

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

LUCAS PRATES MARTINS

**DESENVOLVIMENTO DE *ZONE PLATES* CONTRUÍDAS VIA
TÉCNICA DE *ATOMIC LAYER DEPOSITION***

Porto Alegre - RS

2018

LUCAS PRATES MARTINS

**DESENVOLVIMENTO DE *ZONE PLATES* CONSTRUÍDAS VIA
TÉCNICA DE *ATOMIC LAYER DEPOSITION***

Trabalho de diplomação, apresentado no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Marcelo Barbalho Pereira

Porto Alegre, 19 de janeiro de 2018.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, pois somente com Ele, por Ele e Nele é que, de fato, tudo isso foi possível, e à **Maria Santíssima**, pois são dela todos os méritos.

À **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, por sua estrutura, corpo docente e administração e pela oportunidade de realizar o curso de Engenharia Física.

Ao meu orientador, professor **Marcelo Barbalho Pereira**, pela paciência e dedicação, sem o qual este trabalho não seria possível.

Aos professores da UFRGS, **Altair Sória Pereira** e **Ricardo Rego Bordalo Correia**, por sua disponibilidade e paciência.

Ao professor **Ali Khounsary** (PhD), do Illinois Institute of Technology de Chicago, que me apresentou o tópico de *zone plates* e me orientou durante o meu *Academic Training* nos EUA em 2016, com o que obtive subsidio e embasamento para este trabalho.

Aos meus **pais**, **Francisco José de Ávila Martins** e **Carla Silvana Prates Martins**, pois sem o esforço, amor e dedicação deles, nada disso seria possível.

Aos meus **avós, tios, primos** e **demais familiares**, pelo constante apoio e dedicação ao longo de toda a minha vida, em especial, de minha graduação.

À **Mariana Peixoto Feyh**, de forma especial por estes últimos meses, por suas orações, carinho, paciência, motivação e amor.

Ao **Padre Jaques Rodrigues**, por sua amizade e orientação espiritual.

Aos meus amigos e irmãos do **Grupo Transfiguração**, **Sociedade dos Guelfos**, **Movimento Universidades Renovadas** e **Newman Center** pelas orações, suporte e amizade.

Aos meus colegas e amigos da **Enfitec**, pelo entusiasmo, dedicação, carinho e empatia.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação gráfica ilustrando como ocorre a focalização por meio de uma ZP. [4]	14
Figura 2: Representação gráfica de uma ZP de N zonas, mostrando os elementos importantes a serem considerados para a sua construção.	15
Figura 3: Corte lateral de uma ZP e suas proporções.	16
Figura 4: Figura mostrando as etapas de construção de uma <i>zone plate</i> via “fibra revestida”. Em (a) a Etapa 1, onde uma fibra óptica (bastão cilíndrico de sílica) é cortada e usada como substrato para a deposição das camadas alternadas de óxidos (transparentes e opacas aos raios-x). Em (b) a Etapa 2, onde a fibra central é, então, revestida via deposições de camadas alternadas de óxido por ALD. Em (c) a Etapa 3, onde a fibra revestida é, então, cortada utilizando o feixe de íons de Gálio de um FIB. Em (d) a Etapa 4, onde a <i>zone plate</i> finalizada poderá, então, ser testada utilizando-se uma fonte de raios-x monocromática.	19
Figura 5: Imagem obtida por SEM da seção transversal de um filme depositado de Al_2O_3 de 300 nm de espessura, depositado por ALD, em um wafer de Si em estrutura de trincheira. [8]	21
Figura 6: Experimento de difração (modificado de [9]).....	22
Figura 7: Projeto do suporte para a amostra (escala em mm).	25
Figura 8: Desenho mostrando como deve ser posicionada o porta-amostra dentro da câmara do reator de 8 mm altura e 200 mm de diâmetro.	26
Figura 9: Face frontal da Figura 8, mostrando o porta-amostra dentro da câmara do reator.	26
Figura 10: Imagem de um reator TSF200 da Beneq (esquerda) e da parte interna de seu reator (direita) [11]....	27
Figura 11: Fotos (a), (b) e (c) tiradas antes da limpeza interna do Condensador do ALD, a fim de ilustrar o aspecto da quantidade de resíduos que havia dentro do mesmo.	28
Figura 12: Foto da câmara interna do reator durante a manutenção do equipamento de ALD	29
Figura 13: Captura de tela da interface gráfica do simulador, mostrando o resultado final para uma zona plate com 0,315 micrômetros de diâmetro central (substrato), para melhor visualização geral da zone plate.	34
Figura 14: Captura de tela do programa com os resultados esperados para a zona plate descrita no item 8.3, com diâmetro central de 315 micrômetros (ou seja, um substrato com diâmetro 100 vezes maior que o da Figura 13). Foi realizado um zoom na região das zonas para melhor visualização e noção de escala.....	34
Figura 15: Foto do suporte fabricado em alumínio utilizado como porta amostras para o capilar de vidro para as deposições em ALD. Esta foto foi tirada ao final de todas as deposições.	35
Figura 16: Comportamento das pressões dentro da câmara e do reator do equipamento de ALD com o aumento do fluxo de gás nas válvulas NOV e NOP.....	37
Figura 17: Comportamento da curva de dispersão (índice de refração real) do filme de Al_2O_3 depositado por ALD em 5 diferentes regiões da amostra (wafer de Si com óxido nativo).	38

Figura 18: Curva de Transmitância de luz do filme espesso de Al_2O_3 (3340 ciclos) depositado sobre um substrato de vidro e as envoltórias superior e inferior. 39

Figura 19: Foto mostrando as lâminas de vidro usadas como referência em cada deposição, onde é possível ver os filmes depositados após terem suas espessuras analisadas por elipsometria (as lâminas foram pintadas com uma tinta negra especial, recobrando a parte posterior do substrato, o que reduz a aproximadamente zero a refletância de luz na interface substrato-ar, melhorando o resultado obtido por elipsometria). 43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição dos elementos importantes para a construção de uma ZP.....	15
Tabela 2: Valores estimados para as deposições das multicamadas em ALD. Na primeira coluna, temos as n+x camadas a serem depositadas; na segunda coluna, seus respectivos valores de raio (com origem no centro do substrato/capilar de vidro); na terceira coluna, suas respectivas espessuras e, por fim, na quarta coluna, o material que irá compor cada camada.	32
Tabela 3: Valores de espessura obtidos por elipsometria em 5 posições distintas de um waffer de Si de 4 polegadas de diâmetro.	38
Tabela 4: Valores extraídos do espectro de transmitância da Figura 18 , e os valores do índice de refração e espessura do filme de Al ₂ O ₃ obtido pelo método de curvas envoltórias.....	41
Tabela 5: Resumo dos valores obtidos para as taxas de deposição de Al ₂ O ₃ e HfO ₂ no ALD.....	42
Tabela 6: Valores teóricos calculados para a construção da zone plate para 8 deposição, obtidos da Tabela 2, juntamente com os ciclos estimados para deposição da Tabela 5.....	42
Tabela 7: Valores experimentais obtidos via elipsometria (apêndices 8.4 a 8.11), para um comprimento de onda de 550 nm, referente às camadas depositadas via ALD nos substratos de vidro usados como referência.....	44

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda dos raios-x incidente
N	Número total de zonas
n	Número de zona
r_0	Raio da zona central
r_n	Raio da zona ($n = 1, 2, 3 \dots N$)
r_N	Raio da zona mais externa
Δr_N	Largura da zona mais externa
t	Espessura da <i>zone plate</i>
f	Distância focal (do ponto central C da <i>zone plate</i>)
\tilde{n}	Índice de Refração

RESUMO

A proposta deste trabalho é a construção e caracterização, a partir de equipamentos e materiais disponíveis no Instituto de Física (UFRGS), de um microdispositivo que tenha potencial aplicação para a focalização de raios-x, i.e., uma *zone plate*, por meio de um processo de fabricação alternativo que se utiliza de um substrato cilíndrico revestido por multicamadas depositadas via *Atomic Layer Deposition* (ALD). Para tal, foi modelado um sistema formado por um tubo capilar de 315 μm de diâmetro recoberto por uma estrutura de camadas alternadas de óxidos transparentes e opacos a raios-x (HfO_2 e Al_2O_3 , respectivamente) e que poderia ser viável ser depositado por ALD e funcionar como uma potencial *zone plate* para focalizar raios-x. No total foram realizadas oito deposições (quatro de cada óxido), conforme o modelo pré-estabelecido. As camadas obtidas foram caracterizadas utilizando, principalmente, elipsometria espectral, para avaliar suas espessuras e se estas foram obtidas de acordo com as dimensões desejadas. Problemas técnicos no reator ALD ocasionaram que duas camadas (uma de óxido de háfnio e outra de alumínio) ficassem fora das dimensões desejadas. Entretanto, mesmo com estes problemas técnicos, as outras 6 camadas ficaram dentro do intervalo de espessuras desejada ou com desvios máximos em torno de 4%. A utilização da técnica de ALD se mostra como uma alternativa viável para a construção deste tipo de dispositivo.

ABSTRACT

The purpose of this work was the construction and characterization, using the equipment and materials available at the Institute of Physics (UFRGS), of a microdevice that has potential application for x-ray focusing, i.e. a zone plate, through an alternative manufacturing process that uses a cylindrical substrate coated by multilayers deposited by Atomic Layer Deposition (ALD). For such purpose, is was modeled a system formed by a capillary tube of 315 μm of diameter covered by a structure of alternating layers of oxides, one transparent to X-ray and the other one opaque to X-ray (HfO_2 and Al_2O_3 , respectively) and which could be viable to be deposited by ALD and to work as a potential zone plate to focus X-ray. In total, eight depositions (four of each oxide) were performed, according to the pre-established model. The layers obtained were characterized using optical techniques, mainly spectral ellipsometry, to evaluate if their thicknesses were obtained according to the desired dimensions. Technical problems in the ALD reactor caused that two layers (one of hafnium oxide and other of aluminum oxide) would remain out of the desired dimensions. However, even with these technical problems, the other six layers were within the desired thickness range or showed maximum deviations of around 4%. The use of the ALD technique is shown to be a viable alternative for the construction of this type of device.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	13
2.1. Objetivo Geral	13
2.2. Objetivos Específicos.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. Fundamentação Teórica Para Construção de <i>Zone Plates</i>	14
3.1.1. Raio	16
3.1.2. Foco	16
3.1.3. Resolução	17
3.1.4. Razão de proporção (<i>aspect ratio</i>).....	17
3.1.5. Eficiência de difração.....	17
3.2. Seleção de materiais.....	18
3.3. Método Alternativo para a Fabricação de <i>Zone Plates</i>	18
3.4. <i>Atomic Layer Deposition</i> (ALD).....	20
4. METODOLOGIA	22
4.1. Seleção do Substrato Cilíndrico e Cálculo do seu Diâmetro.....	22
4.2. Descrição Matemática Para as Espessuras/Larguras das Zonas	23
4.3. Distância Focal, Resolução e Número Total de Zonas	24
4.4. Elaboração do Suporte para o Substrato Cilíndrico	25
4.5. Preparação do Equipamento de ALD (<i>Beneq TFS 200</i>) e Testes Preliminares de Deposição.....	27
4.5.1. Limpeza do condensador do reator <i>Beneq TFS 200</i>	28
4.5.2. Limpeza da câmara do reator <i>Beneq TFS 200</i>	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1. Seleção do Diâmetro para o Substrato Cilíndrico	30
5.2. Limpeza RCA dos Substratos.....	30
5.3. Cálculos da Geometria da <i>Zone Plate</i>	31
5.4. Simulação em MATLAB®.....	33
5.5. Suporte de Alumínio para o Substrato Cilíndrico.....	35
5.6. Teste Iniciais com o Equipamento de ALD	36
5.6.1. Deposições preliminares no ALD em substratos de Si e medidas de Elipsometria Espectral para avaliação da espessura alcançada	36
5.6.2. Monitoramento da pressão da câmara do reator	36
5.6.3. Novas deposições no ALD em Si e medidas de espessura por Elipsometria	37

5.6.4.	Deposição de um filme espesso em substrato de vidro e medida de Transmitância de luz	39
5.6.5.	Deposição de HfO ₂ em Si	41
5.7.	Taxas e Ciclos de Deposição Estimadas para Al ₂ O ₃ e HfO ₂ no ALD	42
5.8.	Construção das Multicamadas da Zone Plate em ALD	43
6.	CONCLUSÃO	46
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
8.	APÊNDICE	48
8.1.	Programa Simulador em MATLAB® de <i>zone plate</i> com interface gráfica	48
8.2.	Receita utilizada para deposição de Al ₂ O ₃ TMA no ALD	53
8.3.	Receita utilizada para deposição de HfO ₂ Térmico no ALD	55
8.4.	Resultados da Elipsometria (Deposição 1)	57
8.5.	Resultados da Elipsometria (Deposição 2)	57
8.6.	Resultados da Elipsometria (Deposição 3)	58
8.7.	Resultados da Elipsometria (Deposição 4)	58
8.8.	Resultados da Elipsometria (Deposição 5)	59
8.9.	Resultados da Elipsometria (Deposição 6)	59
8.10.	Resultados da Elipsometria (Deposição 7)	60
8.11.	Resultados da Elipsometria (Deposição 8)	60

1. INTRODUÇÃO

A microscopia de raios-x permite a caracterização de uma grande gama de materiais com altíssima resolução em imagem, assim como permite grandes profundidades de penetração no material investigado. A resolução alcançável para a microscopia de raios-x é, contudo, limitada pela qualidade da focalização óptica do feixe. No regime de raios-x duros, por exemplo, a resolução teórica é alta, mas a focalização óptica necessária para se alcançar este alto poder de resolução é muito mais desafiadora de ser obtida.

Os dispositivos ópticos conhecidos como *zone plates* (*ZPs*) podem, em certas condições, alcançar resolução teórica da ordem de nanômetros quando utilizados para a focalização de raios-x duros. Desse modo, o estudo e aprimoramento da fabricação de *zone plates* se torna importante devido às suas potenciais aplicações [1] [2].

Zone plates utilizadas para a focalização de raios-x são usualmente fabricadas via fotolitografia. Neste caso, pode-se realizar a deposição de um conjunto de anéis (zonas) absorvedores de raios-x em um material (substrato) transparente aos raios-x. Para raios-x de alta energia, os anéis absorvedores precisam ter espessuras, muitas vezes, com dimensões maiores que a largura dos próprios anéis. As áreas onde não há deposições de anéis absorvedores funcionam como zonas “transparentes” aos raios-x. Torna-se desafiador obter-se um alto *aspect ratio* (ou, *razão de proporção*, parâmetro que será discutido na seção 4) para as dimensões das *ZPs* convencionalmente fabricadas, devido à necessidade de se construir anéis muito finos com espessuras muito altas que, ao serem fabricados por litografia, ficam muito pouco estáveis, podendo colapsar.

Uma solução alternativa para este problema se dá através de um promissor método de fabricação, conforme pode ser visto no trabalho realizado por M. Mayer (2011), no qual se viabiliza a fabricação de uma *ZP* a partir de uma fibra revestida com camadas alternadas de filmes finos, depositadas via técnica de *Atomic Layer Deposition* (*ALD*) [3].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Construção de uma potencial *zona plate* usando um cilindro de vidro como substrato e deposições de camadas alternadas de óxidos transparentes e opacos aos raios-x via técnica de *Atomic Layer Deposition* (ALD)

2.2. Objetivos Específicos

- a) Modelar um sistema formado por substrato cilíndrico (um núcleo de fibra óptica ou um tubo capilar de certo diâmetro) recoberto por uma composição de camadas alternadas de óxidos transparentes e opacos aos raios-x, que possa ser viável para ser depositado via *ALD* e funcionar como um potencial *zone plate* para focalizar raios-x.
- b) Preparar um substrato cilíndrico para a deposição uniforme de toda a sua superfície externa usando *ALD* (isto envolverá a fabricação de porta amostra adequado às dimensões do reator Beneq TSF200).
- c) Deposição do conjunto de camadas dos óxidos usando *ALD* conforme o modelo pré-estabelecido.
- d) Realizar uma investigação usando técnicas ópticas de análise para mensurar as dimensões das camadas depositadas e se estas estão de acordo com as dimensões desejadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fundamentação Teórica Para Construção de Zone Plates

Uma *zone plate* (**Figura 1**) é um dispositivo óptico que funciona via princípio de difração. Seu desenho consiste de uma grande quantidade de zonas (ou anéis) radialmente simétricas. Estas zonas devem ser alternadas entre um material opaco e um transparente às ondas eletromagnéticas na faixa de comprimentos de onda dos raios-x, e os espaços entre elas precisam ser espaçados de modo a permitir à onda eletromagnética ser transmitida pelas zonas transparentes, criando uma interferência construtiva no foco desejado [4].

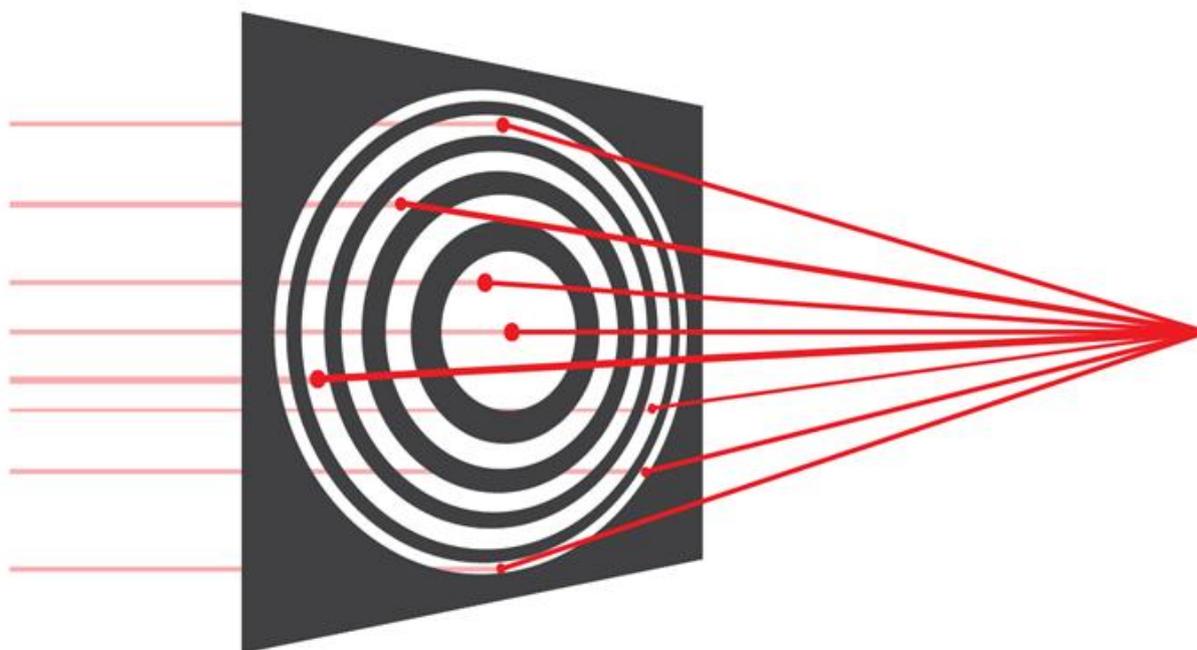


Figura 1: Representação gráfica ilustrando como ocorre a focalização por meio de uma ZP. [4]

Na **Tabela 1**, temos uma descrição dos elementos presentes nas Figuras 2 e 3, servindo como um guia rápido dos termos que serão utilizados, facilitando assim o entendimento da geometria de uma *zone plate* com N zonas.

Tabela 1: Descrição dos elementos importantes para a construção de uma ZP.

λ	Comprimento de onda dos raios-x incidente
N	Número total de zonas
n	Número de zona
r_0	Raio da zona central
r_n	Raio da zona ($n = 1, 2, 3 \dots N$)
r_N	Raio da zona mais externa
Δr_N	Largura da zona mais externa
t	Espessura da <i>zone plate</i>
f	Distância focal (do ponto central C da <i>zone plate</i>)

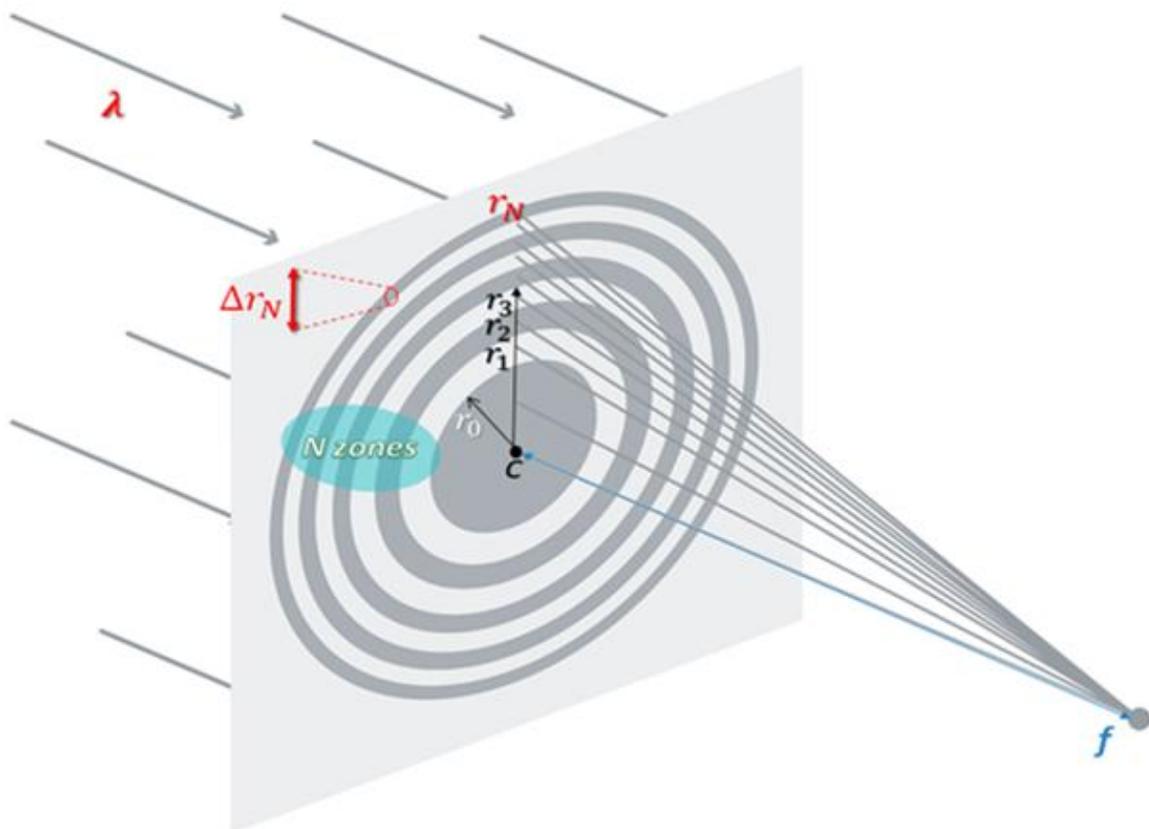


Figura 2: Representação gráfica de uma ZP de N zonas, mostrando os elementos importantes a serem considerados para a sua construção.

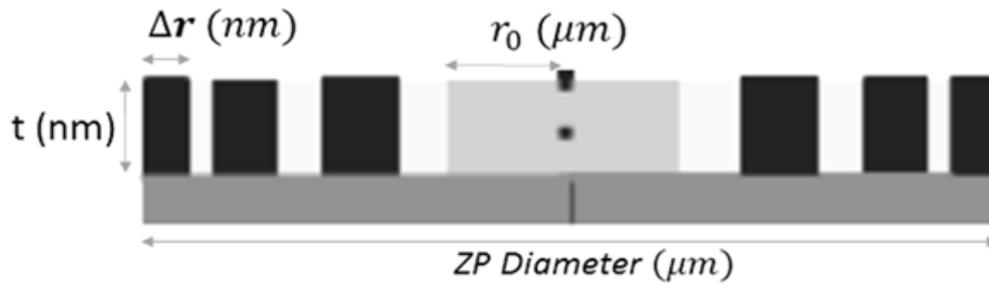


Figura 3: Corte lateral de uma ZP e suas proporções.

3.1.1. Raio

A geometria de uma ZP é constituída de camadas distintas: uma alternância entre zonas opacas e transparentes aos raios-x, onde o raio da n -ésima zona é dado pela *Lei de Zone Plate* [2]:

$$r_n = \sqrt{n\lambda\left(f + \frac{n\lambda}{4}\right)} \quad (1)$$

Isso garante a focalização de uma onda plana de comprimento de onda λ a uma distância focal f do centro da *zone plate* [4]. Para produzir interferência construtiva entre anéis consecutivos, a diferença de fase entre as bordas deve ser de meio comprimento de onda. Assim, para a n -ésima zona a diferença de caminho entre este ponto e uma definida distância f sobre o eixo é:

$$\sqrt{r_n^2 - f^2} - f = \frac{n\lambda}{2} \quad (2)$$

3.1.2. Foco

Quando é desenhado uma *zone plate* com muitas N zonas, é possível calcular a distância ao foco f apenas sabendo o raio para a zona mais externa, r_N , e sua largura, Δr_N

$$f = \frac{2r_N \Delta r_N}{\lambda} \quad (3)$$

onde a *largura da zona mais externa* Δr_N é definida por $(r_N - r_{N-1})$. O número total de zonas N na *zone plate* não afeta f . Contudo, possui outras implicações nas propriedades da *zone plate*, como em resolução e eficiência [4].

3.1.3. Resolução

A resolução de uma *ZP* é definida pela largura da zona mais externa:

$$\Delta r_{\text{Rayleigh}} = 1,22 \Delta r_N, \quad (4)$$

onde 1,22 é um fator geométrico calculado para difração de obstáculos cuja seção transversal tem a forma de disco (calculado por *Sir George Airy* na difração de fendas circulares [5]), como é o caso da forma da *zone plate* e $\Delta r_{\text{Rayleigh}}$ é o *limite de resolução angular de Rayleigh* [2].

3.1.4. Razão de proporção (*aspect ratio*)

A razão de proporção de uma *ZP* é dada por:

$$\frac{t}{\Delta r_N} \quad (5)$$

onde t é a espessura (ou a altura das paredes dos anéis) da *ZP*. Esta razão influencia na eficiência da *ZP*, especialmente para raios-x de alta energia, onde uma razão de proporção elevada é necessária. O controle sobre estes parâmetros durante o processo de fabricação de uma *ZP* é, contudo, tecnicamente não trivial [3].

3.1.5. Eficiência de difração

A eficiência de difração de uma *ZP* é definida pela *razão da radiação transmitida* pelas zonas da *ZP* ao *ponto focal*. A eficiência também depende dos materiais utilizados, da

energia E dos fótons, λ , da *espessura* t da *ZP*, e da largura da zona mais externa Δr_N . A eficiência de difração de uma *ZP* pode ser estimada e calculada por meio de *teoria de acoplamento de onda*, cuja discussão não será feita aqui, mas que pode ser encontrada na literatura [6].

3.2. Seleção de materiais

A “*Regra de Ouro*” para se construir uma *ZP* de alta eficiência é utilizar uma combinação de um material de alto número atômico Z com outro de baixo Z . Isso se deve à dependência que existe entre o *índice de refração complexo de um material* com relação ao *fator de espalhamento atômico* que, por sua vez, está relacionado com a *densidade de carga eletrônica* e isto se torna maior com o aumento de Z . Outra propriedade importante para o material escolhido é a *densidade de massa*: quanto maior ela for, mais forte será a *absorção* desse material [2].

3.3. Método Alternativo para a Fabricação de Zone Plates

O método de fabricação alternativo de ZPs, utilizando-se da técnica de fibra revestida, se dá por meio da deposição de camadas alternadas de dois óxidos distintos via ALD sobre um substrato cilíndrico [3]. Com isto, busca-se obter as chamadas zonas de Fresnel que irão compor o dispositivo final. Após este processo, realiza-se o corte/fatiamento e polimento desta fibra revestida utilizando-se um equipamento de *Focused Ion Beam* (FIB). O detalhamento das etapas de fabricação via método de fibra revestida está esquematizada na **Figura 4** e consiste nas seguintes etapas:

- **Etapa 1 (a):** Uma fibra óptica (bastão cilíndrico de sílica) é cortada e usada como substrato para a deposição das camadas alternadas de óxidos (transparentes e opacas aos raios-x). Os núcleos de fibras ópticas são uma ótima escolha, uma vez que possuem um alto controle na fabricação em termos de qualidade de sua superfície, possuindo assim menos irregularidades que um cilindro de vidro comum, o que poderia prejudicar a qualidade das camadas fabricadas.

- **Etapa 2 (b):** A fibra central é, então, revestida via deposições de camadas alternadas de óxido por ALD, uma técnica de deposição de filmes finos baseada no processo químico de uso sequencial de gás de fase. A técnica de deposição por ALD é chamada, às vezes, de técnica de deposição digital de filmes, já que deposita monocamadas moleculares em reações químicas auto-limitantes, alcançando um alto grau de controle na espessura final das camadas, algo necessário na construção de uma *zone plate*.
- **Etapa 3 (c):** A fibra revestida é, então, cortada utilizando o feixe de íons de Gálio de um FIB. Neste processo, é possível controlar a espessura da fatia do *zone plate*, maximizando assim sua eficiência com as dimensões necessárias para operar no regime de energia dos raios-x utilizados.
- **Etapa 4 (d):** A *zone plate* finalizada poderá, então, ser testada utilizando-se uma fonte de raios-x monocromática.

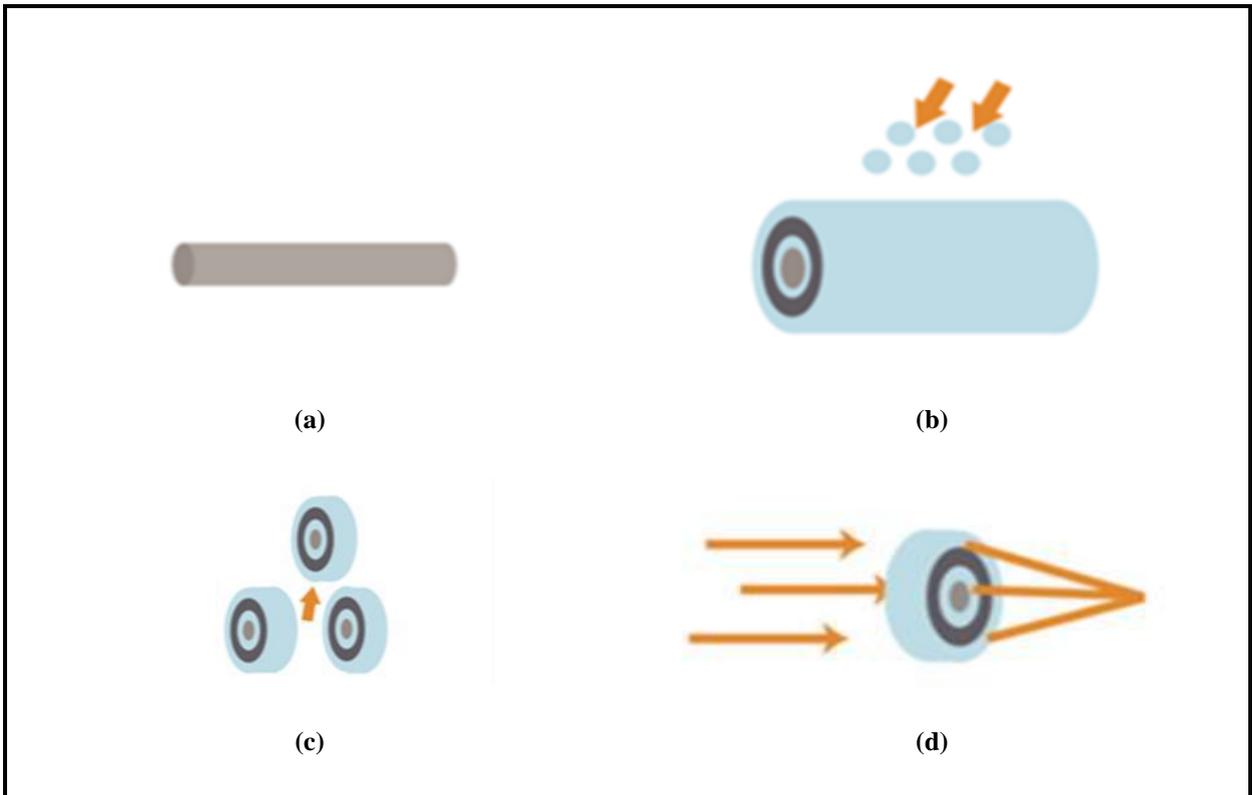


Figura 4: Figura mostrando as etapas de construção de uma *zone plate* via “fibra revestida”. Em (a) a Etapa 1, onde uma fibra óptica (bastão cilíndrico de sílica) é cortada e usada como substrato para a deposição das camadas alternadas de óxidos (transparentes e opacas aos raios-x). Em (b) a Etapa 2, onde a fibra central é, então, revestida via deposições de camadas alternadas de óxido por ALD. Em (c) a Etapa 3, onde a fibra revestida é, então, cortada utilizando o feixe de íons de Gálio de um FIB. Em (d) a Etapa 4, onde a *zone plate* finalizada poderá, então, ser testada utilizando-se uma fonte de raios-x monocromática.

A justificativa para se utilizar este método de fabricação alternativo ao comumente utilizado (litografia), se dá pelo fato de que, uma vez que é possível obter total controle das “paredes” (espessura) da ZP, em teoria, este método permitirá a construção de uma ZP para qualquer tipo de intensidade (em energia) de raios-x (duros e moles) e obtendo, por meio da seleção mais apropriada de materiais, altíssima resolução e eficiência. Ou seja, seria possível obter uma razão de proporção virtualmente ilimitada, construindo uma ZP com um alto controle nas dimensões das camadas (quão grossa ou fina conforme o desejado).

3.4. Atomic Layer Deposition (ALD)

O método de ALD baseia-se na inserção alternada de gases precursores sobre a superfície de um substrato e subsequente quimissorção na superfície de reação dos precursores. A energia para as reações químicas ocorrerem é fornecida pelo aquecimento do reator e/ou por um plasma e, entre cada reação química, o reator é purgado com um gás inerte (Argônio, por exemplo) para remoção dos excessos de precursores que não reagiram. A técnica é ideal para deposições em superfícies com áreas grandes e de geometria complexa, como pode ser visto na Figura 5, por exemplo, onde um filme foi crescido uniformemente em trincheiras da ordem de centenas de nanômetros. A única exigência da técnica é que a superfície disponha da química adequada para que as moléculas dos precursores se liguem à mesma. Finalmente, o crescimento do filme é uniforme, com crescimento constante da espessura a cada ciclo de deposição [7]. No caso do substrato utilizado neste trabalho, sua geometria cilíndrica não é problema e por sua composição ser de vidro, existem hidroxilas em sua superfície que fornecem as ligações exigidas para a nucleação do filme.

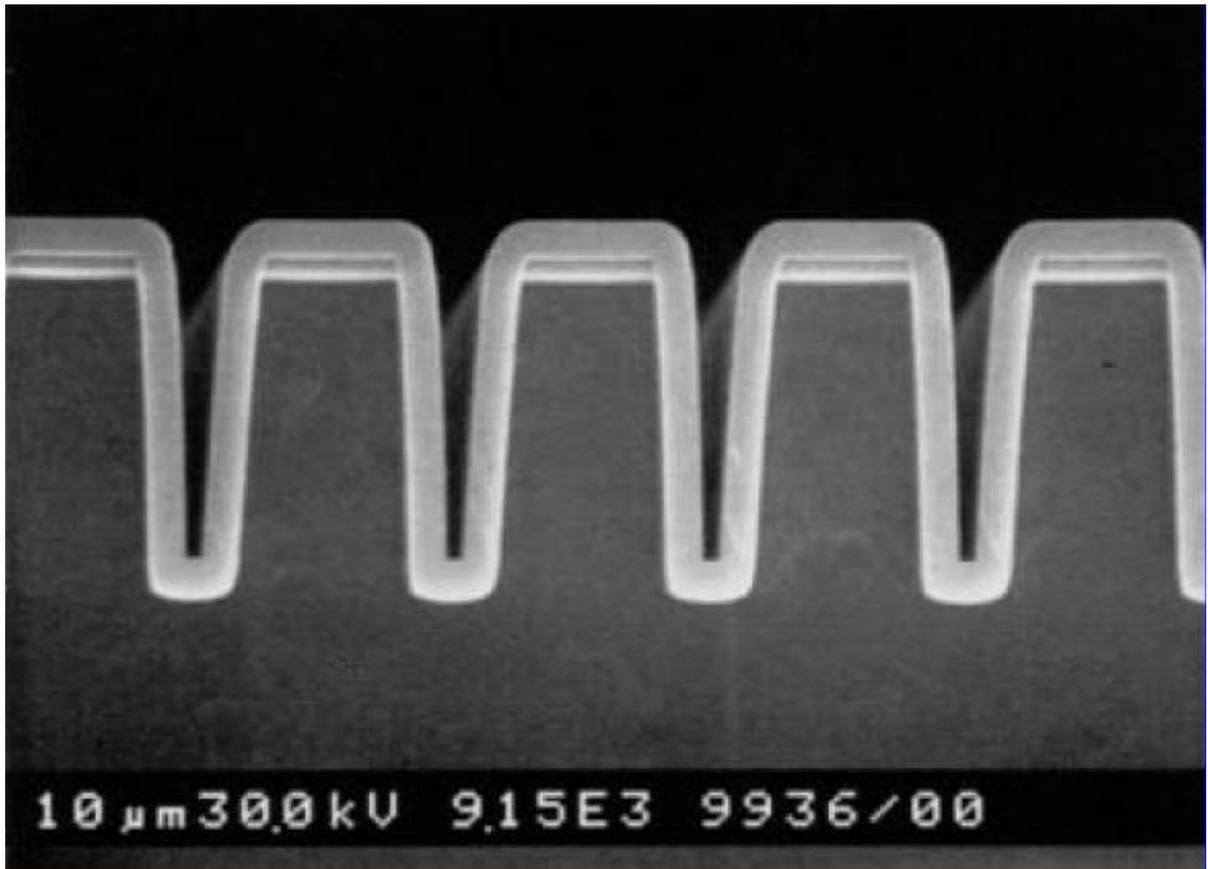


Figura 5: Imagem obtida por SEM da seção transversal de um filme depositado de Al_2O_3 de 300 nm de espessura, depositado por ALD, em um *wafer* de Si em estrutura de trincheira. [8]

4. METODOLOGIA

4.1. Seleção do Substrato Cilíndrico e Cálculo do seu Diâmetro

Inicialmente considerou-se a possibilidade de se utilizar o núcleo de uma fibra óptica multimodo como substrato. O diâmetro da fibra foi calculado por meio de um experimento de difração de fenda única utilizando uma fonte de luz laser (**Figura 6**).

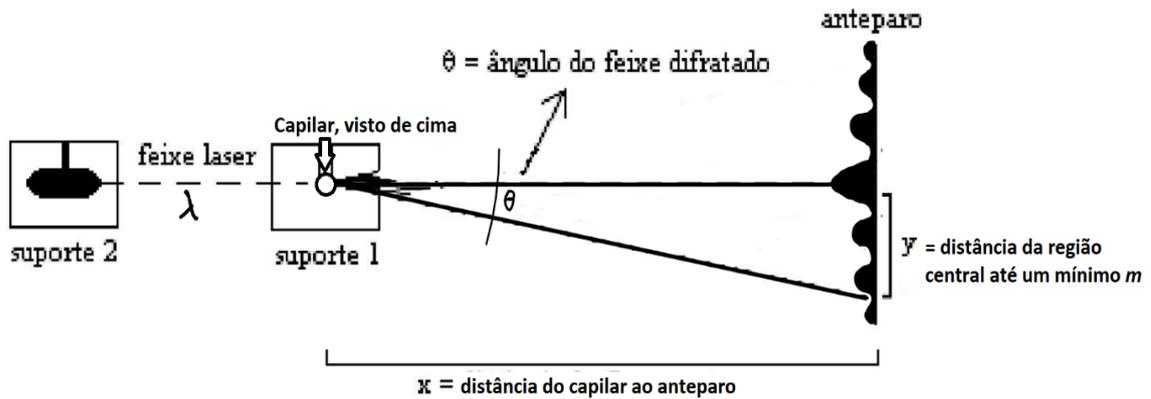


Figura 6: Experimento de difração (modificado de [9])

Os mínimos de difração ocorrerão para ângulos θ que são dados através da expressão:

$$d \operatorname{sen} \theta = m \lambda \quad (6)$$

onde m é a ordem do mínimo de difração ($m = 1, 2, 3, \dots$), d é o diâmetro da fenda (no caso, pelo Princípio de Babinet, seria equivalente ao diâmetro do núcleo da fibra óptica) e λ é o comprimento de onda do laser HeNe (632,8 nm). Assim, sabendo que:

$$\operatorname{sen} \theta = \frac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \quad (7)$$

Temos que o diâmetro d da fibra óptica será dado por:

$$d = \frac{m \lambda \sqrt{x^2 + y^2}}{y} \quad (8)$$

4.2. Descrição Matemática Para as Espessuras/Larguras das Zonas

A geometria de uma ZP é constituída de camadas distintas: uma alternância entre zonas opacas e transparentes aos raios-x, onde o raio da n-ésima zona é dado pela Lei de *Zone Plate* [2]:

$$r_n = \sqrt{n\lambda\left(f + \frac{n\lambda}{4}\right)} \quad (9)$$

Isso garante a focalização de uma onda plana, de comprimento de onda λ , a uma distância f do centro da *zone plate* (distância focal) [2].

A fim de que possamos estimar as espessuras das camadas das zonas que iremos depositar no reator ALD, queremos encontrar uma relação que as descrevam de forma generalizada, sem que fiquemos atados a um número de zona específico n .

Vamos começar definindo r_0 como sendo o *raio do núcleo central* da estrutura de nossa *zone plate*, ou seja:

$$r_0 = d/2 \quad (10)$$

onde d é o *diâmetro do núcleo central*.

Agora, definimos r_{n+1} como sendo o valor para o raio referente à primeira zona a ser depositada sobre o *núcleo central*, sendo descrita como:

$$r_{n+1} = d/2 + \Delta r_{n+1} \quad (11)$$

onde Δr_{n+1} é a *espessura da primeira zona* a ser depositada, a qual será determinante para todas as demais.

Assim, temos que as espessuras das demais zonas podem ser descritas, de forma geral, da seguinte maneira:

$$\Delta r_{n+x} = r_{n+x} - r_{n+x-1}, \quad (12)$$

sendo $x = 2, 3, 4 \dots$

É conhecido da construção de Fresnel, que as áreas dos anéis/zonas que constituem a *zone plate* deverão ter sempre o mesmo valor A , a fim de se garantir um padrão de interferência construtiva na posição focal f [10]. Sendo assim, temos que:

$$A = \pi(r_{n+1})^2 - \pi(r_0)^2 = \pi(r_{n+x})^2 - \pi(r_{n+x-1})^2 \quad (13)$$

onde A é um valor constante para qualquer valor de n , e $x = 2, 3, 4 \dots$

Podemos reescrever (13) de maneira a isolarmos r_{n+x} :

$$r_{n+x} = \sqrt{\frac{A}{\pi} + (r_{n+x-1})^2} \quad (14)$$

Finalmente, se substituirmos (14) em (12), teremos uma equação geral que descreve a espessura para todas as demais camadas da *zone plate*:

$$\Delta r_{n+x} = \sqrt{\frac{A}{\pi} + (r_{n+x})^2} - \sqrt{\frac{A}{\pi} + (r_{n+x-1})^2} \quad (15)$$

sendo $x = 2, 3, 4 \dots$

4.3. Distância Focal, Resolução e Número Total de Zonas

Considerando que o número total N de zonas seja alto, podemos estimar o foco de uma *zone plate* usando a seguinte relação:

$$f = \frac{2r_N \Delta r_N}{\lambda} \quad (16)$$

onde N se refere ao número da camada mais externa da *zona plate*. Importante notar que o número de camadas não influencia na distância focal.

A resolução da *zone plate* pode ser obtida da seguinte relação:

$$w = \frac{\lambda f}{2R} \quad (17)$$

onde R é o raio da *zone plate*, definido por r_N .

Finalmente, tendo obtido os valores para f e w , o número total de zonas N pode ser estimado por meio de:

$$N = \frac{\lambda f}{4w^2} \quad (18)$$

4.4. Elaboração do Suporte para o Substrato Cilíndrico

Foi elaborado um projeto de um suporte (porta amostra) em alumínio, onde o substrato no qual serão depositadas as multicamadas via ALD será acomodado.

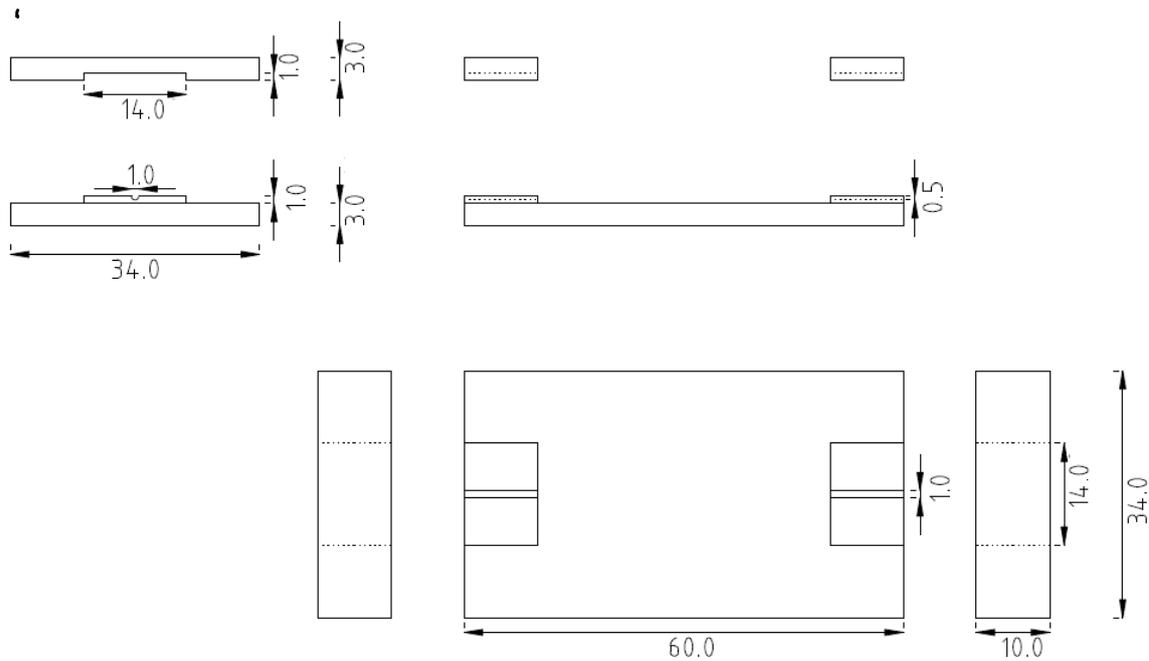


Figura 7: Projeto do suporte para a amostra (escala em mm).

Foram consideradas dimensões que fossem compatíveis com o compartimento do reator do equipamento de ALD, o qual possui 200 mm de diâmetro e 8 mm de altura. Este projeto foi encaminhado para a oficina do Instituto de Física.

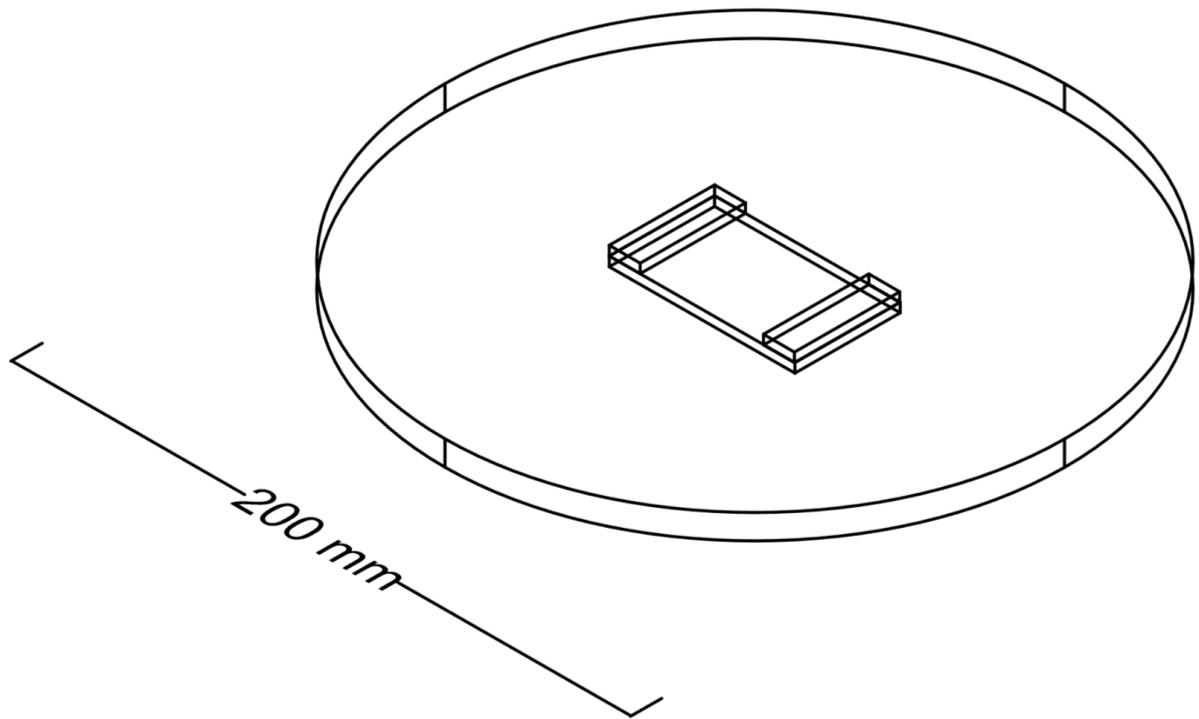


Figura 8: Desenho mostrando como deve ser posicionada o porta-amostra dentro da câmara do reator de 8 mm altura e 200 mm de diâmetro.

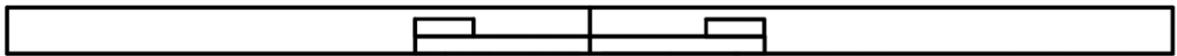


Figura 9: Face frontal da Figura 8, mostrando o porta-amostra dentro da câmara do reator.

4.5. Preparação do Equipamento de ALD (Beneq TFS 200) e Testes Preliminares de Deposição

O primeiro mês do projeto foi dedicado para manutenções preventivas e otimização de parâmetros do reator Beneq TFS 200 que foi empregado na deposição das camadas por ALD. Visando uma melhor qualidade nos filmes fabricados, o reator ALD precisa passar por manutenções preventivas periódicas e assim evitar contaminação nos filmes devido aos resíduos de precursores que não reagiram na câmara do reator. Então, primeiramente, realizamos uma limpeza de vários componentes do reator, onde os precursores que não reagiram se depositam.



Figura 10: Imagem de um reator TFS200 da Beneq (esquerda) e da parte interna de seu reator (direita) [11]

4.5.1. Limpeza do condensador do reator *Beneq TFS 200*

Primeiramente, o Condensador (*Condense Trap*) do equipamento foi removido e desmontado (conforme as instruções descritas no manual do fabricante) para realizar a limpeza dos resíduos de pó dos quatro filtros que o compõem, utilizando-se de uma escova e de álcool isopropílico. Após a limpeza, o condensador foi remontado e reinstalado no equipamento de ALD. Também foi trocada a mangueira da bomba de vácuo do equipamento por uma nova. As fotos a seguir mostram o aspecto das peças do Condensador antes da limpeza.



Figura 11: Fotos (a), (b) e (c) tiradas antes da limpeza interna do Condensador do ALD, a fim de ilustrar o aspecto da quantidade de resíduos que havia dentro do mesmo.

4.5.2. Limpeza da câmara do reator *Beneq TFS 200*

Nas deposições preliminares foi observada a formação de um filme não homogêneo, um indicativo da presença de algum vazamento da câmara do ALD. A fim de se buscar a correção destes possíveis vazamentos para dentro da câmara do reator do equipamento de ALD, iniciou-se o processo de desmontagem e limpeza dos componentes da câmara. Todas as peças foram cuidadosamente removidas e, depois, limpas com um jateamento abrasivo e com acetona em ultrassom, a fim de se remover o máximo possível de impurezas. Feita a limpeza das peças, estas foram cuidadosamente remontadas na câmara do reator e todos os anéis de vedação foram substituídos. A foto abaixo mostra detalhes da câmara interna do reator durante a manutenção (a torre de entrada dos precursores e gases já desmontada).



Figura 12: Foto da câmara interna do reator durante a manutenção do equipamento de ALD

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Seleção do Diâmetro para o Substrato Cilíndrico

Inicialmente, considerou-se a possibilidade de se utilizar o núcleo de uma fibra óptica multimodo como substrato. Utilizando-se o método de difração de luz descrito em 4.2, obteve-se um diâmetro do núcleo da fibra óptica de aproximadamente 65 μm . Tendo isto em vista, optou-se por se utilizar um tubo capilar ao invés do núcleo de uma fibra óptica, por este possuir um diâmetro maior e, portanto, ser mais fácil de manipular.

Sendo assim, tubos capilares foram utilizados como substrato. O professor Tarso Ledur Kist (Departamento de Biofísica - UFRGS) disponibilizou alguns tubos capilares com dimensões, estimadas de medidas realizadas por um micrômetro de precisão, de: 170 μm , 315 μm , 320 μm , 325 μm , 395 μm e 630 μm , com imprecisão entre 5 e 10%. Entre eles, foi escolhido o de 315 μm , o qual também teve sua dimensão estimada pelo mesmo método descrito em 7.2, resultando no mesmo valor. Assim temos como r_0 :

$$r_0 = 157,5 \mu\text{m} \quad (19)$$

5.2. Limpeza RCA dos Substratos

Com os capilares selecionados, foi importante que estes, antes do processo de deposição por ALD, passassem por uma limpeza adequada, juntamente com outras lâminas de vidro que serão utilizadas para medidas de espessura usando elipsometria espectral. As lâminas e os capilares passaram, então, por uma limpeza RCA que foi feita na sala limpa do Laboratório de Microeletrônica da UFRGS.

A limpeza RCA é um conjunto de passos de limpeza desenvolvido por *Werner Kern*, em 1965, enquanto trabalhava na empresa RCA (*Radio Corporation of America*). Ela é indicada na limpeza de materiais que vão passar por etapas de processamento em altas temperaturas como, por exemplo, oxidação, difusão e deposição CVD em wafers de silício utilizados na fabricação de semicondutores.

A limpeza RCA das lâminas de vidro envolveu os processos químicos descritos a seguir, realizados na seguinte sequência (para os tubos capilares, apenas a etapa 2 foi feita):

- **1ª etapa:** Imersão das amostras em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) para remoção dos materiais orgânicos presentes nas lâminas de vidro à temperatura de 120 °C durante 10 minutos.
- **2ª etapa:** Imersão das amostras em solução de H_2O (DI) + $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (4:1:1) para remoção de elementos metálicos e de resíduos orgânicos ainda presentes nas lâminas de vidro à temperatura de 80 °C durante 10 minutos.

Após cada etapa, os capilares e as lâminas foram lavados com água deionizada e secos com um jato de nitrogênio. Ao final do procedimento, as lâminas e os capilares limpos foram guardados em local limpo e seco.

5.3. Cálculos da Geometria da Zone Plate

O tempo de ciclo de deposição e o consumo de precursor foram os fatores considerados para definir as espessuras máximas de deposição das camadas de Al_2O_3 e HfO_2 , sendo estas, respectivamente, 400 nm, e 100 nm. Deste modo, as dimensões de cada uma das camadas da *zone plate* serão definidas tendo aquelas como fatores limitantes iniciais.

Desejamos que a largura da primeira zona/camada seja menor ou igual a 100 nm (independente se ela for feita de Al_2O_3 ou HfO_2), pois desse modo garantimos que esta seja a maior zona possível e, por isso, a primeira, uma vez que se torna muito dispendioso a deposição de 400 nm de HfO_2 .

Definindo r_n como sendo o raio equivalente do centro até a borda externa do capilar de vidro, e fixando a largura da primeira camada a ser depositada (Δr_{n+1}) com espessura inferior a 100 nm, temos:

$$\Delta r_{n+1} = r_{n+1} - r_0 \leq 100 \text{ nm} \quad (20)$$

Tendo obtido o valor para o diâmetro do capilar (d) – neste primeiro momento, iremos utilizar um capilar de 315 μm de diâmetro – podemos aplicá-lo à condição definida em (20):

$$\Delta r_{n+1} = r_{n+1} - 157500 \leq 100 \text{ nm} \quad (21)$$

Assim, sabemos que o raio correspondente à primeira zona r_{n+1} a ser construída sobre a borda do capilar de vidro deverá ser, no máximo, dada conforme (11):

$$r_{n+1} = 157,6 \mu\text{m} \quad (22)$$

Agora, podemos obter o valor da área A , aplicando os valores obtidos para r_n e r_{n+1} em (13) para quaisquer valores de n :

$$A = \pi(157600 \text{ nm})^2 - \pi(157500 \text{ nm})^2 = 98991584,51 \text{ nm}^2 \quad (23)$$

Aplicando o valor constante de A em (15), teremos a equação que descreve o valor da largura que deverá ter cada uma das zonas que queremos construir, respeitando a Condição 1, qualquer que seja o valor de n . Utilizando (14) com o valor de A , vamos estimar o valor de r para $n+10$ camadas e, a seguir, suas respectivas larguras utilizando (15).

Inicialmente, pensou-se em se depositar 5 camadas de Al_2O_3 alternadas com mais 5 camadas de HfO_2 , totalizando 10 zonas de largura variável sobre o substrato cilíndrico por ALD.

Tabela 2: Valores estimados para as deposições das multicamadas em ALD. Na primeira coluna, temos as $n+x$ camadas a serem depositadas; na segunda coluna, seus respectivos valores de raio (com origem no centro do substrato/capilar de vidro); na terceira coluna, suas respectivas espessuras e, por fim, na quarta coluna, o material que irá compor cada camada.

$n+x$	r_{n+x} [nm]	Δr_{n+x} [nm]	Material
n	157500	--	Capilar de Vidro
n+1	157600	99,937	HfO_2
n+2	157699,937	99,874	Al_2O_3
n+3	157799,810	99,810	HfO_2
n+4	157899,620	99,777	Al_2O_3
n+5	157999,367	99,654	HfO_2
n+6	158099,051	99,621	Al_2O_3
n+7	158198,672	99,558	HfO_2
n+8	158298,231	99,496	Al_2O_3
n+9	158397,727	99,433	HfO_2
n+10	158497,160	99,371	Al_2O_3

5.4. Simulação em MATLAB®

Uma interface GUI foi implementada em MATLAB® (**Apêndice 8.1**) a fim de simular de uma forma simples a construção de uma *zone plate*, tendo como base os cálculos utilizados na **seção 4.2 e 4.3**. Utilizando a interface gráfica, o usuário pode entrar com os valores de energia de raios-x (em keV) e o diâmetro do substrato (em micrômetros). Ao pressionar o botão [**Calcular**], o programa realiza os cálculos e retorna os seguintes valores:

- Uma tabela com os valores dos raios (r_n) e espessuras (Δr_n) das $n+10$ camadas que serão depositadas no ALD, utilizando-se dos mesmos cálculos da seção;

- Largura da zona mais externa Δr_{n+10} da *zone plate* (em nm);

- Comprimento de onda relativo à energia utilizada (em nm), definido por:

$$\lambda = \frac{1240}{E(eV)} \text{ nm} ;$$

- Distância focal da *zone plate* (em cm), dada por:

$$f = \frac{2r_{n+10}\Delta r_{n+10}}{\lambda} ;$$

- Resolução da *zone plate* (em nm), dada por:

$$w = \frac{\lambda f}{2R} ;$$

- Número total de zonas *de fato* que a *zone plate* possui, dado por:

$$n + 10 = N = \frac{\lambda f}{4w^2} ;$$

- O raio total que terá a *zone plate* depois de construída (em μm), dado por:

$$r_N = R = \sqrt{N\lambda f} ;$$

- Uma plotagem mostrando a *zone plate* construída (em escala de μm) com opção de zoom.

Imagens com o resultado final do programa são mostradas a seguir nas figuras 13 e 14:

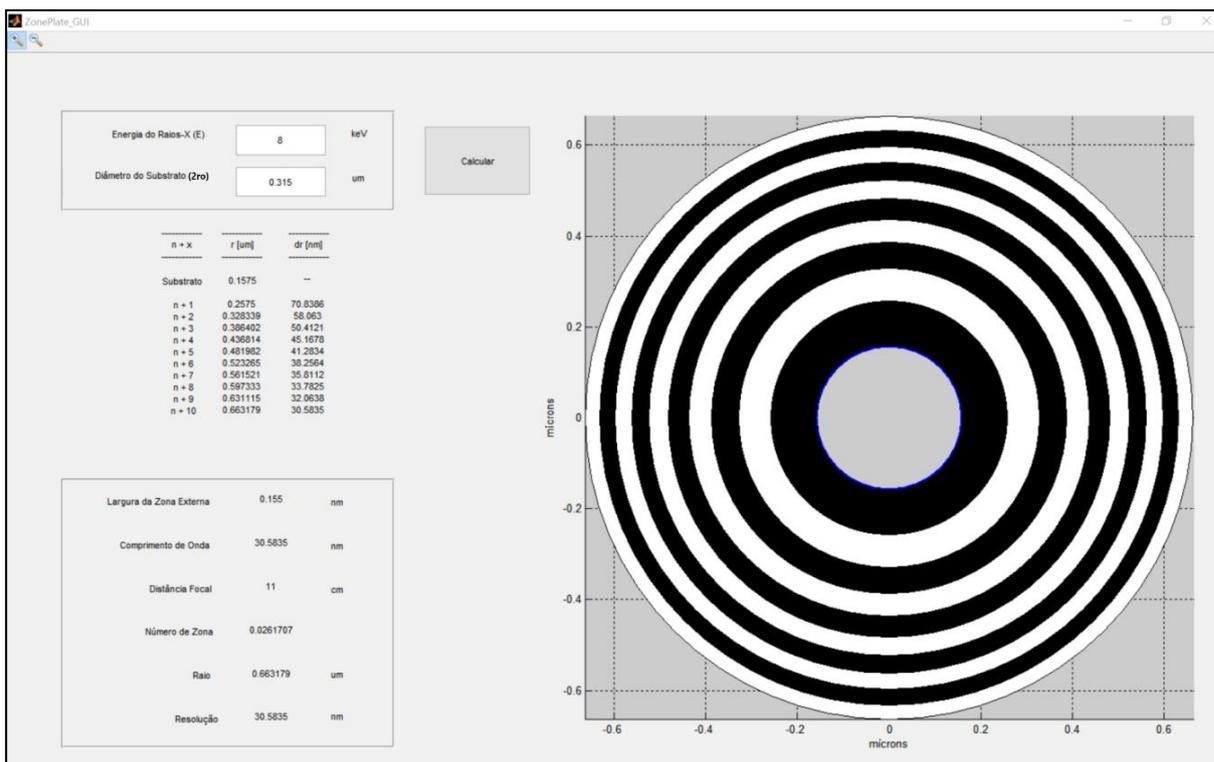


Figura 13: Captura de tela da interface gráfica do simulador, mostrando o resultado final para uma zona plate com 0,315 micrômetros de diâmetro central (substrato), para melhor visualização geral da zone plate.

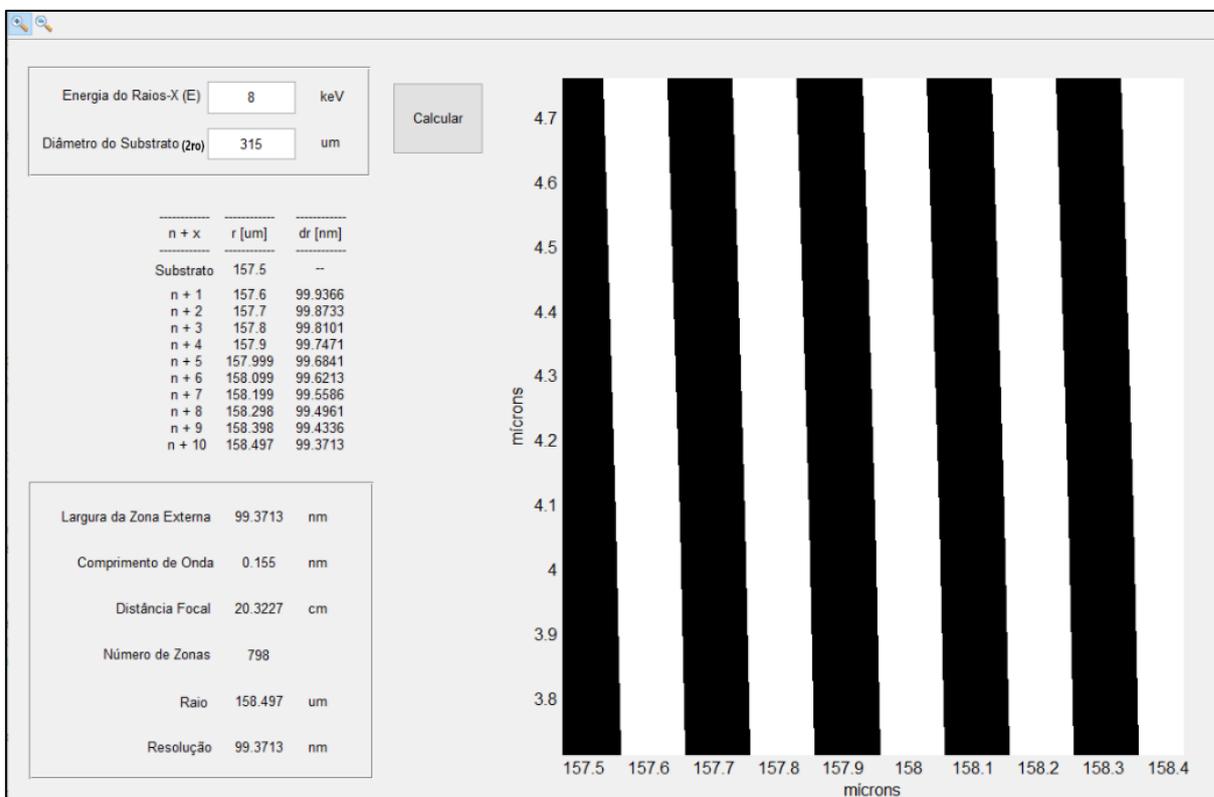


Figura 14: Captura de tela do programa com os resultados esperados para a *zona plate* descrita no item 8.3, com diâmetro central de 315 micrômetros (ou seja, um substrato com diâmetro 100 vezes maior que o da Figura 13). Foi realizado um zoom na região das zonas para melhor visualização e noção de escala.

Nos resultados da simulação apresentados na **Figura 13**, se o diâmetro de capilar utilizado como substrato for da ordem de $0,315\ \mu\text{m}$, temos que a variação de espessura seria bem acentuada, começando com um valor da ordem de $12\ \text{nm}$ (da primeira para a segunda camada), e chegando a $5\ \text{nm}$ da segunda para a terceira. A medida que estamos chegando próximos das últimas camadas, esta variação se torna cada vez menor, algo característico de uma *zone plate*.

Tendo em vista os resultados da simulação apresentados na **Figura 14**, vemos que a variação de espessuras das camadas é da ordem de, apenas, $0,06\ \text{nm}$. É importante notar que esta variação é pequena, pois estamos depositando poucas camadas de espessura fina em um capilar de vidro de diâmetro muito grande de $315\ \mu\text{m}$ (diâmetro escolhido para trabalharmos) como foi discutido na **seção 5.3**. Isto reforça a necessidade de um controle muito preciso na espessura depositada, a fim de se obter uma variação de espessura desta ordem.

5.5. Suporte de Alumínio para o Substrato Cilíndrico

A foto a seguir mostra o resultado final do suporte de alumínio, já com o capilar cilíndrico de vidro devidamente fixado no suporte:

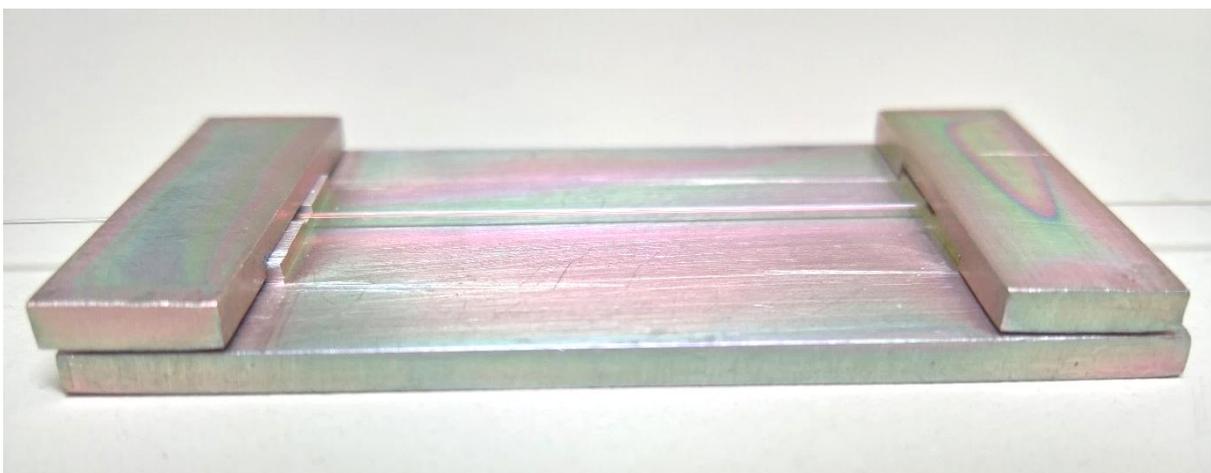


Figura 15: Foto do suporte fabricado em alumínio utilizado como porta amostras para o capilar de vidro para as deposições em ALD. Esta foto foi tirada ao final de todas as deposições.

5.6. Teste Iniciais com o Equipamento de ALD

5.6.1. Deposições preliminares no ALD em substratos de Si e medidas de Elipsometria Espectral para avaliação da espessura alcançada

A fim de se testar o protocolo de deposição a ser utilizado no ALD, um filme de óxido alumínio (Al_2O_3) foi depositado usando 1000 ciclos alternados de TMA e H_2O , utilizando-se a receita pré-definida pelo fabricante (**Apêndice 8.2**) em um *waffer* de Si. As pressões finais dentro da câmara e do reator foram, respectivamente, 14,32 e 1,476 mbar. Observou-se claramente uma não uniformidade na deposição, o que indicou a existência de um vazamento na torre de alimentação de precursores para o reator e/ou entre a câmara e reator. Com isso, as purgas dos gases precursores no reator acabam sendo incompletas, fazendo com que o processo fique num regime de CVD de deposição contínua e não “digital” como ocorre na técnica de ALD. Medidas de elipsometria na amostra acusaram camadas de óxido de espessuras da ordem de 162 nm (índice de refração ($\tilde{n}=1,65$), valor de espessura acima do esperado, indicando uma taxa muito elevada de deposição, 0,162nm/ciclo).

5.6.2. Monitoramento da pressão da câmara do reator

Após uma limpeza e remontagem dos componentes da torre de admissão dos precursores e gás de transporte do reator, assim como do próprio reator, foi realizada uma sequência de medidas com diversos valores de fluxos de gás nas válvulas com o reator em temperatura de 200 °C, a fim de se monitorar as pressões no interior da câmara e do reator e avaliar se estas estavam muito elevadas. Os valores obtidos estão discriminados na **Figura 16** mostrada a seguir.

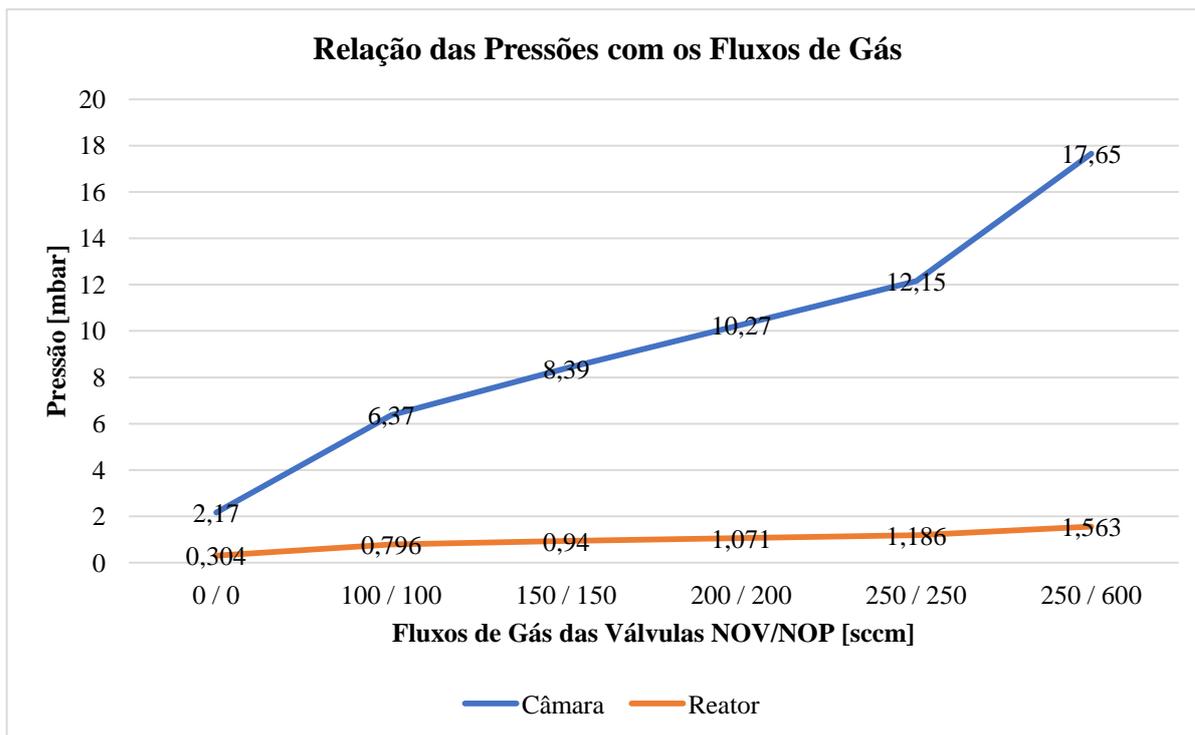


Figura 16: Comportamento das pressões dentro da câmara e do reator do equipamento de ALD com o aumento do fluxo de gás nas válvulas NOV e NOP.

5.6.3. Novas deposições no ALD em Si e medidas de espessura por Elipsometria

Após avaliar a evolução das pressões no reator e câmara (**Figura 16**), que se mostraram adequadas para os fluxos de gases empregados, uma nova deposição teste foi realizada num pequeno pedaço de Si recoberto de óxido nativo. Foi depositado um filme de Al_2O_3 (1000 ciclos alternados de TMA e H_2O) usando a receita fornecida pelo fabricante (**Apêndice 8.2**). As pressões iniciais na câmara e no reator foram, respectivamente, 17,07 e 1,534 mbar e as finais, 18,08 e 1,577 mbar. Foi possível notar uma deposição mais uniforme e medidas de Elipsometria na amostra indicaram uma deposição de camada da ordem de 125 nm de espessura (índice de refração em torno de 1,64 para comprimento de onda de 550nm), i.e., para 1000 ciclos, a taxa de deposição foi de 1,25 Å/ciclo, um valor aceitável para deposições de Al_2O_3 .

Dando continuidade aos testes de deposição, um *waffer* de Si de aproximadamente 4 polegadas de diâmetro, recoberto de óxido nativo (em torno de 2 nm) foi utilizado como amostra e colocado sob as mesmas condições de deposição do primeiro teste, utilizando-se, novamente Al_2O_3 em uma deposição de 1000 ciclos. Contudo, reduziu-se a pressão de Ar para

2,2 bar. As pressões da câmara e do reator, no início da deposição, eram, respectivamente, 13,17 e 1,548 mbar, alcançando, ao final da deposição, 14,42 e 1,577 mbar. Esta nova deposição se mostrou muito promissora, sendo possível observar uma cor uniforme na camada de Al_2O_3 ao longo de todo o *waffer* de Si. Um conjunto de medidas de elipsometria em 5 diferentes quadrantes do *waffer* (conforme pode ser visto na tabela abaixo), constatou uma espessura média de deposição uniforme, da ordem de 123,1 nm. O gráfico da curva de dispersão (índice de refração real) apresentado a seguir (**Figura 17**) nos mostra curvas similares para o filme de Al_2O_3 nas 5 áreas analisadas.

Tabela 3: Valores de espessura obtidos por elipsometria em 5 posições distintas de um *waffer* de Si de 4 polegadas de diâmetro.

Região do waffer de Si	Espessura e Incerteza (nm)
Norte	$123,5 \pm 0,2$
Sul	$123,9 \pm 0,2$
Centro	$122,8 \pm 0,2$
Leste	$122,8 \pm 0,2$
Oeste	$122,7 \pm 0,2$
VALOR MÉDIO	$123,1 \pm 0,6$

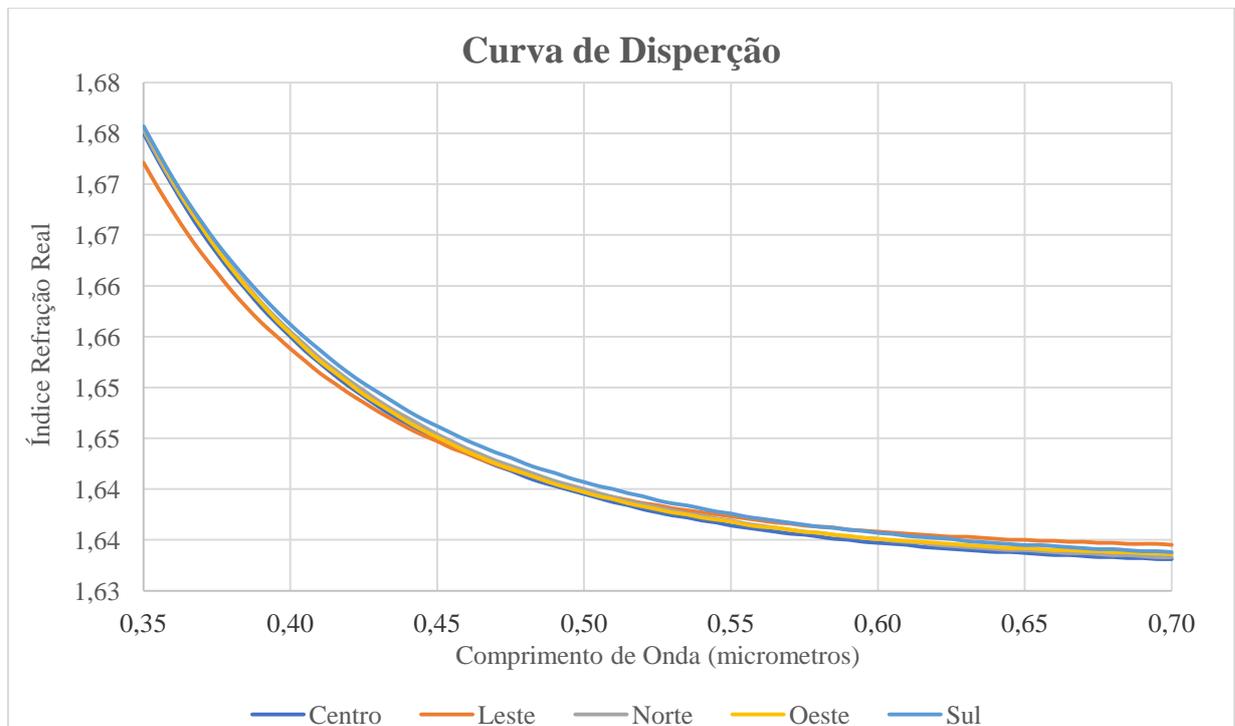


Figura 17: Comportamento da curva de dispersão (índice de refração real) do filme de Al_2O_3 depositado por ALD em 5 diferentes regiões da amostra (*wafer* de Si com óxido nativo).

5.6.4. Deposição de um filme espesso em substrato de vidro e medida de Transmitância de luz

Foi realizada uma deposição de Al_2O_3 de 3340 ciclos em duas lâminas de vidro, a fim de se avaliar a espessura e principalmente a transparência do filme (nível de absorção de luz) utilizando-se medidas de transmitância de luz usando um espectrofotômetro CARY 5000. Os valores das pressões da câmara e do reator iniciais eram de 17,22 e 1,563 mbar, respectivamente, enquanto que os finais foram de e 18,05 e 1,65 mbar.

O resultado de teste de transmitância da deposição de Al_2O_3 em vidro foi muito satisfatório, a curva de transmitância foi coincidente com a curva de transmitância do substrato puro (medida feita antes da deposição do filme).

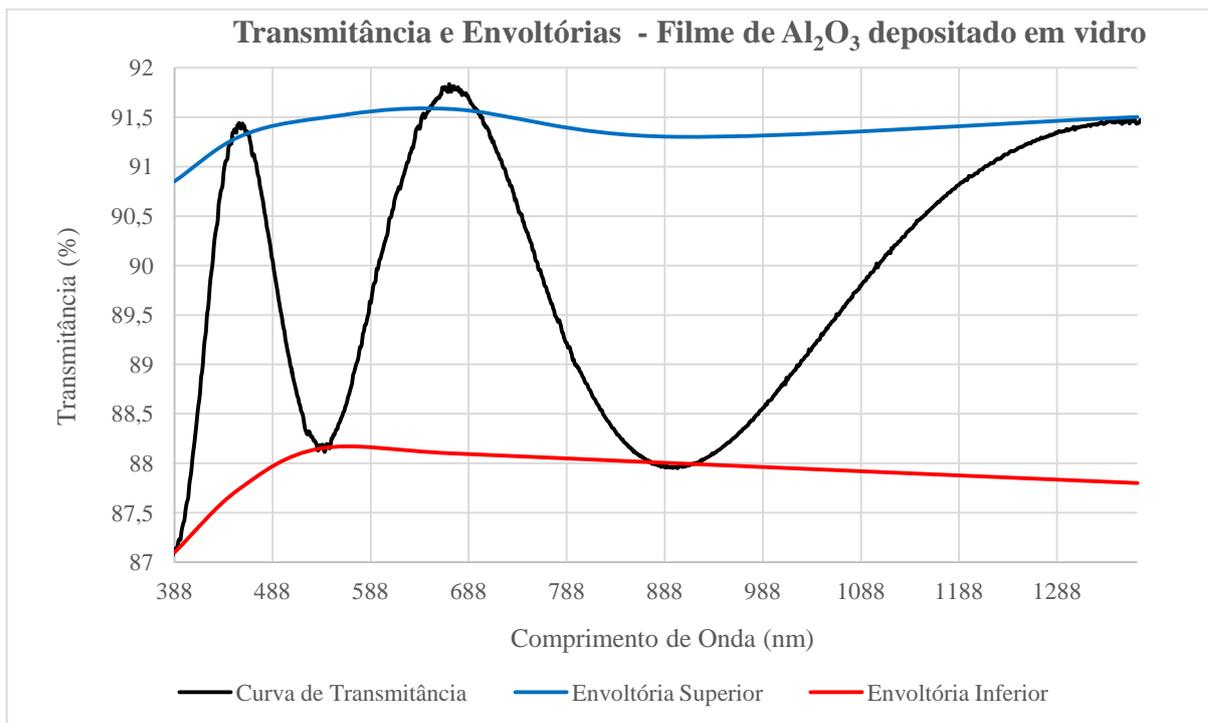


Figura 18: Curva de Transmitância de luz do filme espesso de Al_2O_3 (3340 ciclos) depositado sobre um substrato de vidro e as envoltórias superior e inferior.

Para avaliar as constantes ópticas do filme, foi empregado o método de curvas envoltórias [5], o qual utiliza a uma função que descreve a transmitância de luz pelo filme e substrato, dada por:

$$T = \frac{A_1}{B_1 - C_1 \cos(2\delta_R) + D_1} \quad (24)$$

Sendo que:

$$\begin{aligned} A_1 &= 16\tilde{n}_2\tilde{n}_1^2 \\ B_1 &= (1 + \tilde{n}_1)^2[(\tilde{n}_1)(1 + \tilde{n}_2^2) + (\tilde{n}_1^2 + \tilde{n}_2^2)] \\ C_1 &= 2(\tilde{n}_1^2 - 1)(\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_2^2) \\ D_1 &= (1 - \tilde{n}_1)^2(\tilde{n}_1^2 + \tilde{n}_2^2) - (\tilde{n}_1)(1 + \tilde{n}_2^2) \\ \delta_R &= (2\pi/\lambda)\tilde{n}_1d \end{aligned}$$

onde d é a espessura do filme e \tilde{n}_1 e \tilde{n}_2 são os índices de refração do filme e substrato, respectivamente.

A transmissividade dada por (24) alcança valores extremos quando $\cos 2\delta_R = \pm 1$, gerando duas novas funções denominadas de envoltória superior (T_{\max}) e inferior (T_{\min}) que, teoricamente, tangenciam os máximos e mínimos observados num espectro de transmitância de um filme fino sobre um substrato transparente.

Estas duas funções podem ser combinadas levando a uma expressão para o índice de refração:

$$\begin{aligned} \tilde{n}_1 &= [N \pm (N^2 - \tilde{n}_2^2)^{1/2}]^{1/2} \\ N &= 2\tilde{n}_2 \left(\frac{1}{T_{\min}} - \frac{1}{T_{\max}} \right) + \frac{1 + \tilde{n}_2^2}{2} \end{aligned} \quad (25)$$

Já a espessura do filme é calculada pela expressão:

$$d = \frac{\lambda_1 * \lambda_2}{2 * [\tilde{n}_1(\lambda_1) * \lambda_2 - \tilde{n}_1(\lambda_2) * \lambda_1]} \quad (26)$$

onde λ_1 e λ_2 são os comprimentos de onda para dois máximos ou mínimos no espectro de transmitância. Mais detalhes sobre os procedimentos para o cálculo das constantes ópticas via método de curvas envoltórias podem ser vistos na referência [6].

A **Tabela 4** mostra os resultados obtidos para o filme de Al_2O_3 .

Tabela 4: Valores extraídos do espectro de transmitância da **Figura 18**, e os valores do índice de refração e espessura do filme de Al_2O_3 obtido pelo método de curvas envoltórias.

λ [nm]	\tilde{n}_2	T_{\max} [%]	T_{\min} [%]	\tilde{n}_1	d [nm]
388	1,5	90,9	87,1	1,7	399,5
454		91,3	87,7		406,7
537		91,5	88,2		404,5
671		91,6	88,1		404,1
899		91,3	88,0		404,2
1370		91,5	87,8		410,1
					$d_{\text{médio}} = 404,9 \pm 3,5$

Com a espessura média do filme, temos uma taxa de deposição de 0,121 nm por ciclo no reator ALD. Ao assumir um índice de refração médio de 1,7 para o filme, a espessura óptica alcançada para o filme foi de $688,3 \pm 11,9$ nm, com uma taxa de deposição de 0,206 nm por ciclo no reator ALD.

5.6.5. Deposição de HfO_2 em Si

Outra deposição teste de 400 ciclos, visando obter um filme de 35 nm de HfO_2 , foi realizada em um pequeno substrato de Si usando a receita fornecida pelo fabricante (**Apêndice 8.3**). As pressões na câmara e no reator eram, respectivamente, 25,03 mbar e 2,083 mbar. Foi possível notar uma deposição uniforme e medidas de Elipsometria na amostra indicaram uma deposição de camada da ordem de $34,44 \pm 0,07$ nm de espessura (com índice de refração de 2,06 para um comprimento de onda de 550 nm), i.e., para 400 ciclos, foi obtida uma taxa de deposição de 0,875 Å/ciclo.

5.7. Taxas e Ciclos de Deposição Estimadas para Al₂O₃ e HfO₂ no ALD

A seguir, seguem duas tabelas: uma que resume os valores estimados para as taxas de deposição de Al₂O₃ e HfO₂ no ALD, a partir das deposições de teste realizadas, e outra com os ciclos necessários para se obter os valores das camadas da Zone Plate pelas estimativas da **Seção 5.4** na simulação em MATLAB®

Tabela 5: Resumo dos valores obtidos para as taxas de deposição de Al₂O₃ e HfO₂ no ALD.

Material	Ciclos	Substrato	Técnica	ñ	d [nm]	Taxa [nm/ciclo]
Al ₂ O ₃	1000	Si	Elipsometria	1,6	123,1 ± 0,6	0,123
Al ₂ O ₃	3340	Vidro	Curvas Envolvórias	1,7	404,9 ± 3,5	0,121
HfO ₂	400	Vidro	Elipsometria	2,1	34,4 ± 0,1	0,086

Tabela 6: Valores teóricos calculados para a construção da *zone plate* para 8 deposição, obtidos da Tabela 2, juntamente com os ciclos estimados para deposição da Tabela 5.

Deposição	Material	Índice de Refração	Espessura [nm]	Ciclos Estimados
1	HfO ₂	2,1	99,9	1162
2	Al ₂ O ₃	1,7	99,9	819
3	HfO ₂	2,1	99,8	1160
4	Al ₂ O ₃	1,7	99,8	818
5	HfO ₂	2,1	99,7	1159
6	Al ₂ O ₃	1,7	99,6	816
7	HfO ₂	2,1	99,6	1158
8	Al ₂ O ₃	1,7	99,5	816

5.8. Construção das Multicamadas da Zone Plate em ALD

Após as etapas descritas anteriormente, foram feitas as deposições dos filmes de HfO_2 e Al_2O_3 no equipamento de ALD utilizando um capilar de vidro de 315 μm de diâmetro como substrato.

Ao todo foram feitas 8 deposições intercaladas (4 de HfO_2 e 4 de Al_2O_3) utilizando as receitas presentes nos **apêndices 8.2** e **8.3**. Os números de ciclos variaram para cada deposição e as espessuras foram estimadas por elipsometria utilizando-se 8 lâminas planas de vidro como referência para cada deposição (o resumo de todas as deposições é mostrado na **Tabela 7**).

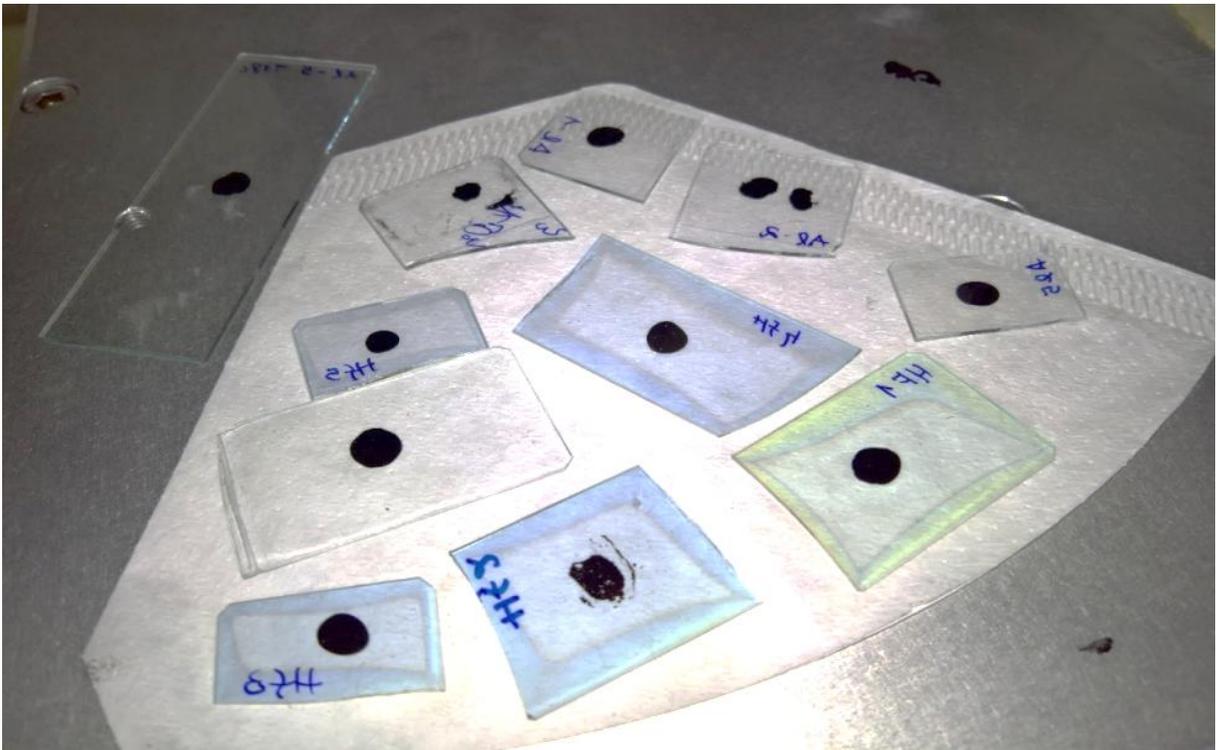


Figura 19: Foto mostrando as lâminas de vidro usadas como referência em cada deposição, onde é possível ver os filmes depositados após terem suas espessuras analisadas por elipsometria (as lâminas foram pintadas com uma tinta negra especial, recobrendo a parte posterior do substrato, o que reduz a aproximadamente zero a refletância de luz na interface substrato-ar, melhorando o resultado obtido por elipsometria).

Tabela 7: Valores experimentais obtidos via elipsometria (**apêndices 8.4 a 8.11**), para um comprimento de onda de 550 nm, referente às camadas depositadas via ALD nos substratos de vidro usados como referência.

Deposição	Percursor	Ciclos no ALD	Índice de Refração ($\lambda=550\text{nm}$)	Espessura e Incerteza [nm]	Taxas de Deposição [nm/ciclo]
1	HfO ₂	1200	2,1	121,3 ± 0,2	0,101
2	Al ₂ O ₃	814	1,6	101,3 ± 0,8	0,124
3	HfO ₂	988	2,1	97,9 ± 0,9	0,099
4	Al ₂ O ₃	797	1,6	78,6 ± 0,7	0,099
5	HfO ₂	984	2,1	99,1 ± 0,5	0,101
6	Al ₂ O ₃	797	1,7	94,8 ± 0,4	0,119
7	HfO ₂	951	2,1	97,1 ± 0,7	0,102
8	Al ₂ O ₃	795	1,6	94,6 ± 0,5	0,119

A primeira deposição realizada no capilar foi de óxido de háfnio, com espessura alvo de 99,9 nm. A taxa obtida na deposição teste, de 0,086 nm/ciclo, era um pouco elevada se comparada com o histórico de deposições de HfO₂ no equipamento. Em virtude disso, optou-se por partir de uma estimativa um pouco mais baixa, de 0,08325 nm/ciclo, o que levaria a 1200 ciclos de deposição para a espessura alvo. O substrato plano de referência foi levado ao elipsômetro para a caracterização do filme depositado, e o resultado obtido foi inesperado: 121,3 nm de espessura para o filme, correspondendo a uma taxa de deposição de 0,101 nm/ciclo. Este aumento na taxa pode ter sido causado pelo mau funcionamento de um dos sensores de temperatura do reator (houve o alerta na tela de controle do equipamento sobre um dos detectores de referência estar inoperante), o que pode ter levado a uma temperatura mais elevada dentro do reator e a alteração na taxa de deposição. Nas deposições seguintes, como o sensor ainda continuava inoperante, foi considerada para a obtenção da espessura alvo a taxa acima para HfO₂.

Mesmo com o valor elevado da *deposição 1*, a espessura alvo para a *deposição 2* (Al₂O₃) foi mantida para o valor de 99,9 nm. Pela taxa determinada nos testes, isto corresponderia a uma deposição de 814 ciclos (taxa de 0,123 nm/ciclo) e a elipsometria mostrou um resultado mais próximo ao esperado, mesmo com o problema no sensor: 101,3 nm com taxa de 0,124 nm/ciclo. Já para a *deposição 3* (HfO₂), esta apresentou uma taxa um pouco inferior à *deposição 1* (0,099 nm/ciclo), levando a uma espessura próxima a 98 nm (o alvo era 99,8 nm).

As duas deposições seguintes foram realizadas em sequência, assumindo as mesmas taxas acima para o cálculo das espessuras alvo. Primeiro a *deposição 4* (Al_2O_3), seguida pela *deposição 5* (HfO_2) e depois, ambas as camadas foram caracterizadas por elipsometria, mostrando um resultado esperado para a *deposição 5* (99,1 nm). Entretanto, a elipsometria mostrou para a *deposição 4* de Al_2O_3 um resultado muito baixo para a espessura, apenas 78,6 nm, com uma taxa de deposição de 0,099 nm/ciclo. A taxa tão baixa não pode ser atribuída ao problema do não funcionamento adequado de um dos sensores de temperatura, algum outro fator inesperado ocorreu. Uma hipótese seria que o precursor de TMA teria acabado durante a deposição, mas não deveria pelo número de deposições realizadas até o momento usando este container de TMA (o número de ciclos não tinha atingido nem a metade do que se esperava para gastar os 100 ml do produto, que é a capacidade do container). Fizemos uma deposição teste numa lâmina de vidro e desta vez a deposição atingiu a espessura esperada para o filme de Al_2O_3 . O mais provável é que não tenha ocorrido a inserção no reator do precursor TMA durante parte da *deposição 4*. Isto pode ter sido causado por algum mau funcionamento na válvula de admissão (esta pode não ter sido aberta ao comando do *software* de controle, ou de fato, por uma má execução do *software*, o qual não teria enviado o comando ao controlador) ou então a válvula se entupiu por algum resíduo de precursor. Este problema não se repetiu em nenhuma das outras deposições, mas devido ao ocorrido, as *deposições 6 a 8* foram feitas individualmente e caracterizadas por elipsometria antes da deposição da camada seguinte.

As deposições finais de Al_2O_3 (*deposições 6 e 8*) tiveram taxas de 0,119 e 0,119 nm/ciclo, respectivamente, mostrando uma leve redução na taxa de deposição. Já para a deposição final de HfO_2 (*deposição 7*), teve uma taxa de 0,102 nm/ciclo. Estas flutuações indicam que ocorreram variações na temperatura do reator, oriundo do problema em um dos sensores.

Em conclusão, era almejado estabelecer camadas na ordem de 99 nm dos dois óxidos (**Tabela 6**) e gradativamente reduzir as espessuras dos filmes em cada camada depositada. Nas 8 deposições realizadas, as camadas 1 e 4 foram as que destoaram significativamente do valor alvo desejado, as outras se aproximaram mais do objetivo, sendo que o desvio máximo na espessura alvo desejada ficou em torno de 4%. Mesmo com o problema no sensor de temperatura, que acarretou um controle não tão preciso na temperatura do reator, o resultado acima demonstra como a técnica de ALD é promissora para a fabricação de *zone plates*, mas que é necessário o aperfeiçoamento de sua precisão.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho de diplomação em Engenharia Física foi realizado um estudo sobre *zone plates* e a viabilidade deste dispositivo ser fabricado utilizando-se a técnica de *Atomic Layer Deposition*. Foi feita uma simulação do dispositivo utilizando-se um substrato de simetria cilíndrica revestido de camadas alternadas de óxidos de háfnio e alumínio, e assim foram determinadas as espessuras necessárias de cada camada. Adicionalmente, foi projetado e construído um porta-amostras específico para comportar o substrato (capilar de vidro de aproximadamente 315 μm de diâmetro) e assim ser utilizado nas deposições destes óxidos.

Ao todo foram realizadas 8 deposições e, mesmo com problemas técnicos apresentados no reator de ALD, foi possível (com exceção das deposições 1 e 4) fabricar camadas de óxidos com espessuras exatas ou próximas ao desejado (desvio máximo em torno de 4% da espessura alvo), demonstrando que a técnica é viável para a fabricação de estruturas como *zone plates*.

Entretanto, devido ao tempo limitado envolvido no trabalho e complexidade na construção de uma *zone plate* operacional para a focalização de raios-x, alguns tópicos não foram estudados e necessitam ser futuramente abordados. O uso de substratos com diâmetros menores (mais parecidos com aqueles encontrados na bibliografia [1] [2] [3]), por exemplo, possibilitaria trabalhar com camadas mais flexíveis em termos de variação de espessura e assim estas não seriam tão afetadas pela variação na taxa de deposição. Por outro lado, o manuseio de substratos mais finos é complicado, exigindo outro design para o porta-amostras.

Também é preciso ser estudado um processo para o corte dos substratos (na forma de fatia, utilizando-se, por exemplo, FIB [3]) sem danificar as *zone plates* fabricadas, assim como acomodar essa *zone plate* num suporte adequado para sua utilização prática. Para se verificar a condição destas amostras cortadas, elas necessitariam de algum outro tipo de caracterização não óptica (tais como TEM e SEM [3]) que mostrasse microscopicamente os cortes, além de verificar as espessuras das camadas. Por fim, estudando-se a melhor maneira de se fazê-lo, pode-se avaliar o poder de resolução e eficiência da *zone plate* (já devidamente cortada) utilizando uma fonte de raios-x monocromático.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Mayer et. al., “Efficient focusing of 8 keV X-rays with multilayer Fresnel zone plates fabricated by atomic layer deposition and focused ion beam milling,” *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 20, pp. 433-440, 2013.
- [2] U. T. Sanli et. al., “High resolution, high efficiency multilayer Fresnel zone plates for soft and hard X-rays,” *X-Ray Nanoimaging: Instruments and Methods II*, vol. 9592, n° 95920F, 2015.
- [3] Dissertação de M. Mayer, “A new production method for Fresnel zone plates for high-resolution Xray microscopy and investigation of their imaging properties,” Max-Planck-Institut für Intelligente Systeme (ehemals Max-Planck-Institut für Metallforschung), Stuttgart, 2011.
- [4] Lawrence Berkeley National Laboratory, “Fresnel Zone Plate Theory,” 2014. [Online]. Available: <http://zoneplate.lbl.gov/theory>.
- [5] R. Swanepoel, “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon,” *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, pp. 1214-1216, 1983.
- [6] J. Maser e G. Schmahl, “Coupled wave description of the diffraction by zone plates with high aspect ratios,” *Optics Communications*, vol. 89, pp. 355-362, 1992.
- [7] M. Leskelä e M. Ritala, “Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin films structures,” *Thin Solid Films*, vol. 409, pp. 138-146, 2002.
- [8] S. M. George, “Atomic Layer Deposition: An Overview,” *Chemical Reviews*, vol. 110, p. 113, 2010.
- [9] É. M. Lopes e C. E. Laburú, “Diâmetro De Um Fio De Cabelo Por Difração (Um Experimento Simples),” *Caderno Catarinense de Ensino de Física*, vol. 18, n° 2, 2001.
- [10] “Zone plate,” [Online]. Disponível em: <http://depts.washington.edu/jrphys/ph331/share/zone.pdf>.
- [11] Beneq, “Beneq TFS 200,” Beneq, [Online]. Disponível em: <https://beneq.com/en/thin-films/products/atomic-layer-deposition/beneq-tfs-200>.

8. APÊNDICE

8.1. Programa Simulador em MATLAB® de zone plate com interface gráfica

```
function varargout = ZonePlate_GUI(varargin)
% ZONEPLATE_GUI MATLAB code for ZonePlate_GUI.fig
%   ZONEPLATE_GUI, by itself, creates a new ZONEPLATE_GUI or raises the
existing
%   singleton*.
%
%   H = ZONEPLATE_GUI returns the handle to a new ZONEPLATE_GUI or the
handle to
%   the existing singleton*.
%
%   ZONEPLATE_GUI('CALLBACK',hObject,eventData,handles,...) calls the
local
%   function named CALLBACK in ZONEPLATE_GUI.M with the given input
arguments.
%
%   ZONEPLATE_GUI('Property','Value',...) creates a new ZONEPLATE_GUI or
raises the
%   existing singleton*. Starting from the left, property value pairs
are
%   applied to the GUI before ZonePlate_GUI_OpeningFcn gets called. An
%   unrecognized property name or invalid value makes property
application
%   stop. All inputs are passed to ZonePlate_GUI_OpeningFcn via
varargin.
%
%   *See GUI Options on GUIDE's Tools menu. Choose "GUI allows only one
%   instance to run (singleton)".
%
% See also: GUIDE, GUIDATA, GUIHANDLES

% Edit the above text to modify the response to help ZonePlate_GUI

% Last Modified by GUIDE v2.5 24-Jul-2017 18:31:53

% Begin initialization code - DO NOT EDIT
gui_Singleton = 1;
gui_State = struct('gui_Name',       mfilename, ...
                  'gui_Singleton',  gui_Singleton, ...
                  'gui_OpeningFcn', @ZonePlate_GUI_OpeningFcn, ...
                  'gui_OutputFcn',  @ZonePlate_GUI_OutputFcn, ...
                  'gui_LayoutFcn',  [], ...
                  'gui_Callback',    []);

if nargin && ischar(varargin{1})
    gui_State.gui_Callback = str2func(varargin{1});
end

if nargout
    [varargout{1:nargout}] = gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
else
    gui_mainfcn(gui_State, varargin{:});
end
```

```

% End initialization code - DO NOT EDIT

% --- Executes just before ZonePlate_GUI is made visible.
function ZonePlate_GUI_OpeningFcn(hObject, eventdata, handles, varargin)
% This function has no output args, see OutputFcn.
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
% varargin   command line arguments to ZonePlate_GUI (see VARARGIN)

% Choose default command line output for ZonePlate_GUI
handles.output = hObject;

% Update handles structure
guidata(hObject, handles);

% UIWAIT makes ZonePlate_GUI wait for user response (see UIRESUME)
% uiwait(handles.figure1);

% --- Outputs from this function are returned to the command line.
function varargout = ZonePlate_GUI_OutputFcn(hObject, eventdata, handles)
% varargout  cell array for returning output args (see VARARGOUT);
% hObject    handle to figure
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Get default command line output from handles structure
varargout{1} = handles.output;
function diametro_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to diametro (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of diametro as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of diametro as a
double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function diametro_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to diametro (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%       See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

function energia_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to energia (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of energia as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of energia as a
double

```

```

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function energia_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to energia (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.
%         See ISPC and COMPUTER.
if ispc && isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))
    set(hObject,'BackgroundColor','white');
end

% --- Executes on button press in CALCULAR.
function CALCULAR_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to CALCULAR (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
cla

E = str2num(get(handles.energia, 'String'));
lambda = 1240/(E*10^3);

d = str2num(get(handles.diametro, 'String'));

r0 = (d/2)*(10^3);

A = pi*(r0+100)^2 - pi*(r0)^2;

r(1) = sqrt( (A/pi) + ( r0 ).^2 );
dr(1) = sqrt( (A/pi) + ( r(1) )^2 ) - sqrt( (A/pi) + ( r0 )^2 );

c = [0 0];
pos = [c-r(1) 2*r(1) 2*r(1) ]*(10^(-3));

for n=2:10
r(n) = sqrt( (A/pi) + ( r(n-1) ).^2 );
dr(n) = sqrt( (A/pi) + ( r(n) )^2 ) - sqrt( (A/pi) + ( r(n-1) )^2 );
end

for n=10:-1:1
    c = [0 0];
    pos = [c-r(n) 2*r(n) 2*r(n) ]*(10^(-3));

    if mod(n,2)==0
        rectangle('Position',pos,'Curvature',[1 1], 'FaceColor', 'white')
        axis equal

    else
        rectangle('Position',pos,'Curvature',[1 1], 'FaceColor', 'black')
        axis equal

    end
end
end

```

```

c = [0 0];
pos = [c-r0 2*r0 2*r0 ]*(10^(-3));
rectangle('Position',pos,'Curvature',[1 1], 'FaceColor', [0.8 0.8 0.8],
'Edge', 'blue', 'LineWidth', 2)
axis equal

xlabel('microns')
ylabel('microns')
set(gca,'Color',[0.8 0.8 0.8]);
grid on

f = (dr(10)*2*r(10))/lambda
w = (lambda*f)/(2*r(10))
N = (lambda*f)/(4*w^2)
R=sqrt(N*lambda*f)

set(handles.R0, 'String', r0*(10^(-3)));
set(handles.R, 'String', r*(10^(-3)));
set(handles.DT, 'String', dr);

set(handles.comprimentoonda, 'String', lambda);
set(handles.comprimentofoal, 'String', f*(10^(-7)));
set(handles.raio, 'String', r(10)*(10^(-3)));
set(handles.texto, 'String', round(N));
set(handles.textow, 'String', w);
set(handles.comprimentozonaexterna, 'String', dr(10));

guidata(hObject, handles);

% --- Executes on button press in RESET.
function RESET_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to RESET (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)
cla

% --- Executes during object deletion, before destroying properties.
function axes1_DeleteFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to axes1 (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

function zonas_Callback(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to zonas (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    structure with handles and user data (see GUIDATA)

% Hints: get(hObject,'String') returns contents of zonas as text
%        str2double(get(hObject,'String')) returns contents of zonas as a
double

% --- Executes during object creation, after setting all properties.
function zonas_CreateFcn(hObject, eventdata, handles)
% hObject    handle to zonas (see GCBO)
% eventdata  reserved - to be defined in a future version of MATLAB
% handles    empty - handles not created until after all CreateFcns called

```

```
% Hint: edit controls usually have a white background on Windows.  
%     See ISPC and COMPUTER.  
if      ispc      &&      isequal(get(hObject,'BackgroundColor'),  
get(0,'defaultUicontrolBackgroundColor'))  
    set(hObject,'BackgroundColor','white');  
end
```

8.2. Receita utilizada para deposição de Al₂O₃ TMA no ALD

*Recipe Al₂O₃ 100nm
*Recipe for 100nm Al₂O₃
*Precursors TMA and Water by own vapor pressures
*Mim , 2008 1 July
*Based on flow chart N501704
*TMA at liquid source 2
*Water at liquid source 1
*Source needle valves (NV-PL1 open 1 turn, NV-PL2 open 1 turn)
*reactor temperature 200

*Program start
SPROG

*Open the N2 main valve and chamber flow valve and make sure filling valve is closed

OPEN DV-SN1,DV-NV2
CLOSE DV-NV1

*Open main vacuum valve
OPEN DV-VP1

*Set flows
FLOW MFC-NOVS=250
FLOW MFC-NOPS=600

*Close pulse valves
CLOSE DV-PL1,DV-BL1
CLOSE DV-PL2,DV-BL2
CLOSE DV-PL3,DV-BL3
CLOSE DV-PL4,DV-BL4
CLOSE DV-PH1,DV-BH1,DV-BHA1
CLOSE DV-PH2,DV-BH2,DV-BHA2
CLOSE DV-AE,DV-AD

*Close process gas valves
CLOSE DV-PG2,DV-PG3
CLOSE DV-PG6,DV-PG7,DV-PG8

*Check the vacuum level
WUNTIL PT-P1<10 10s

*Set temperatures
TEMP TE-R1S=200

*wait until temperature is ok
WUNTIL TE-R1>TE-R1S 5h

*open precursor hand valves

WRITE M6

WUSER YES

*Pulsing TMA and Water 1000 cycles, appr. 100 nm

REPEAT 1000

Pulse DV-PL2 150ms
Purge 500ms

Pulse DV-PL1 150ms
Purge 750ms

REND

*Set temperatures
TEMP TE-R1S=20

*Close pulse valves
CLOSE DV-PL1,DV-BL1
CLOSE DV-PL2,DV-BL2
CLOSE DV-PL3,DV-BL3
CLOSE DV-PL4,DV-BL4
CLOSE DV-PH1,DV-BH1,DV-BHA1
CLOSE DV-PH2,DV-BH2,DV-BHA2
CLOSE DV-AE,DV-AD

*Close process gas valves
CLOSE DV-PG2,DV-PG3
CLOSE DV-PG6,DV-PG7,DV-PG8

*close precursor hand valves
WRITE M7
WUSER YES

*confirm that all precursor hand valves are closed
WRITE M22
WUSER YES

*Start TMA line purge
WRITE M26
WUSER YES

PULSE DV-PL2 2min

*end program
EPROG

8.3. Receita utilizada para deposição de HfO₂ Térmico no ALD

```
*Recipe Termico HfO2
*TEMAHf at hot source 2
*Water at liquid source 1
*Source temp: 80 C
*Source needle valves (NV-PL1 open 1/2turn)
*reactor temperature 300 C

*Program start
SPROG

*Open the N2 main valve and chamber flow valve and make sure filling valve
is closed
OPEN DV-SN1,DV-NV2
CLOSE DV-NV1

*Open main vacuum valve
OPEN DV-VP1

*open precursor hand valves
WRITE M6
WUSER YES

*Set flows
    FLOW MFC-NOVS=300
    FLOW MFC-NOPS=1000

*Close pulse valves
CLOSE DV-PL1,DV-BL1
CLOSE DV-PL2,DV-BL2
CLOSE DV-PL3,DV-BL3
CLOSE DV-PL4,DV-BL4
CLOSE DV-PH1,DV-BH1,DV-BHA1
CLOSE DV-PH2,DV-BH2,DV-BHA2
CLOSE DV-AE,DV-AD

*Close process gas valves
CLOSE DV-SG1,DV-PG2,DV-PG3
CLOSE DV-PG6,DV-PG7,DV-PG8

*Check the vacuum level
    WUNTIL PT-P1<10 10s

*Set temperatures
    TEMP TE-R1S=297

*Set temperatures
    TEMP TE-HS2S=80

*wait until temperature is ok
    WUNTIL TE-R1>295 5h
```

```

WUNTIL TE-HS2>75 5h

*Check that there is pressure difference between reactor and chamber
WUNTIL PT-V1>5 1min

*Are temperatures ok to start the process ?
*WRITE M5
*WUSER YES

*open precursor hand valves
*WRITE M6
*WUSER YES

*wait for temperature stabilization
WTIME 1min
Pulse DV-PH2
WTIME 1min

*Pulse 300 cycles  TEMAHf and  water

REPEAT 300

PULSE DV-BHA2,DV-BH2 1s500ms
      WTIME 50ms
      PULSE DV-PH2 500ms
      PURGE 3s

      PULSE DV-PL2 100ms
      PURGE 1s

REND

*Set temperatures
      TEMP TE-R1S=20

*Close pulse valves
CLOSE DV-PL1,DV-BL1
CLOSE DV-PL2,DV-BL2
CLOSE DV-PL3,DV-BL3
CLOSE DV-PL4,DV-BL4
CLOSE DV-PH1,DV-BH1,DV-BHA1
CLOSE DV-PH2,DV-BH2,DV-BHA2
CLOSE DV-AE,DV-AD

*Close process gas valves
CLOSE DV-SG1,DV-PG2,DV-PG3
CLOSE DV-PG6,DV-PG7,DV-PG8

*end program
EPROG

```

8.4. Resultados da Elipsometria (Deposição 1)

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 11/28/2017

Time : 10:57

page: 1

Sites results

Measurement File nº : MARCELO_VIDRO SOMMER _S ite001_X_-616_67mm_Y_-214_28mm_Angle68_30

RESULTS :

Regression Spectral Range (µm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 1.6228E-03 Number of iterations : 5 R² : 0.969056

Angle of Incidence= 68.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (nm) = 121.251 ± 0.469041

Parameter 2 : UV Param A = 2.1475 ± 3.2734E-02

Parameter 3 : UV Param B = -2.8552E-02 ± 1.0573E-02

Parameter 4 : UV Param C = 3.2591E-03 ± 8.4513E-04

N, K Values :

For Lambda= 550.00 (nm)

N= 2.089

K= 0.0

8.5. Resultados da Elipsometria (Deposição 2)

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 11/28/2017

Time : 10:34

page: 1

Sites results

Measurement File nº : MARCELO_VIDRO SOMMER _S ite001_X_-616_67mm_Y_-214_28mm_Angle68_30

RESULTS :

Regression Spectral Range (µm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 9.1056E-04 Number of iterations : 15 R² : 0.919913

Angle of Incidence= 68.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (nm) = 101.279 ± 0.791092

Parameter 2 : UV Param A = 1.6063 ± 1.2646E-02

Parameter 3 : UV Param B = 8.6865E-03 ± 6.2492E-03

Parameter 4 : UV Param C = 8.3873E-04 ± 6.9884E-04

N, K Values :

For Lambda= 550.00 (nm)

N= 1.644

K= 0.0

8.6. Resultados da Elipsometria (Deposição 3)

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 11/28/2017

Time : 10:58

page: 1

Sites results

Measurement File nº : MARCELO_VIDRO SOMMER _S ite001_X_-616_67mm_Y_-214_28mm_Angle68_30

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 3.3900E-03 Number of iterations : 5 R² : 0.911968

Angle of Incidence= 68.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (nm) = 97.847 \pm 0.904515

Parameter 2 : UV Param A = 2.1204 \pm 4.9588E-02

Parameter 3 : UV Param B = -1.4232E-02 \pm 1.9694E-02

Parameter 4 : UV Param C = 1.9660E-03 \pm 1.4469E-03

N, K Values :

For Lambda= 550.00 (nm)

N= 2.095

K= 0.0

8.7. Resultados da Elipsometria (Deposição 4)

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 12/15/2017

Time : 15:48

page: 1

Sites results

Measurement File nº : MARCELO_VIDRO SOMMER _S ite001_X_-616_67mm_Y_-214_28mm_Angle68_30

RESULTS :

Regression Spectral Range (μm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 2.7002E-04 Number of iterations : 2 R² : 0.935327

Angle of Incidence= 68.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (nm) = 78.606 \pm 0.729455

Parameter 2 : UV Param A = 1.6342 \pm 1.3388E-02

Parameter 3 : UV Param B = -6.2892E-03 \pm 2.4939E-03

Parameter 4 : UV Param C = 7.9543E-04 \pm 3.2441E-04

Parameter 5 : UV Param D = 3.1279E-03 \pm 3.5080E-03

Parameter 6 : UV Param E = 8.4153E-03 \pm 1.4315E-03

Parameter 7 : UV Param F = -8.1379E-04 \pm 1.0892E-04

N, K Values :

For Lambda= 350.00 (nm)

N= 1.636

K= 5.0269E-02

For Lambda= 550.00 (nm)

N= 1.622

K= 4.0098E-02

For Lambda= 750.00 (nm)

N= 1.626

K= 2.0689E-02

8.8. Resultados da Elipsometria (Deposição 5)

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 11/28/2017

Time : 10:59

page: 1

Sites results

Measurement File nº : MARCELO_VIDRO SOMMER_S ite001_X_-616_67mm_Y_-214_28mm_Angle68_30

RESULTS :

Regression Spectral Range (µm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 2.0097E-03 Number of iterations : 4 R² : 0.953825

Angle of Incidence= 68.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (nm) = 99.070 ± 0.553184

Parameter 2 : UV Param A = 2.0698 ± 2.8622E-02

Parameter 3 : UV Param B = -4.2590E-03 ± 1.1458E-02

Parameter 4 : UV Param C = 1.3957E-03 ± 8.4561E-04

N, K Values :

For Lambda= 550.00 (nm)

N= 2.071

K= 0.0

8.9. Resultados da Elipsometria (Deposição 6)

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 11/28/2017

Time : 10:54

page: 1

Sites results

Measurement File nº : MARCELO_VIDRO SOMMER_S ite001_X_-616_67mm_Y_-214_28mm_Angle68_30

RESULTS :

Regression Spectral Range (µm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 5.5827E-04 Number of iterations : 4 R² : 0.963485

Angle of Incidence= 68.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (nm) = 94.822 ± 0.384663

Parameter 2 : UV Param A = 1.6225 ± 7.7025E-03

Parameter 3 : UV Param B = 5.6889E-03 ± 3.7710E-03

Parameter 4 : UV Param C = 1.4328E-03 ± 4.1902E-04

N, K Values :

For Lambda= 550.00 (nm)

N= 1.657

K= 0.0

8.10. Resultados da Elipsometria (Deposição 7)

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 11/28/2017

Time : 11:09

page: 1

Sites results

Measurement File nº : MARCELO_VIDRO SOMMER _S ite001_X_-616_67mm_Y_-214_28mm_Angle68_30

RESULTS :

Regression Spectral Range (µm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 2.6675E-03 Number of iterations : 4 R² : 0.922502

Angle of Incidence= 68.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (nm) = 97.099 ± 0.723188

Parameter 2 : UV Param A = 2.0564 ± 3.7402E-02

Parameter 3 : UV Param B = 1.2946E-03 ± 1.5237E-02

Parameter 4 : UV Param C = 1.0207E-03 ± 1.1235E-03

N, K Values :

For Lambda= 550.00 (nm)

N= 2.072

K= 0.0

8.11. Resultados da Elipsometria (Deposição 8)

WINELLI_II 2.2.0.6

SOPRA

RESULTS PAGE

Date : 11/28/2017

Time : 10:54

page: 1

Sites results

Measurement File nº : MARCELO_VIDRO SOMMER _S ite001_X_-616_67mm_Y_-214_28mm_Angle68_30

RESULTS :

Regression Spectral Range (µm) : From 0.3000 To 0.7000

Microspot Aperture = 3

Confidence interval = 2Sigma

Statistical measure of goodness of fit (sigma) : 7.2808E-04 Number of iterations : 8 R² : 0.936813

Angle of Incidence= 68.300

Fit on Parameters :

Parameter 1 : Thickness (nm) = 94.619 ± 0.516715

Parameter 2 : UV Param A = 1.6068 ± 9.9681E-03

Parameter 3 : UV Param B = 9.4895E-03 ± 4.8931E-03

Parameter 4 : UV Param C = 1.0655E-03 ± 5.4759E-04

N, K Values :

For Lambda= 550.00 (nm)

N= 1.650

K= 0.0
