



# Construção de uma evaporadora tripla do tipo célula de Knudsen

**Palavras-chave:** Instrumentação científica, Células de efusão Knudsen, Filmes finos orgânicos.

**Autores:**

Eidsa Brenda da Costa Ferreira, IFGW, Unicamp  
Prof. Dr. Abner de Siervo (orientador), IFGW, Unicamp

---

## 1 Introdução

Nos últimos anos, diversas pesquisas têm sido realizadas no sentido de desenvolver e estudar filmes finos e nanoestruturas orgânicas complexas como estruturas covalentes (Covalent Organic Framework - COF) e metalorgânicas (Metal-Organic Frameworks - MOFs). Da sintetização de tais estruturas, é observado na literatura o aprofundamento no conhecimento das propriedades de nanomateriais, a fabricação de semicondutores, supercondutores, o desenvolvimento da área de dispositivos eletrônicos, entre outras contribuições (1). A obtenção desses materiais se deve, em parte, aos avanços da ciência de superfície e dos métodos desenvolvidos em ambientes altamente controlados de ultra-alto vácuo (UHV). Uma das maneiras mais promissoras de desenvolvimento desses materiais é o crescimento das estruturas em superfície (*on-surface synthesis*). A deposição na superfície é feita de forma que os "blocos de construção", precursores das moléculas ou redes orgânicas, estabelecem ligações covalentes e formam compostos moleculares (2).

No grupo de física de superfície (GFS) do IFGW, são desenvolvidos MOFs utilizando o método de deposição com evaporação em uma evaporadora do tipo célula de Knudsen. Nesse processo, o precursor que se deseja evaporar é colocado no cadinho da evaporadora e aquecido, quando atinge a temperatura de sublimação, o material evapora e é direcionado por um bico para que atinja a superfície de deposição. Em alguns casos, tanto MOFs quanto COFs são formados por mais de um precursor, sendo necessária a evaporação simultânea ou intercalada dos precursores à temperaturas de evaporação diferentes e em concentrações distintas. Nesse caso, o sistema do GFS é limitado, pois possibilita a evaporação de apenas um precursor por vez. Caso haja a necessidade de mais de um precursor, é necessário quebrar o vácuo para trocar o precursor do cadinho.

A manutenção do vácuo do sistema na faixa de  $10^{-10}$  mbar e a limpeza dos cadinhos de amostra são cruciais para a realização dos experimentos em UHV, os procedimentos envolvidos

são detalhados e demorados, tanto é que muitos livros sobre técnicas e tecnologia de vácuo dedicam seções inteiras para discutir sobre o assunto (3). Assim, quando se faz necessária a quebra do vácuo, já é sabido que serão dedicados alguns dias para preparação do sistema e reestabelecimento do vácuo requerido. Uma solução possível para esse problema é o uso de uma evaporadora para cada precursor, entretanto, a maioria dos sistemas de UHV possuem um número limitado de portas de inserção para esse tipo de instrumentação. Assim, uma solução mais viável seria a utilização de uma evaporadora com mais de uma célula de evaporação. Nesse sentido, esse trabalho tem por objetivo projetar, montar e testar uma Evaporadora Tripla Tipo Célula de Knudsen que permita a evaporação controlada e independente de até três precursores de baixa temperatura de evaporação ( $< 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

## 2 Knudsen cell

As técnicas de evaporação térmica são conceitualmente simples, pois tratam do aumento da temperatura da amostra colocada em uma fonte até que o material evapore ou sublime no substrato. As fontes podem ser caracterizadas como fontes de efusão, com uma área de abertura relativamente larga, ou fontes de Knudsen, com aberturas pequenas. Células de efusão do tipo Knudsen são formadas, basicamente, por um compartimento, a célula, que abriga o cadinho com a amostra que será evaporada. O material a ser crescido é aquecido por meio resistivo ou por radiação, sendo esse segundo método menos comum. Normalmente, o cadinho é envolvido por um filamento que é aquecido por corrente elétrica. Em uma das faces da célula existe um pequeno orifício por onde o material é evaporado. É essa característica que dá uma das grandes vantagens da célula de Knudsen: a possibilidade de calcular a taxa de deposição a partir da geometria da célula, dos dados de pressão de vapor e alguns conceitos de termodinâmica.

## 3 Desenho

A evaporadora projetada possui duas partes principais: um suporte, que é a interface com o meio; e o corpo de cobre, que abriga os cadinhos. Essas duas partes são ligadas por um tubo de inox usado para o resfriamento do corpo de cobre, figura 1a. Além das partes listadas, vemos na figura 1b que existe uma capa, com três furos superiores alinhados com a posição dos cadinhos, e um obturador acima da capa da evaporadora. Todos os desenhos da evaporadora foram feitos usando o software *Autocad Inventor*.

No suporte da evaporadora são instalados os passantes de corrente e termopar, um mecanismo de obturador e o tubo de resfriamento. Para o resfriamento, foram usados dois tubos coaxiais de aço inox, além de uma placa para fixar os tubos no corpo de cobre e aumentar a superfície de contato com o cobre. Os dois tubos são dispostos de maneira que a água gelada entra pelo tubo interno, troca calor com a peça de cobre e volta pelo espaço entre os tubos interno e externo, como representado na figura 2a.

O corpo de cobre foi desenvolvido com uma geometria específica para abrigar 3 cadinhos de maneira simétrica e aproveitar ao máximo a área de superfície do cobre para o resfriamento, figura 2b. O cobre foi escolhido para essa peça pela sua alta condutividade térmica, característica fundamental para que o isolamento térmico entre os cadinhos seja possível. Para aquecer os precursores, são usadas lâmpadas halógenas comerciais encaixadas no suporte do cadinho como visto na figura 2c.

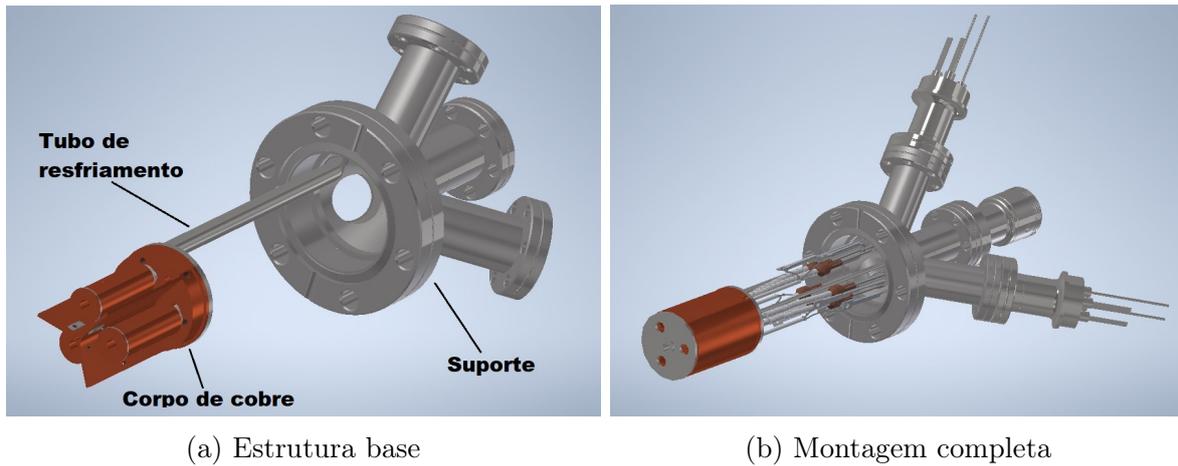


Figura 1: Desenho da evaporadora montada

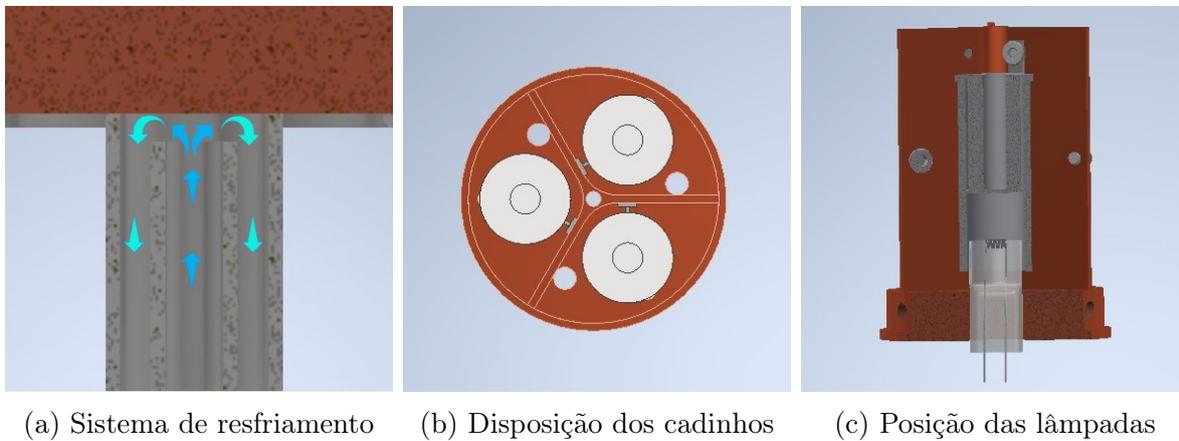


Figura 2: Detalhes do projeto

## 4 Montagem e testes

Após a etapa de desenho, as peças foram usinadas nas oficinas do IFGW. Com as peças prontas, a evaporadora foi montada, figura 3, e colocada no Sistema de análise de superfícies do GFS. Em um primeiro momento, foi realizada a calibração da evaporadora, coletando a temperatura do cadinho como função da corrente aplicada na lâmpada. No gráfico de calibração, figura 4, observamos um crescimento coerente da temperatura da evaporadora ligada, enquanto que a temperatura nos cadinhos vizinhos varia pouco, mesmo após algumas horas mantendo a

temperatura na evaporadora ligada. Desse modo, constatamos que o sistema de resfriamento projetado atua de maneira eficiente no isolamento entre as evaporadoras. Além disso, em geral, as moléculas usadas não evaporam à temperaturas abaixo de  $100^{\circ}\text{C}$ , então podemos afirmar que não ocorre evaporação das moléculas adjacentes enquanto uma das evaporadoras está ligada.

Após a calibração, os percussores foram colocados nos cadinhos para realização de outros testes. As moléculas 1,3,5 - *tris*[4 - (*pyridin* - 4 - *yl*) - [1,1' - *biphenyl*]]*benzene* (TPyPPB) e *Dichloro*(1,10 - *phenanthroline*)*palladium*(II) foram evaporadas na superfície de Ag(111) e Au(111), respectivamente. A figura 5a mostra uma imagem de STM da deposição a TPyPPB por 30 minutos mantendo a temperatura em  $380^{\circ}\text{C}$ , o que representa o recobrimento completo da superfície de Ag(111). Já a figura 5b mostra o resultado da deposição do *Dichloro*(1,10 - *phenanthroline*)*palladium*(II) sobre Au(111) por 20 minutos à  $350^{\circ}\text{C}$ . Como vemos, os processos realizados com a evaporadora têm sido bem sucedidos. Apesar do bom desempenho, algumas mudanças podem ser feitas para aumentar o isolamento entre as evaporadoras. Seria interessante, por exemplo, aumentar as superfícies em contato com a água para otimizar a retirada de calor e adicionar cerâmicas isolantes entre as lâmpadas e o corpo de cobre. Além disso, a realização de testes com mais de uma evaporadora ligada é necessária para verificar a eficiência do isolamento nesse caso.



Figura 3: Evaporadora montada

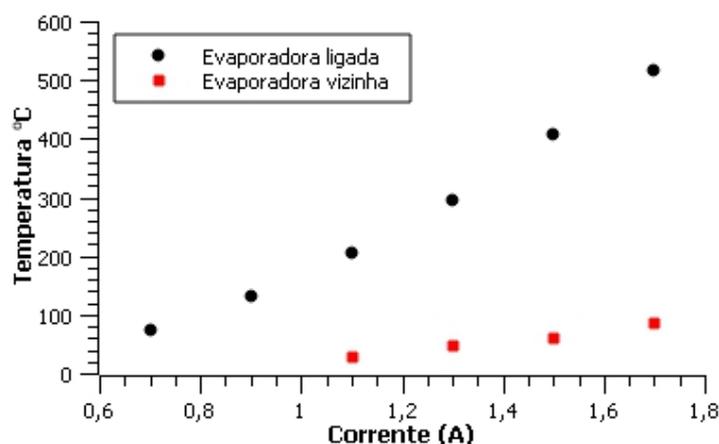


Figura 4: Gráfico de calibração

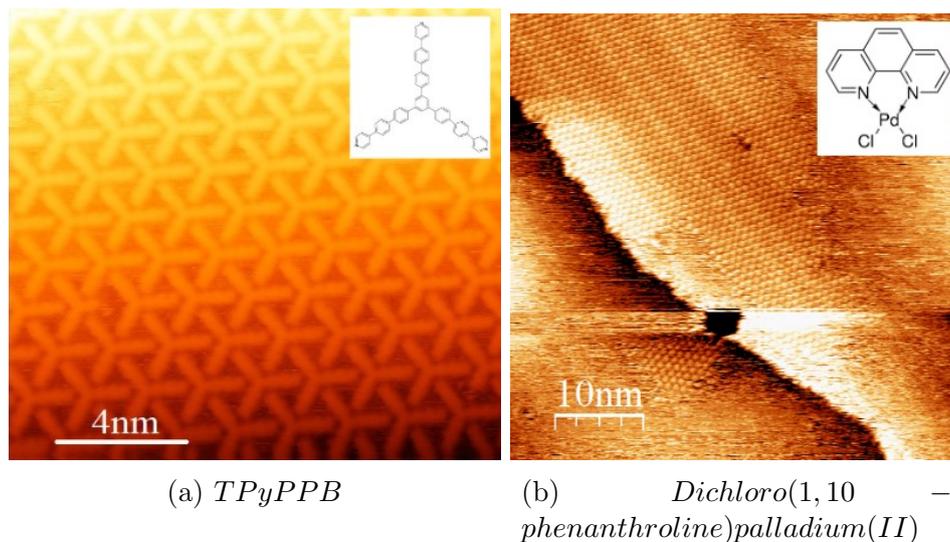


Figura 5: Imagens STM das superfícies

## 5 Conclusões

Todo o planejamento e desenho da evaporadora foi desenvolvido considerando os aspectos desejados para o resultado final, como o isolamento térmico entre os cadinhos e o funcionamento adequado do equipamento dentro de um sistema de vácuo. Durante os testes, de fato, ambos os aspectos foram atingidos. Ainda assim, algumas melhorias podem ser realizadas. Para aumentar o isolamento térmico entre os cadinhos, por exemplo, é possível adicionar uma cerâmica entre a lâmpada e o corpo de cobre evitando a troca de calor por contato. Outra melhoria possível para o projeto é o aumento da espessura da placa de resfriamento, deixando a estrutura mais firme e a troca de calor mais eficiente. Isto posto, o objetivo inicial do projeto foi atingido com êxito, a evaporadora aqui descrita atua como 3 evaporadoras independentes e será usada para o desenvolvimento de pesquisas no GFS.

## Referências

- [1] Yuri A. Mezenov, Andrei A. Krasilin, Vladimir P. Dzyuba, Alexandre Nominé, and Valentin A. Milichko. Metal-organic frameworks in modern physics: Highlights and perspectives. *Advanced Science*, 6(número):PáginaInicial–PáginaFinal, 2019. doi:10.1002/advs.201900506.
- [2] Javier Mendez, M. Francisca Lopez, and José A. Martin-Gago. On-surface synthesis of cyclic organic molecules. *Chem. Soc. Rev.*, (40):4578–4590, 2011. doi:10.1039/c0cs00161a.
- [3] A. Roth. *Vacuum Technology*. Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1990.