

JOAQUIM PINTO GOMES

**PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA DE CRESCIMENTO
EPITAXIAL POR FEIXE MOLECULAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada para a obtenção do título *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2009

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

G633p
2009

Gomes, Joaquim Pinto, 1970-

Projeto e construção de um sistema de crescimento epitaxial por feixe molecular / Joaquim Pinto Gomes.

– Viçosa, MG, 2009.

xii, 118f.: il. (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Sukarno Olavo Ferreira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 117-118.

1. Epitaxia. 2. Filmes finos. 3. Física - Materiais.
4. Vácuo. 5. Semicondutores. 6. Epitaxia por feixe
molecular. 7. Cristais. I. Universidade Federal de Viçosa.
II. Título.

CDD 22.ed. 530.41

JOAQUIM PINTO GOMES

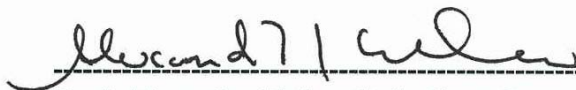
**PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA DE CRESCIMENTO
EPITAXIAL POR FEIXE MOLECULAR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.


APROVADA: 29 de maio de 2009.



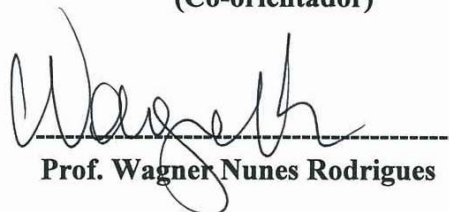
**Prof. Helder Soares Moreira
(Co-orientador)**



**Prof. Alexandre Tadeu G. de Carvalho
(Co-orientador)**



Prof. Maximiliano Luis Munford



Prof. Wagner Nunes Rodrigues



**Prof. Sukarno Olavo Ferreira
(Orientador)**

“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos e não tivesse amor, seria como o metal que soa ou como o sino que tine.” (1 CO 13: 1, 2)

A Deus.

AGRADECIMENTOS

- A Deus por tudo.
- Aos meus pais Joaquim Gomes e Geralda Pinto, e aos meus irmãos Maria de Lourdes, Afonso, Mateus, Geraldo, Rita (in memorian), Antônia, Socorro, Aparecida, Gorete e Moizés por todo apoio e incentivo.
- À Minha esposa Elisângela que soube entender o motivo de minha ausência durante a execução desse trabalho.
- Ao professor Sukarno (orientador) pela orientação e por acreditar que eu seria capaz de realizar mais esta etapa da minha vida acadêmica.
- Aos professores Alexandre e Helder (co-orientadores), pela contribuição na realização deste trabalho.
- Aos professores do Departamento de Física que muito contribuíram para minha formação.
- À Lúcia e ao Marcelino (funcionários do almoxarifado) que sempre foram atenciosos quando tiveram seus serviços solicitados.
- Aos colegas de curso pela convivência agradável.
- Ao amigo Edinei, pelo incentivo, e por estar sempre disposto a discutir sobre algo relacionado a este trabalho.
- Ao Otávio e Willian (estudantes do curso de Engenharia Elétrica), pelo empenho na construção da parte de automação do Sistema de MBE.
- Ao Fabio que projetou a célula de efusão do Sistema de MBE.
- A CAPES pelo apoio financeiro.
- À Universidade Federal de Viçosa, pela estrutura oferecida, possibilitando-me a realização do curso de graduação e pós-graduação.

CONTEÚDO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 2 – EPITAXIA	2
2.1 Introdução	2
2.2 Principais Processos na Cristalização Epitaxial	2
2.3 Modos de Crescimento Epitaxial	5
2.4 Fenômenos de Cristalização Homo e Heteroepitaxial	7
2.5 Epitaxia a partir da Fase Sólida	8
2.5.1 Procedimento Tecnológico para Obtenção de SPE	9
2.5.2 Formação da Fase Amorfa	10
2.6 Epitaxia a partir da Fase Líquida	13
2.6.1 Técnicas Comuns em LPE	14
2.7 Epitaxia a partir da Fase de Vapor	16
2.7.1 Deposição Física de Vapor: Taxa de Evaporação	17
2.7.2 Técnicas de evaporação utilizadas em PVD	18
2.7.2.1 Células de Efusão em Epitaxia por Feixe molecular	18
2.7.2.2 Sputtering	19
2.7.2.3 Deposição por Laser Pulsado	20
2.8 Deposição Química a partir da Fase de Vapor	22
CAPÍTULO 3 - EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR.....	23
3.1 Introdução	23
3.2 Fonte Sólida em MBE	25
3.2.1 Célula de Efusão	26
3.2.2 Célula de Knudsen (Célula de Efusão Ideal)	27
3.3 Fenômenos Básicos que ocorrem em Epitaxia por Feixe Molecular	32
CAPÍTULO 4. TECNOLOGIA DE VÁCUO	35
4.1 Introdução	35
4.2 Conceitos Físicos Associados ao Vácuo	36
4.3 Escoamento de Gases	38

4.3.1	Definições importantes	39
4.3.2	Condutância em série e em paralelo.....	41
4.3.3	Velocidade de Bombeamento ao Longo de uma Tubulação.....	43
4.4	Regimes de Escoamento	44
4.4.1	Condutância.....	46
4.5	Fenômenos de Superfície	49
4.5.1	Evaporação de uma Superfície.....	53
4.6	Bombas de Vácuo	55
4.6.1	Bomba Mecânica de Palhetas Rotativas	56
4.6.2	- Bombas tipo Root	58
4.6.3	Bomba Molecular.....	59
4.6.4	Bomba Turbomolecular	60
4.6.5	Bomba de Sublimação de Titânio	62
4.6.6	Bomba Iônica	64
4.6.7	Outros Tipos de Bombas Usadas em Alto e Ultra-alto Vácuo.....	65
4.7	Medidores de Vácuo	67
4.7.1	Medidor tipo Pirani e Medidor tipo Termopar.....	67
4.7.2	Medidor por Ionização tipo Triodo	68
4.7.3	Medidor por Ionização tipo Bayard-Alpert.....	70
4.7.4	Medidor por Ionização tipo Catodo Frio ou Medidor tipo Penning	71
CAPÍTULO 5 - PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA DE MBE		72
5.1	Introdução	72
5.2	Câmaras de Vácuo do Sistema de MBE	73
5.2.1	Câmara de Crescimento	73
5.2.2	Câmara de Introdução	77
5.3	Células de Efusão.....	78
5.4	Porta-substrato	81
5.5	Medidores de Vácuo	83
5.5.1	Medidor de vácuo da câmara de introdução	83
5.4.2	Medidores de vácuo da câmara de crescimento	84
5.6	Bombas de Vácuo	85
5.6.1	Atuação das Bombas de Vácuo no Sistema de MBE.....	86
5.7	Sistema de Controle e Automação	87

5.7.1 Controlador PID, e Controle de temperatura das Células e do Porta-substrato	87
5.7.2 Sistema de Controle dos Obturadores	91
5.7.3 Programa em Linguagem LABVIEW.....	93
CAPÍTULO 6 - TESTES E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE MBE	95
6.1 O Sistema de MBE.....	95
6.2 Caracterização do Vácuo.....	96
6.2.1 Redução da pressão na câmara de introdução.....	96
6.2.2 Redução da pressão na câmara de deposição	96
6.2.3 Degaseificação das Células e do Porta-substrato	97
6.3 Medidor de Espessura e Caracterização da Pressão Equivalente de Fluxo das Células.....	99
6.4 Caracterização das Células de Efusão (Comportamento da Temperatura Durante o Aquecimento).....	103
6.5 Perfilômetro	105
6.6 Caracterização das Camadas de CdTe e Mn.....	108
6.7 Caracterização do Porta- substrato.....	112
6.8 Imagens de Microscopia de Força Atômica de Amostras Crescidas no Sistema de MBE	113
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO	116
BIBLIOGRAFIA.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 2. 1 - Principais processos que ocorrem durante um crescimento epitaxial	4
Figura 2. 2 - Modo de crescimento (SF)..	6
Figura 2. 3 - Comportamento da pressão de vapor de uma ilha em função de seu raio... 7	
Figura 2. 4 - Seqüência do processo de epitaxia a partir da fase sólida..... 9	
Figura 2. 5 - Aparecimento de defeitos em SPE..... 11	
Figura 2. 7 - Sistemas para crescimento epitaxia por LPE. 15	
Figura 2. 8 - Comportamento da temperatura num processo de crescimento por LPE. 16	
Figura 2. 9 - Esquema simplificado de um sistema de MBE..... 19	
Figura 2. 10 - Sistema onde o feixe é gerado por sputtering. 20	
Figura 2. 11 - Sistema PLD..... 21	
Figura 3. 1 - Protótipo do sistema de MBE construído do Departamento de Física da Universidade Federal Viçosa. 23	
Figura 3. 2 - Desenho esquemático, destacando as três zonas onde diferentes fenômenos físicos ocorrem num sistema de MBE. 26	
Figura 3. 3 - Desenho esquemático de uma célula de efusão..... 27	
Figura 3. 4 - Ilustração esquemática da parte superior da célula ideal de Knudsen. 29	
Figura 3. 5 - Distribuição do fluxo molecular numa célula típica de um sistema de MBE..... 31	
Figura 3. 6 - Esquema dos processos que ocorrem durante o crescimento de camadas por MBE..... 33	
Figura 4. 1 - Distribuição de velocidades das moléculas de N ₂ para três temperaturas. 37	
Figura 4. 2 - Representação esquemática de um tubo, por onde um gás está sendo escoado..... 39	
Figura 4. 3 - Escoamento de gás. 40	
Figura 4. 4 - Tubos para escoamento de gás..... 42	
Figura 4. 5 - Vazão de massa ao longo de um tubo. 44	
Figura 4. 6 - Diagrama de energia para adsorção não ativada. 50	
Figura 4. 7 - Diagrama de energia para uma molécula adsorvida quimicamente. 51	
Figura 4. 8 - Pressão de vapor de alguns elementos químicos 54	
Figura 4. 9 - Pressão de vapor de alguns gases 55	

Figura 4. 10 - Principais tipos de bombas e a respectiva faixa de pressão onde elas operam.	56
Figura 4. 11 - Esquema de uma bomba de palheta rotativa.	57
Figura 4. 12 - Estágios de uma bomba mecânica de palhetas rotativas	58
Figura 4. 13 - Esquema de uma bomba tipo root	58
Figura 4. 14 - Ilustração esquemática do funcionamento de uma bomba root	59
Figura 4. 15 - Esquema da parte responsável pelo bombeamento de gás de uma bomba molecular	60
Figura 4. 16 - Parte da bomba turbomolecular responsável pelo bombeamento	61
Figura 4.17 - Taxa de compressão apresentada por bomba turbomolecular com velocidade de bombeamento de 1500 litros/s referente aos gases N ₂ , He e H ₂	62
Figura 4. 18 - Esquema de uma bomba de sublimação de titânio.	63
Figura 4. 19 - Representação de uma bomba iônica tipo diodo.	65
Figura 4. 20 - Protótipo de uma bomba iônica composta por várias células.	65
Figura 4. 21 - Esquema de uma bomba difusora.	66
Figura 4. 22 - Medidores baseados em condutividade térmica.	68
Figura 4. 23 - Medidor por ionização tipo triodo	69
Figura 4. 24 - Medidor por ionização tipo Bayard-Alpert.	70
Figura 4. 25 - Medidor de vácuo tipo catodo frio, também conhecido como medidor Penning.	71
Figura 5. 1 - Protótipo de parte do sistema de MBE.	73
Figura 5. 2 - Esquema da câmara de vácuo.	75
Figura 5. 3 - Fotografia de um flange CF100.	76
Figura 5. 4 - Destaque da câmara de introdução no sistema de MBE.	78
Figura 5. 5 - Vista explodida da célula de efusão projetada para o sistema de MBE. ...	80
Figura 5. 6 - Estrutura sobre a qual a célula de efusão foi montada.	81
Figura 5. 7 - Detalhes da parte responsável pelo aquecimento no porta-substrato.	82
Figura 5. 8 - Porta-substrato.	82
Figura 5. 9 - Esquema destacando os medidores de vácuo instalados na câmara de crescimento.	85
Figura 5. 10 - Sistema de MBE, com destaque para as bombas de vácuo.	86
Figura 5. 11 - Efeito da redução do parâmetro Pb no comportamento da variável de processo	88
Figura 5. 12 - Efeito da ação integral	88

Figura 5. 13 - Ação derivativa do controlador PID.....	89
Figura 5. 14 - Fotografia do controlador PID.	90
Figura 5. 15 - Esquema de ligação do controlador PID.	91
Figura 5. 16 - Protótipo da parte inferior da câmara de crescimento do Sistema de MBE	92
Figura 5. 17 - Sistema de controle dos obturadores.	93
Figura 5. 18 - Painel de controle e monitoramento de temperatura das células de do porta-substrato.....	94
Figura 5. 19 - Sistema de controle de algumas funções do Sistema de MBE, através do computador.....	94
Figura 6. 1 - Sistema de MBE, construído no Departamento de Física da UFV.	95
Figura 6. 2 - Análise gráfica da Tabela 6. 1.	97
Figura 6. 3 - Medidor tipo Bayard-Alpert, usado para medir a pressão equivalente do fluxo vindo das células de efusão.	99
Figura 6. 4 - Gráfico da pressão equivalente de fluxo para as quatro células que encontram em funcionamento no Sistema de MBE.....	102
Figura 6. 5 - Célula de efusão utilizada no Sistema de MBE..	103
Figura 6. 6 - Comportamento da temperatura na célula de CdTe..	104
Figura 6. 7 - Variação de temperatura nas células durante o processo de aquecimento.	105
Figura 6. 8 - Desenho esquema de um perfilômetro.	105
Figura 6. 9 - Detalhes do porta-substrato e do filme crescido sobre o substrato.	109
Figura 6. 10 - Perfilômetro usado pra medir a espessura das amostras.	107
Figura 6. 11 - Painel do programa utilizado pelo perfilômetro.....	107
Figura 6. 12 - Perfil gerado da amostra de CdTe.	108
Figura 6. 13 - Velocidade de crescimento dos filmes produzidos pelas células de CdTe e Mn.	110
Figura 6. 14 - Pressão equivalente de fluxo das células de CdTe e Mn.....	112
Figura 6. 15 - Porta-substrato.....	112
Figura 6. 16 - Comportamento da temperatura no porta-substrato, quando aquecido desde a temperatura ambiente até a temperatura de 600°C.....	113
Figura 6. 17 - Amostra de CdTe crescida em substrato de Si (111).	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1-Doses de $^{28}\text{Si}^+$ implantados por unidade de área em substrato de Si em temperatura de 77K.	11
Tabela 2. 2 - Espécies voláteis que conduzem os elementos a serem depositados no substrato	17
Tabela 4. 1 - Composição do ar	36
Tabela 4. 2 - Condutância em regime molecular.	46
Tabela 4. 3 - Condutância em regime viscoso.	47
Tabela 4. 4 – Energia de dessorção associada a um par específico de molécula e superfície	52
Tabela 5. 1 - Descrição dos flanges e tipo de parafusos neles utilizados.....	76
Tabela 6. 1 - Pressão equivalente de fluxo das células do Sistema.....	100
Tabela 6. 2 - Espessura do filme crescido pelas células de CdTe e Mn..	109

RESUMO

GOMES, Joaquim Pinto, M. Sc., Universidade de Viçosa, maio, 2009. **Projeto e construção de um sistema de crescimento epitaxial por feixe molecular.** Orientador: Sukarno Olavo Ferreira. Co-orientadores: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho e Helder Soares Moreira.

A técnica de crescimento epitaxial por feixes moleculares (*Molecular Beam Epitaxy* – MBE) pode ser considerada como uma das mais importantes para a obtenção de filmes finos, heteroestruturas e nanoestruturas nos dias atuais, permitindo a obtenção de filmes de excelente qualidade, além de permitir o acompanhamento do crescimento *in situ* através de diversas técnicas de caracterização. Este trabalho aborda o projeto, a construção e os testes iniciais de um sistema de MBE para o crescimento de compostos contendo Cádmio, Telúrio, Manganês e Zinco. O trabalho apresenta uma revisão bibliográfica dos principais tipos de epitaxia, algumas das principais técnicas de crescimento, princípios básicos da tecnologia de vácuo e os instrumentos necessários à construção do sistema. É apresentado o projeto detalhado do sistema e seus principais componentes. Finalmente, descrevem-se os testes de funcionamento do sistema de vácuo, das células de efusão, o sistema de controle e automatização e os resultados obtidos com as primeiras amostras obtidas. O custo total do sistema na configuração atual é de aproximadamente R\$ 150.000, cerca de 4 vezes menor que o de um sistema comercial com aproximadamente as mesmas características.

ABSTRACT

GOMES, Joaquim Pinto, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, May, 2009. **Project and construction of a molecular beam epitaxy growth system.** Adviser: Sukarno Olavo Ferreira. Co-advisers: Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho and Helder Soares Moreira.

The epitaxial growth technique by molecular beams (*Molecular Beam Epitaxy – MBE*) can be considered as one of the most important for obtaining thin fine films, heterostructures and nanostructures nowadays, allowing the production of high quality layers, and it also allows the in situ monitoring of process through several techniques of characterization. This work presents the project, the construction and the initial tests of a MBE system for the growing of compounds containing cadmium, tellurium, manganese and zinc. The work shows a bibliographic revision of the main types of epitaxy, some of the main techniques of growth, the basic principles of vacuum technology and the necessary tools to the construction of the system. The detailed project of the system and its main components represented. Finally, the functioning tests of the vacuum systems, the effusion cells, the system of controlling and automation and the results obtained with the first obtained samples represented. The total cost of the system in the current configuration is approximately R\$150.000 which is about as less as one fourth of one commercial system with approximately the same characteristics.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

O desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos exige cristais semicondutores de alta qualidade, os quais devem apresentar boa estequiometria, e o mínimo possível de defeitos. A obtenção desses cristais só tem sido possível, graças à utilização de aprimoradas técnicas de crescimento de filmes finos, que vem sendo descobertas e desenvolvidas nas últimas décadas.

Do ponto de vista científico e tecnológico, existem várias razões para o aprimoramento de técnicas de crescimento e desenvolvimento de equipamentos para que essas técnicas sejam aplicadas. O aprimoramento de tais técnicas tem sido fator determinante para o controle preciso das características físicas dos filmes crescidos como, por exemplo, estequiometria, espessura, qualidade morfológica da superfície, composição e dopagem[1]. Isso tem possibilitado o avanço das técnicas de produção de dispositivos semicondutores como diodos, transistores e lasers.

O objetivo desse trabalho é descrever o projeto e a construção de um Sistema de Epitaxia por Feixe Molecular, técnica que é bastante apropriada para a produção de filmes finos de altíssima qualidade. Um sistema como esse que permite aplicar tal técnica e é imprescindível à ciência de matérias, apresenta um custo bastante elevado quando adquirido totalmente pronto no mercado. Isso justifica a iniciativa de se construir no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, um Sistema que permita o crescimento de filmes cristalinos a partir de feixes moleculares.

Inicialmente, no **capítulo 2** serão descritas as principais técnicas de crescimento epitaxial, destacando no **capítulo 3** a técnica de epitaxia por feixe molecular ou MBE (Molecular Beam Epitaxy) como é conhecida na literatura. No **capítulo 4** será feita uma breve revisão bibliográfica sobre tecnologia de vácuo, mostrando as condições necessárias para que se possa realizar a epitaxia por feixe molecular. No **capítulo 5** será mostrado o projeto de um sistema utilizado para crescimento de filmes finos utilizando a técnica de MBE, o qual será a partir daqui, denominado Sistema de MBE. O **capítulo 6** será destinado a apresentar os testes e a caracterização do Sistema de MBE construído.

CAPÍTULO 2 – EPITAXIA

2.1 Introdução

A palavra *Epitaxia* é de origem grega cuja etimologia é *epi* = *sobre* e *táxis* = *arranjo*, entretanto neste trabalho, seu significado terá um sentido especial que foi atribuído em 1928, por Royer.

No século XIX, mineralogistas notaram a existência de dois tipos de espécies cristalinas que podiam ser diferenciadas pelas formas externas do material. Uma delas apresentava externamente a forma poliédrica enquanto que a outra não apresentava tal forma. Essas observações os levaram à tentativa de reproduzir artificialmente essas espécies, o que foi conseguido com sucesso em 1936 por Frankenheim [2].

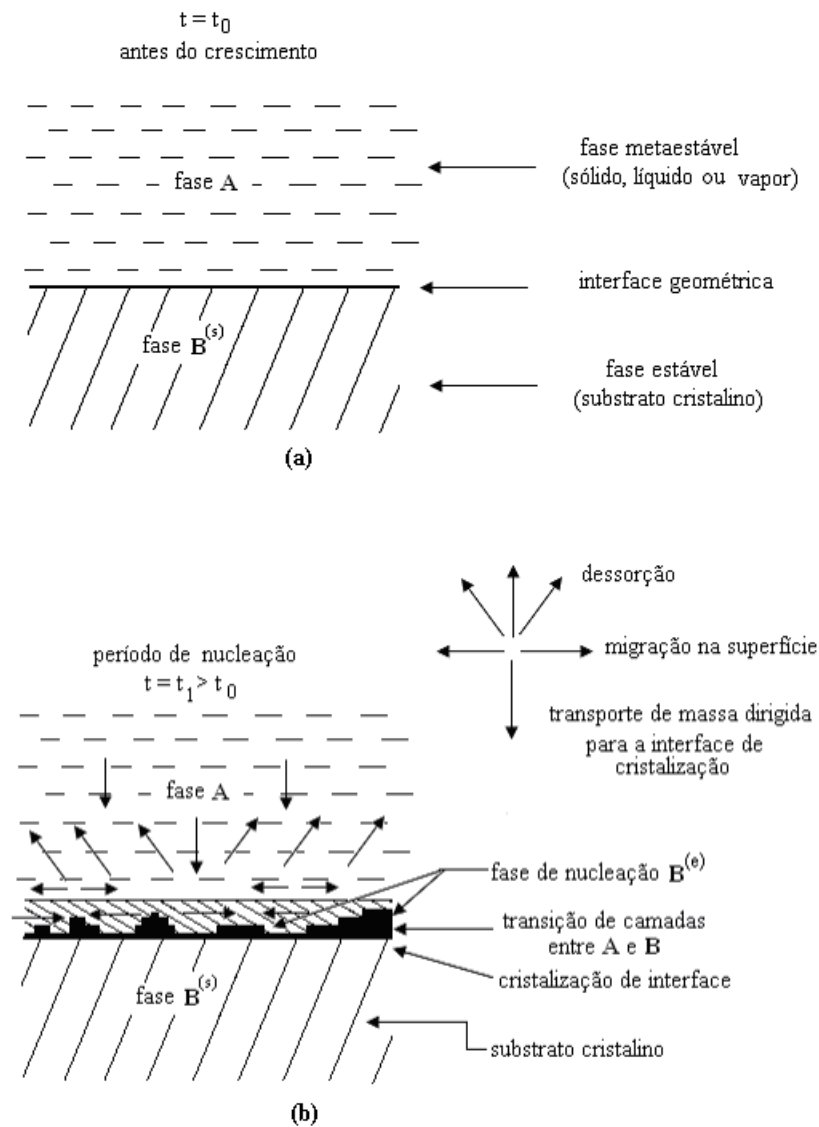
Nos primeiros anos do século XX, após a descoberta da difração dos raios X, Royer estabeleceu um conceito mais específico à palavra *epitaxia* [3]. Esse novo conceito diz que epitaxia só ocorre quando a sobreposição de átomos ou moléculas envolver o paralelismo de dois planos com parâmetros de rede idênticos ou quase-idênticos. Essa sobreposição que será a partir de agora denominada *crescimento epitaxial* é na realidade a deposição de átomos ou moléculas sobre um substrato que não precisa necessariamente ser constituído do mesmo material que está sendo depositado. O crescimento epitaxial exige certas condições especiais de pressão e temperatura que serão posteriormente mencionadas neste trabalho.

Dados experimentais mostram que diferença dos *parâmetros de rede*, definida por $100(a_f - a_s)/a_s$, é um aspecto crítico para a ocorrência de crescimento epitaxial. Sendo assim para a formação de um filme cristalino é importante que essa diferença seja menor que 15% [4], [5]. Nesta expressão a_f e a_s representam os parâmetros de rede do filme crescido e do substrato, respectivamente.

2.2 Principais Processos na Cristalização Epitaxial

O crescimento epitaxial pode ser descrito através das etapas mostradas na **Figura 2. 1**. Inicialmente ocorre uma transição de fase, que acontece entre a fase metaestável que pode estar no estado sólido, líquido ou vapor; para a fase estável que é

a formação das camadas sólidas. Nesse processo está envolvido o transporte de massa que é dirigida até a interface do substrato onde irá ocorrer a cristalização. A organização dos átomos na superfície do substrato é um processo cinético que está fortemente relacionado com a estrutura e com as atividades químicas da superfície do substrato. Na **Figura 2. 1a** é mostrado o instante onde é iniciado o crescimento. O substrato na forma cristalina (fase estável B^(s)) encontra-se preparado para receber os átomos ou moléculas (fase metaestável A) que nele incidirão. Em **(b)** tem-se o período de nucleação, processo que antecede qualquer tipo de crescimento epitaxial. Em **(c)** é mostrada a formação das primeiras camadas onde é evidenciada a fase estável do material que foi depositado no substrato ou sobre camadas já crescidas sobre ele. Em **(d)** é mostrado o desenvolvimento do processo de crescimento, sempre precedido do período de nucleação.



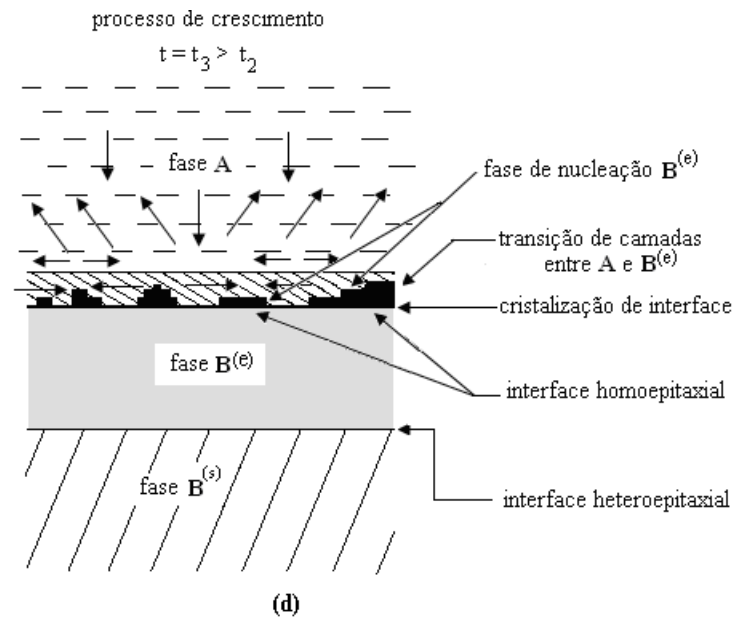
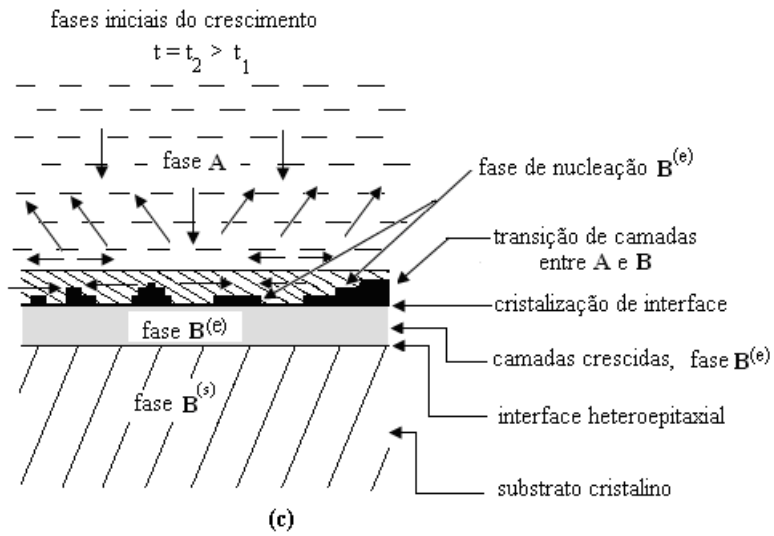


Figura 2. 1- Principais processos que ocorrem durante um crescimento epitaxial. (a) O substrato está preparado para receber os átomos ou moléculas que nele incidirão, ocorrendo a formação dos primeiros núcleos. (b) Período de nucleação após o qual forma-se a primeira camada. (c) As primeiras camadas já se encontram formadas. (d) O crescimento epitaxial prossegue com a deposição de novas camadas sempre precedidas de formação de núcleos [6].

2.3 Modos de Crescimento Epitaxial

O modo pelo qual se processa o crescimento de um filme cristalino por epitaxia é influenciado pelo stress térmico, pela diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do filme crescido, pelos defeitos que aparecem na interface filme/substrato e pela interação química entre o filme e o substrato. Desta forma, em epitaxia, podem ser distinguidos cinco modos de crescimento[6]:

Modo Volmer Weber (VW) - ou *modo de formação de ilhas*. Nesse modo, o crescimento se processa com a formação de pequenos núcleos na superfície do substrato. Esse tipo de crescimento ocorre quando a ligação entre os átomos que compõem o feixe é energeticamente mais favorável que a ligação entre um átomo do feixe e a superfície do substrato. O modo de crescimento VW é muito comum quando se depositam metais sobre isolantes.

Modo Frank-Van der Merwe (FM) - ou *modo de crescimento camada por camada*. Nesse tipo de crescimento é formada uma monocamada completa sobre a superfície do substrato, para posteriormente ocorrer formação de uma segunda camada. Esse modo ocorre porque a ligação entre átomos do feixe e a superfície do substrato é muito maior que a ligação dos átomos do feixe entre si. Esse tipo de crescimento é verificado em certos tipos de gases raros sobre grafite ou metais, em crescimento de alguns metais sobre metal, e em crescimento de semicondutor sobre semicondutor.

Modo Stranski-Krastanov (SK) - No modo SK, forma-se inicialmente uma monocamada ou poucas camadas. Em seguida, sobre a(s) camada(s) começam a se formar ilhas e a partir daí o crescimento se processa com a deposição de átomos ligando preferencialmente às ilhas ou adjacente a elas. Uma das razões para ocorrer esse tipo de crescimento é a alta energia de superfície o que proporciona formação de camadas. Entretanto, o filme se forma de maneira tensionada, ou seja, com um acúmulo de energia elástica; e uma forma de minimizar essa energia é através da formação de ilhas. Esse modo é observado quando se cresce InAs sobre GaAs.

Modo Columnar Growth (CG) - ou *modo de crescimento por coluna*. Enquanto nos modos VW e SK ocorre a formação de ilhas e posteriormente essas ilhas coalescem, no modo de crescimento CG o crescimento inicia com a formação de ilhas e prossegue com a deposição dos átomos sempre sobre as ilhas, proporcionando portanto a

formação de colunas. Esse modo de crescimento ocorre com átomos que apresentam baixa mobilidade sobre o substrato. Em condições especiais, mesmo quando o filme crescido e o substrato apresentam uma grande diferença de parâmetros de rede, é comum a formações de nanocristais colunares, de excelente qualidade, com diâmetro de até 60 nm [7]. Como exemplo de crescimento no modo CG, tem-se a deposição de GaN em substrato de Si(111).

Modo step flow SF - Esse modo de crescimento pode ser melhor entendido com o auxílio da **Figura 2. 2**. Na **Figura 2. 2a** pode ser visto um substrato cristalino de tal forma que os planos atômicos coincidem com a superfície do substrato. Esse substrato pode ser cortado de modo que o plano da superfície não seja coincidente com os planos atômicos, conforme mostra a **Figura 2. 2b**. Considerando um substrato do tipo mostrado em **2.2b**, se o fluxo de átomos do feixe incidente for pequeno, ou a temperatura do substrato for alta o suficiente para permitir a migração de superfície, esses átomos irão incorporar à base dos degraus, conforme mostra a **Figura 2. 2c**. A deposição dos átomos nessas bases pode ocorrer no modo FM ou SK.

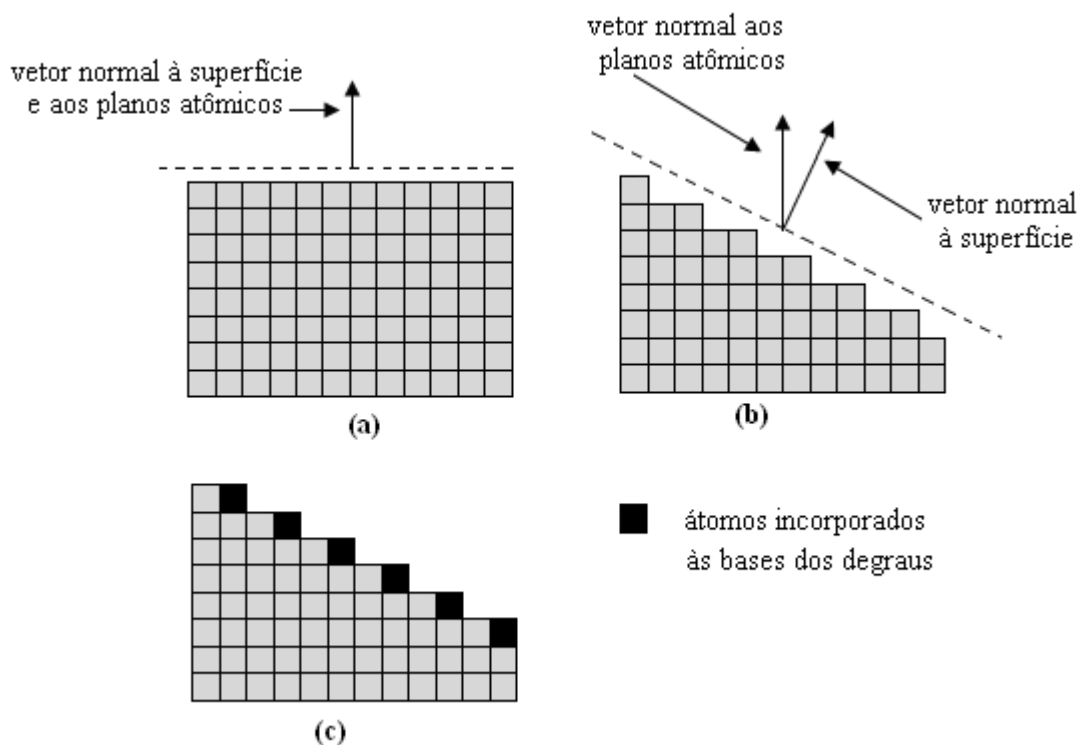


Figura 2. 2- Modo de crescimento (SF). Em (b) tem-se o mesmo substrato de (a) cortado de maneira apropriada para o crescimento SF. Em (c) pode ser observada a deposição dos átomos nas bases dos degraus, uma vez que o fluxo de feixe atômico que incide no substrato seja baixo e a temperatura do substrato seja suficientemente alta.

2.4 Fenômenos de Cristalização Homo e Heteroepitaxial

O crescimento epitaxial inicia-se pela formação de núcleos, os quais precedem a de formação de ilhas [8], podendo chegar a completar uma primeira camada, onde o substrato será totalmente coberto. O crescimento epitaxial de filmes finos ocorre também pelo processo de recristalização, onde se formam grãos, que impossibilitados de migrarem pela superfície, podem formar penínsulas. Essas penínsulas desaparecem à medida que as ilhas coalescem, cobrindo todo o substrato.

Em geral, epitaxia envolve o processo de nucleação e o crescimento desses núcleos, sobre a superfície de um substrato cristalino. Sendo assim é de fundamental importância que se tenha um bom conhecimento do processo de formação e crescimento desses núcleos.

Nucleação é a formação espontânea de pequenas ilhas, com o mesmo tamanho crítico em média. Esse tamanho crítico é determinado pelo equilíbrio entre a pressão de vapor da ilha e a pressão ambiente local (câmara onde ocorre o crescimento). Uma ilha formada com um raio abaixo do raio crítico apresenta uma pressão de vapor superior à pressão do ambiente, e, portanto terá grande possibilidade de se desfazer; entretanto, se seu raio for superior ao raio crítico, haverá uma grande chance dessa ilha se manter e aumentar seu tamanho. A pressão de vapor dessa ilha (pequena gota) diminui com o aumento do seu raio [9] conforme mostra o gráfico da **Figura 2. 3**.

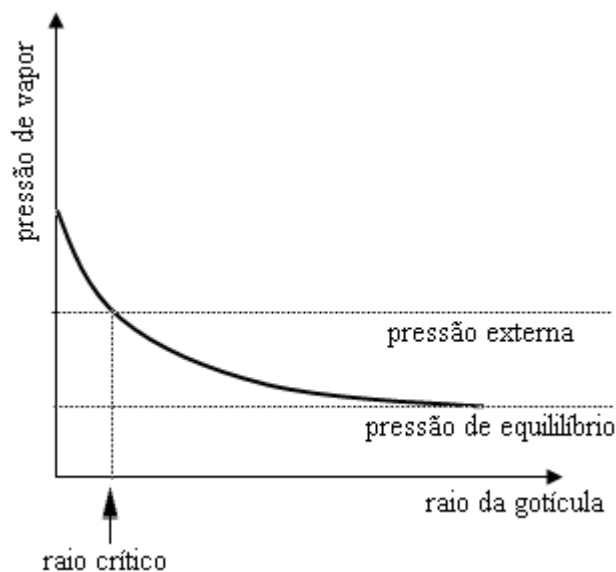


Figura 2. 3- Comportamento da pressão de vapor de uma ilha em função de seu raio. À medida que o raio da ilha aumenta, sua pressão de vapor tende à pressão de equilíbrio[9].

O processo de nucleação pode ser homogêneo ou heterogêneo. Quando o sítio existente para a formação do núcleo tem a mesma constituição dos cristais que serão crescidos sobre ele, a nucleação é denominada *nucleação homogênea*. Dessa forma, para ocorrer o processo de nucleação homogênea é necessário que a matriz seja estrutural, química e energeticamente igual ao material que será depositado sobre ela [10]. Caso a constituição do sítio seja diferente do cristal que será crescido sobre ele, a nucleação é denominada *nucleação heterogênea*.

Ainda hoje existe muito que investigar sobre a relação entre processo de nucleação e crescimento epitaxial, tanto em termos teóricos quanto em termos experimentais. Entretanto, quanto ao modo de crescimento de ilhas, dados experimentais mostram fortes indícios de que *epitaxia é um fenômeno de pós-nucleação que envolve rotação, migração e reorganização de pequenas ilhas* [6].

2.5 Epitaxia a partir da Fase Sólida

A epitaxia a partir da fase sólida ou SPE (Solid Phase Epitaxy) ocorre com camadas amorfas metaestáveis sendo cristalizadas na superfície de um substrato cristalino que serve de modelo para a cristalização dessa camada. Na realidade, SPE é um processo de recristalização, e geralmente ocorre em condições onde os átomos possuem baixa mobilidade. A transformação amorfa-cristalina (a/c) da camada pode ser induzida por aquecimento ou bombardeamento de íons na região de interface. A transição de amorfo para cristal, pela qual a camada passa, ocorre sem mudar a fase sólida do material.

Uma considerável complicação nesse processo de epitaxia reside no fato de que em SPE, quando o material envolvido é uma substância iônica, não basta simplesmente a reorganização dos átomos na superfície mas também, a adequada posição dos cátions e ânions sobre os sítios da rede [6].

2.5.1 Procedimento Tecnológico para Obtenção de SPE

A **Figura 2. 4** mostra esquematicamente como se obtém SPE (Epitaxia a partir da Fase Sólida). Na **Figura 2. 4 a**, temos uma “junção” de um substrato cristalino com uma camada amorfa. Através de aquecimento ou bombardeamento de íons na interface, os átomos que ali se encontram, são excitados e, portanto tendem a apresentar uma nova organização, que é a forma cristalina, seguindo o mesmo padrão do substrato, como sugere a **Figura 2. 4 b**. Continuando o processo de aquecimento da interface, a cristalização da camada amorfa prossegue desaparecendo por completo a parte amorfa conforme a **Figura 2. 4 c**.

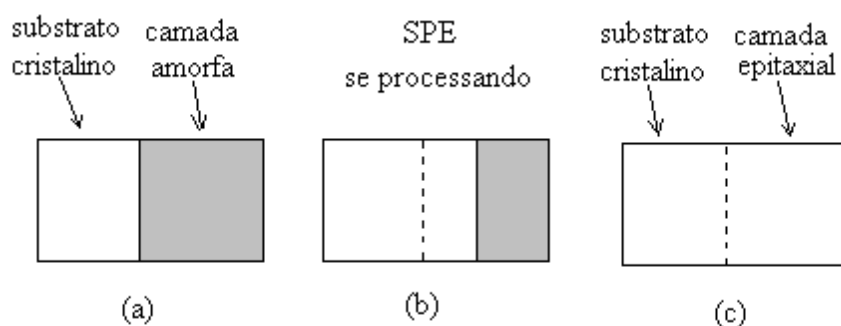


Figura 2. 4- Seqüência do processo de epitaxia a partir da fase sólida. Em (a) temos a camada amorfa sobre um substrato cristalino. Excitando os átomos da interface inicia-se, o processo de cristalização como mostrado em (b). Continuando o aquecimento controlado da interface o processo de cristalização irá ocorrer até desaparecer por completo a parte amorfa(c).

A camada amorfa pode ser gerada por doses elevadas de implantação iônica no cristal ou por deposição a partir da fase de vapor sobre um substrato cristalino.

Experimentalmente observa-se uma taxa de crescimento de $1\text{\AA}/\text{s}$ quando a temperatura é da ordem da metade ou da terça parte da temperatura de fusão [11].

Durante o processo de epitaxia a partir da fase sólida podem surgir nucleações orientadas de maneira aleatória. Dessa forma a orientação cristalográfica na região em volta de um determinado núcleo poderá ser diferente da orientação em volta de outro núcleo, originando filmes policristalinos. A **Figura 2. 4** mostra uma situação ideal de

SPE. Entretanto, se ocorrer nucleação aleatória no processo, teremos os defeitos como sugere a **Figura 2. 5**.

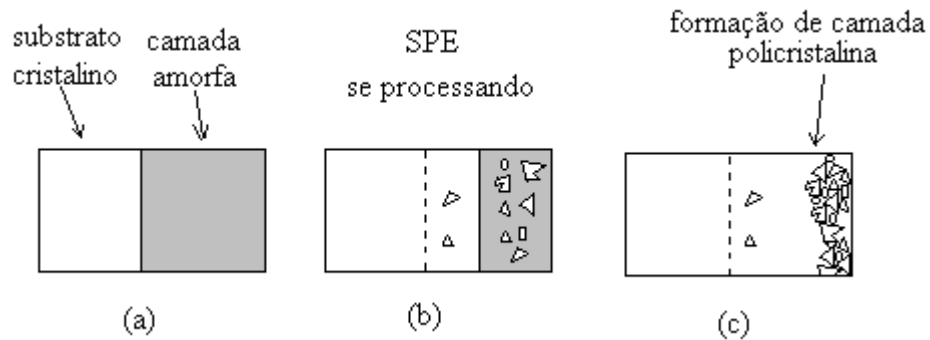


Figura 2. 5- Aparecimento de defeitos em SPE. (b) Formação de nucleações aleatórias, definindo orientações cristalográficas diferentes. (c) Formação de um policristal [11].

Em crescimentos típicos de SPE têm sido verificadas camadas epitaxiais com espessuras variando 10.000 Å até vários μm [6].

Dentre os estágios que ocorrem em SPE, dois são de grande importância. O primeiro é a formação da fase amorfa sobre a superfície de um substrato cristalino. O segundo estágio é o aquecimento controlado da interface para garantir a cristalização.

2.5.2 Formação da Fase Amorfa

Uma das maneiras utilizadas para amorfizar parte de um material cristalino é através da implantação de íons, sendo esses íons geralmente do mesmo material que compõe o cristal [12], [13]. A **Figura 2. 6** mostra esquematicamente como ocorre a transição cristal – amorfa de uma determinada parte do cristal. Íons com energia na faixa de 30 keV a 5 MeV, colidem com o material cristalino e nele penetram. A colisão desses íons com os átomos do cristal faz com que a região por onde passaram torne-se amorfa, conforme mostra a **Figura 2. 6a**. Aumentando a quantidade desses íons incidentes, tem-se, portanto uma região amorfa contínua conforme sugere a **Figura 2. 1c**.

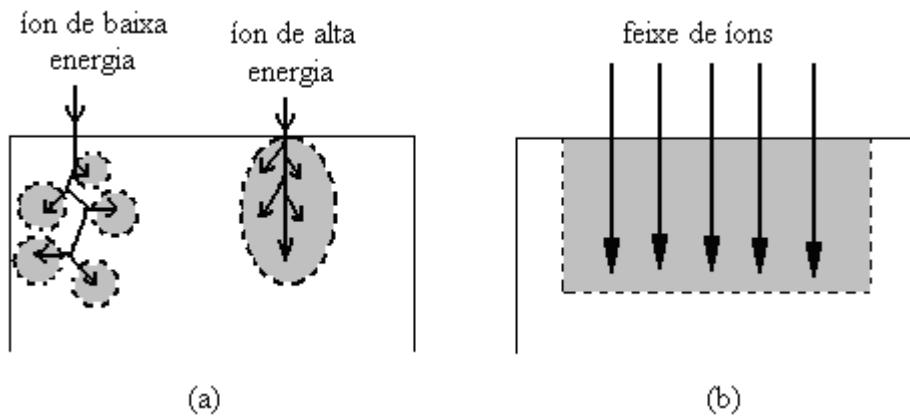


Figura 2. 6- Amorfização através de implantação iônica. (a) Os íons que penetram no cristal promovem a transição cristal – amorfo por onde passam. (b) Aumentando a quantidade dos íons incidentes forma-se uma região amorfa contínua [13].

A espessura de uma camada amorfa por implantação de íons depende da energia com que eles incidem sobre o espécime. **Tabela 2. 1** apresenta alguns dados sobre a implantação de íons de Si em substrato também de Si.

Espessura da camada amorfizada (μm)	Energia do íons de $^{28}\text{Si}^+$ (MeV)	dose íons por área Si ($10^{15}/\text{cm}^2$)
0,9	0,5	5
1,4	1,0	5
2,2	2,0	5
3,0	3,5	6
3,7	5,0	7
4,3	6,5	8

Tabela 2. 1- Doses de $^{28}\text{Si}^+$ implantados por unidade de área em substrato de Si em temperatura de 77K [11].

Além da implantação de íons a obtenção da camada amorfa pode ser preparada também por deposição de um feixe de átomos sobre o substrato, em um ambiente de ultra-alto vácuo.

2.5.3 Aquecimento Controlado de uma Interface Região Amorfa/cristal

Como visto anteriormente a maneira indicada para tornar cristalina uma camada amorfa é o aquecimento da mesma. Esse aquecimento pode ocorrer de várias maneiras, como por exemplo, utilizando-se de um forno resistivo; de uma fonte de laser pulsada; ou de um feixe de elétrons pulsado.

O aquecimento através do forno tem como vantagem a garantia na uniformidade da temperatura da amostra. Como desvantagem, esse tipo de aquecimento é relativamente demorado; em geral ele apresenta um tempo superior a 5 minutos para o aquecimento de uma amostra. O aquecimento pode ser também realizado num ambiente em vácuo ou atmosfera inerte, utilizando-se de um sistema resistivo, o que permite um rápido aquecimento. Esse tipo de aquecimento permite, por exemplo, que uma amostra de silício amorfo atinja uma temperatura de aproximadamente 700°C em apenas 1s [6].

Certos experimentos exigem temperaturas mais elevadas, e para isso o processo de aquecimento mais indicado é uma fonte pulsada de alta potência. A utilização desse procedimento permite um aquecimento rápido. Dentre os tipos de fontes mais comuns, podemos destacar a fonte de luz pulsada, a fonte de laser pulsado e o feixe de elétrons. Em caso de laser pulsado, não se recomenda o uso do mesmo com pulso de duração inferior a 1 μ s, pois nesse caso o crescimento ocorrido a cada pulso é praticamente desprezível.

Além do modo de aquecimento, uma determinação precisa da temperatura é importante. Na realidade, esta precisão refere-se à possibilidade de sempre ser possível reproduzir esta mesma medida de temperatura num experimento posterior.

Em casos de fonte pulsada, a medida da temperatura é uma atividade extremamente difícil. Esta dificuldade é atribuída ao fato da temperatura variar muito rapidamente e ao fato da área aquecida ser muito pequena (de diâmetro que varia de 100 a 200 μ m). Em alguns casos a temperatura não estabiliza; e neste caso é feito apenas um monitoramento durante o processo.

2.5.4 Aplicações da Técnica de Epitaxia a Partir da Fase Sólida

O domínio das técnicas utilizadas para se transformar uma camada amorfa em uma camada cristalina de qualidade possui inúmeras aplicações tecnológicas. Em geral, uma estrutura cristalina apresenta um limite baixo de aceitação de elementos dopantes. Uma maneira de aumentar esse limite de aceitação é amorfizando essa estrutura através de implantação iônica e posteriormente promover a recristalização desta estrutura sem que a mesma saia da fase sólida.

Por ser um processo de recristalização, a epitaxia a partir da fase sólida é utilizada para recuperar alguns danos causados em situações em que se introduzem impurezas eletricamente ativas em semicondutores ou quando é utilizada a implantação de íons para mudar as propriedades ópticas em óxidos de metal. Com SPE é possível criar camadas intermediárias, o que permite em heteroepitaxia melhorar o desajuste dos parâmetros de rede em heteroestruturas. Essa técnica permite também obter homoepitaxia em temperatura baixa, uma vez que o espécime não se liquefaz durante o processo de cristalização. Com isso torna-se possível construir equipamentos optoeletrônicos de alto desempenho [6].

2.6 Epitaxia a partir da Fase Líquida

A epitaxia a partir da fase líquida ou LPE (Liquid Phase Epitaxy) consiste na deposição de filme sólido na interface líquido/sólido. A fase líquida pode ser feita por uma solução ou material fundido puro [14]. Todavia a primeira opção é preferida por permitir crescimentos epitaxiais em baixas temperaturas, controlar melhor o tempo de crescimento (a interrupção do crescimento apresenta resposta rápida), produzir camadas com menor densidade de defeitos. O crescimento por LPE permite também uma considerável redução da pressão de vapor de compostos voláteis (P em InP e As em GaAs) operando em temperatura abaixo do ponto de fusão. Como consequência das vantagens citadas, torna-se possível o crescimento de camadas diversas, obtidas a partir de soluções de diferentes composições.

É importante salientar que o crescimento por LPE opera próximo do equilíbrio termodinâmico. Desta forma o transporte de massa e os efeitos de difusão são mais importantes que a reação de superfície e o fenômeno de incorporação.

Existem duas maneiras de realizar crescimento de uma solução líquida em um substrato. Uma maneira é imergir o substrato na solução; a outra é transportar a solução em piscinas onde o substrato está localizado [6]. Os mecanismos básicos para fazer crescimento através de LPE consistem basicamente em criar uma solução supersaturada; introduzir o substrato sob o local onde deve ocorrer a precipitação da solução; controlar a morfologia, uniformidade e perfeição da camada epitaxial e remover o substrato da solução depois de obter o crescimento desejado.

2.6.1 Técnicas Comuns em LPE

As técnicas comuns de epitaxia por LPE utilizam-se basicamente de três sistemas: (i) sistema de forno inclinado [15], (ii) sistema de imersão [16], e o (iii) sistema de bote de crescimento [17].

O sistema de forno inclinado (**Figura 2. 7a**) é constituído geralmente de um tubo de quartzo; dentro deste tubo existe um compartimento de grafite no qual o substrato é fixado, sendo também o local onde é colocada a solução. No sistema de imersão (**Figura 2. 7b**) o tubo de quartzo fica na vertical e o compartimento contendo a solução é colocado de tal maneira que possa receber o substrato que pode ser deslocado na direção vertical. O terceiro sistema (**Figura 2. 7c**) é denominado bote de crescimento. Nesse caso o tubo de quartzo é mantido na horizontal, e dentro dele é colocado um suporte de grafite no qual é feito um poço onde o substrato é fixado. Esse suporte move sob os compartimentos onde estão as soluções que contém o material a ser depositado. Dessa forma o substrato pode ser deslocado na horizontal de tal maneira a entrar em contato com as soluções. Embora não sejam mostrados nas figuras, esses sistemas contam com dispositivos para aquecimento e medidores de temperatura. Esses sistemas são bastante eficazes para o crescimento de camadas homogêneas de vários semicondutores III-V e II-VI.

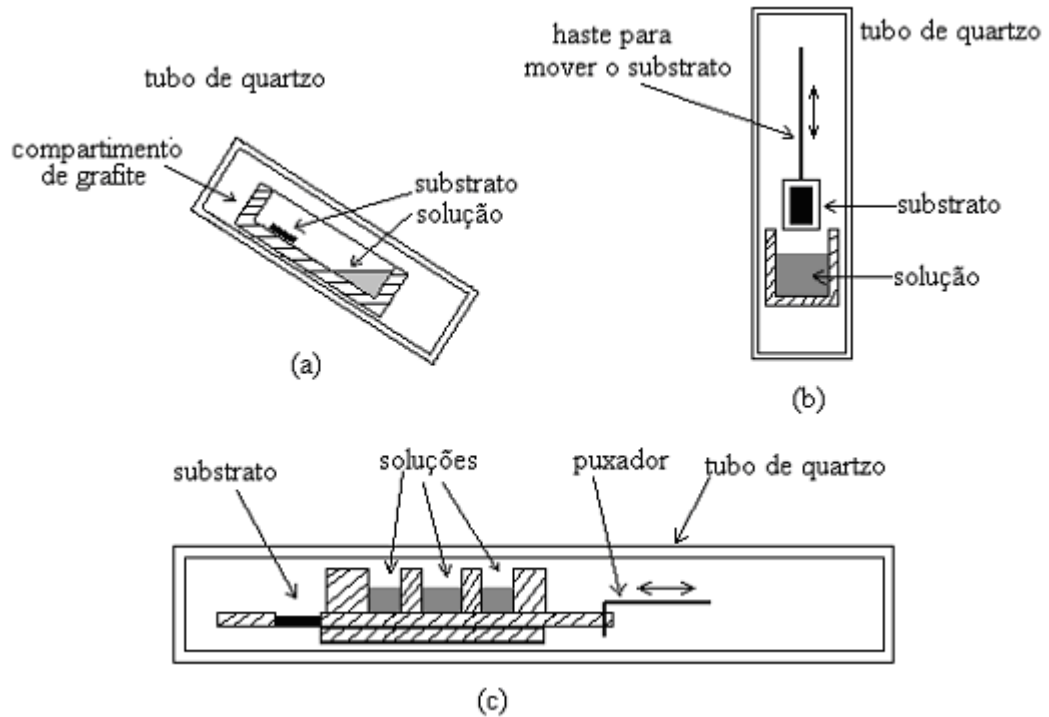


Figura 2. 7- Sistemas para crescimento epitaxia por LPE. (a) Sistema de forno inclinado [15] . (b) Sistema de imersão [16]. (c) Sistema de bote puxado [17].

Os materiais crescidos por LPE podem apresentar qualidade igual ou até mesmo superior aos crescidos por outras técnicas. Um comportamento básico ao fazer epitaxia por LPE, está ilustrado no gráfico da **Figura 2. 8**. Primeiramente, eleva-se a temperatura da solução a um valor T_{max} superior ao ponto de fusão do soluto nela presente, com o objetivo de torná-la homogênea. A partir daí a temperatura é abaixada a uma taxa constante. Quando esta atinge o valor T_s , que é a temperatura adequada para iniciar o crescimento, a solução e substrato são colocados em contato, mantendo a mesma taxa de decrescimento na temperatura. Depois de realizado o crescimento, o contato solução-substrato é desfeito e então todo sistema é resfriado.

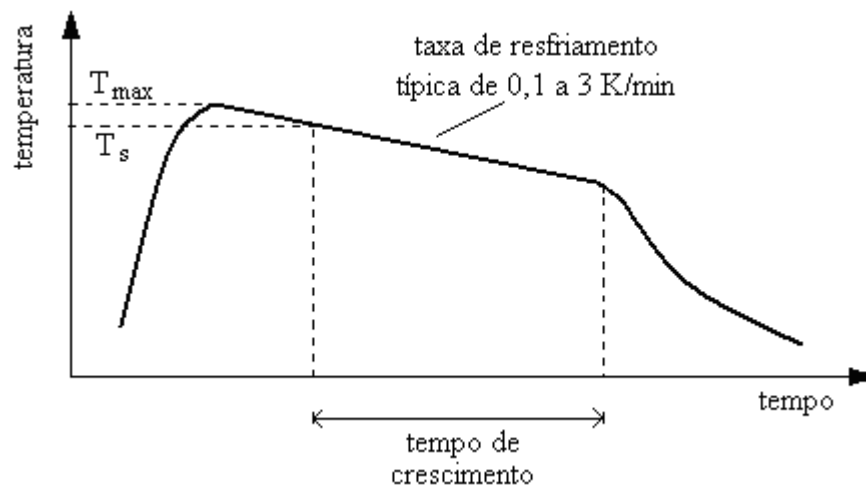


Figura 2. 8- Comportamento da temperatura num processo de crescimento por LPE.

A epitaxia a partir da fase líquida apresenta também algumas desvantagens, como por exemplo, a dificuldade na formação de interface abrupta, bem como a dificuldade do controle da morfologia do crescimento quando se trabalha com vários substratos de uma só vez.

2.7 Epitaxia a partir da Fase de Vapor

A técnica de epitaxia a partir da fase de vapor ou VPE (Vapor Phase Epitaxy) consiste em gerar um feixe em forma de vapor, fazendo este incidir sobre um substrato que se encontra em forma de cristal. Em geral usam-se fontes sólidas, baseadas nos elementos ou compostos que se pretende depositar. Esse material é levado à forma de vapor através de um processo qualquer de aquecimento. A técnica de VPE pode ser dividida em duas categorias, dependendo de como o transporte do material a ser crescido é feito desde a fonte até o substrato. A primeira categoria é a técnica denominada (PVD) – *physical vapor deposition* ou *deposição física de vapor*. Nesse caso a espécie é evaporada de um sólido cristalino ou amorfo que é de certa forma aquecida, formando assim um feixe de partículas, que parte da fonte (local onde o sólido é aquecido) indo até o substrato sem sofrer qualquer reação química. A segunda categoria é denominada (CVD) - *chemical vapor deposition* ou *deposição química de vapor*, nesse caso, as espécies voláteis que contém os elementos da camada a ser crescida, são produzidas dentro ou fora da câmara onde ocorrerá o crescimento. Estas espécies são conduzidas como um feixe que seguirá até o substrato, passando por uma

região denominada *zona de mistura*, local onde os compostos sofrem reações químicas seguindo finalmente até o substrato [6].

No crescimento epitaxial por VPE as espécies voláteis mais comuns, usadas como transporte dos elementos a serem depositados no substrato são *haletos, hidretos, óxidos e compostos organometálicos*, conforme mostra a **Tabela 2. 2**.

Espécie volátil	material a ser crescido
Haletos	metal ($WF_6 \rightarrow W$) elemento semiconductor ($SiCl_4 \rightarrow Si$) compostos semicondutores ($GaCl + AsH_3 \rightarrow GaAs$)
Óxidos	compostos semicondutores ($Ga_2O + PH_4 \rightarrow GaP$)
Hidretos	elemento semiconductor ($SiH_4 \rightarrow Si$) dióxido de silício ($SiH_4 + H_2O \rightarrow SiO_2$) nitrito de silício ($SiH_4 + NH_3 \rightarrow Si_3N_4$)
Organometálicos	compostos semicondutores ($Ga(CH_3)_3 + AsH_3 \rightarrow GaAs$) metal ($Al(C_2H_5)_3 \rightarrow Al$)

Tabela 2. 2 - Espécies voláteis que conduzem os elementos a serem depositados no substrato[6].

2.7.1 Deposição Física de Vapor: Taxa de Evaporação

Em epitaxia, a evaporação é a técnica mais utilizada para vaporizar uma fonte sólida. Os fenômenos físicos envolvidos nessa técnica, podem ser melhor entendidos com a análise dos processos que ocorrem com o mercúrio, na fase líquida. O número de moléculas dN_e evaporadas de uma superfície A_e durante um intervalo de tempo dt pode ser dado pela equação

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = a_v (p_{eq} - p) \sqrt{\frac{N_A}{2 \pi M k_B T}} \quad (2. 1),$$

que é denominada equação de Hertz-Knudsen [19]. Em (2. 1) p_{eq} é a pressão de equilíbrio, p é a pressão do ambiente logo acima da interface mercúrio líquido/mercúrio vapor, T é a temperatura absoluta, M é a massa molar, N_A é o número de Avogadro e k_B é a constante de Boltzmann. O termo a_v é denominado coeficiente de evaporação e está

fortemente relacionado com as condições da superfície. Uma maneira de interpretar a_v é pensar na expressão $(1 - a_v)$, como uma fração das moléculas do vapor que retornam à superfície incorporando à fase líquida. Assim essas moléculas contribuem para a pressão p_{eq} , mas não contribuem para o fluxo de moléculas que saem da fase condensada para a fase de vapor. Observando a **equação (2. 1)**, nota-se que a taxa de evaporação é máxima quando a_v é igual a unidade.

De acordo com Knudsen-Langmuir (1913) [20], a taxa de evaporação de uma fonte sólida apresenta o mesmo comportamento descrito pela **equação (2. 1)**. Num sistema de crescimento epitaxial a partir da fase vapor é interessante eliminar o fenômeno de recondensação das moléculas sobre a fonte sólida, ou seja, deve ser arranjada uma maneira que possibilite o coeficiente de evaporação a_v ser igual 1. A técnica para se conseguir tal efeito foi desenvolvida por Knudsen, e será descrita no próximo capítulo, quando for tratado sobre células de efusão.

2.7.2 Técnicas de evaporação utilizadas em PVD

2.7.2.1 Células de Efusão em Epitaxia por Feixe molecular

A técnica mais comum, em epitaxia a partir da fase de vapor é a utilização de fontes sólidas em MBE (Molecular Beam Epitaxy) ou Epitaxia por Feixe molecular com utilização de fontes sólidas. Esta técnica, que será discutida posteriormente neste trabalho de forma detalhada utiliza fontes sólidas que são evaporadas nas denominadas células de Knudsen. Essas fontes contêm os compostos a serem crescidos, incluindo possíveis dopantes que serão depositados sobre um determinado substrato cristalino. Todo esse processo deve ocorrer em um ambiente de ultra-alto vácuo, conforme sugere a **Figura 2. 9**. Os feixes provenientes das células podem ser interrompidos no instante desejado, por meio dos obturadores que se encontram diante de cada célula, e assim é possível ter um rigoroso controle do filme em crescimento. A taxa de crescimento que se observa em MBE, é tipicamente de $1\mu\text{m/h}$. Essa taxa deve ser baixa o suficiente para que o fenômeno de migração superficial possa ocorrer, uma vez que tal fenômeno é imprescindível na formação de um filme cristalino.

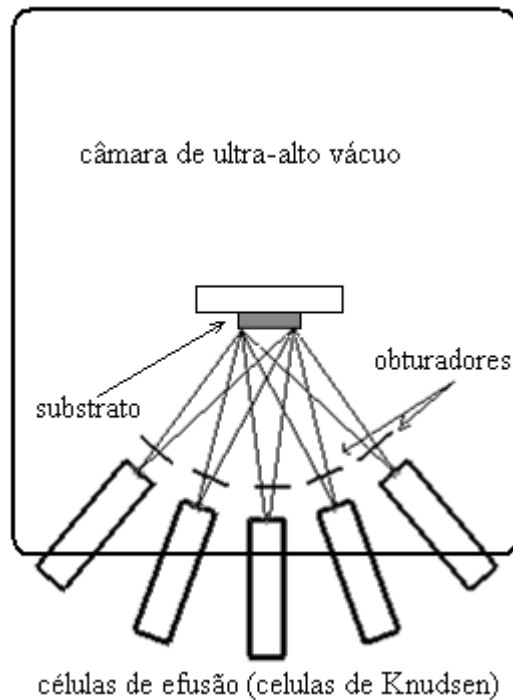


Figura 2. 9 - Esquema simplificado de um sistema de MBE. Um elemento extremamente importante neste sistema é a célula de efusão, onde a formação de feixe de vapor ocorre por evaporação.

2.7.2.2 Sputtering

Outra técnica também utilizada em epitaxia a partir da fase de vapor para produzir o feixe de moléculas, é conhecida como *sputtering*. Nesse caso, um feixe de íons é acelerado na direção da fonte sólida que contem o material a ser depositado sobre um determinado substrato. A **Figura 2. 10** mostra esquematicamente um sistema onde a vaporização é realizada por sputtering. Nesse sistema, uma elevada diferença de potencial é estabelecida entre o catodo e o anodo, criando entre eles um intenso campo elétrico. Nessa região, entre catodo e anodo, injeta-se um gás inerte-argônio, por exemplo. Quando esse gás rarefeito encontra-se entre os eletrodos, surgirá uma descarga luminescente e os átomos de argônio serão ionizados. Esses íons carregados positivamente vão incidir no catodo ou alvo, local onde se encontra o material a ser vaporizado. Os átomos, ou moléculas do alvo, ao serem bombardeado pelos íons, ganham energia suficiente para serem ejetados da amostra e dirigirem-se rumo ao anodo onde se encontra o substrato [21].

Dentre as vantagens do sputtering sobre outras técnicas, há a possibilidade de depositar materiais refratários que exigem altas temperaturas para serem evaporados. Para esses casos as células de Knudsen não são as mais indicadas, preferindo-se, portanto a vaporização por sputtering.

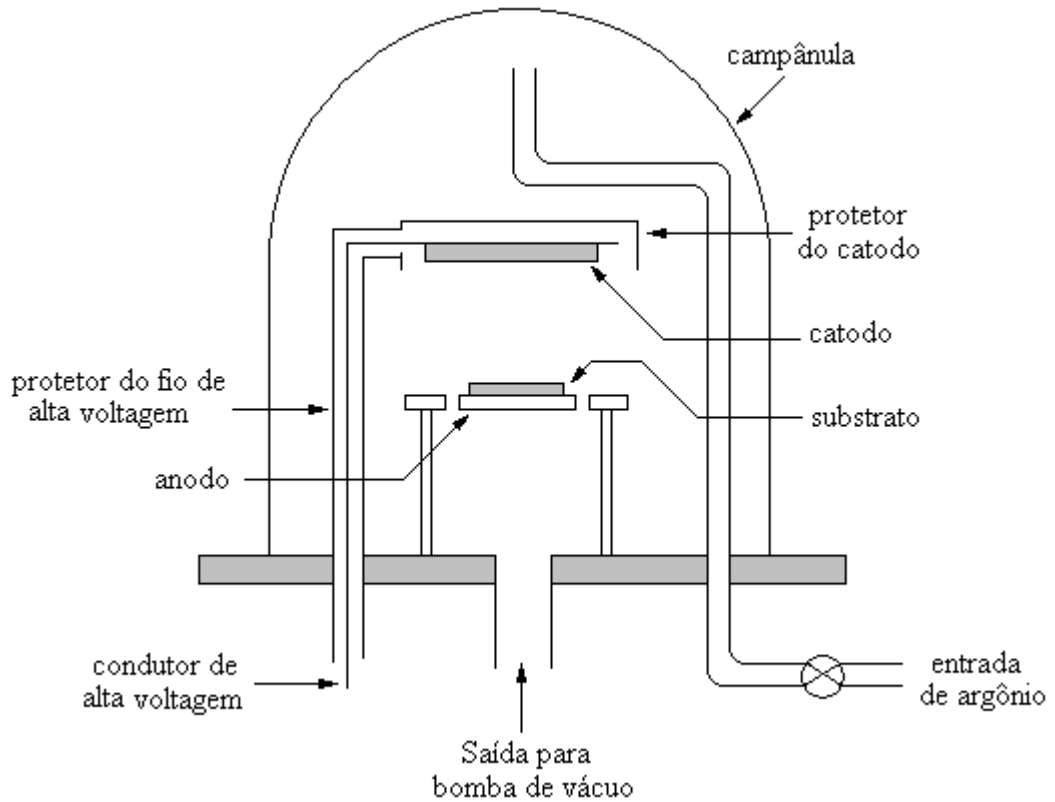


Figura 2. 10 – Sistema onde o feixe é gerado por sputtering. Nesse sistema um gás inerte rarefeito entre o catodo e o anodo é ionizado, desta forma, os íons positivos são acelerados na direção do catodo. Esses íons transferem energia para os átomos da superfície da espécie que deve ser vaporizada. Esses átomos absorvem energia suficiente e são ejetados da amostra e dirigem-se para o substrato.

2.7.2.3 Deposição por Laser Pulsado

A técnica de *Deposição por Laser Pulsado* ou *PLD (Pulsed Laser Deposition)*, consiste de um alvo e um substrato, envolvidos por uma câmara de ultra-alto vácuo, conforme mostra o esquema na **Figura 2. 11**. Um sistema de PLD consta de uma fonte de laser pulsado de alta potência que incide no alvo onde se encontra a espécie a ser vaporizada. Equipamentos ópticos também fazem parte do sistema, no intuito de fazer o feixe de laser convergir sobre o alvo em ponto bem definido. O laser pulsado passa por

um sistema óptico convergente, atravessa uma janela transparente e incide sobre a amostra. Ao incidir sobre a amostra, os fenômenos físicos que ocorrem são bastante complexos, mas de uma forma bem simplificada, nota-se que energia eletromagnética é transformada em excitação eletrônica, energia térmica, e energia mecânica causando, portanto fusão de camadas, proporcionando evaporação, excitação, formação de plasma e esfoliação da amostra. Essas espécies que se formam logo acima da superfície da amostra se apresentam no formato de uma nuvem que consta de elétrons, moléculas, átomos, clusters e até mesmo partículas sólidas [22].

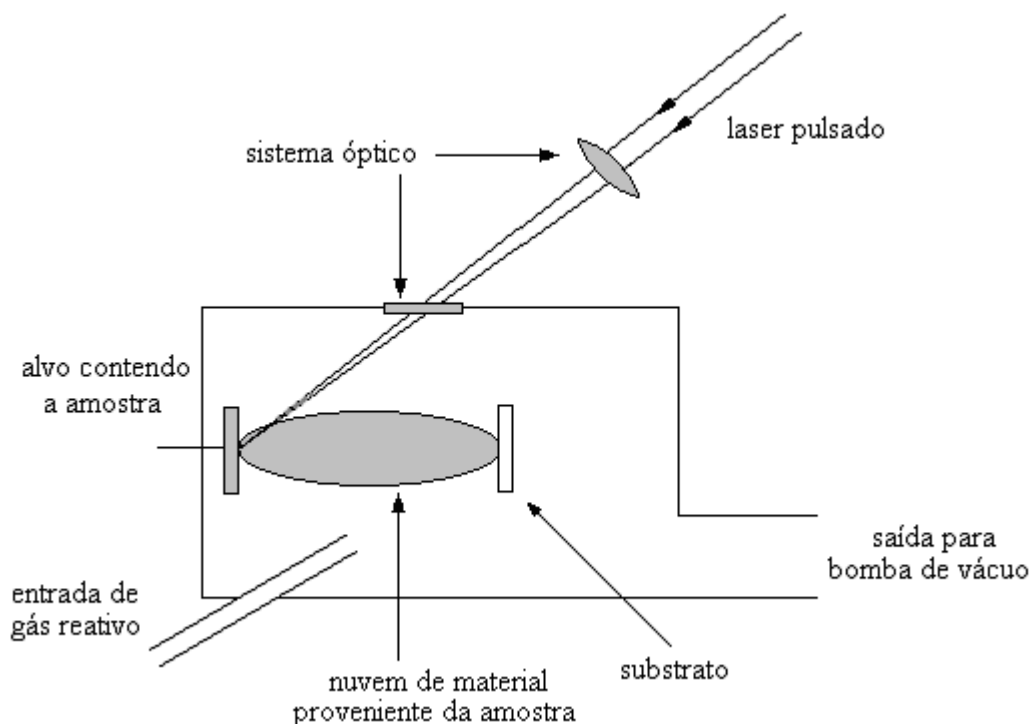


Figura 2. 11 – Sistema PLD. Um feixe de laser de alta potência incide sobre a amostra, e o material que é arrancado desta, forma uma nuvem composta de elétrons, moléculas, átomos, clusters e até mesmo, partículas sólidas.

A deposição por laser pulsado se mostra bem eficaz para o crescimento de cristais orgânicos, semicondutores, materiais dielétricos e metais refratários [22].

2.8 Deposição Química a partir da Fase de Vapor

Além do processo de deposição física de vapor mencionada na **seção 2.7.1**, existe também outro processo denominado *deposição química de vapor ou CVD (Chemical Vapor Deposition)*. No processo de CVD, o feixe que se dirige para o substrato é composto por agentes voláteis que possuem os elementos do material que irá compor o filme a ser depositado.

Os agentes voláteis mais freqüentes são haletos, óxidos, hidretos e compostos orgânicos, conforme mostrados na **Tabela 2. 2**. Por esse motivo é comum dividir a técnica CVD em:

- (i) *epitaxia por transporte de halogênio;*
- (ii) *epitaxia por transporte de hidreto;*
- (iii) *e epitaxia por fase de vapor metalorgânico ou organometálico;*

sendo essa última, a técnica mais comum, referida pela sigla *MOVPE (Metalorgânico Vapor Phase Epitaxy)* ou *MOCVD (Metalorganico Chemical Vapor Deposition)*. Para crescimento epitaxial em escala industrial, a MOVPE é a técnica mais indicada, e com ela é possível realizar construção de muitos dispositivos eletrônicos e circuitos integrados [23].

Geralmente é considerado epitaxia por CVD, o processo onde pelo menos um dos componentes a ser depositado no substrato é proveniente de um gás. Vários exemplos podem ser vistos na **Tabela 2. 2**. Dentre eles a tabela mostra que para crescer um filme de tungstênio (W), utiliza-se como agente volátil fluoreto de tungstênio (WF_6). Nesse caso, elementos do feixe de WF_6 ao incidir na superfície do substrato passam por alguns processos químicos e físicos, permanecendo no substrato apenas o tungstênio. O método de deposição química de vapor é bastante indicado para o crescimento de filmes onde se fazem presentes elementos refratários, ou seja, elementos que possuem altas temperaturas de fusão. Utiliza-se CVD com freqüência também em crescimento de filmes cujos componentes apresentam baixa pressão de vapor [24].

CAPÍTULO 3 - EPITAXIA POR FEIXE MOLECULAR

3.1 Introdução

Conforme foi mencionado no capítulo anterior, a técnica de epitaxia por feixe molecular ou MBE (Molecular Beam Epitaxy), como é mais conhecido na literatura, consiste numa das técnicas mais versáteis de epitaxia por fase de vapor. A **Figura 3. 1** mostra um protótipo do Sistema de MBE que foi construído no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa MG. Posteriormente, ainda neste trabalho, o projeto e construção deste Sistema serão discutidos de maneira detalhada.

Na **Figura 3. 1**, em (a) vê-se na parte central a câmara de deposição ou crescimento, que é local onde ocorre efetivamente o crescimento epitaxial. Em (b) é possível ver o interior da câmara, e destacar alguns componentes básicos do Sistema como (1) células de Knudsen, (2) obturadores e (3) porta-substrato. O material a ser evaporado é colocado na célula de Knudsen. Geralmente utilizam-se mais de uma célula, onde cada uma delas possui um tipo específico de material. O feixe gerado na célula incide no substrato enquanto que a função do obturador é interromper o feixe quando se fizer necessário.

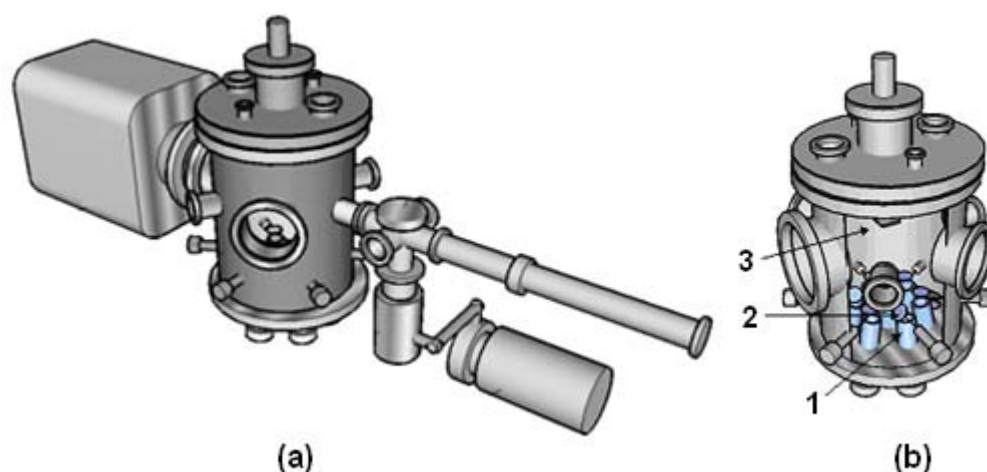


Figura 3. 1 – Protótipo do sistema de MBE construído do Departamento de Física da Universidade Federal Viçosa. Em (a) tem-se uma visão da parte externa do sistema, onde a parte central representa a câmara onde ocorre o crescimento. Em (b) é possível observar a parte interna da câmara, com alguns de seus componentes como (1) célula de Knudsen, (2) obturadores e (3) porta-substrato.

Num sistema de MBE a pressão na câmara de crescimento deve estar abaixo de 10^{-7} Torr, o que permite o crescimento de filmes de excelente qualidade. Geralmente acoplam-se ao Sistema dispositivos que permitem controle e caracterização, através do diagnóstico da superfície do filme que está sendo crescido. Dentre outros dispositivos para essa finalidade, utiliza-se o sistema de *difração de elétrons refletidos com alta energia* ou *RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)*. O monitoramento das camadas do filme durante o crescimento possibilita a fabricação de sofisticados dispositivos com a técnica de MBE.

Num sistema de vácuo, o livre caminho médio L_b das moléculas do feixe que sai da célula está diretamente relacionado com a pressão do gás residual. Ao projetar um sistema de MBE é sempre importante observar a relação $L_b > L_{os} > 0,2$ m, onde L_{os} é a distância do orifício da célula até o substrato. Para o estudo dos fenômenos que ocorrem no processo de deposição, é assumido que as moléculas do gás residual e as do feixe, formam uma mistura de dois gases, sendo que a velocidade das moléculas do gás residual é bem menor que a velocidade das moléculas do feixe [6]. Quantitativamente a pressão admitida para o gás residual na câmara pode ser dada pela **equação**

$$p_g = k_B T \frac{L_b^{-1} - \sqrt{2} \pi n_b d_b^2}{\frac{\pi}{4} (d_b + d_g)^2} \quad (3. 1),$$

onde n_b e d_b representam a concentração e o diâmetro das moléculas do feixe respectivamente; enquanto que d_g representa o diâmetro das moléculas do gás residual, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta[1].

Os crescimentos típicos com o uso da técnica de MBE, ocorrem em taxas da ordem de $1 \mu\text{m/h}$, o que equivale a uma monocamada de átomos por segundo. Durante o crescimento, o substrato estará recebendo moléculas do feixe proveniente das células, e eventualmente moléculas do gás residual que se encontra na câmara. A condição para que filme de boa qualidade seja obtido é

$$t_1(v) \geq 10^5 t_1(b) \quad (3. 2),$$

onde $t_1(v)$ é o tempo necessário para a formação de uma monocamada de moléculas do gás residual, e $t_1(b)$ é o tempo gasto para a formação de uma monocamada de moléculas do feixe. Em sistemas típicos de MBE, para o crescimento de filme de GaAs (primeiro

filme crescido utilizando epitaxia por feixe molecular), a taxa de deposição devido ao feixe que sai da célula garante a chegada de 10^{19} átomos numa área de um metro quadrado em apenas um segundo. Observando então a expressão (3.2), nota-se que para o substrato receber a incidência da mesma quantidade de átomos por m^2 deverá ocorrer um tempo de 28h. As condições citadas por (3.1) e (3.2), impõe que a pressão ideal numa câmara de MBE deve ser igual ou menor que $1,7 \times 10^{-9}$ Pa ($\sim 10^{-10}$ Torr) [25], [26]. Entretanto, têm-se verificado a obtenção de filmes excelentes em sistemas com pressão dez vezes superior a esse valor [1].

3.2 Fonte Sólida em MBE

As fontes sólidas usadas em MBE, denominadas SSMBE (Solid Source MBE), são aquelas que contem material sólido que podem ser levadas à fase de vapor no aquecimento em uma célula de Knudsen, ou através da incidência de laser ou de feixe de elétrons. As células de Knudsen, conhecidas também como células de efusão, são bastante usadas, mas quando se trata da evaporação de materiais refratários ou compostos que possuem elementos de alta pressão de vapor, essas células não são adequadas, e, portanto, outro processo para gerar o feixe deve ser utilizado. Num composto que tem a presença de mercúrio ou de outro elemento com alta pressão de vapor, a amostra recebe a incidência de um feixe de laser, e dessa forma o feixe de moléculas é gerado. Dentre as fontes SSMBE, existem também as células “cracker” que são uma adaptação da célula de Knudsen. Nesse tipo de célula o feixe é produzido por um processo de aquecimento qualquer e direcionado para uma região de alta temperatura, onde as moléculas do feixe sofrem quebras através das múltiplas colisões. A célula “cracker” é muito usada para materiais do grupo V, como é o caso de filmes de P_2 e As_2 , onde moléculas diatômicas são obtidas a partir da quebra de moléculas P_4 e As_4 [1].

Nos sistemas de epitaxia a partir da fase vapor, independente do tipo de fonte usada para gerar o feixe, três zonas são definidas: a primeira é onde o feixe é gerado; na segunda, os feixes de diferentes células se misturam formando uma espécie de gás rarefeito; e a terceira, é o local onde efetivamente ocorre o processo de deposição. A **Figura 3.2** ilustra as três zonas onde diferentes fenômenos físicos ocorrem.

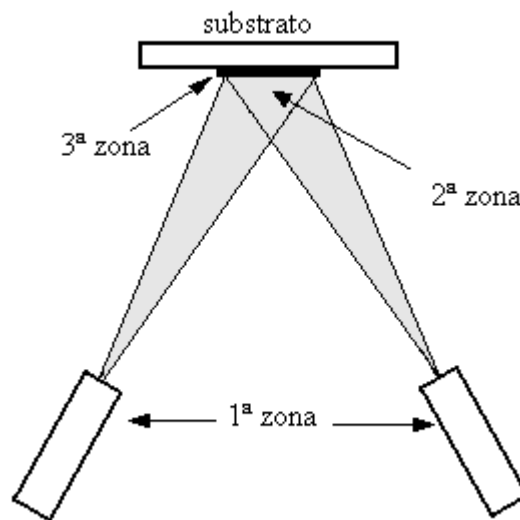


Figura 3. 2 – Desenho esquemático, destacando as três zonas onde diferentes fenômenos físicos ocorrem num sistema de MBE. 1ª zona (local onde o feixe é gerado), 2ª zona (região onde os feixes provenientes das células se misturam formando uma mistura de gás rarefeito) e 3ª zona (local onde ocorre o processo de deposição).

Os atuais sistemas de MBE são equipados com dispositivos de controle que permitem serem operados por software, onde eventos como controle de temperatura das células ou do substrato, abertura e fechamento dos obturadores podem ser controlados através do computador.

3.2.1 Célula de Efusão

Num sistema de MBE, vários são os tipos de fontes que podem gerar o feixe de moléculas. Quando se trata da categoria de SSMBE, a célula de efusão é a mais comum; e nesse tipo de célula, alguns detalhes geométricos devem ser observados. Além da geometria, a posição da célula em relação ao substrato, a escolha do tipo material usado para construir cada uma de suas partes, devem ser feitas com critério, pensando inclusive no tipo de material que será evaporado por ela. Uma célula de efusão é basicamente um recipiente (cadinho) geralmente feito de um material refratário, aquecido por radiação através de uma resistência elétrica. Em contato com o cadinho é colocado um termopar, que ligado a um controlador, monitora e controla a temperatura da célula. É importante que essa célula não transfira calor para o ambiente em sua volta.

Sendo assim, a mesma é envolvida por capas metálicas que impedem a perda de calor por radiação. Trabalhos realizados, relatam que experimentalmente o Ta (Tântalo) tem se mostrado como um excelente metal para envolver as células de efusão, evitando a perda de calor para o ambiente [27].

Para a construção do cadinho é comum a utilização de alumina Al_2O_3 (trióxido de dialumínio). Quando em contato com metal refratário o Al_2O_3 apresenta redução, e para temperatura acima de 1100°C pode ser dissociado. Mesmo assim, esse material se mostra adequado para construção de células de efusão para evaporar vários tipos de materiais. Outro material muito usado na construção do cadinho das células de efusão é o PBN (Pyrolytic Boron Nitride) que é produzido com alto nível de pureza e só dissocia em temperatura superior a 1400°C [6]. A **Figura 3. 3** ilustra uma célula de efusão de forma simplificada.

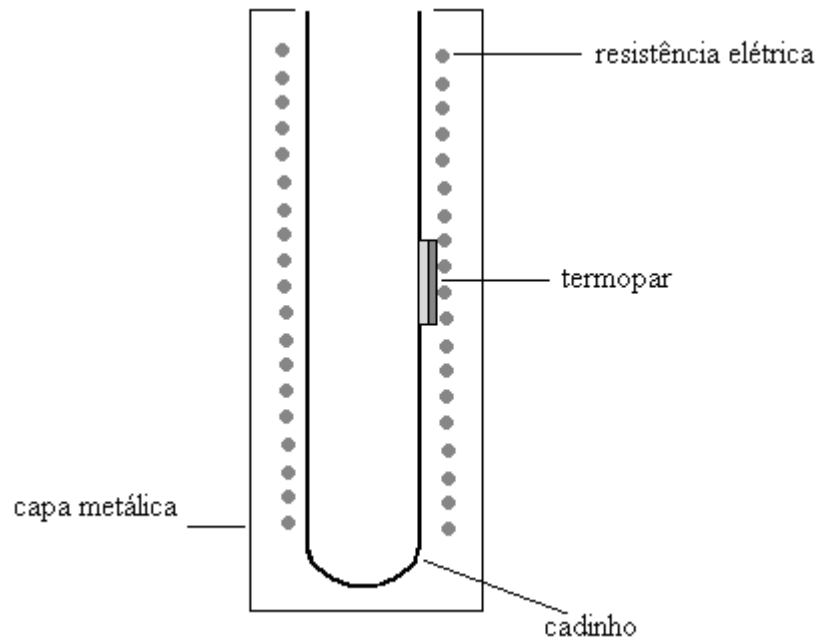


Figura 3. 3 - Desenho esquemático de uma célula de efusão. A qualidade dos filmes epitaxiais crescidos com este tipo de célula depende muito da geometria da célula, bem como de sua posição em relação ao substrato.

3.2.2 Célula de Knudsen (Célula de Efusão Ideal)

Nesta secção será feito a descrição da célula de Knudsen, que é uma célula de efusão ideal. A razão desta descrição detalhada é devido ao fato do Sistema de MBE

construído no Laboratório de Epitaxia da Universidade Federal de Viçosa, utilizar células de efusão, que embora não sejam ideais, têm o princípio de funcionamento baseado na célula de Knudsen.

Na **secção 2.7.1**, foi mencionada a equação

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = a_v (p_{eq} - p) \sqrt{\frac{N_a}{2\pi MK_B T}} \quad (3.3)$$

que trata da taxa de evaporação da superfície de um líquido. De acordo com Langmuir [20], a **equação (3.3)** se aplica também à taxa de evaporação de uma fonte sólida; e que a quantidade $(1 - a_v)$ é fração das moléculas do vapor que retornam à superfície incorporando a ela.

A célula de Knudsen consiste num aparato que torne possível a evaporação, sem que as moléculas evaporadas retornem à fonte sólida. Matematicamente, isso equivale a fazer $a_v = 1$. Admitindo que a evaporação ocorra, envolvida por uma câmara onde a pressão p seja muito menor que a pressão de equilíbrio p_{eq} , a **equação (3.3)** pode ser reescrita como

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = p_{eq} \sqrt{\frac{N_a}{2\pi MK_B T}} \quad (3.4).$$

Por questão de conveniência a **equação (3.4)** será escrita como

$$\Gamma_e \equiv \frac{dN_e}{dt} = A_e p_{eq} \sqrt{\frac{N_a}{2\pi MK_B T}} \quad (3.5),$$

onde p_{eq} é a pressão no interior da célula de efusão.

A **Figura 3.4** mostra esquematicamente a parte superior da célula ideal de Knudsen.

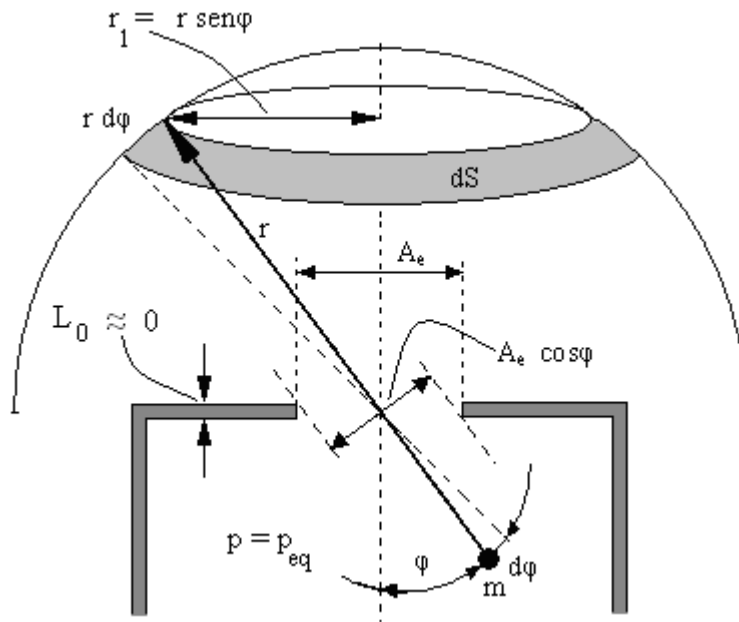


Figura 3. 4 - Ilustração esquemática da parte superior da célula ideal de Knudsen.

Nessa célula, algumas considerações devem ser feitas [1].

- i) a pressão dentro da célula é muito maior que a pressão fora dela;
- ii) o livre caminho médio dos átomos ou moléculas no interior da célula, é muito maior que o diâmetro A_e do orifício da área por onde as partículas saem;
- iii) a parede da célula deve se comportar como uma isoterma;
- iv) a espessura L_0 da parede que envolve o orifício deve ser muito fina.

Assim a molécula individual que sai do interior da célula para o ambiente de ultra-alto vácuo, passa pelo orifício sem a possibilidade de ficar adsorvida na parede que o envolve. O feixe de moléculas que sai da célula forma um ângulo sólido conforme sugere a **Figura 3. 4**. A taxa de efusão angular $d\Gamma_\varphi$ que passa pelo orifício de área A_e descreve uma direção compreendida entre φ e $\varphi + d\varphi$ e apresenta as seguintes proporcionalidades:

- $d\Gamma_\varphi \propto A_e \cos \varphi$;
- $d\Gamma_\varphi \propto \frac{\Gamma_e}{A_e} = p \sqrt{\frac{N_A}{2\pi MK_B T}}$;

- A probabilidade P da molécula de massa m passar pelo orifício numa direção compreendida entre φ e $\varphi + d\varphi$ é proporcional ao ângulo sólido $d\omega$ que delimita um elemento de área dS , de forma que

$$d\omega = \frac{dS}{r^2} = 2\pi \operatorname{sen}\varphi d\varphi \quad (3.6).$$

A probabilidade P deve ser

$$P = \frac{d\omega}{2\pi} = \operatorname{sen}\varphi d\varphi \quad (3.7),$$

uma vez que o ângulo sólido total que o feixe pode descrever é $\omega = 2\pi$. Assim,

$$d\Gamma_\varphi \propto \operatorname{sen}\varphi d\varphi.$$

De posse dessas considerações, $d\Gamma_\varphi$ pode ser escrito como

$$d\Gamma_\varphi = (C_0 A_e \cos\varphi) \left[\left(\frac{\Gamma_e}{A_e} \right) \operatorname{sen}\varphi d\varphi \right] \quad (3.8),$$

onde C_0 é uma constante de proporcionalidade. O cálculo de C_0 pode ser obtido admitindo que $0 \leq \varphi \leq \pi/2$. De posse dessas considerações Γ_e pode ser escrito como

$$\Gamma_e = \int_0^{\pi/2} d\Gamma_\varphi = \int_0^{\pi/2} C_0 \Gamma_e \cos\varphi \operatorname{sen}\varphi d\varphi = \frac{C_0 \Gamma_e}{2} \quad (3.9).$$

Da equação (3.9), obtém-se $C_0 = 2$. Essa equação pode ser escrita como

$$d\Gamma_\varphi = \frac{\Gamma_e}{\pi} \cos\varphi d\omega \quad (3.10),$$

e é conhecida como *lei do cosseno para efusão*.

Uma grandeza importante a ser descrita, é o fluxo molecular I_A , que sai numa direção $\varphi = 0$, incidindo num ponto central do substrato devidamente localizado em relação à célula, conforme é ilustrado na **Figura 3. 5a**.

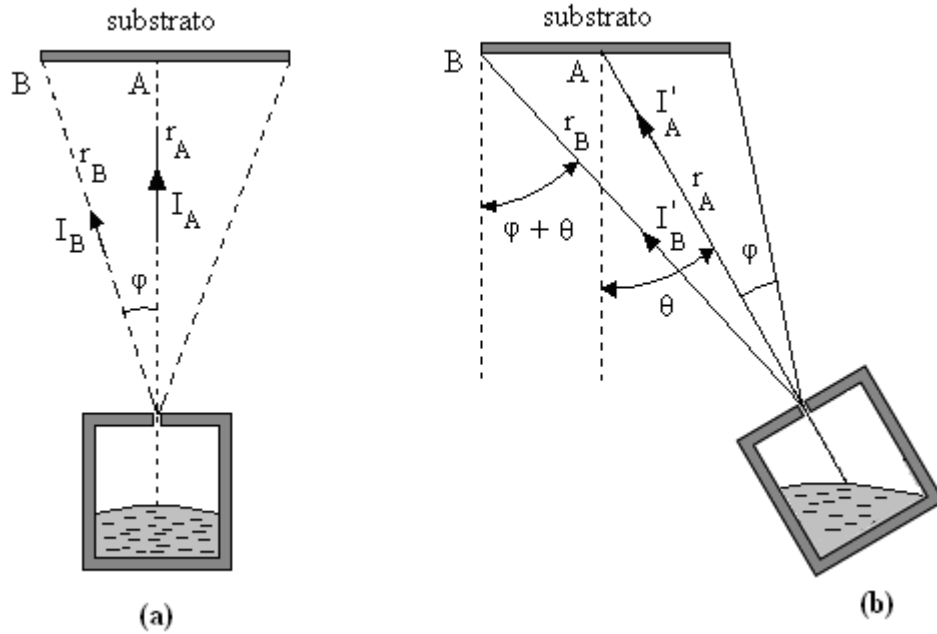


Figura 3. 5 - Distribuição do fluxo molecular numa célula típica de um sistema de MBE. Em (a) a célula é posicionada de tal forma que o feixe incide no centro do substrato normal a ele, enquanto que em (b) a célula apresenta uma inclinação, de tal maneira que o feixe incidente no centro forma um ângulo θ com o segmento normal à superfície do substrato.

O fluxo I_A é definido como

$$I_A \equiv \left. \frac{d\Gamma_\varphi}{dS} \right|_{\varphi=0} = \frac{\Gamma_e}{\pi r_A^2} \quad (3. 11),$$

onde dS é um elemento de área em torno do ponto A. A partir desse raciocínio pode também ser obtido o fluxo I_B apresentado na **Figura 3. 5a** como sendo

$$I_B = \frac{d\Gamma_\varphi}{dS(\varphi)} \quad (3. 12),$$

onde

$$dS(\varphi) = d\omega \frac{r_A^2}{\cos \varphi} \left(\frac{r_B^2}{r_A^2} \right) \quad (3.13).$$

Das equações (3.12) e (3.13), obtém-se

$$I_B = I_A \cos^4 \varphi \quad (3.14).$$

Nos casos onde a célula apresenta inclinação como mostrado na **Figura 3.5b**, as intensidades de fluxo molecular nos pontos A e B podem ser escritas respectivamente como

$$I'_A = I_A \cos \theta \quad (3.15),$$

e

$$I'_B = I_A \frac{r_A^2}{r_B^2} \cos \varphi \cos(\varphi + \theta) \quad (3.16).$$

3.3 Fenômenos Básicos que ocorrem em Epitaxia por Feixe Molecular

O processo de epitaxia por feixe molecular inicia-se com a formação do feixe, que é gerado na primeira zona sob condição de ultra-alto vácuo. Caso o feixe seja gerado numa célula de efusão, a temperatura dessa célula deve ser rigorosamente controlada. Além da estabilidade da temperatura na célula de efusão, a temperatura do substrato também deve ser mantida sem variações. Num processo de epitaxia é sempre desejável uma uniformidade na espessura e na composição química do filme crescido. Essa uniformidade está diretamente relacionada com a uniformidade do fluxo, bem como com a configuração geométrica entre o substrato e a fonte. Geralmente, o ajuste dos parâmetros para a configuração adequada representa considerável dificuldade num sistema de MBE. Alguns sistemas utilizam substrato giratório que apresenta velocidade

angular constante. Esse procedimento é interessante, pois contribui pra a uniformidade na espessura do filme.

Na segunda zona ocorre a mistura dos feixes provenientes de células diferentes, dando origem a um gás bastante rarefeito. Os fenômenos que ocorrem nessa região ainda precisam de muito estudo, ou seja, pouco se sabe o que aí ocorre [6].

A terceira zona é a superfície do substrato onde ocorre o processo de cristalização. Nessa região uma série de fenômenos, denominados fenômenos de superfície ocorrem. São eles:

- (i) *adsorção* de átomos ou moléculas que incidem na superfície do substrato;
- (ii) *migração* de superfície e dissociação das moléculas adsorvidas;
- (iii) *incorporação* dos átomos ou moléculas na rede cristalina do substrato ou nas camadas já crescidas;
- (iv) *dessorção* térmica, das espécies não incorporadas na rede cristalina do substrato.

A **Figura 3. 6** mostra esquematicamente os fenômenos que ocorrem na superfície do substrato durante o crescimento epitaxial.

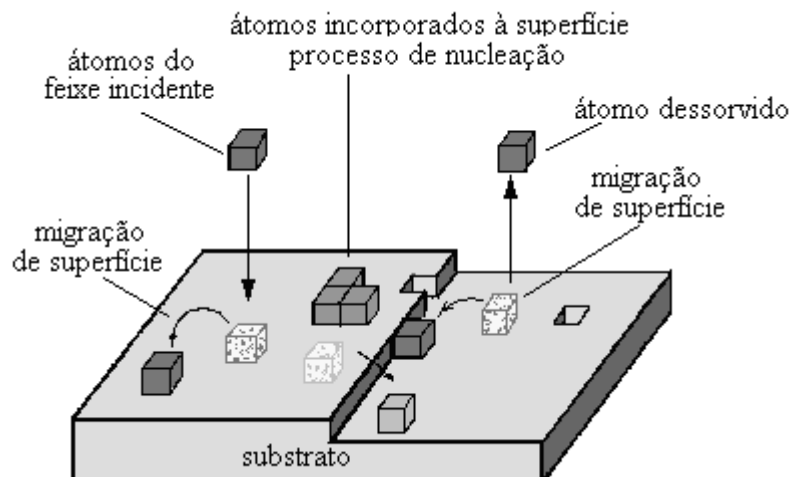


Figura 3. 6 – Esquema dos processos que ocorrem durante o crescimento de camadas por MBE.

A superfície do cristal pode ser dividida em regiões denominadas sítios. Cada sítio é caracterizado pela sua atividade química individual. Ligações pendentes,

vacância e degraus, são alguns dos exemplos de sítio. Durante o crescimento epitaxial, os processos que ocorrem na superfície são caracterizados por parâmetros cinéticos. Em crescimento de compostos semicondutores nos sistemas de MBE, a taxa de crescimento se processa através da incidência de 10^{18} a 10^{20} átomos / m^2s . Com a chegada desses átomos na superfície do substrato, e, portanto com a interação desses com os sítios que ali existem, todos os fenômenos de superfícies citados anteriormente podem ocorrer. Os átomos que chegam à superfície possuem uma distribuição de energia, que está relacionada com a temperatura T_i de origem, que na maioria dos sistemas de MBE, é a temperatura da célula de efusão. Ao chegar à superfície que possui temperatura T_s , geralmente menor que T_i , os átomos podem ser reevaporados imediatamente com energia correspondente a uma temperatura T_e (temperatura com a qual os átomos são ejetados da superfície), ou podem trocar energia com os átomos da superfície do substrato, até atingir o equilíbrio termodinâmico, com temperatura T_s , e serem incorporados ao substrato.

CAPÍTULO 4. TECNOLOGIA DE VÁCUO

4.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, quando se discorreu sobre *epitaxia*, e em especial a *epitaxia a partir da fase de vapor*, foi mencionada a necessidade de um ambiente de ultra-alto vácuo, ou seja, uma câmara com pressão menor ou igual a 10^{-9} Torr [28]. Portanto, este capítulo tratará de forma sucinta sobre *ciência e tecnologia de vácuo*. Nesta abordagem, serão dados os conceitos básicos, os tipos de bombas adequadas para se obter determinada pressão, os tipos de tubulações, válvulas, conexões e medidores de vácuo. As referências bibliográficas utilizadas para escrever este capítulo, a menos que sejam citadas imediatamente no corpo do parágrafo; são as seguintes: [29] M., João Roberto e G., Sérgio: *Introdução à Ciência e Tecnologia de Vácuo* (Sociedade Brasileira de Vácuo. UNICAMP-SP 2002); e [30] G. Andrew: *Vacuum Technology* (John Wiley & Sons, Inc., California 1976).

Entende-se como vácuo a região do espaço cuja pressão seja menor que a pressão atmosférica. O nível desse vácuo, ou seja, o quanto baixa deve ser a pressão do ambiente, é determinado pela exigência do processo que será realizado. A evacuação uma câmara, geralmente inicia na pressão ambiente (760 Torr). Num sistema de MBE, por exemplo, é preciso um mecanismo que permita levar a pressão de uma câmara desde 760 Torr, até um valor menor ou igual a algo da ordem de 10^{-9} Torr. Sendo assim, é necessário mais que uma bomba para que seja possível uma redução tão grande na pressão, uma vez que cada tipo bomba possui uma faixa específica de pressão onde opera com eficiência. Em relação aos medidores de vácuo o mesmo acontece; um medidor utilizado para alta pressão não pode ser usado para medir pressão de alto ou ultra-alto vácuo. Ao projetar um sistema com câmara de vácuo, alguns cuidados devem ser tomados. Dentre outros cuidados, os mais importantes são: a escolha do material com o qual a câmara será construída; as tubulações, conexões, e válvulas; as bombas e os medidores de vácuo para cada faixa específica de pressão.

4.2 Conceitos Físicos Associados ao Vácuo

Fazer vácuo numa câmara significa retirar dela o gás que ali se encontra. Na maioria das vezes esse gás é o *ar* cuja composição típica é mostrada na **Tabela 4. 1**.

Componentes	Volume (%)	Pressão Parcial (Torr)
N ₂	78,08	5,95 . 10 ²
O ₂	20,95	1,5 . 10 ²
H ₂ O	1,57	1,19 . 10 ¹
Ar	0,93	7,05
CO ₂	0,03	2,5 . 10 ⁻¹
Ne	1,8 . 10 ⁻³	1,4 . 10 ⁻²
He	5,24 . 10 ⁻⁴	4 . 10 ⁻³
Kr	1,1 . 10 ⁻⁴	8,4 . 10 ⁻⁴
CH ₄	2 . 10 ⁻⁴	1,5 . 10 ⁻³
H ₂	5,0 . 10 ⁻⁵	3,8 . 10 ⁻⁴
N ₂ O	5,0 . 10 ⁻⁵	3,8 . 10 ⁻⁴
Xe	8,7 . 10 ⁻⁶	6,6 . 10 ⁻⁵
O ₃	7 . 10 ⁻⁶	5,3 . 10 ⁻⁵

Tabela 4. 1 – Composição típica do ar [29].

Em geral, a pressão de trabalho nessa câmara é baixa, enquanto que a temperatura é alta o suficiente de forma que o comportamento do gás pode ser descrito pela equação de estado dos gases perfeitos,

$$PV = nRT \quad (4. 1).$$

Neste caso, as moléculas que compõem um determinado gás apresentam colisões entre si e com as paredes do recipiente que as contêm. Quando o gás se encontra em equilíbrio térmico, e uniformemente distribuído num volume V , suas moléculas apresentam a distribuição de velocidades conhecida como *distribuição de Maxwell*, que é dada pela equação

$$f_v = \sqrt{\frac{(2m^3)}{\pi(k_B T)^3}} v^2 e^{-\left(\frac{mv^2}{2k_B T}\right)} \quad (4.2),$$

onde f_v é a fração de moléculas de massa m com velocidades compreendidas entre v e $v + dv$. O gráfico da **Figura 4. 1** mostra de forma qualitativa a distribuição de velocidades das moléculas de N_2 para três diferentes temperaturas.

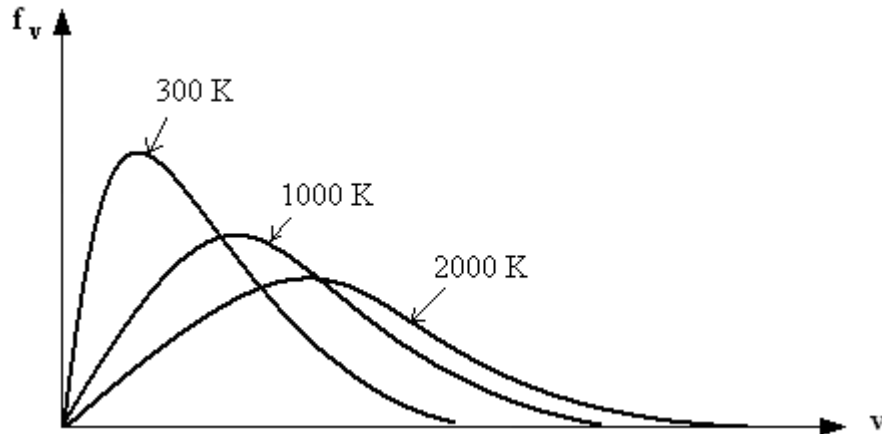


Figura 4. 1- Distribuição de velocidades das moléculas de N_2 para três temperaturas [29].

Confinadas num recipiente, essas moléculas vão colidir com as paredes do mesmo. O número de colisões por unidade de área numa unidade de tempo é denominado frequência de colisões, e é dada pela equação

$$f = P \sqrt{\frac{N_A}{2\pi MK_B T}} \quad (4.3),$$

onde M é massa molar do gás e N_A é o número de Avogadro.

Cortando um orifício de área A na parede do recipiente, as moléculas que iriam colidir naquele elemento de área, vão sair para o outro lado. Se a pressão do lado oposto é “zero” e se as bordas do orifício forem finas, a taxa de saída de moléculas desse recipiente será dada por

$$q = \left(P \sqrt{\frac{N_A}{2\pi MK_B T}} \right) A \quad (4.4).$$

Através da **equação (4.4)** obtém-se para uma determinada pressão P, o volume de gás que escapa do recipiente numa unidade de tempo, que pode ser escrito como

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \sqrt{\frac{k_B T N_A}{2\pi M}} \quad (4.5).$$

Um parâmetro útil para caracterizar o vácuo numa câmara, é o conceito de *livre caminho médio*, que é definido como a distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas. O livre caminho médio é dado por

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \quad (4.6)$$

onde d é o diâmetro da molécula. De acordo a **equação (4.6)**, para que o livre caminho médio seja grande é necessário que a pressão seja baixa. Durante o crescimento de um filme sobre um substrato, prática que ocorre dentro de uma câmara em ultra alto vácuo por MBE, o feixe molecular proveniente da célula de efusão deve percorrer desde a célula até o substrato sem encontrar pela frente, moléculas do gás residual. Assim o vácuo nessa câmara deve ser tal que o livre caminho médio seja superior à distância entre a célula e o substrato.

4.3 Escoamento de Gases

Num sistema de vácuo, é necessário reduzir a pressão várias ordens de grandeza. Em sistemas de ultra-alto vácuo, por exemplo, durante o bombeamento do gás contido na câmara, é necessário que a pressão seja reduzida desde a pressão ambiente, que é da ordem de 10^3 Torr, até uma pressão menor ou igual a 10^{-9} Torr. Sendo assim, é esperado que o escoamento do gás não ocorra da mesma forma para toda essa faixa de pressão.

4.3.1 Definições importantes

O escoamento de um gás pode ser definido pelo livre caminho médio de suas moléculas, ou seja, o regime de escoamento é denominado *viscoso*, quando o livre caminho médio é pequeno, e nos casos onde o livre caminho médio é grande, o regime de escoamento é denominado *molecular*.

Para um estudo quantitativo do escoamento de um gás, é importante definir algumas grandezas físicas, que serão citadas a seguir.

A **Figura 4. 2** mostra um desenho esquemático de um tubo por onde um gás está escoando.

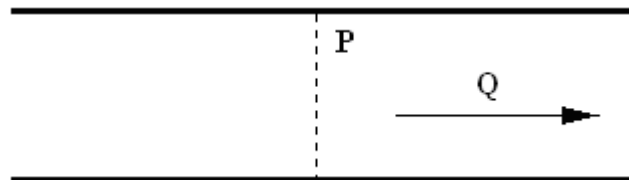


Figura 4. 2– Representação esquemática de um tubo, por onde um gás está escoando.

Neste tubo foi evidenciado um corte transversal representado pela linha tracejada, por onde escoam um volume ΔV do gás, numa unidade de tempo Δt . A razão entre ΔV e Δt é denominada *velocidade de bombeamento*

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (4. 7).$$

A *vazão de massa ou fluxo de gás* é definida como

$$Q = PS = P \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (4. 8).$$

Tomando a derivada temporal da equação de estado, admitindo que durante o escoamento a pressão seja independente do tempo, tem-se

$$\frac{d(PV)}{dt} = P \frac{dV}{dt} = KT \frac{dN}{dt} \quad (4.9).$$

Das equações (4.8) e (4.9) obtém-se

$$Q = KT \frac{dN}{dt} \quad (4.10),$$

onde a quantidade $\frac{dN}{dt}$ é denominada *corrente molecular*.

A corrente molecular só é estabelecida, se ao longo do tubo, existir diferença de pressão, conforme sugere a **Figura 4.3**.

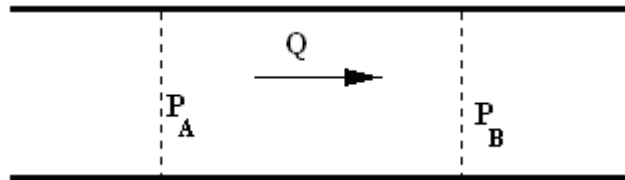


Figura 4.3 - escoamento de gás. Para que o gás possa fluir através do tubo é necessário que as pressões P_A e P_B sejam diferentes.

No escoamento de regime viscoso, o tubo oferece certa dificuldade ao fluxo de gás. Essa dificuldade denomina-se *impedância*. A impedância estabelecida entre as secções transversais **A** e **B**, mostradas no tubo da **Figura 4.3** é dada por

$$Z_{AB} = \frac{P_A - P_B}{Q} \quad (4.11),$$

e o inverso da impedância Z_{AB} é denominado *condutância*

$$C_{AB} = \frac{Q}{P_A - P_B} \quad (4.12).$$

4.3.2 Condutância em série e em paralelo

A **Figura 4. 4a** mostra dois tubos de diâmetros diferentes ligados em série. Devido a lei da conservação da vazão em massa, o fluxo Q deve ser o mesmo para qualquer secção transversal ao longo destes tubos. Desta forma têm-se as equações

$$C_1 = \frac{Q}{P_1 - P_2} \quad (a)$$

$$C_2 = \frac{Q}{P_2 - P_3} \quad (b) \quad (4. 13)$$

$$C_{eq} = \frac{Q}{P_1 - P_3} \quad (c)$$

Das equações (4. 13 a, b, e c), obtêm-se a expressão

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (4. 14),$$

que é a equação da *condutância equivalente* para dois tubos associados em série. Para n tubos a equação (4. 14) pode ser generalizada da forma

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots + \frac{1}{C_n} \quad (4. 15).$$

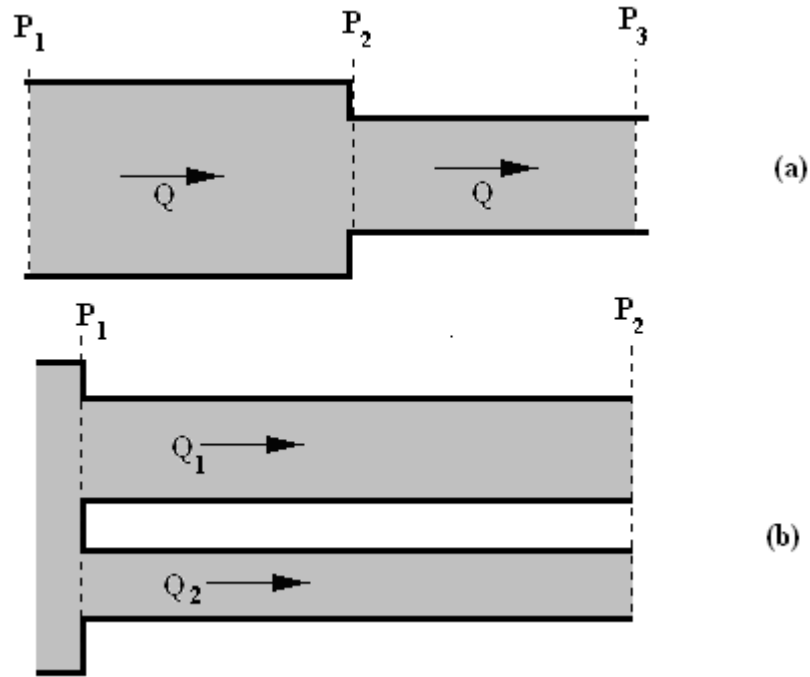


Figura 4. 4– Tubos para escoamento de gás. Em (a) o escoamento se dá em dois tubos de diâmetros diferentes ligados em série. Em (b) o escoamento ocorre em dois tubos também de diâmetros diferentes dispostos de forma paralela.

Na **Figura 4. 4 b**, os tubos estão associados em paralelo e, portanto

$$Q_{total} = Q_1 + Q_2 \tag{4. 16}$$

Nesse caso são válidas também as equações

$$C_1 = \frac{Q_1}{P_1 - P_2} \tag{a}$$

$$C_2 = \frac{Q_2}{P_1 - P_2} \tag{b}$$

(4. 17).

Substituindo as **equações (4. 17 a, e b)** em (4. 16), obtém-se a expressão da condutância equivalente para dois tubos associados em paralelo, dada pela fórmula

$$C_{eq} = C_1 + C_2 \tag{4. 18),}$$

Que pode ser escrita de forma mais geral como

$$C_{eq} = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_n \quad (4.19),$$

podendo ser aplicada para n tubos associados em paralelo.

4.3.3 Velocidade de Bombeamento ao Longo de uma Tubulação

Quando um sistema de vácuo é projetado, evidentemente se pensa numa maneira de otimizar o processo de bombeamento de gás desse sistema. Para isso, um dos cuidados é combinar bombas eficientes com tubos e válvulas de boa condutância. A capacidade de bombeamento que um fabricante informa sobre uma determinada bomba, refere-se apenas à capacidade de bombeamento na boca da bomba, sem levar em consideração tubos e válvulas que a conecta à câmara.

A **Figura 4.5** mostra um tubo cujas extremidades esquerda e direita estão ligadas a uma câmara e à boca de uma bomba de vácuo, respectivamente. A velocidade de bombeamento em cada uma das extremidades é

$$S_A = \frac{Q}{P_A} \quad \text{e} \quad S_B = \frac{Q}{P_B} \quad (4.20).$$

Combinando estas equações é possível obter

$$\frac{1}{S_A} - \frac{1}{S_B} = \frac{P_A - P_B}{Q} = \frac{1}{C_{AB}} \quad (4.21),$$

e ainda

$$S_A = \frac{S_B \cdot C_{AB}}{S_B + C_{AB}} \quad (4.22).$$

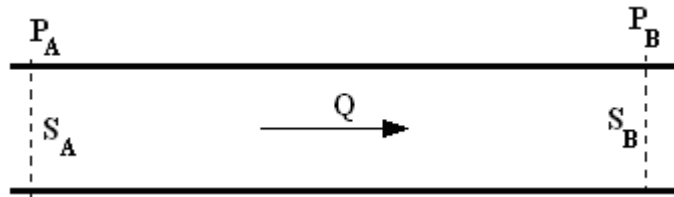


Figura 4.5 - Vazão de massa ao longo de um tubo.

Observando a **Equação (4.22)**, nota-se que para uma bomba com velocidade de bombeamento S_B muito maior que a condutância C_{AB} do tubo, tem-se $S_B + C_{AB} \approx S_B$ o que implica em $S_A \approx C_{AB}$, ou seja, a velocidade de bombeamento na câmara será determinada exclusivamente pela condutância do tubo. Por outro lado, se a condutância C_{AB} é muito maior que a capacidade de bombeamento S_B , o denominador de (4.22) pode resumir-se em C_{AB} , o que implica em $S_A \approx S_B$. Isto significa que a velocidade de bombeamento na boca da câmara é praticamente a mesma velocidade de bombeamento na boca da bomba.

4.4 Regimes de Escoamento

O regime de escoamento de um gás pode ser classificado em *escoamento viscoso*, *escoamento molecular* e *escoamento intermediário*. O regime viscoso é aquele onde o efeito da viscosidade se faz presente, nesse caso o livre caminho médio das partículas do gás é pequeno e o choque entre partículas é muito maior que o choque entre estas e as paredes do tubo por onde o gás escoar. No regime molecular o livre caminho médio das partículas é grande quando comparado com o regime viscoso, e conseqüentemente as colisões entre moléculas são praticamente inexistentes. O regime de escoamento intermediário é, portanto uma situação entre os dois casos citados.

Experimentalmente sabe-se que quando um escoamento viscoso ocorre em baixas velocidades, seu tratamento pode ser feito em termos de descrições hidrodinâmicas usando conceitos de linhas de corrente e tubos de correntes. Esse caso é denominado *lamelar*. Quando o escoamento do gás ocorre em altas velocidades, o regime é denominado *turbulento*, e nesse caso o fluxo é perturbado por fortes vórtices.

Este escoamento é tratado em termos de parâmetros adimensionais. O *numero de Reynolds* é um desses parâmetros, e é dado por

$$\text{Re} = \frac{\rho D v}{\eta} \quad (4.23),$$

onde ρ , η e v representam densidade, viscosidade e velocidade do fluido respectivamente. D é o diâmetro ou uma dimensão típica do recipiente por onde o escoamento está ocorrendo. Dados experimentais mostram que para $\text{Re} > 2100$ o escoamento é totalmente turbulento, enquanto que para $\text{Re} < 1100$ o escoamento é totalmente lamelar. Nos casos onde $1100 < \text{Re} < 2100$ o escoamento é parcialmente turbulento.

Utiliza-se também outro parâmetro adimensional N_K denominado *número de Knudsen*, dado por

$$N_K = \frac{D}{\lambda} \quad (4.24),$$

para dizer se um escoamento é viscoso, molecular ou intermediário. Quando $N_K > 110$, o escoamento é considerado viscoso; e para $N_K < 1$ considera-se o escoamento como molecular. Para $1 < N_K < 110$, o regime de escoamento encontra-se numa situação intermediária.

4.4.1 Condutância

As tabelas abaixo fornecem informações quantitativas para condutância em orifícios e em tubos para todos os regimes de escoamento. As equações apresentadas nas tabelas são resultados de deduções detalhadas na referência [29].

	Orifício	Tubo	
		Longo	Curto
Condutância	$C_m = 3,64 \sqrt{\frac{T}{M}} A$ Equação (4. 25)	$C_m = 3,81 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{D^3}{L}$ Equação (4. 26)	$C_{m,curto} = \frac{C_m}{\left(1 + \frac{4 D}{3 L}\right)}$ Equação (4. 27)
Unidades usadas fora do sistema internacional de medidas	M (grama) A (cm ²) C _m (litro /s)	D (cm) L (cm) C _m (litros /s)	D (cm) L (cm) C _{m, curto} (litros /s)
Observações	A é a área do orifício.	D e L são respectivamente o diâmetro e o comprimento do tubo.	D e L são, respectivamente, o diâmetro e o comprimento do tubo.

Tabela 4. 2 - Condutância em regime molecular.

	Orifício	Tubo	
		Longo	Curto
Condutância	$C_V = \frac{9,31}{1-r} r^{\frac{1}{\gamma}}$ $\cdot \sqrt{\frac{2\gamma T}{M(\gamma-1)} \left(1 - r^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}\right)}$ Equação (4. 28)	$C_V = 3,27 \cdot 10^{-2} \frac{D^4}{\eta L} \bar{P}$ Equação (4. 29)	$C_{V,curto} = \frac{C_V}{\chi}$ Equação (4. 30)
Unidades usadas fora do sistema internacional de medidas	M (grama) P ₁ e P ₂ (Torr)	D (cm) L (cm) \bar{P} (Torr) C _V (litro /s)	
Observações	$r = \frac{P_2}{P_1}, \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}$ <p>c_p e c_v são, respectivamente, calor específico do gás a pressão e a volume constante.</p> <p>P₁ e P₂ são pressões para cada lado do orifício com P₁>P₂.</p>	D e L são, respectivamente, diâmetro e comprimento do tubo. \bar{P} é a pressão média ao longo do tubo. η é a viscosidade do gás.	$\chi = 1 + 7,31 \cdot 10^{-4} \frac{MQ}{\eta TL}$

Tabela 4. 3 - Condutância em regime viscoso.

As tabelas acima são referentes ao regime molecular e viscoso. Entretanto, num sistema de vácuo, o processo de diminuição da pressão inicia-se em regime viscoso seguindo para um regime molecular, passando, portanto por um regime intermediário. O tratamento quantitativo para esse regime de escoamento, num tubo por onde um gás escoo é dado pela equação

$$C_K = C_V + Z C_m \quad (4. 31),$$

onde C_V e C_m são dados pelas **equações (4.28) e (4.25)**, enquanto que o parâmetro Z é dado por

$$Z = \frac{1 + 1,25 \frac{D}{\bar{\lambda}}}{1 + 1,55 \frac{D}{\bar{\lambda}}} \quad (4.32),$$

sendo que $\bar{\lambda}$ representa o livre caminho médio referente à pressão média \bar{P} ; onde $\bar{\lambda}$ é medido em cm.

A relação $\frac{D}{\bar{\lambda}}$, é que determina se o escoamento é viscoso ($\frac{D}{\bar{\lambda}} \gg 1$) ou molecular ($\frac{D}{\bar{\lambda}} \ll 1$). A **equação (4.31)** pode ser reescrita como

$$C_K = C_m \left(\frac{C_V}{C_m} + Z \right) \quad (4.33),$$

substituindo as **equações (4.26) e (4.29) na equação (4.33)**, tem-se

$$C_K = C_m \left(\frac{8,58}{\eta} \cdot 10^{-3} \sqrt{\frac{M}{T} \bar{P} D} + Z \right) \quad (4.34).$$

Mas

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 \bar{P}} = 2,33 \cdot 10^{-20} \frac{T}{d^2 \bar{P}} \quad (4.35),$$

onde d é o diâmetro (cm) da molécula que compõe o gás, e \bar{P} é a pressão (Torr) média no tubo. Combinando as **equações (4.34) e (4.35)** obtêm-se

$$C_K = C_m \left(\frac{2 \cdot 10^{-22}}{\eta d^2} \sqrt{TM} \left(\frac{D}{\lambda} \right) + Z \right) \quad (4.36).$$

Uma observação minuciosa das **equações (4. 36) e (4. 32)**, mostra que para o regime molecular onde $\frac{D}{\lambda} \ll 1$, a **equação (4. 36)** resume-se em

$$C_K \approx C_m \quad (4. 37).$$

Escrevendo a **equação (4. 31)** como

$$C_K = C_V \left(1 + Z \frac{C_m}{C_V} \right) \quad (4. 38),$$

obtêm-se

$$C_K = C_V \left(1 + \frac{5 \cdot 10^{21} \eta d^2}{\sqrt{TM}} \left(\frac{\lambda}{D} \right) \right) \quad (4. 39).$$

Para o regime viscoso onde $\frac{D}{\lambda} \gg 1$, ou $\frac{\bar{\lambda}}{D} \ll 1$ a **equação (4. 39)** resume-se em

$$C_K \approx C_V \quad (4. 40).$$

A **equação (4. 31)** descreve, portanto o escoamento de um gás em regime viscoso, molecular ou intermediário.

4.5 Fenômenos de Superfície

Ao operar um sistema de vácuo deve se ter em mente como o gás se encontra neste sistema. Sabe-se que o gás numa câmara apresenta-se em duas fases distintas. Uma delas é a fase solta do gás, ou seja, o gás da parte volumétrica da câmara; a outra fase é a que se encontra adsorvida nas paredes internas dessa câmara. O gás na fase solta pode ser removido da câmara sem grandes dificuldades, mas a fase adsorvida na

superfície apresenta uma dificuldade considerável quanto à sua retirada do sistema. Qualquer superfície, sólida ou líquida, exerce uma força sobre as moléculas que se encontram próximas dela. Essa força, normal à superfície, caracteriza uma energia de ligação entre a molécula e a superfície, cujo diagrama é mostrado na **Figura 4. 6**.

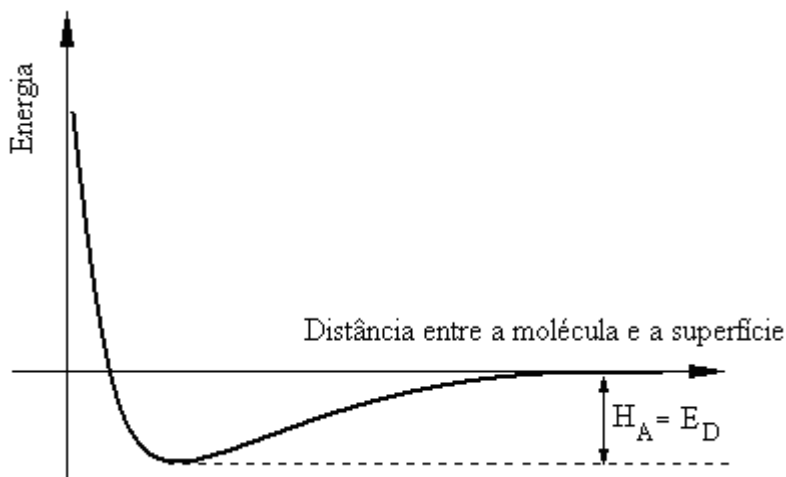


Figura 4. 6 – Diagrama de energia para adsorção não ativada.

Uma molécula, quando próxima da superfície, será atraída até ocupar uma posição correspondente a um valor mínimo de energia potencial, que é denominado *energia de adsorção física* H_A . A energia mínima para retirar essa molécula da superfície é denominada *energia de dessorção* E_D , e é igual à energia de adsorção. Como mostrado no diagrama da **Figura 4. 6**, a molécula não precisou vencer nenhuma barreira de potencial para se ligar à superfície; portanto esse tipo de adsorção é denominada *adsorção não ativada*.

Quando a ligação envolve forças intermoleculares do tipo Van der Waals ou forças de origem dipolar, a adsorção é classificada como *adsorção física*; se a ligação envolve compartilhamento de elétrons ou interação iônica têm-se, portanto a *adsorção química*. A energia envolvida no processo de dessorção é também um parâmetro usado para classificar a adsorção em física ou química, ou seja, para $E_D \leq 20$ Kcal/mol tem-se adsorção física; enquanto que para $E_D \geq 20$ Kcal/mol tem-se adsorção química. A **Figura 4. 7** mostra um caso típico de adsorção química onde normalmente existe uma barreira de energia E_A , a ser vencida pela molécula para que a mesma possa ser adsorvida à superfície. Devido à presença dessa barreira de energia, o processo é denominado adsorção ativada.

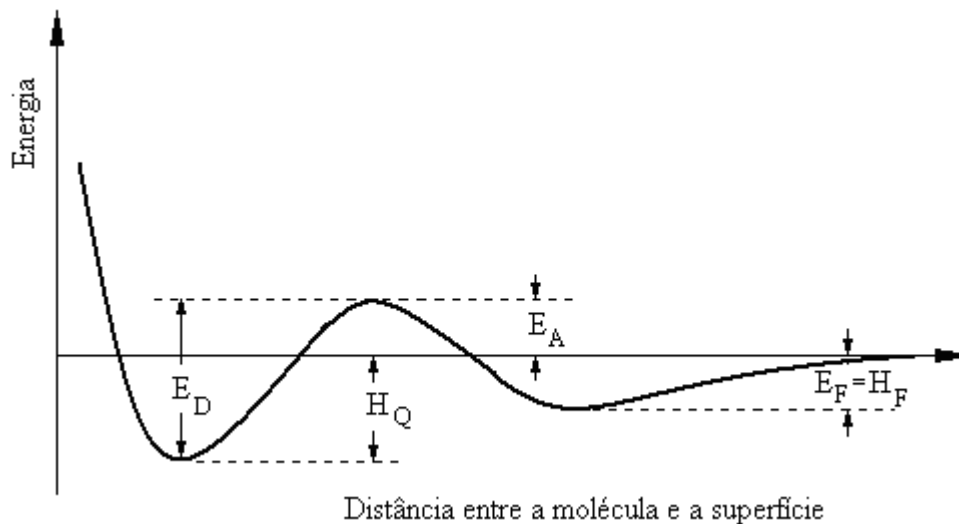


Figura 4. 7 – Diagrama de energia para uma molécula adsorvida quimicamente.

Analisando o gráfico da **Figura 4. 7**, da direita para esquerda, percebe-se que a molécula se aproxima da superfície e permanece numa posição de equilíbrio característico ao primeiro mínimo de energia potencial H_F . Nessa posição a molécula encontra-se adsorvida fisicamente. Se a molécula recebe energia suficiente para vencer a barreira de energia E_A , ela pode aproximar ainda mais da superfície ocupando uma nova posição de equilíbrio relacionada ao segundo mínimo de energia, e aí se encontra adsorvida quimicamente. Para uma molécula adsorvida quimicamente ser dessorvida, será necessário uma energia

$$E_D = H_Q + E_A \quad (4. 41),$$

onde E_A é a energia de ativação e H_C é a energia de adsorção química ou calor de quimissorção. Conforme mencionado antes, a dessorção de uma molécula adsorvida quimicamente, requer maior quantidade de energia que a molécula adsorvida fisicamente. A **Tabela 4. 4** mostra a energia de dessorção para alguns pares gás-superfície.

Tipo de adsorção	Gás	Superfície	E _D (kcal /mol)	Gás	Superfície	E _D (kcal /mol)
Física	Xe	W	8,5	Ar	C	1,8
	Kr	W	4,5	Xe	Mo	8,0
	Ar	W	1,9	Xe	Ta	5,3
Química	Rb	W	60,0	O ₂	Ni	115,0
	Cs	W	64,0	H ₂	Fe	32,0
	B	W	140,0	N ₂	Fe	40,0
	Ni	Mo	48,0	H ₂	Ir	26,0
	Ag	Mo	35,0	H ₂	Co	24,0
	H ₂	W	46,0	H ₂	Pt	27,0
	O ₂	W	194,0	H ₂	Pd	27,0
	CO	W	100,0	H ₂	Ni	30,0
	N ₂	W	85,0	H ₂	Rh	26,0
	CO ₂	W	122,0	CO	Ni	35,0
	H ₂	Mo	40,0			
	H ₂	Ta	46,0			
	O ₂	Fe	136,0			

Tabela 4. 4 – Energia de dessorção associada a um par específico de molécula e superfície [29].

Uma molécula adsorvida na superfície irá permanecer aí por um tempo médio que é dado pela equação de Frenkel

$$t_r = \tau_0 e^{\frac{E_D}{RT}} \quad (4. 42),$$

onde τ_0 é o período médio de oscilação das moléculas na superfície e apresenta valores típicos 10^{-13} s, e E_D é a energia de dessorção associada ao par molécula-superfície. A **equação (4. 42)** mostra que o tempo médio de dessorção de uma molécula, de uma determinada superfície pode ser reduzido se a temperatura T da superfície for aumentada. Portanto, é comum aquecer as paredes de uma câmara de vácuo para que as

moléculas que se encontram na fase adsorvida possam ser levadas para a fase volumétrica e conseqüentemente serem retiradas pelas bombas de vácuo. Verificando a **Tabela 4. 4** e o a equação de Frenkel, percebe-se que o tempo médio t_r difere bastante de um par molécula-superfície para outro. Para a temperatura de 20° C o tempo médio de permanência de uma molécula de Xe em uma superfície de W é da ordem de 10^{-7} segundos, enquanto que para uma molécula de N₂ em uma superfície de Fe na mesma condição de temperatura é de 10^7 séculos.

4.5.1 Evaporação de uma Superfície

Dentre as moléculas da superfície de um líquido, sempre existem aquelas que possuem energia suficiente para se desprenderem dele. Essas moléculas, que saltam para atmosfera que circunda o líquido, contribuem para a pressão do ambiente. Uma condição de equilíbrio dinâmico é atingida quando a quantidade de moléculas que se desprende do líquido se iguala à quantidade de moléculas que condensam se reincorporando a ele. Nesse caso diz-se que o ambiente atingiu a pressão de vapor saturado. Obviamente, esse é o limite superior para a pressão de vapor do líquido para um determinado valor de pressão e temperatura. Existe também um *limite inferior para a pressão de vapor*, denominado *pressão de vapor do líquido*. Se o líquido em questão for água, a menor pressão que pode ser obtida na atmosfera circundante para a temperatura ambiente é 17 Torr. Dessa forma a presença de líquido numa câmara de vácuo tem comportamento similar a uma fonte de gás, dificultando, portanto a redução da pressão.

O que foi descrito para a superfície de um líquido se aplica também aos sólidos, ou seja, os sólidos possuem também uma pressão de vapor que limita a pressão a um valor mínimo. Portanto, ao escolher um material para construção de uma câmara de vácuo devem preferir-se materiais de baixa pressão de vapor. Os dois gráficos seguintes mostram a pressão de vapor de alguns elementos e de alguns gases respectivamente.

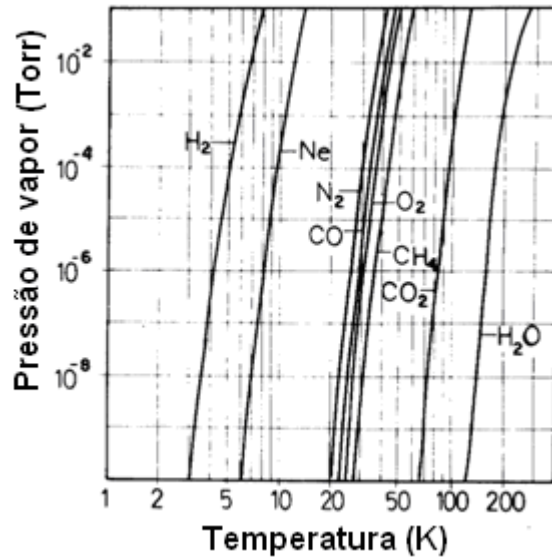


Figura 4. 9 – Pressão de vapor de alguns gases [29].

4.6 Bombas de Vácuo

Num sistema de vácuo o elemento responsável, para minimizar a pressão do ambiente é a bomba de vácuo. O processo de redução da pressão numa câmara, geralmente começa a partir da pressão atmosférica (760 Torr), e atinge o grau de vácuo que um determinado processo tecnológico ou científico venha a exigir. Em muitas aplicações essa faixa é extensa, como num sistema de MBE, que é a parte central desse trabalho; essa pressão varia de 10^3 a 10^{-11} Torr. A redução da pressão numa faixa extensa como esta, exige o uso de várias bombas cujo princípio de funcionamento difere de uma para outra. Neste item serão apresentados os principais tipos de bombas de vácuo, destacando aquelas que são comuns num sistema de MBE.

As bombas de vácuo podem ser divididas em dois grupos: as bombas de transferência e as bombas de aprisionamento. As bombas de transferência são aquelas que retiram os gases do ambiente expelindo-os para a atmosfera. Nessa classe estão as bombas rotativas que trabalham a partir da pressão atmosférica; e as bombas que operam em pressões mais baixas, que são as bombas “roots” e as bombas de vapor. O outro grupo é formado pelas bombas de aprisionamento que fixam os gases dentro de

suas paredes. O esquema abaixo mostra os principais tipos de bombas e a faixa de pressão onde elas operam. As bombas de transferência são assinaladas por (*), e as de aprisionamento por (**).

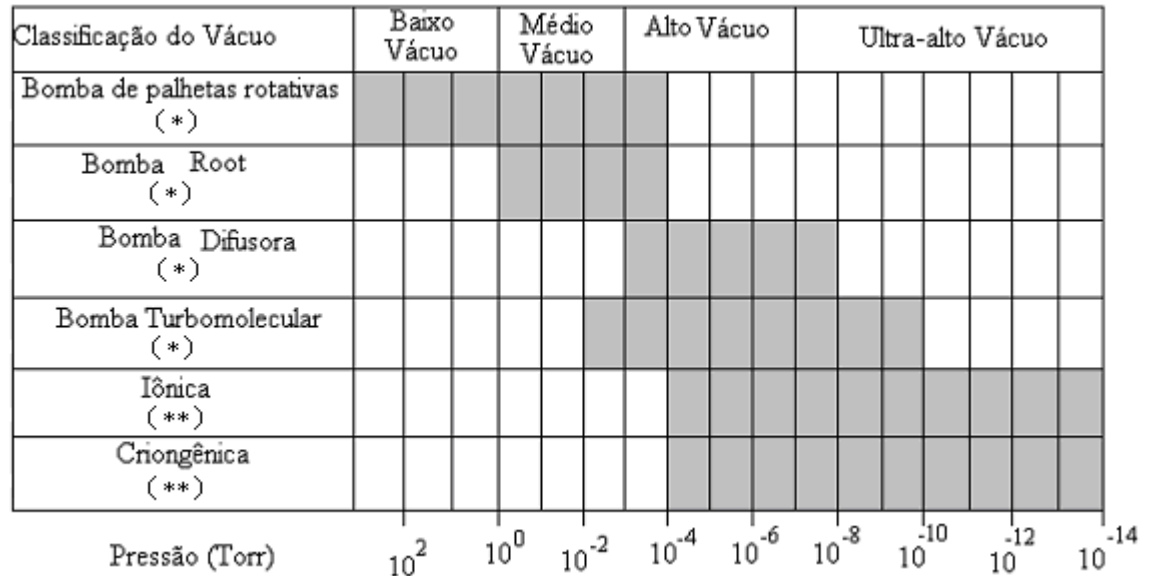


Figura 4. 10 - Principais tipos de bombas e a respectiva faixa de pressão onde elas operam. A parte cinza mostra a faixa de pressão de trabalho da bomba. Neste esquema as bombas de transferência estão assinaladas com (*) e as de aprisionamento com (**).

4.6.1 Bomba Mecânica de Palhetas Rotativas

A bomba mecânica de palhetas rotativas, muito utilizadas para o processo de pré-vácuo, consiste de um estator e um rotor excêntrico, conforme a **Figura 4. 11**. O estator G possui os orifícios admissão B, e exaustão H, sendo que B é ligado à câmara a ser evacuada pelo tubo de entrada A, onde é colocado um sistema de filtro de pó, como medida de segurança para que a parte rotatória da bomba não seja danificada, enquanto que H é uma saída de gás para a atmosfera. No processo de exaustão uma válvula situada em I é aberta permitindo que o gás saia pelo orifício J. Um anteparo L é colocado na região de saída para evitar respingos de óleo fora da bomba. Existem bombas de palhetas com velocidade de bombeamento de 10 a 200 m³/h [31].

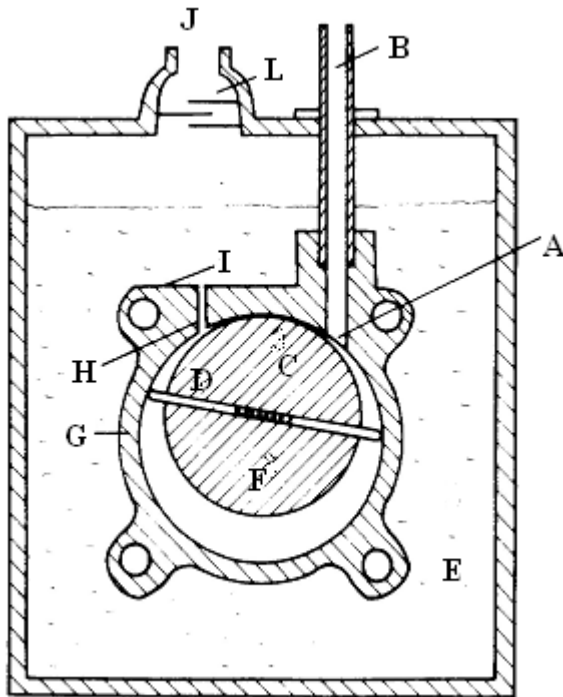


Figura 4. 11 - Esquema de uma bomba de palheta rotativa. A - tubo de entrada; B - admissão; C óleo que sela a região entre rotor e estator; D - palhetas; E - óleo; F- rotor; G - estator; H exaustor; I - válvula de exaustão; J- saída para atmosfera; L - anteparo para evitar respingos de óleo fora da bomba [29].

O princípio de funcionamento da bomba mecânica de palhetas rotativas pode ser entendido através dos estágios mostrados na **Figura 4. 12**. Observando esta figura percebe-se em (a) que as palhetas encontram-se girando, e passando por uma posição onde o gás penetra na parte volumétrica entre rotor e estator. No estágio (b), as palhetas estão girando numa posição, de tal forma que limita uma porção de gás separado do gás contido no tubo de admissão. Em (c) o gás está sendo comprimido; e no estágio (d) é expelido através da válvula do tubo de exaustão, para então recomeçar um novo ciclo. Para esse tipo de bomba, a razão entre a pressão de exaustão e a pressão de admissão é definida como *taxa de compressão*. A taxa de compressão para uma bomba mecânica de palhetas rotativas, é de 10^7 , o que significa, que sua pressão de trabalho pode chegar a 10^{-4} Torr.

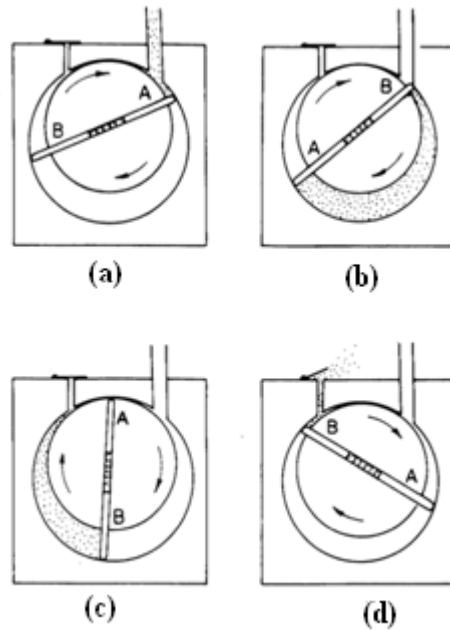


Figura 4. 12 - Estágios de uma bomba mecânica de palhetas rotativas [29].

4.6.2 - Bombas tipo Root

As bombas tipo root, apresentam uma vantagem em relação às bombas de palhetas rotativas por não utilizar óleo na parte responsável pelo bombeamento. Tais bombas são então denominadas bombas secas, e possuem velocidade de bombeamento de até 100.000 m³/h, com pressão de trabalho de 10^{-3} Torr. A **Figura 4. 13** ilustra uma bomba desse tipo.

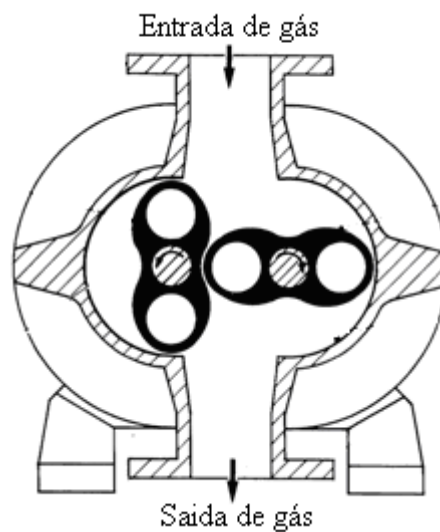


Figura 4. 13 - Esquema de uma bomba tipo root [29].

A bomba root possui dois rotores simétricos em forma de 8, que giram em sentidos opostos. Esses rotores mantêm entre si; e entre o estator, uma distância fixa de aproximadamente 0,1 mm. Devido ao fato de não possuir selo de óleo, a bomba root apresenta problemas de retro-migração, o que é uma desvantagem para pressões relativamente altas. O efeito da retro-migração limita, portanto a taxa de compressão. Mesmo assim, as bombas roots de dois estágios podem atingir vácuo de até 10^{-5} Torr. A **Figura 4. 14** mostra o princípio de funcionamento dessa bomba. No estágio (a) o gás penetra no orifício de admissão, em (b) um volume de gás é confinado entre um rotor e o estator. Nos estágios (c) e (d) os rotores expõem o gás através do orifício de exaustão, e a partir daí recomeça um novo ciclo. Esse tipo de bomba, que a cada giro completo de um eixo, desloca sempre o mesmo volume de gás, denomina-se bomba de deslocamento positivo.

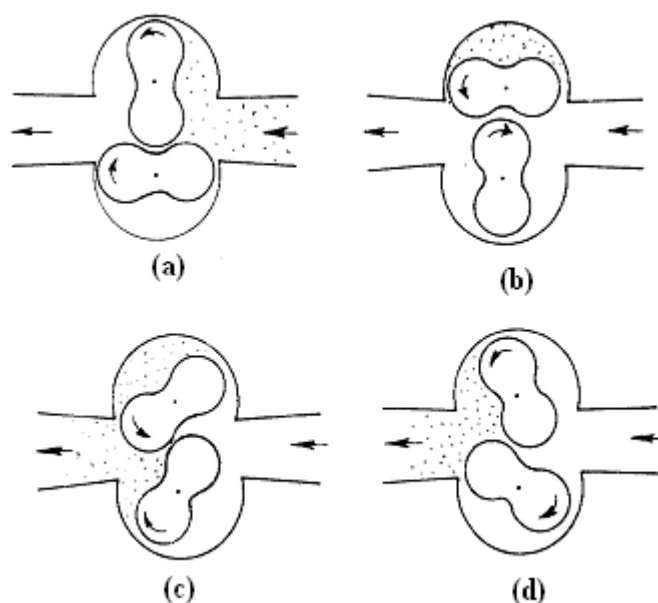


Figura 4. 14 - Ilustração esquemática do funcionamento de uma bomba root [29].

4.6.3 Bomba Molecular

Para obter pressões abaixo de 10^{-3} - 10^{-4} Torr, necessita-se de bombas cujo princípio de funcionamento difere daqueles que até aqui foram descritos. Uma das bombas indicadas para esta faixa de pressão, é a bomba molecular, que utiliza do princípio de adsorção das moléculas de gás numa superfície sólida, conforme discutido

na **seção 4.5**. A **Figura 4. 15** mostra um desenho esquemático da parte responsável pelo bombeamento numa bomba molecular. Conforme se ver na figura, a bomba molecular é composta por um rotor cilíndrico R que gira com frequência f , dentro de um estator S. O estator possui uma entrada A, por onde as moléculas vindas da câmara, incidem na superfície do rotor e nele é adsorvida por um determinado tempo conforme prevê a equação de Frenkel descrita na **seção 1.5**. Se uma molécula é dessorvida de uma superfície parada, ela sairá com uma velocidade característica da temperatura dessa superfície. No caso do rotor que se encontra em movimento de rotação, a molécula dele dessorvida, terá também outra componente de velocidade; e desta forma a molécula terá grande chance de ser “jogada” na região de saída V do estator. Portanto, essa bomba funciona baseada no princípio da transferência de momento. Essa transferência é transmitida da superfície em rotação para a molécula que dela é dessorvida. Para evitar o problema de retro-migração, a distância h' entre rotor e estator deve ser pequena (da ordem de $10\ \mu\text{m}$), na região entre A e V, e nas outras regiões a distância h é de vários milímetros. Dependendo do número de estágios uma bomba molecular pode apresentar taxa de compressão de 10^9 , embora sua velocidade de bombeamento não seja tão grande, apresentando valores típicos de 260 litros por minuto.

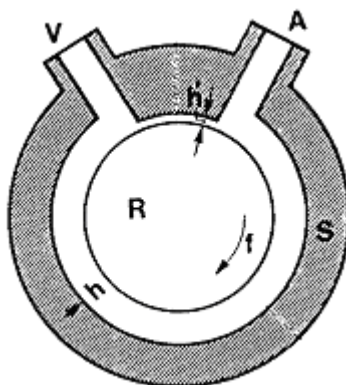


Figura 4. 15 - Esquema da parte responsável pelo bombeamento de gás de uma bomba molecular [29].

4.6.4 Bomba Turbomolecular

As bombas turbomoleculares possuem o mesmo princípio de funcionamento das bombas moleculares. O que difere uma bomba da outra, é que a turbomolecular utiliza de rotor com pás similar uma turbina. A **Figura 4. 16** mostra o protótipo da parte responsável pelo bombeamento de uma bomba turbomolecular. Conforme mostra a figura, esta bomba possui um conjunto de pás num rotor e num estator, voltadas umas

para as outras. Uma molécula de gás que entra na parte superior da bomba e é coletada pelas pás do rotor, terá grande probabilidade de ser lançada nos interstícios das pás do estator, de modo que o fluxo de gás através da bomba será estabelecido. Por ser uma bomba de transferência, a velocidade de bombeamento da bomba turbomolecular, depende da pressão de saída, ou seja, da pressão mínima de entrada da bomba que lhe serve de apoio.

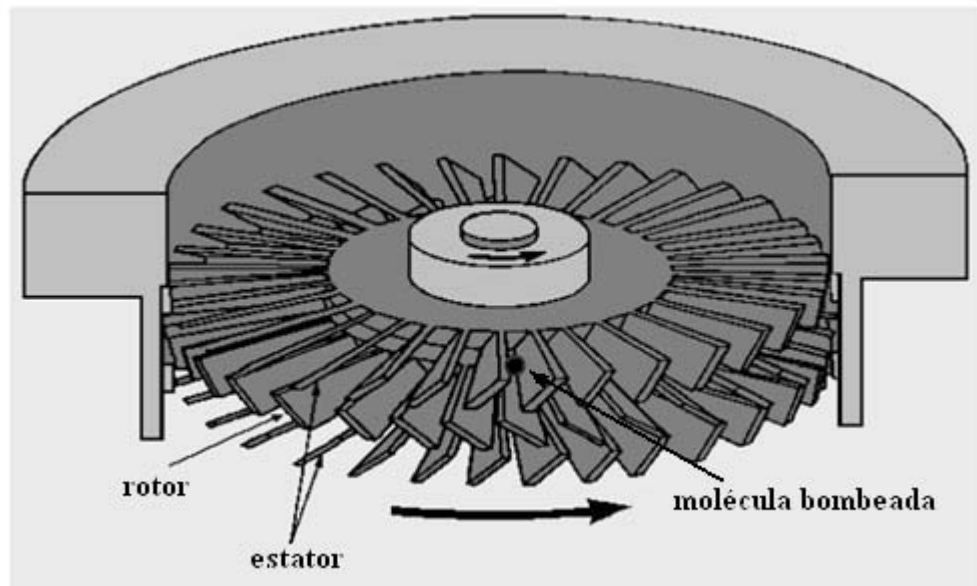


Figura 4. 16 - Parte da bomba turbomolecular responsável pelo bombeamento [31] .

Na seqüência é mostrado um gráfico, contendo curvas da taxa de compressão em função da pressão para três tipos de gases, para uma bomba turbomolecular típica, com velocidade de bombeamento de 1500 L/s. Este gráfico mostra que a taxa de compressão é maior para gases constituído de moléculas com massa molar mais elevada, como o caso do N_2 . É importante notar que a taxa de compressão cai de maneira abrupta quando a pressão na saída da bomba é superior a 10^{-2} Torr. Em geral, o gás residual numa câmara bombeada com bomba turbomolecular é rico em moléculas de H_2 , o que pode também ser justificado pelo gráfico.

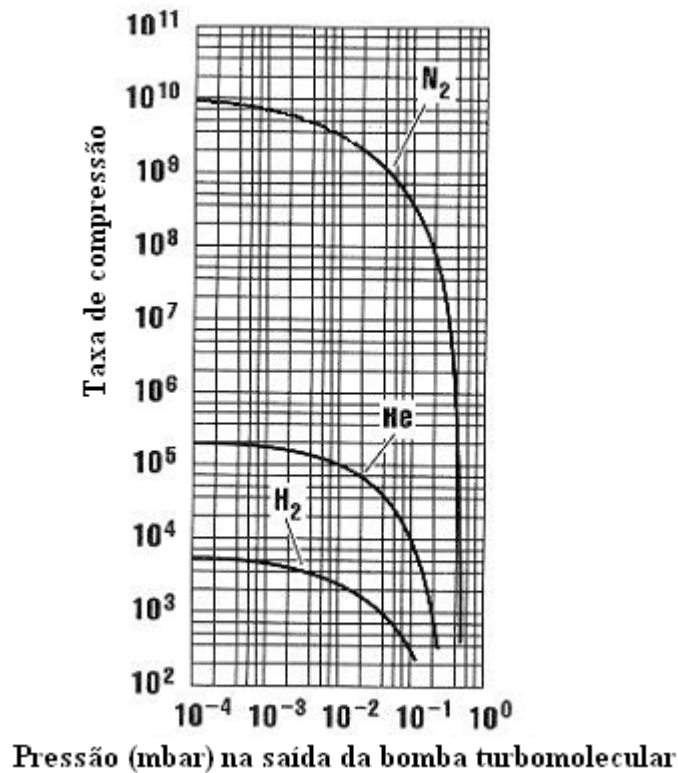


Figura 4. 17 - Taxa de compressão apresentada por bomba turbomolecular com velocidade de bombeamento de 1500 litros/s referente aos gases N₂, He e H₂ [29].

As bombas turbomoleculares atuais apresentam rotações típicas de 90000 rpm, o que exige um sistema de rolamento especial no eixo do rotor. É comum sistemas de rolamento com esferas cerâmicas (nitreto de silício), as quais são menos densas e mais duras, em comparação com as esferas metálicas; e por isso apresentam menor desgaste. Em alguns casos o sistema de rolamento é uma suspensão magnética, que permite a parte móvel girar sem contato com a parte fixa.

4.6.5 Bomba de Sublimação de Titânio

Dentre as bombas de aprisionamento, está a bomba de sublimação de titânio, que é uma bomba de aprisionamento químico, que trabalha em pressões na faixa e alto e ultra-alto vácuo. Seu princípio de funcionamento consiste numa câmara cujas paredes internas são cobertas por um filme de Ti, conforme sugere a **Figura 4. 18**. O titânio é

um elemento que reage quimicamente com vários tipos de moléculas de gás, e desta forma “toda” molécula que incide no filme vai se ligar a ele ficando presa às paredes internas da bomba. Os gases nobres ou gases inativos como o metano, por exemplo, não podem ser bombeado pela bomba de sublimação de titânio, por não reagirem quimicamente com o filme. Sendo assim outro tipo de bomba como a bombas de aprisionamento iônico que será descrita a seguir deverá ser usada.

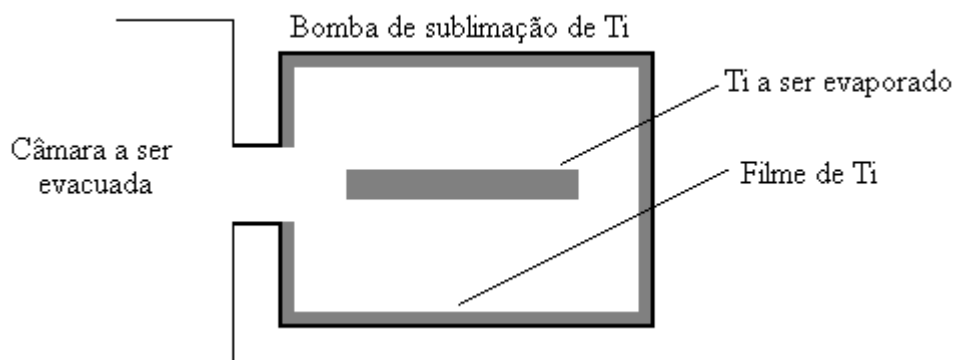


Figura 4. 18 - Esquema de uma bomba de sublimação de titânio.

A velocidade de bombeamento desta bomba de sublimação de titânio está relacionada com o estado do filme. Verifica-se que quando o mesmo encontra saturado, ou seja, várias moléculas já se aderiram a ele, a velocidade de bombeamento é reduzida; e então é necessário evaporar mais Ti para formar uma nova camada nas paredes internas melhorando, portanto a eficiência da bomba. Existem várias maneiras para promover o aquecimento e, portanto a evaporação de Ti. Em alguns casos utiliza-se ligas de Ti com molibdênio ou tântalo para forma um filamento que será aquecido devido a uma corrente elétrica que o atravessa. O aquecimento pode ser feito também por radiação, onde um filamento qualquer irradia calor para uma pastilha de Ti; ou ainda por incidência de um feixe eletrônico.

Alem do titânio, outros elementos químicos como estrôncio cálcio e bário, podem também ser usados para formar o filme aprisionador da bomba. Para a temperatura de 1000°C a pressão de vapor do titânio é da ordem de 10^{-12} Torr. Sendo assim esse elemento e preferido dentre os demais, devido sua baixa pressão de vapor.

4.6.6 Bomba Iônica

As bombas de aprisionamento iônico apresentam uma vantagem em relação às de sublimação de titânio, pois são capazes de bombear gases nobres, moléculas inativas, além das moléculas ativas quimicamente. A **Figura 4. 19** mostra um esquema simplificado apresentando uma das várias células de uma bomba iônica do tipo diodo. Esta bomba consiste de dois catodos **C**, que são duas placas paralelas de titânio dispostas perpendicularmente a um anodo cilíndrico **A**. Entre o anodo e o catodo é estabelecida uma diferença de potencial típica de 6 kV. Um campo magnético é também aplicado de forma conveniente, com o objetivo de alterar a trajetória das partículas ionizadas que tendem a seguir as linhas do campo elétrico. Devido à diferença de potencial entre catodo e anodo, surge uma descarga elétrica, de maneira que as moléculas do gás são ionizadas positivamente, devido às colisões com os elétrons gerados pela descarga. A molécula ionizada segue até o catodo praticamente em linha reta, pois devido à massa elevada, sua trajetória é pouco influenciada pelo campo magnético. As moléculas ionizadas adquirem energia cinética suficiente para incidir no catodo, e nele penetrar até uma distância típica de dez camadas atômicas. Embora a trajetória das moléculas ionizadas seja praticamente uma linha reta, o mesmo não acontece com o elétron; pois, devido ao fato de sua massa ser pequena, sua trajetória é fortemente influenciada pelo campo magnético. Sendo assim, devido à disposição geométrica do campo elétrico e magnético, cada elétron tende a descrever uma trajetória helicoidal, o que aumenta a chance de colisões com as moléculas do gás contidas no interior da bomba.

Com a saturação do catodo, ou seja, depois dele ter recebido muitas moléculas de gás, é evidente que sua capacidade de aprisionamento diminui. Para restabelecer esta capacidade de bombeamento, adota-se o procedimento de aquecer a bomba. Desta forma, as moléculas são desorvidas das paredes internas da bomba iônica e bombeada para fora do sistema por outro tipo de bomba. Esse procedimento deve ser executado depois que a fonte que estabelece a ddp entre catodo e anodo for desligada.

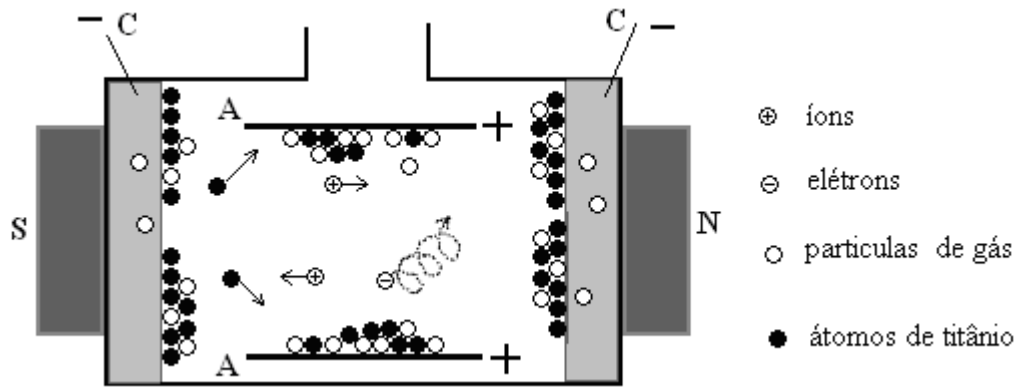


Figura 4. 19 - Representação de uma bomba iônica tipo diodo. Esta ilustração simplificada, mostra apenas uma das várias células que uma bomba iônica possui.

Observando a **Figura 4. 20** é possível ter uma idéia de uma bomba iônica composta de várias células.

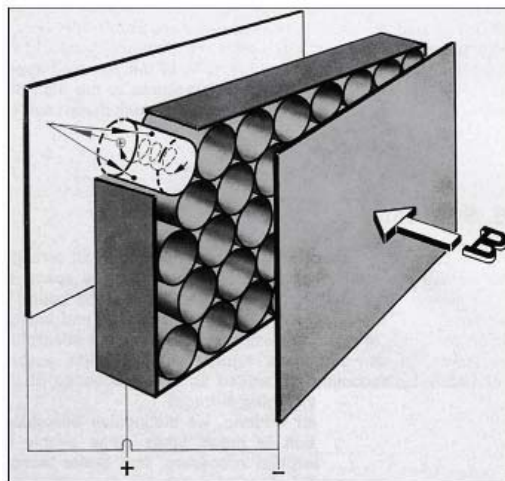


Figura 4. 20 - Protótipo de uma bomba iônica composta por várias células[29].

4.6.7 Outros Tipos de Bombas Usadas em Alto e Ultra-alto Vácuo

Bomba Difusora

Em sistema de alto vácuo, onde é necessário um bombeamento de alta velocidade; uma bomba bastante indicada é a bomba difusora, que opera numa faixa de 10^{-3} a 10^{-8} Torr, com velocidade de bombeamento de até 1000 litros/s. A **Figura 4. 21**

mostra um esquema de uma bomba difusora. Esta bomba dispõe de um óleo (I) com baixa pressão de vapor. Esse óleo é aquecido e algumas de suas moléculas são evaporadas e incidem nos bocais anelares (A, B, C e D), e são ejetadas para baixo formando um jato de vapor. Uma molécula de gás proveniente da câmara a ser evacuada, entra pelo flange (F) e ao passar pelo jato do bocal (A) ganha uma componente de velocidade que a leva na direção do bocal (B), de onde é encaminhada para os jatos de (C) e (D). Na região do jato do bocal (D), as moléculas de gás, e eventualmente, moléculas de óleo são bombeadas para fora da bomba difusora, através do flange (H), por uma bomba mecânica que lhe serve de apoio. As paredes da bomba difusora possuem um sistema de refrigeração (E), que permite a condensação das moléculas de óleo que nelas incidem. Essas moléculas já condensadas retornam ao fluido de origem, até serem evaporadas novamente, iniciando uma nova etapa de bombeamento. A parte superior (G) da bomba possui também um sistema de refrigeração, cuja finalidade é reter moléculas de óleo que eventualmente tendem a migrarem para a câmara de vácuo.

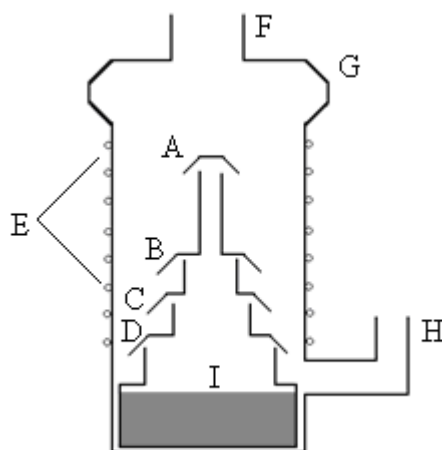


Figura 4. 21 - Esquema de uma bomba difusora.

Bomba Criogênica

Outro tipo de bomba com princípio de funcionamento completamente diferente da bomba difusora, e que possui alta velocidade de bombeamento, são as bombas criogênicas. As bombas criogênicas são aquelas cujo princípio de funcionamento é baseado na adsorção seguida da condensação das moléculas de gás em superfícies de baixa temperatura. Estas bombas são indicadas para operar em alto e ultra-alto vácuo, e atualmente é possível encontrá-las no mercado com velocidade de bombeamento de até 18000 litros/s.

4.7 Medidores de Vácuo

A tecnologia de vácuo atual, lida com pressões que se estendem de 760 a 10^{-16} Torr; sendo assim, da mesma forma que acontecem com as bombas de vácuo; é preciso se dispor de medidores de vácuo ou vacuômetros com princípio de funcionamento específico para cada faixa de pressão. Nesta seção serão descritos alguns vacuômetros, enfatizando aqueles que são necessários num Sistema de MBE, cuja pressão a ser medida apresenta variação típica que se estende de 760 a 10^{-11} Torr.

4.7.1 Medidor tipo Pirani e Medidor tipo Termopar

O princípio de funcionamento do medidor de vácuo tipo Pirani é baseado na condutividade térmica. Conforme mostra a **Figura 4. 22a**, esse medidor possui um filamento R que é aquecido devido a uma corrente elétrica que o atravessa. Esse filamento que possui alto coeficiente de temperatura da resistividade é envolvido por um tubo cilíndrico C de metal com um flange F que o permite ser instalado à câmara onde se pretende medir a pressão. A temperatura atingida pelo filamento R depende da potência elétrica fornecida e do calor que ele perde por radiação; por condução para o suporte no qual está conectado; e para o gás circundante também por condução. A perda de calor por radiação e por condução para o suporte é praticamente independente da densidade molecular do gás que envolve o filamento. Entretanto a perda de calor para o gás é diretamente proporcional à densidade de moléculas desse gás. Portanto, a medida da pressão P dentro do medidor pode obtida indiretamente através da medida da temperatura do filamento. Uma vez que a temperatura se relaciona com a resistividade e, portanto com a resistência elétrica do filamento, torna-se possível medir a pressão através da resistência elétrica.

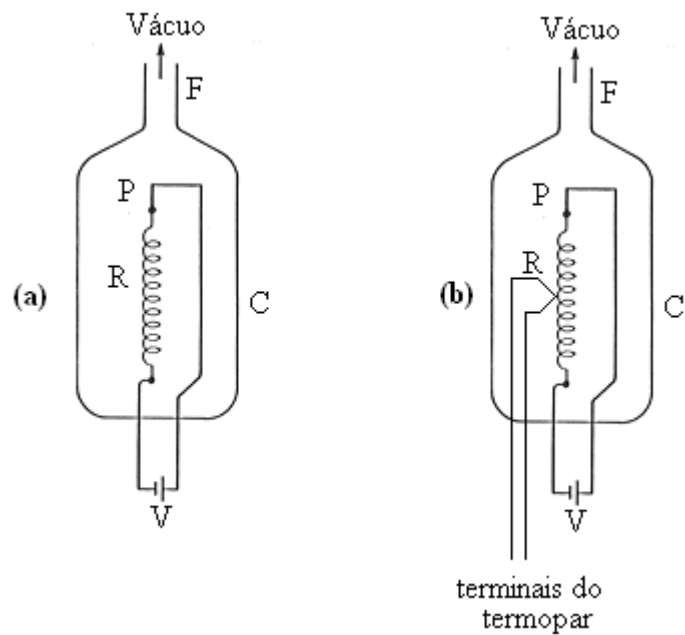


Figura 4. 22 – Medidores baseados em condutividade térmica. Em (a) medidor tipo Pirani; (b) medidor tipo termopar [32].

Outro medidor de vácuo também baseado na condutividade térmica é o medidor tipo termopar (**Figura 4. 22 b**), que difere do medidor Pirani apenas pela presença de um termopar que é conectado diretamente ao filamento. Desta maneira a medida da temperatura é feita diretamente através do termopar. Estes medidores apresentam boa resposta para pressões na faixa de 10^2 a 10^{-3} Torr; mas podem ser utilizados também para medir pressões a partir de 760 Torr desde que o fenômeno de convecção seja considerado.

4.7.2 Medidor por Ionização tipo Triodo

Os vacuômetros utilizados para medir pressão abaixo de 10^{-3} Torr têm princípio de funcionamento baseado na ionização do gás cuja pressão se deseja medir. A **Figura 4. 23**, mostra em (a), um medidor tipo triodo que utiliza desse princípio; em (b),

um esquema que ajuda entender como é o seu funcionamento. O filamento F que funciona como catodo é aquecido e emite elétrons na direção do anodo representado pela grade G que, que é polarizada positivamente em relação ao filamento. Existe grande probabilidade dos elétrons atravessarem a grade e seguirem na direção do coletor C. Devido a polarização do coletor ser negativa em relação ao filamento e à grade; os elétrons ficam sujeitos a um campo elétrico que os desaceleram trazendo-os de volta na direção da grade. Dessa forma os elétrons apresentarão um movimento oscilatório passando várias vezes pela grade até serem coletados por ela. Esse movimento descrito pelos elétrons aumenta a chance deles colidirem com as moléculas do gás podendo, portanto ionizá-las positivamente. Os elétrons coletados pela grade determinam uma corrente eletrônica I , que pode ser medida através do miliamperímetro; enquanto que as moléculas ionizadas positivamente são coletadas pelo coletor, determinando uma corrente iônica I^+ que pode ser medida pelo microamperímetro. A corrente I^+ é diretamente proporcional à quantidade de moléculas ionizadas positivamente, que são capturadas pelo coletor. Desta forma a pressão do gás dentro do vacuômetro, é medida indiretamente através da corrente iônica; uma vez que essa é diretamente proporcional à densidade molecular do gás.

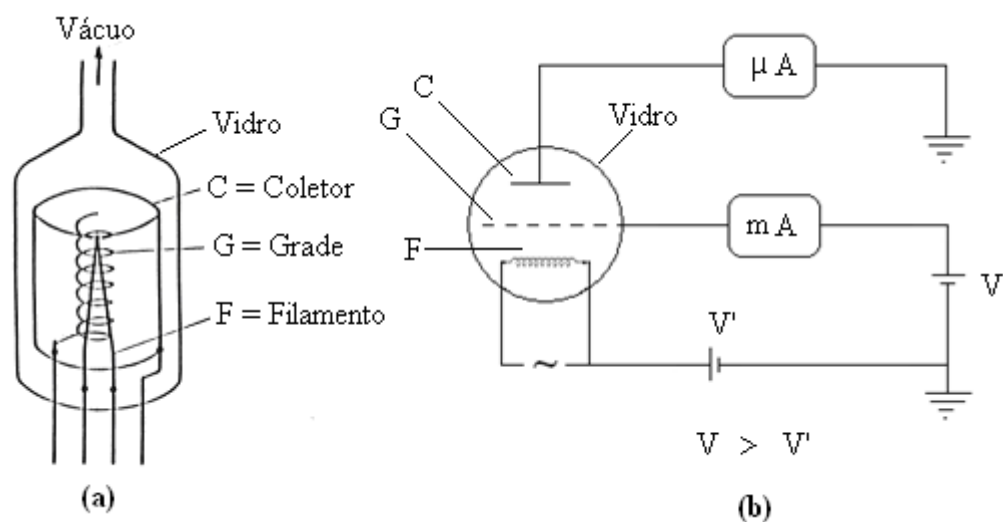


Figura 4. 23 – Medidor por ionização tipo triodo [32].

O medidor de vácuo tipo triodo é adequado para medir pressões na faixa de 10^{-2} a 10^{-8} Torr. Para pressões abaixo desse intervalo, a colisão dos elétrons com o anodo (grade G) produz raios X, que provoca foto-emissão de elétrons do coletor C. Do ponto

de visto eletrônico, arrancar elétrons do coletor, é equivalente a incidir nele íons positivos. Sendo assim a foto-emissão de elétrons é equivalente a uma corrente de íons positivos, que vai sobrepor à corrente I^+ . Para resolver esse problema, freqüente em pressões abaixo de 10^{-8} Torr, um novo tipo de medidor de baseado também na ionização, foi desenvolvido por Bayard e Alpert.

4.7.3 Medidor por Ionização tipo Bayard-Alpert

O vacuômetro tipo Bayard-Alpert, apresenta uma vantagem em relação ao tipo triodo, por ser capaz de medir pressões de até 10^{-11} Torr.

O que difere o medidor Bayard-Alpert do medidor tipo triodo, é simplesmente a posição invertida entre o coletor e o filamento. No vacuômetro tipo Bayard-Alpert, o catodo emissor é colocado do lado de fora da grade, enquanto que o coletor constituído de apenas um fio é colocado no interior da mesma, conforme mostra a **Figura 4. 24**. O fato de usar o coletor como um fio central à grade ao invés de um tubo cilíndrico envolvendo grade e coletor, como era feito no medidor tipo triodo; minimiza drasticamente o efeito de foto-emissão de elétrons deste coletor, e assim a corrente I^+ através deste, corresponde unicamente às moléculas ionizadas que ele coleta, pois o efeito da foto-emissão pode ser negligenciado.

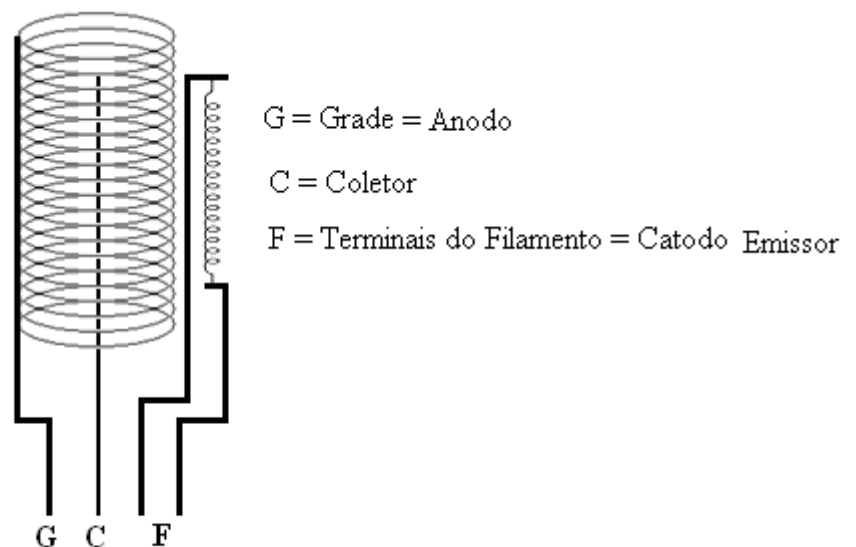


Figura 4. 24– Medidor por ionização tipo Bayard-Alpert. O coletor reduzido a um fio instalado internamente à grade minimiza drasticamente o efeito de foto-emissão.

4.7.4 Medidor por Ionização tipo Catodo Frio ou Medidor tipo Penning

O vacuômetro Penning ou medidor tipo catodo frio é um medidor baseado na ionização, mas a emissão de elétrons do catodo não se dá através do aquecimento e sim através de uma elevada diferença de potencial aplicada entre o catodo e o anodo. Além do campo elétrico **E** que acelera dos elétrons, o medidor Penning conta também com a presença de um campo magnético **B**, conforme mostra a **Figura 4. 25**. Devido a disposição geométrica entre os campos elétricos e magnéticos, os elétrons são acelerados na direção do anodo realizando trajetórias helicoidais o que aumenta a chance de ionizarem as moléculas do gás através das colisões. Este medidor apresenta menor consumo de energia quando comparado com os medidores de catodo quente, além de não apresentar o efeito de degaseificação.

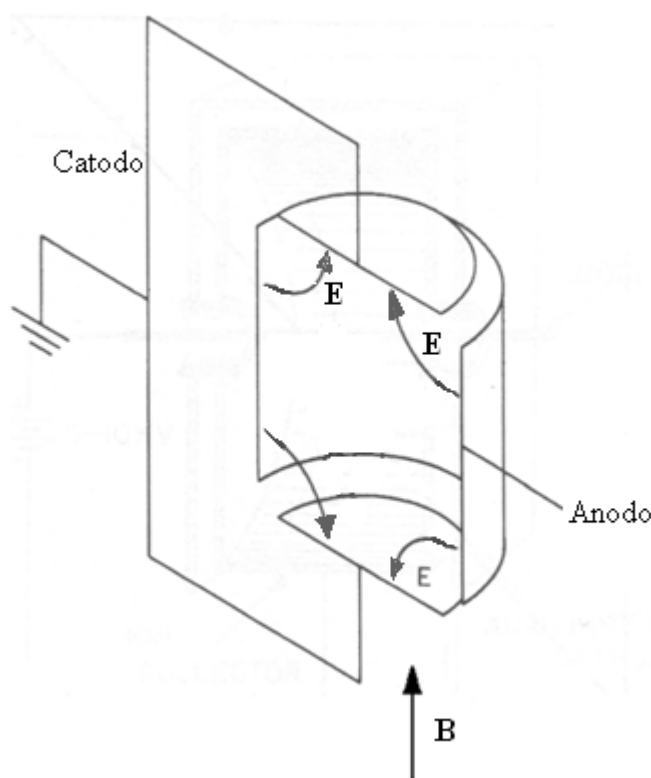


Figura 4. 25 - Medidor de vácuo tipo catodo frio, também conhecido como medidor Penning [29].

O medidor Penning aqui descrito, responde muito bem a pressões na faixa de 10^{-3} a 10^{-6} Torr. Entretanto existem versões de medidores com catodo frio capazes de medir pressão da ordem de 10^{-13} Torr.

CAPÍTULO 5 - PROJETO E CONSTRUÇÃO DE UM SISTEMA DE MBE

5.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, foram abordados a *epitaxia* e as condições de *vácuo* para que o processo de crescimento epitaxial possa ser desenvolvido. Neste capítulo, a discussão será sobre a tarefa de projetar e construir um sistema que reúne as condições necessárias para se realizar crescimento epitaxial por feixe molecular. Este sistema constitui-se na parte central deste trabalho e é composto de uma câmara de crescimento, também conhecida como câmara de deposição; projetada para sete células de efusão, das quais quatro estão em funcionamento. Devido ao alto custo financeiro desse sistema, quando adquirido totalmente pronto no mercado, o Departamento de Física optou pela construção do mesmo. Os componentes necessários para a construção foram adquiridos de empresas especializadas, e o serviço de soldas na construção da câmara de deposição foi realizado na oficina mecânica da Universidade Federal de Minas Gerais. Depois de pronta, essa câmara passou por um polimento interno através de um processo de polimento eletrolítico.

As câmaras de crescimento e de introdução do substrato, os flanges e os obturadores utilizados são de *aço inox 304*, laminado especialmente para sistemas de ultra-alto vácuo. Na construção das células de efusão usou-se cadinho de Al_2O_3 (trióxido de alumínio), envolvido por espiras resistivas de W(tungstênio). Estas células foram projetadas e construídas para operar em temperaturas de até 1000°C . Os sensores de temperaturas usados são termopares do tipo K (junção chromel – alumel). O sistema possui três medidores de vácuo. O medidor de vácuo instalado na câmara de introdução é um único dispositivo que utiliza das propriedades do medidor Pirani e das propriedades do medidor Penning. Na câmara de crescimento foram colocados dois medidores do tipo Bayard-Alpert, sendo que um mede a pressão de fundo da câmara e o outro é destinado a medir a taxa de evaporação das células através da pressão equivalente de fluxo. O sistema utiliza-se de três bombas de vácuo, sendo uma bomba mecânica, uma turbomolecular e uma iônica. O controle de temperatura das células e do substrato é feito automaticamente por controlador tipo PID (Proporcional-Integral-Derivativo); e o processo de abertura e fechamento dos shutters (obturadores) é

acionado por um sistema pneumático. A seguir será descrito o projeto e a construção deste sistema de MBE de forma mais detalhada.

5.2 Câmaras de Vácuo do Sistema de MBE

Um sistema de MBE pode possuir várias câmaras de vácuo, como *câmara de introdução do substrato*, *câmara de análise do substrato* e *câmara de crescimento* [26]. O sistema que construímos, é constituído de uma câmara de introdução e câmara de crescimento. A **Figura 5. 1** mostra parte do protótipo do sistema, destacando em (1) a câmara de crescimento, (2) a câmara de introdução, (3) a bomba turbomolecular, (4) a bomba mecânica e em (5) a bomba iônica.

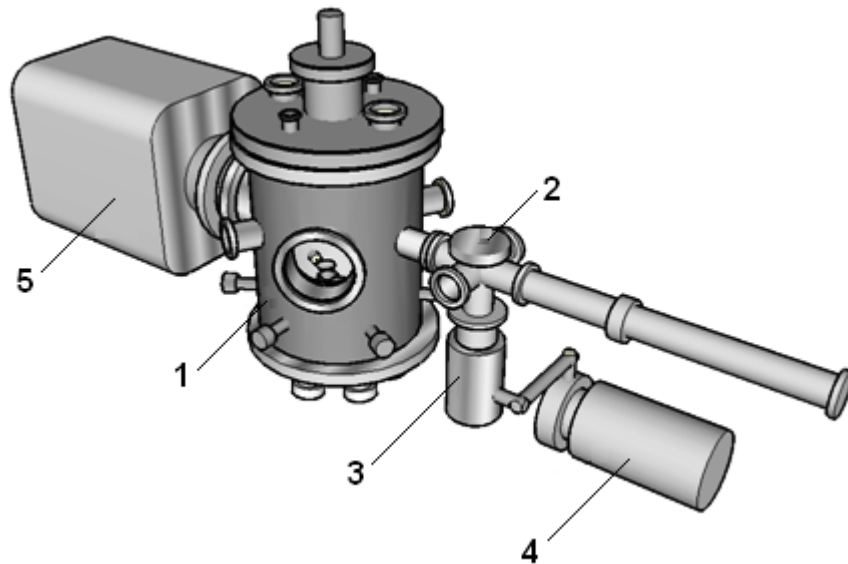


Figura 5. 1 – Protótipo de parte do sistema de MBE. (1) é a câmara de crescimento, (2) câmara de introdução, (3) bomba turbo molecular, (4) bomba mecânica e (5) bomba iônica.

5.2.1 Câmara de Crescimento

A câmara de crescimento, também conhecida como câmara de deposição desempenha um papel especial no sistema de MBE, pois é nela que se processa o crescimento e possivelmente a caracterização dos filmes crescidos. Ao projetar esta câmara alguns aspectos devem ser observados de maneira cuidadosa. Dentre esses cuidados, alguns são citados a seguir:

- (i) *a geometria* – nesse caso é relevante pensar no formato da câmara. A maioria delas possui a forma de um cilindro onde os extremos é uma seção reta ou um hemisfério. As dimensões como diâmetro e comprimento devem garantir a possibilidade de acomodar células e seus respectivos obturadores, porta substrato, equipamentos para caracterizar o filme durante o crescimento, janela para observação direta e orifícios com diâmetros adequados para cada bomba de vácuo.
- (ii) *o material* - a câmara de crescimento deve ser capaz de garantir em seu interior uma pressão característica de ultra-alto vácuo (10^{-11} Torr), portanto é conveniente um material de baixa pressão de vapor, e que não seja poroso. Mesmo assim a parte interna da câmara precisa receber um tratamento especial de polimento em suas paredes, bem como nos locais de soldas.

A **Figura 5. 2a** mostra um esquema com vista lateral da câmara de deposição do sistema construído. Esta câmara possui o formato de um cilindro com diâmetro interno de 305 mm e 360 mm de altura. A uma altura de 215 mm a partir da base, encontram-se os orifícios de entradas com tubos e flanges padronizados dispostos perpendicularmente à câmara. Estas entradas foram distribuídas entre si segundo um ângulo de 60° , conforme mostra a **Figura 5. 2b**, que é uma vista superior de um corte da câmara na altura 215 mm. O flange A é uma conexão para a bomba turbomolecular e também o local por onde o substrato é introduzido; o flange B é a saída para a bomba iônica, e aos flanges C e D foram colocados uma janela de vidro transparente para observação direta e um medidor de vácuo respectivamente. Essa câmara foi projetado também com dois, flanges E e F, diametralmente opostos onde um sistema RHEED (Reflection High Energy Electron diffraction) será futuramente instalado. Este sistema é destinado à caracterização do filme ainda durante o crescimento. A base inferior da câmara, (**Figura 5. 2d**), possui nove entradas, das quais, sete foram projetadas para as células de efusão, com flanges CF40, enquanto que as outras duas foram destinadas a um sistemas de resfriamento com flanges CF16. As células de efusão foram instaladas de maneira a apontar para um mesmo local, que é a posição S (**Figura 5. 2a**) do substrato. Dessa forma, um seguimento que passa pelo eixo de quaisquer das células dispostas em círculo deve formar um ângulo de 10° com o eixo da célula central. Embora não tenha sido representado na **Figura 5. 2**, esta câmara possui seis entradas laterais com flanges CF16 posicionadas a 40 mm acima da base. É através destes flanges que os obturadores foram instalados. A parte superior desta câmara é um CF 300 com cinco orifícios cujos

flanges estão especificados na **Figura 5. 2c**. Destes flanges utilizou-se o CF100 para montar toda parte mecânica e elétrica do porta-substrato. O flange C é uma janela para observação direta, enquanto que D foi utilizado como passagem dos cabos elétricos para um medidor de fluxo cujo braço mecânico encontra-se instalado ao flange A. Uma compreensão geral do descrito neste item pode ser obtida verificando a câmara de crescimento no protótipo da **Figura 5. 1**.

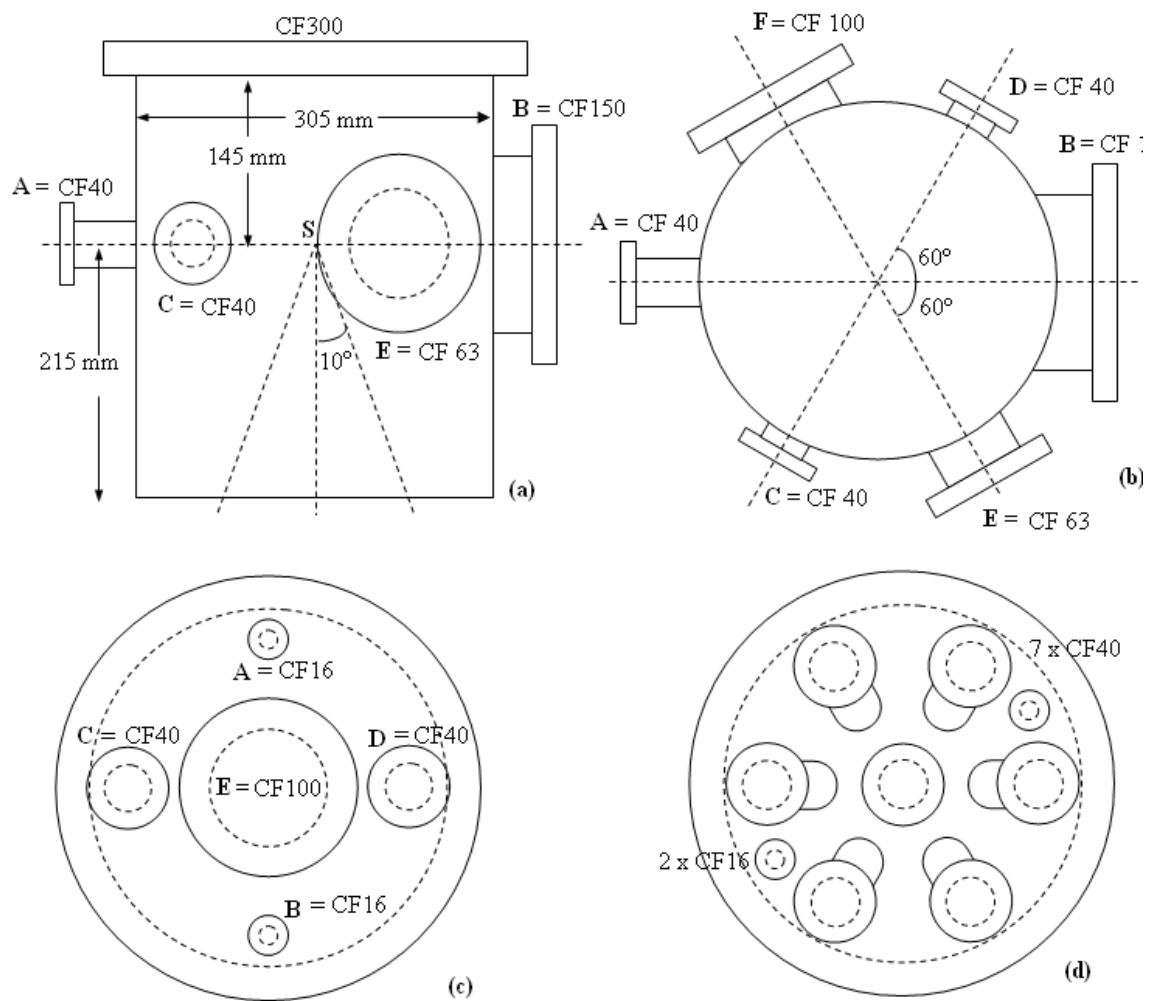


Figura 5. 2 – Esquema da câmara de vácuo onde (a) é uma vista lateral; (b) é uma vista superior de um corte feito na altura 215 mm a partir da base da câmara; (c) é uma vista superior e (d) é uma vista da base onde se instalou as células de efusão.

A especificação dos flanges utilizados encontra-se na **tabela 5.1** onde se utilizou o código europeu.

Código do flange	OD(mm)	B(mm)	A(mm)	Orifício (mm)	Parafusos
CF16	34	7,1	19	16	6 x M4
CF40	70	12,7	41,1	38,1	6 x M6
CF63	114	17,2	70,5	66	8 x M8
CF100	152	21,3	104,5	100	16 x M8
CF150	203	22,4	154,5	150	20 x M8
CF300	362	28,4	305,3	298,5	30 x M8

Tabela 5. 1 – Descrição dos flanges e tipo de parafusos neles utilizados.

A **Figura 5. 3** mostra um flange e seu respectivo esquema, permitindo, portanto entender o significado das dimensões citadas na **Tabela 5. 1**.

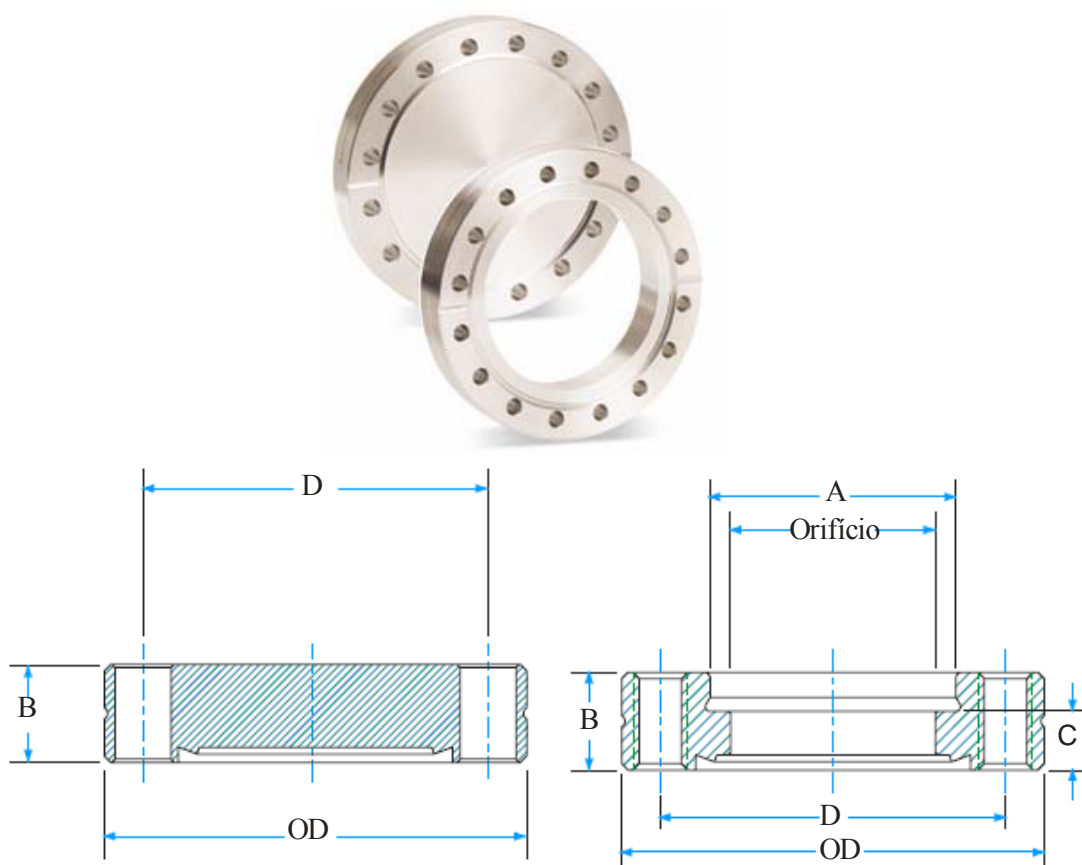


Figura 5. 3– Fotografia de um flange CF100 (acima), e seu esquema (abaixo), mostrando o significado das dimensões citadas na **Tabela 5. 1**.

A condição de vácuo no interior da câmara depende do sistema de vedação que é feito nos flanges. Essa vedação pode ser feita através de um anel de borracha ou metal,

preferindo esse último quando se trabalha em ultra-alto vácuo. Portanto o sistema de MBE construído utiliza-se de anéis de cobre.

5.2.2 Câmara de Introdução

Num sistema de MBE, é muito importante que a câmara de crescimento mantenha-se sempre na melhor condição de vácuo possível, entretanto todas as vezes que um substrato é colocado ou retirado do interior dessa câmara, essa condição de vácuo é comprometida. Para evitar esse problema, uma câmara denominada *câmara de introdução* é acoplada ao sistema. A **Figura 5. 4**, destaca essa câmara de introdução que fica logo abaixo do flange B. Nesta figura, A é a posição onde fica uma válvula, denominada *válvula gaveta* que separa a câmara de crescimento da câmara de introdução; C é um flange onde um medidor de vácuo é instalado; F e G são bombas turbomolecular e mecânica respectivamente; E é uma entrada para gás nitrogênio; e D é um anel magnético que desloca através do tubo. É através do movimento desse anel que o substrato é manipulado até ser colocado ou retirado do porta-substrato dentro da câmara de crescimento. Quando um substrato precisa ser introduzido na câmara de crescimento que se encontra em ultra-alto vácuo, a válvula A é fechada e o flange B é aberto expondo, portanto a câmara de introdução à pressão ambiente. Em seguida o substrato é colocado na câmara de introdução e o flange B é fechado. Na seqüência, as bombas mecânica e turbomolecular são ligadas de forma conveniente (primeiro a mecânica depois a turbo) para fazer vácuo na câmara de introdução. Quando a pressão nessa câmara atinge um valor da ordem de 10^{-6} Torr, a válvula A é aberta e o substrato é levado até o porta-substrato através de uma vareta que é manipulada através do anel D. A partir daí a válvula A é fechada, e as bombas turbomolecular e mecânica podem ser desligadas. Este procedimento permite que o substrato seja levado para o interior da câmara de crescimento, sem que sua pressão supere o valor de 10^{-6} Torr. A partir deste instante, a bomba iônica que permanece ligada o tempo todo; encarrega-se de reduzir a pressão da câmara de deposição até a condição de ultra-alto vácuo, para que o crescimento epitaxial possa ocorrer efetivamente. É importante também, que após desligar a bomba turbomolecular, o interior da câmara de introdução seja preenchido

por um gás menos contaminante que o ar. Por isso, esse sistema foi construído com uma entrada de nitrogênio através do flange E, conforme mostra a **Figura 5.4**.

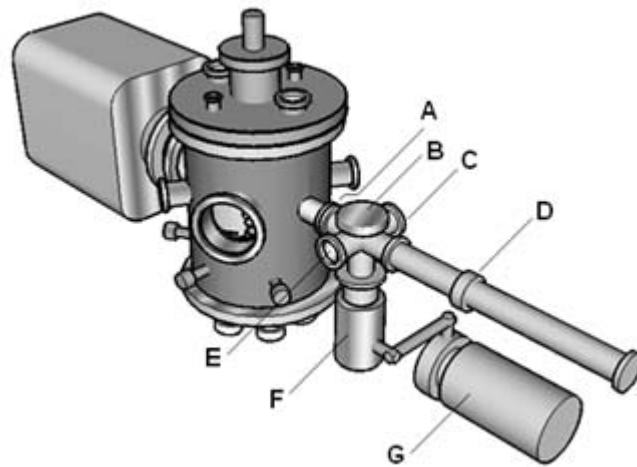


Figura 5.4 – Destaque da câmara de introdução no sistema de MBE. Esta câmara é a região logo abaixo do flange B. Os outros componentes destacados são: (A) válvula gaveta, (C) flange para instalação do medidor de pressão da câmara de introdução, (D) anel magnético que, (E) flange para entrada de nitrogênio, (F) bomba turbomolecular e (G) bomba mecânica.

5.3 Células de Efusão

Conforme foi citado no capítulo 3, vários são os tipos de fontes geradoras de feixe molecular que podem ser utilizadas num sistema de MBE. As fontes usadas no Sistema de MBE que construímos, são células de efusão, cujo princípio de funcionamento é baseado na célula de Knudsen descrita na **seção 3.2.1**. A **Figura 5.5** mostra os detalhes da construção desta célula. Os elementos que a compõe possuem as seguintes descrições:

- *cadinho*
 - diâmetro interno - 8 mm
 - diâmetro externo - 13 mm
 - distância da borda até o fundo - 46,5 mm
 - tipo de material - alumina
- *tubo de quartzo que envolve o cadinho*

diâmetro interno - 15 mm

diâmetro externo - 18 mm

comprimento - 60 mm

tipo de material - quartzo

- *tubo de cerâmica que envolve o tubo de quartzo*

diâmetro interno - 19 mm

diâmetro externo - 24 mm

comprimento - 60 mm

tipo de material - alumina

- *capa metálica interna*

comprimento - 60 mm

diâmetro - ajustado para envolver o tubo de cerâmica -

tipo de material – folha de aço inoxidável

- *capa metálica externa*

comprimento - 72 mm

diâmetro - ajustado apenas para envolver a base que suporta a célula

tipo de material - aço inoxidável

- *resistência elétrica*

comprimento do fio - 1,9 m

diâmetro do fio - 0,25 mm

material utilizado - molibdênio com pureza 99,95%.

- *termopar*

modelo - tipo K (junção chromel - alumel)

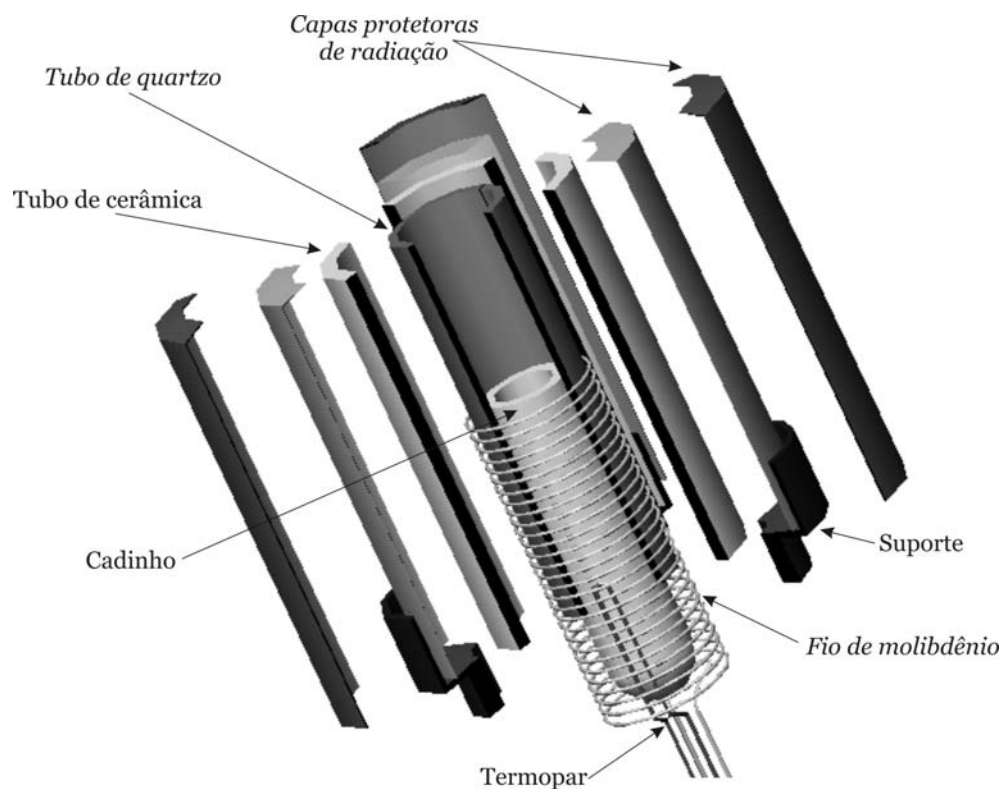


Figura 5.5- Vista explodida da célula de efusão projetada para o sistema de MBE.

Como mostra a **Figura 5.5**, o fio de molibdênio foi utilizado como resistência elétrica, sendo, portanto, enrolado ao tubo de quartzo no qual foram feitas algumas ranhuras para uma boa fixação do fio. No interior desse tubo foi introduzido o cadinho, encostado no qual adaptou-se o termopar. Todo esse arranjo foi introduzido num tubo de cerâmica, e para evitar perda de calor por radiação, duas capas metálicas foram usadas para envolver esse tubo. Esse conjunto de elementos compõe, portanto a célula de efusão, que foi montada sobre uma estrutura do tipo mostrada na **Figura 5.6**. Essa estrutura permite que a célula seja introduzida na câmara de crescimento através dos flanges CF40 que existem na parte inferior da câmara.

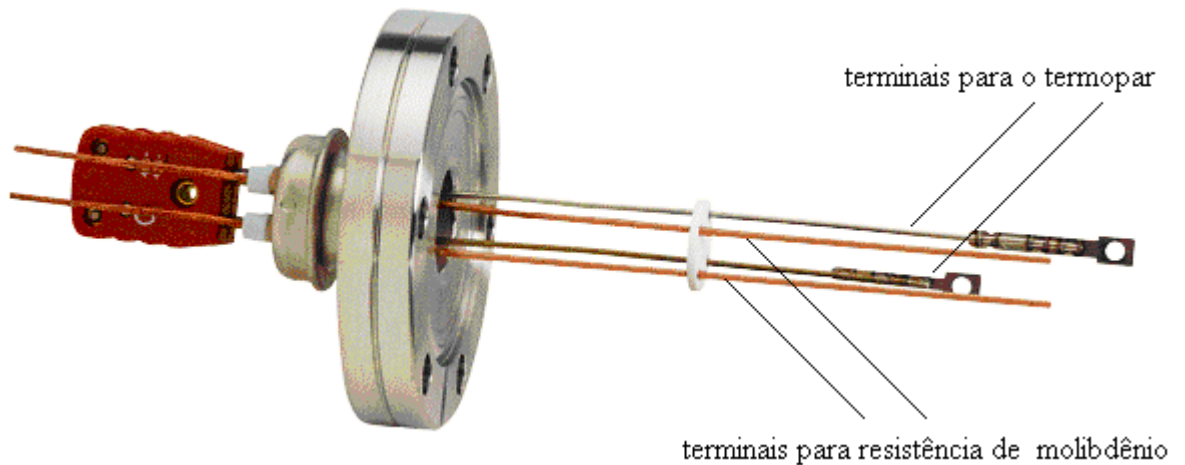


Figura 5. 6 - Estrutura sobre a qual a célula de efusão foi montada.

5.4 Porta-substrato

O porta-substrato, da mesma forma que as células de efusão, requer certos critérios e cuidados na construção, no que se refere à escolha dos materiais que os compõe, bem como a geometria e posição em relação às células. O substrato onde ocorre a deposição do feixe molecular e, portanto o crescimento do filme; precisa ter a superfície com temperatura bem homogênea; e a disposição da superfície em relação ao feixe, dever ser de tal forma que garanta que o feixe molecular possa atingi-la de maneira uniforme. A parte responsável pelo aquecimento do porta-substrato, consta de uma barra de PNB (Pyrolytic Boron Nitride) com condutores de grafite [36], cujas dimensões e detalhes de fabricação estão mostrados na **Figura 5. 7**, onde (a) representa uma camada espessa ; (b) representa a lâmina de grafite (condutor elétrico) que serve como condutor de corrente elétrica; (c) representa uma fina camada de PNB; (d) representa a disposição das três camadas já citadas; (e) representa um esquema da placa depois de pronta; (f) representa uma visão da espessura da placa, destacando as três camadas (PNB, grafite, PNB).

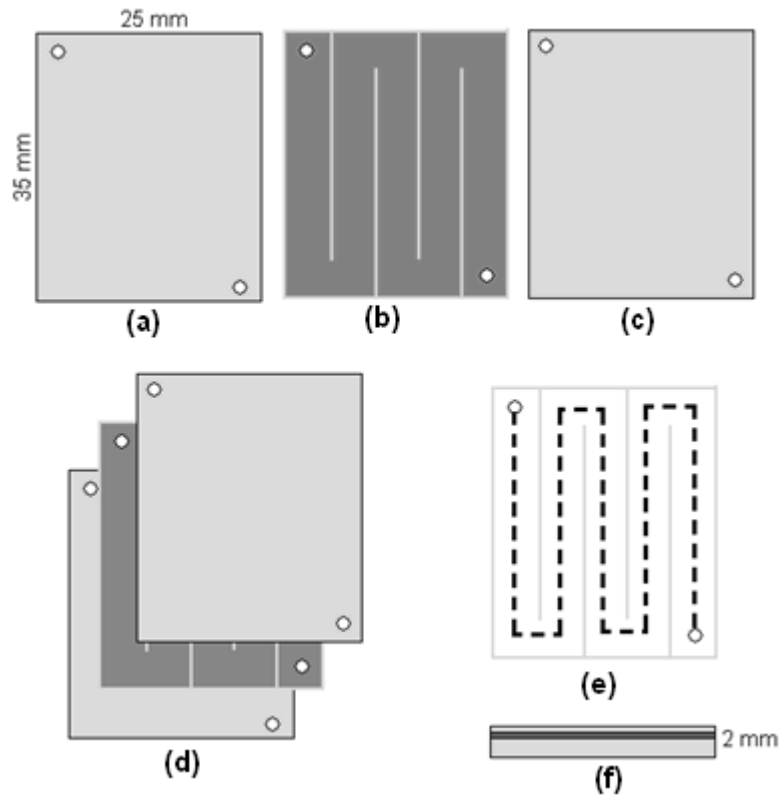


Figura 5.7 - Detalhes da parte responsável pelo aquecimento no porta-substrato.

Essa estrutura responsável pelo aquecimento é envolvida por uma capa metálica de molibdênio conforme mostra a **Figura 5.8**. O objetivo dessa capa é impedir a perda de calor por irradiação. Nesta figura, (a) é a parte fixa dentro da câmara de crescimento, e (b) é a parte removível do porta-substrato onde se prende o substrato para levá-lo à câmara de crescimento.

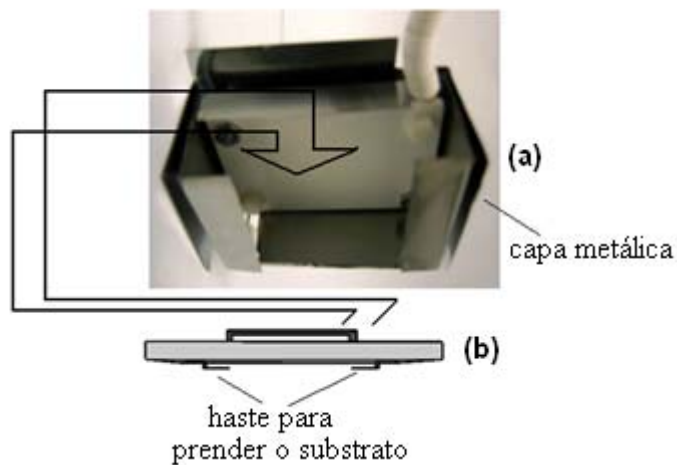


Figura 5.8 - Porta-substrato. Em (a) a fotografia a parte fixa que fica posicionada dentro da câmara de crescimento; e em (b) a parte móvel onde se coloca o substrato.

A resistência elétrica de grafite é ligada numa fonte AC cuja tensão pode variar de 0 a 24 V. A temperatura do porta-substrato é monitorada e controlada através de um controlador PID, que será descrito ainda neste capítulo.

5.5 Medidores de Vácuo

Como já foi mencionado no capítulo 4, um medidor utilizado para medir pressões próximas de 760 Torr não serve para medir pressões características de alto vácuo ou ultra-alto vácuo, ou seja, para cada faixa de pressão deve ser utilizado um tipo específico de medidor. O sistema de MBE construído possui três medidores de vácuo, sendo que dois deles estão dentro da câmara de crescimento e o outro está posicionado na câmara de introdução.

5.5.1 Medidor de vácuo da câmara de introdução

A cada vez que um substrato é colocado ou retirado do sistema de MBE, o medidor de vácuo da câmara de introdução, fica exposto a pressões que variam de 760 Torr (pressão ambiente) até pressões da ordem de 10^{-6} Torr (alto vácuo). Para essa faixa de pressão é necessário dois tipos de medidores, que funcionam segundo princípios físicos diferentes, conforme foi citado na **Seção 4.7**. Esses dois medidores podem ser um tipo Pirani, que mede da pressão ambiente até a pressão de 10^{-3} Torr; e outro tipo Penning que é um medidor por ionização utilizando catodo frio medindo de 10^{-3} até 10^{-6} Torr. Entretanto encontra-se no mercado um medidor que traz no mesmo invólucro, dispositivos que em um determinado momento opera utilizando de propriedades de condutividade térmica (Pirani), e noutro momento funciona baseado na ionização do gás, o que é característico do medidor por ionização tipo catodo frio (Penning). A pressão na câmara de introdução é medida através de um único dispositivo (**instalado no flange C - Figura 5. 4**) que acopla as propriedades dos medidores Pirani e Penning.

5.4.2 Medidores de vácuo da câmara de crescimento

A câmara de crescimento, em condições normais de operação estará sempre em condições de baixa pressão, na faixa de 10^{-6} a 10^{-9} Torr, neste caso os medidores utilizados são medidores por ionização. Conforme citado na **Seção 4.7.3**, o medidor que responde bem a esse intervalo de pressão é tipo Bayard-Alpert. Foram utilizados, portanto na câmara de crescimento, dois medidores desse tipo. Um deles mede a pressão de fundo da câmara, enquanto que o outro é destinado a medir a taxa de evaporação das células de efusão por pressão equivalente de fluxo.

Medidor de Pressão de Fundo - Este medidor foi instalado lateralmente à câmara de crescimento de tal maneira que não seja interceptado pelo o fluxo molecular proveniente das células. Assim a medida de pressão que ele apresenta, corresponde apenas à pressão do gás residual.

Medidor da Taxa de Evaporação - O sistema de MBE que construímos ainda não está equipado com nenhum dispositivo capaz de medir espessura ou a velocidade de crescimento do filme durante o processo de deposição. Sendo assim, foi instalado um medidor de vácuo tipo Bayard-Alpert, que se encontra fixado sob o obturador do porta-substrato, o que permite fazer uma medida qualitativa da taxa de evaporação através da pressão equivalente de fluxo. A **Figura 5. 9** mostra um esquema com a localização desses dois medidores de pressão, instalados na câmara de crescimento. Conforme mostrado no esquema, o obturador que fica diante do porta-substrato, é instalado num braço mecânico que pode girar, possibilitando ao medidor de vácuo nele conectado, ora medir a taxa de pressão equivalente de fluxo, ora medir a pressão de fundo da câmara.

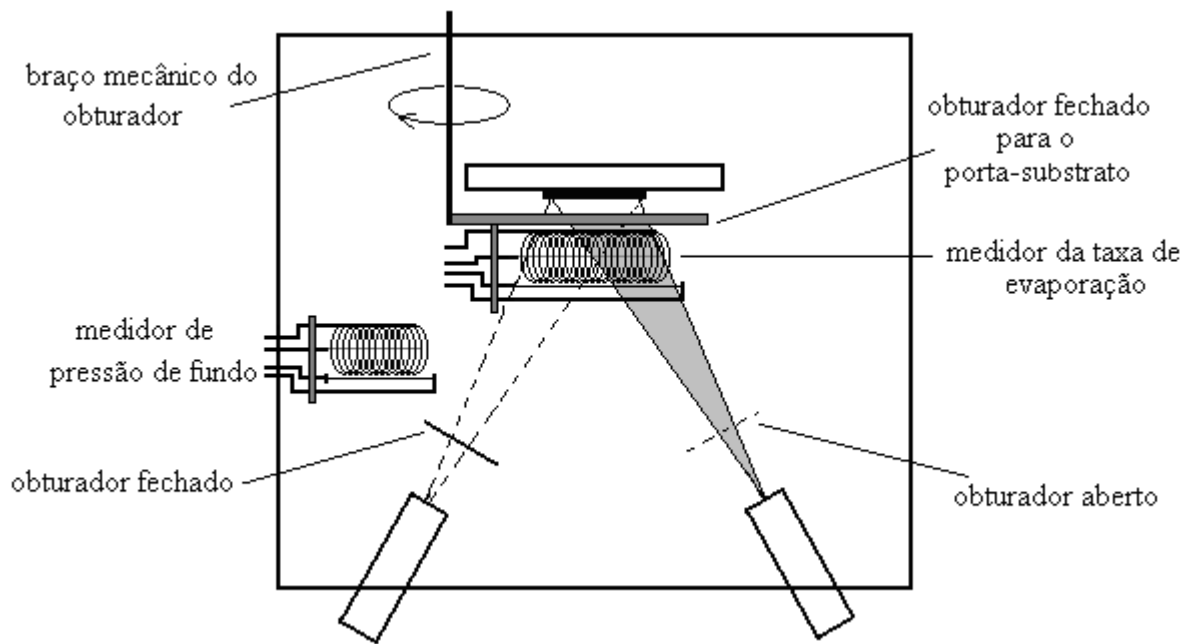


Figura 5.9- Esquema destacando os medidores de vácuo instalados na câmara de crescimento.

5.6 Bombas de Vácuo

O Sistema de MBE que construímos, conta com três bombas de vácuo, sendo uma bomba mecânica de palhetas rotativas, uma bomba turbomolecular e uma bomba iônica; cujos princípios de funcionamento, bem como as faixas de pressões onde atuam foram citadas na **Seção 4.6**. O esquema da **Figura 5.10** mostra a disposição dessas bombas em relação às câmaras de crescimento e de introdução.

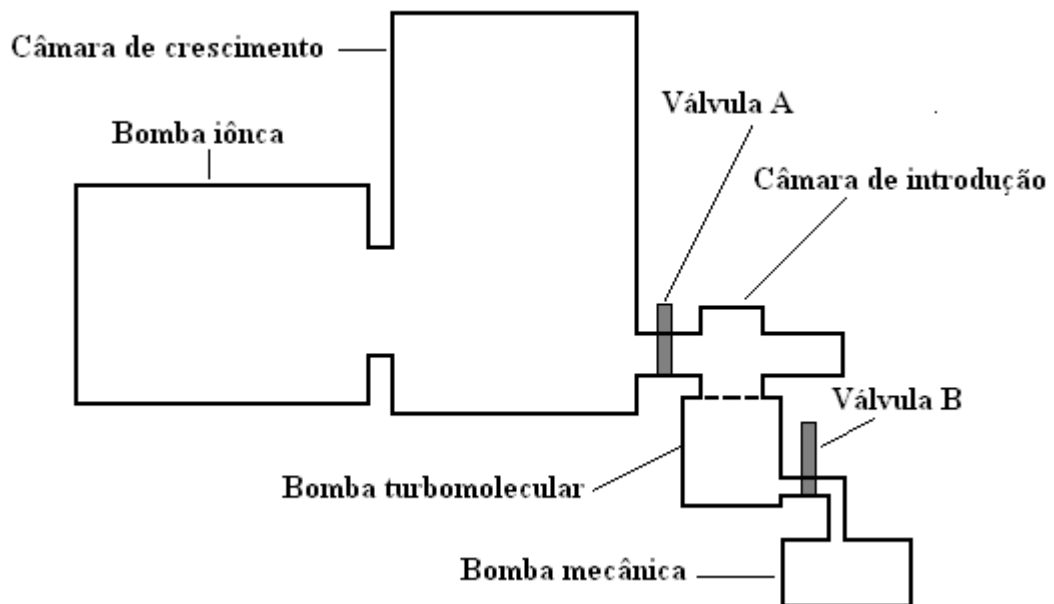


Figura 5.10 - Sistema de MBE, com destaque para as bombas de vácuo.

5.6.1 Atuação das Bombas de Vácuo no Sistema de MBE

Admitindo que as câmaras do Sistema de MBE encontrem-se em pressão ambiente, e que todo processo de realização de vácuo será iniciado nesse instante, a primeira atuação é da bomba mecânica, que será encarregada de reduzir a pressão do sistema de 760 a 10^{-3} Torr. Durante essa primeira atuação da bomba mecânica, evidentemente as válvulas A e B devem estar abertas, e as outras duas bombas desligadas. Quando a pressão no sistema atingir o valor de 10^{-3} Torr, a bomba turbomolecular é ligada. Esta bomba atua no Sistema reduzindo sua pressão a um valor da ordem de 10^{-6} Torr. É importante salientar que a bomba turbomolecular precisa da atuação da bomba mecânica em sua saída, ou seja, durante todo o tempo de atuação da bomba turbomolecular, a bomba mecânica também deve estar em funcionamento. Uma vez atingida a pressão da ordem de 10^{-6} Torr, a válvula A é fechada e então a bomba iônica inicia sua atuação de bombeamento na câmara de crescimento. Nesse instante, a bomba mecânica e a turbomolecular podem ser desligadas. A atuação da bomba iônica, no Sistema de MBE, é capaz de reduzir a pressão da câmara de crescimento a um valor típico de $8,9 \times 10^{-9}$ Torr, que é uma pressão adequada para que o processo de epitaxia por feixe molecular possa ser realizado. Quando o substrato precisa ser colocado ou retirado da câmara de crescimento adota-se o procedimento descrito na **Seção 5.2.2**.

5.7 Sistema de Controle e Automação

5.7.1 Controlador PID, e Controle de temperatura das Células e do Porta-substrato

As células de efusão, bem como o substrato onde o filme será crescido, precisam ter suas temperaturas controladas com certo rigor. É interessante que a temperatura desses elementos atinja a temperatura desejada (temperatura de setpoint) em um pequeno intervalo de tempo e aí se mantenha sem haver variações. O dispositivo responsável por esse controle é denominado controlador PID. A seguir serão listados alguns termos comuns quando se trabalha com controlador PID:

PV: Variável de processo. Essa é a variável que se quer controlar, e no caso específico essa variável é a temperatura.

SP: Setpoint, que é o valor desejado para a variável de processo. No caso específico *setpoint* é a temperatura que a célula ou o substrato deve alcançar e ali estabilizar-se.

MV: Variável manipulada. Essa variável é utilizada pelo controlador para controlar a variável de processo. No caso específico, a variável manipulada é a potência elétrica fornecida ao sistema de aquecimento da célula ou do porta-substrato.

Erro ou Desvio: É a diferença entre o setpoint e a variável de processo (SP - PV).

O controlador PID funciona baseado em três ações [35]:

- **P** – ação de correção proporcional ao erro;
- **I** – ação de correção proporcional ao produto erro x tempo;
- **D** – ação de correção proporcional à taxa de variação do erro.

Ação de Controle Proporcional: O controlador avalia o erro (SP-PV), e decide se a variável manipulada MV deve ser aumentada ou diminuída. Durante essa ação o controlador PID estabelece que o valor de MV deve ser diretamente proporcional ao valor do erro. A ação do controle proporcional pode ser ajustada através de um parâmetro denominado *banda proporcional (Pb)*. Ao estabelecer o parâmetro Pb; alguns cuidados devem ser tomados, pois, conforme os gráficos mostrados na

Figura 5. 11, um valor grande de P_b pode levar a variável de processo estabilizar muito a baixo do setpoint (**Figura 5. 1 a**), enquanto que para P_b muito pequeno (**Figura 5. 11 c**), a variável de processo pode apresentar instabilidade.

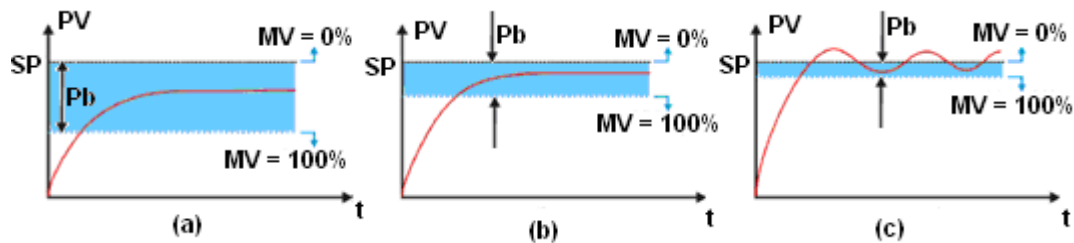


Figura 5. 11 - Efeito da redução do parâmetro P_b no comportamento da variável de processo [35] .

Ação de Controle Integral: A **Figura 5. 12a** mostra a situação denominada *erro permanente*, ou seja, a variável de processo encontra-se estabilizada abaixo do setpoint. A ação integral, técnica que necessariamente só se aplicada juntamente com a ação proporcional, tem o objetivo de corrigir o erro em regime permanente. A ação de controle integral é ajustada pelo *parâmetro (I_r)*, que faz parte do sistema de sintonia do controlador. É possível notar que 100% da variável manipulada é utilizada até que a variável de processo atinja a banda proporcional P_b . Quando a variável de processo SP estabiliza, a ação integral entra em funcionamento, somando à variável manipulada MV uma quantidade diretamente proporcional ao produto *erro x tempo de regime permanente*. O ajuste do parâmetro I_r deve ser cuidadoso pois para I_r pequeno, a variável de processo pode demorar muito a atingir o setpoint; enquanto que para valores grandes, a ação integral pode provocar instabilidade variável de processo.

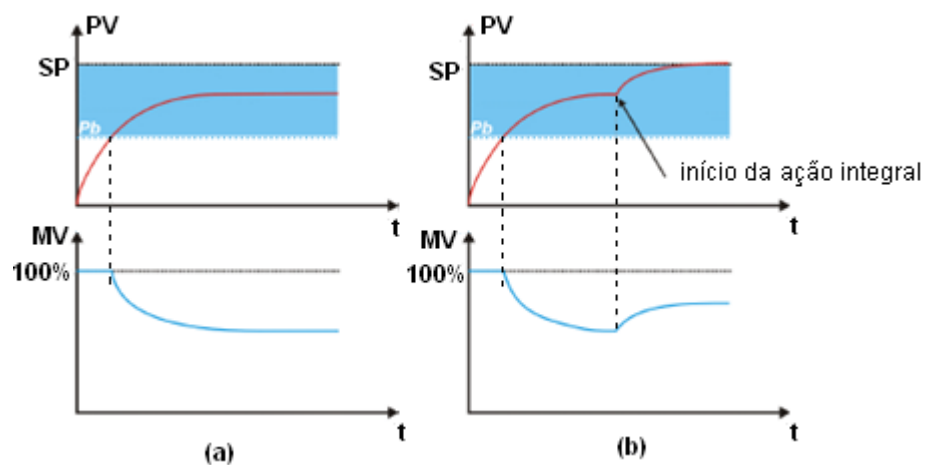


Figura 5. 12 - Efeito da ação integral [35].

Ação Derivativa do Controlador: A determinação de uma banda proporcional pequena permite que a variável de processo atinja o setpoint num curto intervalo de tempo, mas pode também causar *overshoot* (pico que ocorre na variável de processo, excedendo o valor de setpoint) ou provocar instabilidade da variável de processo. A ação derivativa através do ajuste do parâmetro denominado *tempo derivativo (Dt)*, tem o propósito de contornar esse problema. Para intervalos de tempo regular o controlador verifica a taxa com que o erro está variando, e soma à variável manipulada uma parcela proporcional a essa taxa. Sendo assim, a ação derivativa ocorre apenas em ocasiões onde a curva do gráfico da variável de processo em função do tempo apresenta inclinação, e deixa atuar na ocasião de erro em regime permanente. Os gráficos da **Figura 5. 13** mostram, em (a), uma situação onde a banda proporcional é pequena e o controlador não utiliza a ação derivativa. Em (b) a banda proporcional também é pequena; no entanto o controlador utiliza a ação derivativa, o que faz a variável de processo estabilizar pouco abaixo do setpoint, ocasionando uma situação de erro em regime permanente, onde a ação integral deve entrar em funcionamento para que o setpoint seja atingido. Assim como a ação integral, a ação derivativa não pode ser aplicada separadamente da ação proporcional.

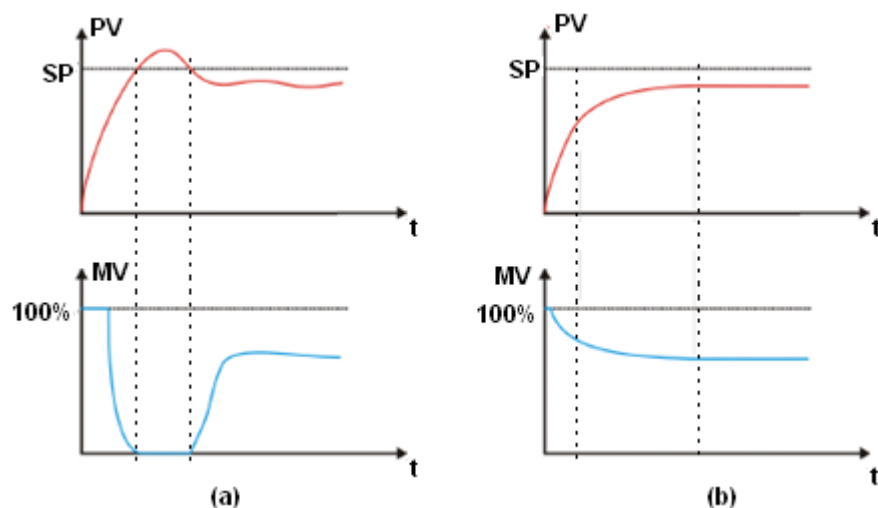


Figura 5. 13 – Ação derivativa do controlador PID. Em (a) a banda proporcional é pequena e o controlador não utiliza a ação derivativa; enquanto que em (b) a banda proporcional também é pequena, mas o controlador utiliza da ação derivativa [35].

A parte superior da **Figura 5. 14** mostra a fotografia do controlador PID utilizado, enquanto que a parte inferior mostra o esquema da parte de trás onde são feitas as conexões elétricas.

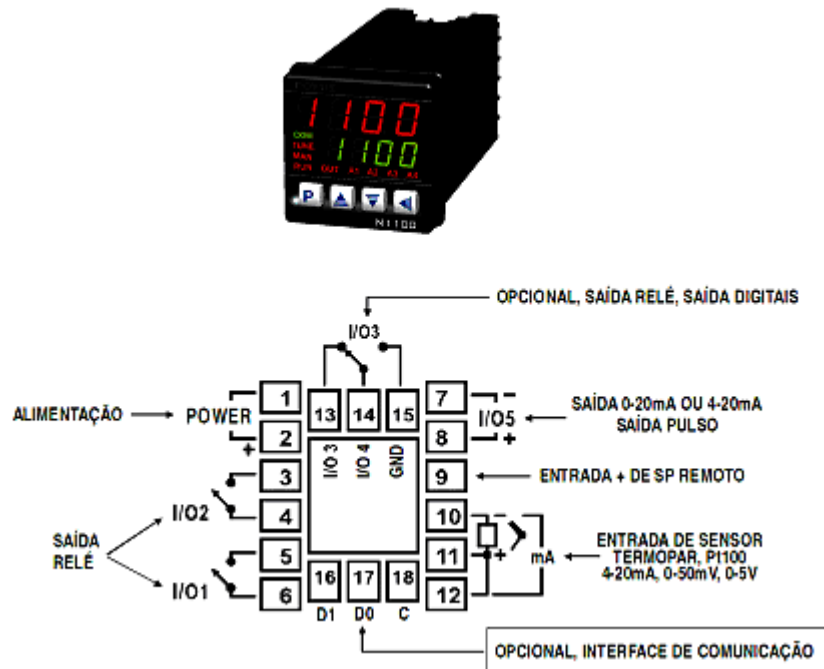


Figura 5. 14 - Fotografia do controlador PID com destaque para painel frontal (parte superior); e esquema dos pinos de conexão da parte de trás do controlador (parte inferior) [33].

Para que o controle seja feito de forma eficaz, ou seja, para que a temperatura (variável de processo) possa atingir rapidamente o setpoint e aí permanecer sem instabilidade, é necessário que os parâmetros P_b , I_r e D_t , sejam determinados. Em geral, os controladores apresentam automaticamente os valores de tais parâmetros, que na maioria das vezes não são os melhores, cabendo, portanto ao usuário determiná-los para cada situação específica.

A **Figura 5. 15** mostra um esquema do controlador PID atuando num dispositivo (célula ou porta-substrato) cuja temperatura deve ser controlada. O controlador recebe informações sobre a temperatura através dos pinos 10 e 11 conectados ao termopar; e

através das ações proporcional, integral e derivativa “decide” qual deve ser o valor a variável manipulada (potência elétrica) que é controlada através dos pinos 7 e 8.

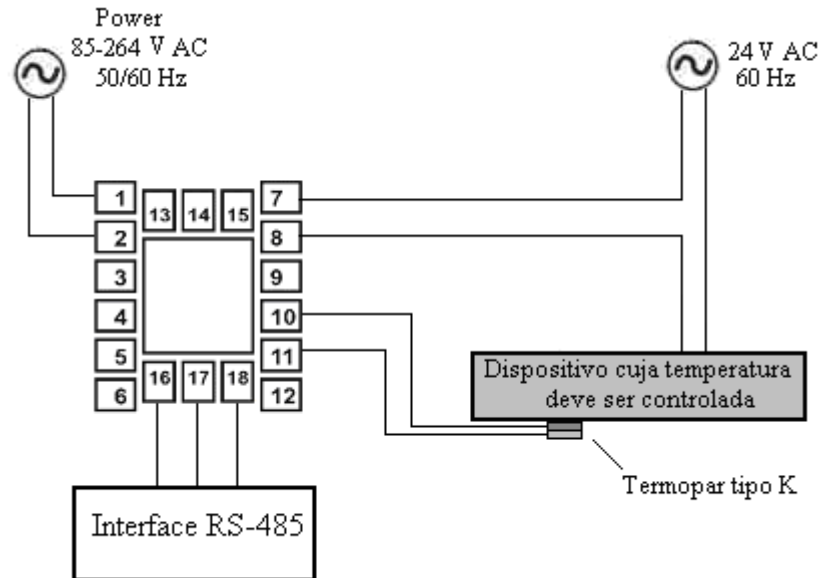


Figura 5. 15 - Esquema de ligação do controlador PID no dispositivo onde a temperatura será controlada.

O esquema mostrado acima é válido tanto para as células de efusão quanto para o porta-substrato. No entanto para esse último, a fonte AC de 24 V possui um variac que permite variar a tensão de 0 a 24V. Através da interface serial RS-485 mostrada na **Figura 5. 15**, o controlador PID pode corresponder com um computador, e assim todo comando feito diretamente no painel do controlador poderá ser feito através do computador. O Sistema de MBE construído, foi projetado com oito controladores; sendo um para o porta-substrato, e os outros sete, disponíveis para as células de efusão.

5.7.2 Sistema de Controle dos Obturadores

Os obturadores posicionados diante das células de efusão são destinados a interromper o feixe molecular que incide sobre o substrato, quando isso se fizer necessário. A **Figura 5. 16** mostra a parte inferior da câmara de crescimento do Sistema

de MBE, destacando as células e seus respectivos obturadores, que podem ser operados através de um giro direto no eixo onde se encontra o obturador.

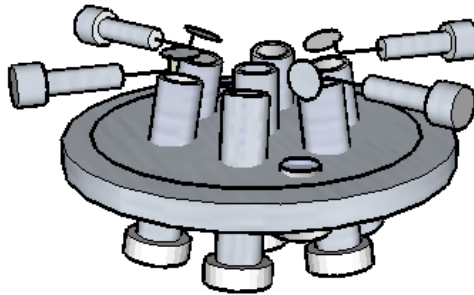


Figura 5. 16 - Protótipo da parte inferior da câmara de crescimento do Sistema de MBE, destacando as células e seus respectivos obturadores.

Esses obturadores podem ser comandados também por válvulas solenóides que são acionadas através do botão **6** destacado na **Figura 5. 17** ou pelo computador, conforme será descrito na **próxima seção**. As válvulas aqui utilizadas são classificadas como válvulas de controle direcional e são acionadas por efeito magnético através de uma corrente elétrica que passa pelas espiras de uma bobina solenóide. Essa válvula habilita a passagem de gás comprimido através do tubo 4' ou 4'', o que vai determinar se o comando 2 ficará posicionado em A ou em B. O comando 2 conectado mecanicamente ao eixo do obturador faz a transmissão de movimento, determinando a abertura ou fechamento desse. O Sistema de MBE construído conta com sete válvulas solenóides disponíveis, podendo acionar os obturadores conforme mostra a **Figura 5. 17**.

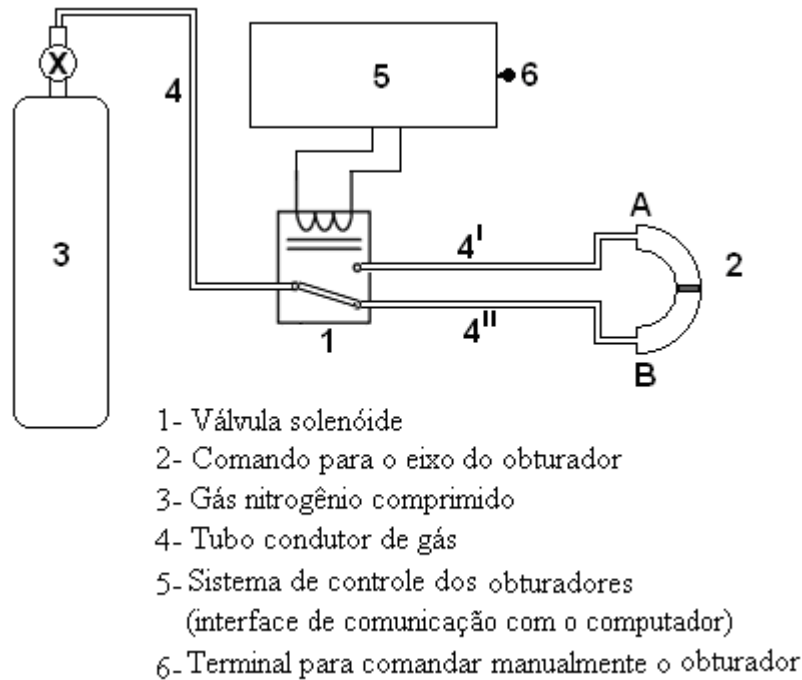


Figura 5. 17 – Sistema de controle dos obturadores. Quando o comando 2 encontra-se na posição A o obturador estará fechado, e quando na posição B o obturador estará aberto, permitindo que o fluxo molecular proveniente da célula possa incidir sobre o substrato.

5.7.3 Programa em Linguagem LABVIEW

Várias funções desempenhadas no Sistema de MBE, como a abertura ou fechamento dos *shutters*; alterações do setpoint para a temperatura de cada célula ou do porta-substrato; as ações de ligar ou desligar o aquecimento de cada forno; o acionamento ou interrupção do funcionamento de uma bomba de vácuo; podem ser executadas através do computador, o qual poderá também registrar em forma de tabela ou gráfico, a temperatura de cada forno. Para que o computador desempenhe essa tarefa, é necessário um software de controle. Esse *software* foi desenvolvido por estagiários do curso de Engenharia Elétrica, utilizando linguagem labview.

No estágio atual que o programa se encontra é possível alterar o setpoint da temperatura dos fornos; abrir e fechar cada shutter; e registrar a temperatura no decorrer do tempo para cada forno através de gráficos, gerando também um arquivo no formato txt.

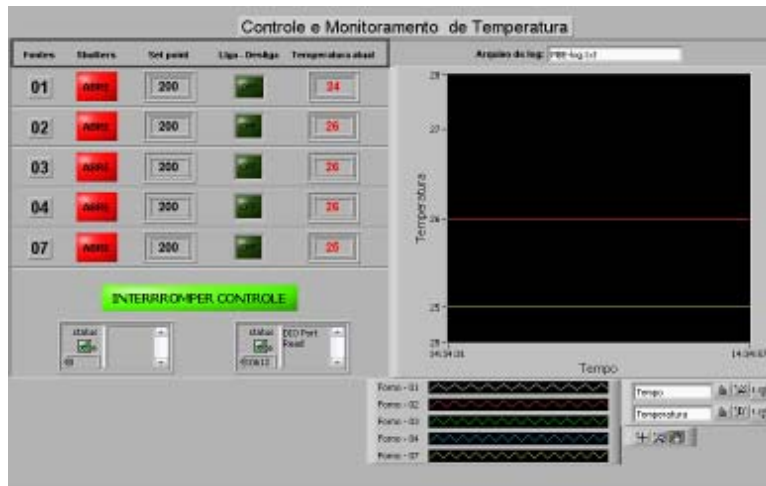


Figura 5. 18 – Painel de controle e monitoramento de temperatura das células de do porta-substrato.

Futuramente esse programa será implementado, permitindo, por exemplo, controlar o tempo em que cada obturador permanecerá aberto; programar o instante em que cada forno será ligado e desligado e variar de maneira programada o setpoint de temperatura para os fornos.

A **Figura 5. 19** mostra de forma bem simplificada, o esquema de controle do Sistema de MBE. Nesta figura, (1) representa a câmara de crescimento do Sistema; (2) representa o controle manual dos obturadores; (3) representa os controladores PID, que podem ser operados diretamente através de seus respectivos painéis; (4) e (5) são as interfaces que fazem a conexão do computador, com os obturadores e fornos respectivamente; e (6) representa o computador.

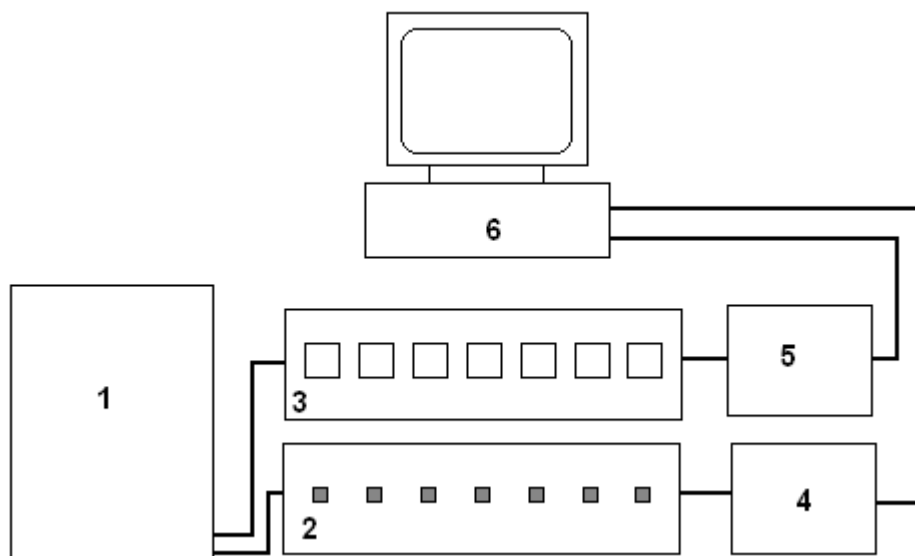


Figura 5. 19 – Sistema de controle de algumas funções do Sistema de MBE, através do computador.

CAPÍTULO 6 - TESTES E CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA DE MBE

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do trabalho, mostrando de maneira completa o Sistema de MBE que construímos; o vácuo obtido nas câmaras de introdução e de crescimento; o comportamento do porta-substrato e das células de efusão. Será mostrada também de maneira sucinta a parte de automação e controle do Sistema.

6.1 O Sistema de MBE

A **Figura 6. 1** mostra uma foto do Sistema de MBE que construímos. O lado esquerdo da foto é o Sistema em si. A parte central contém partes da automação do Sistema. Do lado direito está o computador, através do qual, várias funções do Sistema podem ser controladas.



Figura 6. 1 – Sistema de MBE, construído no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

6.2 Caracterização do Vácuo

6.2.1 Redução da pressão na câmara de introdução

Depois de montada toda estrutura citada na **seção 6.1**, começamos por fazer os testes de vácuo nas câmaras do Sistema. Com a utilização das bombas mecânicas e turbomolecular, que são as bombas responsáveis para fazer vácuo na câmara de introdução, observamos que nesta, a pressão reduzia para valores da ordem de 10^{-5} Torr em aproximadamente 25 minutos, atingindo 10^{-6} Torr após 1 hora.

6.2.2 Redução da pressão na câmara de deposição

Quando a câmara de deposição é exposta à pressão ambiente; o processo de realização de vácuo na mesma deve ser iniciado com a utilização das bombas mecânica e turbomolecular. Com essas bombas a pressão na câmara reduz para valores da ordem de 10^{-6} Torr, e a partir daí o bombeamento será feito exclusivamente pela bomba iônica que se encarrega de reduzir a pressão para algo da ordem de 10^{-8} Torr.

Entretanto, o melhor vácuo possível, requer que a câmara já tenha passado pelo processo de dessorção das moléculas que inicialmente estavam adsorvidas em suas paredes internas. Sendo assim, iniciamos o processo de dessorção na superfície interna da câmara, que consiste em aquecer suas paredes mantendo o bombeamento através da bomba iônica. Dessa forma, as paredes da câmara foram aquecidas, partindo da temperatura ambiente até 120°C . A **Figura 6. 2** mostra através de dois gráficos, a relação entre a temperatura nessas paredes e a pressão no interior da câmara no decorrer do tempo. Nesse gráfico verificou-se que a pressão cresceu, passou por um máximo, e em seguida diminuiu. Observou-se ainda que a pressão na câmara, a partir do instante 550 minutos continuou decrescendo, porém muito lentamente. A forma ideal para realizar a degaseificação da câmara seria manter o aquecimento sem interrupção por um intervalo de tempo de cinco dias. Entretanto nosso procedimento foi de aquecer a câmara durante o dia, e interromper o aquecimento à noite. Assim procedemos durante os cinco dias. Foi observado que para uma mesma temperatura, a pressão na câmara

apresentada num determinado dia, era sempre menor que no dia anterior. Desta maneira a pressão na câmara para temperatura ambiente teve seu valor reduzido para $2,0 \times 10^{-8}$ Torr.

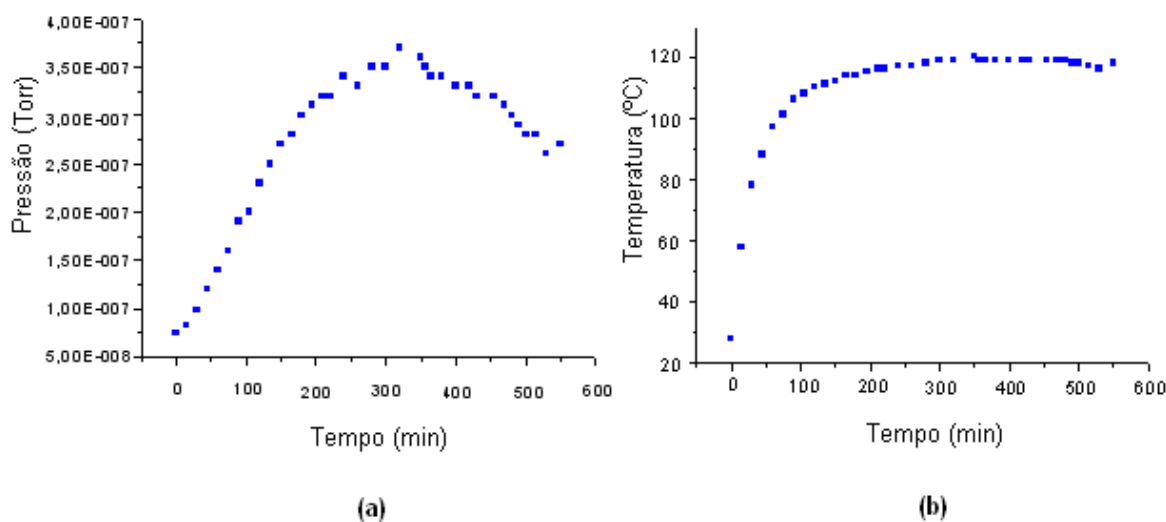


Figura 6. 2 – Pressão de fundo na câmara de crescimento em função do tempo (a). Temperatura nas paredes da câmara de crescimento em função do tempo (b).

6.2.3 Degaseificação das Células e do Porta-substrato

Uma célula recém colocada no Sistema de MBE, geralmente possui muitas moléculas adsorvidas em suas superfícies; e ao serem aquecidas comprometem a pressão de fundo da câmara de crescimento. Por esse motivo, é necessário que seja feito o processo de degaseificação de qualquer componente que possa ser aquecido no interior da câmara de deposição. Para realizar o processo de dessorção das moléculas adsorvidas no porta-substrato e nas células, adotamos o mesmo procedimento descrito na seção anterior. Tanto as células, quanto o porta-substrato possuem sistema próprio de aquecimento, que permite obter temperatura de até 1000°C . Entretanto o processo de degaseificação desses dispositivos foi feito, mantendo suas temperaturas em 400°C . Conforme foi citado na **Seção 6.2.2**, ao realizar o processo de degaseificação da câmara de crescimento, a pressão chegou a um mínimo de $2,0 \times 10^{-8}$ Torr, mas como mostra a

Figura 6. 3, ao elevar a temperatura das células e do porta-substrato para 400°C, a pressão do Sistema aumentou consideravelmente.

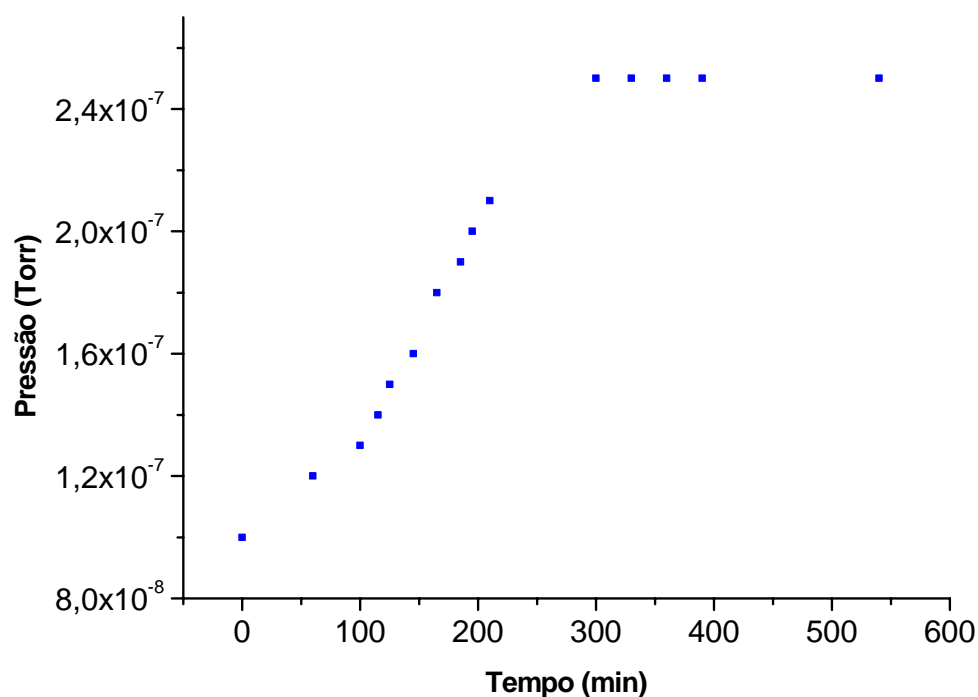


Figura 6. 3 – Pressão de fundo na câmara de crescimento durante o processo de aquecimento das células e do porta-substrato.

Observando o gráfico nota-se que a pressão encontra-se estabilizada a partir do instante 300 minutos. Isto significa que a partir desse instante toda molécula dessorvida, é retirada do interior da câmara através da bomba de vácuo. Mantendo o aquecimento, a tendência da pressão é diminuir, depois de várias horas. O mesmo comentário feito para a degaseificação das paredes internas da câmara de crescimento, aplica-se também às células e ao porta-substrato. Então, a maneira ideal de degasar esses dispositivos, é manter o aquecimento ligado por alguns dias sem interrupção. Entretanto, optamos por fazê-lo apenas durante o dia e desligar o aquecimento durante a noite. Procedendo assim, no findar de cinco dias verificou-se na câmara, para a temperatura ambiente; pressão de $8,70 \times 10^{-9}$ Torr.

6.3 Medidor de Espessura e Caracterização da Pressão Equivalente de Fluxo das Células

O medidor de espessura por pressão equivalente de fluxo, já citado na **seção 5.4.2** é um medidor de vácuo tipo Bayard-Alpert, cuja fotografia é mostrada na **Figura 6. 4**. Quando posicionado diante do porta-substrato, este medidor indica a pressão equivalente de fluxo proveniente das células, e quando fora dessa posição, mede a pressão de fundo da câmara de crescimento. A pressão equivalente de fluxo indica se existe ou não um feixe molecular incidindo no substrato. Essa pressão pode indicar o tempo necessário para que uma camada de determinada espessura seja formada sobre o substrato.

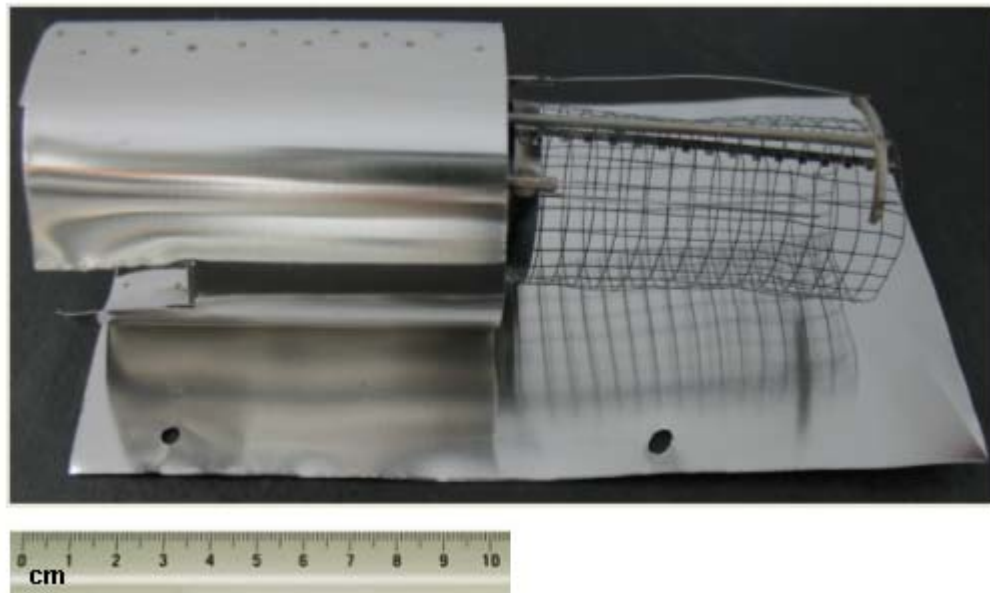


Figura 6. 4 - Medidor tipo Bayard-Alpert, usado para medir a pressão equivalente do fluxo vindo das células de efusão.

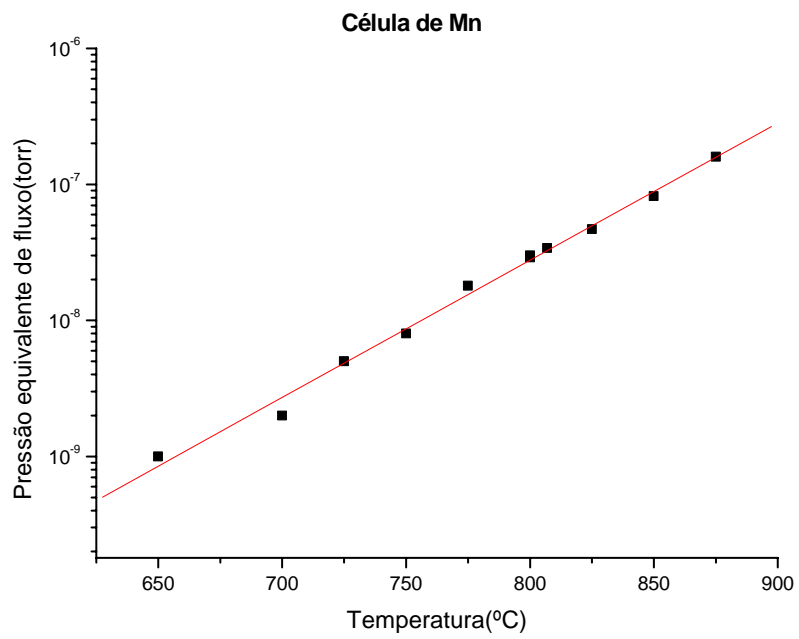
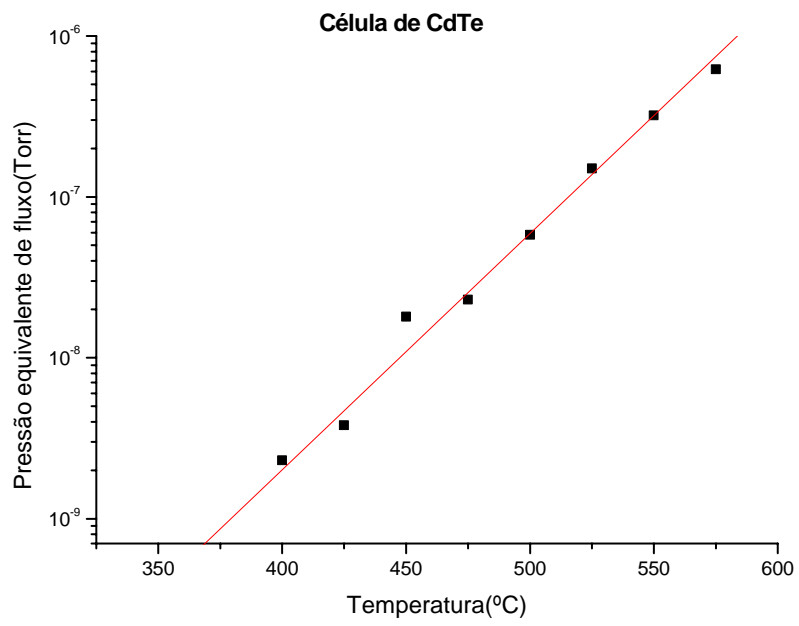
Para caracterizar a pressão equivalente de fluxo das células; fizemos algumas medidas, cujos resultados encontram-se na **Tabela 6. 1**. Posicionamos o medidor de vácuo diante do porta-substrato, mantendo fechados todos os obturadores individuais das células. Iniciamos por caracterizar a pressão equivalente de fluxo da célula de CdTe. Para isso, sua temperatura era aumentada para um determinado valor, através de seu aquecimento resistivo, mantendo fechado o shutter da célula. Quando a temperatura estabilizava, anotávamos a pressão, a qual foi denominada na tabela como pressão inicial. Essa pressão é na realidade a pressão de fundo da câmara. Em seguida o shutter era aberto e a pressão aumentava, e rapidamente estabilizava num determinado valor o

qual foi denominado pressão final. A variação de pressão (ΔP) apresentada deve-se, portanto ao feixe molecular vindo da célula de efusão; ou seja, à pressão equivalente de fluxo. Esse procedimento de medida foi repetido várias vezes (no mínimo três vezes) para uma mesma célula, conforme listado na **Tabela 6. 1**. Sempre que estávamos caracterizando a pressão equivalente de fluxo de uma determinada célula, todas as outras permaneciam em baixa temperatura e com seus respectivos shutters fechados.

Célula 1 (CdTe)				Célula 2 (Mn)			
Temperatura (°C)	ΔP (Torr)	Pressão inicial (Torr)	Pressão final (Torr)	Temperatura (°C)	ΔP (Torr)	Pressão inicial (Torr)	Pressão final (Torr).
350	3,0E-10	8,6E-09	8,9E-09	650	1,0E-09	1,7E-08	1,8E-08
400	2,3E-09	8,7E-09	1,1E-08	700	2,0E-09	1,8E-08	2,0E-08
425	3,8E-09	9,20E-09	1,30E-08	725	5,0E-09	1,6E-08	2,1E-08
450	1,8E-08	8,9E-09	2,7E-08	750	8,0E-09	1,9E-08	2,7E-08
475	2,3E-08	9,3E-09	3,2E-08	775	1,80E-08	1,70E-08	3,50E-08
500	5,8E-08	1,0E-08	6,8E-08	807	3,4E-08	2,3E-08	5,7E-08
525	1,5E-07	1,1E-08	1,6E-07	800	2,9E-08	2,2E-08	5,1E-08
550	3,2E-07	1,2E-08	3,3E-07	825	4,7E-08	2,5E-08	7,2E-08
575	6,2E-07	2,6E-08	6,5E-07	850	8,2E-08	2,8E-08	1,1E-07
				875	1,6E-07	3,2E-08	1,9E-07
				800	3,0E-08	1,8E-08	4,8E-08
Célula 3 (Zinco)				Célula 4 (Telúrio)			
Temperatura (°C)	ΔP (Torr)	Pressão inicial (Torr)	Pressão final (Torr)	Temperatura (°C)	ΔP (Torr)	Pressão inicial (Torr)	Pressão final (Torr).
200	4,0E-09	1,5E-08	1,9E-08	290	1,7E-08	1,8E-08	3,5E-08
225	2,1E-08	2,1E-08	4,2E-08	295	2,1E-08	1,7E-08	3,8E-08
250	9,6E-08	1,4E-08	1,1E-07	300	3,0E-08	1,9E-08	4,9E-08
275	2,4E-07	2,7E-08	2,7E-07	310	5,1E-08	1,9E-08	7,0E-08
300	6,4E-07	2,8E-08	6,7E-07	320	8,3E-08	1,7E-08	1,0E-07
325	1,4E-06	3,0E-08	1,4E-06	325	1,0E-07	1,9E-08	1,2E-07
350	3,1E-06	3,4E-08	3,1E-06	330	1,4E-07	1,9E-08	1,6E-07
				340	2,2E-07	1,9E-08	2,4E-07
				350	3,6E-07	1,9E-08	3,8E-07
				355	4,6E-07	2,1E-08	4,8E-07
				360	5,4E-07	1,9E-08	5,60E-07

Tabela 6. 1 - Pressão equivalente de fluxo das células do Sistema.

Analisando os dados da tabela é possível notar o comportamento exponencial da pressão equivalente de fluxo em função da temperatura. A **Figura 6. 5** mostra a pressão equivalente de fluxo (ΔP) em função da temperatura para as quatro células, onde o eixo das ordenadas encontra-se em escala logarítmica.



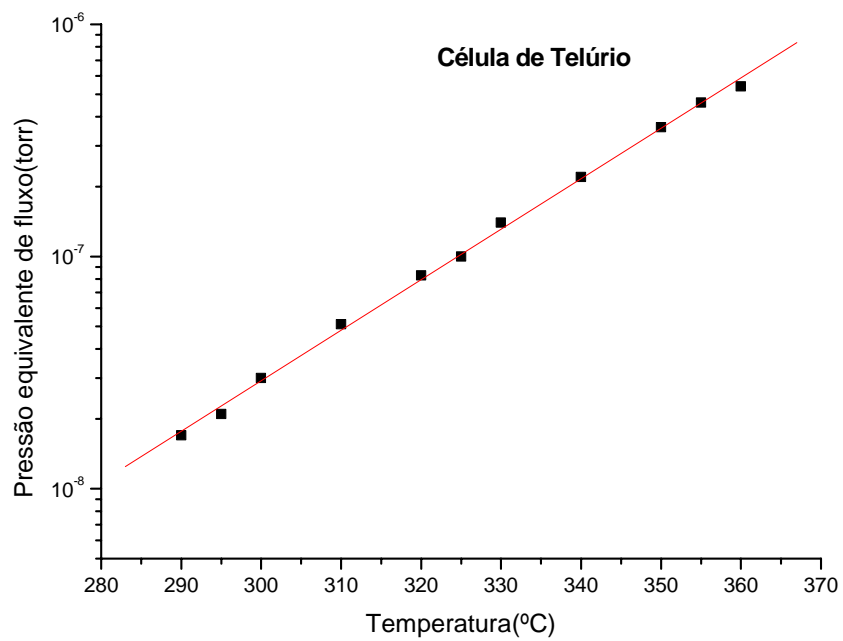
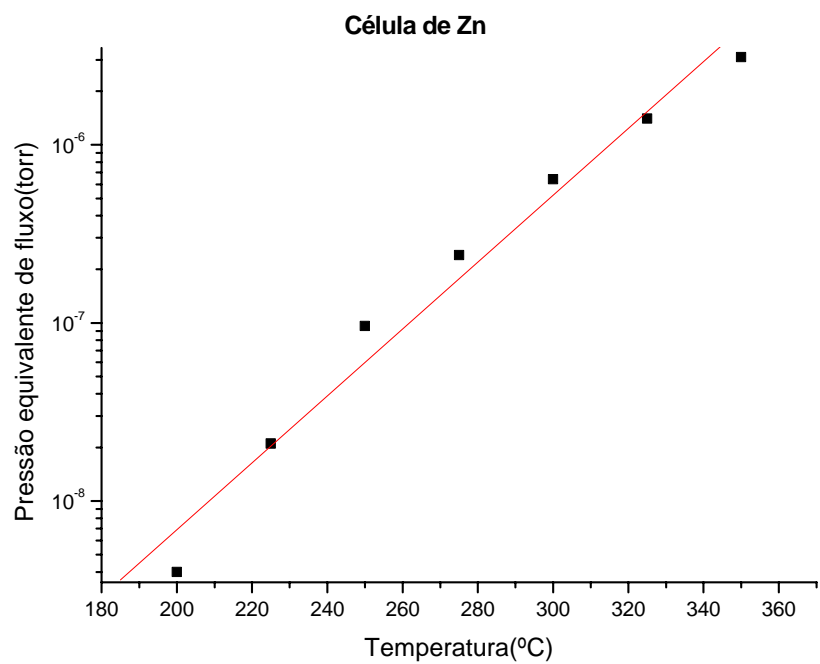


Figura 6. 5 – Gráfico da pressão equivalente de fluxo para as quatro células que encontram em funcionamento no Sistema de MBE.

6.4 Caracterização das Células de Efusão (Comportamento da Temperatura Durante o Aquecimento)

As células utilizadas no Sistema MBE que construímos, conforme descrito são células de efusão. A **Figura 6. 6** mostra uma fotografia da célula construída. Embora tenha sido projetado para sete células, o Sistema conta com quatro delas em funcionamento. Essas células encontram-se carregadas com CdTe (telureto de cádmio), Mn (manganês), Zn (zinco) e Te (telúrio).

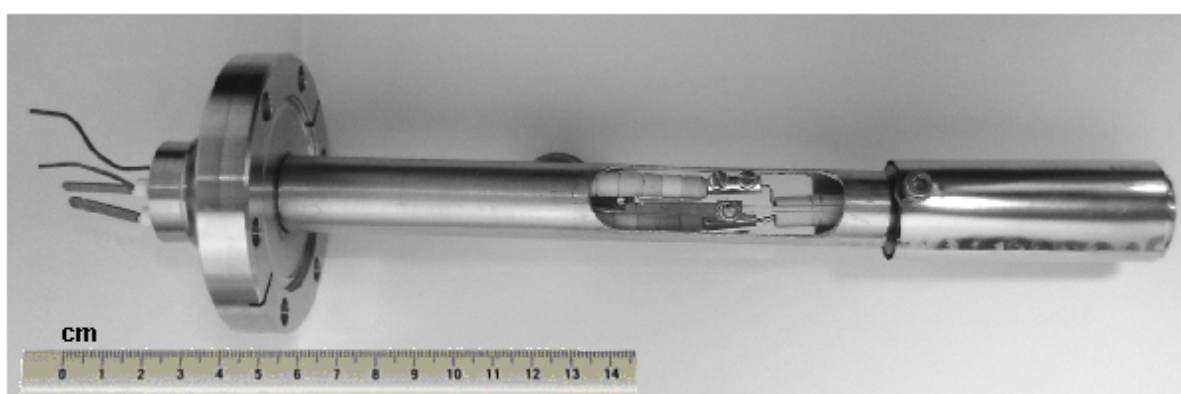


Figura 6. 6 - Célula de efusão utilizada no Sistema de MBE. O Sistema que construímos conta com quatro células deste tipo.

Num Sistema de MBE é de grande importância o conhecimento do comportamento de cada célula, no que se refere ao tempo necessário para que ela possa atingir uma determinada temperatura, a espessura do filme que ela é capaz de crescer por unidade de tempo, ou seja, qual é a velocidade de crescimento do filme correspondente ao feixe molecular proveniente da célula. Quanto ao tempo necessário para atingir determinada temperatura; além das células, é preciso também conhecer o comportamento do porta-substrato. Conforme já citado no **Capítulo 5**, cada célula, bem como o porta-substrato disponibiliza de uma resistência que proporciona o aquecimento através do efeito Joule. A temperatura desta célula é monitorada através de um termopar, que envia informações para um sistema de controle, denominado controlador PID. O gráfico da **Figura 6. 7**, mostra o comportamento da temperatura na célula de CdTe, para a qual determinamos a temperatura de setpoint (temperatura com a qual se deseja que a célula opere) como sendo de 600°C. Submetida a essa condição, esta célula demorou aproximadamente 23 minutos para atingir a temperatura de setpoint,

apresentando um overshoot de 7°C , ou seja, a temperatura excedeu 7°C , acima do valor pré-determinado.

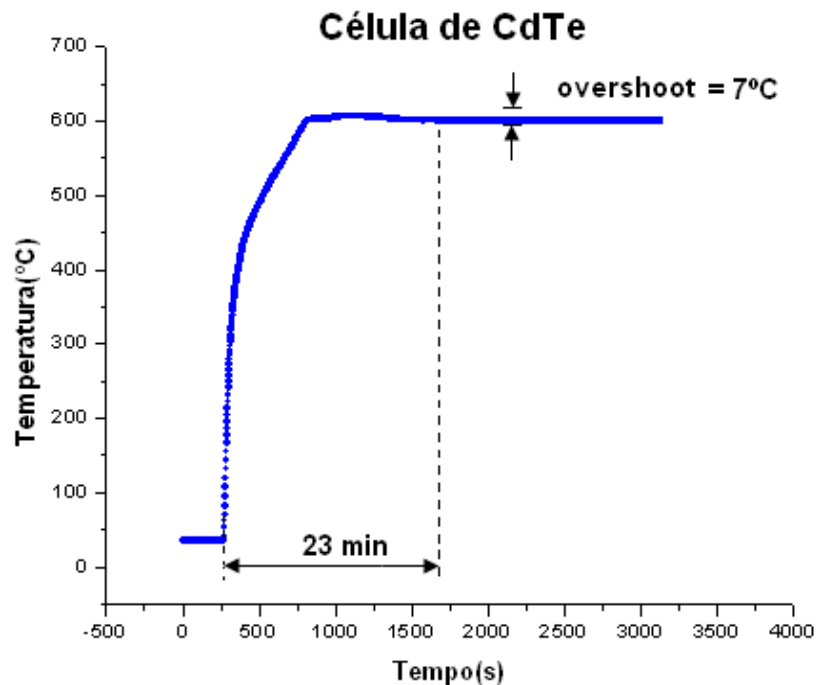


Figura 6.7 - Comportamento da temperatura na célula de CdTe. Determinando a temperatura de setpoint desta célula como 600°C , observou-se um overshoot de 7°C , e um intervalo de tempo de 20 minutos para atingir a temperatura de setpoint.

É sempre interessante que o overshoot seja o menor possível; e que a célula atinja a temperatura de setpoint num pequeno intervalo de tempo. O dispositivo que se encarrega de combinar essas duas condições é o controlador PID, descrito na **seção 5.7.1**.

O comportamento das outras células no que se refere ao tempo para atingir a temperatura de setpoint, não é exatamente igual ao da célula de CdTe, mas apresenta comportamento bastante parecido. A **Figura 6.8** mostra o comportamento das quatro células para o setpoint de 200°C .

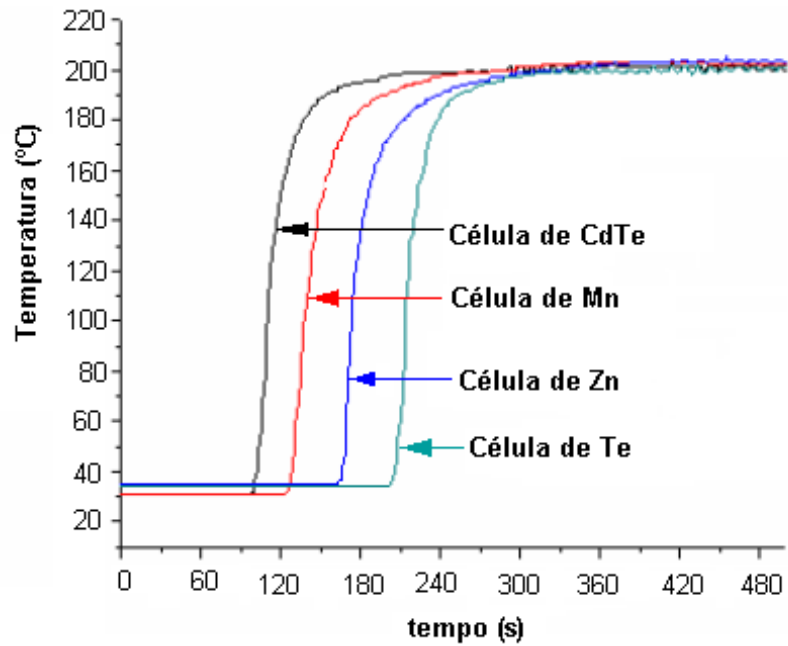


Figura 6. 8 – Variação de temperatura nas células durante o processo de aquecimento.

6.5 Perfilômetro

Para medir a espessura das amostras crescidas, usamos a técnica de perfilometria, que consiste em fazer varreduras sobre a amostra com a utilização de uma ponteira. O aparelho que permite realizar tal técnica é denominado *perfilômetro*, e seu esquema é mostrado na **Figura 6. 9**.

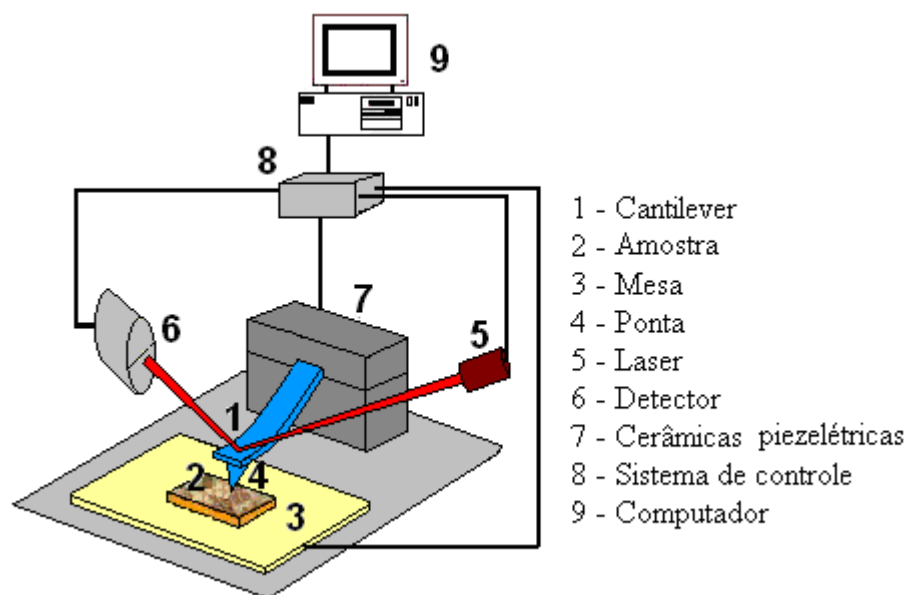


Figura 6. 9 – Desenho esquema de um perfilômetro.

O princípio de funcionamento do perfilômetro consiste numa ponta fixada numa alavanca denominada cantilever e esse por sua vez encontra-se conectado em cerâmicas piezelétricas. O processo de varredura pode ser feito, através do movimento da ponta sobre a amostra que permanece parada, ou através do movimento da amostra sob a ponta fixa. O perfilômetro que utilizamos opera da segunda forma. A amostra é colocada sobre a mesa que se movimentada horizontalmente, de tal modo a manter contato permanente com a ponta. Devido à rugosidade da amostra, o cantilever pode ser deformado de maneira a fazer a ponta deslocar-se na direção vertical. Para traçar o perfil da superfície da amostra, utiliza-se um laser que incide sobre o cantilever e é refletido para um detector de duas secções. A intensidade de luz que incide nessas secções é transformada em corrente elétrica. Devido às deflexões sofridas pelo cantilever, a intensidade da luz nas duas regiões do sensor apresenta variações que são transformadas em variações da corrente elétrica. Um sistema de controle recebe essas informações e as envia para o computador que possui um programa capaz de transformá-las no perfil da amostra. A ponta do perfilômetro opera em contato permanente com a amostra, mantendo sobre ela uma força constante. Por esse motivo o cantilever é conectado a um conjunto de cerâmicas piezelétricas que se encarregam de movimentá-lo como um todo, para cima e para baixo, no intuito de compensar sua deformação, permitindo que a força da ponta sobre a amostra mantenha constante.

A **Figura 6. 10** mostra uma fotografia do perfilômetro que utilizamos para medir a espessura das amostras. Este aparelho possui um programa cujo “setup” possui vários parâmetros que podem ser ajustados para o processo de varredura [34]. Através do computador, podemos acompanhar a varredura em tempo real. Uma fotografia do painel do programa deste perfilômetro está mostrada da **Figura 6. 11**.



Figura 6. 10 – Perfilômetro usado pra medir a espessura das amostras.

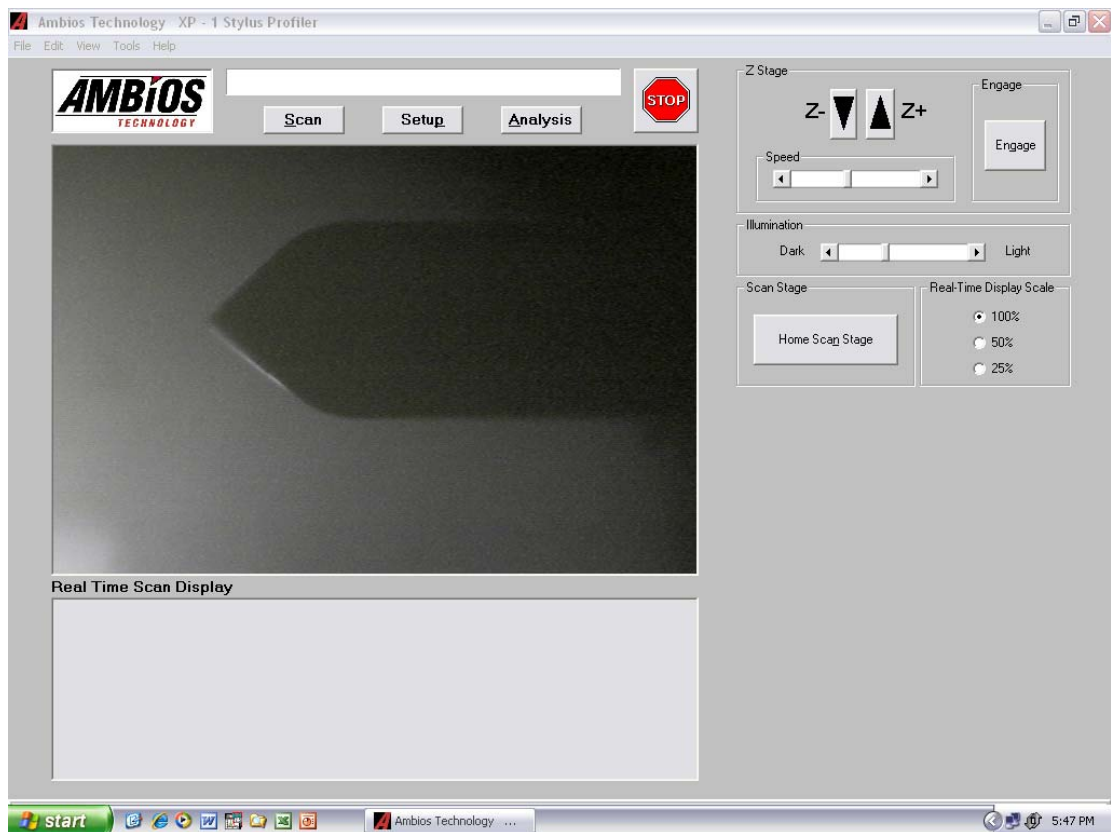


Figura 6. 11 – Painel do programa utilizado pelo perfilômetro.

Quando uma varredura é concluída, o programa gera automaticamente uma imagem do perfil da superfície por onde a ponta passou. Um perfil referente a uma das amostras que caracterizamos está mostrada na **Figura 6. 12**. A diferença de altura entre as intersecções da curva obtida e os cursores R e M, informa a altura do degrau e, portanto a espessura do filme crescido.

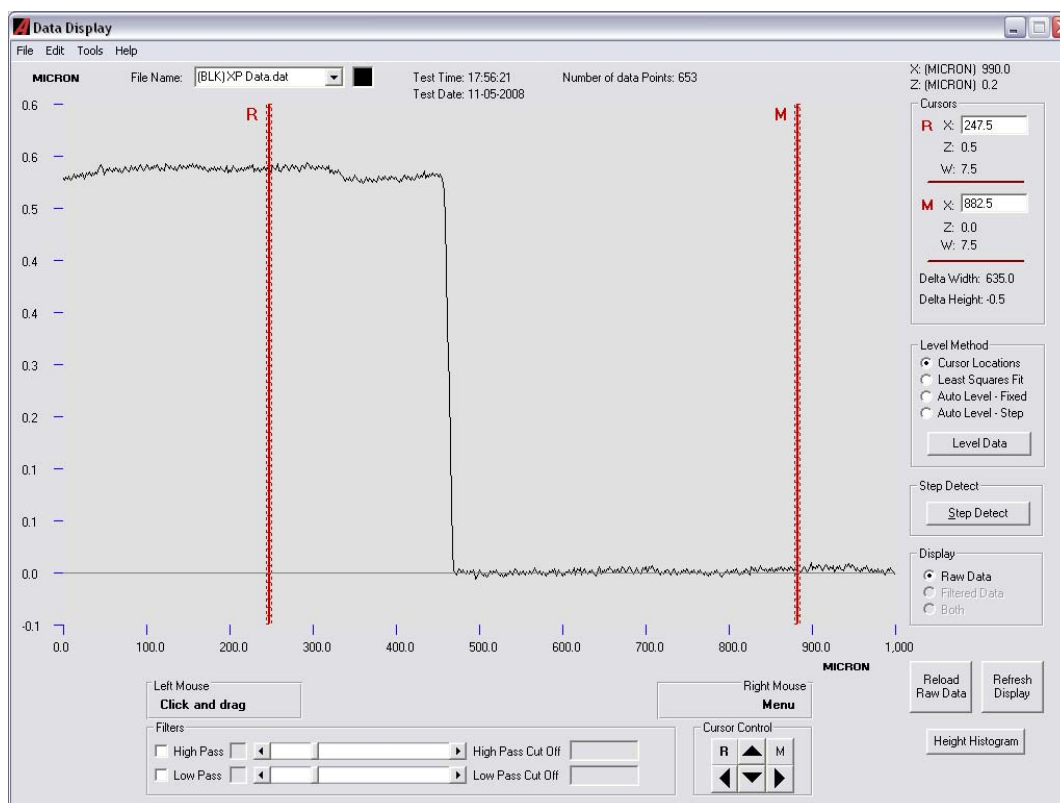


Figura 6. 12 – Perfil gerado da amostra de CdTe destacada na **Tabela 6. 2**.

6.6 Caracterização das Camadas de CdTe e Mn

A caracterização das amostras que crescemos foi basicamente em relação à medida da espessura e da uniformidade dessa espessura, pois esse procedimento permite verificar se o fluxo molecular incide sobre o substrato de forma regular. Cada filme de CdTe ou Mn, foi crescido sobre um substrato de silício, que foi cortado com área de 0,9 cm x 0,9 cm, e fixado no porta-substrato através de duas garras, conforme mostra a **Figura 6. 13**. Essas garras protegem parte da área do substrato, impedido que o fluxo

molecular incida na região protegida. Depois de realizado o crescimento, o filme forma um degrau na parte protegida como pode ser visto na **Figura 6. 13b**.

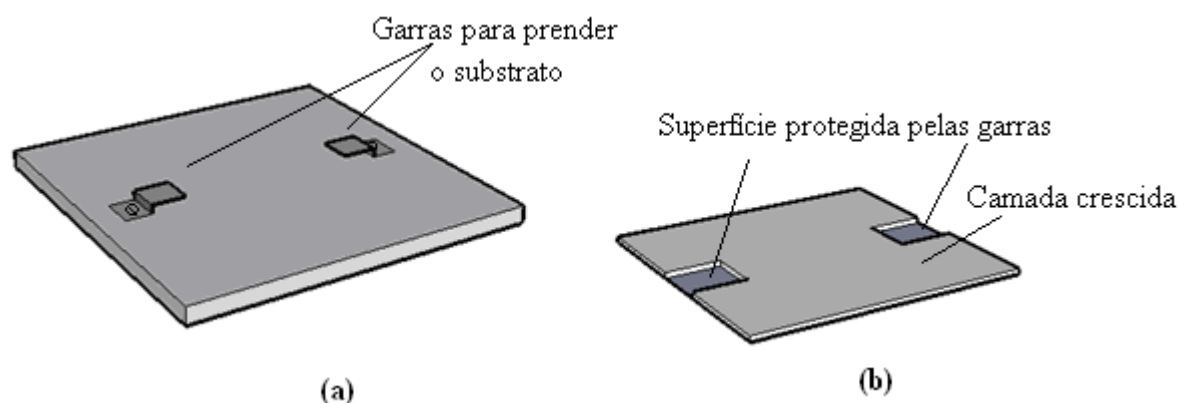


Figura 6. 13 - Detalhes do porta-substrato e do filme crescido sobre o substrato, destacando o degrau formado, através do qual se mede a espessura da camada crescida.

Utilizando o perfilômetro, fizemos em média cinco varreduras em cada amostra, subindo ou descendo o degrau em posições diferentes. Utilizando a média aritmética das alturas que o degrau apresentava em cada posição, construímos a **Tabela 6. 2**.

Amostra Nº. e material	Temperatura da célula (°C)	Espessura da camada (nm)	Tempo de cresc. (h)	Velocidade de cresc. (nm/h)
CdTe	650	1440	0,50	2880
CdTe	600	530	0,50	1060
CdTe	625	970	0,50	1940
CdTe	550	264	1,00	264
CdTe	575	575	1,00	575
CdTe	675	940	0,25	3760
Mn	906	150	3,00	50
Mn	850	140	8,00	17,5
Mn	875	206	6,00	34,3

Tabela 6. 2 – Espessura do filme crescido pelas células de CdTe e Mn , para uma determinada unidade de tempo em função da temperatura.

De posse dos dados da **Tabela 6. 2**, que foram medidos com a utilização do perfilômetro, construímos os gráficos mostrados na **Figura 6. 14**, onde se verifica o caráter exponencial da velocidade de crescimento do filme em função da temperatura, uma vez que a velocidade de crescimento encontra-se em escala logarítmica.

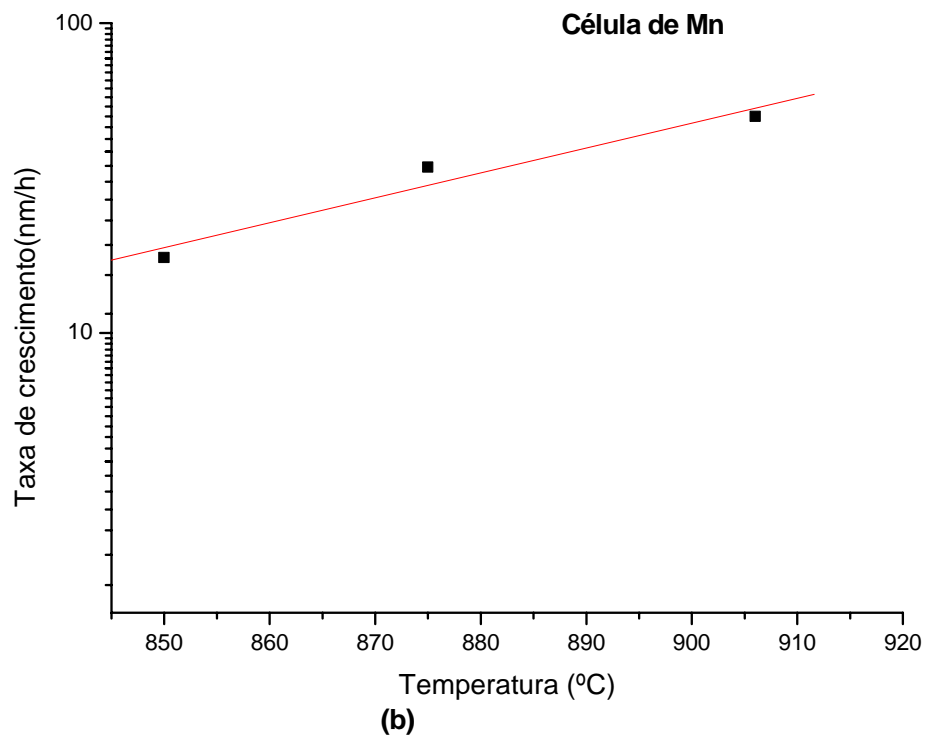
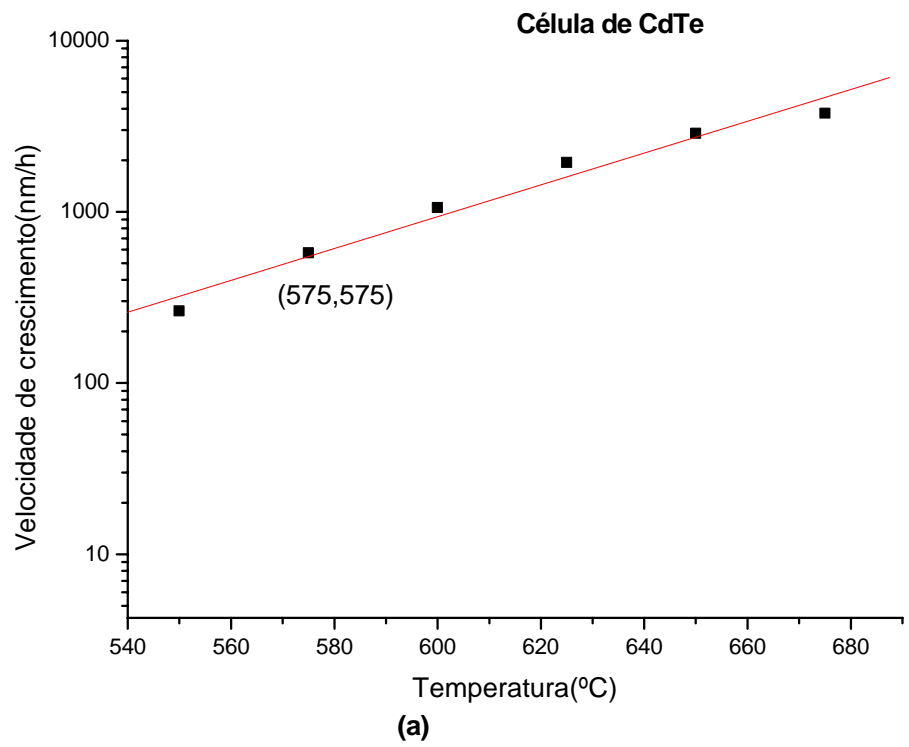
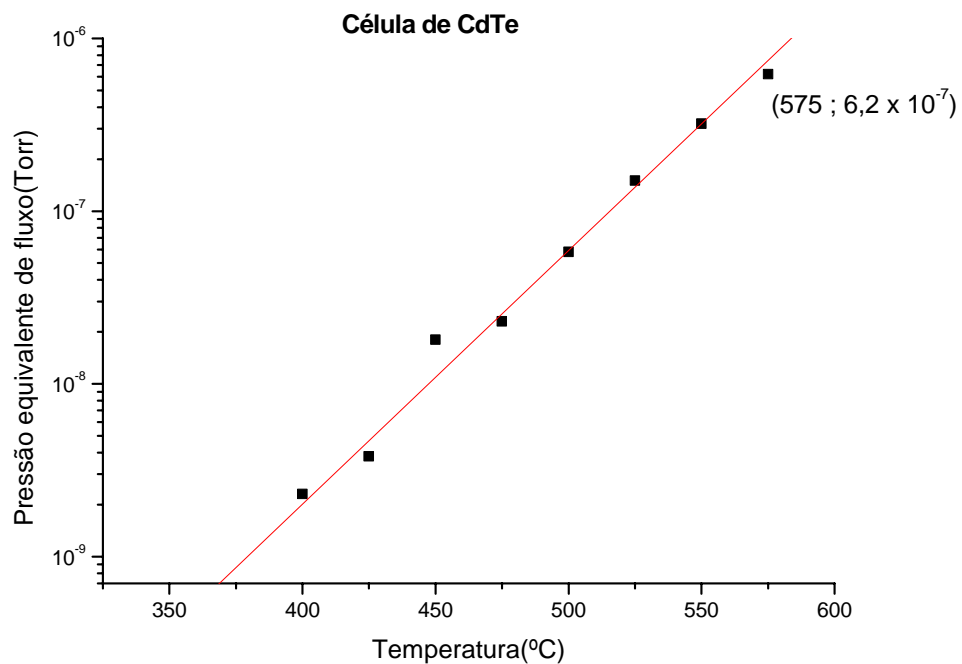
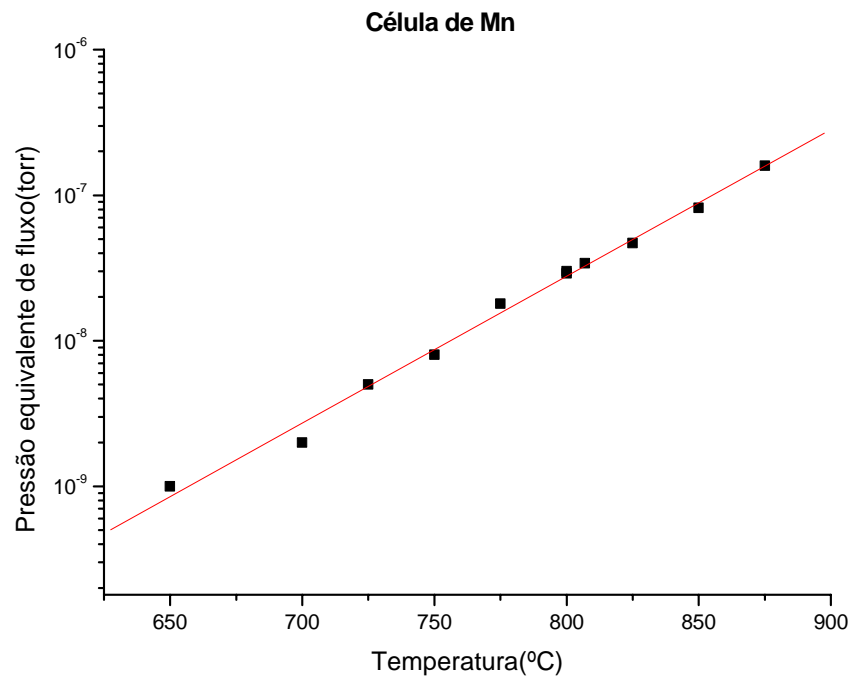


Figura 6. 14 - Velocidade de crescimento dos filmes produzidos pelas células de CdTe e Mn.

Observando a **Figura 6. 14a**, através do par ordenado (575, 575) destacado no gráfico, nota-se que a célula de CdTe possui a capacidade de crescer filmes à razão de 575 nm/h, quando sua temperatura é de 575°C. Entretanto essa temperatura que é indicada pelo display do controlador PID, pode não ser reproduzível. As razões para isso podem ser a retirada e posterior colocação da célula no Sistema, ou a variação da quantidade de material que ela comporta. No primeiro caso o sensor de temperatura pode ter sua posição alterada. No segundo caso a célula pode apresentar um gradiente de temperatura. Sendo assim, o mesmo valor de temperatura indicado pelo display em épocas diferentes pode não ter o mesmo significado. Ou seja, no caso da célula de CdTe, não é sempre que a temperatura de 575°C garante uma velocidade de crescimento de 575 nm/h. Para contornar esse problema, utilizamos a pressão equivalente de fluxo gerada por cada célula. Na **Figura 6. 15a** é mostrada a pressão equivalente de fluxo para as célula de CdTe, onde o par ordenado temperatura e pressão (575; $6,2 \times 10^{-7}$), foi obtido na mesma ocasião em que se obteve **Figura 6. 14a**. Portanto, sempre que a pressão equivalente de fluxo da célula de CdTe for $6,2 \times 10^{-7}$ Torr, a velocidade de crescimento do filme será de 575 nm/h. É possível então, conhecer a velocidade com a qual uma célula é capaz de crescer um filme, conhecendo apenas a sua pressão equivalente de fluxo.



(a)

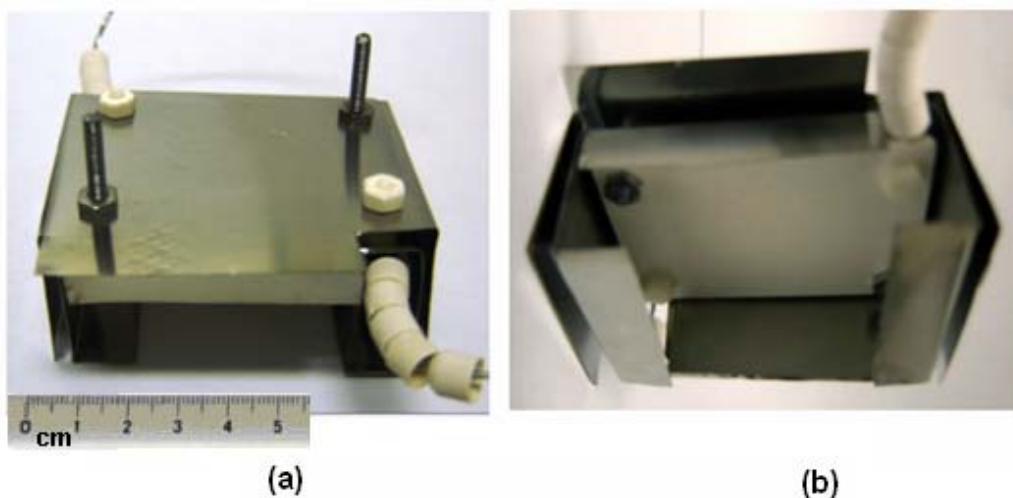


(b)

Figura 6. 15 – Pressão equivalente de fluxo das células de CdTe e Mn.

6.7 Caracterização do Porta- substrato

A **Figura 6. 16** mostra o porta-substrato construído para o Sistema, destacando em (a) a parte superior, e em (b) a parte inferior onde o substrato é encaixado. Assim como cada uma das células, o porta-substrato também possui o seu controlador PID, para o controle de temperatura.



(a)

(b)

Figura 6. 16 – Porta-substrato. (a) Parte superior; (b) parte inferior onde o substrato é encaixado.

Os testes realizados com o porta-substrato, para verificar o comportamento de sua temperatura durante o processo de aquecimento, mostraram resultados como ilustra o gráfico da **Figura 6.17**, onde a temperatura de setpoint é de 600°C.

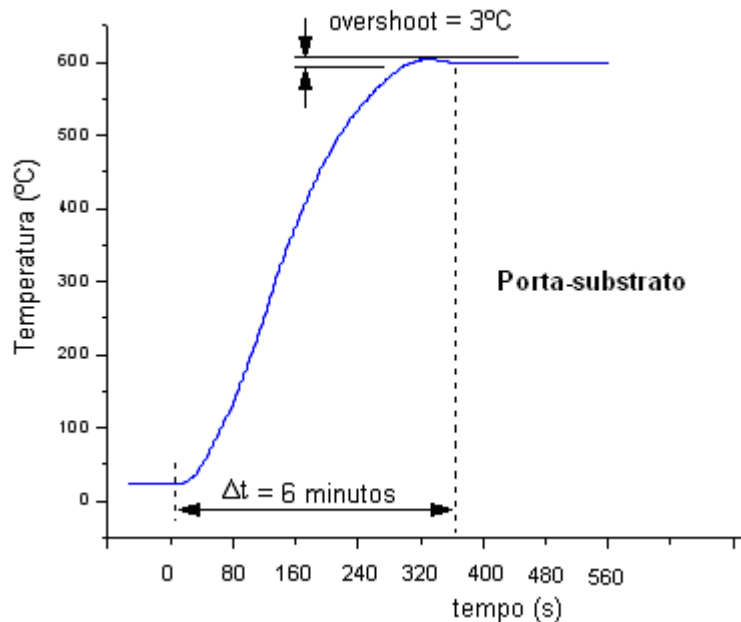
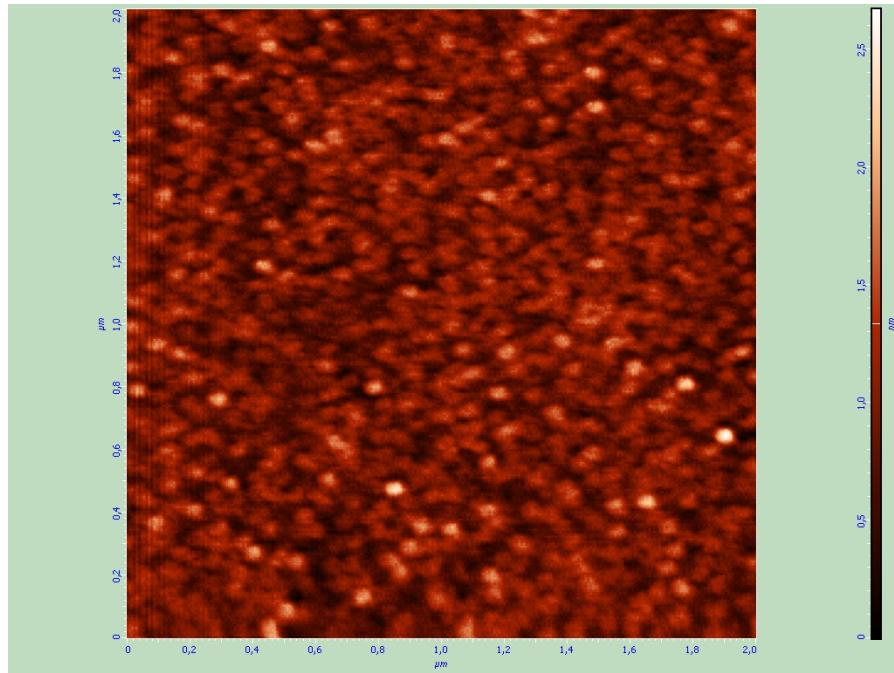


Figura 6.17 – Comportamento da temperatura no porta-substrato, quando aquecido desde a temperatura ambiente até a temperatura de 600°C.

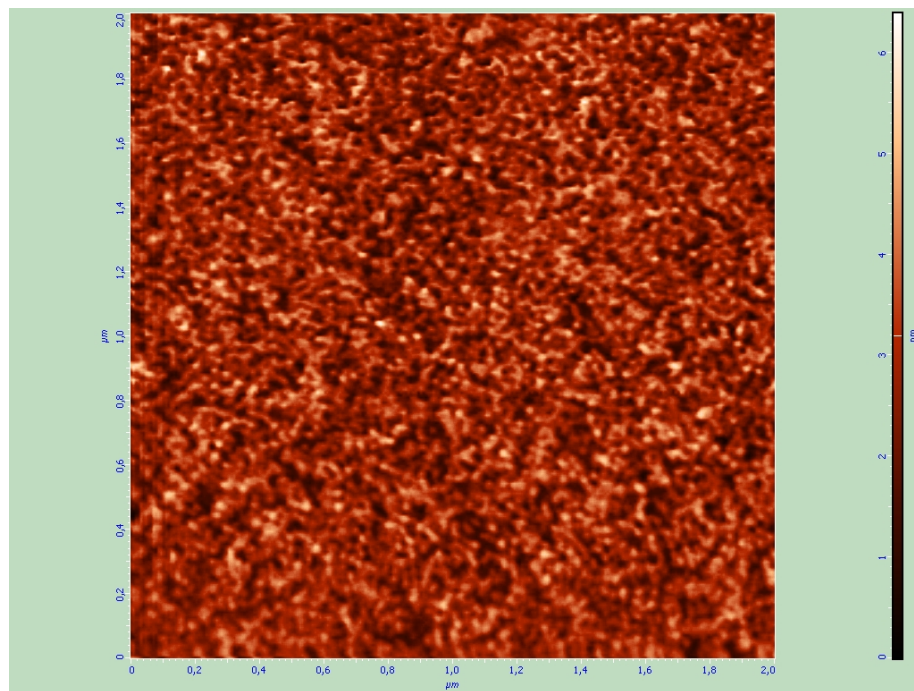
Comparando os gráficos mostrados nas **Figuras 6.17** e **6.7**, nota-se que o porta-substrato atinge a temperatura de setpoint mais rápido que a célula de CdTe. Isto se deve ao fato de sua massa térmica ser pequena quando comparada com a massa térmica da célula.

6.8 Imagens de Microscopia de Força Atômica de Amostras Crescidas no Sistema de MBE

A **Figura 6.18** mostra imagens produzidas por microscopia de força atômica, de amostras de CdTe crescidas sobre substrato de Si (111).



(a)



(b)

Figura 6. 18 - Amostra de CdTe crescida em substrato de Si (111). Dados relevantes do crescimento: **(a)** tempo de crescimento = 10 minutos; temperatura da célula de efusão = 520 °C; temperatura do substrato = 200 °C; pressão na câmara de deposição = $3,5 \times 10^{-7}$ Torr. **(b)** tempo de crescimento = 10 minutos; temperatura da célula de efusão = 520 °C; temperatura do substrato = 350 °C; pressão na câmara de deposição = $3,8 \times 10^{-7}$ Torr.

Estas amostras foram crescidas no Sistema de MBE que construímos. O tempo de crescimento para cada uma foi de 10 minutos e a temperatura da célula de efusão foi de 520°C para os dois casos. O que difere um crescimento do outro é a pressão na

câmara de deposição e a temperatura do substrato, cujas informações encontram-se sob as figuras.

Algumas amostras foram crescidas no Sistema de HWE (Hot Wall Epitaxy ou Epitaxia por Paredes Quentes) para fazer comparações com as amostras crescidas no Sistema de MBE. As amostras crescidas tanto por HWE quanto por MBE, foram submetidas à análise de superfície através de refletividade de raios-X, e assim foi verificado que aquelas produzidas por MBE apresentam menos rugosidade quando comparadas com as amostras produzidas por HWE. Os gráficos seguintes mostram os resultados dessa análise. A curva com picos mais pronunciados refere à amostra menos rugosa.

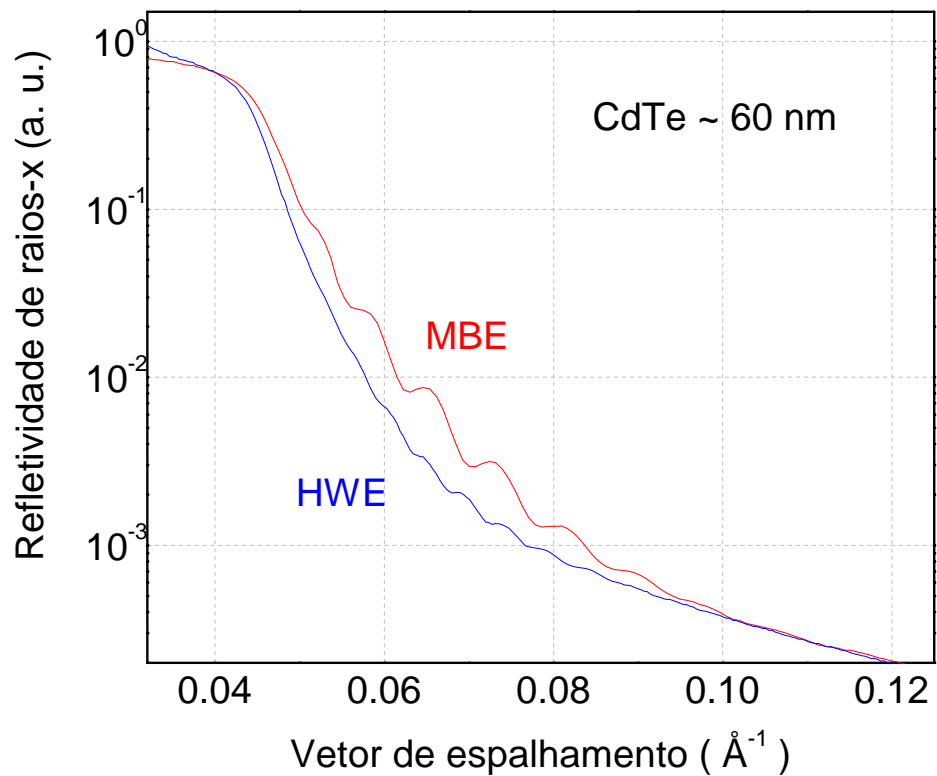


Figura 6. 19 - Resultado de análise de superfície por refletividade de raios x, de amostras de CdTe crescidas por HWE e MBE.

CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO

O Sistema de MBE encontra-se pronto e em funcionamento. Atualmente existem quatro células de efusão projetadas para operar em até 1000°C, sendo estas carregadas com os seguintes materiais: CdTe(telureto de cádmio), Mn(manganês), Zn(zinco) e Te(telúrio). O porta-substrato projetado para amostras de tamanho 9mm x 9 mm possui forno capaz de operar em temperatura de até 800°C. Um medidor de pressão foi adaptado ao obturador geral, com objetivo de medir o fluxo molecular que incide sobre o substrato. Os testes de vácuo revelaram que a câmara de deposição é capaz de operar com pressão de aproximadamente de $2,0 \times 10^{-8}$ Torr. É importante lembrar que esta câmara ainda não está equipada com o sistema de resfriamento de Nitrogênio líquido, o qual uma vez instalado poderá diminuir a pressão em até mais uma ordem de grandeza.

Um software de controle em linguagem labview, foi desenvolvido. Este software faz o monitoramento da temperatura dos fornos que aquecem as células e o substrato, e controla a abertura e fechamento dos obturadores que são posicionados diante das células de efusão.

Os testes realizados com as células de efusão mostraram que elas são capazes de estabilizarem na temperatura de setpoint em menos de 25 minutos, apresentando overshoot sempre menor ou igual a 7°C, quando os parâmetros Pb, Dt e Ir, são devidamente estabelecidos.

As amostras crescidas pelo Sistema de MBE que construímos; quando submetidas à perfilometria, revelaram uniformidade na espessura do filme; e quando submetidas a testes de refletividade de raios-x, apresentaram-se menos rugosas que aquelas crescidas no Sistema de HWE já existente no laboratório de epitaxia.

Futuramente um sistema RHEED (Reflection High Energy Electron diffraction), e um sistema de resfriamento baseado em nitrogênio líquido serão instalados no Sistema de MBE. Com o RHEED será possível controlar e caracterizar o filme durante o crescimento, enquanto que a presença do sistema de resfriamento vai contribuir para reduzir ainda mais a pressão na câmara de crescimento.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. A. Herman, H. Sitter: *Molecular Beam Epitaxy – Fundamentals and Current Status*, 2nd ed. (Springer, Berlin 1996).
- [2] M. L. Frankenheim: *Ann. Phys.* **37**, 516 (1836).
- [3] L. Royer: *Bull. Soc. Franc. Min.* **51**, 7 (1928).
- [4] F. Bechstedt, R. Enderlein: *Semiconductor Surfaces and Interfaces – Their Atomic and Electronic Structures* (Akademie, Berlin 1988).
- [5] J.M Hower: *Interfaces in Materials* (Wiley, New York 1997).
- [6] M. A. Herman, W. Richter, H. Sitter: *Epitaxy – Physical Principles and Technical Implementation*, 1 st edn. (Springer, Berlin 2004).
- [7] M.A. Sanchez-Garcia, E. Calleja, E. Monroy, F. J. Sanchez, F. Calle, E. Munoz, R. Beresford: *J.Cryst. Growth* **183**, 23 (1998).
- [8] M.J. Stowell: *Thin Films* **1**, 55 (1968).
- [9] S. Toshev: *Homogeneous Nucleation*, in: *Crystal Growth: An Introduction*, ed. by P. Hartman (North-Holland, Amsterdam 1973) p 50.
- [10] N. Marcio Luiz Ferreira: *Problemas correntes sobre nucleação, crescimento de cristais e difusão em vidro*. São Carlos: UFSCar, 2005. 337 p.
- [11] G. L Olson, J. A. Roth: *Solid Phase Epitaxy*.
- [12] J. S. Williams, J.M. Poate (eds.): *Ion Implantation and Beam Processing* (Academic, New York 1984).
- [13] J. W. Mayer, S.S Lau: *Electronic Materials Science for Integrated Circuits in Si and GaAs* (Macmillian, New York 1990).
- [14] M. B. Small, E. A. Giess, R. Ghez: *Liquid Phase Epitaxy*.
- [15] H. Nelson: *RCA Rev.* **24**, 503 (1963).
- [16] H. Rupprecht, J. M Woodall, G. D. Pettit: *Appl. Lett.* **11**, 81 (1967).
- [17] M. B. Panish, I Hayashi, S. Sumski: *Appl. Phys. Lett.* **16**, 326 (1970).
- [18] K. W. Benz, E. Bauser: *Growth of Binary II-V Semiconductors from Metallic Solutions*, in *Crystals – Growth, Properties and Applications*, ed. by H. C. Freyhardt (Springer, Berlin 1980) Vol. 3, p.1.
- [19] H. Hertz: *Ann. Phys.* **17**, 177, (1822).
- [20] I. Langmuir: *Phys. Z.* **14**, 1273 (1913).

- [21] R.W. Berry, M. T. Harris: *Thin Film Tecnology* (Van Nostrand, Reinhold, New York 1968).
- [22] S. R. Foltyn, R. E. Muenchausen, R. C. Estler, E. Petersen, W. B. Hutchison, K. C. Ott, N. S. Nogar, K. M. Hubbard: in *Laser Ablation for Materials Synthesis*, Mater. Res. Res. Soc. Symp. Proc. No 191, ed. by D.C.Payne, J. C. Bravman (Pittsburg, PA 1990), p. 205.
- [23] L. I. Maissel, R. Glang (eds.): *Handbook of Thin Film Technology* (McGraw-Hill, New York 1970).
- [24] D. T. Hurlle (ed.) Thin Films and Epitaxy, in: *Handbook of Crystal growth* (elsefier, Amsterdam 1994).
- [25] – K. Ploog: *Molecular Beam Epitaxy of iii-V Compounds*, in *crystals – Growth, Properties and Applications*, ed. by H. C. Freyhardt (Springer, Berlin 1980), vol 3 p73.
- [26] J. R. Arthur, Surface Science 500 (2002) 189-217.
- [27] E. H. C. Parker (ed.): *The Technology and Physics of Moledular Beam Epitaxy* (Plenum, New York 1985).
- [28] L.I. Maissel, R. Glang (eds.): *Handbook of Thin Technology* (McGrawHill. New York 1970).
- [29] M. João Roberto, G. Sérgio: *Introdução à Ciência e Tecnologia de Vácuo* (Sociedade Brasileira de Vácuo. UNICAMP-SP 2002).
- [30] G. Andrew: *Vacuum Technology* (John Wiley & Sons, Inc., California 1976).
- [31] Catálogo Edward. Disponível: <http://www.edwardsvacuum.com/brasil>.
- [32] T. Paulo Cesar Ocheuze - CENA/USP/Curso de Pós-Graduação em Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Piracicaba, abril de 2001.
- [33] Manual de controlador PID - NOVUS - Produtos eletrônicos.
- [34] Manual de Instrução do XP Series Stylus Profiler, Copyright 2001.
- [35] Controle PID NOVUS. Disponível: <http://www.novus.com.br>.
- [36] Tectra GmbH Physikalische Instrumente. Disponível: <http://www.tectra.de>.