

Universidad Complutense de Madrid

Departamento de Física de Materiales

**Diseño, desarrollo y puesta a punto de un sistema de
Ultra-Alto Vacío**

**Design, development and setting up of an Ultra-High
Vacuum system**

Manuel Abuín Herráez
m.abuin@pas.ucm.es

Dirigida por
Dra. Arantzazu Mascaraque Susunaga
arantzazu.mascaraque@fis.ucm.es

Dr. Miguel Ángel González Barrio
magonzalez@fis.ucm.es

Septiembre 2011

Resumen

El objetivo de este trabajo fue el diseño y puesta a punto de un sistema de UHV. Para ello se partía de un sistema previo ya existente en el Grupo de Ciencia de Superficies de la Facultad de Ciencias Físicas de la UCM. La primera parte del trabajo consistió en un estudio detallado de los problemas y carencias que presentaba el antiguo sistema de ultra-alto vacío. Después se diseñó una campana de preparación nueva y una mesa que debía sostener y aislar mecánicamente todo el sistema. Tras su fabricación se procedió al ensamblado del sistema. Una vez alineado y subsanados los problemas típicos de todo montaje, se procedió a la implantación de nuevas técnicas de preparación y caracterización de la superficie. El sistema nuevo permite limpiar la muestra mediante bombardeo iónico y calentamiento, caracterizarla mediante LEED y espectroscopia Auger y transferirla directamente a la campana de análisis del STM impidiendo así que la muestra se contamine al no ser necesario exponerla al exterior en su traslado.

Abstract

The goal of this Project was the design and setting up of a new ultra-high vacuum (UHV) system. The starting point was a previous system that belongs to the Surface Science UCM Group. The first part of the work was a detail analysis of the weakness of the old UHV system. Then we design a new preparation system, with a new table not only to support it, but to mechanically isolate it. After the fabrication and the assembly, we implement the preparation and surface characterization techniques. The new system allow us to prepare the sample by annealing and ion sputtering. We can characterize it with LEED and Auger, and transfer the sample directly into the STM.

Palabras claves:

Ultra Alto Vacío, Física de Superficies, Diseño, Puesta a punto, Microscopio de Efecto Túnel, LEED

Keywords:

Ultra-High Vacuum, Surface Physic, Design, Development, STM, Scanning Tunnelling Microscope, Low Energy Electron Diffraction

Índice

1. Introducción	1
1.1. Necesidad experimental de un entorno de ultra-alto vacío	1
1.2. Determinación de la presión mínima necesaria.	2
2. Objetivos	6
3. Exposición del problema	7
3.1. Antigua cámara de preparación	7
3.2. Cámara de caracterización y análisis	13
3.3. Plan de modernización y mejora	16
4. Diseño del nuevo sistema de UHV	18
4.1. Campana de preparación	18
4.2. Mesa	19
4.3. Sistema antivibratorio	21
5. Traslado y montaje del nuevo sistema de UHV	23
5.1. Traslado del sistema de UHV	23
5.2. Montaje	24
5.2.1. Limpieza de los componentes de UHV	24
5.2.2. Detección de fugas	27
5.2.3. Alineación del sistema	28
5.3. Puesta a punto	30
5.3.1. Horneado del sistema	30
5.3.2. Preparación puntas STM	33
6. Primeros resultados y perspectivas de futuro	35
6.1. Primeros resultados	35

6.2. Perspectivas de futuro 36

Introducción

Se define superficie como la parte más externa de un sistema tridimensional. De esta forma, la Física de Superficies es el estudio de las propiedades físicas que tienen lugar en la interfase entre dos fases, incluyendo interfases solido-liquido, solido-gas, liquido-gas. En la actualidad, la Física de Superficie se ocupa de temas tan variados como la catálisis heterogénea, la fabricación de dispositivos semiconductores, el estudio del autoensamblado atómico o molecular, las pilas de combustible, etc. El campo de actuación es muy amplio, ya que se puede decir, de forma general, que su ámbito de estudio engloba todos aquellos fenómenos que ocurren en sistemas de dos dimensiones tales como películas delgadas, de una dimensión, como hilos cuánticos o cero dimensionales, como *clusters* atómicos. Por tanto, de forma general, la Física de Superficies estudia todos aquellos sistemas de dimensionalidad reducida. En general, este campo es intrínsecamente pluridisciplinar, ya que engloba diversos ámbitos, desde la Física del Estado Sólido, a la Física Molecular, la catálisis, cálculos computacionales, etc. Por tanto, un estudio detallado de estos sistemas requieren diversas técnicas experimentales y teóricas y engloba conceptos que van más allá de la Física de la Materia Condensada.

1.1. Necesidad experimental de un entorno de ultra-alto vacío

Aunque hay situaciones particulares dentro del campo de la Física de Superficies en las que no es necesario trabajar en condiciones de ultra-alto vacío Ultra-High Vacuum, *UHV*, tales como los estudios de propiedades mecánicas con microscopía de fuerzas o los estudios en entorno liquido, la mayor parte de las investigaciones de la Física de Superficies se desarrollan dentro de un entorno controlado a presiones inferiores a $P = 10^{-6}$ Torr, en el rango conocido como *ultra-alto vacío*. Las razones para ello son fundamentalmente tres:

- La necesidad de tener un entorno que permita obtener (preparar) una superficie limpia y controlada, sin presencia de contaminantes externos.

- La necesidad mantener la superficie limpia de contaminantes externos tiempo suficiente como para poder realizar experimentos (~ 1 hora).
- La necesidad de obtener un recorrido libre medio suficientemente grande así como otras condiciones experimentales particulares de cada técnica experimental.

Estas razones son fáciles de entender con un ejemplo sencillo, como el estudio de una superficie de Pt(111). Resulta evidente que no es posible estudiar una superficie de Pt(111), si dicha superficie tiene absorbida una monocapa de monóxido de carbono, de carbono o de oxígeno, dado que las técnicas de Física de Superficies de alta sensibilidad superficial no podrán acceder a los átomos de Pt, sino que la información del Pt se verá oculta, o al menos distorsionada, por la información experimental del dióxido de carbono. Aún en el caso de que esto no ocurriera, la presencia de contaminantes modifica de forma importante tanto la estructura electrónica (elimina los estados de superficie, que desaparecen debido a que su carga se transfiere a los elementos contaminantes) como la geométrica (induce reconstrucción).

1.2. Determinación de la presión mínima necesaria.

En general, cuando se plantea el reto de diseñar, construir y mantener un sistema de ultra-alto vacío se debe tener presente el rango último de presiones que se desea alcanzar. Este rango vendrá dado por el tipo de medidas y técnicas experimentales que se realicen con el sistema a diseñar. Existen una serie de parámetros importantes a la hora de realizar un experimento tales como el vacío y su calidad, la temperatura última a la que se puede medir, etc. A continuación se justificará este tipo de sistema en función de un parámetro importante dentro de la Física de Superficies: tiempo de formación de una monocapa sobre una superficie.

Como se observa en la figura 1.1, la creación de vacío y su mantenimiento está relacionado con la reducción de la densidad de moléculas gaseosas en el sistema y la tasa de colisiones sobre la superficie [1]. Una descripción estadística exacta de estos valores resulta imposible en sistemas reales de laboratorios dado que existen diferentes problemas que dificultan su conocimiento:

- Compleja interacción gas-superficie.
- Existen distribuciones anisótropas de las velocidades de los gases.
- Tanto el tiempo como la historia previa del sistema influyen en las características específicas de la superficie.
- La temperatura es difícil de definir.

Por tanto, lo habitual es realizar los estudios en términos de un gas ideal, utilizando la presión, P , como indicador. Las leyes de los gases ideales conducen a relaciones correctas en

Rango de presiones (Torr)	Tipo de vacío	Recorrido libre medio (cm)	Nº moléculas por cm ³ *	Tiempo formación de una monocapa (s)	Principales gases residuales
10 ² 1 10 ⁻² 10 ⁻⁴ 10 ⁻⁶ 10 ⁻⁸ 10 ⁻¹⁰					
←→.....	Bajo vacío	~10 ⁻⁵ - 10 ⁻¹	~10 ¹⁹ - 10 ¹⁵	—	Aire, H ₂ O, CO ₂
.....←→.....	Medio vacío	~10 ⁻² - 10 ¹	~10 ¹⁶ - 10 ¹³	—	Acetatos provenientes de las bombas, Hidrocarburos, N ₂
.....←→.....	Alto vacío	1 cm más largo que la cámara de vacío	~10 ¹⁴ - 10 ¹⁰	~10 ⁻³ - 10 ⁻¹	Acetatos provenientes de las bombas, Hidrocarburos,
.....←→	Ultra alto vacío	Mucho más largo que la cámara de vacío	< 10 ¹⁰	~1 - 10 ⁶	H ₂ , He, CO, ...

Figura 1.1: Órdenes de magnitud de varios parámetros físicos en función del rango de vacío en el que se encuentre la muestra. Estos valores se han obtenido basándonos en la Teoría Cinética.

muchos casos. Esta aproximación debe realizarse con precaución, especialmente en cantidades que dependen de las colisiones moleculares [2] y no debe tenerse en cuenta si el recorrido libre medio es menor o comparable al tamaño de la cámara de vacío. Aplicando la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann, para un volumen V con n_i moléculas de la especie i , la velocidad más probable según la teoría cinética es [3]:

$$v_0 = \left(\frac{2KT}{M_i}\right)^{1/2} \tag{1.1}$$

donde M_i es la masa molecular de la especie i , K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta en grados Kelvin. La figura 1.2 muestra los valores de v_0 para distintas especies en función de la temperatura. Con esta expresión, encontramos que el flujo incidente sobre una superficie por unidad de area viene definida como:

$$\phi_i = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \cdot n_i \cdot v_i \tag{1.2}$$

Si consideramos que el coeficiente de “pegado” *sticking coefficient* es la unidad (es decir, todas las moléculas que impactan quedan adheridas a la superficie) y la separación entre las moléculas sobre la superficie la definimos como d ; el tiempo necesario para formar una monocapa en la superficie será:

$$t_{monocapa} \simeq \frac{(2\pi)^{1/2}}{v_0 \cdot n_i \cdot d^2} \tag{1.3}$$

Especie	100 K	200 K	300 K
H	9.08	12.84	15.72
He	6.42	9.08	11.12
H O	3.03	4.29	5.25
N	2.43	3.44	4.21
CO	2.43	3.44	4.21
O	2.27	3.21	3.93

Figura 1.2: Tabla en la que se muestra la velocidad más probable para distintas especies en función de la temperatura, v_0 , en unidades de $10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, según la teoría cinética.

Si suponemos que $d \simeq 3 \text{ \AA}$, para una $P = 10^{-6}$ Torr el tiempo en formarse una monocapa es de aproximadamente tres segundos. Aun suponiendo un coeficiente de pagado mucho menor, se puede estimar que se forma una monocapa de gas residual en un tiempo inferior a 10 minutos. Esto implica que a presiones de $P = 10^{-6}$ Torr se dispone del orden de minutos para realizar un experimento en una superficie limpia. [14] Estos sencillos cálculos ilustran la necesidad del *UHV* para el estudio de la superficies. La única forma de disponer de una superficie limpia en tiempos suficientemente largos como para poder realizar experimentos es disminuir la presión a la que se encuentra la muestra. En los experimentos típicos de superficies, la presión de trabajo mínima es del orden de $P = 10^{-9}$ Torr, lo que permite mantener limpia la muestra durante horas de gas residual. La figura 1.3 representa la dependencia que existe entre la presión en un sistema de ultra-alto vacío y el tiempo de formación de una mono-capa sobre la superficie a estudiar.

Como se ha indicado anteriormente, además del tiempo disponible para realizar un experimento de Física de Superficies en una superficie libre de contaminantes, existen otras razones por las que es imprescindible en trabajo en condiciones de *UHV*. Una superficie es un sistema bidimensional altamente reactivo en el que la contaminación absorbida puede modificar los resultados, por el hecho que modifica de forma sustancial tanto las propiedades electrónicas como las propiedades geométricas de la superficie. Por ello, es necesario una preparación precisa y reproducible que permita la obtención de una superficie limpia de forma sistemática así como un estudio detallado de una superficie requieren *UHV* para su realización (presiones inferiores a 10^{-10} Torr aproximadamente).

Desde un punto de vista experimental, el avance de la Física de Superficies e Intercaras

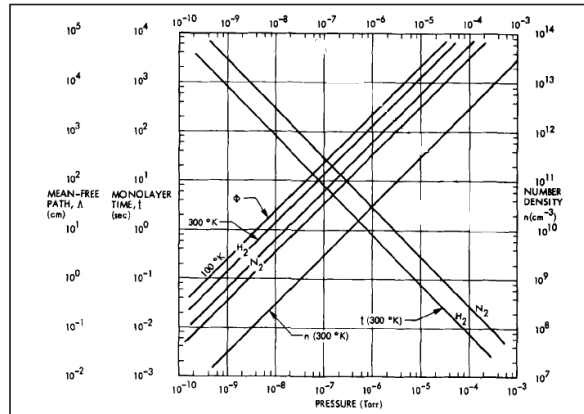


Figura 1.3: Se representa la dependencia del recorrido libre medio, el tiempo de formación de una monocapa y la densidad molecular en función de la presión (Torr).

está íntimamente relacionado con la aparición de la tecnología del UHV. Esta tecnología fue desarrollada a lo largo del siglo XX. En las primeras décadas se crearon las bombas rotatorias de paleta (1905), las bombas difusoras (1918), la mejora de las bombas rotatorias de paleta con la idea de la válvula de lastre de gas (*gas ballast*) (1935). A partir de la segunda mitad del siglo XX aparecieron las bombas iónicas (1964), los medidores Bayard-Alpert (1950) [5], las bombas criogénicas, etc. produciéndose una comercialización generalizada de este instrumental de UV y UHV a partir de 1970. Sorprendentemente, el impulso y la divulgación de esta técnica se vio favorecida por la carrera espacial que tuvo lugar durante la Guerra Fría. Un sistema de UHV separa un entorno de presiones extremadamente bajas (campana o sistema experimental) de otro a presión normal (el laboratorio). En el espacio se da la situación contraria, el sistema espacial se encuentra en condiciones normales, y es necesario aislarlo de un entorno a muy baja presión (el espacio).

Gracias a esta tecnología, en la actualidad, se pueden obtener imágenes de la estructura superficial tanto en el espacio real a nivel atómico, mediante un microscopio de Efecto Túnel (*Scanning Tunnel Microscope*, STM) como en el espacio recíproco mediante Difracción de Electrones Lentos (*Low Energy electron diffraction*, LEED). Aparte de la capacidad de observar la superficie con resolución atómica, el STM tiene la permite realizar espectroscopia túnel localizada espacialmente (*Scanning Tunnel Spectroscopy*, STS) y por tanto, observar la estructura electrónica a nivel local de un material. Por lo tanto, la diferencia el STM respecto a otras técnicas espectroscópicas, como la fotoemisión, es esta posibilidad de estudiar los estados electrónicos de la superficie con resolución espacial atómica.

Objetivos

El objetivo de este trabajo fue el diseño y puesta a punto de un sistema de UHV. Para ello se partía de un sistema previo ya existente en el Grupo de Ciencia de Superficies de la Facultad de Ciencias Físicas de la UCM. La primera parte del trabajo consistió en un estudio detallado de los problemas y carencias que presentaba el antiguo sistema de ultra-alto vacío. Tras este primer análisis el informe se centrará en el diseño de una campana de UHV en la que se han implementado diversas técnicas de preparación y caracterización de superficies de las que no se disponían hasta el momento. Se diseñó una mesa en la que todo el sistema de UHV queda apoyado. Para evitar la propagación vibraciones mecánicas procedentes del suelo, se colocó un sistema antivibratorio acoplado a las patas de la mesa con el fin de filtrar toda vibración que pueda afectar al sistema a la hora de hacer medidas con el STM. Tras su fabricación, por la empresa madrileña Maques, se procedió a ensamblado del sistema. Una vez alineado el sistema y subsanados los problemas típicos de todo montaje se procedió a la implantación de las técnicas de preparación y caracterización de la superficie.

El sistema nuevo permite limpiar la muestra mediante bombardeo iónico y calentamiento, caracterizarla mediante LEED, espectroscopia Auger y transferirla directamente a la campana de análisis del STM impidiendo así que la muestra se contamine al no ser necesario exponerla al exterior en su traslado. Tras la puesta a punto, se muestran los primeros resultados obtenidos en el sistema. Por último, también se exponen brevemente las perspectivas de futuro a corto plazo del sistema experimental dentro del Grupo de Investigación.

Exposición del problema

El Grupo de Ciencia de Superficies de la Facultad de Ciencias Físicas de la UCM posee dos sistemas de UHV. Uno de estos dos sistemas fue modificado en el 2008 por Irene Palacio Rodríguez acoplando a un equipo de análisis y preparación de superficies en UHV ya existente un sistemas de reflexión-absorción de infrarrojo. El segundo sistema conservó su diseño inicial hasta finales del año 2010, cuando se decidió modernizar y ampliar. Este antiguo sistema se muestra en la figura 3.1. Antes de exponer las principales carencias que presentaba este sistema de UHV, conviene realizar una breve descripción de los componentes que lo formaban en su inicio.

El antiguo sistema de UHV se dividía en dos cámaras o campanas: una destinada a limpiar/preparar las muestras y otra cuyo fin era caracterizar la superficie y realizar estudio de la misma mediante un microscopio de efecto túnel, STM. Ambas se describen a continuación.

3.1. Antigua cámara de preparación

El sistema de bombeo de la campana de limpieza y preparación de las muestras constaba de:

- **Una bomba rotatoria** (de la marca Pfeiffer Vacuum modelo Duo 10M) conectada a una bomba turbomolecular (de la marca Pfeiffer Vacuum modelo TMU 261 P) para producir el vacío dentro del sistema. Las bombas rotatorias se utilizan habitualmente para bombear un sistema desde la presión atmosférica hasta una presión próxima a 10^{-3} Torr. Estas bombas se emplean como soportes para las turbomoleculares en sistemas de UHV. El principio de operación de estas bombas se ilustra en la figura 3.2. El gas se introduce por el orificio de entrada y se queda atrapado en el volumen que forma las paletas del rotor y el estátor (parte fija de la máquina rotatoria). El rotor está montado de forma excéntrica sobre el eje central, al realizar el movimiento de rotación el gas se comprime y es expulsado a la atmósfera abriendo, por la fuerza de la compresión, la válvula de escape. Estas bombas de vacío emplean aceites a modo de lubricantes y de sellantes.

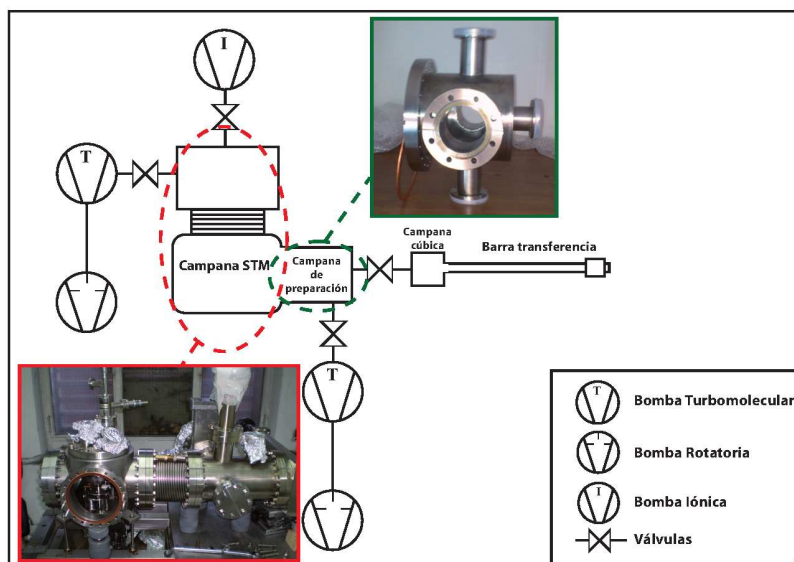


Figura 3.1: Antiguo sistema de UHV (Sistema 2) del grupo de Ciencia de Superficies de la UCM.

- La **bomba turbomolecular** es de flujo axial (ver figura 3.3) de modelo Pfeiffer Vacuum TMU 261P con una velocidad de bombeo de N_2 $S(N_2) = 230l/s$. Al igual que las bombas difusoras, una bomba turbomolecular es una bomba de alto vacío. Estas bombas no pueden comprimir los gases desde presión atmosférica, por lo tanto requieren de bombas de apoyo y por lo general se las conecta a una bomba rotatoria que realiza el pre-vacío necesario. En las últimas décadas los avances en las técnicas de fabricación, como por ejemplo la utilización de aleaciones de bajo peso y alta resistencia, han permitido mejorar mucho su rendimiento. Las bombas turbomoleculares en su bombeo proporcionan una transferencia de momento a las moléculas presentes en el gas residual de forma que estas son inducidas a fluir en la dirección requerida. La eficiencia de este tipo de bombas depende por tanto del tipo de gas que se bombea. Por norma general, esta eficiencia disminuye cuanto menor sea el peso molecular del gas. Al contrario de las bombas difusoras, las turbomoleculares no requieren de trampas y defectores ya que la posibilidad de que se produzca un flujo inverso es muy poco probable. Además no requieren de un sistema de refrigeración externo de flujo de agua como en el caso de las difusoras. En la actualidad, bastan con que posean un ventilador acoplado a la parte exterior. Su presión máxima de trabajo es de 1 Torr, esto es un factor diez veces superior a la presión máxima recomendada para las bombas difusoras. Para presiones superiores a 1 Torr las aspas de las bombas turbomoleculares disminuyen su velocidad de rotación a una no efectiva para la evacuación de gas debido a las colisiones con las moléculas de gas, produciéndose una sobrecarga en el motor. Es interesante resaltar que la velocidad de evacuación en estas bombas turbomoleculares

permanece constante para un rango de presiones muy amplio. La velocidad de bombeo se determina por un efecto simultáneo de la velocidad que tiene las hojas de la bomba y la conductancia del gas al pasar por ellas. Si las condiciones de presión en la entrada de la bomba son de régimen fluido, la velocidad de bombeo no varía con la presión de entrada debido a que la conductancia no varía con la presión y la velocidad de las hojas es constante. Esto explica el *plateau* que se observa en la curva de velocidad de bombeo (ver figura 3.4). En la figura se observa como este *plateau* se extiende desde una región de altas presiones donde tenemos colisiones intermoleculares hasta una región de bajas presiones, “*roll of*”. Esta estabilidad de la velocidad de bombeo es fundamental a la hora de realizar cálculos de flujos de bombeo y de capacitancia.

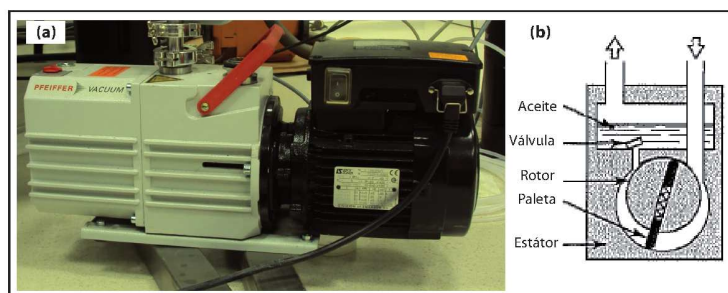


Figura 3.2: (a). Fotografía del tipo de bomba rotatoria utilizada en el sistema antiguo. (b) Esquema del funcionamiento de una bomba rotatoria.

La entrada, manipulación y transferencia de la muestra dentro del sistema se realizaba con:

- Una **barra de transferencia** de acople magnético de la casa Balzers con un recorrido de 600 mm de longitud, con movimiento en Z (eje largo) y θ (rotación sobre el eje largo). Gracias a su movimiento rotacional se puede colocar la muestra en las posiciones adecuadas para el bombardeo iónico (*sputtering*) y para su posterior calentamiento (*annealing*). Además, la barra de transferencia de acople magnético desplaza la muestra desde la campana de preparación a la campana de caracterización y análisis.
- Esta campana se encontraba conectada mediante una brida CF de 2 3/4" a una cámara de forma cúbica de 0.3 litros. La función de esta cámara cúbica era la de conectar el sistema

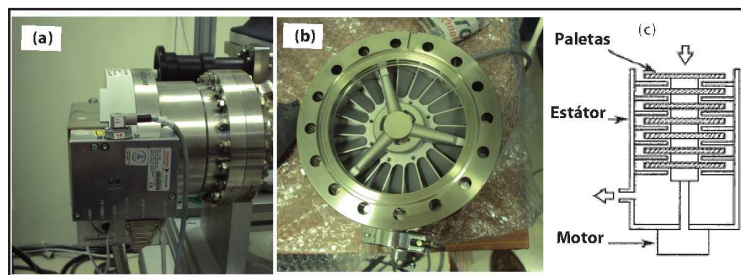


Figura 3.3: (a) y (b) Fotografía del tipo de bomba turbomolecular utilizada en nuestro sistema. (c) Esquema de la parte interior de una bomba turbomolecular.

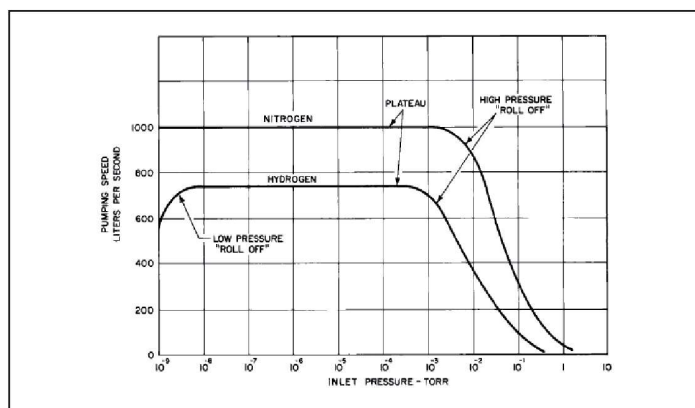


Figura 3.4: Curva típica de la velocidad de bombeo en función de la presión para una bomba turbomolecular.

de UHV con el exterior. Es decir, por ella se introducían (o se sacaban) muestras o puntas para el STM. Esta cámara era bombeada con las mismas bombas de vacío que se usaban

para la cámara preparatoria ya que no existía ninguna válvula o llave que separasen ambas cámaras. En su parte superior presentaba un medidor de presión de cátodo frío de la marca Pfeiffer Vacuum modelo *Compact Cold Cathode Gauge*. A estos medidores se les denomina de ionización [6]. La medida directa de presiones $< 10^{-5}$ Torr es muy complicada de realizar. Para alto y ultra alto vacío se suele medir la presión a través de la producción de iones en el gas y la medida de las corrientes de iones producidas. Como el número de iones es proporcional a la densidad de moléculas en el gas, entonces una mediada de la corriente de iones es proporcional a la presión (suponiendo la temperatura constante). Este modelo de medidor (*gauge*) posee un rango de trabajo que va desde 10^{-3} Torr hasta 10^{-11} Torr, ideal para realizar experimentos de UHV. Posee la ventaja de que al ser de cátodo frío no posee un filamento incandescente por lo que no emite especies contaminantes al encenderse y su tiempo de vida es más largo. Además, su limpieza es muy sencilla, simplificando su mantenimiento.

Por último, las técnicas de preparación del sistema eran:

- **Cañón de iones:** Se disponía de un cañón de bombardeo iónico de baja y media energía (trabaja en el rango de 0.1-5 KeV) de la marca RIBER modelo CI-50RB. El bombardeo iónico generalmente se utiliza para la limpieza superficial de las muestras ya que arranca las impurezas por bombardeo iónico (*sputtering*). También puede ser utilizado para la producción controlada de defectos en la superficie [7]. Esta técnica de modificación de la superficie utiliza un gas noble, en nuestro caso Argon 99.999 %, para evitar que interactue con la superficie. El gas se introduce en la cámara de ionización a través de una válvula de precisión. En la cámara se encuentra con un filamento emisor de electrones (con una corriente de emisión típica de 15 mA) produciendo la ionización de los átomos del gas noble. Una vez ionizados, una serie de lentes electrostáticas los extraen fuera de la cámara de ionización y los aceleran hasta la energía deseada. Para evitar que la presión en la cámara de preparación suba en exceso (presiones por encima de 10^{-6} Torr) se conecta la cámara de ionización a una bomba turbomolecular a través de una válvula. Así, la presión de la cámara de ionización alcanza presiones adecuadas de 10^{-5} Torr sin que se introduzcan gases en la campana de preparación ajenos a nuestros propósitos. A esta clase de funcionamiento se le denomina sistema de bombeo diferencial. Los iones acelerados, al llegar la superficie chocan con las primeras capas de átomos y los arranca. De este modo la superficie queda limpia de contaminantes que se han posado o han reaccionado con las capas superficiales más externas.
- **Sistema de calentamiento:** El objetivo último que se busca en esta cámara de preparación es que la superficie, además de estar libre de contaminantes, también esté ordenada y plana. Esto no ocurre tras el bombardeo iónico, ya que este tratamiento introduce una alta rugosidad superficial. El método más general para aplanar una superficie es mediante el calentamiento. Al calentar se favorece la difusión de los átomos de la superficie, por lo que se produce una reordenación hacia estados energéticos más favorables que suelen

ser las posiciones cristalinas más próximas. Por lo general, se pueden usar dos métodos para calentar las muestras: hacer pasar directamente una corriente eléctrica a través de ella o bien bombardearla con electrones. El primer sistema es menos general que el segundo, y puede producir inhomogeneities en el calentamiento. Por ello, el sistema usado en nuestra campana es el segundo; el bombardeo electrónico. Para ello se necesita un filamento incandescente del que se extraen los electrones y aplicar una diferencia de potencial ($\sim 1kV$) entre el filamento y la muestra. En la figura 3.5 se muestra el circuito eléctrico necesario para conseguirlo. Como se puede ver, la muestra se pone a potencial positivo respecto al filamento, en una polarización que se llama *directa*. El calentamiento por polarización positiva no se podía realizar en la campana antigua ya que la muestra siempre estaba unida a la barra de transferencia que esta a tierra, como el resto de las paredes de la campana. Por efecto del campo eléctrico los electrones aceleran hacia la muestra produciendo una corriente de emisión de electrones. La muestra se coloca cerca del filamento, a una distancia típica de 2 mm. Si la intensidad de la corriente es lo suficientemente elevada ($\sim 20mA$), obtenemos una potencia de $\sim 20W$ produciendo una aumento de la temperatura $> 873 K$ en la muestra.

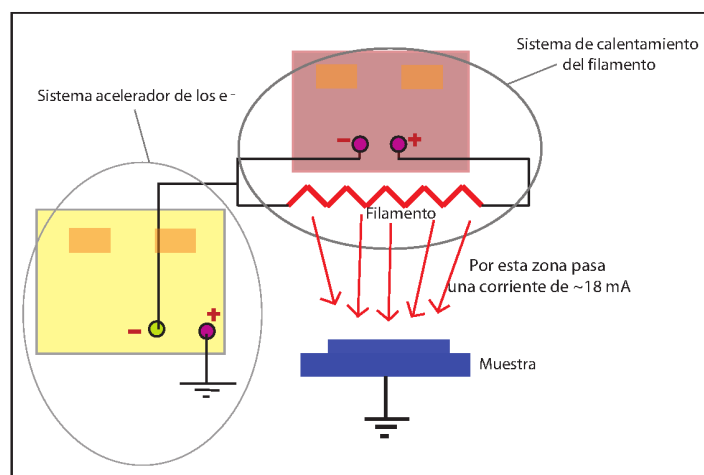


Figura 3.5: Esquema del circuito de calentamiento en polarización directa.

3.2. Cámara de caracterización y análisis

La cámara de caracterización y análisis de las muestras consta básicamente de una campana, a modo de cúpula, diseñada para albergar un STM y un brazo que sale de uno de sus extremos en el que se encuentran los componentes necesarios para alcanzar la presión de trabajo. En la figura 3.6 se puede apreciar tanto el diseño como una imagen de la cúpula. En ella se encuentran:

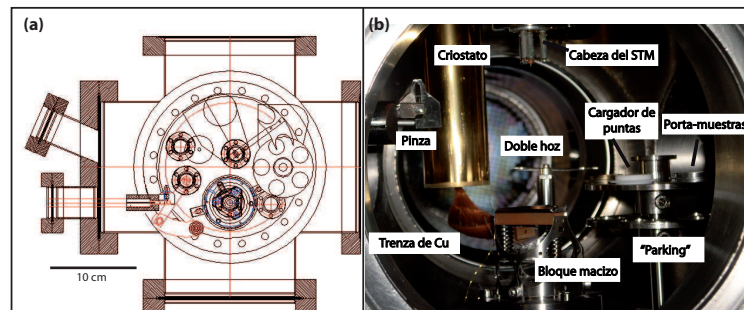


Figura 3.6: (a) Fotografía del interior de la cúpula, apreciamos todos los componentes diseñados para el STM. (b) Esquema del diseño de la cúpula y de los componentes.

- **Microscopio STM** del tipo "Besocke"[8] pero invertido [9]. Se caracteriza por poner medir a temperatura ambiente e inferiores $\sim 40K$. Tiene la particularidad tener un tamaño diseñado para una brida CF 2 3/4 ". Permite el cambio de puntas dentro de la cámara sin necesidad de romper el vacío. No se trata de un microscopio comercial, sino que es un diseño realizado por el grupo del Dr. José María Gómez Rodríguez, fabricado en parte en el Laboratorio de Nuevas Microscopías de la Universidad Autónoma de Madrid y en parte por el Grupo de Ciencias de Superficies de la UCM.
- **Manipulador de puntas.** Posee una pinza accionada desde el exterior con la que se realizan todas las operaciones de transferencia de puntas individuales. La pinza es de acero inoxidable no-comercial, diseñado por el Grupo de Ciencia de Superficies de la UCM y fabricado en el Centro de Ayuda a la Investigación, CAI-Mecánico de la UCM. Se trata de un manipulador muy preciso. A la hora de realizarse el cambio de puntas

se debe introducir una punta de 0.25 mm de diámetro en un tubo de acero inoxidable de 0.3 mm de diámetro que está contenido en el interior del piezoelectrico de la cabeza del STM. Con esta misma pinza se realiza la operación de transferir las puntas dañadas a un cargador (porta-puntas) de diez puntas y extraer otras en perfecto estado. Para la operación de cambio de punta se necesita la ayuda de una cámara o microscopio óptico binocular con el que poder ver con precisión y desde el exterior del sistema de UHV tanto el microscopio como las puntas.

- **Un parking para muestras y puntas.** Este componente lo forman dos platillos circulares dispuestos en dos pisos, unidos a un manipulador de rotación y otro de translación. Este parking tiene capacidad para almacenar doce unidades. El diseño es tal que una unidad puede ser un portamuestras o un cargador de 12 puntas. La posibilidad de almacenar estos elementos en condiciones de UHV en una ventaja ya que nos permite trabajar durante largos periodos de tiempo sin necesidad de roper el vacío residual de la campana.
- **Doble hoz:** Permite realizar el cambio de las muestras desde el soporte del STM al parking. Es de acero inoxidable y al igual que la pinza es no-comercial, diseñado por el Grupo de Ciencia de Superficies de la UCM y fabricado en el Centro de Ayuda a la Investigación, CAI-Mecánico de la UCM.
- **Sistema de enfriamiento.** Este sistema está formado por un criostato de He líquido, trenzas de Cu y un bloque macizo de intercambiador de calor. El criostato utilizado es comercial, de la marca Janis, modelo ST-400UHV. Es de flujo continuo de LHe compatible con UHV. Como dedo frío, bajando la temperatura se enfría la muestra. El criostato viene montado sobre una brida de 2 3/4 ". Posee una protección antirradiación de Cu con un baño de Au.
- **Espectrómetro de masas QMS** (Quadrupole Mass Spectrometer) o cuadrupolo de masas Pfeiffer Vacuum Prisma TM. Se utiliza como detector químico de elementos o moléculas. Según el tipo de detector y/o configuración tiene diferentes aplicaciones [10]. En el sistema experimental utilizado, se utiliza para detectar la composición química de los gases residuales de la campana. Su mayor utilidad es por tanto la detección de fugas. Los elementos básicos de un cuadrupolo de masas son: un filamento, que ioniza los gases de la campana, estos iones son acelerados hacia lo que le da el nombre de cuadrupolo, cuatro barras que tienen una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial V , está unívocamente relacionado con la relación carga-masa (Q/m) de un ion determinado. Es decir, podemos determinar con exactitud los gases que existen en la campana (ver figura 3.7).

Esta cúpula en la que se encuentran los componentes arriba citados está conectada a través de una brida CF de 8.^a un brazo. La función de este brazo es albergar el sistema de bombeo (véase 3.8). Por ello presenta:

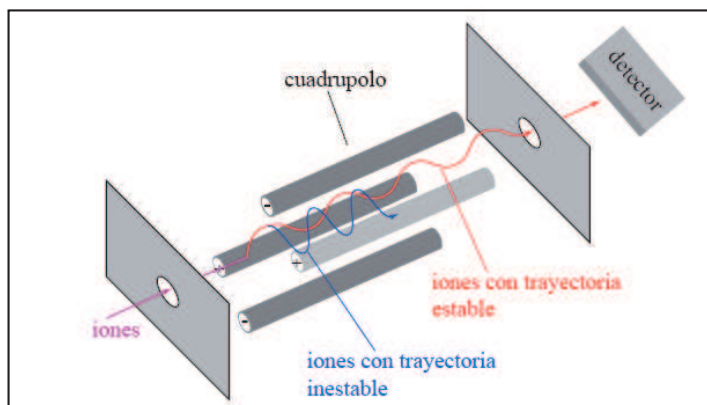


Figura 3.7: Esquema de un espectrómetro de masas.

- Una **bomba rotatoria** similar a la usada en la campana de preparación.
- Una **bomba turbomolecular** modelo de modelo Pfeiffer Vaccum TMU 261P con una velocidad de bombeo de N_2 $S(N_2 = 230l/s$.
- Un **medidor de presión de cátodo frío**, modelo Pfeiffer Vacuum Compact Cold Cathode Gauge, similar al medidor usado en la campana cúbica.
- Una **sublimadora de Titanio** modelo RIBER Power Supply Model 302. Una sublimadora de Ti es un tipo de bomba de captura, consta de generalmente cuatro filamentos de una aleación de 80 % Ti 15 % Mo. El Mo proporciona rigidez además de evitar la deformación del filamento por el calentamiento ya que el Mo es un material refractario. Se hace pasar por los filamentos una corriente de 50 A, una tensión de 7 V (si la longitud del filamento es de 15 cm como la de nuestro sistema), esta potencia de 350 W genera la sublimación del filamento [12]. El material sublimado captura las moléculas que se encuentran en el interior del sistema sobre las paredes de la campana. El consumo de Ti en una bomba convencional es del orden de $\sim 30\mu g/s$. El bombeo en esta clase de bombas es selectivo, los gases más reactivos son el O_2 , CO, CO_2 ...por contra, tiene baja eficiencia con gases como el He, Ne, Ar... [13]
- Una **bomba iónica** de la marca francesa RIBER modelo 401-1000. Una bomba iónica es otro tipo de bomba de captura, explota simultáneamente varios efectos: se produce una ionización Penning [11] con una combinación de E y B cruzados. Los iones son dirigidos contra unos electrodos de Ti (material reactivo) para quedar capturados; por otro lado, las moléculas y átomos ionizados colisionan contra la superficie de los cátodos y arrancan material generando zonas de Ti limpias para capturar nuevamente moléculas. Los gases no reactivos, como el He, quedan sepultados bajo el material arrancado, el Ar por el contrario

a largo alcance. Además, el STM se encontraba en una cámara distinta a la que estaban las técnicas de limpieza de la muestra, el traslado de una cámara a otra requería a su vez de tiempo. Por tanto, era necesario incorporar una técnica de caracterización de la superficie que cubriera estas necesidades y ahorrara tiempo de análisis.

2. No existía aislamiento entre la cámara diseñada para el intercambio de muestras con el exterior y la cámara de preparación. La cámara preparatoria estaba unida a la cámara cúbica de intercambio de muestras con el exterior y esta a su vez a la barra de transferencia. Estos tres bloques formaban un todo ya que no existía válvula que los separara. La bomba rotatoria y la turbomolecular bombeaba estos tres bloques a la vez. De tal forma que si se deseaba introducir (o extraer) una muestra del sistema de UHV o cambiar el cargador de puntas para el STM se producía inevitablemente una rotura del vacío no sólo en la cámara cúbica sino en la barra de transferencia y en la cámara de preparación. Como veremos más adelante, además por una cuestión práctica (se tarda al menos una semana en obtener condiciones de ultra-alto vacío partiendo de presiones atmosféricas) es fundamental mantener las campanas de gran volumen en régimen de vacío el mayor tiempo posible para evitar que se contaminen las paredes y los componentes de la propia campana que a sido expuesta a presión atmosférica.
3. No existía un buen aislamiento mecánico. El sistema de UHV se apoyaba sobre una plataforma de aluminio. Esta a su vez reposaba sobre unos tacos de silicona colocados en los extremos de la plataforma de tal forma que la plataforma flotaba sobre los tacos. Todo el sistema a su vez se apoyaba sobre una mesa de aluminio. Los tacos de silicona eliminaban parte del ruido mecánico que se producía en el laboratorio pero no era suficiente. Para conseguir mantenerse en condiciones de túnel, entre la punta del STM y la muestra no debe existir ningún tipo de vibración eléctrica que altere la señal ni ningún tipo de ruido mecánico que desestabilice el microscopio e introduzca ruido en la medida.
4. El espacio físico que existía en el antiguo laboratorio del sótano del Módulo Central de la Facultad de Ciencias Físicas limitaba cualquier posibilidad de ampliación o reconfiguración del sistema.

Era necesario, por tanto, diseñar un nuevo sistema de UHV teniendo en cuenta estos problemas y buscando las soluciones más adecuadas y económicas. En el próximo capítulo se hablará del diseño de este nuevo sistema de UHV.

Diseño del nuevo sistema de UHV

4.1. Campana de preparación

El primer problema que planteábamos en el anterior capítulo era la ausencia de una técnica de caracterización de superficies en la cámara de preparación. Era necesario mover la muestra a la campana del STM para ver el estado de la superficie. Para evitarlo, se incorporó un sistema de LEED (difracción de electrones de baja energía, *Low Energy Electron Diffraction*). Esta técnica aporta información sobre la periodicidad estructural de la superficie a largo alcance. Más concretamente, los patrones de difracción de LEED se corresponden con la red recíproca de la superficie. Para poder estudiar la estructura de una superficie por difracción se deben cumplir dos condiciones básicas: Por un aparte $\lambda < d$, siendo λ la longitud de onda de la radiación y d la distancia interatómica en la superficie. Por otra parte, el haz incidente no debe penetrar demasiado en el cristal, ya que estamos interesados en la información de la superficie, y no en la del interior del cristal. El dispositivo experimental dispone un cañón de electrones que inciden directamente sobre la muestra. Los electrones dispersados en la superficie del cristal pasan a través de las diferentes rejillas del LEED. Estas rejillas, se encuentran a un potencial cercano al del filamento de electrones, y sólo permiten que aquellos electrones dispersados elásticamente incidan sobre la pantalla fluorescente, apareciendo así en la misma el patrón de difracción de la superficie. Cuanto más pequeños e intensos son los puntos que aparecen en la pantalla, más localizados están los átomos en filas ordenadas.

El LEED instalado es un OMICRON SPECTALEED. Este modelo necesita una brida de 8" para ser instalado. La campana de preparación anterior no cumplía las necesidades requeridas para albergar un LEED ya que todas sus bridas eran pequeñas. Por tanto, se diseñó una nueva campana de preparación en la que se pudiese implementar el nuevo LEED, el sistema de calentamiento, el cañón de iones y un medidor de presión. A la hora del diseño se pensó en el futuro a medio y largo plazo y por ello se diseñaron cuellos de bridas de 2 3/4 " para poder instalar evaporadores, manipuladores y otras técnicas del UHV. En la figura 4.1 se muestran los planos de la campana diseñada para este proyecto. El diseño fue realizado con el programa *Rhinoceros*. Existen fabricantes que realizan las campanas a medida, pero su coste es muy elevado. Como UCM posee Centros de Ayuda a la Investigación, se llevó el diseño al CAI

Mecánico de la Complutense. La campana se fabricó en acero inoxidable. Todas las soldaduras las realizaron por dentro, evitando así la formación de huecos, trampas o grietas donde se pueden adherir las moléculas y empeorar el vacío.

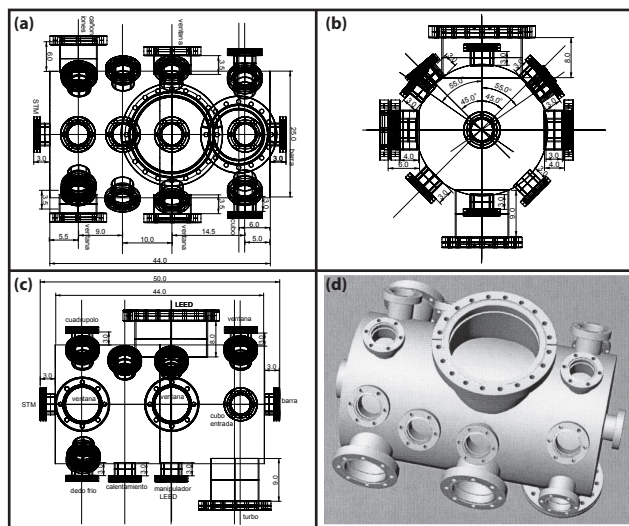


Figura 4.1: Planos de la campana de preparación diseñada en este proyecto. (a) Plano de la planta. (b) Plano de perfil. (c) Plano de alzado. (d) diseño en 3-D.

4.2. Mesa

El diseño de una nueva cámara de preparación llevaba implícito el diseño de una mesa soporte. El anterior sistema estaba apoyado sobre una mesa insuficiente para este nuevo diseño. Esta nueva mesa soporte debía tener presente los siguientes cambios:

- La nueva cámara de preparación iba unida a la campana del STM mediante una fuelle de hoja gruesa de $2\frac{3}{4}$ z una válvula de guillotina de brida $2\frac{3}{4}$ ". El objetivo del fuelle es evitar posibles tensiones mecánicas generadas al buscar la horizontalidad en el STM.
- Esta nueva campana nos permitía cambiar el Espectrómetro de Masa de la cúpula del STM a la nueva campana.
- La nueva barra de transferencia era de 1200 mm, por lo que era recomendable sujetar el extremo exterior de la barra a la mesa. Así se evitan posibles microfaturas debido a la posible fatiga que puede sufrir al acoplar y utilizar la barra de transferencia.

- El campana para el intercambio de muestras y puntas se colocaría en un lateral de la nueva cámara de preparación, con la barra de transferencia antigua. Es importante resaltar la nueva disposición y características de esta campana: estaba unida a la nueva cámara de preparación a través de una válvula de guillotina y tendría una bomba turbomolecular Pfeiffer Vacuum con una velocidad de bombeo de $S(N_2) = 60$ l/s instalada en su parte inferior y unida a su vez a una bomba rotatoria. De esta forma se consigue aislar, desde el punto de vista del vacío, esta pre-cámara del resto del sistema. Cada vez que se extraiga o se introduzca alguna muestra al sistema no se rompe el vacío de la cámara de preparación ni la cámara del STM. De este modo se solventaba el segundo problema que tenía el sistema antiguo.

La figura 4.2 muestra el diseño de la mesa y la disposición de los distintos elementos que iban a componer el nuevo sistema. La fabricación de esta nueva mesa la llevo a cabo una empresa situada en Madrid (Maques). Como se había especificado en los planos, la mesa se debía formar con perfiles de aluminio de 80 mm de espesor. Para su construcción, la empresa Maques necesitó trasladar a su taller las distintas campanas. La figura 4.3 muestra la mesa ya construida con las cámaras colocadas sobre ella. En el capítulo próximo se hablará de las precauciones que se deben de tener a la hora de trasladar un sistema de UHV.

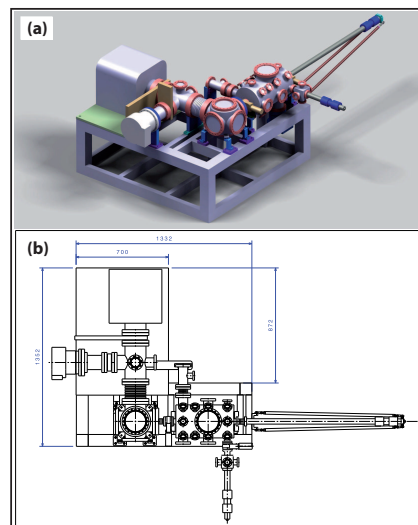


Figura 4.2: Diseño de la nueva mesa. Se muestra el boceto en 3D y el esquema de la mesa.

Es importante resaltar los apoyos en los que iba a estar colocada la cúpula del STM (figura 4.4). Para poder regular la horizontalidad del STM sin necesidad de manipular desde dentro la base donde se apoya la muestra se diseñaron cuatro apoyos con varillas roscadas pasantes; de forma que manipulando la altura de estos cuatro apoyos se pueda conseguir la horizontalidad del STM, sin necesidad de romper el vacío.

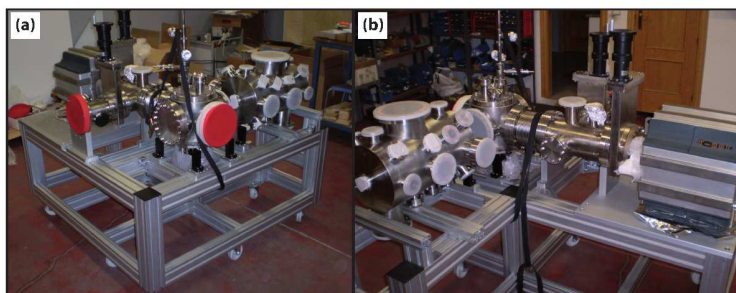


Figura 4.3: Imágenes de la mesa construida por *Maques*, en la que para su fabricación las distintas campanas fueron trasladadas a dicha empresa.

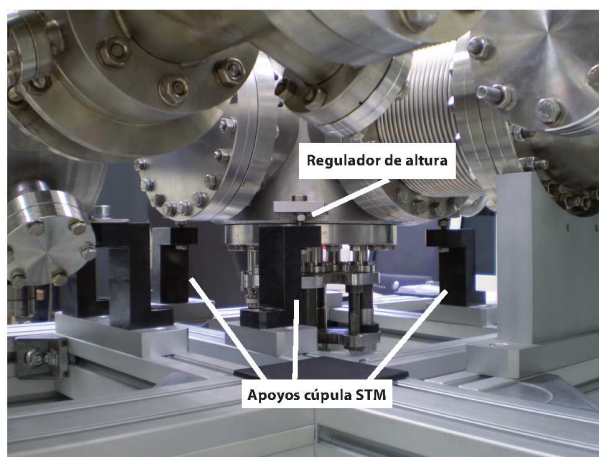


Figura 4.4: Imagen de los apoyos diseñados para la horizontalidad del STM.

4.3. Sistema antivibratorio

El último problema que se nos presentaba en el anterior sistema de UHV era el escaso aislamiento mecánico que tenía del suelo. Unas láminas de silicona eran el único aislamiento que

encontraba el STM para aislarlo de las vibraciones. Para solucionar este problema se compraron cuatro patas hidráulicas de la marca Newport Stabilizer, modelo **High Performance Laminar Flow Isolator S-2000** (vease la figura 4.5). Funcionan con aire comprimido. De las cuatro patas tres trabajan activamente y una cuarta es pasiva. Su funcionamiento es similar al de una rueda neumática: si en un extremo de la rueda se produce una sobre-presión, las otras zonas de la rueda responde solidariamente con una fuerza similar pero de sentido contrario para equilibrar las presiones. Con ellas hemos conseguido eliminar el 99,8 % de las vibraciones mecánicas producidas por el edificio y el 98 % de las vibraciones provocadas por las bombas turbomoleculares, según marcan las especificaciones.

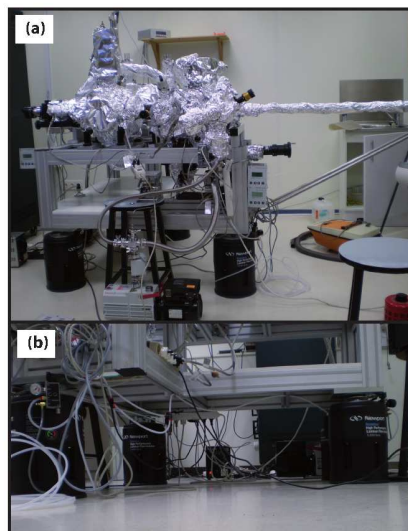


Figura 4.5: Fotografías de las patas antivibratorias colocadas en el sistema experimental.

Como se deduce de este capítulo hemos diseñado un nuevo sistema de UHV en el cual las limitaciones que presentaba el anterior sistema no aparecen en este. Además, gracias a la nueva campana de preparación se puede también mejorar en el futuro con la instalación de evaporadores o manipuladores para distintas técnicas.

Traslado y montaje del nuevo sistema de UHV

5.1. Traslado del sistema de UHV

Trasladar un sistema de UHV de un lugar a otro no es sencillo. A la hora de realizar un traslado se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Antes del transporte se deben sacar de la campana todas las técnicas y componentes del sistema, ya que un golpe puede romper los pasamuros, que al ser cerámicos, son muy frágiles. También se evitan tensiones de las zonas más frágiles como son los cuellos de las bridas; y en lo que afecta a las técnicas experimentales y al resto de componentes (como barras de transferencia, manipuladores, etc.) evitamos la aparición de grietas en zonas críticas.
- Una vez extraídas todas las técnicas es necesario cerrar las campanas para evitar la acumulación de polvo, cabellos, huellas dactilares en el interior del sistema etc. Como veremos en el apartado siguiente, la limpieza de los componentes de UHV favorece las condiciones para obtener un buen vacío, disminuyendo en gran medida el tiempo de desgasificación.
- Para evitar la aparición de fugas (microfracturas, grietas, rayaduras, etc) debidas a golpes o tensiones de fatiga, se recomienda reforzar los cuellos de las bridas con materiales esponjosos y que absorban la mayor parte de la energía del impacto. Debe hacerse especial hincapié con los cuellos de las bridas Mini-Comflax y las 23/4" ya que son menos robustas debido a que la relación área-altura del cuello es menor que en las bridas de 8" o de 6".
- Si las campanas se van a elevar mediante una grúa o por medio de varias personas, se debe evitar que la zona de apoyo para alzarla sea el cuello de una brida, ya que los puntos de apoyo son los que más carga soportan. Se recomienda fijar las cuerdas de la grúa al cuerpo cilíndrico de la campana. De este modo las cargas quedan más repartidas.
- Una vez se hayan trasladado las técnicas, los componentes y las propias campanas nunca se deben dejar apoyadas en el suelo. Ha de buscarse un sitio elevado, con buena visibilidad

y de gran superficie horizontal. Así evitamos posibles golpes con las grúas, carros o con los pies de los transportistas.

Durante la realización de este proyecto el sistema sufrió dos traslados. Por este motivo, y para preservarlo de cualquier accidente, se diseñó y fabricó un soporte para el STM. En el STM las soldaduras que conectan los piezoeléctricos con el cableado son muy frágiles ya que los hilos de cobre que forman los cables tienen un espesor de media micra, por lo que las vibraciones o los golpes secos pueden fracturar el hilo por la soldadura. La fabricación de un soporte fue necesaria también debido a la imposibilidad de dejar apoyado el STM en horizontal. La figura 5.1 muestra el sistema de sujeción de STM mientras se realizaron los traslados. El soporte fue construido en el CAI-Mecánico de la UCM.

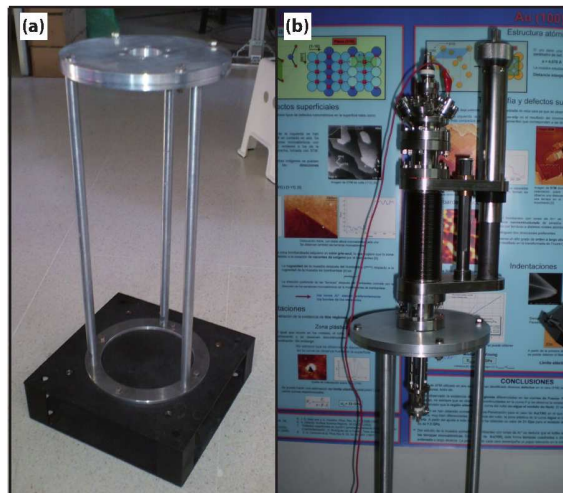


Figura 5.1: (a) Imagen completa del soporte diseñado para este proyecto. (b) La imagen muestra el STM apoyado sobre el soporte, de este modo el transporte se realizó de forma segura, estuvo apoyado sobre el el tiempo que duró el traslado.

5.2. Montaje

5.2.1. Limpieza de los componentes de UHV

La experiencia demuestra que para alcanzar los niveles de vacío que proporciona cada casa como valor óptimo de cada bomba se requiere una limpieza de la cámara y de los componentes

de vacío. Generalmente los componentes de vacío al mecanizarse y ser manipulados se ponen en contacto con grasas o aceites que tienen alta tasa de emisión gaseosa (presión de vapor elevada) permaneciendo un tiempo prolongado en las paredes del sistema o en la superficie de los componentes. Los marcadores o cintas adhesivas también dejan residuos en la superficie. También el agua, los disolventes u otros líquidos pueden permanecer incrustados en microgrietas o poros de las paredes de la cámara. En general, toda contaminación puede limitar la presión base de un sistema.

Un proceso de limpieza se definirá como adecuado si es capaz de generar un vacío residual apropiado para la tarea que se pretende realizar. Por lo que no hay un proceso de limpieza universal o general. Existen multitud de recetas de limpieza que por norma general no han sido comparadas entre ellas, por lo que no está probado que un procedimiento sea mejor que otro, sino que se basan en la experiencia personal o del Grupo. A la hora de elegir un procedimiento hay que tener en cuenta:

- El nivel de vacío requerido.
- Si se debe cumplir un requisito particular (temperatura, precauciones relativas a la muestra, etc.).
- Si hay que minimizar la presión parcial de algún contaminante en particular (por ejemplo de hidrocarburos).
- De qué material está hecho el sistema y sus componentes.
- La seguridad requerida para cada procedimiento de limpieza.
- El coste que implica.

Teniendo esto presente el siguiente paso es elegir los productos de limpieza. Por lo general son agentes químicos y producen la eliminación de contaminantes no deseados reaccionando con los contaminantes o mediante disolución, eliminando las capas superficiales del sustrato. Es importante que el agente limpiador no produzca contaminantes de por sí. Ejemplos de agentes de limpieza típicos de muestras se muestran en la figura 5.2. La información que muestra debe tomarse como un punto de partida de los productos de limpieza teniendo en cuenta lo indicado en la lista anterior.

Con el fin de evitar efectos secundarios inesperados, como daños superficiales, es necesario comprender cómo actúa cualquier agente limpiador en contacto con el material. A continuación se muestran algunos procesos de limpieza para los materiales más usados en UHV.

- **Acero inoxidable y aluminio:** Para garantizar que todos los residuos son eliminados, especialmente aquellos que se encuentran en zonas de difícil acceso o agujeros ciegos es conveniente introducir la pieza en un baño de tricloroetileno, TCT, y en ultrasonidos durante un tiempo aproximado de 15 min. A continuación se debe lavar la pieza, colocándola en vertical y con un chorro de agua destilada a poder ser a una temperatura de 353 K. A

Agentes	Ejemplos	Ventajas	Desventajas	Eliminación
Agua	–	Barato, disponible fácilmente	Necesario usar agua desionizada No es un disolvente fuerte	Mediante secado.
Alcoholes	Etanol, metanol, iso-propanol	Relativamente barato, disponibilidad, buen disolvente	Se necesita un control: algunos son tóxicos, inflamables	Se evaporan o se eliminan controladamente
Disolventes orgánicos	Acetona, Benceno, ether.	Buenos disolventes Evaporación fácil Baja cantidad de residuos	Altamente inflamables Cancerígeno	Generalmente se evapora
CFCs	CFC-113	Excelente disolvente Evaporación fácil Baja cantidad de residuos	Prohibido por la legislación vigente	Su control es estricto, debe evitarse la evaporación
Cloratos hidro-carburados	Tricloroetileno Metil-cloroformo	Excelente disolvente, bajo punto de ebullición, bajos residuos	Metil.cloroformo: prohibido Son tóxicos Estrictas medidas de seguridad	Estrictamente controlada
Detergentes	–	Soluciones acuosas, no tóxicas, baratas, fácil disposición disolvente moderado.	Puede dejar residuos, Debe aclararse con cuidado.	Se debe drenar después de la disolución.
Desengrasante alcalino	Hidroxido sódico	Disoluciones acuosas No tóxicas	Puede dejar residuos o precipitados	Requiere de una neutralización
Ácido cítrico	Citrinox TM	Barato, fácil disposición, buen disolvente	Puede dejar residuos, Olor desagradable	Mediante drenaje

Figura 5.2: Resumen de los agentes de limpieza más comunes en sistemas de vacío o UHV.

continuación se debe bañar la pieza con un desengrasante alcalino y posteriormente debe ser aclarada con agua destilada y si es posible a altas presiones. Por último, se seca con aire comprimido o con N₂ gas.

- **Cobre:** En la mayoría de los casos el cobre se puede limpiar con los mismos procedimientos que los usados en el acero inoxidable. Sin embargo, cabe señalar que algunos de los desengrasantes alcalinos atacan al cobre y dejan manchas en la superficie. Las bases de ácido cítrico, en cambio, limpian bien la superficie del cobre.
- **Cerámicas:** Los polvos de alúmina disueltos en agua es muy utilizado para eliminar las marcas de las superficies de las cerámicas. Calentar al aire a una temperatura en la que la cerámica alcanza el régimen viscoso, con ello conseguimos eliminar la contaminación de los poros presentes en la superficie.
- **Vidrios:** Se puede usar para la eliminación de grasa o lubricantes un detergente y un posterior aclarado con agua destilada.

Unas zonas que debe ser limpiadas con especial cuidado son las paredes delgadas de los fuelles. Se deben eliminar las partículas que puedan quedar en el interior de las paredes del fuelle, ya que podrían perforar las cuando este se comprima por completo. Los desengrasantes alcalinos son especialmente propensos a dejar este tipo de depósitos ya que a menudo se precipitan. Durante la limpieza los fuelles deben extenderse por completo y acabar la limpieza con agua destilada y secado con aire comprimido tanto por dentro como por fuera del fuelle.

5.2.2. Detección de fugas

Cuando se producen cambios en un sistema de UHV, la probabilidad de que se hayan generado fugas es muy alta. Estas fugas pueden aparecer por roturas de componentes frágiles, cierres defectuosos, orificios mal sellados, grietas generadas por tensiones... Si la fuga no produce problemas en el sistema, ni altera los procesos que se van a llevar a cabo en su interior se puede tolerar y trabajar sin ningún contratiempo en el sistema sabiendo que existe. Pero, en la mayoría de los casos la fuga es lo suficientemente grande como para no permitir el funcionamiento correcto del proceso. Se conoce como Tasa de fuga el ritmo al que escapa (o ingresa) el gas por la fuga. Esta tasa determina la magnitud de la fuga. La unidad que se utiliza para medir esta Tasa de fuga es:

$$1 \text{std} \cdot \text{cc/s} = 1 \text{Torr} \cdot \text{l/s} \quad (5.1)$$

Representa la tasa de una fuga por la que escapa (penetra) una cantidad de gas equivalente a la contenida en un cm^3 (cc) de gas a la presión de 1 Torr y una temperatura de 273 K en un segundo con una presión diferencial de 10^3 Torr. Se puede dar un tamaño orientativo de las fugas en función de esta tasa (ver 5.3).

Tasa de fugas (Torr l/s)	Tiempo en evacuar 1 cm	Tamaño orientativo de la fuga
10	12 min	0.1 mm diámetro
10	2 horas	30 μm diámetro
10	21 horas	7 μm diámetro
10	9 días	4 μm diámetro
10	87 días	1.8 μm diámetro
10	2 años	0.8 μm diámetro
10	24 años	0.4 μm diámetro
10	240 años	0.2 μm diámetro

Figura 5.3: Figura en la que se muestra una relación orientativa entre el orden de magnitud de la Tasa de Fuga, el tiempo de escape del gas y el tamaño de la fuga.

Existen unos test de detección fugas óptimos dependiendo del tamaño de grieta a la que nos enfrentemos.

- **Tasa de fugas de $\sim 10^{-4}$ Torr l/s:** El test con acetona o etanol es muy usado y simple. Con cuidado se va derramando pequeñas cantidades de acetona sobre las partes a comprobar mientras se observa atentamente la lectura del medidor de presión ya que estos compuestos se evaporan de forma rápida. Puede ocurrir que el propio disolvente se congele en la fuga y la cierre temporalmente, por este motivo es conveniente usar acetona.
- **Tasa de fugas de $\sim 10^{-3}$ Torr l/s:** El test con la burbuja consiste en recubrir la zona a analizar con agua jabonosa y aplicar una sobre-presión de He en el interior del sistema. La fuga se encontrará en la zona que presente burbujeo. Hay que tener cuidado con esta técnica ya que muchos de los componentes de vacío están especialmente diseñados para soportar diferencias de presión de fuera a dentro y no al revés (ventanas, válvulas..)
- **Tasa de fugas de $\sim 10^{-4}$ hasta $\sim 10^{-12}$ Torr l/s:** Detección de fugas mediante un espectrómetro de masas. Mediante este aparato se detecta la presencia de un gas (llamado gas trazador) proveniente de la fuga. Se suele usar He como gas trazador, ya que ofrece una señal sin ambigüedad en el espectro, no es tóxico, es químicamente inerte, no se condensa en las condiciones habituales de trabajo, es bombeable, su porcentaje en el aire es bajo y debido a su tamaño y peso molecular tiene gran facilidad para penetrar en la grieta. Al usarlo se debe empezar el test por la parte más elevada del sistema e ir bajando lentamente ya que el He es un gas ligero y tiende a subir rápidamente, lo que puede confundir la determinación de la fuga.

Durante la realización de este proyecto se han usado cada una de las técnicas explicadas arriba. La nueva campana de preparación se trasladó dos veces al CAI Mecánico para ser resoldada ya que aparecieron grietas en zonas de unión de bridas con cuellos de bridas, posiblemente causadas en el traslado del equipo. Usamos el detector de fugas perteneciente al CAI de Técnicas Física, así como el cuadrupolo instalado en el sistema.

5.2.3. Alineación del sistema

Las técnicas usadas en UHV son muy precisas y requieren de condiciones muy estrictas para su funcionamiento. Un requisito fundamental es que todas ellas estén perfectamente alineadas, más aún cuando el sistema tiene una disposición horizontal como es nuestro caso. Con el nuevo diseño realizado, la campana donde se ubica el STM está unida a las otras cámaras del sistema a través de fuelles de hoja gruesa. Como se explicó en el capítulo anterior, este diseño nos permite cambiar la horizontalidad de la cúpula del STM sin generar tensiones en bridas o en cuellos de bridas. Por tanto, la alineación del sistema debe empezar por mover los tornillos roscados de los apoyos de la campana del STM a la mesa con el fin de conseguir que el microscopio se encuentre perfectamente en posición horizontal. Una vez conseguido, se pasó al alineamiento de la campana de preparación con respecto a la campana del STM. Al añadir una barra de transferencia con una longitud de recorrido grande (1200 mm) y al propio peso de la misma, a

mediada que se va elongando, se produce un fenómeno de pandeo. Este pandeo de unos pocos grados tiene mucha importancia ya que a la hora de realizar la transferencia de la muestra desde la cámara de preparación a la del STM (o viceversa) la muestra, que va sujeta a la pinza de la barra pasa por una brida de 2 3/4 ". La inclinación que se producía en el extremo de la barra generaba que la muestra no pudiese atravesar esa parte estrecha del sistema y rozada con el fuelle corto de 2 3/4 ". Este problema se solucionó modificando la pinza encargada de sujetar el porta-muestra. Como muestra la figura 5.4, realizamos un pulido de parte de la pieza. Se trabajó en el propio laboratorio de Física de Materiales con la piedra pulidora. Se rebajó la pieza maciza de acero inoxidable en 5 mm y se solucionó el problema . Esta modificación no influye en la posición final de la muestra sobre la pinza ni disminuía la robustez de la pinza.

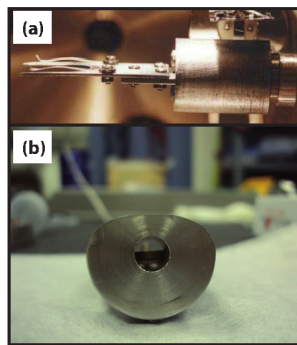


Figura 5.4: (a) Fotografía de la pinza antes de ser modificada. (b) Vemos como se rebajó la base de la pinza para cumplir con los requisitos que imponía el nuevo diseño.

El cañón de iones necesitaba ser alineado respecto a la muestra. Para ello se colocó un fuelle de hoja fina con bridas de 6 "(ver figura 5.5. Este fuelle conecta la nueva cámara de preparación con el cañón de iones, consta de tres varillas roscadas separadas 120 ° entre ambas atravesando el extremo de las bridas. Este montaje permite mover el cañón unos milímetros. Es un manipulador XY pero con menos precisión que aquellos que van con tornillos milimétricos. Como hemos comentado anteriormente, la barra de transferencia sufría pandeo, esto provocó que la muestra en su paso por el cañón de iones se encontrase desplazada del eje esperado. Por tanto, se ajustó la posición del cañón de iones moviendo las varillas roscadas acopladas al fuelle de hoja fina.

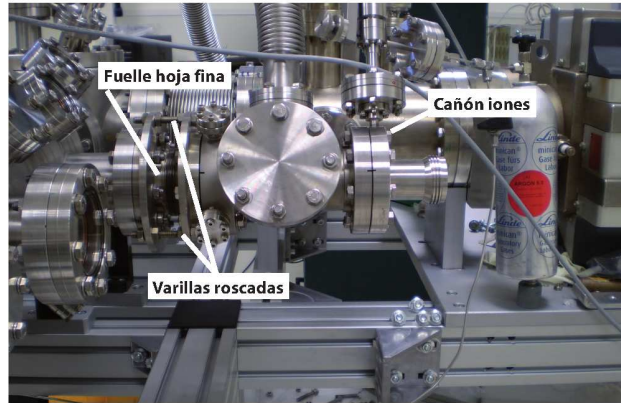


Figura 5.5: Fotografía en la que se muestra el fuelle de hoja fina acoplado al cañón de iones para conseguir alinear muestra y cañón dentro de la nueva campana de preparación.

5.3. Puesta a punto

5.3.1. Horneado del sistema

La teoría de Boyle-Mariotte los gases dice que:

$$P \cdot V = cte \quad (5.2)$$

en un recipiente a T constante. Si diferenciamos en el tiempo e integramos bajo la condición de que la bomba encargada de evacuar la campana tiene una velocidad volumétrica dada por

$$S = \frac{dV}{dt} = cte \quad (5.3)$$

y si consideramos además que la P_0 es la presión a $t=0$, obtenemos que:

$$P = P_0 \cdot \exp -\left(\frac{S}{V} \cdot t\right) \quad (5.4)$$

La teoría predice que la presión decae de forma exponencial con el tiempo, con una tasa de decaimiento expresada por V/S . A este cociente se le suele llamar *constante del tiempo* [14].

Si S (velocidad volumétrica) es un factor 10 mayor que V (volumen de la cámara), algo muy habitual en los sistemas de vacío modernos, tenemos que

$$\frac{V}{S} = 0.1s \quad (5.5)$$

Lo que equivale a decir que la presión en un sistema de UHV bajaría de 10^{-3} Torr a 10^{-9} Torr en 1.4 segundos. Esta discrepancia con la realidad no es resultado de una teoría defectuosa, ni al fracaso de las bombas comerciales. La razón por la cual la caída de presión en un sistema real de vacío se realiza tan lentamente es que las moléculas que se encuentran en el interior del sistema pasan la mayor parte de su tiempo en la paredes de la campana y en la superficie de los distintos componentes [15]. Ya que estas moléculas sólo se pueden eliminar por medio de las bombas de vacío cuando se encuentran moviéndose a través del volumen del sistema en fase gas, es necesario hornear las paredes del sistema para favorecer la desorción de las paredes y que pasen a formar parte del gas residual. Dicho horneado consiste en elevar la temperatura de todo el sistema experimental a cerca de 475 K mediante algún sistema de calentamiento que se acopla al exterior de la campana. El sistema mas utilizado en la actualidad son las cintas de calefacción, así como los hornos. Dado el tamaño de nuestro sistema, utilizamos un conjunto de cintas que se colocan rodeando todo el sistema tal y como se detalla a continuación.

Los tipos estándar de cintas de calefacción utilizados habitualmente son de 150 y de 300 W/m. Las empresas que comercializan estas cintas ofertan una selección de longitudes diferentes que varían entre 1 y 10 m. Para estimar la longitud total de cintas necesarias, L , se puede usar la siguiente expresión:

$$L = \frac{A \cdot J}{2 \cdot B} \quad (5.6)$$

Donde A es el área total de la cámara a recubrir, B es el ancho de la cinta calefactora y J es un factor de bondad (es una estimación de la fracción de la cámara que debe ser cubierta por la cinta de calefacción). Por lo general, ignorando obstáculos como cuellos de bridas, por ejemplo, la distancia entre dos vueltas debe ser la misma que el ancho de la cinta. La figura 5.6 muestra cómo se debe enrollar una cinta de calentamiento en una cámara de vacío.

A la hora de colocar las cintas calefactoras hay que tener en cuenta una serie de consideraciones:

1. Nunca deben cruzarse las cintas ya que esa situación puede generar un cortocircuito eléctrico.
2. En los lugares de difícil acceso y escasa importancia para el experimento es conveniente colocar de forma permanente estas cintas (como por ejemplo, en bombas iónicas) y no modificar su colocación.
3. Para conocer la temperatura de la cámara es conveniente colocar un termopar sobre una zona de acero inoxidable (de tipo E es el recomendado para sistemas afectados por campos magnéticos). Véase la figura 5.6.

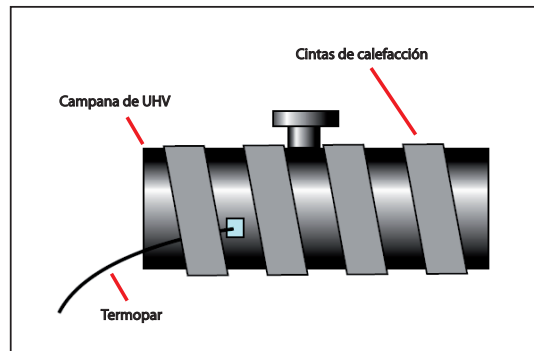


Figura 5.6: Figura en la que se muestra cómo debe colocarse una cinta de calefacción sobre una cámara de vacío.

4. Para reducir el consumo de energía se recomienda el uso de aislantes térmicos. Suelen ofertarlos los propios suministradores de las cintas de calefacción. Si no es posible su adquisición, se aconseja recubrir el sistema con hojas de aluminio de espesor 0.15 mm.
5. Para favorecer la homogeneidad térmica a la hora de calentar el sistema, se aconseja también recubrirlo con mantas de calefacción o con hojas de aluminio de espesor 0.15 mm. Esto impide sobre todo la presencia de zonas frías, donde se absorbe más gas residual.
6. No se deben colocar directamente las cintas de calefacción sobre los fuelles de hoja fina (0.1 mm) de acero inoxidable debido a la mala transferencia de calor que se produce. Este hecho puede generar grietas en los fuelles y cortocircuitos en las cintas. Se aconseja el uso de un recubrimiento previo (por ejemplo, con papel de aluminio) como se muestra en la figura 5.7. Estos fuelles de hoja fina (espesor 0.1 mm) no deben ser horneados a la misma temperatura que la cámara de acero inoxidable (2 mm de espesor). Existen controladores de potencia (VARIAC) que permiten suministrar una potencia de trabajo determinada a las cintas de forma individual y por tanto una temperatura máxima a cada zona de la cámara.

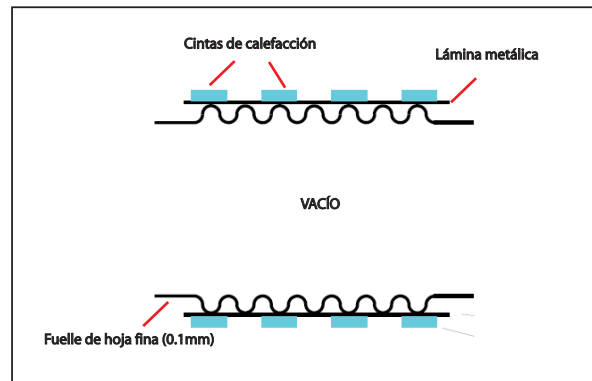


Figura 5.7: Figura en la que se muestra la protección que deben presentar los fuelles de hoja fina a la hora de ser horneados.

5.3.2. Preparación puntas STM

La preparación de las puntas para el STM se realiza en dos etapas: primero un afilado electroquímico y posteriormente, un tratamiento en vacío. Existen muchos métodos para la fabricación de puntas [16], [18], [17]. Las puntas de nuestro STM son de W de 0.25 mm de diámetro y una longitud de 10 -15 mm. La formación de la punta en esta primera etapa es un proceso puramente electroquímico. Para ello se prepara un electrolito de NaOH con una concentración 3 M, un ánodo y un cátodo como puede verse en la figura 5.8 (a). Durante este proyecto se ha realizado un estudio de la influencia de la concentración de NaCl sobre el aspecto macroscópico de las puntas. Esta concentración está directamente relacionada con la diferencia de potencial que se genera entre el cátodo y el ánodo.

Observando los resultados mostrados en la figura 5.8 (b) se observa como existe una diferencia de potencial optima para la formación de puntas. Si la concentración de NaCl no es la adecuada se observa como el tiempo de creación de las puntas aumenta y su forma final no tiene el perfil apropiado para su uso en el STM.

Antes de introducir las puntas en la campana se lavan con agua destilada y ultrasonidos para eliminar cualquier resto de cristal de sal que pueda haberse formado en el ataque electroquímico. Una vez introducidas en la campana, todas las puntas se desgasifican durante una hora a 900 K aproximadamente para evitar contaminar la muestra a realizar cualquier medida.

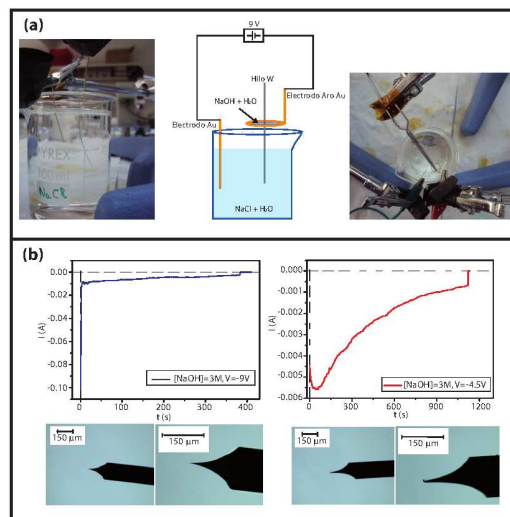


Figura 5.8: (a) Imágenes y esquema del proceso electroquímico de formación de puntas. (b) Se observa como influye la concentración de NaCl en la forma final de la punta y por tanto la diferencia de potencial. Vemos como para una $V = -9\text{V}$ las puntas se generan con la forma adecuada. No ocurre lo mismo para diferencias de potencial menos negativas.

Primeros resultados y perspectivas de futuro

6.1. Primeros resultados

Una vez montado, alineado, buscado posibles fugas y alcanzado una presión de trabajo óptima de ($\sim 10^{-10} Torr$) comprobamos que las técnicas implementadas en este nuevo funcionan con normalidad. Para ello elegimos dos materiales conocidos en los que se ha trabajado con anterioridad y de los que se conocen sus características de superficie.

Para comprobar que el sistema de calentamiento, el bombardeo iónico y el LEED funcionan elegimos el como sistema modelo una muestra de Si(111). La receta de limpieza para este material es sencilla: en primer lugar se realiza un flax de 10 s a una temperatura de 1573 K, bajando rápidamente a 1173 K, manteniendo esa temperatura durante 2 min para finalmente descender lentamente hasta los 773 K. Este ciclo de calentamiento se repite seis veces. Con ello se obtiene la reconstrucción (7×7) del Si, una de las más estudiada dentro de la Física de Superficies. Aunque la reconstrucción natural que exhibe el Si es su orientación (111) es la (2×1) , la reconstrucción Si(111)- (7×7) es la más estable de las reconstrucciones asociadas a esta orientación cristalina. En nuestro nuevo sistema se siguió esta receta para lo que controlamos la temperatura en todo momento con un pirómetro. Colocamos la muestra de Si(111) enfrentada al cañón del LEED y obtuvimos las imágenes que se muestran en la figura 6.1 en la que se observa la reconstrucción (7×7) del Si a distintas energías. Por tanto, a la vista de estos primeros resultados, se concluye que el sistema de calentamiento y el LEED funcionan.

Para confirmar que el STM estaba en buen estado estudiamos una muestra de Au(111). El Au, al ser un metal, resulta sencillo de estudiar con el Microscopio de Efecto Túnel y al ser blando no daña las puntas, como ocurre en ocasiones con la superficie de otros materiales. Por tanto, el Au es uno de los materiales más indicados para comprobar el funcionamiento óptimo de un STM. El Au(111) presenta una reconstrucción llamada “herringbone”. Esta reconstrucción es difícil de observar ya que la rugosidad que presenta es muy baja. Por tanto se necesita un STM estable y una punta en buenas condiciones. Las imágenes obtenidas se muestran en la figura 6.2. la reconstrucción se aprecia con claridad, la primera prueba del nuevo sistema y de las patas antivibratorias. parece ser satisfactoria.

Por tanto, los objetivos iniciales de este proyecto: el diseño y puesta a punto de un sistema

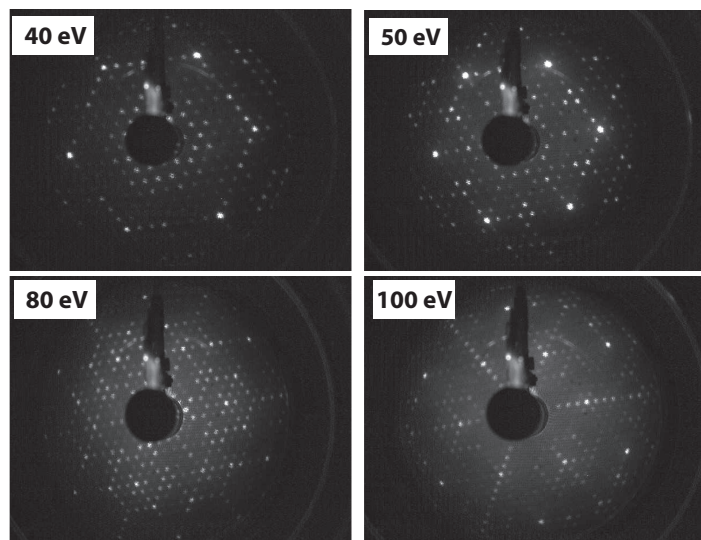


Figura 6.1: Imágenes de LEED de la reconstrucción del Si(111)-(7×7) para distintas energías.

de UHV se ha alcanzado con éxito.

6.2. Perspectivas de futuro

El Grupo de Superficies UCM, en el que se ha realizado este trabajo, lleva algún tiempo estudiando las propiedades de monocristales de Cu-10%Al(111) planos y escalonados, que tienen interés en cuanto el material es prácticamente Cu, actuando el Al como estabilizador del estado de superficie del Cu(111), que empuja a mayor energía de ligadura. El estado electrónico de superficie, presente en algunos metales con banda d, como Cu, Ag y Au, está conectado con la reactividad química de los mismos. Como se ha comprobado (resultados del grupo, no publicados aún, en cuyo análisis he participado) mediante medidas de niveles internos en fotoemisión (XPS core levels), el Al segrega a la superficie y rápidamente forma alúmina, Al_2O_3 . En el futuro inmediato, se va a estudiar la posible segregación preferencial y formación de nanohilos de Al_2O_3 en los escalones, forma de autoensamblado que ocurre también en otros sistemas heterogéneos, como Co/Ru(0001).

Asimismo, el grupo está implicado en un proyecto coordinado cuyo objetivo es el estudio de las propiedades electrónicas de estructuras autoorganizadas molécula/metal y molécula/óxido. Dentro de este proyecto, se estudiará con STM y AFM el crecimiento de porfirina y ftalocianina

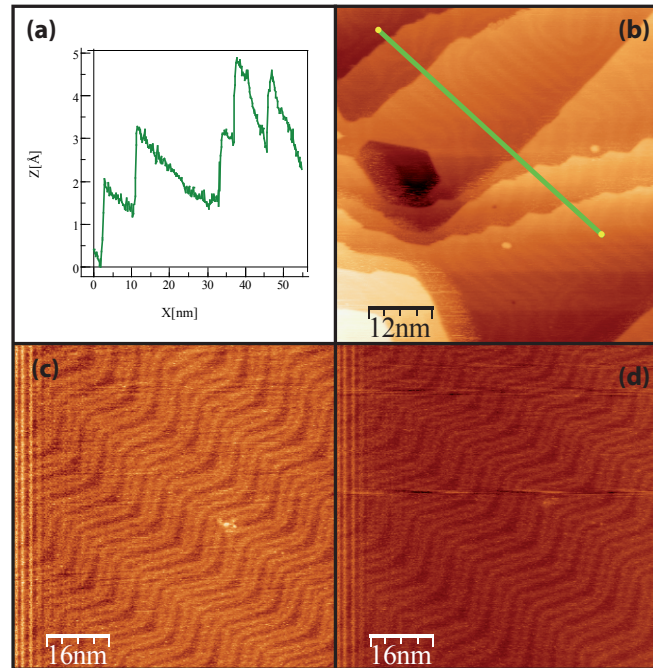


Figura 6.2: (a) Perfil de la superficie de Au (111). (b) Imagen de STM de la superficie del Au(111) con un Bias = -229 mV y 1.4 nA de corriente. (c) Imagen de STM de la superficie del AU(111) con Bias= -700 mV y 0.9 nA de corriente.

sobre Cu-10%Al(111) y $TiO_2(110)$ plano y nanoestructurado. Las propiedades electrónicas se estudiarán mediante Espectroscopía de Fotoemisión Resuelta en Ángulo (ARPES) y absorción de rayos X (NEXAFS) en instalaciones de luz sincrotrón (Soleil, ALS).

Bibliografía

- [1] S. Dushman, "Scientific Foundations of Vacuum Technique." Wiley, New York, 1949.
- [2] J. B. Hasted, "Physics of Atomic Collisions." Butterworths, London, 1964.
- [3] E. H. Kennard, "Kinetic Theory of Gases." McGraw-Hill, New York, 1938.
- [4] H. G. Noller, *Vacuum* 13, 539 (1963).
- [5] D. R. Denison. *Trans. Natl. Vac. Symp.* 9, 218 (1962).
- [6] J. P. Hobson and P. A. Redhead, *Can. J. Phys.* 36, 271 (1958).
- [7] Ó. Rodríguez de la Fuente. "Defectos Superficiales en Au(001) generados mediante bombardeo iónico y nanoindentación". Tesis Doctoral, UCM (2002)
- [8] K. Besocke, *Surf. Sci.*, 181, 145 (1987)
- [9] J. Frohn, J.F. Wolf, K. Besocke and M. Teske, *Rev Sci. Instrum.*, 60, 1200 (1989)
- [10] W. M. Brubaker, *J. Appl. Phys.* 26, 1007 (1955).
- [11] W. J. Lange, *J. Vac. Sci. Technol.* 3, 338 (1966)
- [12] D. J. Harra, *J. Vac. Sci. Technol.* 12, 539 (1975).
- [13] S. Dushman and A. H. Young, *Phys. Rev.* 68, 278 (1945).
- [14] H. G. Noller, *Vacuum* 13, 539 (1963).
- [15] G. M. Wood, Jr. and R. J. Roenigk, Jr., *J. Vac. Sci. Technol.* 6, 871 (1969).
- [16] A. J. Melmed, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 9, 601 (1991)
- [17] J.I. Pascual, Z. Song, J.J. Jackiw, K. Horn and H.P. Rust, *Phys. Rev. B.* 63, R241103 (2001)
- [18] Y. Nakamura, Y. Mera and K. Maeda, *Rev. Sci. Instrum.*, 70, 3373 (1997)