



Emissão de elétrons por efeito de campo em diamante policristalino dopado com boro e desenvolvimento de um novo sistema de ultra alto vácuo.

Matthias Roos

Tese 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**

Banca Examinadora

Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Presidente)
Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi (Membro Externo)
Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch
Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas
2007

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

R676e Roos, Matthias
Emissão de elétrons por efeito de campo em diamante policristalino dopado com boro e desenvolvimento de um novo sistema de ultra alto vácuo. Matthias Roos. -- Campinas, SP: [s.n.], 2007.

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

1. Elétrons - Emissão. 2. Diamante artificial. 3. Vácuo - Tecnologia. I. Baranauskas, Vitor. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Título em Inglês: "Electron field emission from boron doped microcrystalline diamond and development of a new ultra high vacuum system"

Palavras-chave em Inglês: Field emission, Boron doped diamond, Ultra high vacuum, Devices

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Francisco Tadeu Degasperri, Peter Jürgen Tatsch, Alfredo Carlos Peterlevitz

Data da defesa: 10/12/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidato: Matthias Roos

Data da Defesa: 10 de dezembro de 2007

Título da Tese: "Emissão de Elétrons por Efeito de Campo em Diamante Poli-Cristalino Dopado com Boro e Desenvolvimento de um Novo Sistema de Ultra Alto Vácuo"

Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Presidente):

Baranauskas

Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperri:

Francisco Tadeu Degasperri

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch:

Peter Jürgen Tatsch

Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz:

Peterlevitz

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao *Prof. Dr. Vitor Baranauskas*, meu orientador, por ter me dado a oportunidade de ter feito o mestrado na Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação - FEEC - na Universidade Estadual de Campinas -UNICAMP. Agradeço muito a amizade e o apoio durante todo o tempo deste mestrado, pela confiança depositada em meu trabalho e pela liberdade de ação que me permitiu.

Aos *Drs. Helder José Ceragioli, Alfredo Carlos Peterlevitz* pela coorientação e apoio tanto na vida universitária como nas questões extra-universitárias. Agradeço pelas várias discussões frutíferas, dicas úteis, e muito pela alegria de trabalharmos juntos.

Ao *Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi* da Faculdade de Tecnologia de São Paulo - FATEC-SP – pela ajuda no desenvolvimento do sistema de UHV e excelentes sugestões, mas também pela amizade e hospitalidade nas minhas visitas em São Paulo.

Aos caros amigos *Márcio Augusto Sampaio Pinto, Juliana Silva Batista, Jackson Tsukada, José Ciro Rojas Quispe, Mariana Pinheiro Paschetto, Hudson Giovani Zanin* pela amizade, pela ajuda na resolução dos problemas burocráticos e na redação desta tese.

A *todos colegas* do Laboratório de NanoEngenharia e Diamante – NANOENG pela aceitação, simpatia e muitas conversas interessantes.

Ao *Conselho Nacional de Pesquisa - CNPq* - que me concedeu uma bolsa durante a realização deste mestrado.

Aos *meus pais*, agradeço por todo apoio, carinho e amor. Eles aceitaram, sem reservas, meu desejo de fazer este mestrado longe de casa. Sem o apoio deles a realização deste trabalho não teria sido possível.

Ao Marcelo Oliveira da Silva, Leonardo Oliveira da Silva, Marcel Tavelini, Tatiana Ribeiro Nogueira pela convivência, pelas festas, pelas viagens, pelas várias discussões e explicações relacionadas à cultura (brasileira), pela amizade, por me dar uma família longe de casa.

Ao Raimundão pelos sanduíches baratos e gostosos que combinam tão perfeitamente com a cervejinha geladinha depois um longo dia de trabalho no verão brasileiro...

A todos que me deixaram sentir saudades do Brasil!

Figuras

- Ilustração 2.1: Formação do orbital tetraédrico de diamante na célula unitária de diamante
- Ilustração 2.2: Distribuição de energia no diamante
- Ilustração 2.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes de diamante poli-cristalino
- Ilustração 2.4: Modelos da grade hexagonal do diamante
- Ilustração 2.5: Espectros Raman de filmes de diamante micro-cristalino e nano-cristalino
- Ilustração 2.6: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas
- Ilustração 2.7: Aplicação do método quatro pontas em uma amostra retangular
- Ilustração 2.8: Mecanismo de condutividade de salto em diamante dopado com boro
- Ilustração 2.9: Densidade de estados em diamante dopado com boro
- Ilustração 2.10: Desenho esquemático de dois mecanismos fundamentais de condutividade em um filme de diamante policristalino
- Ilustração 2.11: Interface de metal-vácuo ideal com barreira de potencial com e sem campo
- Ilustração 2.12: O potencial na interface de metal-vácuo com a correção de força imagem
- Ilustração 2.13: Formação de uma barreira de potencial triangular sob influência de um campo elétrico
- Ilustração 2.14: Energia potencial de um elétron perto da interface metal-vácuo
- Ilustração 2.15: O limite da região de emissão de campo para funções de trabalho diferentes
- Ilustração 2.16: Formas de pontas diferentes de emissores de campo e o fator de qualidade respectivamente
- Ilustração 2.17: Distribuição do campo elétrico microscópico em torno de um nanotubo de carbono
- Ilustração 2.18: A forma de um nanotubo em comparação com a forma ideal para emissão de campo
- Ilustração 2.19: Energia potencial de elétrons na superfície de semiconductor-vácuo
- Ilustração 2.20: Esquema de bandas de energia de uma superfície de diamante limpa e completamente hidrogenada

- Ilustração 2.21: Esquema das camadas de carbono mais altas em diamante (100) e diamante (111)
- Ilustração 2.22: Esquema das três camadas de carbono mais altas em diamante (100)
- Ilustração 2.23: Esquema das quadro camadas de carbono mais altas do diamante (111) reconstruído em (2 x 1)
- Ilustração 2.24: Comparação das ligações C-H na superfície de diamante (100) e diamante (111)
- Ilustração 2.25: Bandas de defeitos dentro do gap fundamental de diamante
- Ilustração 2.26: A distribuição das linhas equipotenciais em volta de um emissor de campo dependente da sua condutibilidade
- Ilustração 2.27: Esquema do pixel de um mostrador de emissão de campo
- Ilustração 2.28: Esquema da geração de um feixe de elétrons por meio de um cátodo frio de emissão de campo
- Ilustração 2.29: Duas variações de um sensor de pressão baseado no efeito de emissão de campo.
- Ilustração 2.30: Esquema de um sensor magnético de emissão de campo
-
- Ilustração 3.1: Esquema do reator de CVD assistido por filamento quente utilizado
- Ilustração 3.2: Princípio de crescimento do filmes de diamante sobre um substrato de silício com álcool etílico
- Ilustração 3.3: Espessura da amostra crescida com concentração B/C de 15000 ppm em função do tempo de crescimento
- Ilustração 3.4: Imagens FETM de amostras de diamante crescidas com concentrações B/C diferentes
- Ilustração 3.5: Espectros Raman de diamante microcristalino crescido com concentrações B/C diferentes
- Ilustração 3.6: Possíveis transições óticas de um estado inicial para um estado discreto e para o estado de um contínuo
- Ilustração 3.7: Resistividade dependente da concentração B/C
- Ilustração 3.8: Sistema de vácuo para efetuar medições de emissão por campo

- Ilustração 3.9: Esquema da medida das características de emissão de elétrons de uma amostra de diamante.
- Ilustração 3.10: Resultado típico de uma medida de emissão por campo
- Ilustração 3.11: Campo limiar em função da concentração B/C
- Ilustração 4.1: Composição do ar no nível de mar na pressão e temperatura padrão
- Ilustração 4.2: Resumo dos parâmetros para vários tipos de vácuo
- Ilustração 4.3: A distribuição de Maxwell-Boltzmann para três temperaturas diferentes
- Ilustração 4.4: Descrição de uma partícula se aproximando da parede da câmara de vácuo, com coordenadas esféricas
- Ilustração 4.5: Princípio da vedação de uma flange de UHV
- Ilustração 4.6: Arranjo de uma flange fechada
- Ilustração 4.7: Anel de cobre engastado na face da flange
- Ilustração 4.8: Posição das soldas em uma câmara de vácuo
- Ilustração 4.9: Vazamento virtual da cavidade entre o final de um furo com rosca e o parafuso correspondente
- Ilustração 4.10: Escala de pressão relacionada aos materiais permitidos
- Ilustração 4.11: Intervalos de pressões de alguns tipos de bombas de vácuo
- Ilustração 4.12: Esquema de funcionamento de uma bomba de palhetas
- Ilustração 4.13: Princípio de funcionamento de uma bomba molecular de Gaede
- Ilustração 4.14: Seção de uma bomba turbomolecular
- Ilustração 4.15: Esquema da célula de uma bomba iônica por evaporação catódica tipo diodo
- Ilustração 4.16: Esquema do conjunto de células de bomba iônica de evaporação catódica tipo diodo
- Ilustração 4.17: Instabilidade de Ar em bombas iônicas tipo diodo
- Ilustração 4.18: Esquema de medidor tipo Penning
- Ilustração 4.19: Esquema de medidor por ionização tipo magnetron invertido
- Ilustração 4.20: Curva de calibração de medidor Penning e de medidor comercial tipo magnetron invertido
- Ilustração 4.21: Esquema de medidor por ionização tipo magnetron
- Ilustração 4.22: Arranjo dos bastões de um filtro de massas tipo quadrupolo

Ilustração 4.23: Montagem experimental do sistema de UHV

Ilustração 4.24: Fixação mecânica da câmara de UHV em cima de uma mesa de aço inox.

Ilustração 4.25: Esquema do sistema de vácuo

Ilustração 4.26: O arranjo da amostra em cima do suporte em relação ao eletrodo

Ilustração I: Ilustração da rede de diamante dopada com boro

Ilustração II: Vista de uma superfície de diamante policristalino em baixo de um eletrodo de emissão de campo

Ilustração III: Vista de uma amostra pelo visor da câmara de ultra alto vácuo

Resumo

Na primeira parte deste trabalho amostras de diamante poli-cristalino dopado com boro foram crescidas por deposição química a vapor assistida por filamento quente. As características de emissão de campo foram investigadas. A dopagem (N_B) em amostras diferentes foi variada pelo controle da concentração B/C no fluxo de gases durante o processo de crescimento. Os campos limiares (E_{th}) para emissão de campo foram medidos e relacionados com as concentrações B/C usadas. Assim, a influência das bordas entre os grãos, a dopagem e a morfologia da superfície na emissão de campo foram investigadas. A saturação da dopagem foi observada para altas concentrações B/C. O transporte de cargas através das bordas entre os grãos e as propriedades locais de emissão na superfície foram modeladas por dois mecanismos que afetam a emissão de campo. Correntes de emissão de $500 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ foram obtidas para campos elétricos de $8 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. Na segunda parte desta tese, a construção de um novo sistema de ultra alto vácuo (UHV) para realizar medições de emissão de campo é descrita. A construção inclui o projeto integral de uma câmara de UHV com sistema de bombas, conjunto de manipuladores, suportes mecânicos e a infraestrutura do laboratório.

Palavras-chave: emissão de campo, diamante dopado com boro, ultra alto vácuo, dispositivos

Abstract

In the first part of this thesis, the study of field emission properties of hot filament chemical vapor deposited boron doped polycrystalline diamond is described. The doping level (N_B) of different samples was varied controlling the B/C concentration in the gas feed during the growth processes. The threshold field (E_{th}) for electron emission in dependence on different B/C concentrations was measured and the influence of grain boundaries, doping level and surface morphology on the field emission properties was investigated. For high B/C ratios doping saturation was observed. Carrier transport through conductive grains and local emission properties of surface sites figured out to be two independent limiting effects on field emission. Emitter currents of $500 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ were obtained using electric fields less than $8 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$. In the second part the construction of a new UHV system for field emission measurements is described, including the complete project of a UHV chamber with pump system, manipulators and sample transfer system, mechanical supports and the infrastructural requirements of the laboratory.

Key-words: field emission, boron doped diamond, ultra high vacuum, devices

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	13
2	TEORIA E CARACTERÍSTICAS DO DIAMANTE – UMA REVISÃO (CAPÍTULO I)	16
2.1	Informações e características básicas	16
2.1.1	Estrutura cristalográfica do diamante	16
2.1.2	Síntese artificial de filmes de diamante	19
2.1.3	Técnicas de caracterização da estrutura de filmes de diamante	20
2.2	Dopagem e condutividade no diamante	26
2.2.1	Dopagem no diamante	26
2.2.2	Mecanismos de transporte de cargas no diamante.....	27
2.3	Emissão por campo	30
2.3.1	Teoria e equação de Fowler-Nordheim	30
2.3.2	Fator de enriquecimento β	37
2.3.3	Emissão por campo nos semicondutores	40
2.3.4	Superfície do diamante e afinidade eletrônica negativa (NEA)	41
2.3.5	Mecanismos de emissão por campo no diamante.....	46
2.3.6	Aplicações baseadas no efeito de emissão por campo	49
3	EMISSÃO POR CAMPO DE DIAMANTE POLICRISTALINO DOPADO COM BORO (CAPÍTULO II)	57
3.1	Montagem experimental e processo de crescimento	57
3.1.1	Montagem experimental	57
3.1.2	Processo de crescimento e parâmetros	58
3.2	Análise e caracterização das amostras crescidas	60
3.2.1	Análise de FESEM	60

3.2.2	Espectroscopia Raman.....	62
3.2.3	Medições de resistência.....	64
3.2.4	Medições de emissão por campo.....	65
3.3	Interpretação dos dados e conclusão	70
3.3.1	Comparação e interpretação dos dados	70
3.3.2	Resultados e conclusões	71
4	SISTEMA DE UHV PARA MEDIÇÕES DE EMISSÃO DE CAMPO DE QUALIDADE SUPERIOR (CAPÍTULO III).....	74
4.1	Teoria de vácuo e sistemas relacionados	74
4.1.1	Considerações básicas e dados relacionados ao vácuo.....	74
4.1.2	Trabalho com o sistema UHV	80
4.2	Medidores e dispositivos aplicados no sistema	87
4.2.1	Teoria das bombas de vácuo.....	87
4.2.2	Medidores de vácuo por ionização tipo catodo frio	95
4.2.3	Espectrômetro de massa tipo quadrupolo.....	99
4.3	Planejamento, construção e manejo do sistema UHV.....	101
4.3.1	Princípios da construção.....	101
4.3.2	Montagem experimental.....	101
5	CONCLUSÕES.....	109
6	BIBLIOGRAFIA	111
7	APÊNDICE.....	124

1 Introdução

História do efeito da emissão por campo e motivação

O efeito da emissão por campo foi descoberto por R. W. Wood em 1897 com experiências em tubos de vácuo. Assim, Wood foi o primeiro quem observou o efeito túnel. Porém, pela falta de conhecimento da mecânica quântica, que foi desenvolvida por E. Schrödinger em 1926, ele não conseguiu explicar corretamente sua observação. Alguns anos depois, em 1920, J. E. Lilienfeld tentou utilizar o efeito, entre outras aplicações, na geração de raios-x. Ele o denominou de “*Efeito Áona*” e falou da “*autoeletronica*”. Por ocasião da 22^a Conferência anual da associação americana de raio-x em 1921, Lilienfeld apresentou um tubo de raio-x usando um cátodo frio de emissão por campo. Mas como as tentativas para explicar o efeito pelas teorias clássicas falharam, demorou até 1928 quando R. H. Fowler e L. W. Nordheim conseguiram explicar as observações experimentais relacionadas com o efeito de emissão por campo por meio da mecânica ondulatória.

Entretanto, fontes de elétrons ganharam importância crescente tanto na pesquisa como nas aplicações. Os emissores convencionais baseados em emissão termiônica estão sendo substituídos por emissores de cátodo frio de emissão por campo em várias aplicações na área da eletrônica de vácuo. A força motoriz desse desenvolvimento são vantagens como eficiência maior, menos espalhamento de elétrons emitidos, comutação mais rápida, compacticidade, e também redundância. Outras qualidades da emissão por campo são a emissão efetivamente instantânea e a habilidade de modular a fonte de elétrons, em vez de modificar o feixe de elétrons de uma fonte constante. Isto permitiu realizar simplificações grandiosas em vários dispositivos de vácuo, como, por exemplo, na microscopia eletrônica, e em mostradores de emissão por campo.

Estrutura da tese e sumário

O trabalho presente divide-se em três Capítulos principais (*Capítulo I-III*) distribuídas nos *capítulos 2 a 4*.

No *Capítulo I*, a importância do diamante como material para emissão por campo é apresentada. Propriedades do diamante como estrutura, condutividade e métodos para síntese artificial de filmes de diamante são descritos. O efeito de emissão por campo é deduzido segundo a teoria de Fowler-Nordheim e os parâmetros críticos para classificar a qualidade da emissão são introduzidos. Para o caso do diamante, propriedades do material que contribuem à emissão de elétrons, como o fator de enriquecimento e a afinidade eletrônica negativa são discutidos. No final do primeiro Capítulo é apresentado um resumo das diferentes aplicações de dispositivos baseados no efeito de emissão por campo.

Na segunda Capítulo (*Capítulo II*) são apresentados e discutidos resultados de medições de emissão por campo efetuadas em amostras de diamante policristalino dopado com boro. É descrito o procedimento de fabricação das amostras por CVD assistida por filamento quente, e os efeitos diretos nas propriedades físicas dos filmes crescidos provocados pela variação de concentração B/C no fluxo de gases durante o processo de crescimento. A emissão de elétrons das diferentes amostras é medida e os parâmetros característicos como corrente e campo limiar são comparados. No final do capítulo objetiva-se relacionar as propriedades físicas do material com as características da emissão, com o objetivo de aprofundar o entendimento dos fatores principais determinantes da emissão de campo do diamante policristalino.

O *Capítulo III* trata da construção de um sistema de UHV para realizar medições de emissão de campo. O objetivo do trabalho é a construção de uma nova máquina que vai substituir o sistema existente. Baseado nas experiências obtidas do trabalho com a câmara existente, o novo sistema foi equipado com bombas e medidores de vácuo superiores. Além disso, uma pré-câmara e um conjunto para deixar algumas amostras juntas dentro da câmara de UHV e trocá-las sem quebrar o vácuo têm como objetivo aumentar a velocidade e a qualidade das medições.

CAPÍTULO I:

Teoria e características de diamante – uma revisão

Ilustração I: Ilustração da rede de diamante com as ligações sp^3 (verde) entre os átomos de carbono (branco). No diamante dopado, átomos de boro (azul), por exemplo, substituem átomos de carbono.

2 Teoria e características de diamante – uma revisão (CAPÍTULO I)

2.1 Informações e características básicas

2.1.1 Estrutura cristalográfica de diamante

A estrutura atômica de diamante é um resultado de hibridação sp^3 de um orbital s e três orbitais p . A geometria do orbital hibridizado é tetraédrica no qual os ângulos entre as ligações são $109,5^\circ$ (ilustração 2.1,a). Assim cada átomo de carbono têm quatro átomos vizinhos mais próximos com o comprimento de ligação de $1,545 \text{ \AA}$ correspondente à constante da rede de $3,567 \text{ \AA}$ [1] (ilustração 2.1,b).

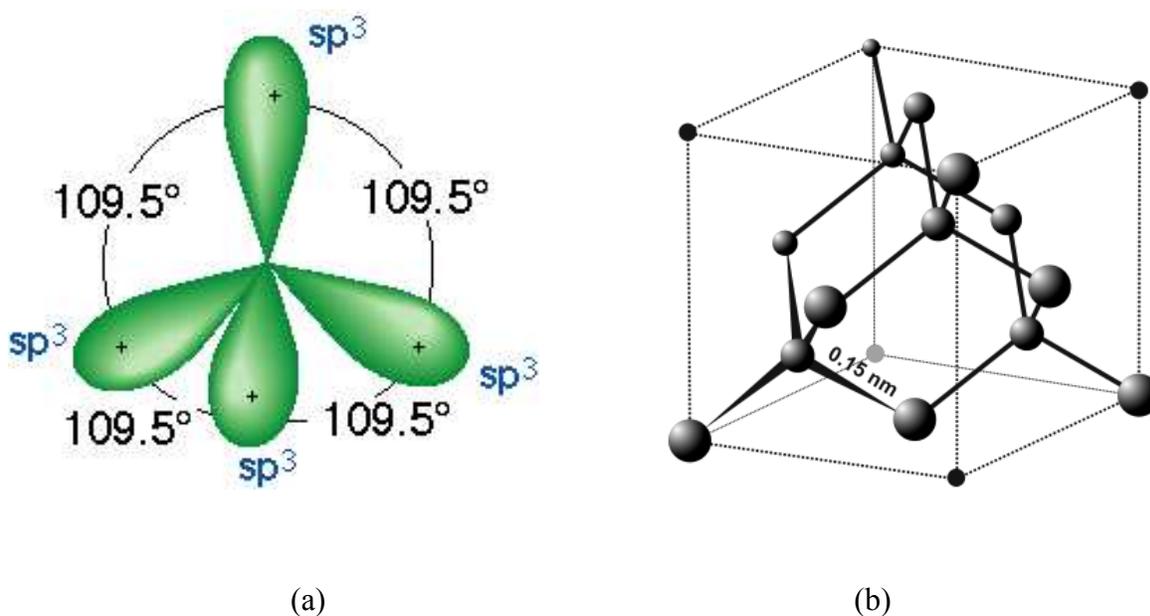


Ilustração 2.1: Formação do orbital tetraédrico de diamante por meio de hibridação sp^3 (a) e a célula unitária de diamante (b).

O arranjo atômico no diamante possui cada átomo de carbono ligado covalentemente aos outros quatro, resultando em uma estrutura extremamente dura. É a consequência do alto número de ligações químicas por unidade de volume que é de $3,5 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, o número mais alto entre as estruturas cristalográficas conhecidas [2]. A interação grande das funções de onda de átomos vizinhos por meio da sua superposição tem como consequência a

formação de bandas de energia com um grande intervalo (gap) fundamental. Essa separação de energias corresponde à separação de frequência em um oscilador harmônico acoplado que aumenta com a força de acoplamento. O conjunto de átomos praticamente infinitos em uma rede periódica é a razão de existência da banda de valência e da banda de condução como está mostrado na *ilustração 2.2*. Por causa da grandeza do gap ($E_g \sim 5,47$ eV), o diamante puro é um material isolante com uma resistividade intrínseca $\geq 10^{42} \Omega \cdot \text{cm}$ [3].

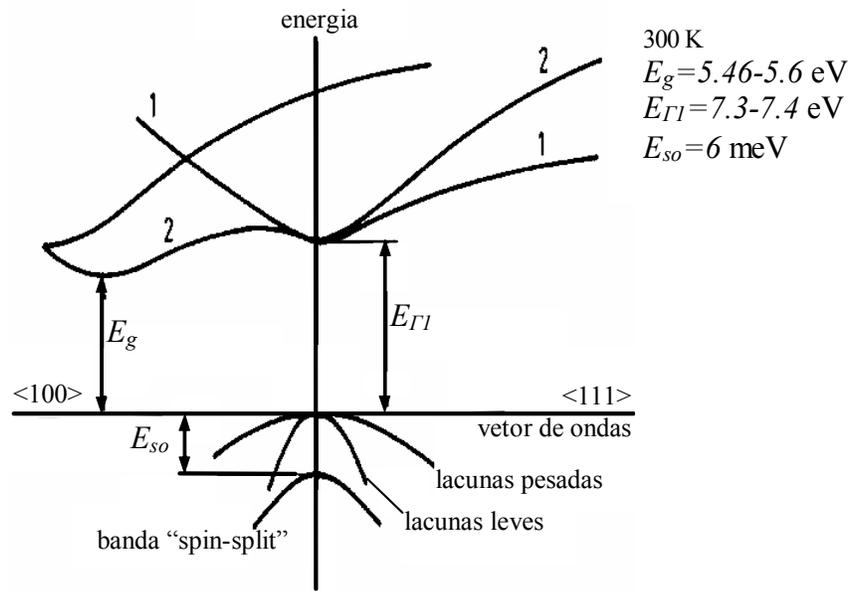


Ilustração 2.2: Distribuição de energia em diamante [3]. Como o gap entre a banda de valência e a banda de condução tem o valor de $E_g \sim 5,5$ eV [4], o diamante intrínseco é um isolante.

O diamante pode ser produzido artificialmente por deposição química na fase vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD). Filmes de diamante policristalino são mostrados na *ilustração 2.3*. Dependendo dos parâmetros de crescimento, formam-se superfícies de orientações cristalográficas diferentes. A orientação cristalográfica não só influencia a estrutura geométrica da superfície como se pode comparar a estrutura de diamante (111) na *ilustração 2.3,a* e de diamante (001) na *ilustração 2.3,b*, mas também mudam as propriedades eletrônicas da amostra (ver capítulo 2.3.4).

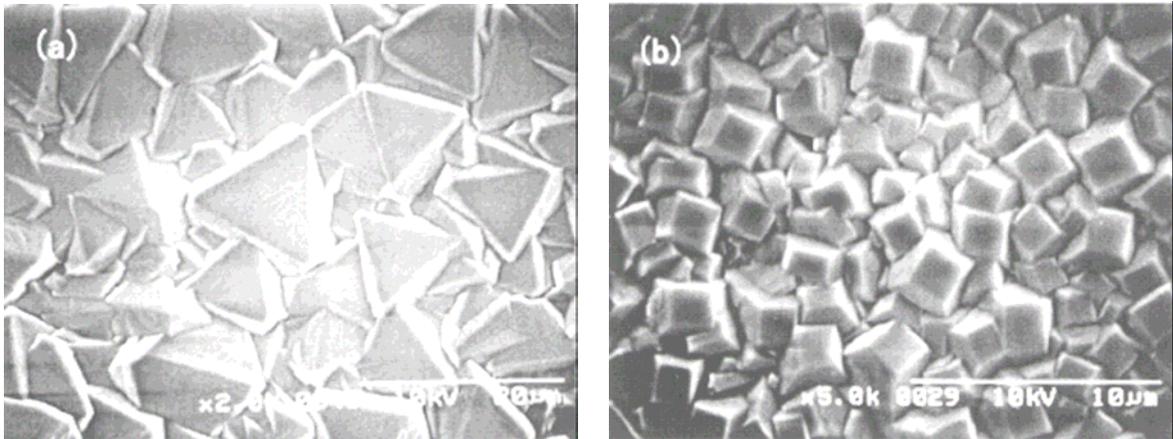


Ilustração 2.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (scanning electron microscopy - SEM) de filmes de diamante poli-cristalino crescidos por CVD [5]. A estrutura da superfície depende da orientação cristalográfica: a estrutura de diamante (111) apresenta-se em um facetamento de triângulos equiláteros (a) enquanto que estruturas de diamante (001) mostram um facetamento cúbico (b).

Para dar uma idéia como a orientação cristalográfica influencia a formação das geometrias de grãos, um modelo da rede hexagonal do diamante foi reconstruído em três dimensões (*ilustração 2.4*) com o software “SolidWorks” [6]. Os átomos de carbono são representados com bolinhas brancas e as ligações entre estes foram esboçadas como conexões azuis. Depois a grade foi virada de forma que os planos perpendiculares a certas orientações cristalográficas ficassem paralelos em relação ao plano do papel, exceto para um determinado ângulo. Este ângulo é necessário para manter a idéia de uma grade tridimensional, mas ao mesmo tempo ele foi mantido pequeno para não se perder este efeito tridimensional. A comparação das *ilustrações 2.4,a+b* com as imagens da *ilustrações 2.3,a+b*, respectivamente, mostra o porquê das estruturas de diamante (111) normalmente apresentarem um facetamento de triângulos equiláteros enquanto que estruturas de diamante (001) mostram um facetamento quadrático. Para completar na *ilustração 2.4,c*, a estrutura de diamante (011) é ilustrada, mostrando facetas hexagonais. As dimensões nas três ilustrações são iguais.

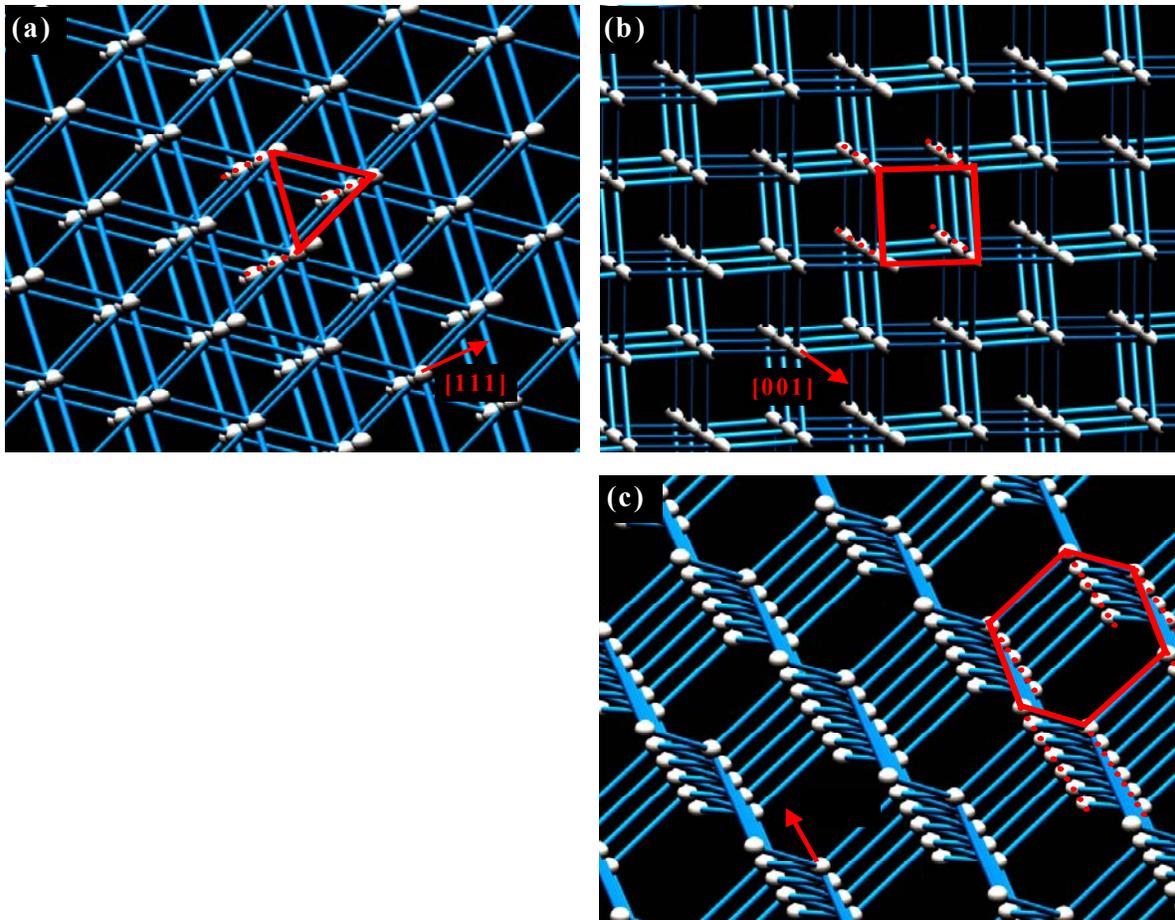


Ilustração 2.4: Modelos da grade hexagonal do diamante com os átomos de carbono representados com bolinhas brancas e as ligações azuis entre estes. São mostradas as vistas para os planos perpendiculares às três orientações principais da grade, sob um ângulo pequeno ao plano do papel.

Em um filme de diamante, normalmente estão presentes vários tipos de facetamento com diferentes orientações cristalográficas.

2.1.2 Síntese artificial de filmes de diamante

Para crescer filmes de diamante, várias técnicas foram desenvolvidas. O princípio sempre inclui a quebra de moléculas contendo carbono em radicais gasosos e o rearranjo destes para formar a estrutura cristalográfica de diamante sobre um substrato posicionado perto do filamento. Métodos muito usados que facilitam o crescimento de filmes de

qualidade boa são CVD assistida por filamento quente (Hot Filament CVD – HFCVD) [7-9] e CVD assistida por microondas (Microwave CVD - MWCVD) [10-15]. Os métodos são bem elaborados e através do controle dos parâmetros de crescimento, as características dos filmes de diamante podem ser alteradas. A velocidade típica de crescimento é 1-2 $\mu\text{m/h}$. Nos últimos anos a técnica de CVD modulado no tempo (Time-Modulated CVD - TMCVD) [16-17] foi desenvolvida, consistindo na introdução cíclica de gás derivado de hidrocarbonetos em alternativa à manutenção de um fluxo de gases constante. Provou-se que assim filmes de menor rugosidade podem ser obtidos e ao mesmo tempo aumenta-se a velocidade de crescimento até o valor de 3,3 $\mu\text{m/h}$.

Outras técnicas possíveis que conduzem a velocidades de crescimento maiores são CVD excitado por Laser (laser-excited CVD) [18-19] (5-10 $\mu\text{m/h}$), crescimento por chama de oxi-acetileno (oxy-acetylene flame) [20-21] (até 15 $\mu\text{m/h}$), deposição por arco de jato de plasma (arc-jet diamond deposition) [22-23] (16-40 $\mu\text{m/h}$) e CVD por descarga luminescente (glow discharge CVD) [24-25] com velocidades de crescimento até 80 $\mu\text{m/h}$. Na maioria dos casos, o silício (Si) é usado como substrato, mas crescimentos também foram realizados sobre molibdênio (Mo), tungstênio (W), alumínio (Al), cobre (Cu), cromo nitrogenado (Cr_xN_y) e aço. Como fonte de carbono, além de metano (CH_4), que foi mais utilizado, temos o acetileno, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e também álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Para promover a formação de diamante, a temperatura de substrato normalmente tem que ser controlada para valores entre 600-1000 $^\circ\text{C}$. O crescimento por chama de oxi-acetileno pode ser efetuado em temperaturas até abaixo de 400 $^\circ\text{C}$ e no CVD excitado por Laser, o crescimento é possível sem aquecimento do substrato.

2.1.3 Técnicas de caracterização da estrutura de filmes de diamante

Em seguida são apresentados três métodos importantes para a caracterização das amostras de diamante: A microscopia eletrônica de varredura para caracterização da geometria de superfície, a espectroscopia Raman para obter informações sobre a estrutura

química dos filmes, e método da sonda quatro pontas para realizar medidas de resistividade elétrica.

FESEM

Na microscopia eletrônica de varredura (Scanning Electron Microscopy – SEM) a superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons bem fino. Em um SEM comum o feixe de elétrons se origina em um cátodo de tungstênio aquecido. Os elétrons emitidos são acelerados desde o cátodo até o ânodo aterrado e depois focalizados em um cilindro tipo Wehnelt. Posteriormente um sistema de lentes magnéticas (lentes condensadoras e lente objetiva) em série, reduz o diâmetro do feixe. Uma corrente ajustável é aplicada a uma bobina de deflexão para mover o feixe de elétrons através da amostra para efetuar a varredura. Quando os elétrons primários alcançam a amostra, a interação destes com os átomos do material, dá origem aos elétrons refletidos. O número de elétrons refletidos varia de acordo com a geometria e outras propriedades da amostra. Os elétrons refletidos são coletados por um detector, posicionado transversalmente acima da amostra. Assim detalhes na direção do detector aparecem mais nítidos do que os detalhes na direção oposta ao detector e a imagem resultante ganha uma aparência tridimensional. No detector um cintilador cria fótons que são multiplicados em um fotomultiplicador, e transformados em sinais elétricos [26].

Em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (Field Emission Scanning Electron Microscope – FESEM) o catodo de tungstênio aquecido é substituído por um cátodo frio de emissão de campo. Ele provê feixes mais finos tanto em elétrons de baixa energia como em elétrons de alta energia resultando, em uma melhor resolução espacial, menos carregamento eletrostático e uma menor destruição das amostras. Assim resoluções até 1,2 nm são possíveis, ou seja, de três a seis vezes melhor resolução do que a resolução de SEMs convencionais [27].

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman dá informações sobre a energia de vibração e rotação de moléculas por interação de radiação eletromagnética e os orbitais de elétrons. Para excitar os elétrons, radiação de laser monocromática é dirigida à amostra. A maioria da luz ou

passa a amostra ou é espalhada elasticamente em todas as direções na mesma frequência do laser (espalhamento Rayleigh). Só uma fração pequena da luz é espalhada inelasticamente e dá informações sobre a amostra. A estrutura atômica da amostra é excitada a uma energia E pela luz de laser, emitindo fótons no processo de relaxação subsequente. Ao contrário do espalhamento Rayleigh, a transição dos elétrons não é para o nível de energia inicial G , mas para um nível de energia resultante de $E-G$. Esse princípio é chamado de espalhamento Raman ou também espalhamento Stokes. A diferença entre a frequência de luz incidente e a luz do espalhamento Stokes resulta no “Raman-Shift”. Ele representa, por exemplo, a energia que é necessária para excitar os grupos de moléculas para vibrações mecânicas. Por outro lado, moléculas excitadas termicamente podem transferir a energia de vibração para os fótons. Nesse caso, a frequência refletida é maior do que a frequência da luz de laser incidente o que é chamado espalhamento Anti-Stokes. Radiação de Stokes e Anti-Stokes tem quase a mesma energia só que com sinais invertidos [28].

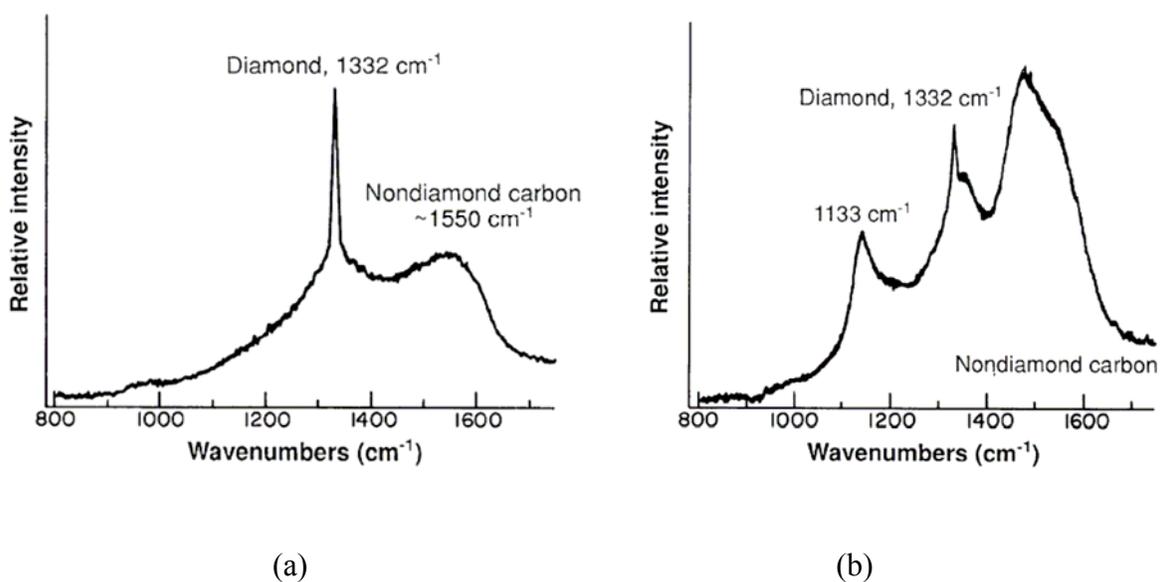


Ilustração 2.5: Espectro Raman de um filme de diamante micro-cristalino (a) e nano cristalino respectivamente (b), crescidos por CVD [31]. Além dos picos de diamante no número de onda de $k = 1332 \text{ cm}^{-1}$ e do carbono que não é diamantífero com um pico em $k \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ aparecem picos adicionais no diamante nano cristalino que são relacionados aos efeitos do pequeno tamanho dos cristais.

No diamante de cristalinidade bem definida só um pico aparece no espectro Raman, no número de onda $k = 1332 \text{ cm}^{-1}$ [29]. Filmes de diamante policristalino crescidos por CVD contêm fases gráficas, com ligações sp^2 que determinam sua qualidade, dando origem a um segundo pico em $k \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ [30-31] como vê-se na *ilustração 2.5,a*. A intensidade do pico relativo ao pico de diamante depende da fração de fase gráfica na camada de diamante. Em diamante nanocristalino também podem aparecer outros picos como vê-se na *ilustração 2.5,b*. O pico adicional em torno de $k = 1133 \text{ cm}^{-1}$ foi relacionado aos efeitos do tamanho dos cristais na dimensão nanométrica [32], assim como o pico em $k = 1355 \text{ cm}^{-1}$ é considerado típico em grafite microcristalino [33-34].

Método da sonda quatro pontas

O método da sonda quatro pontas para realizar medidas de resistividade elétrica em sólidos, principalmente semicondutores foi introduzido por L. B. Valdes em 1954 [35] e é útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados. Neste método, as sondas que monitoram a corrente e a tensão são contatos pontuais, usualmente montados em um suporte especial com as pontas da sonda dispostas em linha, a uma distância equivalente umas das outras como é mostrado na *ilustração 2.6*.

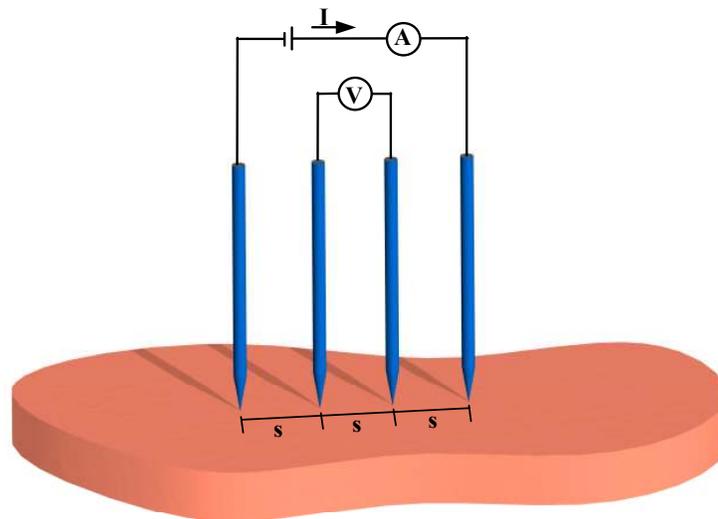


Ilustração 2.6: Arranjo para medidas de resistividade pelo método quatro pontas (ou de quatro terminais). A letra “s” representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.

Uma fonte gera uma corrente I que passa através da amostra entre os eletrodos exteriores e um voltímetro simultaneamente mede a tensão entre os eletrodos internos. De maneira geral, a tensão V a uma distância s de um eletrodo que transporta uma corrente I em um material é relacionada com a resistividade elétrica ρ por

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \quad (2.1)$$

Essa equação vale para materiais de dimensões semi-infinitas, com a corrente entrando pela ponta de uma sonda externa e saindo pela ponta da outra sonda externa. Contudo, existem situações onde não temos um material de dimensões semi-infinitas e, portanto, a equação (2.1) deve ser corrigida para uma geometria finita. Para uma amostra de formato arbitrário, a resistividade elétrica é dada pela equação (2.2), sendo F o fator de correção que depende do formato da amostra, de suas dimensões, de onde são colocadas as pontas para a medida e ainda, do tipo de substrato (por exemplo, no caso de um material depositado).

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \cdot F \quad (2.2)$$

Assim usualmente, o fator de correção F é um produto de vários fatores de correção independentes. Na equação (2.3) ele foi subdividido em F_e o fator de correção para a espessura, F_{dl} para as dimensões laterais e F_{lp} o fator de correção para o local onde são colocadas as pontas, que é importante quando existem efeitos de borda [36].

$$\rho = 2\pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \cdot F_e F_{dl} F_{lp} \quad (2.3)$$

Os fatores de correção são obtidos através de séries geométricas e da aplicação de técnicas matemáticas como o método das imagens, teoria de variáveis complexas, método das fontes de Corbino, funções de Green ou mapeamento conformacional.

Em seguida são apresentados como exemplo os fatores de correção e as expressões apropriadas para a determinação da resistividade elétrica em amostras retangulares de comprimento finito a , largura finita d e espessura w (ilustração 2.7) [36]:

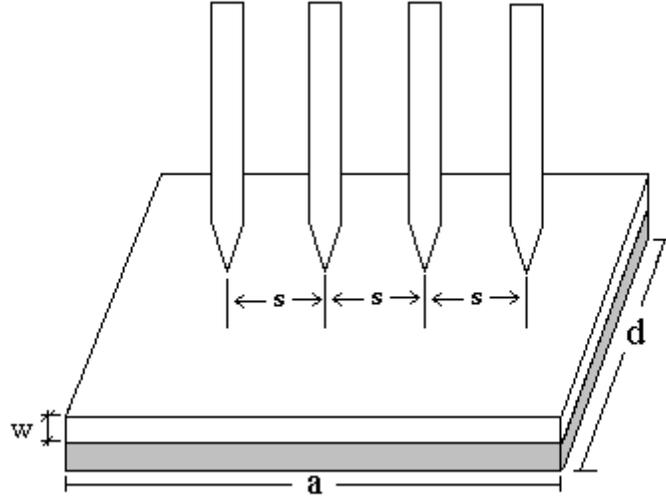


Ilustração 2.7: Aplicação do método quatro pontas em uma amostra retangular de comprimento finito a , largura finita d e espessura w , depositada sobre um substrato condutor.

A resistividade elétrica ρ_{ret} é dada pela equação 2.4

$$\rho_{ret} = 2\pi \cdot s \cdot \frac{V}{I} \cdot F_1 F_2, \quad (2.4)$$

sendo que F_1 e F_3 podem ser calculados através das equações 2.5 e 2.6, respetivamente.

$$F_1 = 1 + 4 \cdot \frac{s}{w} \cdot \left[\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{s}{w}\right)^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\left(2\frac{s}{w}\right)^2 + (2n)^2}} \right) \right] \quad (2.5)$$

$$F_2 = \frac{\pi}{\left\{ \left(\pi \frac{s}{d} \right) + \ln \left(\frac{1 - e^{-\frac{4\pi s}{d}}}{1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}}} \right) + \left[e^{-2\pi \left(\frac{a}{s} - 2 \right) \frac{s}{d}} \left(\frac{\left(1 - e^{-\frac{6\pi s}{d}} \right) \left(1 - e^{-\frac{2\pi s}{d}} \right)}{1 + e^{-\frac{2\pi a}{d}}} \right) \right] \right\}} \quad (2.6)$$

2.2 Dopagem e condutividade em diamante

2.2.1 Dopagem de diamante

Para efetuar a dopagem de diamante, os átomos aceitadores e doadores, primeiro tem que caber geometricamente no ambiente cristalográfico com pequenas distorções e segundo, o átomo de impureza tem que substituir um átomo de carbono na rede do diamante. Como a energia para incorporação do boro (B) na rede de diamante é negativa [37] e seu raio covalente pequeno, o boro se tornou o dopante mais importante para o diamante. Na rede de diamante, ele atua como aceitador com a energia de ativação $E_{A,B} = 0,37 \text{ meV}$ [38]. Como essa energia é alta, só uma fração de $\sim 0,2 \%$ dos aceitadores são ionizados na temperatura ambiente (300 K) com dopagem moderada [39]. Para obter diamante tipo n, o fósforo (P) tem sido usado como doador. Os átomos são incorporados na rede de diamante sem causar perturbações grandes na estrutura cristalográfica [40]. O nível de energia de ativação foi determinado ser $E_{D,P} \sim 0,6 \text{ meV}$ [41] embaixo da banda de condução que é bem maior de que a energia de ativação do boro. Concentrações de doadores de $N_P = 3 \cdot 10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ foram conseguidas [42] que é duas ordens de grandeza menor do que as concentrações obtidas em filmes de diamante altamente dopados com boro (heavily doped boron diamond) com $N_B = 5 \cdot 10^{21} - 8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [43-44]. Assim como o fósforo, o potencial do enxofre (S), lítio (Li) e sódio (Na) para serem doadores em diamante também foram pesquisados [45-46], mas as amostras apresentaram características de condutividade muito baixas. Concentrações de doadores medidas em diamante dopado com enxofre ficaram entre $N_S = 9,19 \cdot 10^{15} - 1,07 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [45].

2.2.2 Mecanismos de transporte de cargas em diamante

Como a energia para ionizar os aceitadores de boro com $E_{A,B} = 0,37 \text{ meV}$ [38] é muito grande, a geração de lacunas não tem muita importância na condutividade do diamante em temperatura ambiente [39]. Um outro mecanismo, chamado transporte de salto (hopping conduction) domina a condutividade do material em caso de dopagens maiores [47-48]. O transporte por salto nos portadores é possível pela interferência de funções de onda de centros de impureza vizinhos (*ilustração 2.8*).

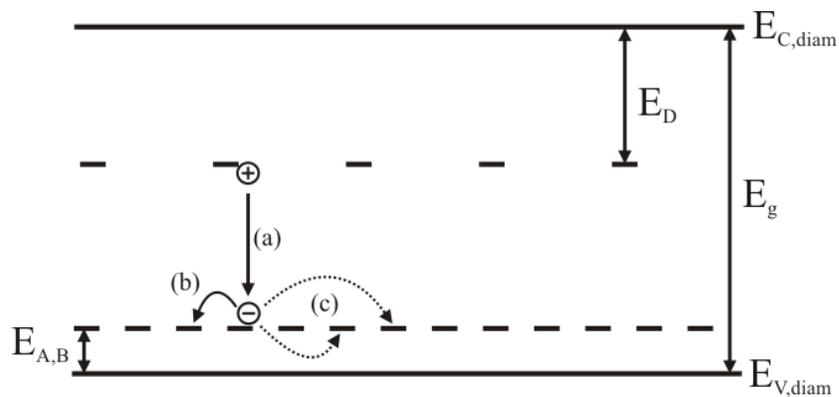


Ilustração 2.8: Mecanismo de condutividade por salto em diamante dopado com boro. Centros dos aceitadores podem ser compensados com elétrons de impurezas de doadores profundos (a). Por superposição das funções de ondas dos átomos de boro, os elétrons podem pular para o aceitador mais próximo (NNH) (b) ou também para um centro mais longe (VRH) (c).

Assim, no caso do boro como aceitador, elétrons podem mover-se entre os aceitadores dentro do gap, se eles estão parcialmente compensados. A compensação de centros de aceitadores do boro é efetuada pelas impurezas de doadores profundos (com energia de ativação E_D) como o nitrogênio (N) com $E_{D,N} = 1,7 \text{ meV}$ [49]. Geralmente é distinguido entre o salto pelos centros de impurezas mais próximas (Nearest-Neighbor Hopping – NNH) e salto pelos centros de impurezas mais distantes (Variable Range Hopping – VRH). Em um sistema de salto, a possibilidade (P_h) de um portador de carga sofrer a transição entre dois centros de impureza é [50]

$$P_h = v_{ph} \cdot e^{-(2\alpha R + W/kT)} \quad (2.7)$$

sendo v_{ph} o fator dependente da frequência de fônons, α a extensão espacial recíproca da função de onda, R a distância de salto e W a diferença de energia entre os níveis de salto. Assim, o primeiro termo do expoente $2\alpha R$ depende da interação de funções de ondas e o segundo termo W/kT é a fração de energia entre os níveis de salto e a energia térmica. Em caso de alta localização ($\alpha R \gg 1$) e energia de dispersão pequena ($W \ll kT$), P_h fica grande quando R é pequeno. O portador salta de uma impureza para outra mais próxima (NNH), ativado termicamente. A energia de ativação é constante e foi interpretado como a energia necessária para o portador vencer o potencial Coulomb entre os centros de impurezas ocupados e livres. Como o raio de Bohr da impureza do boro é pequeno e a extensão espacial de funções de ondas é menor, concentrações altas de boro em diamante até $N_B = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ não resultam em incremento na condutividade elétrica. Nesse caso a dispersão de energia dentro dos centros de impurezas W fica grande ($\sim 0,2 \text{ eV}$ [48]) e o termo W/kT não mais pode ser negligenciado perante $2\alpha R$, ainda em temperaturas relativamente altas (até 200 K). A probabilidade P_h para um elétron pular de um centro de impureza para outro fica maior para impurezas separadas por uma certa distância R como resultado do valor mínimo do termo $(2\alpha R + W/kT)$. Assim a transição de portadores para centros de impureza mais distantes é mais provável (VRH) dependendo da temperatura T .

Quando o nível de dopagem atinge um valor crítico, o sistema sofre uma transição isolante-metal devido à formação de um nível de energia de impureza [43,51-53]. Como já mencionado, essa transição acontece só em diamante altamente dopado por causa do raio Bohr ser pequeno nos átomos de boro e começa em concentrações de boro entre $N_B = 10^{20}-10^{21} \text{ cm}^{-3}$ [43, 54-55]. Por causa da concentração dos átomos de boro elevada, a superposição das funções de ondas aumenta e a energia de ativação diminui, levando os portadores a não mais distinguirem energeticamente entre os centros de impurezas vizinhos na temperatura ambiente. Valores típicos de transporte de cargas ($N_B = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) são de $\rho = 0,18 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ e mobilidade de portadores $\mu = 0,28 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [51].

Características de supercondutividade foram encontradas em estruturas de diamante altamente dopadas bem acima da temperatura de hélio líquido [44,55-56]. A origem do efeito principal da supercondutividade parece ser devido a um mecanismo de valência

ressonante (Resonating Valence Bond – RVB) [57-59]. Como o diamante é um isolante com um gap grande, correlações de elétrons não têm importância. Assim, a estrutura eletrônica oferece um “espaço” apropriado em um subsistema de boro onde transições de isolante-supercondutor, tipo Anderson-Mott, podem ocorrer (*ilustração 2.9*). O acoplamento entre spins de aceitadores vizinhos neutros B^0-B^0 é o começo da formação de pares e, lado a lado, da transição de isolante-metal, uma fração pequena de B^+ e B^- é gerada espontaneamente e deslocalizada, resultando em portadores livres [60].

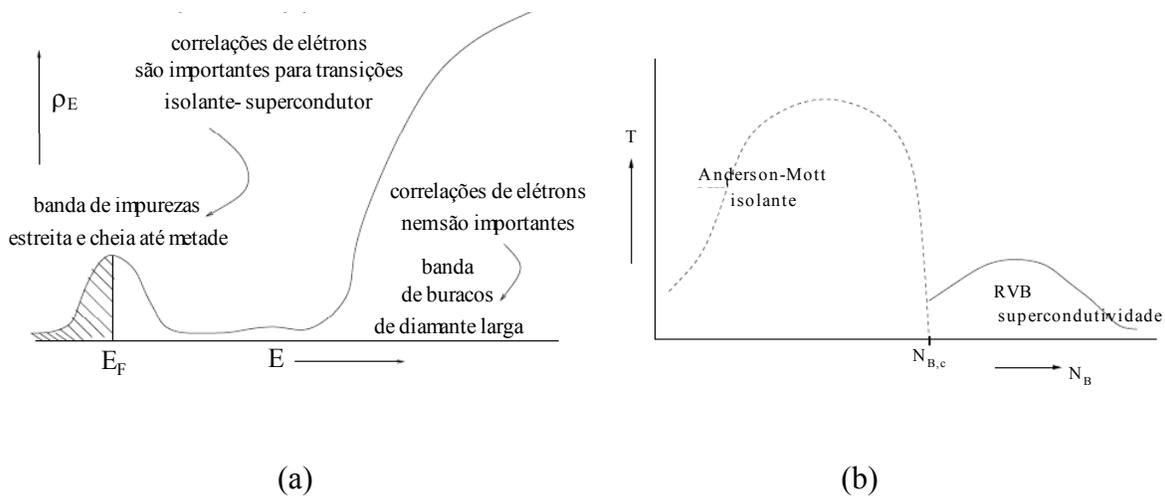


Ilustração 2.9: Densidade de estados em diamante dopado com boro. Buracos de aceitadores formam uma banda de impureza altamente correlata e cheia até metade (a). A transição de isolante-supercondutor tipo Anderson-Mott pode ocorrer na banda de impureza com aumento da densidade de boro. A partir de uma concentração de boro crítica $N_{B,c}$, a supercondutividade se torna possível em temperaturas suficientemente baixas (b) [60].

No caso de diamante policristalino sem ou com baixa dopagem a condutividade através das bordas dos grãos de diamante foi apontada como o mecanismo mais importante de transporte de portadores dentro de filmes [61-64]. Regiões de grafite desordenada entre os grãos foram considerados como responsáveis pela condutividade. Assim a condutividade dos filmes diminui com o aumento do tamanho dos grãos devido à redução dos canais condutores que implica no transporte dos portadores por uma distância maior [64]. A

Ilustração 2.10 mostra os dois mecanismos principais de condutividade no diamante policristalino.

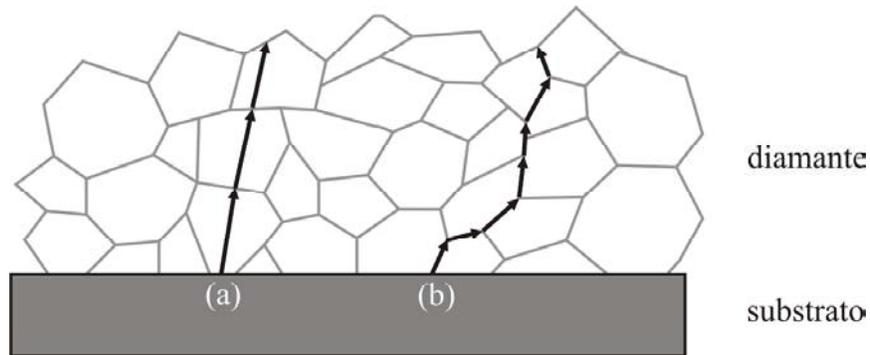


Ilustração 2.10: Desenho esquemático de dois mecanismos fundamentais de condutividade em um filme de diamante policristalino. Dependendo da dopagem do diamante, há o domínio da condutividade pela estrutura cristalina do diamante (a) ou pelas bordas entre os grãos (b), em filmes altamente ou pouco dopados, respectivamente.

2.3 Emissão por campo

2.3.1 Teoria e equação de Fowler-Nordheim

A teoria de emissão de campo de superfícies de metal foi investigada por Fowler e Nordheim [65] e foi uma das primeiras aplicações da mecânica ondulatória depois do descobrimento desta no começo da década de 20.

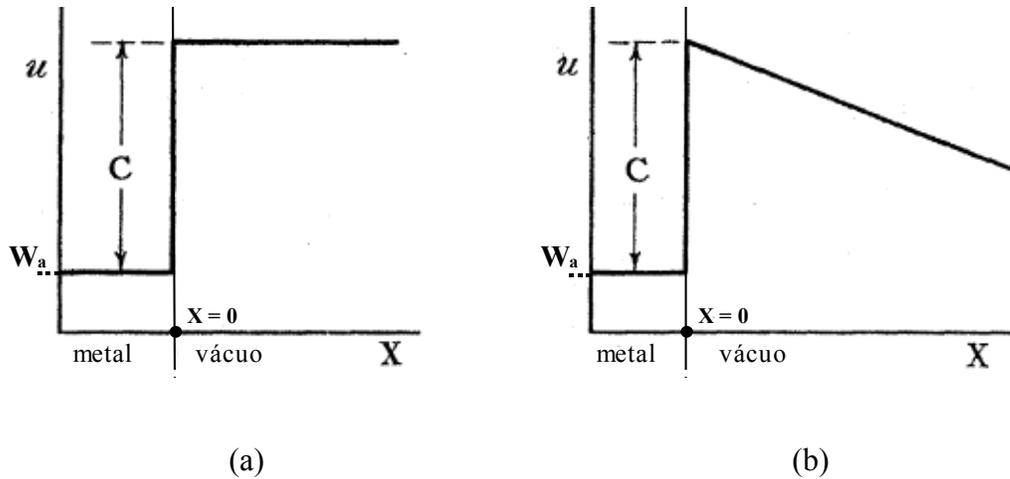


Ilustração 2.11: Curva de potencial em dependência da posição X na interface de metal-vácuo ideal com a barreira de potencial C (a) e a barreira triangular resultante devido ao campo elétrico aplicado (b) [65]. W_A é a energia efetiva no metal.

Eles tomaram por base uma interface de metal-vácuo ideal resultando em um potencial retangular como se vê na *ilustração 2.11,a*.

Logo depois, Nordheim introduziu a correção de força imagem que dá origem a uma carga negativa na superfície [66]. Imaginando um elétron no vácuo a uma distancia x da interface, a estrutura do campo elétrico se comporta como se existisse uma carga imagem dentro do metal a $2 \cdot x$ do elétron. O potencial correspondente resulta em

$$U(x) = -e^2 / 4x - eFx \quad \text{para } x > x_0 \quad (2.8,a)$$

$$U(x) = -W_a \quad \text{para } x \leq x_0 \quad (2.8,b)$$

com a carga de elétron $-e$, a contribuição da força imagem $-e^2(4x)^{-1}$, a contribuição $-eFx$ resultante pelo campo elétrico externo aplicado F e energia efetiva de potencial dentro do material $-W_A$. Como $U(x)$ é assumido regular para $x = 0$, as funções (2.8,a) e (2.8,b) são conectadas suavemente. O potencial resultante é mostrado na *ilustração 2.12*.

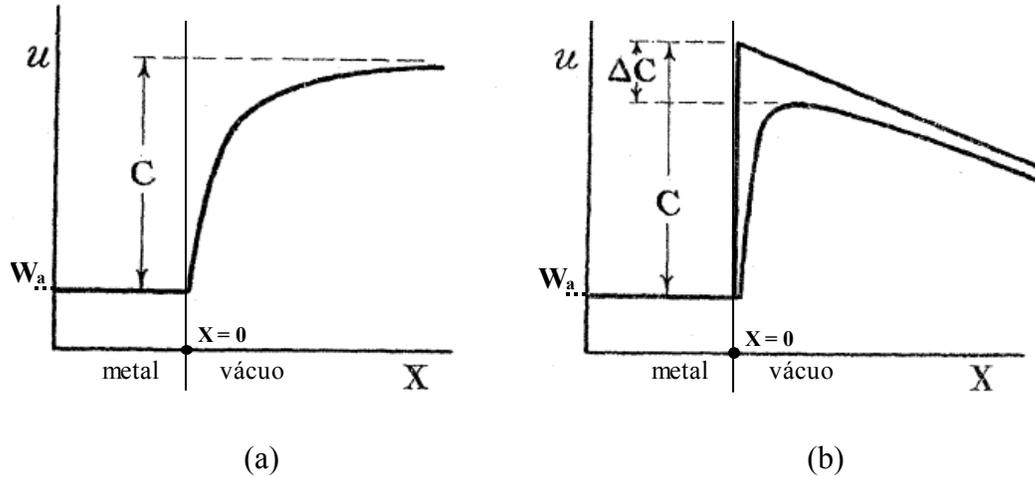


Ilustração 2.12: O potencial na interface de metal-vácuo com a correção de força imagem [66], sem (a) e com (b) campo elétrico aplicado. Com campo, a barreira de potencial diminui por ΔC .

O efeito da emissão de campo é baseado na possibilidade de um elétron atravessar a barreira de potencial pelo efeito túnel. Como se vê na *ilustração 2.13*, o campo elétrico resulta em uma barreira finita na dimensão x no modelo 1-dimensional, dando uma certa probabilidade para os elétrons escaparem para o vácuo.

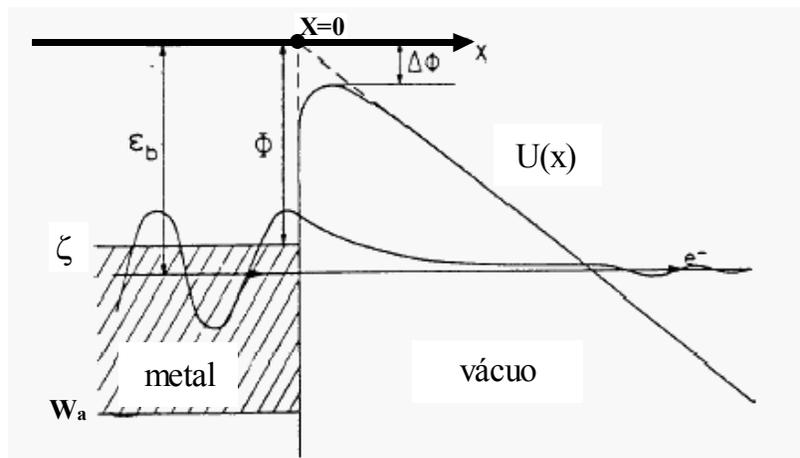


Ilustração 2.13: Formação de uma barreira de potencial triangular sob influência de um campo elétrico. O princípio da emissão de campo é que em vez de vencer a barreira de potencial por excitação (por exemplo, térmica), o elétron pode escapar para o vácuo pelo efeito túnel.

Baseado no trabalho de Fowler e Nordheim, Murphy e Good deduziram uma fórmula geral para descrever a corrente integral composta de emissão termiônica e emissão de campo em uma área definida [67]: A corrente elétrica total por área $j(F,T,\zeta)$ (que é função do campo elétrico F , da temperatura absoluta T e da energia Fermi ζ), é traçada pela integral do produto da carga de elétron “e”, o número de elétrons por segundo por área incidindo na barreira $N(T,\zeta,F)$ e a probabilidade de um elétron emergir do metal via barreira de potencial $D(F,W)$, dentro os limites de energia total acessível ($-W_a$ até ∞):

$$j(F,T,\zeta) = e \int_{-W_a}^{\infty} D(W,F) \cdot N(T,\zeta,F) dW \quad (2.9)$$

A fórmula do número de elétrons incidindo na barreira por segundo por área

$$N(T,\zeta,W) = 4\pi mkTh^{-3} \cdot \ln \left(1 + e^{-\frac{W-\zeta}{kT}} \right) \quad (2.10)$$

é chamada de “função de apoio” (com a massa eletrônica m , a constante Boltzmann, a temperatura absoluta T , a constante de Planck h e a energia de Fermi ζ). A energia é relacionada com a energia de um elétron livre fora do metal ($W = 0$) e, assim, a função de trabalho simplesmente torna-se $-\zeta$ (*ilustração 2.14*). W , nesse caso, é a parte da energia do movimento perpendicular à superfície (em x):

$$W = \left[p^2(x) / 2m \right] + U(x) \quad (2.11)$$

com o momento de elétron $p(x)$ normal à superfície e a energia potencial efetiva de elétron $U(x)$ da equação (2.8). O máximo da energia potencial resulta em $U_{\max} = -(e^3 F)^{1/2}$.

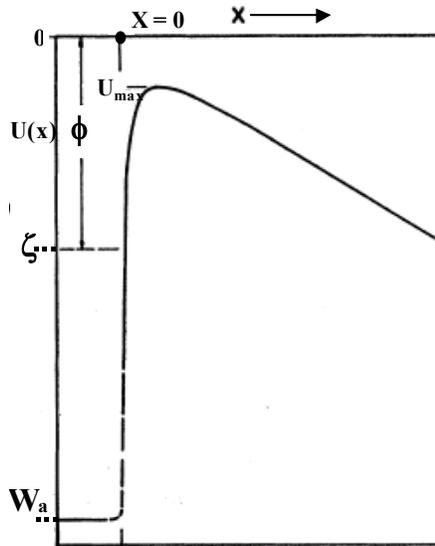


Ilustração 2.14: Energia potencial de um elétron perto da interface metal-vácuo [67]

Para estimar a probabilidade de um elétron vencer a barreira de potencial por efeito túnel a equação Schrödinger [68] tem que ser aplicada ao problema unidimensional independente do tempo, sendo os elétrons representados pela função de onda $\Psi(x)$.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \ddot{\Psi}(x) + [F - U(x)] \cdot \Psi(x) = 0 \quad (2.12)$$

Para obter uma solução analítica dessa equação diferencial, Wentzel, Kramers e Brillouin desenvolveram simultaneamente uma teoria para aproximar as funções de onda a uma oscilação sinusoidal, sendo a fase dada pela integral espacial do momento clássico (phase integral), e a amplitude variando inversamente com a raiz quarta do momento clássico [69-71]. Essa teoria ficou famosa pelo nome “aproximação WKB”, sendo WKB as iniciais de seus descobridores. Com o auxílio da aproximação WKB, a probabilidade de um elétron emergir do metal via barreira de potencial, também chamada o coeficiente de transmissão, foi deduzido como [67]:

$$D(F, W) = \left[1 + \exp \left(\sqrt{2} \frac{4}{3} \left(\frac{F \hbar^4}{m^2 e^5} \right)^{-1/4} \cdot y^{-3/2} \cdot \nu(y) \right) \right]^{-1} \quad \text{para } W < W_l \quad (2.13, a)$$

$$D(F, W_l) = 1 \quad \text{para } W \geq W_l \quad (2.13, b)$$

$$\text{com } y = (e^3 F x)^{1/2} / |W| \quad (2.14)$$

$$\text{e } \nu(y) = -\frac{3i}{4\sqrt{2}} \int_{1-(1-y^2)^{1/2}}^{1+(1-y^2)^{1/2}} [\rho - 2 + y^2 \rho^{-1}]^{\frac{1}{2}} d\rho \quad (2.15)$$

W_l é chamado o valor limite. Para energias acima desse valor, a fórmula do momento (2.16), que é usada na dedução do coeficiente de transmissão, o torna inaplicável e a probabilidade de tunelamento ser considerada como $D = 1$.

$$p(x) = [2m(W + e^2(4x)^{-1} + eFx)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

A solução da equação (2.9) pode ser obtida substituindo $N(T, \zeta, F)$ e $D(F, W)$ pelas equações (2.10) e (2.13) respectivamente, resultando na expressão completa da densidade de corrente elétrica por emissão termiônica e emissão de campo [67]:

$$j(F, T, \zeta) = \frac{kT}{2\pi^2} \int_{-W_a}^{W_l} \frac{\ln[1 + \exp(-(W - \zeta)/kT)]}{1 + \exp\left[\left(\frac{4}{3}\right)\sqrt{2}F^{-1/4}y^{-3/2}\nu(y)\right]} dW + \frac{kT}{2\pi^2} \int_{W_l}^{\infty} \ln[1 + \exp(-(W - \zeta)/kT)] dW \quad (2.17)$$

As condições (2.18) e (2.19) definem a região válida onde a emissão termiônica não tem importância. Nesta região, a corrente total origina-se somente do efeito de emissão de campo.

$$\phi - F^{\frac{1}{2}} > \pi^{-1} F^{\frac{3}{4}} + kT(1 - ckT) \quad (2.18)$$

$$1 - ckT > (2f)^{\frac{1}{2}} kT \quad (2.19)$$

Na *ilustração 2.15*, esta região limitada é ilustrada por várias funções de trabalho ϕ diferentes. As constantes c e f nestas formulas são dadas pelas equações (2.20) e (2.21), respectivamente.

$$c = 2\sqrt{2}F^{-1}\phi^{\frac{1}{2}}t(F^{\frac{1}{2}}/\phi) \quad (2.20)$$

$$f = \frac{1}{2}\sqrt{2}F^{-1}\phi^{\frac{3}{2}}(\phi - F)^{-1}v(F^{\frac{1}{2}}/\phi) \quad (2.21)$$

com $t(y) = v(y) - \frac{2}{3}ydv(y)/dy$ (2.22)

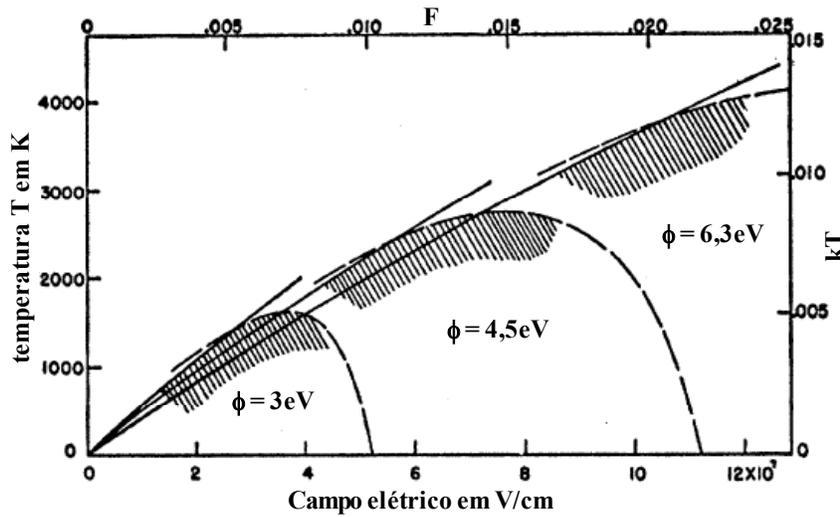


Ilustração 2.15: O limite da região de emissão de campo definido pelas equações 2.18 (linhas tracejadas) e 2.19 (linhas sólidas) para funções de trabalho diferentes. A região válida fica a baixo das duas linhas [67]

Assim, obtemos a equação simplificada da densidade de corrente de emissão de campo:

$$j = \frac{F^2}{16\pi^2\phi t^2} \left(\frac{\pi ckT}{\sin \pi ckT} \right) \cdot \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}\phi_0^{3/2}v}{3F} \right) \quad (2.23)$$

Caso o termo ckT fique muito pequeno e o termo $\pi ckT/\sin(\pi ckT)$ pode ser substituído por 1, a equação (2.23) torna-se à equação de Fowler-Nordheim, chamada também a teoria FN normalizada [72]:

$$j = \frac{F^2}{16\pi^2 \phi^2} \cdot \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}\phi_0^{3/2} v}{3F}\right) \quad (2.24)$$

2.3.2 Fator de enriquecimento β

Além dos aspetos eletrônicos que determinam a grandeza do campo aplicado, necessário para facilitar a diminuição da barreira de potencial, na interface material-vácuo para obter elétrons livres, a geometria da superfície é importante. Dependendo da forma dela o campo elétrico macroscópico aplicado, resulta em uma distribuição de campo microscópico na superfície. Ao contrário de uma superfície mono cristalina, a superfície áspera sempre compõe-se de uma distribuição de saliências mais ou menos pontiagudas. Nessas pontas em uma estrutura condutora o campo elétrico paralelo não pode penetrar e uma deformação das linhas do campo ocorre, resultando no aumento do campo efetivo local. Para comparar características de emissores de geometrias diferentes um fator de qualidade f pode ser introduzido [73]:

$$f_i = (I_i / I_0) \cdot (V_i / V_0)^{-1} \cdot (L_i / L_0)^{-1} \quad (2.25)$$

com a corrente de emissão I_i , a tensão aplicada entre a superfície e um plano macroscopicamente equidistante V_i e a dimensão linear L_i do emissor microscópico i . I_0 , V_0 e L_0 são os mesmos parâmetros por um emissor de campo ideal respectivamente. Esse fator de qualidade é baseado no aproveitamento máximo da corrente pela voltagem mínima em uma área mínima. Em *ilustração 2.16* valores de f por formas de pontas diferentes são mostradas.

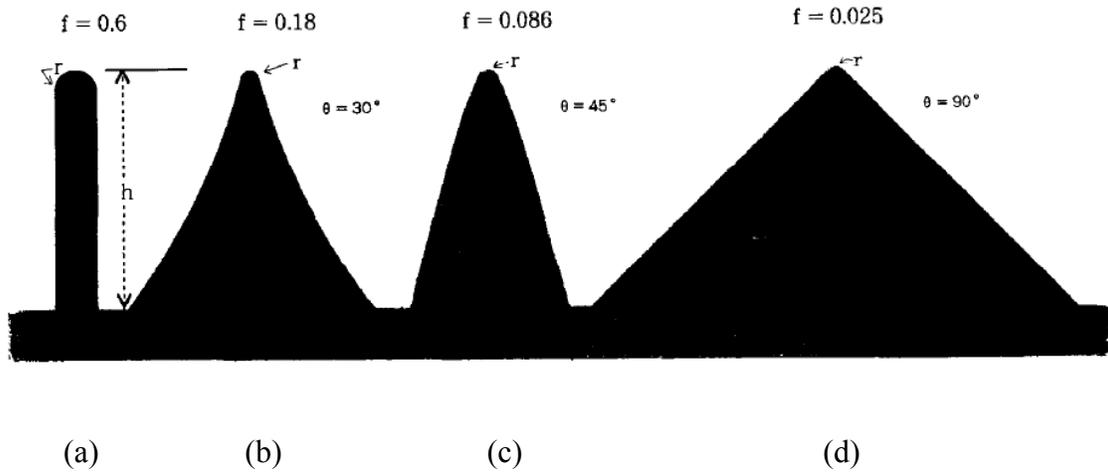


Ilustração 2.16: Formas de pontas diferentes de emissores de campo e o fator de qualidade respectivamente [73]. A forma em (a) fica mais perto do emissor ideal enquanto que a forma piramidal do emissor em (d) com o ângulo largo é pior.

A forma que chega mais próximo do emissor ideal é a coluna em *ilustração 2.16,a*. O efeito de aumento de campo local é mostrado na *ilustração 2.17*:

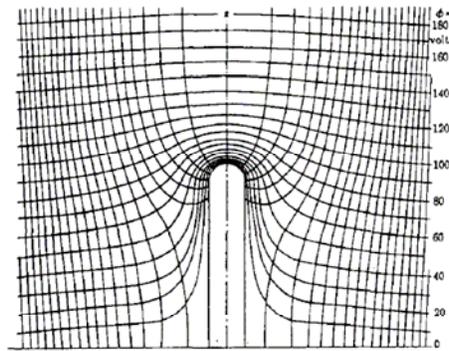


Ilustração 2.17: Distribuição do campo elétrico microscópico em torno da figura da *ilustração 2.14,a* [73].

Em torno da ponta as distancias entre as linhas do campo elétrico são muito diminuídas. Foi deduzido, que o valor do campo no topo da ponta é aproximadamente igual ao de uma semiesfera [74]:

$$E = (h/r)E_0 \quad (2.26)$$

sendo o campo elétrico macroscópico E_0 , a altura h da estrutura e o raio r da ponta esférica. Na *ilustração 2.18,a* é mostrado que a forma de um nanotubo de carbono concorda muito bem com a forma ideal na *ilustração 2.16,a*. Assim a razão de aspecto enorme (h/r) dessa estrutura de carbono, como vê-se na *ilustração 2.18,b*, resulta em um campo local enorme na extremidade da ponta, correspondendo à fórmula (2.23). Assim, para nanotubos de carbono, campos limiares E_{th} (threshold field) abaixo de $E_{th} = 0,8 - 2 \text{ eV}/\mu\text{m}$ foram medidos [75-78]. O efeito da distribuição local do campo elétrico é considerado na equação de Fowler-Nordheim por um fator de enriquecimento de campo β :

$$j = \frac{\beta^2 F^2}{16\pi^2 \phi^2} \cdot \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}\phi_0^{3/2} v}{3\beta F}\right) \quad (2.27)$$

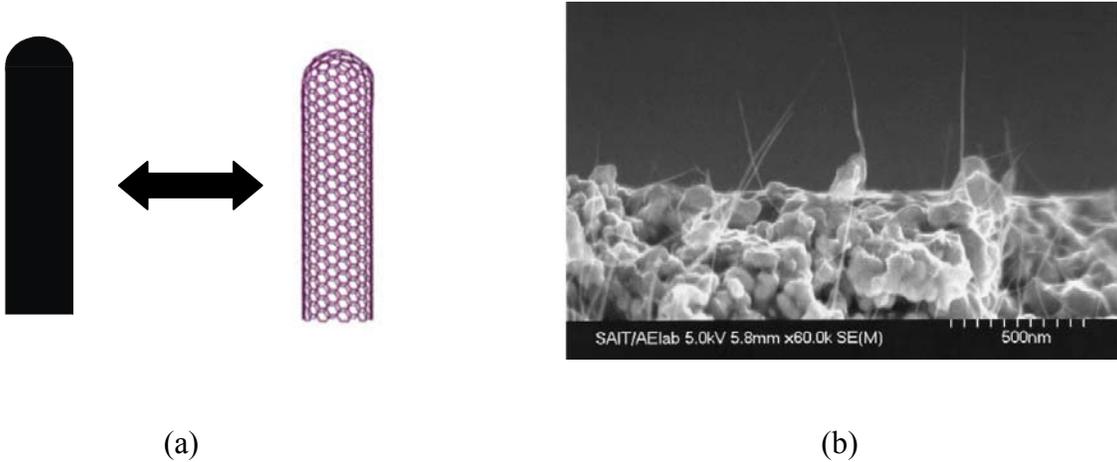


Ilustração 2.18: A forma de um nanotubo de carbono é bem parecida com a forma ideal para emissão de campo (ver *ilustração 2.16,a*) (a), imagem SEM de uma seção de nanotubos de carbono em cima de um substrato metálico [76] (b).

Para nanotubos de carbono valores na ordem de grandeza de $\beta = 17000-33000$ [76] foram medidos.

2.3.3 Emissão por campo em semicondutores

Para semicondutores a emissão de campo, tanto na banda de condução (j_c) quanto na banda de valência (j_v), é possível. Porém o cálculo da corrente de emissão é muito mais complicado devido à afinidade de elétrons Ψ_s , o nível da energia Fermi ζ_s dependerem do campo elétrico F como observa-se na *ilustração 2.19*. A flexão de bandas é uma consequência da penetração do campo elétrico no semicondutor, implicando na geração de cargas espaciais adicionais na superfície. Além disto, as massas efetivas dos elétrons e buracos (m_n^* e m_p^*), a energia Fermi no corpo (bulk) ζ_B , os níveis de doadores e aceitadores D e A , o gap E_g , a constante dielétrica e a temperatura influenciarão a característica da corrente resultante. Assim uma solução numérica é necessária para estimar a dependência da corrente de emissão de campo, com o campo aplicado [79].

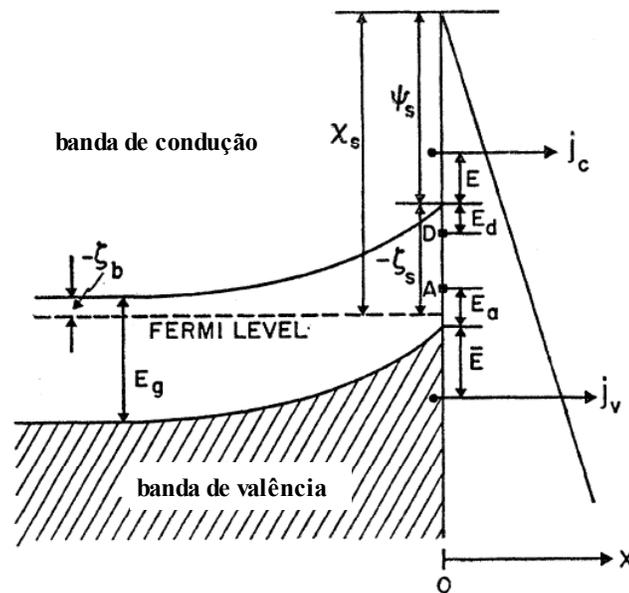


Ilustração 2.19: Energia potencial de elétrons na superfície semicondutor-vácuo [79]. A afinidade dos elétrons Ψ_s e o nível da energia Fermi ζ_s são dependentes do campo elétrico. Por simplicidade a força imagem não é mostrada.

Tem que ser considerado também, que a simplicidade da forma analítica da equação de Fowler-Nordheim dá origem à distribuição da energia de elétrons concentrada em torno da

energia de Fermi, como consequência da grandeza da barreira de potencial. Assim a superposição do coeficiente de transmissão $D(W)$ com a função de apoio $N(W)$ forma um pico acentuado em torno da energia Fermi. Como a barreira de potencial em um semiconductor é diminuída tipicamente pela metade comparado com metal ($\Psi_s < \zeta + \phi$) a superposição de $D(W)$ e $N(W)$ fica mais larga e as aproximações na dedução da equação de Fowler-Nordheim pela aproximação WKB não mais são adequadas. Uma indicação mais perto da solução exata é dividir o potencial em segmentos lineais e ajustar funções Airy para a equação Schrödinger nas bordas desses segmentos [80].

2.3.4 Superfície de diamante e afinidade eletrônica negativa (NEA)

O diamante tornou-se um material muito interessante para emissão de campo pela afinidade eletrônica negativa (Negative Electron Affinity – NEA) das superfícies de diamante (111) e (100) hidrogenados (Di:H) [81,82-85]. NEA significa que o nível de energia da banda de condução do material correspondente fica acima do nível da energia do vácuo ($\chi < 0$), para que um elétron seja emitido para o vácuo sem barreira. O mecanismo principal da diminuição da afinidade eletrônica em diamante hidrogenado é baseado na formação de uma camada superficial de ligações heteropolares de C^-H^+ [85-86] (*ilustração 2.20*). O efeito eletrostático do momento dipolo p causa a queda do potencial sobre os dipolos, levantado às energias de bandas na superfície em relação ao nível de vácuo fixo. Como a extensão da distância de uma ligação C-H (1,1 Å) fica na ordem de grandeza atômica, a probabilidade de um elétron atravessar a barreira é praticamente 100%.

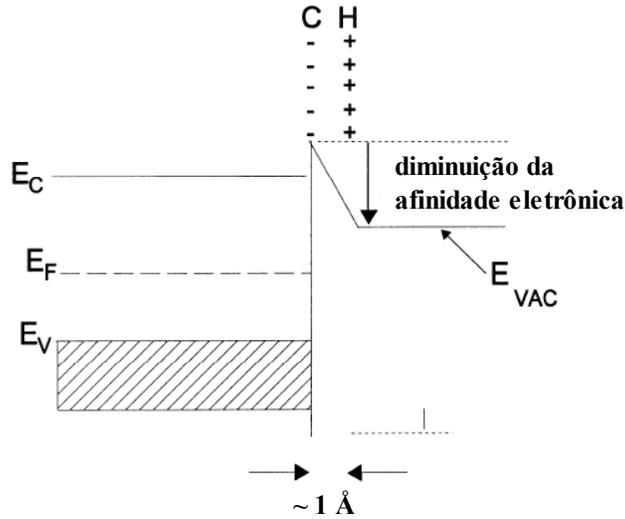


Ilustração 2.20: Esquema de bandas de energia de uma superfície de diamante limpa e completamente hidrogenada [86]. A modificação da afinidade eletrônica é baseada em uma camada superficial de dipolos da extensão da distância de uma ligação C-H.

A variação total da afinidade eletrônica $\Delta\chi$ pode ser relacionada a densidade n dos dipolos laterais da camada C-H na superfície com a densidade areal de ligações C-H [87]:

$$\Delta\chi = \chi - \chi_{\max} = -e\Delta V = -\frac{epn}{\epsilon_0} f(n) \quad (2.28)$$

com a carga de elétrons “e”, e a permeabilidade de vácuo ϵ_0 . A função $f(n)$ considera a interação de dipolos que reduza a contribuição de cada um dipolo para ΔV sob densidades grandes de dipolos. Com a polarizabilidade α de dipolos, $f(n)$ pode ser achado, correspondendo ao cálculo de Topper [88]:

$$f(n) = \left(1 + \frac{9\alpha n^{3/2}}{a\pi\epsilon_0}\right)^{-1} \quad (2.29)$$

Para obter uma noção sobre a densidade dos dipolos e os momentos dos dipolos na superfície é necessário ilustrar as propriedades da superfície cristalográfica individual. As superfícies mais importantes do diamante (100) e (111) foram pesquisadas intensivamente

[89-91] e são apresentadas na *ilustração 2.21*. A superfície limpa do diamante (100) da *ilustração 2.20,a* é instável na geometria 1 x 1 e reconstruída para geometria 2 x 1 sob formação de π -ligações entre os átomos vizinhos (*ilustração 2.21,b*), que são arranjadas em fileiras e podem-se interagir. Pela grande distância de ligação de 2,52 Å, o gap entre os estados da superfície ocupados e livres tem a grandeza de 1.3 eV [92]. Como esse gap fica energeticamente dentro da banda de valência, os estados ocupados da superfície são eletronicamente inativos e não foram observados estados dentro do gap fundamental [90].

A estrutura estável do diamante (100) hidrogenado implica na terminação de cada átomo da superfície com um átomo de hidrogênio, sem perturbar a estrutura de ligações da superfície reconstruída em forma de diamante (100)2 x 1:2H. A terminação das duas ligações livres que resultaria em uma estrutura 1 x 1 (*ilustração 2.22,a*) seria instável pelas grandes forças repulsivas entre os átomos de hidrogênio como resultado do comprimento das ligações curtas na rede do diamante [89, 93].

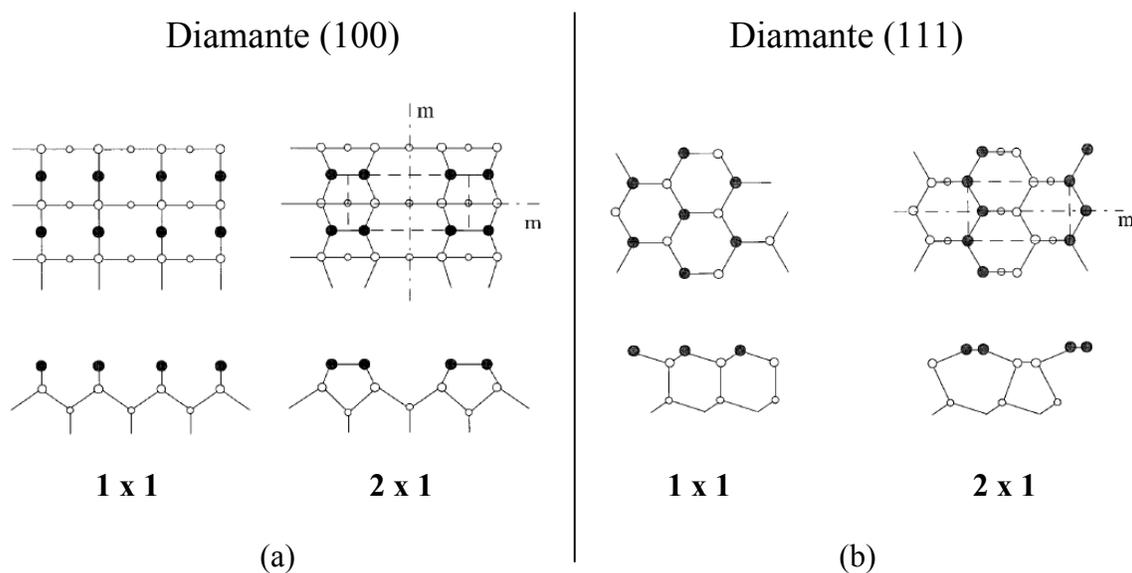


Ilustração 2.21: Esquema das camadas de carbono mais altas no diamante (100) (a) e no diamante (111) (b) [90]. À esquerda as geometrias de diamante sem reconstrução (1 x 1) e à direita as geometrias reconstruídas (2 x 1) são ilustradas. Em cima observa-se a vista frontal e abaixo o perfil da superfície. As células unitárias das superfícies reconstruídas são mostradas com as linhas tracejadas e os planos de espelho são indicados com m.

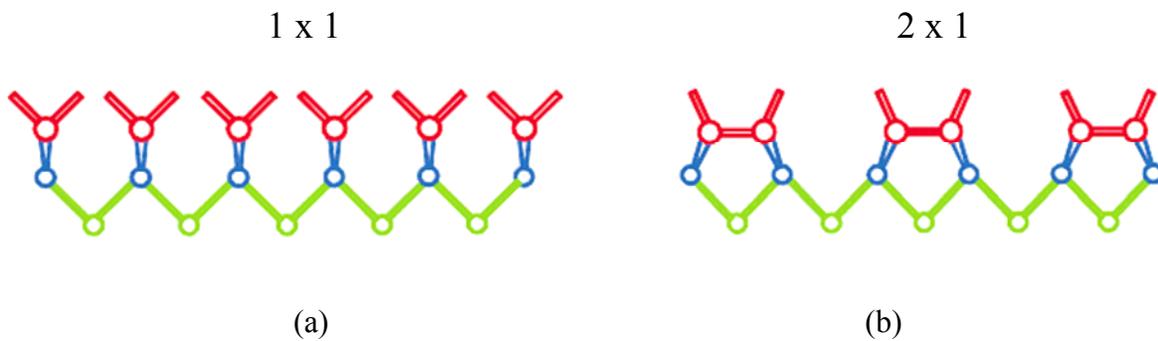


Ilustração 2.22: Esquema das três camadas de carbono mais altas no diamante (100). Em (a) a geometria do diamante sem reconstrução (1 x 1) e em (b) a geometria do diamante reconstruído (2 x 1) com as ligações livres na superfície [91].

Como o diamante (100), a superfície limpa do diamante (111) é instável na geometria 1 x 1 e é reconstruída para geometria 2 x 1. A estrutura de anéis de átomos de carbono da primeira camada dupla é modificada, para uma estrutura de fileiras de átomos da superfície para uma segunda camada. Assim a distância entre átomos de superfície é apenas 1,43 Å (*ilustração 2.23,b*) e π -ligações formam-se entre dos átomos de uma fileira. Pela distância grande entre as fileiras de 4,37 Å, a interação entre das fileiras singulares é muito menor do que as interações dentro delas. O resultado é um gap entre os estados ocupados livres da superfície com a grandeza de 0,5 eV que nesse caso é localizado 0,4 eV acima da banda de valência [90,94].

Ao contrário da superfície do diamante (100), as terminações das ligações livres da superfície do diamante (111) com hidrogênio, resulta em uma estrutura de diamante (111) 1 x 1:H [92,95]. Não foram achados estados ocupados na superfície dentro da gap fundamental e para estados desocupados existem apenas previsões imprecisas para energias de 3,6-6 eV acima da banda de valência [91]. O valor da polarização na superfície do diamante (111) 1x1:H foi determinado em $p = 1,54 \cdot 10^{-30} \text{ Asm}$ ($= 0,09 \text{ eÅ}$) com a polarizabilidade dos dipolos de C-H correspondente ao $\alpha = 1,28 \cdot 10^{-40} \text{ Asm}^2 / V$ [87].

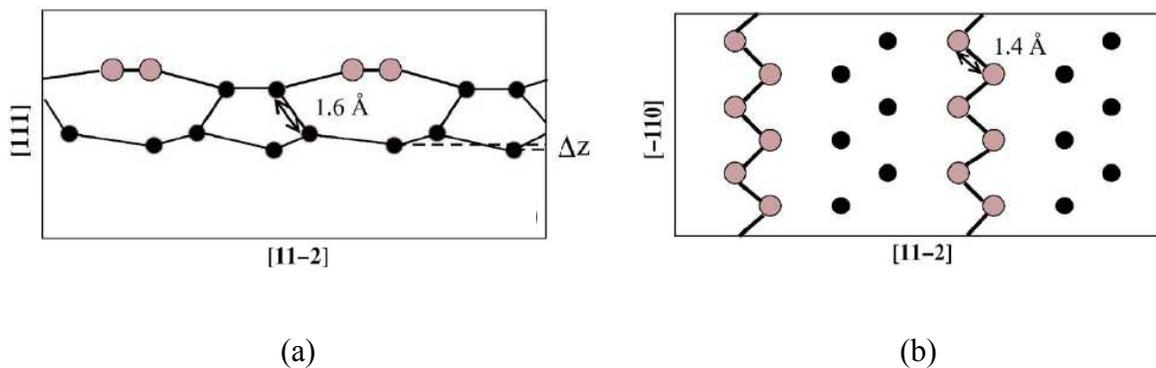


Ilustração 2.23: Esquema das quatro camadas de carbono mais altas do diamante (111) reconstruído em (2 x 1) [94]. Na vista frontal da superfície (b), a formação de fileiras de átomos de superfície é ilustrada como resultado da reconstrução do diamante que observa-se no perfil da superfície (a) com as distâncias típicas.

O momento dipolo das ligações C-H perpendiculares à superfície do diamante (100) 2x1:2H foi estimado no valor de $p_z = 1,32 \cdot 10^{-30} \text{ Asm}$ ($= 0,08 \text{ eÅ}$) que é 10% menor do que o da superfície de diamante (100) 2x1:2H. A polarizabilidade correspondente é 30% a menos, com $\alpha = 1,28 \cdot 10^{-40} \text{ Asm}^2 / V$ [96]. Esse valor menor é explicado com o ângulo inclinado entre as ligações C-H e a superfície do diamante (100) em comparação com as ligações C-H retangulares à superfície do diamante (111) como é ilustrado na *ilustração 2.24*. O componente da polarização perpendicular à superfície p_z é sempre menor nas ligações C-H, que são orientadas inclinadamente da superfície.

O efeito no final que importa na emissão de campo é a transição de uma afinidade eletrônica positiva da superfície de diamante limpa para uma superfície de diamante hidrogenada com uma afinidade eletrônica negativa. Assim a afinidade eletrônica do diamante (100)2x1 com $\chi = 0,5 \text{ eV}$ se muda para $\chi = -1,3 \text{ eV}$ para o diamante (100)2x1:2H [96], de $\chi = 0,38 \text{ eV}$ para o diamante (111)2x1 e de $\chi = -1,27 \text{ eV}$ para o diamante (111)1x1:H [87,97]. Para o diamante (110), uma mudança da afinidade eletrônica de $\chi = 0,9 \text{ eV}$ para $\chi = -2,4 \text{ eV}$ foi prevista [98], que seria a maior afinidade eletrônica negativa das facetas do diamante. Assim uma superfície de diamante limpa, tem uma afinidade eletrônica positiva que muda para uma afinidade eletrônica negativa depois da hidrogenização.

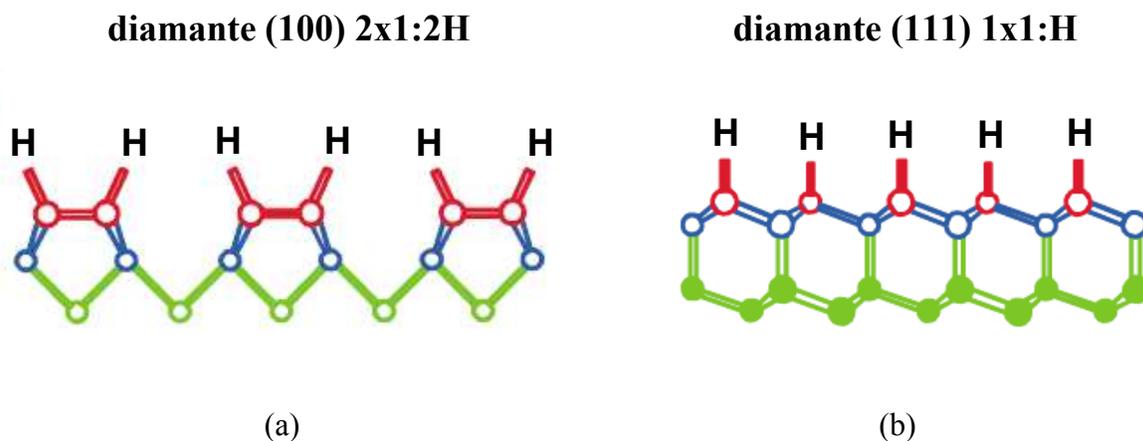


Ilustração 2.24: Comparação das ligações C-H na superfície de diamante (100) (a) e diamante (111) (b) respectivamente [91]. Na superfície de diamante (100) as ligações C-H são orientadas em um certo ângulo relativo ao eixo normal da superfície.

2.3.5 Mecanismos de emissão por campo em diamante

Apesar da capacidade da afinidade eletrônica negativa de todas as faces do diamante a emissão de campo de p-diamante não pode ser explicada com emissão das bandas da valência e da condução intrínsecas [99-102]. Assim, diamante de alta qualidade com baixa densidade de defeitos geralmente não emite elétrons [101]. No caso do diamante monocristalino dopado com boro a emissão de elétrons foi obtida somente com campos elétricos acima de $2000 \text{ V}/\mu\text{m}$ [103]. Como a banda de impureza no diamante altamente dopado com boro fica só $0,38 \text{ eV}$ acima da banda de valência, a probabilidade de tunelamento sob campos pequenos por um elétron é muito baixa, pela barreira elevada neste nível de energia.

Acredita-se que bandas de energia baseadas em defeitos cristalinos, que podem existir dentro do gap fundamental, são responsáveis pela emissão de elétrons sob campos menores [99,101,104]. Uma série de bandas que se originam de defeitos ou impurezas na estrutura cristalina como são ilustradas em *ilustração 2.25,a* são possíveis de formarem-se, distribuídas em todo o gap pela variedade dos defeitos estruturais. No caso, que estas

bandas tenham uma extensão energética suficientemente grande ou ficam perto um ao outro, elétrons podem passar sequencialmente de uma banda para outra banda de energia maior (*ilustração 2.25,b*). Assim um elétron pode subir simplesmente para energias mais altas dentro do gap, usando os estados nas bandas de defeitos como uma escada. Baseado nesse princípio elétrons excitados da banda de valência podem chegar até em uma banda perto da banda de condução ou um estado da superfície, mantendo um fluxo estável de emissão para o vácuo. Como consequência, a energia Fermi é levantada para a parte superior do gap reduzindo a barreira energética para tunelamento pelos elétrons. A origem e a espécie dos defeitos podem ser achadas em defeitos por hidrogênio na subsuperfície do diamante [105]. Existem níveis de energia diferentes dentro do gap fundamental por defeitos de átomos de hidrogênio na rede do diamante que, podem explicar altas correntes de emissão de elétrons sob campos pequenos.

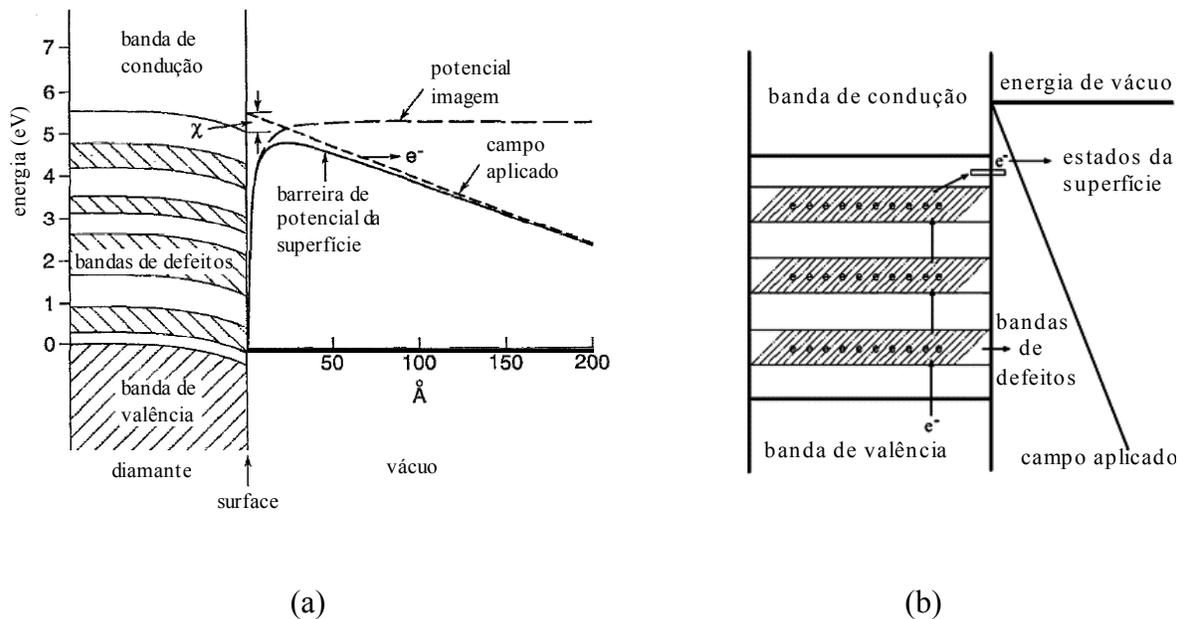


Ilustração 2.25: Bandas de defeitos oferecem estados energéticos para os elétrons dentro do gap fundamental do diamante (a) [101]. Assim elétrons da banda de valência podem ser excitados e subir sequencialmente, usando as bandas de defeitos como uma escada de energia (b). Da parte superior do gap eles finalmente podem ser emitidos, ou da banda de defeitos ou dos estados da superfície.

No diamante policristalino a emissão de elétrons limita-se às certas regiões da superfície [106-107]. Via microscopia de tunelamento de emissão de campo (Scanning Tunneling Field Emission Microscopy – STFEM) foi descoberto que os lugares da emissão não são as pontas das facetas cristalinas, mas sim as regiões entre os grãos singulares [106,62,108]. Esse fenômeno foi devido às impurezas de grafite com ligações sp^2 entre os grãos, como efeito dos canais condutores do substrato até a superfície (ver capítulo 2.2.2). A observação, que a emissão dos elétrons dá origem nas regiões da superfície topograficamente mais baixas e não é dominada devido ao enriquecimento do campo elétrico nas pontas dos grãos singulares (ver capítulo 2.3.2), também pode ser explicado com a penetração do campo elétrico na superfície, no caso do diamante sem (ou com baixa) dopagem. A *Ilustração 2.26* mostra a situação de um emissor em um campo elétrico.

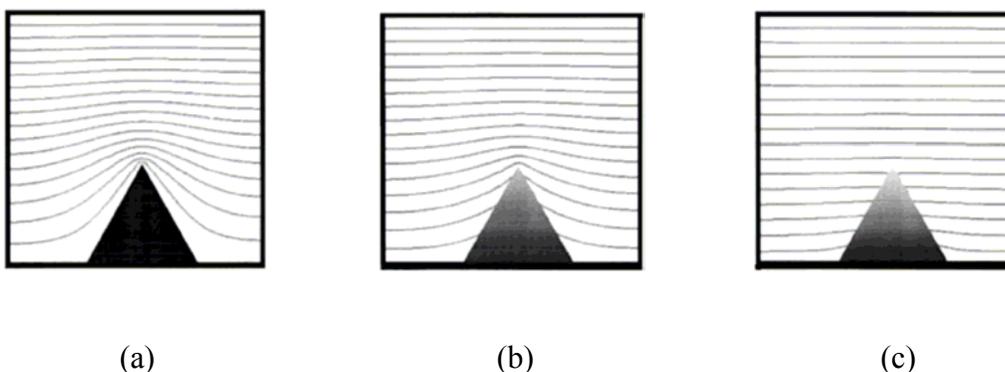


Ilustração 2.26: A distribuição das linhas equipotenciais em volta de um emissor de campo [102]. Em um emissor condutor as linhas de campo são comprimidas, resultando em um campo maior (a). No caso de um emissor com uma resistência maior o efeito do enriquecimento do campo é diminuído (b) e desaparece totalmente para um emissor isolante (c).

No caso de um emissor condutor (*ilustração 2.26,a*), o campo elétrico causa uma separação de cargas no material resultando em um campo oposto ao campo aplicado e o interior do material fica sem campo resultante. As linhas equipotenciais do campo em volta do emissor são comprimidas, resultando em um campo maior (enriquecido). No caso de uma resistência maior ocorre uma queda do potencial do emissor (*ilustração 2.26,b*). Neste

caso as linhas equipotenciais não são totalmente expelidas do material pelo campo interno, resultando em um fator de enriquecimento de campo menor que desaparece totalmente em caso de um emissor isolante (*ilustração 2.26,c*).

Como uma queda do campo elétrico resultante de 20% em volta do emissor diminui a corrente de emissão de duas ordens de grandeza, é obvio que uma queda de potencial de poucos Volts tem uma influência grande nas características da emissão de campo da amostra investigada [102].

Campos limiares para diamante nanocristalino de $E_{th} = 2,2 - 3 \text{ eV}/\mu\text{m}$ foram medidos [106, 109-110]. Com isso os campos limiares por emissão de campo de diamante nanocristalino encontrados foram maiores do que para os nanotubos de carbono (vide capítulo 2.3.2), mas com respeito a aplicações praticas a emissão de diamante foi mais estável em comparação com nanotubos [111]. Em filmes de nanotubos de paredes multiplas (Multiwall Carbon Nanotubes – MWCNT) a emissão é instável com correntes abruptamente crescentes e decrescentes [112], enquanto que no diamante policristalino emissores singulares oferecem emissão estável durante um longo período de tempo [107]. Em comparação dos parâmetros da emissão de cátodos frios de diamante com emissão de nano pontas de tungstênio (W) ou platina (Pt), a abertura angular e a estabilidade da emissão são comparáveis. Mas é esperado que cátodos de diamante possam ser menos sensíveis para o ambiente relativamente aos processos de adsorção e dessorção, bombardeamento de íons da atmosfera e sobreaquecimento da superfície de emissão [113]. Este conjunto de propriedades do diamante resultaria em uma degradação menor das pontas diminuída com maior estabilidade e funcionalidade.

2.3.6 Aplicações baseadas no efeito de emissão por campo

Mostradores de emissão por campo

O princípio de mostradores de emissão de campo (Field Emission Display - FED), é semelhante ao princípio dos tubos de raios catódicos (Cathode Ray Tube - CRT). Elétrons livres no espaço de vácuo entre o catodo e o ânodo (ver *ilustração 2.27*) são acelerados para se chocarem com uma camada de fósforo que emite luz. Os eletrodos anódicos são

realizados com óxido de índio e estanho (Indium Tin Oxide – ITO) que é um material condutor transparente e formam uma matriz X-Y, eletricamente independente para cada subpixel da cor correspondente (vermelho, verde, azul). A diferença é que, em vez dos três canhões de elétrons de um CRT, os elétrons livres dão origem a vários pequenos emissores por trás de cada pixel.

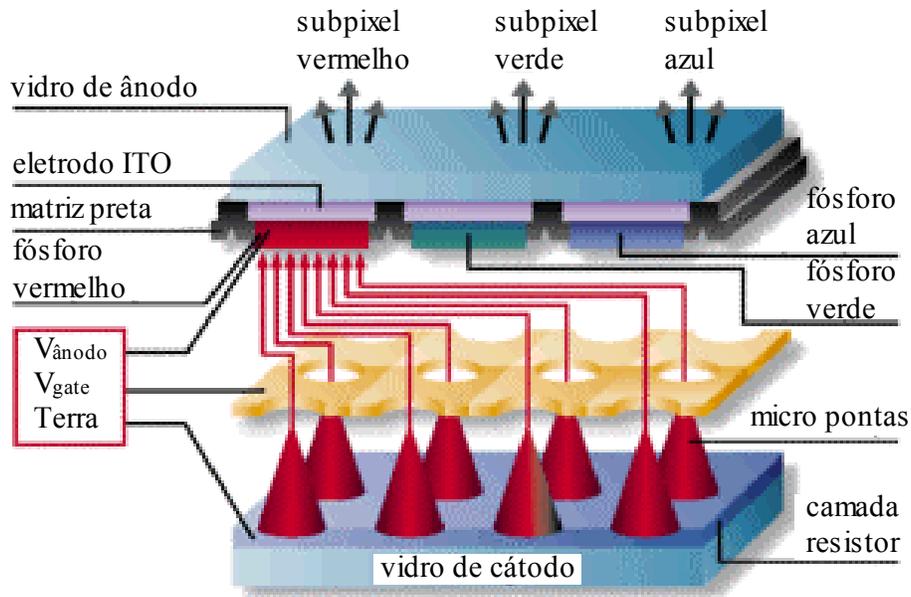


Ilustração 2.27: Esquema do pixel de um mostrador de emissão de campo [114]. Elétrons do cátodo são extraídos via um eletrodo de potencial positivo e em seguida acelerados para o sub pixel eletricamente endereçado (aqui o sub pixel com o fósforo vermelho).

A emissão de campo é controlada por um eletrodo da voltagem positiva V_{gate} com referência ao potencial da terra para efetuar a extração de elétrons. Quando um grupo de emissores na matriz é endereçado e ativado, elétrons são acelerados do dispositivo de cátodo para a placa transparente, que serve como ânodo e tem uma voltagem positiva em relação ao emissor. O fósforo na placa transparente gera luminescência ao ser atingido pelos elétrons pelo mesmo mecanismo que é observado no CRT. Embaixo dos emissores foi inserida uma camada para estabelecer a emissão de elétrons. A queda de potencial através dessa camada resulta na necessidade de uma voltagem V_{gate} maior, mas oferece, em

compensação, uma qualidade bem maior da forma do ponto de luz dos pixels singulares [115]. Além de possibilitar a construção de mostradores com pequena espessura as vantagens do FED são alta resolução e alta luminosidade em combinação com baixo consumo de potência.

Canhão de elétrons

Fora do FESEM (vide capítulo 2.1.3) outros métodos para análise de superfícies, que trabalham com um feixe de elétrons como espectroscopia Auger (Auger Electron Spectroscopy – AES) ou espectroscopia de perda de energia de elétrons (Electron Energy Loss Spectroscopy - EELS), aproveitam a substituição das fontes de elétrons convencionais por um cátodo frio de emissão de campo [116-117]. Não só foi melhorada a resolução espacial, mas também a resolução espectral do feixe de elétrons, que permite pesquisas mais detalhadas das propriedades químicas dos materiais [118].

Na *ilustração 2.28* se vê a configuração esquemática da geração de um feixe de elétrons de uma fonte de emissão de campo. Os elétrons emitidos pelo eletrodo extrator são depois envoltos com um segundo eletrodo. Um monocromador é usado para garantir alta resolução espectral. Um método simples é baseado no princípio dispersivo e seleção da energia correspondente. Assim a fenda com a extensão de ~150 nm na *ilustração 2.28* é o filtro para que elétrons de uma certa energia definida passem diretamente. Elétrons com energias diferentes são desviados em uma combinação de um campo magnético e elétrico correspondente do princípio de um filtro Wien. A abertura fixa no começo do monocromador limita a corrente máxima para diminuir interações Coulomb entre os próprios elétrons no feixe. O acelerador finalmente acelera os elétrons do feixe para a amostra pesquisada [119].

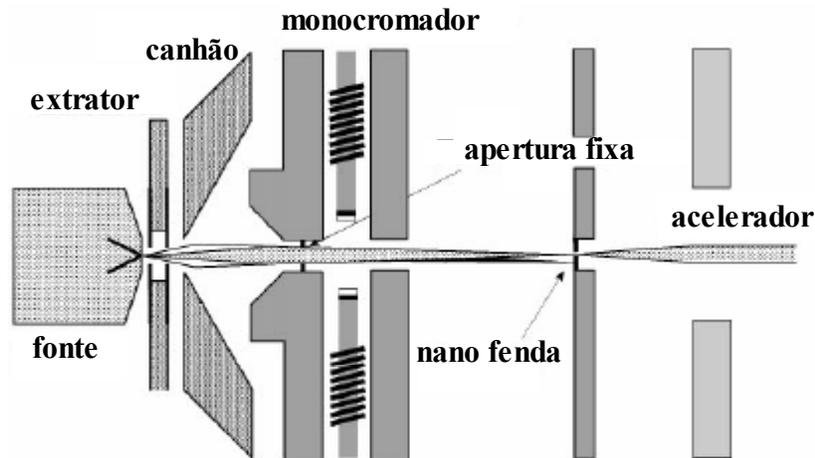


Ilustração 2.28: Esquema da geração de um feixe de elétrons por meio de um cátodo frio de emissão de campo. A função do monocromador é o melhoramento da resolução espectral [119].

Lâmpada de emissão por campo

A realização prática de uma lâmpada de emissão de campo pode ser baseada no design mais simples de um FED, sem os eletrodos para endereçar os pixels. Assim lâmpadas planas com alta luminosidade para aplicações em semáforos, lâmpadas ou como fonte de luz em monitores de cristal líquido (Liquid Crystal Display - LCD) podem ser realizadas. Em geral as exigências para as matrizes de emissores de campo dependem do dispositivo particular. O limite de tensão do ânodo é 300-500 V e a luminosidade tem que ser $>2000 \text{ cd/m}^2$ no mínimo em comparação com $100\text{-}500 \text{ cd/m}^2$ do FED [120]. Isto significa que a voltagem tem que tomar valores de ordem de grandeza de quilovolts para obter uma melhor eficiência do fósforo. Luminescências de lâmpadas de emissão de campo acima de 2000 cd/m^2 foram conseguidas com voltagens de 3 kV e o consumo de potência de 0,5 W [121].

Sensores de pressão

Na *ilustração 2.29*, se vê duas variantes de um sensor de pressão de emissão de campo. Uma membrana fina de silício é o elemento sensível para alterações da pressão P . Se a pressão externa aumenta a membrana vai ser curvada para o interior do dispositivo. Ela pode atuar como ânodo em frente do cátodo composto dos emissores de campo (*ilustração 2.29,a*) ou os emissores também podem ser montados em cima da mesma membrana (*ilustração 2.29,b*).

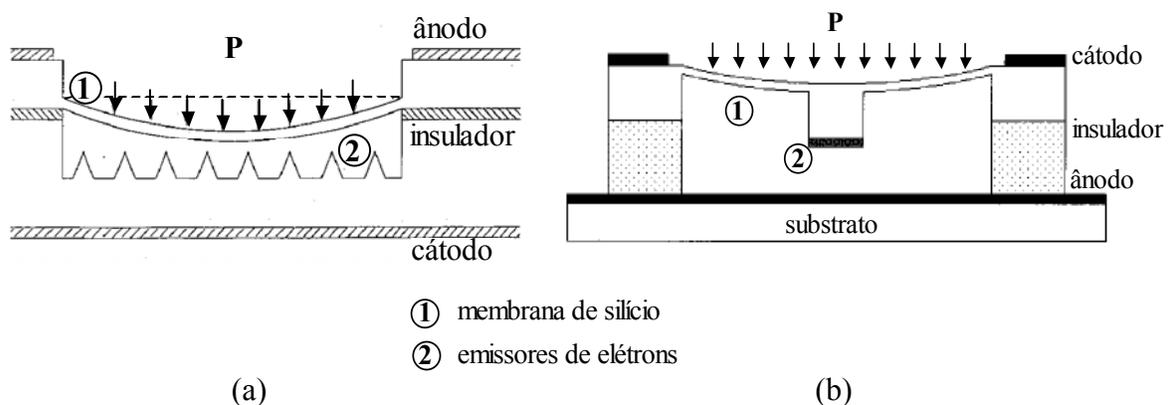


Ilustração 2.29: Duas variações de um sensor de pressão baseado no efeito de emissão de campo. Nas duas variantes, a pressão deforma uma membrana de silício e muda assim a distância entre os emissores e o ânodo, que em consequência, muda a corrente de emissão. Os emissores de elétrons ou fazem parte do substrato (a) [123] ou são integrados na membrana (b) [124].

A vantagem de usar a membrana como substrato para os emissores torna o processo mais simples para alinhar perfeitamente a área de emissão do cátodo com a membrana sensora durante da fabricação do dispositivo. Para otimizar a função a área de emissão do cátodo, que normalmente é menor do que um milímetro quadrado, tem que ser alinhada com uma precisão micrométrica em relação a membrana sensora. Em vez de fazer o alinhamento na montagem mecânica do sensor, já pode ser efetuado em um processo litográfico junto com o processo para gerar a membrana [122]. A corrente de emissão depende da distância entre ânodo e cátodo e é modificada pela pressão externa, quando o sensor trabalha numa voltagem fixa. Neste caso a sensibilidade S do sensor é definida via

$$S = \left. \frac{\Delta I}{\Delta P} \right|_{U=const.} \quad (2.30)$$

com a unidade de medição A/Pa, correspondente da sistema internacional de unidades (International System of Units – SI).

Recentes protótipos usando CNTs como emissores de elétrons mostraram sensibilidades de 0,35 – 6,1 nA/Pa para pressões de 5 – 550 kPa [125].

Sensores magnéticos

O princípio de um sensor magnético de vácuo (Vacuum Magnetic Sensor – VMS) é apresentado na *ilustração 2.30*.

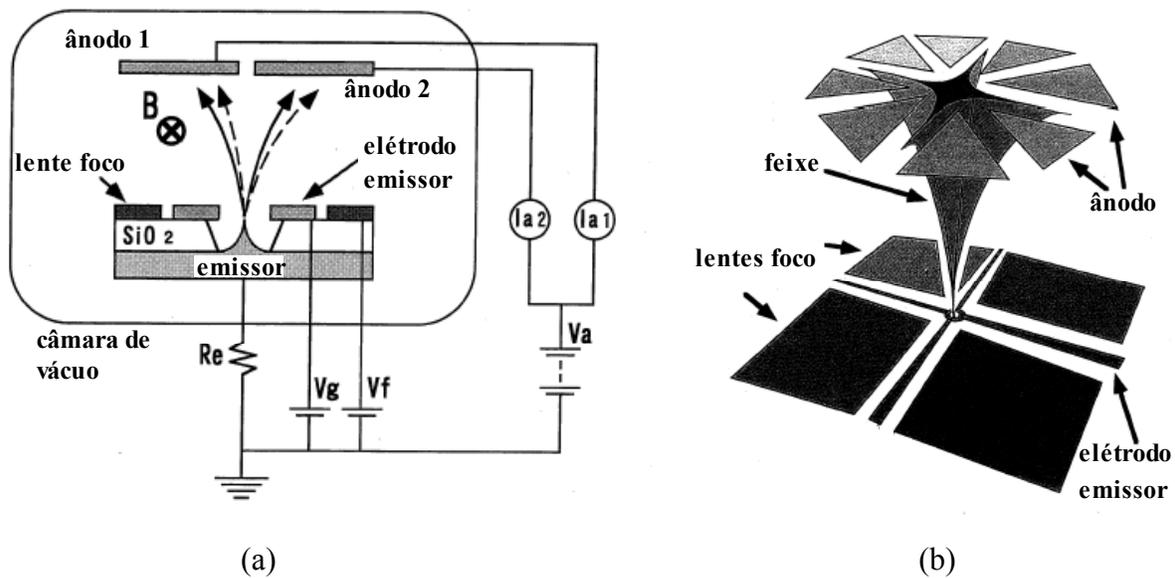


Ilustração 2.30: Esquema de um sensor magnético de emissão de campo (a) e a configuração do eletrodo emissor, das lentes de foco e ânodos com o feixe de elétrons cruciforme no meio (b) [126].

O emissor de campo no meio do dispositivo é controlado pelo eletrodo emissor cruciforme para gerar um feixe de elétrons. Os elétrons emitidos são focados pelas lentes de foco para formar um feixe de elétrons cruciforme. O ânodo é dividido em oito partes que

recebem os elétrons do feixe. Quando um campo magnético com o fluxo magnético B for aplicado para esta estrutura o feixe de elétrons será torcido e desviado da posição inicial. Uma diferença da corrente entre ânodos vizinhos ocorre e pode ser medida e comparada por todos os ânodos. Como a deslocalização depende quase linearmente do fluxo magnético a densidade e a direção do fluxo magnético externo podem ser estimadas medindo a variação da corrente diferencial $d\delta i(B)$ [126,127]. A sensibilidade do sensor corresponde a variação percentual da corrente diferencial do ânodo por tesla $\%/T$. Para dispositivos lineares sensibilidades de até $6,5 \cdot 10^5 \%/T$ foram conseguidas [128].

CAPÍTULO II:

Emissão por campo de diamante policristalino dopado com boro

Ilustração II: Vista de uma superfície de diamante policristalino em baixo de um eletrodo cilíndrico de emissão de campo com isolamento ao redor (vermelho)

3 Emissão por campo de diamante policristalino dopado com boro (CAPÍTULO II)

3.1 Montagem experimental e processo de crescimento

3.1.1 Montagem experimental

A deposição de diamante foi realizada em um reator de CVD assistido por filamento quente como é mostrado na *ilustração 3.1*. A câmara de vácuo consiste de um cilindro de borossilicato ou vidro de quartzo que é fechado nas extremidades com duas tampas (flanges) de alumínio com anéis de vedação de Viton. Em cima existe uma abertura para introduzir gases para o crescimento dos filmes de diamante. A mistura de gases do processo passa por um filamento de tungstênio, com temperatura controlada por uma fonte de corrente, onde se decompõem em radicais livres. Estes radicais atingem um substrato, colocado sobre um suporte logo abaixo do filamento, onde ocorre o processo de crescimento.

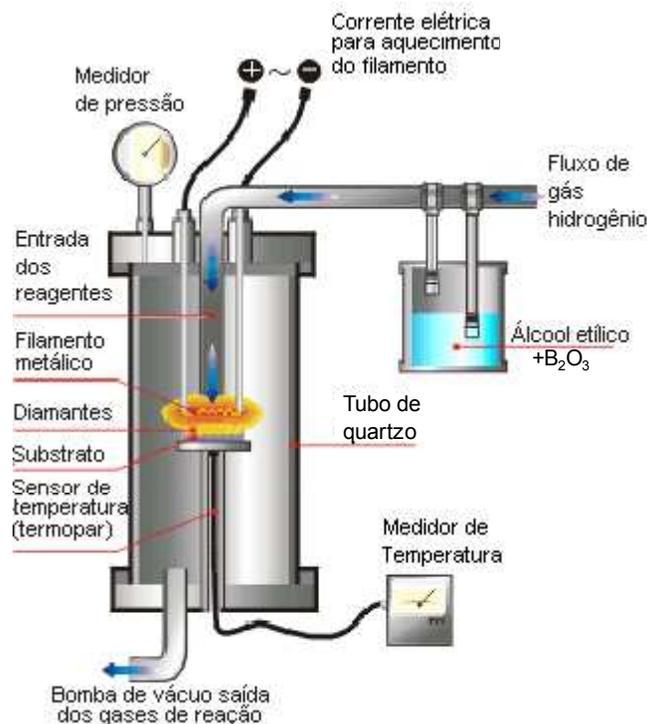


Ilustração 3.1: Esquema de um reator de CVD assistido por filamento quente usado para crescimento de filmes de diamante policristalino. Para explicações detalhadas ver no texto.

Uma bomba mecânica mantém a pressão de algumas dezenas de Torr na câmara, bombeando continuamente os gases excedentes do sistema. Assim, um fluxo de gases constante é mantido em torno da amostra para um crescimento uniforme e bem controlado. Durante o crescimento um medidor de pressão e um termopar controlam os parâmetros do ambiente da amostra no sistema; os fluxos de gases, que entram no reator são controlados por fluxímetros para determinar a quantidade relativa entre os gases.

3.1.2 Processo de crescimento e parâmetros

Para obter crescimento de filmes de diamante foi usado nesse trabalho álcool etílico (C_2H_5OH) como fonte de carbono. O álcool etílico é levado ao interior do reator misturado a um fluxo de gás hidrogênio (0.5 % vol.), como mostra a *ilustração 3.1*. A fonte para dopagem do diamante com boro foi obtida dissolvendo-se trióxido de boro (B_2O_3) no recipiente com o álcool etílico (diluído com água). A concentração de boro-carbono (B/C) no fluxo de gases foi variada entre 1000 – 15000 ppm. O fluxo total foi regulado para 100 centímetros cúbicos em minuto (standart cubic centimeters per minute -sccm) por um fluxímetro e a pressão de 20 Torr foi mantida durante o processo de crescimento. A temperatura do substrato foi de 1073 ± 25 K controlada com um termopar e ajustada pela potência do filamento quente (~ 130 W). Laminas quadradas de silício (10 mm x 10 mm) com uma espessura de 0,8 mm foram usadas como substrato. Para iniciar o crescimento em cima destes substratos é necessário molhar as amostras antes em uma mistura coloidal de pó de diamante (tamanho das partículas $\sim 0,25$ μm) em n-hexano. Por vibração ultrasônica as partículas de diamante são distribuídas uniformemente sobre a superfície de substrato. Esse processo de semeadura é necessário para o início do crescimento do filme de diamante. O tempo de crescimento total da deposição de todas as amostras foi de 30 horas.

No substrato, os átomos de carbono tendem a se depositar tanto na forma de grafite quanto de diamante. Por isso hidrogênio em excesso é introduzido no processo de crescimento. O hidrogênio atua também como gás transportador para trazer a mistura de álcool etílico e o trióxido de boro até o filamento. No filamento o hidrogênio molecular também se decompõe em radicais atômicos com alto poder de reação. Estes radicais reagem com a superfície da amostra e efetuam um ataque químico nas estruturas de carbono. Com a

contínua deposição de carbono e ataque químico pelos radicais atômicos de hidrogênio existem dois processos concorrentes como ilustrado na *ilustração 3.2*. Como as ligações sp^3 são mais estáveis do que as ligações sp^2 , o crescimento da grafite pode ser suprimido e filmes de diamante com alta pureza podem ser conseguidos [129].

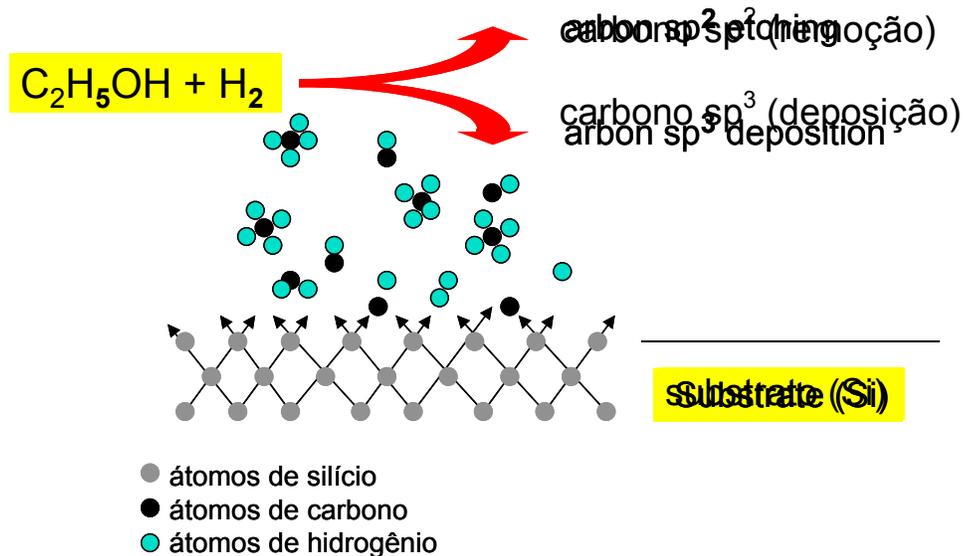


Ilustração 3.2: Princípio de crescimento do filmes de diamante sobre um substrato de silício com álcool etílico (C_2H_5OH) usado como fonte de carbono[129]. Com hidrogênio usado no crescimento existem dois processos concorrentes: deposição de carbono tanto na forma de grafite quanto de diamante e ataque químico para as estruturas de carbono pelos radicais atômicos de hidrogênio. Como as ligações sp^3 de diamante são mais estáveis do que as ligações sp^2 de grafite, filmes de diamante com alta pureza podem ser obtidos.

Na *ilustração 3.3* a espessura do filme em função do tempo de crescimento e mostrada para amostras crescidas com concentrações B/C de 15000 ppm. Foi determinada a taxa de crescimento, que é quase independente da espessura de filme no valor de $5.6 \mu m \cdot h^{-1}$, o que pode ser considerada uma taxa de crescimento alta (comparar com o exposto no parágrafo 2.1.2 do capítulo 2).

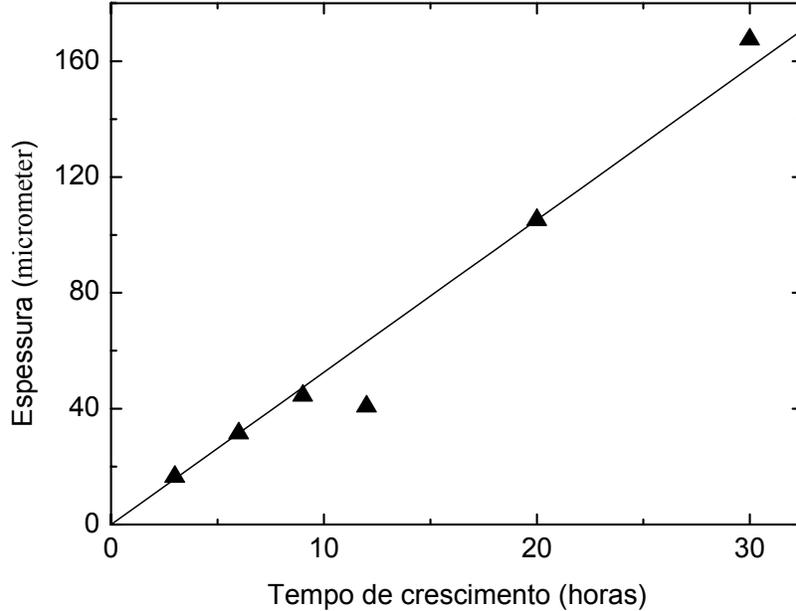


Ilustração 3.3: Espessura da amostra crescida com concentração B/C de 15000 ppm em função do tempo de crescimento. A taxa de crescimento é quase independente da espessura e foi estimada em $5.6 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$.

3.2 Análise e caracterização de amostras crescidas

3.2.1 Análise de FESEM

Imagens de FESEM das amostras de diamante crescido no sistema descrito na secção 3.1 são apresentadas na *ilustração 3.4*. As imagens representam a superfície das amostras de diamante crescidas com diferentes concentrações de boro. As imagens na *ilustração 3.4,a+b* correspondem as amostras crescidas com uma concentração B/C de 4000 ppm e as imagens na *ilustração 3.4,c+d* correspondem as amostras crescidas com uma concentração B/C de 15000 ppm. Apresentam-se filmes de diamante policristalino com cristais do tamanho $> 10 \mu\text{m}$ (*ilustração 3.4,c+d*). A comparação das *ilustrações 3.4,a+c* mostra que os grãos do filme crescido com concentração B/C menor (*ilustração 3.4,a*) são distribuídos mais homogeneamente no substrato e possuem

geometrias mais regulares do que os grãos do filme crescido com concentração B/C maior (*ilustração 3.4,c*). Além disto apresenta-se na comparação das *ilustrações 3.4,b+d* com amplificação maior que o tamanho dos grãos fica maior com maior concentração B/C durante do crescimento. Ao mesmo tempo, o filme também parece ser menos compacto e com lacunas maiores entre os grãos (*ilustração 3.4,d*).

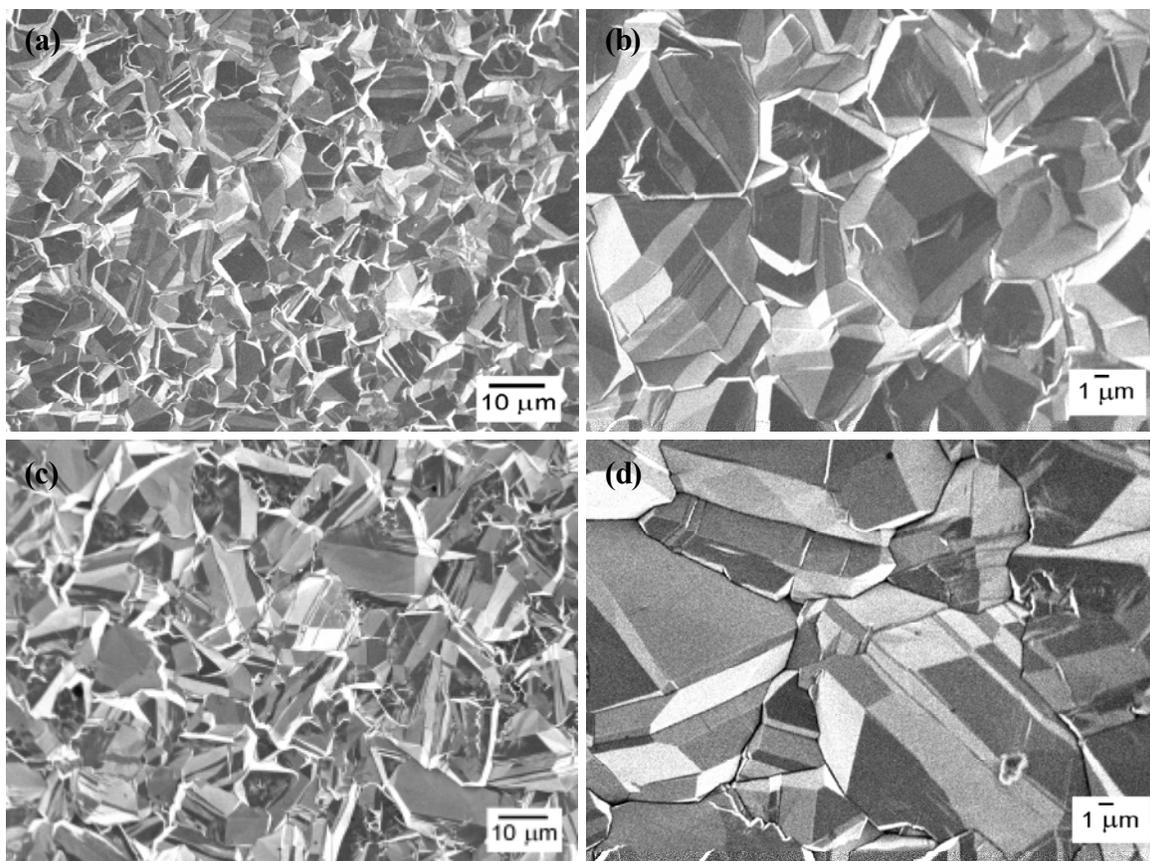


Ilustração 3.4: Imagens FESEM de amostras de diamante crescidas com concentrações B/C de 4000 ppm (a,b) e 15000 ppm (c,d) em duas escalas diferentes. A amostra crescida com concentração B/C de 4000 ppm apresenta uma superfície com grãos menores de geometrias mais regulares que são distribuídos mais homoganeamente e formam um conjunto mais compacto. Para as imagens foi usado o microscópio JSM-5900 LV em cooperação com o LME/LNLS - Campinas.

3.2.2 Espectroscopia Raman

No gráfico da *ilustração 3.5* vêem-se os espectros Raman de amostras de diamante microcristalino crescidas com concentrações B/C diferentes. São apresentados os espectros dos filmes de diamante crescidas com concentrações B/C de 250 ppm, 800 ppm e 15000 ppm. Todas as amostras têm espectros Raman muito similares com dois picos marcantes. O pico em 1332 cm^{-1} é bem definido e é devido às ligações sp^3 entre dois átomos de carbono em diamante. O pico menor, em 1550 cm^{-1} , é muito mais largo e indica a existência de fases grafíticas com ligações sp^2 entre dois átomos de carbono. Fases grafíticas normalmente existem como fases separadas nas bordas entre os grãos (ver secção 2.1.3).

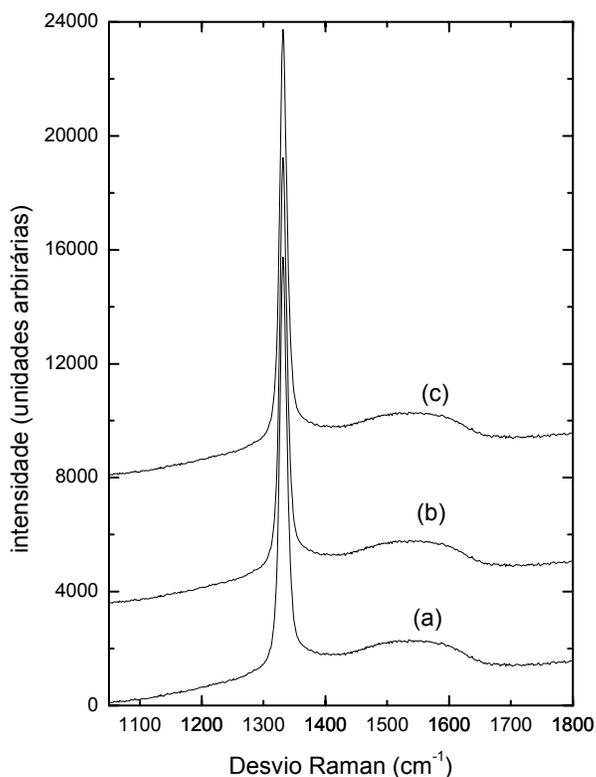


Ilustração 3.5: Espectros Raman de diamante microcristalino crescido com concentrações B/C de 250 ppm (a), 800 ppm (b) e 15000 ppm (c). Os picos em 1332 cm^{-1} indicam a existência de ligações sp^3 de diamante e, os picos menores em 1550 cm^{-1} , de ligações sp^2 tem origem em fases grafíticas no filme. Os espectros foram obtidos com auxílio do “Grupo de Propriedades Ópticas do IFGW/UNICAMP”

A forma do pico em 1332 cm^{-1} em todos os casos mostra uma assimetria em um levantamento no lado para números de ondas maiores. O pico não volta completamente para a intensidade inicial e tem uma curvatura mais aberta. Este fenômeno é conhecido para filmes de silício e diamante com alta dopagem de boro e foi atribuído a interferência tipo Fano [130-133]. Interferências Fano são o resultado do acoplamento mecânico quântico entre estados discretos auto-ionizados e um contínuo de estados [134]. Transições óticas de um estado inicial são possíveis tanto para um estado discreto quanto para um estado contínuo (*ilustração 3.6*), a interferência Fano manifesta-se em uma assimetria no espectro de absorção.

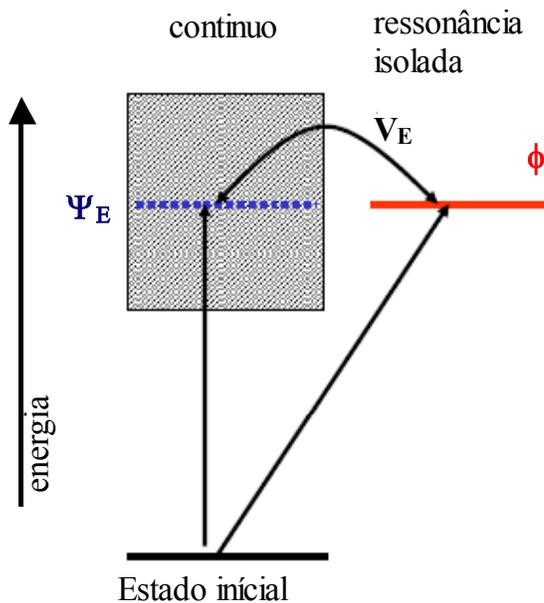


Ilustração 3.6: Possíveis transições óticas de um estado inicial ou para um estado discreto ou para um estado contínuo. O acoplamento mecânico quântico entre estados discretos e estados do contínuo é a origem de interferências construtivas ou destrutivas que influenciam a absorção da energia da luz laser do espectro Raman.

A assimetria do espectro pode ser explicada com o modelo que descreve os estados envolvidos como osciladores acoplados. Com relação à energia de ressonância do estado

discreto existem osciladores que formam o contínuo tanto no lado de energias menores quanto no lado de energias maiores. São estas oscilações, em um lado em fase com o oscilador do estado discreto, e no outro lado totalmente fora de fase, onde ocorre interferência construtiva no primeiro e interferência destrutiva no segundo lado. Assim existe um mínimo característico de absorção no lado onde há a interferência destrutiva.

No diamante altamente dopado com boro o fônon Raman interage ou com transições na banda de impureza ou entre banda de impureza e estados formados por uma mistura de aceitadores excitados e estados na banda de valência [131].

3.2.3 Medições de resistência

Os resultados das medições pelo método de quatro pontas estão apresentados na *ilustração 3.7*.

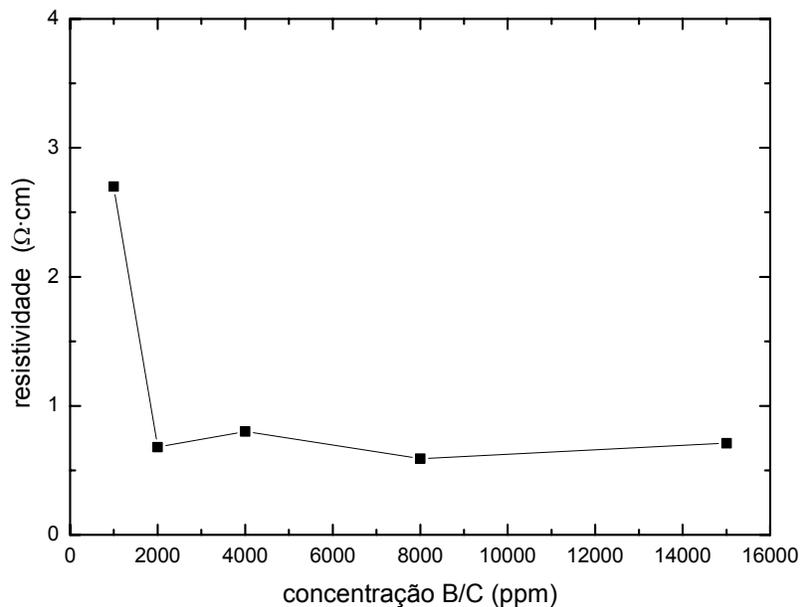


Ilustração 3.7: Dependência da resistividade com a concentração B/C. A saturação de dopagem é observada para concentrações B/C maiores do que 2000 ppm, com a média da resistividade mínima de $0,7 \Omega \cdot \text{cm}$.

Está ilustrada a resistividade em dependência da concentração B/C nos gases durante de crescimento. Para valores de concentração B/C maiores do que 2000 ppm a resistividade resulta em um valor quase constante de $0,7 \Omega \cdot \text{cm}$. Concentrações B/C diferentes acima de 2000 ppm não têm, portanto, influência na resistência do diamante, o que leva à hipótese que nessa região o diamante já está saturado com boro. Uma dopagem maior não parece possível no crescimento com os parâmetros usados (temperatura, pressão). Os átomos de boro que não são incorporados em posições substitucionais ou são incorporados em posições intersticiais na rede de diamante ou na fase grafítica ou são levados fora pela exaustão do reator.

Junto com as observações da interferência Fano na espectroscopia Raman (ver capítulo 3.3.2) as medições da resistência permitem estimar a concentração de boro em torno de 10^{21} cm^{-3} [43,131].

3.2.4 Medições de emissão por campo

As medições de emissão por campo foram realizadas em um sistema de vácuo como apresentado esquematicamente na *ilustração 3.8*. A pressão durante das medições foi mantida abaixo de 10^{-6} Torr por meio da combinação de uma bomba mecânica e uma bomba difusora. Na área de refrigeração o nitrogênio líquido é usado para resfriar as paredes da câmara, nessa região. Partículas, provenientes em primeiro lugar óleo da bomba difusora, são captadas nas paredes da refrigeração e assim, são impedidas de entrar na câmara de emissão por campo. Com os medidores Penning e Pirani mede-se o pré-vácuo pela bomba mecânica e o vácuo final para conduzir medições de emissão por campo. (para mais informações e detalhes ver [135, 136]).

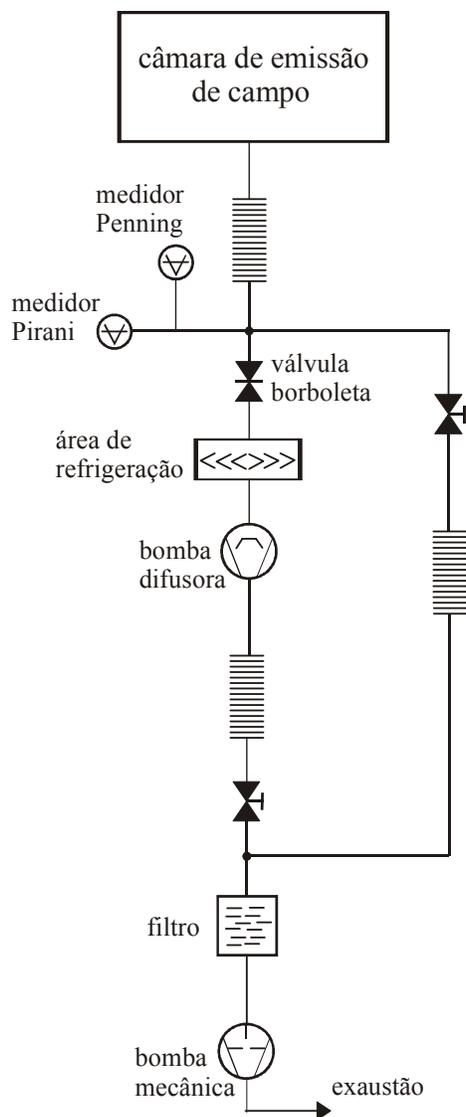


Ilustração 3.8: Sistema de vácuo para efetuar medições de emissão por campo. A combinação da bomba mecânica e da bomba difusora gera um vácuo da ordem de grandeza de 10^{-6} Torr.

Para conduzir medidas de características de emissão de elétrons dos filmes de diamante, as amostras são posicionadas em cima de um suporte que pode ser manipulado em três dimensões por meio de um manipulador com precisão micrométrica. Um eletrodo cilíndrico de cobre com diâmetro de 3 mm foi usado como ânodo na medida de emissão por campo, colocado perpendicularmente na distância d em cima dos filmes. O suporte no outro lado

fica ligado à terra e atua como cátodo, para suportando os filmes emissores de elétrons (ilustração 3.9).

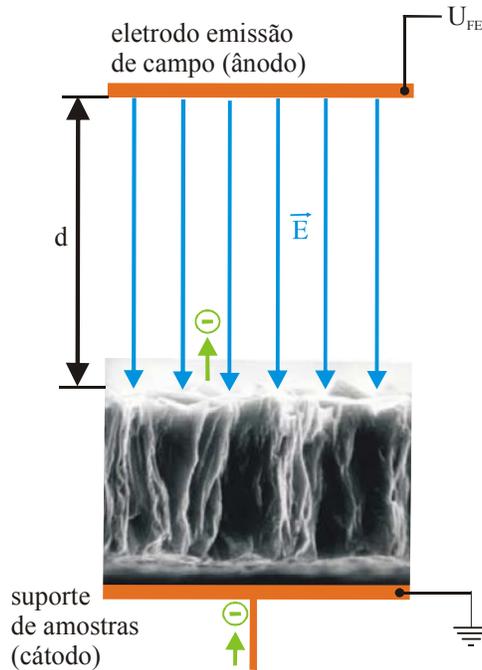


Ilustração 3.9: Esquema da medida das características de emissão de elétrons de uma amostra de diamante. O suporte da amostra é ligado no terra e atua como catodo. O ânodo é posicionado em cima da amostra com distância d ajustável gerando um campo elétrico E quase paralelo.

A precisão da distância entre o eletrodo e a amostra é da ordem de grandeza de $10\ \mu\text{m}$. Para se extrair o valor do campo elétrico limiar (E_{th}) é medida a voltagem necessária no ânodo para obter um certo valor constante da densidade de corrente de emissão, para diferentes valores da distância d entre os eletrodos. Como demonstrado na *ilustração 3.10*, por exemplo da amostra crescida com a concentração B/C de 2000 ppm, E_{th} é o valor da inclinação do gráfico, de aproximação linear, correspondente ao campo elétrico entre as placas de um condensador de placas paralelas:

$$E = \frac{U}{d} \tag{3.1}$$

Em todas as medições o campo elétrico foi ajustado para manter-se o valor de $500 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para a densidade de corrente. Para se medir a densidade de corrente, foi medida a tensão em um resistor colocado em série com o emissor.

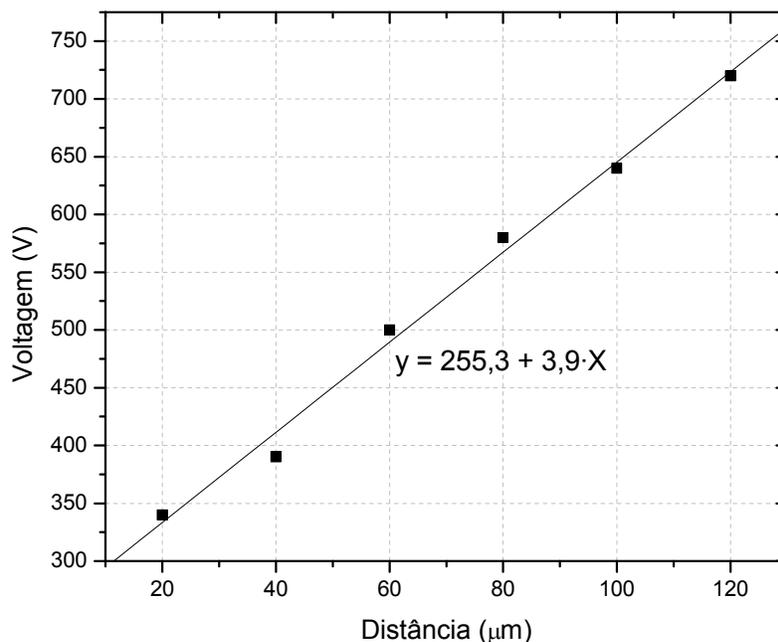


Ilustração 3.10: Resultado típico de uma medida de emissão por campo no exemplo da amostra crescida com a concentração B/C de 2000 ppm. O campo limiar de $E_{\text{th}} = 3,9 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ foi determinado a partir da inclinação do gráfico da aproximação linear dos valores da tensão necessária para manter a densidade de corrente de $500 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ independente da distância entre os eletrodos.

A medida do campo limiar E_{th} , para obter a densidade de corrente de $500 \text{ nA}\cdot\text{cm}^{-2}$ foi realizada nas amostras crescidas com diferentes concentrações B/C entre 0 ppm e 15000 ppm, e os resultados são comparados na *ilustração 3.11*. Os campos limiares das amostras dopadas com boro ficam bem abaixo de $10 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ e chegam ao valor mínimo de $E_{\text{th}} = 3,9 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ para concentração B/C 2000 ppm. Em comparação, o campo limiar do silício, com o valor de $42 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, que foi usado como substrato para crescimento das amostras, é muito maior do que o valor do campo dos filmes de diamante.

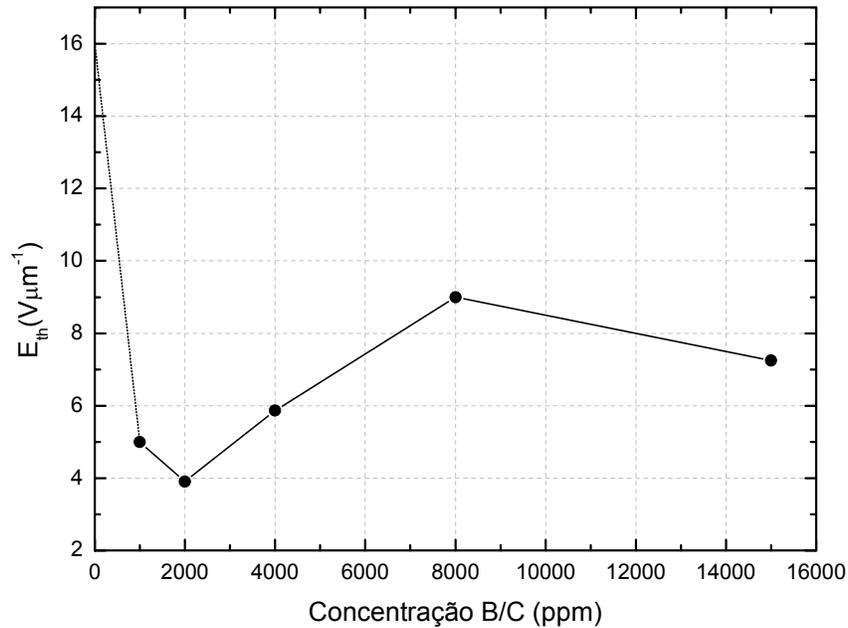


Ilustração 3.11: Campo limiar para manter a densidade de corrente de $500 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$ na dependência da concentração B/C usada no crescimento das amostras.

Falta mencionar que as medições de emissão de campo se complicaram pela aparição temporal de canais condutivos entre a amostra e o eletrodo, por causa da ionização de gases residuais nessa região. Estes foram visíveis em forma de relâmpagos curtos e causaram destruição local dos filmes. A origem deste fenômeno está no efeito de enriquecimento do campo elétrico local pela geometria dos grãos de diamante policristalino. Assim, acontece que em certos lugares da amostra o campo local vence o valor necessário para ionizar os gases residuais sob o vácuo existente, resultando em uma corrente muito alta que temporariamente é limitada pela resistência do filme de diamante.

3.3 Interpretação dos dados e conclusão

3.3.1 Comparação e interpretação dos dados

Os resultados das medições FESEM e Raman provam a existência de filmes de diamante microcristalino em todas as amostras. Os espectros Raman indicam que a qualidade cristalográfica é independente da concentração B/C usada durante o processo de crescimento (para concentrações B/C usadas nesse trabalho, entre 1000 – 15000 ppm). Nas imagens FESEM observou-se tamanhos e arranjos diferentes dos grãos microcristalinos, em função da concentração B/C. Para concentrações B/C menores o tamanho dos grãos é menor e a distribuição dos grãos é mais homogênea, enquanto que para concentrações B/C maiores resultam em grãos de tamanhos maiores, com arranjo mais desorganizado e menos compactação na superfície, com lacunas entre os grãos (ver secção 3.2.1). A característica do campo limiar com o valor mínimo de $E_{th} = 3,9 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ para concentrações B/C de 2000 ppm corresponde bem ao valor que marca o começo da saturação de dopagem no gráfico da resistência versus a concentração B/C (ver secção 3.2.3). É fácil entender que até esse ponto a condução elétrica maior pela dopagem maior é a causa das características de emissão de campo melhores assim como o transporte de elétrons para as facetas emissoras na superfície fica mais fácil [64]. Usando, por outro lado, concentrações B/C maiores do que necessário para obter saturação de dopagem do diamante, o campo limiar aumenta. O fato da condutividade dos filmes de diamante ficar aproximadamente constante para valores de concentração B/C acima de 2000 ppm, junto com as observações de alterações na estrutura de grãos nestes filmes, primeiramente confirma as observações que condutividade pelas bordas entre os grãos não tem importância no diamante policristalino de alta dopagem [51]. O transporte de elétrons para a superfície é dominado pela condutividade dos próprios grãos, como vê-se na *ilustração 2.9,a* e não depende da formação de bordas entre os mesmos. Além disto, como a qualidade cristalográfica dos grãos de filmes diferentes independente da concentração B/C usada, o efeito de transporte através do corpo dos filmes nas características de emissão de elétrons não depende da concentração B/C, acima de 2000 ppm. Como consequência, essa observação leva à conclusão de que a modificação da estrutura da superfície dos filmes pelo excesso de boro deve ser responsável pela variação das características de emissão por campo. Como o tamanho dos grãos

aumenta e a distribuição destes torna-se mais irregular com concentrações B/C maiores, o número das facetas emisoras por área diminuiu e a distância irregular entre estas diminuiu a eficiência dos emissores, respectivamente. A importância de uma distribuição homogênea das facetas emisoras foi mostrada no exemplo de silício macroporoso [137], por exemplo. Nesse caso as amostras com poros maiores revelaram características de emissão de campo melhores pela distribuição mais uniforme destes. A redução do número de emissores pelo tamanho maior dos poros foi compensada pela distribuição mais uniforme das facetas emisoras na superfície e a diminuição de perturbações resultantes pela superposição dos campos locais dos emissores.

Para explicar o comportamento do campo limiar para concentrações B/C maiores, mais medições são necessárias. O gráfico na *ilustração 3.11* mostra uma forte diminuição do valor do campo limiar de 8000 ppm até 15000 ppm. Porém, faltam medições no meio destes valores e assim não há informações sobre o desenvolvimento do gráfico nessa região que seriam importantes para dar uma indicação do mecanismo responsável. A observação que a corrente da emissão é limitada pela resistividade dos filmes de diamante está relacionada com a espessura relativamente grande das amostras ($>160 \mu\text{m}$), o que pode aumentar o campo limiar das amostras [62].

3.3.2 Resultados e conclusões

Filmes de diamante microcristalinos foram crescidos por CVD de filamento quente. A espectroscopia Raman verificou a existência de diamante de boa qualidade cristalográfica independente da concentração de B/C usada durante o crescimento. As medições da resistividade mostraram condutividade elétrica em todas as amostras e saturação de dopagem para concentrações B/C acima de 2000 ppm. Foi sugerido que a condutividade pelas bordas entre os grãos do diamante microcristalino com alta dopagem não influencia no transporte de elétrons do corpo do material para a superfície, em comparação com diamante crescido por CVD sem dopagem [63,138].

As medições de emissão de campo revelaram a importância da dopagem com boro para diminuir o campo limiar por aumento da condutividade dos filmes. Por outro lado, o excesso de boro no processo do crescimento resulta em campos limiares maiores pela

influência negativa da morfologia da superfície dos filmes. Os resultados oferecem uma idéia qualitativa sobre a importância da fração de boro na mistura de gases usados no processo de crescimento de filmes de diamante pelas características de emissão por campo. Para conseguir uma informação quantitativa da relação entre campo limiar e concentração B/C usada, um maior esforço será necessário para sintetizar mais amostras de concentrações B/C diferentes. A dependência da emissão com a condutividade poderá ser pesquisada para uma série de amostras crescidas com uma série de concentrações B/C próximas, acima e abaixo de 2000 ppm. Para simplificar as medições de campo dos filmes de diamante policristalino e evitar a destruição deles, a realização das medições em um vácuo melhor seria importante para diminuir a probabilidade de canais condutivos entre amostra e eletrodo e a possibilidade de íons fazerem parte na corrente medida.

CAPÍTULO III:

Sistema de UHV para medições de emissão de campo de qualidade superior

Ilustração III: Vista de uma amostra em baixo do eletrodo para medições de emissão de campo pelo visor da câmara UHV. Em frente o conjunto da pré-câmara.

4 Sistema de UHV para medições de emissão de campo de qualidade superior (CAPÍTULO III)

4.1 Teoria de vácuo e sistemas relacionados

4.1.1 Considerações básicas e dados relacionados ao vácuo

Como vácuo é denominado a região do espaço em que a pressão é menor que a pressão atmosférica. O valor de uma atmosfera padrão (atm) é definido para ser exatamente 101325.0 Pascal (Pa) [139]. Esta unidade ainda ocasionalmente é usada para definir um ambiente referencial, mas não é uma unidade de pressão. Para exprimir valores de pressão, na técnica de vácuo, milibar (mbar) e Torr (torr) são preferencialmente utilizadas ao invés da unidade SI Pascal [139]:

$$1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ torr} = 101325/760 \text{ Pa} \approx 133,32 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow 1 \text{ torr} \approx 1,33 \text{ mbar}$$

O gás mais comum e mais importante de ser tratado é o ar, cuja composição é dada na tabela da *ilustração 4.1*.

Componente	Volume (%)	Pressão Parcial (Torr)
N ₂	78,08	5,95 x 10 ²
O ₂	20,95	1,59 x 10 ²
Ar	0,93	7,05
CO ₂	3,14 x 10 ⁻²	2,5 x 10 ⁻¹
Ne	1,82 x 10 ⁻³	1,4 x 10 ⁻²
He	5,24 x 10 ⁻⁴	4 x 10 ⁻³
CH ₄	2 x 10 ⁻⁴	1,5 x 10 ⁻³
Kr	1,14 x 10 ⁻⁴	8,4 x 10 ⁻⁴
H ₂	5 x 10 ⁻⁵	3,8 x 10 ⁻⁴
Xe	8,7 x 10 ⁻⁶	6,6 x 10 ⁻⁵

Ilustração 4.1: Composição do ar no nível do mar na pressão padrão de 101325 Pa e temperatura de 15°C [140] e as pressões parciais resultantes.

Para descrever as propriedades dos gases a baixas pressões os parâmetros mais importantes são a quantidade de moléculas por unidade de volume, a temperatura, a velocidade média \bar{v} e caminho livre médio \bar{d} que as moléculas percorrem sem colidir umas com as outras. Em caso de alto e ultra alto vácuo (*ilustração 4.2*), a distância entre as moléculas fica tão grande, que impactos intermoleculares dentro da câmara ficam muito improváveis em comparação aos impactos com suas paredes. Assim o comportamento deste gás pode ser descrito pela equação de estado dos gases perfeitos [141]

$$PV = nRT \quad (4.1)$$

com a pressão P, o volume V, o número de mols n, a constante universal dos gases R = 8,3144 J/K mol e a temperatura T.

	Pressão atmosférica	Médio vácuo	Alto vácuo	Ultra alto vácuo	Ultra alto vácuo
Pressão (Torr)	760	10^{-3}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-9}
Número de moléculas por cm ³	2×10^{19}	3×10^{13}	3×10^{10}	3×10^8	3×10^7
Número de moléculas por segundo que bombardeiam as paredes	3×10^{23}	4×10^{17}	4×10^{14}	4×10^{12}	4×10^{11}
Caminho livre médio entre as colisões (cm)	$6,5 \times 10^{-6}$	5	500	5×10^5	5×10^6

Ilustração 4.2: Resumo de parâmetros para vários tipos de vácuo [142].

Para um gás em equilíbrio térmico e uniformemente distribuído em um volume, a equação de distribuição de velocidades da Estatística de Maxwell-Boltzmann é dada por [143, 144]

$$f(v) = \sqrt{\frac{m_M}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_M v^2}{2k_B T}\right) \quad (4.2)$$

Nesta equação, f(v) dá a fração de moléculas com velocidade absoluta v no intervalo entre v e v + dv, usando a massa da molécula m_M e o constante de Boltzmann k_B e a temperatura absoluta T. Na *ilustração 4.3* esta distribuição é desenhada para três temperaturas diferentes

para N_2 . Os valores das velocidades mais prováveis e as velocidades médias das moléculas para são apresentados para diferentes temperaturas. A velocidade mais provável se deduz da distribuição Maxwell-Boltzmann (4.2):

$$\begin{aligned} \frac{df(v)}{dv} &= \left(\frac{m_M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{m_M v^2}{2k_B T} \right) \left[8\pi v + 4\pi v^2 \left(-\frac{m_M v}{k_B T} \right) \right] = 0 \\ \Rightarrow \hat{v} &= \sqrt{\frac{2k_B T}{m_M}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

e a velocidade média é definida por $\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_N}{N}$, com as velocidades singulares das moléculas v_n ($n = 1, 2, 3, \dots, N$) e o número total N .

$$\begin{aligned} \bar{v} &= \int_0^{\infty} v f(v) \\ \Rightarrow \bar{v} &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_M}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Usando as idéias da teoria cinética dos gases com a velocidade quadrática média $\sqrt{v^2}$, que é definida por $\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 + \dots + v_N^2}{N}}$, mostra-se que a pressão do gás pode ser escrita como:

$$PV = \frac{1}{3} nM \overline{v^2} \quad (4.5)$$

Substituindo PV pela fórmula (4.1) resulta a equação para a velocidade quadrática média:

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (4.6)$$

Esta velocidade quadrática média contribui para a energia cinética média (E_{kin}) das moléculas:

$$\overline{E_{kin}} = \frac{1}{2} m_M \overline{v^2} = \frac{3}{2} m_M \frac{RT}{M} = \frac{3}{2} k_B T \quad (4.7)$$

Usando as relações $R=k_B/N_A$ e $m_M=M/N_A$ com a constante Boltzmann k_B , temos a expressão do teorema de equipartição da energia.

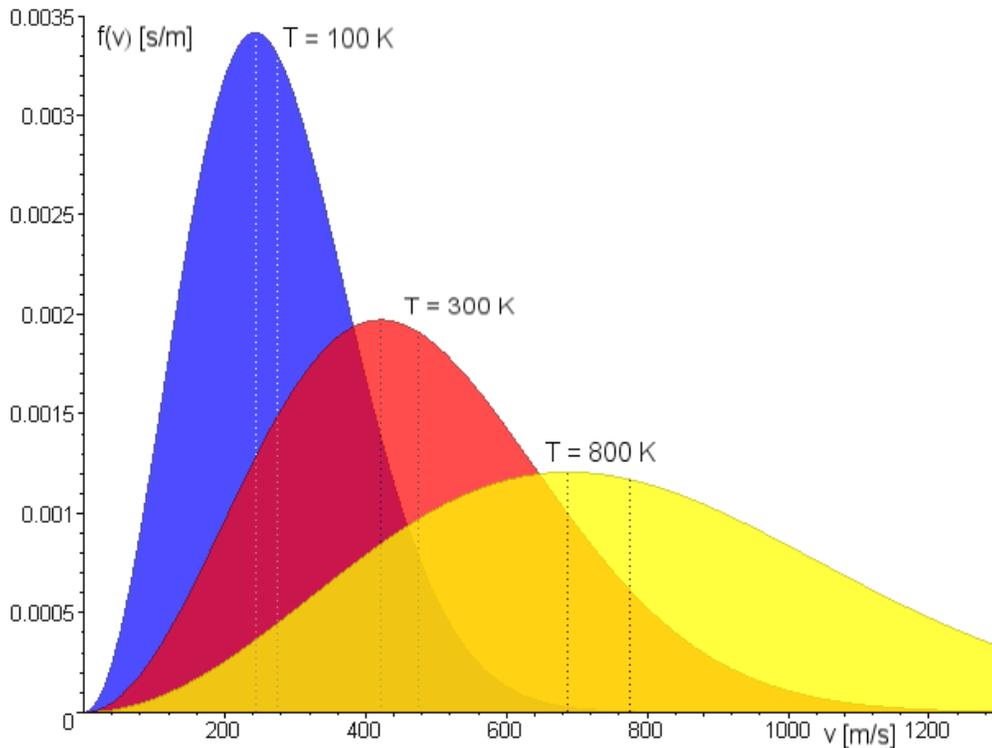


Ilustração 4.3: Distribuição de Maxwell-Boltzmann para três temperaturas diferentes para N_2 . A mais a velocidade mais provável e a velocidade média das moléculas e mostrada. Neste caso a velocidade mais provável sempre é menor do que a velocidade média ($\hat{v} < \bar{v}$).

Podemos calcular agora o número de colisões por unidade de área por unidade de tempo das partículas com as paredes do recipiente. Para isto a direção, da partícula de gás aproximando-se da parede, é definida em coordenadas esféricas com os ângulos polares θ e ϕ , que descrevem o ângulo espacial $d\omega = \sin\theta \cdot d\theta \cdot d\phi$.

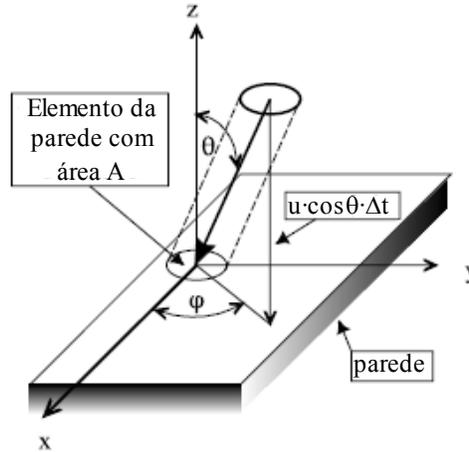


Ilustração 4.4: Uma partícula se aproximando da parede do recipiente descrito em coordenadas esféricas com os ângulos polares θ e φ e a velocidade $v \cdot \cos\theta$ perpendicular a superfície [145].

A velocidade de aproximação dessa direção à parede por partículas com o valor da velocidade v é $v \cdot \cos\theta$. Todas as partículas que ficam dentro do prisma com a base A e a altura $v \cdot \cos\theta \cdot \Delta t$, com a direção de movimento definida por θ e φ e a quantia da velocidade v , batem no elemento da área A da parede dentro do intervalo Δt :

$$d(N) = NAv \cos \theta \Delta t f(v) du \frac{d\omega}{4\pi} \quad (4.8)$$

substituindo $f(v)$ por (4.2) e $d\omega$ por $\sin\theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$, e subsequente integração da formula de dN , dentro os limites de todas as direções que resultam na colisão com as paredes ($0 \leq \varphi \leq 2\pi$, $0 \leq \theta \leq \pi/2$) e todas as velocidades ($0 \leq v \leq \infty$), obtém-se o número ΔN das partículas que batem no elemento da parede da área A dentro do intervalo Δt :

$$\Delta N = A \Delta t \frac{N}{4} \bar{v} \quad (4.9)$$

Nesta equação foi utilizada a relação (4.4) para a velocidade média das partículas. $\dot{N} = \Delta N / (A \cdot \Delta t)$ o que finalmente resulta no número de partículas batendo por área e tempo nas paredes do sistema.

$$\dot{N} = \frac{\Delta N}{A\Delta t} = \frac{N}{4} \bar{v} \quad (4.10)$$

Esta “taxa de impactos” é o limite de todos os processos que podem ocorrer na interface da fase vapor e da fase condensada, tanto nos processos de adsorção e dessorção, quanto nos processos de condensação/evaporação e na efusão de poros. Para entender estes processos ocorrendo em uma câmara de vácuo, temos que diferenciar entre a fase gasosa, como é designada a parte do gás que ocupa o volume da câmara e a fase do gás presa, que, de alguma maneira, está vinculada à superfície interna da câmara. Esta segunda parte do gás é chamada de fase adsorvida nas paredes, e tem sua origem no fenômeno de adsorção. Quando a câmara está bombeada, a parte volumétrica é retirada facilmente, enquanto a parte que está vinculada à superfície é mais difícil de ser retirada devido ao fenômeno de dessorção. Como toda superfície de um sólido ou líquido apresenta forças de atração normal a superfície, moléculas de gases atingindo essa superfície vão ficar presas nela por um certo tempo, pelo processo de adsorção. Este gás é dessorvido sob certas condições de temperatura e pressão, e constitui, a partir da região de alto vácuo, a principal fonte de gás do sistema de vácuo. Neste regime de vácuo, as moléculas vinculadas à superfície excedem as soltas no volume em ordens de grandeza.

Um outro fenômeno são os gases oclusos em diversos elementos de uma câmara ou sistema de vácuo que podem estar diluídos homogêneoamente no material, ou podem estar concentrados em poros (materiais fundidos ou injetados) ou em furos capilares (chapas laminadas). Em qualquer caso, por difusão os gases podem chegar à superfície e entrar no sistema de vácuo, dando origem a um fluxo de massa que deve ser levado em conta.

Outra fonte de gás para o interior de um sistema de vácuo vem do fenômeno de permeação, pelo qual o gás difunde-se do exterior para o interior da câmara através das paredes do sistema de vácuo sem ter um poro, interstício, trinca ou risco pelo qual o gás pode passar como é em caso de um vazamento. No caso de metais a permeação de ar é perfeitamente desprezível em aços carbono ou aços inoxidáveis, por isto a fabricação de recipientes de vácuo com estes materiais é recomendável.

4.1.2 Trabalho com o sistema UHV

Vedação das flanges e vazamentos

A qualidade de um vácuo depende do número total das partículas na fase vapor dentro da câmara (e assim da pressão), determinado pelo equilíbrio das partículas que são levadas pra fora mediante o sistema de bombeamento e das partículas que são acrescentadas pelos gases residuais. Uma fonte de gases afluídos pode ser proveniente de um vazamento na câmara. A qualidade do vácuo é limitada pela afluência de gases de um depósito ilimitado fora do sistema, por exemplo, devido a uma flange fechada imprópriamente ou por um passante com mal vedação. Porém, estes vazamentos normalmente podem ser evitados fechando apropriadamente as flanges antes de ligar as bombas de vácuo. Na *ilustração 4.5* o princípio da vedação de uma flange de UHV é mostrado.

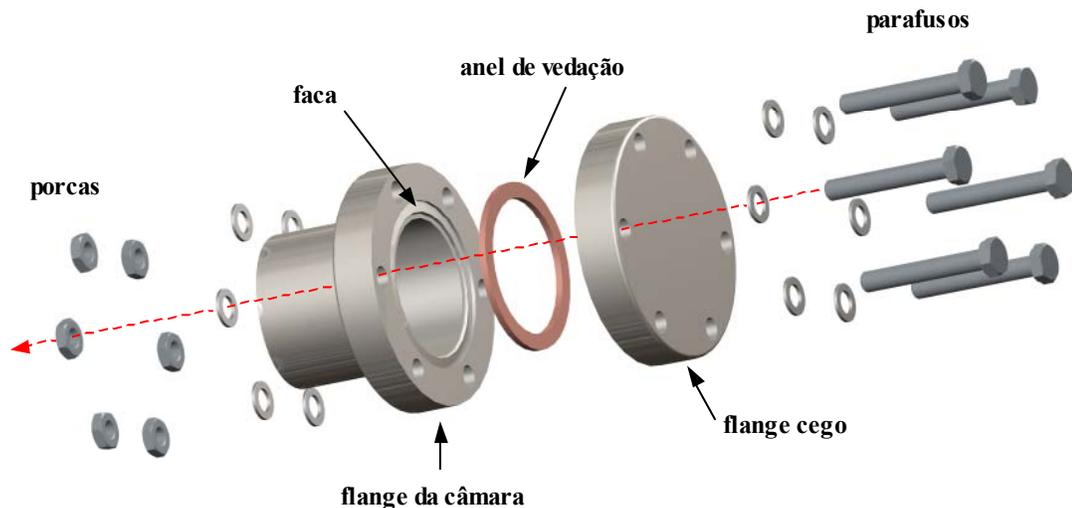


Ilustração 4.5: Princípio da vedação de uma flange de UHV. A vedação é efetuada pelo anel de vedação de cobre entre as facas (protuberância circular) da flange da câmara e da flange de conexão ou flange cega.

O anel de cobre serve como vedação entre a flange da câmara e uma flange de conexão, que liga um dispositivo do sistema de UHV à câmara (por exemplo, bombas, medidores ou

manipuladores) ou uma flange cega no caso que a flange não é usado. As facas das duas flanges opostas gravam-se no anel de cobre sob a força dos parafusos apertados circularmente. Quando apertar os parafusos é muito importante que as duas flanges se aproximem paralelamente até a posição final. Por isso os parafusos são apertados circularmente em vários ciclos, dando somente voltas pequenas de cada vez. As arruelas que são colocadas por baixo dos parafusos e porcas preservam as flanges de arranhaduras e não podem ser esquecidas. Assim a flange é fechada apertando os parafusos em vários ciclos até um certo ponto em que a força necessária é demais para fazer mais um ciclo. Nesse caso é importante apertar bem os parafusos, mas por outro lado é recomendável deixar uma fina fenda entre as flanges como é mostrado na *ilustração 4.6*. Assim um vazamento eventual, resultante do relaxamento do anel de cobre depois de certo tempo, pode ser sanado através do reaperto dos parafusos (e assim aproximar mais as flanges).

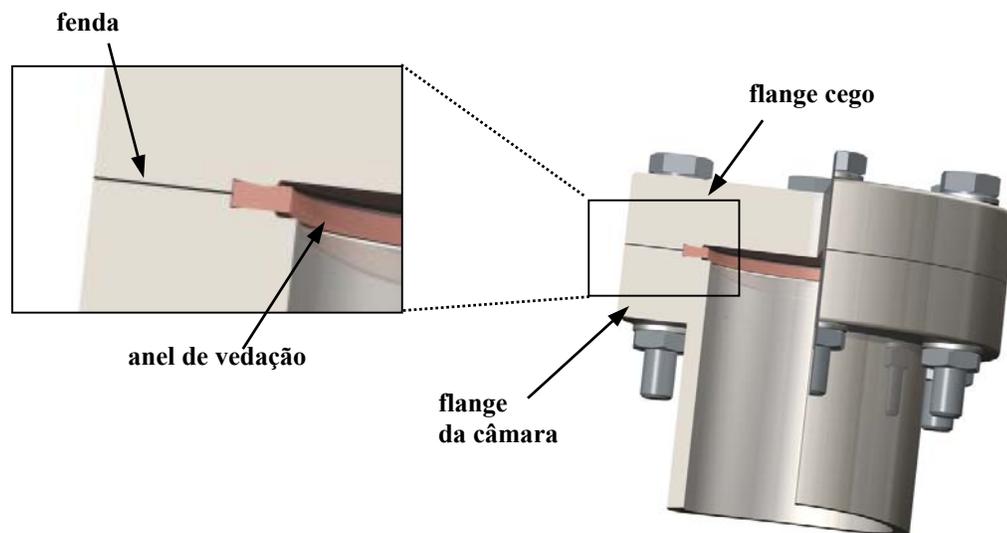


Ilustração 4.6: Arranjo de uma flange fechada. Os parafusos devem ser bem apertados, sem as flanges finalmente se encostarem.

As flanges UHV são denominadas de “ConFlat” (CF) e suas dimensões e a geometria das facas são padronizadas. No *apêndice A* apresenta-se um sumário das dimensões das flanges.

Geralmente deve ser observado atentamente a limpeza absoluta das facas e do anel de vedação, visto que um só cabelinho entre anel e faca poderá resultar em uma vedação insuficiente resultando vazamento e diminuindo a qualidade do vácuo. Por isto as facas das flanges e o anel de vedação têm que ser limpos com álcool isopropílico previamente e o anel só pode ser tratado com luvas de borracha.

O anel de vedação de cobre, ao contrario de um anel de viton, é um produto descartável e deveria ser trocado se fosse necessário abrir um flange por uma razão qualquer. Acontece que depois de abrir, o anel de cobre engasta-se na faca da flange e não dá para tirar facilmente. Nesse caso é importante nunca utilizar uma chave de fenda, por exemplo, embaixo do anel de cobre como é mostrado na *ilustração 4.7,a*. O perigo de rachar a faca da flange assim seria muito alto e teria como consequência a troca da flange ou um pós-processamento muito operoso (em primeiro lugar por uma flange da câmara mesmo). Um método melhor é, agarrar o anel com um alicate nos pontos mostrados na *ilustração 4.7,b* e puxar para cima perpendicularmente da faca. Um possível deslizamento da ferramenta, neste caso, não seria acrítico pois a força aponta para fora da flange.

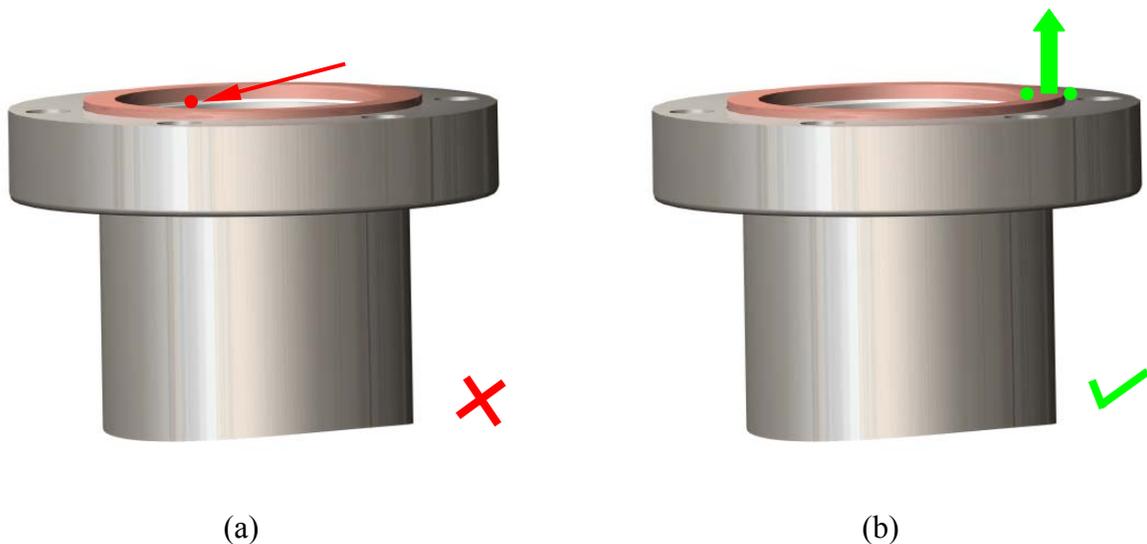


Ilustração 4.7: Um anel de cobre engastado na faca da flange sempre deveria ser retirado pelo uso de um alicate de pontas aplicado nos pontos mostrados em (b). A tentativa de alavancá-lo com uma chave de fenda constitui o risco de rachar a faca, o que tornaria inútil a flange inteira.

Detecção de vazamentos e vazamentos virtuais

Um indício para um vazamento pela afluência do ar de fora do sistema é no primeiro lugar o aumento da pressão parcial de oxigênio dentro da câmara que pode ser detectado com um espectrômetro de massa (ver capítulo 4.2.3). Para localizar o vazamento, as flanges podem ser expostas separadamente ao hélio mediante um saco plástico, que é colocado em cima das flanges para realizar uma pressão excessiva de hélio. Os pequenos átomos de hélio difundem por um vazamento eventual e causam incremento da pressão parcial do hélio dentro da câmara que de novo é detectado pelo espectrômetro de massa. Depois de corrigir o vazamento para uma certa flange, as flanges menores que (eventualmente) formam a unidade da flange maior, podem ser inspecionadas seqüencialmente. Para isto toda flange já é projetada com uma fenda ao lado que facilita a afluência de hélio para o anel de cobre. Um vazamento localizado desse jeito, normalmente pode ser corrigido facilmente.

Mais difícil é a situação em qual o afluído de partículas não tem origem no ar fora da câmara por um vazamento, mas de um depósito dentro da câmara (vazamento virtual). Neste caso, a matéria crucial é aquela que não passa imediatamente para fase vapor depois do estabelecimento de um certo vácuo, mas desorve devagar em um período de tempo longo (degaseificação). Materiais, como certos plásticos, metais e soldas, mas em primeiro lugar óleo e gordura, são as fontes mais comuns para afluídos permanentes que formam um vazamento virtual dentro da câmara de vácuo (ver *ilustração 4.10*). Por isso não só uma escolha minuciosa dos materiais usados para instalações compatíveis para o UHV é muito importante, mas também alta limpeza dos materiais e das ferramentas usadas. Outras fontes pela desorção devagar são construções mecânicas defeituosas, deixando cavidades que não podem ser bombeadas (ver parágrafo seguinte).

Design e fabricação UHV

O design não só inclui a fabricação de uma câmara sem vazamentos, de materiais apropriados para UHV, mas também a exclusão de vazamentos virtuais. Na *ilustração 4.8,a* mostra-se um contato planar comprido entre duas chapas tocantes no caso do recipiente de vácuo ter sido soldado do lado fora. Estas superfícies tocantes são cheias de absorventes

presos, que são segregados continuamente da fenda para o vácuo. Ao realizar a soldagem dentro da câmara, como ilustrado na *ilustração 4.8,b*, essa forma de cavidade é evitada.

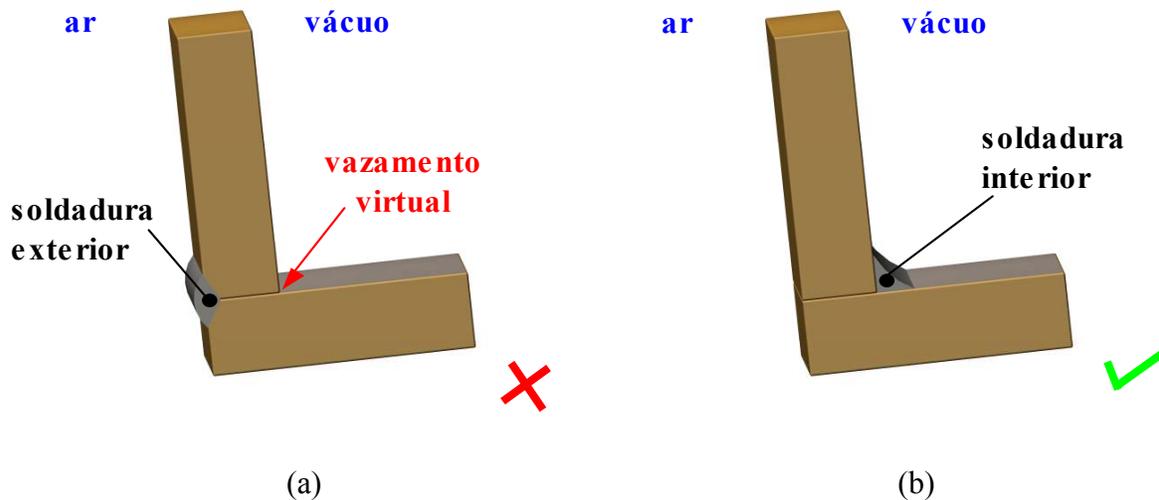


Ilustração 4.8: A posição das soldas sempre deve ser no interior do recipiente de vácuo (b) para evitar vazamentos virtuais pela fenda entre as superfícies tocantes (a).

Outro caso refere-se ao design de construções dentro da câmara de vácuo (como manipuladores e suportes). Aqui é muito importante evitar certos arranjos que resultam em cavidades como, por exemplo, as que existem entre o final de um furo com rosca e o parafuso correspondente (*ilustração 4.9,a*). Esta problemática já tem que ser considerada durante da construção de quaisquer arranjos dentro da câmara. A solução prática para este problema seria, por exemplo, ventilar o furo com a rosca com um canal auxiliar (*ilustração 4.9,b*) ou chanfrar parcialmente a rosca do parafuso usado (*ilustração 4.9,c*).

Além das considerações mecânicas, a escolha minuciosa dos materiais usados dentro da câmara é de grande importância. A *Ilustração 4.10* mostra uma lista de todos os materiais que podem ser usados nas diferentes regiões de vácuo. A lista começa embaixo com os materiais usados no vácuo extremamente alto e inclui mais materiais subindo a lista, passando a regiões de vácuo com qualidade pior, até chegar a listar materiais que nunca podem ser usados em qualquer sistema de vácuo. No caso de ultra alto vácuo, nunca devem ser usados materiais que não são listados nos últimos dois campos da lista, sem verificar as características nas folhas de dados.

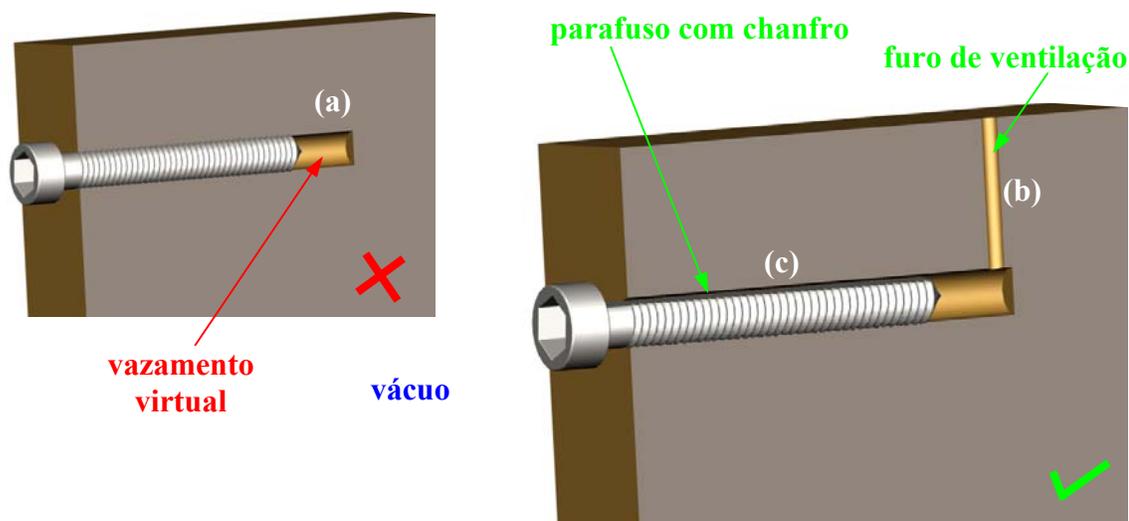


Ilustração 4.9: O vazamento virtual da cavidade entre o final de um furo com rosca e o parafuso correspondente (a) pode ser evitado ao ventilar o furo com um canal auxiliar (b) ou parcialmente chanfrar a rosca do parafuso usado (c).

Desgaseificação das paredes por aquecimento (baking)

Depois chegar na região de UHV em um sistema de vácuo sem vazamentos e significantes vazamentos virtuais, a pressão básica, que é a pressão menor possível, é determinada pela desgaseificação de água e gases atmosféricos adsorvidos nas paredes da câmara. Por isto, para conseguir uma pressão básica bastante baixa, é necessário aquecer o sistema inteiro (baking) depois cada carga de gases que entrou na câmara, por exemplo, devido a quebra do vácuo para reorganizações do arranjo dentro da câmara ou para conduzir obras de manutenção. Mantendo o sistema em temperaturas em torno de 180°C por oito horas, com todas as bombas ligadas, a desgaseificação das paredes é muito intensificada. Depois do esfriamento para temperatura ambiente, uma nova pressão básica mais baixa pode ser obtida.

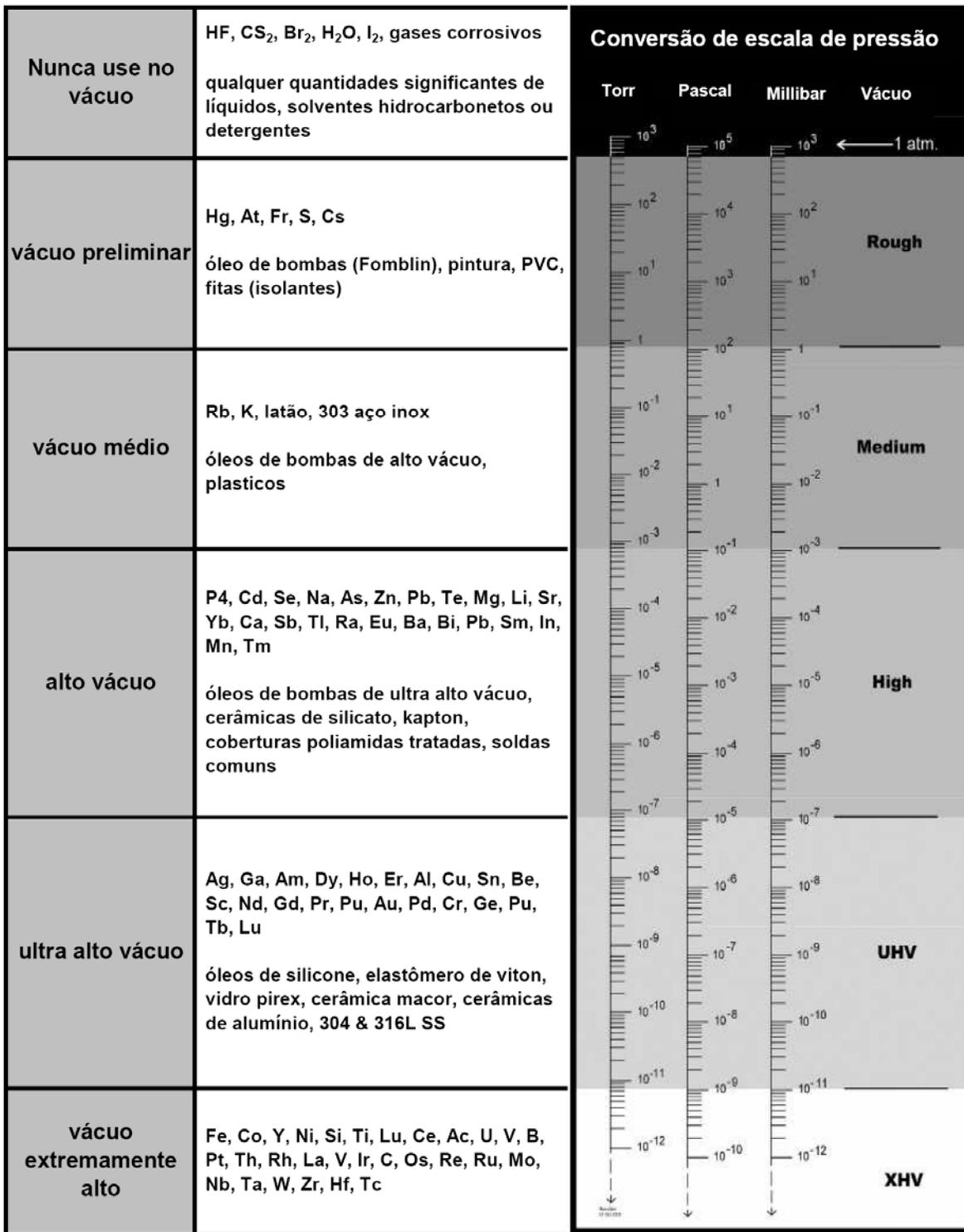


Ilustração 4.10: A escala de pressão (no lado direito) [146] é relacionada com os materiais permitidos nas diferentes qualidades de vácuo (no lado esquerdo) [146-150].

4.2 Medidores e dispositivos aplicados no sistema

4.2.1 Teoria das bombas de vácuo

O intervalo de pressão em que uma bomba pode trabalhar é aquele em que sua velocidade de bombeamento pode ser considerada útil. Na *ilustração 4.11* são mostrados os intervalos de trabalho de diferentes tipos de bombas. Bombas de mesmo tipo, mas de diferentes tamanhos ou estágios podem ter intervalos de pressão diferentes e adjacentes. Para o novo sistema, a combinação de uma bomba de palhetas rotativas, uma bomba turbomolecular e uma bomba iônica são usadas para bombear a câmara da pressão ambiente até pressões na região UHV (ver capítulo 4.3.1)

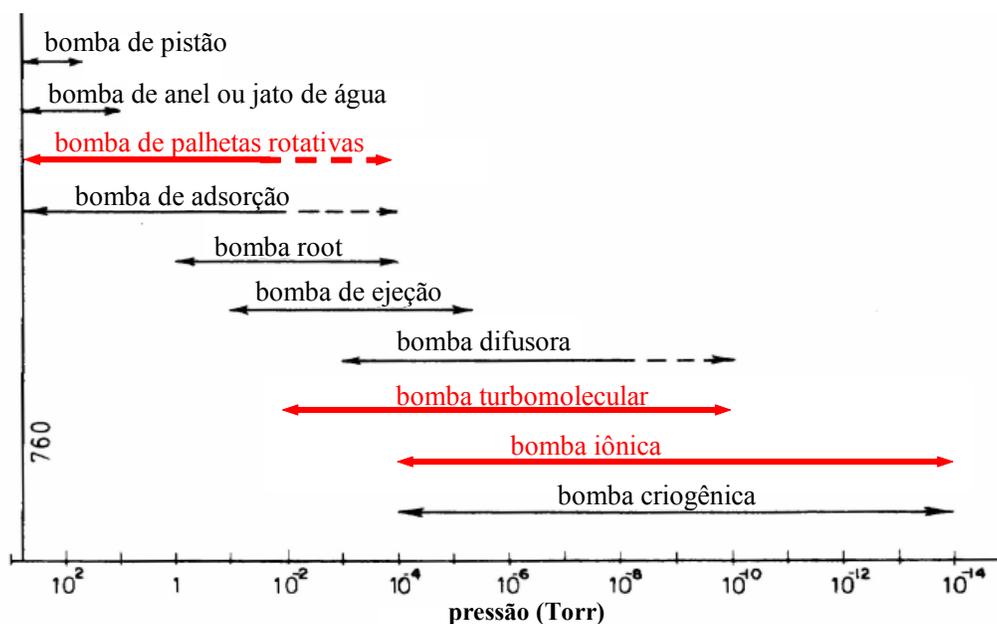


Ilustração 4.11: Intervalos de pressões de alguns tipos de bombas de vácuo[151]. Em vermelho a combinação das bombas usadas no sistema novo que cobre a região completa de pressões atmosféricas até UHV.

A seguir é dada uma breve descrição sobre os princípios de funcionamento dos três tipos de bombas usadas: bomba de palhetas rotativas, bomba turbomolecular e bomba iônica.

Bomba mecânica de palhetas rotativas

Esta bomba é constituída de um estator cilíndrico que recebe um rotor excêntrico, como observa-se na seqüência da *ilustração 4.12*.

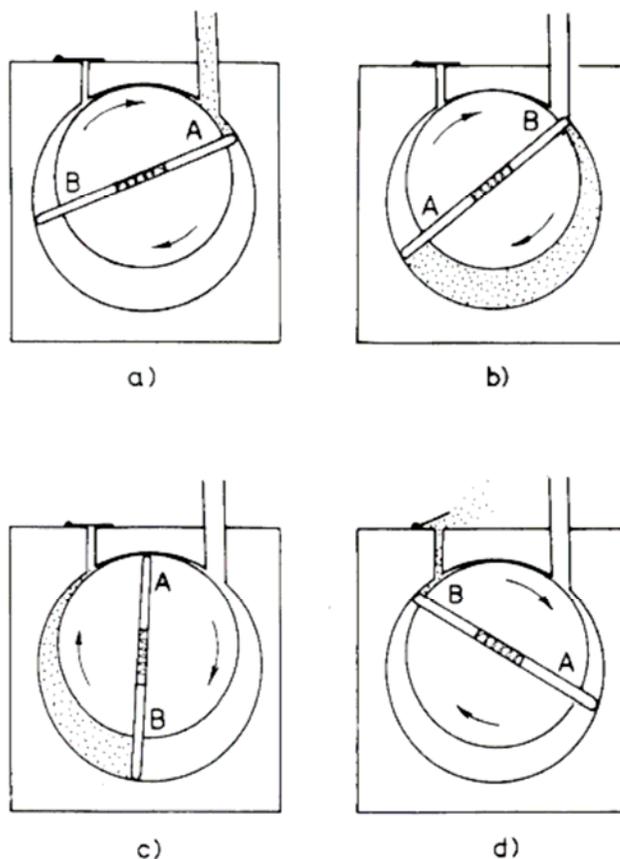


Ilustração 4.12: Esquema de funcionamento de uma bomba de palhetas [151]. Quando a palheta A passa pela entrada de gás, a câmara de vácuo é colocada em contato com um volume que aumenta com o avanço da palheta (a), produzindo uma diminuição de pressão na câmara, que continua até que a palheta B passe pela entrada (b). Com rotação contínua, o gás é comprimido pela palheta B, até atingir pressão suficiente para abrir a válvula de saída e ir para a atmosfera (c+d).

Este rotor tem duas fendas diametraais nas quais correm duas palhetas que são forçadas contra a parede do estator por molas e também pela força centrífuga da rotação do rotor. A entrada de gás é ligada ao sistema de vácuo, enquanto a saída é ligada ao sistema

exaustor (em caso pior uma mangueira para fora do laboratório). Esta saída é fechada por uma válvula que usualmente é uma lâmina de metal ou de borracha que se dobra em uma lateral. Quando a palheta A na *ilustração 4.12,a* passa pela entrada de gás, a câmara de vácuo é colocada em contato com o volume limitado pelo estator, pelo selo superior, pelo rotor e pela própria palheta. Este volume aumenta com o avanço da palheta, produzindo uma redução de pressão na câmara, que continua até que a palheta B passe pela entrada (*ilustração 4.12,b*). Como a rotação continua, o gás isolado entre as duas palhetas é comprimido pela palheta B, até atingir pressão suficiente (aproximadamente 850 torr) para abrir a válvula de saída e ir para a atmosfera (*ilustração 4.12,c+d*). Uma vez que ambas as palhetas atuam sequencialmente, em uma rotação um volume igual ao dobro do mostrado na *ilustração 4.12,b* é retirado da câmara pela bomba.

Em princípio, a menor pressão que este tipo de bomba pode alcançar é determinada apenas pelo fato de que o gás é comprimido em um pequeno, mas finito, volume morto. Quando a pressão do sistema evacuado fica tão baixa que na máxima compressão o gás não atinge a pressão necessária para abrir a válvula de saída, o gás fica retido no corpo da bomba e subsequente bombeamento apenas re-expande e re-comprime o mesmo gás, sem mais redução da pressão da câmara evacuada. Outro fator limitante vem da circunstância, que as placas laterais que fecham o conjunto estator-rotor, não podem tocar as paredes do estator, mas devem manter uma distância muito pequena entre eles. Aqui um filme de óleo que se localiza nessa fenda entre estator e rotor forma o selo entre as câmaras de entrada e de saída. O óleo também faz o selo dinâmico nas laterais do conjunto, onde o rotor e as palhetas encontram as placas laterais. Em sistemas de UHV a presença do óleo é um problema sério. Ainda que o óleo é usado somente no sistema de pré-vácuo, inicialmente está posicionado oposto do fluxo de gases, devido a difusão, uma fração dele sempre chega na câmara com influência negativa no vácuo existente. Esse fato tem que ser considerado no planejamento do sistema de bombas (ver 4.3.1).

Bombas moleculares

As bombas moleculares operam pelo princípio de transferência de momentum a partir de superfícies sólidas e podem produzir vácuo com altíssima limpeza. Antes da invenção das bombas turbomoleculares por W. Becker em 1957, somente bombas moleculares do

tipo Gaede [152] existiam. O princípio de funcionamento de uma bomba molecular tipo Gaede é ilustrado na *ilustração 4.13*. Um rotor cilíndrico R de raio r girando com frequência f é atingido por moléculas que provém da entrada A. Como estas moléculas adquirem uma componente de velocidade na direção do movimento do cilindro elas são transportadas através do canal Sp de altura h até ao orifício de exaustão V. Para evitar retro-migração na forma que gás passa da saída V à entrada A, V é isolado de A através de um canal barreira Sp' de altura muito menor que h , denominada h' , e assim nas laterais, por espaçamentos muito pequenos entre o rotor e a parede de fechamento da bomba.

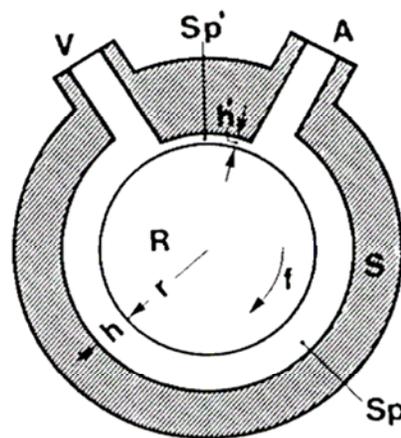


Ilustração 4.13: Princípio de funcionamento de uma bomba molecular de Gaede [153]. Um rotor cilíndrico R de raio r girando com frequência f é atingido por moléculas que provém da entrada A. Mediante o movimento do cilindro estas moléculas transportadas através do canal Sp de altura h até ao orifício de exaustão V.

A diferença das bombas turbomoleculares com as bombas moleculares prévias foi o novo conceito do rotor com pás à semelhança de turbinas, o que permitiu altas velocidades de bombeamento com espaçamentos entre as partes de 1 mm ou mais, em comparação com as estritas tolerâncias na usinagem das peças das bombas moleculares do tipo Gaede que ficam na ordem de 10 μm . Na *ilustração 4.14,a*, a seção de uma bomba turbomolecular típica é mostrado mostrando o arranjo dos rotores entre entrada e saída dos gases. Tanto o rotor quanto o estator possuem pás voltadas umas para as outras de modo muito similar ao arranjo encontrada em turbinas com lâminas posicionadas no ângulo desejado e de modo tal

que o seu espaçamento radial é constante. A *Ilustração 4.14,b* mostra uma vista radial da periferia do conjunto rotor-estator. As moléculas de gás colhidas nos interstícios das pás de rotor que estão em movimento são aceleradas preferencialmente na direção dos interstícios das pás estacionárias, o que estabelece o fluxo de gás na direção desejada. A bomba turbomolecular funciona pelo princípio de transferência de momentum, embora o mecanismo envolva o fenômeno da adsorção na superfície em movimento como no caso das bombas moleculares [154].

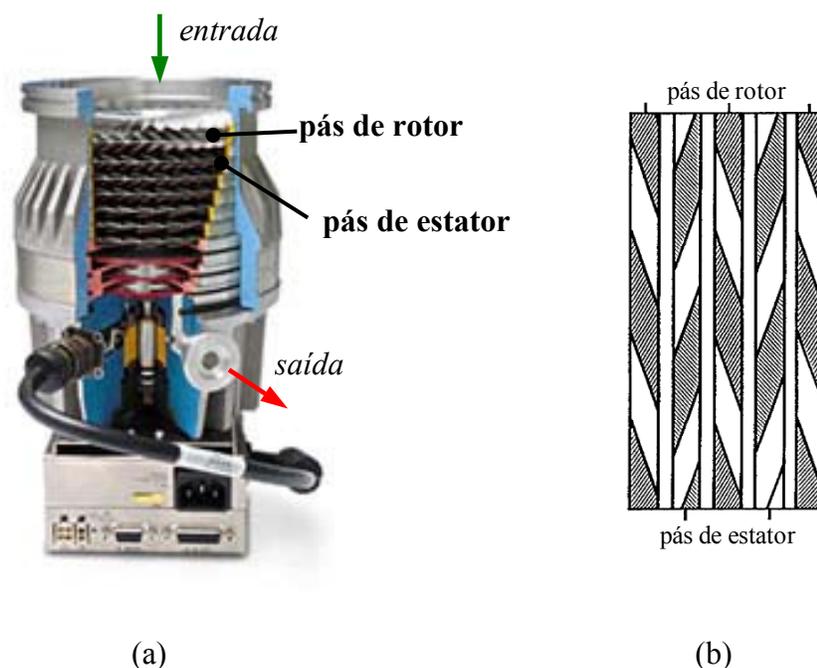


Ilustração 4.14: Seção de uma bomba turbomolecular [155] (a) e vista radial do conjunto rotor – estator [153] (b).

A razão pela qual estas bombas produzem vácuos extremamente limpos é a pequena probabilidade de retro-migração de gases com pesos moleculares altos devido à taxa de compressão alta como é o caso para hidrocarbonetos. A menor taxa de compressão para os gases leves é a razão pela qual a composição dos gases residuais resultantes do bombeamento é rica em H_2 . A velocidade de bombeamento e a taxa de compressão de uma bomba turbomolecular, decrescem acima de pressões da ordem de 10^{-3} torr por causa da interação entre as moléculas umas com as outras, pois nesse limite o livre caminho médio começa a ficar pequeno comparado com as dimensões dos elementos da bomba e o fluxo

molecular começa a tornar-se viscoso. Por isso, a geração de um pré-vácuo com bombas adequadas é muito importante para aproveitar da performance possível da bomba turbomolecular.

Bomba iônica

Em uma bomba iônica moléculas de gás são bombeadas após serem ionizadas e em seguida transportadas por um campo elétrico para placas polarizadas negativamente, de modo que estes íons são efetivamente retirados do ambiente. Em geral, o material absorvente forma um aprisionador, mais comumente o titânio (Ti), e estas bombas também são chamadas de bombas de aprisionamento iônico.

Em uma bomba iônica por evaporação catódica o efeito de absorção é obtido de um filme do material absorvente que é evaporado e depositado em uma superfície conveniente por evaporação catódica, com as moléculas do gás sendo ionizadas por uma descarga gerada por catodo frio e implantadas no catodo por campos elétricos apropriados. A *Ilustração 4.15* mostra o arranjo típico de uma célula das bombas denominadas tipo diodo. Um ânodo cilíndrico é posicionado no meio de dois catodos de Ti planos de forma que o eixo dele é orientado perpendicularmente as placas catódicas e o arranjo é imerso em um campo magnético paralelo ao eixo do ânodo cujo valor está entre 0,1 e 0,2 T. Estabelece-se uma tensão de trabalho entre ânodo e catodos da ordem de 6 kV, gerando um plasma entre eles. Dois efeitos agora fornecem a ação de bombeamento. O primeiro é baseado no bombardeamento iônico dos íons gerados por choques com os elétrons da descarga nos catodos, onde ficam implantados. Estes íons viajam essencialmente em linhas retas, pois suas massas muito grandes fazem com que seus movimentos sejam pouco influenciados pelo campo magnético, deste modo penetram tipicamente 10 camadas atômicas na superfície dos catodos. O contrário se dá com os elétrons, cujas trajetórias são fortemente alongadas pelo campo magnético, aumentando a probabilidade de ionização das moléculas gasosas antes de serem capturados pelo ânodo. O esquema de implantação de gases é efetivo para todos os gases, inclusive os inertes e quimicamente inativos.

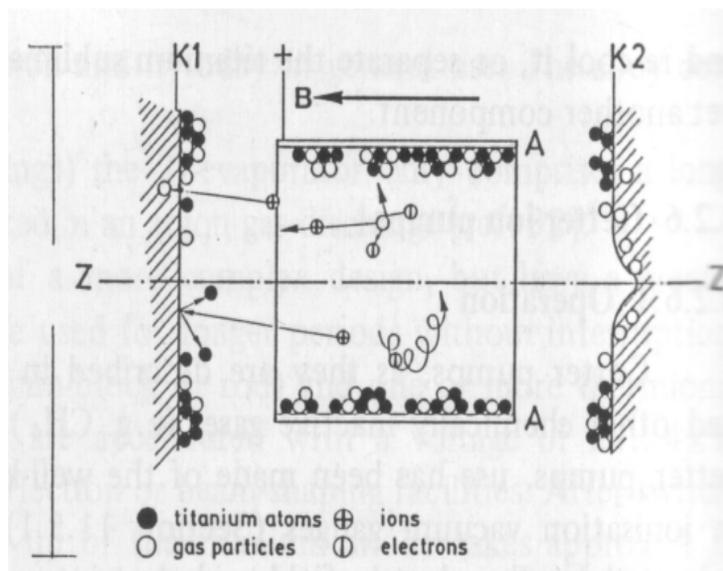


Ilustração 4.15: Esquema da célula de uma bomba iônica por evaporação catódica tipo diodo. A é o ânodo cilíndrico entre duas placas catodos de Ti K1 e K2. Em A um campo magnético B é aplicado e tanto em A como nas regiões fronteiriças de K1 e K2, filmes aprisionadores com partículas de gás são implantados. [153]

O segundo efeito de bombeamento deve-se à formação de um filme aprisionador de Ti, que é obtido por evaporação catódica pelos íons acelerados em direção aos catodos onde os atingem e arrancam átomos de Ti e os fazem depositar no ânodo. Estes filmes têm a propriedade aprisionadora equivalente do princípio de funcionamento de uma bomba de sublimação de Ti. Como as capacidades de bombeamento e de absorção de uma única célula são pequenas, estas bombas são construídas como conjuntos de várias células, como mostrado na *ilustração 4.16*. Devido a um efeito de focalização dos íons acelerados ao redor do eixo do ânodo, a descarga provoca a erosão do catodo na sua região central, como mostrado na *ilustração 4.15*. Este efeito de erosão, que leva à formação do filme absorvente no ânodo, leva também à retirada de íons já implantados nesta região, de modo a diminuir a eficiência de aprisionamento dos gases inertes ou inativos. Uma consequência disto é a chamada instabilidade do argônio, que corresponde ao aumento de pressão em forma de picos que duram algumas frações de minutos e repetem-se periodicamente em períodos de dezenas de minutos.

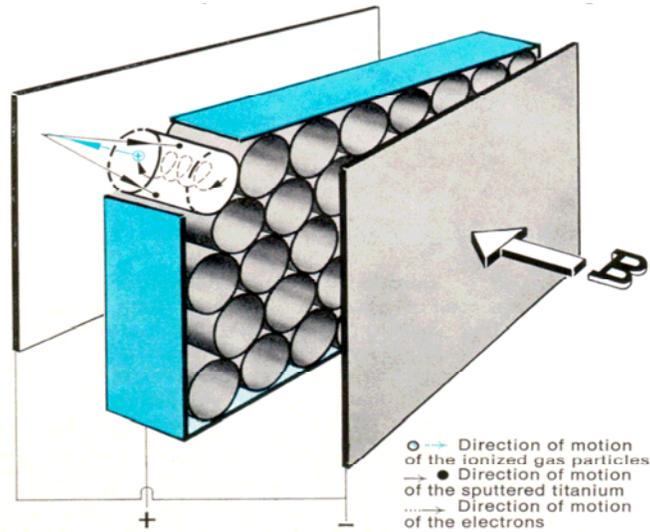


Ilustração 4.16: Esquema de conjunto de células de bomba iônica de evaporação catódica tipo diodo [156]

Estes picos de pressão de argônio são acompanhados de picos de pressão de hidrogênio, que acontecem com pequenos atrasos em relação aos de argônio, como mostrado na *ilustração 4.17*.

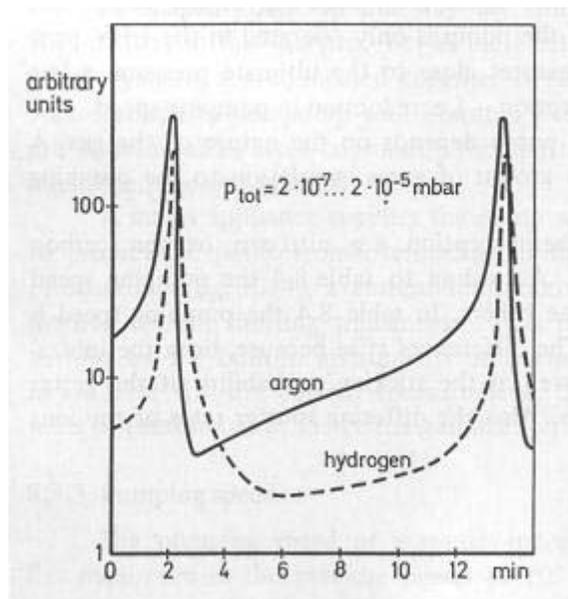


Ilustração 4.17: Instabilidade de Ar em bombas iônicas tipo diodo [153]

Os picos de argônio são causados pela retirada dos átomos já implantados no catodo, que voltam a ser implantados em seguida pela ação da descarga levando a este padrão periódico de picos de pressão. No caso do hidrogênio, os picos são causados pelo aquecimento periódico do catodo pela maior incidência iônica, o que leva à liberação do hidrogênio por difusão e sua reabsorção por difusão também quando os catodos esfriam quando do abaixamento da corrente iônica. Isto explica também o pequeno atraso observado entre os picos de argônio e os do hidrogênio.

4.2.2 Medidores de vácuo por ionização tipo catodo frio

Medidor Penning

O medidor por ionização tipo catodo frio foi inventado por Penning em 1937 [157] e é utilizado principalmente em pressões entre 10^{-2} - 10^{-6} Torr. Ao contrário de um medidor por ionização de catodo quente, elétrons são gerados em uma descarga elétrica auto-sustentada, independentemente da existência de um filamento aquecido. Devido à dificuldade da manutenção de ionização em baixas pressões, um campo magnético paralelo ao campo elétrico é introduzido nestes medidores (*ilustração 4.18*). No caminho do cátodo ao ânodo os elétrons giram em espiral perpendicular ao campo magnético que aumenta em muito o caminho livre médio, facilitando ionização contínua mesmo a baixas pressões. Como os íons positivos não são afetados pelo campo magnético, a corrente de elétrons é proporcional à pressão. Possui como principais vantagens a resistência mecânica, não se estragando em pressões elevadas. Como desvantagens, o fato de não ser muito preciso, fornecer instabilidade nas leituras devido a interações eletrônicas e possuir sensibilidade variável para diferentes tipos de gases.

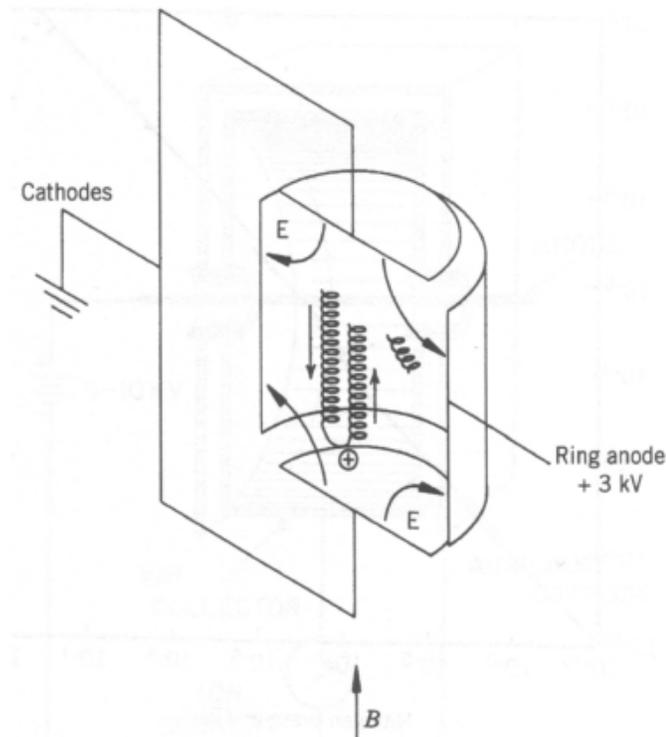


Ilustração 4.18: Esquema de medidor tipo Penning [158]. Um campo magnético paralelo ao campo elétrico força os elétrons, gerados em uma descarga elétrica, em trajetórias espirais, aumentando em muito seu caminho livre médio.

Medidor por ionização tipo magnetron e magnetron invertido

Um dos problemas de medidores tipo Penning é a existência de descontinuidades na curva de corrente de descarga (que é o parâmetro que faz a leitura) versus pressão, como mostrado na *ilustração 4.20,a*. Outro problema é a súbita extinção da descarga para pressões baixas, ao redor de 10^{-5} - 10^{-6} torr, com o medidor parando de indicar a pressão. Uma solução para estes problemas foi a do magnetron invertido, desenvolvido por Redhead e Hobson em 1958 [159], cujo esquema é mostrado na *ilustração 4.19*. Este tipo de medidor tem simetria cilíndrica com um fio central servindo de ânodo e um cilindro oco externo servindo de cátodo coletor de íons com o campo magnético alinhado na direção axial. Este medidor não apresenta os problemas associados aos medidores Penning originais e pressões na região entre 10^{-3} - 10^{-12} torr podem ser medidas. Um dos melhoramentos mais importantes é o uso dos anéis de proteção que são mantidos no potencial do cátodo para

evitar correntes de emissão de campo entre cátodo e ânodo. Este manômetro pode ser operado até tensões de 6 kV com campos magnéticos de 0,2 Tesla. Assim os elétrons são presos mais eficientemente com descarga estável em pressões bem mais baixas.

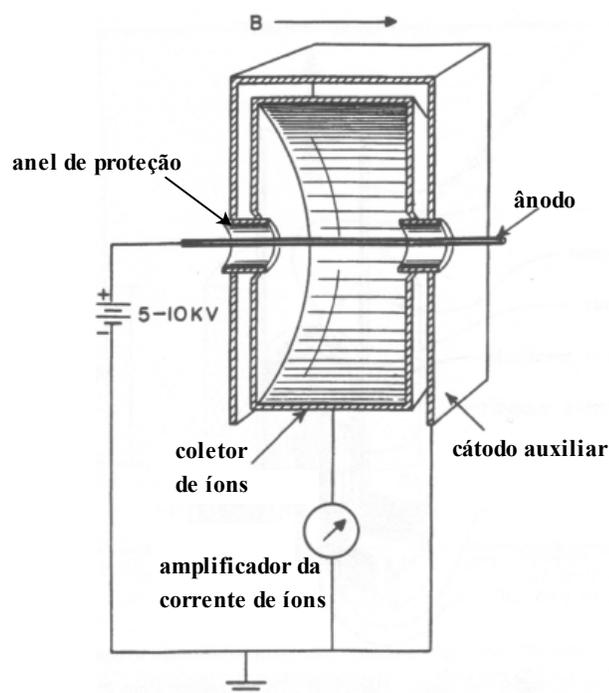


Ilustração 4.19: Esquema de medidor por ionização tipo magnetron invertido [158]. Um fio central serve de ânodo e um cilindro oco externo serve de cátodo coletor de íons. Os anéis de proteção que são mantidos no potencial do cátodo para evitar correntes de emissão de campo entre cátodo e ânodo.

Na *ilustração 4.20,b* mostra-se a curva de calibração deste tipo de medidor, indicando o seu comportamento suave e contínuo em comparação ao medidor Penning.

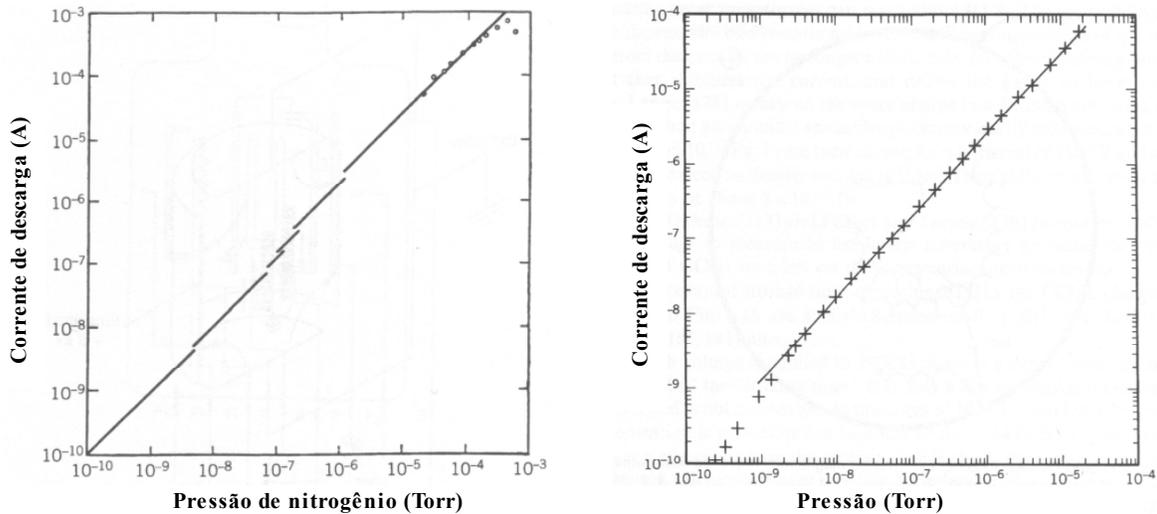


Ilustração 4.20: Curva de calibração de medidor Penning (a) e curva de calibração de medidor comercial tipo magnetron invertido (b). A curva de medidor Penning mostra descontinuidades graves a partir da região entre 10^{-5} - 10^{-6} torr. [158].

Outro medidor de catodo frio foi desenvolvido por Redhead em 1959 [160]. É similar ao medidor magnetron invertido, porém tem as posições do ânodo e do catodo invertidas, como mostrado na *ilustração 4.21*, que é chamado de medidor tipo magnetron. O medidor tipo magnetron consiste de um ânodo cilíndrico, que é perfurado para melhorar o fluxo de gás e de um catodo em forma de carretel. Neste tipo de medidor a ação de campos elétrico e magnético cruzados faz com que os elétrons permaneçam um grande tempo no espaço entre os eletrodos, levando a uma probabilidade maior de colisão e formação de íons. Aos elétrons da descarga somam-se também elétrons secundários oriundos das colisões entre os íons e o catodo. Este tipo de medidor é operado no intervalo entre 10^{-7} e 10^{-13} torr, sendo que acima de 10^{-10} torr apresenta linearidade entre a corrente iônica e a pressão. Além disso, acima desta pressão sua sensibilidade é aproximadamente 10 vezes maior que a sensibilidade do medidor tipo magnetron invertido [158].

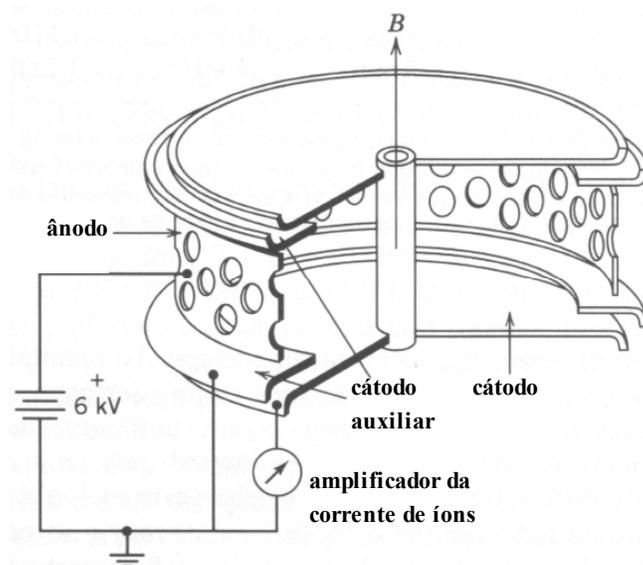


Ilustração 4.21: Esquema de medidor por ionização tipo magnetron [158], composto de um ânodo cilíndrico perfurado e um catodo em forma de carretel. A ação de campos elétrico e magnético cruzados faz com que os elétrons permaneçam um grande tempo no espaço entre os eletrodos.

4.2.3 Espectrômetro de massa tipo quadrupolo

Um espectrômetro de massa tipo quadrupolo (quadrupole mass spectrometer – QMS) é um filtro elétrico de massa. Para isso, frações dos gases analisados são ionizadas numa fonte de íons. Esses íons em seguida são acelerados sob tensões baixas (5 – 15 V) e assim chegam em direção z no campo do quadrupolo que compõe-se de quatro bastões arranjados exatamente paralelos, como vê se na *ilustração 4.22*. Estes bastões, que no caso ideal seriam formados com uma seção hiperbólica, têm um comprimento de 10 – 30 cm e são equidistantemente espaçados arranjados nos quatro pontas de um quadrado. O diâmetro r_0 dos bastões, que na prática são formados com uma seção cilíndrica, tem o mesmo valor como o raio do círculo em qual eles são arranjados. Entre os bastões um campo elétrico é aplicado assim que sempre dois bastões opostos ficam nas potenciais de corrente contínua $+\Phi_0$ ou $-\Phi_0$. Destas, tensões alternadas de alta frequência são superpostionadas ($\sim 10^8$ Hz) que são deslocados na fase de 180° entre os pares de bastões. Massas diferentes agora são separadas campo elétrico resultado que força os íons em trajetórias oscilantes diferentes,

que, dependente dos potenciais das tensões contínuas e alternadas, são estáveis somente para íons com uma relação massa para carga específica. Estes íons assim conseguem passar o arranjo do quadrupolo e chegam a um amplificador de elétrons secundários e contribuem para o sinal medido. Íons com trajetórias instáveis, porém, colidem com os bastões onde são neutralizados [161,162,163].

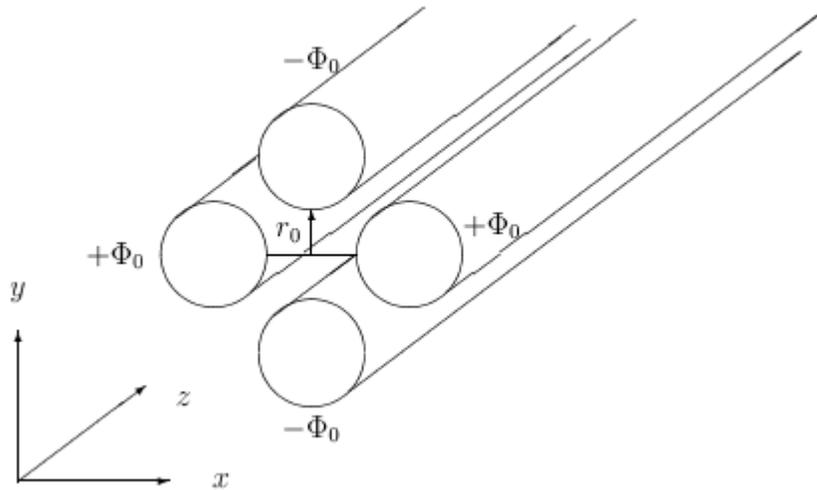


Ilustração 4.22: O arranjo dos bastões de um filtro de massas tipo quadrupolo. Os bastões idealmente hiperbólicos, na prática, são formados com uma seção cilíndrica [161].

4.3 Planejamento, construção e manejo do sistema UHV

4.3.1 Princípios da construção

No *capítulo 4.1.2* aspectos fundamentais para a concepção do sistema de UHV e o trabalho com a câmara foram antecipados. O projeto das peças foi realizado pelo software Solid Works [6]. Modelos 3D das diferentes peças para o conjunto do sistema para medições de emissão de campo foram desenhados. Através desses modelos o controle instantâneo da interação espacial das peças no conjunto e a interação entre certos subconjuntos foi possível. Com isto, por exemplo, a transfrência de amostras entre diferentes manipuladores foi simulada, e o resultado de correções eventuais pode ser feito e novamente avaliada rapidamente. No *apêndice B* observa-se o conjunto do porta-amostra que é localizado embaixo do eletrodo para as medições de emissão de campo. Desenhos de subconjuntos também ajudam muito na fabricação das peças na oficina mecânica. Assim o encaixamento das peças já pode ser testado e controlado na produção, e erros de construção podem ser corrigidos.

Antes de se enviar as peças para serem produzidas, os desenhos 3D têm que ser transformados em desenhos técnicos. O *Apêndice C* mostra os diferentes estilos de apresentação concluindo com o desenho 2D incluindo as três principais vistas de secção (iv). Através deste desenho técnico a geometria da peça é completamente definida e suficiente para o operário da oficina mecânica fabricá-la. Outras peças como flanges com passantes e diversas flanges padrões foram diretamente encomendadas nas correspondentes companhias. Um sumário das peças usadas para construção do sistema pode ser visto no *apêndice D*.

4.3.2 Montagem experimental

Na *ilustração 4.23* observa-se a montagem experimental do sistema de UHV com todos os seus principais componentes.

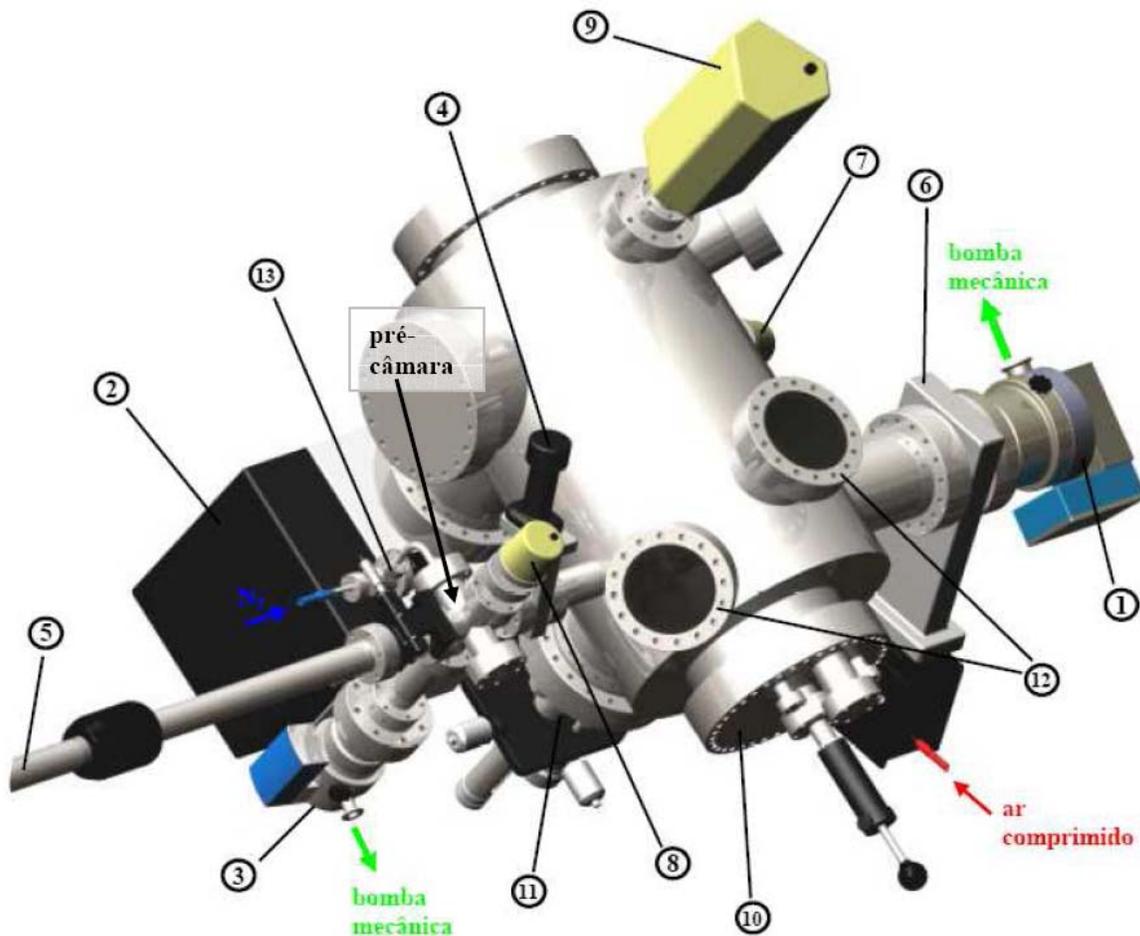


Ilustração 4.23: Montagem experimental do sistema de UHV com as bombas, os manipuladores e medidores. Os componentes numerados e as suas funções são explicados no texto a seguir.

O sistema é composto por uma câmara cilíndrica principal feita de um aço inox compatível com o ambiente de UHV, com o comprimento de 550 mm e o diâmetro de 350 mm. Ela é bombeada de uma bomba turbomolecular (1) com a velocidade de bombeamento de 210 l/s para N_2 (Pfeiffer TMU 261 P), junto com a bomba iônica (2), que tem a velocidade de bombeamento de 300 l/s com respeito a N_2 (Varian Valcon Plus 300 tipo diodo). As considerações para estimar a potência de bombeamento foram baseadas nas experiências do trabalho anterior que tem um sistema de UHV similar [164]. Assim, é esperada uma pressão básica na região de baixa pressão é na ordem de grandeza de 10^{-10} mbar. Para facilitar o trabalho nas pressões de UHV uma pré-câmara foi projetada em forma de uma

cruz de tubos com seis saídas, para introduzir e trocar amostras na câmara principal sem quebrar o vácuo. Esta pré-câmara é bombeada com uma bomba turbomolecular menor (3) com a velocidade de bombeamento de 59 l/s com respeito a N₂ (Pfeiffer TMU 071 P) e é esperada uma pressão básica na ordem de 10⁻⁸ mbar. As duas bombas turbomoleculares são conectadas a uma bomba rotativa de palhetas (Pfeiffer DUO 10M), que gera o pré-vácuo necessário. Uma válvula gaveta manual (4) separa a câmara principal e a pré-câmara. Normalmente ela está fechada e só será aberta quando introduzir ou tirar amostras da câmara principal através de um manipulador magnético (5). No outro lado da câmara a bomba turbomolecular pode ser separada do sistema de vácuo devido à válvula gaveta pneumática (6). Ao contrário à válvula (4), a válvula (6) principalmente fica aberta e só fecha em caso de blecaute. Assim ela impede a quebra do vácuo por fechar o único orifício permanente da câmara principal. O fechamento é efetuado pelo ar comprimido que sempre deve estar ligado na válvula. Se o período do blecaute não for muito grande, o sistema pode ser usado sem grande interrupção, depois religar as bombas e medidores. A válvula também pode ser fechada de propósito para conduzir medições que são susceptíveis a perturbações por vibrações mecânicas. Neste caso, o vácuo pode ser mantido somente pelo uso da bomba iônica.

A pressão na câmara principal e na pré-câmara é medida por dois sensores de pressão tipo cátodo frio (7)+(8), com o intervalo de medição 10⁻² – 10⁻¹¹ mbar (Pfeiffer IKR270) e o intervalo de medição 10⁻² – 10⁻⁹ mbar (Pfeiffer IKR261), respectivamente. O sistema é equipado com um espectrômetro de massa tipo quadrupolo (9) com a faixa de massa 1-100 uma (QMS 200 F1) para análise de gases residuais que, em primeiro lugar, foi projetado para detecção de vazamentos por hélio.

O sistema de UHV foi planejado para conduzir medições de emissão de campo. Para isso, duas flanges especiais foram fabricadas para realizar o arranjo amostra-eletrodo. A posição do eletrodo é mantida por um bastão de suporte horizontal, soldado em uma flange cega, que por sua vez é montada na flange (10). Para posicionar a amostra em uma certa posição relativa à posição fixa do eletrodo, uma mesinha suporte é sustentada em um bastão vertical, cuja posição é controlada por um manipulador em três dimensões na flange (11). A posição do eletrodo relativa à superfície de amostras pode ser observada mediante duas

flanges com visores (12), localizadas exatamente em cima do eletrodo e a um certo ângulo relativo ao arranjo amostra-eletrodo.

Para quebrar o vácuo na câmara principal, uma válvula em ângulo (13) foi conectada na pré-câmara para afluir o sistema com nitrogênio (com válvula gaveta (4) aberta).

Para sustentar o sistema inteiro, uma mesa de aço inoxidável foi construída como observa-se na *ilustração 4.24*. Além da capacidade de carga e a estabilidade mecânica, esta construção é considerada pouco susceptível a vibrações mecânicas auto-sustentadas. Esta característica é muito importante para aplicações futuras, como a inclusão de um microscópio de efeito túnel, por exemplo. A câmara cilíndrica é sustentada por dois suportes (A)+(B) que suportam o maior peso. Os suportes (C)+(D) são empregados para garantir a posição fixa da câmara em cima da mesa. Além disso, o suporte (D) protege o manipulador magnético com a flange correspondente de absorver as eventuais forças mecânicas, que podem aparecer por falta de cautela no trabalho com o sistema. Dois suportes verticais, embaixo da câmara, foram projetados para estabilizar a bomba iônica e assim aliviar a solda da flange correspondente, aplicando quatro parafusos nas roscas, que já foram consideradas na bomba pelo fabricante (E).

A compensadora de alinhamento (F) tem a função de compensar imprecisões na fabricação da câmara pelas tolerâncias na solda das flanges, que nesse caso podem ter um efeito grande devido ao comprimento do manipulador. O tubo (G) entre pré-câmara e bomba turbomolecular foi introduzido para posicionar a bomba embaixo da mesa a fim de não atrapalhar o trabalho nessa região e termina com um adaptador da flange CF DN40 do tubo para a flange CF DN63 da bomba turbomolecular.

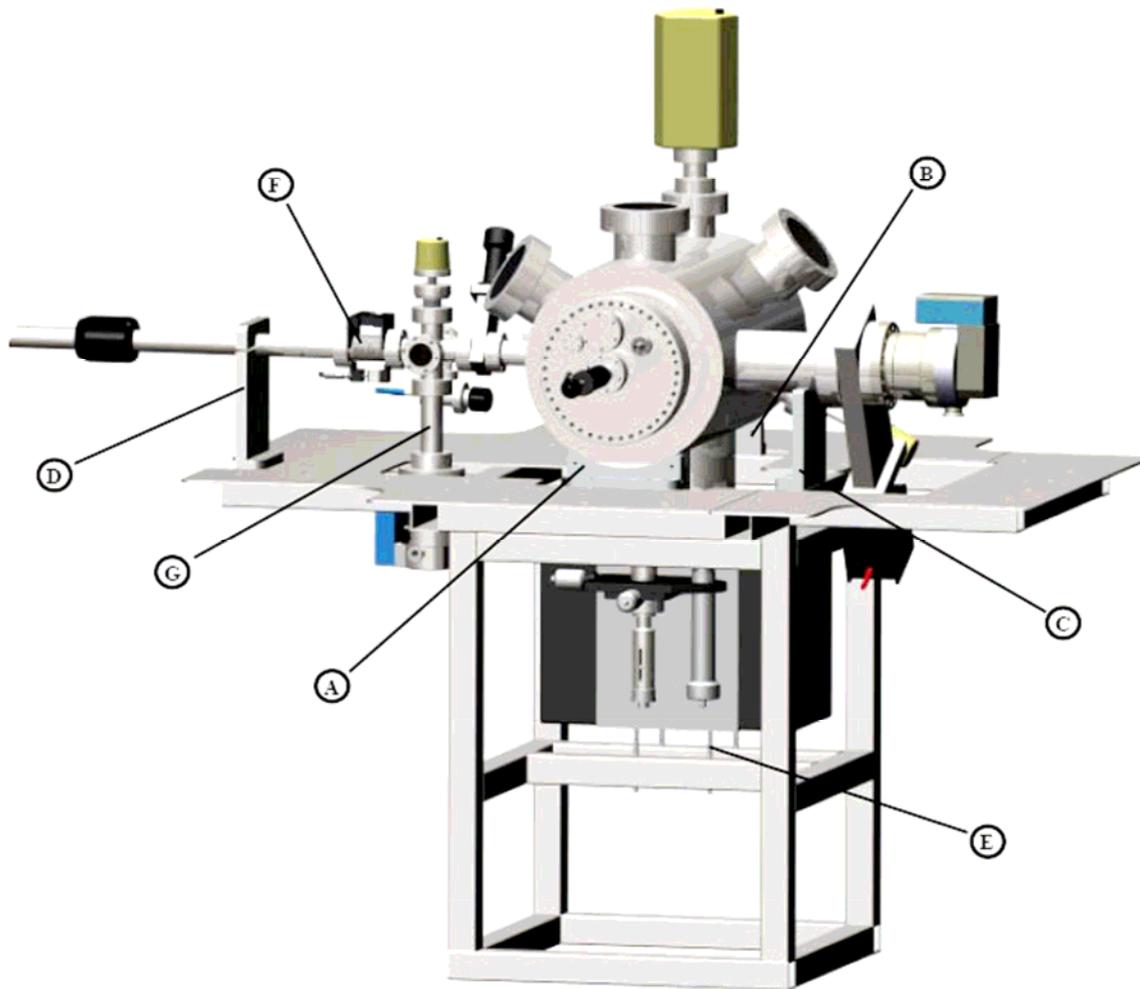


Ilustração 4.24: Fixação mecânica da câmara de UHV com as bombas, os manipuladores e medidores em cima de uma mesa de aço inox.

Na *ilustração 4.25* vê-se o esquema de sistema de vácuo e de bombeamento com os controladores utilizados. As bombas turbomoleculares da câmara principal e da pré-câmara são ligadas para os controladores “DCU 200” e “DCU 100”, respectivamente. O controlador “DCU 200” tem a função de mostrar a pressão da pré-câmara medida pelo “IKR261”, enquanto que a pressão da câmara principal, medida pelo “IKR270” é mostrado por um controlador separado “TPG 261”. O espectrômetro de massa “QMS 200 F1” é ligado em um computador e é controlado por software.

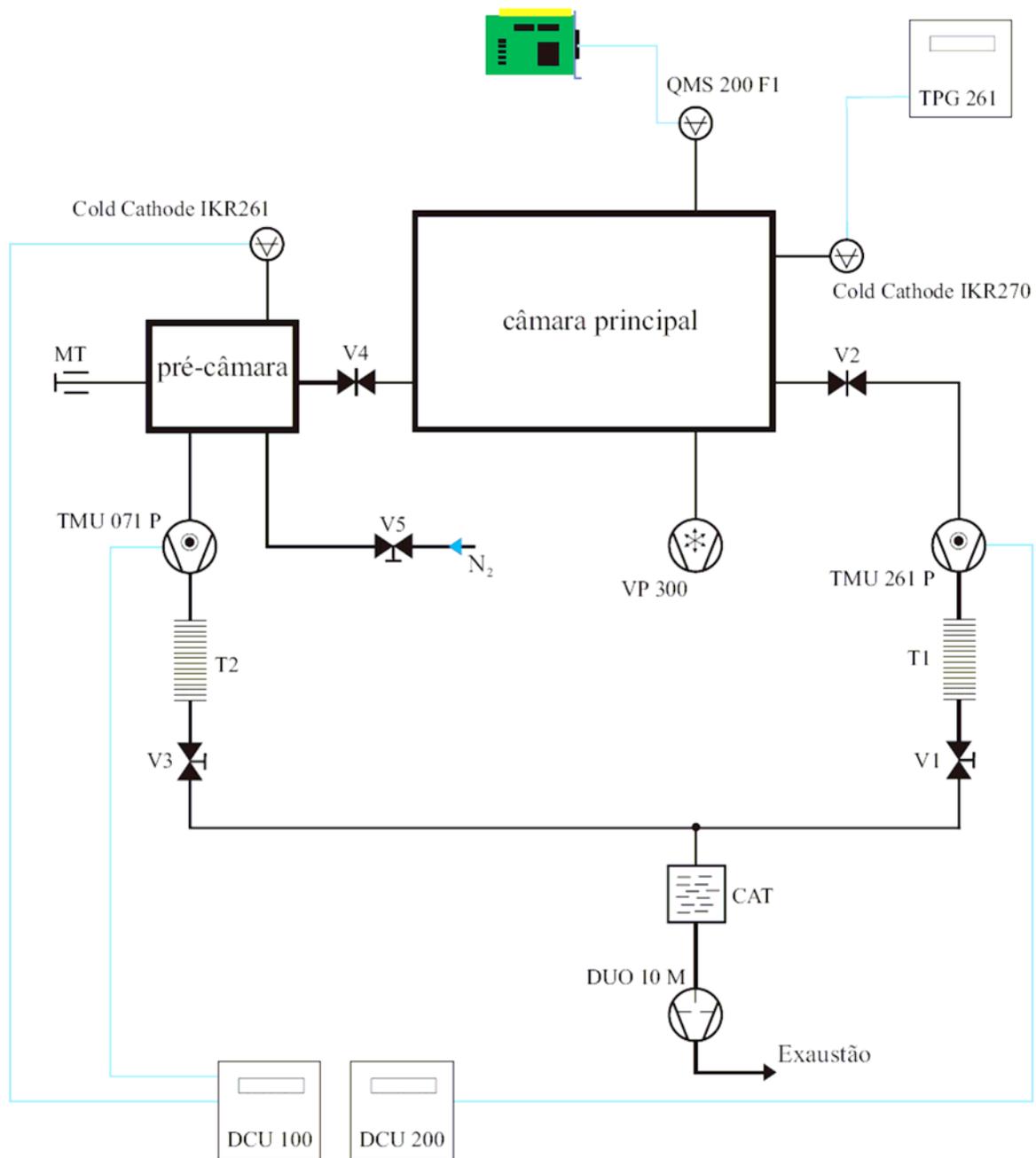


Ilustração 4.25: Esquema do sistema de vácuo e de bombeamento incluindo os controladores necessários. O texto apresenta uma explicação detalhada do sistema de bombeamento e seu manejo.

Para garantir um bom vácuo, livre de óleo, entre as bombas turbomoleculares e a bomba mecânica, uma armadilha catalisadora é colocada. Com as válvulas V1 e V3 o pré-vácuo pela bomba mecânica pode ser gerado para as duas bombas turbomoleculares separadamente. Isto é necessário para a troca de amostras via a pré-câmara. Depois de inserir as amostras na pré-câmara, durante o processo de seu esvaziamento, a válvula V1 fica fechada para evitar que a pressão no volume do tubo T1 aumente temporariamente até chegar a pressão atmosférica, quando abre-se a válvula V3. Enquanto isso a TMU 261 P fica ligada, aproveitando como pré-vácuo o volume esvaziado do tubo T1. Caso o sistema de pré-vácuo não tenha vazamentos significantes, por causa da grande diferença de pressão de 6 - 7 ordens de grandeza, a câmara principal pode ser bombeada deste modo, principalmente por várias horas sem prejuízo da pressão básica.

Na *ilustração 4.26* vê-se o arranjo da amostra em cima do suporte que é controlado pelo manipulador em três dimensões para definir a posição vertical e horizontal relativa ao eletrodo de cima. Como a amostra é eletricamente contactada pelo suporte manipulável (normalmente potencial da terra) e o eletrodo de cima fica em um potencial relativamente alto em relação a isto, tanto o suporte quanto o eletrodo têm que ser eletricamente isolados do sistema. Por isto duas peças de cerâmica foram projetadas para sustentar o eletrodo e o suporte da amostra. Estas peças de cerâmica estão fixadas com parafusos conforme *ilustração 4.26*. Em todos os casos, os parafusos têm que ser apertados com muito cuidado para não quebrar as peças de cerâmica. Para uma boa fixação, contraporcas tem que ser empregadas para evitar que as porcas soltem-se (como a fixação do eletrodo na *ilustração 4.26*, mas contrário aos três parafusos ao lado). Para compensar imprecisões na fabricação da câmara pelas tolerâncias na solda dos flanges e garantir a orientação paralela entre superfície de amostra e eletrodo, o suporte que sustenta a cerâmica do eletrodo foi planejado para ser ajustável. Os dois parafusos ao lado do cilindro (P1+P2), que encaixa no bastão horizontal, permitem o ajuste da rotação em um plano e o arranjo mais a frente permite a rotação do eletrodo em torno do eixo do parafuso P3, para ajustar a rotação em um plano perpendicular ao anterior. O furo do parafuso P4, neste caso, permite a rotação de 7° em as duas direções relativo à posição horizontal nesse plano.

Os contatos elétricos são efetuados com fios de cobre, isolados por Kapton[®] ou pérolas de cerâmica, que simplesmente estão fixas nos extremos entre duas porcas tanto no

suporte como no eletrodo. Os outros extremos dos fios eletricamente conectados com o suporte e com o eletrodo são ligados por conectores em vácuo a dois passantes elétricos coaxiais nos flanges (11) e (10) da *ilustração 4.23*, respectivamente.

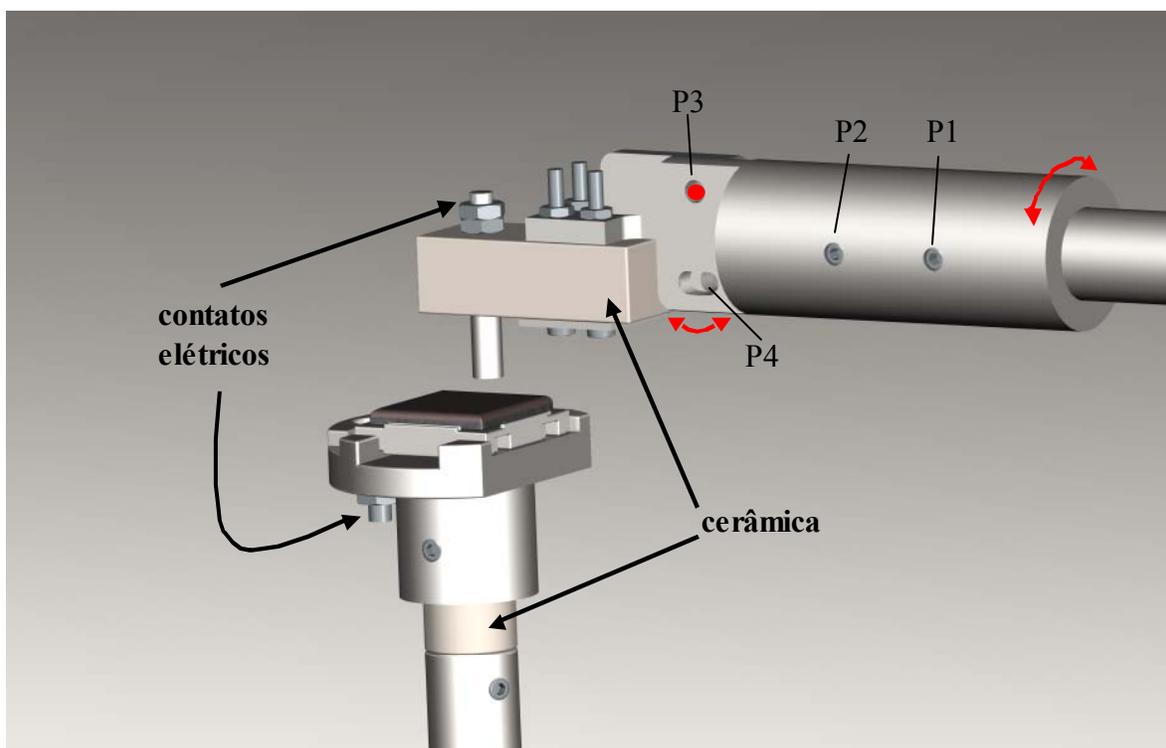


Ilustração 4.26: O arranjo da amostra em cima do suporte relativo ao eletrodo de cima. O eletrodo e o suporte são eletricamente isolados do sistema por duas peças de cerâmica. As setas ilustram os dois graus de liberdade de rotação para ajustar o eletrodo paralelamente a superfície da amostra.

5 Conclusões

Antes de discutir os dados resultados das medições de emissão por campo de amostras de diamante policristalino dopado com boro, uma revisão minuciosa da teoria de diamante e do efeito de emissão por campo foi apresentada para obter compreensão dos efeitos físicos relacionados importantes. Fatores que têm influência na emissão são a afinidade eletrônica negativa do diamante, o transporte de portadores dentro dos filmes crescidos, a existência de uma série de bandas de energia dentro do gap fundamental e o enriquecimento do campo elétrico nas pontas das facetas cristalinas do diamante policristalino. Dependendo da estrutura cristalina e da dopagem, a emissão de elétrons limita-se a certas regiões da superfície. Em caso de baixa dopagem, por exemplo, os lugares da emissão não são as pontas das facetas cristalinas, mas sim as regiões entre os grãos. Neste caso, as impurezas da grafite entre os grãos podem dominar o transporte de portadores através dos filmes do diamante policristalino.

Na parte experimental foi descrito o crescimento de filmes de diamante microcristalino por CVD de filamento quente dopados com boro. A concentração B/C usada durante do crescimento foi modulada entre 1000 - 15000 ppm e relacionada com os campos limiaries das diferentes amostras. Os valores em todos os casos ficaram abaixo de $10 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ e chegaram ao valor mínimo de $E_{\text{th}} = 3,9 \text{ V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ no caso da concentração B/C 2000 ppm. Na discussão dos dados, porém, a relação entre concentração B/C e campo limiar mostrou ser mais complexa. Por um lado o campo limiar diminui com concentrações B/C maiores pelo aumento da condutibilidade elétrica dos filmes devido a maior dopagem, mas por outro lado o excesso de boro tem por consequência uma influência negativa na morfologia da superfície dos filmes, resultando em campos limiaries maiores. No caso de concentrações B/C para além de 2000 ppm, a saturação de dopagem é observada com a média da resistividade mínima de $0,7 \Omega\cdot\text{cm}$. Como a resistividade para concentrações B/C maiores é constante e independente da estrutura policristalina o mecanismo da condutibilidade pelas bordas entre os grãos do diamante não influencia no transporte de elétrons nos filmes crescidos.

No final da tese o novo sistema de UHV, incluindo as bombas e medidores de vácuo, a pré-câmara, os manipuladores e a infraestrutura do laboratório foi montado e ligado. A

pressão básica chegou na ordem de 10^{-9} mbar sem aquecimento e deveria chegar na ordem de 10^{-10} mbar em funcionamento. Comparado com a pressão básica do sistema de vácuo existente na ordem de 10^{-6} mbar o nível de vácuo distingue-se de três a quatro ordens de grandeza mais baixa. Assim os problemas que ocorreram nas medições com o antigo sistema de UHV, particularmente a destruição dos filmes de diamante por relâmpagos devido à ionização de gases residuais, poderão ser evitados. Ao mesmo tempo o conjunto de manipuladores e suportes mecânicos dever garantir, que o manejo do sistema, incluindo o processo de medição e também a troca de amostras, seja seguro e confortável.

6 Bibliografia

- [1] W. Kaiser, W. L. Bond, Nitrogen, *A Major Impurity in Common Type I Diamond*, Phys. Rev. 115 (1959) 857
- [3] G.Sh. Gildenblat and P.E. Schmidt, *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, vol.1, M. Levinshtein, S. Rumyantsev and M. Shur, ed., World Scientific, London (1996)
- [2] G. Sh. Gildenblat, S. A. Grot, and A. Badzian, *The Electrical Properties and Device Applications of Homoepitaxial and Polycrystalline Diamond Films*, Proc. IEEE 79, 5 (1991) 647
- [4] V.S. Vavilov and E.A. Konorova, *Semiconducting diamonds*, Sov. Phys. Usp. 19 (1976) 301
- [5] T. Tachibana, Y. Ando, A. Watanabe, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao and K. Oura, *Diamond films grown by a 60-kW microwave plasma chemical vapor deposition system*, Diam. Rel. Mat. 10, 9-10 (2001) 1569
- [6] SolidWorks Corporation, *SolidWorks Education Edition Software*, SP3.1 (2005)
- [7] V. Baranauskas, M. C. Tosin, A. C. Peterlevitz, H. J. Ceragioli and S. F. Durrant, *Microcrystalline diamond deposition on a porous silicon host*, Mat. Sci. Eng. B 69 (2000) 171
- [8] V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, M. C. Tosin, S. F. Durrant, *Effects of the addition of helium on the synthesis of diamond films*, Thin Solid Films 377-378 (2000) 182
- [9] A. Kromka, T. Daniš, F. Balon, J. Janík and M. Vaněček, *Influence of nucleation parameters on growth of diamond thin films by hybrid hot filament CVD*, Diam. Rel. Mat. 12, 3-7 (2003) 356
- [10] C. Gu, Z. Jin, C. Wang, G. Zou, Y. Sakamoto and M. Takaya, *Growth of (100) orientation diamond film deposited by MWPCVD methods using the gaseous mixtures of CH₄, CO and H₂*, Diam. Rel. Mat. 7,6 (1998) 765
- [11] N. Jiang, S. Kujime, I. Ota, T. Inaoka, Y. Shintani, H. Makita, A. Hatta and A. Hiraki, *Growth and structural analysis of nano-diamond films deposited on Si substrates pretreated by various methods*, J. Cryst. Growth 218, 2-4 (2000) 265

- [12] M. D. Whitfield, J. A. Savage and R. B. Jackman, *Nucleation and growth of diamond films on single crystal and polycrystalline tungsten substrates*, *Diam. Rel. Mat.* 9, 3-6 (2000) 262
- [13] S.-H. Seo, T.-H. Lee and J.-S. Park, *Roughness control of polycrystalline diamond films grown by bias-enhanced microwave plasma-assisted CVD*, *Diam. Rel. Mat.* 12, 10-11 (2003) 1670
- [14] O. A. Williams, R. B. Jackman, *Diamond growth on hot-filament chemically vapour-deposited diamond for surface conductive device applications*, *Diam. Rel. Mat.* 13 (2004) 166
- [15] L. Wang, J. Lu, Q. Su, N. Wu, J. Liu, W. Shi and Y. Xia, *[100]-textured growth of polycrystalline diamond films on alumina substrates by microwave plasma chemical vapor deposition*, *Mat. Lett.*, In Press, Corrected Proof, (2006)
- [16] N. Ali, Q. H. Fan, W. Ahmed and J. Gracio, *Deposition of polycrystalline diamond films using conventional and time-modulated CVD processes*, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 155
- [17] N. Ali, Q. H. Fan, Y. Kousar, W. Ahmed and J. Gracio, *Implementation of the time-modulated process to produce diamond films using microwave-plasma and hot-filament CVD systems*, *Vacuum* 71, 4 (2003) 445
- [18] J. H. D. Rebello, D. L. Straub and V. V. Subramaniam, *Diamond growth from a CO/CH₄ mixture by laser excitation of CO: Laser excited chemical vapor deposition*, *J. Appl. Phys.* 72, 3 (1992) 1133
- [19] J. H. D. Rebello, V. V. Subramaniam, T. S. Sudarshan, *Diamond growth by laser-driven reactions in a CO/H₂ mixture*, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 899
- [20] S. Kumar and M. Malhotra, *Growth of polycrystalline diamond films on stainless steel without external barrier layers using oxy-acetylene flame*, *Diam. Rel. Mat.* 7, 7 (1998) 1043
- [21] J. G. Buijnsters, F. M. van Bouwelen, J. J. Schermer, W. J. P. van Enkevort and J. J. ter Meulen, *Chemical vapour deposition of diamond on nitrided chromium using an oxyacetylene flame*, *Diam. Rel. Mat.* 9, 3-6 (2000) 341

- [22] V. G. Pereverzev, A. S. Pozharov, V. I. Konov, V. G. Ralchenko, H. Brecht, S. Metev and G. Sepold, *Improved DC arc-jet diamond deposition with a secondary downstream discharge*, *Diam. Rel. Mat.* 9, 3-6 (2000) 373
- [23] T. B. Huang, W. Z. Tang, F. X. Lu, N. Ali and J. Gracio, *Influence of plasma power over growth rate and grain size during diamond deposition using DC arc plasma jet CVD*, *Thin Solid Films* 429, 1-2 (2003) 108
- [24] S. Sciortino, S. Lagomarsino, F. Pieralli, E. Borchini and E. Galvanetto, *Polycrystalline diamond synthesis by means of high power pulsed plasma glow discharge CVD*, *Diam. Rel. Mat.* 11, 3-6 (2002) 573
- [25] Y. Bai, Z. Jin, X. Lv, Z. Jiang, X. Han, J. Wang and H. Wu, *High rate growth of thick diamond films by high-current hot-cathode PCVD*, *J. Cryst. Growth* 280, 3-4 (2005) 539
- [26] E. Ruska, *The Development of the Electron Microscope and of Electron Microscopy*, Nobel lecture (1986)
- [27] PhotoMetrics, Inc., *Pagina Web de PhotoMetrics, Inc.*, <http://www.photometrics.net/fesem.html>, 22.02.2006 (2006)
- [28] W. Otting, *Der Raman-Effekt und seine analytischen Anwendungen*, Springer-Verlag (1952)
- [29] S. A. Solin and A. K. Ramdas, *Raman Spectrum of Diamond*, *Phys. Rev. B* 1, 4 (1970) 1687
- [30] J. Narayan, A. R. Srivatsa, M. Peters, S. Yokota and K. V. Ravi, *On epitaxial growth of diamond films on (100) silicon substrates*, *Appl. Phys. Lett.* 53, 19 (1988) 1823
- [31] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild and P. Koidl, *Resonant Raman scattering of amorphous carbon and polycrystalline diamond films*, *Phys. Rev. B* 40, 3 (1989) 1817
- [32] W. A. Yarbrough, R. Messier, *Current Issues in the Chemical Vapor Deposition of Diamond*, *Science* 247, 4943 (1990) 688
- [33] R. J. Nemanich, S. A. Solin, *First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite*, *Phys. Rev. B* 20, 2 (1979) 392

- [34] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, and R. E. Scroder, *Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films*, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1988) 1783
- [35] L. B. Valdes, *Resistivity measurements on germanium for transistors*, Proc. Inst. Radio Engrs. 42 (1954) 420
- [36] E. M. Giroto, I. A. Santos, *Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente*, Quim. Nova 25, 4 (2002) 639
- [37] S. Kajihara, A. Antonelli and J. Bernholc, N-type doping and diffusion of impurities in diamond, Proc. Fall 1989 MRS Meeting 162, Boston, MA (1989) 315
- [38] A. T. Collins and A. W. S. Williams, *The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond*, J. Phys. C: Solid State Phys. 4 (1971) 1789
- [39] A. T. Collins, *Diamond electronic devices — can they outperform silicon or GaAs?*, Mater. Sci. Eng. B 11 (1992) 257
- [40] H. Kato, H. Watanabe, S. Yamasaki, H. Okushi, *N-type doping on (001)-oriented diamond*, Diam. Rel. Mat., In Press (2006)
- [41] S. Koizumi, T. Teraji and H. Kanda, *Phosphorus-doped chemical vapor deposition of diamond*, Diam. Rel. Mat. 9 (2000) 935
- [42] G. M. Prinz, K. Thonke, R. Sauer and S. Koizumi, *Donor phosphorus interactions observed by bound exciton luminescence in CVD diamond*, Diam. Rel. Mat., In Press, (2006)
- [43] M. Werner, O. Dorsch, H. U. Baerwind, E. Obermeier, L. Haase, W. Seifert, A. Ringhandt, C. Johnston, S. Romani, H. Bishop and P. R. Chalker, *Charge transport in heavily B-doped polycrystalline diamond films*, Appl. Phys. Lett. 64, 5 (1994) 595
- [44] E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson and S. M. Stishov, *Superconductivity in diamond*, Nature 428 (2004) 542
- [45] S. Gupta, B. R. Weiner, G. Morell, *Room-temperature electrical conductivity studies of sulfur-modified microcrystalline diamond thin films*, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 491
- [46] T. H. Borst and O. Weis, *Electrical characterization of homoepitaxial diamond films doped with B, P, Li and Na during crystal growth*, Diam. Rel. Mat. 4, 7 (1995) 948

- [47] B. Massarani, M. Caillot, J. C. Bourgoin, *Hopping-conductivity changes with the concentration of compensating centers*, Phys. Rev. B 15, 4 (1977) 2224
- [48] B. Massarani, J. C. Bourgoin and R. M. Chrenko, *Hopping conduction in semiconducting diamond*, Phys. Rev. B 17 (1978) 1758
- [49] V. S. Vavilov, A. A. Gippius and Y. A. Konorova, *Electrical and optical process in diamond*, Nauka (publishing house), Office of Physical Mathematical Literature, Moscow, USSR (1985)
- [50] N. F. Mott and E. A. Davies, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon, Oxford Chap. 6 (1971)
- [51] K. Nishimura, K. Das, and J. T. Glass, *Material and electrical characterization of polycrystalline boron-doped diamond films grown by microwave plasma chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. 69, 5 (1991) 3142
- [52] Z.-H. Huang, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky and T. E. Sullivan, *Theoretical study of field emission from diamond*, Appl. Phys. Lett. 65, 20 (1994) 2562
- [53] T. Tshepe, J.F. Prins, M. J. R. Hoch, *Metal-insulator transition in boron-ion implanted type IIa diamond*, Diamond and Related Materials 8, 8 (1999) 1508
- [54] A. S. Vishnevskii, A. G. Gontar', V. I. Torishnii and A. A. Shul'zhenko, *Electrical conductivity of heavily doped p-type diamond*, Sov. Phys. Semicond. 15 (1981) 659
- [55] Y. Takano, M. Nagao, K. Kobayashi, H. Umezawa, I. Sakaguchi, M. Tachiki, T. Hatano, H. Kawarada, *Superconductivity in Diamond Thin Film Well-Above Liquid Helium Temperature*, Appl. Phys. Lett. 85, 14 (2004) 2851
- [56] T. Yokoya, T. Nakamura, T. Matsushita, T. Muro, Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Kawarada and T. Oguchi, *Origin of the metallic properties of heavily boron-doped superconducting diamond*, Nature 438 (2005) 647
- [57] P. W. Anderson, *The Resonating Valence Bond State in La_2CuO_4 and Superconductivity*, Science 235, 4793 (1987) 1196
- [58] G. Baskaran and P. W. Anderson, *Gauge theory of high-temperature superconductors and strongly correlated Fermi systems*, Phys. Rev. B 37, 1 (1988) 580

- [59] Z. Zou, P. W. Anderson, *Neutral fermion, charge- e boson excitations in the resonating-valence-bond state and superconductivity in La_2CuO_4 -based compounds*, Phys. Rev. B 37, 1 (1988) 627
- [60] G. Baskaran, *Resonating valence bond mechanism of impurity band superconductivity in diamond*, Preprint at <http://arXiv.org/cond-mat/0404286> (2004)
- [61] Y. Muto, T. Sugino, J. Shirafuji and K. Kobashi, *Electrical conduction in undoped diamond films prepared by chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. 59, 7 (1991) 843
- [62] Y. Iseri, M. Honda, Y.-D. Kim, T. Ando, W. Choi and H. Tomokage, *Surface resistance and field emission current measurements on chemically vapour deposited polycrystalline diamond measured by scanning probe methods*, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 171
- [63] L. Zhang, T. Sakai, N. Sakuma, T. Ono, and K. Nakayama, *Nanostructural conductivity and surface-potential study of low-field-emission carbon films with conductive scanning probe microscopy*, App. Phys. Lett. 75, 22 (1999) 3527
- [64] Y.- D. Kim, W. Choi, C.- H. Wang, T. Ando, H. Jeon, S.- Y. Chang and H. Tomokage, *Field-Emission Activation on Boron-Doped Chemical-Vapor-Deposited Polycrystalline Diamond Films*, Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 3081
- [65] R. H. Fowler, L. W. Nordheim, *Electron Emission in Intense Electric Fields*, Proc. Roy. Soc. (London) A 119 (1928) 173
- [66] L. W. Nordheim, *The Effect of the Image Force on the Emission and Reflexion of Electrons by Metals*, Proc. Roy. Soc. (London) A 121 (1928) 626
- [67] E. L. Murphy and R. H. Good, Jr., *Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region*, Phys. Rev. 102, 6 (1956) 1464
- [68] E. Schrödinger, *An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules*, Phys. Rev. 28 (1926) 1049
- [69] G. Wentzel, *Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingungen für die Zwecke der Wellenmechanik*, Zeits. f. Phys. 38 (1926) 518
- [70] H. A. Kramers, *Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung*, Zeits. f. Phys. 39, (1926) 828

- [71] L. Brillouin, *La mecanique ondulatoire de Schrodinger; une methode generale de resolution par approximations*, Comptes Rendus 183 (1926) 24
- [72] R. G. Forbes, *Field emission: New theory for the derivation of emission area from a Fowler-Nordheim plot*, J. Vac. Sci. Tech. B 17, 2 (1999) 526
- [73] T Utsumi, *Keynote Address Vacuum microelectronics: What's New and Exciting*, IEEE Trans. Elec. Dev. 38, 10 (1991) 2276
- [74] G. E. Vibrans, *Vacuum Voltage Breakdown as a Thermal Instability of the Emitting Protrusion*, J. Appl. Phys. 35 (1964) 2855
- [75] Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, A. R. Krauss, *Field emission from nanotube bundle emitters at low fields*, Appl. Phys. Lett. 70, 24 (1997) 3308
- [76] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, *Field emission from carbon nanotubes for displays*, Diam. Rel. Mat. 9 (2000) 1184
- [77] O. Gröning, O. M. Küttel, Ch. Emmenegger P. Gröning and L. Schlapbach, *Field emission properties of carbon nanotubes*, J. Vac. Sci. Tech. B 18, 2 (2000) 665
- [78] S.-H. Jeong, H.-Y. Hwang, K.-H. Lee, Y. Jeong, *Template-based carbon nanotubes and their application to a field emitter*, Appl. Phys. Lett. 78, 14 (2001) 2052
- [79] R. Stratton, *Theory of Field Emission from Semiconductors*, Phys. Rev. 125, 1 (1962) 67
- [80] K. L. Jensen, *Improved Fowler-Nordheim equation for field emission from semiconductors*, J. Vac. Sci. Tech. B 13, 2 (1995) 516
- [81] F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, and D. E. Eastman, *Quantum photoyield of diamond(111)—A stable negative-affinity emitter*, Phys. Rev. B 20, 624 (1979)
- [82] J. van der Weide, Z. Zhang, P. K. Baumann, M. G. Wensell, J. Bernholc and R. J. Nemanich, *Negative-electron-affinity effects on the diamond (100) surface*, Phys. Rev. B 50, 5803 (1994)
- [83] C. Bandis and B. B. Pate, *Photoelectric emission from negative-electron-affinity diamond (111) surfaces: Exciton breakup versus conduction-band emission*, Phys. Rev. B 52, 12056 (1995)
- [84] J. Robertson, *Electron affinity of carbon systems*, Diamond and Related Materials 5, 6, 797 (1996)

- [85] M. J. Rutter and J. Robertson, *Ab initio calculation of electron affinities of diamond surfaces*, Phys. Rev. B 57, 9241 (1998)
- [86] J. Ristein, *Electronic properties of diamond surfaces - blessing or curse for devices?*, Diamond and Related Materials 9, 3, 1129 (2000)
- [87] J. B. Cui, J. Ristein and L. Ley, *Electron Affinity of the Bare and Hydrogen Covered Single Crystal Diamond (111) Surface*, Phys. Rev. Let. 81, 2 (1998) 429
- [88] J. Topping, *On the Mutual Potential Energy of a Plane Network of Doublets*, Proc. R. Soc. London A 114 (1927) 67
- [89] Th. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaudeck, D. Porezag, H.-G. Busmann, W. Zimmermann-Edling, S. Lauer, *Stability, reconstruction, and electronic properties of diamond (100) and (111) surfaces*, Phys. Rev. B 48, 24–15 (1993) 18189
- [90] R. Graupner, M. Hollering, A. Ziegler, J. Ristein and L. Ley, *Dispersions of surface states on diamond (100) and (111)*, Phys. Rev. B 55, 16 (1997) 10841
- [91] J. Ristein, *Diamond surfaces: familiar and amazing*, Appl. Phys. A 82, 3 (2006) 377
- [92] G. Kern, J. Hafner, J. Furthmüller, G. Kresse, *(2 X 1) reconstruction and hydrogen-induced de-reconstruction of the diamond (100) and (111) surfaces*, Surf. Sci. 352-354 (1996) 745
- [93] Y. L. Yang and M. P. D'Evelyn, *Theoretical studies of clean and hydrogenated diamond (100) by molecular mechanics*, J. Vac. Sci. Tech. A 10 (1992) 978
- [94] M. Marsili, O. Pulci, F. Bechstedt and R. Del Sole, *Electronic structure of the C(111) surface: Solution by self-consistent many-body calculations*, Phys. Rev. B 72, (2005) 115415
- [95] G. Kern, J. Hafner, G. Kresse, *Atomic and electronic structure of diamond (111) surfaces I. Reconstruction and hydrogen-induced de-reconstruction of the one dangling-bond surface*, Sur. Sci. 366 (1996) 445
- [96] F. Maier, J. Ristein and L. Ley, *Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces*, Phys. Rev. B 64 (2001) 165411;
- [97] J. B. Cui, J. Ristein and L. Ley, *Dehydrogenation and the surface phase transition on diamond (111): Kinetics and electronic structure*, Phys. Rev. B 59, 8 (1999) 5847

- [98] G. Kern and J. Hafner, *Ab initio calculations of the atomic and electronic structure of clean and hydrogenated diamond (110) surfaces*, Phys. Rev. B 56, 7 (1997) 4203
- [99] Z.-H. Huang, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky and T. E. Sullivan, *Theoretical study of field emission from diamond*, Appl. Phys. Lett. 65, 20 (1994) 2562
- [100] Z.-H. Huang, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky and T. E. Sullivan, *Calculation of electron field emission from diamond surfaces*, J. Vac. Sci. Tech. B 13, 2 (1995) 526
- [101] W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin and L. Seibles, *Defect-enhanced electron field emission from chemical vapor deposited diamond*, J. Appl. Phys. 78, 4 (1995) 2707
- [102] O. Gröning, O. M. Küttel, P. Gröning and L. Schlapbach, *Field emission properties of nanocrystalline chemically vapor deposited-diamond films*, J. Vac. Sci. Tech. B 17, 5 (1999) 1970
- [103] C. Bandis and B. B. Pate, *Simultaneous field emission and photoemission from diamond*, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 366
- [104] G. B. Bachelet, G. A. Baraff and M. Schlüter, *Defects in diamond: The unrelaxed vacancy and substitutional nitrogen*, Phys. Rev. B 24 (1981) 4736
- [105] M. Araidai, K. Watanabe, *Ab initio study of field emission from hydrogen defects in diamond subsurfaces*, Appl. Surf. Sci. 237 (2004) 482
- [106] C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram, M. Lake, M. E. Kordesch, *Cold Field Emission from CVD Diamond Films Observed in Emission Electron Microscopy*, Electron. Lett. 27 (1991) 1459
- [107] F. Eacher, C. Wild, D. Behr, P. Koidl, *Electron field emission from thin fine-grained CVD diamond films*, Diam. Rel. Mat. 6 (1997) 1111
- [108] V. D. Frolov, A. V. Karabutov, V. I. Konov, S. M. Pimenov and A. M. Prokhorov, *Scanning tunnelling microscopy: application to field electron emission studies*, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) 815
- [109] S. G. Wang, Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, Q. Wang, D. J. Yang, Q. Zhou, Q. F. Huang, *Preparation and electron field emission properties of nano-diamond films*, Mat. Lett. 56 (2002) 948
- [110] S. G. Wang, Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, Q. Zhou, Q. Wang, D. J. Yang, J. Q. Li, S. Z. Shanyong, *Electron field emission enhancement effects of nano-diamond films*, Surf. Coat. Tech. 167 (2003) 143

- [111] S. G. Wang, Q. Zhang, S. F. Yoon, J. Ahn, D. J. Yang, Q. Wang, Q. Zhou, J. Q. Li, *Electron field emission from carbon nanotubes and undoped nanodiamond*, *Diam. Rel. Mat.* 12 (2003) 8
- [112] J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stöckli, L. Forró, A. Châtelain, *Field Emission from Carbon Nanotubes: A Comparative Study*, *Fullerenes 6* (Proc. of the ECS) (1998) 773
- [113] E.L.Givargizov, V.V.Zhirnov, N.N.Chubun and A.B. Voronin, *Diamond Cold Cathodes for Electron Guns*, 9th Int. Vac. Microelec. Conf., St. Petersburg (1996)
- [114] D. Theis, *Flat Panel Displays—Window on the Information Age*, Siemens' Sci. Tech., R&I 2 (1997)
- [115] A. Ghis, R. Meyer, P. Rambaud, F. Levy, and T. Leroux, *Sealed Vacuum Devices: Fluorescent Microtip Displays*, *IEEE Trans. Electr. Dev.* 38 (1991) 2320
- [116] M. Jenko, B. Erjavec, M. Milun, *High-resolution AES analysis and imaging of In-80Sn oxidized surface using field emission auger microprobe*, *Vac.* 71 (2003) 19
- [117] P. E. Batson, D. W. Johnson, J. C. H. Spence, *Resolution enhancement by deconvolution using a field emission source in electron energy loss spectroscopy*, *Ultramicrosc.* 41, 1-3 (1992) 137
- [118] Y.-T. Jang, Y.-H. Lee, B.-K. Ju, J.-H. Ahn, C.-K. Go, G.-S. Park, *Application of carbon nanotubes to the cathode ray tube-electron gun*, *Vac.* 68 (2003) 79
- [119] H. W. Mook, P. Kruit, *Construction and characterization of the fringe field monochromator for a field emission gun*, *Ultramicrosc.* 81 (2000) 129
- [120] V. V. Zhirnov, E. I. Chvargizov, N. N. Chubun, A. N. Stepanova, *Field-Emission Lamps Based on Diamond Coated Silicon Emitters*, *Tec.Dig. IVMC'97* Kyongju, Korea (1997) 490
- [121] E. I. Givargizov, *Flat-panel field-emission lamps for the illumination of liquid-crystal displays and field emission displays based on diamond-coated silicon points*, *J. Opt. Technol.* 66, 6 (1999) 525
- [122] S. Xia, X. Tao, and S. Jia, *Package of VME Pressure Sensors*, in *Technology Digest of the 12th International Vacuum Microelectronics Conference*, Ashville, NC (1998) 154

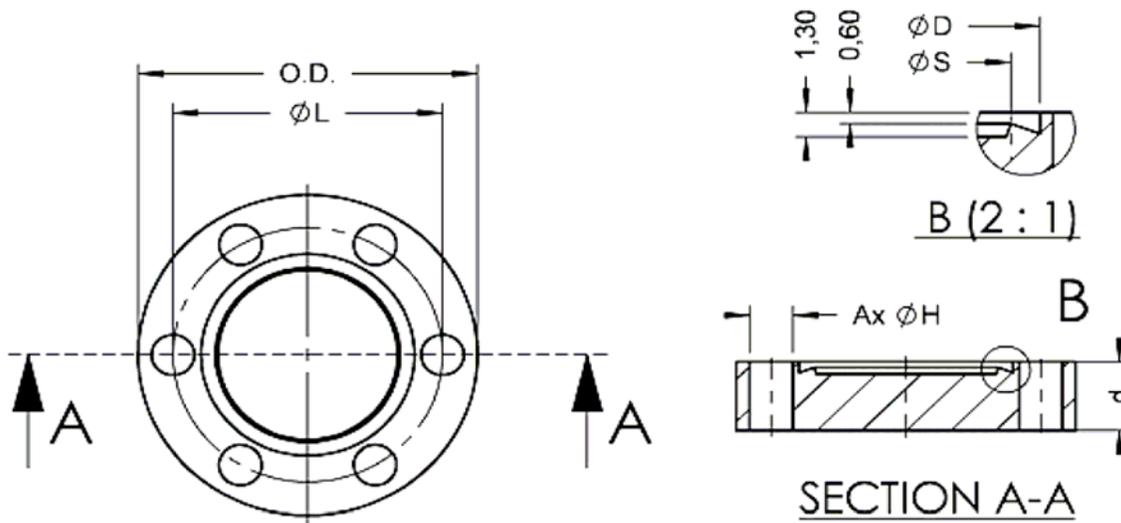
- [123] H.-C. Lee and R.-S. Huang, *A Theoretical Study on Field Emission Array for Microsensors*, IEEE Trans. Electr. Dev. 39, 2 (1992) 313
- [124] D. Nicolaescu, V. Filip, J. Itoh, F. Okuyama, *Analysis of a pressure sensor using n-Si/nitrogen doped diamond cathodes*, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 2 (2000) 1077
- [125] K. Qian, T. Chen, B. Yan, Y. Lin, D. Xu, Z. Sun, B. Cai, *Studies on vacuum microelectronic pressure sensors based on carbon nanotubes arrays*, Physica E 31 (2006) 1
- [126] K. Uemura, S. Kanemaru, J. Itoh, *Fabrication of Si Field Emitter Tip for a Three-Dimensional Vacuum Magnetic Sensor*, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 6629
- [127] K. Uemura, S. Kanemaru, J. Itoh, *Fabrication of a Three-Dimensional Vacuum Magnetic Sensor with a Si Tip*, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 7754
- [128] M. I. Marqués, P. A. Serena, D. Nicolaescu, A. Correia, *Field emission magnetic sensors based on focusing devices*, Sol.-State Electr. 45 (2001) 977
- [129] V. Baranauskas, M. Fontana, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, M. Roos, K. Fermigier and F. T. Degasperi, *Electron field emission from boron doped microcrystalline diamond*, IUVESTA – Int. Union Vac. Sci. Tec. Appl., Italy (2004)
- [130] Fernando Cerdeira, T. A. Fjeldly and M. Cardona, *Effect of Free Carriers on Zone-Center Vibrational Modes in Heavily Doped p-type Si. II. Optical Modes*, Phys. Rev. B 8, 4734 (1973)
- [131] J. W. Ager III, W. Walukiewicz, M. McCluskey, M. A. Plano and M. I. Landstrass, *Fano interference of the Raman phonon in heavily boron-doped diamond films grown by chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. 66, 5, 616 (1995)
- [132] Y. Wang, H. Li, Y. Xiong, S. Zhang, Z. Lin, K. Feng, *Micro-Raman scattering and photoluminescence study of boron-doped diamond films*, Diamond and Related Materials 9, 9, 1708 (2000)
- [133] Y. G. Wang, S. P. Lau, B. K. Tay, X. H. Zhang, *Resonant Raman scattering studies of Fano-type interference in boron doped diamond*, J. Appl. Phys. 92, 12, 7253 (2002)
- [134] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Phys. Rev. 124, 1866 (1961)

- [135] M. V. Amorim, *Desenvolvimento experimental de uma câmara para medida de emissão de elétrons por cátodos frios*, Tese de mestrado, Univ. Est. Campinas, FEEC, DSIF (2005)
- [136] R. F. Iannini, *Projeto e construção de um medidor de corrente de elétrons emitidos no vácuo por campo elétrico para caracterização de catodos frios constituídos por nanotubos ou nanoestruturas*, Tese de mestrado, Univ. Est. Campinas, FEEC, DSIF (2005)
- [137] V. Baranauskas, M. Fontana, J.G. Zhao, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, *Field-emission properties of macroporous silicon grown at high anodization voltages*, J. Appl. Phys. 97, (2005) 14912
- [138] V. Baranauskas, M. Fontana, H. J. Ceragioli, A. C. Peterlevitz, *Nanostructured Diamond and Diamond-like Materials for Application in Field-Emission Devices*, Nanotechnology 15, 678 (2004)
- [139] NPL, *Pressure Units*, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, homepage (2006)
- [140] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, New York, NY: CRC 1997 edition (1997)
- [141] J. C. Maxwell, *The Kinetic Theory of Gases*, Nature 16 (1877) 242
- [142] American Vacuum Society, *History of Vacuum Science and Technology*, 30th Anniversary of AVS (1984)
- [143] J. C. Maxwell, *On the Dynamical Theory of Gases*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. 157 (1867) 49
- [144] L. Boltzmann, *Studien über des Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten*, Wiener Ber. 58 (1868) 517
- [145] R. W. Schmutzler, *Physikalische Chemie I*, Vorlesungsskript, Universität Dortmund, (2004) 31
- [146] G. Navrotski, *A Vacuum Primer*, Gary Navrotski, P.E. (2003)
- [147] R.E. Honig, *Vapor Pressure Data for the More Common Elements*, RCA Review 18 (1957) 195
- [148] R.E. Hoing and H.O. Hook, *Vapor Pressure Data for Some Common Gases*, RCA Review 21 (1960) 360

- [149] R.E. Hoing, *Vapor Pressure Data for the Solid and the Liquid Elements*, RCA Review 23 (1962) 567
- [150] R.E. Hoing and D.A. Kramer, *Vapor Pressure Data for the Solid and the Liquid Elements*, RCA Review 30 (1969) 285
- [151] A. Roth, *Vacuum Technology*, North-Holland, 3rd Edition (1990)
- [152] W. Gaede, *The molecular air pump*, Ann. Phys. (Leipzig) 41 (1913) 337
- [153] M. Wutz, H. Adam and W. Walcher, *Theory and Practice of Vacuum Technology*, Friedr. Vieweg & Sohn (1989)
- [154] W. Becker, *The turbomolecular pump, its design, operation and theory; calculation of the pumping speed for various gases and their dependence on the forepump*, Vacuum 16 (1966) 625
- [155] Varian, Inc., *All About Vacuum Technologies*, homepage Varian Inc.: Vacuum Technologies (2005)
- [156] S. Gama, *Introdução à Ciência e Tecnologia de Vácuo*, IFGW, Unicamp (2002) 16
- [157] E.M. Penning, *Ein neues Manometer für niedrige Gasdrücke*, Physica (Amsterdam) 4 (1937) 71
- [158] S. Dushman, J. M. Lafferty, *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc. (1962)
- [159] J.P. Hobson and P.A. Redhead, *Operation of an inverted-magnetron gauge in the pressure range 10^{-3} to 10^{-12} mm. Hg*, Can. J. Physics 36 (1958), 271
- [160] P.A. Redhead, *The magnetron gauge: A cold-cathode vacuum gauge*, Can. J. Phys. 37 (1959) 1260
- [161] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart (1991)
- [162] W. Paul, H. Steinwedel, *Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld*, Zeitschrift für Naturforschung (1953) 448
- [163] P. Dawson, *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York (1976)
- [164] M. Roos, *Elektronische und strukturelle Eigenschaften selbstorganisierender Molekülschichten auf einkristallinen Oberflächen*, Diplomarbeit, Universität Ulm (2005)

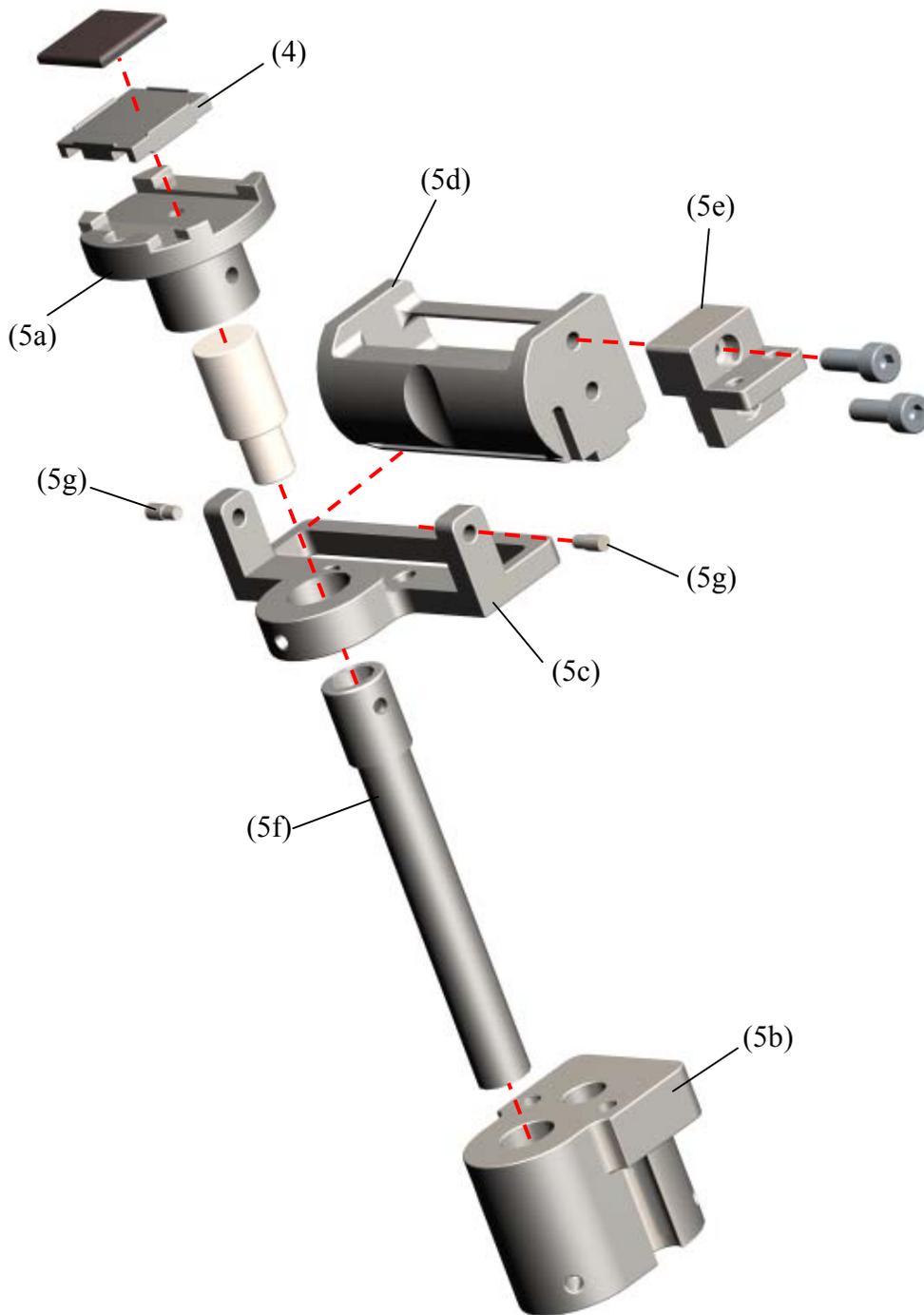
7 Apêndice

Apêndice A

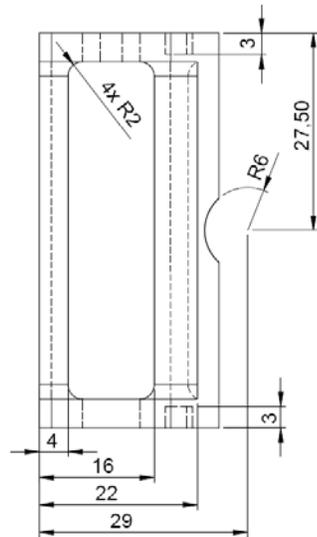
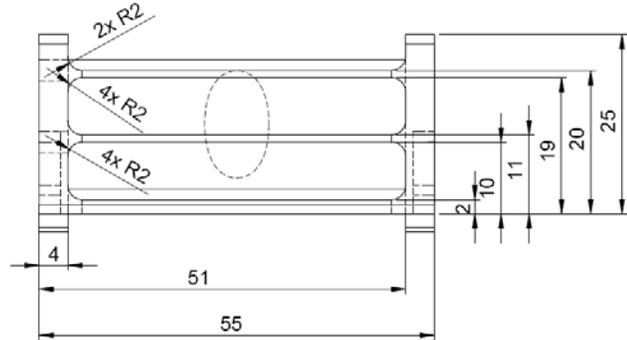
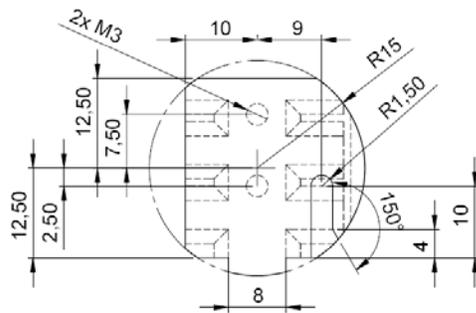
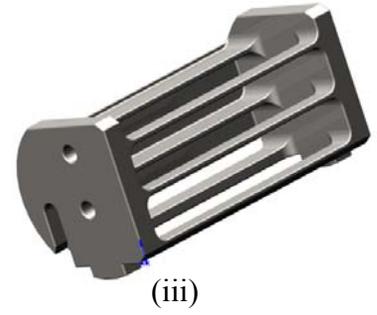
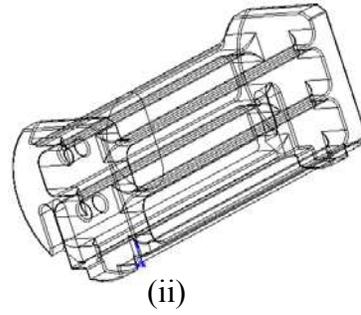
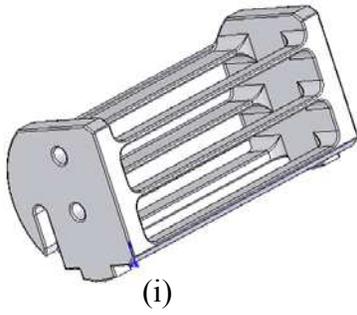


UHV flange	O.D.	O.D.	L	d	AxH	S	D
unidade	[inch]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]
DN16 CF	1,33	34	27	7,3	6 x 4,3	18,5	21,4
DN40 CF	2,75	69,5	58,7	13	6 x 6,6	42	48,3
DN63 CF	4,50	113,5	92,1	17,5	8 x 8,4	77,4	82,5
DN100 CF	6,00	152	130,3	20	16 x 8,4	115,5	120,6
DN160 CF	8,00	202,5	181	22	20 x 8,4	166	171,4
DN200 CF	10,00	253	231,8	24,5	24 x 8,4	217	222,3
DN250 CF	12,00	306	284	26	32 x 8,4	267	273,2

Apêndice B



Apêndice C



5d

(iv)

Apêndice D

descrição das peças em português	No. peça	empresa	quantidade
flange com visor 2.75"	450002	MDC	1
flange com visor 6"	450006	MDC	2
válvula em ângulo 0.5"	312055	MDC	1
válvula gaveta pneumática 4"	303016	MDC	1
válvula gaveta manual 1.5"	302012	MDC	1
tubo 2.75" c/ comprimento de 4.93"	402002	MDC	1
flange c/ passantes de corrente elétrica	643001	MDC	1
flange c/ passante elétrico coaxial	632000	MDC	2
cruz de tubos c/ seis saídas 2.75"	407002	MDC	1
flange cego 1.33"	110000	MDC	4
flange cego 2.75"	110008	MDC	7
flange cego 4.5"	110018	MDC	2
flange cego 8"	110030	MDC	2
flange cego 10"	110032	MDC	2
anel de vedação de cobre 1.33" (pac. de 10 unid.)	191000	MDC	4
anel de vedação de cobre 2.75" (pac. de 10 unid.)	191147	MDC	7
anel de vedação de cobre 4.5" (pac. de 10 unid.)	191009	MDC	2
anel de vedação de cobre 6" (pac. de 10 unid.)	191013	MDC	3
anel de vedação de cobre 8" (pac. de 10 unid.)	191017	MDC	2
anel de vedação de cobre 10" (pac. de 10 unid.)	191019	MDC	2
anel de vedação de viton 2.75" (pac. de 5 unid.)	191005	MDC	1
manipulador em três dimensões	678005	MDC	1
transportador magnético p/ translação linear	665101-01	MDC	1
compensadora de alinhamento	665300	MDC	1
manipulador linear	663006	MDC	1
manipulador linear de precisão	660039	MDC	1
fio Kapton [®] de comprimento de 30ft	680500	MDC	1
conectores em vácuo (pac. de 10 unid.)	991539-01	MDC	1
bomba iônica tipo diodo	P/N 9191612	Varian	1
controlador c/ saída HV positiva	P/N 9295003	Varian	1
cabo de ligação	P/N 9290705	Varian	1
válvula em ângulo DN 25 ISO-KF	PFA41002	Pfeiffer	1
válvula em ângulo DN 16 ISO-KF	PFA31002	Pfeiffer	1
bomba turbo molecular drag de 210 l/s(N ₂)	PMP02826H	Pfeiffer	1
tela de proteção	PM016315	Pfeiffer	1
painel de controle c/ fonte de alimentação	PMC01695B	Pfeiffer	1
conjunto p/ refrigeração a água	PM016040BT	Pfeiffer	1
jaqueta de aquecimento	PM041903GT	Pfeiffer	1
bomba turbo molecular drag de 59 l/s(N ₂)	PMP02981C	Pfeiffer	1
tela de proteção	PM016312	Pfeiffer	1
painel de controle c/ fonte de alimentação.	PMC01694C	Pfeiffer	1
conjunto p/ refrigeração a água	PM016000-T	Pfeiffer	1
bomba rotativa de palhetas duplo estágio	PKD62712D	Pfeiffer	1
armadilha catalisadora	PTU10760	Pfeiffer	1

carga de reposição	PT224695-T	Pfeiffer	2
5 litros de fluido mineral	PK001107-T	Pfeiffer	3
tubo flexível metálico p/ DN 25 ISO-KF (1m)	PF131310-X	Pfeiffer	1
tubo flexível metálico p/ DN 16 ISO-KF (1m)	PF131210-X	Pfeiffer	1
conexão redução em T DN25/16 ISO-KF	PF127232-X	Pfeiffer	1
abraçadeira de fixação	PF100325-T	Pfeiffer	8
anel de centro e vedação	PF110125-T	Pfeiffer	8
abraçadeira de fixação	PF100316-T	Pfeiffer	5
anel de centro e vedação	PF110116-T	Pfeiffer	5
sensor de pressão cátodo frio (5x10E-9mbar)	PTR25751	Pfeiffer	1
sensor de pressão cátodo frio (5x10E-11mbar)	PTR21261	Pfeiffer	1
unidade de medida e controle de pressão	PTG28030	Pfeiffer	1
espectrômetro de massa p/ análise de gases resid.	PTM03111111	Pfeiffer	1
Filamento duplo de tungstênio	BN846139-T	Pfeiffer	1
cabo de ligação	PT448251-T	Pfeiffer	2
cabo de força	P4564309ZE	Pfeiffer	2
cabo de ligação	PM051103-T	Pfeiffer	1
cabo de ligação	PM051541-T	Pfeiffer	1
fita de aquecimento c/ controlador	EA 36001-60	Cole-Parmer	2
Câmara de UHV c/ dois flanges especiais	Câmara	Mafersol	1
Mesa-suporte em aço inox	Mesa	Mafersol	1
flange c/ bastão 245 mm	1a	Mafersol	1
suporte eletrodo	1b	Mafersol	1
ajustamento eletrodo	1c	Mafersol	1
contrapartida ajustamento eletrodo	1d	Mafersol	1
eletrodo 10 mm	1e	Mafersol	1
eletrodo 15 mm	1f	Mafersol	1
eletrodo 4 mm	1g	Mafersol	1
manipulador estante	2a	Mafersol	1
dedinho manipulador estante	2b	Mafersol	1
bastão 225 mm	3a	Mafersol	1
manipulador amostra	3b	Mafersol	1
suporte amostra	4	Mafersol	7
mesa	5a	Mafersol	1
conexão suporte estante - suporte mesa	5b	Mafersol	1
suporte estante	5c	Mafersol	1
estante p/ amostra	5d	Mafersol	1
acoplamento estante	5e	Mafersol	1
bastão suporte mesa	5f	Mafersol	1
suporte lateral p/ estante	5g	Mafersol	2
bastão 380 mm	6	Mafersol	1
adaptador flange CF DN40 - DN16	7a	Mafersol	1
flange quebra vácuo	7b	Mafersol	1
adaptador flange CF DN63 - DN40	7c	Mafersol	1
suporte lado bomba iônica	8a	Mafersol	1
contrapartida suporte lado bomba iônica	8b	Mafersol	1
suporte lado fora	8c	Mafersol	1
contrapartida suporte lado fora	8d	Mafersol	2

suporte bastão lado bomba iônica	8e	Mafersol	1
conexão suporte lado fora - suporte bastão lado fora	8f	Mafersol	1
suporte bastão lado fora	8g	Mafersol	1
bastão p/ montagem flange XYZ	8h	Mafersol	3
chapa base	9a	Mafersol	1
estabilização suporte bastão	9b	Mafersol	1
suporte bastão	9c	Mafersol	2
bastão p/ montagem flange FE	9d	Mafersol	2
suporte câmara	10a	Mafersol	2
suporte bomba turbo	10b	Mafersol	1
suporte bastão manipulador	10c	Mafersol	1
contrapartida suporte bastão manipulador	10d	Mafersol	1
placa de cerâmica	placa	Saint-Gobain	1
cilindro de cerâmica	cilindro	Saint-Gobain	1