clear and concise guide for anyone involved in the implementation of the system.

The fifth part of the document discusses the various methods and techniques used in the development and testing of the system, as well as the results of the various experiments and trials. This section provides a detailed and thorough account of the system's development and performance.

The sixth part of the document provides a detailed description of the various components and their functions, as well as the specific requirements for their installation and operation. This section is intended to provide a clear and concise guide for anyone involved in the implementation of the system.

The seventh part of the document discusses the various methods and techniques used in the development and testing of the system, as well as the results of the various experiments and trials. This section provides a detailed and thorough account of the system's development and performance.

The eighth part of the document provides a detailed description of the various components and their functions, as well as the specific requirements for their installation and operation. This section is intended to provide a clear and concise guide for anyone involved in the implementation of the system.

The ninth part of the document discusses the various methods and techniques used in the development and testing of the system, as well as the results of the various experiments and trials. This section provides a detailed and thorough account of the system's development and performance.

The tenth part of the document provides a detailed description of the various components and their functions, as well as the specific requirements for their installation and operation. This section is intended to provide a clear and concise guide for anyone involved in the implementation of the system.

LA ESPECTROMETRIA DE MASAS EN EL ESTUDIO DE VACIOS RESIDUALES

José L. de Segovia

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres Quevedo".
C.S.I.C. Madrid.

RESUMEN

En el presente trabajo, después de unas breves notas históricas sobre el desarrollo de la espectrometría de masas, presentamos las características más sobresalientes de los diferentes espectrómetros más comunmente utilizados en el reconocimiento y control de los vacíos residuales.

Se indican los espectros más frecuentemente encontrados en sistemas de vidrio y metálicos, así como en procesos de aplicaciones concretas: películas delgadas, fusión en vacío, etc. También se describe la evolución del vacío residual en presencia de algunos gases activos.

(1) INTRODUCCION

Los trabajos sobre masas atómicas de los elementos llevados a cabo en el último cuarto del siglo pasado, con el descubrimiento de los diferentes "isótopos" y la conclusión de que la masa atómica representaba el valor correspondiente a los pesos de los diferentes isótopos de cada elemento, establecía las bases para el advenimiento de un "instrumento analítico" capaz de determinar e identificar las diferentes "masas elementales" que formaban el elemento químico. Como casi siempre ocurre en Ciencia, la trama de conocimientos básicos que permitirían llegar a esa realización, estaba "echada". Ya se conocían las leyes del electromagnetismo que gobiernan el movimiento de partículas cargadas, se conocía la posibilidad de "ionizar" átomos y moléculas. Los experimentos de J.J. Thomson, en el Cavendish Laboratory, con su analizador de "rayos positivos" fue decisivo en esa época.

Los trabajos de Crookes (1886), Curie, Roentgen, etc. sobre radiactividad y la existencia de "isótopos", aumentaban el interés hacia el problema de determinar inambigüamente la masa de los distintos constituyentes. Interminable y vano sería el intento de resumir en unas pocas líneas la serie de investigaciones y descubrimientos

que condujeron a la definitiva realización del "Espectrómetro de Masas"^(*) en 1916 por F.W. Aston, del Cavendish Laboratory en Cambridge y contemporáneo de Thomson. Concluimos diciendo que la necesidad impulsa el desarrollo. Aquí la "necesidad" estaba representada por el problema de la masa atómica de los elementos y la identificación de los diferentes isótopos de los mismos.

Como era de esperar la tecnología de aquellos tiempos estaba preparada para que el primer espectrómetro fuese de deflexión magnética. Imanes y electroimanes tenían un eficiente grado de desarrollo y, por ello, no podía ocurrir de otra forma. A pesar de que hoy día, en que disponemos de tan sofisticados medios de medida de corrientes iónicas, no nos debe sorprender que como elemento detector se utilizara la "placa fotográfica". El espectrómetro original (Aston) no disponía de rendija imagen, en la placa se recogían las "huellas" dejadas por las diferentes masas, sus desplazamientos relativos, junto con la intensidad del campo magnético, identificaron sin ambigüedad alguna la masa atómica del proyectil que produjo esa huella.

La capacidad de ingenio, diría ilimitada, de los investigadores, les llevó, en una segunda etapa, a relacionar la intensidad de la señal con la concentración del gas en la fuente de iones, y hacer que el instrumento fuera cuantitativo.

De esta forma, concluido su descubrimiento, siguió una intensa etapa de desarrollo que finalizó en el primer instrumento comercial realizado en 1943 por la Consolidated Engineering Corporation en Pasadena (U.S.A.). El mayor impulso lo recibió durante la segunda guerra mundial, a través del profesor Nier (Oak Ridge) que culminó con los instrumentos desarrollados por la General Electric Co, de deflexión magnética 60° y 15 cm de radio. Este interés surgió del Proyecto Manhattan de desarrollo de armas nucleares y la imperiosa necesidad de determinar exactamente la relación entre el U^{235} y U^{238} , así como su separación. Los problemas de difusión estaban en sus comienzos. Otro aspecto que impulsó el desarrollo de la espectrometría de masas fue la obtención de cauchos sintéticos.

(*) Una recopilación sobre espectrometría de masas y fragmentos de ionización puede verse en:

F.A. White, "Mass Spectrometry in Science and Technology". John Willey and Sons 1968

Varios autores: "Le Vide", 159-160 (1972)

Durante la década de los 40 los espectrómetros se beneficiaron del desarrollo de la tecnología: emisión de electrones, medida de bajas corrientes, estabilización y control de las corrientes en electroimanes, etc. La industria química solicitaba instrumentos con rangos de masas cada vez mayores, que condujeron a equipos cada vez mas voluminosos y de alto costo.

La década de los 50 se caracteriza por el extraordinario desarrollo de la tecnología de ultra alto vacío y sus aplicaciones: películas delgadas, física de superficies, aceleradores de partículas, anillos de almacenamiento, investigación espacial, etc. Todos ellos, plantearon la común pregunta de ¿qué composición presenta el vacío residual de los sistemas? Su contestación no es un capricho científico, ya se suponía la influencia del vacío residual, sobre todo los gases activos, en todas las aplicaciones, incluso, la obtención de vacíos cada vez mayores estaba condicionado por la presencia de los gases residuales.

La conclusión era evidente, se requería una nueva era de espectrómetros de masas. No es que los existentes no pudieran cumplir esa misión, pero eran costosos, voluminosos y necesitaban personal muy cualificado. Precisamente aquí, en Barcelona, se encuentra el grupo de espectrometría de masas que dirige el Dr. Rivera con una amplísima experiencia y conocimiento de esa clase de instrumentos. Pero la nueva tecnología iba dirigida a obtener las características siguientes:

- * alta sensibilidad (10^{-10} torr presión mínima detectable)
- * pequeño volumen
- * desgasificable a 350°C
- * gran estabilidad
- * proporcionalidad de la señal de salida hasta, por lo menos, presiones parciales de 10^{-4} torr.
- * pequeña liberación de gases en la fuente de iones

A estos requerimientos respondió la investigación con el desarrollo de una nueva era de la espectrometría que cumplía con ellas. El primer impacto lo produjeron Sommer, Thomas y Hipple (2) en 1951, con el omegatrón, más tarde desarrollado y perfeccionado por Alpert (3) en 1954 para el estudio de ultra alto vacío. Klopler (4), en 1961, introduce una muy sofisticada modificación y el autor (4) propone y desarrolla una nueva versión tomando como base el modelo de Alpert.

Al mismo tiempo los espectrómetros clásicos de deflexión magnética se perfeccionan para adaptarlos a esas exigencias: Reynolds (7) y Davis (6), simplifican el diseño de los de 60° y 90° respectivamente, e incorporan los primeros fotomultiplicadores para la medida de la corriente iónica. Por último, aparece el primer espectrómetro sin campos magnéticos, el cuadrupolo, complementado con el de tiempo de vuelo. Casi todos estos instrumentos fueron desarrollados en ámbitos universitarios y centros de investigación. Posteriormente, la industria de instrumentación de vacío los comercializó, produciendo espectrómetros muy competitivos, hasta el punto que, actualmente, parece que no son motivo de desarrollo a nivel de laboratorio. Habremos de esperar nuevas exigencias de presiones más bajas que reclamen una nueva etapa en la espectrometría de masas útil en el reconocimiento de vacíos residuales.

(2) ESPECTROMETROS UTILES EN U.A.V.

En la Tabla I resumimos los espectrómetros más ampliamente utilizados en alto y ultra alto vacío. El rango de masas se extiende hasta los 300, suficiente para estos propósitos, incluso hasta masa 100 u.a.m. sería más que suficiente, raramente se encuentran masas superiores a ésta en un sistema de alto o ultra alto vacío. En la misma se indica la ecuación básica que relaciona el valor de la tensión de aceleración (V), campo magnético (B) o frecuencia f , con la m/e que determinan. La dimensión relevante se refiere a aquella más característica del instrumento: radio, dimensión máxima, etc. Por resolución indicamos la masa a la cual $\Delta M = 1$ u.a.m. Después, la corriente electrónica de la cámara de ionización, seguido de la sensibilidad y la presión mínima detectable. Todos incluyen multiplicador de electrones, excepto el omega-trón, aún a pesar de lo cual llega a 10^{-12} torr como presión mínima detectable.

No insistiremos en que el espectrómetro se caracteriza por tres regiones perfectamente diferenciadas: fente productora de iones, generalmente un haz de electrones que ioniza el gas frente a la cámara; región analizadora, donde se produce la separación de las masas y la detección, que incluye desde la simple caja de Faraday hasta los más sofisticados sistemas de adquisición de datos.

Un ejemplo de este último aparece en la Figura 1, que representa el esquema de bloques de un sistema de adquisición de datos. Además de medir la intensidad correspondiente a la masa detectada, incluye un procesador que analiza el espectro e

ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE ALGUNOS TIPOS DE MASAS PARA A.V. Y U.A.V.

TIPO	REL. MASAS (m/e)	RESOLUCION (m/e)	ABUNDANCIA (a/b)	COMPENSACION ELECTRONICA (A)	SEÑAL LEIDA (A/Torr)	PRECISION (Torr)	REF.
ORDENADA	$K \cdot M^2$	3	30	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-12}	(6) (9)
(DEF. MAG. 10^3 S cm)	$K \cdot M^2/2M$	5	85	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-18}$	(8)
(DEF. MAG. 10^3 (1,5 cm))	$K \cdot M^2/2M$	11,5	100	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	10^{-14}	(7)
(DEF. MAG. 10^3)	$K \cdot M^2/2M$	5	75	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-14}$	(10)
QUADRUPOLO	$K \cdot V_{des} \cdot M^2$ $K' \cdot V_{des} - 1/2M$	40	87	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-15}$	(11)
TIPO DE VUELO	$K \cdot L^2/V$	60	50	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-15}$	(12)

TABLA I.- Algunas características más sobresalientes de los espectrómetros de masas más utilizados en el análisis de gases residuales (alto y ultra alto vacío).

DIAGRAMA DE BLOQUES DE MEDIDA DE LA CORRIENTE IÓNICA

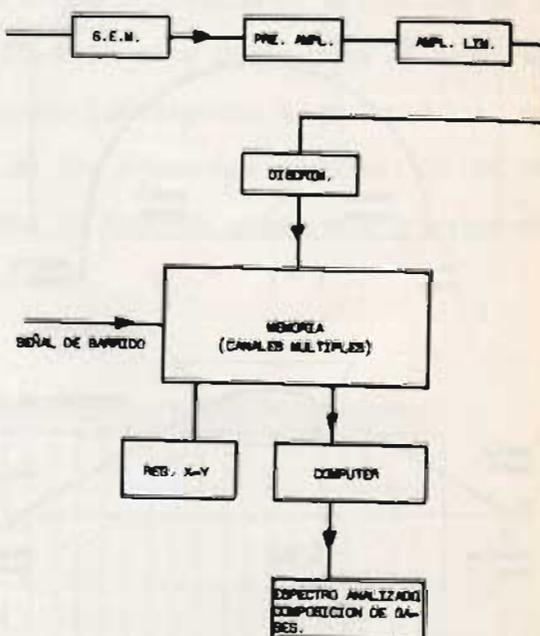


FIG. 1.- Diagrama de medida de las corrientes iónicas y análisis de gases.

identifica el gas correspondiente. Ya se comprende que una cosa es la determinación de la m/e y otra decir a que gas corresponde, pues cada uno de ellos al ser bombardeado da iones que son, de una parte, los correspondientes a los diferentes isótopos y, de otra, a una serie de fragmentos que forman el espectro característico.

En la Figura 2 se representan esquemáticamente los espectrómetros más útiles en el reconocimiento de vacíos residuales o el control de gases en procesos específicos a esas presiones. Incidentalmente diremos que estos espectrómetros también pueden utilizarse, con determinadas precauciones, al análisis de gases a alta presión en medicina (respiración) y análisis de contaminantes atmosféricos, entre otros. Respecto de ellos señalamos que, mientras las tres zonas indicadas anteriormente están separadas físicamente, en el omegatrón ocurren todos los procesos en el mismo volumen.

(3) IDENTIFICACION DE GASES

Un gas determinado formado por isótopos en diversas concentraciones, al ser bombardeado con electrones, da lugar a una serie de fragmentos que forman la "huella dactilar" del gas correspondiente. Es necesario determinar a priori este espectro

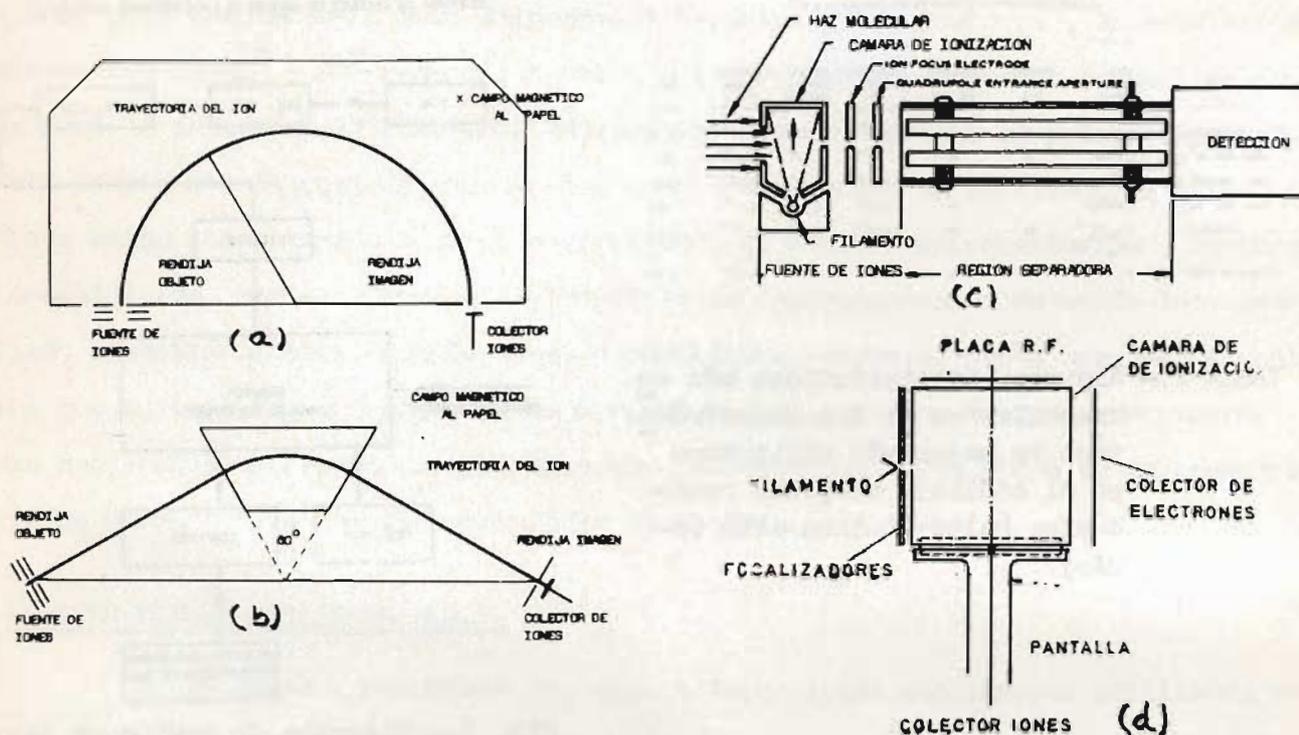


FIG. 2.- Representación esquemática de espectrómetros de masas más frecuentemente utilizados en el análisis de gases residuales (alto y ultra alto vacío). (a) Espectrómetro de deflexión magnética de 180°. (b) Espectrómetro de deflexión magnética de 60°. (c) Filtro de masas de tipo cuadrupolo. (d) Resonancia magnética tipo omegatrón.

y la abundancia relativa de sus productos, para poder identificar posteriormente ese gas, sobre todo cuando aparece mezclado con otros productos o gases.

ESPECTRO DEL BUTANO (P.M. 58)^(a)

M/e	PRODUCTO	RELACION			
43	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ ⁺	100	100	100	100
29	CH ₃ -CH ₂ ⁺	34	42	43	41
41	CH ₃ -CH ₂ -C ⁺	26	28	28	28
28	CH ₃ -CH ⁺	25	32	32	29
27	CH ₃ -C ⁺	22	37	38	31
58	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ ⁺	17	12	12	20
42	CH ₃ -CH ₂ -CH ⁺	13	12	13	11
39	CH ₃ -C-C ⁺	9	12	13	11
44	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃ ⁺	3	-	-	-
26	CH ₂ -C ⁺	2	6	6	-
15	CH ₃ ⁺	5	6	2	-

TABLA II.- Espectro típico del butano obtenido por autores diferentes.

Por ejemplo, en la Tabla II hemos representado el espectro del butano (13) y su tremenda complejidad. Si este espectro no se conoce, junto con sus abundancias relativas, sería tarea inútil determinar el gas a que corresponde. Salvo que se lo suministre la casa comercial correspondiente, el usuario debe tomar para sí esta tarea, pues el espectro depende de la clase de instrumento (eficiencia de colección). Aunque un buen índice lo forman la relación isotópica de los elementos simples. En la Tabla III hemos representado los productos del espectro de algunos gases más frecuentemente utilizados en la tecnología del vacío y aplicaciones.

Gás	Referencia	Observaciones	1	2	7	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	24	25	26	27	28	29	30	31	32	36	37	38	39	40	41	42	43	44	58	
H ₂	①		21	100																																
	②	Omegatron	—	100																																
C ₄ H ₁₀	①		34	2	28	89	161	859	100	—																										
	②	Omegatron	—	—	18	57	125	81	100	27	—																									
	③	Omegatron	—	—	99	217	495	83	100	595	891																									
	④	Q: 6.5 x 10 ⁻⁶ Torr (L/min)	—	—	25	50	125	175	100	5	0																									
NH ₃	①						27	75	80	100																										
H ₂ O	①	Omegatron	7							18	21	100	17	23																						
	②	90° Magnet - Deflection type	—	—	—	—	—	—	—	—	31	100	—	—																						
	③	Q: 5 x 10 ⁻⁶ Torr (L/min)	—	—	—	—	—	—	—	—	19	100	—	—																						
	④	Omegatron	—	—	—	—	—	—	—	—	42	100	—	—																						
	⑤	Omegatron	—	—	—	—	—	—	—	—	52	275	100	—	—																					
NH ₄	①	Q: 10 ⁻⁶ Torr Omegatron													100	26	104																			
	②	Omegatron													100	—	98																			
	③	Omegatron													100	28	985																			
	④	Q: 9.5 x 10 ⁻⁶ Torr Omegatron													100	3	101																			
C ₂ H ₂	①	Omegatron	33		18	40	3	104										51	19	100	32															
	②		—	—	25	56	—	—										56	20	100	—															
H ₂	①	Omegatron		104			74	105																			100	76								
	②	21-102 Consolidated Mass Spectrometer	—	—	—	—	67	—																			100	—								
CO	①	Omegatron				33	104	55	13																		100	86	2	108						
	②	90° Magnet - Deflection type				85	3	—	55																		100	12	2	—						
	③					47	—	—	17																		100	—	—							
C ₂ H ₄	①	Omegatron	41	5	21	35	63	—	—									37	117	62	648	100	—	—												
	②		—	—	6	10	23	3	4									20	68	47	56	100	35													
C ₂ H ₆	①	Omegatron	25	3	5	12	33	—	—									7	41	230	130	100	218	262	—											
	②		—	—	2	58	20	31	15									5	27	181	276	100	205	259	54											
O ₂	①	60° Mass Spectrometer							65																										100	
C ₂ H ₂ O	①									16	3										2	64	647	8	100	667										
C ₂ H ₄	①				17	17	12												11	25	98														285	
Ar	①	Omegatron																																		
	②	Omegatron																																		
	③	Omegatron																																		
CO ₂	①	Omegatron				35	105	108	78																											100
	②	Omegatron				27	—	155	77																											100
	③					67	—	—	94																											100
C ₂ H ₂ O	①																																		16	

TABLA III.- Productos de disociación de los gases más frecuentemente utilizados y para diferentes clases de espectrómetros de masas.

(4) APLICACION AL ESTUDIO DE VACIOS RESIDUALES

Ya hemos indicado que el reconocimiento de los gases presentes en un sistema de vacío es absolutamente necesario, dentro de la aplicación que se le está dando. En un sistema de fusión nuclear es importante para determinar, por ejemplo, los causantes del "enfriamiento" drástico que puede sufrir el plasma y la procedencia de los gases dentro del propio sistema. También se comprende que el "vacío residual" será función de la clase de aplicación a que se destine y estará condicionado por: el sistema de bombeo y los materiales de que está construido. Los gases que se introduzcan en el sistema también pueden cambiar drásticamente la composición de ese vacío residual. Unos pocos ejemplos clarificarán la situación.

Un sistema de ultra alto vacío, construido en vidrio pyrex, incorporando manómetros y un espectrómetro de masas de tipo omegatrón, bombeado con difusora de aceite (Dow Corning 705), presenta un espectro típico de estos sistemas representado en la Figura 3 (14). Los filamentos eran de wolframio puro. El sistema estaba atrapado con zeolita a temperatura ambiente. Las masas 28 (CO) y 44 (CO₂) son los únicos gases ~~presentes~~. Tengan en cuenta que la presión residual total era de 7.10^{-11} Torr. El

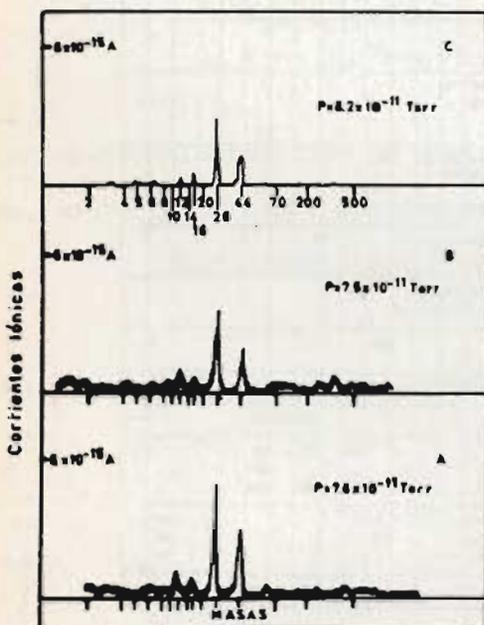


FIG. 3.- Análisis de gases residuales obtenido con un espectrómetro omegatrón, en un sistema de vidrio a la presión más baja del sistema (7.10^{-11} torr)

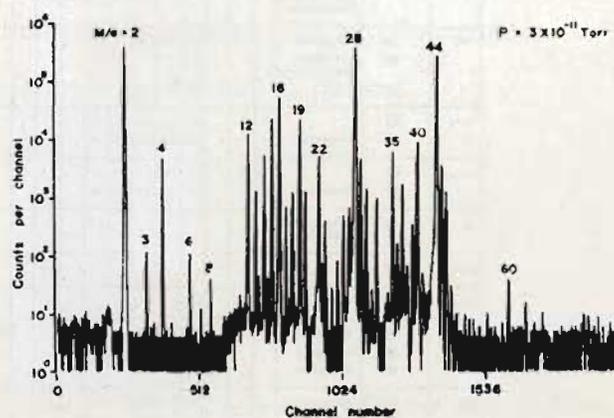


FIG. 4.- Espectro de masas de un sistema de ultra alto vacío, obtenido mediante la técnica de impulsos y análisis de gases con computador.

espectrómetro es suficientemente sensible aún sin contar con fotomultiplicador, hecho significativo que contrasta con el espectro obtenido por Miyake et al (15), obtenido mediante la técnica de "impulsos" y proceso de datos a una presión de $3 \cdot 10^{-11}$ torr, Figura 4. Es de señalar, la presencia de las masas 35 (Cl) y 19 (F1), que, generalmente, provienen de gases adsorbidos en las paredes de la cámara de ionización. La presencia de la masa 2 (H_2), es típica de sistemas metálicos, como el utilizado en este caso.

La ayuda y ventaja que se obtiene de los espectrómetros incorporados a los sistemas de vacío, para identificar la posibilidad de fugas reales es muy importante, salvando tiempo e inversión. En sistemas de procesos superficiales o en los grandes aceleradores, son indispensables. Por ejemplo, el "anillo de almacenamiento de protones" del CERN en Ginebra, incluye hasta 20 espectrómetros. Un sistema modesto como los utilizados en nuestro laboratorio que presentaba fuga, tenía un espectro residual (9) como el indicado en la Figura 5. La masa 28 se identifica con N_2 , debido a la presencia de la masa 14 (N^+ , N_2^{++} y el escaso valor de la 12 (C^+). La masa 40 (Ar) juntamente con la 32 (O_2^+), además del N_2 , son claros índices de la presencia de una fuga en el sistema. La presión total durante el espectro fué de $1.35 \cdot 10^{-7}$ torr. Aparte de esto, se puede sintonizar el espectrómetro a la masa 4(He) y repasar con este gas el sistema hasta detectarla.

La exposición de un sistema de vacío a la presión atmosférica puede afectar a la normal composición del vacío residual, si aquella está contaminada y el sistema cuenta con materiales "activos" para contaminantes específicos, tales como NO, SO_2 , etc. En uno de los sistemas de vacío contábamos con filamentos de Ni y Pt, que podían ser calentados posteriormente. Este sistema, una vez expuesto a la presión atmosférica, reveló el vacío residual (16) que aparece en la Figura 6. La presión total residual fue de $1.35 \cdot 10^{-10}$ y el espectro registrado con un omegatrón: La presencia de la masa 18 (H_2O) depende del ciclo de horneado del sistema, si éste es largo, más de 48 horas a $350^\circ C$, la masa llega a desaparecer. La masa 28 tiene un comportamiento similar a los anteriores. Sin embargo el hecho más significativo lo representan las masas 64, 48 y 30, que son atribuidas a SO_2 y NO, juntamente con la inusual intensidad de la 44 (CO_2). Este es un ejemplo típico de interacción gas-superficie. Estos gases, creemos, son adsorbidos en el Ni y Pt, que, después, en vacío y con el aumento de temperatura producido por el filamento del omegatrón (estaban situados en su proximidad),

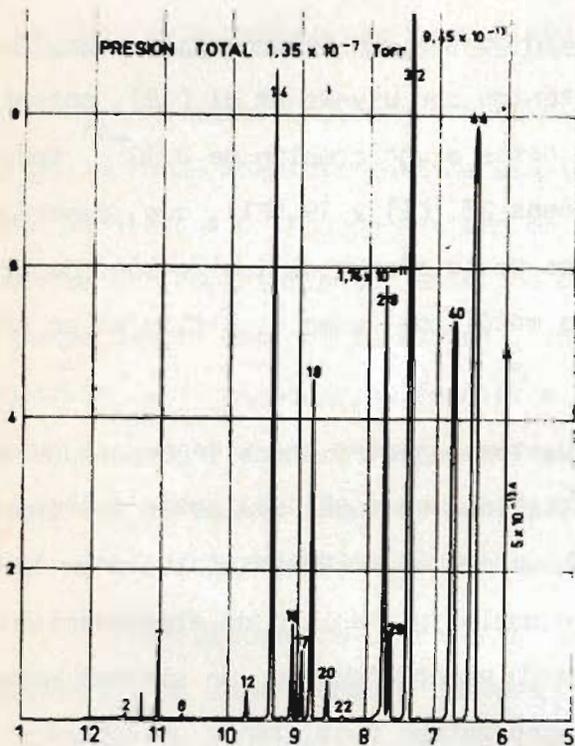


FIG. 5.- Espectro de masas de un sistema de ultra alto vacío de vidrio con fuga de aire, obtenido con espectrómetro omegatrón ($P_T = 1.35 \cdot 10^{-7}$ torr).

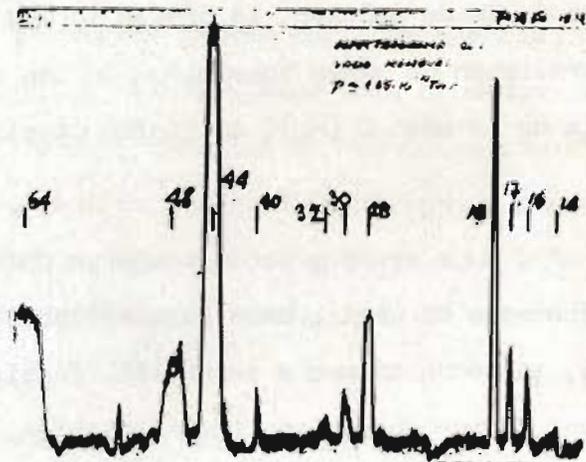


FIG. 6.- Espectro del vacío residual de un sistema de vidrio expuesto a la presión atmosférica (con contaminación).

desorben estos gases representativos de la contaminación ambiental. En la Figura 7 se representa la variación que experimentan las intensidades en función del tiempo para cada uno de ellos, mientras que el CO se estabiliza a las pocas horas, los contaminantes disminuyeron a valores por debajo del límite de sensibilidad del espectrómetro.

Otro ejemplo típico de espectro de vacío residual es el correspondiente a la Figura 8 (17), correspondiente a un sistema totalmente metálico, bombeado con bomba de pulverización catódica ionización de 250 l.s^{-1} y un volumen de 50 l, aplicado a la obtención de películas delgadas extremadamente limpias. El espectro cambia drásticamente respecto a los sistemas de vidrio: aquí los gases residuales están formados por hidrocarburos $C_x H_y$, especialmente CH_4 y $C_4 H_{10}$, juntamente con el H_2 . La presencia de H_2O , como siempre, está condicionada por el ciclo de horneado. Estos gases tienen una influencia decisiva en el crecimiento epitaxial de determinadas películas delgadas.

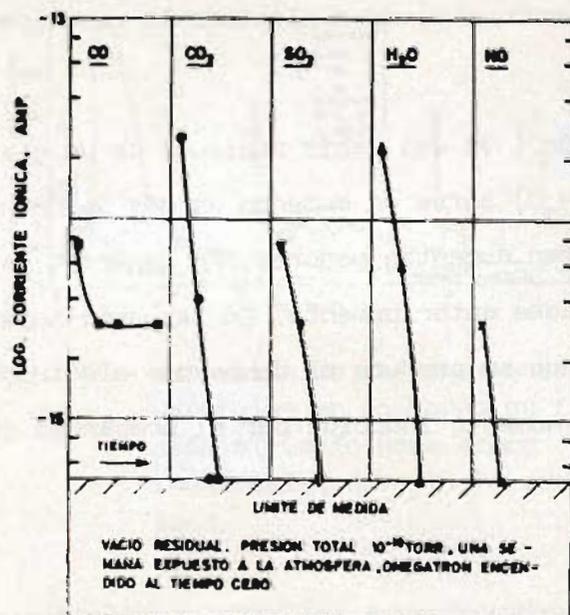


FIG. 7.- Variación de la presión parcial de los componentes residuales de un sistema expuesto previamente a una atmósfera contaminada, en función del tiempo, después de encender el espectrómetro.

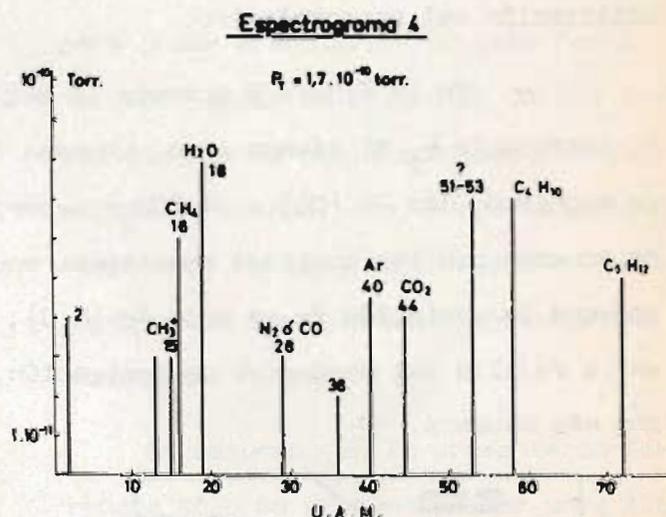


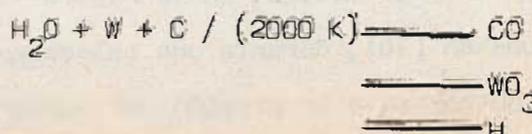
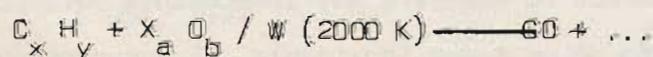
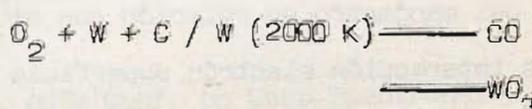
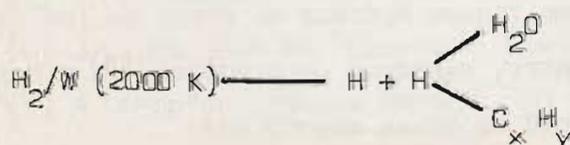
Fig. 9 Composición de la atmósfera residual del sistema

FIG. 8.- Espectro del vacío residual de un sistema metálico, bombeado con bomba de pulverización catódica-ionización. (Sistema para obtención de películas delgadas en ultra alta vacío).

(5) EVOLUCION DE VACIOS RESIDUALES

Otro aspecto básico de la utilización de los espectrómetros de masas, es el de seguir la evolución que experimenta el vacío residual, bien cuando se introduce un gas activo, H_2 , O_2 , etc., o cuando se realiza un proceso con una desorción muy activa; hornos de fusión o desgasificación, etc.

Todos los sistemas se caracterizan por poseer dispositivos activos: filamentos incandescentes, adsorbentes, bombardeo con electrones e iones, radiación, etc. que, en presencia de determinados gases, pueden ocasionar reacciones que conducen a otros componentes, son típicos los ciclos descritos por Alpert:



La simple revisió de los productos de la derecha, vuelven a plantear la necesidad de utilizaci3n del espectr3metro.

En la Figura 9 aparece la evoluci3n (19) del vaci3 residual de un sistema al introducir H_2 al tiempo cero. La masa 18 (H_2O) sufre un aumento de m3s de un orden de magnitud, las 28 (CO) y 44 (CO_2) experimentan aumentos menores. En general, est3 de acuerdo con las posibles reacciones enumeradas anteriormente. En la parte superior aparece la variaci3n de la masa 18 (H_2O), cuando se produce el bombardeo electr3nico en la rejilla del man3metro de ionizaci3n. El aumento inducido por el bombardeo es mucho m3s acusado.

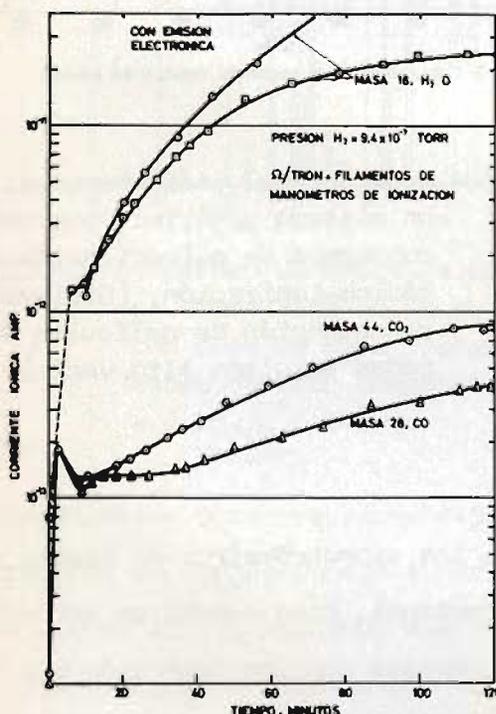


FIG. 9.- Variaci3n de la composici3n de un sistema de ultra alto vaci3 al introducir H_2 al tiempo cero.

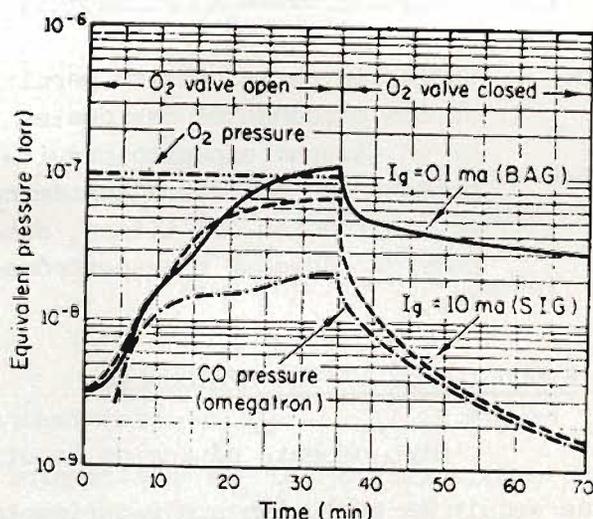


FIG. 10.- Variaci3n de la presi3n de CO en un sistema de vidrio al introducir O_2 al tiempo cero.

Otra reacci3n t3pica es cuando se introduce O_2 (20), Figura 10, en que la presi3n de CO crece considerablemente. En la misma figura aparece el error en las lecturas del man3metro en relaci3n con el espectr3metro, debido a un problema, ya cl3sico, de interacci3n electr3n superficie en presencia de gases adsorbidos.

Por 3ltimo, en la Figura 11, aparece un espectro muy interesante obtenido por Bunshah (18), durante una colada en vaci3 de un acero inoxidable. El espectro no pod3a obtenerse a la presi3n del horno y era necesario una serie de manipulaciones

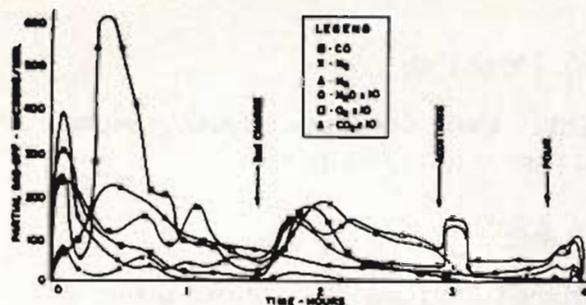


FIG. 11.- Variación de las presiones parciales en un horno de fusión al vacío para acero inoxidable, durante la colada.

con válvulas de reducida conductancia para poder efectuarlo. De esta forma, se pudo seguir la evolución de los gases durante el ciclo completo, carga, aditivos, colada, etc. Hacia la primera media hora se observa un aumento considerable del CO. Los aditivos producen aumento de O_2 y H_2 .

En resumen, en la presente conferencia sólo he pretendido dar unas lige-

ras pinceladas sobre los espectrómetros de masas más útiles en el reconocimiento de vacíos residuales, su potencialidad y unos cuantos ejemplos acerca de su aplicabilidad. Actualmente, las empresas comerciales ofrecen una gama de instrumentos que pueden satisfacer casi todas las exigencias. Sin embargo, será el propio investigador el que, en definitiva, establecerá las condiciones óptimas de trabajo y el reconocimiento de los gases presentes en el sistema, mediante un estudio previo de los fragmentos de los gases puros.

REFERENCIAS

- (1) F.W. Aston. Isotopes, Arnold, London (1922)
- (2) H. Sommer, M.A. Thomas, J.A. Hipple. Phys. Rev. 82 (1951) 687
- (3) D. Alpert, R.S. Buritz, J. Appl. Phys. 25 (1954) 202
- (4) J.L. de Segovia. "La espectrometría de masas en la región de ultra alto vacío. Estudio teórico-experimental de un omegatron y sus aplicaciones". Tesis. Universidad Complutense. Facultad de Ciencias. Madrid. Abril 1964.
- (6) W.D. Davis. Trans. A.V.S. Vac. Symp. 9 (1962) 363
- (7) J.H. Reynolds. Rev. Sci. Instr. 27 (1956) 928
- (8) J.L. de Segovia. Electron. Fis. Apli. 9 (1966)
- (9) A. Klopfer. Vakuum Technik, 10 (1961) 113
- (10) E. Farrar, R.A. Mc Intyre, D. York. Proc. ASTM Conf. on Mass Spectrometry 12 (1964) 194
- (11) H.J. Bültemann, L. Delgmann. Vacuum 15 (1965) 301
- (12) B.R.F. Kendall. J. Sci. Instr. 39 (1962) 267

- (13) Ch. Biguenet. Le Vide 159-160 (1972) 161
- (14) J.L. de Segovia. Anales R.S.E.F.Q., 62 (A) (1966) 69
- (15) H. Miyake, M. Michijima. Proc. of Sixth Intl. Vac. Congress. Kyoto. Japan. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Pt 1 (1974) 171
- (16) J.L. de Segovia, E. Román. Electrón. Fís. Apli. 17 (1971) 321
- (17) J.L. Sacedón. Tesis. Centro de Investigaciones Físicas "L. Torres Quevedo". Madrid. 1970.
- (18) R.F. Bunshah. "Vacuum Metallurgy". Reinhold Publishing Co. New York (1958) 199
- (19) J.L. de Segovia, D. Cervera. Electron. Fís. Apli. 14 (1971)
- (20) W.C. Schuemann, J.L. de Segovia, D. Alpert. Trans. A.V.S. Vac. Symp. 10 (1963) 223.

Publ. V Reunió Espanyola del Buit i les seves Aplicacions (Barcelona 1979)

"UNIDAD AUTOMATICA DE ALIMENTACION Y MEDIDA
I F M PARA MANOMETRO DE TERMOPAR"

J. M. López Sancho

Instituto de Física de Materiales CSIC. Madrid

Main body of faint, illegible text, appearing to be several lines of a letter or document.

Second section of faint, illegible text, continuing the document's content.

Final section of faint, illegible text at the bottom of the page.

MANOMETRO DE CATODO FRIO PARA CONTROL AUTOMATICO DE SISTEMAS

M.C. Refolio y J.M. López Sancho

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres Quevedo".
C.S.I.C. Madrid.

Con objeto de medir la presión en los sistemas de alto vacío industriales controlando a la vez el automatismo de las distintas operaciones que constituyen los ciclos de trabajo, se ha desarrollado en el I.F.M., un prototipo de manómetro de cátodo frío que se describe a continuación, así como la unidad de alimentación del mismo.

INTRODUCCION

Los manómetros de cátodo frío descritos hasta (1)(2) ahora presentan dos tipos de inconvenientes fundamentales: dificultad para iniciar la descarga en ambos extremos de la región de trabajo, y extinción ocasional en la región de bajo vacío. Con el fin de obviar estos problemas en este prototipo, se ha aumentado el campo magnético y la tensión máxima de trabajo por encima del valor usual alcanzando el campo magnético un valor de aproximadamente 600 gauss y la tensión máxima, 5000 V. De esta forma se produce un aumento de la intensidad de corriente que facilita su lectura. Por otra parte, aumenta también la velocidad de bombeo del manómetro (~ 2 l/s), (3) pero en el caso que nos ocupa, no se considera este aumento de velocidad un problema importante, ya que el manómetro está destinado a funcionar en sistemas de vacío con altas velocidades de bombeo.

Descripción del manómetro

El manómetro consta de un anillo cilíndrico de 29.5 mm de diámetro y 20 mm de altura, dividido en 4 celdas (Fig. 1), funcionando como ánodo, situado entre dos cátodos que constituyen las bases de un cilindro de 40 mm de diámetro y 35 mm de distancia entre gases. El conjunto está situado en el interior de un campo magnético de 600 gauss como ya se ha indicado.

En el proyecto está previsto construir el cátodo del manómetro en aluminio con el fin de disminuir el efecto de bombeo por "getter" y hacerle fácilmente re

cambiable. El prototipo a que se refieren los resultados que presentamos se realiz6 en acero inoxidable.

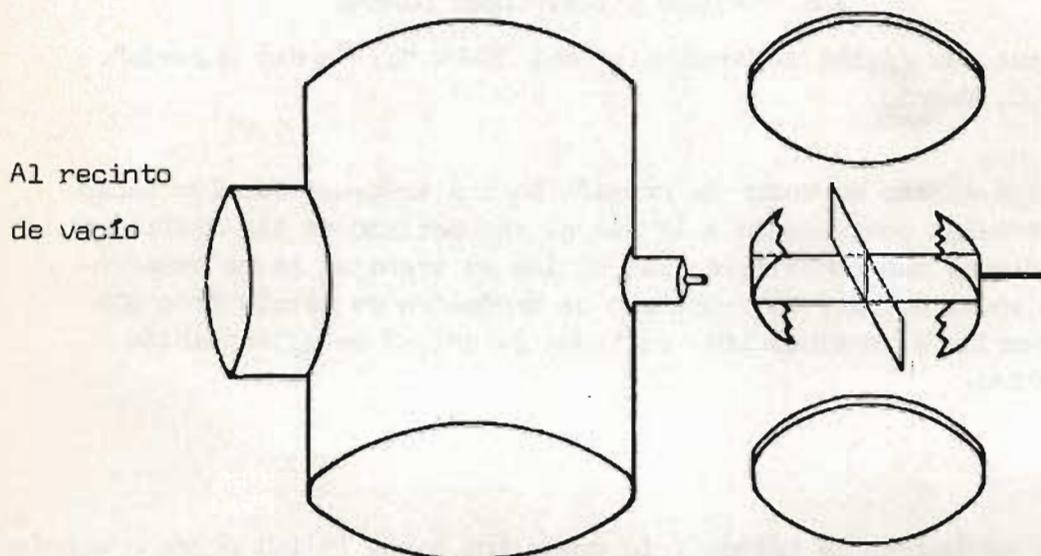


FIG. 1

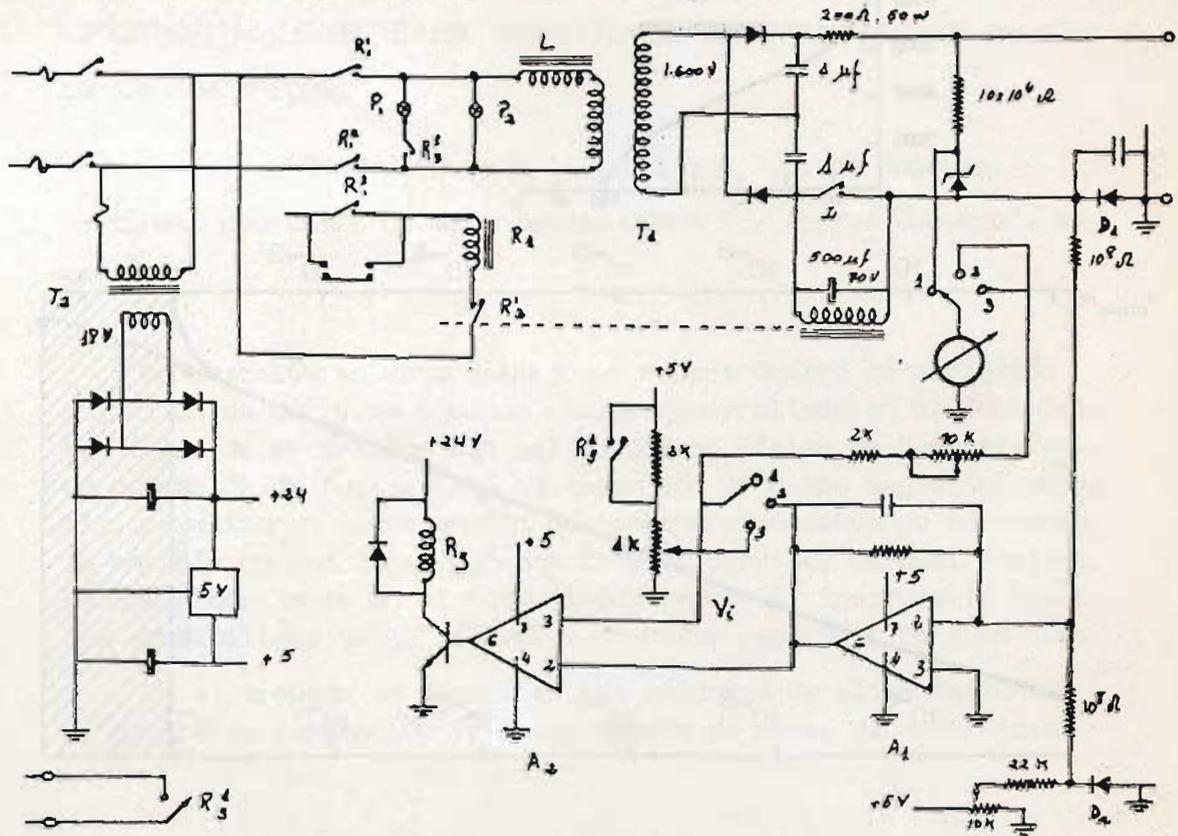
Descripción de la unidad de alimentación y control

En la Fig. 2 se muestra el esquema general de la unidad. El circuito de alimentación lo constituye un transformador T_1 de 1600 V de tensión eficaz de salida, rectificado por medio de un doblador de tensión que produce una tensión final de aproximadamente 5000V. En el mismo circuito y en serie con el primario se ha intercalado una reactancia comercial L (de 1.1 Henrios). Con esta disposición, la característica tensión-corriente del transformador (Fig. 3) limita, a algo más de 0.1 A, la corriente de cortocircuito, protegiendo así al manómetro en el caso que éste funcione en zona de altas presiones. La medida de la presión se realiza mediante la caída de tensión producida por la corriente, I , (ver Fig. 3) del manómetro en el diodo D_1 .

Con objeto de establecer el principio de escala (que se sitúa a 10^{-8} torr) y de disminuir el efecto de la temperatura en la medida, se ha colocado otro diodo de referencia D_2 , alimentado con una corriente fija, siendo en esta situación la caída de tensión en ambos diodos:

$$V_1 = C \log I_1; \quad V_2 = C \log I_2 \quad V_1 - V_2 \log \frac{I_1}{I_2}$$

Como en este tipo de manómetros se cumple $\log I_s = K \log P$, (ver Fig. 3) se puede calibrar la escala del aparato de medida directamente midiendo presión.



UNIDAD DE ALIMENTACION Y MEDIDA PARA MANOMETRO DE CATODO FRIO

FIG. 2

Sistema de protección y control de la instalación

a) Protección general: La protección general de la fuente se lleva a cabo por medio del relé R_2 por el que pasa la corriente de descarga del manómetro. Cuando esta corriente es la nominal de disparo del relé ($40 \text{ mA} \approx 2 \times 10^{-3} \text{ torr}$), se abre el contacto R_2 desconectándose la alimentación de todo el circuito. El interruptor I_1 permite anular esta protección (arranque).

b) Control de operaciones en el sistema de vacío: La unidad está diseñada para permitir programas y operaciones tales como puestas en marcha de bombas, evaporadores, etc., en función de la evolución de la presión en el recinto. Para ello, la señal procedente de la medida de presión es amplificada en A_1 y comparada con la tensión V_i (equivalente a una presión P_i) en A_2 . Cuando la presión es superior al correspondiente valor de P_i , el relé R_3 se desactiva y se abren o cierran sus contactos R_3 que gobiernan operaciones exteriores.

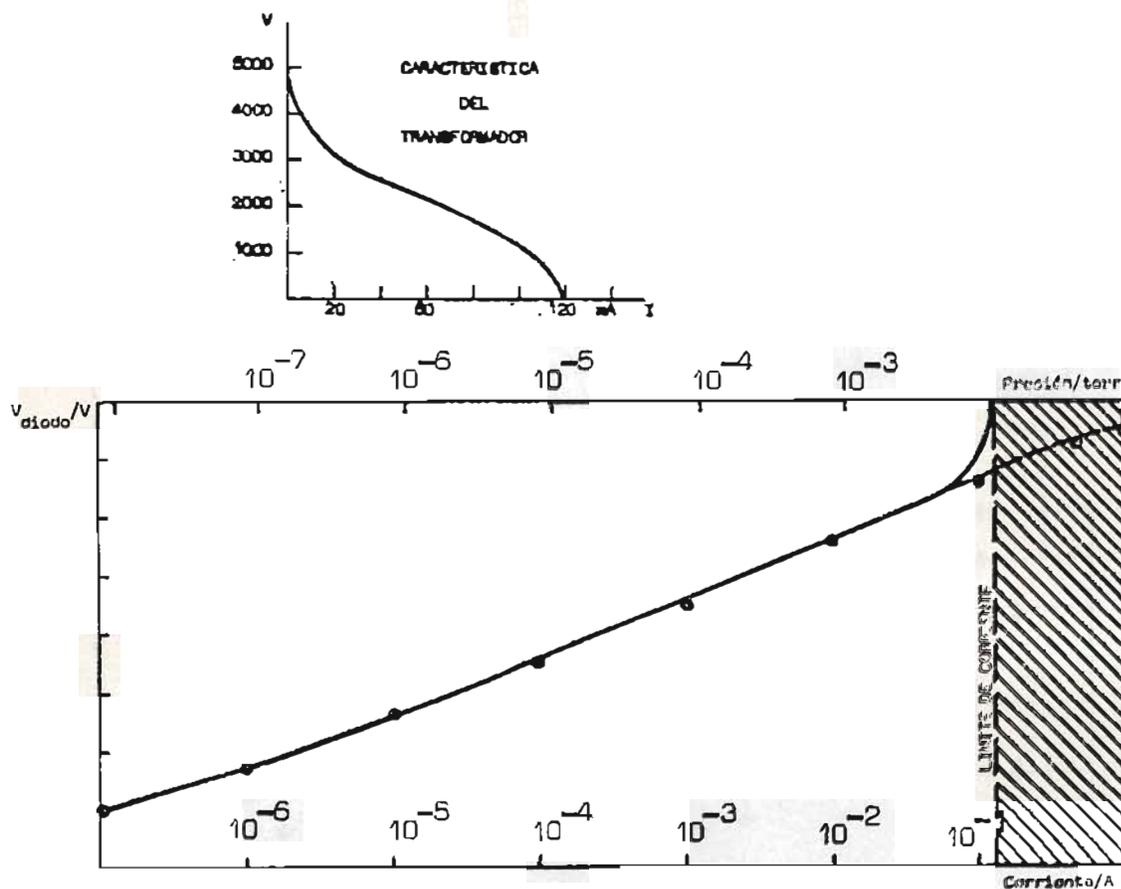


FIG. 3

BIBLIOGRAFIA

- (1) S. Dushman. Scientific Foundation of Vacuum. Technique. Chapman and Hall. London and Wiley New. York. 1949.
- (2) M. Pirani and J. Yarwood.- Principles of Vacuum Engineering. Chapman and Hall. London 1961.
- (3) G. Lewin. Fundamentals of Vacuum Science and Technology. Mc Graw Hill. Camp. New York. 1965.

ESPECTROMETRO DE DEFLEXION MAGNETICA DE 60° PARA ESTUDIOS DE IONIZACION SUPERFICIAL

J.M. López Sancho, M.C. Refolio y J.L. de Segovia

Instituto de Física de Materiales. CENFA "L. Torres Quevedo". Madrid.

Se describe en este trabajo un espectrómetro de deflexión magnética de 60° y de 5 cm de radio, desarrollado en el Instituto de Física de Materiales con aplicación en Física de Superficies y en detección de fugas. Está equipado con un campo magnético variable, permitiendo la obtención de espectros conservando constante la energía de los iones durante todo el barrido, lo cual implica ganancia constante en el fotomultiplicador. El instrumento tiene una sensibilidad de 10^{-13} torr y un poder separador de 1 en 100.

En el trabajo se describen las unidades de alimentación de la cámara de ionización y, de la fuente de iones de superficie.

Espectrómetro de Deflexión Magnética de 60°:

La importancia de la técnica de desorción de iones inducida por electrones es conocida desde principio de los años 60 como un importante complemento del método de desorción térmica, habiéndose publicado sobre este tema numerosos trabajos de revisión (1)(2).

Con objeto de utilizar conjuntamente ambas técnicas se ha construido el espectrómetro de deflexión magnética de 60° y 5 cm de radio esquematizado en la Fig. 1, que permite:

- Estudiar desorción de partículas neutras desorbidas térmicamente.
- Estudiar desorción de neutros producidos en superficie por bombardeo electrónico.
- Estudiar los iones producidos en superficie por bombardeo electrónico.

La organización general del instrumento (ver Fig. 1), permite seleccionar la forma de funcionamiento mediante el conmutador A que polariza una de las dos posibles fuentes de iones.

La Fig. 2 muestra la unidad de alimentación de la cámara de ionización. El circuito superior polariza negativamente el electrodo de enfoque respecto del filamento.

El segundo circuito alimenta el filamento estabilizando la emisión del mismo por control de temperatura. La corriente electrónica que proviene, tanto de la cámara de ionización como del electrodo repeledor, se convierte en tensión mediante el amplificador A_1 ; esta tensión se compara con señal de mando (2) en A_2 , que actúa como amplificador de la señal de error, cuya salida gobierna la corriente de calefacción por medio del transistor de potencia T_p .

Los dos circuitos restantes suministran tensiones de polarización al repeledor y a la cámara de ionización. Como este último electrodo puede consumir hasta 5 mA, ha sido preciso utilizar un amplificador de clase A como fuente de tensión en vez de un simple diodo Zener.

Toda la unidad está montada de forma que puede flotar respecto a tierra a una tensión de hasta 2000 V; asimismo los cuatro secundarios están apantallados y aislados para que las corrientes de fuga sean menores de 1 μ A a la tensión de trabajo.

En la Fig. 3 se presenta el esquema de la fuente de iones de superficie. El circuito superior alimenta el filamento de emisión que puede trabajar desde 10^{-8} a 10^{-3} A de corriente de bombardeo. Dado el amplio margen de emisión y su bajo valor, se ha incluido un amplificador A_2 con el propósito de permitir su medida en el aparato del panel; tanto A_2 como A_1 , que actúa como amplificador de la señal de error, son del tipo de baja corriente de entrada ($\sim 10^{-10}$ A).

El circuito inferior proporcionaría la energía de los electrones, que puede variar entre cero y 300 V aproximadamente.

Cuando el dispositivo trabaja detectando iones superficiales, la unidad flota a 2000 V; esta tensión la toma a través del sustrato, de la fuente de energía de iones, para lo que las fugas entre las distintas partes del circuito deben ser inferiores a 10^{-10} A (1% de la corriente mínima de bombardeo de la superficie).

En el circuito, por simplificar la Fig. 3, no se han representado las alimentaciones de los electrodos del cañón de electrones, ya que son de corriente conti

nua de bajo consumo.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- T.E. Madey and J.T. Yates Jr.- J. Vac. Sci. Technol. 8, 525 (1971)
- 2.- D. Menzel.- in Topics in Applied Physics. Vol. 4 (1975) p. 101. Edited by R. Go mer.

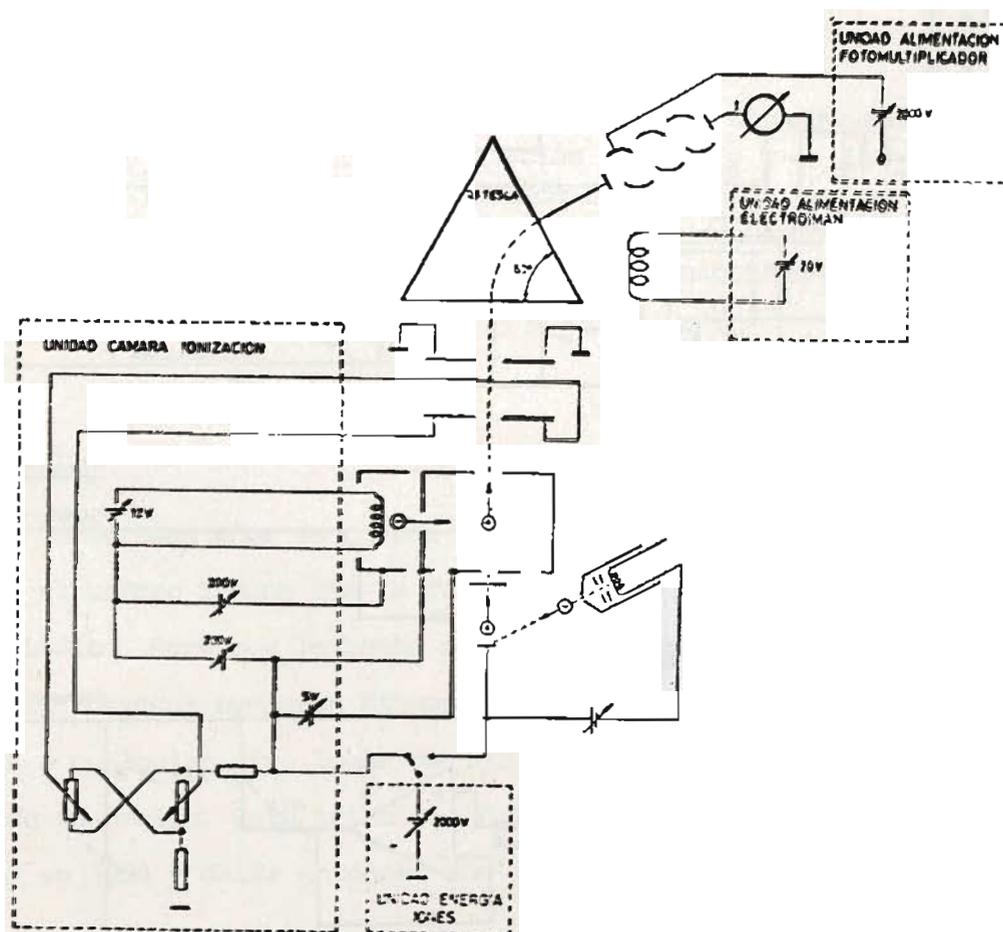


FIG. 1

ALIMENTACION DE LA CAMARA DE IONIZACION DE ESPECTROMETRO DESFLEXION MAGNETICA

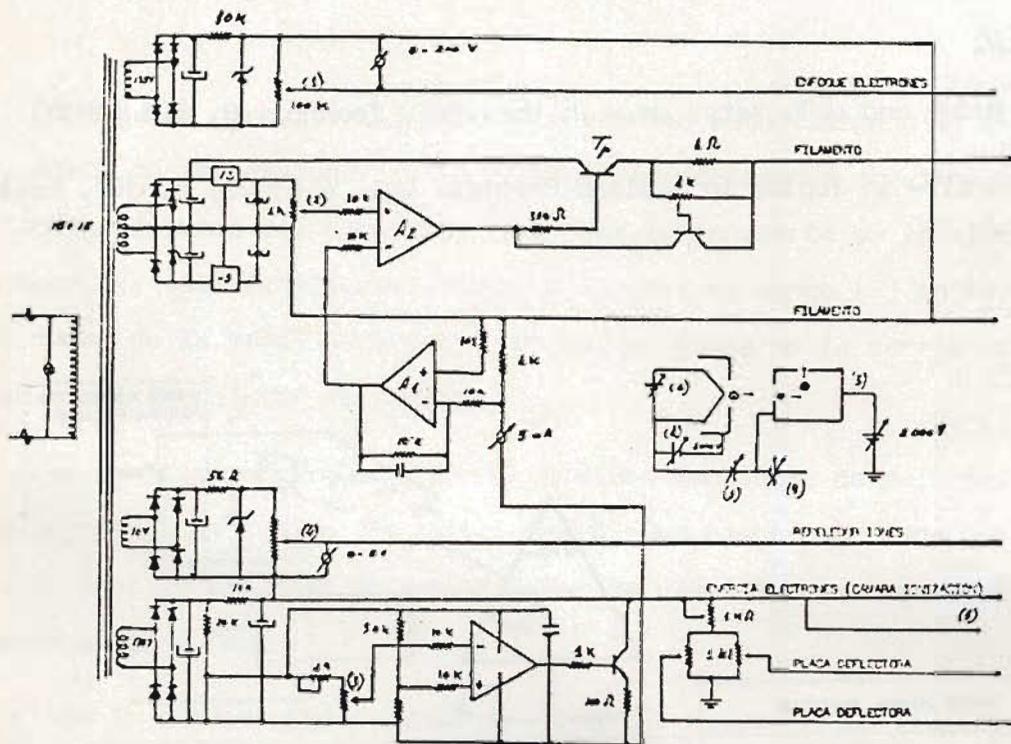
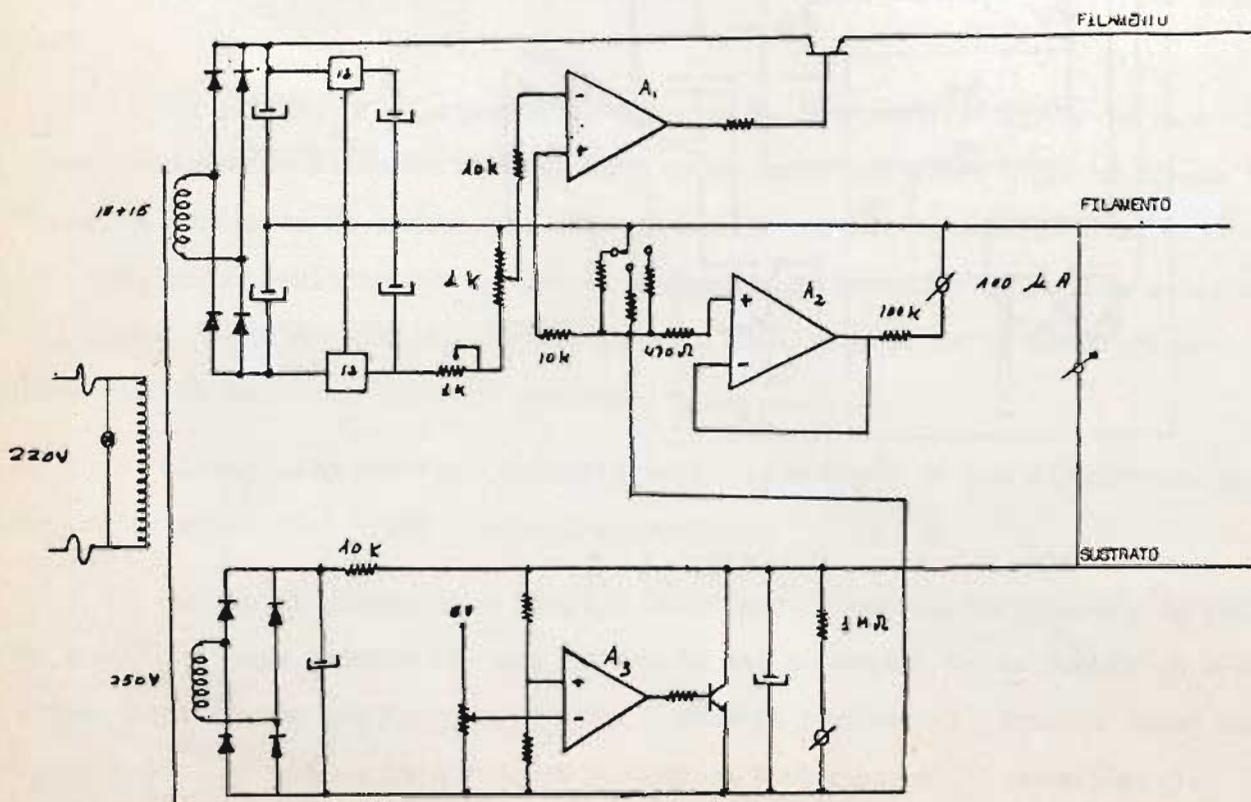


FIG. 2



ALIMENTACION DE LA FUENTE DE IONES DE SUPERFICIE

FIG. 3

CARACTERISTICAS DE UNA BOMBA DE PULVERIZACION CATODICA-IONIZACION
DE 10 l.s^{-1} .

J.M. López Sancho y José L. de Segovia

Instituto de Física de Materiales del GENFA "L. Torres Quevedo",
C.S.I.C. Madrid.

RESUMEN

Se describen las características de una pequeña bomba de pulverización catódica-ionización de 10 l/s y su fuente de alimentación y control. A continuación se presentan las curvas de bombeo cuando la bomba está contaminada y después de un proceso de limpieza en Argon. La bomba presenta una velocidad real para N_2 de 12 l/s .

(1) INTRODUCCION

Desde hace años se conoce el principio de funcionamiento de las bombas que combina el bombeo iónico con la formación de películas activas mediante la pulverización catódica. Para que la bomba mantenga su capacidad de adsorción continuamente, los iones formados evaporan átomos activos, en este caso Ti, que depositado en las paredes o cualquier otro lugar de la bomba, permaneciendo insaturado, mantenga su capacidad de adsorción. Este principio fué descrito primeramente por Gurewitch y Westendorp (1) en 1954 y desde entonces son fabricadas por innumerables casas comerciales.

El propósito de esta comunicación no es, obviamente, presentar el desarrollo de este tipo de bombas. Sólo tratamos de presentar la potencialidad de un modesto laboratorio de investigación que, como subproducto de una investigación básica, posee cierta capacidad de desarrollar, hasta ciertos límites, su propia tecnología de bajas presiones. En este sentido, presentamos las características de una pequeña bomba de esta clase de unos 10 l/s teóricos y su fuente de alimentación y medida.

(2) DESCRIPCION

En la Figura 1 aparece un corte longitudinal de la bomba^(*) y en el que se aprecian: celdas de tipo cuadrangular de 11x11 mm de acero inoxidable, todo el conjunto se soporta en dos aislantes de material MACOR (Corning Glass) y su diseño está estudiado para que queden totalmente apantallados a la evaporación del titanio y evitar que se ponga en corto, con lo que quedaría inservible. Este conjunto forma el electrodo central (+) de la bomba. Un pasamuros vidrio-volframio permite la conexión a la alta tensión (+ 4000 V). Este electrodo está situado entre dos placas de titanio de 75x75x3 mm. La bomba termina en una brida bien de junta de oro o de cobre de cierre de cuchillo. Todo el cuerpo es de acero inoxidable 18/8 y las soldaduras realizadas con "Heliarc".

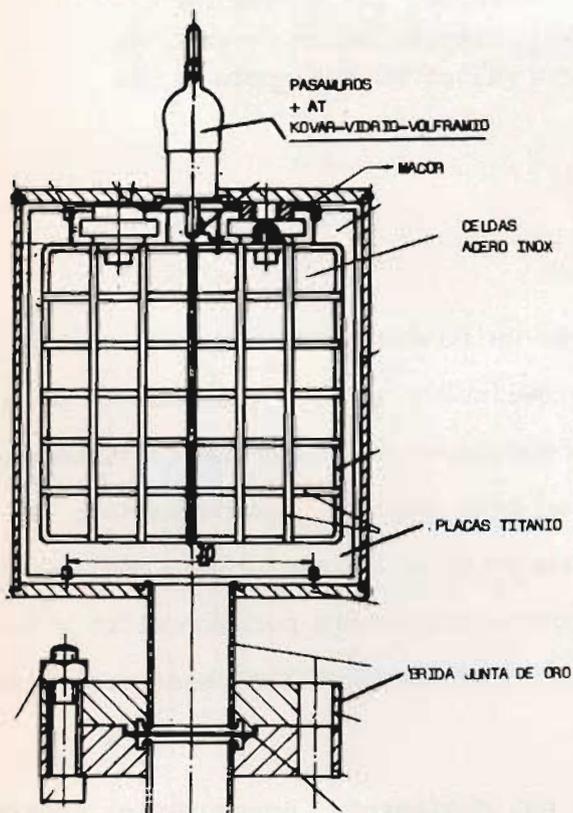


Figura 1.- Corte esquemático de la bomba.

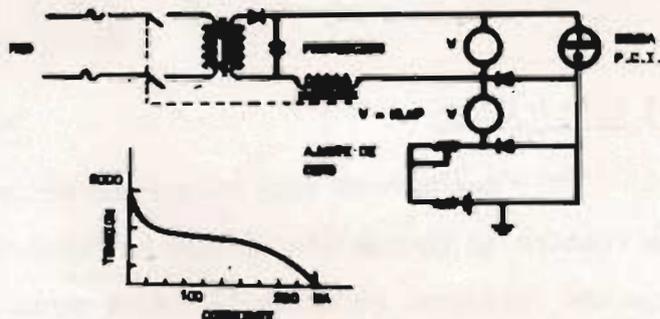


Figura 2.- Esquema básico de la alimentación y control.

(*) La construcción de la bomba se ha realizado por la Sociedad Alto Vacío S.A. Madrid. El imán fué construido, siguiendo nuestros diseños por HANSA, Barcelona, en material alnico V.

En la Figura 2 se representa esquemáticamente la fuente de alimentación, formada principalmente por: un transformador que trabaja en la saturación, de 4500 V, con una corriente máxima de 250 mA en cortocircuito (operación a alta presión 10^{-2} torr). Un relé sirve de protección cuando la presión es superior al valor indicado. La medida de la corriente, en escala logarítmica, se realiza a través de un diodo, montado en paralelo con otro de referencia. Un potenciómetro sirve de ajuste del cero. A este circuito se le acoplan dos puntos de corte-descorte para dispositivos auxiliares. La característica tensión-corriente se indica en la parte inferior de la figura.

Establecida la descarga, la corriente en la bomba es proporcional a la presión y la diferencia de tensión entre los diodos:

$$V = K \ln P$$

da la salida logarítmica de P, cubriendo el rango de 10^{-3} a 10^{-8} torr en la misma escala.

RESULTADOS E INTERPRETACION

La bomba se incorporó a un sistema de ultra alto vacío que incluía: manómetro de Bayard-Alpert, un espectrómetro omegatrón y otro del tipo cuadrupolo, así como entrada controlada de gases de Ar y N_2 .

Es de esperar que, inicialmente, la bomba no presente su capacidad total de bombeo, ya que después del proceso de fabricación queda totalmente contaminada y se comporta como una fuente de gas, disminuyéndose drásticamente su capacidad de bombeo. Efectivamente, en la Figura 3 hemos representado la corriente iónica del espectrómetro para masa 28 (N_2), menos la iónica residual ($\Delta I^+ = I^+ - I_n^-$) en función del tiempo de bombeo. La curva 1 es la correspondiente a la bomba "contaminada", es decir, después de concluida la fabricación. La constante de tiempo $\tau = V/S$ es de 8.25 s, que con un volumen del sistema de 15.5 litros, nos da un bombeo de 1.9 l.s^{-1} , muy por debajo del teórico de 10 l.s^{-1} . Esto es debido a que al principio la bomba se comporta como una fuente de gas, incluso a tiempos mayores de 30 s. la curva tiende a estabilizarse como consecuencia del compromiso entre lo que bombea y lo que desorbe.

En esta situación se sometió a un régimen de limpieza, mediante descarga en Ar durante 45 m y una presión total de 10^{-3} torr. Ahora la curva de bombeo, 2 en la misma figura, muestra una constante de tiempo de 1.3 s, que corresponde a una ve-

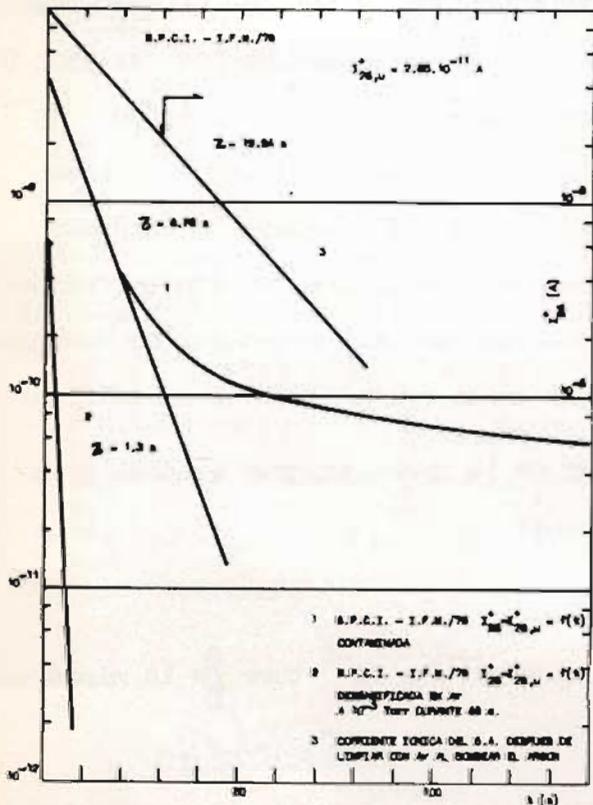


Figura 3.- Curvas de bombeo en las condiciones indicadas.

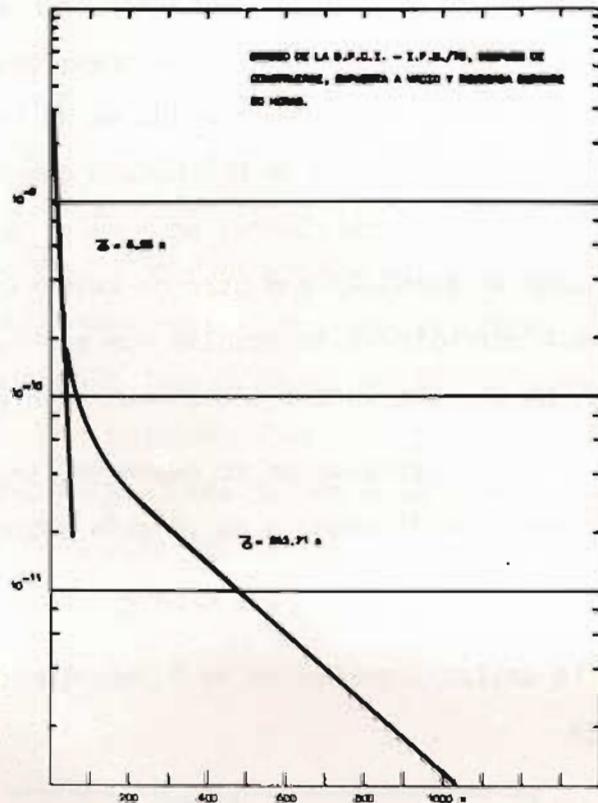


Figura 4.- Curva de bombeo al finalizar la construcción. Bomba contaminada.

locidad real de 12 l.s^{-1} para N_2 . La curva 3 representa la variación de la indicación del manómetro Bayard-Alpert, durante el bombeo de Ar, con una constante de tiempo de 19.54 s indica una velocidad de bombeo para Argon de 0.8 l/s, bastante aceptable por tratarse de un gas inerte, que no es activo para ser adsorbido por el Ti y solo es bombeado iónicamente. La Figura 4 representa en escala ampliada, la curva 1 de la Figura 3.

En la Figura 5 hemos representado la $\Delta I_{\text{N}_2}^+ = I^+ - I_n^-$, correspondiente a la curva 2 de la Figura 3, donde puede apreciarse más claramente la velocidad del bombeo en escala semilogarítmica.

Por último, en la Figura 6, representamos el bombeo aparente cuando estaba contaminada en función de ΔI^+ ; S_0 representa el bombeo inicial. A presiones bajas se ve como queda cancelada la bomba debido a la desgasificación. Este efecto, repetimos, desaparece después de la limpieza con Argon. La bomba puede ser horneada, incluido el imán a 350°C .

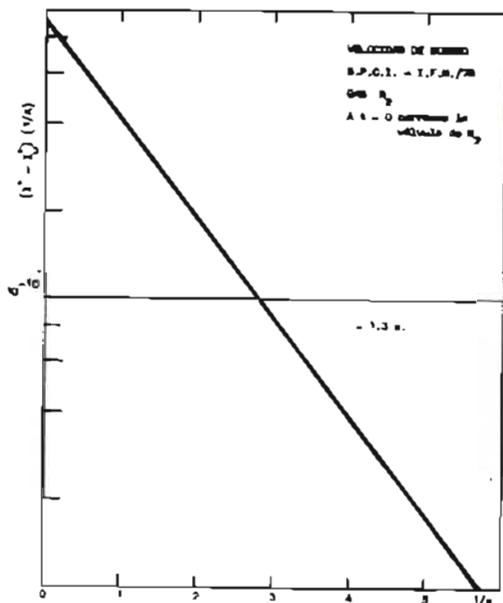


Figura 5.- Curva de bombeo una vez procedido a su limpieza con Argon.

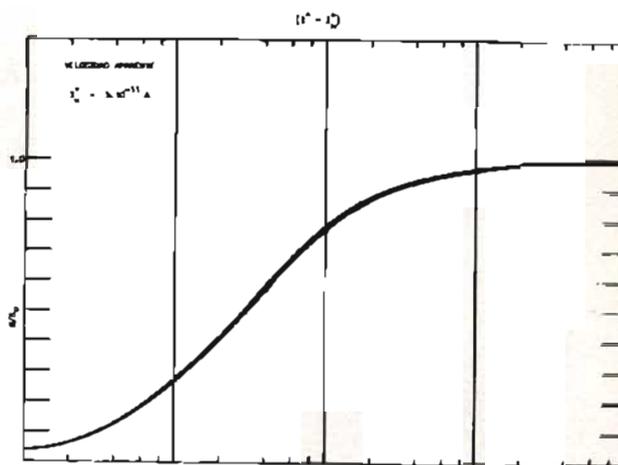
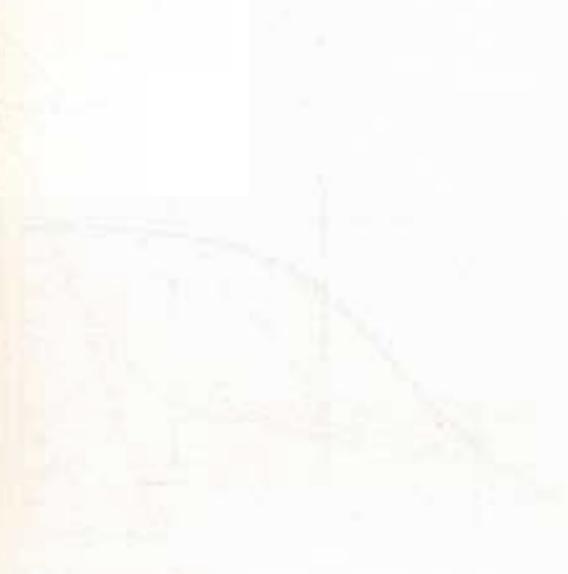


Figura 6.- Velocidad aparente en función de la presión de N₂.

en la realización de diferentes dispositivos.

REFERENCIAS

A.M. Gurewitch y W.I. Westendorp. New. Sci. Instr. 25 (1954) 180.



Main body of text, consisting of several paragraphs of faint, illegible text. The text appears to be a technical or scientific discussion, possibly related to the graphs above. The lines of text are closely spaced and difficult to read due to the low contrast and blurriness of the scan.

UNIONES KOVAR-VIDRIO PARA ALTO Y ULTRA ALTO VACIO

A. González, A. Elvira, L. Meco y José L. de Segovia

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres Quevedo".
C.S.I.C. Madrid.

RESUMEN

Se describen algunas de las uniones metal-vidrio más frecuentemente realizadas en nuestros Laboratorios. También se indican las etapas básicas en su realización y las características más importantes de los vidrios utilizados.

(1) INTRODUCCION

Aunque no exenta de dificultades es posible, a costos relativamente bajos, la realización de uniones vidrio-metal a escala de laboratorio. Estas uniones son básicas para el montaje en nuestros sistemas de ultra alto vacío de diferentes dispositivos electrónicos: manómetros de ionización, espectrómetros de masas, conexiones de alta tensión, líneas de entrada de gases, etc. Nuestras realizaciones se reducen básicamente a dos clases de unión: kovar-vidrio y volfranio-vidrio, aunque también podemos realizarlas en molibdeno-vidrio.

Varios fabricantes de vidrios, entre ellos, Sovirel-Corning de Francia, Jena de Alemania, etc., producen vidrios que son soldables a esos metales. Básicamente la unión requiere dos condiciones: la capa de óxido que se forme en el metal sea capaz de reaccionar con el vidrio y formar el "cemento" de unión, y, la segunda, que los coeficientes de dilatación, metal y vidrio, sean similares, de forma que no se produzca la rotura debido a expansiones diferentes.

(2) CLASES DE UNION

En la Tabla I resumimos las características más importantes de los vidrios y metales utilizados. El volfranio suelda directamente al vidrio B-40, que a su vez lo hace directamente a "Pyrex", que es el vidrio normalmente utilizado en nuestro laboratorio. Los coeficientes de dilatación son gradualmente decrecientes y los

de los metales son muy similares a ellos.

TABLE I : CARACTERÍSTICAS MÁS IMPORTANTES DE VIDRIOS "BOVREL" SOLDABLES A KOVAR Y VOLFRAMO.

CLASE DE VIDRIO O METAL	NOMBRE S/S USUAL	COSP. DILATACION $\times 10^{-7}$	TEMP. TEMPLADO °C	TEMP. TRABAJO °C	OBSERV.
702.01	PYREX	32	505	1220	—
740.01	B-40	36	500	1130	—
747.01	747	50	515	1090	—
VOLFRAMO*	—	46	—	—	A B-40
KOVAR*	—	47	—	—	A 747

(*) 25% Ni, 18% Co, 23% Fe

(a) Coeficiente de dilatación entre 0 - 300 °C.

TABLE II : UNIONES KOVAR - VIDRIO MÁS FRECUENTEMENTE REALIZADAS EN NUESTRO LABORATORIO.

KOVAR (φ mm)	VIDRIO (φ mm)	APLICACION
8	9	Perforaciones múltiples a brida "Conflat" 70 en B/18-8
16	16	Una serie soldables a bridas "ConFlat"
30	32	A brida "ConFlat" 70
40	42	Soldables a bridas 70
70	74	Soldables a bridas 100

En la Tabla II indicamos las uniones kovar-vidrio más frecuentemente realizadas, con indicación de los diámetros del kovar y vidrio, y, en la última columna la aplicación más directa de los mismos. Las bridas son del tipo de cierre de "filo de cuchillo" y las soldaduras de la unión se realizan después de haber soldado el vidrio por "heliarc".

Las figuras 1 y 2 representan esquemáticamente la cadena de vidrios y su unión al metal.

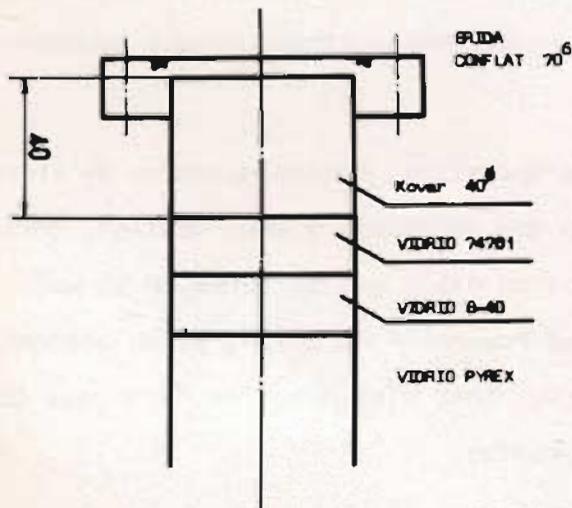


Figura 1.- Esquema de una cadena de unión "pyrex-kovar" soldable a brida de cierre de cuchillo de 70 mm φ

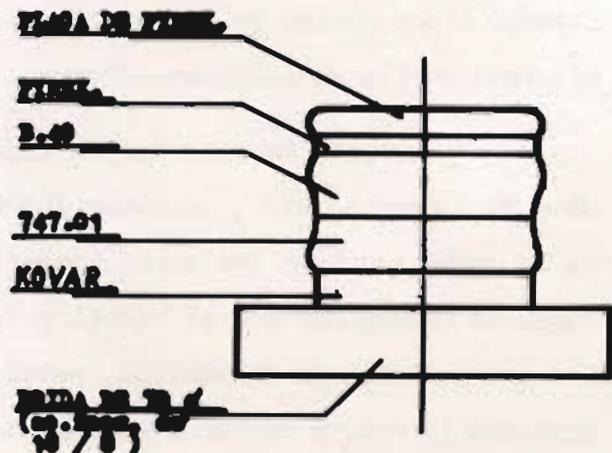


Figura 2.- Esquema de la cadena en la realización de una "ventana de observación" en vidrio pyrex.

Otro tipo de unión que utilizamos ampliamente son zócalos de vidrio prensado que incorporan pasamuros de volframio de 1.5 y 1.2 mm de diámetro, soldables a vidrio B-40 y después a pyrex.

En la sesión poster se exhiben fotografías de las diferentes uniones realizadas. Desafortunadamente la forma de reproducción de la publicación no permite su inclusión.

(3) REALIZACION

Aquí resumimos, de acuerdo con nuestra experiencia, las etapas básicas del proceso. Una información mucho más completa puede verse en las referencias (1) y (2).

(3.1) Preparación mecánica y tratamiento del kovar. Primeramente se cortan los manguitos a la longitud requerida y el borde que se soldará al vidrio se redondea con un radio aproximadamente la mitad del espesor.

(3.1.1) Pulido mecánico del kovar, utilizándo papel abrasivo de óxido de aluminio, de 100 y 200 granos sucesivamente. Un pulido excesivo produce uniones frágiles. El borde a soldar debe estar exento de marcas longitudinales.

(3.1.2) (Optativo, hemos obtenido soldaduras fiables sin esta operación). Sumergir la pieza durante 2-3 minutos en ácido clorhídrico concentrado a 80°C, seguido de un aclarado exhaustivo.

(3.1.3) Sumergir en alcohol y secar con chorro de aire caliente.

(3.1.4) Tratar la pieza en horno de H₂ húmedo a 950°C durante 45 minutos.

(3.1.5) Si no se procede con la soldadura al vidrio, almacenar en recipientes libres de polvo (bolsas de polietileno).

(3.1.6) No tocar la superficie a soldar con las manos desnudas.

(3.2) Preparación del vidrio. Utilizar diámetros 1 mm mayor que el externo del tubo de kovar.

(3.2.1) Eliminar las partículas de polvo y suciedad del vidrio

(3.2.2) Lavar con agua jabonosa y aclarar convenientemente, en la etapa final en agua

destilada.

- (3.3) Realización de la soldadura. Uniones superiores a 16 mm de diámetro requieren la utilización de torno de soplado de vidrio. Mechero de gas-oxígeno-aire.
- (3.3.1) Instalados el kovar y vidrio en el torno calentar aquel en llama gas-aire hasta que se produzca una ligera capa de óxido (temperatura de la superficie 800°C). La capa de óxido debe ser lo suficientemente espesa para oscurecer el brillo metálico.
- (3.3.2) Calentar el borde del vidrio y llevarlo en contacto con el ~~borde~~ del kovar, aumentar la temperatura y ^{con} la paleta de carbón establecer el contacto del vidrio fundente, con el borde del kovar, seguir presionando hacia fuera, hasta que queda formada la unión. Evitar la formación de burbujas de aire en la unión.
- (3.3.3) Templar a la llama.
- (3.3.4) Templado en horno: 3 horas a 525°C , reducir a 475° a 1° por minuto. Después, 5°C por minuto hasta los 150°C . Enfriar y sacar del horno.
- (3.4) Inspección. La unión debe quedar exenta de burbujas de aire y fisuras. Observar con lupa a 16 X.
- (3.4.1) Examinar con el polariscopio que esté exenta de tensiones.
- (3.4.2) Después las sometemos a la prueba de N_2 líquido. Envuelta en papel se sumerge en el baño. Después se repite el examen que no debe revelar fisuras.
- (3.5) Limpieza final
- (3.5.1) Desengrasar en vapor de tricloretileno
- (3.5.2) Sumergir en ácido clorhídrico concentrado a 80°C . Seguido de un aclarado exhaustivo.
- (3.5.3) Aclarar en agua muy caliente.
- (3.5.4) Aclarar en agua destilada y después en acetona.

REFERENCIAS

- (1) F. Rosebury. "Handbook of electron tubes and vacuum techniques". Addison-Wesley. Massachusetts. 1965.
- (2) W.E. Barr., V.J. Anhorn. "Scientific and Industrial Glass Blowing", Instruments Publishing Co. Pittsburgh. 1959.

PROBLEMAS Y EXIGENCIA DE ESTANQUEIDAD EN VALVULAS
DE APLICACIONES NUCLEARES

A. González y José L. de Segovia

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres Quevedo".
C.S.I.C. Madrid.

RESUMEN

En el presente trabajo presentamos las secuencias que deben preceder a la determinación de la estanqueidad de este tipo de válvulas.

(1) INTRODUCCION

Los problemas relacionados con el control y medida de la estanqueidad de válvulas, líneas, componentes, etc., dedicados al trasiego y almacenamiento de gases y líquidos perniciosos directamente o con un alto grado de contaminación, solicitan comprobaciones rigurosas y una normalización de las medidas efectuadas. Estas exigencias se acentúan considerablemente en el caso de válvulas para aplicaciones "nucleares", concretamente en las utilizadas en los circuitos primarios y secundarios de las centrales nucleares.

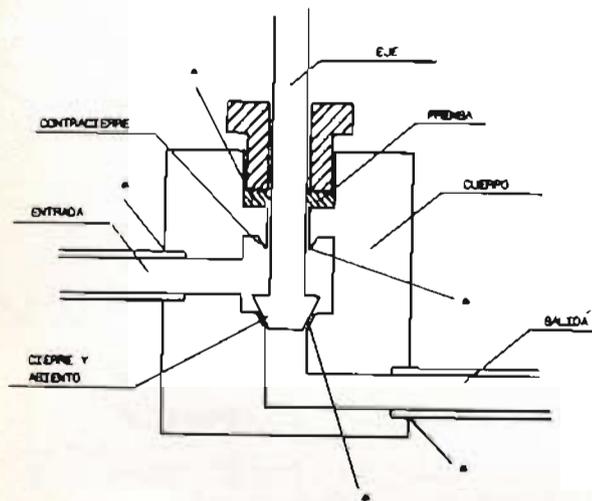
En esta misma reunión, dentro del curso dedicado a tecnología del vacío, se dará un seminario sobre "detección de fugas", en el que se estudiará esta tecnología. Aquí sólo pretendemos dar algunas ideas y señalar el método seguido en la detección que hemos realizado en algunas válvulas de esta clase.

Las determinaciones se han realizado ajustándose a las normas ISO (1), o, en su defecto, a las publicadas por la "Sociedad Americana de Vacío" (2), y se refieren a las pruebas mínimas exigibles a los prototipos que preceden a la fabricación en serie.

(2) CARACTERISTICAS DE LAS VALVULAS

Las válvulas para este tipo de aplicaciones, e independientemente de la

solución particular que les dé cada fabricante, se caracterizan por los siguientes elementos de cierre; algunos también utilizados en las válvulas de uso común y que hemos representado en la Figura 1.



(*) PUNTOS ESPECÍFICOS DE CONTROL DE FUGA

Figura 1.- Diagrama esquemático de válvula para aplicaciones nucleares con indicación de los puntos específicos del control de fuga.

- (1) Cierre de asiento: Produce el estrangulamiento de la conductancia entre la entrada y la salida de la válvula y el cierre total de la misma.
- (2) Contracierre: Abierta totalmente la válvula impide toda comunicación del líquido o gas que circula hacia el exterior. Forma un cierre de seguridad, además del "prensa estopas" correspondiente.
- (3) Prensa estopas: Realiza el cierre entre el eje de mando de la válvula y el cuerpo de la misma.

Estos cierres deben cumplir unas condiciones mínimas de estanqueidad, de acuerdo con su situación, es decir, si se trata de circuitos primarios o secundarios. En general, la fuga máxima que pueden tener ha de ser inferior a los 10^{-6} c.c.xs⁻¹ (equivalente a $7.6 \cdot 10^{-7}$ torr.l.s⁻¹), en los secundarios.

El cuerpo de las válvulas ha de estar construido en acero inoxidable y la fundición realizada exenta de poros.

(3) DETERMINACIONES

En la Figura 1, los asteriscos (*) indican las posibles fuentes de fuga que han de ser necesariamente controladas, además de una evaluación global del cuerpo, con el fin de obtener la información necesaria sobre la calidad de la fundición.

En esencia el "test" consiste en poner una presión de helio en el punto donde se quiere observar y registrar la señal correspondiente en el detector, necesariamente un espectrómetro de masas sintonizado al helio.

En la Figura 2 hemos representado esquemáticamente el dispositivo que se ha empleado.

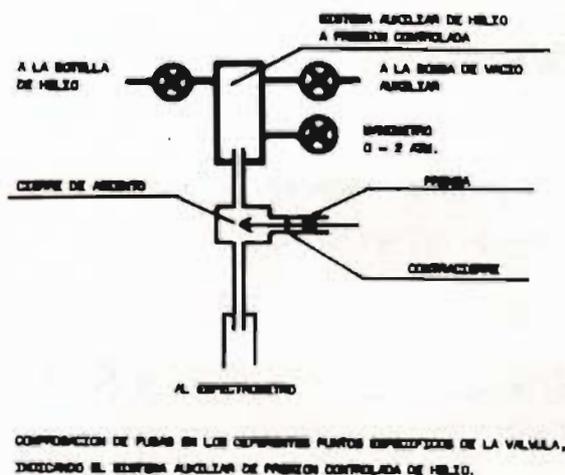


Figura 2.- Diagrama del sistema de comprobación de fugas.

la bomba auxiliar y se introduce helio hasta una presión de 760 torr. Esta prueba nos suministra el valor que en conjunto tiene el cuerpo. Si existiera fuga a través del "prensa estopas" y contracierre, también estarían incluidas. Esto nos daría el valor global F_G .

(3.2) Prueba del cierre de asiento. Tal como se indica en la Figura 2, se conecta el sistema auxiliar a la entrada y con la válvula totalmente cerrada, se procede como en el caso anterior, obteniéndose como señal de fuga el valor F_{CA} .

(3.3) Prueba del "prensa estopa". Con la entrada cegada se acopla el sistema auxiliar a la parte del eje y sobre el cuerpo, con la válvula abierta al 50 % y procediendo como antes se obtendrá un valor de fuga F_{PE} .

(3.4) Prueba del contracierre. Se retira el prensa estopas y con el sistema auxiliar en las condiciones anteriores y la válvula "totalmente" abierta, se procede a su determinación, F_{OC} .

(3.1) Prueba global. Con la entrada cegada y abierta completamente se instala en un recipiente hermético que permita conectar la salida a la entrada del espectrómetro de masas. En estas condiciones se revisa todo el recipiente con el "chorro" de helio para detectar posibles fallos en él. Si este "test" es nulo, se procede a evacuar con una bomba auxiliar el recipiente, cuando la presión total es menor o igual a 1 torr se aísla

(4) MEDIDAS Y DETERMINACION DE LA FUGA

En resumen, se habrán realizado las determinaciones siguientes:

<u>DETERMINACION</u>	<u>VALOR</u>
Global	F_G
Cierre de asiento	F_{CA}
Prensa estopas	F_{PE}
Contracierre	F_{CC}

La fuga del cuerpo, incluyendo las soldaduras de los tubos de entrada y salida, F_c , será:

$$F_c = F_G - (F_{PE} + F_{CC})$$

La fuga del material masivo se realiza sobre muestras de la colada correspondiente, en consecuencia la fuga anterior se referirá a las soldaduras de unión.

(4.1) Calibrado del espectrómetro

Las etapas, una vez situada la válvula según se ha indicado anteriormente, y puesto el sistema detector en funcionamiento, se procede de la siguiente forma:

- (4.1.1) Para el calibrado del detector, hemos utilizado una fuga normalizada de $4.8 \cdot 10^{-9}$ c.cxs⁻¹ que se acopla al sistema antes de situar la válvula y los dispositivos complementarios.
- (4.1.2) La salida del espectrómetro se conecta a un registrador gráfico. Con la fuga calibrada cerrada, se registra la señal del espectrómetro hasta que se estabiliza (I_R), y que es el ruido de fondo debido a señales parásitas y la posible presencia de una presión residual de helio en el sistema.
- (4.1.3) Se abre la válvula de la fuga calibrada y se registra la señal correspondiente durante un tiempo mínimo de dos minutos, I_{FC} . Esta operación se repite cinco veces y se determina el valor medio, $\bar{I}_{F.C}$. La señal correspondiente es $\bar{I}_{F.C} - I_R$.

(4.1.4) Sensibilidad del espectrómetro. La sensibilidad se determina mediante:

$$S = 4.8.10^{-9} (\bar{I}_{F.C} - I_R)$$

(4.2) Determinación de la fuga: Se retira la fuga y se acopla la válvula en la posición correspondiente (ver figura 2).

(4.2.1) Se pone el detector en marcha junto con el registrador y se espera a que la señal se estabilice en la señal residual, I_B , que no tiene por que ser igual a la anterior.

(4.2.2) Se procede como se indicó en (3.1) y se registra la señal correspondiente a la fuga durante un tiempo no inferior a 20 minutos, obteniéndose, si existe, una señal I . La señal neta será $I - I_B$.

(4.2.3) Determinación de la fuga: Según la sensibilidad determinada en (4.1.3) el valor será:

$$F = \frac{4.8.10^{-9}}{(\bar{I}_{F.C} - I_R)} \times (I - I_B) \text{ c.c/s.}$$

(4.2.4) Aceptación: si el valor de F es menor que el valor exigido de $F_{M.E}$

$$F \leq F_{M.E}$$

La válvula es aceptada.

Este procedimiento se ha aplicado a diversos prototipos de válvulas fabricadas por MEDESA (Mecánica Egarense, S.A.) (Tarrasa, Barcelona), con resultados altamente satisfactorios.

REFERENCIAS

- (1) Documento provisional ISO/DIS 3530.- Mass-spectrometer type Leak-detector calibration.
- (2) Standards of the American Vacuum Society. AVS Standars Committee, Octubre 1975.

Faint header text at the top of the page, possibly a title or page number.

First main paragraph of text, starting with a faint opening word.

Second main paragraph of text, continuing the narrative or discussion.

Third main paragraph of text, showing a change in the subject matter.

Fourth main paragraph of text, providing further details or analysis.

Fifth main paragraph of text, appearing to be a concluding or summary statement.

Faint text at the bottom of the page, possibly a footer or a signature.

DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE DURANTE LA LIOFILIZACION DE ZUMO DE ZANAHORIA.

Luis Jiménez Alcaide y José I. Lombraña Alonso
Departamentos de Química Técnica de las Universidades de Córdoba y Bilbao.

RESUMEN

En el transcurso de la liofilización de cualquier producto aparecen dos zonas bien diferenciadas: una congelada y con toda el agua inicial presente, y otra parcialmente seca. La separación entre ambas constituye el frente de sublimación.

La capa parcialmente seca es de aspecto poroso y contiene agua adsorbida que procede del frente de sublimación.

En el presente trabajo se determina experimentalmente la conductividad calorífica y la difusividad de la capa parcialmente seca durante la liofilización de zumo de zanahoria.

El modelo seguido es similar al propuesto por King y colaboradores.

Los resultados experimentales indican que la conductividad varía con la presión de trabajo y con la temperatura de calefacción según la expresión:

$$K = 1,10 \cdot 10^{-2} + 2,35 \cdot 10^{-3} t_c + 0,20P$$

donde K viene en Kcal/hr.m.°C, P en mm Hg y t_c en °C.

De igual forma, se encuentra que la difusividad varía con la presión y la temperatura según la ecuación:

$$D = 4,96 + 0,20t_c - 10,00P - 0,31t_cP$$

donde D se mide en m^2/hr .

INTRODUCCION

La liofilización, como se sabe, consiste en el secado de productos congelados, de forma que el agua pasa directamente de la fase sólida a la de vapor sin pasar por la líquida.

Durante la liofilización aparecen en el producto dos zonas bien delimitadas: una congelada y con toda el agua inicial presente, y otra parcialmente seca. La separación entre ellas constituye el frente de sublimación, que avanza hacia adentro de modo continuo y uniforme.

En el transcurso de la liofilización se ha de suministrar calor a través de la capa parcialmente seca y/o de la congelada. Al mismo tiempo, el vapor desprendido se retira a través de la capa parcialmente seca.

Estos fenómenos de transporte de calor y materia vienen caracterizados por la conductividad calorífica y por la difusividad de la capa parcialmente seca.

En el presente trabajo se determina experimentalmente la influencia de la presión de trabajo y de la temperatura de calefacción sobre la conductividad y la difusividad durante la liofilización de zumo de zanahoria.

PARTE EXPERIMENTAL

Se emplea zumo de zanahoria de las comarcas de Entrena (Logroño) y Zana-bra (Alava) con partículas sólidas menores de 0,1 mm y la siguiente composición media: Prótidos = 0,5%; Lípidos = 0,2%; Glúcidos = 6,8%; Agua = 92,0%; Cenizas y otros = 0,5%.

El liofilizador utilizado es un modelo convencional descrito en un trabajo previo de estos autores (1).

La pérdida de peso es medida con una balanza Mettler PE-1200 y la presión en la cámara de secado con un manómetro Pirani Alvapi-11 de la firma Alto Vacío S.A.

La muestra a tratar se congela a una velocidad de 2°C/min hasta -30°C, empleando una carga de 8,824 Kg/m². Después se liofiliza calentando sólo por la superficie libre del producto y midiendo la temperatura en su interior con termopares de cobre-constantán de 0,1 mm de diámetro, colocados a distintas alturas sobre el fondo de la bandeja, que está aislada térmicamente por la base y area lateral.

El procedimiento seguido para la determinación de la conductividad y de la difusividad es el propuesto por King y colaboradores(2), con las modificaciones pertinentes de estos autores(3), obteniéndose las siguientes ecuaciones:

$$1-X = \frac{KM_a}{L^2(H_0-H_f)\rho_d\lambda} \left[\frac{t_c-t_f}{-\frac{dX}{d\theta}} \right] - \frac{K}{Lh_e} \quad (1)$$

$$1-X = \frac{DM_a}{L^2(H_0-H_f)\rho_dRT} \left[\frac{P_f-P_c}{-\frac{dX}{d\theta}} \right] - \frac{D}{LK_{me}RT} \quad (2)$$

donde:

X = Humedad residual, Kg agua/Kg agua inicial

K = Conductividad térmica de la capa parcialmente seca, Kcal/m.hr.°C

M_a = Peso molecular del agua

L = Espesor de muestra, m

H₀ = Humedad inicial, Kg agua/Kg sólido seco

H_f = Humedad final, Kg agua/Kg sólido seco

ρ_d = Densidad aparente del sólido seco, Kg/m³

λ = Calor latente de sublimación del hielo, Kcal/Kmol

t_c = Temperatura de calefacción, °C

t_f = Temperatura del frente de sublimación, °C

θ = Tiempo, hr

h_e = Coeficiente externo de transmisión calorífica, Kcal/m².hr.°C

D = Difusividad a través de la capa parcialmente seca, m²/hr

R = Constante de los gases, mm Hg.m³/Kmol.°K

T = Temperatura absoluta, °K

P_f = Presión de vapor en el frente de sublimación, mm Hg

P_c = Presión de vapor en el condensador a -65°C, mm Hg

K_{me} = Coeficiente externo de transferencia de materia, Km²/m².hr.mm Hg

Al representar gráficamente las ecuaciones (1) y (2) se obtienen curvas cuyas pendientes proporcionan los valores de la conductividad y de la difusividad.

RESULTADOS Y DISCUSION

Al liofilizar zumo de zanahoria, a la temperatura de calefacción de 100°C y presión de trabajo de 0,04 mm Hg, se obtienen los valores de X y T_f que se representan en la figura 1. También se representa en esta figura la tensión de vapor en el frente de sublimación. Los resultados de la figura 1 son los correspondientes a la primera etapa de la liofilización, para evitar la desorción del vapor de agua retenido en la capa parcialmente seca.

Con auxilio de la figura 1 se calculan los valores de 1-X y (t_c-t_f)/dX/dθ, que se representan en la figura 2. El valor de la pendiente de la curva de la figura 2, calculado por mínimos cuadrados, es 3,858.10⁻³. Con este resultado y los siguientes datos: L = 11,76.10⁻³ m, H₀ = 18,71 Kg agua/Kg sólido seco, ρ_d = 64,08 Kg/m³ y λ = 12204,9 Kcal/kmol, se obtiene, por aplicación de la ecuación 1, el valor de la conductividad, K = 24,80.10⁻² Kcal/m.hr.°C.

Los valores de la conductividad obtenidos al liofilizar 20 muestras a distintas presiones y temperaturas, se representan en la figura 3.

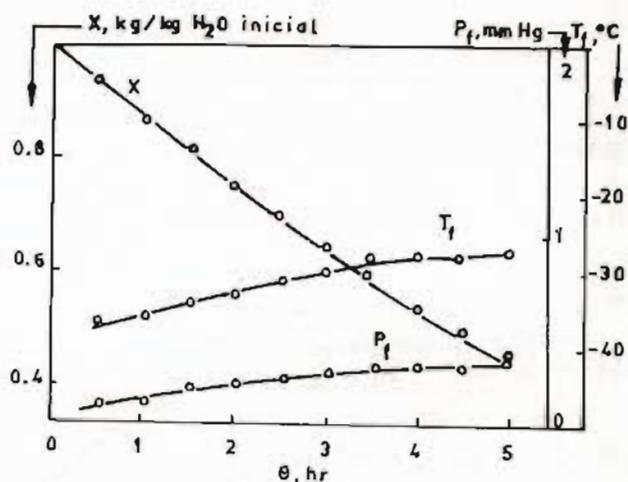


Figura 1. Evolución de la temperatura de sublimación, tensión en el frente de sublimación y humedad residual, durante la liofilización de zumo de zanahoria ($t_c = 100^\circ\text{C}$, $P = 0,04$ mm Hg)

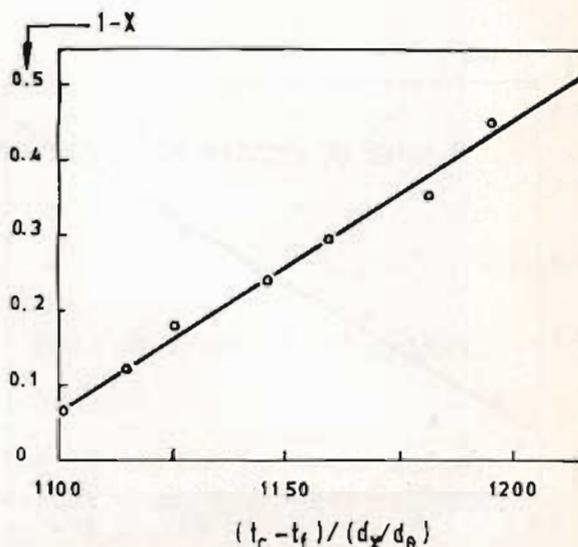


Figura 2. Ensayo de la ecuación 1 para determinar la conductividad durante la liofilización de zumo de zanahoria ($t_c = 100^\circ\text{C}$, $P = 0,04$ mm de Hg)

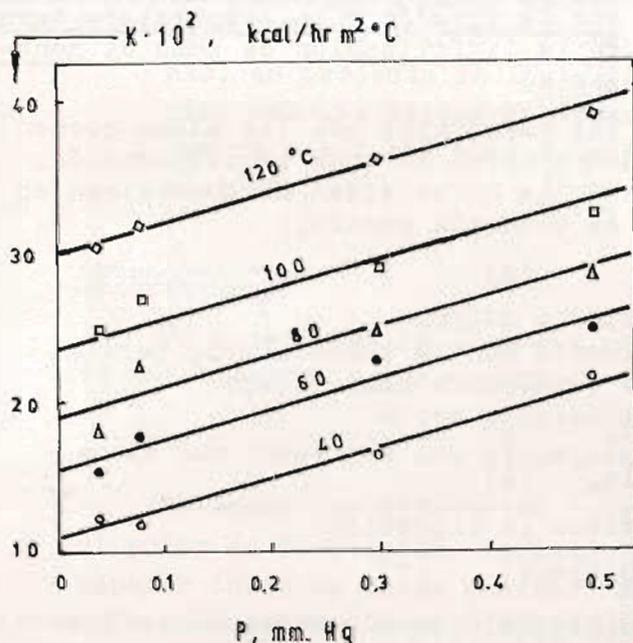


Figura 3. Variación de la conductividad con la presión y la temperatura durante la liofilización de zumo de zanahoria.

Considerando que las pendientes de las rectas de la figura 3 son iguales y que las ordenadas en el origen varían linealmente con la temperatura, se deduce la expresión:

$$K = 1,10 \cdot 10^{-2} + 2,35 \cdot 10^{-3} t_c + 0,20P \quad (3)$$

que relaciona la conductividad con la presión y la temperatura.

Volviendo a los datos de la figura 1, se calculan $1-X$ y $(P_f - P_c) / (dX/d\theta)$, que se representan en la figura 4.

El valor de P_c es el de la tensión de vapor del hielo a la temperatura del condensador, -65°C .

El valor de la pendiente de la curva de la figura 4, calculado por mínimos cuadrados, es $18,609 \cdot 10^{-2}$. Al aplicar la ecuación 2, con los datos de L , H_0 , H_f y ρ_d ya conocidos, y con $R = 62,32$ mm Hg · m³ / Kmol · °K y $T =$ temperatura media de sublimación, °K, se obtiene el valor de la difusividad $D = 1475,65 \cdot 10^{-2}$ m² / hr.

Los resultados de la difusividad de las 20 muestras ensayadas se representan en la figura 5, donde no se observa ninguna correlación simple. Sin embargo, sí se observa que los valores de la difusividad aumentan al disminuir la presión. La influencia de la temperatura no es clara por las dos razones siguientes: primera, porque los pequeños errores experimentales en las medidas de la temperatura de sublimación inciden considerablemente sobre los valores de la tensión de vapor en el frente de sublimación elegidos, y, segunda, porque al no ser rigurosamente cierta la hipótesis del modelo seguido, que supone un avance uniforme del

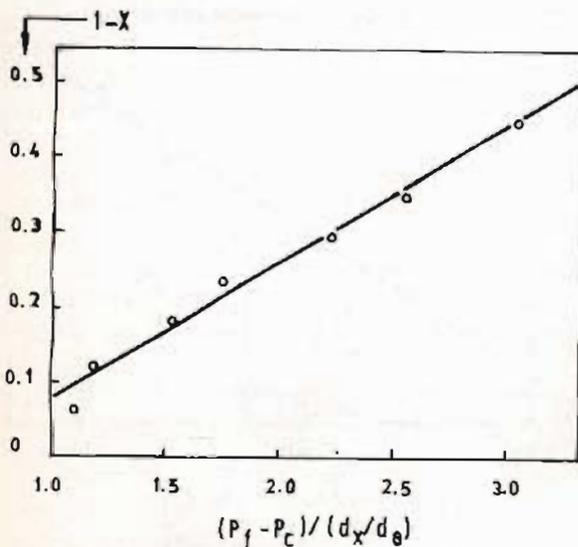


Figura 4. Ensayo de la ecuación 2 para determinar la difusividad durante la liofilización de zumo de zanahoria ($t_c = 100^\circ\text{C}$, $P = 0,04 \text{ mm Hg}$)

del frente de sublimación, las medidas de la temperatura de sublimación difieren de las verdaderas, pues los termopares que las miden pueden encontrarse en zonas líquidas o congeladas y no en la zona de sublimación.

De todas formas, todos los valores de la difusividad se encuentran en el abanico comprendido entre dos rectas de ecuación general:

$$D = A - BP \quad (4)$$

donde A varia de 12,96 a 28,96 y B de 22,40 a 47,20.

Suponiendo que A y B varien linealmente con la temperatura, para el intervalo considerado, se encuentran las ecuaciones siguientes:

$$A = 4,96 + 0,20t_c \quad (5)$$

$$B = 10,00 + 0,31t_c \quad (6)$$

que al sustituir en la ecuación 4 se obtiene la expresión:

$$D = 4,96 + 0,20t_c - 10,00P - 0,31t_cP \quad (7)$$

que indica de forma aproximada, para el intervalo considerado, la influencia de la temperatura y de la presión sobre la difusividad.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- JIMENEZ ALCAIDE, L., GONZALEZ FERRADAS, E. y ROMERO GONZALEZ, A.; Estudio cinético de la liofilización de la crema de leche. *Anales de Química*, 74, 134, (1978).
- 2.- KING, C.J.; *Freeze-Drying of Foods*. Ed. Butterworths. London, (1971).
- 3.- JIMENEZ ALCAIDE, L. y ROMERO GONZALEZ, A.; Fenómenos de transporte durante la liofilización de la crema de leche. I. Influencia de las variables del secado. *Ingeniería Química*, 3, 95, (1978).

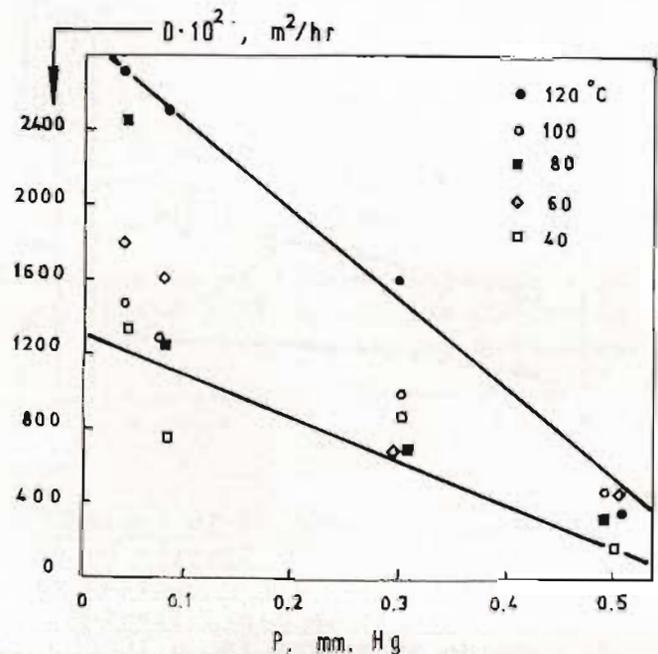


Figura 5. Variación de la difusividad con la presión y la temperatura durante la liofilización de zumo de zanahoria.

DISSENY I CONSTRUCCIO DE UN ESPECTROMETRE DE MASSES DE DOBLE ENFOC. APLICACIONS.

J. Rivera⁺ i A. Figueras⁺⁺

⁺ Institut de Química. CSIC. Barcelona

⁺⁺ Dept. Electricitat i Magnetisme. Fac. de Física. Universitat de Barcelona.

S'ha construït un espectròmetre de masses de doble enfoc, permetent d'obtenir un poder de resolució de 2500, amb un radi de curvatura del sector magnètic de 8 cm.

S'ha utilitzat una òptica idònica que corregeix les aberracions de segon ordre en direcció i energia, de tipus Hintenberger i König, amb una disposició de l'allotjament de la font d'ions que permet l'adaptació de l'instrument a diferents aplicacions.

Després d'haver estat utilitzat en l'anàlisi de compostos volàtils mitjançant una font d'ions per impacte electrònic, es projecta la instal·lació de una font d'ions secundaris, amb una òptica de transferència, per a utilitzar el poder de resolució elevat de l'instrument sense pèrdua de sensibilitat.

INTRODUCCION

Un espectròmetre de masses produeix un conjunt de ions representatiu de una mostra, i els separa en funció de la seva relació massa/càrrega gràcies a les propietats dels camps elèctrics i magnètics sobre els ions que els travessen.

De entre les diferents característiques d'un espectròmetre de masses, el poder de resolució, definit com la capacitat del instrument per separar ions de masses veïnes, cobra un relleu especial en aquelles aplicacions en que sea important la identificació de grups d'ions que puguin donar lloc a superposicions a la mateixa massa nominal. Podem citar el cas de la massa 28, en que per separar les senyals corresponents a les ions CO^+ , C_2H_4^+ , N_2^+ i Si^+ , seria necessari un poder de resolució superior a 2000.

ESPECTROMETRES DE MASSES MAGNETICS DE DOBLE ENFOQUE

Les ions de massa m i càrrega e , que travessen un camp magnètic homogeni d'inducció B , havent estat accelerats sota una tensió V , segueixen una trajectòria circular de radi a_m (en unitats MKS):

$$a_m = \sqrt{\frac{2mV}{e}} \cdot \frac{1}{B}$$

y segun esta fórmula, obviamente, los iones de masas diferentes, recorrerán diferentes trayectorias y serán separados. Aparte de esta propiedad separadora, el campo magnético posee la propiedad de corregir la dispersión en dirección de un haz de iones monoenergético.

En un espectrómetro de masas magnético se pretende, en definitiva, conseguir, de la rendija de entrada del instrumento, una imagen lo mas fina posible, y de la calidad de esta imagen dependerá principalmente el poder de resolución del instrumento $R=M/\Delta M$ (siendo ΔM el incremento de masa mínimo que el instrumento puede separar, a la masa M).

Las operaciones de ionización de la muestra, aceleración de los iones y formación del haz, llevan inherentes dos fenómenos principales de aberración que tienden a deteriorar la imagen, y pueden expresarse por, α o dispersión en dirección de un rayo (ángulo formado por el rayo considerado y el rayo medio) y β o dispersión en velocidad (velocidades de los iones comprendidas entre v_0 y $(1+\beta)v_0$).

Los espectrómetros de masas de doble enfoque corrigen ambas aberraciones y utilizan corrientemente la combinación de un campo eléctrico y de un campo magnético en tandem, utilizando sus propiedades de focalización en dirección y compensando las dispersiones en velocidad (o energía) haciéndolas iguales y de signo contrario.

El desplazamiento lateral a la distancia l_m'' (distancia entre la salida del campo magnético y la imagen formada por éste) de un rayo (α_e, β) , con relación al rayo medio, puede expresarse por:

$$[1] \quad y_B = a_m (B_1 \alpha_e + B_2 \beta + B_{11} \alpha_e^2 + B_{12} \alpha_e \beta + B_{22} \beta^2) + \text{términos de orden superior}$$

donde a_m es el radio de la trayectoria media en el analizador magnético.

La expresión [1] introduce la noción de orden de enfoque en un espectrómetro de masas.

En efecto, Johnson y Nier (1), publican, en 1953, los primeros trabajos teóricos conducentes a la construcción de un instrumento de doble enfoque de segundo orden en dirección, estableciendo una ecuación del tipo:

$$[2] \quad y_B = A \alpha + B \beta + C \alpha^2$$

y calculan los valores de los parámetros ópticos que anulan A, B y C en un sistema constituido por un campo electrostático radial y un campo magnético homogéneo en tandem. La mayoría de espectrómetros de masas de doble enfoque se basan en estos resultados.

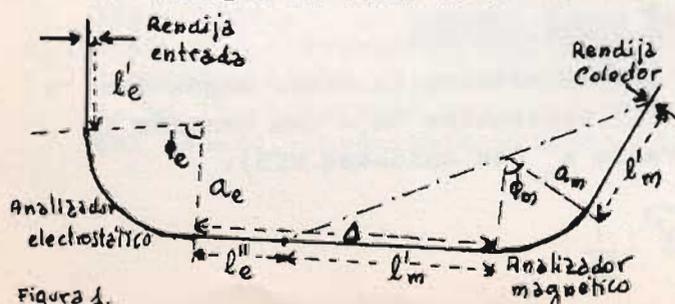


Figura 1.

Posteriormente, Hintenberger y König (2), efectúan el desarrollo teórico de todos los coeficiente de la ecuación [1] en función de los parámetros ópticos de la figura 1, obteniendo un sistema de cinco ecuaciones:

$$B_1 = 0, B_2 = 0, B_{11} = 0, B_{12} = 0, B_{22} = 0$$

en función de ocho incógnitas: $\phi_m, \epsilon'_m, \epsilon''_m, \sqrt{2}\phi_e, \frac{a_e}{a_m}, \frac{l'_e}{a_m}, \frac{\Delta}{a_m}, \frac{l''_m}{a_m}$ de manera que tres de estas incógnitas pueden escogerse libremente y las cinco restantes ser expresadas en función de estos tres parámetros.

PARAMETROS OPTICOS

Según las consideraciones teóricas de Hintenberger y König, es posible la construcción de un espectrómetro de masas de doble enfoque completo de segundo orden en un punto.

Puesto que existe una cantidad infinita de soluciones posibles del sistema de ecuaciones, para la elección de los parámetros arbitrarios, imponemos las condiciones:

- a) todas las cantidades deben ser reales y los ángulos de los campos electrostático y magnético positivos.
- b) Las distancias objeto e imagen para el analizador electrostático deben ser positivas y mayores que cero.
- c) La imagen final debe encontrarse fuera de todo campo eléctrico o magnético.
- d) La fuente de iones debe estar suficientemente alejada del analizador electrostático para evitar interacciones entre éste, el campo acelerador y el sistema de producción de iones.

Escogiendo arbitrariamente un radio de la trayectoria media en el sector magnético de $a_m=8$ cm y ϵ'_m y ϵ''_m nulos se obtiene:

a_e cm.	ϕ_e	l'_e cm.	l''_e cm.	ϕ_m	l'_m cm	l''_m cm	ϵ'_m	ϵ''_m
10,2096	84° 30' 36"	3,8144	5,4151	55°	22,0761	11,3912	0	0

Con estos parámetros se hace posible el cálculo de las características teóricas del instrumento (3):

- a) aumento lateral total: $A_1 = 0,6553$, calculado como producto de los aumentos del campo electrostático y del campo magnético
- b) anchura de raya: Para una anchura de la rendija de entrada S'_e , la imagen formada $S''_m = 0,6553 S'_e$.
- c) separación de masas: definida para uno por ciento de diferencia de masas $D = 0,0637$ cm
- d) poder de resolución teórico: estableciendo como condición necesaria que la separación de masas debe ser igual o superior a la anchura de raya, se obtiene: $M/\Delta M = 9,7225/S'_e$

para $S'_e = 25 \mu$, $M/\Delta M = 3889$

CONSTRUCCION

En el espacio resumido de que se dispone no es posible proceder a una descripción detallada del instrumento, que puede sintetizarse en dos apartados: a) Disposición general. Montaje mecánico y vacío. b) Unidades de control y medida. Unidades de alimentación.

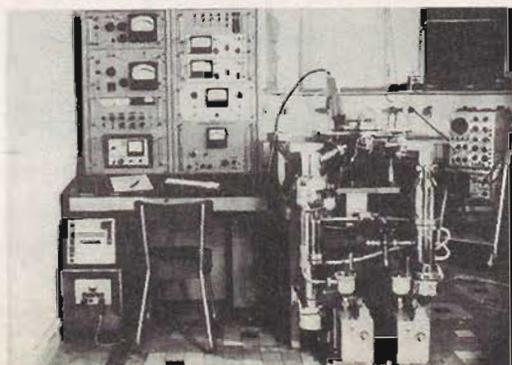


Fig. 2

La figura 2 es una vista general del instrumento.(4)

a) Se ha escogido una disposición general con vistas, principalmente, a hacer posible la adaptación de la fuente de iones y su alojamiento a las diferentes posibilidades de aplicación del instrumento.

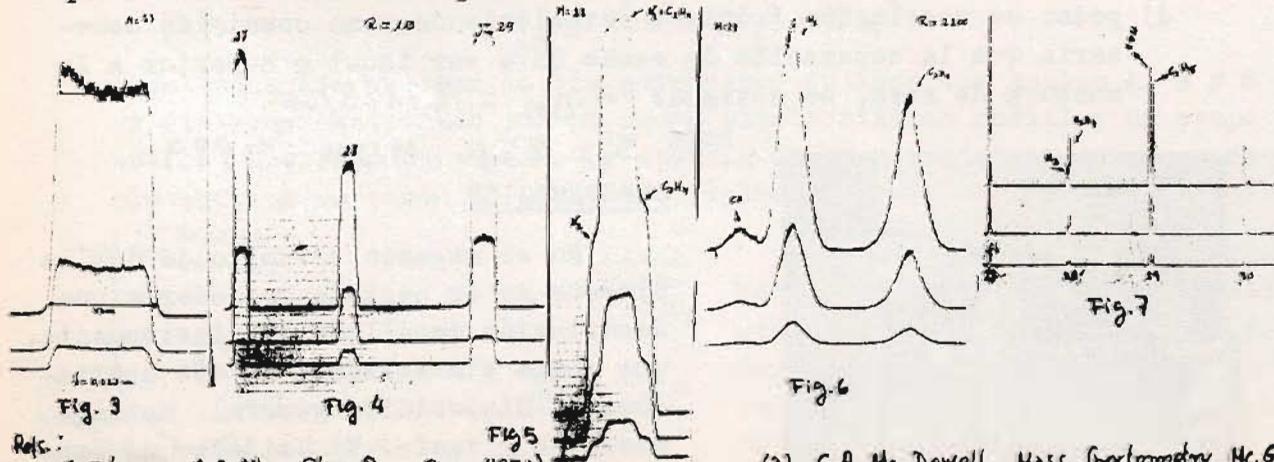
El espectrómetro está así constituido por dos partes separadas en cuanto al vacío, comprendiendo la fuente de iones y la primera rendija ajustable por un lado, y por otro las placas de deflexión Y y Z, el analizador electrostático, el monitor, el analizador magnético, la segunda rendija ajustable y el multiplicador de electrones.

Se ha construido, en esta primera parte del trabajo, una fuente de iones por impacto electrónico de tipo Nier, con la que se han obtenido los resultados que se describen. El electroimán suministra un campo magnético máximo de 16000 gauss, que permite alcanzar una masa $M = 300$ para una tensión de aceleración de 2500 voltios. Se utiliza un multiplicador de electrones con un convertidor de iones a electrones, seguido por 17 dinodos de Cu-Be.

El vacío secundario se obtiene gracias a dos bombas difusoras de aceite de 100 l/sec, con trampas de nitrógeno líquido. La medida del vacío se efectúa con dos sondas de ionización para el secundario y una Pirani para el primario.

b) Las diferentes unidades eléctricas, alimentan las partes antes descritas, permitiendo obtener, por barrido del campo magnético, un espectro de masas sobre papel sensible al U.V. o bien la medida de la intensidad de corriente correspondiente a una masa determinada en el amplificador de la salida del multiplicador de electrones. El sistema de control de vacío protege las alimentaciones de alta tensión de la fuente de iones y del multiplicador de electrones en caso de sobrepresión. Una válvula magnética permite aislar el secundario del primario, en caso de sobrepresión del último.

RESULTADOS La fig.3 representa la masa 27, obtenido con $S_e = 0,025\text{mm}$ y $0,25\text{mm}$ en el colector. La anchura de raya es de $0,022\text{mm}$. La variación de la anchura de las rendijas de la fuente de iones y del colector, permite pasar de bajo a alto poder de resolución. La figura 4 es un registro de las masas 27, 28 y 29. Se insinúa a 28 un doblete, visible en la figura 5. La figura 6 es un registro lento de este multiplete a alto poder de resolución. La figura 7 es un fragmento del espectro de una mezcla heptano-etanol.



- Refs.:
- (1) E.G. Johnson y A.D. Nier Phys. Rev. 9, 10 (1953)
 - (2) H. Hintenberger y L.A. König Z. Naturforsch. 12a, 140 (1957)
 - (3) C.A. Mc. Dowell Mass Spectrometry Mc. Graw Hill (1963)
 - (4) J. Rivera, Tesis Doctoral. Univ. Barcelona (1969)

NON-EVAPORABLE GETTERS AND NON-EVAPORABLE
GETTER PUMPS AND THEIR USES

G.D. Clark
SAES GETTERS S.p.A. - 20151 MILANO - ITALY

ABSTRACT

The principal forms of non-evaporable getters i.e. alloy and high surface area types and their uses are discussed. The basic physico-chemical processes involved are illustrated to establish the non-evaporable gettering process.

Mention is also made of non-evaporable getter pumps and their applications including new large scale devices for fusion research etc.

1. INTRODUCTION

The purpose of a getter in any vacuum device is to act as a chemical pump, in order to remove gases evolved during the processing and life of the tube. Under many circumstances it is impossible to use a traditional evaporable barium getter and in these cases a non-evaporable getter (N.E.G.) is recommended. The reasons for a N.E.G.'s use vary but the major ones are:

- a) low volume available
- b) the absence of a suitable surface on which to deposit the barium film
- c) the high vapour pressure of the barium film can cause inter-electrode leakage stray capacitance through migration and sublimation
- d) small quantity of getter material available may be insufficient to maintain life

To overcome the above problems N.E. or Bulk getters are used, and especially in the following tubes: TWT's, Power Tubes, X-Ray Tubes, Vacuum Interrupters etc.

2. WHAT IS A N.E.G.?

These getters are based on alloys from metals of the IVA group and thorium or even the metals themselves (1,2). The reactions of the active gases with these metals under certain limits produce solid solutions for hydrogen and its isotopes; and chemical compounds with the other gases, such as O₂, CO, CO₂, N₂ etc. For hydrogen this solubility decreases with increasing temperature and reaches an equilibrium pressure

which, in the solid solution region, obeys SIEVERTS LAW, where $\log P = X + \log q^2 - \frac{Y}{T}$

- P = H₂ equilibrium pressure (torr)
- q = H₂ quantity sorbed in cm³ torr/mg
- T = getter temperature (°K)
- X-Y are constants of the getter material

However for the chemically sorbed gases such as CO the sorption speed and capacity increase with temperature, this being due to diffusion processes. Before being able to act as bulk getters these materials must be activated, in order to remove the thin passivating layer formed by reaction with the atmosphere on the surface of the getter. This is carried out by heating them to high temperature in vacuum to dissolve this layer into the bulk of the getter. Activation is normally carried out at 900°C for 30 secs; however, partial activation can be achieved at lower temperatures, provided the time is sufficiently long. This can often be achieved at the temperatures used in the tube processing (500-700°C).

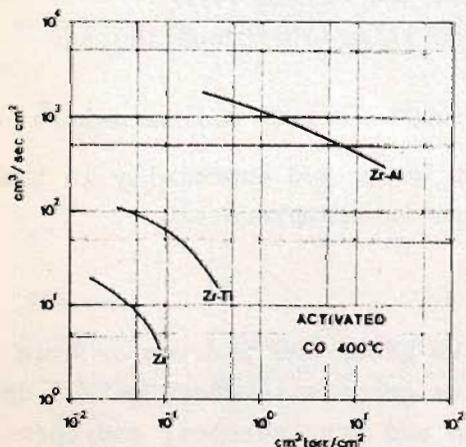
The efficiency of a NEG is determined by its operation temperature and its real surface area. Thus, if low temperature operation is enforced by tube requirements then the surface area must be maximized, choosing a getter material with high diffusion characteristics. (3) In SAES GETTERS two ways are used to achieve this end.

- a) Employment of special alloys, having superior diffusion properties
- b) Considerable increase of the active surface area.

ALLOY GETTERS

Example of alloys in which greater diffusion properties have been achieved are the zirconium-titanium alloy (4) and the zirconium-aluminium alloys (1,5,6). The Zr-Ti alloys may be usefully used down to 350-400°C but can be used only as bulk of sheet metals due to their high plasticity. The Zr-Al alloys however can be easily reduced to powder and employed down to about 200°C and even room temperature for hydrogen. The Zr-Al alloy contains 16% Al and 84% Zr (by weight), known as the St 101 alloy, consists mainly of a mixture of two intermetallic compounds Zr₅Al₂ and Zr₃Al₂. Experiments have shown this composition to have the highest relative gettering rate.

Fig. 1 shows the gettering properties of a pressed powder pellet of this alloy at 400°C for CO compared with pure zirconium and Zr-Ti alloy.



The Zr-Al (or St 101) alloy itself is produced in the form of ingots and then ground into a powder of less than 200μ. The powder is then supported by a metal holder in the form of a ring, pellet or strip. St 101 getters have a large field of applications including: Magnetrons, Rare Gas Lasers, Scan Converters and in incandescent or fluorescent lamps where Ba getters cannot be used because of the dangers of the film reducing light output and reacting with their gas atmosphere

Fig. 1

HIGH SURFACE AREA GETTERS

If it is necessary to work at temperatures below 200°C e.g. room temperature, then a high porosity bulk getter is required. These getters are produced by using fine powders partially sintered to give a rigid body of highly porous material. Early type getters were a structure of Zr 50% + W 50%, the tungsten acting as anti-sintering medium (8.9). This getter though having good gettering properties suffers from loose particles. SAES GETTERS by proprietary processes produces a getter using Zr with C as the anti-sintering medium. This getter has an extremely high porosity 50% and surface area ($10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$). The Zr-C getter, the St171 getter, can be used in a variety of forms, such as a traditional ring getter or as a compact body with an internal heater of insulated molybdenum which allows activation or heating whenever required. The characteristics at room temperature for this getter are shown in fig. 2.(10)

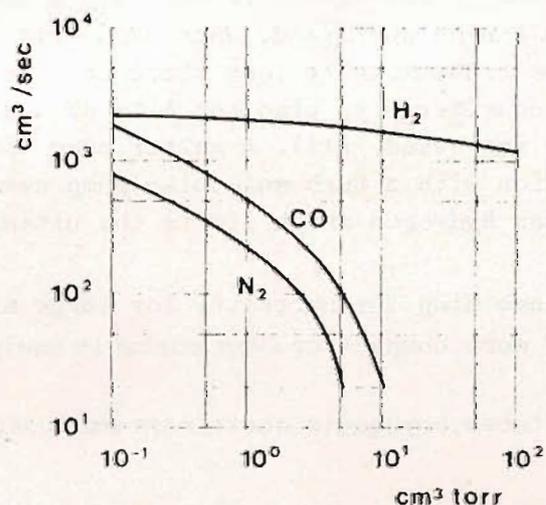


fig. 2

As for all N.E.G.'s St171 getters must be activated under vacuum to remove the protective surface layers. The ideal activation temperature being between 900 and 1000°C but lower temperatures are possible if longer times are used. At lower temperatures only partial activation will be achieved. In this case, only the gettering rates are reduced and not the overall capacity. One interesting aspect of the St171 getters and other N.E.G.'s when in the presence of hot filaments is their ability to pump hydrocarbons, albeit slowly. These gases are cracked on hot filaments in the tube and then the hydrogen is pumped away by the getter, and the remaining carbon deposits on the filament. Their good room temperature properties lend St171 getter to a number of applications in tubes where a long

shelf life may be required or the tube operates at such temperatures e.g. X-Ray Tubes, Infra-Red Detector Dewars, Image Converters, Travelling Wave Tubes etc.

GETTER PUMPS

Previously the use of the St101 alloy by coating it onto a support strip was mentioned. This form of coated getter lead to the development of non-evaporable getter SORB-AC pumps. The coated strip can be easily slotted and then folded into a concertina form to give a very compact gettering body in the form of a cartridge, which can be used as the active element in a sophisticated and versatile form of high or ultra-high vacuum pump. The getter cartridge is placed over one or more heating elements for activation and for maintaining it at the operating temperature.

The pumps are mounted on flanges for direct connection to a vacuum system. They can be directly exposed to the internal volume of the vacuum system or when enclosed in a metallic housing they may be attached to the main system as a separate body. These pumps can be supplied in a range of sizes from 50 to 500 l/sec. This speed refers to the pumping speeds for CO; due to the selective nature of the pumps figures for other gases may be considerably different e.g. H₂ is much higher whereas N₂ is lower. The

The pumping characteristics of 500 l/sec pump for H₂ are shown in fig. 3. These characteristics are for an enclosed pump those of a nude pump being higher. Smaller ver-

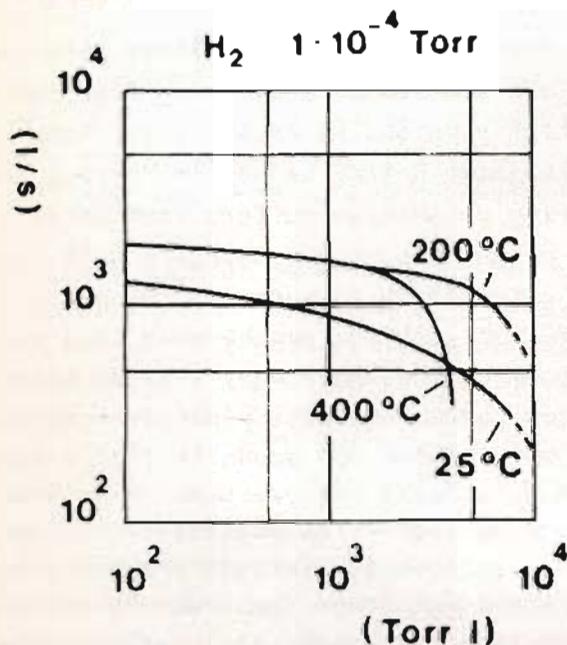


fig. 3

versions of these pumps are also available. These 5-10 l/sec pumps are supplied with a glass envelope provided with a tubulation. This makes them suitable for mounting as appendage pumps.

APPLICATIONS OF GETTER PUMPS

The cylindrical getter pumps can be used in several applications in traditional vacuum fields.

- a) as process pumps during the production of vacuum tubes, i.e. in the vacuum line to improve production yield.
- b) as auxiliary pumps, i.e. in combination with ion or turbomolecular pumps. In this way a vacuum system can be optimized. When used with an ion-pump the traditionally long start up time is reduced considerably, also the life of the ion-pump is increased. (11). A getter pump used in conjunction with a turbomolecular pump overcomes the problem of the latter's low efficiency for hydrogen which limits the ultimate vacuum attainable.
- c) as a substitute for ion and sputter-ion pumps avoiding the necessity for large magnetic fields. This allows the construction of more compact or even portable equipment
- d) as permanent pumps in large industrial vacuum tubes, cryogenic containers and lasers

WAFER PUMPS

Recently to cope with vacuum requirements of some advanced applications of vacuum technology a new type of volume getter pump has been developed. These use rectangular modules and are called Wafer Pumps. They are heated by direct passage of current, through the support-strip. The individual wafer modules, combined into large wafer panels, have extremely large pumping speeds (1.5×10^4 l/sec for H₂) making them ideal for use in large experimental vacuum systems such as particle accelerators and fusion machines. (12).

REFERENCES

- 1) P.della Porta et al 1961 trans.8th Nat.Vac.Symp.ed.L.E.Preuss (Perg.press Oxf'62)
- 2) A. Barosi and T.A. Giorgi Vacuum 23 (1973) 15
- 3) M. Nagasaka, E. Uyeda, and T. Yamashima Vacuum 23 (1973) 51
- 4) V.L. Stout and M.D. Gibbons J. Applied Physics 26 (1955) 1488
- 5) B. Kindl Supplemento al Nuovo Cimento 1.2 (1963) 646
- 6) A. Barosi: Residual Gases in Electron Tubes (Academic Press London 1972) p. 221
- 7) B. Kindl and E. Rabusin Supplemento al Nuovo Cimento 1.5 (1967) 36
- 8) N. Hansen Vakuun Technik 12 (1963) 163
- 9) N. Hansen Supplemento al Nuovo Cimento 1.2 (1963) 627
- 10) A. Barosi and T.A. Giorgi Vacuum Vol. 23 (1973) 15
- 11) P.della Porta and B. Ferrario Vuoto 1,2 (1968) 64
- 12) L. Rosai et al J. Vac.Sci.Tech. 15 (2) (1978) 746

Dijous 27 de setembre

Jueves 27 de septiembre

Sessions científico-tècniques sobre
CAPES PRIMES

Sesiones científico-técnicas sobre
PELICULAS DELGADAS

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

Sessions científico-técnicas sobre CAPES PRIMES
Sesiones científico-técnicas sobre PELICULAS DELGADAS

- I/(2.1) Conferencia invitada: "Molecular beam epitaxy" P. E. Lüscher (Varian Associates. Palo Alto. California EE. UU)
- I/(2.2) Conferencia invitada: "Preparation of amorphous silicon by sputtering in silane" J. C. Anderson (Dpt. of Electrical Eng. Imperial College. U. London Inglaterra)
- I/(2.3) *Sessio-poster de presentació de comunicacions*
Sesion poster de presentación de comunicaciones
- I/(2.3.1) "Obtención de Silicio Columnar mediante evaporación en vacío para su aplicación en células solares de bajo coste" I. Esquivias, T. Rodríguez (E.T.S.I. Telecomunicaciones. Madrid)
- I/(2.3.2) "Optical characterization of Cu_xS evaporated films for solar cells" F. Arjona, F. Rueda, M. Leon, E. Elizalde (Dpto. Física Aplicada U. Autónoma de Madrid) J. Llabrés (Centro Coordinado CSIC. U. A. M. Madrid)
- I/(2.3.3) "Determinación de parámetros ópticos y geométricos de películas delgadas a partir de espectros de transmisión" F. Valcarcel, M. Rodríguez-Vidal, J. A. Vallés Abarca* y J. J. Jiménez. (Dpto. de Electricidad y Magnetismo Universidad Complutense de Madrid)
* Dpto. Electricidad y Magnetismo Fac. C.C. Físicas Universidad de Santander
- I/(2.3.4) "Conducción en corriente continua de películas delgadas de CdTe producidas por pulverización RF." G. González Diaz, M. Rodriguez Vidal, F. Sánchez Quesada* J. A. Vallés Abarca **
* Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense
** Facultad de Ciencias. Universidad de Santander
- I/(2.3.5) "Influencia de la capa fina aislante en la característica estática de conmutación en una estructura metal-aislante-Si (n)-Si (p +) (MISS)" J. Millán, F. Serra-Mestres, X. Aymerich-Humet (Dpt. d'Electricitat i Electrònica Universitat Autònoma de Barcelona)
- I/(2.3.6) "Preparación de termoelementos refractarios mediante depósito químico al vacío en fase vapor" B. Armas, C. Combescure y M. Morales (Laboratoire des Ultra-Réfractaires, C.N.R.S. Odeillo - Font Romeu. Francia)
- I/(2.3.7) "Desarrollo de una fuente de radiación UV de vacío para experiencias espaciales" F. Briones y A. Elvira (Inst. Física Materiales. CSIC. Madrid)
- I/(2.3.8) "Característica Tensión-corriente a baja polarización en estructuras MIM con trampas en la capa fina aislante" X. Aymerich-Humet, F. Serra Mestres y J. Millán (Dept. d'Electricitat i Electrònica U. Autònoma de Barcelona)
- I/(2.3.9) "Capes primes de CdTe obtingudes per evaporació en Alt Buit" J. Aranda, E. Bertran, J. M. Codina, J. Esteve i J. L. Morenza (Dpt. d'Electricitat i Electrònica Univ. de Barcelona)
- I/(2.3.10) "Espectroscopia magneto-óptica en láminas delgadas amorfas de la aleación Fe_xSi_{1-x} " C. N. Alfonso, F. Briones, S. Girón, A. R. Lagunas.(Inst. Física Materiales CSIC. Madrid. Lab. de Magnetismo. Fac. Física. Universidad Complutense. Madrid)
- I/(2.3.11) "Caracterización espectro-fotométrica de películas CdS producidas por pulverización RF" M. Pérez Cagigal y J. A Vallés Abarca (Fac. Ciencias U. de Santander)
- I/(2.3.12) "Heteronuiones Cu In. Se_2/cds . Medida de la longitud de difusión" L. Castañer (E.T.S.I. Telecomunicacion Universitat Politècnica de Barcelona)
- I/(2.4)
I/(2.4) **MESA REDONDA**
Temática: "PELICULAS DELGADAS"
Asisten autores y participantes
Moderadores: F. Briones (I. F. Materiales CSIC. Madrid)
F. Solé (Pihel Semiconductores, S. A. - Granollers)

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is arranged in several paragraphs and appears to be a formal document or report.

Molecular Beam Epitaxy -
An Emerging Epitaxy Technology

Dr. P.E. Luscher, Varian Associates
Palo Alto Vacuum Division
611, Hansen Way
Palo Alto, California 94303

Demands of the microwave and electro-optical industries for progressively thinner planar epitaxial structures have stimulated intensive research into the crystal growth technique of Molecular Beam Epitaxy, MBE. As a result of these efforts, MBE has developed to the extent where control over host lattice and dopant material provides on an atomic scale in the direction of growth is possible. This extreme geometric and chemical control is presently being applied to practical semiconductor device structures as well as to development and study of totally new materials. The MBE process and its implementation will be described. Examples of the devices and materials grown by MBE which have demonstrated its feasibility, and practicality, and which have proven to be strong and exciting stimuli for further research and development will be described. In particular, the successful application of MBE to low noise microwave mesfet and mixer diode fabrication will be highlighted.



Preparation of Amorphous Silicon by Sputtering
in Silane

J.C. Anderson

Department of Electrical Engineering, Imperial College
of Science & Technology, London, S.W.7., U.K.

Abstract

In the work reported here we have sputtered from silicon targets in argon-silane mixtures using undoped, n-type and p-type targets. Doped films have been produced, but the doping efficiency is extremely low. It appears that the dopant atoms are able to satisfy their natural valencies and are therefore not electrically active. Infra-red absorption spectroscopy has been used to establish the bonding system in the films. No correlation has been found between the nature of the hydrogen bonding in the film and the electrical properties.

Interstitial n-type doping has been achieved by using LiF and NaF targets. Further work is intended on these systems.

Introduction

Amorphous silicon films have been prepared by reactive R.F. sputtering from silicon and other targets in a mixture of argon and silane. The films have been characterized by measurement of their infra-red absorption spectra, in order to establish their hydrogen content, and by their electrical properties.

Experimental

An R.F. sputtering equipment was built, incorporating two target electrodes and a counter-electrode. A power-splitter enabled any ratio of R.F. power to be supplied, either to the two targets with the counter electrode earthed, or between one target and the counter electrode. The latter was provided with an electrical heater which could be used to heat the substrates up to 400°C when the counter electrode was earthed but it was not possible to heat the substrate when R.F. power was supplied to the counter electrode. A gas-flow control system enabled the argon flow-rate to be set, usually at 40 ccm. The percentage of silane was set by adjusting to the appropriate flow-rate of SiH₄ and the control system ensured that the argon/SiH₄ ratio was kept constant. The vacuum system had a background pressure of $\sim 10^{-6}$ torr and sputtering was carried out at pressures in the range 3-20 microns

by adjustment of flow rate and pumping speed. The substrates used were 7059 glass, suitably cleaned, for electrical measurements and single-crystal K Br slices for infra-red measurements. Thicknesses were measured by 'Talysurf' and by multiple beam interferometry.

A magnetron target was also available. This contains the lower energy electrons near the target, reducing the electron bombardment of the substrate, and also gives higher rates of sputtering compared with the conventional system.

The silicon targets used were 3" diameter, single-crystal (111) slices doped both n- and p-type to various concentrations, supplied by Wacker Chemitronics A.G. The deposition rate from each target was determined by sputtering in pure argon. When silane is admitted, silicon is deposited from the gas at a rate determined by gas pressure and flow rate but this rate is relatively independent of sputtering power. At a pressure of 3 μm silicon is deposited from the gas at $\sim 0.02 \mu\text{m}$ per hour per percent silane and, of course, deposits both on the substrate and on the target. When this deposition rate exceeds the sputtering rate the film obtained is pure silicon, independent of the nature of the target. With typical sputtering rates in the range 0.2-0.3 $\mu\text{m/hr}$ and an input power of 250 W to a 3" target, the maximum permissible silane proportion is in the range 10-15% of the total gas admitted in order for the target to contribute to the deposited film.

Infra-red Spectra

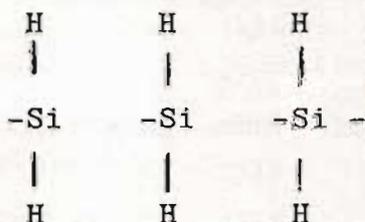
Absorption peaks characteristic of hydrogen bonded to silicon in the amorphous material have been studied by a number of workers^(1,2,3) and table 1 gives the frequencies of the various types of bond

Table 1

<u>Bond</u>	<u>Frequency (cm^{-1})</u>	<u>Mode</u>
Si-H	2000	stretch
Si-H	~ 640	wag
Si = H ₂	2100	stretch
Si = H ₂	875	bend
Si = H ₂	~ 640	wag
(Si = H ₂) ⁿ	850, 900 (doublet)	bend
Si \equiv H ₃	2200	stretch
Si \equiv H ₃	500	bend
Si \equiv H ₃	~ 640	wag

which have been identified. In films produced by glow discharge the predominant form for the hydrogen

is Si-H with the principal absorption peak at 2000 cm^{-1} . For films sputtered in argon-hydrogen and argon-silane mixtures the principal peak is at 2100 cm^{-1} , indicating that the hydrogen is mainly incorporated in the double-bonded $\text{Si} = \text{H}_2$ form. Tsai and Fritzsche⁽³⁾, following a suggestion by Knights⁽²⁾ have shown that the double bonding is in fact often in the form of polysilane chain molecules



and that these give rise to a doublet absorption at 850 and 900 cm^{-1} . In films prepared by sputtering in silane this doublet is invariably present for substrate temperatures up to 375°C . After annealing at a temperature above the deposition temperature in vacuum for several hours the 2100 cm^{-1} peak remains dominant but the doublet may be replaced by a single peak $\sim 875\text{ cm}^{-1}$, suggesting that the polysilane has been broken up into separate $\text{Si} = \text{H}_2$ groups. The $\text{Si} \equiv \text{H}_3$ bending mode at 500 cm^{-1} is often observed but the stretch mode at 2200 cm^{-1} is generally obscured by the 2100 cm^{-1} peak. Annealing at 275°C normally eliminates the SiH_3 peaks.

The concentration of bonded hydrogen in the film is obtained from the area under the curve of α/w against w where α is the absorption coefficient and w is the reciprocal wavelength in cm^{-1} . Brodsky et al⁽¹⁾ give oscillator strengths for the various types of bond and the appropriate dielectric constant correction for their polarizabilities. Using these, the hydrogen concentrations for a typical set of sputtered films is given in table 2. In each case the deposition conditions were: flow rate 40 ccm argon, 10% SiH_4 , pressure $3\text{ }\mu\text{m}$, substrate temperature 250°C .

As sputtering rate decreases the hydrogen content increases, indicating that a larger proportion of the film originates from the silane; in fact at 100 W the sputtering rate is approximately equal to the deposition rate from the gas and the film composition is virtually independent of the nature of the target. Under these conditions it appears that the polysilane form is strongly favoured in the film.

In the glow discharge system of film deposition the plasma is produced with powers in the range 10 - 50 watts with gas pressures between 10^{-2} and 1 torr. Low substrate temperatures and higher

Table 2

<u>Target</u>	<u>R.F. Power</u> (watts)	<u>Si - H</u> ($\times 10^{21}$)	<u>Si = H₂</u> ($\times 10^{21}$)	<u>Total H</u> ($\times 10^{21}$)
0.009 Ω cm	250	1.92	1.92	3.84
n-type	180	2	4.09	6.09
	110	0.63	9.7	10.33
.007 Ω cm	250	1.07	2.14	3.11
p-type	190	1.3	3.39	4.69
	100	0.7	10.1	10.8

pressures favour the polysilane groupings. As an approach to these conditions a series of films was prepared in the sputtering system using 50 W R.F. power (below the sputtering threshold for silicon) and 10% SiH₄ with a gas pressure of 10 μ m or above (10^{-2} torr.).

The results were as follows:-

- (1) Substrate temperature $T_s = 250^\circ\text{C}$, pressure = 10 μ m, substrate earthed, target power = 50 W; SiH = 1.42×10^{22} , SiH₂ = 1.17×10^{22} .
- (2) As above with pressure = 20 μ m; SiH = 1.06×10^{22} , SiH₂ = 2.64×10^{22} .
Thus doubling the pressure does not increase the hydrogen content by much but increases the proportion of SiH₂.
- (3) Specimen (2) annealed at 285°C in a vacuum of 10^{-6} torr. for 4 hrs; SiH = 3.28×10^{21} , SiH₂ = 8×10^{21} , i.e. both the SiH and SiH₂ content were lowered by a factor of 3.3, their ratio remaining unchanged.
- (4) $T_s = 25^\circ\text{C}$, target earthed, substrate power 50 W, pressure 10 μ m, SiH = 1.3×10^{22} , SiH₂ = 0.85×10^{22} . Thus deposition on the cathode enhances the SiH peak, compared with the SiH₂.
- (5) Specimen (4) was annealed as above; SiH = 4×10^{21} , SiH₂ = 1.5×10^{21} , i.e. the total hydrogen content is decreased and the SiH/SiH₂ ratio is increased.
- (6) $T_s = 25^\circ\text{C}$, target power 30 W, substrate power 30 W, pressure 10 μ m; SiH = 2.83×10^{22} , SiH₂ = 1.82×10^{22} . The total hydrogen content is increased compared with the cathode case (specimen 4) but the SiH/SiH₂ ratio is

slightly smaller.

- (7) Specimen (6) annealed as above; $\text{SiH} = 1.73 \times 10^{22}$, $\text{SiH}_2 = 9.3 \times 10^{21}$, i.e. the hydrogen content is decreased and the SiH/SiH_2 ratio increases.

Summarizing the above it is evident that deposition on the cathode favours Si-H bonding over the doubly bonded form. Since in normal sputtering the target is the cathode and deposition onto it from the silane is re-sputtered in the direction of the substrate, it might be expected that there will be some increase in the SiH content of the films as the sputtering rate increases above threshold, as shown in the results of table 2.

Electrical Properties

The standard measurement adopted was of conductivity as a function of temperature in order to obtain the activation energy for conduction. Contacts used were Cr or AuSb for n-type films and Al for p-type films. Spear and Le Comber⁽⁴⁾ obtained doped films by glow discharge deposition from mixtures of phosphine and silane for n-type and borane and silane for p-type. From their results the density of electrically active donors or acceptors can be obtained approximately from the measured activation energy. However, they found that "intrinsic", undoped silicon films gave defect-controlled conductivity with activation energies in the range 0.6-0.7 eV. In the present work, pure silicon films have been found to give activation energies in the range 0.7-0.8 eV. In table 3 we give the electrical results for the films of table 2.

Table 3

<u>Target</u>	<u>Power</u> (W)	<u>Total Rate</u> ($\mu\text{m}/\text{hr}$)	<u>Sputter Rate</u> ($\mu\text{m}/\text{hr}$)	<u>E_A</u> (eV)	<u>Dopant/Silicon Ratio</u>
n ⁺	250	0.54	0.4	0.61	7×10^{-6}
	180	0.37	0.23	0.8	5.8×10^{-6}
	110	0.25	0.11	0.75	4.1×10^{-6}
p ⁺	250	0.62	0.48	0.55	2.8×10^{-5}
	190	0.56	0.42	0.7	2.3×10^{-5}
	100	0.36	0.22	0.7	2.17×10^{-5}

Only the 250 W specimens exhibit extrinsic conductivity. Using Spear and Le Comber's results $E_A = 0.61$ eV for an n-type specimen corresponds to a ratio of 3×10^{-7} active donors to silicon atoms. On this basis only one in 23 of the sputtered

phosphorous atoms from the n^+ target are electrically active in the film. For the p^+ film Spear and Le Comber's results suggest an active boron to silicon ratio of 2.5×10^{-5} which would indicate that almost every boron atom in the sputtered film is electrically active. To investigate this point further, films were prepared using a pure boron target with varying silane concentrations. At 5% silane, $T_S = 250^\circ\text{C}$, pressure = $0.4 \mu\text{m}$, a film containing 23% boron was obtained with an activation energy of 0.53 eV. This would correspond to a doping fraction 2×10^{-5} from Spear and Le Comber's results, suggesting that only about one in 10,000 of the boron atoms are electrically active.

The general conclusion from this work is that when the dopant is incorporated by sputtering from a doped target it is mostly able to satisfy its valency in the deposited film and, as a result, is in the main not an electrically active substitutional dopant.

Interstitial Doping

In view of the inefficiency of substitutional doping it was decided to examine the possibility of interstitial doping. Ovshinsky and Madan⁽⁵⁾ have reported that fluorine behaves similarly to hydrogen in α -silicon films in taking up dangling bonds and further that doping efficiency is increased by the presence of fluorine.

Films were prepared by using an LiF target and varying silane percentages with $T_S = 250^\circ\text{C}$ and 350 W R.F. power. The rate for LiF in 4μ of pure argon was $0.12 \mu\text{m/hr}$ from a 2" diameter target but the presence of silane appeared to alter this rate and, in fact, both 2.5% and 5% SiH_4 gave the same total deposition rate of $0.25 \mu\text{m/hr}$. It is therefore impossible to determine the lithium content of the film without chemical analysis. However, activation energies in the region of 0.5 eV with conductivities of $\sim 5 \times 10^{-8} \Omega \text{ cm}$ at room temperature were obtained with 2.5 and 5% SiH_4 .

A set of films was also produced using a NaF target. A typical result for 10% SiH_4 and similar conditions to the LiF case gave an activation energy of 0.47 eV with conductivity of $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ at room temperature.

Clearly, interstitial doping can be effective and further work on both lithium and sodium doping is in hand.

Intrinsic Films

Activation energies for the low power, high pressure films described earlier were found to lie in the range 0.73 to 0.86 eV. There was no correlation between these conductivities or activation energies and the amount of hydrogen incorporated or the form of bonding of the hydrogen. Whilst intuitively it would seem that singly bonded SiH should give the best electrical behaviour no evidence has yet been found to support such a view.

Conclusions

Substitutional doping of α -silicon films by sputtering deposition from doped targets in the presence of silane is inefficient over the normal range of sputtering conditions. There is no evidence that this is associated with the predominance of the Si-H₂ bonded form of hydrogen in the films. Since doping from the gaseous hydrides has been shown to be effective in both sputtering and glow discharge depositions, it may be assumed that the dopant atom must carry an H atom with it into the film in order to achieve an electrically active substitutional site.

From limited experiments it appears that interstitial n-type doping by lithium or sodium atoms in the presence of fluorine may be more effective. Further work is necessary on this system.

Acknowledgements

It is a pleasure to acknowledge the valuable assistance of R. Chater of the Analytical Services Laboratory of Imperial College, who carried out the infra-red spectroscopy.

References

- (1) M.H. Brodsky, M. Cardona and J.J. Cuomo, Phys. Rev. B. 16 3556 (1977)
- (2) J.C. Knights, Phil. Mag. 34 663 (1976)
- (3) C.C. Tsai and H. Fritzsche, Solar Energy Matls 1 29 (1979)
- (4) W.E. Spear and P.G. Le Comber, Phil. Mag. 33 935 (1976)
- (5) S.R. Ovshinsky and A. Madan, Nature 276 482 (1978)



OBTENCION DE SILICIO COLUMNAR MEDIANTE EVAPORACION EN VACIO PARA SU APLICACION EN CELULAS SOLARES DE BAJO COSTE

I. Esquivias, T. Rodríguez. Cat. Tecnología-Lab. Semiconductores E.T.S.I. Telecomunicación. C. Universitaria. Madrid-3

De entre los diversos métodos de abaratamiento de la energía solar de origen fotovoltaico, uno de ellos es la utilización de células solares de capa delgada de silicio policristalino.

En esta investigación se ha obtenido dicho material mediante evaporación en vacío con cañón de electrones. El material utilizado como sustrato ha sido acero inoxidable. Se han evaporado capas de Si de 5 a 20 μm de espesor a velocidades de 0.1 a 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Para evitar la difusión del hierro en el silicio se han evaporado 0,5 μm de óxido de silicio (SiO_2) entre acero y Si. Se ha caracterizado morfológicamente la capa depositada a temperaturas del sustrato de 450 a 900°C, obteniéndose estructura de granos columnares a partir de 750°C. Para realizar células solares la estructura utilizada ha sido: Acero- SiO_2 -metal-Si(n)- SnO_2 . El metal tiene como objeto realizar el contacto trasero de la célula y favorecer la nucleación del Si en granos de mayor tamaño, se han utilizado como contacto posterior de la célula Al, Ni y Ti. El dopado se lleva a cabo evaporando Sb durante la evaporación del Si, obteniéndose resistividades tan bajas como 0,1 $\Omega\text{-cm}$. El rendimiento obtenido en dichas células ha sido bajo, estándose optimizando en la actualidad.

1. Introducción.

Una de las aproximaciones para el abaratamiento de la energía solar de origen fotovoltaico es la realización de células solares de capa delgada de silicio policristalino. Hasta el momento la eficiencia obtenida en tales células ha sido baja, debido fundamentalmente a la recombinación en las fronteras intergranulares de los portadores generados por la luz. El principal esfuerzo en las investigaciones que se llevan a cabo actualmente en este campo se centra en obtener el material adecuado para la realización de células de un mayor rendimiento. Los mejores resultados han sido obtenidos por Chu y Col. (1), con rendimientos de un 9,5% en células de silicio policristalino depositado por CVD sobre sustrato de silicio metalúrgico recristalizado. Diversos investigadores obtienen el silicio por evaporación en vacío (2-4), siendo la eficiencia máxima del 2% (3). Este procedimiento presenta la ventaja de que se puede fabricar la célula solar sin romper el vacío del sistema.

En esta comunicación se presenta los progresos realizados en la obtención de capas delgadas de silicio policristalino por evaporación en vacío mediante haz de electrones. El trabajo ha estado encaminado fundamentalmente al estudio de la morfología del material en función de los parámetros que intervienen en la evaporación.

El material utilizado como sustrato ha sido acero inoxidable debido a su rigidez, bajo costo y coeficiente de dilatación térmico similar al del silicio. El acero inoxidable presenta el inconveniente de la rápida difusión del hierro en el silicio a la temperatura de deposición, actuando aquel como centro de recombinación de impurezas. Para obviar este fenómeno se ha depositado una capa intermedia de óxido de silicio entre el acero y el silicio para actuar como barrera de difusión. Otros materiales utilizados como capa intermedia han sido níquel y titanio, en este caso con el fin de que la unión de la célula solar sea directamente la barrera Schottky formada por el siliciuro del metal. También se ha evaporado Si sobre una capa de aluminio pa-

ra que la formació de eutèctico Al-Si augmenta la difusió superficial de los àtoms de silicio y que se nucleen grans de major tamañu.

El silicio ha sido dopado evaporando simultaneamente antimonio. Con el fin de comprobar si el material presente efecto fotovoltaico se han realizado células solares de heterounión depositando sobre el silicio una capa de óxido de estaño por "spraying". Se ha comprobado la existencia de fotovoltaaje y fotocorriente, siendo estos de valores bajos al no estar optimizadas dichas células.

2. Método Experimental.

El silicio se obtiene por evaporación mediante haz de electrones en un vacío de 10^{-6} Torr (sistema de vacío VARIAN). El cañón de electrones (AIRCO TEMESCAL) permite la evaporación secuencial de cuatro materiales distintos y puede coevaporarse otro material por efecto Joule (dopantes del silicio). Las capas son depositadas sobre sustratos mantenidos a la temperatura deseada por una estufa de lámparas de halógenos. El espesor es controlado por un medidor de espesores (SLOAN). Una descripción más detallada del equipo utilizado puede encontrarse en (4). El silicio que se evaporó era silicio policristalino con una resistividad mayor que $400 \Omega\text{-cm}$. El espesor de las capas de silicio obtenido ha variado entre 5 y $20 \mu\text{m}$. La velocidad de evaporación ha sido de 0,1 a $1 \mu\text{m}/\text{min}$. Se ha trabajado en un rango de temperatura de los sustratos de 450 a 900°C . Esta medida tiene un error estimado de $\pm 30^\circ\text{C}$ debido a la existencia de una resistencia térmica entre los sustratos y el portasustrato.

El acero inoxidable utilizado ha sido tipo 430 (14% Cr, 12% C). Las capas intermedias de SiO_2 , Ni, Ti y Al se han obtenido evaporandolas en el mismo sistema. El espesor de las mismas variaba entre 200 y 5000 \AA .

La morfología del material obtenido ha sido estudiada mediante microscopía óptica, microscopía de barrido electrónico y difracción de rayos X.

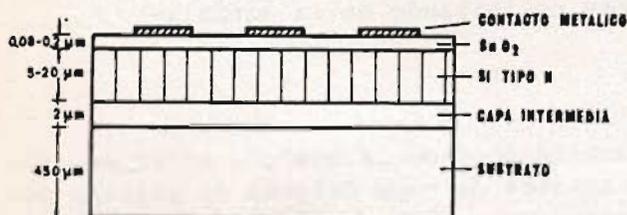


Fig. 1

Se han realizado células solares cuya estructura está representada en la Fig. 1. El SnO_2 forma heterounión con el Si, sirviendo al mismo tiempo de capa antirreflexiva. La obtención y propiedades de dicho material está estudiada en (5). El contacto metálico superior utilizado ha sido cromo-aluminio.

3. Resultados.

El parámetro que afecta fundamentalmente la morfología del material es la temperatura del sustrato. La velocidad de evaporación no tiene ninguna influencia sobre la morfología del material en el rango de trabajo.

A temperaturas inferiores a 450°C el material es amorfo. A temperaturas superiores aparecen los picos de difracción correspondientes a las direcciones $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ y $\langle 311 \rangle$ (Fig. 2a). La mayor intensidad corresponde al plano $\langle 220 \rangle$, lo que indica que dicha dirección tiende a ser preferencial. En el margen de temperaturas del sustrato de 450 a 750°C la relación de las intensidades de los picos $\langle 111 \rangle$ y $\langle 311 \rangle$ a $\langle 220 \rangle$ varía entre el 10 y el 30%, siendo del 160% para silicio orientado aleatoriamente. La predominancia de la dirección $\langle 220 \rangle$ se explica por ser el plano de mínima energía (6). En este rango de temperaturas los granos tienen forma "tapered" variando su tamaño de 1 a $10 \mu\text{m}$. La Fig. 3 muestra una fotografía de un corte transversal de una capa de Si evaporado sobre SiO_2 en dicho rango. Los granos tienen estructura fibrosa, penetrando la apariencia de agregados de granos más pequeños.

A temperaturas de sustrato superiores a 750°C hay un cambio brusco en la estructura obtenida. El pico de difracción $\langle 111 \rangle$ desaparece y la relación entre las intensidades $\langle 311 \rangle$ y $\langle 220 \rangle$ disminuye sensiblemente (Fig. 2b). Los granos pasan a ser columnares tal y como se muestra en la Fig. 4, fotografía de un corte transversal de una

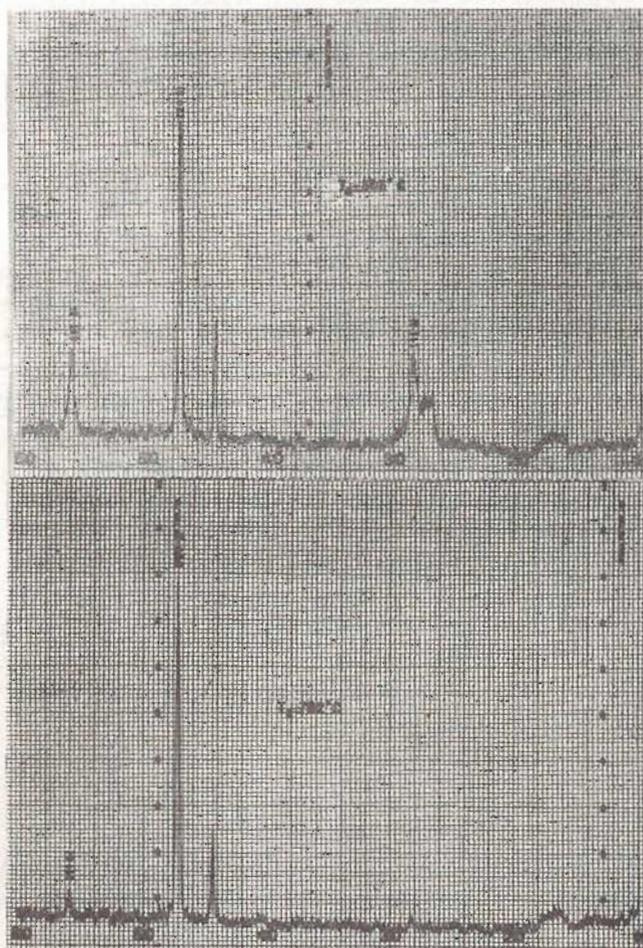


Fig. 2 (a y b)



Fig. 3

capa de silicio evaporada sobre SiO_2 .

Los resultados anteriores nos indican que entre 450 y 750°C nos encontramos en la zona denominada 1 por Morcham & Demishin (7), de granos con forma "ta pered", y a partir de 700°C pasamos a la zona 2, de granos columnares. Los márgenes de temperatura de las zonas no coinciden con los encontrados por M. & D. Estos autores dan el valor de $T_s/T_m = 0,3$ para la transición entre zonas, siendo T_s la temperatura del sustrato y T_m el punto de fusión del material. Sin embargo la temperatura de transición encontrada por nosotros coincide con la que da Thornton (8) para materiales obtenidos por pulverización catódica ($T_s/T_m \approx 0,5$).

La capa intermedia utilizada afecta muy poco la estructura y tamaño de grano obtenido. Los granos mayores, para una misma temperatura se obtienen con Al, y a continuación Ti, SiO_2 y Ni por ese orden. El Al presenta el problema de que no es posible trabajar con él a temperaturas superiores a su punto de fusión, 660°, pues al fundirse la tensión superficial no es suficiente para evitar que la capa se separe del sustrato.

El silicio se ha dopado con antimonio (tipo n). La resistividad del silicio se puede variar entre los márgenes de practicamente intrínseco a $0,1 \Omega\text{-cm}$.

Se realizaron células solares de acuerdo con la estructura de la Fig. 1 y se ha comprobado la aparición de efecto fotovoltaico. Se procesaron simultáneamente una oblea de silicio monocristalino con las muestras de silicio policristalino con capa intermedia metálica.

Bajo AM1 la tensión en circuito abierto (V_{OC}) obtenida ha sido de 70 mV y la corriente de cortocircuito (I_{SC}) de 8 mA/cm². La célula de referencia (sin capa de óxido interfacial) presentaba $V_{OC} \approx 200$ mV y $I_{SC} \approx 28$ mA/cm². Estos resultados



Fig. 4

nos indican que en el caso de una unión pn el rendimiento de nuestras células sería del 1,5%, valor que se podría incrementar considerablemente al pasivar las fronteras de grano.

4. Conclusiones.

Se ha desarrollado un sistema de obtención de capas delgadas de silicio policristalino mediante evaporación física y se ha caracterizado morfológicamente el material obtenido. En el rango de temperaturas del sustrato de 450° a 700°C los granos son tipo "tapered" con gran cantidad de defectos. A partir de 750°C los granos son columnares. Se ha puesto a punto el proceso de dopado de silicio evaporado con antimonio, la mínima resistividad obtenida ha sido de 0,1 Ω .cm. Se ha puesto de manifiesto la factibilidad de fabricar células solares con este material (estructura columnar), si bien para obtener rendimientos que se puedan acercar al objetivo del 10% es necesario pasivar las fronteras de grano.

Agradecemos al Departamento de Cristalomineralogía de la Universidad Complutense de Madrid la ayuda prestada en la realización de los diagramas de difracción de rayos X.

Bibliografía.

- (1) T.L. Chu y Col. Proc. 13th IEEE Photov. Spec. Conf. Washington DC (1978).
- (2) P.H. Fang y L. Ephrath. Appl. Phys. Lett. V. 25, p 583 (1974).
- (3) K. Feldman y col. J. of Electr. Mat. V.7 p. 309 (1978).
- (4) T. Rodríguez y I. Esquivias. II Col. Inter. Energía Solar. Barcelona (1979).
- (5) T. Rodríguez y J. Sanz. Final Report U.S-Spain Cooperative Science Program. Marzo 1979.
- (6) P. Rai-Choudhury y P.L. Hower. J. Electrochem. Soc. V. 120, p 1761 (1973).
- (7) B.A. Morcham y A.V. Demchishin. Phys. Met. Metallogr. V. 28, p 83 (1969).
- (8) J.A. Thornton. Ann. Rev. Mater. Sci. V 7, p 239 (1977).

OPTICAL CHARACTERIZATION OF Cu_xS EVAPORATED FILMS FOR SOLAR CELLS.

F. ARJONA, F. RUEDA, M. LEON, E. ELIZALDE
Dep. Física Aplicada. Universidad Autónoma
MADRID

J. LLABRES
Centro Coordinado C.S.I.C. - U.A.M. Madrid

SUMMARY

Films of Cu_xS were being produced by evaporation techniques from stoichiometric amounts of copper and sulphur powder mixtured. We justify that optical reflection and transmission measurements, as already reported by (1), as well as the determination of refractive index are capable of providing determinations of the stoichiometry.

INTRODUCTION

The optimization of solar cells based on the Cu_2S/CdS heterojunction needs the obtention of thin films of cuprous sulfide close to the stoichiometry. It is, therefore, usefull to find non destruction (if possible) techniques that assure the control and evaluation of this parameter. We have used an optical method in the characterization of cuprous sulfide obtained by high vacuum evaporation (2). We have found that the evaluation of the direct and indirect gaps, as well as the refractive index are adequate variables to characterize the sample.

SAMPLE PREPARATION

The sample were produced by high vacuum evaporation (pressure: 10^{-6} Torr, aprox.) of syntetic chalcocite prepared in our laboratory or by evaporation of cuprous sulfide provided by K and K laboratoires, INC, Plainview N.Y. The parameters that we have controled are the thickness of films and the substrate temperature. It has been shown (2) the importance of this parameter in order to obtain a chalcocite rich sample.

High purity copper powder (Merck "pro analys" or Specpur Johnson and Mattei) is mixed with tridistilled sulfur powder in pellets and compressed at $2Kp/cm^2$ (3). After evacuation at 10^{-3} Torr in a quartz ampoule, the pellets are heat treated in the range of $450-600^\circ C$ during 7-10 days and cooled for one day.

To identify the films composition we have employed the X-ray diffraction technique (4) and we have found the chalcocite phase only when the film thickness is at least approximately 5000Å. For lowe thickness phases more rich in

sulfur have been detected.

OPTICAL REFLECTION AND TRANSMISSION

The theoretical relations have been already described (5,6,7). The measurements have been carried out on thin sulfide films on glass substrate using a Cary 17D spectrophotometer. For the reflectance measurements, an attachment built in the laboratory has been used; it consists of two aluminized plane mirrors and can be used at near normal reflection. The spectral reflectance of the mirrors has been measured and the observed data have been corrected with these values. The values found for the indirect and direct gaps (table I) have been calculated in the absorption coefficient vs. energy graph. Fig. 1 shows the absorption coefficient as a function of the wavelength.

CONCLUSIONS

It is demonstrated that one can obtain the chalcocite phase by evaporation in film of thickness higher than 5000Å, approximately. The compound characterization could be made by transmittance/reflectance measurements. For chalcocite we obtain values of the indirect and direct energy gaps of 1.18 and 1.98eV, respectively.

The averaged refractive index is 3.4. From the measurements of samples having a different stoichiometric ratio we can assure that chalcocite (Cu_2S) presents the higher value of the indirect gap. on the contrary the direct transition gap of this phase is the lower.

REFERENCES

- (1) J. Shewchun, R. Clarke, J.J. Loferski, D. Burk, T. Vanderwel, J. Marton, A. Kazandjian, J. Wu, 13 IEEE Phot. Spec. Conf. Washington 1978.
- (2) Final Report U.S. Spain Cooperative Science Program on Solar Energy Research. NSF/01P-75. 20264, 1978.
- (3) Djurle. Acta Chem. Scand. n°7, 1958.
- (4) R. Potter. Economic Geology. Vol. 72, 1977.
- (5) J. Tauc. Progress in Semiconductors. V.9. Temple Press, 1965.
- (6) A. Kahan, H.B. Lipson. Project 5621-U.S. Air Force. Hansom Field Mass.
- (7) F. Arjona. Tesis Doctoral. Univ. Autónoma. Madrid, 1979.

Table I

Samples preparation conditions and results in evaporated cuprous sulfide. p is the chamber pressure and T_s the temperature of the substrate.

Sample	Conditions	Thickness	D. gap	I. gap	\bar{n}
M-30 (C.S.)	Flash Evap. K α k	5500 \AA	1,90eV	1,23eV	2,6
P-13 (H.S.)	Chalc.Evap. $p=2.6 \times 10^{-5}$ T $T_s = 160^\circ\text{C}$	6500	1,98	1,18	3,4
P-13 (C.S.)	Id	6500	2,06	1,18	3,8
P-14	Chalc.Evap. $p=1.10^{-5}$ $T_s=150^\circ\text{C}$	1000	2,30	1,18	4,0

FIGURE CAPTION

Fig.1. Absorption coefficient vs. wavelenth of evaporated films of cuprous sulfide. The thickness and preparation conditions of each sample are refered in table I.

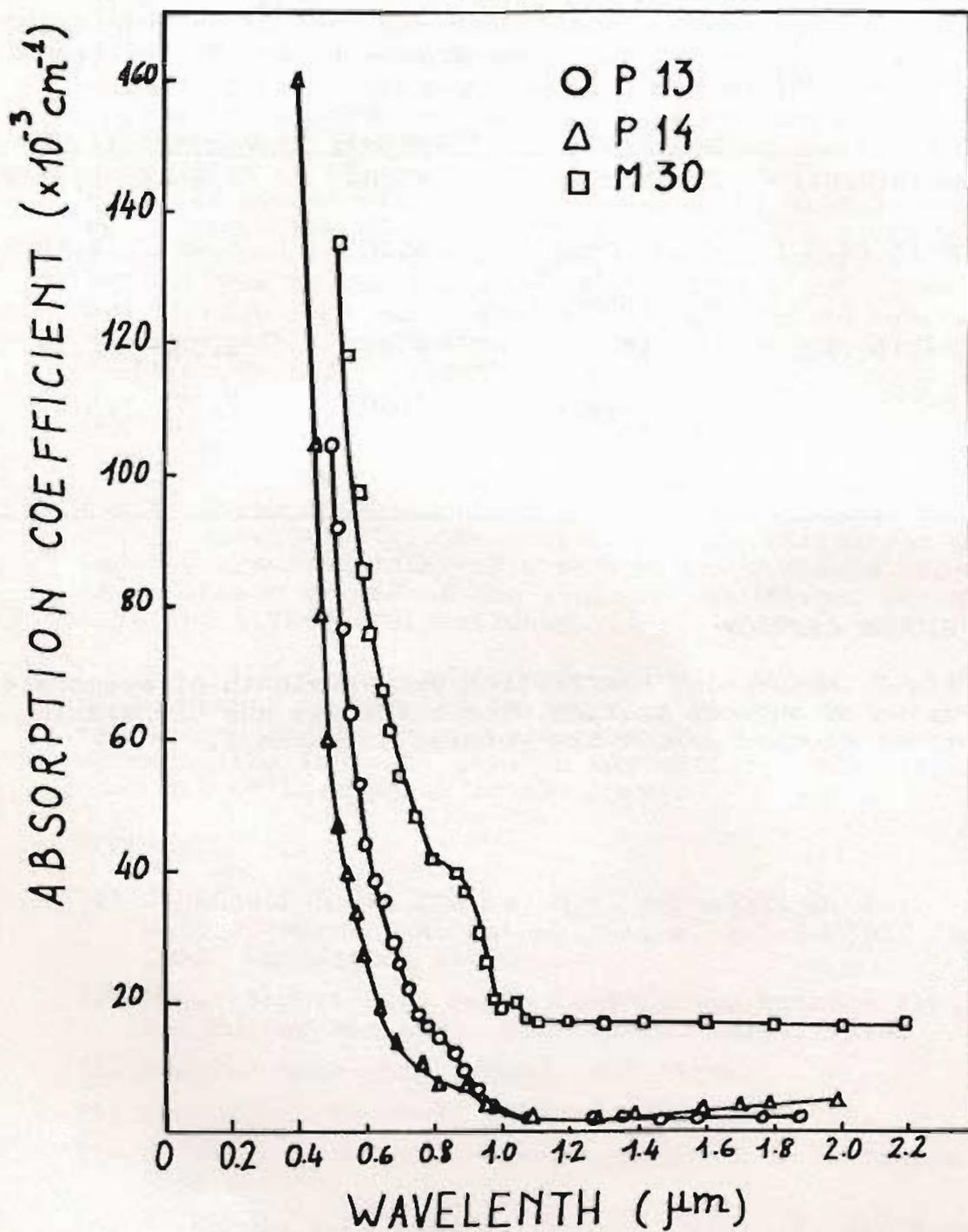


Fig. 1

DETERMINACION DE PARAMETROS OPTICOS Y GEOMETRICOS DE PELICULAS DELGADAS A PARTIR DE ESPECTROS DE TRANSMISION.

F. Valcarce, M. Rodríguez-Vidal, J.A. Vallés* y J.J. Jiménez.
Dpto. Electricidad y Magnetismo. Fac. C.C. Físicas. Univ. Complutense. Madrid.

Se presenta un método numérico para la obtención del espesor (d), rugosidad (σ), índices de refracción (n) y de extinción (k) analizando las curvas de absorbancia en incidencia normal obtenidas utilizando un espectrofotómetro comercial. Se basa en un ajuste puntual por barrido de los parámetros n , k y σ sobre los puntos de absorbancias máxima y mínima contiguas, respectivamente, para la región de longitudes de onda alejadas del límite de absorción interbanda dada la mayor sensibilidad en el máximo para el índice n , en el mínimo de mayor longitud de onda para el índice k y en el de menor para la rugosidad, procediéndose finalmente a un proceso iterativo. Las limitaciones más destacadas son en el aspecto experimental la comprobación previa de la influencia del tamaño del haz por posibles efectos de inhomogeneidad de espesor y en el tratamiento numérico la suposición de k constante en el intervalo. Tras este análisis numérico, ya conocidos los factores geométricos d y σ se procede al cálculo para todo el espectro de los índices. Se presentan resultados para láminas de CdTe y CdS producidas por pulverización.

Algunas propiedades interesantes de los materiales en película delgada tales como, reflectividad, homogeneidad, espesor, estequiometría, absorptividad, rugosidad superficial y otros, se pueden conocer con razonable aproximación a partir de un simple espectro de absorción realizado en condiciones experimentales adecuadas cuando los factores que afectan al espectro son entendidos correctamente, y se dispone de un método de cálculo para analizar los datos experimentales.

Presentamos un método para calcular el espesor d , índice de refracción complejo ($n-jk$) y la rugosidad superficial σ de una película delgada crecida sobre un sustrato transparente y liso a partir del espectro de absorbancia especular y comprobamos como el error experimental que corrientemente no es menor de .1% limita fuertemente esta técnica para la determinación de valores pequeños del índice de absorción k , es decir menores de 10^{-3} .

Algunos de los métodos existentes (1,2) simplifican demasiado el sistema omitiendo factores tales como la rugosidad superficial o las pérdidas por reflexión en la interfase sustrato-aire, cuyos efectos son importantes en las observaciones experimentales, y otros métodos (3) tratan de tener en cuenta tantos factores tales como inhomogeneidades del espesor, rugosidad del sustrato o radiación dispersada recogida en el detector que el método pierde su simplicidad y aplicabilidad.

Intentamos exponer aquí qué factores deben necesariamente tenerse en cuenta, y cuales pueden ser ignorados trabajando en unas condiciones experimentales adecuadas.

* Dirección actual: Dpto. Electricidad y Magnetismo. Fac. C.C. Físicas. Univ. de Santander.

La experiencia demuestra que no aparecen efectos de interferencia debidos al substrato cuando el espesor de fase de éste es mayor que la longitud de coherencia del haz - que viene dada por: $l_c = \lambda^2/\Delta\lambda$ donde $\Delta\lambda$ es la anchura de banda espectral de la radiación a la salida del sistema monocromador-rendija de salida. Inhomogeneidades del espesor del substrato pueden tener también influencia en la desaparición de los efectos de interferencia del substrato. Integrando la expresión de la transmitancia T sobre la anchura espectral $\Delta\lambda$, se llega a la desaparición de los efectos de interferencia - debidos al substrato y resulta un valor medio entre el de máximos y mínimos como era de esperar. Usualmente la anchura de banda espectral se puede mantener suficientemente baja como para no afectar seriamente los efectos de interferencia debidos a la película. Los espectros en el rango del visible e infrarrojo próximo tampoco resultan - afectados por la rugosidad de los substratos comunmente utilizados para este rango de longitudes de onda, ya que ésta es muy pequeña ($\sim 10\text{\AA}$).

Las inhomogeneidades del espesor de la película en la sección de incidencia del haz - influyen fuertemente el espectro cuando son suficientemente grandes. Los efectos - de interferencia son completamente destruidos cuando la diferencia de espesor Δd a lo largo de la sección del haz verifica; $\Delta d = \lambda/4n$, y la distribución de espesores entre el máximo y el mínimo es homogénea. En tal caso, es necesario hacer alguna hipótesis sobre el perfil de la inhomogeneidad a la hora de incluirla en un tratamiento matemático, como en (3), pero si podemos mantener $\Delta d \ll \lambda/4n$, podemos ignorar la inhomogeneidad y seguir considerando la película plano-paralela. Esta condición puede en ocasiones obligarnos a utilizar secciones del haz demasiado pequeñas por lo que pueden - presentarse problemas en la detección.

La rugosidad superficial de la película juega también un papel muy importante (4) y - valores tan pequeños, del r.m.s. de la amplitud de la rugosidad, como $\lambda/100$ tienen - efectos importantes en el espectro.

En la bibliografía hay descritos modelos para tener en cuenta la rugosidad superficial (3,5,6,7). Usamos en este trabajo un modelo que considera la superficie rugosa - como una capa inhomogénea y tiene en cuenta la radiación dispersada fuera del detector mediante una aproximación estadística, pero otro cualquiera se podría usar ya que la dependencia de la intensidad dispersada con la longitud de onda es la misma para - cualquiera de los modelos conocidos.

Utilizando uno cualquiera de estos modelos, estamos en condiciones de calcular la absorbancia que es función de la longitud de onda, de otros parámetros experimentales y del sistema.

$$A_T = f(n, k, d, \lambda, \Delta\lambda, \sigma)$$

Las condiciones experimentales que se han mantenido son las siguientes:

1) Incidencia normal y ángulo de aceptación del detector $\alpha \approx 0$. 2) La sección de incidencia del haz se ha reducido hasta comprobar que una reducción mayor no modifica el espectro, lo que nos garantiza el poder despreciar la inhomogeneidad de espesor. 3) Anchura espectral tan pequeña como sea posible. (20-30 \AA). 4) Ausencia de polvo o grasa tanto en la película como en el substrato. 5) El espesor del substrato aproximadamente igual a l_c del haz para evitar desviaciones del haz por un substrato demasiado grueso.

PROCEDIMIENTO DE CALCULO. En la parte del espectro donde la dispersión de n y k es pequeña, podemos obtener el orden de interferencia m de un máximo y un mínimo a partir de las longitudes de onda a las que se producen

$$\text{MAX: } (2m+1)\lambda_1 = 4n(\lambda_1)d$$

$$\text{MIN: } m\lambda_2 = 2n(\lambda_2)d$$

$$\lambda_2 > \lambda_1$$

y de aquí:

$$m = \frac{\lambda_1}{2 \left| \frac{n(\lambda_1)}{n(\lambda_2)} \lambda_2 - \lambda_1 \right|}$$

y si $n(\lambda_1) \approx n(\lambda_2)$ $m \leq \frac{\lambda_1}{2 |\lambda_2 - \lambda_1|}$, m entero.

Una vez que conocemos m para este máximo y mínimo, lo podemos conocer para cualquier otro del espectro, y por lo tanto podemos conocer el espesor de fase $n(\lambda)d$ para esas longitudes de onda, por lo que si determinamos n ó d para cualquier longitud de onda, conoceremos también la dependencia de n con λ .

Tomamos tres valores experimentales de absorbanza $A(\lambda_1)$, $A(\lambda_3)$, $A(\lambda_2)$ correspondientes a estos y al mínimo de orden $m+1$ para los cuales el espesor de fase es conocido, y necesitamos hacer la suposición de que el índice de absorción k permanece constante en el intervalo $\lambda_2 \rightarrow \lambda_3$.

Comenzamos por calcular un primer valor aproximado para n y d, resolviendo numéricamente la ecuación:

$$\left| A_C(\lambda_1) - A_E(\lambda_1) \right|_{k=\sigma=0} = 0$$

donde $A_C(\lambda_1)$ y $A_E(\lambda_1)$ son los valores de la absorbanza, - calculado y experimental, en el máximo manteniendo constante el espesor de fase $n(\lambda_1)d$. Entonces, a partir del valor $A_E(\lambda_3)$ calculamos un primer valor para k por medio de un proceso iterativo. Como sabemos que;

$$A(\lambda_3) = A_G(\lambda_3, k) + \frac{4\pi kd}{\lambda_3} \lg e$$

donde A_G representa las pérdidas por reflexión y el segundo término describe la absorción interna, podemos aproximarnos al valor de k por la expresión

$$k_i = \frac{\left| A_E(\lambda_3) - A_G(\lambda_3, k_{i-1}) \right| \lambda_3}{4\pi d \lg e}$$

y se consigue una convergencia rápida.

Los valores calculados de d y k se usan ahora junto con el de n, determinado a partir del espesor de fase, para calcular la absorbanza $A_C(\lambda_2)$, y resolviendo numéricamente la ecuación:

$$A_C(\lambda_2, \sigma) - A_E(\lambda_2) = 0$$

obtenemos un primer valor del r.m.s. de la amplitud de la rugosidad σ . Repitiendo iterativamente los dos últimos pasos, llegamos a una convergencia de k y σ y entonces volvemos a calcular un valor mejor aproximado de n y d, repitiendo el proceso hasta que n converge también. En la figura 1 se muestra el esquema del cálculo.

El error del método es siempre menor que 1% para n y d para una imprecisión de .1% en el valor de A_E y de $\pm 5\text{nm}$ en λ , mientras que para k y σ depende fuertemente de los valores absolutos de estos parámetros y de la relación d/λ .

En la figura 2 se muestran las gráficas de n y k en función de λ determinadas para una película policristalina de CdTe de .94 μm de espesor, crecida por pulverización -

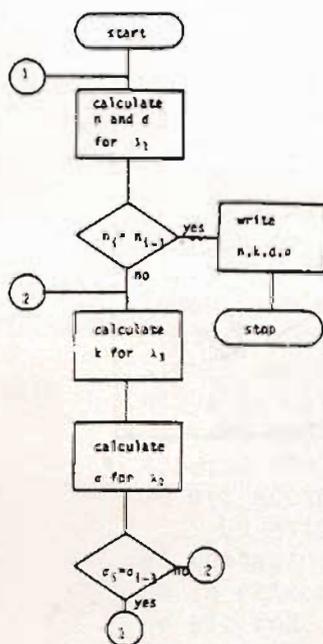
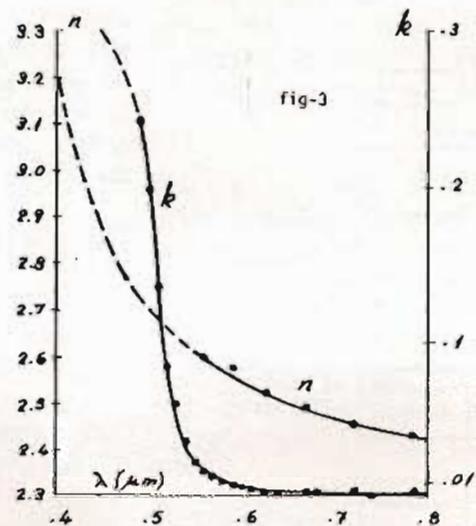
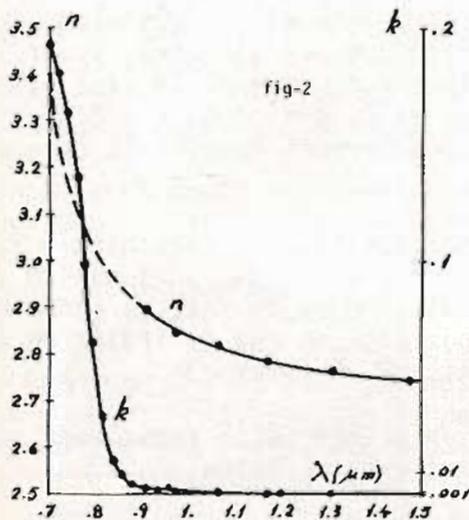


fig-1

r.f. cuya rugosidad determinada es $\sigma \approx 200 \text{ \AA}$ y cuyo tamaño de grano determinado por r-x es $\sim 500 \text{ \AA}$. (8).

La figura -3 muestra los mismos datos obtenidos para una película de CdS producida - igualmente por pulverización r.f., de $.80 \mu\text{m}$ de espesor, cuya rugosidad determinada - es $\sigma \approx 100 \text{ \AA}$.



BIBLIOGRAFIA

- 1.- WOHLGEMUTH, J.H., Can. J. Phys., 53, 1737 (1975).
- 2.- MANIFACIER, J.C., J. Phys. E, 9, 1002 (1976).
- 3.- SZCZYRBOWSKI, J., J. Phys. D, 11, 583 (1978).
- 4.- BENNETT, H.E., J. Opt. Soc. Am., 51, n^o 2 (1961).
- 5.- DAVIES, H., Proc. IEE, 101, 209 (1954).
- 6.- OHLIDAL, I., J. Opt. Soc. Am., 61, n^o 12 (1971).
- 7.- SKORNYAKOV, L.G., Opt. Spectrosc., 42, n^o 2 (1977).
- 8.- ALVAREZ, E., Comunicación personal.

AGRADECIMIENTOS

Deseamos hacer constar nuestro agradecimiento al Dpto. de Física del Sólido de la J.E.N. y en especial al Dr. Rascón Caballero sin cuya colaboración no hubiesen sido posible las medidas experimentales.

CONDUCCION EN CORRIENTE CONTINUA DE PELICULAS DELGADAS DE CdTe PRODUCIDAS POR PULVERIZACION RF.

G. Gonzalez Diaz, M. Rodriguez Vidal, F. Sanchez Quesada
Facultad de Ciencias Fisicas. Universidad Complutense.

J.A. Valles Abarca
Facultad de Ciencias. Universidad de Santander.

Se han medido las características I-V de estructuras transversales para analizar los mecanismos determinantes del comportamiento eléctrico terminal. A partir de medidas de la impedancia se ha determinado previamente la resistividad del material concluyéndose el comportamiento subohmico de las características en continua para bajas tensiones.

La no linealidad que se observa es de tipo exponencial y se explica a través de un mecanismo de limitación por las fronteras intergrano utilizando el modelo de Petritz $I=I_0(\exp(V/V_0)-1)$ donde el potencial V_0 está relacionado con el tamaño del grano, siendo necesario un análisis de los datos experimentales que incluya la caída de tensión ohmica dada la alta resistividad. Los valores que se deducen para el tamaño medio del grano están de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de los espectros de difracción de rayos X.

La asimetría que presentan se ha atribuido a limitación por el contacto inferior dada la falta de simetría en la producción de la estructura, de acuerdo con el análisis del comportamiento en alterna.

El estudio de las propiedades de conducción en corriente continua de materiales permite no solo caracterizarlos eléctricamente sino que también, del análisis de las características I-V en base a un modelo preestablecido, se puede obtener información sobre los mecanismos físicos que justifiquen el comportamiento experimental. Un problema importante es poder distinguir aquellos que son intrínsecos al material y a su estructura, de los causados por los contactos.

En esta comunicación se presenta un estudio de las características en corriente continua de películas delgadas de CdTe producidas por pulverización RF cuyo comportamiento en alterna ya ha sido estudiado (1) y para el que se ha propuesto un modelo de doble capa que explica adecuadamente la impedancia medida en baja señal y cuyo fundamento es la distinción entre una región asociada al material bloque y otra a la interfase con el electrodo inferior, el único que existe durante el crecimiento de la película por pulverización. El circuito equivalente propuesto es la asociación serie de dos circuitos R-C paralelo con elementos activados térmicamente (resistencia bloque y capacidad interfacial).

El análisis estructural de las películas por difracción de rayos X muestra un crecimiento orientado para temperaturas de deposición superiores a 100°C y un carácter policristalino que implica la existencia de un nuevo tipo de interfase, las fronteras intergrano, que cabe esperar influya en el comportamiento en corriente continua de la película.

EXPERIMENTAL.

Los detalles de la producción de las películas se han descrito previamente (1). El electrodo inferior era Al depositado por evaporación sobre sustrato de vidrio en forma de tiras de anchura variable que se sometió a un proceso de limpieza por bombardeo iónico al comienzo del ciclo de deposición. El electrodo superior era también Al

evaporado en forma de tira cruzada respecto al inferior. Tras la deposición del segundo electrodo se efectuó un tratamiento térmico (200°C) en atmósfera de Ar a presión reducida durante tres minutos consiguiéndose disminuir notablemente el nivel de ruido observado en las características I-V en muestras no tratadas. Los contactos con ambos electrodos se realizaron con hilo de Cu mediante pintura de Ag.

Las características no se obtuvieron normalmente punto a punto dada la lentitud en la respuesta empleándose un sistema semiautomático con un generador de señal triangular de periodo 1000 s. (Feedback TWG 300), un electrómetro (Keithley 602) cuya salida se llevaba a un registrador grafico (HP 7004 B). El espesor se midió utilizando un analizador de perfiles superficiales (Sloan Dektak) en las proximidades de los electrodos tras un decapado químico con solución E. Una consecuencia de esta técnica dinámica para la realización de las características es la forma cíclica que presentan las mismas, lo que está de acuerdo con un modelo heterogéneo (2).

En la figura 1 se presentan los resultados correspondientes a la película 181J cuyas características de producción fueron: densidad de potencia 1.13 W/cm², temperatura 200° C y tiempo 60 min. El area de cruzamiento entre los electrodos era 3 mm². La curva recoge los valores a temperatura ambiente y antes de que la estructura haya sido sometida a ningun proceso térmico con campo aplicado. Las dos curvas corresponden a los valores encontrados segun que el electrodo superior esté polarizado positiva o negativamente. Tras la medida a distintas temperaturas al volver a la temperatura ambiente se observó una disminución significativa de la pendiente en el origen.

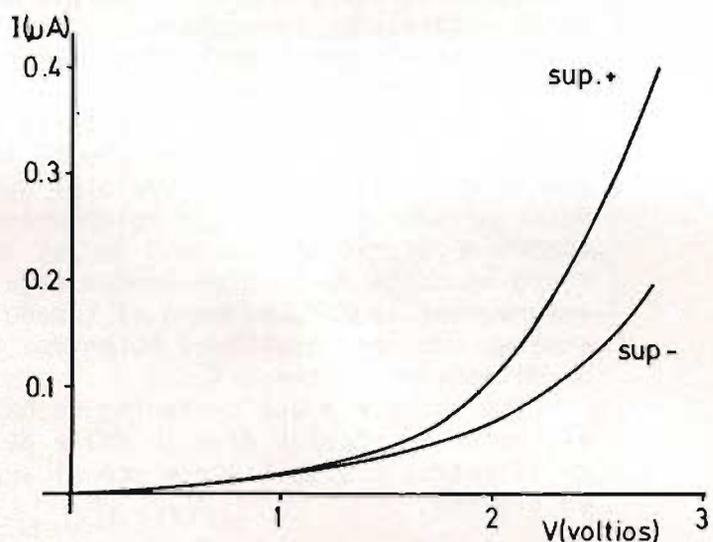


Figura 1

ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

Una primera observación es el carácter no lineal de las curvas obtenidas en particular para valores intermedios del potencial. Si se interpreta la pendiente en el origen como la conductancia asociada a la contribucion óhmica se obtienen valores del orden de 10¹⁰ Ω.cm para la resistividad que son muy superiores a los normalmente encontrados para este material en película delgada.

Del análisis de las medidas en alterna se encuentra una resistencia bloque a temperatura ambiente de 0.65 MΩ, dos ordenes de magnitud inferior a la resistencia deducida de la pendiente en el origen de las características I-V. Si para cada valor de la intensidad se sustrae la caída óhmica correspondiente a esta resistencia bloque R_b y se representa V'=V-R_bI frente a la intensidad, en escala logarítmica, se obtiene una línea recta como se recoge en la figura 2, cuyo ajuste por mínimos cuadrados nos conduce a

$$V' = 0.47 \ln I + 9.4$$

/1/

Este tipo de relacion tension-corriente ha sido utilizado (3) para explicar la conducción en películas evaporadas de CdTe en la región previa a la conmutación eléctrica suponiendo que el mecanismo es el correspondiente a un semiconductor de relajación para el que el tiempo de vida media es inferior al de relajación de la carga libre. Sin embargo se considera que en nuestro caso la conducción óhmica no viene dada por la pendiente inicial como indican las medidas en alterna, lo que induce a pensar que existe un mecanismo limitador para bajas tensiones. Se propone como tal la influencia de las barreras intergrano que segun el modelo de Petritz (4)

conduce a una característica

$$I = I_0 (\exp(V/V_0) - 1)$$

Este tipo de dependencia presenta un valor para la pendiente en el origen

$$R_0 = (dV/dI)_{V=0} = V_0/I_0$$

que no tiene nada que ver con la contribución óhmica R_b y que puede explicar los valores encontrados experimentalmente que son del orden de 200 M Ω . Por otra parte para valores suficientemente elevados de V , con relación a V_0 , tenemos el comportamiento límite que indica la expresión /1/. Además el parámetro V_0 de este modelo está relacionado con el número medio de granos interelectrodos N por la relación $V_0 = NkT/e$ obteniéndose, a partir del ajuste anterior, un número de granos del orden de 18 que con el espesor medido en la muestra que fué 1.5 μm , conduce a un tamaño de grano del orden de 800 Å, lo que está de acuerdo con su estima, 650 Å, obtenida a partir de la semianchura corregida del pico (1,1,1) del espectro de difracción de rayos X.

También se ha utilizado otra técnica de análisis de las características en continua que no se apoya en medidas de alterna. A partir de la pendiente medida en el origen, de la resistencia dinámica deducida en el punto de máxima corriente y de este mismo valor se obtienen directamente, por barrido del parámetro N , los restantes I_0 y R_b . Para la muestra que nos ocupa los valores encontrados son $N=20$, $R_b=.65\text{M}\Omega$ e $I_0=1.8 \times 10^{-9}\text{A}$, en buen acuerdo con los antes indicados.

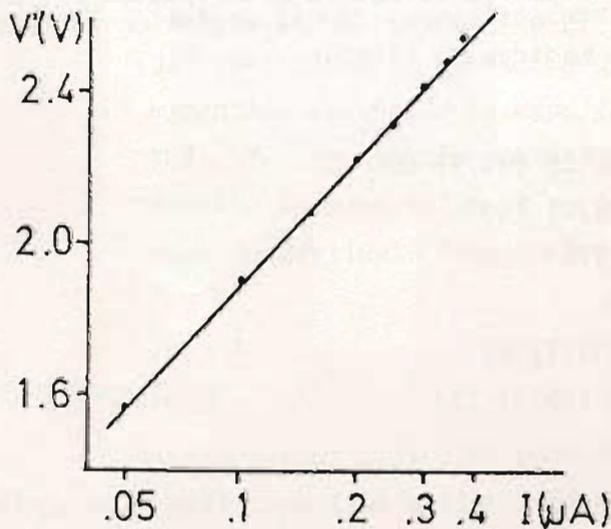


Figura 2

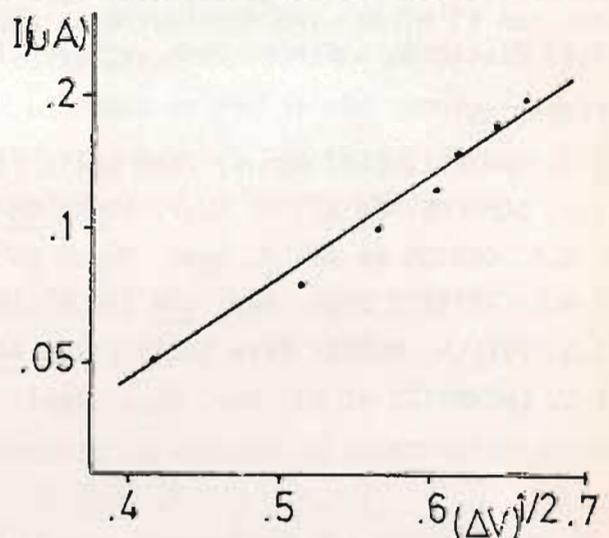


Figura 3

Un segundo aspecto a considerar es la ligera asimetría que presentan las características que se ha analizado como asociada al diferente comportamiento de inyección a través de las regiones próximas a los electrodos, pues aunque ambos son de Al evaporado (lo que supondría en principio una simetría de la estructura) la influencia sobre el CdTe con el que se encuentran en contacto es claramente distinta ya que para el inferior la película crece sobre el electrodo estando sometido el sistema a procesos de bombardeo (electrónico y másico) altamente energéticos que pueden provocar la difusión de átomos del electrodo en la película, dando origen a una interfase que será distinta a la que aparezca en el electrodo superior.

Si se obtiene la diferencia ΔV entre las tensiones para ambas polarizaciones que corresponden a un mismo valor de la intensidad y se representa en escala logarítmica la corriente I frente a la raíz cuadrada de la diferencia de tensiones, se obtienen rectas que sugieren mecanismos de emisión por campo, bien sea en el electrodo (Schottky) o en los centros culombianos próximos a éste (Poole-Frankel) (5). Para la película presentada se obtienen los valores representados en la figura 3

que ajustados por mínimos cuadrados nos llevan a la dependencia

$$\ln I = -19.44 + 5.99 v^{1/2}$$

A partir de la pendiente encontrada, suponiendo un mecanismo tipo Schottky y caída lineal de la tensión, se obtiene un espesor para la capa interfacial de 590 Å empleando la permitividad del CdTe bloque. La capacidad asociada a este espesor es del orden de la deducida de las medidas de alterna para la región interfacial.

Finalmente un aspecto fundamental del proceso de conducción sobre el que no se tienen resultados definitivos es el tipo de portadores, cuya caracterización resulta muy difícil por la alta resistividad de las películas. Sin embargo, existen indicios para pensar que las muestras son tipo p, como son el aumento de la resistividad al contaminar la descarga durante la deposición con CdI₂ y las conclusiones cualitativas de las experiencias de efecto Hall que se han realizado. Por otra parte, si se supone que el contacto superior no dificulta la inyección de portadores, el hecho experimental de ser mayor la corriente cuando es positivo, está de acuerdo con la conjetura de que los portadores mayoritarios son huecos.

CONCLUSIONES.

Del análisis de las características en continua desarrollado se deduce una posible interpretación de las mismas en base a su carácter policristalino frente a explicaciones alternativas como son la consideración como semiconductor de relajación (3) ó la limitación por carga espacial (6). Así mismo la asimetría observada en estructuras con el mismo tipo de electrodos apoya la existencia de una región en contacto con el electrodo inferior como sugieren las medidas de alterna.

REFERENCIAS.

- (1) G. GONZALEZ-DIAZ et al. *Thin Solid Films* 58 (1979) 67
- (2) J. SCHOENES et al. *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 2537
- (3) G.A. DENTON et al. *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 3044
- (4) R.L. PETRITZ *Phys. Rev.* 104 (1956) 1508
- (5) A. PIEL, H. MURRAY *Thin Solid Films* 44 (1977) 65
- (6) C. LHERMITTE et al. *Rev. Phys. Appl.* 12 (1977) 273

INFLUENCIA DE LA CAPA FINA AISLANTE EN LA CARACTERISTICA ESTADICA DE CONMUTACION EN UNA ESTRUCTURA METAL-AISLANTE-Si (n)-Si (p+) (MISS).

J. Millán, F. Serra-Mestres, X. Aymerich-Humet.

Universidad Autónoma de Barcelona, Facultad de Ciencias, Departamento de Electricidad y Electrónica. Bellaterra. Barcelona.

RESUMEN:

Con objeto de estudiar la característica de conmutación de una estructura MISS se presenta un modelo regenerativo simple basado en el empleo de las funciones F para establecer la neutralidad eléctrica. Se considera que el mecanismo de conducción predominante a través de la capa fina aislante es por efecto túnel. Mediante expresiones analíticas se calculan los valores de la tensión de conmutación y su dependencia con la temperatura, así como la corriente de conmutación.

1.- INTRODUCCION.

Existen varios criterios para determinar la tensión de conmutación de una estructura Metal-capa fina aislante-Si (n)- Si (p+) (MISS) [1, 2]

El modelo propuesto por J. Buxó [3] para determinar las propiedades de conmutación de estas estructura establece que la condición de conmutación del estado ON al estado OFF se produce al invertirse la superficie de la interfase aislante-Si (n). Sin embargo, cuando se utiliza la función F para establecer la ecuación de neutralidad, el valor de la tensión de conmutación, V_c , es mayor del que se necesitaría para invertir la superficie del semiconductor. Por tanto, dicho criterio debe ser modificado.

2.- CRITERIO DE CONMUTACION.

El criterio de conmutación que proponemos corresponde a un valor infinito de la capacidad del MIS, C_{MIS} .

$$\frac{1}{C_{MIS}} = \frac{1}{C_I} + \frac{1}{C_S} \quad (1)$$

donde $C_S = -dQ_S/dV_S$ es la capacidad por unidad de superficie de la región superficial del semiconductor tipo-n; Q_S su densidad de carga y V_S el potencial de la superficie referido al nivel intrínseco de Fermi.

$C_I = -dQ_m/dV_I = \epsilon_I/\delta$ es la capacidad por unidad de superficie del aislante, Q_m la densidad de carga superficial del metal, V_I es la diferencia de potencial en el aislante, ϵ_I y δ su permitividad y espesor, respectivamente.

El punto de conmutación del estado ON al estado OFF sobre la característica V-I corresponde a $dV/dI = 0$, es decir, una variación de la corriente que atraviesa el dispositivo, dI , da lugar a una variación de la carga sobre el metal $dQ_m = -dQ_S$, la cual no implica variación de la tensión aplicada V. Si despreciamos la caída de tensión en la unión p⁺-n polarizada en directo $dV = dV_I - dV_S = 0$, con lo cual

$$\frac{dQ_m}{dV_I} = -\frac{dQ_S}{dV_S} \quad ; \quad C_I = -C_S \quad ; \quad C_{MIS} = \infty \quad (2)$$

Teniendo en cuenta la condición de neutralidad y que $Q_m = -\frac{\epsilon_I}{\delta} V_I$ podemos escribir la condición de conmutación (2) como $dV/dV_S = 0$.

3.- TENSION DE CONMUTACION.

Para deducir la tensión de conmutación V_C del anterior criterio, utilizamos un modelo simple del dispositivo que relaciona las corrientes de portadores mayoritarios y minoritarios mediante el factor de inyección δ de la unión p⁺-n. Estas dos corrientes son las corrientes túnel que atraviesan el aislante [4, 5], despreciando las corrientes de recombinación tanto en volumen como en superficie. Utilizando la función F en la ecuación de neutralidad se obtiene la siguiente expresión para la tensión de conmutación:

$$V_C = \frac{\epsilon_I^2}{2q \epsilon_S \delta^2 N_D} \left[\phi_m - \chi - \frac{kT}{q} \ln \frac{\delta \sqrt{N_C N_V}}{\xi N_D} \right]^2$$

$$\xi = \left[1 + \frac{\epsilon_I^2}{q \epsilon_S \delta^2 N_D} \left(\phi_m - \chi - \frac{kT}{q} \ln \frac{\sqrt{N_C N_V}}{N_D} \right) \right] \exp(\chi_{cb}^{1/2} - \chi_{vb}^{1/2}) \delta \quad (3)$$

donde ϵ_s es la permitividad del semiconductor; N_C y N_V son las densidades efectivas de estados en las bandas de conducción y valencia, respectivamente; N_D la densidad de impurezas en el semiconductor tipo-n; ϕ_m la función de trabajo del metal; χ la afinidad del semiconductor; χ_{cb} y χ_{vb} las alturas de las barreras túnel efectivas para electrones y huecos, respectivamente. En el término exponencial estas alturas vienen expresadas en eV y δ en Å.

La dependencia de V_C con la temperatura se representa en la figura 1, donde

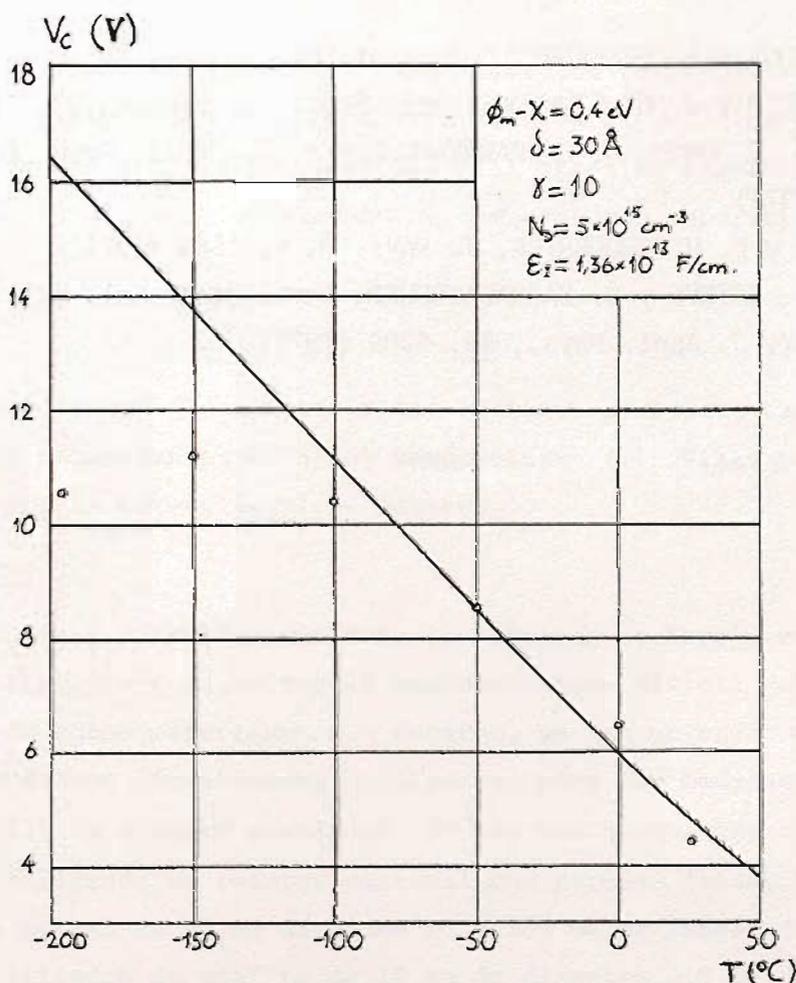


Fig. 1.- Tensión de conmutación en función de la temperatura (trazo continuo). o datos experimentales según [3].

también están reproducidos los correspondientes datos experimentales obtenidos por J. Buxó [3]. Suponiendo que la permitividad de la capa fina del aislante es menor que la del volumen [6], nuestros datos se ajustan a los experimentales en la región de altas temperaturas.

Análogamente, se determina la densidad de corriente, j_C , en el punto de conmutación:

$$j_c = A^* T^2 \exp(-X_{cb}^{1/2} \delta) \left[\frac{N_D}{\sqrt{N_c N_v}} + \frac{\epsilon_s^2}{\epsilon_s q \delta^2 \sqrt{N_c N_v}} \left(\phi_m - \chi + \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D}{\sqrt{N_c N_v}} \right) \right] \quad (4)$$

donde A^* es la constante de Richardson.

REFERENCIAS.

- 1.- J. G. SIMMONS y A. EL-BADRY, Sol: Stat. Electronics, 20, 955 (1977).
- 2.- S. E-D. HABIB y J. G. SIMMONS, Sol. Stat. Electronics, 22, 181 (1979).
- 3.- J. BUXO, A. E. OWEN, G. SARRABAYROUSE y J. P. SEBAA, Revue Physique Appliquée, 13, 767 (1978).
- 4.- H. C. CARD y E. H. RHODERICK, J. Phys. D, 4, 1589 (1971).
- 5.- J. BUXO, D. ESTEVE y G. SARRABAYROUSE, Phys. Stat. Sol. (a), 37, K105 (1976).
- 6.- H. J. BIREY, J. Appl. Phys., 48, 5209 (1977).

PREPARACION DE THERMOELEMENTOS REFRACTORIOS MEDIANTE DEPOSITO QUIMICO AL VACIO EN FASE VAPOR

B. ARMAS, C. COMBESCURE y M. MORALES,

Laboratoire des Ultra-Réfractaires, C.N.R.S.

B.P. n° 5 - ODEILLO - 66120 - FONT-ROMEU (France).

Han sido obtenidos termoelementos refractorios a base de boro y silicio por descomposición térmica al vacío de una mezcla gaseosa de SiBr_4 y BBr_3 . El material obtenido tiene un factor de mérito termoeléctrico elevado en temperaturas superiores a 1000°C .

INTRODUCCION.

Las aleaciones boro-silicio ricas en boro, presentan características termoeléctricas muy interesantes en altas temperaturas (1). Ellas podrían ser utilizadas en los generadores termoeléctricos solares.

ESTUDIO EXPERIMENTAL.

Las muestras obtenidas mediante la cofusión de boro y silicio son en general sumamente agrietadas y su moldeo es extremadamente difícil debido a la dureza y a la fragilidad de estos materiales. Sin embargo, se han obtenido muestras muy compactas en forma de discos directamente utilizables para las medidas del poder termoeléctrico, por pirólisis a bajas presiones, de una mezcla gaseosa de BBr_3 y SiBr_4 .

Se ha utilizado un reactor vertical con paredes frías. La cámara de reacción es un tubo de cuarzo de 40 mm de diámetro y 300 mm de longitud. El depósito se efectúa sobre un cilindro de grafito de 16 mm de diámetro y 8 mm de longitud, calentado mediante inducción en alta frecuencia. Los evaporadores de BBr_3 y SiBr_4 están realizados mediante ampollas en pyrex sumergidas en sendos baños a temperatura controlada. El gasto de cada evaporador, está regulado con una llave con aguja y controlado con un medidor de gasto (rotámetro). Una bomba de paletas mantiene en el reactor una presión comprendida entre $1 \cdot 10^{-2}$ y 1 Torr. Los vapores de SiBr_4 y BBr_3 en exceso así como los productos de reacción son condensados en una trampa de nitrógeno líquido localizada entre el reactor y la bomba.

La falta de datos termodinámicos del material depositado impide el estudio termodinámico de las condiciones del depósito por lo que se debió efectuar únicamente un estudio experimental.

Cuando los gastos de BBr_3 y $SiBr_4$ han sido fijados así como la presión en el reactor, al principio la velocidad de depósito aumenta rápidamente con la temperatura; pasa por un máximo en las cercanías de $1400^\circ C$ y después disminuye ligeramente en temperaturas superiores (Figure 1).

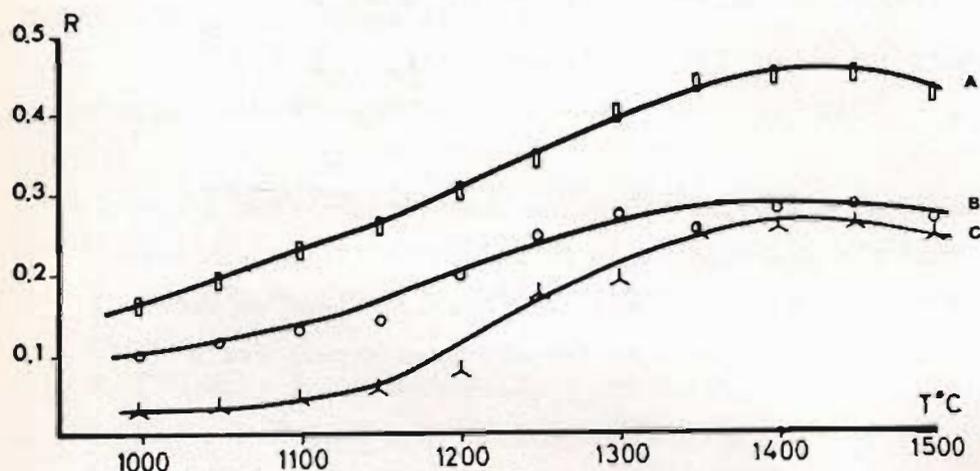


Figura 1

Velocidad de depósito en función de la temperatura

- A. $P = 10^{-1}$ Torr
 B. $P = 2.10^{-2}$ Torr
 C. $P = 1$ Torr.

Bajo las mismas condiciones, la cantidad de silicio en la capa depositada crece al principio con la temperatura hasta $1400^\circ C$ aproximadamente y después disminuye en temperaturas superiores (Figure 2). El contenido de silicio también depende de la composición inicial de la mezcla. La Figura 3 muestra la variación de la concentración de silicio en el depósito en función de la relación ponderal $\alpha = SiBr_4/BBr_3$ cuando la presión en el reactor es de $P = 2.10^{-2}$ Torr y la temperatura del frente caliente $T = 1400^\circ C$. Hay que notar que la concentración de silicio no aumenta más cuando $\alpha > 0,7$. No es posible obtener bajo estas condiciones los compuestos SiB_6 y SiB_4 , ni siquiera utilizando mezclas ricas en $SiBr_4$. En nuestro caso particular de dichos compuestos son muy malas. El aumento de la concentración de la mezcla inicial implica una importante disminución de la velocidad de depósito.

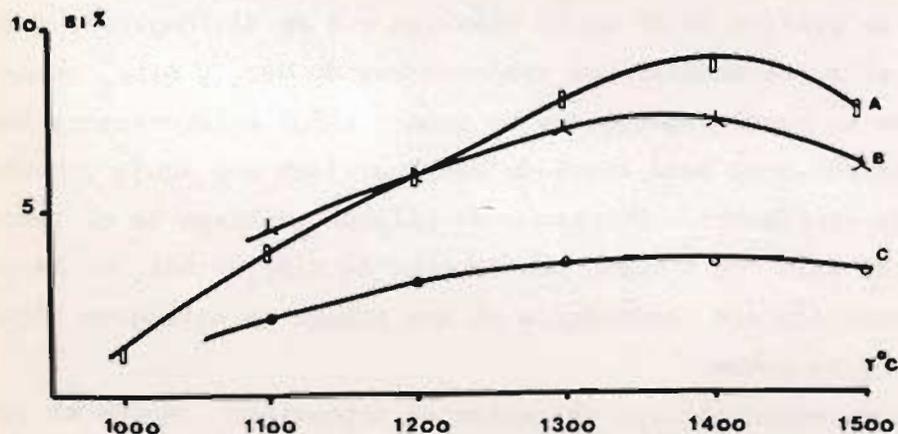


Figura 2

Concentración ponderada de silicio en función de la temperatura

- A. $P = 2.10^{-2}$ Torr
 B. $P = 10^{-1}$ Torr
 C. $P = 1$ Torr.

Los termoelementos boro-silicio han sido preparados bajo las condiciones siguientes :

- temperatura 1400°C
- presión $2 \cdot 10^{-2}$ Torr
- $\alpha = 0,75$.

La velocidad de depósito es de 50 $\mu\text{m/hora}$ aproximadamente. Después de 8 horas, se han obtenido discos de 0,4 mm de espesor que se separan del substrato de grafito sin romperse. La concentración ponderada de silicio es de 10% aproximadamente.

MECANISMO DE DEPOSITO.

El estudio cinético de la pirólisis del BBr_3 bajo presión reducida, nos ha permitido proponer un mecanismo de reacción (2) que podemos extender a la pirólisis simultánea de BBr_3 y SiBr_4 . Nosotros consideramos que el depósito se efectúa sobre un substrato ya recubierto por lo que no consideramos la formación de la primera capa.

A presión baja, el BBr_3 y el SiBr_4 se adsorben de forma disociativa sobre la superficie caliente, sin energía de activación. Los átomos de boro y de silicio se integran a la malla cristalina subyacente. El bromo es quimioadsorbido en forma de átomos libres sobre la superficie. El puede desadsorberse en forma de átomos o moléculas, o bien reaccionar con los átomos de boro y silicio para formar bromuros de boro o de silicio. Las especies desadsorbidas, se adsorberían en la superficie sin energía de activación. El BBr_3 y el SiBr_4 gaseosos no reaccionan con el estrado adsorbido. Se excluye todo mecanismo del tipo Eley-Readel.

El mecanismo de depósito puede ser esquematizado por las siguientes reacciones :

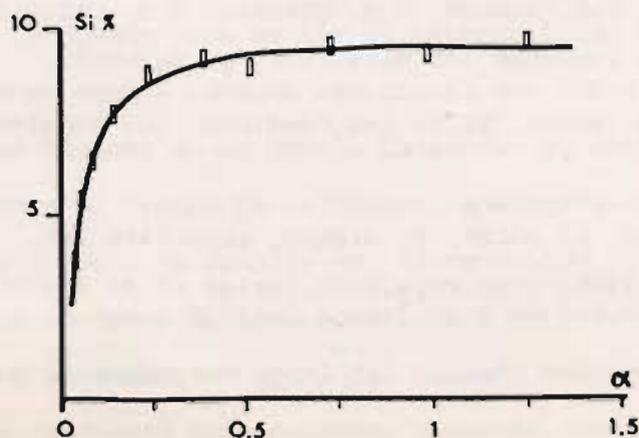
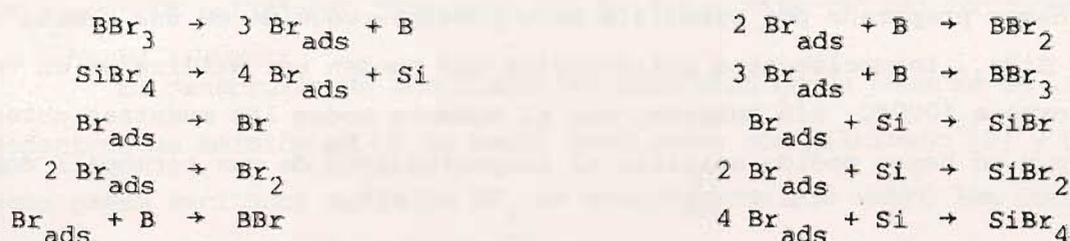


Figura 3

Concentración ponderada de silicio en función de la composición de la mezcla gaseosa
 ($P = 2 \cdot 10^{-2}$ Torr ; $T = 1400^\circ\text{C}$).

PROPIEDADES ELECTRICAS.

El material depositado es un semiconductor de tipo p. En continuación se encuentran los valores a 20°C de la resistividad ρ , del poder termoeléctrico α y de la conductividad térmica χ de algunas muestras

ρ (Ω cm)	α (μ V/K)	χ (W/cm.K)
$7,6 \times 10^{-4}$	340	0,015
$3,2 \times 10^{-4}$	280	0,03
$3,1 \times 10^{-4}$	300	-
$7,6 \times 10^{-3}$	220	0,02

Cuando la temperatura aumenta, la resistividad eléctrica disminuye rápidamente mientras que la conductividad térmica permanece prácticamente constante hasta 400°C. El poder termoeléctrico aumenta inicialmente con la temperatura, pasa por un máximo de 200°C aproximadamente y no es función de la temperatura más allá de 700°C.

El factor de mérito $Z = \alpha^2 / \rho \cdot \chi$ calculado a partir de los valores experimentales puede alcanzar valores de 10^{-3} K^{-1} a 1250°C y $3,75 \cdot 10^{-3}$ a 1700°C. Las propiedades eléctricas de las muestras obtenidas, son parecidas a aquellas observadas en los semiconductores amorfos y los mecanismos de conducción eléctrica pueden interpretarse por la existencia de fluctuaciones de potencial a media distancia (3).

El rendimiento de conversión termoeléctrica puede alcanzar el 20 % (1).

CONCLUSION.

Hemos preparado por pirólisis bajo presión reducida de una mezcla gaseosa de BBr_3 y SiBr_4 , termoelementos refractarios que pueden ser utilizados en temperaturas superiores a 1000°C. Sin embargo, por el momento todas las muestras obtenidas son de tipo p y no hemos podido analizar el comportamiento de una termopila completa.

BIBLIOGRAFIA.

- (1) B. ARMAS, C. COMBESCURE, B. PISTOULET, J.L. ROBERT, J.M. DUSSEAU, J.M. DAROLLES, C.R. Colloque Int. Electricité Solaire, Toulouse 1-5 Mars 1976, p. 887-892.
- (2) C. COMBESCURE, B. ARMAS, M. ALNOT et B. WEBER, VIIth Int. Conf. CVD, Los Angeles, Oct. 14-18, 1979.
- (3) B. PISTOULET, J.L. ROBERT, J.M. DUSSEAU, F. ROCHE, P. GIRARD, Proc. 14th Int. Conf. Phys. Semicond., Edinburgh, Sept. 1978, Inst. Phys. Conf. Series n° 43 (1979), p. 793-796.

DESARROLLO DE UNA FUENTE DE RADIACION UV DE VACIO
PARA EXPERIENCIAS ESPACIALES

F. Briones y A. Elvira

Instituto de Física de Materiales del GENFA "L. Torres Quevedo".
C.S.I.C., Serrano 144, Madrid-6.

RESUMEN

Se describe el desarrollo y características de una fuente de radiación UV de vacío, de bajo peso y consumo, integrable en cargas útiles sobre cohete. Emite en la raya 1236 Å del Kriptón, a baja presión, excitada por RF a 200 MHz en una cavidad resonante construida totalmente en vidrio con ventana de F_2Mg , con intensidad superior a 10^{14} fot/seg.

INTRODUCCION

La determinación de la densidad de óxido nítrico en la capa -D inferior de la ionosfera puede hacerse de acuerdo con R.A. Young (1) a través de la medida de la corriente de ionización inducida por una fuente de radiación UV de intensidad conocida y energía suficiente para producir la fotoionización del óxido nítrico.

El desarrollo de una fuente de este tipo puede basarse en las medidas de los espectros de emisión en UV de vacío realizadas por Wilkinson (2) y Okabe (3) en diversos gases excitados mediante RF. Un estudio completo sobre las condiciones de la descarga ha sido hecho por Siddiqui (4).

- La fuente debe emitir un intenso flujo de fotones con energía del orden de 10 eV; tener peso y consumo reducidos; ser capaz de soportar las aceleraciones y vibraciones típicas en un cohete de sondeo y, sobre todo, no degradarse apreciablemente durante el tiempo de calibrado, ensayos y vuelo. Esta última condición es especialmente difícil de cumplir por la necesidad de evitar la degradación de la transmisión de las ventanas ópticas sometidas a un intenso flujo de radiación UV, y el conseguir una estanqueidad total del pequeño volumen de descarga para evitar el envenenamiento de la fuente por impurezas gaseosas que también se originan por bombardeo y desgaseificación de las paredes.

DESCRIPCION DE LA FUENTE

Sobre estas premisas se ha desarrollado una fuente UV, especialmente adecuada para su integración en cargas útiles sobre cohete, basada en la excitación RF de un plasma de gas Kriptón a baja presión en el interior de una cavidad resonante construida en vidrio. Como ventana transparente a la radiación de 10 eV se ha utilizado cristales pulidos de F_2Mg de 25 mm ϕ .

La radiación emitida cuando se llena con gas Kriptón puro a presión comprendida entre 0.1 y 1 Torr está compuesta casi exclusivamente por la radiación de resonancia del Kr resultante de la transición $3P_1 - 1S_0$ para $\lambda = 1236 \text{ \AA}$. Otra raya importante del Kr en esa región, la de $\lambda = 1165 \text{ \AA}$, solo tiene un 10% de la intensidad de la anterior al ser atenuada por el borde de absorción del F_2Mg . El espectro no presenta ninguna otra raya en el UV de vacío, como se observa en la Figura 1, y es, por tanto, muy adecuado para la fotoionización selectiva del óxido nítrico.

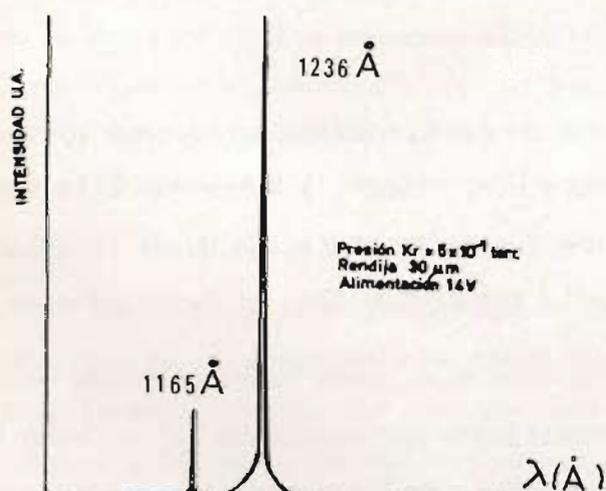


fig 1

La ionización del Kr se consigue eficientemente mediante excitación RF a 200 MHz. Tras una serie de experiencias con una serie de cavidades coaxiales de diferentes dimensiones y en vista de las dificultades presentadas por el electrodo central coaxial, se decidió eliminarlo completamente y hacer un acoplo totalmente capacitivo a través de las paredes de vidrio. Inicialmente construido en volframio con un pasaje soldado vidrio-metal, presenta problemas por su fragilidad y por su pulverización por bombardeo catódico que termina por depositar una película de W sobre la ventana, absorbiendo la radiación UV.

El acoplo capacitivo a través del vidrio (Pyrex con bajas pérdidas dieléct

tricas) no presenta dificultat, obteniéndose fácilmente la ionización del gas (Tensión de alimentación ≈ 10 V) con el campo eléctrico originado en el circuito resonante LC constituido por una pequeña inductancia y la misma capacidad de la lámpara. Esta es del orden de 1 pf apagada, y del orden de 10 pf encendida por la capacidad efectiva del plasma.

El circuito resonante forma parte del sencillo oscilador RF realimentado, esquematizado en la Figura 2, cuya única componente activa es el transistor 2N3375^(*). La potencia suministrada a 200 MHz es de 5 W.

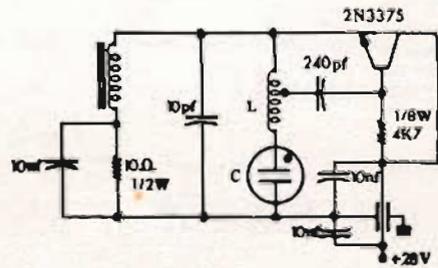


fig 2

En el modelo de vuelo la lámpara y el oscilador se encapsulan en un solo bloque en una caja de aluminio que sirve a la vez de disipador. En la Figura 3 se esquematiza la disposición de los elementos.

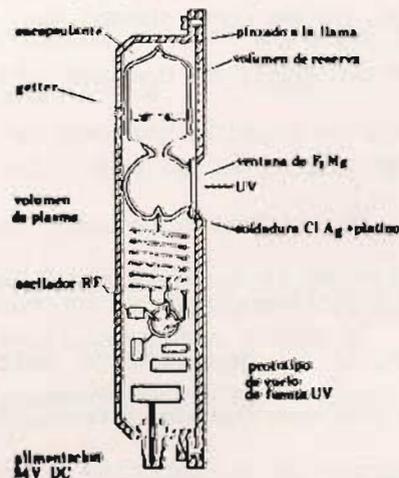


fig 3

(*) El circuito oscilador RF ha sido desarrollado por el Instituto de Electrónica de Comunicaciones, C.S.I.C., Madrid.

TECNICAS DE VACIO

La construcción totalmente en vidrio y sin pasajes garantiza una estanqueidad adecuada. Sin embargo, la soldadura de la ventana de F_2Mg sobre 20 mm ϕ , presenta notables dificultades por la diferencia de coeficiente de dilatación. La soldadura se ha hecho con cloruro de plata en un horno a $400^{\circ}C$ y enfriamiento muy lento. Para mejorar la adherencia del cloruro de plata al vidrio, y sobre todo al F_2Mg , se han recubierto previamente las superficies a soldar con una delgada película de platino por evaporación en vacío.

Durante el funcionamiento de la lámpara se ha observado que debido al continuo bombardeo iónico se desorben gases de las paredes de vidrio que envenenan el Kr y disminuyen progresivamente la emisión de radiación.

Las especies desorbidas mas abundantes, H_2O , O_2 y CO , se pueden identificar por su espectro de emisión característico superpuesto al del Kr. El problema se ha solventado de dos maneras:

- a) Cuidadosa desgasificación previa al pinzado a la llama ($250^{\circ}C$ a 10^{-6} torr durante 1 hora) mas 1 hora de funcionamiento en régimen dinámico (renovando el Kr continuamente)
- b) Depósito de un getter de bario sobre las paredes de un pequeño volumen de reserva en comunicación con la cavidad de descarga. Se ha comprobado, mediante el análisis espectral de la luz emitida, que el getter es capaz de bombear eficazmente los gases reactivos sin modificar apreciablemente la presión parcial de Kr.

MEDIDA DE CARACTERISTICAS

La optimización de la presión de funcionamiento se ha realizado mediante la medida directa de la intensidad emitida en UV. El espectro de emisión se ha obtenido con un monocromador de vacío Mc Pherson 218 con red de difracción y óptica especial recubierta de F_2Mg , utilizando como detector un fotomultiplicador 150 UVP en combinación con un fósforo conversor UV-visible de salicilato de sodio. Este material se depositó por spray en forma de lámina semitransparente sobre la ventana de salida del monocromador.

En la Figura 4 se presenta un registro de la intensidad emitida en las rayas de 1236 \AA y 1165 \AA en función de la presión de Kr. Esta se controló en régimen dinámico con una válvula de aguja y se midió con un manómetro capacitivo MKS-Baratrón con salida analógica para registrador. La presión óptima de llenado se fijó en 0.4 torr, presión a la que todavía es posible evaporar el getter.

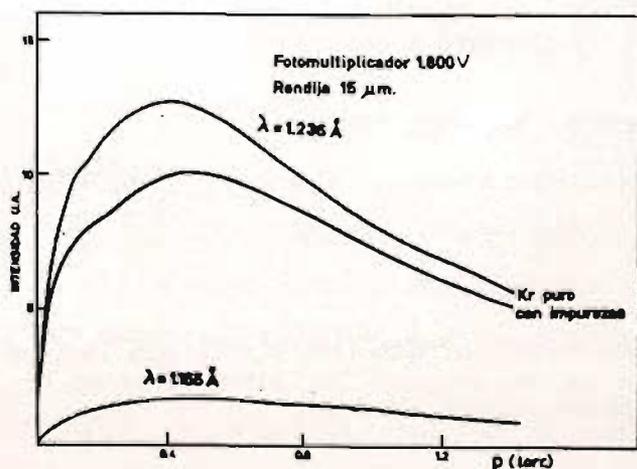


fig 4

Se ha determinado que la intensidad emitida en UV no es una función lineal de la potencia RF suministrada, sino que se observa una saturación a un cierto nivel que depende de la presión. Este efecto se debe a que al aumentar el valor del campo eléctrico la amplitud de las oscilaciones electrónicas, $eE_0/m\omega\gamma^2 + \omega^2$ (que para una frecuencia y presión dadas es proporcional a E_0), llega a ser comparable con las dimensiones de la cavidad y aumentan rápidamente las pérdidas de electrones del plasma por interacción con las paredes. Es inútil, por tanto, aumentar la potencia RF por encima de unos 4 W.

El calibrado de la intensidad absoluta del flujo total UV emitido se realiza mediante una cámara de ionización llena de CS_2 a 15 torr, con una eficiencia cuántica de fotoionización del 61.8% a 1216 \AA según medidas del NBS-Washington. Los flujos medidos son superiores a los 10^{14} fot/seg requeridos para la medida de óxido nítrico. No se observa degradación superior al 10% en las primeras seis horas de funcionamiento.

CONCLUSIONES

Con una construcción en vidrio sin pasajes y tecnología de vacío usual en el laboratorio, ha sido posible desarrollar una fuente miniatura de radiación UV en 1236 \AA , con alta intensidad y bajo consumo, que puede integrarse favorablemente

en cargas Útiles sobre cohete.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R.A. Young. Measurement of nitric oxide in the earth's atmosphere. Stanford Research Inst. Project PAU-3895, 1967
- (2) P.G. Wilkinson. New Krypton light source for the WUV. J. Optical Society of America, 45, 1045, 1955
- (3) H. Okabe. J. Optical Society of America, 54, 478, 1964
- (4) J.M.H. Siddiqui. U.V Source for rocket measurements. The Pennsylvania State University, Scient. Report 421E, 1974.

NOTA. Este trabajo ha sido realizado mediante contrato (Nº 14/77) con la Comisión Nacional de Investigación del Espacio (CONIE) Madrid.

CARACTERISTICA TENSION-CORRIENTE A BAJA POLARIZACION EN ESTRUCTURAS MIM CON TRAMPAS EN LA CAPA FINA AISLANTE.

X. Aymerich-Humet, F. Serra-Mestres y J. Millán
Universidad Autónoma de Barcelona, Facultad de Ciencias, Departamento de Electricidad y Electrónica, Bellaterra (Barcelona).

RESUMEN:

La conducción por efecto túnel resonante elástico en dispositivos de capa fina es analizada tridimensionalmente mediante un nuevo modelo de resonancia estacionaria. A partir de la función de Green del potencial barrera de una estructura metal-aislante-metal (MIM), se calcula la densidad de corriente asistida por trampas que circula a través de la capa fina del aislante. Se analiza la característica tensión-corriente y se demuestra la existencia de una gran sensibilidad de la corriente con la temperatura a baja tensión de polarización.

1. INTRODUCCION.

Para el estudio de los mecanismos de conducción en capas finas aislantes es utilizada, a menudo, una estructura metal-aislante-metal (MIM). El estudio de las curvas características tensión-corriente de este dispositivo permiten caracterizar los procesos de conducción a través de la capa fina.

Nosotros hemos realizado el estudio teórico de la característica V-I a baja polarización cuando existen en el aislante estados trampa profundos, es decir, cuando el mecanismo de conducción predominante entre los electrodos es debido a tunel resonante. Los resultados obtenidos concuerdan con las experiencias realizadas a baja temperatura ($T < 12^\circ \text{K}$) por Adler [1] en estructuras Mg-MgO-Au y por Breitbarth [2,3] en estructuras metal-glow polymer-metal; así mismo concuerdan con las experiencias efectuadas a temperatura ambiente por Guandlach [4] en estructuras Al-Formvar-Pb.

2. DETERMINACION DE LA CORRIENTE TRANSPORTADA POR UNA UNICA TRAMPA.

Para determinar la corriente transportada por una única trampa aplicaremos el modelo de resonancia estacionaria [5] en el cual no es necesario conocer el ori-

gen físico de los estados trampa siempre que estos sean suficientemente localizados. La intensidad eléctrica transportada por una trampa situada en $Z = Z_0$ y a la energía de resonancia E_0 nos viene dada por:

$$I = \frac{e J^+(E_0) J^-(E_0)}{J^+(E_0) + J^-(E_0)} \frac{f^-(E_0) - f^+(E_0)}{|P.V. g(E_0, z_0, z_0)|} \quad (1)$$

donde f^\pm son las funciones de distribución de Fermi-Dirac en ambos electrodos; g es la función de Green unidimensional del dispositivo sin trampa y J^\pm es la corriente de probabilidad asociada a dicha función de Green calculada en cada uno de los electrodos.

Para calcular la función de Green en los electrodos del dispositivo hemos utilizado la aproximación de barrera rectangular asimétrica, válida a bajas tensiones de polarización, obteniendo, despreciando los términos no significativos:

$$g^\pm(E, z, z_0) = \frac{2m\hbar^{-2}}{\alpha - ik^\pm} \left[\frac{k^\mp - i\alpha}{k^\mp + i\alpha} \exp[-\alpha(3d^\pm z_0)] + \exp[-\alpha(d^\mp z_0)] \right] \exp[-ik^\pm(d^\mp z)] \quad (2)$$

donde (Fig. 1):

$$k^\pm(E) = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - U^\pm) \right]^{1/2} ; \quad \alpha^2(E) = \frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E) \quad (3)$$

Teniendo en cuenta que:

$$J^\pm = \frac{\hbar}{m} \int_{U^\pm}^E dE \operatorname{Re} \left[g^\pm(E, z, z_0) \frac{\partial}{\partial z} (g^\pm(E, z, z_0))^* \right]_{z \geq z_0} \quad (4)$$

se obtiene:

$$J^\pm = \frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar^2 (U_0 - U^\pm)} \int_0^{E_0 - U^\pm} (E_0 - U^\pm - E)^{1/2} \exp \left\{ -2 \frac{d^\mp z_0}{\hbar} [2m(U_0 - E_0 + E)]^{1/2} \right\} dE \quad (5)$$

Para evaluar esta integral debemos tener en cuenta que solo contribuye a ella los valores de E cercanos a E_0 . Desarrollando $\alpha(E)$ en serie alrededor de $E = E_0$ y llamando $\alpha_0 = \alpha(E_0)$ y $k_0^\pm = k^\pm(E_0)$ se obtiene

$$J^\pm = \frac{4k_0^\pm (E_0 - U^\pm)}{3\hbar (U_0 - U^\pm)} M \left[1, 5/2, -\frac{(k_0^\pm)^2}{\alpha_0} (d^\mp z_0) \right] \exp[-2\alpha_0 (d^\mp z_0)] \quad (6)$$

donde $M(a, b, x)$ es la función de Kummer [6].

Como las trampas que intervienen eficazmente en el proceso tunel resonante están alejadas de ambos electrodos, la expresión anterior se reduce a:

$$j^{\pm} = \frac{2 (E_0 - U^{\pm})}{\hbar (U_0 - U^{\pm})} \frac{\alpha_0}{k_0^{\pm} (d \mp z_0)} \exp[-2\alpha_0 (d \mp z_0)] \quad (7)$$

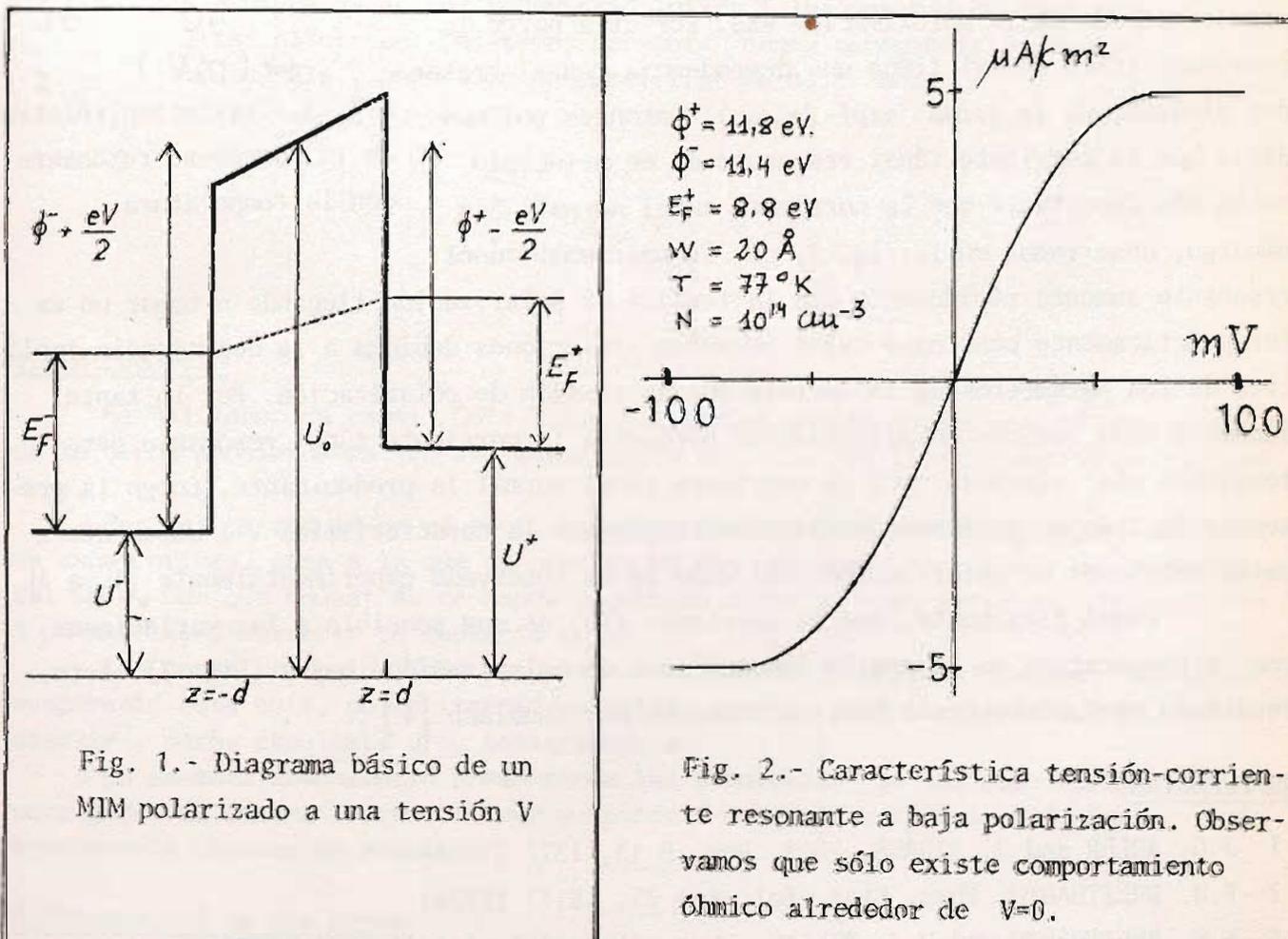
El valor principal de la funció de Green es:

$$P.V. g(E_0, z_0, z_0) = - \frac{m}{\hbar^2 \alpha_0} \quad (8)$$

Sustituyendo (6) y (8) en (1) obtenemos:

$$I = \frac{8e\hbar^{-1} (U_0 - E_0) \exp(-2\alpha_0 d) [f^-(E_0) - f^+(E_0)]}{\frac{U_0 - U^-}{E_0 - U^-} k_0^- (d + z_0) \exp 2\alpha_0 z_0 + \frac{U_0 - U^+}{E_0 - U^+} k_0^+ (d - z_0) \exp(-2\alpha_0 z_0)} \quad (9)$$

donde se ha introducido un factor 2 para tener en cuenta las variables de spin.



3. CARACTERÍSTICA TENSION-CORRIENTE

Considerando una densidad volumétrica de trampas N (\vec{r}) y teniendo en cuenta solamente las trampas situadas alrededor del nivel de Fermi [4], la densidad de corriente se obtiene por integración de la corriente de cada trampa. Sin embargo señalemos que en la diferencia de funciones de distribución aparece implícitamente

Z_0 debido a la dependencia de la energía resonante respecto al valor de la polarización V . Suponiendo el campo eléctrico en la capa fina aislante constante y observando que la corriente $j(Z)$ presenta un pico agudo alrededor de $Z = 0$ (para estructuras no muy asimétricas) se obtiene:

$$j_R = \frac{\pi\sqrt{2}eN\hbar^2\alpha_0 e^{-2\alpha_0 d} [(E_0 - U^-)(E_0 - U^+)]^{1/4} \sinh(eV/2kT)}{2d m^{3/2} [(U_0 - U^-)(U_0 - U^+)]^{1/2} [\cosh(eV/2kT) + 1]} \quad (10)$$

En esta expresión observamos que la dependencia de la corriente con el grosor del aislante ($w=2d$) viene dada principalmente por el factor $\exp(-\alpha_0 w)$. Esta dependencia es típica del coeficiente de transmisión túnel resonante obtenido en la aproximación WKB. Por otra parte la corriente túnel normal tiene una dependencia con el grosor del aislante de la forma $\exp(-2\alpha_0 w)$. Entonces podemos decir que la corriente túnel resonante es en principio mucho más importante que la corriente túnel normal. Sin embargo, observamos en la Fig. 2, que la corriente túnel resonante aumenta rápidamente con la tensión de polarización llegando a tomar un valor prácticamente constante salvo pequeñas variaciones debidas a la dependencia implícita de los parámetros de la barrera con la tensión de polarización. Por lo tanto aunque a baja tensión de polarización predomina la corriente túnel resonante, para tensiones más elevadas será la corriente túnel normal la predominante. Luego la presencia de trampas profundas modifica notablemente la característica $V-I$ solamente a bajas tensiones de polarización, tal como se ha observado experimentalmente [1 a 4]

Vemos, finalmente, que la corriente (10) es muy sensible a las variaciones con la temperatura en la región de tensiones de polarización bajas (Fig. 3). Este resultado ya fue observado cualitativamente por Gundlach [4].

REFERENCIAS.

- 1 J.G. ADLER and J. STRAUS, Phys. Rev. B 13, 1377 (1976)
- 2 F.W. BREITBARTH, Phys. Stat. Sol. (a) 25, K117 (1974)
- 3 F.W. BREITBARTH and H.J. TILLER, Phys. Stat. Sol. (a) 41, 151 (1977)
- 4 K.H. GUNDLACH, G. FARACI, G. GIAQUINTA and N.A. MANCINI, Phys. Letters 43 A, 27 (1973)
- 5 X. AYMERICH-HUMET and F. SERRA-MESTRES, Phys. Stat. Sol. (a) 51, 583, (1979)
- 6 M. ABRAMOWITZ and I. A. STEGUN, Handbook of Mathematical Functions. Dover Publ. Inc., New York 1965 (p. 504).

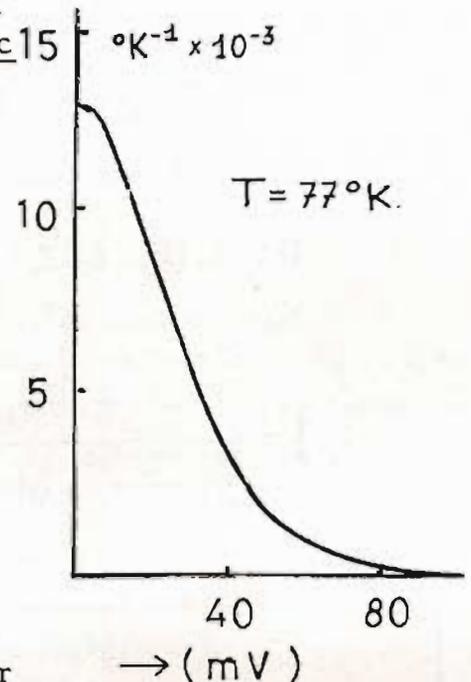


Fig. 3.- Variación relativa de la corriente resonante con la temperatura.

CAPES PRIMES DE CdTe OBTINGUDES PER EVAPORACIO EN ALT BUIT

J. Aranda, E. Bertran, J.M. Codina, J. Esteve i J.L. Morenza
Departament d'Electricitat i Electrònica
Universitat de Barcelona

Resum

El CdTe és un material semiconductor interessant per a les aplicacions fotovoltaïques. N'hem preparat capes primes per evaporació en alt buit sobre vidre i hem estudiat els efectes dels tractaments tèrmics. Les capes han estat caracteritzades mitjançant la microscopia electrònica d'escombrada, la difracció de raigs X, la transmissió òptica i les mesures de conductivitat elèctrica. Les capes presenten bones característiques estructurals, però llur conductivitat és molt feble.

1. Introducció

El tel·lur de cadmi, CdTe, és un material semiconductor que té una amplitud de la banda prohibida de 1.5 eV, valor òptim per a la realització de fotopiles solars.

Per tal de reduir-ne el cost, les fotopiles han d'ésser realitzades en forma de capes primes, cosa a la que es presten bé els semiconductors II-VI de la família del CdTe. Com que aquest és de banda prohibida directa, n'és suficient un gruix de 1 µm per tal d'absorbir la radiació solar.

Les capes primes de CdTe han estat realitzades mitjançant diverses tècniques: evaporació sota buit, polvorització catòdica, esprai, dipòsit electroquímic, sense assolir, però, resultats prou satisfactoris (1-5).

En aquesta comunicació presentarem les propietats de les capes primes de CdTe obtingudes al nostre laboratori per evaporació sota alt buit i la influència dels tractaments tèrmics de recuit.

2. Preparació de les capes

El sistema utilitzat per a realitzar les capes primes de CdTe consta, essencialment, d'un equip d'alt buit VEECO-400. Sota una pressió de 10^{-6} - 10^{-7} Torr s'evaporen, o més ben dit, es sublimen, els grans policristal·lins de CdTe dopat amb Al continguts dins d'un gresol, que s'escalfa per efecte Joule i es manté a una temperatura prefixada, típicament entre 600 i 700 °C. Hem utilitzat gresols de tantal d'escalfament directe i cèl·lules de Knudsen de quarz amb filament de tungstè.

Les capes de CdTe es dipositen sobre una làmina de vidre que està col·locada

sobre un portasubstrate a temperatura controlada, típicament entre 25 i 300 °C.

Sobre la làmina de vidre es realitza previament una metal·lització de Ni o Au per tal d'obtenir contactes òhmics. Després del creixement de la capa de CdTe, una altra metal·lització anàloga a l'anterior, permetrà de determinar la resistivitat de la capa tant en la direcció longitudinal com en la direcció transversal.

La temperatura del gresol determina el flux de partícules i també en bona part la velocitat de creixement de les capes. Variant aquesta temperatura hem obtingut velocitats compreses entre 20 i 200 Å/s, i capes de l'ordre de 1 µm de gruix.

3. Propietats físiques

a) Capas sense recuit

Les capes de CdTe realitzades tenen una estructura policristal·lina que ha estat observada al microscopi electrònic d'escombrada. Els grans més grossos (fig. 1a), d'uns 0.2 µm, han aparegut a les capes crescudes a 300 °C i lentament (20 Å/s). Per velocitats més grans (50 a 200 Å/s), els grans són molt més petits o, fins i tot, inobservables.

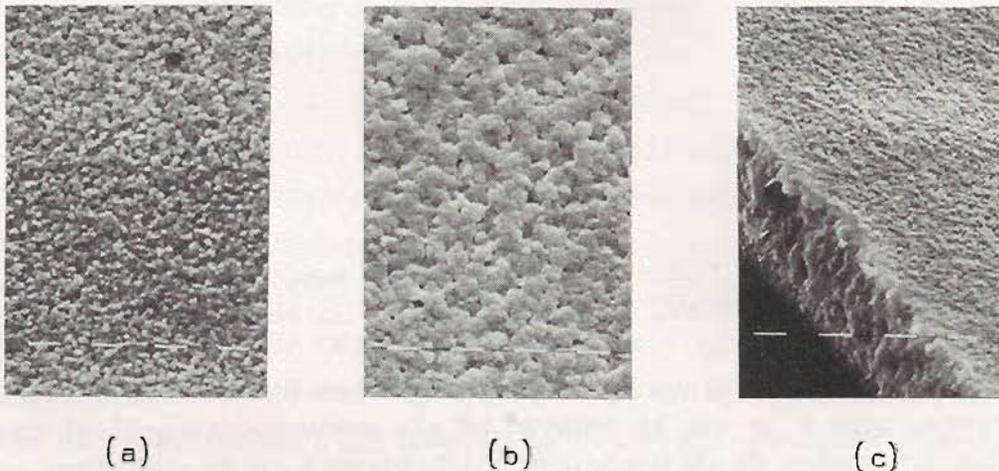


Fig. 1 . Fotografia al microscopi electrònic d'escombrada, (a) d'una capa crescuda a 300 °C i a 20 Å/s ; (b) de la mateixa capa després d'un recuit de 30 min a 400 °C; (c) d'una capa, sense grans apreciables, crescuda a 170 Å/s, després del mateix recuit. (Cada guionet representa 1 µm).

Quant a l'estructura cristal·lina, els espectres de difracció de raigs X han revelat, com ja vàrem indicar en un altre treball (6), que les capes estan formades per microcristalls de CdTe cúbic amb una petita proporció de CdTe hexagonal i de tel·lur. Aquests minven notablement quan augmenta la temperatura de creixement, i les capes crescudes prop de 300 °C tenen una estequiometria quasi perfecta.

L'estudi de la transmissió òptica a l'infraroig de les capes obtingudes mostra la important influència de la temperatura de creixement (fig. 2a). Quan aquesta és propera a 300 °C, apareix netament definit un front d'absorció a 0.8 µm, valor al que correspon l'energia de la banda prohibida del CdTe. L'absorció es deu, doncs, fonamen-

talment a l'excitació dels electrons de la banda de valència a la banda de conducció i la seva sobtada aparició és una prova de la bona qualitat estructural de les capes.

La resistivitat elèctrica de les capes és elevada. De l'ordre de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ quan es mesura en la direcció longitudinal i un ordre més petita quan es mesura transversalment.

La resistivitat disminueix notablement quan augmenta la temperatura, i l'energia d'activació és típicament 0.7 eV en el primer cas i 0.5 eV en el segon. Aquesta energia d'activació és atribuïble a les fronteres entre els grans, en les quals existeix una barrera de potencial que limita la mobilitat efectiva dels portadors (7).

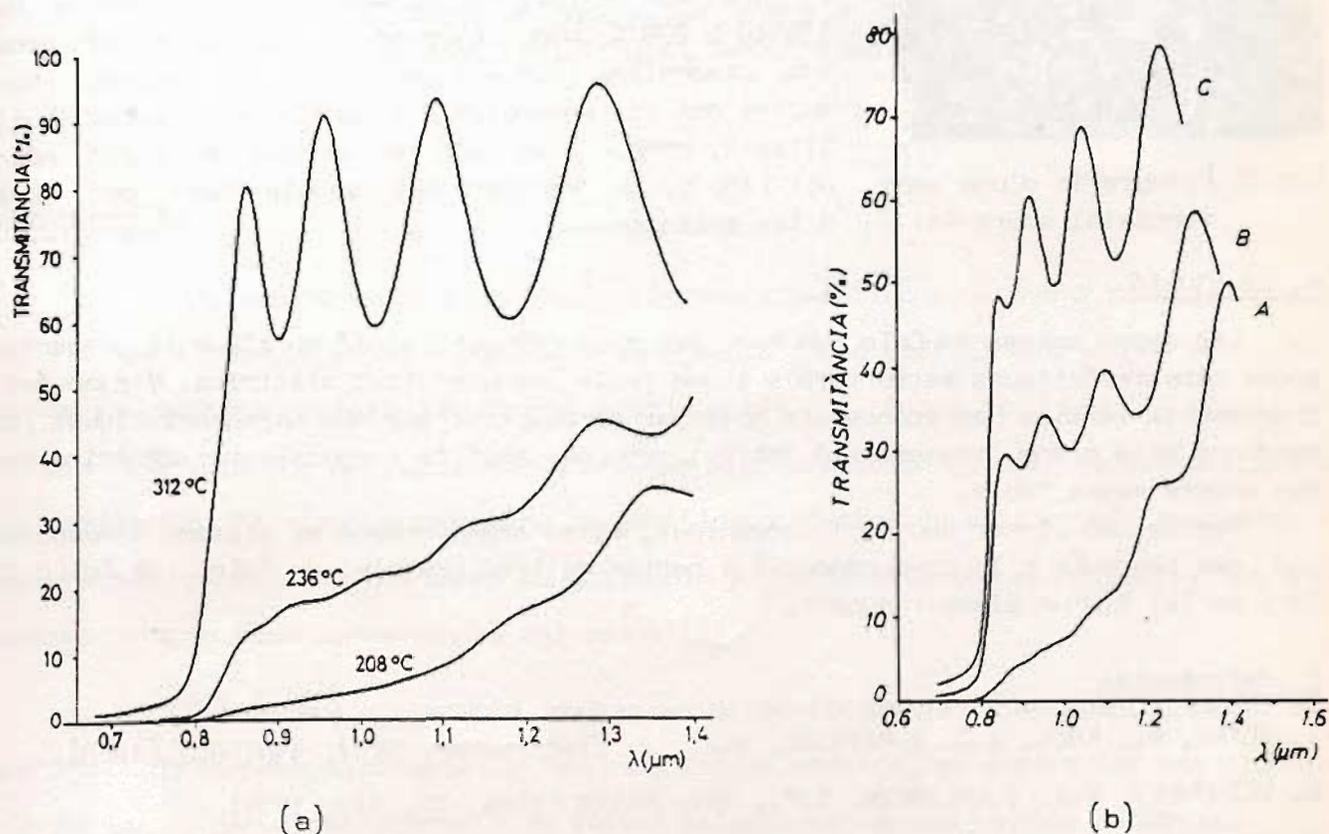


Fig.2. Transmittància òptica en funció de la longitud d'ona, (a) de capes amb diverses temperatures de creixement; (b) d'una capa crescuda a 200 °C, sense recuit (A), amb un recuit a 400 °C durant 1 h (B) i durant 2 h (C).

b) Capes amb recuit

Per tal de millorar les propietats de les capes de CdTe obtingudes, les hem sotmeses a tractaments tèrmics de recuit. Aquests han estat realitzats en tub tancat, bé sota buit o bé sota una atmosfera de nitrògen. No hem observat diferències entre ambdós casos.

La figura 2b mostra la variació de l'espectre de transmissió òptica d'una capa crescuda a 200 °C després d'un recuit d'una i dues hores a 400 °C sota buit. Es remarcable el notable augment de la transmittància per sobre de 0.8 μm .

D'altra banda, les observacions al microscopi electrònic d'escombrada mostren com en els processos de recuit augmenten les dimensions dels grans. Així, en un procés de recuit de 30 min a 400 °C sota una atmosfera de nitrògen, el gra passa de 0.2 μm a 0.5 μm (fig. 1b). Una altra capa d'un gra inferior a 0.05 μm passa a un gra de 0.15 - 0.2 μm (fig. 1c) quan es sotmet al mateix procés.

Malgrat l'augment important de les dimensions dels grans, els recuits han fet disminuir molt poc la resistivitat de les capes, la qual ~~resta~~ resta molt per sobre del

valor adequat per llurs aplicacions elèctriques.

c) Capas reotaxials

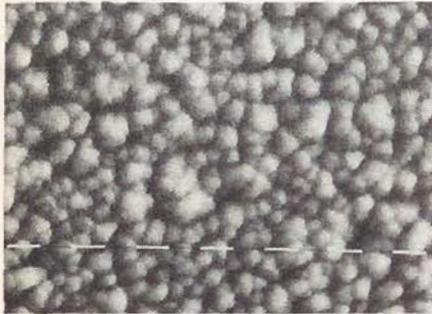


Fig.3. Fotografia d'una capa reotaxial sobre Ga.

La reotàxia consisteix a fer créixer una capa prima cristal·lina sobre una pel·lícula líquida, per exemple un metall fos, per tal de donar més mobilitat als microcristalls durant el procés de creixement i obtenir capes amb grans més grossos (8).

En una capa de CdTe dipositada sobre una capa de Ga líquid a 200 °C hem observat els grans de més grosses dimensions (0.5 - 1 μm) (fig. 3). Aquest resultat ens ha encoratjat a continuar l'estudi utilitzant, però, l'In que té un punt de fusió més alt (156 °C) i en principi sembla idoni de cara a les aplicacions.

4. Conclusió

Les capes primes de CdTe que hem preparat per sublimació en alt buit presenten bones característiques estructurals i una feble conductivitat elèctrica. Mitjançant tractaments tèrmics hem aconseguit millorar notablement algunes característiques (dimensions dels grans, transmissió òptica) però en canvi la conductivitat elèctrica roman encara massa feble.

Per tal de vèncer aquest inconvenient, estem transformant el sistema d'evaporació per procedir a la co-evaporació a partir de tres gresols, de CdTe, de Cd (o de Cd i de Te) i d'un element dopant.

5. Referències

1. GLANG, R., KREN, J.G. i PATRICK, W.J., J. Electrochem. Soc., 110, 407 (1963).
2. YEZHOVSKY, Y.K. i KALINKIN, I.P., Thin Solid Films, 18, 127 (1973).
3. UEDA, R., J. Cryst. Growth, 31, 333 (1975).
4. BERNARD, J., REULET, R., THEREZ, F. i SUAU, J.C., Proceedings of the International Conference on Photovoltaic Solar Energy, Luxembourg, 1977, Reidel, Dordrecht (1977), p. 1293.
5. PANICKER, M.P.R., KMASTER, M. i KROGER, F.A., J. Electrochem. Soc. 125, 566 (1978)
6. MORENZA, J.L., ESTEVE, J., ARANDA, J. i CODINA, J.M., II Col·loqui Internacional d'Energia Solar, Barcelona, Març 1979.
7. PETRITZ, R.L., Phys. Rev., 104, 1508 (1956).
8. MILNES, A.G. i FEUCHT, D.L., Twelfth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Baton Rouge, 1976, IEEE, New York (1976), p. 997.

Agraïments : Els autors agraeixen la col·laboració del Laboratori de Microscopia Electrònica de la E.T.S.E.I. de la Universitat Politècnica de Barcelona i dels Departaments de Química Analítica i de Cristal·lografia de la nostra Universitat.

ESPECTROSCOPIA MAGNETO-ÓPTICA EN LAMINAS DELGADAS AMORFAS

DE LA ALEACION $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$

C.N. Afonso, F. Briones, S. Girón, A.R. Lagunas

- Instituto de Física de Materiales, C.S.I.C. Serrano 144, Madrid.
- Lab. de Magnetismo, Fac. Física, Universidad Complutense, Madrid.

INTRODUCCION

La espectroscopía de modulación magneto-óptica comienza a considerarse como una nueva técnica experimental para el estudio de la difícil estructura electrónica de los metales y aleaciones ferromagnéticas (1) (2). Sobre todo resulta eficaz en la identificación de transiciones interbanda y polarización de spin de los electrones de conducción. Al mismo tiempo pone de manifiesto efectos de anisotropía asociados a puntos determinados de las zonas de Brillouin y desplazamientos relativos de las subbandas de spin como consecuencia del canje (3).

Este trabajo presenta los primeros resultados de la aplicación de la espectroscopía m-o a los materiales ferromagnéticos amorfos, en particular las aleaciones $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ preparadas en forma de lámina delgada por pulverización catódica.

La evolución de las propiedades m-o de las aleaciones amorfas con concentraciones crecientes de Si a partir de las del Fe puro y las mismas aleaciones en fase cristalina se ha seguido sobre medidas de la variación espectral de dos efectos m-o distintos: el Kerr transversal, que permite determinar los elementos no diagonales del tensor de conductividad óptica del metal con gran fiabilidad (4) (5), y el efecto m-o de simetría par, dependiente de los elementos diagonales del tensor, y originado en la anisotropía del cristal según la interpretación de Krinchik (6).

Desde el punto de vista tecnológico, la medida del efecto m-o transversal en las aleaciones amorfas tiene considerable interés para sistemas de memoria m-o y anillos laser giroscópicos (7).

METODO EXPERIMENTAL

Las láminas amorfas de $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ se han preparado en un sistema de pulverización catódica tipo triodo, utilizando dos cátodos independientes de Fe y Si. La disposición geométrica de dichos cátodos es la indicada en la Fig. 1 y fue diseñada cuidadosamente de manera que se garantiza la homogeneidad de la muestra en una región de 1 cm^2 .

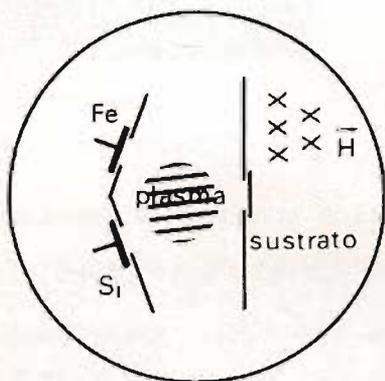


Fig. 1

Mediante un calibrado previo de la velocidad de pulverización en función de las tensiones de polarización de ambos cátodos, se puede controlar la composición de las láminas. El intervalo de trabajo ha sido $0.8 \geq x \geq 0.6$ ya que en él la aleación es amorfa y ferromagnética a temperatura ambiente.

Las láminas son magnéticamente blandas, con campos coercitivos del orden de 1-3 Oe y presentan una anisotropía uniáxica inducida en su plano por el campo magnético (80 Oe) utilizado para concentrar axialmente el plasma de Argon a 3×10^{-4} torr.

La estructura "amorfa" de las muestras se ha estudiado por microscopía electrónica y difracción de rayos X. En el microscopio, con un portamuestras de calefacción, se ha seguido el proceso de cristalización de las láminas; el cambio de fase tiene lugar con un crecimiento radial de grandes cristales a partir de un punto de nucleación, de manera análoga a la observada por otros autores (8) para el sistema $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$. En un estudio paralelo llevado a cabo sobre las propiedades de transporte de esta aleación, se ha registrado el salto irreversible de la resistividad durante el cambio de fase, coincidiendo las temperaturas de cristalización obtenidas por ambos métodos dentro del rango 300-400°C.

Las medidas de los efectos magneto-ópticos se han llevado a cabo con técnicas de detección síncrona en fase, como se ha descrito previamente (9). Para la medida de los efectos $m \rightarrow o$ con simetría par, se disponen dos pares de carretes de Helmholtz de forma que los campos magnéticos que crean sean perpendiculares; si ambos campos son sinusoidales y desfasados $\pi/2$, el campo resultante gira en el plano de

la muestra. Eligiendo la amplitud de forma que la lámina esté saturada en todas direcciones, la imanación sigue al campo y la transmitividad (reflectividad) de la muestra varía de forma sinusoidal con una frecuencia doble de la del campo; el valor pico-pico de esta modulación será $I_{\parallel} - I_{\perp}$ donde I_{\parallel} es la transmitividad (reflectividad) de la muestra cuando la imanación es paralela al vector eléctrico de la onda incidente y I_{\perp} cuando es perpendicular.

En la medida del efecto Kerr transversal se aplica un campo magnético externo perpendicularmente al plano de incidencia de la luz y se sincroniza el detector en fase a la frecuencia del campo.

RESULTADOS

La amplitud del efecto magneto-óptico Kerr transversal (MOKE) se ha medido en el intervalo de energías 1,2-5 eV para tres ángulos de incidencia de la luz (50, 60 y 70°). En la Fig. 2 se representa la amplitud del MOKE medido con un ángulo de incidencia de 70° en cinco muestras amorfas de $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ de diferente composición. En la Fig. 3 se representan los resultados obtenidos después de recocer las muestras en vacío a 500°C, temperatura a la cual todas han pasado a la fase cristalina; se incluyen los resultados obtenidos en una lámina policristalina de Fe que reproducen los resultados publicados previamente por Krinchik (10). Para otros ángulos de incidencia se han obtenido resultados análogos; en la Fig. 4 se representan los obtenidos a 50° en 3 muestras diferentes tanto en la fase amorfa (línea de trazos) como en la cristalina (línea continua). Un análisis de las Figs. 3 y 4 muestra como el espectro magneto-óptico medido en las láminas cristalizadas evoluciona gradualmente al espectro del Fe, a medida que el contenido en Fe aumenta.

En la Fig. 5 se representa la amplitud del efecto magneto-óptico por medido en la luz transmitida por tres láminas amorfas de $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x = 0.67$) de distinto espesor y por una de ellas después de cristalizada.

CONCLUSIONES

Los presentes resultados experimentales aportan nuevos datos al actual conocimiento, todavía rudimentario, del ferromagnetismo en materiales amorfos. Los

más importantes podrían ser:

- El estado "amorfo" no altera sustancialmente el comportamiento espectral, tanto de los elementos no diagonales (efecto Kerr $m-o$) como de los diagonales (efecto par), como se deduce de la comparación de las curvas obtenidas en el estado amorfo y en el cristalino para distintas composiciones. Ello implica que las transiciones interbanda dependientes de la imanación no se modifican apreciablemente en el estado amorfo. Con ello se comprueba la constancia de la estructura electrónica a nivel local y el carácter también local de la interacción magneto-óptica a frecuencias ópticas.
- La estructura espectral de los efectos $m-o$ en las aleaciones cristalinas $Fe_x Si_{1-x}$ parece evolucionar gradualmente a partir de la del Fe cristalino a medida que aumenta la concentración de Si ensanchándose y desplazándose pero conservando las estructuras más importantes asociadas al ión Fe.
- Los efectos de simetría par no se anulan en absoluto en el estado amorfo. De acuerdo con la interpretación microscópica usualmente aceptada (3) la anisotropía cristalina se conserva entonces a nivel local en la fase amorfa.
- Un resultado general es que la amplitud de los efectos $m-o$ es siempre mayor en el estado amorfo que en el cristalino (a pesar del aumento en el momento magnético por átomo observado en las concentraciones $x \geq 0.8$ después de la cristalización). Una posible interpretación de este hecho es que en la fase amorfa la supresión, al menos en parte, del "quenching" del momento orbital por disminución de la simetría cristalina, da lugar a un aumento de la interacción spin-órbita y con ella a un reforzamiento de los efectos magneto-ópticos. Este punto podría confirmarse con medidas detalladas de la razón giromagnética en ambas fases. La interpretación definitiva, sin embargo, está pendiente de la determinación de las constantes ópticas de estas aleaciones.

REFERENCIAS

- (1) J.L. Erskine, Physica 89 B, 83 (1977)
- (2) M.B. Stearns, Phys. Rev. B8, 4383 (1973)
- (3) C.N. Afonso, Tesis, Univ. Complutense Madrid (1979)
- (4) F. Briones, Tesis, Univ. Complutense, Madrid (1972)

- (5) G.S. Krinchik y V.A. Artemjev, Sov. Phys. JETP 26, 1080 (1968)
- (6) G.S. Krinchik, E.A. Ganshina, Sov. Phys. JETP 38, 983-7 (1974)
- (7) J.J. Krebs, et al, J. Appl. Phys. 50 (3) 2449 (1979)
- (8) P.H. Mangin, et al., Phil. Mag. 36, 643 (1977)
- (9) C.N. Afonso, F. Briones, J.L. Vicent, J. Phys. D, 10, 753 (1977)
- (10) G.S. Krinchik, Gushchin, V.S., JETP Letters 10, 24-6 (1969)

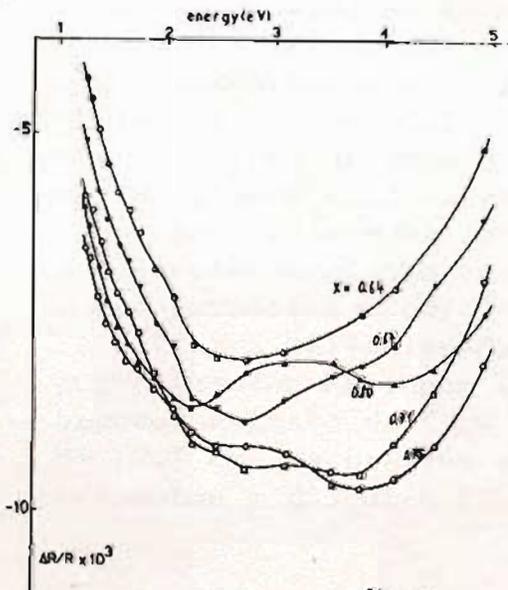


fig 2

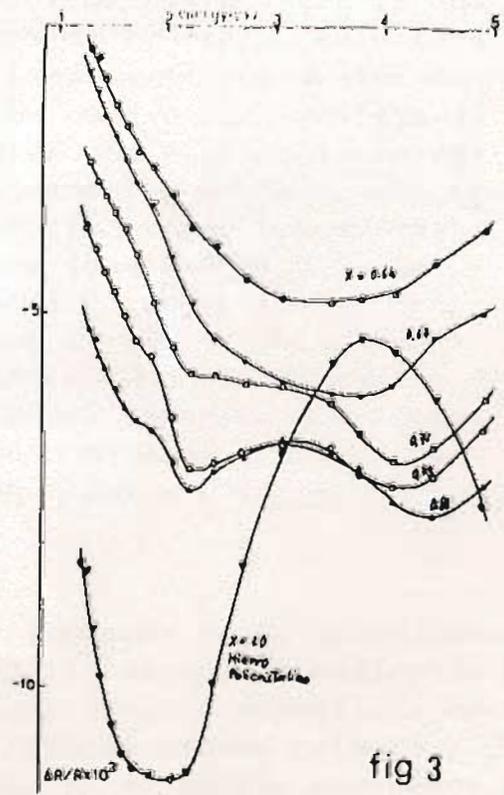


fig 3

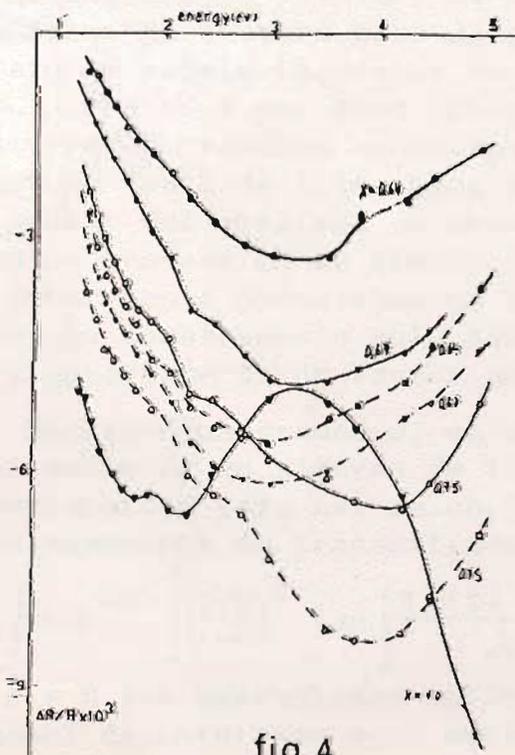


fig 4

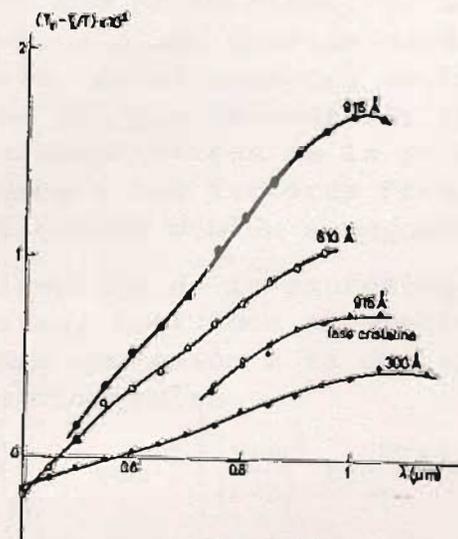


fig 5

Efecto m-o de simetría por Amorfo Fe_xSi_{1-x} x=0.8 en transmisión.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.



CARACTERIZACION ESPECTROFOTOMETRICA DE PELICULAS DE -
CDS PRODUCIDAS POR PULVERIZACION RF

M. Pérez Cagigal y J. A. Valles Abarca

Facultad de Ciencias. Universidad de Santander.

En este trabajo se presenta una nueva técnica, a partir de medidas espectrofotométricas, para la obtención de parámetros geométricos (espesor, rugosidad e inhomogeneidad) y ópticos (índice de refracción complejo) de láminas delgadas. Se basa en el análisis de dos espectros de transmisión de una misma muestra pero realizados en direcciones normales entre sí que corresponden a espesor constante (espectro transversal) y a espesor variable (espectro longitudinal) lo que queda garantizado por la geometría en la deposición. Se aplica a películas delgadas de CdS producidas por pulverización RF en un sistema diodo con separación blanco-sustrato de 5 cm siendo el diámetro del blanco de 12.5 cm. La presión empleada ha sido 5 mTorr. Se presentan y discuten los resultados encontrados.

En una primera aproximación al problema real, estudiamos un conjunto de interfases planas y paralelas (1) separando medios de diferentes índices. En nuestro caso de película delgada depositada sobre un sustrato de vidrio tendremos cuatro medios, siendo primero y último el aire, separados por tres interfases. En principio suponemos que estas interfases tendrán anomalías, o lo que es lo mismo, se separarán del sistema ideal de interfases plano-paralelas. Como se puede comprobar a partir del análisis de expresiones, en el espectro de interferencia que se produce en la lamina, que es del que obtendremos la información, intervienen esencialmente las características de la primera interfase. En consecuencia solo afectaremos a los factores Fresnel de la primera interfase de un factor multiplicativo debido a rugosidad (2,3)

Mediante un promedio, en una dirección de la expresión de la transmitancia de un sistema de interfases, incluimos el efecto debido a inhomogeneidad (4). Así se obtiene una expresión a la que ajustaremos los espectros de transmitancia experimentales

$$T = A \left\{ \tan^{-1} \left[\left(\frac{1+B}{1-B} \right)^{\frac{1}{2}} \tan \left(\frac{\pi n (2d + \Delta d)}{\lambda} \right) \right] - \tan^{-1} \left[\left(\frac{1+B}{1-B} \right)^{\frac{1}{2}} \tan \left(\frac{\pi n (2d - \Delta d)}{\lambda} \right) \right] \right\}$$

donde A y B son expresiones en las que intervienen los coeficientes de Fresnel de interfase o de subsistema estando los correspondientes a la primera interfase modificados por los factores debidos a rugosidad.

ANALISIS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

En cuanto a la parte real del índice de refracción se calcula mediante un método debido a Manificier (5) en el cual se utilizan los valores de las envolventes superior e inferior para cada longitud de onda, siendo aplicado a las láminas que mas cerca estaban del sistema ideal por ser mínima la inhomogeneidad. Para un índice de 2'2 el error en n se estima en un 3-4%. Conocido el índice de refracción, el espesor se calcula utilizando la condición de interferencia con una estima del error del orden de 4-5%.

Los parámetros geométricos que caracterizan la no idealidad de la lámina se calcularán a través de una nueva técnica consistente, en realizar dos espectros de cada muestra. Este método exige un conocimiento previo de la orientación de las láminas durante la deposición. El sistema de pulverización tiene simetria circular de tal forma que todos los puntos situados a una misma distancia del centro de la plataforma de deposición tendrán el mismo espesor. De los dos espectros, uno se lleva a cabo haciendo incidir el haz de luz en la dirección de espesor constante. A partir de este último espectro y de las expresiones T_{max} y T_{min} para una lámina rugosa pero uniforme en espesor, es fácil deducir el valor de la desviación cuadrática media en altura, y coeficiente de extinción (6).

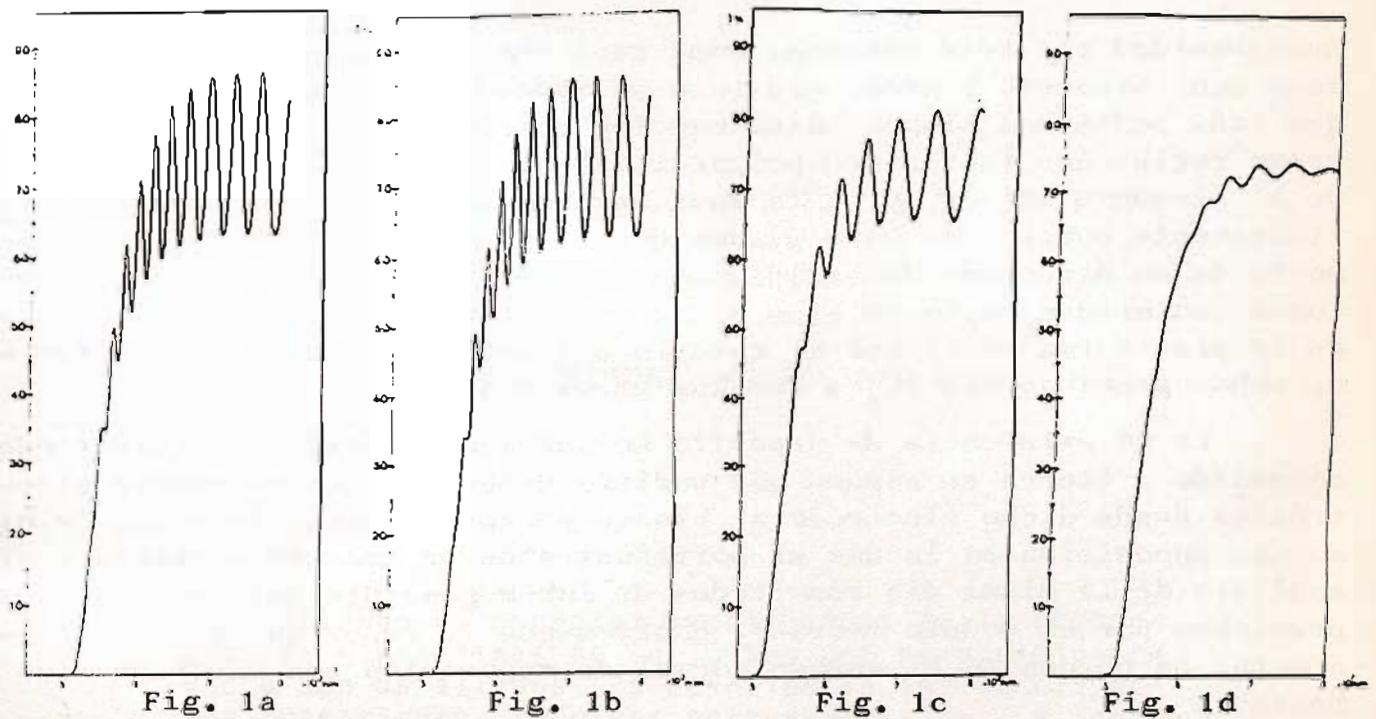
Estos parámetros junto con los obtenidos anteriormente, de índice de refracción y espesor, se introducen en un programa que simula la ecuación completa. Por medio de un barrido en inhomogeneidades recuperamos el primero de los dos espectros en el que la muestra presentaba espesor variable.

En la zona de alta absorción hemos obtenido k a partir de un método de enfrentamiento consistente en poner dos láminas con la misma k y diferente espesor (d_2 y d_1) en cada canal de espectrofotómetro obteniendo que $A = \alpha (d_2 - d_1)$ donde A es la lectura del espectrofotómetro en unidades de absorvancia.

La localización de las láminas la hemos llevado a cabo distribuyéndolos en forma de T en la plataforma de deposición y distinguiendo una de otra por medio de letras de las palabras SULFURO-CADMI0, de tal forma que tengamos garantía de que estamos realizando siempre, el tipo de espectro (longitudinal o transversal) que deseamos.

RESULTADOS

Para ver si este procedimiento tiene alguna realidad física se muestran en las figuras 1 (a,b,c,d) los espectros longitudinal y transversal de una muestra central y una periférica observándose como influye la inhomogeneidad de espesor en el espectro de transmisión de las láminas. Los valores de rugosidad, espesor e inhomogeneidad que se muestran en la tabla 1 corresponden a la deposición 175 J, que están dentro de los valores típicos manejados, se obtuvieron mediante la utilización de la técnica de análisis que acabamos de comentar



Los valores de índice de refracción en su parte real se mantuvieron entre 2'2 y 2'4, mostrando escasa variación con la longitud de onda. Los valores de la parte imaginaria del índice de refracción, en la zona de preabsorción (800-600 nm) alcanzan valores del orden de $1 \cdot 10^{-3}$ y en la zona de absorción (600-500 nm) valores comprendidos entre $1 \cdot 10^{-1}$.

DISCUSION DE RESULTADOS

En todas las deposiciones estudiadas los valores de la rugosidad son menores en el centro de la plataforma ($\approx 50 \text{ \AA}$) y aumentan a medida que nos separamos del centro ($\approx 200 \text{ \AA}$). En un trabajo de Fraser y Melchior (7) se muestran microfotografías de Scanning en los que se observa a simple vista este hecho. Se observó que un aumento de temperatura o de potencia hacen aumentar la rugosidad.

Lamina	espesor (μ)	$\sigma(\text{\AA})$	$\Delta\sigma(\mu)$
SU	2.40	115	.27
L	2.75	93	.19
F	2.90	48	.03
U	2.90	87	.16
RO	2.40	129	.26
CA	2.90	96	.11
DN	2.50	103	.30
IO	1.80	152	.6

Tabla 1 : Datos de la deposición 175 J

Walter (8) da valores de rugosidad para el vidrio común, que hemos utilizado como substrato, del orden de 50 \AA lo que nos hizo suponer que la rugosidad en la interfase película-aire se debe a que el CdS se limita a copiar la rugosidad del substrato mientras que la rugosidad en la zona periférica se puede deber a una superposición de fenómenos de llegada asimétrica de material y rugosidad de fondo, provocando un efecto de duna.

En cuanto a la inhomogeneidad se obtuvieron valores desde $.01$ a $.6 \mu/\text{cm}$. Para comprobar de alguna manera estos datos calculamos la in-

homogeneidad por tres métodos: Uno, análisis de espesores; dos, el método aquí expuesto y tres, mediante un modelo consistente en pensar - que cada punto del blanco emite con ley coseno y cada punto del sustrato recibe una intensidad proporcional al ángulo sólido con el que - ve al elemento emisor, y en la zona de transporte los choques son suficientemente pocos como para pensar que la partícula llega guardando memoria de su dirección de salida. Los valores obtenidos por los tres métodos concuerdan bastante bien salvo en la zona más alejada del centro de la plataforma en la que el cálculo a través del modelo da valores - de inhomogeneidad más bajos que los otros dos.

La no existencia de depósito en las zonas proximas al electrodo conectado a tierra se supuso que pudiera deberse a una corriente electrónica desde dicho electrodo al blanco portasustratos flotante. Se hizo una deposición en la que el portasustratos se conectó a tierra y el análisis de la misma dio resultados de inhomogeneidad del orden de los predichos por el modelo teórico, confirmando la importancia de los efectos de bordes en el método normal de deposición con sustrato flotante.

El índice de refracción es del orden de los calculados por otros autores para láminas delgadas de CdS, presenta valores menores - que en material bloque, posiblemente debido a la menor compacidad.

El coeficiente de extinción presenta valores dentro de los que se dan en bibliografía y tanto este como el índice de refracción presentan una absoluta aleatoriedad en cuanto a las condiciones de deposición. Analizados los datos de absorción como asociados a una transición directa se obtuvo el valor del gap encontrándose valores entre - 2'4 y 2'42 eV.

CONCLUSIONES

Se ha determinado un nuevo parámetro (Δd) por análisis espectro fotométrico, lo que implica, no solo, una mejor caracterización del sistema, sino también, una determinación más exacta del resto de los parámetros, habiéndose comprobado que una inhomogeneidad del orden de $.3\mu/cm$ produce un error en el cálculo de n sobre el 40%. Si se utiliza un método que sirva de los valores de T_{max} y T_{min} para calcularle.

REFERENCIAS

- 1.- Z. KNITTL, "Optics of thin films", Wiley & Sons Inc. (1976)
- 2.- P. BECKMAN, Progres in Optics VI (1967), North-Holland Publishing Company
- 3.- I. OHLIDALI, et al. Jour. Opt. Soc. Ame, Vol. 61, nº 12, p.1630 (71)
- 4.- J. SZCYRBOWSKI, J. Phy. D, vol. 11, p. 583-593 (1978)
- 5.- J. C. MANIFACIER et al., J. Phy. E, vol. 9, p.1002-4 (1976)
- 6.- M. PEREZ CAGIGAL, Memoria de Tesina de Licenciatura. Facultad de Ciencias. Universidad de Santander (1979)
- 7.- D. B. FRASER, H. MELCHIOR, J. App. Phy., vol 43, p.3120-26, (1972)
- 8.- D. J. WALTER, Vacuum, vol. 27, p. 4-10 (1977)

HETEROUNIONES Cu In Se₂/CdS. MEDIDA DE LA LONGITUD DE DIFUSION *

L. CASTAÑER

E.T.S.I. TELECOMUNICACION. UNIVERSIDAD POLITECNICA DE BARCELONA

Resumen

Diferentes aspectos tecnológicos de la producción de capas finas de Cu In Se₂ por evaporación en vacío son detallados. Se describe la influencia de los tratamientos térmicos post-deposición. La longitud de difusión de los portadores en una heterounión realizada entre monocristal de Cu In Se₂ y CdS evaporado ha sido medida usando el método EBIC.

Introducción

Los compuestos ternarios basados en el cobre son objeto de investigaciones conducentes a dilucidar su aplicabilidad a la fabricación de células solares de bajo coste y otros dispositivos de aplicación en óptica no lineal, LED's, etc.

En el campo de la conversión fotovoltaica de la energía solar, solamente son comercialmente disponibles las células de Silicio monocristalino a pesar de los numerosos trabajos realizados con otros materiales. Las ventajas de las heterouniones de Cu In Se₂/CdS se concretan en los siguientes puntos:

- El Cu In Se₂ es un semiconductor de gap directo que puede ser producido en forma de monocristal (1) o de capa fina policristalina por evaporación en vacío [evaporación flash (2)(3) coevaporación (4) evaporación standard (5)(6)(7)] o por Sputtering RF y spray (8). Puede controlarse su resistividad y tipo en general mediante el control del contenido de selenio del film o mediante un diseño adecuado del blanco de Sputtering.

- El Cu In Se₂ tiene unas constantes de red cuya discrepancia con el CdS es mínima lo que reduce considerablemente los estados de interfase.

* Trabajo realizado en Brown University. Rhode Island (USA) con motivo de una Beca de Investigación Postdoctoral del Comité Conjunto Hispano-Norteamericano.

- El conocimiento de las propiedades de este material permite el obtener materiales cuaternarios y pentenarios seleccionando independientemente el ancho de banda prohibida, pudiendolo ajustar por lo tanto a 1,5 eV, y la constante de red.

- El sulfuro de cadmio es un material sobre el que ya existe una larga experiencia y su obtención en película fina no presenta -- problemas de estequiometría ni de resistividad.

Las capas finas de Cu In Se₂ se han realizado por evaporación en vacío usando dos técnicas: evaporación flash y evaporación standard de compuesto estequiométrico del material.

Se usaron substratos de alumina cubiertos de oro, cristal y zafiro. Las temperaturas de la fuente fueron comprendidas entre 1050°C y 1350°C siendo la temperatura del substrato comprendida entre 350°C y 480°C para el Cu In Se₂.

Las películas de CdS se depositaron sobre el compuesto ternario usando un crisol de tantalio a 900°C manteniendo el substrato a 220°C.

Los contactos sobre el CdS se realizaron con Indio evaporado. La caracterización de las capas abarcó varios aspectos incluyen la medida de la resistividad y de tipo, análisis EDAX y control del tamaño de los granos del policristal mediante un microscopio -- electrónico. La estructura cristalina se controla con los espectros de difracción de rayos X y la anchura de banda del semiconductor mediante la medida de la transmisión óptica. Asimismo medidas del coeficiente Hall, de la movilidad y de la frecuencia de plasma en el infrarrojo fueron realizadas sin poder sacar conclusiones cuantitativas relevantes.

Propiedades de las capas finas producidas

- La evaporación flash produjo películas tipo n y p dando en general tipo n las películas deficientes en cobre.

- La evaporación standard produjo en casi todas las ocasiones películas tipo n de alta resistividad.

- En evaporación flash la estequiometría depende mas fuertemente de la temperatura de la fuente que de la del substrato.

- La dimensión del grano del policristal es mayor en evaporación standard que en evaporación flash.

- En evaporación flash la mayoría de las películas tipo p -- presentan estructura de calcopirita mientras que los picos propios de esta estructura no aparecen en las películas tipo n.

- En evaporación standard la estructura es de esfalerita en todos los casos de películas tipo n.

- Las medidas de anchura de banda prohibida dan valores comprendidos entre 1 eV y 1,25 eV siendo mas próximos a 1 eV los filtros tipo p que los tipo n.

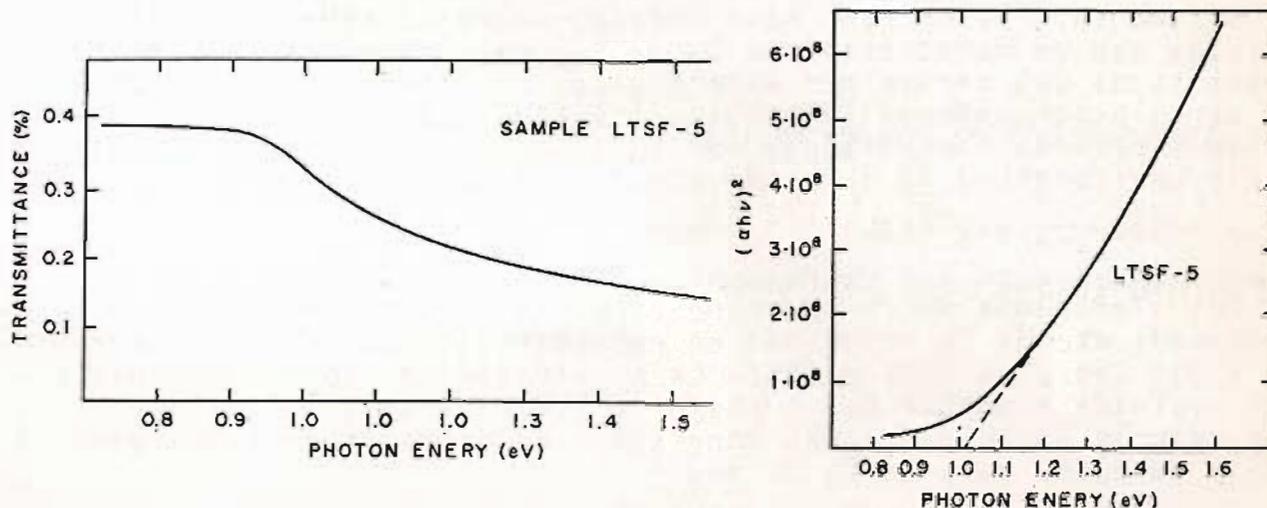


Figura 1. Espectro de transmissió òptica para el Cu In Se₂

Tratamientos térmicos

Interesantes efectos producidos por los tratamientos térmicos post-deposición han sido puestos de manifiesto. La necesidad de producir películas tipo p de baja resistividad y con estructura cristalina de calcopirita obligó a realizar tratamientos térmicos en las películas que originalmente no poseían alguna de esas propiedades.

Los tratamientos térmicos fueron realizados a 500°C con la muestra en el interior de una ampolla sellada al vacío y con Se o Cu In Se₂. Los mejores resultados fueron obtenidos colocando la muestra de Cu In Se₂ directamente sumergida en polvo estequiométrico del mismo material y sellando después en vacío antes de subir la temperatura a 500°C y mantenerla durante 18 horas. En varios casos una muestra tipo n de alta resistividad fue convertida en tipo p de baja resistividad (1 a 7Ωcm) tras este tipo de tratamientos. La figura 2 muestra la influencia del tratamiento térmico en la estequiometría.

Heterouniones

Las heterouniones construidas revelaron problemas de resistencia serie en parte paliados por tratamientos térmicos a 160°C para mejorar el contacto óhmico Indio. CdS.

Medida de la longitud de difusión

La longitud de difusión en el sulfuro de Cadmio y en el Cu In Se₂ fueron medidas usando

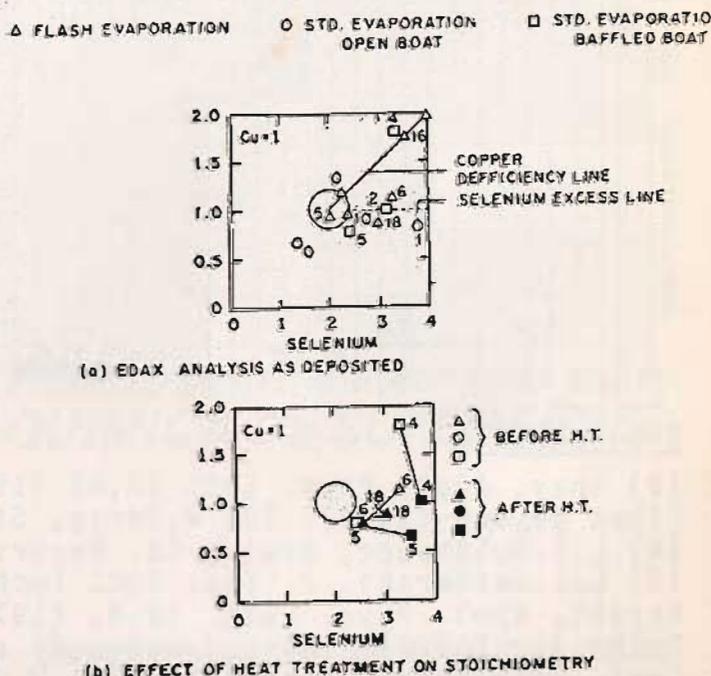


Figura 2. Efecto del tratamiento térmico en la estequiometría

el método EBIC (electron beam induced current) sobre una célula fabricada con un monocristal de Cu In Se₂ crecido en el IVIC de Caracas depositando CdS encima por evaporación. El método EBIC ha sido usado en otras heterouniones (9)(10)(11)(12)(13). La corriente de cortocircuito varía exponencialmente con la distancia a la unión pudiéndose medir una longitud de difusión efectiva dada por

$$L_{\text{eff}} = L \left| 1 - \frac{S'}{1+S'} \exp^{-\xi/L} \right|^{1/2} \quad \text{donde } S' = S_{\tau}/L$$

siendo S la velocidad de recombinación superficial y ξ la penetración de los electrones en el semiconductor. Para que la medida de L sea independiente de la velocidad de recombinación superficial se realizó a dos Energías 20KV y 30KV. La penetración de los electrones ξ fue evaluada a partir del trabajo de T.E. Everhart y P.H. Hoff (14). Los valores encontrados dan longitudes de difusión de 2,02 μ para el CdS y de 1,56 μ para el Cu In Se₂.

Estos resultados no deben ser interpretados como concluyentes en el sentido de que la penetración de los electrones en el Cu In Se₂ es de 0,488 μ para 20KV y de 0,9574 μ para 30KV lo que hace pensar que la superficie no está lo suficientemente alejada como para no influir en la longitud eficaz medida.

La figura 3 representa la corriente de cortocircuito detectada en función de la distancia a la unión, método EBIC.

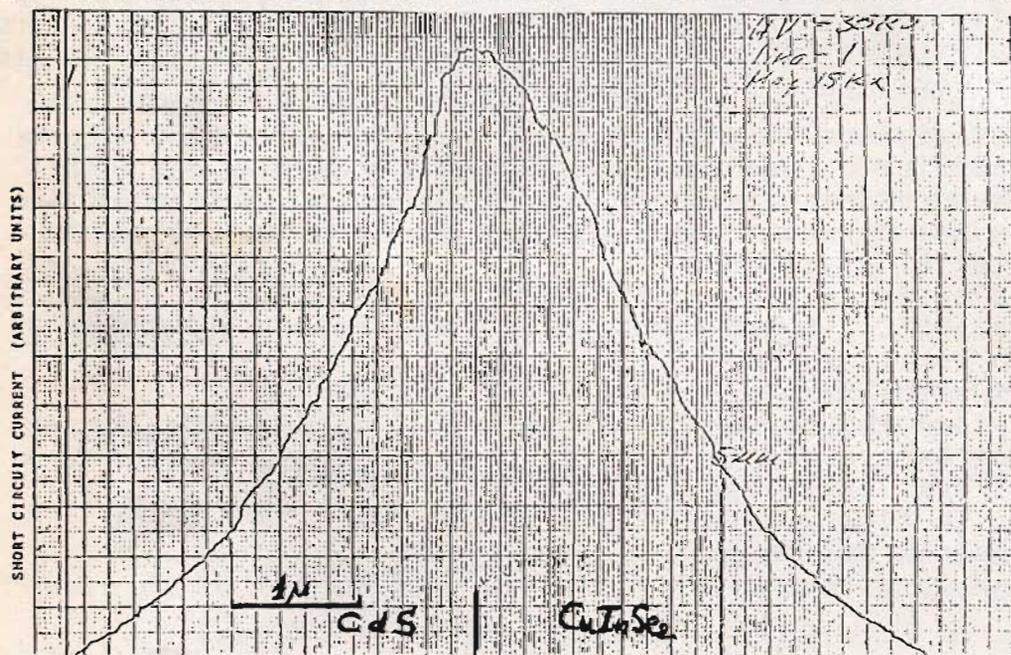


Figura 3.

Bibliografía

- (1) Shay, Appl. Phys. Lett 27,89 (1975). (2) E.Elliot, Thin Solid Films 20,525 (1974). (3) W.Horig, Stat. Sol. (6) 80 K21 (1977). (4) L.F.Buldhaupt, Boeing Co. Report D.180-21.98-1 October 1978. (5) L.L.Kazmerski, J. Vac. Soc. Tech. 13,139 (1976). (6) L.L.Kazmerski, Appl. Phys. Lett. 29,4, (1976). (7) L.L.Kazmerski, Thin Films 41, (1977). (8) J.J.Loferski et al IEEE 13th. Phot. Spec. Conf. Washington, June 1978. (9) W.H.Hacket, Jour. Appl. Phys. 42, 8, (1971). (10) W.H.Hacket, Jour Appl. Phys. 43, 4 (1972). (11) J. J.Oakes, 11th Phot. Spec. Conf. (1976). (12) J.J.Oakes, J. Appl. Phys. 8, 6 (1977). (13) R.H.Bube, Report NSF/RANN/SE/AER-75-1679-76-1 (1976). (14) T.E.Everhart y P.H.Hoff, J. Appl. Phys. 42, 13 (1971).

Divendres 28 de setembre

Viernes 28 de septiembre

Sessions científico-tècniques sobre
FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIES

Sesiones científico-técnicas sobre
FISICO-QUIMICA DE SUPERFICIES

Main body of faint, illegible text, likely representing the primary content of the document.

Second section of faint, illegible text, continuing the document's content.

Final section of faint, illegible text at the bottom of the page.

Sessions científico-tècniques sobre FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIES
Sesiones científico-técnicas sobre FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIES

- I/(3.1) Conferencia invitada: "Surface and interface Analysis in the Polymer Field" R. Holm and S. Storp. (Bayer AG, Dept. of Applied Physics)
- I/(3.2) Conferencia invitada: "Up to date surface analysis technique for composition determination of surfaces: Quadrupole ionic microprobe" J. Fay, A. Diebold (ISA Riber. Rueil Malmaison Francia)
- I/(3.3.1) "Desorción térmica y electrónica inducida de una capa de oxígeno adsorbida en wolframio" M. P. López Sancho y J. M. López Sancho (I. F. Materiales CSIC Madrid)
- I/(3.3.2) "Algunos ejemplos de aplicación de la Espectroscopia Auger al análisis de la composición química de superficies sólidas" Grupo de Física de Superficies de la U. A. M. y J. Ginesca (I. Q. S. Barcelona)
- I/(3.3.3) "Interacción de electrones lentos con partículas adsorbidas en una superficie: desorción de partículas neutras e iones." J. Rubio y J. M. López Sancho (I. F. Materiales CSIC. Madrid)
- I/(3.3.4) "Influencia de los defectos cristalinos en la reactividad química de las superficies metálicas" R. Miranda, J. M. Rojo y M. Salmerón (Departamento de Física Fundamental U. A. M. Madrid)
- I/(3.3.5) "Estudio de la interacción del Cobalto con wolframio por desorción electrónica y térmica" M. P. López Sancho y J. M. López Sancho (I. F. Materiales CSIC. Madrid)
- I/(3.3.6) "Anàlisi de superfícies mitjançant l'efecte Mössbauer" J. Parellada i F. Salvat Facultat de Física U. Barcelona)
- I/(3.3.7) "Ionización superficial de CO y H₂ coadsorbidos sobre W (policristalino)" F. González y J. L. de Segovia (Inst. Física Materiales CSIC. Madrid)
- I/(3.3.8) "Espectrometria de masses d'Ions Secundàris. Càlcul i disseny d'una òptica de transferència. Aplicacions" A. Figueras i J. Rivera (Dept. d'Electricitat i Electrònica U. de Barcelona I. de Química Orgànica Aplicada de Catalunya CSIC Barcelona)
- I/(3.3.9) "Variación de la función de trabajo del wolframio durante su exposición a CO y H₂" J. Caballero, M. Sánchez Avedillo y J. L. Segovia (I. F. Materiales, CSIC. Madrid)
- I/(3.3.10) "Procesos de ruptura y reanodización en películas de Ta₂O₅" I. Montero, M. Fernández y J. M. Albella (I. de Física Estado Sólido, U. Autónoma de Madrid)
- I/(3.3.11) "Auger and ESCA Applications in Metallurgy" Hans Goretzki (Physical Electronics Industries GmbH, Munich. Alemania Federal)
- I/(3.3.12) "La espectroscopia vibracional por electrones como técnica de análisis químico de los procesos superficiales" A. M. Baró (Dpto. Física Fundamental Universidad Autónoma de Madrid)
- I/(3.4) **MESA REDONDA**
Temática: "FÍSICO-QUÍMICA DE SUPERFÍCIES"
Asisten autores y participantes
Moderadores: C. S. Martín (I. F. Materiales. CSIC. Madrid)
J. M. Martínez Duart (Dpto. de Física Aplicada Universidad Autónoma de Madrid)

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is arranged in several paragraphs and appears to be a formal document or report. A small dark spot is visible near the center of the page.

Surface and Interface Analysis in the Polymer Field

R. Holm and S. Storp
Bayer AG, Dept. of Applied Physics
D-5090 Leverkusen

Abstract

Surface analysis methods like ESCA, AES, SIMS and ISS can provide valuable information on the structure and composition of polymer surfaces. Examples of application are the investigation of surface changes, such as the effects of weathering, etching and corona treatments, and the detection of surface deposits consisting of materials like antistatic agents, lubricants and exuded constituents. Because of their high surface sensitivity and ability to differentiate between surface and bulk phenomena, surface analysis methods are particularly suitable for the investigation of interfaces between polymers and metals, glass fibres etc., e.g. in radial tires, cable insulations and capacitor foils.

1. Introduction

High polymers are encountered in many forms, e.g. as fibres, foams, engineering plastics, and coatings. The problems that can be investigated by the methods of surface analysis are correspondingly diverse. They include, not merely such typical surface changes as the effects of etching, weathering and corona discharge, but also the contamination of polymer surfaces and the detection of migration by such polymer additives as lubricants, antioxidants, and antistatic agents, the identification of which is important, because they may prevent bonding, printing or other treatments. Interface problems also arise where there is contact between polymers and pigments, fillers, glass fibres or metals. Examples of polymer-metal bonds are found in galvanized plastics, radial tires, cable insulations, and capacitor foils.

2. Methods

The principal methods for surface analysis of solids [1] are ESCA (XPS), AES, SIMS and ISS. All have their advantages and disadvantages. ESCA is in general non-destructive, permits more reliable detection of compounds and more reliable quantitative measurement and is normally free from charging problems in measurements on insulators

In AES difficulties arise in the measurement of organic compounds because these are easily decomposed by the electron beam. The great advantage of AES appears in micro-analysis: the electrons, unlike the X-rays of ESCA, can be focussed. SIMS is the most sensitive method for surface analysis. Unlike AES and ESCA it enables even hydrogen, together with its compounds, and isotopes, to be detected. The information depths are ≤ 10 nm with ESCA, ≤ 5 nm with low energy-AES, and ≤ 1 nm with SIMS. ISS offers the least information depth, only elements in the uppermost layer being detected. If these methods are combined with continuous sputtering of the surface, information on greater depths and depth profiles can be obtained. These general remarks are of course valid for polymers too. But the surface analysis of polymers requires some special precautions. Polymers are generally non-conducting materials and, in comparison with metals and oxides, highly sensitive to electron or ion bombardment.

For example, the satellite of the ESCA C1s line, which is characteristic of aromatic rings, enables one to observe how easily polystyrene is destroyed by ion bombardment (Fig. 1) [2]. After ion bombardment for only 100 seconds with $1 \mu\text{A cm}^{-2}$ Ar^+ ions (5 kV, 90°C) the satellite completely disappears: an aromatic ring is no longer detectable in the uppermost monolayers of the specimen. With ISS and SIMS one must therefore expect the composition of the surface to be altered by ion induced reactions and selective sputtering unless the primary ion energy and ion dose are restricted to a very low level, i.e. to establish quasistatic SIMS and ISS conditions. As technical high polymers are unsuitable for baking it may be impossible to establish static conditions.

SIMS, and especially ISS, having a higher surface sensitivity (smaller information depth) than ESCA, require sputter removal of at least parts of the layer to detect the elements and compounds underneath. Furthermore, where high polymers are concerned, practically every mass number may be obscured by a fragment ion, with the result that unequivocal interpretation of the SIMS spectra becomes more difficult. For example, Figure 2 shows a positive secondary spectrum of pure PTFE [3]. To compensate for the positive charge, induced by the primary ions, the sample was simultaneously bombarded with low energy electrons. The high intensity and great number of the fragment ions of a polymer matrix limit the sensitivity for the detection of any other component, e.g. additives. Higher mass resolution is normally not applicable because it reduces the intensity too far for trace analysis. In some cases elemental ions can be discriminated against molecular ions by suitable secondary ion optics or by destroying the molecular ion, e.g. by using a DC accelerator. On the other hand, if one succeeds in interpreting the SIMS spectra unambiguously, one can

Fig. 1 ESCA-C1s-line of polystyrene before and after ion bombardment

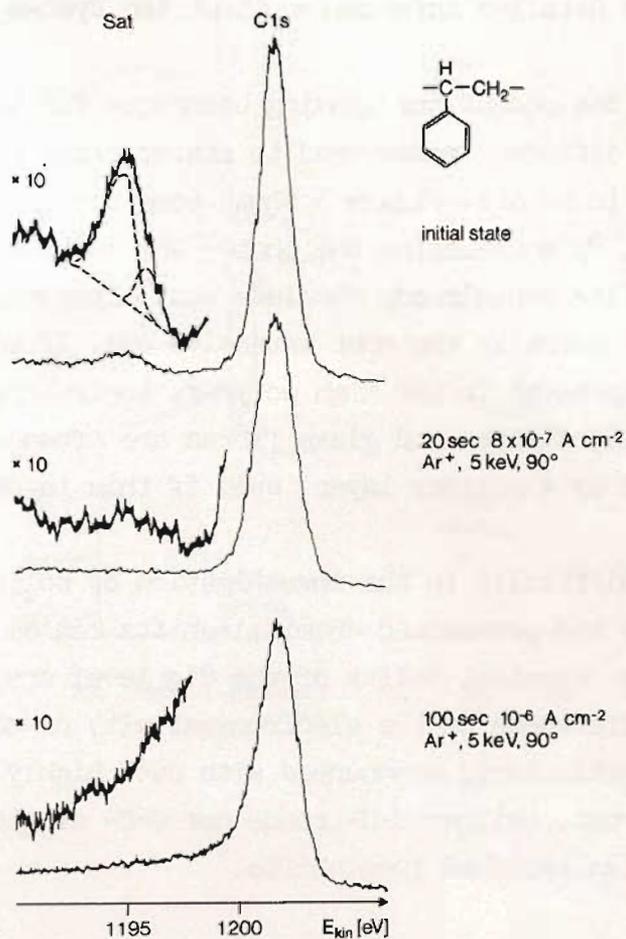
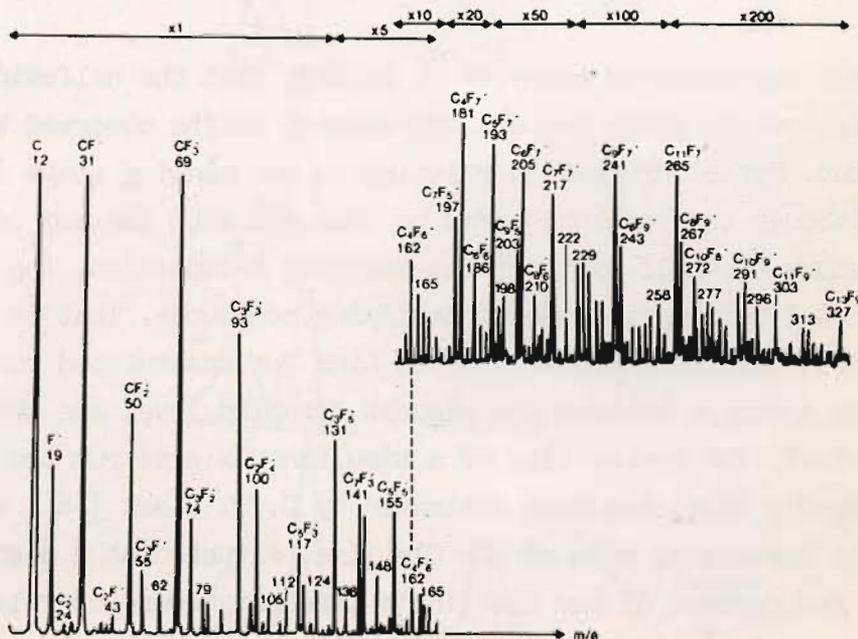


Fig. 2 Secondary ion mass spectrum of pure PTFE [3]



derive very detailed information about the system under study.

ESCA is at the moment the leading technique for the investigation of polymer surfaces. The different modes used to characterize polymers by ESCA will therefore be dealt with in detail. Figure 3 shows some survey spectra of frequently used polymers [4]. By correlating the photo- and Auger electron lines from the spectra to the tables one can already conclude what elements are present at the surface. The Cls line is normally the most intensive one. If additional elements (e.g. O, Cl, F, Si, N) are present in the high polymer, their lines too are found in the spectrum. But pigments, fillers and glass fibres are often not detected by ESCA because they are covered by a polymer layer, even if this is only a few monolayers thick.

A special difficulty in the investigation of polymers is that the carbon is always tetravalent and pronounced chemical shifts caused by changes in the oxidation state are lacking. Chemical shifts of the Cls level are therefore observed only as a result of differences in the electronegativity of the binding partners of the carbon. They are particularly pronounced with such highly electronegative elements as F and O. In contrast, neither C-H- bonds nor C-C- single or C-C- multiple bonds can normally be distinguished from shifts.

Chemical shifts in the Cls and Ols ranges, as frequently observed in high polymers, are shown in Fig. 4. In carbonyl groups not only C, but also O, are not bound in the same way as in ether type groups. When F is the binding partner instead of O, the shifts of the Cls line are still more pronounced [5].

From the measured examples it follows that the half-width of the lines in the ESCA spectrum is about 1-2 eV. The largest shifts observed were ten times greater at the most. Hence information relating to the binding state is not always unequivocal. Although the resolution may be improved with the aid of an X-ray monochromator to reduce the half width of the exciting X-radiation, one is often dependent on additional information when identifying compounds. That is provided by, for example, the satellite structure of the Cls Line for unsaturated ring systems. For π -electrons the distance between the highest occupied level and the lowest unoccupied level is 5-9 eV. The probability of a simultaneous electron transition in the ionization of the Cls level has been estimated by D. T. Clark [6] et al. as 1-8 %. Weak lines on the low-energy side of the Cls line, situated at a distance of about 7 eV and having a few percent of the Cls line's intensity, were correlated by these authors to $\pi \longrightarrow \pi^*$ shake-up transitions.

Fig. 3 ESCA survey spectra of some polymers:
 left: polyethylene, polyvinylchloride, polytetrafluorethylene
 right: polyacrylonitrile, polymethyleneoxide, polydimethylsiloxane

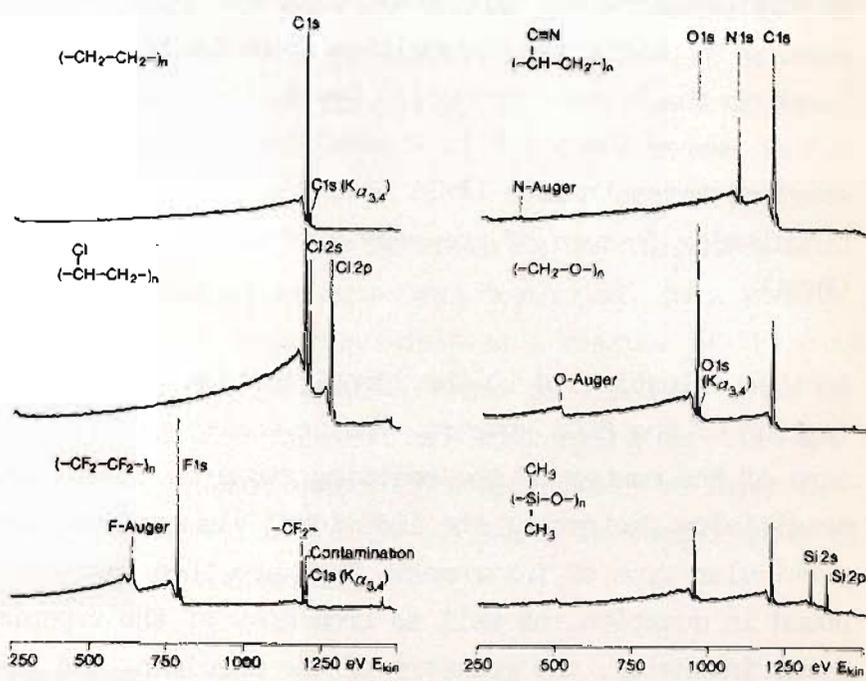


Fig. 4 ESCA C1s and O1s spectra of
 a) polyvinylacetate,
 b) polymethylmethacrylate,
 c) polyethylene terephthalate,
 d) polybutylene terephthalate

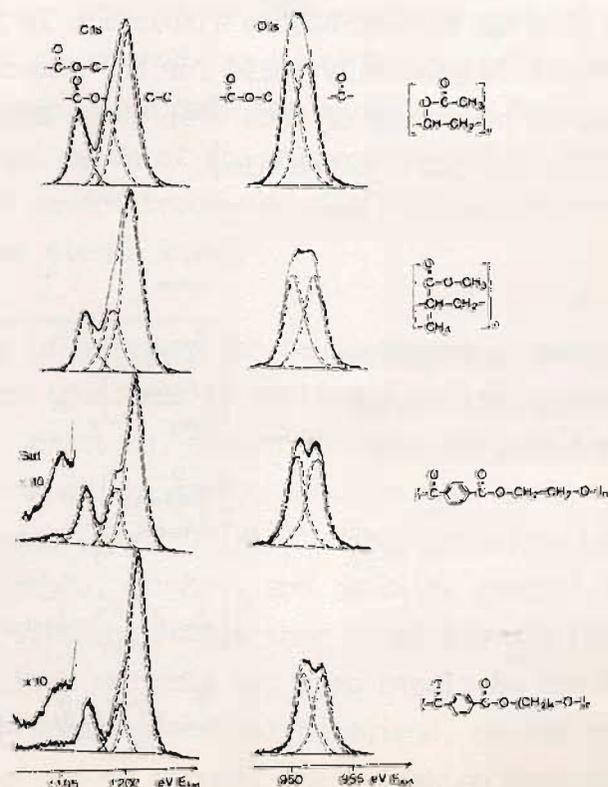


Fig. 1 (top) shows the satellite for polystyrene. It has about 8 % of the intensity of the Cls line. The line shape suggests a deconvolution into two components corresponding to an electron transition from the highest or second highest occupied energy level to the lowest unoccupied level. The distances from the Cls line are 6.2 and 7.0 eV respectively [6]. A satellite is also visible in the Cls spectrum of polyethylene terephthalate (PET) (see Fig. 4). The satellite is the most reliable distinguishing feature of the very similar spectra of PET and polymethyl methacrylate (PMMA).

Another valuable aid to the identification of high polymers is the quantitative evaluation of the ESCA spectra. The intensity of each ESCA line can be used as a measure of the number of the emitting atoms in a particular binding state. The relative sensitivity factors of the individual elements have to be measured only once for a particular type of instrument. They are then substantially independent of the compound in question, as well as from most of the experimental parameters, such as the X-ray intensity, the geometry of the specimen, and the vacuum conditions. The sensitivity factors published for various electron spectrometers and modes of operation of the analyser are within a factor of 10 for the most intensive lines of most elements.

Where there are chemical shifts in the spectrum of an element (as in Fig. 4) the intensity ratios (e.g. $\text{Cl}_{\text{C-C}} : \text{Cl}_{\text{C=O}}$) reflect accurately the quantity ratios for the corresponding binding states (Table 1). It follows that a calibration performed for an element is generally valid for the compounds of that element too. This represents a decisive advantage of ESCA over other methods, for calibration standards for surfaces are difficult to obtain.

Table 1:

Calculated and measured percentage of C-atoms in different binding types

sample	percentage of C-atoms bound in					
	-C ⁺ -C ⁻ -		-C(=O)-C ⁻ -		-C(=O)-O-	
	calc.	meas.	calc.	meas.	calc.	meas.
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}^3-\text{O}-\text{C}^2\text{H}_3 \\ \\ \text{C}^1-\text{C}^1\text{H}_2- \\ \\ \text{C}^1\text{H}_3 \end{array} \right]_n$	60	63	20	19	20	18
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}^3-\text{C}^1\text{H}_3 \\ \\ \text{C}^2\text{H}-\text{C}^1\text{H}_2- \end{array} \right]_n$	50	52	25	24	25	24
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}^3-\text{C}^1=\text{C}^1-\text{C}^1-\text{C}^1-\text{C}^1-\text{C}^1-\text{O}-\text{C}^2\text{H}_2-\text{C}^2\text{H}_2-\text{O} \end{array} \right]_n$	60	60	20	20	20	20
$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}^3-\text{C}^1=\text{C}^1-\text{C}^1-\text{C}^1-\text{C}^1-\text{O}-\text{C}^2\text{H}_2-\text{C}^1\text{H}_2-\text{C}^1\text{H}_2-\text{C}^2\text{H}_2-\text{O} \end{array} \right]_n$	66.7	67	16.6	16	16.7	17

From Table 1 it can be seen that polymers having the same shifts in their Cls spectra, e.g. PMMA and polyvinyl acetate, or PET and PBT, can be distinguished by quantitative evaluation of the Cls lines. Concentration data (molar or weight percentages) for copolymers or polymer alloys are best obtainable by plotting a calibration curve with the aid of standards.

In the case of metals, non-destructive methods for determining the thickness of oxide layers by varying the surface sensitivity have been developed. They involve, for example, the use of the oxide : metal intensity ratio as a measure of the oxide layer thickness, and the differences in information depth provided by lines of the same element at higher and lower kinetic energies and by varying the tilt angle of the sample relative to the analyser. These methods are applicable to layer systems in general if the binding state of an element in one layer is considerably different from that of the same element in another layer.

3. Examples of surface investigations

Some investigations will now be described to illustrate the points made in the discussion of ESCA, ISS, SIMS and AES at the beginning of this paper.

Several publications describe investigations concerned with the etching of polytetrafluoroethylene (PTFE) as a means of facilitating the bonding of this material [7,8]. Satisfactory sticking of adhesives can be obtained by, for example, treating the surface with Na in liquid ammonia [8]. In the etched layer neither N nor Na, and no F, but only C and O in one binding state each, were detected by ESCA. It follows that a layer of the PTFE thicker than the escape depth of the photoelectrons of F or of C in C-F₂ groups was decomposed. The less severe treatment with Na/naphthalene/tetrahydrofuran gives a considerably thinner etched layer.

Another way in which the surface energy of polymers can be increased is to subject them to corona discharge treatment. This treatment is applied to polyethylene, for example, to make the material easier to print on, easier to bond, etc. ESCA reveals that this treatment results in oxidations of the carbon atoms at the surface, even acid or acid anhydride groups being formed (Fig. 5) [4]. Other oxidation products with smaller chemical shifts (keto, aldehyde, alcohol, and peroxide groups) are represented by almost equal intensities, with the result that no minimum is formed in the region of 1,196 to 1,201 eV. Long-lived radicals may also result in the formation of lines within this shift range. Ozone treatment of polybutadiene, on the other hand, results mainly in the formation of ketone groups. The oxidation products can

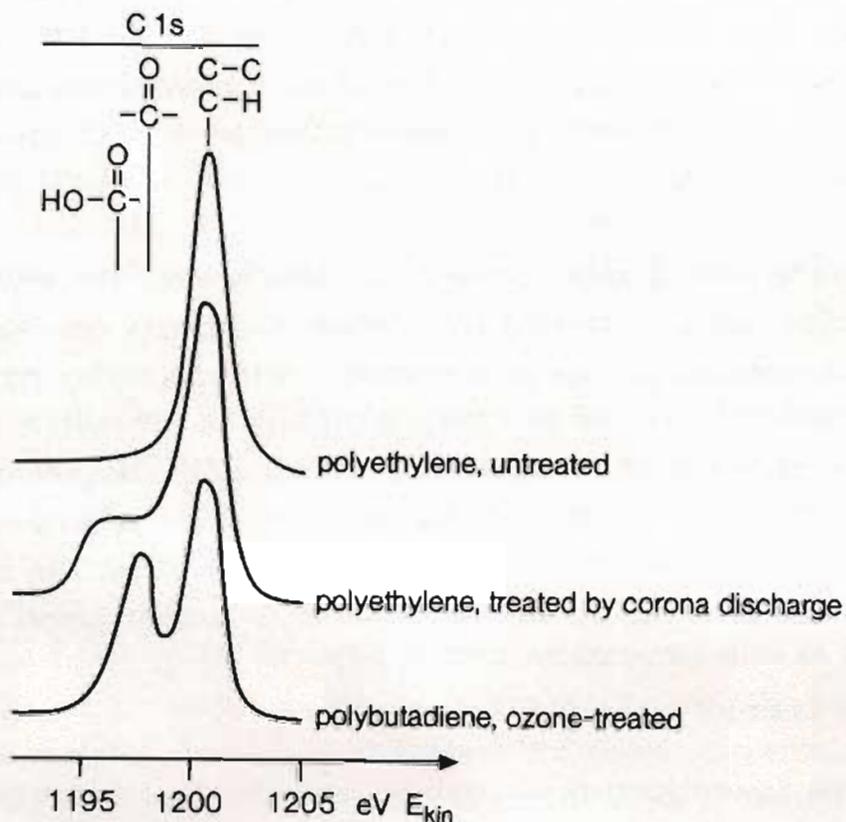


Fig. 5 ESCA C1s spectra of polyethylene, oxidized polyethylene and oxidized polybutadiene

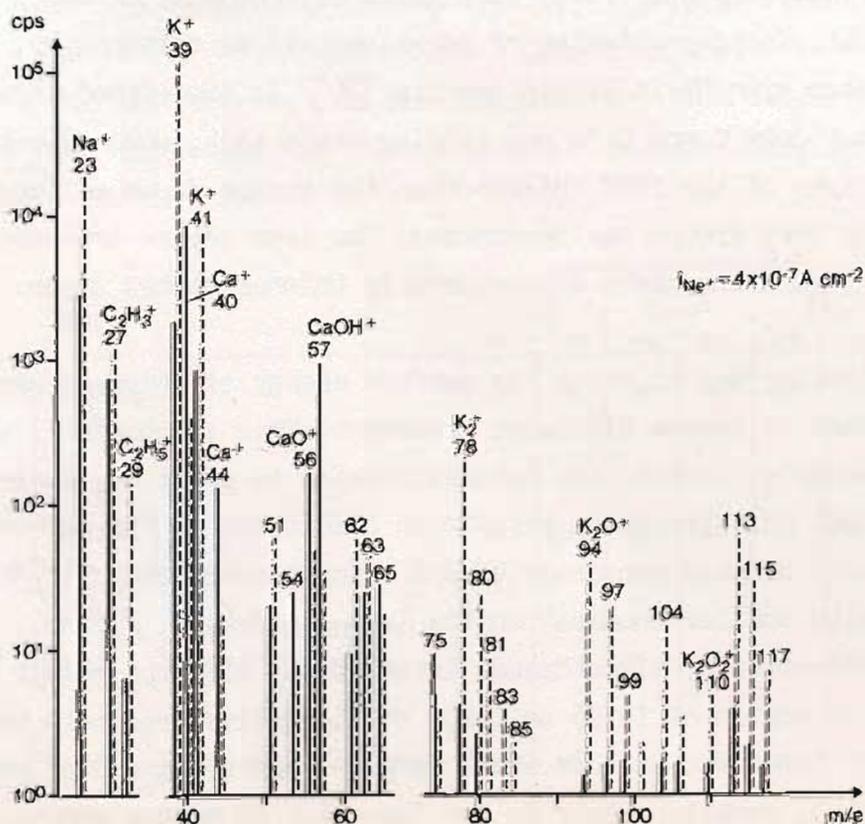


Fig. 6 Determination of calcium stearate on polyethylene by SIMS [13]

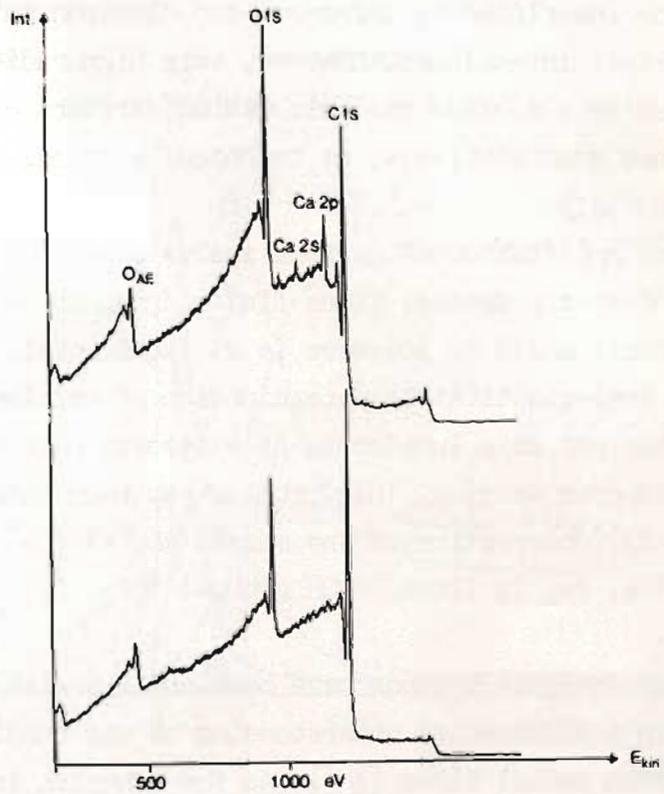


Fig. 7 Determination of calcium stearate on polyethylene by ESCA

Interface tire cord/rubber

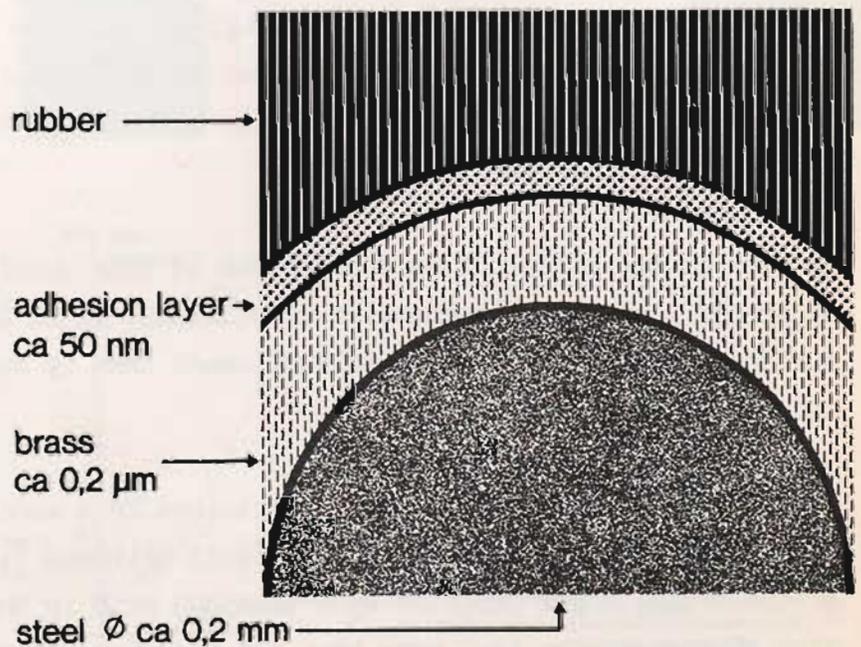


Fig. 8 Schematic drawing of the rubber/tire coat interface

also be identified by infra-red and electron spin resonance spectroscopy; to obtain sufficient intensities, however, very high radiation doses are necessary. When ESCA is used as a surface analysis method, effects can not only be detected, but also determined quantitatively, at technically normal irradiation doses.

Another application of surface analysis methods is the detection of surface deposits (of antistatic agents, fibre finishing agents etc.) and of surface exudations by substances added to polymers (e.g. lubricants). An example is the detection and at least semi-quantitative determination of calcium stearate, which is often added to polyethylene as a lubricant. An excessive calcium stearate concentration at the surface impedes welding. This problem has been successfully studied both by SIMS (Fig. 6) (observation of the masses 40, 44 (Ca^+), 56 (Ca O^+), 57 (CaOH^+)) and by ESCA (Ca, 2s, 2p lines, COOH groups) (Fig. 7).

Surface analysis methods have been applied with great success in model experiments to gain a fundamental understanding of the bonding of brass-coated steel cords to rubber in radial tires [9]. As the adhesion is brought about by a very thin interfacial zone (Fig. 8) it is reasonable to study this zone by surface analysis methods. For this purpose, however, preparation techniques are needed which enable the interface to be uncovered. In this way a problem of interface analysis becomes one of surface analysis. Unfortunately no existing technique allows that to be done in a controlled manner. In general the cord and rubber are separated under liquid nitrogen. The separation line can occur more or less as a matter of chance either at the bond layer/brass interface or at the bond layer/rubber interface, or it may be in the adjacent rubber. As the freshly ruptured surface reacts in ambient air the sample must be prepared under a protective gas. These preparative difficulties, considerably more than the inadequacies of the methods themselves, may reduce the value of the analytical findings.

In view of the difficulties encountered in this specific case, none of the methods by itself permits comprehensive conclusions. So it is necessary to combine several surface analysis methods and to supplement them by such other methods as SEM, TEM and the electron microprobe.

Figure 9 shows ESCA depth profiles obtained in a model experiment with brass plate after separation of the bond under liquid nitrogen [17]. Starting from the surface of the break, depth profiles were obtained both in the direction of the brass and in that of the rubber; they were then put together at zero depth in Fig. 9. This gives the concentration profile of a number of elements in the interface between the brass

Fig. 9 ESCA in-depth profile of a rubber-to-brass sample broken at liquid nitrogen temperature (adhesion system: hexamethylene tetramine/resorcinol/SiO₂)

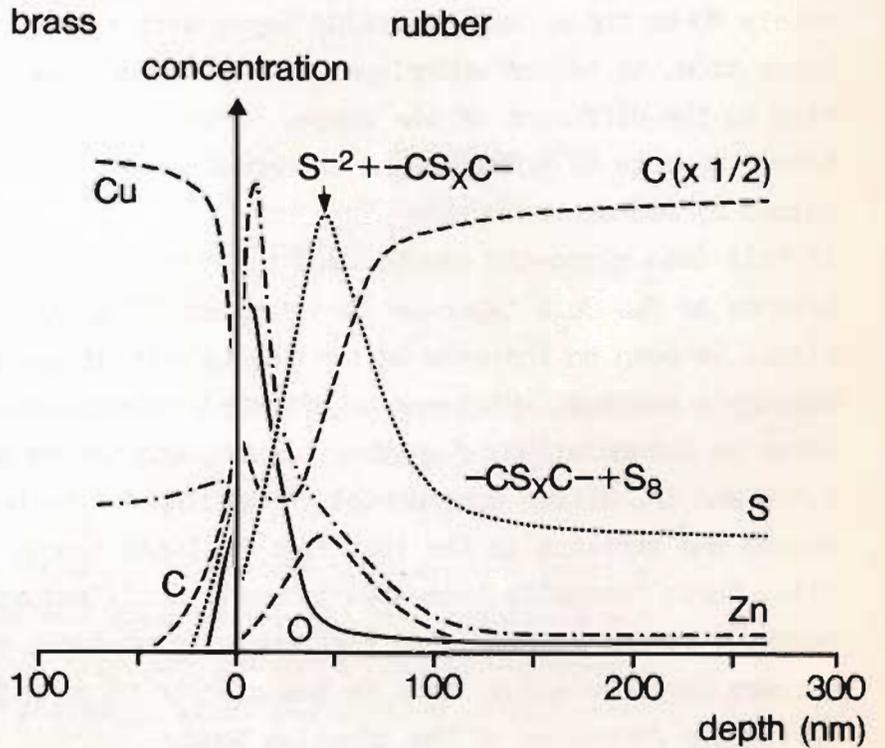
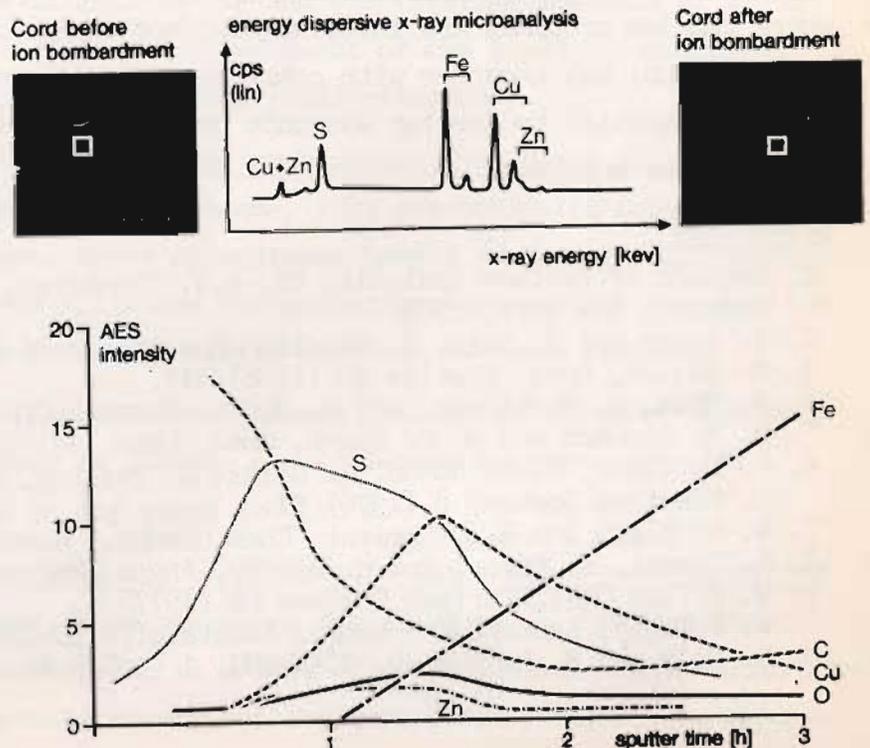


Fig. 10 AES in-depth profile of a tire cord surface taken with a combined SEM/AES apparatus [10]. The tire was broken at liquid nitrogen temperature. The analyzed area was selected by energy dispersive X-ray microanalysis.



and rubber. As can be seen, the adhesion layer consists essentially of an approximately 80-nm thick Cu(I) sulphide layer with a small excess of sulphur and, on the brass side, it has an underlayer consisting of some ZnS + Zn O, which acts as a barrier to the diffusion of the copper (thus preventing excessive copper sulphide formation). Because of charging and decomposition, corresponding profiles cannot be obtained by AES on the rubber side; they can, however, be obtained on the brass side. In this case micro-AES can be used to advantage to obtain depth profiles of residual islands of the Cu₂S layer on cord samples (Fig. 10). As the C signal declines, the S signal is seen to increase before the Cu and Zn signals. The S intensity passes through a maximum, which may be situated before those of Cu and Zn. The depth to which an accumulation of sulphur occurs, and the relative positions of the maxima of S, Cu and Zn, differ considerably according to the bonding system employed. Unexpected and striking is the fact that FE lines appear rather early in the depth profile. Their intensity increases linearly until saturation in the steel core is reached. It may be concluded that there is no ideal brass layer on the cord but a ternary Cu-Zn-Fe alloy. Thus Fe has also to be considered as a reaction partner during the formation of the adhesion bond.

The use of surface analysis methods in the study of high polymer problems is still in its infancy. The examples discussed should have demonstrated, though, that polymer surfaces and - if suitable preparation techniques are used, interfaces, too - can be characterized. The last example, in particular, was intended to show that, where complex problems are involved, surface analysis methods should be used, not in isolation, but together with other microscopic and spectroscopic techniques. It is also essential to develop adequate preparation techniques, especially in the case of interface analysis.

Literature

1. Methods of Surface Analysis, Ed. A.W. Czanderna, Elsevier Scientific Publ. Company, New York, 1975.
2. S. Storp and R. Holm, *J. Electron Spectrosc.* 16 (1979) 183.
3. G. Müller, *Appl. Physics* 10 (1976) 317.
4. R. Holm, L. Morbitzer, and S. Storp, *Kunststoffe* 67, 11 (1977) 717.
5. C. R. Ginnard and W. M. Riggs, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1310.
6. D. T. Clark, D. B. Adams, A. Dilks, J. Peeling, and H. R. Thomas, *J. Electron Spectr.* 8 (1976) 51.
7. W. M. Riggs and R. G. Beimer, *Chem. Techn.*, November 1975 p. 652.
8. H. Brecht, F. Mayer, and H. Binder, *Angew. Makromol. Chem.* 33 (1973) 89.
9. W. J. Van Ooij, *Surface Science* 68 (1977) 1,
W. J. Van Ooij, *Kautschuk + Gummi, Kunststoffe* 30 (1977) 739.
10. R. Holm and B. Reinfandt, *SCANNING*, 1 (1978) 42.

(3.2) UP TO DATE SURFACE ANALYSIS TECHNIQUE FOR
COMPOSITION DETERMINATION OF SURFACES :
QUADRUPOLE IONIC MICROPROBE

J. FAY ; A. DIEBOLD

I.S.A. RIBER - 22 bis, boulevard de l'Hôpital Stell
92505 RUEIL MALMAISON - FRANCE

An original device for surface analysis and profile studies has been realized by the combination of a duoplasmatron type ion gun and a high performance quadrupole analyser. After description of the instrument, some results are presented : traces detection, ionic images, profile studies.

The increasing needs in qualitative and quantitative analysis of solid surfaces, have resulted in the development of two kinds of equipments based on the principle of secondary ionic emission :

- the first kind uses the conventionnal magnetic filtering and high density primary beams. They are generally known as ion microscopes. These apparatuses have a very high sensitivity to elements at traces concentration, increasing of 2 or 3 decades the detection limits of other analysis technics.

More over, recent developments in semi-quantitative analysis have allowed to achieve concentration measurements with a precision in the range of ± 20 %.

- the second kind are used for more fundamental studies called static SIMS, involving very low primary ion density. This kind of experiment is mainly directed towards characterisation of superficial adsorption and desorption ; these phenomena being very fast, magnetic mass spectrometers are not suitable.

QUADRUPOLE FILTER Q 156

The use of a quadrupole analyser in SIMS technique requires very high performances for a given mass range in :

- sensitivity
- signal/noise ratio
- resolution
- mass discrimination

The performances of a quadrupole analyser are mainly determined by :

- The input and output optics of the filter
- The geometrical dimensions of the analyser
- The high frequency applied to the rods

In the Q 156, the ions formed at the surface of the sample pass through a 45° selector which suppress from the analysed beam all parasit particles (neutral, photons, high energy ions), this increases signal/noise ratio.

The quadrupole analyser itself is a high precision assembly of 4 molybdenum rods, 15.6 mm diameter each.

The size of the rods is the same for any mass range (300, 600 or 1000 according to the analysis requests).

The very powerful supply permits to work at 2, 1.5 or 1.2 MHz on the 3 ranges.

At the output of the filter, an off axis 21 dynodes electron multiplier amplifies the signal on an electrometer, a digital counting line and recorder or on CRT display in order to realize ionic images.

In the case of profile analysis or fast phenomenon, a peak selector multiplexer permits to follow only some elements.

These specifications permit to keep excellent results on SIMS analysis on the 4 main characteristics :

- Sensitivity : detection of 10^{15} Boron atom/cm²
- Signal/noise ratio : 10^8 for a great number of elements
- Resolution : $R > 18 M$
- Mass discrimination: low reduction of signal at high masses.

For this reason, new equipments, faster and also less expensive and less bulky have been developed, they are based on quadrupole analysers. Nevertheless, in order to keep the intrinsic high sensitivity of the SIMS technique, the quadrupoles used in this aim must have very high performances in transmission, resolution, signal/noise ratio and mass discrimination.

The NEW RIBER MIQ 156, QUADRUPOLE IONIC MICROPROBE, has been developed in order to realize the best compromise between these two main applications, by combining the possibilities of ionic microscopy and quadrupole filtering.

This quadrupole ionic microprobe is composed of :

- Ion gun
- Quadrupole filter
- Vacuum system and accessories.

ION GUN MODEL CID 15

The ion gun used in this equipment is duoplasmatron type, producing negative or positive ions at an energy reaching 15 KeV.

A hot cathode and a cold cathode permit to obtain ions from noble gases (Argon, Xenon, Krypton) necessary in some particular applications.

The ion beam is focussed and alined on the input slit of a 90° magnetic sector. This sector is foreseen to suppress any impurity from primary beam, as neutral particles emitted by the gun, as well as desorption ions.

The beam is then refocussed and its density and diameter are independently adjustable.

The minimum diameter obtained is 2 microns.

Deflection plates permit to scan the ion beam in a 4 mm square.

The visualisation is achieved by amplification of the current absorbed by the sample or by detection of the secondary electrons emitted under bombardment.

The dimension of the scanned area is adjustable by modification of scanning voltage. Without scanning, the maximum density is 20 mA/cm² which permits to realize the concentration profile in a very short time.

VACUUM SYSTEM AND ACCESSORIES

The vacuum system is completely bakeable, as realized in ultra-high vacuum technology.

The combination of ionic and titanium sublimation pumping permits to obtain an ultimate vacuum of 5×10^{-11} Torr.

During the bombardment, a differential pumping of the ion gun permits to keep the pressure in the range of 10^{-9} Torr. The sample is mounted on a high precision manipulator. After analysis, it can be taken in a sample loading lock and a new sample can be introduced.

The operation takes 5 mn maximum. The main advantage of such a system in comparison of carrousel is that the analysis chamber is never put to air, and the sample can be heated, cooled, polarized without difficulty.

EXAMPLES OF APPLICATIONS- Lateral resolution (picture 1)

The image is made in absorded current mode.

The tracks of this integrated circuit are of 10 microns.

The image has been realized with a 15 KeV argon bombardment.

- Ionic image (picture 2 and 3)

The mass spectrum obtained by bombarding an integrated circuit presents :

Si^+ (28) Si^{++} (14) Si^{+++} (9 1/3) SiO^+ (44)

Al^+ (27) Al^{++} (13,5) K^+ (39) Na^+ (23)

After the realization of an absorded current image, the analyser adjusted on these masses, permitted to realize mapping of these elements.

Thus, carbon is only located on the bounding disc, as well as sodium and potassium which give also some traces on bounding wire.

It is interesting to note that the image of peak 27 (Al^+) is different of the one of peak 13.5 (Al^{++}).

This shows that an impurity type $C_2H_3^+$ participates to mass 27.

At least, we can constat oxyde Silicon (SiO^+) in the vicinity of the tracks.

This presence perturbs the emission of Si^+ (28) creating intensity variations in the image, which are not detected in Si^{++} and Si^{+++}

The realisation of these images took only a few seconds.

- Concentration profiles

An example of concentration profile of Boron in Silicon, shows the excellent sensitivity of Q 156, the rapidity of the analysis and the good resolution in depth obtained by the combination of scanning of primary beam and detection by electronic window associated to scanning.

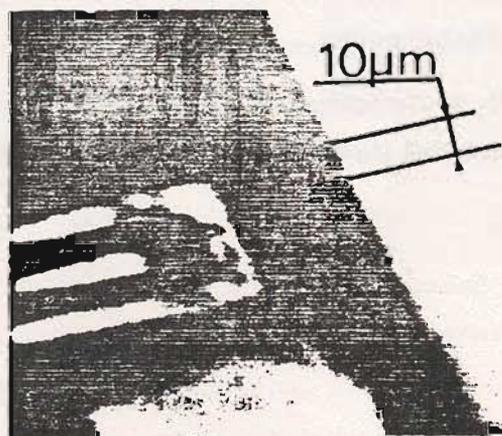
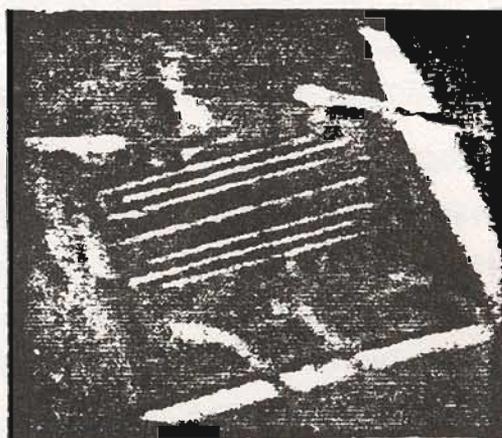
Such a system is very versatile as the user can choose the size of bombarded area and the analysed area.

These few examples show that the use of a quadrupole analyser and a scanning ion gun, bring a lot of answers to surface or in depth analysis problems.

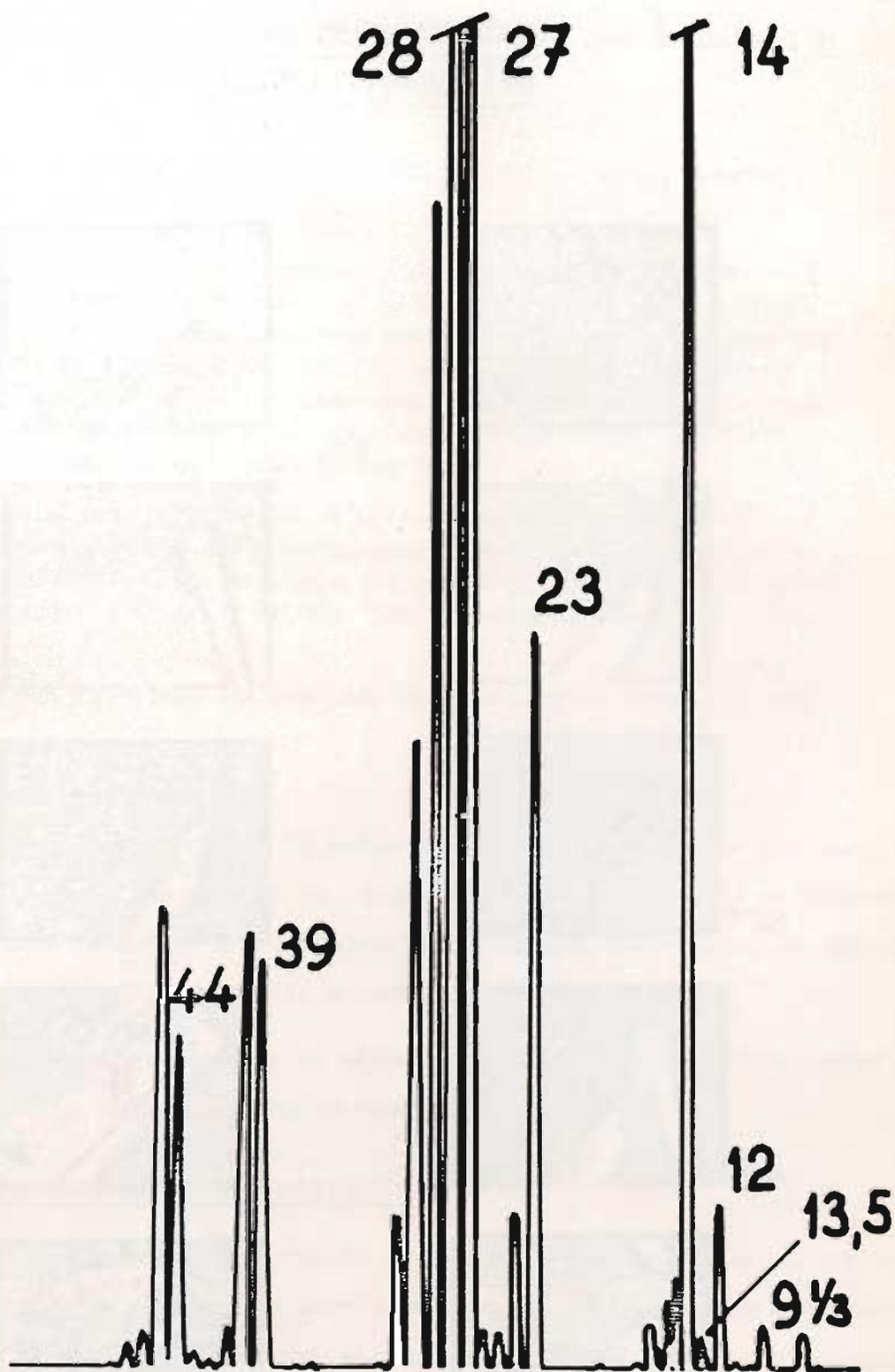
Such an equipment binds the two systems presently used and increases the utilisation possibilities.

Associated to other techniques as AUGER Microscopy, the MIQ 156 is now one of the most powerful system for solid surface characterization.

INTEGRATED CIRCUIT
VISUALISATION

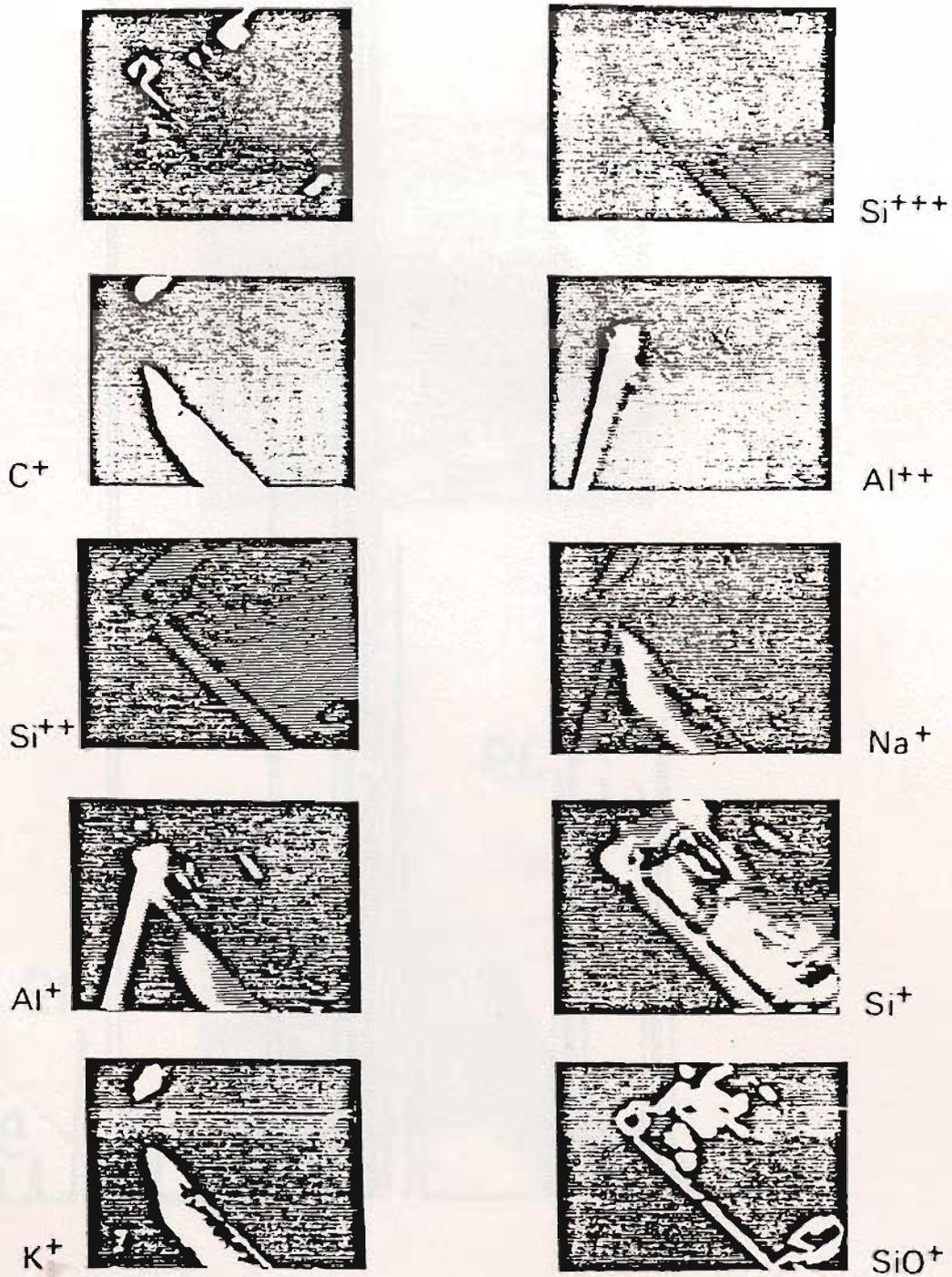


PICTURE 1.



PICTURE 2

SIMS IMAGING OF AN
INTEGRATED CIRCUIT



PICTURE 3

DESORCIÓN TÉRMICA Y ELECTRÓNICA INDUCIDA DE UNA CAPA DE OXÍGENO ADSORBIDA EN VOLFRAMIO

M.P. López Sancho y J.M. López Sancho

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres Quevedo".
C.S.I.C. Madrid.

En este trabajo se presentan los resultados experimentales de adsorción a temperatura ambiente de oxígeno en volframio y desorción de la capa formada obtenidos por bombardeo con electrones lentos combinado con la elevación programada de la temperatura. De los resultados obtenidos se desprende que el oxígeno se adsorbe en dos estados denominados β_1 y β_2 , con poblaciones de 5.7×10^{14} y 3.4×10^{14} moléculas/cm² respectivamente.

Al elevarse la temperatura por encima de los 600K, el β_2 se transforma en un nuevo estado llamado β'_2 que se desorbe a partir de los 1200K en forma de óxidos. El estado β_1 desorbe en forma de oxígeno atómico a partir de los 1700K alcanzando el máximo a los 2200K.

Se han calculado las energías de desorción de todos los estados.

I. INTRODUCCION

El fenómeno de adsorción de oxígeno en volframio es uno de los más extensamente estudiados, desde los tiempos de Langmuir (1). Su interés radica fundamentalmente, en la fuerte interacción entre adsorbato y sustrato, que provoca en determinadas condiciones la reconstrucción de la superficie.

El sistema experimental y el método seguido se han descrito en otra comunicación (7) por lo que no se menciona en este trabajo.

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES E INTERPRETACION

Cuando se establece una presión de oxígeno en el recinto en el que se encuentra el sustrato, y se registra la corriente superficial provocada por bombardeo electrónico (10μ A) se obtiene una corriente debida a iones O^+ en la forma indicada en la Fig. 1, donde se incluye también la distribución de energía.

Los resultados se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 1) Durante la primera parte de la adsorción no se detecta ningún tipo de corriente iónica

nica de superficie, lo que implica la existencia de un estado llamado β_1 , con sección eficaz de ionización inferior al límite detectable ($\sim 10^{-24} \text{ cm}^2$).

En trabajos recientes (2)(3)(6) llevados a cabo con la técnica de medida de distribución de energía de los iones desorbidos por impacto electrónico (ESDIED), se han reconocido dos estados β_1 , llamados rápido y lento.

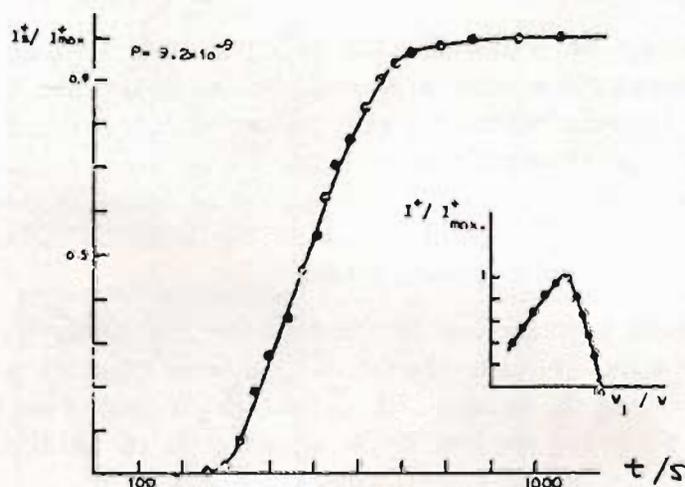


FIG. 1

2) A partir de que la superficie ha recibido una dosis superior a los 2×10^{-6} torr \times seg, comienzan a detectarse iones O^+ . Este estado recibe el nombre de β_2 y se forma hasta que el sustrato ha recibido una dosis de 10^{-5} torr \times segundos.

Estos resultados pueden explicarse, de acuerdo con los datos obtenidos por LEED y cambios de la función de trabajo por Bauer (9) como resultado del paso de una capa no reconstruida en lo que dominan las interacciones sustrato-adsorbato, a una capa en la que dominan las interacciones adsorbato-adsorbato. Este cambio ocurre, de acuerdo con los autores citados, a un cubrimiento crítico de 0.75 de monocapa. Este resultado coincide, como se verá más adelante, con los datos de población medidos por desorción térmica en este trabajo.

A la vista de estos resultados se hace necesaria la aplicación de otra técnica para conocer las poblaciones de estos estados. En nuestro caso se ha empleado con este objeto el método de desorción térmica. De los resultados obtenidos se pueden calcular las poblaciones de los dos estados, así como los espectros de desorción representados en la Fig. 2. De estos resultados se deduce que la población del estado β_1 es de $6 \times 10^{14} \text{ mol/cm}^2$ y el del β_2 de $3.0 \times 10^{14} \text{ mol/cm}^2$, (de acuerdo con

los resultados de Wang y Gomer (5)) presentando este último una sección eficaz de ionización de $5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$.

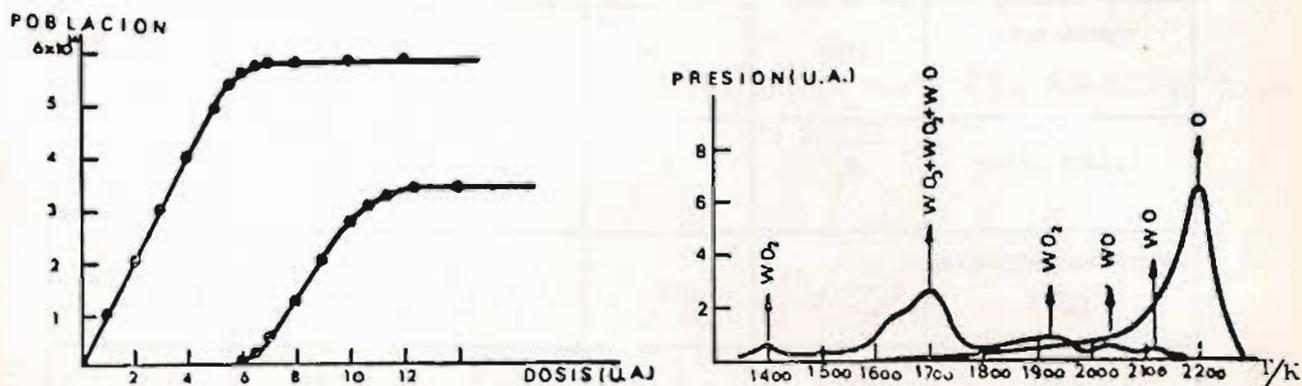


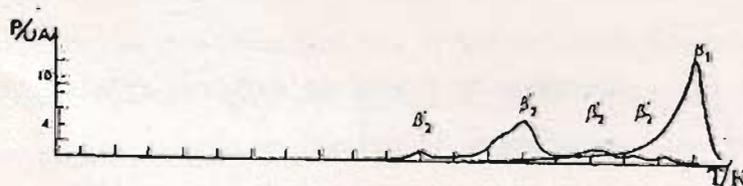
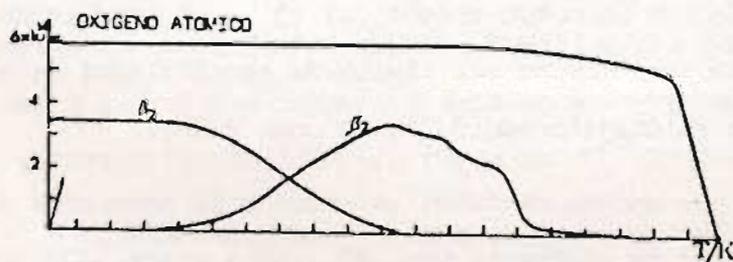
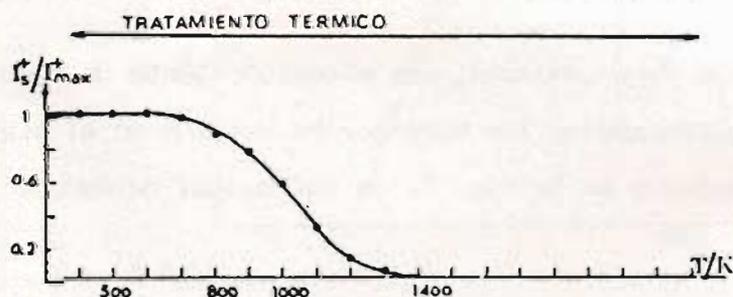
FIG. 2

Si se produce, en una capa completa, una elevación lenta de temperatura ($\sim 10 \text{ Ks}^{-1}$) registrándose simultáneamente los aumentos de presión en el sistema se obtienen los resultados representados en la Fig. 3, de los cuales se deducen los siguientes hechos:

- 1º. Al elevarse la temperatura por encima de los 600 K el estado β_2 del oxígeno comienza a desaparecer, formándose un nuevo estado, el β'_2 , no produce desorción de iones ni de partículas neutras dentro del límite de sensibilidad de nuestros instrumentos. La energía de la transformación es de unos 2.2 eV.
- 2º. Si se eleva la temperatura por encima de 1200K se provoca la desorción del nuevo estado β'_2 , en forma de óxido de wolframio (WO , WO_2 , WO_3) entre 1200K y 2000K con energías de activación que van desde 3.9 eV a 5.8 eV, con cinéticas de primer orden.
- 3º. A partir de 1700K el estado β_1 , desorbe en forma de oxígeno atómico, con una energía de unos 6.3 eV y mediante un proceso de primer orden.

En la tabla siguiente se recogen los datos energéticos mas importantes referentes a los procesos expuestos.

ESPECIES DESORBIDAS	WO ₂	WO ₃ +WO ₂ +WO ₃	WO ₂	WO	O
TEMPERATURAS (K)	1400	1700	1900	2040	2200
ESTADO ORIGEN	β ₂ ⁱ	β ₂ ⁱ	β ₂ ⁱ	β ₂ ⁱ	β ₁
FACTOR PREEXPONENCIAL (s ⁻¹)	2.917×10 ¹³	3.54×10 ¹³	3.96×10 ¹³	4.25×10 ¹³	4.58×10 ¹³
(eV)	3.9	4.79	5.39	5.82	6.3
ENERGIA DE DESORCIÓN (Kcal/mol)	89.9	110.59	124.2	134.2	145.39



BIBLIOGRAFIA

- (1) J. Langmuir. J. Am. Chem. Soc. 37, 1139 (1975)
- (2) T.E. Madey. Surface Sci. 33, 366 (1972)
- (3) V.N. Ageev y otros. Soviet Physics. Techn. Phys. 21, 596 (1976)
- (4) E. Bauer, J. Poppa y Y. Viswamaja. Surface Sci. 58, 517 (1976)
- (5) C. Wang y R. Gomer. Surface Sci. 74, 389 (1978)
- (6) K.W. Aschcraft, J.H. Leck y E.M. Williams. J. Phys. C. Solid. State, 7, 1966.

PRESENTACION POSTER

ALGUNOS EJEMPLOS DE APLICACION DE LA ESPECTROSCOPIA AUGER AL ANALISIS DE LA COMPOSICION QUIMICA DE SUPERFICIES SOLIDAS.

GRUPO DE FISICA DE SUPERFICIES
DE LA
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MADRID (*)

R E S U M E N

En este panel se muestran algunos ejemplos, tomados de trabajos recientes efectuados primordialmente en nuestro laboratorio, - de aplicación de la técnica Auger al estudio de la composición química de:

- i) La superficie de un material $\left\{ \begin{array}{l} \text{puro} \\ \text{con sustancias adsorbidas} \end{array} \right.$
- ii) La región del volumen cercana a la superficie de un material, mediante la realización de un "perfil de profundidad".

Entre los ejemplos que se muestran figuran:

1. Distribución de oxígeno en muestras de paladio (*).
2. Segregación y precipitación de impurezas no metálicas en superficies de metales.
3. Oxidación de silicio.

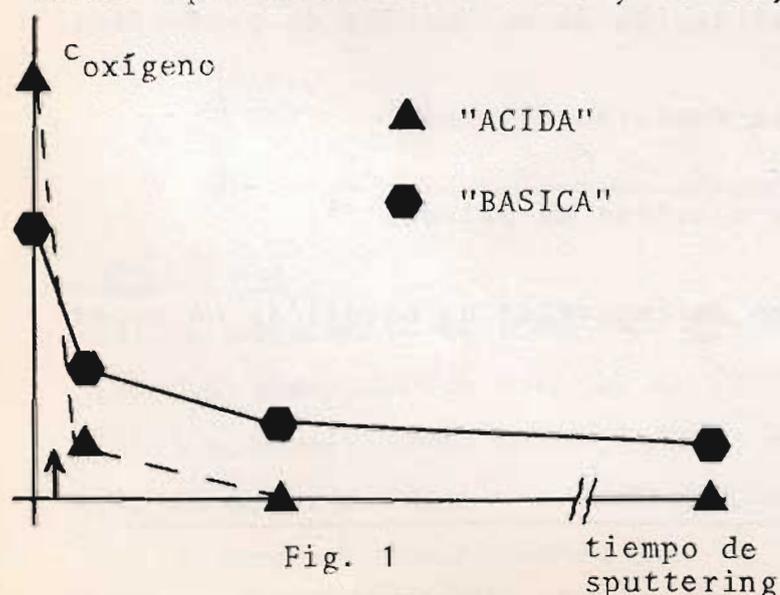
(*) El 1er ejemplo en colaboración con J. GINESCÁ(I.Q.S.Barcelona).

T E X T O

El objeto de la presente comunicación es el de llamar la atención de personas no especializadas en el campo de Física de Superficies - acerca de las posibilidades de la Técnica Auger como medio de análisis de la concentración de especies químicas cerca de la superficie mediante la exposición de algunos ejemplos recientes del trabajo de nuestro laboratorio.

1. Distribución de oxígeno en muestras de Pd

El origen de este trabajo se encuentra en los estudios electroquímicos de muestras de Pd oxidadas en distintas condiciones (fundamentalmente medio "ácido" y medio "básico") que se llevan a cabo en el Instituto Químico de Sarriá. Con objeto de obtener una descripción microscópica de los sistemas correspondientes, se llevó a cabo⁽¹⁾ un análisis Auger en profundidad ("depth profiling") de la muestra - mediante bombardeo de iones y exploración electrónica simultánea. Para ello se midieron simultáneamente en función del tiempo de "sputtering" las alturas de los picos Auger del Pd ($E = 303 \text{ eV}$), del O y también del contaminante C, que aparece en considerable cantidad, posiblemente debido a contaminación de la muestra con monóxido de carbono. Una vez llevadas a cabo las oportunas correcciones, la altura de cada pico es proporcional en primera aproximación a la concentración del elemento en cuestión. La concentración de oxígeno en función del tiempo de "sputtering" (o lo que es igual, a la profundidad) para ambos tipos de muestra: ácida y básica, se muestra en la Fig. 1. Se



observa que para la muestra "ácida" la concentración de oxígeno decae rápidamente con la profundidad. La flecha de la figura corresponde aproximadamente a una monocapa de profundidad. Por el contrario, en la muestra "básica" se encuentra oxígeno en cantidad apreciable hasta profundidades equivalentes a centenares de monocapa.

2. Segregación y precipitación de impurezas no metálicas en superficies de metales.

El fenómeno de segregación de impurezas en superficies metálicas es de gran importancia técnica. En efecto, sucede con frecuencia que la concentración relativa de una determinada impureza en la superficie no guarda relación directa con la concentración correspondiente en el volumen y una medida exclusivamente de esta última puede resultar ineficaz (o incluso causante de error) para el estudio de determinados procesos superficiales.

A título de ejemplo (Fig. 2) mostramos (2) la evolución de contaminantes cerca de la superficie de una muestra de cobre previamente pulida con H_3PO_4 cuando dicha muestra es sometida a los tratamientos siguientes: (i) Recocido a $T = 380^\circ C$. (ii) Bombardeo con electrones de 2 KeV (corriente electrónica $15 \mu A$).

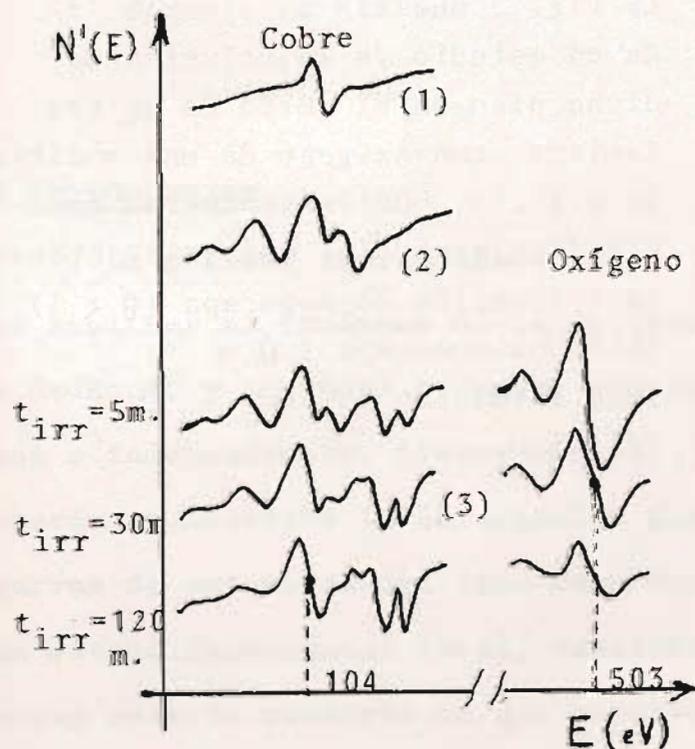


Fig. 2
inexistente antes del recocido.

La curva (1) muestra la región del espectro en torno a 100 eV, en la que solamente se observa el pico C del cobre a 103,5 eV. Se trata de la muestra no-contaminada en superficie. La curva (2) muestra el resultado de un recocido a $380^\circ C$ durante 5 min. Se aprecian los picos marcados A, B, D que se puede demostrar - corresponden a un óxido de fósforo segregado a la superficie. Como comprobación se muestra también la región de alrededor de 500 eV en la que aparece el característico pico del oxígeno,

El bombardeo con electrones en tiempos crecientes, t_e , (curva 3) conduce a profundas modificaciones en el espectro. Dichas modificaciones pueden interpretarse admitiendo que el haz electró-

nico disocia el compuesto fósforo-oxígeno liberando el oxígeno (obsérvese la disminución del pico del oxígeno a 503,5 eV) y dando lugar a fósforo quimisorbido (picos E,F,G).

En resumen, la técnica Auger permite seguir la evolución tanto de las especies químicas como de sus presumibles compuestos cerca de la superficie.

3. Oxidación del silicio

El pico Auger principal del silicio puro aparece a 92 eV. Cuando el silicio se oxida, dicho pico se transforma en otro que aparece típicamente a 82 eV. Esta disminución de energía puede interpretarse en términos de la aparición de un "gap" aislante al pasar de Si a SiO₂.

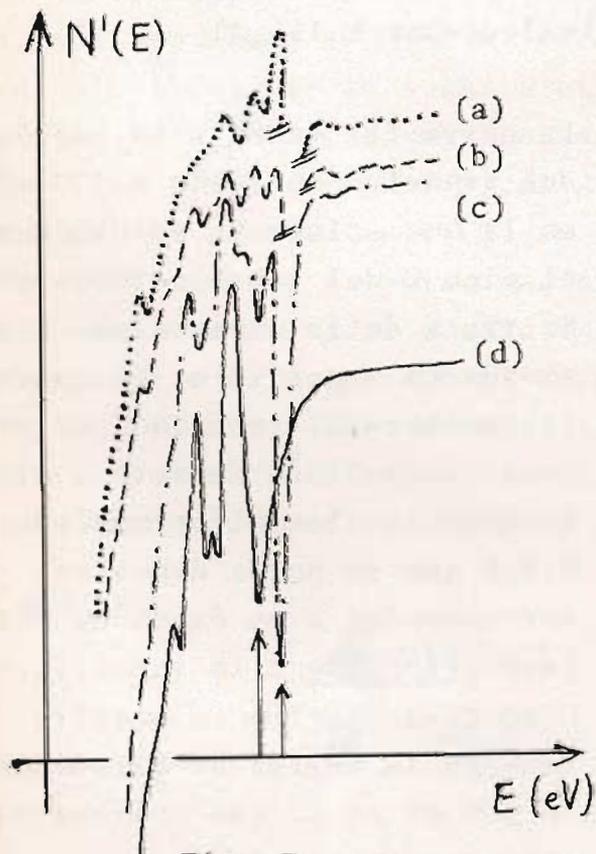


Fig. 3

La Fig. 3 muestra un ejemplo (3) de un estudio de la evolución de dicho pico en el curso de un tratamiento con oxígeno de una muestra de silicio. Obsérvese que es posible distinguir las distintas etapas. (a): Fracción de monocapa ($\theta < 1$) (b): Una monocapa ($\theta \approx 1$) (c): Formación de SiO₂ (d): SiO₂

REFERENCIAS

1. R. MIRANDA, J.M. ROJO, J. GINESCÁ (Resultados no publicados)
2. S. FERRER, A.M. BARÓ y J.M. ROJO. Surface Sci. 72, 433 (1978) y Le Vide, 185, 50 (1977)
3. M. SALMERÓN, Tesis Doctoral (U.A.M., Madrid 1974).

INTERACCION DE ELECTRONES LENTOS CON PARTICULAS ADSOR-
BIDAS EN UNA SUPERFICIE: DESORCION DE PARTICULAS NEU-
TRAS Y IONES

J. Rubio

J.M. López Sancho

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres
Quevedo".- C.S.I.C.- Madrid

RESUMEN

En este trabajo se presenta un modelo teórico de de-
sorción electrónica inducida por electrones lentos,
mediante el cual pueden calcularse las energías um-
brales de desorción de partículas neutras y iones, -
así como su relación con las transiciones electróni-
cas en el complejo adsorbido.

I INTRODUCCION

La primera teoría aparecida, y la más extensamente aceptada, pa-
ra explicar el fenómeno de la desorción electrónica inducida, se debe
a Redhead, y a Menzel y Gomer, que la propusieron de manera simultá-
nea e independiente. (Véase ref. 1). En el modelo en que se basa la
teoría se describe la interacción superficie-adsorbato por medio de -
curvas de potencial del tipo Born-Oppnhaimer en los casos de adsorción
en estado fundamental (M+A), excitado, (M+A)* y iónico (M+A)⁺. Su prin-
cipal acierto consiste en que permite predecir, mediante hipótesis au-
xiliares, el efecto isotópico en las secciones eficaces de ionización,
pero no indica como pueden calcularse la energía umbral de desorción
de partículas neutras.

Posteriormente Brenig, Bell, Cohen, Gomer, Madhukar y Clinton,
han discutido, sin llegar a un acuerdo, una teoría más sofisticada; sin

embargo, no permite cálculos directos sobre magnitudes medibles experimentalmente.

En este trabajo se presenta un modelo simplificado de desorción estimulada, apoyado en intentos recientes de cálculos de energías de quimisorción (2) presentándose una aplicación numérica al caso de la adsorción del estado α , del CO en volframio (100).

II DESCRIPCIÓN DEL MODELO

La superficie del metal queda caracterizada por la banda de conducción, $N(E)$ centrada, en el caso del W (100) en $-5,5$ eV y con una anchura de 10 eV, con el nivel de Fermi, a $-4,6$ eV y con un estado localizado por átomo de la superficie, de acuerdo con Doyen (3), situado en el centro de la banda. El adsorbato, CO, queda descrito por sus niveles HOMO y LUMO, distintos en cada caso. El Hamiltoniano efectivo para el conjunto adsorbato superficie es

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_i (E_i n_{i\uparrow} + E_a n_{as} + E_M n_{MS}) + U_{ii} n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \\
 & + U_{aa} n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + \sum_{ss'} (U_{ia} - I_{ia} \delta_{ss'}) n_{is} n_{as'} + \\
 & \sum_s (V_{aM}^s a_{as}^+ a_{Ms} + V_{iM}^s a_{is}^+ a_{Ms}) + cc
 \end{aligned}$$

(1)

donde solo se han tenido en cuenta las energías electrónicas, siendo E_i la energía del orbital de ionización (-34 eV), E_a la del orbital de afinidad ($-24,7$ eV), U_{ii} ($20,9$ eV) y U_{ia} (17 eV) las repulsiones interelectrónicas y I_{ia} (2 eV) la energía de atracción debida a las cargas de solape. Los valores se han obtenido a partir de resultados experimentales o, en su defecto, de cálculos numéricos (4).

a) Estado fundamental de adsorción: En este caso el nivel HOMO coincide con el nivel de ionización, y está ocupado por los electrones y situado a un nivel $E_i + U_{ii} = -14$ eV. El nivel LUMO se encuentra vacío

y se halla a $E_a + U_{1a} = + 7\text{eV}$. Estos dos niveles interaccionan con el del átomo superficial del metal, localizado en la superficie y situada $E_M = -5,5\text{eV}$.

Como resultado de la interacción los niveles varían y las nuevas posiciones se calculan utilizando la función de Green correspondiente al sistema completo, y la base $\{ |M\rangle + |H\rangle + |L\rangle + \sum_{\kappa} |K\rangle \}$ Se supone, en primera aproximación, que la interacción adsorbato metal se puede tratar de forma separada en dos partes: el efecto de los niveles descritos M, H y L es el de modificar la posición de los mismos y el efecto de la banda el de producir un ensanchamiento de los citados niveles. Las primeras posiciones, calculadas en la forma indicada en otro lugar (5) son:

$$\Delta E_M = -0,41, \Delta E_H = 0,01, \Delta E_L = 0,40\text{eV}$$

Si se supone que los elementos no diagonales de H que mezclan los estado de la banda con los H y L del adsorbato son prácticamente constantes, e iguales a V_{KH} y V_{KL} , la anchura de un nivel puede expresarse en la forma

$$\Gamma(E) = \pi |V_{kl}|^2 N(E) \quad (2)$$

donde V se refiere a H o L. En el caso de adsorción en el estado fundamental, hemos visto que ninguno de los niveles cae dentro de la banda de conducción, por lo que no presentan anchura de línea.

La energía de quimisorción es $\sum_j E'_j n'_j - E_j n_j = E_j h_j$ (0,8eV), donde E' y n' son las energías y números de ocupación de los nuevos estados y E y n de los antiguos. El valor obtenido corresponde a la energía de un es-

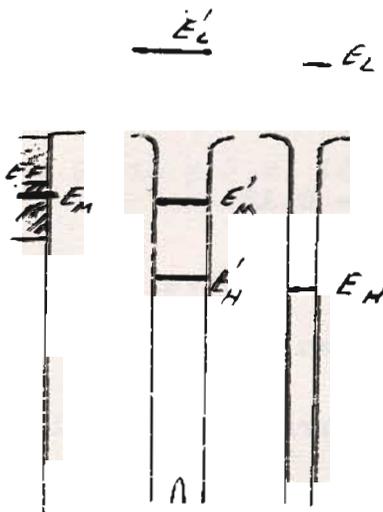


Figura 1

tado α -CO en una posición de adsorción perpendicular a la superficie y en interacción con un solo átomo de la red.

b) Estado excitado: Si en las condiciones en que se encuentra la molécula efectiva M+A, a distancia infinita, se promueve un electrón del orbital H al orbital L, puede ser necesario un aporte de energía de 6,3 eV (singlete) o de 4,3 eV (triplete). Considerando este último caso, los nuevos niveles serán $E_H = -19$ eV y $E_H = -9$ eV. Si se estudia en la forma indicada la interacción entre metal y molécula se obtiene unas variaciones de nivel de $\Delta E_M = 0,12$, $\Delta E_H = 0,02$ y $\Delta E_L = -0,10$ con una energía de adsorción positiva para todas las distancias, que corresponde a una curva repulsiva como la (M+A) indicada en la figura 2.

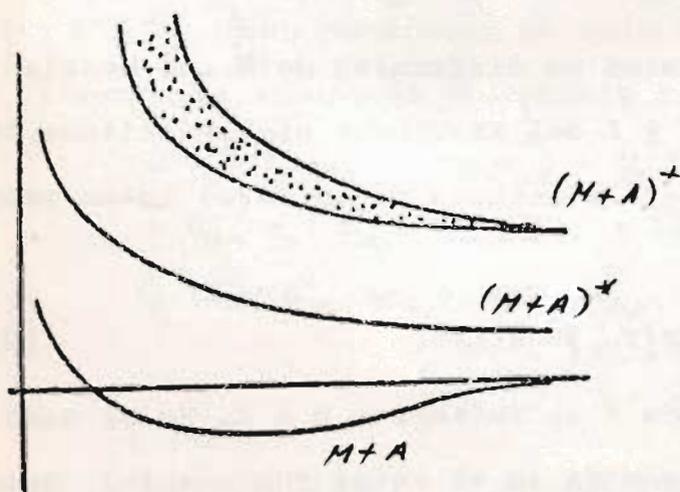


Figura 2

$$\Delta E_M = 0.11, \Delta E_H = 0.01, \Delta E_L = -0.12$$

lo que implica que la energía de quimisorción es positiva, es decir que la curva no presenta mínimo, como se indica en la figura 2.

El hecho de que el orbital se encuentre ahora dentro de la banda implica la existencia de una anchura de línea en el estado iónico. De acuerdo con la "regla de Oro", el tiempo medio de tunel, τ , de un electrón desde la banda del metal al orbital L es, de acuerdo con (2)

c) Estado iónico: Este estado de adsorción corresponde a la situación en que el orbital H (situado a -34eV) está ocupado por un solo electrón y el L (situado a -9eV) vacío. En esta situación la interacción con el metal modifica los niveles de la manera siguiente:

$$\zeta = A [|V_{KL}|^2 N(E)]^{-1}$$

Si se supone que los V_{KL} son proporcionales al solape (3) se obtiene

$$\zeta = B [S_{KL}^2 N(E)]^{-1}$$

siendo S_{ML} el solape entre el orbital M y el L. Suponiendo una distribución $N(E)$ constante, la probabilidad de que se neutralice un ión creado a una distancia r_0 de la superficie es

$$p = \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{\zeta} \frac{dx}{v} = \int_{r_0}^{\infty} \frac{1}{\zeta} \frac{dx}{\sqrt{V(r_0) - V(r)}}$$

siendo $V(r)$ la energía potencial del ión referido al mínimo de la curva; si se toma $V(r) = C e^{-\alpha r}$ (forma Born - Mayer) y S_{ML} de la forma del solape entre orbitales del tipo de los Slater, $S_{ML} \sim e^{-\beta r}$ se obtiene para p la forma

$$p \approx \sqrt{M} e^{-\delta r_0}$$

Siendo M la masa del ión, expresión que coincide con la obtenida por Redhead, Menzel y Gomer empleando unas hipótesis diferentes.

BIBLIOGRAFIA

- (1) T.E. Madey and J.T. Yates Jr. J. Vac. Sci. Technol. 8, 525, (1971)
- (2) G. Doyen and G. Ertl. Surface Sci. 69, 157 (1977)
- (3) G. Doyen and G. Ertl. Surface Sci 43, 197 (1976)
- (4) W.M. Huo, J. Chem. Phys. 45, 1554, (1966)
- (5) J. Rubio y J.M. López Sancho.- Para ser publicado.

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is arranged in several paragraphs and includes some mathematical symbols and possibly a diagram or table structure, though the details are too light to discern.

INFLUENCIA DE LOS DEFECTOS CRISTALINOS EN LA
REACTIVIDAD QUIMICA DE LAS SUPERFICIES METALICAS.

R. MIRANDA - J.M. ROJO y M. SALMERON.

Departamento de Física Fundamental.
Universidad Autónoma de Madrid.
Canto Blanco. MADRID, e

Instituto de Física del Estado Sólido (CSIC).
Sección de Física Fundamental.
Universidad Autónoma de Madrid.
Canto Blanco. MADRID.

R E S U M E N

En los últimos años, se ha acumulado evidencia acerca del papel, a veces preponderante, que los defectos en superficies metálicas - pueden desempeñar en conexión con la reactividad de una superficie (1). No obstante, en el momento presente no existen técnicas capaces de caracterizar sin ambigüedad tales defectos, si bien ha habido tentativas y resultados parciales en torno a dicha caracterización (2).

En el presente trabajo se describen los resultados obtenidos en superficies bombardeadas por iones. Dichos iones pueden dar lugar, por una parte, a defectos de distintos tipos y, por otra, a reordenación de la superficie. Se ha observado que ambas contribuciones pueden ser importantes en relación con la reactividad química.

Se hará especial énfasis en los resultados obtenidos en muestras de Ni (100). Se ha estudiado la cantidad de oxígeno adsorbido en dicha superficie, a presión parcial y recubrimiento constantes, en función de los parámetros del bombardeo previo y se ha encontrado un aumento notable en dicha cantidad de oxígeno.

Los resultados obtenidos pueden tener también relevancia en conexión con otros mecanismos de producción de defectos, por ejemplo, los derivados de los distintos métodos de preparación de partículas de catalizadores.

T E X T O

La importancia de los materiales de transición (Pt, Ni, Rh, Fe) en la catálisis está fuera de toda duda, pero ¿cuál es el papel que juegan las "imperfecciones" de la superficie de dichos metales en la actividad catalítica?. Es bien sabido, por ejemplo, que el proceso de preparación de catalizadores industriales altera, de un modo difícil de controlar, su eficacia y selectividad. ¿No estará conectado este hecho con la presencia (o ausencia) de determinadas imperfecciones?.

En general, estas "imperfecciones" pueden dividirse en -
i) defectos geométricos (escalones, "kinks", defectos puntuales, puntos de emergencia de dislocación, etc.) e ii) impurezas (O, A, Na, etc.).

Recientemente se ha demostrado que los escalones, por ejemplo, aumentan aproximadamente en un orden de magnitud la eficacia de la reacción $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$ sobre Pt [6(III) (III)]⁽¹⁾, y que los "kinks", aparte de evitar el empozoñamiento de los catalizadores de Pt aumentan dos órdenes de magnitud la actividad catalítica del Pt para las reacciones de hidrogenolisis - que implican rotura de enlaces C-C.⁽²⁾

Otra pregunta que viene inmediatamente a colación es ¿por qué estudiar monocristales en campanas de ultra-alto vacío, si todas las reacciones de catálisis se producen en altas presiones y sobre catalizadores polidispersos?. La importancia de las técnicas modernas de Física de Superficies en el campo de la catálisis es hoy día admitida como un hecho incontestable⁽³⁾. Desde el punto de vista de la Física de Superficies el esquema a seguir es el siguiente:

Cristales limpios → Estudios a baja presión (hasta 10^{-4} torr)
→ Estudios a alta presión (hasta 100atms.) → Catalizadores polidispersos.

Como parte de este amplio programa, inicialmente pretendemos:

- i) Caracterizar los defectos introducidos en la superficie de un monocristal por bombardeo iónico.
- ii) Analizar su influencia en la reactividad química para una reacción sencilla.

En este trabajo vamos a presentar los resultados obtenidos - para dos sistemas importantes, O/Pt y O/Ni.

PLATINO La selectividad del Pt para la hidrogenación o deshidrogenación se sabe que depende de la cantidad de oxígeno que haya en la superficie, así, en función de ésta, es posible obtener a partir de ciclohexeno, sólo benceno o bien benceno y ciclohexano⁽⁴⁾.

El estudio de la adsorción de oxígeno en Pt es, pues, de interés no sólo desde un punto de vista básico sino también de cara a la catálisis en la industria petroquímica.

Todos los experimentos a que nos referimos a continuación han sido realizados en una campana de ultra alto vacío ($p \approx 2 \times 10^{-10}$ torr) que contaba con LEED, AES, UPS y espectrógrafo de masas para análisis de la composición del gas residual.

El método de introducción de defectos en la superficie, ha sido el bombardeo con iones de Ar de 500 eV. Se ha calibrado el número de iones incidentes de modo que $\theta^+ = 1$ representa 1 ion de Ar por cada átomo de superficie ($\approx 10^{15}$ Ar⁺/cm²).

El oxígeno se introducía en la campana a presión fija (1×10^{-7} torr) y la cantidad absorbida en la superficie se medía por espectroscopia Auger.

La cara (110) del Pt, limpia y no irradiada es sabido que reconstruye a la estructura 2×1 al ser calentada por encima de 200°C.

Los resultados obtenidos para el valor de saturación del oxígeno frente a la dosis de irradiación, se representan en la figura 1.

El resultado más notable es que con una dosis tan pequeña como $\theta^+ = 0,01$, la reactividad con respecto al O₂ aumenta un 50%.

Aunque la simetría de la superficie bombardeada, según el diagrama de difracción de electrones (LEED) es 1×1 , el oxígeno absorbido la restablece a 2×1 , esto es, el oxígeno se absorbe ordenadamente (con simetría 2×1) incluso sobre la superficie desordenada y además de un modo reversible, de modo que cuando es removido de la superficie con CO o H₂, el diagrama LEED vuelve a ser 1×1 .

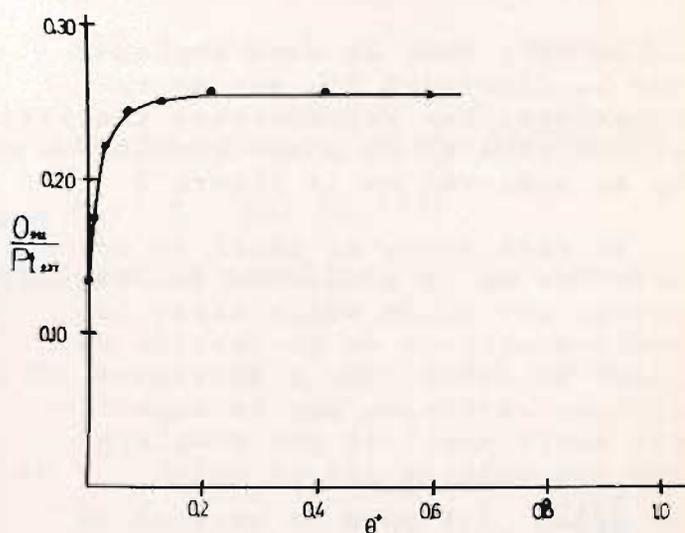


figura 1

Por otro lado se ha medido el decaimiento en intensidad de los spots de la superestructura 2×1 de la superficie limpia al bombardearla con Ar⁺. El resultado se muestra en la figura 2.

De nuevo, lo más notable es que sólo se precisan 3 iones de Ar por cada 100 átomos de Pt en la superficie ($\theta^+ = 0,03$) para que la intensidad decrezca al 50% de su valor inicial.

La correlación entre el aumento de la reactividad y la reconversión de la superficie a la estructura 1×1 parece evidente, sobre todo si tenemos en cuenta que una dosis tan pequeña como $\theta^+ \approx 0,01 - 0,03$ sólo puede crear un número de defectos de este mismo orden de magnitud ($\approx 1\%$).

Parece más bien que el aumento de reactividad esté conectado, en este caso, con la reconversión local de la superficie de 2×1 a 1×1 , químicamente más activa. El mecanismo posible para esta reconversión puede ser la cesión de la energía de los iones de Ar a una zona pequeña de la superficie que quedará localmente convertida en una isla de simetría 1×1 .

NIQUEL La hidrogenación selectiva del CO para su conversión en metano es un paso inicial - en la producción sintética de gas ciudad y otros combustibles gaseosos. El catalizador que la realiza es el Ni (5) y por otra parte el NiO es ampliamente empleado en desulfuración y oxidación selectiva de hidrocarburos. El crecimiento del óxido de níquel y la influencia de los defectos en él, es el objeto a que a continuación nos referimos.

En este caso la cara empleada fue la (100) del Ni, que no reconstruye. Los experimentos realizados son similares a los ya descritos para el Pt y los resultados obtenidos para la adsorción de O_2 se muestran en la figura 3.

En este caso, el papel de los defectos en la oxidación del Ni, parece ser el de suministrar los centros activos de nucleación de islas de óxido, que a continuación se extienden por la superficie hasta cubrirla por completo. Hay que señalar que el valor $r = \frac{0.512}{N_{1848}} = 1,9$ para un cristal de NiO es alcanzado en nuestros resultados para $\theta \approx 20$ y 100 Langmuirs de exposición.

Ahora bien, hay dos mecanismos, a través de los cuales pueden influir los defectos en el crecimiento del óxido.

- i) defectos superficiales actuando como centros de nucleación y
- ii) defectos por debajo de la superficie (vacantes o lazoes de dislocaciones etc.) que faciliten la difusión de oxígeno en el metal o viceversa.

Si presentamos (fig. 4) las pendientes iniciales de crecimiento del óxido frente a la dosis de bombardeo, podemos ver que el crecimiento es muy rápido hasta una dosis equivalente a 1 ion de Ar por cada átomo de Ni en la superficie, cuando ésta se encuentra saturada de defectos.

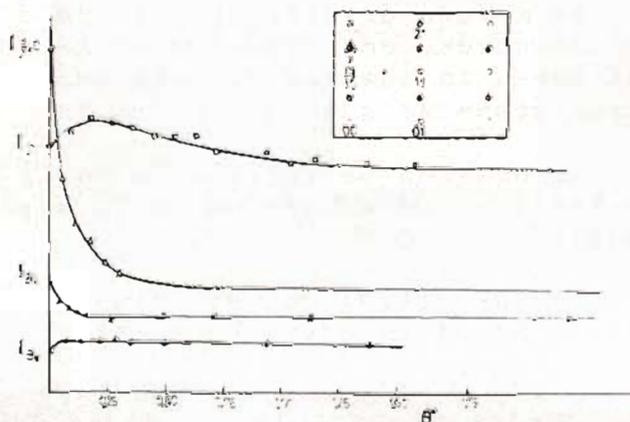


figura 2

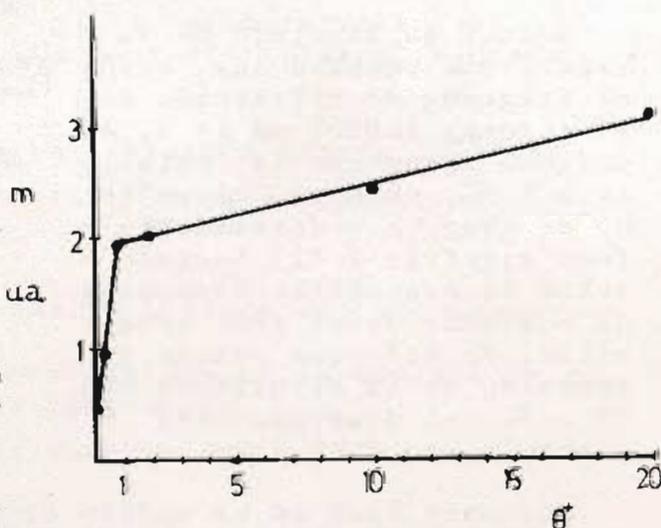
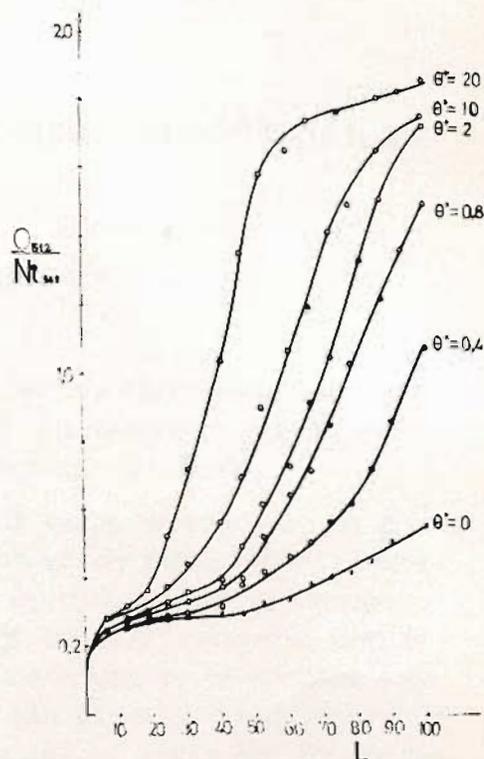


figura 4

Así pues, la mayor influencia de la irradiación es suministrar inicialmente centros de nucleación, probablemente asociados a defectos. El crecimiento de m a partir de $\theta^+ = 1$ parece ser más bien debido al aumento de la difusión metal-oxígeno debajo de la superficie favorecida por defectos.

figura 3



1. M. SALMERON, R.J. GALE y G.A. SOMORJAI. J. Chem. Phys. 67, 5324 (1.977).
2. D.W. BLAKELY y G.A. SOMORJAI, J. Catalysis 42, 181 (1.976).
3. J.J. Mc CARROLL, Surface Sci. 53, 297 (1.975).
4. C.E. SMITH, J.P. BIBERIAN y G.A. SOMORJAI, J. Catalysis 57, 426 (1.979).
5. G.C. BOND, "Heterogeneous catalysis". Clarendon Press. - Oxford (1.974).

Main body of the page containing several paragraphs of extremely faint text. The text is illegible due to low contrast and blurriness.

ESTUDIO DE LA INTERACCION DE CO CON VOLFRAMIO POR DESORCION ELECTRONICA Y TERMICA

M.P. López Sancho y J.M. López Sancho

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres Quevedo",
C.S.I.C. Madrid.

En este trabajo se estudia la adsorción-desorción del CO en volframio policristalino mediante dos técnicas: la desorción térmica programada y la desorción electrónica inducida.

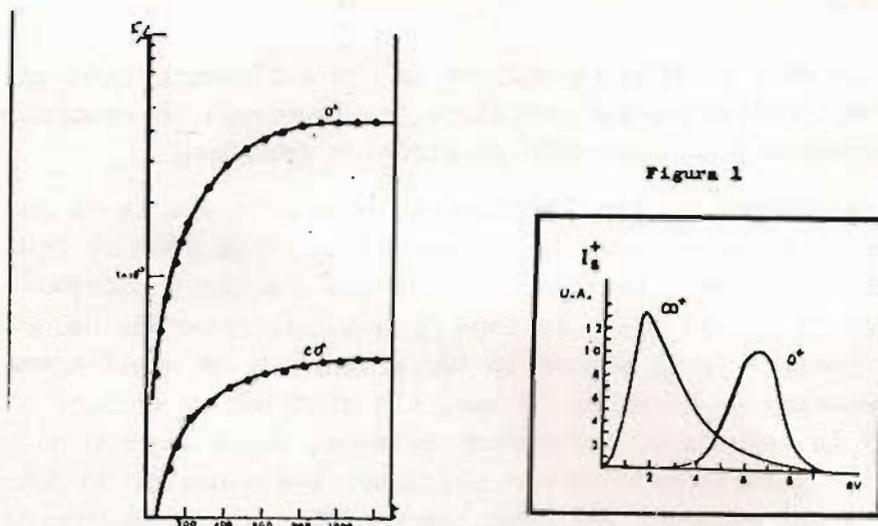
Aplicando de forma combinada ambos procesos se ha encontrado que el CO se adsorbe a temperatura ambiente (300 K) formando dos capas: la capa llamada α o virgen que por bombardeo produce iones CO^+ (masa 28) y la capa β que por bombardeo desorbe iones O^+ (masa 16). Al elevar la temperatura de la muestra ambas capas desorben en forma de CO gas, sin disociar la primera a unos 300 K y la segunda en diferentes estados, desde los 600 hasta los 1200 K. En este trabajo se han calculado las energías de desorción de todos los estados. Así como las energías de activación de las conversiones inter-estado que se producen tanto por bombardeo electrónico como por elevación de la temperatura.

I. INTRODUCCION Y DESCRIPCION DEL SISTEMA EXPERIMENTAL

Como es sabido, el método de desorción electrónica inducida (E.I.D.) (1) proporciona información sobre las especies adsorbidas en el sustrato, en tanto que por desorción térmica (T.D.) (2) se determinan los productos de desorción, una vez que han pasado a fase gas. Por este motivo es especialmente interesante el emplear ambos sistemas de forma simultánea pues el EID permite seguir el aumento de población de las especies ionizables durante la adsorción, así como la variación que se produce en el cubrimiento durante la desorción térmica, registrándose esta última por el aumento de presión que se produce en el recinto. El sistema experimental consiste en un espectrómetro de tipo cuadrupolo que puede detectar iones provenientes de la superficie producidos por E.I.D., o de la fase gas, producidos en la propia cámara de ionización del espectrómetro, situado en un sistema con un vacío final del orden de los 10^{-10} torr. El sustrato está constituido por una lámina de volframio policristalino de 2 cm de longitud, 0,5 de anchura y $2 \cdot 10^{-3}$ de espesor, con una orientación muy preferente en la dirección (100).

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

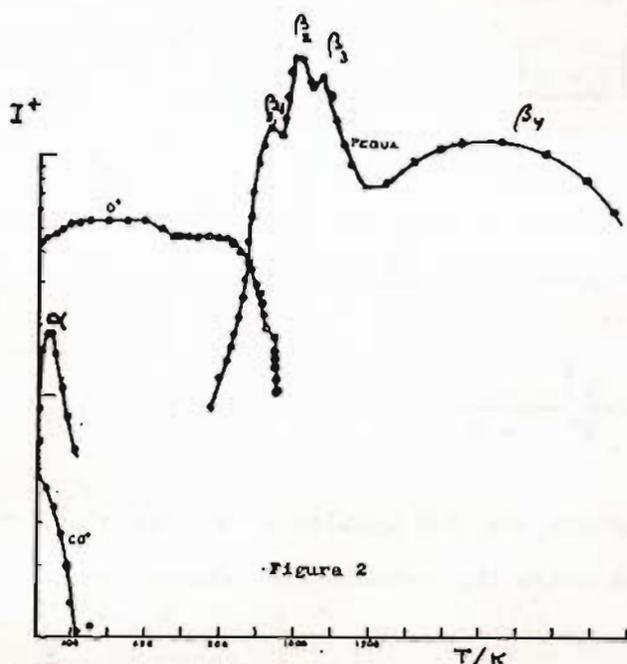
a) Al adsorberse CO sobre el sustrato, a temperatura ambiente y bajo la acción de un bombardeo electrónico de $10 \mu A$, se registra una corriente iónica que corresponde a iones O^+ y CO^+ , proporcional al cubrimiento y que se ha registrado en la Figura 1, donde, asimismo, se señala la distribución de energía de ambas especies iónicas. De acuerdo



do con otros autores (2) (3) (4), la capa resultante está constituida por restos de una capa virgen (que es la que se forma por adsorción de CO sobre volframio a $T \leq 100 K$) parte de capa α (que se forma por readsorción de CO sobre una capa virgen calentada hasta unos 700 K) y, en su mayor parte, por estados β , que se forman por calentamiento de una capa virgen a $T \geq 400 K$. Bajo la acción del bombardeo electrónico el estado α produce tanto CO^+ (estado α_1) como O^+ (estado α_2) (1); los estados virgen producen CO^+ y los estados β iones O^+ .

b) A continuación se aumenta la temperatura del sustrato, cubierto en la forma indicada, a una velocidad de $10 K s^{-1}$, registrándose la corriente de superficie y el aumento de presión parcial de CO en el sistema. El resultado de esta operación se ha representado en la Figura 2. De esta figura se desprende que parte del estado virgen se transforma en β , proceso que corresponde al aumento de corriente iónica $I^+ (O^+)$ y a la disminución de $I^+ (CO^+)$.

A 330 K se desorbe el estado α -CO, con una energía de 0.81 eV. Este estado desorbe como CO con una cinética de primer orden, lo que indica que se encuentre adsorbido en forma molecular, de acuerdo con los resultados de Madey, Yates y Stern, que no encontraron mezclas isotópicas entre ^{12}C ^{18}O y ^{13}C ^{16}O adsorbidos en ese estado



También se ha demostrado que el pico α que desorbe a 330 K se debe, en realidad, a dos estados, α_1 y α_2 , como ya se ha citado, imposibles de distinguir por su cinética, pero que presentan energías diferentes de desorción (15 y 21 Kcal mol⁻¹).

c) Si se sigue calentando a temperaturas superiores, comienza la desorción de los estados β_3 de los cuales se detectan, en estos experimentos, hasta cuatro, con energías de

51, 63, 67 y 75 Kcal/mol. Estos estados se separan por medio de descomposición de la curva experimental en diversas curvas simples, por lo cual los resultados no son los mismos en todos los casos. En tanto que algunos investigadores encuentran tres estados (6) y (7) a 50-60 Kcal/mol, 67-70 y 75-77 Kcal/mol, Winterbottom (8) encuentra seis estados. Además, no se ha determinado de forma inequívoca bajo que forma se encuentra el β -CO adsorbido en el volframio. Madey y otros (5) encontraron que, los estados β_1 desorbidos por encima de 800 K, muestran una importante mezcla isotópica $^{12}\text{C}^{18}\text{O} - ^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ y, de acuerdo con ese modelo, King y Goymour (9) explican la aparición de los múltiples estados β por interacciones laterales del CO disociado. Por el contrario Adams (10), siguiendo el modelo de Gomer, explica la operación de los estados β suponiendo una adsorción no disociativa.

Discusión

Los estados β encontrados en este trabajo (51, 53, 67 y 75 Kcal/mol), se pueden explicar por diferentes configuraciones geométricas de la capa adsorbida, correspondientes a números de coordinación que varían desde la unidad para el estado (posición de la molécula perpendiculares a la superficie) hasta un triple enlace para cada uno de los átomos C y O en la posición β (paralelo a la superficie). Si se estudia la situación de los polos de la función de Green de una molécula adsorbida se ve que ésta corresponde a

$$w - E_a = \sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{E - E_a}$$

siendo E_k la energía de los niveles de la banda y V_{kd} el término de mezcla. Si se separan las interacciones con los átomos vecinos al adsorbato del resto, queda

$$w - E_a = \frac{n V_{fd}^2}{E - E_f} - \sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{E - E_k}$$

siendo n el número de coordinación, supuestos los V_{kd} iguales y E_f el nivel de Fermi. Con lo cual la diferencia de energía entre dos estados con números de coordinación consecutivos es

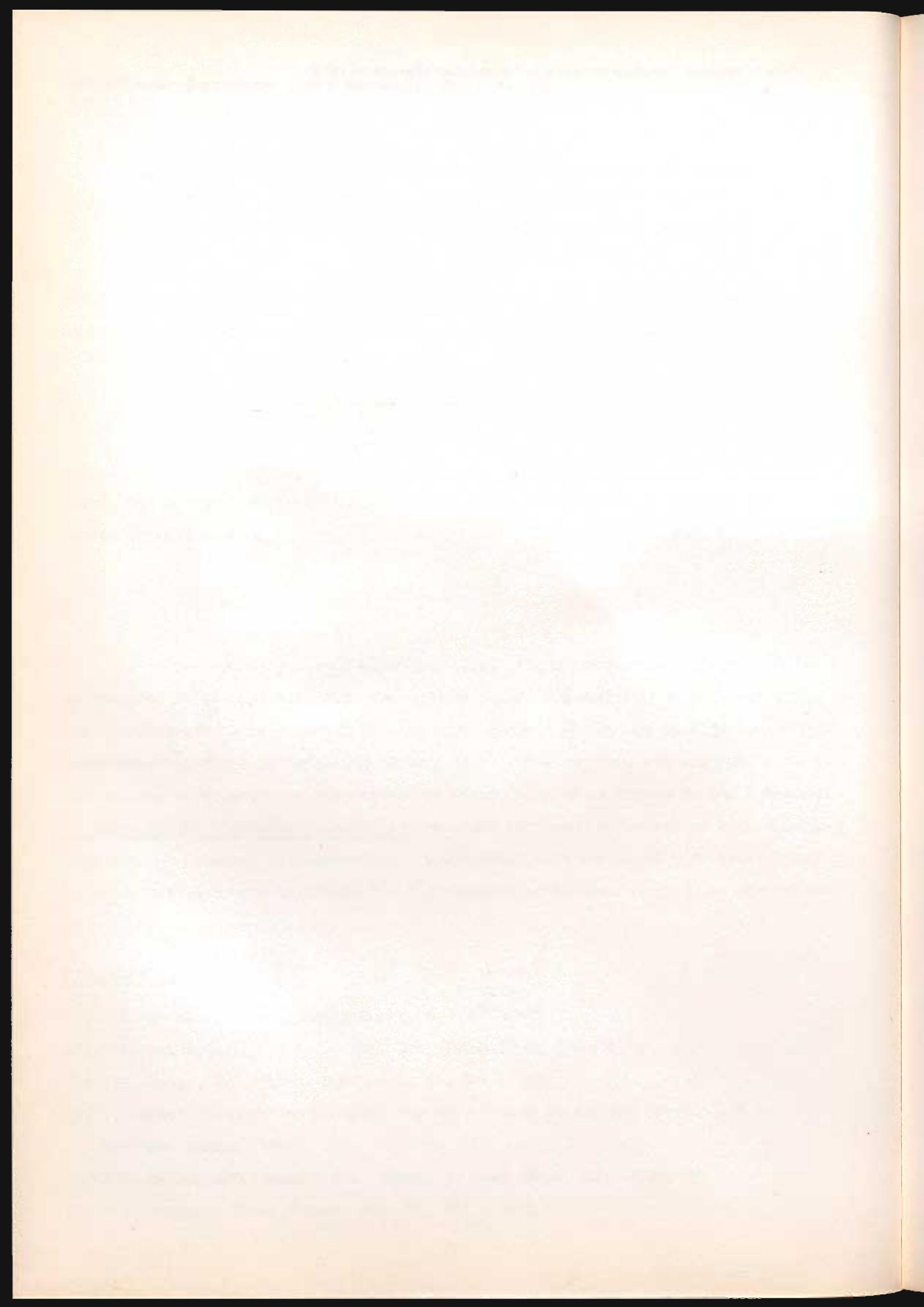
$$\frac{V_{fd}^2}{E - E_f}$$

De acuerdo con esta sugerencia, los diferentes estados β corresponden a estructuras de la capa adsorbida con un número cada vez menor de átomos adsorbidos, que son posibles al ir desorbiéndose la capa completa β , lo que permite que la unión adsorbato-superficie se forme con números de coordinación cada vez mayores. Esto conduce a que, de acuerdo con los resultados presentados en la Figura 2, los estados β no corresponden a estados de adsorción sino que se forman al variar el número de coordinación, al aumentar la temperatura y desorberse parte de la capa, de acuerdo con el hecho de que la corriente iónica I^+ (O^+) desaparezca sin que se produzca una desorción total.

BIBLIOGRAFIA

- (1) P.A. Redhead. Nuovo Cimento Suppl. 5, 586 (1967)
- (2) T.E. Madey, J.T. Yates. J. Vac. Sci. Technol. 8, 525 (1971)
- (3) T.E. Madey, J.T. Yates. Surf. Sci. 11, 327 (1968)
- (4) D. Menzel. Interaction on Metal Surface. Topics in Applied Physics, nº 4. Springer Verlag (1975).
- (5) T.E. Madey, J.T. Yates y R.C. Stern. J. Chem. Phys. 42, 1372 (1965)
- (6) P.A. Redhead. Trans Faraday Soc. 57, 641 (1961)

- (7) D.A. Degras, Suppl. Nuovo Cimento 5, 408 (1967)
- (8) W.L. Winlerbottom. Journal of Vac. Sci. and Technol. 9, 936 (1971)
- (9) C.G. Goymour y P.D. King. J. C. S. Faraday 69, 736 (1973)



ANÀLISI DE SUPERFÍCIES MITJANÇANT L'EFECTE MÖSSBAUER

J. PARELLADA i F. SALVAT

Departament d'Òptica. Facultat de Física.
Universitat de Barcelona. Diagonal 645, Barcelona-28

L'espectre Mössbauer es pot obtenir detectant els electrons originats al material difusor per la desexcitació dels nuclis ressonants. Degut a les pèrdues, tant en nombre com en energia, que experimenten els electrons en travessar el material, aquests transmeten informació referent a làmines d'absorbent situades a diferents profunditats sota la superfície. La tècnica integral permet de determinar els gruixos de les làmines de diversos materials que constitueixen la capa superficial mentre que la tècnica diferencial permet de separar la contribució a l'efecte deguda a làmines de gruixària i profunditat definides. Aquest tipus d'espectroscopia resulta de gran utilitat per a l'anàlisi de capes superficials.

1. INTRODUCCIÓ

A les darreries de la dècada dels seixanta Bonchev et al. 1) i Swanson i Spijkerman 2) mostraren que els electrons emesos en la desexcitació nuclear via conversió interna (CI) es podrien utilitzar per a l'estudi de la capa superficial de l'absorbent Mössbauer. El mètode, ara conegut com espectroscopia Mössbauer per reemissió electrònica (EMRE), consisteix en detectar les excitacions ressonants en l'absorbent per mitjà dels electrons de CI i Auger que emergeixen per la superfície de la mostra.

Degut a les pèrdues d'energia sofertes pels electrons en travessar el material, és possible d'obtenir informació referent a làmines de gruix i profunditat definits. Aquesta possibilitat fa de la EMRE una eina amb àmplies perspectives en àrees de treball tals com oxidació, corrosió, implantació de ions i control de làmines primes.

En general la tècnica experimental es simple. El problema principal consisteix en desenvolupar mètodes eficaços que permetin la interpretació quantitativa dels espectres experimentals. En qualsevol cas és necessari de relacionar l'atenuació dels electrons, tant en nombre com en energia, amb el gruix de material travessat. El tema de la atenuació de feixos electrònics per materials sòlids ha estat tractat teòricament per un gran nombre d'autors. A Knop i Paul 3) es dona una àmplia bibliografia. Malauradament, per a electrons de baixa energia (diguem per sota de 10 keV) no es disposa d'una teoria completa, i és necessari d'utilitzar aproximacions teòriques o mètodes empírics. Huffman 4) mostra que es pot adoptar una llei d'atenua-

ció de tipus exponencial si es detecten essencialment tots els electrons que abandonen la superfície de la mostra sense separar-los en energies (EMRE integral). Si a l'espectròmetre es fixa un determinat rang d'energies (EMRE diferencial), la tècnica de convolució de Båverstam et al. 5) permet d'obtenir les 'funcions de pes' i amb elles calcular l'espectre 'diferencial' degut a cada làmina de material.

2. TEORIA

L'espectre Mssbauer es deu als electrons emesos a la mostra des de diferents profunditats. A la prctica l'espectre ressonant es troba superposat a un fons no ressonant causat per electrons resultants d'efecte fotoelèctric i Compton. El nombre total de comptes al canal n , $N_t(n)$, es pot escriure

$$N_t(n) = N_f + N_r(n) \quad (1)$$

on N_f és el nombre de comptes degut al fons (lluny de la ressonancia) i $N_r(n)$ la contribució deguda a efecte ressonant quan la velocitat relativa v és la corresponent al canal n .

En cada desexcitació nuclear s'emeten electrons d'energies (discretes) e_1, e_2, \dots, e_m amb probabilitats w_1, w_2, \dots, w_m respectivament com a resultat del procés de CI a les diferents capes atòmiques i de la corresponent cascada Auger. Sigui $p(e_i, x, e)$ la probabilitat que un electró generat amb energia e_i a profunditat x emergeixi a la superfície amb energia e . El nombre total d'electrons ressonants que travessen la superfície amb energia e , quan la velocitat relativa es v , és proporcional a

$$\int_0^X P(e, x) \left[\int_0^\infty I_v(E, x) \mu_r(E) dE \right] dx \quad (2)$$

on

$$P(e, x) = \sum_{i=1}^m w_i p(e_i, x, e) \quad (3)$$

s la probabilitat d'obtenir un electró d'energia e com a resultat d'una desexcitació a profunditat x , $I_v(E, x)$ és la intensitat de radiació gamma ressonant incident a profunditat x amb energia E , $\mu_r(E)$ és el coeficient d'absorció ressonant i X es el gruix de la mostra. En general el recorregut màxim dels electrons de CI, R_c , es petit (de l'ordre de 2500 Å per al ^{57}Fe), per tant, si es treballa amb absorbents gruixuts, cal només integrar fins a R_c .

2a. EMRE INTEGRAL

Si es detecten simultàniament tots els electrons que travessen la superfície (amb qualsevol energia), es pot representar l'atenuació per mitjà d'una senzilla llei exponencial

$$p(e_i, x) = \exp [-\eta(e_i) x] \quad (4)$$

on $\eta(e_i)$ s el coeficient d'atenuació per a electrons d'energia e_i . Per a determinar $\eta(e)$ s'utilitza l'equació empírica de Cosslett-Thomas 6):

$$\eta(e) = 1.4 \cdot 10^2 \rho e^{-3/2} (\text{\AA}^{-1}) \quad (5)$$

essent ρ la densitat del material i e l'energia de l'electró (en g/cm^3 i eV respectivament).

Per a absorbents multilaminars aquesta aproximació permet de calcular el percentatge d'àrea sota la curva espectral degut a cada làmina en funció dels gruixos de cada una d'elles 4). Imposant que aquests percentatges coincideixin amb els calculats sobre l'espectre experimental ajustat, és possible d'obtenir el gruix de cada làmina solucionant un sistema (no lineal) amb tantes equacions com làmines.

Huffman 4) desenvolupa els càlculs teòrics de manera analítica, això l'obliga a considerar una única amplada de línia. Aquesta simplificació resulta massa restrictiva si es pretén una teoria suficientment general. A més la llei d'atenuació exponencial (4) és només aplicable a absorbents prims ja que suposa un recorregut màxim infinit per a electrons de qualsevol energia. Actualment estem desenvolupant un mètode numèric utilitzant una llei d'atenuació més realista. El tractament numèric permet, a més a més, d'incloure diverses amplades de línia evitant la restricció de Huffman.

2b. EMRE DIFERENCIAL

Si a l'espectròmetre seleccionem energies en un interval adequat és possible de detectar pràcticament només electrons de CI a la capa K, ja que, en general, els originats per altres mecanismes o son numèricament despreiables o presenten energies molt diferents. Si seleccionem una determinada energia e , el nombre de comptes al canal n degudes a efecte ressonant ve donat per

$$N(e, n) = \int_0^X w^e(x) N(e, n, x) dx \quad (6)$$

on $N(e, n, x)$ és el nombre d'electrons emesos a profunditat x i $w^e(x)$ es la funció de pes definida per

$$w^e(x) = p(e_K, x, e) \frac{I(x)}{I_0} \quad (7)$$

essent $p(e_K, x, e)$ la probabilitat de detectar un electró de CI a la capa K generat a profunditat x , $I(x)$ la intensitat de radiació gamma ressonant que incideix a aquesta profunditat i $I_0 = I(x=0)$.

Per a l'anàlisi dels espectres experimentals és essencial el coneixement de la funció de pes $w^e(x)$. Fins ara el mètode més potent de que es disposa per a determinar aquestes funcions és la tècnica de convolució de Bäverstam et al. 5). A la pràctica l'absorbent hom el suposa constituït per N_1 làmines del mateix gruix i la integral (6) s'aproxima per mitjà d'una suma. Els paràmetres que defineixen l'espectre degut a cada làmina, $N(e, n, x)$, s'ajusten mitjançant un complex tractament numèric de manera que reproduïxin el més exactament possible una sèrie d'espectres experimentals obtinguts per a diferents energies. El problema principal es redueix aquí al tractament numèric, ja que la tècnica de convolució proporciona resultats essencialment exactes.

3. APLICACIONS

La tècnica integral és d'utilitat quan s'intenta determinar les gruixàries, relatives o absolutes, de les diferents làmines suposades uniformes, que constitueixen la capa superficial de la mostra. En general caldrà conèixer la composició de cada làmina i l'ordre en el qual estan situades. Fonamentalment aquest mètode ha estat utilitzat per a l'estudi de capes d'òxid sobre substrat metàl·lic. El tractament de Huffman permet d'obtenir les gruixàries de les diferents làmines amb un error que dependrà de l'exactitud amb què es coneguin els coeficients d'absorció i atenuació per a cada constituent.

Tot i que la EMRE diferencial ofereix una més àmplia varietat d'aplicacions, el mètode de convolució, essencialment empíric, es massa complicat per a fins pràctics. Bonchev et al. 7) donen una sèrie de nomogrames que, en condicions molt restrictives, permeten d'obtenir les funcions de pes i simplificar notablement el mètode de Bäverstam. Les tècniques diferencials resulten particularment adequades per a l'estudi d'implantació de ions i el control de làmines primes. Amb unes bones funcions de pes són capaces de separar espectres parcials deguts a làmines d'unes poques desenes d'Å (al voltant de 50 Å en ^{57}Fe) situades a profunditats menors que el recorregut màxim dels electrons de CI a la capa K.

REFERÈNCIES

- 1) Zv. Bonchev, A. Jordanov i A. Minkova, Nuc. Inst. and Meth. 70 (1969)36
- 2) K. R. Swanson i J. J. Spijkerman, J. Appl. Phys. 41(1970)3155
- 3) G. Knop i W. Paul a 'Alpha-, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy' (North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1965) ed. per K. Siegbahn
- 4) G. P. Huffman, Nuc. Inst. and Meth. 137(1976)267
- 5) U. Bäverstam, T. Ekdahl, Ch. Bohm, B. Ringström, V. Stefánsson i D. Liljequist, Nuc. Inst. and Meth. 115(1974)373
- 6) V. E. Cosslett i R. N. Thomas, Br. J. Appl. Phys. 15(1964)883
- 7) Zv. Bonchev, A. Minkova, G. Kushev i M. Grozdanov, Nuc. Inst. and Meth. 147(1977)481

IONIZACION SUPERFICIAL DE CO y H₂
COADSORBIDOS SOBRE W (POLICRISTALINO)

F. González^(*) y José L. de Segovia

Instituto de Física de Materiales del GENFA "L. Torres Quevedo".
C.S.I.C. Madrid.

(*)Becario del Centro Iberoamericano de Cooperación

RESUMEN

En el presente trabajo se describen diversos experimentos de ionización superficial en una monocapa de CO y H₂ adsorbida en W policristalino. La superficie fue inicialmente saturada con CO y, después, calentada a 650 K, es decir, hasta la temperatura donde la corriente iónica desaparece. Esta temperatura es la correspondiente a la desorción de los estados β del CO. Una vez que la superficie ha sido nuevamente saturada en los estados α , se registran los espectros de desorción del CO y H₂, así como la variación de la corriente iónica superficial.

INTRODUCCION

Como etapa previa al estudio, mediante ionización superficial, de la coadsorción de CO y H₂ en volframio, nos hemos encontrado con la influencia que el CO correspondiente al vacío residual ejerce sobre la coadsorción del H₂. Este fenómeno que ha sido descrito previamente por Jelend y Menzel (1) (2) se caracteriza por un aumento considerable de las secciones eficaces del proceso de desorción electrónica inducida. Más recientemente Janow y Tzoar (3), han realizado una determinación del espectro de energía del H⁺ desorbido de capas puras de H₂.

En este trabajo describimos la coadsorción de CO y H₂, siguiendo las técnicas de la desorción electrónica inducida y desorción térmica controlada, restringiendo los experimentos a la adsorción dentro de los estados α del CO, permaneciendo inalterados los estados β .

METODO EXPERIMENTAL

La superficie de volframio policristalino fue bombardeada con una corriente electrónica de 10 μ A y una energía de 100 eV. Inicialmente, la superficie fue com

pletamente saturada con CO y, antes de proceder con la adsorción de H_2 , se calentó a 650 K para desorber los estados χ . Al tiempo cero se introduce una presión constante de H_2 de $4 \cdot 10^{-8}$ torr y una de CO de $5 \cdot 10^{-10}$ torr, a partir de aquí se registra la corriente iónica superficial y, una vez alcanzada la saturación, se da un nuevo "flash" a 650 K, registrándose simultáneamente el espectro de desorción del CO, H_2 y la variación de la corriente superficial.

RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez desorbidos los estados χ del CO y establecidas las presiones de H_2 y CO, se registra la variación de la corriente iónica superficial debida tanto a CO^+ y O^+ como al H^+ procedente de la superficie. En la Figura 1 se representa el resultado en función de la exposición a H_2 . La curva está normalizada, I^+/I_{MAX}^+ y durante ese mismo periodo de tiempo la exposición total al CO fué de 1 L, mientras que la de H_2 era de 80 L.

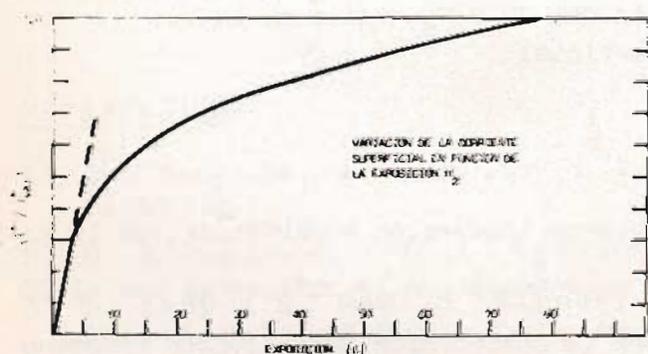


Figura 1.- Variación de la corriente iónica superficial normalizada en función de la exposición a H_2 .

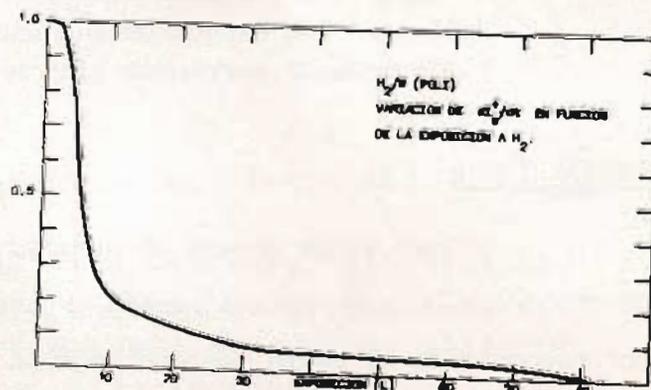


Figura 2.- Derivada de la corriente iónica superficial respecto del tiempo en función de la exposición a H_2 , correspondiente a la figura anterior.

Al principio, la pendiente es constante indicando que el coeficiente de captura inicial es también constante, para todas las entidades que producen iones en la superficie. En la Figura 2 se ha representado la derivada de la curva anterior respecto del tiempo en función de la exposición a H_2 . Después de una exposición de 2.5 L la derivada decrece rápidamente y se mantiene en un valor muy bajo durante una exposición de aproximadamente 60 L. En consecuencia, la formación de este estado ionizable ocurre con una tasa de adsorción muy baja. El estado precursor, si existe, rápidamente deja de controlar el proceso de adsorción.

Alcanzada la saturación, I_s^+ constante, se da un "flash" a 650 K, registrándose el espectro de desorción del H_2 y la variación de la corriente iónica superficial. En las Figuras 3 y 4 aparecen estos resultados.

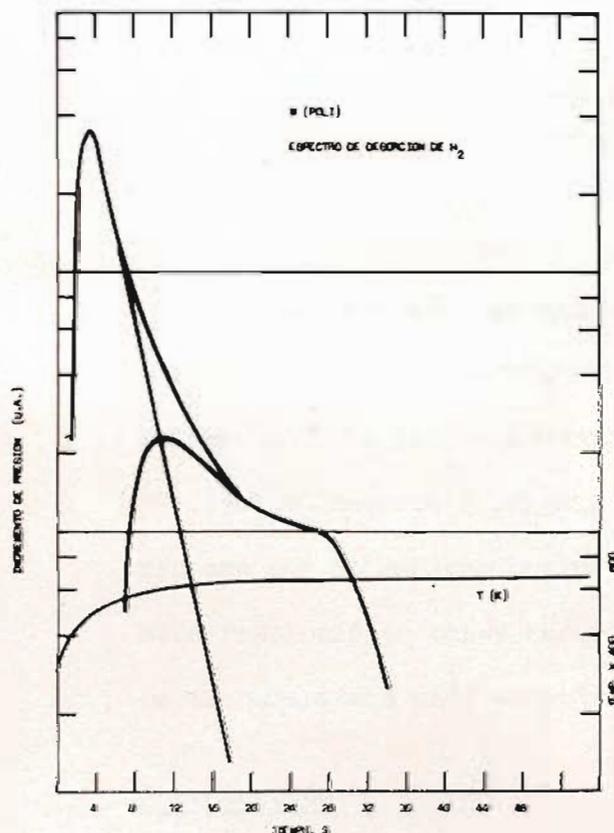


Figura 3.- Espectro de desorción de H_2 a 650 K en función del tiempo de desorción.

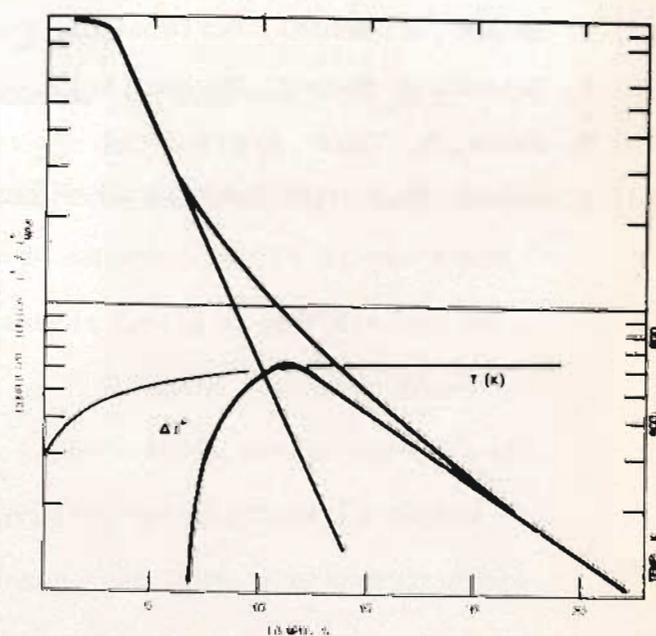


Figura 4.- Variación de la corriente iónica superficial en función del tiempo de desorción, durante el calentamiento.

El espectro del H_2 muestra el comportamiento característico del H_2 en W (POLI), según los resultados de E. Román (4): un primer pico a los 460 K correspondiente al estado β_2 , otro a unos 600 K correspondiente al β_3 y, por último, el de 650 K en donde comienza a desorberse el estado β_4 .

La corriente iónica, Figura 4, previamente decrece exponencialmente (obsérvese la escala semilogarítmica) desde los 465 K hasta los 560 K, lo que se puede identificar con la desorción del estado β_2 , en principio, responsable de esa corriente superficial. Después no sigue la variación exponencial. Extrapolada la parte lineal y hallando la diferencia con la curva experimental, obtenemos la curva ΔI_s^+ , que parece indicar la formación de un nuevo estado ionizable, cuyo máximo ocurre a

los 610 K. En este caso no podemos identificar la procedencia del ΔI^+ pues bien podría ser debida a H_2 o al CO correspondiente al estado β_1 . Estos experimentos se continuarán incorporando un espectrómetro de masas que permitirá la identificación del ión correspondiente.

REFERENCIAS

- (1) W. Jelend, D. Menzel. Surface Sci. 40 (1973) 295
- (2) W. Jelend, D. Menzel, Surface Sci. 42 (1974) 485
- (3) R. Janow, N. Tzoar, Surface Sci. 75 (1978) L 766
- (4) E. Román. Tesis. Universidad Autónoma de Madrid. 1977.

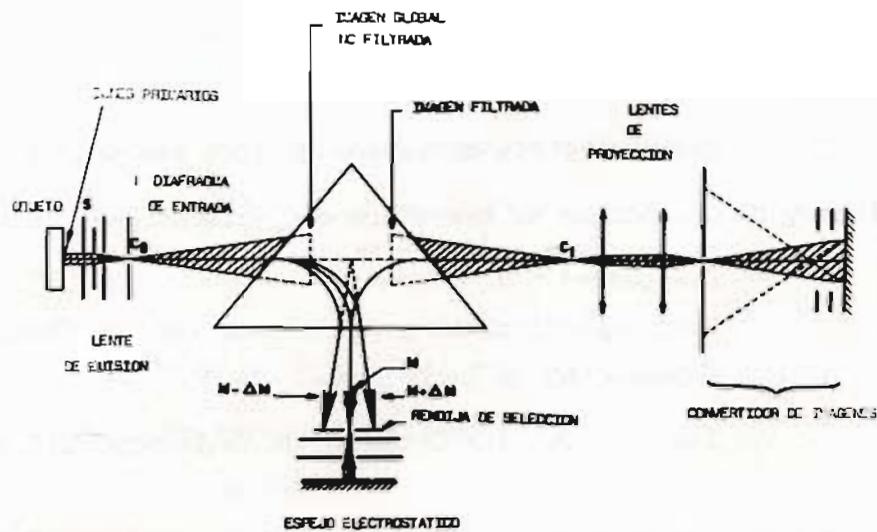


Fig. 1 Analizador iónico

lentes de proyección y un convertidor de imágenes que además permitirá obtener una reproducción fotográfica. (1) La imagen de la superficie así obtenida, está formada por iones filtrados, correspondiendo a una sola masa. Lógicamente, si cambiamos la intensidad del campo magnético reinante dentro del sector magnético, seleccionaremos otra masa. Mediante este proceso podemos obtener una carta de distribución de los elementos que forman la superficie de la muestra. La calidad de la imagen obtenida, depende de las aberraciones que nos introduzca todo el sistema óptico. Con este dispositivo, dado que se trabaja con aperturas pequeñas, la aberración más importante será la cromática pues es un hecho bien conocido, la fuerte dispersión energética que presenta la emisión iónica secundaria. Para reducir este efecto, se recurre a diafragmar los haces iónicos con la consiguiente pérdida de luminosidad. Una posible mejora de esta disposición consiste en hacer escamoteable el cátodo del espejo electrostático. En estas condiciones el haz iónico emergente del sector magnético puede penetrar en un sector electrostático. El conjunto formado por el sector magnético y el electrostático da lugar a un espectrómetro de masas de doble enfoque convencional. Su resolución en masa vendrá gobernada por la disposición y características de los elementos ópticos, así como por los diafragmas que intercepten el haz iónico. (2).

En un sistema como el que ha sido descrito no se aprovechan íntegramente las posibilidades de detección de los elementos en baja concentración. El motivo radi-

ca en la impossibilitat de diferenciar los iones simples, de los agregados atómicos de la misma masa nominal que no es posible separar a baja resolución en masa. Cualquier aumento favorable en la resolución, se paga con una pérdida importante en la sensibilidad. El objeto de este trabajo es presentar la sustitución de la lente S por un conjunto de lentes electrostáticas (óptica de transferencia) de tal manera que sea posible obtener espectros de masa con la misma sensibilidad al actuar sobre la óptica de transferencia, para cambiar el aumento sobre la imagen.

Óptica de transferencia.

Las condiciones que vamos a imponer sobre esta óptica son

1º) Tener acceso a una amplia gama de aumentos sobre el cross over, es decir sobre la imagen final de la superficie emisora

2ª) La distancia de emergencia del cross over y la imagen finales deben ser constantes para toda la gama de montajes.

Estas condiciones podrán ser cumplidas por un sistema formado por tres lentes

En la figura 2 mostramos la curva de funcionamiento de la óptica de transferencia, calculada en el marco de la óptica delgada. f_1, f_2, f_3 significan las distancias focales para cada una de las tres lentes y M_c es el aumento sobre el cross over

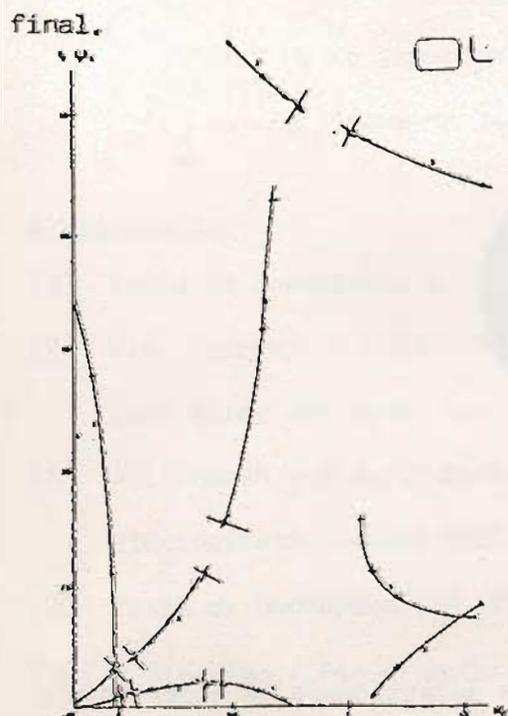


Fig. 2. Curvas de funcionamiento

a) Realización práctica de las lentes

Recurrimos al modelo llamado unipotencial simétrico con tres electrodos. Las características geométricas determinan la focal mínima que podrá alcanzar. Gracias a los ábacos de Sturans (3) junto a (4), ha sido posible determinar un criterio para el diseño que minimice, además, los respectivos coeficientes de aberración cromática. El modo de funcionamiento es retardador. Posteriormente comprobamos que el modo acelerador reducía los valores de la aberración

ción cromática y esférica (5) por lo que cambiamos el tipo de funcionamiento.

b) Conservación de la sensibilidad.

Si consideramos fijos los tamaños de los diafragmas se comprende que al disminuir el aumento M_c , forzaremos una mayor parte del cross over virtual a pasar a través del diafragma de entrada del espectrómetro y por consiguiente la zona de la superficie visualizada disminuirá. Si la emisión es mínimamente homogénea podemos esperar una compensación y por tanto la medida de la misma corriente iónica, antes de la reducción de M_c y después, conservándose por tanto la sensibilidad.

Aplicaciones

a) Se han efectuado medidas para comprobar aquel extremo, con iones Si^+ y Na^+ (4) la experiencia a demostrado plenamente aquellos asertos.

b) Ejemplo analítico. Se tomó como muestra un basalto, que entre otros minerales contiene cristales de piroxeno. El piroxeno, normalmente es rico en calcio y por tanto bajo bombardeo iónico es de esperar una alta contribución del Ca^+ que aparecerá en la masa 56. Si estuviéramos interesados en la detección del hierro, ambas masas nos aparecerían superpuestas, necesitándose una resolución en masa del orden de 2500, para su separación completa. En la figura 3, aparecen dos microfotografías tomadas sobre el mismo elemento (Ca^+) a diferentes aumentos.

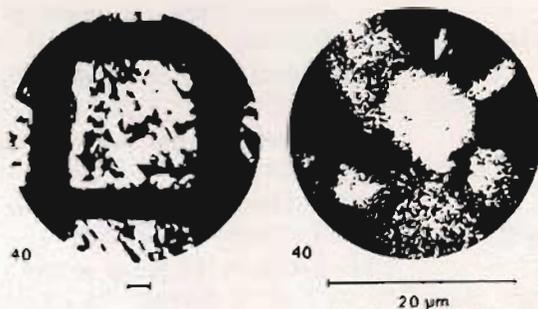


Fig. 3

Microfotografías tomadas con iones Ca^+

Se colocó un diafragma de apertura que nos seleccionara la superficie a analizar de $6.5 \mu m$ de diámetro y que incluyera el cristal señalado con una flecha.

El diafragma situado en el plano del cross over era de $20\mu\text{m}$ y el aumento $M_c = 0,15$. Con estas condiciones experimentales se escampteó el espejo electrostático y se efectuó un espectro de masas que aparece en la figura 4. Los picos del Fe^+ y CaO^+ aparecen separados de tal manera que podemos asegurar que se alcanzaba, en estas condiciones, una resolución en masa del orden de 4000.

c) Posibilidades. Un sistema como este, puede ser acoplado a un E.M. cualquiera, como por ejemplo el mostrado en otra comunicación de los mismos autores, dando lugar a un dispositivo sencillo y con grandes perspectivas.

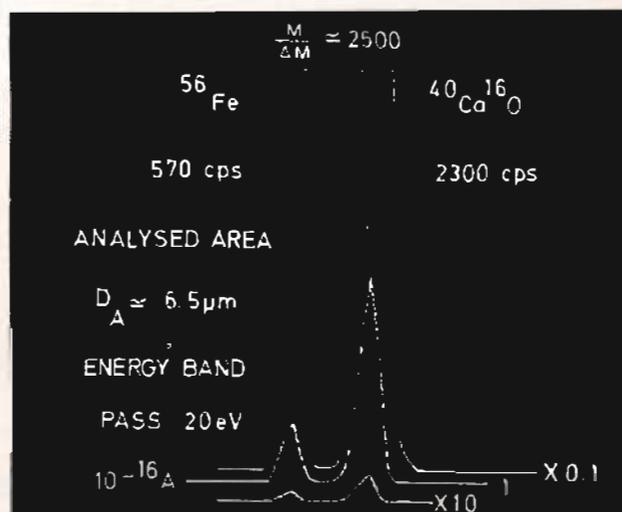


Fig.4

Parte de un espectro de masas realizado sobre el detalle, señalado con una flecha en la figura 3.

Bibliografia

- (1) Tesis de Doctorado. G. Slodzian. 1964, Paris - A. Septier
- (2) V.K. Zworykin y coll., Electron Optics and the Electron Microscope, 1946, John Wiley and Sons, New York.
- (3) A. El-Hareh y M.A. Sturans. Analysis of a Range of Symmetrical Three-Aperture Electrostatic Lenses. IEEE Transactions on Electron Devices, octubre 1972
- (4) Tesis de Doctorado. A. Figueras. 1978, Barcelona
- (5) G. Slodzian, A. Figueras. Quelques remarques sur les aberrations des lentilles électrostatiques. J. Phys. Tome 39, 1978, Pag. L-90

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.



Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a footer or concluding paragraph.

VARIACION DE LA FUNCION DE TRABAJO DEL VOLFRAMIO
DURANTE SU EXPOSICION A CO Y H₂

J. Caballero^(*), M. Sánchez Avedillo y José L. de Segovia

Instituto de Física de Materiales del CENFA "L. Torres Quevedo".
C.S.I.C. Madrid.

^(*)Becario del Centro Iberoamericano de Cooperación.

RESUMEN

Se describen las variaciones de la función de trabajo de las caras (100) (110) (112) (111) del volframio en función de su exposición a CO y H₂, obtenidas mediante la técnica de emisión de campo. También se indican la variación de la función de trabajo media correspondiente a todas las caras y la derivada de la función de trabajo respecto al tiempo en función de $\Delta\phi / \Delta\phi_{MAX}$.

(1) INTRODUCCION

Las características de la adsorción-desorción del CO y H₂ sobre volframio han sido ampliamente estudiadas usando una gran variedad de técnicas: LEED, Auger, U.P.S., E.I.D., etc., junto con la desorción térmica controlada. Revisión de estos sistemas pueden encontrarse en los trabajos de R. Gomer (1), R.R. Ford (2), E. Román (3), L.D. Schmidt (4) y E.W. Plummer (5).

Características más sobresalientes del sistema H₂/W son la presencia de estados múltiples de desorción: dos estados β_1 y β_2 en las orientaciones (100), (110) y (112) con energía y poblaciones ligeramente diferentes, dependiendo de la orientación y cuatro estados, $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ y β_4 en la (111). Mediante la técnica LEED se observa en las tres primeras orientaciones estructura c (2x2) hasta un cubrimiento de $\theta = 1/4$, para obtener (1x1) a saturación. Los dos picos característicos β_1 y β_2 se desorben a temperaturas de 450 y 550 K. Las variaciones de la función de trabajo durante la adsorción muestran que $\Delta\phi$ es positiva excepto en (110) (111) que es negativa, Schmidt (4). En general, la capa en formación presenta los mismos estados que cuando se desorbe. En todos los estados el H₂ está dissociado, excepto el β_1 que es molecular, aunque a bajos cubrimientos podría ser atómico.

En lo que respecta al CO existen variaciones respecto a la adsorción y de sorción drásticamente diferentes. El espectro de desorción llega a presentar hasta seis estados β , más un α , que según King (6) se desdobra en dos α_1 , α_2 , característicos de la adsorción a 300 K, a diferencia de la adsorción a 78 K que presenta la capa "virgen" uniforme, Gomer (7). La función de trabajo sufre un cambio de signo cuando se la calienta a 700 - 900 K. No se disocia, aunque, recientemente, existen pruebas de que alguno de los estados β puede estar disociado.

En el presente trabajo, presentamos las características de la adsorción del H_2 y CO, mediante la determinación de la variación de la función de trabajo, $\Delta\phi$, en las caras (100) (110) (111) (121), realizadas a presión constante, a diferencia de las determinaciones de Engel y Gomer (8) obtenidas en función del número de dosis producidas mediante la desorción de cantidades conocidas del gas en una fuente auxiliar (generalmente una superficie de platino).

(2) DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Se ha utilizado la técnica de la microscopía de emisión de campo con orificio sonda, que permite medir la corriente electrónica procedente de caras individuales seleccionables en la imagen total de emisión.

Durante la determinación, la tensión de emisión se mantiene constante y se mide la variación de la corriente de emisión en función del tiempo de exposición a CO y H_2 , a una presión constante, de $5 \cdot 10^{-8}$ torr en ambos casos.

La adsorción se ha realizado a 300 K y antes de comenzar el experimento se realiza la determinación de la función de trabajo a superficie limpia correspondiente a cada cara. Para ello se calienta la superficie, mediante un flash, a 2300 K y después, se observa la imagen para comprobar la ausencia de restos de carbon

(3) RESULTADOS Y DISCUSION

CO/W (hkl). En la Figura 1 se representa la variación de $\Delta\phi$ en función del tiempo de adsorción y en la Figura 2 la derivada de $\Delta\phi$ respecto del tiempo, en función de $\Delta\phi / \Delta\phi_{MAX}$.

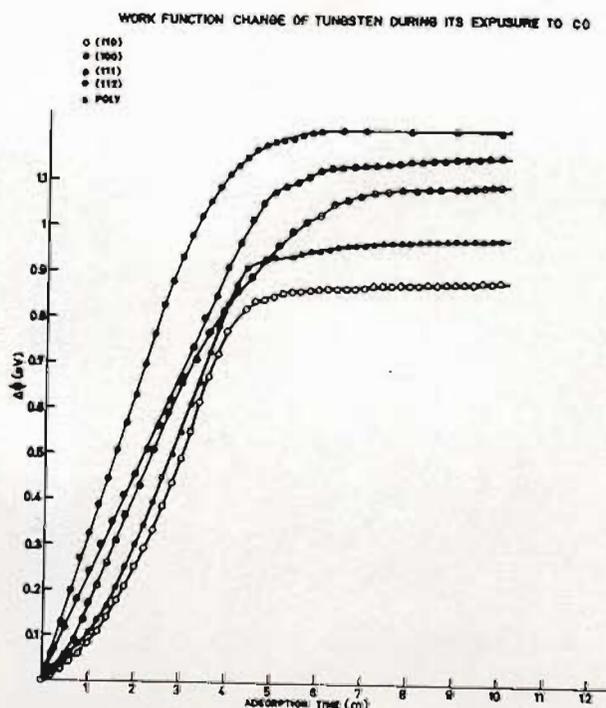


Figura 1.- Variación de la función de trabajo para el volframio (hkl), durante su exposición a CO.

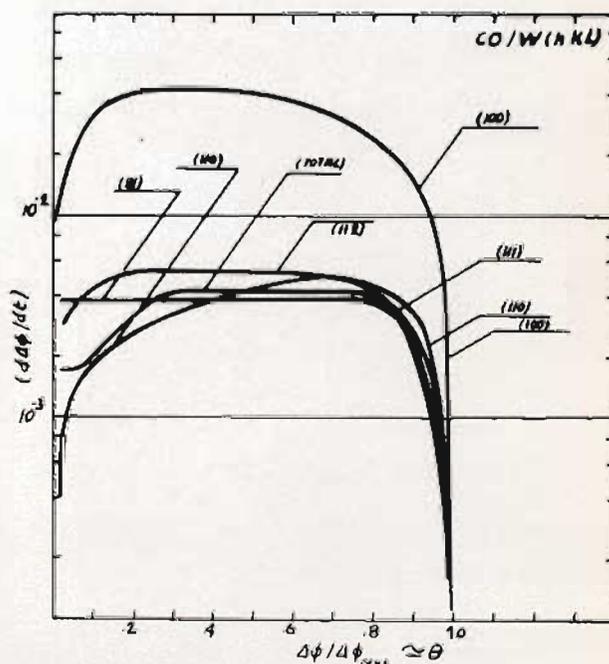


Figura 2.- Variación de $d\phi/dt$ en función de θ (tal como se define en el texto) de los valores correspondientes a la figura anterior ($CO/W(hkl)$)

Como la función de trabajo está relacionada con el número de entidades adsorbidas, mediante la expresión

$$\Delta\phi = 4\pi\mu N_{ADS}$$

con: μ , el momento dipolar

N_{ADS} , número de moléculas adsorbidas por cm^2

y como el cubrimiento, θ , está dado por el cociente entre N_{ADS} y el máximo de moléculas que pueden adsorberse, tenemos que

$$\Delta\phi / \Delta\phi_{MAX} \approx \theta$$

si suponemos que el momento dipolar, μ , es independiente de N . Esto no es así pues las interacciones entre el adsorbato son las que producen esa variación, sin embargo,

en primera aproximación, podemos suponer que ocurre así. Como $\Delta\phi$ es proporcional al número de moléculas adsorbidas, en definitiva, la Figura 2 nos dá una estimación de la variación del coeficiente de captura, $S(\theta)$, en función del cubrimiento.

Las caras (112) y (111) presentan un coeficiente de captura constante hasta $\theta = 0.8$ de monocapa, en que disminuye para hacerse cero a $\theta = 1$. La constancia del coeficiente de captura nos indica la presencia de un estado precursor que controla la adsorción. De otra forma, al incidir la molécula si lo hiciera en un sitio ocupado, sería desorbida a la fase gas y el coeficiente de captura sería función del cubrimiento.

Las caras (100) (110) y (TOTAL) presentan un coeficiente de captura inicial que, después, aumenta hasta hacerse constante. Este mecanismo puede estar controlado por transformación de un estado en otro.

H₂/W (hkl). En las Figuras 3, 4(a) y 4(b) representamos las mismas curvas pero para

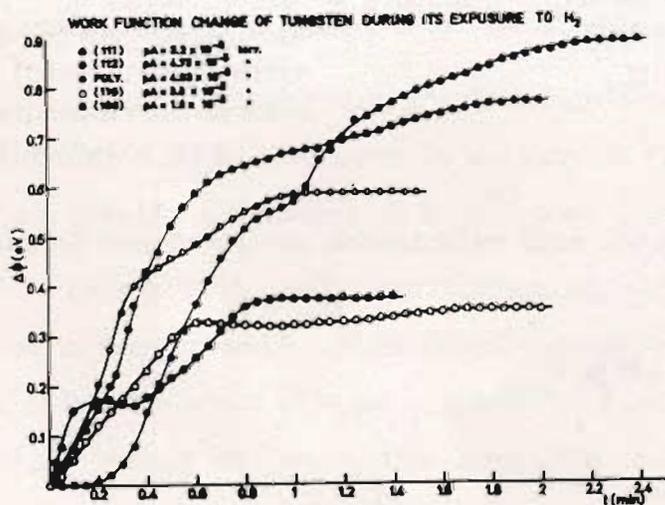


Figura 3.- Variación de la función de trabajo para el volframio (hkl), durante su exposición a H₂.

el H₂. Aquí el comportamiento es muy distinto del CO. Todas las caras presentan inflexiones características de la presencia de estados de adsorción físicamente diferentes.

(111). Presenta un primer estado β_1 a $\Delta\phi = 0.17$ eV con coeficiente de captura inicial constante. Después presenta otro estado β_2 , con coeficiente de captura inicial creciente con θ

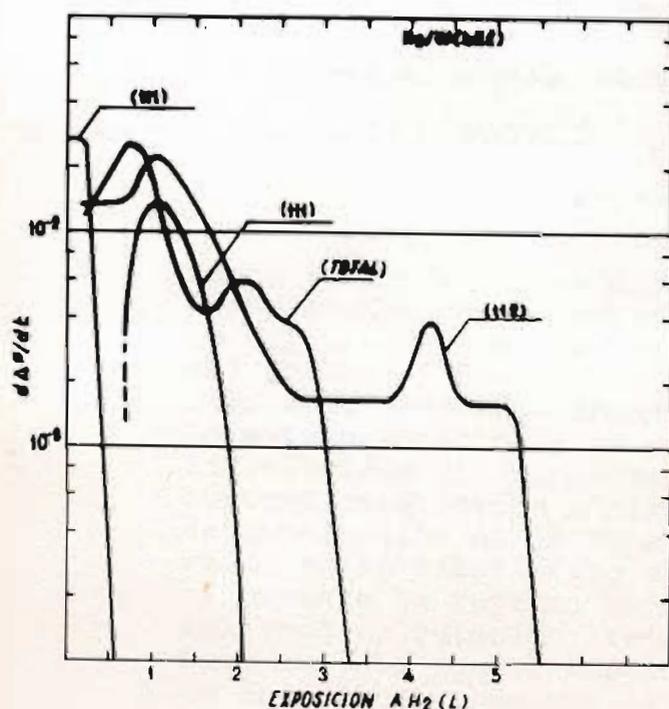


Figura 4(a).- Variación de $d\Delta\phi/dt$ en función de la exposición a H_2 para las caras (111), (112) y (TOTAL) correspondiente a la figura anterior.

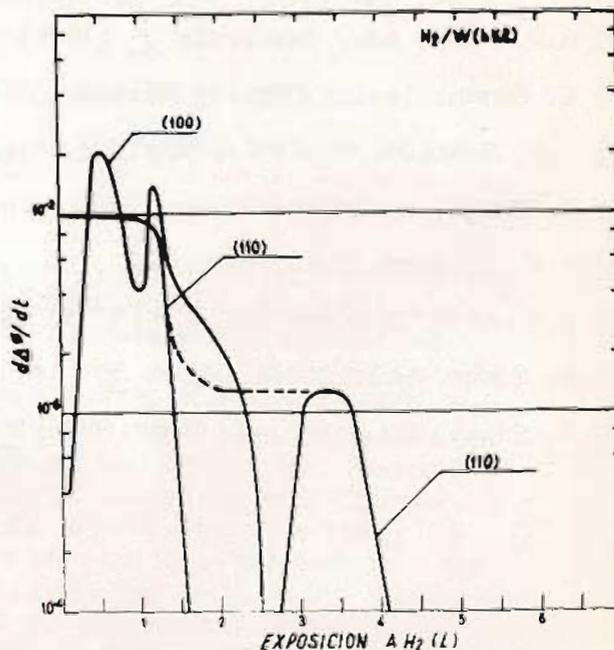


Figura 4(b).- Variación de $d\Delta\phi/dt$ en función de la exposición a H_2 para las caras (100) (110), correspondiente a la Figura 3.

(112). Presenta un primer estado β_1 hasta $\Delta\phi = 0.225$ eV, a partir de aquí un segundo, β_2 , con coeficiente de captura creciente, un tercer estado, β_3 , hasta $\Delta\phi = 0.7$ eV y finalmente el β_4 . Única cara que presenta hasta cuatro estados de adsorción.

(110). Presenta un estado inicial β_1 con coeficiente de captura constante y otro estado β_2 .

(100). En esta cara se aprecian tres estados $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, bien definidos y con coeficiente de captura inicial función del cubrimiento.

Estos experimentos, por sí solos, no nos permiten llegar a conclusiones definitivas acerca del mecanismo de la cinética de la adsorción, se están complementando con el tratamiento térmico de la capa adsorbida.

REFERENCIAS

- (1) R. Gomer. Jap. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Parte 2 (1974) 213
- (2) R.R. Ford. Adv. Catalysis 21 (1970) 51
- (3) E. Roman. Tesis. Dto. de Física, Universidad Autónoma de Madrid. 1977.
- (4) L.D. Schmidt. Topics in Applied Phys. Vol. 4, Interactions on metal Surfaces. Ed. R. Gomer. Springer-Verlag. 1975, pag. 63.
- (5) E.W. Plummer. Ibid. pag. 142
- (6) D.A. King. Surface Sci. 47 (1975) 384
- (7) R. Gomer. Sol. State. Phys. 30 (1975) 93
- (8) T. Engel, R. Gomer. J. Chem. Phys. 50 (1969)

PROCESOS DE RUPTURA Y REANODIZACION EN PELICULAS DE
Ta₂O₅

I. MONTERO, M. FERNANDEZ y J.M. ALBELLA

Dpto. Física Aplicada e Ito. Física del Estado Sólido,
C.S.I.C. Universidad Autónoma. Cantoblanco. Madrid-34.

RESUMEN

Con el fin de estudiar el proceso de ruptura durante la oxidación anódica del Ta₂O₅ se han realizado experimentos de reanodización de muestras sometidas a la ruptura. Se ha observado que la velocidad de subida del potencial en los experimentos de reanodización con corriente constante depende del tiempo que la muestra ha estado sometida a la ruptura. La curva que describe la velocidad de reanodización en función del tiempo de ruptura pasa por un mínimo. De estos resultados y de la observación de la superficie por microscopía de barrido se ha establecido el siguiente modelo de ruptura: a) Durante la ruptura existe un proceso dinámico de aparición y curación (reoxidación) de defectos cuyo número aumenta con el tiempo, b) Existe un tiempo crítico de ruptura a partir del cual se inicia un proceso de recristalización, transformándose la estructura amorfa del Ta₂O₅ en óxido cristalino (óxido gris) que impide la curación posterior de los defectos ya formados.

INTRODUCCION

El problema de la ruptura dieléctrica durante la oxidación anódica tiene una gran importancia tanto desde un punto de vista básico como aplicado. Actualmente se tiene un conocimiento muy limitado de los mecanismos electrónicos de ruptura (1). Por otra parte el voltaje de ruptura es el que limita en última instancia el voltaje máximo de utilización de los condensadores electrolíticos (2).

En general la mayor parte de los trabajos sobre la ruptura han estudiado la dependencia de potencial de ruptura con los parámetros de anodización, tales como la naturaleza y concentración del electrolito, densidad de corriente, temperatura, etc... De esta forma existen algunas leyes empíricas que regulan esta dependencia. Así p.e. se ha demostrado

para un gran número de electrolitos, dentro de un rango de concentración determinado, en un proceso de oxidación anódica realizado a temperatura constante, que el potencial de ruptura aumenta linealmente con logaritmo de la resistividad del electrolito (3). Sin embargo muy pocos autores han estudiado los diferentes procesos que se suceden después de la iniciación de la ruptura. Aunque el parámetro básico de los experimentos de ruptura es el voltaje de iniciación un conocimiento de los fenómenos que aparecen una vez iniciada la ruptura puede tener importancia en orden a conseguir mayor información de este problema.

DESCRIPCION DE LOS EXPERIMENTOS

Se oxidaron diferentes muestras de tántalo en un proceso de anodización a corriente constante (1mA/cm²) hasta llegar a la ruptura dieléctrica. En estas condicio-

nes el potencial aplicado aumenta linealmente hasta que se alcanza el potencial de ruptura. A partir de este valor disminuye la pendiente de la curva apareciendo pequeñas oscilaciones o pulsos en la curva de potencial. Estos picos de potencial van acompañados de emisión de luz en forma de chispas y se corresponden con cada uno de los sucesos de ruptura que originan pequeñas grietas y poros en la superficie del Ta_2O_5 .

Después de someter las muestras a la tensión de ruptura durante un cierto tiempo se llevó a cero el potencial suministrado por la fuente de alimentación y se reoxidaron de nuevo las muestras en las mismas condiciones de la primera oxidación. En todos los experimentos se registró la curva de subida del potencial con el tiempo durante la oxidación y reoxidación posterior. Así mismo se construyó un dispositivo electrónico para contar el número de pulsos que se suceden durante la ruptura. Dado que las primeras chispas de ruptura aparecen en los bordes de lámina de tantalio y en la interfase que forma el nivel del electrolito con la lámina se preparó un soporte especial para sujetar las muestras que evita el contacto de los bordes de la lámina con el electrolito. De esta forma las chispas de ruptura aparecen homogéneamente distribuidas sobre toda la superficie.

Los detalles de preparación de muestras, los electrolitos empleados, el sistema contador de pulsos y la célula de anodización así como el soporte de sujeción de las muestras viene descrito en otro lugar (4).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la fig. 1a) y 1b) se dan, las curvas de subida del potencial en los experimentos

de reoxidación después de haber sometido las muestras a diferentes tiempos de ruptura. En la fig. 1a) se dan las curvas hasta un tiempo de ruptura de 23,5 min y en la fig. 1b) para tiempos a partir de 23.5 min. El número de pulsos producidos durante la ruptura previa viene también indicado en cada una de las curvas. En esta figura se observa que la velocidad de subida es decreciente a medida que aumenta el tiempo de ruptura hasta alcanzar un tiempo de 23,5min (fig.1a). A partir de este momento

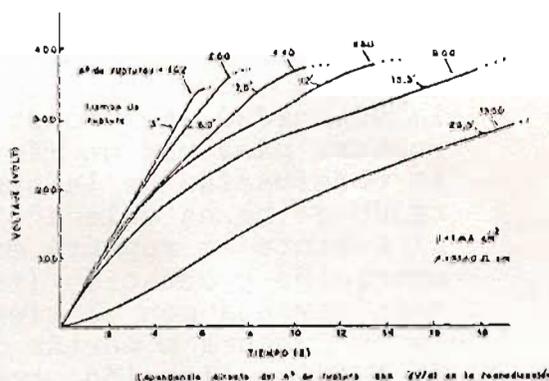


Fig. 1a

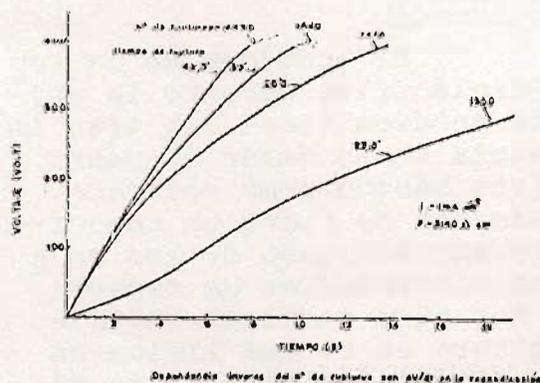


Fig. 1b

la velocidad de subida se hace creciente al aumentar el tiempo. Similares resultados, no presentados aquí, se obtuvieron al realizar los experimentos con diferente densidad de corriente.

Dado que la velocidad de subida del potencial $\Delta V/\Delta t$ durante la oxidación anódica es proporcional a la intensidad de corriente, i , en

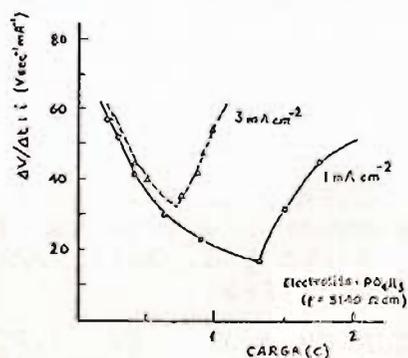
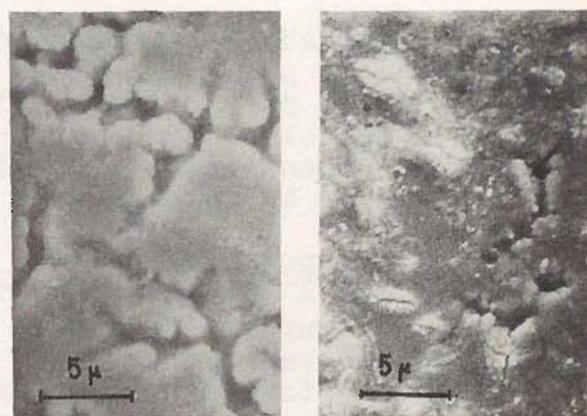


Fig. 2

la fig. 2 se ha representado el cociente $\Delta V/\Delta t : i$ frente a la carga consumida en la ruptura previa ($Q=it$) en dos experimentos realizados con densidad de corriente de 1 y 3 mA. En ambas curvas se aprecia un mínimo en el valor de $\Delta V/\Delta t : i$ según se ha señalado anteriormente.

La rama descendente de estas curvas de la fig. 2 es explicable si se tiene en cuenta que durante la ruptura se produce un daño en el óxido y que el área de la superficie dañada es mayor cuanto mayor sea el tiempo de ruptura previa. Las curvas de reoxidación indican que en este proceso existe una auténtica curación de las áreas dañadas por la ruptura. Teniendo en cuenta la evolución del potencial y de las chispas de ruptura se puede concluir que en una primera etapa el proceso de ruptura consiste en una sucesión de fenómenos locales de ataque y curación de la capa de óxido cuyo número aumenta con el tiempo de ruptura.

La parte ascendente de las curvas de la fig. 2 indica que a partir de un cierto tiempo de ruptura se inicia un nuevo proceso superpuesto



a) b)

Fig. 3

al de ruptura. El aspecto de la superficie aparece además recubierto de una capa, denominada en la literatura técnica como "óxido gris". El análisis de la superficie mediante difracción de rayos X ofrece en este caso los picos correspondientes a diferentes fases cristalinas del Ta_2O_5 mientras que en la etapa anterior sólo se presentaba el óxido amorfo. El examen de la superficie por microscopio electrónico de barrido antes y después de la aparición del óxido gris muestra también un aspecto diferente en cada caso según se puede apreciar en las microfotografías de la fig. 3. Es evidente que la presencia de óxido cristalino (fig. 3b) recubre parcialmente las grietas producidas durante la ruptura por un tiempo inferior al correspondiente al mínimo en $\Delta V/\Delta t$ (fig. 3a).

La transformación de óxido amorfo en óxido cristalino a partir de un cierto tiempo de ruptura se puede explicar en términos de un aumento local de la temperatura como consecuencia del mismo proceso de ruptura. Así se ha demostrado (5) que a partir de unos 400°C el óxido amorfo calentado en aire sufre una transformación cristalina. La iniciación de este proceso de recristalización puede incluso estar ayudado por el propio campo eléctrico presente durante la reoxidación. Vermilyea (6) y Jackson

(7) han estudiado el fenómeno de cristalización por campo eléctrico en óxido de tántalo concluyendo que la velocidad de cristalización aumenta con la tensión aplicada y con la temperatura.

Se puede establecer por tanto que a partir de un cierto tiempo de ruptura se inicia un proceso de recristalización del óxido amorfo como consecuencia del aumento local de la temperatura en los puntos de ruptura. Este óxido cristalino recubre en parte las grietas producidas en la ruptura previa, produciendo una capa de peores características dieléctricas y que no es susceptible de curación. Actualmente se están estudiando los parámetros que determinan la velocidad de crecimiento del óxido cristalino, en particular la influencia de distintos electrolitos, densidad de corriente, temperatura, etc... con objeto de tener mayor información sobre este problema.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. YAHALOM, en "Oxide-Electrolyte Interfaces". Ed. por R.S. Alwitt, Electrochemical Society, Inc. Princeton (1973).
- (2) F.J. BURGER y L. YOUNG, en "Progress in Dielectrics", Ed. por J. Birks y J. Hart, Academic Press (1962).
- (3) F.J. BURGER y J.C. WU, J. Electrochem. Soc. 118, 2039 (1971).
- (4) I. MONTERO, Tesina de Licenciatura. Universidad Autónoma de Madrid. (1979).
- (5) R.E. PAWELL y J.J. CAMPBELL, J. Electrochem. Soc. 111, 1230 (1964).
- (6) D.A. VERMILYEA, J. Electrochem Soc., 110, 250 (1963).
- (7) N.F. JACKSON, J. Appl. Electrochem. 3, 81 (1973).

AUGER AND ESCA APPLICATIONS IN METALLURGY

DR. HANS GORETZKI

of

PERKIN ELMER
PHYSICAL ELECTRONICS DIVISION
Bahnhofstrasse 30
D-8011 VATERSTETTEN
W-GERMANY

S U M M A R Y :

Auger- and Photoelectronspectroscopy (ESCA) are the most efficient methods to solve surface-related problems in material science. They provide chemical information (elemental composition and oxidation-states) of the upmost atomlayers of solid materials. The strength of these methods is the high surface sensitivity with a depth resolution of 5 - 20 Å.

In the field of metallurgy Auger and- Photoelectronspectroscopy have been successfully applied in failure analysis, alloy- and process development. In many cases specifically the combination of Auger and ESCA measurements is of importance.

Examples of alloy oxidation and corrosion will be discussed in connection with depth profile analysis and ESCA.

The alloy embrittlement introduced by grain boundary segregation is gaining more attention since high vacuum fractured samples have been analyzed by Scanning Auger. Very small amounts of impurities are showing sometimes detrimental results and reduce the tensile- and impact strength significantly.

In addition welding and brasing failures will be discussed.

The importance of surface segregation as a tool to improve the friction properties of alloys will be shown in few examples.

Vacuum annealing of transition metal alloys introduce sometimes brittle surface layers if small amounts of reactive residual gases are present. These reactions can be precisely controlled by Auger analysis.

LA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL POR ELECTRONES COMO
TECNICA DE ANALISIS QUIMICO DE LOS PROCESOS SUPER
FICIALES.

Arturo M. LARO

Departamento de Física Fundamental e Instituto de
Física de Estado Sólido D_o1 CSIC, Universidad Autó-
noma de Madrid, CANTOBLANCO (Madrid)

RESUMEN

Se presenta un estudio de la espectroscopía de pérdidas de energía por electrones (EELS) como medio para obtener información química de los fenómenos que ocurren en la superficie de un sólido durante el proceso de una reacción química activada por el sólido. La información se obtiene mediante análisis del espectro vibracional de las especies adsorbidas en la superficie. El número y valor de las frecuencias características de los enlaces químicos dan información no solamente sobre la fuerza del enlace sino sobre la composición química de la especie. Los resultados obtenidos hasta ahora permiten augurar un gran auge de esta técnica como sonda microscópica capaz de identificar químicamente los adsorbatos y de detectar los productos intermedios formados en las distintas etapas de una reacción química.

El estudio de las reacciones químicas activadas por catalizador es uno de los objetivos más universalmente ambicionados por los laboratorios de Física de Superficies. Una de las etapas del proceso cual es el estudio de la adsorción de las moléculas gaseosas por la superficie de los sólidos ocupa ya actualmente un volumen considerable de trabajo y conocimiento. Con ello se ha conseguido caracterizar satisfactoriamente el comportamiento de algunos sistemas sencillos. Sin embargo cuestiones relativamente simples concerniendo la química de la superficie siguen siendo desconocidas o dudosas. Un ejemplo típico de gran importancia práctica por otra parte, concierne a la naturaleza asociativa o disociativa de la adsorción de CO sobre varios metales de transición. Para moléculas más complejas el desconocimiento es todavía mayor. El resto de las etapas que ocurren en la reacción como son la formación de los productos intermedios y del producto final están prácticamente sin analizar. Un gran número de datos existen proporcionando la velocidad de una reacción para distintos tipos de catalizador, pero el análisis de estos datos no es concluyente debido a la diversidad de resultados. El problema estriba en que no existe una técnica experimental que permita un estudio microscópico del proceso que ocurre en la superficie del catalizador durante la reacción. En particular la identificación de los adsorbatos, el estudio de los radicales químicos con la superficie y la composición química de los productos intermedios son fundamentales para la investigación catalítica. En esta comunicación pretendemos mostrar como la técnica conocida como EE-LS (espectroscopía de pérdidas de energía por electrones) puede ser utilizada ventajosamente en el análisis del proceso de una reacción química en la superficie. Con una resolución de 7-10 meV se puede medir el espectro de frecuencias de vibración de las moléculas o átomos adsorbidos en la superficie. El espectro vibracional además de dar información muy amplia sobre el proceso de adsorción, permite el análisis químico de las especies superficiales producidas en el transcurso de una reacción. (1).

Un ejemplo sencillo del uso de EELS como medio de análisis químico es la información que se obtiene sobre el estado de adsorción es decir molecular o disociativa. Un caso interesante como ya mencionamos anteriormente es el CO. Erley y Wagner (2) han demostrado que el CO se descompone en una superficie de Níquel con escalones durante el proceso de desorción térmica. Midiendo la frecuencia de vibración del C-O observan la aparición de una frecuencia extremadamente baja (3)

de 1520 cm^{-1} comparada con la correspondiente a CO gas (2200 cm^{-1}). La existencia de esta vibración indica que el enlace C-O se ha debilitado y por lo tanto tiene tendencia a romperse. La descomposición resulta en la desaparición de la frecuencia C-O y la observación de la correspondiente a O-metal. El espectro vibracional del CO en Pt(111) muestra también una frecuencia atribuida a O-metal probablemente indicativa de descomposición del CO (4). La información sobre la descomposición del CO es especialmente importante para las reacciones de hidrogenación (metanación, síntesis de Fischer-Tropsch). El estudio de moléculas más complejas como los hidrocarburos es también posible. Básicamente se trata de analizar los valores de las frecuencias correspondientes a la vibración de alargamiento del grupo C-H. Se pueden distinguir tres categorías que dependen del estado de hibridación del átomo de carbono: 2908 a 3028 cm^{-1} para sp^3 , 3003 a 3084 cm^{-1} para sp^2 y 3330 para sp . Los modos de deformación C-H de los grupos CH_2 y CH_3 son igualmente de gran valor porque son prácticamente independientes del resto de la molécula. Información complementaria se obtiene a partir del valor de la frecuencia de alargamiento C-C. Con el análisis de estas vibraciones se llega a la identificación química del complejo superficial. Un ejemplo típico corresponde a la evolución del etileno (C_2H_4) adsorbido a 140 K en Pt(111) al aumentar la temperatura (5). A temperatura baja el etileno se adsorbe en forma asociada con un estado de hibridación próximo a sp^3 . Por encima de $\sim 260\text{ K}$ una nueva fase se forma. El análisis del espectro vibracional permite concluir que se trata del grupo $CH_3-CH=$. La observación de esta especie tiene ciertamente relevancia para comprender la actividad del Platino como catalizador para la hidrogenación del etileno a etano. Estudios análogos hechos en Níquel permiten concluir con éxito sobre las diferentes especies químicas formadas (6) Así en la cara (111) de Ni el acetileno (C_2H_2) forma una configuración del tipo sp^3 estable hasta 400 K . El etileno está también rehibridizado pero para recubrimientos grandes se observa la formación de un enlace de hidrógeno con el metal. Por encima de 230 K el etileno se deshidrogena formando acetileno. En la cara de Níquel con escalones el acetileno se deshidrogena a 150 K y posteriormente se rompe el enlace C-C. Preadsorbiendo hidrógeno, el acetileno se hidrogena en la cara de Níquel con escalones, lo cual no ocurre en la cara plana. Basten estos ejemplos para ilustrar el tipo de información química del proceso superficial obtenida mediante EELS por análisis del espec

tro vibracional. El éxito obtenido con algunos hidrocarburos indica que el desarrollo de la técnica como medio de análisis químico superficial está llamado a tener un gran alcance. Otras técnicas experimentales han sido utilizadas en la misma dirección en los últimos años. De entre ellas cabe destacar la fotoemisión. Aunque con muchas posibilidades la técnica adolece de ciertos inconvenientes: (i) la dificultad de interpretación debida a la propia naturaleza del proceso, (ii) la anchura limitada del espectro (10-15 eV) produce un solapamiento considerable de la estructura correspondiente a los distintos orbitales de una especie química, (iii) la sensibilidad del espectro es en algunos casos muy limitada. La mayor dificultad de EELS reside en la instrumentación aunque actualmente no supone ninguna limitación importante. En el futuro es importante analizar con detalle el mecanismo de excitación vibracional por electrones. Parece claro que además de la excitación dipolar, un mecanismo de corto alcance contribuye con una sección eficaz importante (7). El mecanismo de excitación es fundamental para descubrir las reglas de selección que limitan el número y clase de los modos de vibración observados y por consiguiente es un dato muy útil para la interpretación del espectro.

REFERENCIAS

- (1) H. Ibach, Proc. 7th Intern. Vac. Congr. & 3rd Intern. Conf. Solid Surfaces (Vienna 1977)
- (2) W. Erley and H. Wagner, Surface Sci. 74 (1978) 333
- (3) W. Erley, H. Ibach, S. Lehwald and H. Wagner, Surface Sci. 83 (1979) 585
- (4) A. M. Baró and H. Ibach, (1979) enviado para publicar
- (5) H. Ibach, H. Hopster y B. Sexton Appl. Surface Sci. 1 (1977) 1
- (6) S. Lehwald y H. Ibach, enviado para publicar
- (7) A. M. Baró, H. Ibach y H.D. Bruchmann, enviado para publicar



