

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação - FEEC

Departamento de Eletrônica e Microeletrônica - DEMIC

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS

Microscopia de Tunelamento e Força Atômica - MTA

Construção de um sistema de epitaxia por feixe molecular

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Autor: Giovanni Alessandro Fiorentini

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Robert Alves

Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto Medeiros Ribeiro

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F512c Fiorentini, Giovanni Alessandro
 Construção de um sistema de epitaxia por feixe molecular
 / Giovanni Alessandro Fiorentini. --Campinas, SP: [s.n.],
 2008.

 Orientador: Marco Antônio Robert Alves, Gilberto
 Medeiros Ribeiro

 Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
 Computação.

 1. Epitaxia por feixe molecular. 2. Microscopia de
 tunelamento de elétrons. 3. Vácuo – Tecnologia. 4.
 Evaporação. I. Alves, Marco Antônio Robert. II. Ribeiro,
 Gilberto Medeiros. III. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV.
 Título.

Título em Inglês: Building of a molecular beam epitaxy system

Palavras-chave em Inglês: Molecular beam epitaxy, Atomic force microscopy,
Scanning tunneling microscopy, Vacuum, Electron beam
evaporation

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Newton Cesário Frateschi, José Antônio Siqueira Dias

Data da defesa: 06/06/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidato: Giovanni Alessandro Fiorentini

Data da Defesa: 6 de junho de 2008

Título da Tese: "Construção de um Sistema de Epitaxia por Feixe Molecular"

Prof. Dr. Marco Antônio Robert Alves (Presidente): Marco Antônio R. Alves

Prof. Dr. Newton Cesario Frateschi: Newton Cesario Frateschi

Prof. Dr. José Antonio Siqueira Dias: José Antonio Siqueira Dias

Resumo

O crescimento epitaxial de nanoestruturas semicondutoras e metálicas é algo de grande interesse atualmente em ciência e tecnologia devido às propriedades singulares apresentadas pela matéria na escala nanométrica. Esta dissertação teve como objetivo principal a construção de um sistema de crescimento epitaxial baseado na técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês *Molecular Beam Epitaxy*).

Inicialmente, aspectos básicos sobre a física e a tecnologia envolvidas em um sistema de MBE foram analisados. O que é MBE e quais são os princípios que governam seu funcionamento são perguntas intrigantes a um aluno do curso de engenharia elétrica.

No decorrer do trabalho, todo o complexo sistema vácuo (bombeamento e monitoramento) teve de ser cuidadosamente montado e ajustado até que se obtivesse as condições ótimas de trabalho dados os componentes disponíveis bem como suas características e limitações. Conceitos teóricos e práticos foram aplicados de forma a tornar o sistema o mais simples, eficiente e amigável possível.

As evaporadoras por feixe de elétrons foram montadas, testadas e ajustadas até que se pudesse alcançar os parâmetros de funcionamento desejados para estes dispositivos tão importantes dentro de um sistema de MBE. Toda a instrumentação envolvida no acionamento e no monitoramento destas fontes foi desenvolvido com base em conceitos simples de eletrônica analógica e, em alguns momentos, digital, além de soluções de *software*, sempre usando LabView.

Os resultados do trabalho de construção do sistema puderam ser caracterizados posteriormente de maneira a aferir a confiabilidade dos parâmetros utilizados e das amostras crescidas. Estes resultados foram baseados em técnicas de microscopia de varredura por pontas (SPM, do inglês *Scanning Probe Microscopy*), as quais forneceram informações detalhadas sobre as nanoestruturas formadas e as superfícies dos substratos, dados estes muito importantes e que podem ser utilizados como indicadores das condições de funcionamento do sistema de crescimento.

Palavras-chave: Epitaxia por feixe molecular, Microscopia de varredura por pontas, Microscopia de força atômica, Microscopia de tunelamento, Vácuo

Abstract

The epitaxial growth of semiconductor and metallic nanostructures is a target of great interest nowadays in science and technology due to the unique properties presented by the matter at the nanometer scale. This dissertation had as the main goal the construction of a system for epitaxial growth based on the Molecular Beam Epitaxy (MBE) technique.

First of all, basic aspects about the physics and the technology involved in a MBE system were analyzed. What is MBE and what are the principles that govern its operation are intriguing questions for an electrical engineering student.

During this work, the entire complex vacuum system (pumping and monitoring) had to be carefully mounted and adjusted until the optimum conditions were obtained for the available components as well as their characteristics and limitations. Theoretical and practical concepts were applied so that the system become as simple, efficient and friendly as possible.

The electron beam evaporation sources were mounted, tested and adjusted until the desired working parameters for these important devices were achieved. The whole instrumentation involved in the driving and in the monitoring of these sources was developed based on simple concepts of analog and, in some cases, digital electronics, besides software solutions, always using LabView.

The performance of the system was evaluated by structural characterization using scanning probe microscopy techniques (SPM), which gave detailed information about the formed nanostructures and the substrates surfaces. These data can be used as indicators of the growth system operation conditions.

Agradecimentos

Ao Gilberto, meu co-orientador, pela orientação e pelas excelentes oportunidades de aprendizado que me concedeu nos últimos 5 anos, desde que ingressei na iniciação científica.

Ao Vinícius, **o técnico** sem o qual este trabalho não seria possível, pelo apoio e pelos ensinamentos de vácuo e eletrônica que me transmitiu nos últimos 5 anos e pelas medidas de AFM em algumas amostras.

À Marina, colega de grupo, pelas dicas sobre MBE e e pelas medidas de AFM em algumas amostras.

A todos os demais colegas e ex-colegas do grupo MTA, os quais sempre estiveram dispostos a colaborar: Pablo, Thiago, Evaldo, Félix e Eduardo (biro-biro).

Ao professor Marco Antônio, meu orientador, pelo apoio e revisão desta dissertação.

Ao grupo de vácuo (VAC) do LNLS, especialmente Milton e Reginaldo, pelas inúmeras ajudas com os sistemas de vácuo.

Ao grupo de microfabricação (LMF) do LNLS, especialmente Ângelo e Maria Helena, pela ajuda na preparação de substratos e caracterização de amostras.

Ao grupo de eletrônica de potência (ELP) do LNLS, especialmente Ângelo, pelas fontes de corrente e dicas de eletrônica.

Aos grupos de projetos (PRO) e oficina mecânica (OFI) do LNLS, pela ajuda no desenvolvimento do sistema.

Ao LNLS, pela oportunidade de desenvolvimento e aprendizado dos últimos anos, além do apoio financeiro.

Aos companheiros de república, Daniel (Pitico), Rodrigo (Roque), Bruno (Goiano), Caio (Semente), Leonardo, Clóvis e Júnior. E também aos ex-companheiros, Rogério, Miguel (Carioca) e Rafael.

A todos os amigos que fiz antes e durante a faculdade, especialmente aqueles que sempre permanecem até o fim do churrasco.

A toda a minha família, especialmente minha avó, Margarida, e meu irmão, Marcelo, pelo incessante apoio durante esta jornada.

Um agradecimento muito especial ao meu pai, Marcelo, meu grande alicerce durante toda a minha vida.

Ao meu pai, avó, irmão e sobrinho

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Glossário	xvii
Lista de Símbolos	xix
Introdução	1
1 Epitaxia por Feixe Molecular	7
1.1 Princípios Básicos de MBE	7
1.2 Sistema de Vácuo	10
1.2.1 Sistema de Bombeamento	12
1.2.2 Sistema de Medição	20
1.2.3 Câmara de Introdução	21
1.2.4 Câmara Principal, Recozimento e Painel Criogênico	25
1.3 Resumo do Capítulo	30
2 Métodos de Evaporação	33
2.1 Célula de Knudsen	33
2.2 Evaporadora por Feixe de Elétrons	35
2.3 Aquecimento do substrato	52
2.4 Resumo do Capítulo	56
3 Resultados	59
3.1 Sistemas Utilizados	59
3.2 Sistema de Crescimento Epitaxial	59
3.3 Sistema de Crescimento e Caracterização <i>in-situ</i>	66

3.4	Resumo do Capítulo	72
	Conclusões	75
	Referências Bibliográficas	77

Lista de Figuras

1	Sistema de MBE comercial	4
2	Confinamento e quantização de energia	4
1.1	Zonas do Processo de Crescimento	8
1.2	Fenômenos de Superfície	9
1.3	Modos de Crescimento	10
1.4	Livre Caminho Médio	12
1.5	Bomba de Diafragma	13
1.6	Rotor de uma Bomba Turbomolecular	15
1.7	Bomba Híbrida	16
1.8	Bomba de Sublimação de Ti	18
1.9	Bomba Iônica	18
1.10	Desempenho da Bomba Iônica	19
1.11	Corrente na Bomba Iônica	19
1.12	Medidores de Vácuo Comerciais	22
1.13	Câmara de Introdução	23
1.14	Entrada de O ₂ para Plasma	24
1.15	Plasma de O ₂	25
1.16	Bombeamento da Câmara de Introdução	26
1.17	Câmara Principal	26
1.18	Forno de <i>baking</i>	28
1.19	Disparo de Tiristor	28
1.20	Controlador de <i>Baking</i>	29
1.21	Circuito do Controlador de <i>Baking</i>	29
1.22	Painel Criogênico	30
1.23	Câmara de MBE Inicial	32
2.1	Esquema de uma célula de Knudsen	34
2.2	Evaporação de uma célula de Knudsen	34

2.3	Esquema de uma <i>E-Beam</i>	36
2.4	Temperatura de um filamento	38
2.5	Temperatura do filamento (experimental)	40
2.6	Temperatura do Cadinho	41
2.7	Pressão de Vapor dos elementos	42
2.8	E-beams	43
2.9	Fonte de Corrente	43
2.10	Adaptador para Fonte de Corrente	44
2.11	Esquema de uma Fonte de Alta Tensão	45
2.12	Fontes de Alta Tensão	46
2.13	Acionamento do Shutter	46
2.14	Amplificador de Corrente	47
2.15	Amplificador de Corrente polarizado	48
2.16	Sistema de Chaveamento	49
2.17	Chaveador para controle	50
2.18	Chaveador para monitoramento	50
2.19	Programa de Controle - <i>Front Panel</i>	51
2.20	Programa de Controle - <i>Block Diagram</i>	52
2.21	Evaporação utilizando e-beam	53
2.22	Porta-Amostras sem aquecimento (desenho)	53
2.23	Porta-Amostras sem aquecimento (foto)	54
2.24	Porta-Amostras com aquecimento	54
2.25	Controle do <i>annealing</i>	55
2.26	<i>Overload</i> de pressão durante <i>annealing</i>	56
3.1	Filmes finos de Ge e Ti	60
3.2	Filmes finos de Mo	61
3.3	Primeira Deposição com Substrato Aquecido	62
3.4	Primeiro Crescimento Epitaxial	63
3.5	Segundo Crescimento Epitaxial	64
3.6	Outro Crescimento Epitaxial	64
3.7	Pirâmides crescidas epitaxialmente	65
3.8	Análise de pirâmide crescida	66
3.9	Crescimento epitaxial de prata	67
3.10	Sistema de crescimento e caracterização	68
3.11	Ilhas epitaxiais primitivas de háfnio	69

3.12 Ilhas epitaxiais transicionais de háfnio	70
3.13 Ilhas epitaxiais maduras de háfnio	70
3.14 Estrutura das ilhas epitaxiais maduras	71
3.15 Difração de elétrons em ilha de háfnio	72
3.16 Comparação Modelo-Estrutura	73
3.17 Cuidados e resultados em MBE	74

Lista de Tabelas

1.1	Faixas de Vácuo.	11
1.2	Parâmetros de desempenho da bomba híbrida ATH31+.	16
1.3	Parâmetros da bomba iônica.	20
1.4	Características dos medidores de vácuo.	22
2.1	Fios para filamento.	39
3.1	Amostras crescidas sem aquecimento de substrato.	61
3.2	Amostras crescidas com aquecimento de substrato.	64

Glossário

STM_i - Microscópio de Varredura por Tunelamento, do inglês *Scanning Tunneling Microscope*

STM - Microscopia de Varredura por Tunelamento, do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*

SPM_i - Microscópio de Varredura por Pontas, do inglês *Scanning Probe Microscope*

SPM - Microscopia de Varredura por Pontas, do inglês *Scanning Probe Microscopy*

AFM_i - Microscópio de Força Atômica, do inglês *Atomic Force Microscope*

AFM - Microscopia de Força Atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy*

MBE - Epitaxia por Feixe Molecular, do inglês *Molecular Beam Epitaxy*

UHV - Ultra Alto Vácuo, do inglês *Ultra High Vacuum*

e-Beam - Evaporadora por Feixe de Elétrons, do inglês *Electron Beam Evaporator*

LED - Diodo Emissor de Luz, do inglês *Light Emitting Diode*

CBE - Epitaxia por Feixe Químico, do inglês *Chemical Beam Epitaxy*

LPE - Epitaxia por Fase Líquida, do inglês *Liquid Phase Epitaxy*

RHEED - *Reflection High Energy Electron Diffraction*

LDH - Heteroestrutura de Baixa Dimensionalidade, do inglês *Low Dimensional Heterostructure*

ML - Monocamada, do inglês *Mono Layer*

WL - Camada que molha, do inglês *Wetting Layer*

HV - Alto Vácuo, do inglês *High Vacuum*

XHV - Extremamente Alto Vácuo, do inglês *Extremely High Vacuum*

SI - Sistema Internacional de Unidades

BTM - Bomba Turbomolecular

PBN - Nitreto de Boro Pirolítico, do inglês *Pirolitic Boron Nitride*

AMP OP - Amplificador Operacional

USB - Barramento Serial Universal, do inglês *Universal Serial Bus*

CI - Circuito Integrado

NBD - Difração de nanofeixe de elétrons, do inglês *NanoBeam electron Diffraction*

Lista de Símbolos

- p (Pa) - Pressão no interior da câmara
 V (m^3) - Volume da câmara
 n (mol) - Número de moles da molécula
 k_B (JK^{-1}) - Constante de Boltzman
 T (K) - Temperatura absoluta
 N (adimensional) - Número de moléculas
 λ_m (m) - Livre caminho médio das moléculas
 d_m (m) - Diâmetro molecular
 K (adimensional) - Taxa de compressão de bombas
 u (m/s) - Velocidade tangencial do rotor
 \bar{v} (m/s) - Velocidade Maxwelliana média das moléculas
 L (m) - Comprimento da periferia do rotor
 h (m) - Espaçamento entre rotor e estator
 a_p (adimensional) - Constante de proporcionalidade
 M (kg/mol) - Massa molecular
 T_b (m^3/s) - Taxa de bombeamento
 ζ (m^3/s) - Condutância de tubulação
 $\frac{dN_e}{dt}$ (s^{-1}) - Taxa de evaporação
 A_e (m^2) - Área da superfície em evaporação
 N_A (mol^{-1}) - Número de Avogadro
 Γ_e (s^{-1}) - Taxa de evaporação de célula de Knudsen
 I ($\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$) - Taxa de deposição por unidade de área
 J (Am^{-2}) - Densidade de corrente elétrica
 Λ ($\text{Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$) - Constante de proporcionalidade
 ψ (J) - Função trabalho
 Υ (Wm^{-2}) - Radiância
 σ ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$) - Constante de Stefan-Boltzman
 ξ (adimensional) - Emissividade do corpo

- R (Ω) - Resistência elétrica
 i (A) - Intensidade de corrente elétrica
 ρ (Ωm) - Resistividade elétrica
 α (K^{-1}) - Coeficiente de temperatura da resistividade
 β (K^{-1}) - Coeficiente de expansão térmica
 V_C (V) - Tensão no cadinho
 i_C (A) - Corrente no cadinho
 P_C (W) - Potência no cadinho
 E (J) - Energia dos elétrons
 q (C) - Magnitude da carga do elétron
 Q (C) - Carga elétrica
 t (s) - tempo

Introdução

Desde o final da década de 1950, quando o físico Richard Phillips Feynman (1918 - 1988), em uma palestra intitulada “Há muito espaço lá embaixo” (“*There is plenty of room at the bottom*”, no original em inglês) [1], proferida no Instituto de Tecnologia da Califórnia, mencionou a possibilidade de observar e manipular a matéria átomo - a - átomo, molécula - a - molécula, cientistas do mundo inteiro tentam entender e dominar esta arte, chamada atualmente de nanotecnologia. Sabe-se que no mundo nanoscópico ocorrem fenômenos incomuns àqueles aos quais estamos acostumados a observar em nosso cotidiano, sendo estes fenômenos explicados (em sua maioria) pelas teorias da mecânica quântica que prevêem estes efeitos quando os portadores de carga estão sujeitos a confinamentos espaciais em uma, duas ou três dimensões. Este confinamento provoca a quantização dos possíveis estados de energia permitidos e, conseqüentemente, produz fenômenos diferentes dos observados em física clássica. É o entendimento desses fenômenos, bem como o controle deles, que se busca através dos estudos e experimentos em nanociência e nanotecnologia.

A observação dos fenômenos ocorridos em estruturas nanométricas já era algo de grande entusiasmo para os cientistas quando, em 1981, Gerd Binnig e Heinrich Rohrer criaram o microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (STM_i¹, do inglês *scanning tunneling microscope*), que utiliza o fenômeno quântico do tunelamento de elétrons para gerar imagens de uma superfície em um computador, invento que renderia a ambos o prêmio Nobel cinco anos mais tarde e proporcionaria a criação de uma família de instrumentos para a visualização e a manipulação de átomos e nanoestruturas conhecidos como microscópios de varredura por pontas (SPM_i, do inglês *scanning probe microscope*) como, por exemplo, o microscópio de força atômica (AFM_i, do inglês *atomic force microscope*).

Entretanto, só podemos observar estruturas nanométricas se pudermos antes construí-las, e foi no sentido de sintetizar estas estruturas que se criou, no final da década de 1960, a epitaxia por feixes moleculares (MBE, do inglês *molecular beam epitaxy*), a qual consiste no crescimento de filmes cristalinos sobre um substrato também cristalino pela exposição deste, geralmente aquecido e sob condições de ultra alto vácuo (UHV, do inglês *ultra high vacuum*), a um feixe molecular produzido por uma fonte de evaporação, a qual é usualmente uma célula de Knudsen mas pode ser também uma

¹O subscripto i foi aqui utilizado para denotar “instrumento” e diferenciá-lo da técnica de microscopia.

evaporadora por feixe de elétrons (e-beam, do inglês *electron beam evaporator*) ou qualquer outra fonte térmica de evaporação.

Nas últimas décadas, a construção de nanoestruturas tem sido alvo de grande interesse tanto científico quanto tecnológico, visto que estas estruturas podem apresentar propriedades extremamente interessantes, podendo ser utilizadas para substituir tecnologias atuais ou até mesmo para criar novas tecnologias nunca antes imaginadas, seja para o uso no cotidiano ou em complexos sistemas científicos e/ou industriais. Um bom exemplo disso são as nanopartículas de prata (Ag) utilizadas atualmente em máquinas de lavar roupa [2] e outros produtos de higiene doméstica, as quais são nanoestruturas construídas quimicamente e que ficam imersas em uma solução, podendo esta ser depositada sobre a superfície desejada. Estas nanoestruturas são utilizadas por apresentarem uma excelente característica bactericida. Outro bom exemplo são as nanoestruturas inseridas em diodos emissores de luz (LEDs, do inglês *light emitting diodes*) e lasers (do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) [3, 4], geralmente sintonizadas para a emissão de luz em diversas faixas do espectro eletromagnético, especialmente nas faixas do visível e do infravermelho, as quais são de grande interesse para a ciência e para a tecnologia de comunicações ópticas.

Há diversas maneiras de se construir materiais nanoestruturados. Uma delas é a síntese química, na qual as nanopartículas são sintetizadas e ficam imersas numa solução, podendo esta solução ser aplicada a alguma superfície, o que é o caso, por exemplo, das nanopartículas de prata citadas anteriormente. Este método tem, entretanto, a desvantagem de que as nanopartículas ficam espalhadas no interior da solução e não se pode controlar suas posições relativas. Um outro método de obtenção de nanoestruturas é a litografia. A mais dominada técnica de construção de dispositivos existente hoje, presente na fabricação dos sofisticados circuitos integrados utilizados em computadores e outros sistemas eletrônicos, é a fotolitografia, a qual consiste na exposição de um filme fotosensível (fotorresiste) a uma fonte de luz, cujo comprimento de onda está geralmente na faixa do ultravioleta, através de uma máscara que contém o padrão a ser gravado. Após a exposição, o fotorresiste é revelado e o padrão da máscara é transferido ao substrato, criando a estrutura desejada. Um terceiro método muito utilizado atualmente é a epitaxia (ou crescimento epitaxial). A palavra epitaxia vem do grego *epi*, que significa “sobre” e *taxis*, que significa “de maneira ordenada” e foi escolhida pois durante um crescimento epitaxial, um filme muito fino de um determinado material é crescido sobre um substrato mantendo-se a ordem cristalina. As condições de crescimento, definidas pela temperatura do substrato, pela taxa de deposição do material a ser crescido e pela quantidade depositada deste material, definem a morfologia da estrutura formada, a qual pode variar desde um simples filme fino que recobre a superfície do substrato até uma complexa nanoestrutura tridimensional (3D), obtendo-se aquela que for energeticamente mais favorável [5], ou seja, aquela que minimizar a energia total do sistema.

O crescimento epitaxial pode ser realizado de muitas maneiras. As mais conhecidas são as seguintes:

MOCVD significa deposição química por fase vapor de organometálicos (do inglês *metal-organic chemical vapor deposition*) e é uma técnica que mistura o elemento a ser crescido a um gás orgânico. Este gás atinge o substrato aquecido, quebra-se e o elemento junta-se à superfície, sendo os demais componentes liberados em forma gasosa.

LPE significa epitaxia por fase líquida (do inglês *liquid phase epitaxy*) e é uma técnica semelhante à CBE, utilizando, ao invés de um gás, um líquido contendo o elemento desejado.

MBE pode utilizar fontes sólidas ou gasosas para o crescimento epitaxial, sendo as fontes gasosas geralmente utilizadas para os crescimento de elementos do grupo V da tabela periódica, como, por exemplo, o fósforo (P) e o arsênio (As).

A técnica de MBE é um método sofisticado e versátil para o crescimento de nanoestruturas formadas por diversos materiais, podendo-se trabalhar, nesta técnica, com metais, semicondutores ou isolantes. Esta técnica se destaca das demais pelo controle preciso das condições de crescimento, garantido pelas baixas taxas utilizadas (até $1\mu\text{m/h}$), além do fato de ser realizada em ambiente de UHV, permitindo assim o monitoramento *in-situ* do crescimento e garantindo a qualidade do material crescido. A Figura 1 mostra uma câmara de MBE comercial, fabricada pela empresa Omicron NanoTechnology [6]. Nesta câmara, pode-se fazer deposições de gálio (Ga), Índio (In), Alumínio (Al) e outros materiais sobre lâminas de duas polegadas de diâmetro.

Utilizando a técnica de MBE, pode-se construir estruturas muito variadas sob diversos pontos de vista como, por exemplo, dimensões, morfologias e materiais. Desde o início do desenvolvimento da técnica, dirigiu-se o foco das atenções para estruturas semicondutoras do tipo III-V devido ao desempenho superior destas estruturas em alta frequência quando comparadas às estruturas em silício (Si) e também às suas propriedades ópticas singulares. Entretanto, estruturas dos tipos II-VI e IV-IV também vêm sendo estudadas dentro desta técnica, bem como estruturas metálicas e isolantes.

Desde sua invenção, algumas modificações foram introduzidas na técnica de MBE a fim de estudar diferentes tipos de estruturas. A partir dos anos 1980, o crescimento de heteroestruturas de baixa dimensionalidade (LDH) mostrou-se um problema muito interessante no contexto da técnica. Estas estruturas foram divididas de acordo com o número de dimensões de confinamento [7], como mostra a figura 2, na qual pode-se ver os confinamentos em 0, 1, 2 e 3 dimensões com os respectivos gráficos de densidade de estados permitidos. Nota-se na figura o evidente efeito de quantização da densidade de estados à medida que aumenta-se o grau de confinamento, produzindo bandas de energia proibidas para os elétrons pertencentes à nanoestrutura.



Fig. 1: Sistema de MBE comercializado pela Omicron NanoTechnology para crescimento epitaxial sobre lâminas de 2 polegadas de diâmetro.

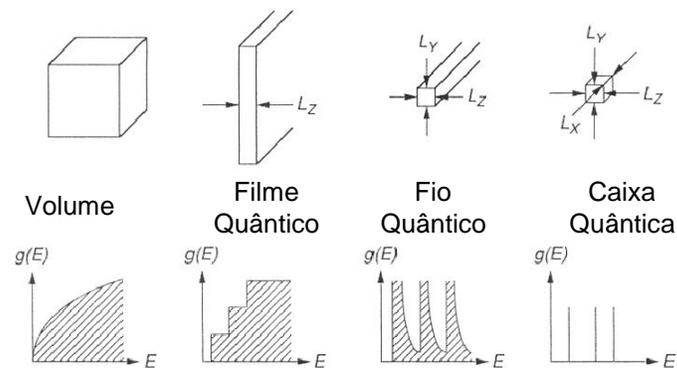


Fig. 2: Confinamento em diferentes graus e sua relação com a discretização da densidade de estados de energia dos elétrons. Da esquerda para a direita, confinamentos em 0, 1, 2 e 3 dimensões. (Ref. [7])

Dada a grande importância da técnica de MBE para a nanociência e a nanotecnologia atualmente, torna-se importante também o *Know-How* associado à construção de um sistema que faça uso desta técnica.

O objetivo desta dissertação é desenvolver este *Know-How* e construir um sistema de deposição versátil, a fim de que se possa explorar uma larga faixa de aplicações da técnica de MBE, tais como filmes finos, nanofios e nanoilhas, bem como diferentes materiais envolvendo metais, isolantes e semicondutores.

Em uma primeira etapa, pretende-se desenvolver um sistema simples apenas para a deposição de filmes finos, não sendo necessário para isto o aquecimento do substrato. Esta etapa visa principalmente o domínio da construção das fontes de evaporação e o acionamento das mesmas. Na sequência, o aquecimento do substrato será indispensável para o crescimento de nanoestruturas mais complexas, o que exige a construção de um novo porta-amostras que permita este aquecimento. Além disso, durante o desenvolvimento do projeto pretende-se instalar novos componentes na câmara com o objetivo de melhorar ao máximo a condição de vácuo base do sistema.

Pretende-se também construir um segundo sistema de deposição acoplado a um microscópio de tunelamento, o que permitirá a caracterização *in-situ* das estruturas crescidas.

Para a caracterização dos sistemas, medidas de microscopia de força atômica e microscopia de tunelamento serão realizadas e fornecerão informações importantes sobre as estruturas crescidas, o que possibilitará a realização de ajustes nos procedimentos e parâmetros de deposição.

Para a apresentação do trabalho desenvolvido, esta dissertação foi organizada da seguinte forma:

No **capítulo 1** são apresentados os princípios básicos da técnica de MBE e as características do sistema de vácuo necessárias ao bom funcionamento da técnica.

No **capítulo 2** são apresentados os métodos de evaporação e aquecimento do substrato bem como a instrumentação necessária para a realização destas atividades.

No **capítulo 3** são mostrados os resultados obtidos nos crescimentos realizados, os quais são baseados em imagens de microscopia de força atômica (AFM, do inglês *atomic force microscopy*).

Por fim, são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho.

Capítulo 1

Epitaxia por Feixe Molecular

Um sistema básico para o crescimento epitaxial utilizando a técnica de MBE consiste em uma câmara onde se mantém um ambiente de UHV e pode-se evaporar, sobre um substrato, os materiais desejados para o crescimento. Vários detalhes experimentais são de suma importância para o bom desenvolvimento da técnica, desde a ordem de grandeza da pressão no interior da câmara (qualidade do vácuo) até o controle das taxas de deposição dos diferentes materiais envolvidos no crescimento, bem como a temperatura do substrato durante todo o processo, o que inclui a etapa pré-deposição, na qual deve ser realizada a limpeza da superfície, o que é geralmente conseguido com sucessivos tratamentos térmicos (*annealing*, na denominação em inglês) realizados sob condições de UHV [8]. A temperatura e o tempo do *annealing* variam de acordo com o tipo de substrato utilizado e a limpeza química realizada anteriormente, podendo um substrato de Si ser aquecido até 1200°C. Estes detalhes são importantes para a determinação da pureza e da cristalinidade do material crescido, bem como para o controle da morfologia das estruturas formadas.

1.1 Princípios Básicos de MBE

A técnica de MBE, como já afirmado anteriormente, é desenvolvida num ambiente de UHV. Esta característica, aliada às baixas taxas de deposição, impõe à técnica uma condição de crescimento que se encontra longe do equilíbrio termodinâmico, sendo esta dominada principalmente pela cinética dos fenômenos que ocorrem na superfície do substrato, também chamada de terceira zona do processo de crescimento ou zona de cristalização. O processo de crescimento pode ser dividido em três zonas [7], conforme mostra a figura 1.1.

A primeira zona é chamada de zona de geração, onde os materiais são evaporados para então seguir em direção ao substrato. Esta zona se refere obviamente às fontes de evaporação, as quais são responsáveis por determinar as taxas de deposição de cada um dos materiais que serão crescidos, bem como o momento em que os fluxos destes materiais estarão habilitados a chegar ao substrato. Estas

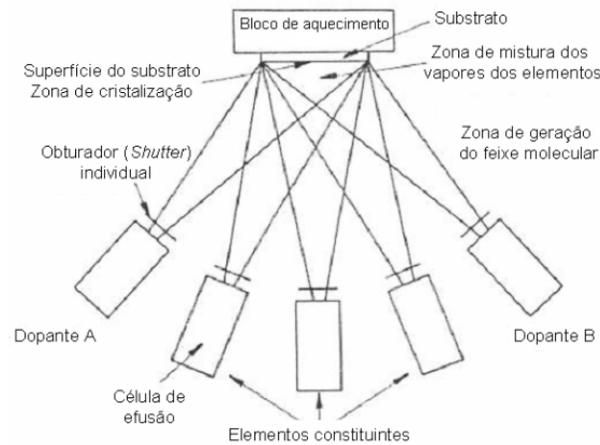


Fig. 1.1: Diagrama esquemático de um sistema básico de MBE e ilustração das zonas nas quais ocorrem os processos de crescimento epitaxial. (Ref. [7])

fontes serão melhor detalhadas no capítulo 2.

A segunda zona é conhecida como zona de mistura. Esta região fica entre as fontes de evaporação e o substrato e recebe este nome pois é ali que os diferentes elementos evaporados se misturam antes de chegar ao substrato. Esta zona não foi ainda muito estudada pois acredita-se que poucos fenômenos ocorram lá devido ao fato de o livre caminho médio dos átomos ser grande demais para permitir colisões ou interações importantes entre os diferentes elementos que compõem o gás.

Já a terceira zona é muito importante pois ela representa a superfície do substrato, ou seja, a região onde os processos físico-químicos do crescimento ocorrem, sendo por isso chamada de zona de cristalização. Nesta zona, os diferentes elementos evaporados e depositados sobre o substrato vão migrar sobre a superfície e reagir com ela bem como entre si, formando assim a estrutura epitaxial que corresponde ao equilíbrio naquelas determinadas condições de crescimento. Muitos processos ocorrem simultaneamente durante o crescimento e a cinética de cada um deles influenciará a estrutura resultante, a qual poderá assumir diferentes morfologias. Os principais processos que ocorrem na superfície do substrato são mostrados na figura 1.2.

Após partirem da primeira zona (fonte de evaporação) e “viajarem” através da segunda (mistura) até a superfície do substrato, os átomos podem então migrar sobre esta superfície buscando uma situação energeticamente favorável, sendo este fenômeno chamado de **difusão na superfície**. Esta difusão é importante para que os átomos encontrem os locais da superfície mais favoráveis ao estabelecimento das ligações e à formação das estruturas. Os átomos do gás podem também se ligar a um átomo da rede cristalina do substrato, realizando a **incorporação à rede**, o que pode ocorrer devido à falta de ligações na superfície. Os fenômenos de **nucleação na superfície** e de **interdifusão** são possivelmente os mais importantes no processo de formação de nanoilhas epitaxiais. A nucleação é



Fig. 1.2: Fenômenos que ocorrem na superfície do substrato durante um típico crescimento por MBE. (Ref. [7])

o fenômeno representado pela união de átomos numa determinada região da superfície, comumente chamada de sítio de nucleação. Este fenômeno geralmente ocorre nas bordas dos terraços atômicos, que são desníveis em escala atômica provocados por deslocamentos da estrutura cristalina do material. A interdifusão é o “movimento” dos átomos do filme crescido e do substrato, os quais trocam de posição para aliviar o *stress* e reduzir a energia de superfície. Isto ocorre na tentativa de ajustar os parâmetros de rede do cristal nas diferentes camadas atômicas.

Há também o fenômeno da **dessorção**, que é a reevaporação dos átomos não incorporados à rede cristalina ou à estrutura crescida. Este fenômeno ocorre especialmente em substratos muito aquecidos, pois a energia térmica que o átomo recebe é maior nesta situação e pode ser suficiente para que ele reevapore antes que tenha tempo para se integrar ao substrato ou à estrutura crescida.

Através destes processos físico-químicos, as estruturas que se formam sobre o substrato podem apresentar diferentes modos de crescimento. Como mostrado na figura 1.3, que é uma representação do tipo de estrutura como função da cobertura do substrato (θ), dada em monocamadas (ML, do inglês *Mono Layer*), estas estruturas podem obedecer a três diferentes modos de crescimento [9].

A figura 1.3a mostra o modo de crescimento do tipo Volmer-Weber, ou crescimento de ilhas. Este modo de crescimento ocorre quando os átomos do filme crescido estão mais fortemente ligados uns aos outros do que ao próprio substrato, não permitindo o espalhamento destes. Este tipo de crescimento é observado geralmente em sistemas de crescimento de metais sobre isolantes.

Por outro lado, quando ocorre a situação inversa, ou seja, quando os átomos do filme têm uma ligação com o substrato mais forte do que a ligação entre eles próprios, os átomos se espalham por toda a superfície do substrato, formando uma camada de cobertura perfeita. Este crescimento do tipo camada por camada é chamado de crescimento tipo Frank-van der Merwe e é mostrado na figura 1.3c.

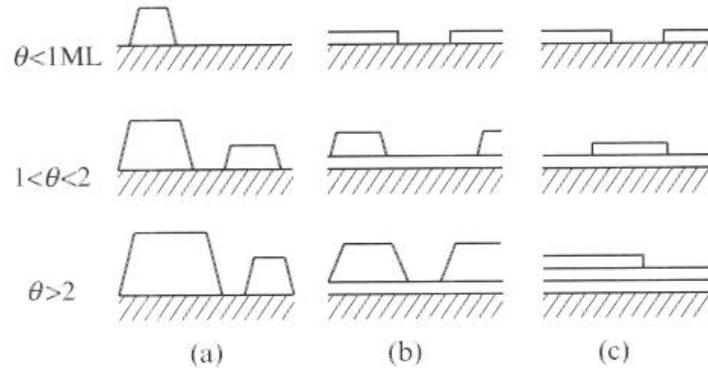


Fig. 1.3: Representação esquemática dos três diferentes modos de crescimento epitaxial como função da cobertura do substrato em ML. a) Modo de crescimento Volmer-Weber; b) Modo de crescimento Stranski-Krastanov e c) Modo de crescimento Frank-van der Merwe. (Ref. [9])

Este tipo de crescimento aparece geralmente em sistemas metal-metal ou em gases adsorvidos.

Há ainda uma situação intermediária, na qual o crescimento tem início com camadas perfeitas e, em um determinado ponto de cobertura, ele passa a crescer em forma de ilhas. Isto ocorre pois com o aumento do número de camadas, a interface entre a rede cristalina do substrato e as primeiras camadas atômicas, chamada de *wetting layer* (WL), passa a apresentar um *stress* e, a fim de relaxar este *stress*, a estrutura tende a crescer através da formação de ilhas, o que seria uma situação energeticamente mais favorável. Este modo de crescimento recebe o nome de Stranski-Krastanov. A cobertura crítica para a transição entre os modos de crescimento varia de acordo com os materiais utilizados no filme e no substrato pois tem uma forte relação com o descasamento dos parâmetros de rede na interface entre eles.

1.2 Sistema de Vácuo

A primeira atenção sobre um sistema de MBE deve ser direcionada ao sistema de vácuo, pois é este sistema o responsável pela qualidade dos materiais crescidos e por algumas vantagens da técnica de MBE sobre outras técnicas de crescimento epitaxial existentes hoje, como, por exemplo, a possibilidade de monitoramento *in-situ* do filme crescido através da técnica de RHEED (do inglês *Reflection High Energy Electron Diffraction*). Como primeiro ponto, deve-se definir os termos alto-vácuo (HV, do inglês *High Vacuum*) e ultra-alto-vácuo (UHV). De acordo com algumas convenções [7, 10, 11], a denominação HV é dada a pressões que se encontram no intervalo entre 10^{-3} Torr e 10^{-9} Torr, enquanto a denominação UHV é dada a pressões abaixo de 10^{-9} Torr. Considera-se também a denominação extremamente alto vácuo (XHV, do inglês *Extremely High Vacuum*) para pressões da ordem de 10^{-13} Torr. A tabela 1.1 mostra uma outra convenção [12] que faz uma divisão em várias

faixas de pressão, cada uma com sua denominação específica para o grau de vácuo.

Grau de Vácuo	Faixa de Pressão (Pa)
Baixo Vácuo (LV)	$3.3 \times 10^3 < p < 10^5$
Médio Vácuo (MV)	$10^{-1} < p < 3.3 \times 10^3$
Alto Vácuo (HV)	$10^{-4} < p < 10^{-1}$
Muito Alto Vácuo (VHV)	$10^{-7} < p < 10^{-4}$
Ultra Alto Vácuo (UHV)	$10^{-10} < p < 10^{-7}$
Extremamente Alto Vácuo (XHV)	$p < 10^{-10}$

Tab. 1.1: Faixas de Vácuo.

Como esta tabela divide as faixas de pressão em unidades de Pascal (Pa), a qual equivale a 1N/m^2 e é a unidade de medida de pressão no sistema internacional de unidades (SI), devemos estabelecer aqui uma relação de conversão entre esta unidade e a unidade de Torr, a qual equivale a 1mmHg e é a mais utilizada quando se trata de vácuo. As equações 1.1 fornecem esta relação e também a relação de conversão entre as unidades Torr e mBar, outra unidade muito utilizada na área de vácuo.

$$\begin{aligned} 1Pa &= 7.5 \times 10^{-3}Torr \\ 1Torr &= 1.33mBar \end{aligned} \quad (1.1)$$

Vale ressaltar que estas denominações são apenas convenções e que o mais importante são os parâmetros relacionados aos diferentes graus de vácuo, como a pressão ou o livre caminho médio dos átomos e moléculas no interior da câmara de vácuo. O livre caminho médio de uma molécula em uma câmara de vácuo é calculado com base na equação dos gases ideais, a qual é reproduzida na equação 1.2, onde p é a pressão do gás, V o seu volume, n o número de moles do gás no interior da câmara, R a constante universal dos gases ($8,31\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T a temperatura absoluta, N o número de moléculas e k_B a constante de Boltzman ($1.38 \times 10^{-23}\text{JK}^{-1}$).

$$pV = nRT = Nk_B T \quad (1.2)$$

Baseando-se nesta equação e considerando moléculas com diâmetro d_m e distribuição de velocidades Maxelliana, pode-se mostrar [10] que o livre caminho médio das moléculas (λ_m) é dado pela equação 1.3.

$$\lambda_m = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi p d_m^2} \quad (1.3)$$

Se considerarmos ar a 20°C como o gás de interesse e substituirmos as constantes de forma a obter a pressão em “Torr” e o livre caminho médio em “m”, teremos uma relação hiperbólica entre

estas grandezas, conforme pode ser inferido da equação 1.4. Este tipo de relação se apresenta como uma reta quando mostrada em um gráfico do tipo Log-Log, conforme mostrado na figura 1.4, a qual é a representação gráfica da equação 1.4

$$\lambda_m = \frac{5 \times 10^{-5}}{p} \quad (1.4)$$

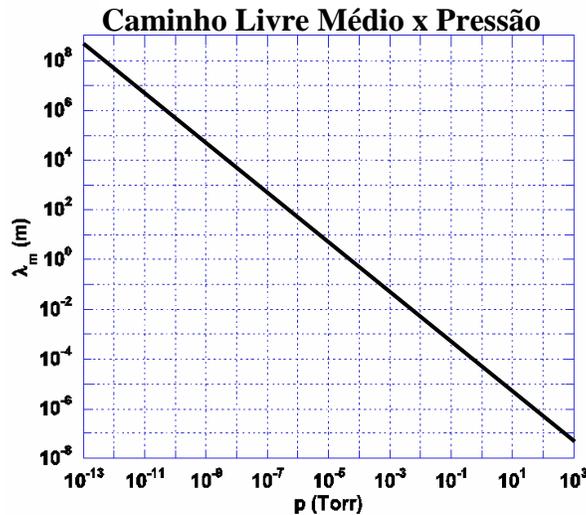


Fig. 1.4: Representação gráfica do livre caminho médio do ar a 20°C como função da pressão.

Esta equação mostra claramente que a baixas pressões (10^{-9} Torr), uma molécula tem que percorrer um longo caminho (5×10^4 m = 50km) antes de colidir com outra, significando que interações entre moléculas são muito improváveis e, por isso, desprezíveis. Desta equação, assim como de seu respectivo gráfico, percebemos uma importante razão para querermos trabalhar no regime de UHV, pois neste regime, os átomos evaporados na primeira zona do processo poderão atingir a terceira zona e realizar o devido processo com a superfície do substrato sem sofrer qualquer tipo de interferência de contaminantes, pois não terão tempo suficiente para encontrar outro átomo, já que a distância entre as zonas é da ordem de 10 a 15cm.

Para atingir as pressões necessárias, precisa-se retirar do interior da câmara os gases lá contidos. Para tal, um sistema eficiente de bombeamento é requerido, e isto será analisado a seguir.

1.2.1 Sistema de Bombeamento

Nesta seção, serão tratados os sistemas de bombeamento de ambas as câmaras (principal e de introdução). Para isso, deve-se fazer uma breve discussão sobre as faixas de aplicação dos diferentes tipos de bombas de vácuo utilizadas nestas câmaras. As diferentes faixas de pressão em que cada

tipo de bomba pode ser utilizada estão ligadas aos princípios de operação das mesmas, como será discutido a seguir.

Bomba de Diafragma

Um tipo de bomba de apoio muito utilizada em sistemas de vácuo e escolhida para o sistema deste trabalho é a bomba do tipo diafragma ou membrana, a qual realiza a expansão e a compressão dos gases utilizando uma membrana elástica. Por retirar o gás de um ambiente e colocá-lo em outro, esta bomba é classificada como bomba de transferência. A desvantagem deste tipo de bomba frente às bombas mecânicas de palhetas rotativas, um outro tipo de bomba de apoio muito utilizada em sistemas de vácuo, é a pressão final por ela atingida, da ordem de 1Torr. Esta desvantagem, porém, não impede seu uso como bomba de apoio para bombas turbomoleculares. Sua grande vantagem é o fato de esta bomba ser totalmente seca, isto é, ela não necessita óleo de lubrificação como as bombas de palhetas, o que a torna capaz de formar com as bombas turbomoleculares um sistema de bombeamento totalmente seco desde a pressão atmosférica até as regiões de HV e UHV.

Por estas razões, este foi o tipo de bomba escolhido como bomba de apoio na câmara de introdução do sistema de MBE desenvolvido neste trabalho. A bomba escolhida é o modelo AMD 1, da Alcatel [13], e uma ilustração dela pode ser vista na figura 1.5. As especificações técnicas desta bomba fornecem um valor de 2mBar para a mínima pressão atingida e um valor de $1.4\text{m}^3/\text{h} \approx 23.5\text{l}/\text{min}$ para a máxima velocidade de bombeamento.



Fig. 1.5: Bomba de diafragma da Alcatel utilizada no sistema de MBE

Bombas Molecular, Turbomolecular e Híbrida

As **bombas moleculares** também são classificadas como bombas de transferência. Porém, seu princípio de funcionamento se baseia na transferência de *momentum* às moléculas do gás. Essa transferência só é possível devido ao fenômeno da adsorção de gases em superfícies móveis [10].

Este fenômeno assegura que as moléculas incidentes numa superfície móvel não serão refletidas elasticamente como predito na teoria cinética dos gases. Ao contrário, elas ficarão presas (adsorvidas) nesta superfície por um determinado tempo até que sejam re-emitidas (dessorvidas) por ela. Ao ocorrer a dessorção, as moléculas assumem uma distribuição de velocidades Maxwelliana relacionada à temperatura da superfície superposta à uma velocidade média dada pela velocidade da mesma. A velocidade média da superfície impõe às moléculas um movimento preferencial com uma certa direção. Isto produz um fluxo de gás nesta direção preferencial, o que caracteriza a ação de bombeamento deste sistema. A taxa de compressão deste tipo de bomba é dada de maneira simplificada pela equação 1.5.

$$K = \frac{p_V}{p_A} = \exp\left(\frac{uL}{a_p \bar{v} h}\right) \quad (1.5)$$

onde p_V e p_A são as pressões na saída e na entrada da bomba, respectivamente, u e \bar{v} são as velocidades tangencial do rotor e Maxwelliana média das moléculas, L é o comprimento circunferencial do rotor, h é o espaçamento entre o rotor e o estator e a_p é uma constante de proporcionalidade adimensional utilizada no cálculo.

A grande vantagem deste tipo de bomba é que a pressão mínima que se pode atingir depende exponencialmente da velocidade do rotor, podendo-se alcançar pressões muito baixas se fizermos uma rotação alta o suficiente. Além disso, as altas taxas de compressão permitem uma pressão mínima da bomba de apoio relativamente alta, o que propicia o uso de bombas de membrana para a construção de um sistema totalmente seco. Adicionalmente, devido à dependência de \bar{v} com $1/\sqrt{M}$, onde M é a massa molecular de uma determinada molécula, temos que os gases mais pesados são bombeados com maior eficiência, tornando o vácuo muito limpo e livre de hidrocarbonetos.

A desvantagem desta bomba está relacionada a um ponto de vista econômico. Devido às exigentes tolerâncias para tornar a retromigração desprezível, a usinagem das peças desta bomba tem de ser extremamente precisa, tornando caro o seu processo de fabricação. Para contornar este problema, desenvolveu-se as **bombas turbomoleculares** (BTMs). A inovação neste tipo de bomba foi a introdução do conceito do rotor em forma de pás, o que permitiu a manutenção das altas taxas de bombeamento e com espaçamentos maiores entre as partes, eliminando assim as exigentes tolerâncias de usinagem. Um rotor de uma BTM pode ser visto na figura 1.6. É importante notar que há pás em diferentes ângulos de inclinação. Isto ocorre porque o controle desta geometria permite modificar

o desempenho de cada estágio com relação à velocidade de bombeamento e à taxa de compressão. Na entrada da bomba precisa-se ter alta velocidade de bombeamento, mas a taxa de compressão necessária não é tão elevada; já na saída, a taxa de compressão deve ser alta o suficiente para que a bomba produza exaustão na pressão da bomba de apoio.

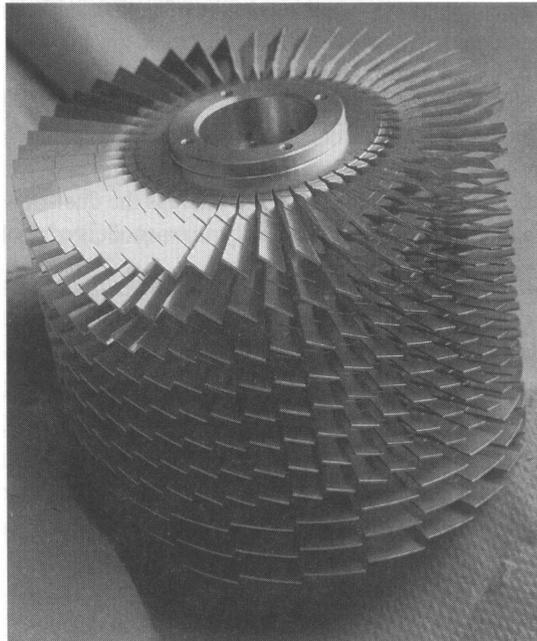


Fig. 1.6: Rotor de uma bomba turbomolecular com diferentes ângulos de inclinação das pás.

O desempenho de uma BTM se assemelha ao de uma molecular no que diz respeito à velocidade do rotor. Este parâmetro influencia fortemente a velocidade de bombeamento e a mínima pressão atingida. Atualmente, com o desenvolvimento tecnológico, tem-se bombas com rotações que chegam a até 90.000 rpm. Além disso, as BTMs também são mais eficientes quando bombeando gases mais pesados e a pressões mais baixas em sua entrada e saída. A influência do tipo de gás tem a mesma explicação dada anteriormente para as bombas moleculares, enquanto que o fato de a eficiência ser maior em pressões mais baixas se deve à interação entre as pás e as moléculas tornar-se intensa em pressões altas, o que faz o fluxo deixar de apresentar um caráter molecular.

Esta queda de desempenho em altas pressões faz com que a máxima pressão de exaustão de uma BTM seja da ordem de 10^{-1} Torr, o que seria um nível muito baixo para se atingir com uma bomba de diafragma. Entretanto, existem hoje as chamadas **bombas híbridas** que combinam um primeiro estágio turbomolecular a um segundo estágio molecular, resultando em alta taxa de bombeamento com alta taxa de compressão e alta pressão de exaustão. Estas bombas podem então ser combinadas a uma bomba de apoio do tipo diafragma e compor um sistema totalmente seco e que realiza o bombeamento desde a atmosfera até a região de UHV.

Esta foi alternativa escolhida no sistema de MBE desenvolvido neste trabalho. Como já citado, a bomba de diafragma modelo AMD1, da Alcatel, foi escolhida como bomba de apoio. Já para bomba principal, foi escolhido o modelo ATH31+, também da Alcatel e que forma um conjunto com o modelo AMD1. Esta bomba pode ser vista na figura 1.7, à esquerda, na qual pode-se ver as pás do primeiro estágio turbomolecular. Já a figura 1.7 (à direita) mostra as curvas de velocidade de bombeamento como função da pressão de entrada para diferentes gases (N_2 e He). Nota-se nestas curvas que o modelo ATH31+ apresenta um desempenho superior ao modelo ATH31, especialmente para o He, pois, de acordo com o fabricante, o rotor desta bomba foi otimizado para o bombeio de gases leves.

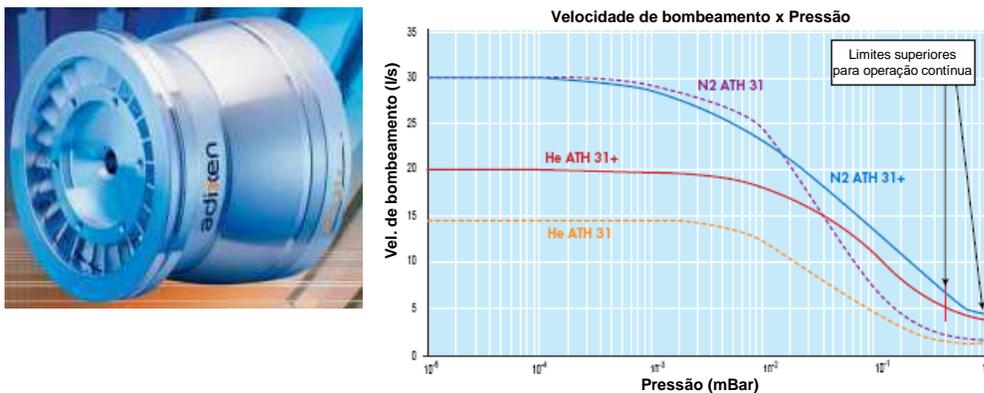


Fig. 1.7: À esquerda, foto da bomba híbrida ATH31+, da Alcatel; à direita, curvas de velocidade de bombeamento da bomba híbrida ATH31+ como função da pressão de entrada para diferentes gases.

Como citado anteriormente, um parâmetro importante para bombas deste tipo é a velocidade de rotação do rotor. Esta bomba tem uma velocidade de rotação nominal de 42.000 rpm e os principais parâmetros de desempenho a ela associados estão sumarizados na tabela 1.2.

Parâmetro	Unidade	Gás	Valor
Velocidade de Bombeamento	l/s	N_2	30
		He	20
		H_2	14
Taxa de Compressão	Adimensional	N_2	10^{11}
		He	2×10^7
		H_2	10^5
Mínima Pressão	Torr	-	7.5×10^{-9}
Máxima Pressão de Exaustão	Torr	-	33.75

Tab. 1.2: Parâmetros de desempenho da bomba híbrida ATH31+.

A operação deste tipo de bomba requer o monitoramento e o controle de certos parâmetros como

rotação, corrente no motor e temperatura. Para isso, é fornecido juntamente com a bomba, um controlador, cujo modelo é o ACT 201 H.

Bombas de Aprisionamento - Iônica e Sublimação de Ti

Até agora tratou-se de bombas classificadas como bombas de transferência, ou seja, aquelas que transferem o gás de um ambiente a outro para a produção do vácuo. Entretanto, existe um outro grupo de bombas, chamadas bombas de aprisionamento, também muito importante na tecnologia de vácuo, especialmente na região de UHV. Estas bombas retiram moléculas do ambiente através do aprisionamento destas em suas paredes. Este aprisionamento é possível devido ao fenômeno da adsorção, o qual é o princípio de funcionamento das bombas de sorção, grupo do qual faz parte a **bomba de sublimação de Titânio (Ti)**, a qual é utilizada no sistema de MBE referido neste trabalho.

Esta bomba é composta por um filamento de Ti conectado a um passante elétrico que pode suportar altos valores de corrente elétrica. Este passante se faz necessário pois correntes entre 40 e 50A são necessárias para promover a sublimação do Ti no interior da bomba e sua conseqüente deposição nas paredes da mesma.

O aquecimento por corrente direta do filamento de Ti permite a ativação dele como elemento absorvedor. Enquanto frio e ligado ao filamento, a superfície do Ti está saturada de gases adsorvidos; após seu aquecimento, parte destes gases difunde para o interior do material e parte é evaporado juntamente com o Ti. O Ti evaporado se deposita nas paredes da câmara e, devido à sua alta reatividade, atua como absorvedor de gases, permitindo a quimisorção dos gases presentes no interior da câmara (inclusive aqueles evaporados concomitantemente a ele) e retirando-os do ambiente, o que caracteriza sua ação de bombeamento.

A velocidade e a capacidade de bombeamento dependerão da área das paredes da bomba, a qual deve ser maximizada a fim de aumentar a superfície de Ti livre para reagir. Ao ocorrer a saturação de uma camada, outra nova camada deve ser depositada através de uma nova sublimação. Outro parâmetro importante para o desempenho destas bombas é a temperatura pois os fenômenos de adsorção e dessorção são termicamente ativados e, por isso, as paredes deste tipo de bomba são geralmente resfriadas à temperatura do nitrogênio líquido ($\text{LN}_2 \rightarrow 77\text{K} = -196^\circ\text{C}$) para aumentar a eficiência de seu bombeamento.

A bomba de sublimação de Ti conectada à câmara de MBE pode ser vista na figura 1.8. Nesta figura pode-se ver as conexões elétricas para a fonte de corrente e o recipiente pelo qual pode-se introduzir LN_2 na bomba.

O grande problema relacionado às bombas de sublimação de Ti é o fato de este tipo de bomba não ser capaz de bombear os gases nobres ou o metano. Isto ocorre, evidentemente, devido à impossibilidade de o Ti reagir com estes gases. Para contornar este problema, muitos sistemas, como o sistema



Fig. 1.8: Bomba de Sublimação de Ti conectada à câmara de MBE.

de MBE deste trabalho, utilizam uma **bomba iônica** em conjunto com a bomba de sublimação de Ti. As bombas iônicas fazem uso do aprisionamento iônico aliado ao aprisionamento por adsorção, o que lhes confere a boa velocidade de bombeamento do processo de adsorção e a capacidade de bombear os gases nobres e inativos, como o metano. A bomba iônica instalada no sistema de MBE deste trabalho é o modelo 400LX-CV, da Gamma Vacuum e pode ser vista na figura 1.9 sendo sua curva de velocidade de bombeamento para N_2 mostrada na figura 1.10.

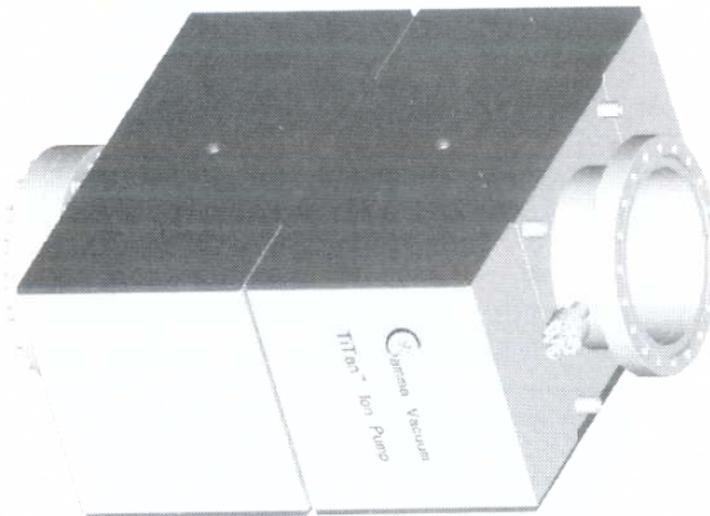


Fig. 1.9: Bomba iônica modelo 400LX-CV, da Gamma Vacuum.

Alguns parâmetros importantes desta bomba são dados na tabela 1.3 e a corrente iônica como

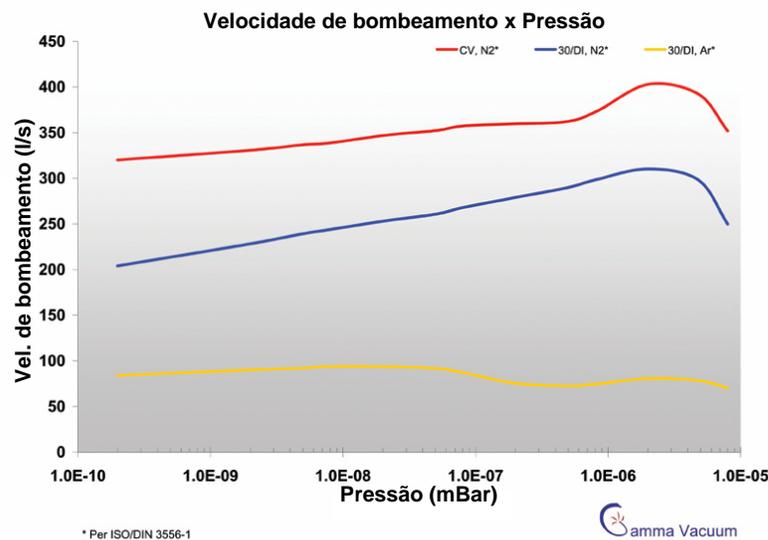


Fig. 1.10: Curvas de velocidade de bombeamento para diferentes bombas e gases. A curva do modelo CV é para o N_2 .

função da pressão pode ser vista na figura 1.11.

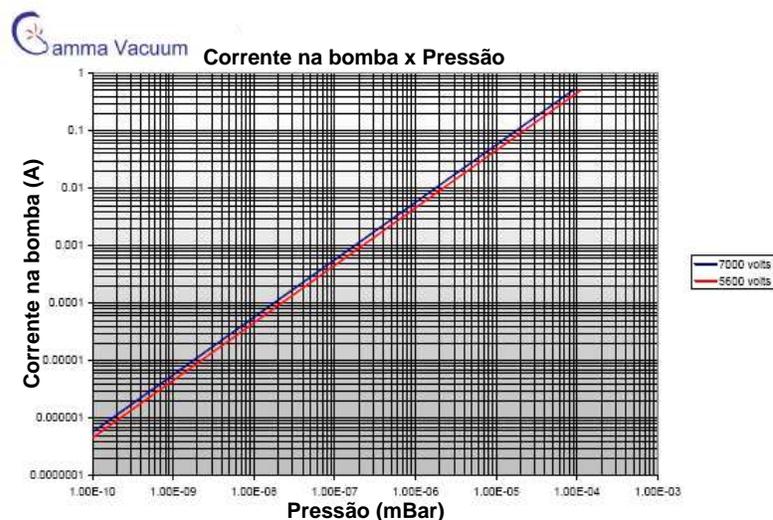


Fig. 1.11: Curvas de corrente iônica como função da pressão para diferentes tensões de anodo da bomba iônica utilizada.

Durante o bombeamento da câmara, é necessário que se faça a leitura da pressão interna a ela para que se possa saber se o sistema de bombeamento está funcionando a contento e a câmara está bem vedada, isto é, não apresenta vazamentos (ou fugas). Para tal, um sistema de medição de pressão é necessário, e os diferentes tipos de medidores com suas diferentes aplicações serão analisados a

Parâmetro	Unidade	Valor
Velocidade de bombeamento (N ₂)	l/s	400
Velocidade de bombeamento (Ar)	l/s	28
Pressão Final	mBar	$< 10^{-11}$
Máxima pressão	mBar	$< 10^{-4}$
Tempo de Vida a 10^{-6} mBar	h	45.000

Tab. 1.3: Parâmetros da bomba iônica.

seguir.

1.2.2 Sistema de Medição

Nesta seção, serão tratados os sistemas de medição de pressão de ambas as câmaras (principal e de introdução). Para isso, deve-se fazer uma breve discussão sobre as faixas de aplicação dos diferentes tipos de medidores de vácuo utilizados nestas câmaras. As diferentes faixas de pressão em que cada tipo de medidor pode ser utilizado estão ligadas aos princípios de operação dos mesmos, como será discutido a seguir.

Medidor Pirani

Este tipo de medidor é muito simples e baseia-se na propriedade da variação da condutividade térmica de um filamento com a pressão. Neste medidor, um filamento é estirado e aquecido, via corrente elétrica direta, a uma temperatura de aproximadamente 100°C acima da temperatura ambiente, o que minimiza perdas por condução para o suporte e perdas por irradiação. Um sistema eletrônico mantém a resistência do filamento e, por conseqüência, sua temperatura constantes variando a corrente imposta a ele. Medindo-se também a tensão no filamento (sistema de 4 pontas) calcula-se a potência elétrica fornecida ao filamento, a qual deve ser igual à potência dele retirada pelo gás residual por convecção pois a temperatura é constante. Esta potência permite então o cálculo da pressão no interior do sistema. Assim, pode-se maximizar a faixa de pressão de trabalho deste medidor, o qual mede desde a pressão atmosférica até pressões da ordem de 10^{-3} Torr.

Medidores por Ionização - Catodo Quente e Catodo Frio

Esta classe de medidores é a única capaz de medir pressões abaixo de 10^{-3} Torr e por isso é tão importante. Estes medidores ionizam o gás e medem uma corrente elétrica destes íons, a qual está diretamente relacionada à pressão no interior da câmara.

Os medidores de **catodo quente** utilizam um filamento aquecido para produzir elétrons. Estes elétrons são acelerados por um campo elétrico em direção a um anodo através de uma trajetória

alongada obtida pela geometria do medidor, permitindo, dessa forma, que os elétrons ionizem mais átomos antes de atingirem o anodo. No coletor, polarizado negativamente, mede-se uma corrente elétrica dos íons deste gás, a qual está diretamente relacionada à pressão no interior da câmara. Estes medidores apresentam um limite inferior de medida vinculado à produção de corrente devido à geração de raios X quando da incidência dos elétrons no anodo, sendo este chamado de limite de raio X do medidor e atingindo, para alguns medidores, pressões tão baixas quanto 10^{-14} Torr.

Diferentemente do medidor de catodo quente, os medidores por ionização do tipo **catodo frio** não utilizam um filamento para produzir elétrons, mas sim uma descarga elétrica do tipo Penning, tal qual as bombas iônicas.

Este tipo de medidor não apresenta um limite inferior de medida limitado pela geração de raios X, como no medidor de catodo quente. Isto se deve ao fato de que a corrente catódica não é constante, ela diminui com a pressão, reduzindo também a quantidade de raios X produzidos e impedindo a imposição de um limite. Estes medidores podem medir pressões de até 10^{-12} Torr, apresentando um limite superior de 10^{-3} Torr. Uma outra vantagem deste medidor é o aumento da vida útil com relação aos medidores de catodo quente, já que ele não utiliza filamentos no seu funcionamento, a parte mais frágil de um medidor de catodo quente.

Evidentemente não existe um medidor que capaz de abranger as faixas de pressão que vão desde a atmosfera até a região de UHV; por isso, em um sistema no qual precisa-se medir esta larga faixa, há a necessidade da combinação de 2 medidores. No sistema de MBE deste trabalho, a câmara de introdução recebeu um medidor combinado Bayard-Alpert/Pirani, o modelo 979B, da MKS, mostrado na figura 1.12d pois esta câmara precisa ter sua pressão monitorada de atmosfera até cerca de 5×10^{-7} Torr. Já a câmara principal recebeu apenas o modelo 903, um catodo frio magnetron invertido também da MKS mostrado na figura 1.12b, pois sua pressão está sempre abaixo de 1×10^{-4} Torr ou, quando a câmara é aberta, sua pressão pode ser monitorada pelo medidor da câmara de introdução.

Os modelos 907 e I-mag, um Pirani e um catodo frio magnetron invertido, todos também da MKS e mostrados nas figuras 1.12a e 1.12c, respectivamente, são também importantes pois foram utilizados em outro sistema de deposição e poderiam ter sido instalados no sistema de MBE em caso de necessidade.

As faixas de pressão de operação de cada um destes modelos, bem como o tipo de sensor usado em cada um deles, estão resumidas na tabela 1.4.

1.2.3 Câmara de Introdução

Além da câmara principal, onde são realizadas as deposições dos materiais e todos os demais processos de crescimento, se faz necessária em um bom sistema de MBE uma câmara auxiliar na qual pode-se fazer um pré-vácuo e da qual transfere-se a amostra para a câmara principal. Esta câmara



Fig. 1.12: Medidores de vácuo comerciais (MKS) utilizados no sistema de MBE. (a) Medidor Pirani modelo 907. (b) Medidor catodo frio modelo 903. (c) Medidor catodo frio I-mag. (d) Medidor combinado Bayard-Alpert/Pirani modelo 979B.

Modelo	Tipo de Sensor	Intervalo de Pressão (Torr)
907	Pirani	$1 \times 10^{-3} \rightarrow$ atmosfera
903	Catodo Frio Magnetron Invertido	$3 \times 10^{-10} \rightarrow 5 \times 10^{-3}$
I-Mag	Catodo Frio Magnetron Invertido	$1 \times 10^{-11} \rightarrow 1 \times 10^{-2}$
979B	Bayard-Alpert/Pirani	$5 \times 10^{-10} \rightarrow$ atmosfera

Tab. 1.4: Características dos medidores de vácuo.

auxiliar, geralmente chamada de ante-câmara, pré-câmara ou câmara de introdução (*Load Lock*, na denominação em inglês) tem como função intermediar a transferência das amostras entre o ambiente (pressão atmosférica) e a câmara principal (UHV), evitando assim a excessiva exposição do ambiente limpo para o “contaminado” ar atmosférico e acelerando o processo de recuperação da pressão base do sistema após a introdução da amostra.

Este sistema geralmente possui um volume pequeno para que o bombeamento seja rápido e a transferência possa se dar no menor tempo possível. Ele possui também uma barra de transferência

que leva a amostra da pré-câmara para a câmara principal e também no caminho inverso, além de equipamentos para a produção (bombas) e para o monitoramento (medidores) do vácuo. Como já dito nas seções anteriores, para o bombeamento da câmara de introdução foi escolhido um conjunto que emprega uma bomba turbomolecular como bomba principal e uma bomba de diafragma como bomba de apoio. Já para o monitoramento da pressão, um medidor “*full range*”, que alia um medidor do tipo Bayard-Alpert e um medidor do tipo Pirani, foi adotado para as medidas de pressão desde a atmosfera até cerca de 2×10^{-6} Torr, que é a máxima pressão utilizada para a transferência de amostras.

Pode-se também adicionar a este sistema válvulas para o controle do fluxo de gases para o interior da câmara. Estes gases, geralmente nitrogênio (N_2), argônio (Ar) ou oxigênio (O_2), são usados para a realização de plasmas inertes (no caso do Ar) com a finalidade de limpar a superfície do substrato ou plasmas reativos (no caso do O_2) para a criação de um composto diferente nesta superfície (neste caso um óxido). Na figura 1.13 é mostrado o sistema de transferência de amostras entre as câmaras principal e auxiliar. O ponto marcado com a letra “a” indica exatamente o local de entrada do porta-amostras, enquanto os pontos marcados com as letras “b”, “c” e “d” indicam, respectivamente, o manipulador da barra de transferência, a válvula que separa a câmara principal da auxiliar, que só é aberta no momento da transferência, e a válvula que isola a câmara auxiliar da bomba turbomolecular, a fim de permitir que esta seja desligada e ainda assim mantenha-se a câmara de introdução em vácuo.

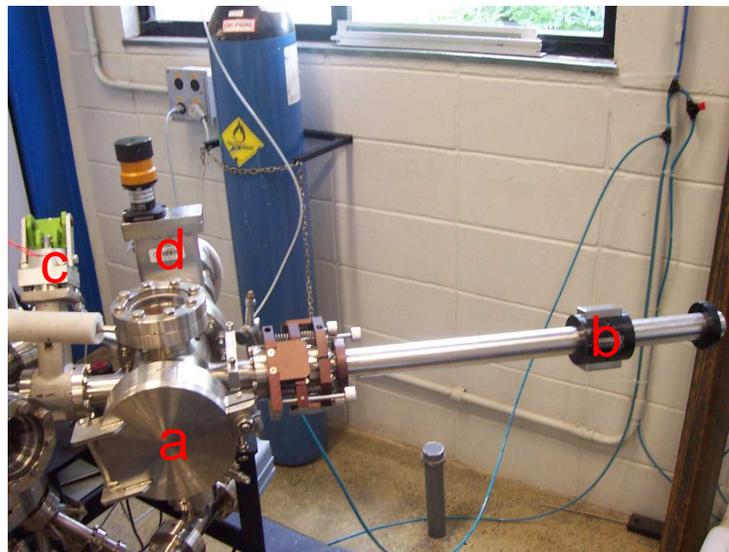


Fig. 1.13: Câmara auxiliar utilizada para a transferência de amostras. a) Porta de entrada para amostras; b) Manipulador do braço de transferência; c) Válvula para isolamento da câmara principal; d) Válvula para isolamento da bomba turbomolecular.

O bombeamento para a realização do pré-vácuo neste sistema é feito por um sistema composto de uma bomba de diafragma conectada à saída de uma bomba turbomolecular, a qual, por sua vez, está

conectada diretamente à câmara para aumentar a condutância e reduzir o tempo de bombeamento, como mostra a figura 1.14 na região da letra “b”, a qual marca exatamente a bomba turbomolecular que está conectada à válvula através de um curto tubo de aço inox, de maneira que a condutância do tubo não influencie a velocidade de bombeamento. Esta velocidade é dada pela equação 1.6, onde T_b é a taxa de bombeamento na saída da câmara, T_{bN} é a taxa de bombeamento nominal na entrada na bomba e ζ é a condutância do tubo.

$$T_b = \frac{T_{bN}\zeta}{T_{bN} + \zeta} \quad (1.6)$$

Nota-se desta equação que a condutância deve ser maximizada para que não influencie na taxa de bombeamento e como temos $\zeta \propto 1/L_t$, onde L_t é o comprimento do tubo, temos que o tubo deve ser o menor possível. Infelizmente não é possível uma conexão direta, sem o tubo, já que as flanges de ambos os equipamentos (bomba e válvula) apresentam rêsca embutida e não admitem o uso de porcas.

A figura 1.14 mostra também o caminho percorrido pelo O_2 até atingir a válvula de admissão, marcada com a letra “a”. Esta válvula controla o fluxo do gás para a realização do plasma no interior da câmara. Como dito anteriormente, este plasma não precisa ser necessariamente de O_2 e ter a finalidade de oxidação, mas pode também ser de um gás inerte como, por exemplo, o Ar, e ter a finalidade apenas de limpeza do substrato.

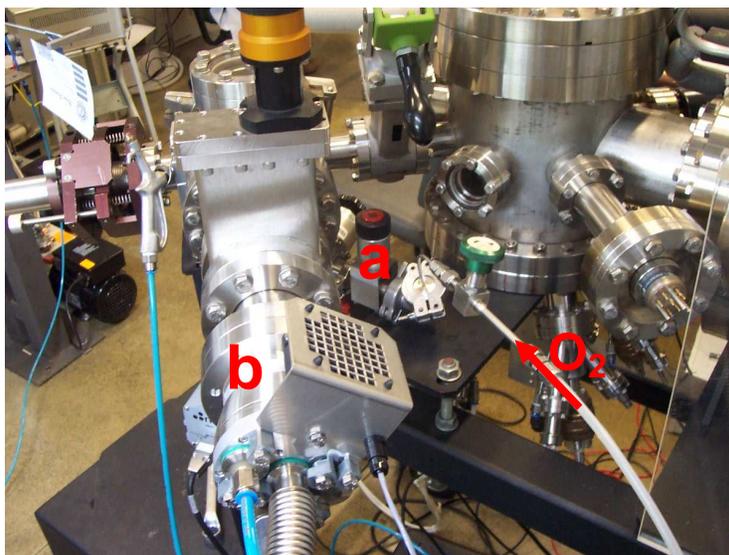


Fig. 1.14: Entrada de O_2 para a realização de plasma no interior da câmara de introdução. a) Válvula de admissão de O_2 ; b) Bomba turbomolecular para manutenção da pressão.

O plasma DC de O_2 realizado no interior desta câmara pode ser visto na figura 1.15. Como pode ser notado, o plasma apresenta a cor branca característica de um plasma de O_2 . Este plasma

é chamado DC pois é produzido por uma fonte de alta tensão DC ($V > 500V$) que, através de um passante elétrico inserido na câmara, ioniza o gás e mantém uma corrente de plasma que pode chegar a até 150mA.

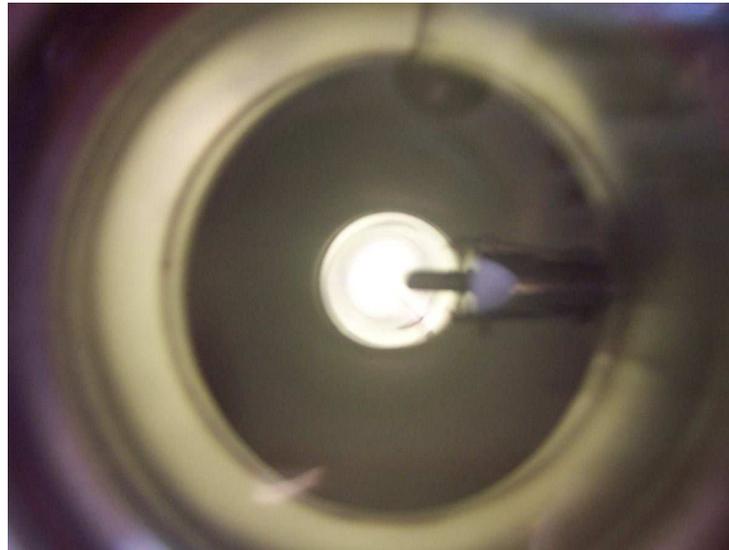


Fig. 1.15: Plasma de O_2 realizado no interior da câmara de introdução.

Outro detalhe importante para a redução do tempo de bombeamento da câmara é seu arejamento com N_2 ao invés de ar atmosférico pois este último apresenta dificuldade no bombeamento devido à umidade nele contida. Uma curva do bombeamento da câmara pode ser vista na figura 1.16, representada por uma curva da pressão no interior da câmara como função do tempo, curva esta extraída do medidor de vácuo através de um programa em LabView [14].

Nota-se que a pressão inicial está abaixo da atmosférica pois a câmara é mantida em pré-vácuo sempre que possível. O tempo para atingir 2×10^{-6} Torr, a pressão requerida para transferência, foi em torno de 6500s = 1h48min20s, ou seja, após a colocação da amostra e o início do bombeamento, a transferência pode ser realizada em 2h.

1.2.4 Câmara Principal, Recozimento e Painel Criogênico

A câmara principal é onde se realiza o crescimento epitaxial propriamente dito e, por isso, deve-se ter neste ambiente uma condição de vácuo excelente para que se obtenha estruturas de qualidade. Para isso, o bombeamento desta câmara é realizado por uma bomba iônica do tipo diodo, como já mencionado anteriormente e, algumas vezes, é acionada uma bomba de sublimação de Ti. Uma foto da câmara principal e seu sistema de bombeamento pode ser vista na figura 1.17, onde pode-se ver, além da câmara (a), a bomba iônica (b), a bomba de sublimação de Ti (c), o reservatório de LN_2 (d)

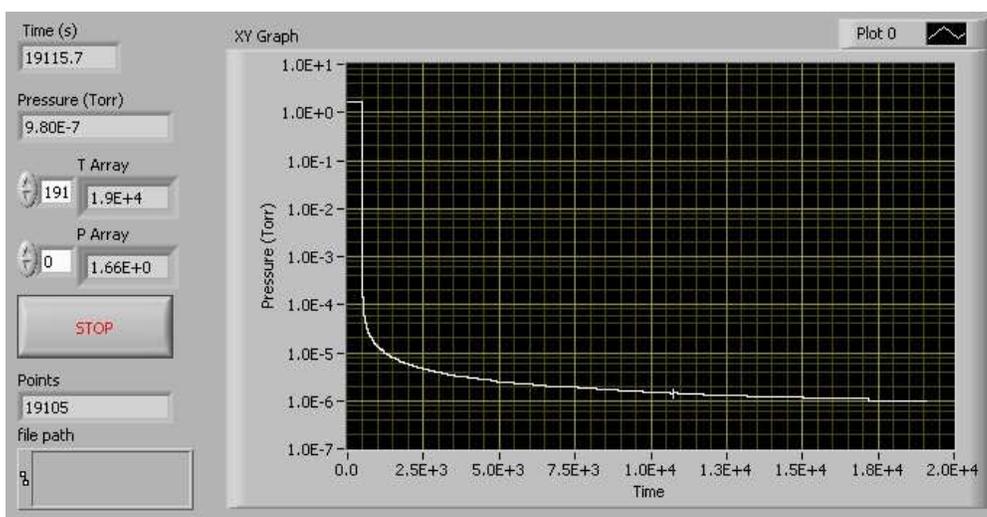


Fig. 1.16: Curva pxt representando o bombeamento da câmara de introdução.

e o manipulador de amostra externo (e), que permite variar a distância entre a amostra e as fontes de evaporação bem como girá-la para melhor adequar sua posição com relação às fontes e ao pirômetro que mede sua temperatura. Pode-se ver também as fontes de evaporação (f) instaladas na parte de baixo da câmara.

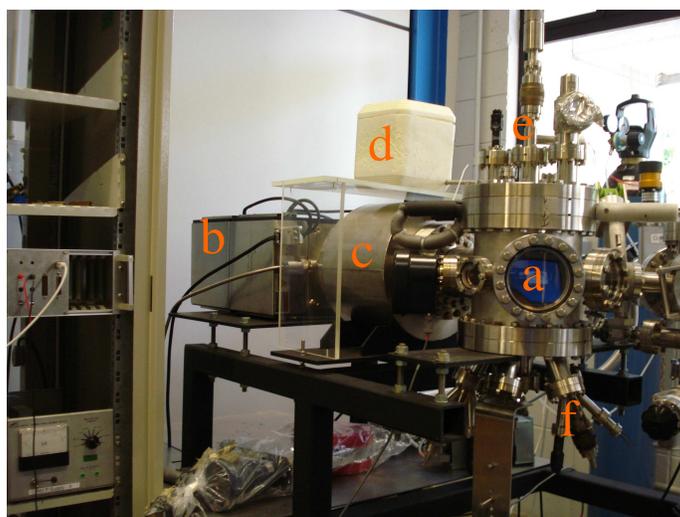


Fig. 1.17: Câmara principal e seu sistema de bombeamento para UHV (a) Câmara principal. (b) Bomba iônica. (c) Bomba de sublimação de Ti. (d) Reservatório para LN_2 . (e) Manipulador de amostras. (f) Fonte de evaporação.

Além de um sistema de bombeamento eficiente, com bombas de bom desempenho e condutâncias maximizadas, e de todo o cuidado na limpeza e na montagem dos componentes de vácuo, é necessário

para se atingir a região de UHV um procedimento denominado recozimento (*baking*, na denominação em inglês). Este procedimento, como sugerido pelo nome, consiste no aquecimento de toda a câmara para que ocorra a dessorção das moléculas adsorvidas em suas paredes. Como já analisado anteriormente, a dessorção de gases é um grande problema em sistemas de UHV fechados. Por isso, ativa-se a dessorção destes gases enquanto bombas estão ligadas e retirando-os do ambiente, impedindo que eles dessorvam posteriormente e deteriore a condição de UHV. Geralmente, um sistema de fitas de aquecimento é implementado.

Neste sistema, fitas resistivas são enroladas por toda a câmara e por elas se passa uma corrente elétrica que aquece a fita e, por contato térmico, a câmara. Entretanto, a condutividade térmica do aço, material do qual é feita toda a câmara, não é alta e isso causa aquecimento local demasiado (exatamente sob as fitas) e grandes gradientes de temperatura, o que pode danificar alguns componentes de vácuo ou fazer com que moléculas dessorvidas de regiões mais quentes adsorvam novamente em regiões mais frias.

A fim de contornar este problema, um forno foi projetado para englobar toda a câmara. Assim, pode-se controlar a temperatura dos componentes mais sensíveis e evitar grandes gradientes de temperatura, otimizando o processo. Sua montagem é baseada em chapas de aço inox que se encaixam e são presas umas contra as outras por presilhas. O interior destas chapas foi preenchido com fibra de vidro, um bom isolante térmico para evitar a perda de calor para o ambiente, e esta foi revestida com alumínio de forma a refletir a radiação no infravermelho sempre para dentro do forno, evitando mais perdas de calor. O forno foi inicialmente projetado para a câmara do STM_i, mas com pequenas modificações ajustou-se muito bem ao sistema de MBE, como pode ser visto na figura 1.18, a qual mostra o forno durante o procedimento de *baking*.

O aquecimento do forno foi realizado por duas resistências de 2kW, 220V, ligadas em paralelo a um controlador de potência modelo SVM-20A-220V-247-FS, da Varix [15]. Estes controladores, mediante uma entrada de controle entre 4 e 20mA (ou 1 e 5V), enviam para a saída tensões entre 0 e 100% da tensão de entrada (220V), alterando, para isso, o ângulo de disparo de um tiristor [16], conforme exemplificado na figura 1.19.

A corrente de controle é fornecida por um controlador de temperatura modelo HW1430, da Coel [17] e a corrente nas resistências é medida por um amperímetro analógico. Fusíveis de proteção foram instalados bem como lâmpadas para o acompanhamento do “status” do controlador, o qual pode ser visto em atividade na figura 1.20, sendo seu circuito mostrado na figura 1.21.

No circuito, os componentes DJ, A, L e UFF representam o disjuntor, o amperímetro, as 5 lâmpadas de monitoramento e os 3 fusíveis de proteção, sendo UFF2 e UFF3 fusíveis ultra-rápidos, como recomendado pela Varix. Os dispositivos marcados com Load são as duas resistências de aquecimento.



Fig. 1.18: Forno construído para o *baking* da câmara de MBE fotografado durante o procedimento.

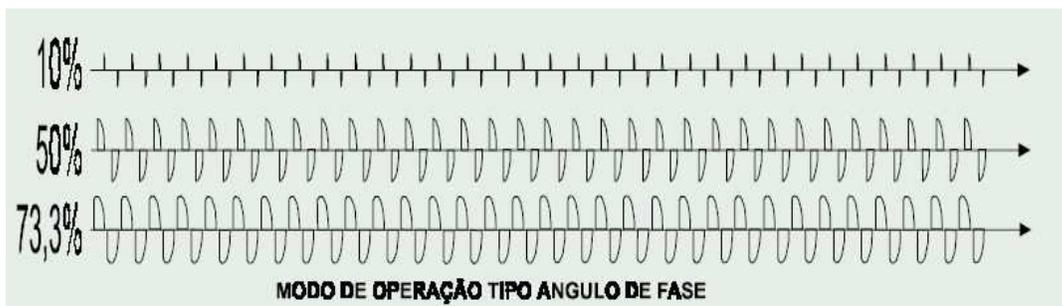


Fig. 1.19: Tensão de saída de um controlador de potência para diferentes ângulos de disparo do tiristor.

Após o *baking* acompanhado pelo bombeamento, um procedimento que dura em torno de 5 dias entre o aquecimento, a manutenção da temperatura e o resfriamento lento, a câmara atingiu um nível de pressão abaixo de 1×10^{-9} Torr, porém, um outro procedimento deve ser realizado antes de cada deposição. Este procedimento é a inserção de LN_2 em um painel criogênico instalado dentro da câmara bem como na bomba de sublimação de Ti. Neste sistema, as células são envolvidas pelo LN_2 individualmente para evitar a contaminação cruzada entre fontes e facilitar o controle de evaporação individual, além de visar a melhoria da pressão do sistema. Este sistema funciona como uma espécie de bomba criogênica, mantendo as moléculas adsorvidas em suas paredes durante toda a evaporação. Uma ilustração do painel criogênico instalado no sistema de MBE é mostrada na figura 1.22a enquanto que a estrutura real, já com o porta-amostras instalado na posição indicada pela seta,

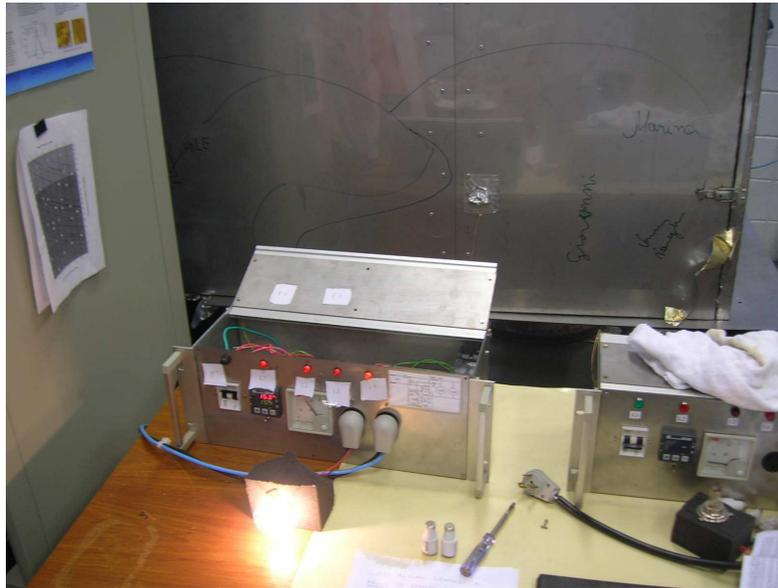


Fig. 1.20: Controlador de *baking* atuando sobre o forno do sistema de MBE.

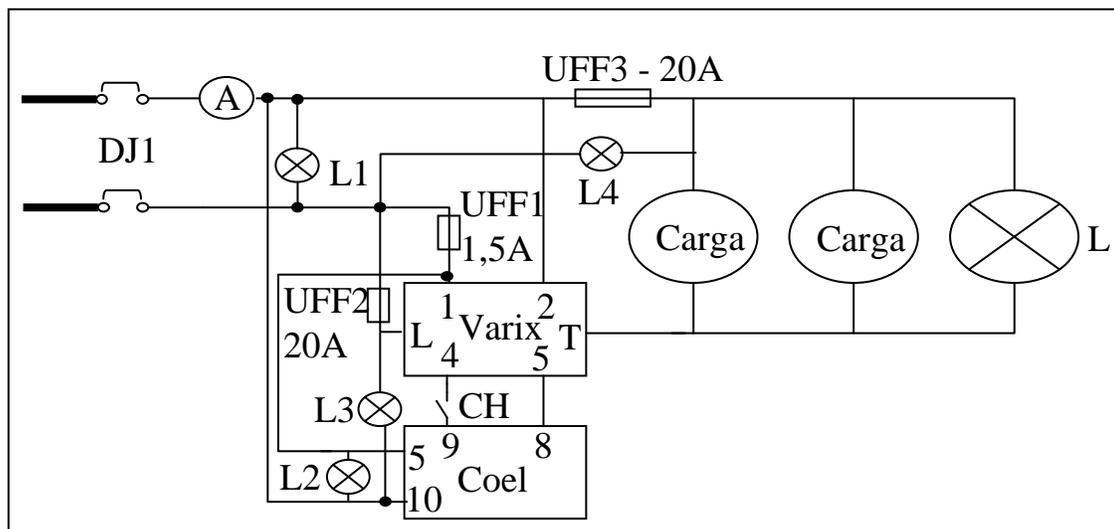


Fig. 1.21: Circuito do controlador de *baking*.

é mostrada na figura 1.22b.

Durante todo o desenvolvimento do projeto, a câmara de MBE sofreu melhorias, ganhou novos componentes e foi bastante alterada. Todas estas mudanças podem ser percebidas por simples comparação visual entre a câmara no início do projeto e ela atualmente. Uma foto antiga (maio/2004) da câmara de MBE pode ser vista na figura 1.23, acima, e contrastada com uma atual (março/2008) na mesma figura, abaixo.

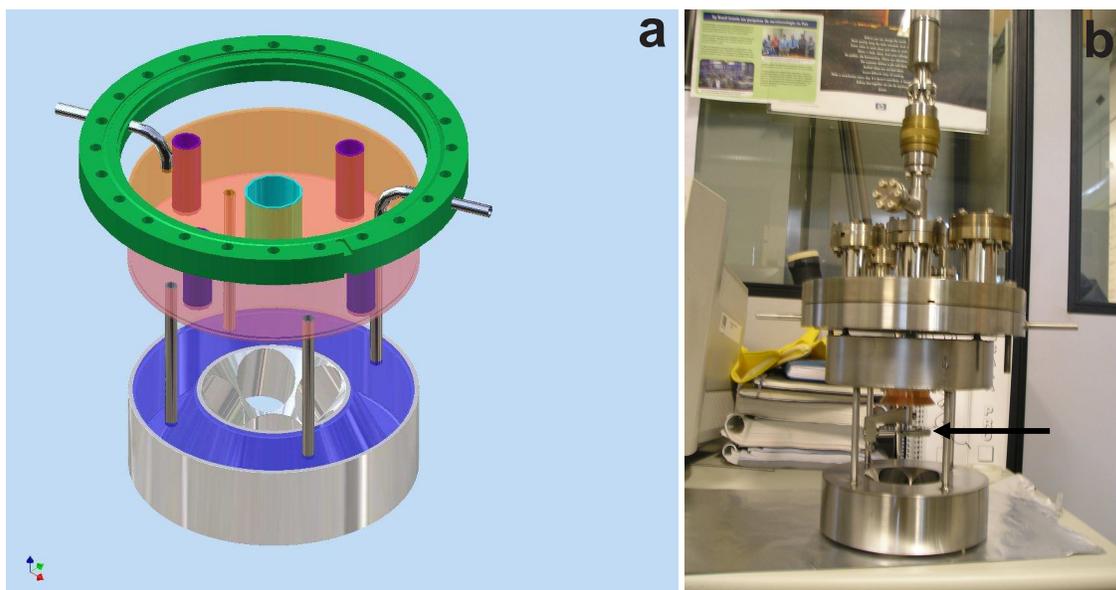


Fig. 1.22: Painel criogênico instalado no sistema de MBE. À esquerda, um desenho ilustrativo e à direita, o sistema montado.

1.3 Resumo do Capítulo

Este capítulo tratou dos princípios básicos relacionados ao crescimento epitaxial através da técnica de MBE. Destes princípios pode-se concluir que a técnica exige condições de operação específicas para que se obtenha sucesso nos experimentos realizados, sendo uma das principais condições o vácuo base do sistema, cujo sistema de produção e monitoramento também foi tratado no capítulo.

O sistema de vácuo necessita, dada a larga faixa de pressões em que se trabalha, mais de um componente tanto para a produção (bombas) quanto para o monitoramento (medidores). A análise dos princípios de funcionamento de cada um destes componentes levou à escolha dos mais adequados aos diferentes pontos do sistema.

Uma câmara de introdução foi acoplada através de uma válvula à câmara principal. Isto foi feito no intuito de se evitar a exposição repetida da câmara ao ambiente atmosférico e, assim, acelerar a recuperação da pressão base após a introdução de uma nova amostra. Esta anti-câmara recebeu uma combinação de bombas diafragma/turbomolecular para a produção do vácuo e uma combinação de medidores Bayard-Alpert/Pirani para o monitoramento do mesmo, além de um sistema de transferência de amostras e uma montagem para a realização de plasma, o que auxilia na limpeza do substrato.

Para a câmara principal, apenas um medidor catodo frio foi disponibilizado para o monitoramento da pressão já que sua pressão é sempre inferior a 1×10^{-4} Torr. Para a produção do vácuo, esta câmara

foi montada com uma bomba iônica e uma de sublimação de Ti, além de uma válvula na qual pode-se conectar uma bomba turbomolecular para a produção de um pré-vácuo, havendo também a possibilidade de este ser produzido pela bomba da anti-câmara, bastando para isso deixar aberta a válvula que separa as câmaras.

Além dos componentes citados acima, um painel criogênico foi instalado no intuito de melhorar a pressão durante a deposição e reduzir possíveis contaminações dos sistemas crescidos. Foi montado ainda um forno para a realização de *baking* no sistema inteiro a fim de reduzir a pressão base do mesmo.

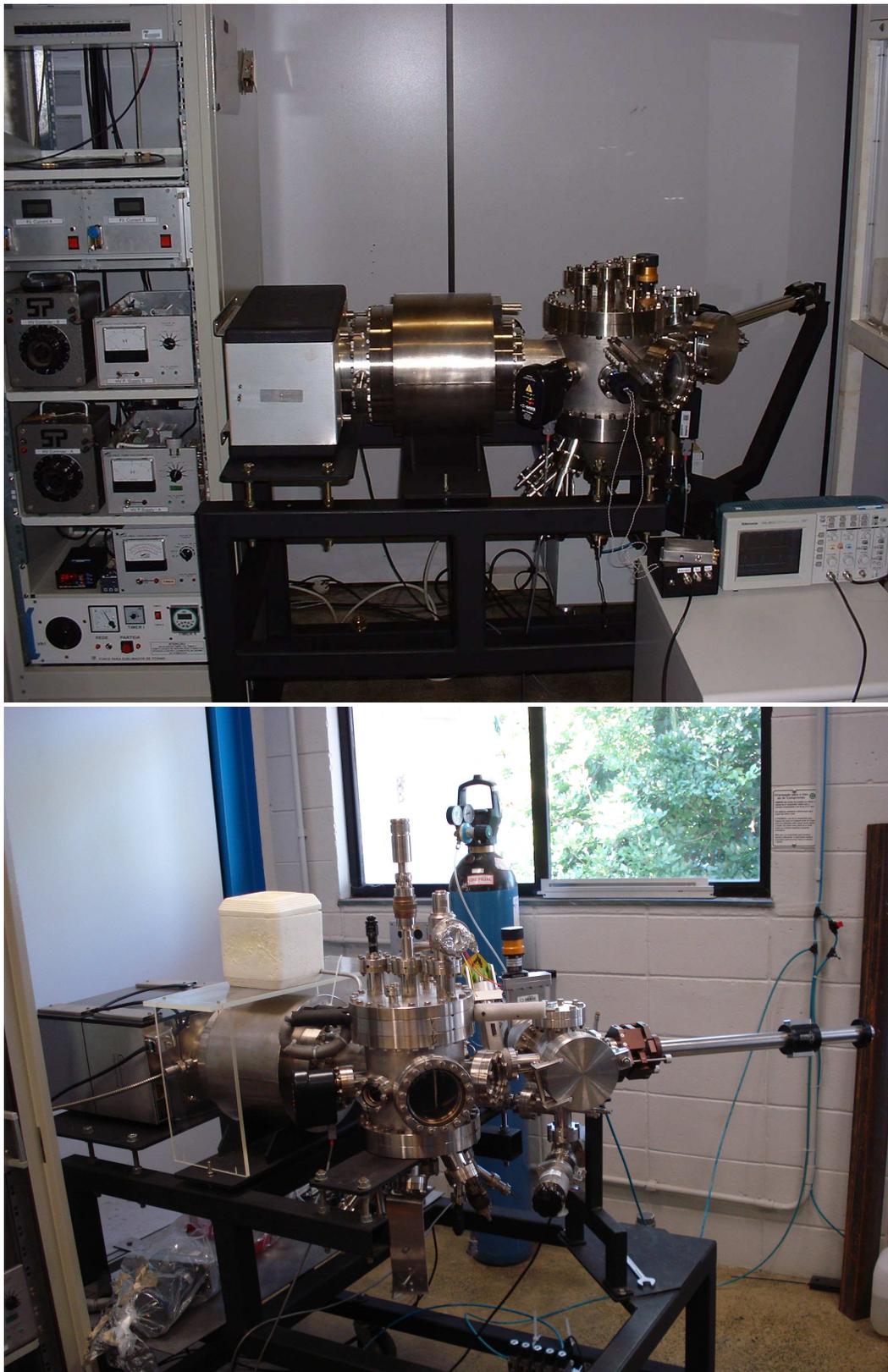


Fig. 1.23: Câmara de MBE no início do projeto (maio/2004), acima, e atualmente (março/2008), abaixo.

Capítulo 2

Métodos de Evaporação

Os primeiros estudos sobre evaporação foram realizados por Hertz [18], Knudsen [19] e Langmuir [20]. Os dois primeiros trabalharam com fontes líquidas, especialmente mercúrio, e chegaram à equação 2.1, conhecida como equação de Hertz-Knudsen para a evaporação, onde o primeiro membro representa a quantidade de moléculas evaporadas por unidade de área e por unidade de tempo e o segundo membro apresenta a pressão de equilíbrio líquido-gás (p_{eq}), a pressão hidrostática (p), as constantes de Avogadro ($N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e Boltzman (k_B), a temperatura absoluta T e o coeficiente de evaporação (a_v) que leva em conta a fração de moléculas que incidem sobre a superfície líquida mas não são a ela incorporadas, refletindo-se para o gás.

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = a_v (p_{eq} - p) \sqrt{\frac{N_A}{2\pi k_B T}} \quad (2.1)$$

Pouco depois, Langmuir estudou a evaporação de filamentos de tungstênio em bulbos evacuados e concluiu que as mesmas equações se aplicam às fontes sólidas. Este tipo de evaporação utilizando fontes sólidas e com superfícies expostas é hoje conhecida como evaporação de Langmuir.

2.1 Célula de Knudsen

Apesar de não terem sido utilizadas nesta sistema, as células de Knudsen serão aqui descritas pois são fontes de evaporação muito importantes e são as mais utilizadas na imensa maioria dos sistemas de MBE.

Após os estudos de Langmuir, Knudsen desenvolveu então uma técnica de evaporação onde a fonte de material fica dentro de uma célula que contém um pequeno orifício, célula esta que recebe o nome de célula de Knudsen e pode ser vista esquematicamente na figura 2.1. O orifício é feito pequeno para que se possa manter a pressão de equilíbrio no interior da célula e a espessura da parede (L) deve ser pequena para evitar adsorção e dessorção. Nestas condições, o orifício representa uma

superfície da qual se evapora o material mas não é capaz de refletir moléculas, resultando em $a_v = 1$ e proporcionando a máxima taxa de evaporação.

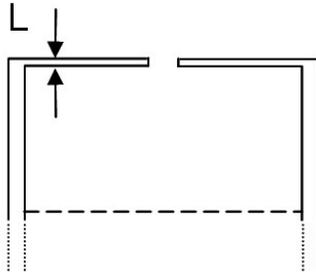


Fig. 2.1: Esquema de uma célula de Knudsen.

Se a célula de efusão é então colocada em um ambiente de UHV, como no caso de um sistema de MBE, a pressão hidrostática pode ser considerada nula e a equação 2.2 é obtida para a taxa total de evaporação de uma célula de Knudsen (medida em moléculas por segundo) com orifício de área A_e , onde todas as grandezas estão em unidades do SI:

$$\Gamma_e = \frac{dN_e}{dt} = 8.33 \times 10^{22} \frac{p_{eq} A_e}{\sqrt{MT}} \quad (2.2)$$

Baseando-se no esquema representado na figura 2.2, pode-se determinar as taxas de deposição por unidade de área do substrato em diferentes pontos do mesmo e para diferentes posições da célula de efusão.

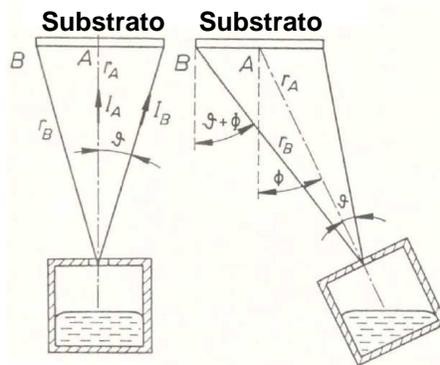


Fig. 2.2: Evaporação de uma célula de Knudsen. (Ref. [7])

As taxas nos pontos A e B para a célula montada em frente ao substrato (esquerda) serão chamadas de I_A e I_B , respectivamente, enquanto para a célula com inclinação (direita) estas taxas serão chamadas de I'_A e I'_B . Estas taxas são dadas, considerando todas as grandezas no SI, pelas equações 2.3 [7], estando os pontos e ângulos indicados na figura 2.2.

$$\begin{aligned}
I_A &= 2.653 \times 10^{22} \frac{p_{eq} A_e}{(r_A)^2 \sqrt{MT}} \\
I_B &= I_A \cos^4 \vartheta \\
I'_A &= I_A \cos \phi \\
I'_B &= I_A \frac{(r_A)^2}{(r_B)^2} \cos \vartheta \cos(\vartheta + \phi)
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Células de efusão do tipo Knudsen utilizam aquecimento resistivo para fornecer a energia necessária para a evaporação do material a ser crescido. Em geral, o material a ser evaporado fica em um cadinho, o qual é feito de carbono ou PBN (*Pyrolytic Boron Nitride*) pois são materiais com alto ponto de fusão e que reagem pouco com a maioria dos materiais. Este cadinho é envolto por um filamento e este é aquecido por uma corrente elétrica. Isso faz com que o sistema apresente uma constante de tempo relativamente lenta, não permitindo variações bruscas nas taxas de deposição. Para contornar este problema, pode-se utilizar fontes de evaporação aquecidas por bombardeamento de elétrons, fontes estas conhecidas como *e-beams*.

2.2 Evaporadora por Feixe de Elétrons

O funcionamento de uma evaporadora por feixe de elétrons baseia-se na transferência de energia de elétrons acelerados por campo elétrico e pode ser entendido através da figura 2.3. Nesta figura, um filamento (F) é controladamente aquecido por de uma corrente I_F . Este filamento aquecido emite elétrons (representados por círculos com o sinal $-$) através do efeito termoiônico [21], o qual é governado pela equação 2.4, onde J é a densidade de corrente (corrente por unidade de área) emitida pelo filamento, Λ é uma constante e seu valor teórico é de aproximadamente $120 \text{Acm}^{-2} \text{K}^{-2}$, k_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta do filamento e ψ é a função trabalho do material.

$$J = \Lambda T^2 \exp\left(\frac{-\psi}{k_B T}\right) \tag{2.4}$$

Um cadinho, geralmente feito de grafite, é posicionado próximo ao filamento e polarizado positivamente através de uma fonte de tensão V_C . Esta polarização produz um campo elétrico \vec{E} que aponta do cadinho (maior potencial) para o filamento (menor potencial). Este campo produz sobre os elétrons emitidos uma força \vec{F} no sentido de atraí-los em direção ao cadinho. Estes elétrons então chocam-se contra o cadinho e aquecem-no, aquecendo também o material que está no interior do mesmo por simples condução. Como o ponto de fusão do cadinho é bastante elevado, este permanece intacto enquanto seu conteúdo é evaporado, o que pode não ser verdade para alguns materiais

como, por exemplo, o Si, pois este reage com o C para a formação de SiC, sendo necessário para a evaporação deste material um sistema no qual o próprio Si é o cadinho.

Devido às altas temperaturas e altas energias envolvidas neste processo, os átomos do material evaporado estão em sua forma ionizada e, por isso, ao tocarem o anel coletor de íons, o qual é um anel metálico posicionado na saída da evaporadora, produzirão uma corrente de fluxo (I_{Fluxo}), a qual pode ser medida através de um amplificador de corrente e representar uma estimativa da taxa de evaporação do material.

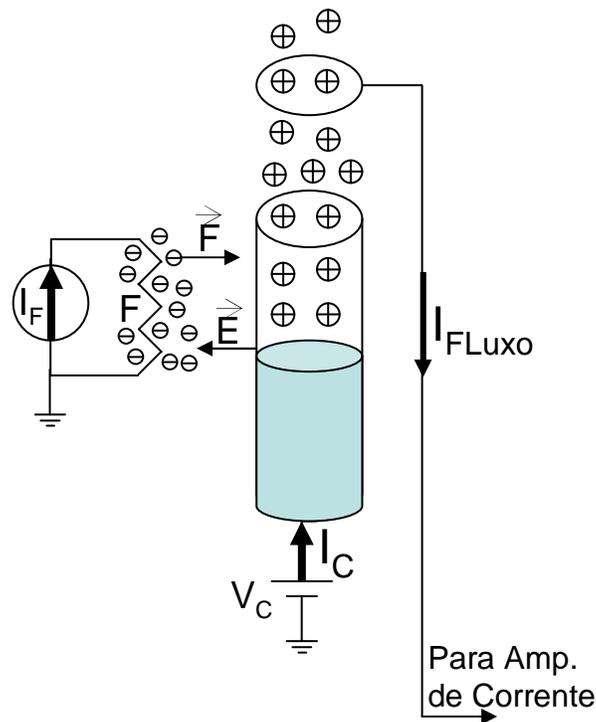


Fig. 2.3: Esquema de funcionamento de uma evaporadora por feixe de elétrons.

Pode-se, agora, fazer uma análise quantitativa, porém simplificada, da corrente emitida pelo filamento de uma *e-beam*. Se o filamento tem uma área superficial A_S , a corrente total emitida por ele é então dada pela equação 2.5.

$$I_e = \Lambda A_S T^2 \exp\left(\frac{-\psi}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

Para determinar a corrente emitida por um filamento, precisamos saber sua temperatura. Como o filamento é aquecido por uma corrente elétrica, devemos encontrar uma expressão que relacione esta corrente e a temperatura do filamento.

Consideremos então que o filamento está em ambiente de UHV e, por isso, não perde energia por convecção. Consideremos também que as perdas por condução para as hastes de sustentação

são desprezíveis pois a área de contato com estas é muito pequena. Assim, a única perda de energia apresentada pelo filamento é a perda por irradiação, a qual pode ser calculada com base na radiação de corpo negro [22]. A radiância de um corpo negro (potência por unidade de área) é dada pela equação 2.6, onde Υ é a radiância (W/m^2), σ é a constante de Stefan-Boltzman ($5.65 \times 10^{-8} \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$) e T é a temperatura absoluta do corpo.

$$\Upsilon = \sigma T^4 \quad (2.6)$$

Se levarmos em conta a área superficial do filamento bem como o fato de ele não ser um corpo negro ideal, chegamos à equação 2.7, que dá a potência total irradiada pelo filamento na temperatura T , onde $A_{ef} = \xi A_S$ é a área efetiva do corpo cuja área superficial é A_S e cuja emissividade é ξ . A emissividade de um corpo varia entre 0 e 1 e atinge seu máximo apenas para um corpo negro ideal.

$$P_T = \sigma T^4 A_{ef} \quad (2.7)$$

Na temperatura ambiente (T_0), o filamento irradia uma potência $P_0 = \sigma T_0^4 A_{ef}$. Como ele está em equilíbrio térmico, temos que o ambiente fornece a potência P_0 necessária para a manutenção de sua temperatura.

Se fornecemos uma potência adicional P ao filamento e o tiramos do equilíbrio, sua temperatura será alterada de acordo com a equação 2.8.

$$\begin{aligned} T^4 &= \frac{P_0 + P}{\sigma A_{ef}} \\ &= \frac{\sigma T_0^4 A_{ef} + P}{\sigma A_{ef}} \\ &= T_0^4 + \frac{P}{\sigma A_{ef}} \end{aligned} \quad (2.8)$$

Sabemos também que a potência fornecida a um filamento através de uma corrente i_F é dada pela equação 2.9.

$$P = Ri_F^2 \quad (2.9)$$

Nesta equação, R é a resistência elétrica do filamento, a qual é dada pela segunda lei de ohm, mostrada na equação 2.10, onde ρ é a resistividade do material, L é o comprimento do filamento e A_t é a área de sua seção transversal.

$$R = \frac{\rho L}{A_t} \quad (2.10)$$

Todas estas grandezas variam com a temperatura de acordo com as equações 2.11, sendo ρ_r , L_r e A_{tr} a resistividade, o comprimento e a área transversal do filamento na temperatura de referência T_r . As constantes α e β representam, respectivamente, o coeficiente de temperatura da resistividade e o coeficiente de expansão térmica do material.

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_r[1 + \alpha(T - T_r)] \\ L &= L_r[1 + \beta(T - T_r)] \\ A_t &= A_{tr}[1 + 2\beta(T - T_r)]\end{aligned}\quad (2.11)$$

Assim, pode-se determinar a corrente necessária para atingir uma dada temperatura T através da equação 2.12, sendo a resistência R dada pela equação 2.13.

$$i_F = \sqrt{\frac{\sigma A_{ef}(T^4 - T_0^4)}{R}}\quad (2.12)$$

$$R = \frac{\rho_r L_r}{A_r} \frac{[1 + \alpha(T - T_r)][1 + \beta(T - T_r)]}{[1 + 2\beta(T - T_r)]}\quad (2.13)$$

A temperatura atingida pelo filamento como função da corrente a ele imposta pode ser vista na figura 2.4 para dois tipos de filamentos, um de tungstênio (W) e outro de Tântalo (Ta). Estes materiais são geralmente usados para filamentos pois apresentam alto ponto de fusão.

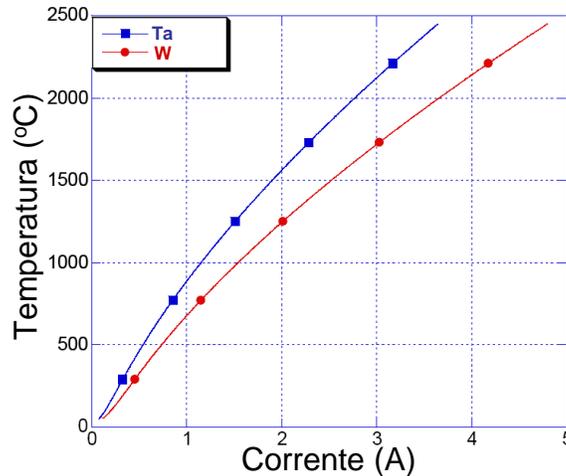


Fig. 2.4: Temperatura de um filamento como função da corrente que o atravessa.

Os dados considerados para cada filamento, tais como constantes características e dimensões estão indicados na tabela 2.1.

Parâmetro	Tungstênio (W)	Tântalo (Ta)
Diâmetro (μm)	125	125
Comprimento (mm)	45	45
Resistividade (Ωm)	5.65×10^{-8}	1.245×10^{-7}
Temperatura de Referência ($^{\circ}C$)	25	25
Temperatura Ambiente ($^{\circ}C$)	27	27
Coefficiente de Temperatura da Resistividade ($^{\circ}C^{-1}$)	0.0045	0.0035
Coefficiente de Expansão Térmica ($^{\circ}C^{-1}$)	4.5×10^{-6}	6.3×10^{-6}
Emissividade	1	1

Tab. 2.1: Fios para filamento.

É evidente que o W e o Ta não são corpos negros ideais. Se alterarmos suas emissividades, teremos mudanças nas curvas mostradas anteriormente, porém, a emissão de elétrons por efeito termo-iônico envolve ainda outros conceitos mais complexos, como, por exemplo, a emissão assistida por campo, além de não termos considerado as perdas por condução. Todas estas considerações vão além do escopo deste trabalho, ficando a figura 2.4, a qual representa a corrente emitida pelo filamento aquecido, apenas como uma boa estimativa da temperatura do mesmo. No caso por exemplo do aquecimento direto de uma amostra de Si (através da passagem de corrente pela mesma), esta análise deve ser modificada ligeiramente apenas para comportar as variações de resistividade e emissividade. Novamente, este estudo serve como um guia para se avaliar a ordem de grandeza da temperatura.

Uma confirmação experimental deste modelo simples pode ser vista na figura 2.5. Nesta figura, podemos ver duas curvas teóricas e uma experimental da temperatura de um filamento de Ta. Na curva azul, os pontos marcados representam as medidas de temperatura, realizadas utilizando um pirômetro óptico focalizado no filamento, e corrente, imposta e medida pela fonte de corrente, adquiridas para um filamento de Ta. A curva preta representa o gráfico teórico de temperatura como função da corrente para uma emissividade unitária (corpo negro ideal). Já a curva vermelha representa esta mesma curva para uma emissividade de 0.4. Pode-se ver uma razoável concordância entre as curvas teórica ($\xi = 0.4$) e experimental, a qual foi medida iterativamente utilizando diferentes emissividades no pirômetro, especialmente para as temperaturas mais baixas. Para as temperaturas mais altas, erros na medida de temperatura devido à absorção de radiação pelas janelas da câmara e erros na curva teórica devido à desconsideração das perdas por condução passam a ter efeitos maiores sobre as curvas mencionadas e resultam numa tendência de separação entre elas. Contudo, a comparação ainda apresenta um bom resultado dada a simplicidade do modelo.

Após os elétrons serem emitidos pelo filamento, eles passam a “enxergar” um campo elétrico que tende a acelera-los em direção ao cadinho, o qual está polarizado com alta tensão positiva (V_C) para produzir o referido campo e no qual está contido o material a ser evaporado. Algumas fontes utilizam

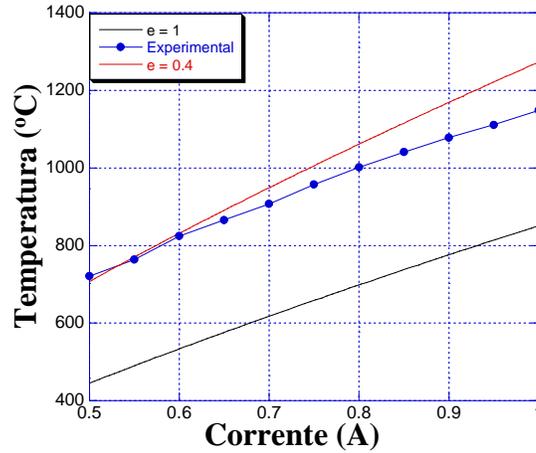


Fig. 2.5: Medida experimental da temperatura do filamento como função da corrente que o atravessa.

ainda um campo magnético para confinar e direcionar os elétrons em direção ao interior do cadinho, porém, isto torna o projeto e a construção da fonte mais difíceis e caros, não tendo sido adotado neste trabalho. O choque dos elétrons com o cadinho equivale à produção da corrente i_C mostrada na figura 2.3. Esta corrente, a qual apresenta um limite superior determinado pela corrente que é emitida pelo filamento, aquece este recipiente e, por simples condução, aquece também o material nele contido, fazendo-o evaporar. Para o material do cadinho é escolhido o grafite pois este apresenta um altíssimo ponto de evaporação, podendo-se usar também o PBN que também apresenta esta característica, à semelhança do que já se havia dito para as células de Knudsen.

A energia (ΔE) dos elétrons que chegam ao cadinho vale $\Delta E = qV_C$, onde q é a carga do elétron. Para N elétrons teremos uma energia total $E = NqV_C = QV_C$, onde Q é a carga total chegando ao cadinho. Se estes N elétrons chegam ao cadinho durante um intervalo de tempo Δt , podemos definir a potência dissipada no cadinho como: $P_C = E/\Delta t$. Substituindo a expressão encontrada para E , temos: $P = QV_C/\Delta t$. Por definição, a corrente elétrica no cadinho vale $i_C = Q/\Delta t$ e temos a equação 2.14 para a potência dissipada no cadinho, um resultado um tanto óbvio e já esperado.

$$P_C = V_C i_C \quad (2.14)$$

A equação 2.8 pode agora ser também usada para a determinação da temperatura do cadinho como uma função da potência fornecida a ele. As perdas por condução foram desconsideradas novamente pois o cadinho não é refrigerado, como em alguns sistemas de evaporação por feixe de elétrons. A figura 2.6 mostra esta relação para diferentes áreas efetivas do cadinho. Como dito anteriormente, a área efetiva é o produto da área superficial pela emissividade do material; então, as diferentes curvas podem ser interpretadas em termos do tamanho físico do cadinho bem como dos diferentes materiais que podem ser utilizados na sua construção. Nota-se que para áreas muito grandes a potência

disponível na fonte de alta tensão (250W) pode não ser suficiente para atingir as temperaturas desejadas para a evaporação de alguns materiais.

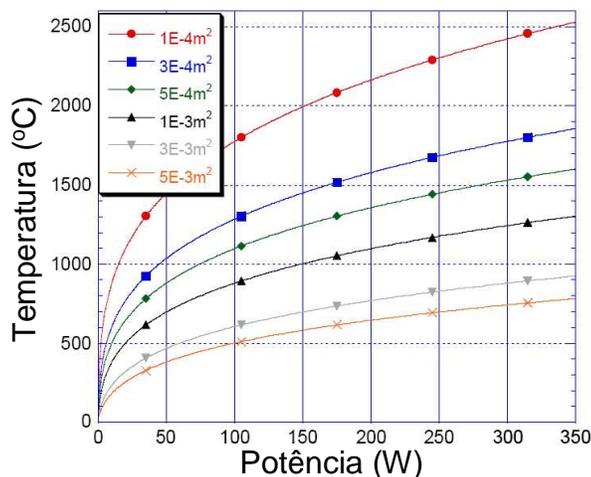


Fig. 2.6: Temperatura do cadinho como função da potência a ele fornecida.

As temperaturas de evaporação de vários materiais como função da pressão podem ser vistas nos dois gráficos da figura 2.7, os quais apresentam a pressão de vapor dos elementos em diferentes temperaturas.

Através destas duas últimas figuras, pode-se saber quais os materiais que podem ser evaporados com a potência disponível na fonte.

As *e-beams* construídas neste trabalho podem ser vistas na figura 2.8, onde pode-se ver os passantes rotativos dos utilizados para abrir e fechar os *shutters* que permitem ou impedem a passagem do feixe evaporante, os quais estão montados com o atuador pneumático; pode-se ver também a entrada de água para a refrigeração da evaporadora, o passante de alta tensão que polariza o cadinho e o passante conectado ao medidor de fluxo de íons, o qual será melhor explicado mais adiante.

Com a evaporadora montada, é necessária uma instrumentação externa de fontes e medidores para controlar o processo de evaporação.

Para o aquecimento do filamento, utilizou-se uma fonte de corrente disponível no laboratório e construída pelo grupo de eletrônica de potência (ELP) do LNLS. Esta fonte, mostrada na figura 2.9, é capaz de fornecer correntes entre -10 e +10A limitada a uma tensão de $\pm 10V$ na carga. Estas especificações são suficientes para a alimentação dos filamentos das evaporadoras, os quais apresentam baixa resistência. Além disso, só será utilizada a parte positiva da fonte (a parte negativa será omitida no decorrer do texto) já que a polaridade não é importante neste caso e a positiva é mais conveniente em virtude de os conversores A/D e D/A trabalharem desta maneira. O conversor utilizado neste trabalho foi o *LabJack* [23] pois ele já tem *drivers* prontos para *LabView*.

No painel frontal da fonte pode ser visto um conector de 25 pinos. Em alguns destes pinos, estão

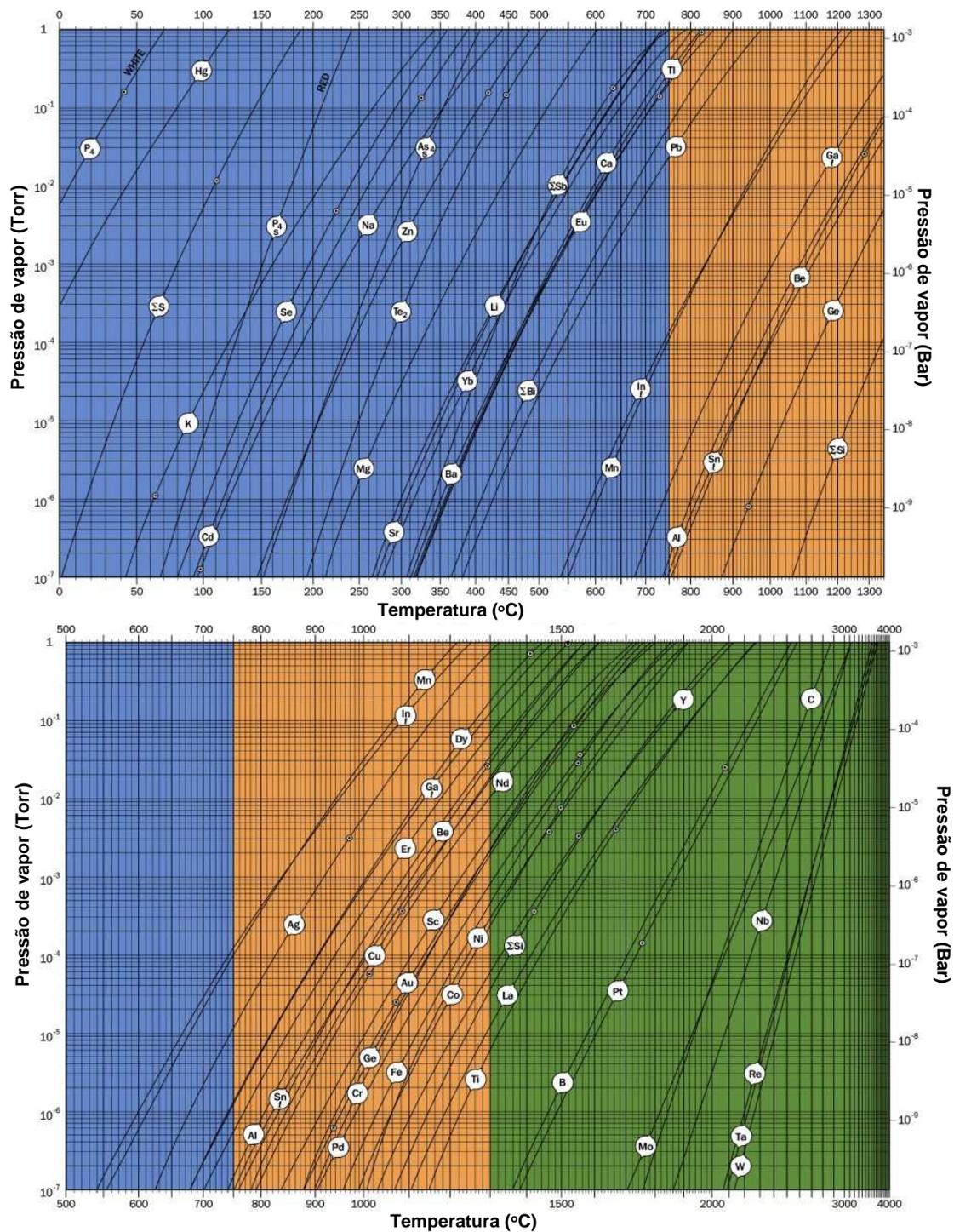


Fig. 2.7: Pressão de Vapor de vários elementos como função da temperatura.

disponibilizadas as entradas de controle e as saídas de monitoramento da fonte, conforme ilustrado na própria figura 2.9. A entrada *Controle de Corrente* é uma entrada de tensão analógica que admite



Fig. 2.8: Evaporadoras por feixe de elétrons construídas neste trabalho.

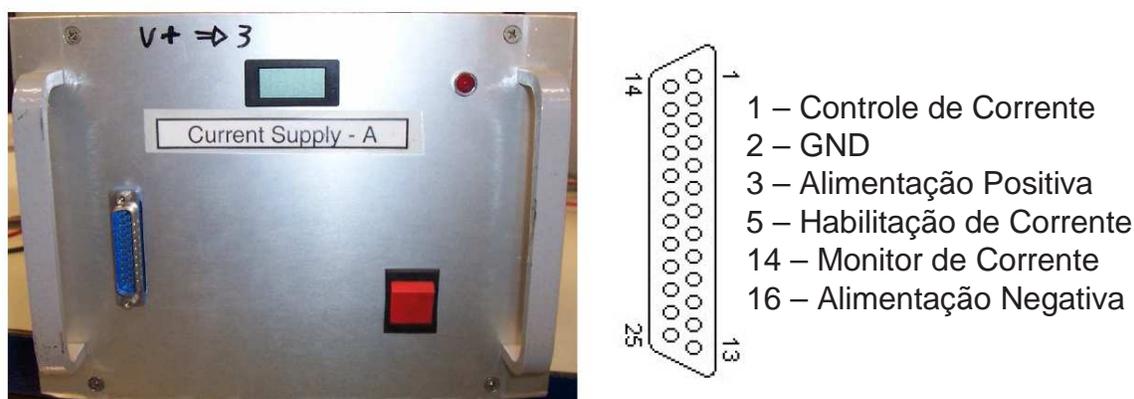


Fig. 2.9: Fonte de corrente utilizada para aquecer o filamento.

sinais entre 0 e 10V, produzindo na saída correntes entre 0 e 10A. O terminal *GND* é o terra do sistema de controle que, pela construção da fonte, deve ser diferente do terra conectado à carga (filamento). Como o filamento é diretamente aterrado à câmara e, conseqüentemente, à rede elétrica, algumas adaptações deverão ser feitas, conforme será citado posteriormente no texto. A saída *Alimentação Positiva* é uma fonte de +15V referenciada ao terminal *GND*. A saída *Alimentação Negativa* é uma fonte de -15V referenciada também ao terminal *GND*. A entrada *Habilitação de Corrente* é uma entrada digital para a habilitação da corrente da fonte, sem a qual a entrada *Controle de Corrente* não pode atuar sobre a saída. Esta entrada é acionada por um nível TTL (5V) e é ativo alto, ou seja, a corrente é acionada quando esta entrada recebe 5V e cancelada quando ela recebe 0V. A saída *Monitor de Corrente* é uma saída de tensão analógica que pode variar entre 0 e 10V, indicando que a corrente na saída está entre 0 e 10A. Através destes pinos, pode-se fazer um controle externo da fonte

e monitora-la via *software*.

Para a compatibilização entre os níveis de referência do conversor A/D-D/A (terra da rede) e da fonte, um circuito adaptador é necessário. Este circuito é mostrado na figura 2.10 e ele é basicamente um amplificador diferencial [24]. Não foi utilizado aqui um amplificador de instrumentação pois os requisitos de ruído com relação ao modo comum não são muito exigentes e o circuito se comportou adequadamente utilizando os amplificadores operacionais comuns, os quais são mais baratos que os de instrumentação. Quando a entrada *In* é ligada à uma saída analógica do conversor, o terra representado pelo símbolo triangular é conectado ao nível de referência deste (rede elétrica) e o amplificador operacional (AMP OP) é alimentado pela fonte de $\pm 15V$ disponível no conector DB15 da fonte; os resistores *R* são então dimensionados para $20k\Omega$ pois o conversor fornece saídas entre 0 e 5V e a fonte admite entradas entre 0 e 10V; a saída *Out*, agora referenciada ao terra da fonte, é conectada à entrada *Controle de Corrente* desta. Esta ligação realiza o controle por *software* da corrente fornecida pela fonte utilizando uma saída analógica do conversor. Quando a ligação de *In* é feita à uma saída digital, os resistores são dimensionados para $10k\Omega$ e *Out* é ligada à entrada *Habilitação de Corrente* da fonte. Aqui a amplificação não é necessária pois ambos os sistemas trabalham com níveis TTL. Esta ligação permite a habilitação da fonte de corrente utilizando um I/O digital do conversor.

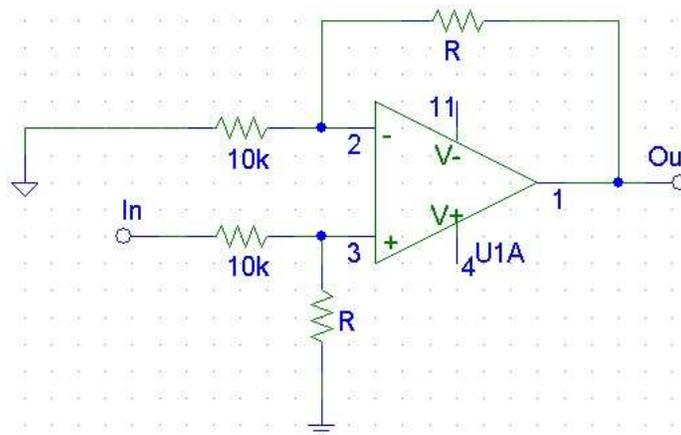


Fig. 2.10: Adaptador para compatibilização dos níveis de referência entre a fonte de corrente e o conversor A/D-D/A.

Para o monitoramento, a entrada *In* do circuito é ligada à saída *Monitor de Corrente* da fonte, a referência representada pelo símbolo triangular é ligada ao terra da fonte (terminal *GND*) e o AMP OP é alimentado por uma fonte externa referenciada ao terra da rede, sendo os resistores dimensionados para $10k\Omega$ e a saída *Out* ligada à uma entrada analógica do conversor. Não é necessário nenhuma amplificação/atenuação neste caso pois a entrada do conversor é preparada para sinais que variam entre $\pm 10V$. Esta ligação realiza o monitoramento da fonte e pode detectar um eventual rompimento do filamento pois, neste caso, a corrente medida em *Monitor de Corrente* seria muito diferente da

corrente requisitada em *Controle de Corrente*. O AMP OP empregado neste circuito foi o LM324 (U1A) pois seu consumo de corrente é baixo, uma característica importante principalmente para a parte do circuito alimentada pela fonte auxiliar da fonte de corrente.

Para o cadinho, foi utilizada inicialmente uma fonte de alta tensão construída pelo grupo de bobinação (BOB) do LNLS e que visa a operação das bombas iônicas do sistema de vácuo. Como estas bombas requerem apenas uma tensão fixa, nenhum tipo de controle é disponibilizado externamente e um esquema básico destas fontes é apresentado na figura 2.11. Na figura pode-se ver que a fonte apresenta um transformador elevador de alta tensão e um dobrador de tensão construído com diodos e capacitores. O funcionamento deste tipo de circuito pode ser encontrado em [24] e outros textos sobre eletrônica básica.

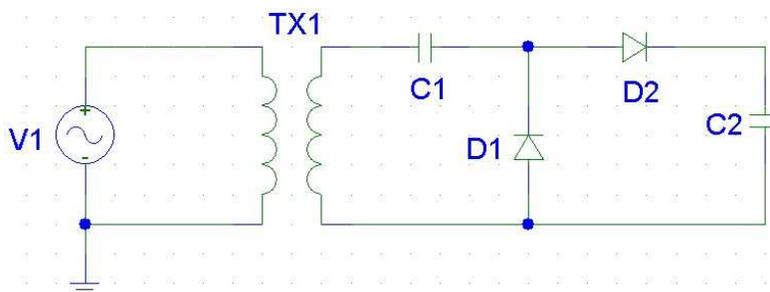


Fig. 2.11: Esquema das fontes de alta tensão utilizadas inicialmente para polarizar os cadinhos das evaporadoras.

O controle destas fontes era feito manualmente através de um Variac, o qual controla a amplitude da tensão no primário do transformador da fonte, regulando assim a saída DC da mesma. Uma tentativa de controle automatizado para estas fontes foi implementada utilizando-se controladores de potência disparados por ângulo de fase, como aqueles usados no controlador de *baking*. Porém, a grande injeção de harmônicas no primário do transformador provoca o aquecimento deste componente e pode danificá-lo, sendo esta solução descartada.

Optou-se então por comprar fontes de tensão controláveis externamente e o modelo escolhido foi o “HV Rack-4-1000”, da Ultravolt [25], o qual é composto por quatro fontes de alta tensão que podem ser controladas externamente pela aplicação de uma tensão analógica que varia entre 0 e 4.64V, correspondendo a uma tensão na saída entre 0 e 100% da capacidade da fonte. Esta fonte, que pode ser vista na figura 2.12, tem um conector de 37 pinos que dá acesso a todos os sinais de controle e monitoramento dela, sendo a função de cada pino descrita no manual do fabricante.

Além do controle, estes pinos permitem o monitoramento da tensão e da corrente de saída, que são também escaladas para uma tensão analógica que varia entre 0 e 4.64V. Eles permitem ainda o ligamento e o desligamento remoto da fonte, semelhante ao pino de *enable* da fonte de corrente, sendo esta função ativada por um nível TTL. Três das quatro fontes têm tensão de 2kV e corrente de 125mA



Fig. 2.12: Fontes de alta tensão utilizadas para polarizar os cadinhos das evaporadoras.

como parâmetros máximos de saída, tendo a última 1kV e 250mA para estes parâmetros. Como os níveis de tensão são equivalentes entre a fonte e o conversor, nenhuma amplificação é necessária. Além disso, o nível de referência da fonte pode ser o mesmo do conversor, não havendo necessidade de compatibilização de níveis através de um amplificador diferencial, como feito para a fonte de corrente.

As *e-beams* são montadas ainda com um obturador (*shutter*, na denominação em inglês) mecânico para que se possa permitir ou não a passagem do fluxo de átomos evaporados até o substrato. Estes *shutters* podem ser acionados manualmente através de um passante rotativo ou, como pode ser visto na figura 2.8, pode ser instalado um sistema composto por um pistão pneumático e um adaptador que converte o movimento linear do pistão em movimento rotativo. O pistão é acionado por uma válvula eletropneumática e o circuito de acionamento desta pode ser visto na figura 2.13.

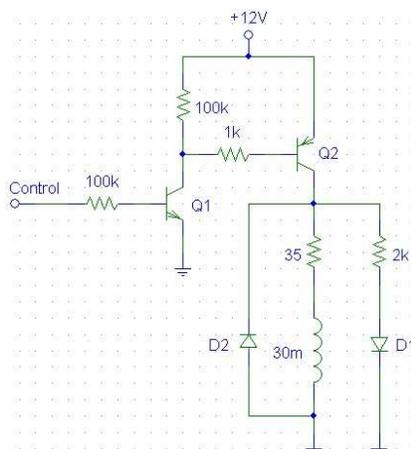


Fig. 2.13: Circuito de acionamento dos *shutters* das evaporadoras.

É conveniente que a carga (válvula) fique referenciada ao terra da rede elétrica. Por isso, precisamos acioná-la através de um transistor do tipo PNP (Q2) e foi escolhido o TIP32C para esta

função pois ele apresenta boas características em termos de fornecimento de corrente e dissipação de potência. Por conveniência de lógica e para aliviar os requisitos de corrente do circuito de controle, foi implementada uma chave inversora utilizando um transistor NPN (Q1), tendo sido escolhido o BC548 para esta função. O circuito RL série (35Ω e 30mH) representa eletricamente a válvula solenóide e o diodo foi inserido como um diodo de circulação livre [24]. O LED D1 foi colocado como um indicador de que a *shutter* está aberto. A entrada *control* é dada pelo circuito de controle e aciona a válvula quando está em nível alto (5V), desligando-a quando em nível baixo (0V), sendo a corrente necessária para o funcionamento do solenóide fornecida pela fonte externa de 12V.

Há também um termopar colocado junto à parte superior da evaporadora, sob o colimador de feixe, a fim de monitorar a temperatura desta durante o processo de deposição. Tem-se também um anel metálico para a medição da corrente de fluxo. Esta corrente tem origem no fato de que uma parte dos átomos evaporados está em estado ionizado. Estes íons, ao se chocarem com o anel metálico, produzem uma corrente, a qual está relacionada com a taxa de evaporação do material.

Esta corrente se encontra tipicamente na faixa entre 1 e 100nA , sendo um amplificador com ganho 10^7 V/A um circuito razoável para sua medida. Este tipo de amplificador pode ser visto na figura 2.14 e seu funcionamento detalhado pode ser encontrado em [26]. Simplificadamente, a tensão medida na saída *Out* é proporcional à corrente que entra pelo terminal *In*, sendo o resistor de $10\text{M}\Omega$ a constante de proporcionalidade ($V_o = -10^7 I_{in}$).

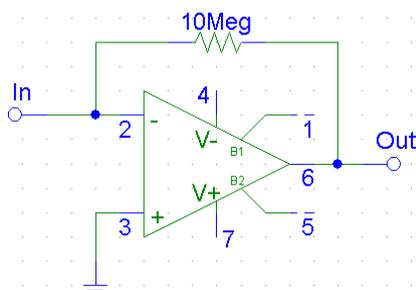


Fig. 2.14: Amplificador conversor $I \times V$.

Entretanto, além dos íons evaporados, podem chegar ao anel metálico elétrons provenientes destes íons e do filamento. Por isso, é necessário aplicar à entrada do amplificador um potencial de repulsão destes elétrons para que eles não interfiram na medida de fluxo. Assim, a entrada não inversora do AMP OP é polarizada negativamente e a propriedade de igualdade entre as entradas apresentada por este componente é utilizada para repelir os elétrons indesejáveis. Este circuito modificado pode ser visto na figura 2.15, onde mostra-se a entrada não inversora (e a inversora por consequência da propriedade do curto-circuito virtual) polarizada com uma tensão $-V_1$. Esta polarização negativa tende a repelir os elétrons que possam chegar ao primeiro estágio de amplificação de corrente, permitindo apenas a chegada dos íons.

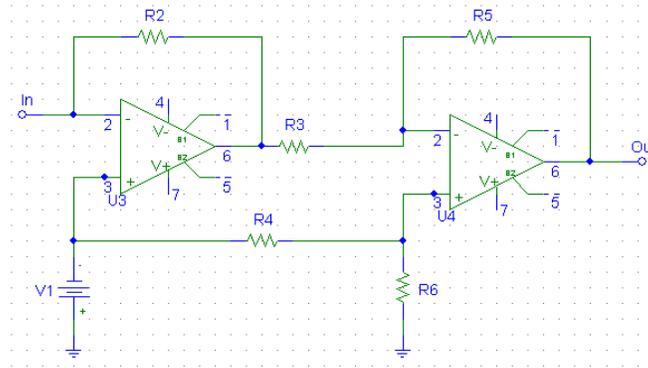


Fig. 2.15: Amplificador conversor $I \times V$ com entrada polarizada negativamente.

Após o primeiro estágio (amplificação de corrente), representado pelo AMP OP da esquerda, pelo resistor $R2$ e pela fonte $-V1$, a tensão resultante $(-V1 - R2I_{in})$ é conectada opostamente à tensão $-V1$ no segundo estágio, representado pelo AMP OP da direita e pelos resistores $R3$ a $R6$, formando um amplificador diferencial. A saída final do circuito é então proporcional à corrente de entrada e pode ser vista nas equações 2.15.

$$\begin{aligned}
 V_o &= R_g I_{in} \\
 R_g &= R2 \frac{R_x}{R_y} \\
 R_x &= R5 = R6 \\
 R_y &= R3 = R4
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

Nota-se que, além da função física de polarizar a entrada e repelir os elétrons, este circuito apresenta a função matemática de eliminar o sinal negativo da constante de proporcionalidade entre tensão e corrente, o que pode ser importante para um conversor A/D que trabalhe apenas com sinais positivos.

Como dito anteriormente, o conversor utilizado para intermediar a comunicação entre o computador e as fontes das evaporadoras foi o *LabJack*. Porém, este conversor possui apenas 2 saídas analógicas, 8 entradas analógicas e 20 I/O digitais. Estas características são suficientes para o monitoramento e controle de apenas uma evaporadora, sendo necessários então n conversores se desejarmos controlar n evaporadoras. Por outro lado, a utilização de vários conversores é uma saída um tanto custosa tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista de espaço físico, além de ocupar várias portas USB (Barramento Serial Universal, do inglês *Universal Serial Bus*) do computador. Assim, foi desenvolvido um sistema de chaveamento para que se possa utilizar apenas um conversor para controlar e monitorar até quatro evaporadoras. O diagrama em blocos do sistema proposto pode ser visto na figura 2.16.

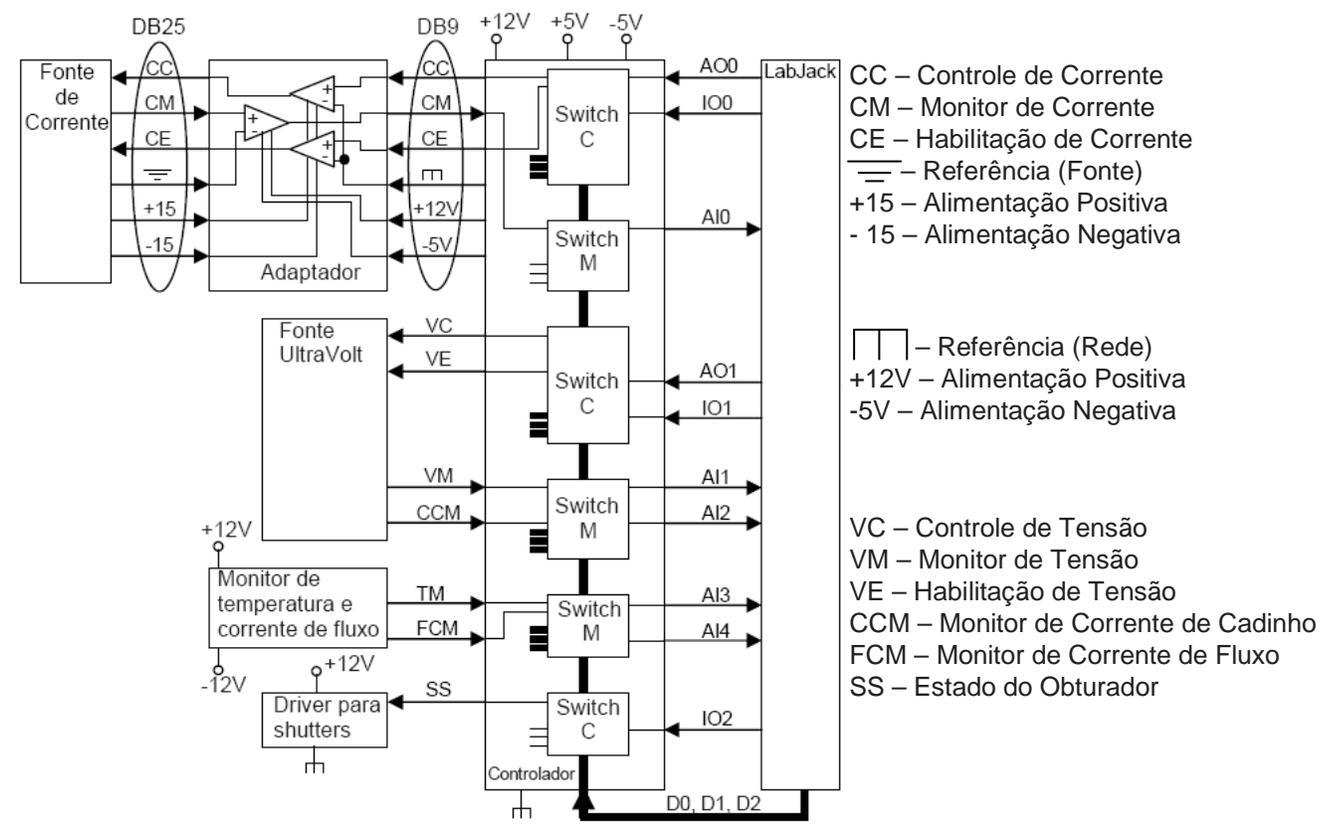


Fig. 2.16: Diagrama em blocos do sistema de chaveamento.

Os blocos do lado esquerdo da figura já foram descritos e explicados. O bloco do lado direito é o conversor A/D-D/A (*LabJack*) e também já foi citado. Os blocos centrais, “Switch” C e “Switch M” são as chaves analógicas utilizadas para selecionar uma das evaporadoras a cada instante. Seus diagramas individuais podem ser vistos nas figuras 2.17 e 2.18, respectivamente. Estes circuitos são baseados no circuito integrado (CI) 4052, o qual é um multiplexador analógico diferencial de 4 canais, isto é, duas entradas de controle digital (A e B) podem selecionar 1 entre 4 canais (0, 1, 2 ou 3), sendo que cada canal contém um par de saídas (X e Y) que podem ser usadas separadamente ou em conjunto (diferencial), tendo sido usadas separadamente neste trabalho, já que as tensões são referenciadas ao terra. Ele pode ser também usado como demultiplexador, como no caso do circuito da figura 2.17.

No bloco “Switch M”, há quatro sinais disponíveis (entradas) e o *software* deve escolher qual deles será lido. Assim, a ligação pode ser feita diretamente, sem o uso de *buffers*. Já no bloco “Switch C”, há somente um sinal disponível a cada instante, porém, quatro sinais têm de ser mantidos a fim de estabilizar todas as fontes. Para isso, os capacitores ($C = 100\text{nF}$) são conectados à entrada dos *buffers* formados pelos amplificadores operacionais. A função destes capacitores é manter a tensão previamente estabelecida mesmo quando o *software* estiver endereçando um outro canal, enquanto os

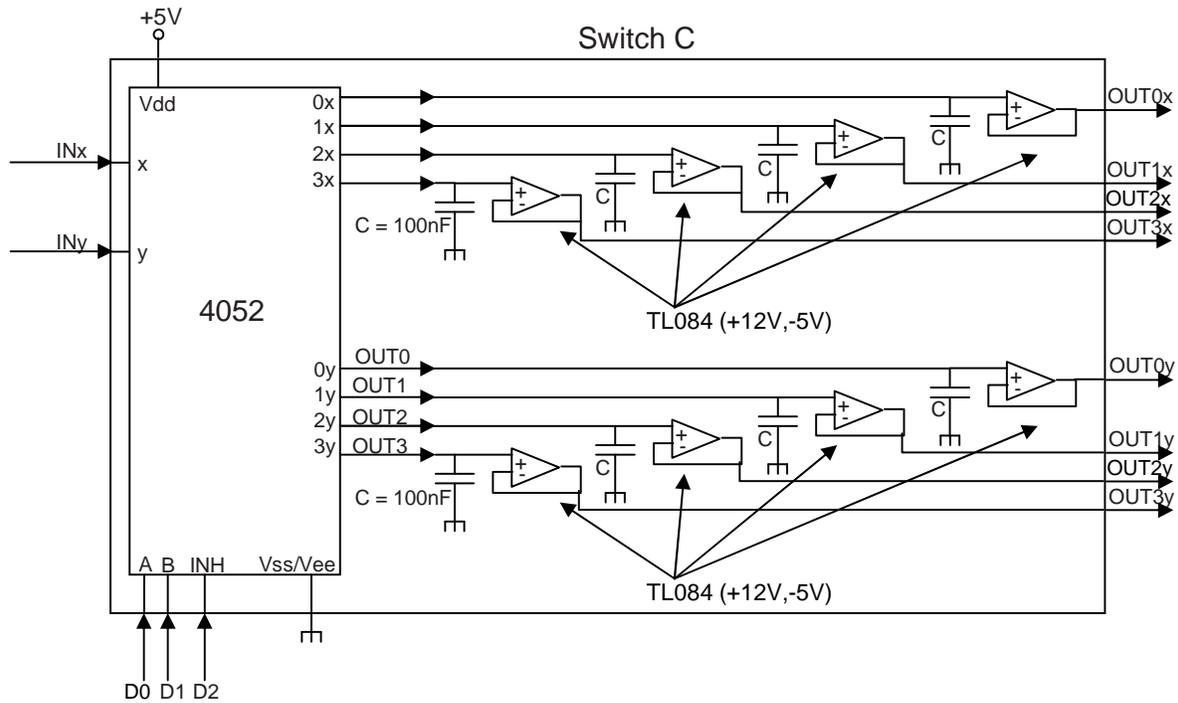


Fig. 2.17: Circuito chaveador voltado ao controle.

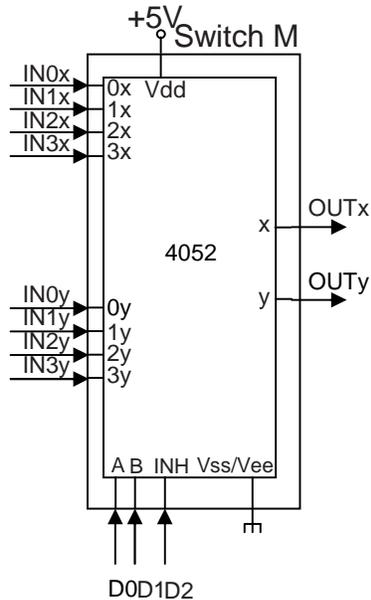


Fig. 2.18: Circuito chaveador voltado ao monitoramento.

buffers atuam no sentido de evitar o descarramento do capacitor através da impedância de entrada dos circuitos de controle das fontes, fornecendo-lhes uma impedância extremamente alta. O AMP OP utilizado foi o TL084, como mostrado nas figuras, pois este CI apresenta quatro AMP OPs in-

dependentes, como o LM324 já citado anteriormente. Porém, o LM324 apresenta uma corrente de polarização de entrada muito alta (45nA) quando comparado ao TL084 (30pA). Uma idéia quantitativa destes valores pode ser vista através da equação $\Delta V/\Delta t = I/C$, que dá a taxa de variação de tensão em uma capacitância C submetida à uma corrente constante I . Se utilizarmos os valores de I e C citados anteriormente, obteremos uma taxa de 0.45V/s para o LM324 e uma de 0.3mV/s para o TL084. Se o tempo gasto para atualizar todas as fontes via *software* é tipicamente 0.5s, as variações de tensão serão de 0.225V e 0.15mV para o LM324 e o TL084, respectivamente, implicando que o LM324 apresenta características proibitivas para esta aplicação. Para ambos os blocos, as entradas A, B e INH do 4052 são conectadas diretamente às saídas digitais $D0$, $D1$ e $D2$ do *LabJack*.

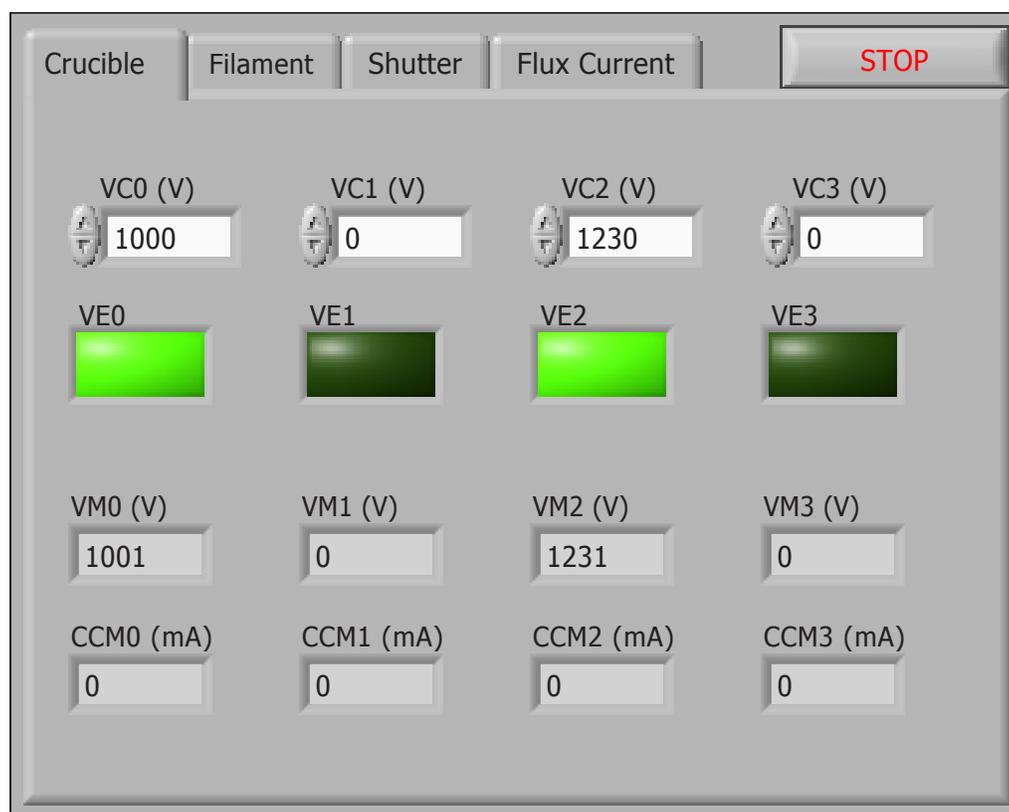


Fig. 2.19: *Front Panel* do programa de controle do sistema de chaveamento.

Um programa em LabView controla a operação deste sistema. A seção do painel de controle deste programa referente ao controle e monitoramento do cadinho (*crucible*) pode ser vista na figura 2.19. Na parte superior do painel pode-se controlar as tensões nas quatro fontes que polarizam o cadinho (VC0 - VC3) e habilitá-las (VE0 - VE3). Na parte inferior é feito o monitoramento da tensão (VM0 - VM3) e da corrente (CCM0 - CCM3) em cada uma das fontes. As demais seções não são mostradas mas são semelhantes, exceto pelo fato de que a seção *Shutter* não apresenta a parte de monitoramento e a seção *Flux Current* não apresenta a de controle.

O diagrama de blocos do programa pode ser visto na figura 2.20.

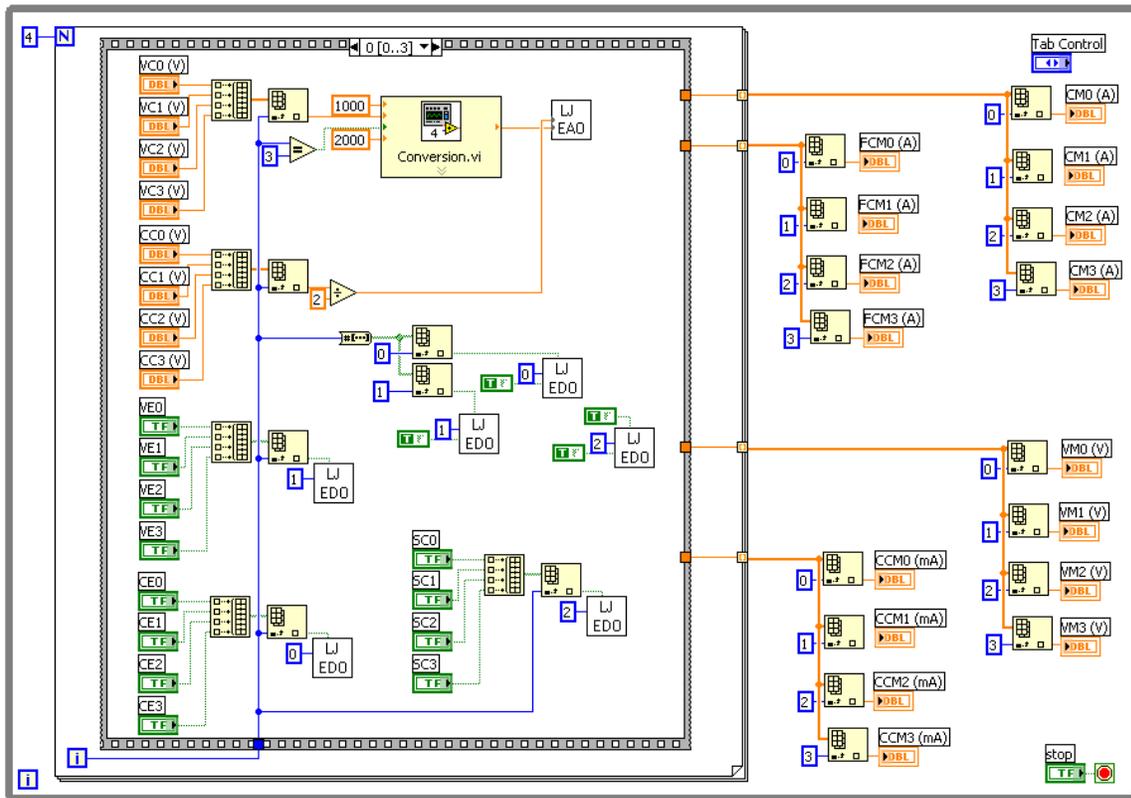


Fig. 2.20: *Block Diagram* do programa de controle do sistema de chaveamento.

Esta figura apresenta apenas o primeiro *frame* da sequência, no qual são estabelecidos todos os sinais de controle para as fontes de tensão e corrente (*Voltage Control*, *Voltage Enable*, *Current Control* e *Current Enable*) bem como o controle dos *shutters*. Pode-se ver também, à direita, a saída do último *frame*, o qual fornece os sinais de monitoramento das evaporadoras.

Uma imagem de uma evaporação utilizando as e-beams descritas neste capítulo pode ser vista na figura 2.21.

2.3 Aquecimento do substrato

Para algumas aplicações, a deposição do material sobre o substrato pode ser feita com este mantido à temperatura ambiente. Entretanto, certas aplicações especiais como o crescimento de nanoestruturas epitaxiais de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ sobre Si necessitam que o substrato seja mantido aquecido à uma temperatura de aproximadamente 650°C para que sejam estabelecidas as condições termodinâmicas favoráveis à formação das ilhas.

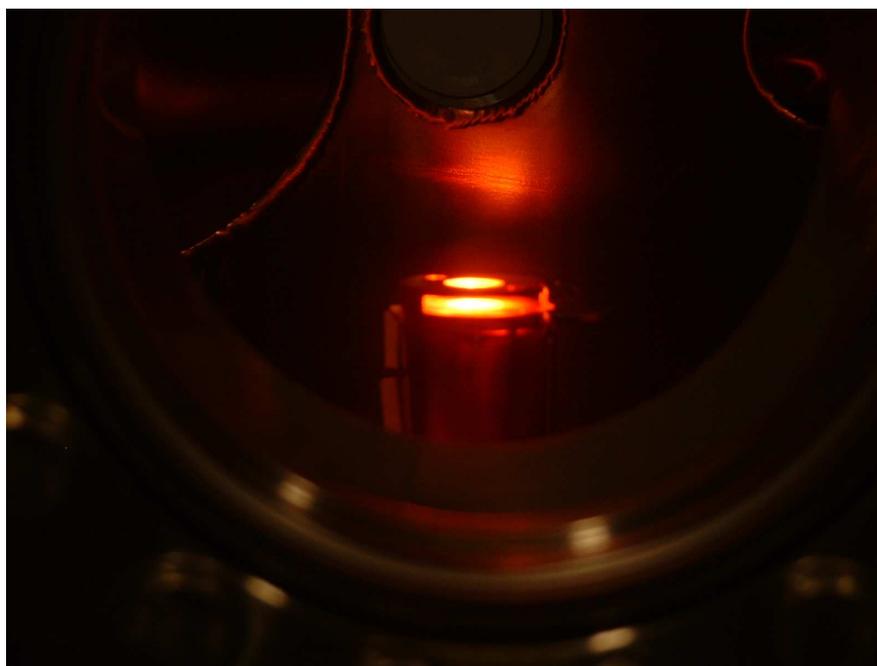


Fig. 2.21: Evaporação utilizando e-beam.

A figura 2.22 mostra um desenho do porta-amostras e do sistema de transferência na versão sem aquecimento. Nesta figura pode-se ver a garra que prende-se ao porta-amostras e é conectada ao braço de transferência (direita) bem como o encaixe na parte fixa, a qual permanece no interior da câmara.

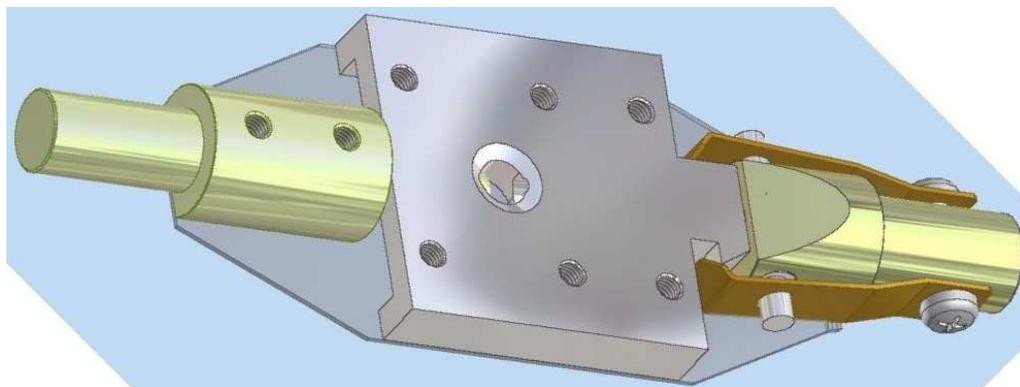


Fig. 2.22: Desenho do porta-amostras sem aquecimento e do sistema de transferência.

A figura 2.23 mostra uma foto deste mesmo sistema montado. A garra do braço de transferência não aparece nesta foto, podendo-se ver apenas a parte fixa.

A versão do porta-amostras com capacidade para aquecimento pode ser vista sob dois ângulos diferentes na figura 2.24. Na parte superior pode-se ver as chapas metálicas (folhas de Ta) utilizadas

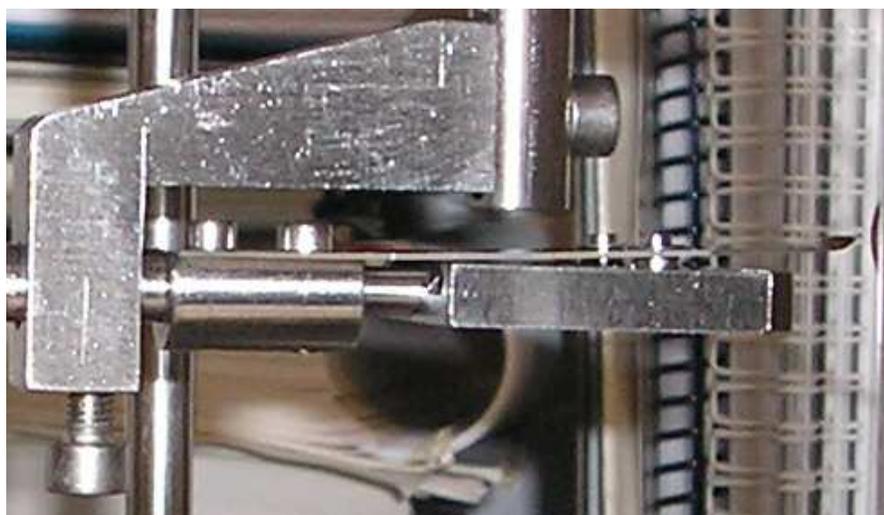


Fig. 2.23: Foto do porta-amostras sem aquecimento e do sistema de transferência.

como contatos elétricos entre o porta-amostras e o substrato. Pode-se ver também as cerâmicas que isolam os contatos elétricos da carcaça do porta-amostras (terra). Na figura da esquerda mostra-se o orifício de encaixe do porta-amostras na parte fixa do interior da câmara.

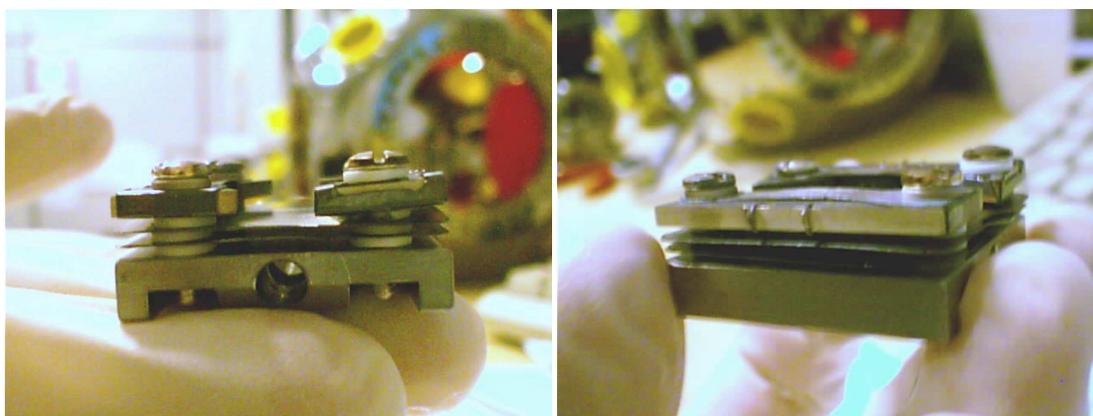


Fig. 2.24: Foto do porta-amostras com aquecimento.

Para o aquecimento do substrato, foi utilizada a mesma fonte já citada para o aquecimento dos filamentos das evaporadoras. A temperatura do substrato foi monitorada com um pirômetro óptico modelo UX-20P, da Ircon [27], capaz de medir temperaturas entre 600 e 3000°C, suficiente para a realização tanto do crescimento ($\sim 650^\circ\text{C}$) quanto do tratamento térmico para limpeza do substrato ($\sim 1200^\circ\text{C}$).

Durante os sucessivos *flashes* de corrente para aquecimento do substrato até cerca de 1200°C, os quais são necessários para promover a dessorção do óxido presente na superfície do mesmo, a pressão do sistema pode tender a um aumento, o qual pode ser prejudicial ao substrato. Se a temperatura do

substrato está na faixa de 1000°C , pode ocorrer a formação de SiC na superfície do mesmo em caso de presença de C no ambiente. Assim, é necessário um sistema que desative o aquecimento do substrato baseado na medida da pressão da câmara.

Um sistema como este foi desenvolvido em *software* baseado em LabView e o painel frontal deste programa pode ser visto em operação normal na figura 2.25. Este programa realiza o *annealing* do substrato controlando a corrente que o atravessa e monitorando sua temperatura bem como a pressão no interior da câmara. Estes parâmetros são mostrados ao usuário em formato numérico e em um gráfico ao longo do tempo, sendo todos os pontos dos três gráficos salvos em um arquivo “.txt” ao final da execução do programa, determinada pelo usuário ao pressionar o botão “*STOP*”. O usuário determina também o nome do arquivo no campo “*File Name*”.

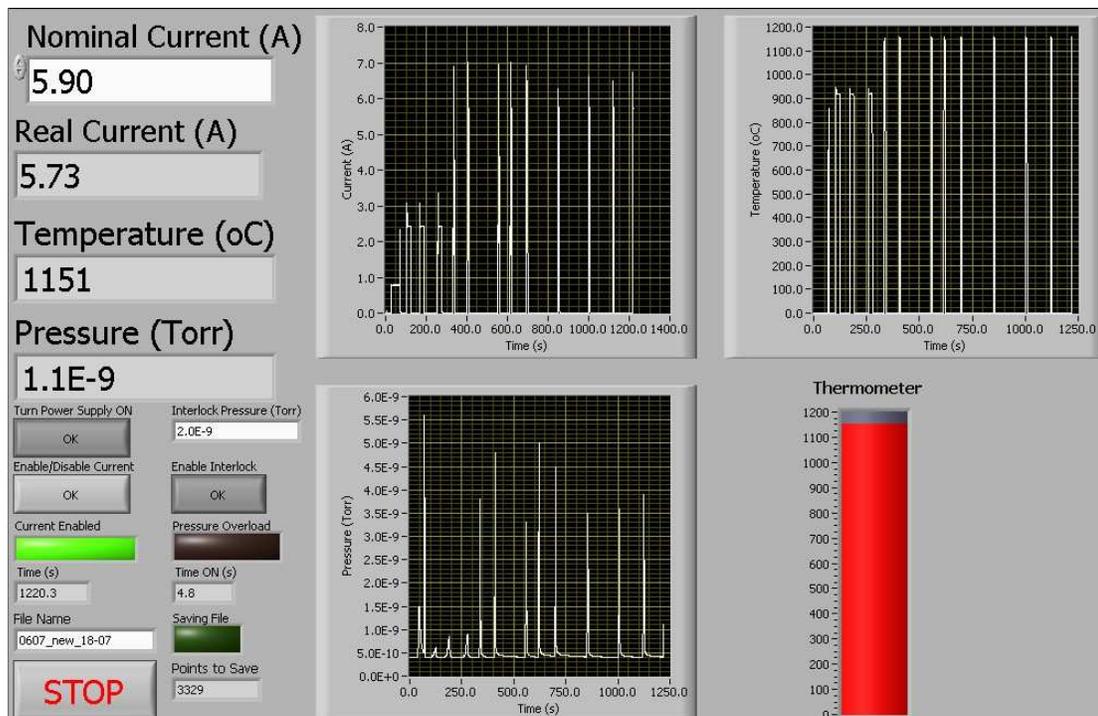


Fig. 2.25: *Software* de controle do *annealing*.

A corrente determinada pelo usuário no campo “*Nominal Current*” pode ser um pouco diferente da corrente que realmente atravessa o substrato devido a *offsets* e erros nos amplificadores de controle, além da possibilidade de ocorrer a saturação da fonte pois, como já foi dito anteriormente, ela é limitada a uma tensão de 10V na saída. Outra diferença importante ocorre nos degraus rápidos de corrente pois o controlador Proporcional Integral (PI) da fonte necessita de um certo tempo para atingir a estabilidade. Por isso, o gráfico é construído utilizando o campo *Real Current*, o qual representa mais fielmente a corrente que atravessa o substrato.

O campo “*Interlock Pressure*” determina a pressão acima da qual a corrente de aquecimento será

desabilitada. Isso só ocorre no caso de a chave “*Enable Interlock*” estar ligada e é indicado pelo LED “*Pressure Overload*”, levando automaticamente a corrente para zero, como pode ser visto na figura 2.26.

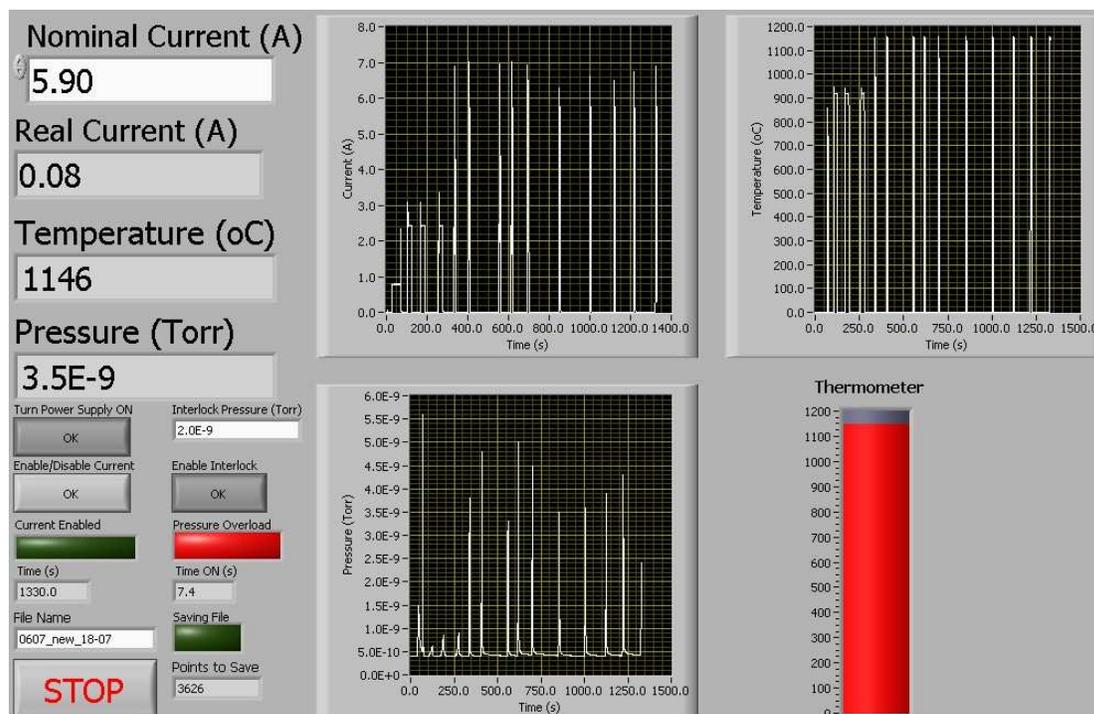


Fig. 2.26: *Overload* de pressão durante *annealing*.

2.4 Resumo do Capítulo

Este capítulo tratou de dois diferentes dispositivos de evaporação: as células de Knudsen e as evaporadoras por feixe de elétrons (e-beams). Houve um enfoque maior no segundo pois este foi o dispositivo escolhido para aplicação neste projeto.

Fez-se uma análise detalhada do funcionamento de uma e-beam com relação à emissão de elétrons pelo filamento e atração destes pelo cadinho levando-se em conta as tensões e correntes envolvidas nestes processos bem como as temperaturas neles envolvidas.

A instrumentação envolvida no acionamento e no monitoramento das e-beams também foi tratado neste capítulo. O controle das fontes de corrente que aquecem o filamento foi desenvolvido com base em conceitos simples de eletrônica analógica e um apoio de *software* baseado em LabView. As fontes de tensão que polarizam o cadinho não demandaram grande esforço, já que foram adquiridos modelos especificados para a aplicação. O acionamento dos *shutters* foi feito utilizando-se transistores

operando como chaves e conectados à uma válvula eletro-pneumática. Foram ainda montados amplificadores de corrente para utilização nos medidores de fluxo de íons na saída da e-beam. Sobre o controle das fontes foi também tratado o sistema que realiza o chaveamento entre quatro e-beams, permitindo assim a utilização de mais de uma fonte de evaporação com apenas um controlador Lab-Jack.

Por fim, tratou-se do aquecimento do substrato, sua importância e a instrumentação envolvida na implementação desta importante característica necessária a um sistema de MBE.

Capítulo 3

Resultados

3.1 Sistemas Utilizados

Durante o desenvolvimento deste trabalho, dois diferentes sistemas foram construídos para a realização de crescimentos epitaxiais por MBE. O sistema descrito até este momento e foco principal desta dissertação, o qual chamaremos apenas de sistema de crescimento epitaxial, foi desenvolvido e tomado como base para o desenvolvimento de um segundo sistema, o qual chamaremos de sistema de crescimento e caracterização pelo fato de este possuir um microscópio de tunelamento acoplado à câmara de deposição, o que permite a caracterização das estruturas crescidas sem que estas tenham que sair do ambiente de UHV e ser expostas à atmosfera, o que permite a análise de estruturas crescidas com materiais mais reativos mantendo-se a limpeza das mesmas.

3.2 Sistema de Crescimento Epitaxial

Diversas deposições foram realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho e diferentes materiais foram experimentados. Neste capítulo, serão mostrados os sistemas crescidos utilizando este aparato. Os resultados são baseados em imagens de AFM destes sistemas, os quais podem ser simples filmes finos, ilhas ou até pirâmides com facetas bem definidas, dependendo do material depositado bem como das condições de deposição.

Na primeira etapa do projeto, sem utilizar aquecimento de substrato, apenas filmes finos foram crescidos utilizando diferentes materiais como, por exemplo, o germânio (Ge), o titânio (Ti) e o molibdênio (Mo). Estes filmes não são epitaxiais mas sim amorfos devido à manutenção do substrato à temperatura ambiente. A principal aplicação dos filmes crescidos nesta etapa foi a implementação de um sistema de oxidação anódica local usando AFM, um trabalho de tese de mestrado [28] de um aluno do grupo de microscopia de tunelamento e força atômica (MTA) do LNLS. Este trabalho utilizou filmes finos dos materiais citados para oxidação e consequente criação de padrões em escalas

nanométricas. Estes materiais foram escolhidos pois seus óxidos são facilmente removidos utilizando apenas água.

A figura 3.1 mostra filmes finos de Ge, à esquerda, e titânio Ti, à direita, crescidos no início do projeto, com o substrato mantido à temperatura ambiente utilizando a primeira versão do porta-amostras, sem a possibilidade de aquecimento. Os filmes têm espessura de 33\AA para o Ge e 90\AA para o Ti, tendo sido obtidos após 12 e 15 minutos de deposição, respectivamente. Na figura pode-se observar uma boa uniformidade de ambos os filmes, depositados sobre um substrato de Si (100) também uniforme e limpo através de procedimentos padrão para a retirada de impurezas orgânicas (H_2SO_4) e óxido nativo (HF), procedimentos estes utilizados em todas as amostras citadas neste texto. Ambas as imagens têm uma área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ e as uniformidades serão quantificadas através de medidas de rugosidade apresentadas mais adiante.

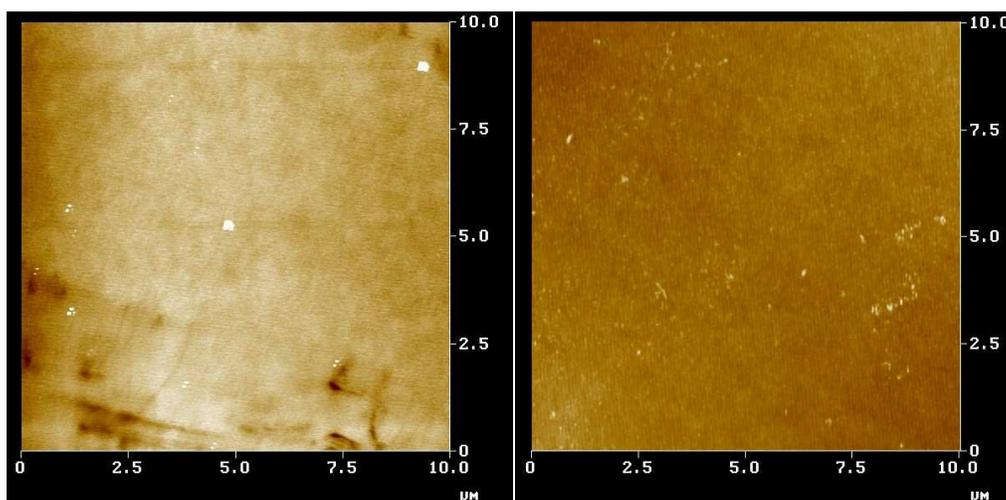


Fig. 3.1: À esquerda, imagem de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) de filme fino de Ge (33\AA) e, à direita, filme de Ti (90\AA) com as mesmas dimensões de varredura.

A figura 3.2 mostra duas imagens com áreas de aproximadamente $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ de amostras de Mo depositadas com o substrato mantido à temperatura ambiente. Na imagem da esquerda, 130\AA de Mo foram depositados sobre uma fina lâmina de vidro. É possível ver, no canto esquerdo da imagem, o degrau produzido na região onde o Mo não se depositou devido à uma máscara previamente implementada. Pode-se ver também “riscos” sobre o filme, irregularidades estas devidas ao substrato utilizado, uma lâmina de vidro, o qual apresenta uma grande rugosidade e que foi acompanhada pelo filme devido à sua reduzida espessura.

Já a imagem da direita foi tomada em uma amostra de Mo depositada sobre um substrato de Si (100). Como pode ser notado, a rugosidade do filme foi reduzida devido à redução na rugosidade do substrato, além do fato de este filme ter uma espessura maior (330\AA), espessura esta retirada, como

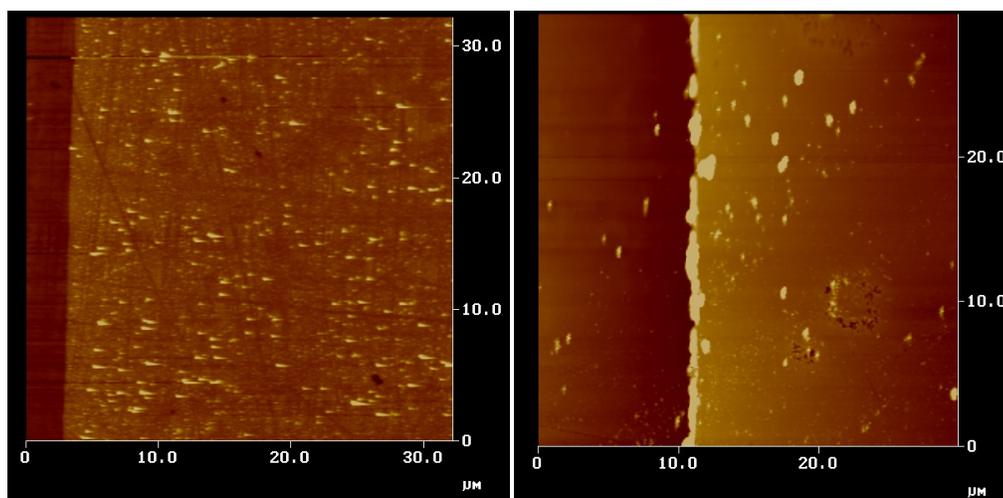


Fig. 3.2: Imagens de AFM de filmes finos de Mo crescidos com o substrato mantido à temperatura ambiente. À esquerda, filme com espessura de 130Å. À direita, filme com 330Å de espessura.

nos demais casos, da altura do degrau formado nas bordas da máscara implementada.

A tabela 3.1 resume os parâmetros de crescimento e medidas realizadas para cada uma das amostras citadas anteriormente. Pode-se ver que a rugosidade relativa dos filmes crescidos está razoavelmente distribuída numa faixa estreita e diminui com o aumento da espessura do filme, exceto para a amostra depositada sobre a lâmina de vidro, a qual apresenta uma rugosidade notadamente maior, o que mostra o efeito da rugosidade do substrato sobre filmes muito finos.

Elemento	Tempo (min)	Potência (W)	Altura (Å)	Rugosidade (Å)	Taxa (Å/min)
Ge	12	50	33	3.7	2.75
Ti	15	112	90	6.5	6
Mo	15	184	130	57	8.67
Mo	20	201	330	8.5	16.5

Tab. 3.1: Amostras crescidas sem aquecimento de substrato.

A segunda etapa do projeto, agora com o porta-amostras modificado de modo a poder operar com capacidade de aquecimento de substrato, o interesse do trabalho foi mais focalizado em nanoestruturas de Ge sobre Si e este tipo de estrutura foi escolhida devido ao maior entendimento deste sistema e à possibilidade de ajuste do sistema baseado em resultados já conhecidos [29].

A primeira deposição realizada com aquecimento de substrato na tentativa de realizar um crescimento epitaxial não foi bem sucedida. A razão para isso foi a potência insuficiente fornecida ao cadinho para a evaporação do Ge. Nesta primeira tentativa, uma tensão de 2.35kV e uma corrente de 30mA produziram uma potência de 70.5W, acima das potências utilizadas em deposições anteriores.

Entretanto, para esta deposição, foi inserido LN₂ no painel criogênico, o que causou uma mudança na relação potência x taxa da evaporadora, não permitindo a evaporação com estes parâmetros. Uma imagem de 10 μ m x 10 μ m desta amostra pode ser vista na figura 3.3, na qual pode-se ver apenas o substrato de Si limpo, sem nenhuma estrutura epitaxial crescida. Uma segunda tentativa foi realizada com 2kV e 40mA (80W), novamente sem estruturas epitaxiais crescidas.

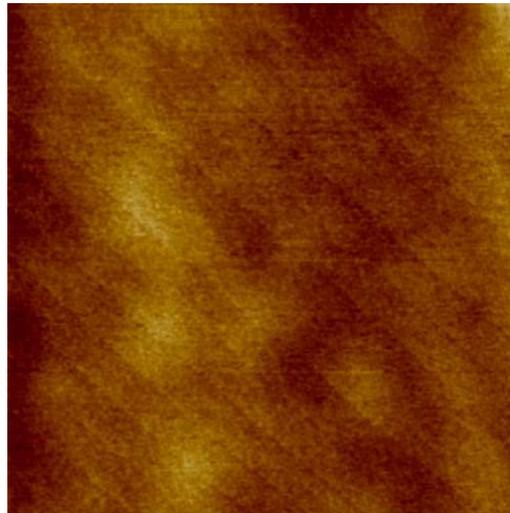


Fig. 3.3: Imagem de AFM (10 μ m x 10 μ m) da primeira deposição realizada com substrato aquecido.

A primeira estrutura epitaxial crescida foi conseguida na terceira tentativa. As estruturas observadas são ilhas de GeSi crescidas sobre um substrato de Si (100) aquecido por meio de uma corrente direta até uma temperatura de 620°C. O tempo de deposição foi de 10 minutos com uma potência de 120W dissipada no cadinho, sendo a sua tensão de polarização igual a 1.2kV. A corrente de filamento foi de 1.42A e a pressão da câmara no instante de abertura do *shutter* era de 2.8×10^{-8} Torr.

O resultado desta deposição pode ser visto na figura 3.4. À esquerda, mostra-se uma imagem de AFM no modo topografia com uma vareadura de 5 μ m x 5 μ m. Pode-se ver nesta imagem basicamente três diferentes populações significativas de ilhas com tamanhos característicos, tamanhos estes variando desde 17nm de altura por 95nm de diâmetro de base até 80nm de altura por 370nm de diâmetro. Outro detalhe importante de ser observado é a coalescência entre ilhas, um fenômeno no qual duas ou mais ilhas se unem para formar uma ilha maior, o que leva a uma condição mais estável. Este fenômeno pode ser visto em alguns pontos da imagem. À direita, por outro lado, mostra-se uma imagem de AFM no modo fase. Este modo está relacionado com a derivada da imagem e, por isso, torna possível a visualização das facetas expostas nas estruturas crescidas, confirmando a cristalinidade destas e a natureza epitaxial do crescimento. A imagem tem uma área de 2 μ m x 2 μ m e também mostra coalescência entre ilhas.

Uma segunda amostra (0507) foi crescida com uma quantidade de material menor no intuito de

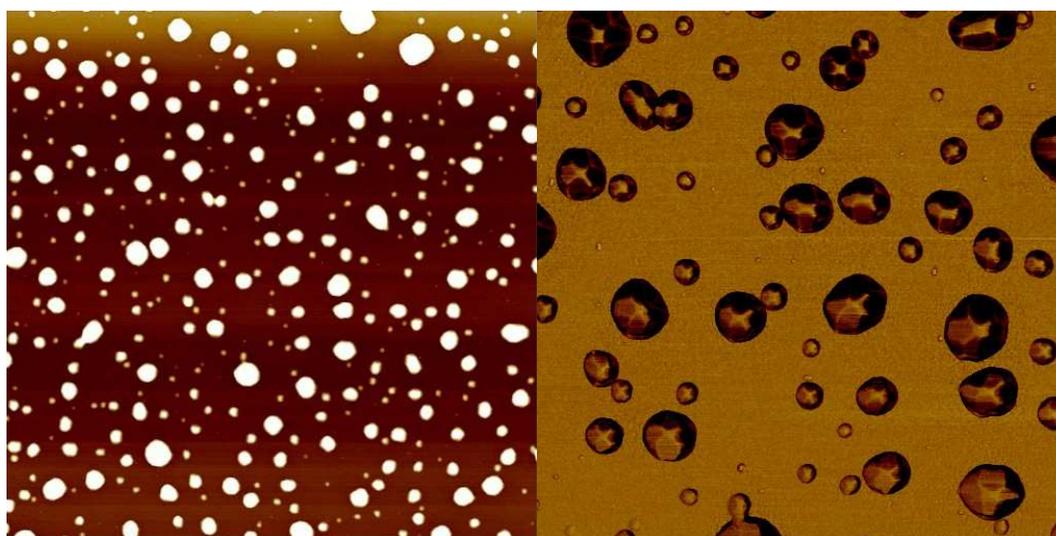


Fig. 3.4: Primeira amostra de GeSi sobre Si crescida epitaxialmente com aquecimento de substrato. À esquerda, é tomada uma varedura de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ no modo topografia. À direita, uma varedura de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ no modo fase mostra as facetas das nanoilhas cristalinas.

reduzir as dimensões e talvez o formato das ilhas. As mesmas condições de deposição, tais como temperatura do substrato e potência da fonte, foram mantidas com relação à amostra anterior, entretanto, o tempo de deposição foi reduzido de 10 para 7 minutos, resultando em ilhas menores, como pode ser observado na figura 3.5, uma imagem de AFM desta amostra. À esquerda, uma imagem de topografia com área de $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ revela novamente a boa distribuição espacial das nanoestruturas bem como diferentes populações no que diz respeito às dimensões das ilhas. Pode-se observar novamente a coalescência entre ilhas em alguns pontos da imagem. À direita mostra-se uma visão 3D de uma região da imagem, o que nos dá uma idéia sobre o formato das nanoestruturas, as quais são chamadas de “*Domus*” por apresentarem este formato característico.

Na figura 3.6, uma imagem de AFM com varredura de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ de uma terceira amostra (0807) crescida, agora com um tempo de deposição de 5 minutos, é mostrada. Nela observa-se ilhas ainda menores e torna-se difícil encontrar pontos onde haja coalescência entre ilhas. Além disso, algumas ilhas menores apresentam um formato quadrado em suas bases ao invés das formas circulares dos *Domus*, semelhante à pirâmides, o que é característico deste tipo de ilhas de Ge sobre Si (001) [29], que para pequenas coberturas tendem a se formar em pirâmides e expor as facetas (105) da estrutura cristalina.

A tabela 3.2 resume estas três amostras citadas e dá uma comparação entre os tamanhos laterais de cada uma delas, bem como de suas alturas como função do tempo de deposição. Foram consideradas ilhas médias para os valores mostrados.

Como visto anteriormente, para baixas coberturas as ilhas tendem a modificar seu formato e ap-

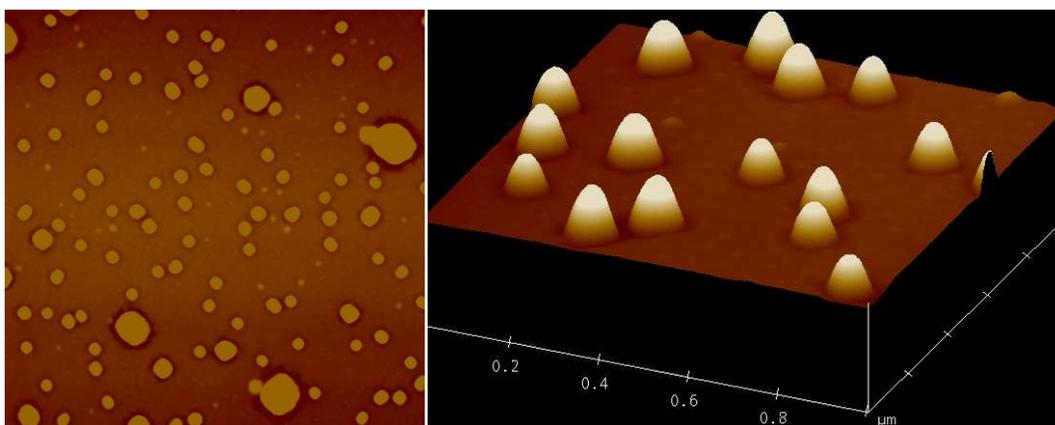


Fig. 3.5: Segunda amostra (0507) de GeSi sobre Si crescida epitaxialmente com aquecimento de substrato. À esquerda, varredura em topografia ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) da amostra crescida. À direita, visão 3D mostra o formato de *Domus* das ilhas crescidas. A escala em Z é de 60nm.

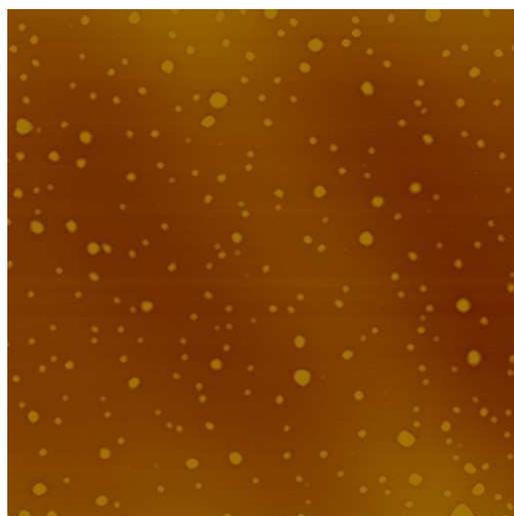


Fig. 3.6: Imagem de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) de uma terceira amostra (0807) crescida, agora com deposição de 5 minutos.

Amostra	Tempo (min)	Tamanho (nm)	Altura (nm)
0307	10	370	80
0507	7	200	45
0807	5	110	30

Tab. 3.2: Amostras crescidas com aquecimento de substrato.

resentar bases quadradas. Isto pode ser comprovado através da figura 3.7, uma imagem de AFM de uma amostra crescida sob as mesmas condições das anteriores mas com um tempo de deposição

de 3 minutos. Nesta imagem pode-se ver, à esquerda, uma imagem com varredura de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ mostrando uma densidade de ilhas muito baixa, o que confirma a reduzida quantidade de material depositada, além do formato quadrado das bases das ilhas. À direita mostra-se uma visão 3D de uma destas ilhas, a qual apresenta claramente o formato de uma pirâmide de base quadrada.

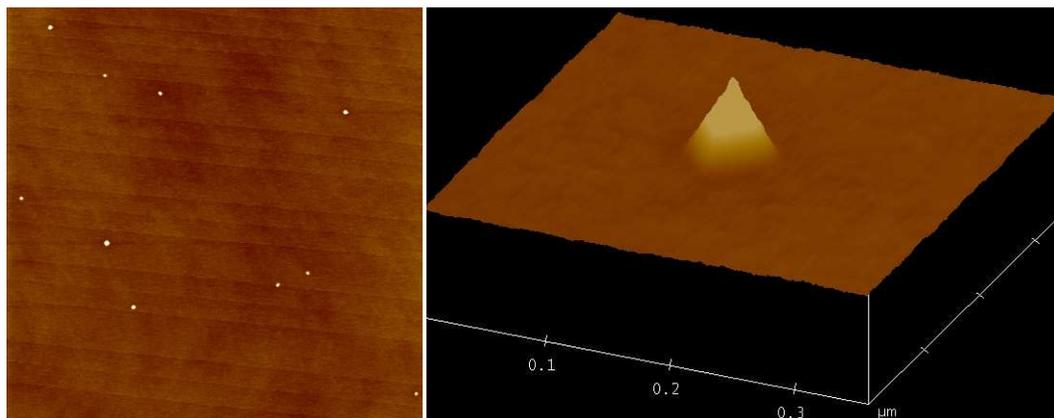


Fig. 3.7: À esquerda, imagem de AFM ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) em topografia mostrando a baixa densidade de nanoestruturas. À direita, visão 3D mostrando o formato de pirâmide da nanoestrutura.

A figura 3.8 mostra uma análise da seção transversal da ilha mostrada na figura anterior. Os marcadores inseridos na imagem mostram alguns dados numéricos sobre esta ilha. O marcador verde mostra, no campo “*Vert distance*”, a altura da pirâmide (6.055nm); o branco, no campo “*Horiz distance*”, mostra a largura da base (82.031nm); e o marcador vermelho mostra um parâmetro muito importante que é o ângulo de inclinação da face da pirâmide (campo “*Angle*”). Este ângulo foi medido como 11.48° , muito próximo do valor 11.31° referente ao valor teórico da inclinação da faceta (105) com relação à superfície (001), o que confirma a estrutura como sendo realmente uma nanopirâmide.

Além do Ge, outros materiais foram depositados utilizando este sistema, como o Ti e o Mo já citados anteriormente. Outro material, a prata (Ag), também foi utilizado para experimentos de crescimento epitaxial utilizando o sistema de MBE desenvolvido neste trabalho. A motivação destes experimentos foi a utilização da prata como uma alternativa ao ouro (Au) [30, 31] para a nucleação de nanofios de Ge.

Como no caso do Ge, a primeira deposição não resultou na formação de nanoestruturas como se esperava pois a potência utilizada na evaporadora (25W) foi muito baixa.

No segundo experimento utilizou-se uma tensão de polarização do cadiño de 1kV e uma corrente de 60mA (60W), além de uma corrente de 1.35A no filamento. A deposição, que durou 4 minutos, foi feita mantendo-se o substrato à temperatura ambiente. Após o término da deposição e o fechamento do *shutter*, o substrato foi submetido a uma corrente direta de 0.8A e atingiu uma temperatura de 650°C para a realização de um *annealing*. Essa corrente foi mantida durante 25s e a amostra resultante

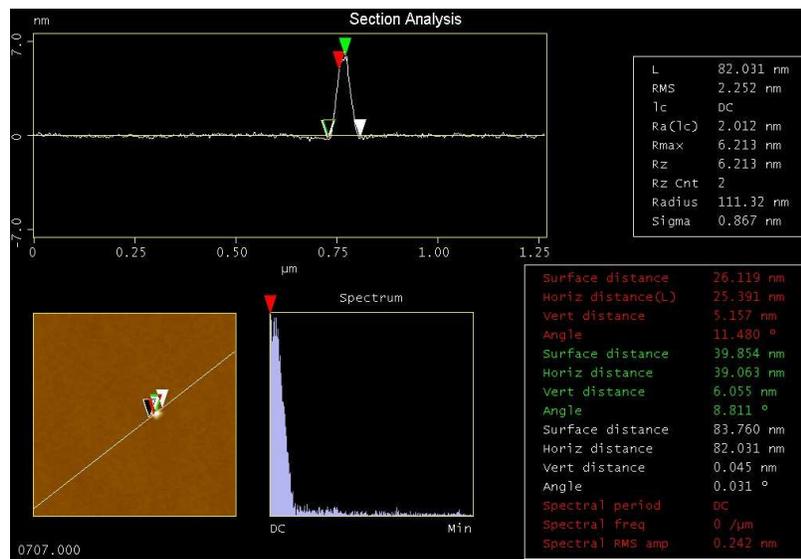


Fig. 3.8: Análise de seção transversal de uma pirâmide mostrando altura, largura da base e ângulo de inclinação, comprovando a faceta (105) como superfície exposta da nanoestrutura.

pode ser vista na figura 3.9, à esquerda. Esta imagem de AFM ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) mostra uma população média de nanoestruturas com altura entre 30 e 40nm e diâmetro em tronco de 85nm. Além disso, pode-se ver na imagem algumas “superilhas” com tamanhos muito grandes, algumas chegando a até 80nm de altura e 180nm de diâmetro na base.

À direita mostra-se uma outra amostra depositada com Ag nas mesmas condições mas com um tempo de deposição de 1 minuto e *annealing* por 40s. As ilhas obtidas são agora bem menores, tendo a população média uma altura de cerca de 8nm e um diâmetro por volta de 50nm. Isto se deve, obviamente, à menor quantidade de material (Ag) disponível para a formação das ilhas. Além da redução no tamanho das ilhas, pode-se observar também a redução na densidade de ilhas formadas. Esta segunda amostra não apresentou, diferentemente da primeira, uma boa uniformidade na distribuição espacial das estruturas, ficando grandes regiões onde pode-se ver apenas o substrato de Si (001) limpo.

Os experimentos de deposição de Ge sobre as nanopartículas de Ag não resultaram em nanofios, possivelmente porque o Ge tende, em um sistema de MBE, a cobrir toda a superfície do substrato e não apenas os locais onde se localizam as nanopartículas.

3.3 Sistema de Crescimento e Caracterização *in-situ*

Toda a instrumentação desenvolvida para o sistema de MBE explicado nos capítulos anteriores pôde ser utilizada em um sistema similar onde uma câmara de vácuo, na qual foram instaladas duas

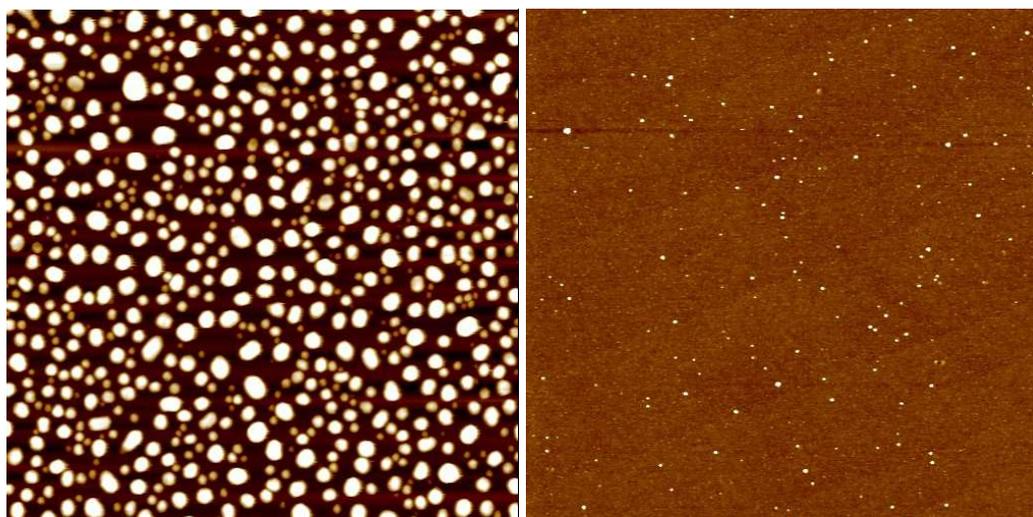


Fig. 3.9: Imagens de AFM ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$) de amostras crescidas depositando-se prata sobre Si (100). À esquerda, amostra depositada durante 4 minutos. À direita, deposição de 1 minuto.

fontes de evaporação por feixe de elétrons, foi acoplada a um microscópio de tunelamento para formar um sistema de crescimento e caracterização *in-situ* no qual a amostra está sempre em ambiente de UHV, podendo ser analisada sem sofrer possíveis interferências do ambiente atmosférico. Este sistema pode ser visto na figura 3.10, onde mostra-se todo o sistema de vácuo montado bem como a fonte de evaporação utilizada.

À esquerda, nota-se a câmara de introdução com seu sistema de bombeamento, o qual é baseado em uma bomba turbomolecular idêntica àquela já citada para outro sistema. Pode-se ver também o braço de transferência, também idêntico ao do sistema já comentado. À direita mostra-se a câmara principal com uma *e-beam* instalada e carregada com háfnio (Hf), o material escolhido para os experimentos realizados neste sistema devido à sua grande importância tecnológica atual [32]. À exemplo do outro sistema, uma válvula separa os dois sistemas e só é aberta quando um vácuo da ordem de 2×10^{-6} Torr é estabelecido na câmara de introdução.

Acoplado à câmara de deposição, o microscópio de tunelamento pode ser visto mais acima na figura. Todo este sistema fica montado sobre um *rack* o qual se apoia em câmaras de ar que atuam passivamente como um sistema anti-vibração. Além disso, o sistema está sobre uma pedra de 2800kg isolada do restante do prédio, mais um cuidado no sentido de minimizar vibrações mecânicas para este equipamento pois sua sensibilidade é extremamente alta e estas vibrações podem causar erros e ruídos nas medidas realizadas.

Neste sistema, o material utilizado para estudo foi o háfnio, mais especificamente o siliceto de háfnio (HfSi_x), já que o primeiro foi depositado sobre um substrato de Si (001) e permitiu-se a reação entre os elementos para a formação de um composto. A primeira amostra foi crescida depositando-se

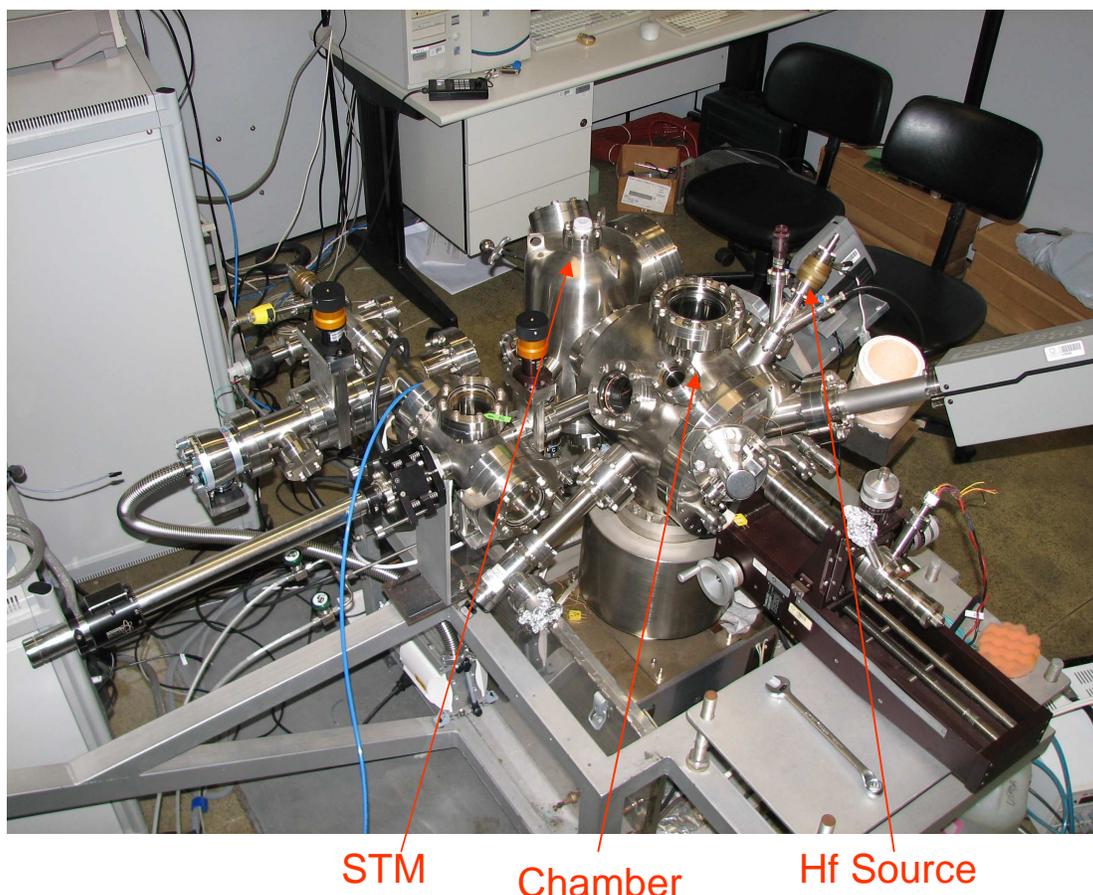


Fig. 3.10: Sistema de crescimento epitaxial e caracterização *in-situ* utilizando as técnicas de MBE e STM

Hf sobre um substrato limpo de Si (001) mantido à temperatura ambiente e utilizando uma tensão de polarização do cadinho igual a 2.25kV, uma corrente no cadinho de 19mA (42.75W) e corrente de filamento igual a 1.8A. O tempo de deposição foi de 10s e, após o fechamento do *shutter* a amostra foi submetida a um *annealing* a 750°C por 10s. A pressão durante todo o procedimento não ultrapassou 5×10^{-10} Torr, assegurando que a amostra é livre de contaminantes. O resultado obtido deste crescimento pode ser visto na figura 3.11. Esta figura mostra, à esquerda, uma visão geral da amostra, onde pode-se observar a uniformidade na distribuição espacial das nanoestruturas, além da exposição do substrato de Si (001) em sua reconstrução 2x1, o que caracteriza um crescimento do tipo Volmer-Weber, no qual o substrato fica exposto pois não ocorre a formação de um filme, mas apenas ilhas. Assim como no caso do Ge, podemos ver a coalescência entre nanoestruturas formando ilhas maiores em alguns pontos da amostra. Esta coalescência foi enfatizada à direita e abaixo, onde mostra-se, uma ilha secundária resultante da coalescência de duas ilhas primitivas, sendo um exemplo destas últimas mostrado à direita e acima. Em todas as imagens conseguiu-se resolução atômica e pode-se

ver os dímeros do Si com bastante clareza.

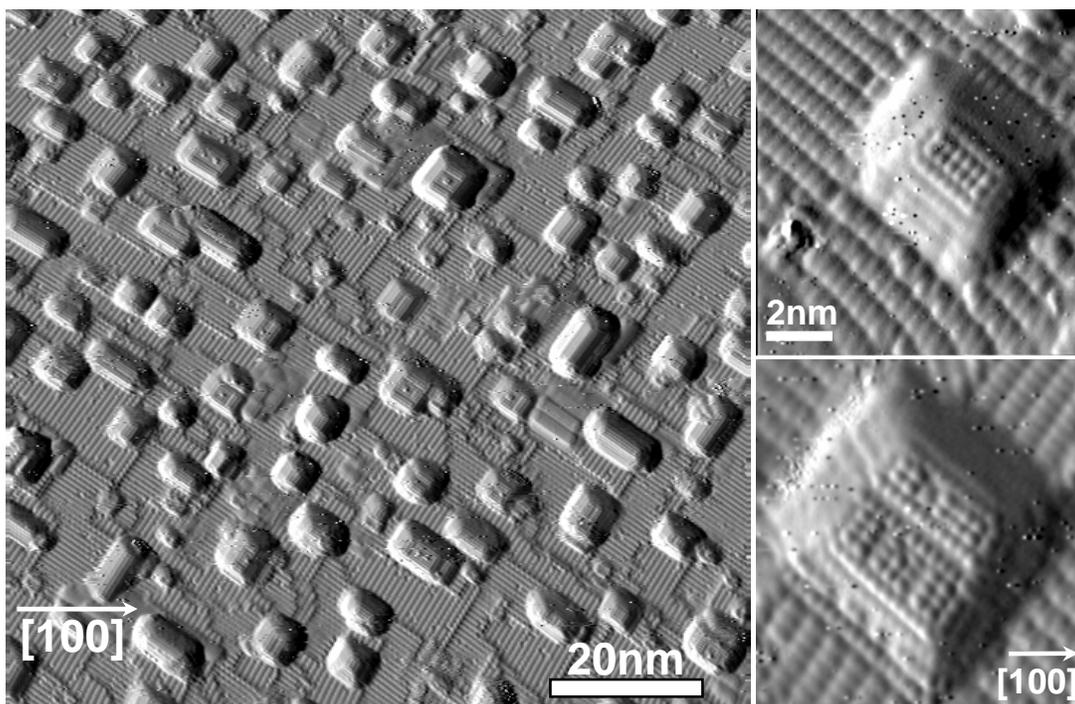


Fig. 3.11: Imagem de STM de ilhas epitaxiais de Háfínio (Hf) crescidas após a deposição de Hf metálico sobre Si (001) durante 10s e posterior *annealing* a 750° por 10s. À esquerda uma visão geral. À direita e acima, uma ilha primitiva. À direita e abaixo, uma ilha secundária resultante da coalescência entre duas primitivas. Obteve-se resolução atômica em todas as imagens, podendo-se observar o substrato de Si exposto, o que caracteriza crescimento tipo Volmer-Weber.

Uma segunda amostra foi crescida sob os mesmos parâmetros da primeira mas usando agora um tempo de 30s de deposição. As condições de *annealing* também foram mantidas sem alteração. O resultado obtido pode ser visto na figura 3.12, na qual não foi conseguida resolução atômica devido às condições da ponta, mas pode-se ver uma densidade de ilhas menor do que na amostra anterior, porém estas ilhas apresentam dimensões maiores. Pode-se observar ainda a coalescência entre ilhas e, em alguns pontos, traços não muito claros do substrato de Si exposto, mais uma vez confirmando o crescimento tipo Volmer-Weber. Desta figura pode-se determinar que aumentando a quantidade de material as ilhas tendem a se aglutinar formando ilhas cada vez maiores e mais estáveis.

Uma comprovação disto pode ser vista na figura 3.13, a qual mostra uma imagem de STM de uma terceira amostra crescida sob os mesmos parâmetros das anteriores mas com um tempo de deposição de 1 minuto. Nesta imagem pode-se ver claramente a coalescência entre duas ilhas já maduras para formar uma ilha maior, coalescência esta indicada pela seta. Mais uma vez o crescimento Volmer-Weber é observado e ambas as ilhas apresentam um padrão estrutural bem definido na superfície.

A figura 3.14 mostra em detalhe este padrão. Em (a), esta figura mostra que as variações de altura

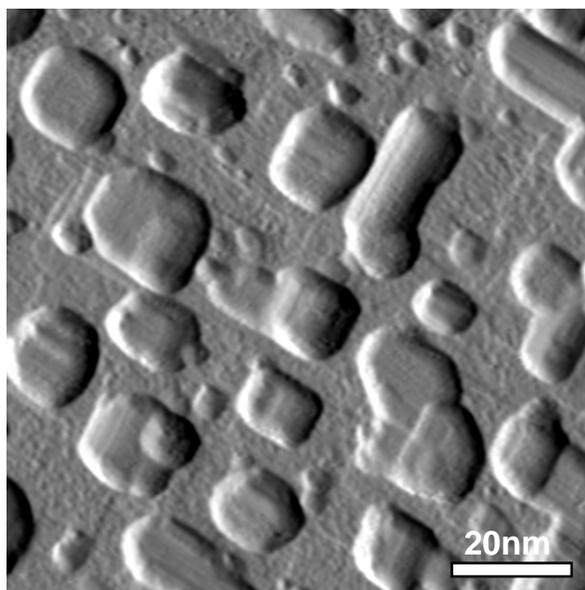


Fig. 3.12: Imagem de STM de ilhas transicionais de siliceto de háfnio (Hf) obtidas após a deposição de Hf metálico sobre Si (001) durante 30s e posterior *annealing* a 750°C por 10s.

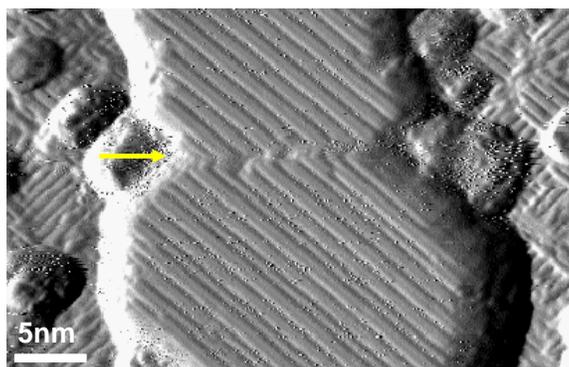


Fig. 3.13: Imagem de STM de ilhas maduras de siliceto de háfnio (Hf) obtidas após a deposição de Hf metálico sobre Si (001) durante 1 minuto e posterior *annealing* a 750°C por 10s.

em escala atômica ocorrem em pares de colunas, sendo duas mais altas (claras) e duas mais baixas (escuras). Em (b), a transformada de Fourier da imagem mostra uma oscilação de curto período ao longo da direção $[110]$ do substrato e um padrão com três diferentes periodicidades na direção $[1\bar{1}0]$. Em (c), uma imagem da região selecionada em (a) mostra novamente os pares de colunas atômicas. Nesta imagem, a escala de cores é proporcional à derivada da altura ao longo da direção $[100]$ e pode-se ver também defeitos de alinhamento das colunas em alguns pontos da amostra. A figura 3.14(d) mostra dois *line scans* nas duas direções indicadas em (a) pelas cores correspondentes. Esta figura confirma o padrão de pares de colunas na direção $[1\bar{1}0]$ e o período curto na direção $[110]$.

Utilizando apenas a técnica de STM é muito difícil determinar precisamente a estrutura cristalina

destas ilhas. Assim, medidas de difração de elétrons (NBD, do inglês *Nanobeam Electron Diffraction*) foram realizadas no intuito de elucidar esta estrutura. A figura 3.15 mostra, à esquerda, o padrão de difração medido para ilhas já maduras como as citadas acima. A indexação dos *spots* observados pode ser feita baseando-se no padrão simulado [33] para a estrutura do disiliceto de háfnio (HfSi_2) estabelecendo como eixo de zona a direção [013].

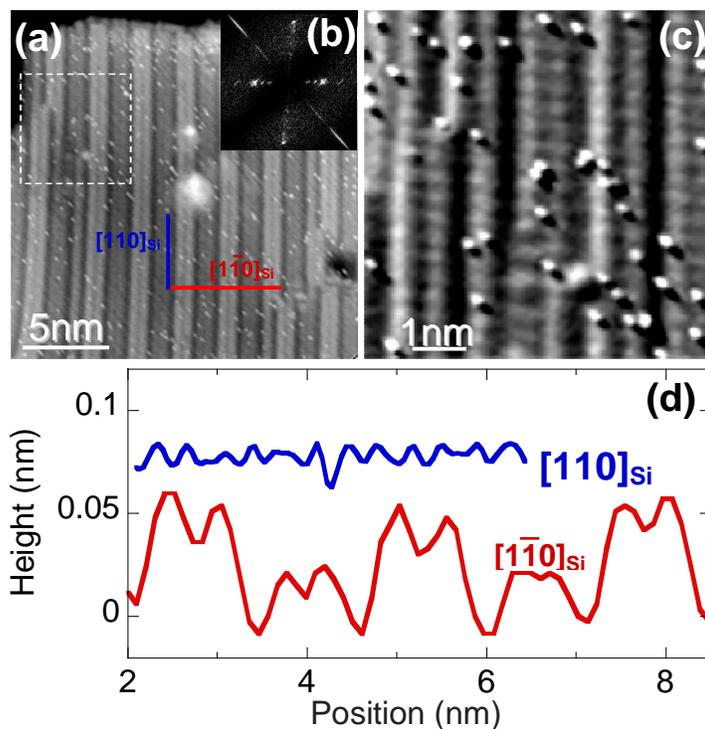


Fig. 3.14: a) Imagem de STM de uma ilha madura. (b) Transformada de Fourier da imagem mostrada em (a). (c) Imagem detalhada da região selecionada em (a) pelo quadrado pontilhado. (d) *Line scans* tomados ao longo das direções [110] e [1 $\bar{1}$ 0] mostrando a periodicidade dos átomos. $V_{tip} = +1.6$ V.

O padrão simulado pode ser visto na figura 3.15, à direita. Comparando ambos os padrões obtidos pode-se afirmar que a ilha é realmente composta pelo HfSi_2 e a direção normal ao plano da ilha é a direção [013] do cristal.

Com a ajuda do mesmo *software* utilizado para simular o padrão de difração, podemos ver um diagrama da superfície (061), identificada como a superfície exposta do cristal. Este diagrama, bem como sua comparação com as medidas de STM realizadas na mesma amostra podem ser vistos na figura 3.16. Nesta figura, acima e à esquerda, mostra-se uma vista frontal da referida superfície. As chaves do lado esquerdo indicam os pares de colunas atômicas observados no *line scan* tomado na direção [1 $\bar{1}$ 0] e mostrado anteriormente. Já as barras do lado direito desta figura indicam um possível rearranjo dos átomos de Si intercalando-se com os de Hf numa única coluna, o que pode explicar a diferença de altura entre pares consecutivos (alguns pares são Si-Si e outros Si-Hf) e a quebra de

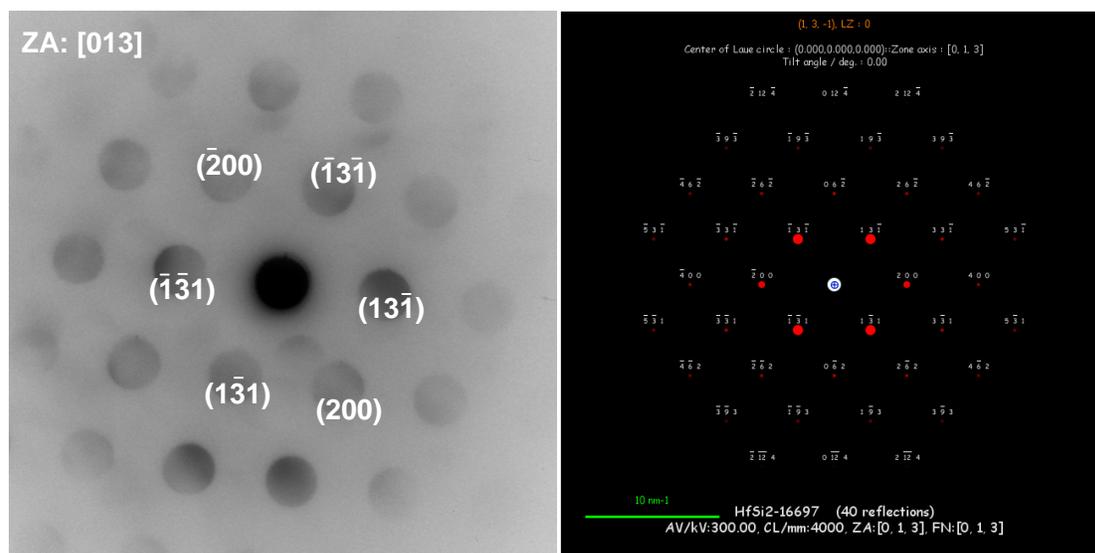


Fig. 3.15: À esquerda, padrão de difração de elétrons medido em uma das ilhas maduras. À direita, padrão simulado confirmando a estrutura cristalina da ilha e o eixo de zona medido.

algumas linhas. Mostra-se, ainda, as distâncias interatômicas teóricas para o modelo do HfSi_2 , as quais podem ser comparadas àquelas medidas utilizando STM e reproduzidas na parte inferior da figura, onde repete-se o *line scan*. Nota-se uma excelente concordância entre os resultados. Acima e à esquerda, mostra-se uma visão em ângulo da superfície (016) do HfSi_2 .

3.4 Resumo do Capítulo

Neste capítulo tratou-se dos resultados obtidos em dois sistemas de crescimento diferentes e desenvolvidos concomitantemente. Estes resultados foram baseados, na maioria dos casos, em medidas de microscopia de varredura por pontas (SPM), especialmente microscopia de tunelamento (STM) e microscopia de força atômica (AFM).

No início do projeto, ainda sem a capacidade de aquecimento do substrato, apenas filmes puderam ser crescidos no sistema sem caracterização *in-situ*. Nesta etapa, foram explorados os filmes de Ge, Ti e Mo, todos com o intuito de realizar oxidação anódica local para a geração de padrões em escala nanométrica [28].

Após a modificação do porta-amostras e a implementação da capacidade de aquecimento direto do substrato, nanoestruturas mais complexas puderam ser exploradas utilizando Ge e Ag. Diferentes coberturas destes materiais foram experimentadas e as imagens de microscopia puderam revelar a variação na morfologia e na distribuição das nanoestruturas, conforme já observado anteriormente [29] para o caso do Ge. As análises com a Ag revelaram apenas uma variação na densidade popula-

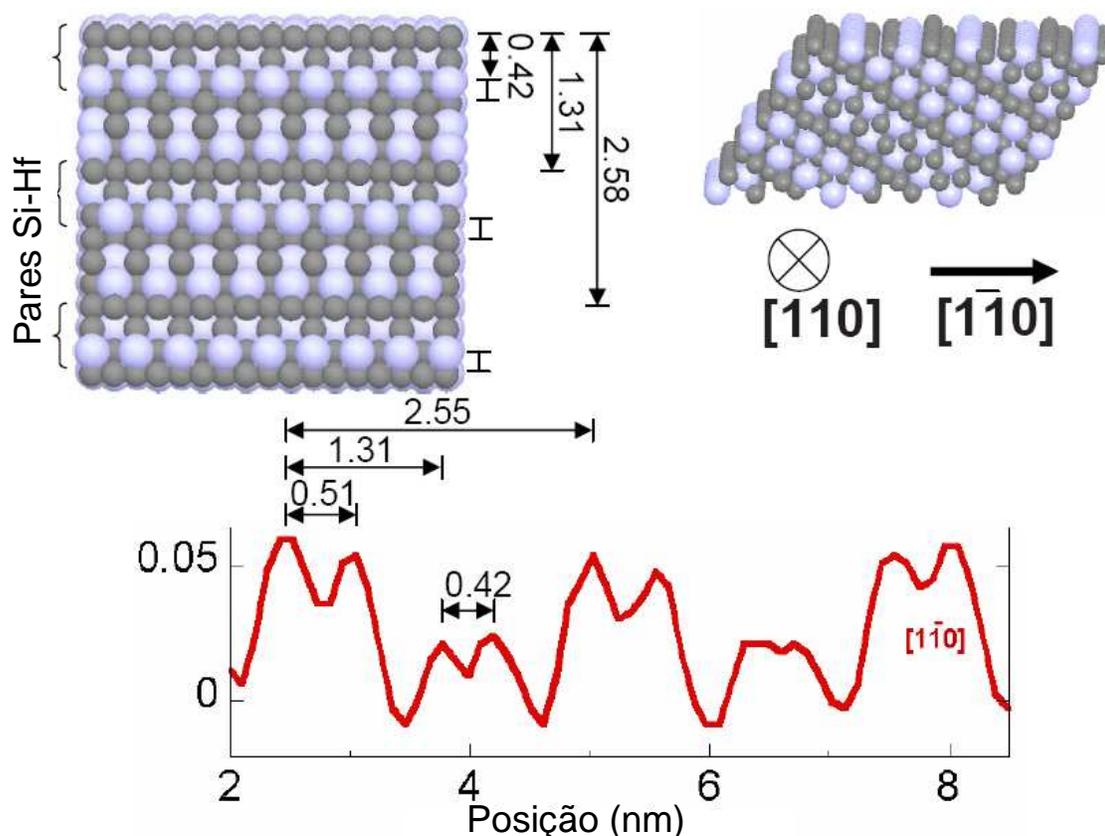


Fig. 3.16: Comparação entre a estrutura medida e o modelo simulado. Acima e à esquerda uma visão da superfície (016) do cristal mostrando a estrutura em pares de colunas atômicas e as distâncias calculadas pelo modelo. Acima e à direita uma visão em ângulo mostrando a superfície onde foram tomados os *line scans*. Abaixo o *line scan* da direção $[1\bar{1}0]$ é reproduzido para comparação das distâncias interatômicas medidas e calculadas.

cional de ilhas e a nucleação de nanofios de Ge não ocorreu como esperado.

Os resultados obtidos no sistema de crescimento e caracterização *in-situ* foram também tratados neste capítulo. Neste sistema, o material explorado foi o Hf e as imagens obtidas como resultado são de alta qualidade pois o equipamento utilizado foi um microscópio de tunelamento com resolução atômica, além do fato de a amostra ter sido crescida e caracterizada *in-situ*, isto é, sem a exposição desta ao ambiente atmosférico. Estas imagens retiradas de diferentes amostras crescidas revelaram o comportamento das ilhas de siliceto de háfnio conforme aumenta-se a quantidade de Hf disponível para reação. Elas partem de estruturas primitivas e, através de crescimento e coalescência, atingem um estado estável e maduro, cuja estrutura foi determinada como a fase C49 do HfSi_2 com a ajuda da medida de difração de elétrons. Esta estrutura foi confirmada posteriormente através de simulação, a qual produziu resultados em excelente acordo com as medidas de STM.

A figura 3.17 exemplifica cuidados que devem ser tomados e resultados que podem ser obtidos

com um sistema de MBE funcionando corretamente. Acima e à esquerda, um plasma de Ar foi realizado na câmara de introdução de amostras no intuito de limpar o substrato bem como todo o sistema de vácuo, melhorando a pressão base do sistema. Este cuidado, aliado aos inúmeros outros descritos no decorrer do trabalho, pode resultar em pressões muito baixas, como aquela registrada na figura 3.17, acima e à direita (7.1×10^{-12} Torr). Estas características, aliadas à outras também importantes e já descritas anteriormente, podem levar a crescimentos de nanoestruturas com excelente qualidade, como aquela mostrada na figura 3.17 abaixo.

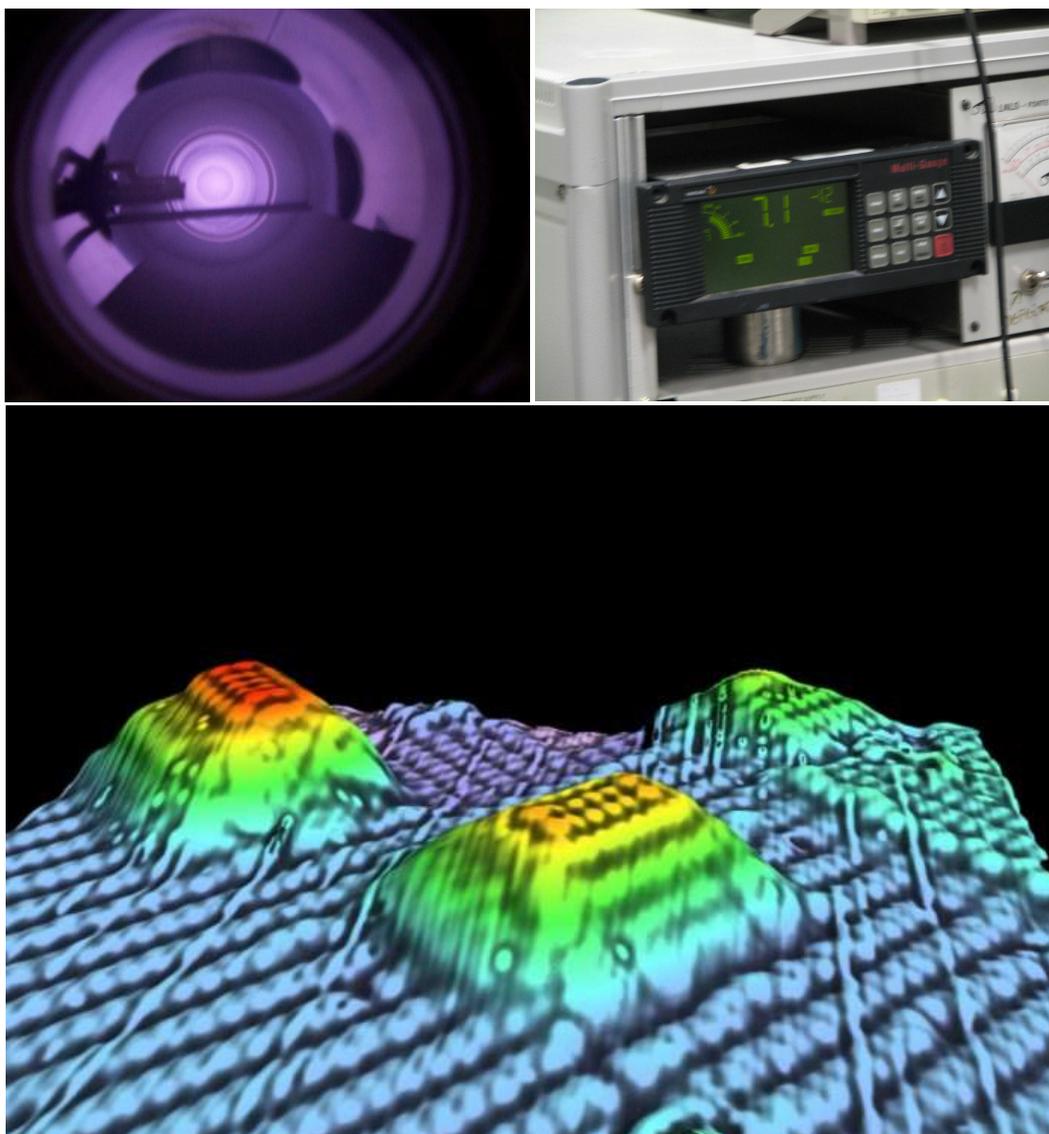


Fig. 3.17: Acima e à esquerda, foto de um plasma de N_2 realizado na câmara de introdução de amostras. Acima e à direita, foto da mínima pressão obtida em nossos sistemas de vácuo (7.1×10^{-12} Torr). Abaixo, imagem 3D obtida por STM de nanoestruturas de siliceto de háfnio obtidas por MBE

Conclusões

As principais conclusões que podem ser retiradas deste trabalho são:

1. A **preparação do substrato** é essencial para a realização de um bom crescimento epitaxial. Um substrato cuja superfície está “suja” dificulta a difusão e a reação dos átomos para a formação das nanoestruturas, além de propiciar a formação de estruturas indesejáveis, como o SiC, por exemplo. A limpeza química anterior à introdução do substrato na câmara deve ser realizada com o máximo cuidado e a limpeza “térmica” realizada no interior da câmara (*annealing*) para a dessorção do óxido nativo deve ter um bom controle de temperatura para evitar a formação de SiC e a deterioração do substrato.
2. O **aquecimento do substrato** é um ponto crucial para a realização do crescimento de nanoestruturas mais complexas que os simples filmes finos amorfos, seja este aquecimento realizado durante, como no caso dos crescimentos utilizando Ge, ou depois da deposição, como nos casos da Ag e do Hf. Assim, um porta-amostras com capacidade de aquecimento é indispensável em um sistema de MBE.
3. O **vácuo base** da câmara de deposição também é um ponto muito importante pois este parâmetro influenciará na pureza das estruturas crescidas e, provavelmente, em suas propriedades estruturais e eletrônicas. Assim, durante a construção de um sistema de MBE deve-se dimensionar bem o sistema de bombeamento para que se possa atingir uma pressão adequada durante o crescimento. Além disso, todos os cuidados de limpeza devem ser tomados durante a montagem do sistema.
4. O **painel criogênico** tem um papel muito importante em um sistema de MBE. Além de ajudar na manutenção da pressão base em níveis mais baixos durante a deposição, este dispositivo atua também no sentido de evitar a reevaporação de átomos já adsorvidos nas paredes da câmara e que prejudicariam a estrutura crescida caso atingissem o substrato. Estes átomos poderiam influenciar a taxa de deposição e torná-la instável, no caso de estes átomos não serem contaminantes e sim do próprio material a ser crescido ou contaminar as nanoestruturas e modificar suas propriedades no caso de átomos contaminantes.

Referências Bibliográficas

- [1] Richard P. Feynman. Discurso de Feynman. Página na internet, Instituto de Tecnologia da Califórnia, Janeiro 2008. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- [2] Samsung. Corporate News. Página na internet, Samsung Electronics, Janeiro 2008. <http://www.samsung.com/us/news/newsList.do?mode=corporatenews&newstype=corporateactivitynews>.
- [3] A. E. Zhukov, V. M. Ustinov, A. R. Kovsh, A. Yu Egorov, N. A. Maleev, N. N. Ledentsov, A. F. Tsatsulnikov, M. V. Maximov, Yu G. Musikhin, N. A. Bert, P. S. Kopev, D. Bimberg e Zh. I. Alferov. Control of the emission wavelength of self-organized InGaAs quantum dots: main achievements and present status. *Semicond. Sci. Technol*, 14:575–581, Junho 1999.
- [4] I. N. Kaiander, R. L. Sellin, T. Kettler, N. N. Ledentsov, D. Bimberg, N. D. Zakharov e P Werner. 1.24 μ m InGaAs/GaAs quantum dot laser grown by metalorganic chemical vapor deposition using tertiarybutylarsine. *Applied Physics Letters*, 84(16):2992–2994, Abril 2004.
- [5] Marina S. Leite. Formação de ligas em nanocristais de GeSi:Si(001) epitaxiais. Tese de doutorado, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Agosto 2007.
- [6] Omicron. Home. Página na internet, Omicron Nanotechnology, Janeiro 2008. <http://www.omicroninstruments.com/index2.html>.
- [7] M. A. Herman, H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy - Fundamentals and Current Status*. Springer, 1996.
- [8] E. H. C. Parker. *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*. Plenum Press, 1985.
- [9] J. A. Venables. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000.
- [10] Sérgio Gama. Introdução à Ciência e Tecnologia de Vácuo. Apostila do curso de vácuo - F 640 (Unicamp), Agosto 2002.

- [11] Wikipedia. Ultra High Vacuum. Página na internet, Wikipedia, Janeiro 2008. http://en.wikipedia.org/wiki/Ultra-high_vacuum.
- [12] Absolute Vacuum Services Limited. What is vacuum? Página na internet, Absolute Vacuum Services Limited, Janeiro 2008. http://www.absolute-vacuum.com/resources_what_is_vacuum.php.
- [13] Alcatel. Products. Página na internet, Alcatel Vacuum Technology, Fevereiro 2008. http://www.adixen.com/all/dyn/products/?id_famprod=1&lg=avt&division=vacuum.
- [14] National Instruments. NI LabView. Página na internet, National Instruments, Março 2008. <http://www.ni.com/labview/>.
- [15] Varixx Eletrônica. Página Inicial. Página na internet, Varixx Eletrônica, Março 2008. <http://www.varixx.com.br/default.aspx>.
- [16] José Antenor Pomilio. Eletrônica de Potência. Apostila do curso de eletrônica de potência - EE833 (Unicamp), Agosto 2007.
- [17] Coel Automação Industrial. Página Inicial. Página na internet, Coel Automação Industrial, Março 2008. <http://www.coel.com.br/>.
- [18] H. Hertz. . *Ann. Phys.*, 17:177, 1882. Apud [7].
- [19] M. Knudsen. . *Ann. Phys.*, 29:179, 1909. Apud [7].
- [20] I. Langmuir. . *Phys. Z*, 14:1273, 1913. Apud [7].
- [21] E. F. de Lima, M. Foschini, M. Magini. O Efeito Termoiônico: Uma nova Proposta Experimental. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 23(4):391, 2001.
- [22] R. Eisberg, R. Resnick. *Física Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Campus, 1994.
- [23] LabJack. Página Inicial. Página na internet, LabJack, Abril 2008. <http://www.labjack.com/>.
- [24] Paul Horowitz, Winfield Hill. *The Art of Electronics*. Cambridge University Press, 1989.
- [25] Ultravolt. Página Inicial. Página na internet, Ultravolt, Abril 2008. <http://www.ultravolt.com/>.

- [26] Jerald Graeme. *Photodiode Amplifiers - Op Amp Solutions*. McGraw Hill, 1996.
- [27] Ircon. Página Inicial. Página na internet, Ircon, Abril 2008. <http://ircon.com/>.
- [28] Pablo F. Siles. Litografia por Oxidação Anódica Seletiva de Nanodispositivos através de Microscopia de Força Atômica. Tese de mestrado, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Março 2006.
- [29] Gilberto Medeiros-Ribeiro, Alexander M. Bratkovski, Theodore I. Kamins, Douglas A. A. Ohlberg and R. Stanley Williams. Shape Transition of Germanium Nanocrystals on a Silicon (001) Surface from Pyramids to Domes. *Science*, 279:353, 1998.
- [30] T. I. Kamins, X. Li and R. Stanley Williams. Growth and Structure of Chemically Vapor Deposited Ge Nanowires on Si Substrates. *Nano Letters*, 4:503, 2004.
- [31] S. Kodambaka, J. Tersoff, M. C. Reuter and F. M. Ross. Germanium Nanowire Growth Below the Eutetic Temperature. *Science*, 316:729, 2007.
- [32] ITRS. Página Inicial. Página na internet, ITRS, Abril 2008. <http://www.itrs.net/>.
- [33] P. A. Stadelmann. EMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science. *Ultramicroscopy*, 21:131, 1987.