

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE FILMES METÁLICOS
PARA USO EM ULTRA-ALTO VÁCUO**

Marcelo Juni Ferreira

São Carlos
2007

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE FILMES METÁLICOS
PARA USO EM ULTRA-ALTO VÁCUO**

Marcelo Juni Ferreira

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente

São Carlos
2007

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

F383ca

Ferreira, Marcelo Juni.

Caracterização e avaliação de filmes metálicos para uso em ultra-alto vácuo / Marcelo Juni Ferreira. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

116 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Metais. 2. Filmes metálicos. 3. Ultra-alto vácuo. 4. Gases em metais. 5. Gases - absorção e adsorção. I. Título.

CDD: 620.16 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha querida esposa, Betina, ao meu filho Mathias e à
minha filha Larissa,
por toda a força, carinho e amor em todos os momentos.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

Ano de Obtenção: 2003.

Graduação Bacharel em Física

Modalidade Física Aplicada.

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Brasil.

Ano de obtenção: 1991

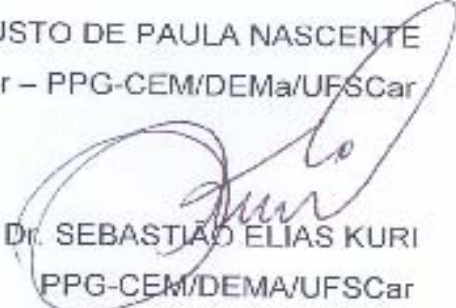
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
MARCELO JUNI FERREIRA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 27 DE NOVEMBRO DE 2007

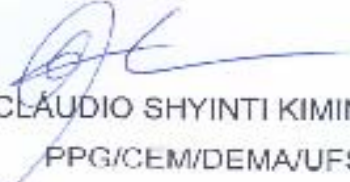
BANCA EXAMINADORA:




Pro. Dr. PEDRO AUGUSTO DE PAULA NASCENTE
Orientador – PPG-CEM/DEMa/UFSCar



Prof. Dr. SEBASTIÃO ELIAS KURI
PPG-CEM/DEMA/UFSCar



Prof. Dr. CLÁUDIO SHYINTI KIMINAMI
PPG/CEM/DEMA/UFSCar



Prof. Dr. RICHARD LANDERS
DFA/IFGW/UNICAMP



Dr. ANTÔNIO JOSÉ RAMIREZ LONDONO
LME /LNLS/ ABTLuS

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro Augusto de Paula Nascente pela orientação, incentivo, amizade e pelas vezes que mostrou o caminho a ser seguido.

Ao Dr. Pedro Fernandes Tavares por ter incentivado e cedido o tempo para este trabalho junto a ABTLuS/LNLS.

Aos técnicos do Grupo de Vácuo, Rafael Seraphim, Milton Batista, Reginaldo Ferraz, Hélio Gazetta e Gustavo Gomes e aos estagiários Marcelo Xavier e Diego Leão, que auxiliaram no transcorrer deste trabalho tanto nas montagens de vácuo necessárias, como na operação da linha DEF.

Ao Prof. Dr. Osmar Bagnatto e à Fernanda R. Francisco do Grupo de Materiais, Ângelo Gobbi e Maria H. O Piazzetta do Laboratório de Litografia e Filmes Finos pelas dicas práticas de laboratório, ajuda e paciência e aos funcionários da ABTLuS/LNLS, pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Manfredo H. Tabacniks (RBS), Dr. Jefferson Bettini (TEM), Paulo Cesar Silva (amostras TEM), Dr. Roosevelt Droppa Jr. (XRD) e Vinicius L. Pimental (AFM) pela possibilidade de uso das técnicas, agendamentos freqüentes, sendo muitas vezes fora do horário usual, além da disponibilidade pessoal de atenderem as minhas duvidas.

A aluna Denise Tallarico e todos os professores e colegas do Departamento de Materiais, que colaboraram na conclusão deste trabalho.

A minha esposa que sempre me apoiou, mesmo nos momentos mais difíceis.

RESUMO

A construção de câmaras de ultra-alto vácuo para aceleradores de partículas exige a obtenção de pressões de operação na faixa de 10^{-8} Pa, particularmente mais difícil para as câmaras de vácuo, com uma relação entre o comprimento e a seção transversal de aproximadamente 150:1. Dentre os vários procedimentos usados para obter esta condição, destaca-se o recobrimento da superfície interna com um filme de metais capazes de absorver gases, chamados de NEG (do inglês “Non-Evaporable Getter”). Estes filmes, para poderem apresentar as propriedades desejadas, devem ser depositados por processos compatíveis com a faixa de ultra-alto vácuo (UAV). Usualmente estes materiais são constituídos por elementos de grande reatividade química e solubilidade (no caso, Ti, Zr e V) a temperatura ambiente para oxigênio e outros gases tipicamente encontrados em UAV (H_2 , CO e CO_2), além de ter difusibilidade do oxigênio a baixa temperatura (<700 K), para desfazer a camada superficial oxidada, a chamada temperatura de ativação. O objetivo deste trabalho é caracterizar e avaliar filmes metálicos produzidos por pulverização magnético-catódica da liga TiZrV e de Au para uso em ultra-alto vácuo, quanto a suas estruturas cristalinas, morfológicas e aumento da temperatura de ativação, revelando quanto da propriedade de absorção de gás a baixa temperatura pode ser atribuída à estrutura formada devido ao processo de deposição ou à reatividade química dos elementos. Foram feitas análises de microscopia de força atômica, microscopia de varredura de alta resolução, microscopia de transmissão de alta resolução, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x, difração de raios x, espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford e dessorção estimulada por fótons. Os materiais produzidos foram comparados com amostras produzidas comercialmente TiZrV, dando forte indicações que as características desejadas estão vinculadas à estrutura nanométrica dos filmes e que esta é sensível a tratamentos térmicos de forma acentuada.

CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF METALLIC FILMS TO BE USED IN ULTRA-HIGH-VACUUM

ABSTRACT

The construction of ultra-high vacuum chambers (UHV) for particle accelerators demands pressure in the range of 10^{-8} Pa, and this is particularly difficult to achieve in chambers with the length to traverse section rate of approximately 150:1. Among several methods used to obtain this condition, it stands out the internal coating with metallic films capable of absorbing gases, called NEG (Non-Evaporable Getter). These metallic films, cannot have gas molecules on the surface and should be deposited on the internal surface of the chamber, making it a vacuum pump. Usually these materials are constituted by elements of great chemical reactivity and solubility (such as Ti, Zr and V), at room temperature for oxygen and other gases typically found in UHV (H_2 , CO and CO_2), besides having low oxygen temperature diffusion (< 700 K), the so called activation temperature. The objective of this work is to characterize and to evaluate TiZrV alloy and Au films produced by magnet sputtering for UHV application. The structure, morphology and aging of the films have been characterized in order to know how much of the gas absorption property at low temperature can be attributed to the structure formed by the deposition process and the chemical reactivity of the elements. The morphological, structural and chemical characterization was carried out by atomic force microscopy (AFM), high resolution scanning electron microscopy (FEG-SEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) and photon stimulated desorption (PSD). The produced materials were compared with commercial TiZrV samples, and this comparison made clear that the desired characteristics are related to the nanometric structure of the films and that the structure is clearly sensitive to the heat treatments.

PUBLICAÇÕES

FERREIRA, M.J.; XAVIER, M.M.; SILVA, D.A.T.; NASCENTE, P.A.P. Comparação entre um filme absorvedor de gás e um filme de ouro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA. **Anais** Natal – RN. Setembro, 2007.

CITADINI, J.; ABREU, N.P.; FARIAS, R.H.A.; FERREIRA, M.J.; FRANCO, J.G.R.S.; GOUVEIA, A.F.; JAHNEL, L.C.; RESENDE, X.R.; TAVARES, P.F.; TOSIN, G. Commissioning of the LNLS elliptically polarizing undulator. In: PARTICLE ACCELERATOR CONFERENCE 2007, **Proceedings** Albuquerque – USA. Junho, 2007.

MALUF, S.S.; CORRÊA, R.D.; LOUREIRO, R.P.; GOBBI, A.L.; FERREIRA, M.J.; PAULIN-FILHO, P.I.; FANTINI, M.C.A.; NASCENTE, P.A.P. Structural, morphological and chemical characterization of nanometric Pd films on Cu, Ag, and Au foils. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE APLICAÇÕES DE VÁCUO NA INDÚSTRIA E NA CIÊNCIA. **Anais** Londrina – PR. Julho, 2005.

FERREIRA, M.J.; FERRAZ, O.R.; FILHO, H.G.; SILVA, M.B. Design, construction and commissioning, of a NEG coated wiggler vacuum chamber for the LNLS storage ring. PARTICLE ACCELERATOR CONFERENCE 2005, **Proceedings** Knoxville – USA. Maio, 2005.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 ACELERADORES SÍNCROTRON.....	5
2.2 DEFINIÇÃO DE ABSORVEDORES DE GASES.....	9
2.3 EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA.....	10
2.4 MECANISMO DE ATIVAÇÃO.....	14
2.5 DIFUSÃO E LIMITE DE SOLUBILIDADE.....	17
2.6 ATIVAÇÃO POR TEMPERATURA E TEMPO PARA METAL PURO...	19
2.7 LIMITE DE DIFUSÃO EM MATERIAL POLICRISTALINO.....	22
2.8 DEPOSIÇÃO POR PULVERIZAÇÃO MAGNETICO CATÓDICA.....	23
3 MATERIAIS E METODOS.....	31
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	31
3.1.1 SILÍCIO.....	32
3.1.2 CARBONO PIROLÍTICO.....	32
3.1.3 COBRE ETP.....	33
3.2 DEPOSIÇÃO POR PULVERIZAÇÃO MAGNETICO CATÓDICA.....	33
3.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATOMICA.....	35
3.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO	36

3.5 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM).....	37
3.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X.....	38
3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	39
3.8 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD.....	41
3.9 DESSORÇÃO ESTIMULADA POR FÓTONS.....	46
4. RESULTADOS	51
4.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATOMICA.....	51
4.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (MEV- FEG).....	59
4.3 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTM).....	62
4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X.....	69
4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	74
4.6 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD.....	81
4.7 DESSORÇÃO ESTIMULADA POR FÓTONS.....	90
5 DISCUSSÃO	97
6 CONCLUSÃO.....	101
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	103
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 Valores termodinâmicos onde ΔH_{ox} calor de formação do óxido a 298 K, ΔH_{ss} é o calor de dissolução do oxigênio no metal puro a 298 K em diluição infinita [39, 40, 41, 42, 43].	14
Tabela 2.2 Valores de difusividade do oxigênio nos metais [39, 41, 42, 43].	18
Tabela 2.3 Valores de solubilidade limite do oxigênio (x_o) nos metais [44, 45].	18
Tabela 2.4 Estimativa dos valores de L para um aquecimento de 2 h a 573 K.	19
Tabela 2.5 Valores de T_m , T_s/T_m , TP (para 500 V) [72, 73].	28
Tabela 3.1 Tipo de amostras e técnicas de análises.	31
Tabela 4.1 Valores de rugosidade (Ra), área de superfície e range em Z na altura e em ângulo dos filmes para os filmes de Au e Au tratado 523 K por 10 min a vácuo	53
Tabela 4.2 Valores de rugosidade (Ra), área de superfície e range em Z na altura e em ângulo dos filmes para os filmes de NEG/SAES e NEG/LNLS.	55
Tabela 4.3 Valores de rugosidade (Ra), área de superfície e range em Z na altura e em ângulo do filme NEG/LNLS tratado a temperatura de 673 K por 2 h em vácuo.	56
Tabela 4.4 Estimativa do programa NanoScope ® III versão 5.12r5 do tamanho dos grãos das amostras na escala de 500 nm.	58
Tabela 4.5 Composição química das amostras dadas pelo EDS.	62
Tabela 4.6 Energias de ligação [eV], as percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente do Au num determinado pico	70
Tabela 4.7 Análise semiquantitativa para amostra de Au composição química [% atômica].	70

Tabela 4.8 Energias de ligação (em eV), as percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente do NEG num pico.	72
Tabela 4.9 Análise semiquantitativa da composição química amostras NEG [% atômica].	73
Tabela 4.10 Análise semiquantitativa das razões atômicas das amostras NEG.	73
Tabela 4.11 Valores de $2^*\theta$ (para $\lambda = 1,74627 \text{ \AA}$), intensidades da ficha ICDD/PDF 00-004-0784, intensidade experimental do Au ajustados por Lorentz da largura e da largura corrigida pelo padrão de Al_2O_3 , amostra como depositada.	75
Tabela 4.12 Estimativas dos valores da tensão, do tamanho médio, do tamanho ponderado por superfície e seu erro, do tamanho ponderado pelo volume e seu erro e o desvio padrão da distribuição log-normal, amostra como depositada de Au.	77
Tabela 4.13 Valores de $2^*\theta$ (para $\lambda = 1,74627 \text{ \AA}$), intensidades da ficha ICDD/PDF 00-004-0784, intensidade experimental do Au ajustados por Lorentz, da largura e da largura corrigida pelo padrão de Al_2O_3 , amostra tratada termicamente.	78
Tabela 4.14 Estimativas dos valores da tensão, do tamanho médio, do tamanho ponderado por superfície e seu erro, do tamanho ponderado pelo volume e seu erro, amostras Au tratada termicamente.	79
Tabela 4.15 Ângulos, larguras e tamanhos dos cristalitos dos picos largas encontradas nas amostras de NEG/LNLS e NEG/SAES.	81
Tabela 4.16 Espessura e composição dos elementos nos filmes em % atômica.	85
Tabela 4.17 Espessura e composição das camadas de interface e de superfície.	87
Tabela 4.18 Espessura da camada superficial e composição.	88
Tabela 4.19 Valores das velocidades de bombeamento para os gases	

estudados [84].	90
Tabela 5.1 Listagem das técnicas empregadas e seus objetivos de análise.	97
Tabela 5.2 Listagem das técnicas empregadas e seus resultados.	98

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 Componentes da fonte de radiação síncrotron do LNLS.	7
Figura 2.2 Corte transversal do imã "wiggler" instalado no anel UVX do LNLS.	8
Figura 2.3 Câmara de dipolo do anel UVX com St707 da SAES Getters.	11
Figura 2.4 Evolução temporal da pressão e temperatura da câmara de dipolo com NEG.	12
Figura 2.5 Espectro do gás residual após ativação do NEG.	13
Figura 2.6 Diagrama de fase Ti – O [44].	16
Figura 2.7 Diagrama de fase do Zr – O [44].	16
Figura 2.8 Diagrama de fase do V – O [44].	17
Figura 2.9 Gráfico do comportamento da dissolução de óxidos em metais puros por tempo e temperatura.	21
Figura 2.10 Comportamento do \square P por DEE após aquecimento por 2 h, em cada temperatura sem ventilação intermediária [50].	22
Figura 2.11 Comportamento de m_a com o tamanho do grão e para algumas temperaturas de fusão (T_M) [53].	23
Figura 2.12 Descrição esquemática configuração da DPMC [adaptado de 61].	24
Figura 2.13 Variação de TP para vários materiais em função da energia dos íons de Ar, incidência normal [62].	25
Figura 2.14 Dependência angular TP do Ar com 1 KeV com Ag, Ta, Ti, e Al [66].	27
Figura 2.15 Diagrama de zonas micro-estruturais para metais produzidos por DPMC adaptado de [69].	28
Figura 3.1 Sistema de DPMC montado no grupo de Vácuo/LNLS.	34
Figura 3.2 Câmara aberta com filamento de TiZrV montado e amostras	35
Figura 3.3 Amostra de Au sobre Si (111) montada no MFA.	36
Figura 3.4 Esquema geométrico da preparação da amostra, adaptado	

[85].	38
Figura 3.5 Amostra de NEG no porta-amostra do espectrômetro de XPS.	39
Figura 3.6 Amostra preparada para medidas na linha D11A.	40
Figura 3.7 Diagrama de um experimento de RBS [adaptado de 75].	42
Figura 3.8. Espectro RBS de um filme fino de SiO ₂ com 300nm de espessura sobre substrato de carbono [75].	43
Figura 3.9 Acelerador de feixes iônicos do LAMFI.	45
Figura 3.10 – Seção transversal da câmara do dipolo do “Large Electron-Positron” (LEP), com representação dos efeitos que causam a dessorção de gases em anéis de armazenamento (adaptado de 82).	46
Figura 3.11 Câmara de experimentos montada na linha D06B.	47
Figura 3.12 Esquema explicativo da câmara de PSD [83].	48
Figura 3.13 Detalhe porta amostra resfriado, contato térmico feito com AlN.	49
Figura 4.1 Micrografias dos filmes de Au como depositados a) no modo oscilante de não-contato, b) em modo fase; e do filme após tratamento em vácuo 523 K por 10 min c) em modo oscilante de não-contato, d) em modo fase.	52
Figura 4.2 Micrografias dos filmes de NEG/LNLS como depositado a) no modo oscilante de não-contato, b) em modo fase; e do filme NEG/SAES como depositado a) no modo oscilante de não-contato, b) em modo fase.	54
Figura 4.3 Micrografia de modo oscilante de não-contato do filme NEG/LNLS tratado a temperatura de 673 K por 2 h a vácuo.	56
Figura 4.4 Micrografias dos filmes em modo oscilante de não-contato e respectivas imagens de realce (a, b) Au como depositado; (c, d) Au tratado termicamente; (e, f) NEG/LNLS como depositado; (g, h) NEG/SAES como depositado; e (i, j) NEG/LNLS tratado termicamente 623 K por 2 h em vácuo.	57
Figura 4.5 Micrografia da amostra de Au com as morfologias da superfície a) e da seção transversal b).	59

Figura 4.6 Micrografia da amostra de NEG/LNLS com as morfologias da superfície a) e da seção transversal b).	60
Figura 4.7 Micrografia da amostra de NEG/SAES com as morfologias da superfície a) e da seção transversal b).	60
Figura 4.8 Diagrama ternário (átomos %) com indicação (marcas vazadas) da região composicionais de interesse para ativação térmica < 473 K [89].	61
Figura 4.9 Amostra NEG/LNLS sem ativação com algumas regiões cristalinas em destaque.	63
Figura 4.10 Micrografia do NEG/LNLS com indicação dos cristalitos analisado em a) e espaçamentos entre planos em b).	64
Figura 4.11 Amostra de NEG/LNLS com tratamento térmico de 453 K por 2 h a vácuo, em destaque regiões cristalinas.	65
Figura 4.12 Micrografia do NEG/LNLS com tratamento térmico com indicação dos cristalitos analisado em a) e espaçamentos entre planos em b).	66
Figura 4.13 Calculo da FFT com filtro Hanning indexada em a) e da área utilizada para o cálculo em b), amostra como depositada.	67
Figura 4.14 Calculo da FFT com filtro Hanning indexada em a) e da área utilizada para o cálculo em b), amostra como depositada.	68
Figura 4.15 Calculo da FFT com filtro Hanning indexada em a) e da área utilizada para o cálculo em b), amostra tratada termicamente.	68
Figura 4.16 Calculo da FFT com filtro Hanning indexada em a) e da área utilizada para o cálculo em b), amostra tratada termicamente.	69
Figura 4.17 Difratograma do Au comparado ao teórico ao depositados e após os tratamentos térmicos a 473 K e a 513 K.	75
Figura 4.18 Distribuição do tamanho para a família de planos [h h h], com indicação dos valores de D_{nem} , D_{area} e $D_{vol.}$, para amostra como depositada de Au.	77
Figura 4.19 Difratograma do NEG/LNLS comparando o depositados com o tratado termicamente a 513 K por 5 min.	79
Figura 4.20 Difratograma do NEG/SAES comparando o depositado com	

- o tratado termicamente a 513 K por 5 min. 80
- Figura 4.21 O pico de oxigênio está claramente definido entre os canais 100-170 para as amostras neguav-0 e neguav-150-5, e um pouco mais longo para o neguav-100-5 cujo filme é mais espesso. 82
- Figura 4.22 Simulação da composição e distribuição dos elementos encontrados no espectro da amostra neguav-0. Para melhor reproduzir as variações composicionais em profundidade o filme foi simulado como duas camadas com composição distinta. 83
- Figura 4.23 Seqüência de espectros: amostra transportada em vácuo a), mesma amostra exposta ao ar por 30 min, temperatura 353 K b); segunda amostra transportada em vácuo exposta ao ar 70 min, temperatura 297 K c). 86
- Figura 4.24 Seqüência de espectros das amostras, tratadas termicamente a) em 423 K por 5 min b); em 423 K por 15 min b) e c) em 473 K por 15 min. 88
- Figura 4.25 Amostras de Au como depositada a) e após tratamento térmico em atmosfera de O₂ a 513 K por 15 min b). 89
- Figura 4.26 Gráfico do aumento de pressão total equivalente de nitrogênio devido a dessorção induzida pelos fótons sem ativação térmica. 91
- Figura 4.27 Dessorção induzida por fótons nas amostras antes da ativação térmica: H₂ a); CH₄ b); CO c); CO₂ d). 92
- Figura 4.28 Gráfico da variação de pressão total equivalente de nitrogênio devido a dessorção induzida pelos fótons com ativação térmica das amostras. 93
- Figura 4.29 Dessorção induzida por fótons nas amostras após ativação térmica: H₂ a); CH₄ b); CO c); CO₂ d). 94

SÍMBOLOS E ABREVIações

Letras Latinas Unidades

A - Amper [A]

Å - Angstrom [10^{-10} m]

a - Raio de grão [m]

B - Campo magnético [Gauss]

c_o - Concentração de oxigênio em interface metal-óxido [% atômica]

D - Coeficiente de difusão

D_{ef} - Difusão efetiva

D_o - Constante de difusão por gás [cm^2/s]

d - Tamanho do grão [m]

E_o - Energia de ativação para oxigênio [J/mol]

e - Carga do elétron $-1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb

E_d - Energia de ligação [eV]

E_1 - Energia de partícula espalhada [eV]

E_{min} - Energia mínima [J]

G - Fator de conversão da quantidade de gás [Pa.]

K_M - Fator cinemático

K - Constante do fator de forma

Pa - Pascal [N/m^2]

h - Espessura [m]

L - Comprimento de difusão [m]

M - Quantidade de oxigênio total contida na camada de óxido [átomos. cm^{-2}]

M_{oxid} - Quantidade de oxigênio contida em camada de óxido [átomos. cm^{-2}]

M_{me} - Peso molecular [$g.mol^{-1}$]

m_a - Parâmetro de difusão (adimensional)

m - Massa do elétron [kgr]

N_a - Número de Avogadro [mol^{-1}]

N_f - Número de fótons incidindo na amostra [fótons/s]

R - Constante molar dos gases [J/K mol]

R_a - Rugosidade [m]
 R_c - Raio de um cilindro [cm]
 R_L - Raio de Lamor [cm]
 T - Temperatura [K]
 T_m - Temperatura de fusão [K]
 T_S - Temperatura do substrato [K]
 t - Tempo [s]
 ta - Tamanho do cristalito [nm]
 TP - Taxa de pulverização [íon/átomo]
 T_p - Temperatura de deposição [K]
 TA - Temperatura de ativação [K]
 V - Tensão [Volt]
 V_i - Velocidade de bombeamento para o gás i [l/s]
 v - Velocidade de uma carga elétrica [m/s]
 x_o - Solubilidade limite [% atômica]

Letras Gregas

ΔE - Intervalo de energia correspondente a um canal
 ΔG - Energia livre de formação de óxido [kJ/mol]
 ΔH - Calor de formação de óxido entalpia [kJ/mol]
 ΔP - Diferença de pressão [Pa]
 ΔP_i - Incremento da pressão do gás [Pa]
 $\Delta_p(2\theta)$ - Largura integrada do pico no ângulo 2θ [rad]
 ΔS - Entropia [kJ/mol]
 λ - Comprimento de onda da radiação [nm]
 ρ_{me} - Densidade do metal [g.cm⁻³]
 η_f - Coeficiente de dessorção para fótons [molécula/fóton]
 τ - Tempo médio de permanência de uma molécula em uma superfície [s]
 τ_0 - Tempo de permanência de uma molécula na superfície [s]
 ρ_{me} - densidade de um metal, [g/cm³]

Abreviações

AGR - Analisador de Gás Residual

AL - Acelerador Linear

BS - Radiação de frenagem ou “bremsstrahlung”

DEE - Dessorção Estimulada por Elétrons

DEF - Dessorção Estimulada por Fótons

DMZ - Diagrama de Zonas Micro-estruturais

DPMC - Deposição por Pulverização Magneto Catódica

EDS - Espectroscopia de Raios-X Dispersiva em Energia (“Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”)

FEG-SEM - Microscopia Eletrônica de Varradura por emissão de Campo (“Field-Emission Gun Scanning Electron Microscopy”)

FFT - Transformada de Fourier Rápida

HRTEM - Microscopia de Transmissão de Alta Resolução (“High Resolution Transmission Electron Microscopy”)

IBA – Análise por Feixe de Íons (“Ion Beam Analysis”)

RS - Radiação Síncrotron

MF - Modo Fase

MFA - Microscopia de Força Atômica

MNC - Modo Oscilante de Não-Contato

NEG - Absorvedor de gases não-evaporável (“Non Evaporable Getter”)

PMC - Pulverização Magneto Catódica

RBS - Espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (“Rutherford Backscattering Spectroscopy”)

TP - Taxa de pulverização

UDAC - Carbono amorfo de alta densidade (“Ultra Densified Amorphous Carbon”)

UHV - Ultra-Alto Vácuo (ultra-high vacuum)

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Siglas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AISI - American Iron and Steel Institute

CERN - European Center for Nuclear Research

ELETTRA - Sincrotrone Trieste S.C.p.A. di interesse nazionale

ESRF - European Synchrotron Radiation Source

ISO - International Organization for Standardization

LEP - Large Electron-Positron Collider

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

LSB - Synchrotron Laboratory at Barcelona

NSLS - National Synchrotron Light Source

RHIC - Relativistic Heavy Ion Collider

USP - Universidade de São Paulo

1 INTRODUÇÃO

A propriedade de adsorção de gases por metais é bem conhecida e usada em várias aplicações [1-5]. No caso específico do uso para produção de ultra-alto vácuo (“ultra-high vacuum”, UHV), pressões $< 10^{-5}$ Pa, os materiais disponíveis comercialmente precisam de uma temperatura de ativação na faixa de 1173 K a 673 K. A idéia inicial no desenvolvimento de novas ligas para aplicação em UHV foi baixar esta temperatura para algo que permitisse o uso em câmaras de vácuo feitas em alumínio ou cobre [6], pois no caso de aceleradores de partículas, as propriedades de condutividade elétrica e térmica são muito importantes para a condução da carga imagem do feixe e dissipação da radiação síncrotron irradiada pelo feixe de cargas, propriedades estas melhores em comparação ao aço inoxidável usualmente empregado na construção de câmaras de vácuo, além de permitir o bombeamento de gases em locais inacessíveis pelo uso de bombas de vácuo convencionais.

De um modo geral, as superfícies metálicas que ficam expostas à atmosfera criam uma camada superficial de óxido. Metais que possuem alta solubilidade de oxigênio podem acomodar em solução sólida até uma quantidade de 20%, através de aquecimento para permitir a difusão do oxigênio superficial para o volume do material (chamada temperatura de ativação). Assim, não só a solubilidade, mas a difusibilidade para o oxigênio também é importante. Além dessas duas propriedades, o material deveria ter alta reatividade (grande entalpia de adsorção) com os principais gases presentes na atmosfera de UHV (monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio). Para o hidrogênio, uma baixa pressão de dissociação permitiria uma baixa pressão parcial de H_2 no sistema, neste caso, não é essencial um limite de solubilidade alto (em solução sólida), pois este pode ser liberado por aquecimento e bombeado para fora do sistema.

Outras propriedades são necessárias para viabilizar o uso de filmes metálicos nas câmaras de UHV como: boa adesão ao substrato (aço inoxidável, alumínio e cobre), alta resistência mecânica, elevado ponto de fusão (o cátodo precisa resistir ao calor durante o processo de deposição por

pulverização magnético catódica), permeabilidade magnética próxima de 1, baixa produção de fotoelétrons e elétrons secundários, não tóxicos, não pirofórico e se possível, barato.

Os elementos que satisfazem a mais restritiva das condições, o alto limite de solubilidade para oxigênio, são os metais de transição do grupo 4: titânio (Ti), zircônio (Zr) e háfnio (Hf). Uma outra família seria a do grupo 5: vanádio (V), nióbio (Nb) e tântalo (Ta) que possuem alta difusibilidade mas, menor solubilidade. Uma série de medidas experimentais, visando obter uma liga com a menor temperatura de ativação, foi realizada, incluindo ligas binárias e ternárias. As que apresentaram os melhores resultados foram as ligas formadas por Ti, Zr e V [7-9].

O processo usado para a deposição do filme da liga é o processo de pulverização magnético catódica (PMC), que consiste no deslocamento de átomos da superfície de um metal por colisão de partículas com alta energia cinética (*momentum*). Neste caso, átomos de um gás nobre (Ar ou Kr na forma ionizada) são acelerados via uma configuração de diodo, contra o cátodo (material a ser depositado), e as amostras (ânodo) conectadas eletricamente à câmara de vácuo que esta aterrada. Diferentemente de um processo de evaporação térmica, este não precisa de aquecimento. As vantagens deste processo são: ligas ou compostos podem ser depositados sem mudança da composição, fases metaestáveis podem ser obtidas (o que não seria possível de outra forma), alta densidade de nucleação permitindo cristais de dimensões menores, a deposição pode ser realizada em grandes áreas e com grande uniformidade de composição e espessura. Ainda que os átomos do cátodo adquiram grande energia devido ao processo (50 a 100 vezes a energia via processo térmico) ainda é baixa suficiente para não provocar danos à superfície de deposição, esta alta energia permite uma melhor adesão ao substrato. A utilização de campos magnéticos acoplados perpendicularmente ao cátodo permite distâncias pequenas entre o substrato e o cátodo (faixa de milímetros) sem comprometer o processo de deposição.

Um dos principais problemas apresentados por estas ligas pode ser descrito como um processo de envelhecimento devido às seguidas ventilações

e ativações após saturação da superfície expostas à atmosfera, que levam ao uso de temperaturas mais altas no processo de ativação para conseguir as mesmas propriedades de absorção de quando da primeira ativação.

Os mecanismos que causam a elevação de temperatura de ativação não estão explicados claramente até o momento. Este trabalho visa mostrar que parte deste comportamento inicial (baixa temperatura de ativação) pode vir do crescimento dos grãos em escala nanométrica, elevando a temperatura de ativação. Para comprovar isso foram feitas diversas análises da composição, difusão, microestrutura (morfologia e estrutura cristalina), estados de oxidação e processos de fotodessorção. As amostras usadas foram de ligas contendo Ti, Zr e V, feitas em laboratório e fornecidas pela empresa SAES Getters Group, comparativamente às amostras de ouro (Au) depositadas também por PMC. O ouro é conhecido por sua pouca reatividade química aos gases presentes na atmosfera ou na condição de UHV, podendo ser usado como uma referência.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Existe uma série de aplicações na literatura [1-5] que tratam de absorvedores de gases não evaporáveis, ou NEG (do inglês “Non Evaporable Getter”), constituídos de ligas metálicas que são analisadas em função do tempo e da temperatura de ativação, por técnicas de análise de superfície, velocidade de bombeamento, capacidade de bombeamento, coeficiente de acomodação e algumas características para a utilização específica para aceleradores de partícula como dessorção foto-induzida e dessorção de elétrons secundários [10, 11].

A liga de Ti, Zr e V foi proposta como uma nova tecnologia para aplicações de UHV no final da década de 90 [9]. Nos anos seguintes e até a data de hoje, vários aceleradores de partículas do tipo síncrotron (ex. ESRF, ELETTRA e LNLS) e de colisão (ex. LEP, RHIC) mostraram os benefícios desta aplicação. Nesta tecnologia, é feita uma deposição da liga na superfície interna da câmara [8], permitindo uma baixa dessorção (após ativação), além da capacidade de bombeamento, diminuindo a densidade de gás e por consequência a interação com as partículas aceleradas, com isso é possível obter desenhos mais compactos das câmaras, um aumento no tempo de vida do feixe de partículas estocado, diminuição do tempo de condicionamento e da radiação de frenagem ou "bremsstrahlung" (BS).

2.1 ACELERADORES SÍNCROTRON

O LNLS opera um acelerador linear para elétrons com energia de 120 MeV, um injetor de 500 MeV e um anel de armazenamento de 1,37 GeV [12]. O sistema de vácuo construído [13, 14] necessitou de um longo período de condicionamento, devido à baixa velocidade de acumulação de carga, para atingir a condição de operação de projeto (carga acumulada de 100 Ah) [15]. Um dos principais fatores limitantes da acumulação de corrente para o condicionamento é o espalhamento dos elétrons pelas moléculas do gás residual [16]. Este gás origina-se principalmente da fotodessorção induzida

pela radiação síncrotron (RS) [17], que produz uma quantidade 10 vezes maior que a dessorção térmica dos materiais empregados na construção das câmaras de vácuo (essencialmente aço inoxidável ABTN 316 ou 316L e cobre ABNT Cu-ETP). Outro efeito indesejado é a produção de radiação por BS, radiação de espectro contínuo, emitida quando uma carga elétrica de alta energia colide com um núcleo de átomo sendo fortemente desacelerado. Com isso a blindagem necessária para proteção dos usuários passa a ser mais complexa e custosa.

No projeto e construção de sistemas de vácuo para aceleradores de partículas, em especial dos anéis de armazenamento, um detalhamento dos aspectos geométricos, eletromagnéticos, térmicos e de vácuo sobre a pressão de operação, deve ser feito para avaliar a influência sobre o tempo de vida e a estabilidade dos pacotes de elétrons estocados. Abaixo a lista dos parâmetros para o sistema de vácuo no projeto do anel de armazenamento do LNLS [18]:

- Pressão de operação 1×10^{-7} Pa, equivalente nitrogênio a 1,37 GeV, 250 mA de corrente, para obter tempo de vida >10 horas;
- gás residual livre de hidrocarbonetos para preservar componentes óticos das linhas de luz;
- curto período de condicionamento inicial e rápida recuperação da pressão após ventilação para atmosfera, permitindo intervenções rápidas;
- perfil suave da câmara para evitar perdas por interação eletromagnética entre o pacote de elétrons e câmara de vácuo, diminuindo a potência disponível para a produção de radiação e o tempo de vida pelo aumento da pressão devido ao aquecimento local;
- o sistema deve permitir a introdução de novos equipamentos e elementos de inserção, sistema flexível.

Na figura 2.1 podemos ver o anel de armazenamento do LNLS com os seus principais componentes.

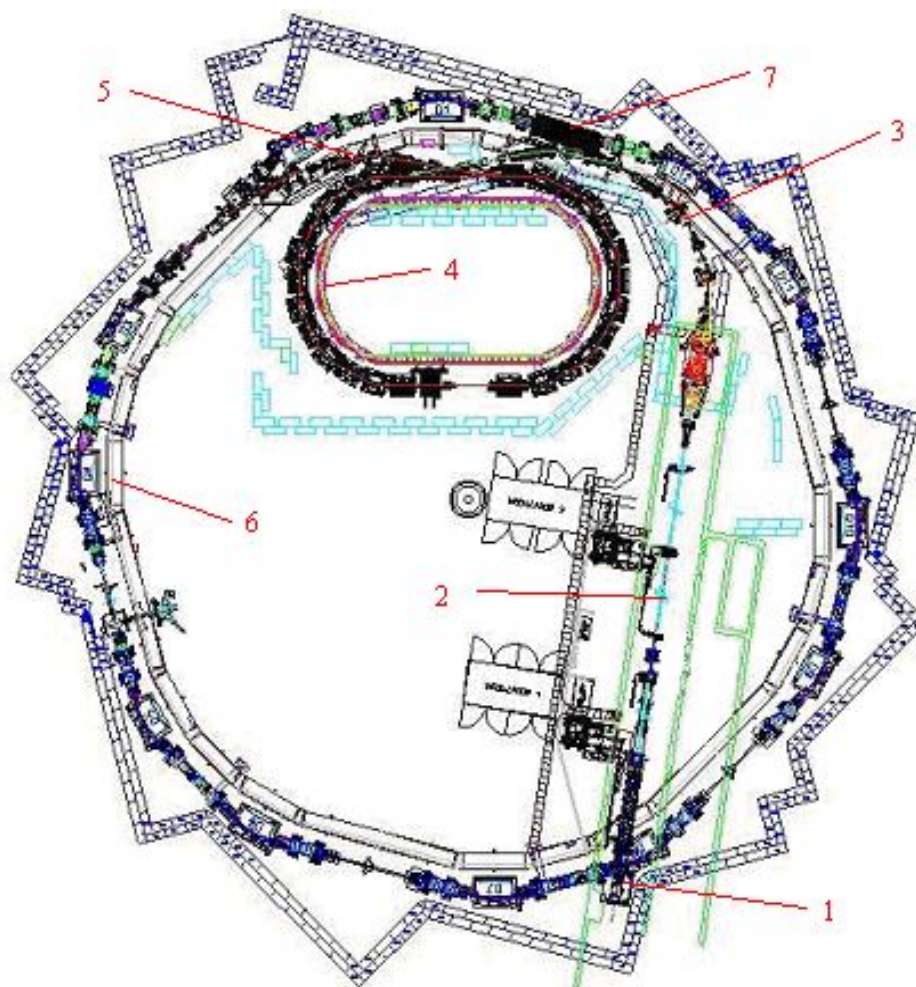


Figura 2.1 Componentes da fonte de radiação síncrotron do LNLS.

Onde temos:

1. Canhão de elétrons, geração de elétrons com 80 keV,
2. Acelerador linear (AL), elevação da energia até 120 MeV,
3. Linha de transporte acelerador linear – injetor em 120 MeV,
4. Anel injetor, elevação da energia dos elétrons até 500 MeV,
5. Linha de transporte injetor – anel de armazenamento em 500 MeV,
6. Anel de armazenamento, estocagem de correntes até 250 mA e elevação de energia até 1,37 GeV,
7. Elemento de inserção "wiggler".

Dentro do programa de instalação dos elementos de inserção, um "wiggler" [19] e um ondulator [20] no anel de armazenamento, existe a necessidade de instalação de câmaras de vácuo longas (≈ 3 m) com altura

vertical pequena 21 mm [21]. Estas câmaras apresentam como principais desafios a qualidade dimensional (tolerâncias vertical de $\pm 0,05$ mm) e a obtenção de uma pressão média de operação ao longo do tubo na faixa de UHV ($< 1 \times 10^{-7}$ Pa), em um curto período de tempo ou baixa carga acumulada, figura 2.2.

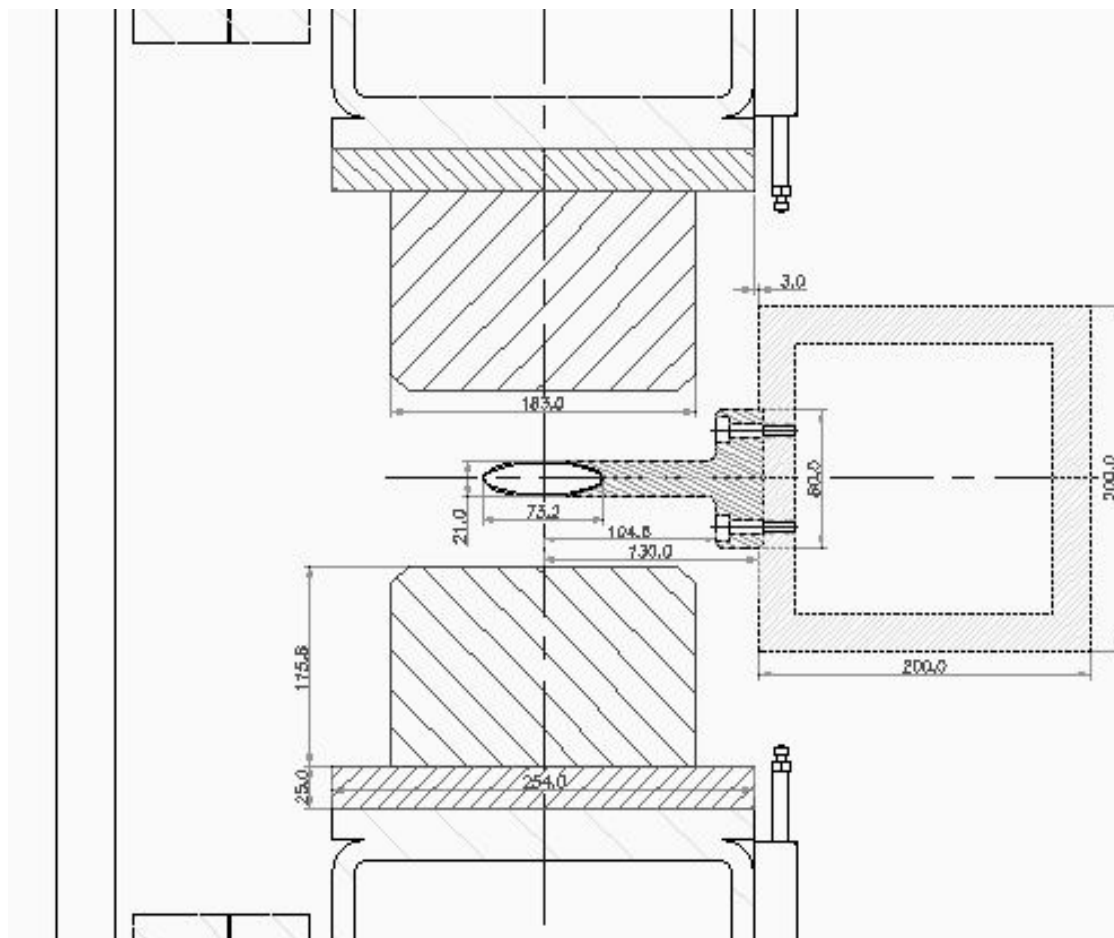


Figura 2.2 Corte transversal do imã "wiggler" instalado no anel de armazenamento do LNLS.

O uso da tecnologia do NEG permitiu a construção de câmaras com desenho simples (tubo elíptico trefilado em aço inoxidável 316L), que após a deposição do filme e a instalação no anel, com o procedimento de ativação, permitiu atingir tempos de vidas comparáveis aos anteriores a intervenção com uma carga acumulada de apenas 2 Ah [22].

2.2 DEFINIÇÃO DE ABSORVEDORES DE GASES

Chamamos de NEG materiais capazes de reagir quimicamente com as moléculas de gases e formar um composto estável. Como consequência alguns gases não são bombeados, como os gases nobres ou o metano (molécula apolar). A temperatura ambiente, todos os gases adsorvidos (exceto o hidrogênio que difunde para o volume) ficam restritos à superfície do material, reduzindo progressivamente a capacidade de bombeamento pela saturação da superfície. Uma vez atingida a saturação, a superfície deve ser novamente ativada por temperatura, provocando a difusão dos contaminantes da superfície para o interior do material, restabelecendo a condição de absorção. Após um processo de ventilação para a atmosfera o principal contaminante presente na superfície é o oxigênio. Sucessivos procedimentos de ativação podem levar ao aumento da temperatura de ativação e a problemas de saturação volumétrica da liga.

Uma vez adsorvida uma molécula na superfície, o tempo médio de permanência depende da energia de dessorção e da temperatura da superfície. Se numa primeira aproximação assumimos que as moléculas dessorvidas não retornam da fase gasosa e que não haja interação entre as moléculas adsorvidas, podemos estimar para o caso de uma adsorção física, e não havendo uma dissociação da molécula, que o tempo médio (τ) é dado pela expressão a seguir [23], que é independente da combinação específica do gás-sólido ($\approx 10^{-13}$ s):

$$\tau \equiv \tau_0 \cdot e^{\frac{-E_d}{R \cdot T}} \quad (2.1)$$

Nesta expressão, E_d é a energia de ligação, R a constante molar dos gases e T a temperatura e τ_0 é o tempo de permanência de uma molécula na superfície. Esta equação também é válida para outros tipos de ligações

químicas, sua aplicação estende-se por uma larga faixa de energias e temperaturas.

Os tipos de ligações químicas neste caso são: pontes de hidrogênio, covalentes ou metálicas, caracterizadas por uma energia de ligação na faixa de 1 eV/molécula até dezenas de eV/moléculas. Os materiais para poderem ser usados para fixar as moléculas de gás necessitam ser ativados por temperatura em vácuo ($< 10^{-4}$ Pa), a chamada temperatura de ativação (TA). Nesta temperatura parte dos gases é dessorvida para o interior da câmara e bombeado pelo sistema de vácuo (essencialmente H_2 e H_2O) e a outra migra para o interior do material (O_2 , CO, CO_2 e N_2).

2.3 EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA

O NEG produzido comercialmente (SAES Getters Group), para uso em diversas áreas particularmente em aceleradores de partículas, é tipicamente em pó e fixado sobre um substrato metálico por prensagem. A sua utilidade vem da possibilidade de se ter fitas com 3 cm de largura para um bombeamento distribuído linearmente ao longo do sistema de vácuo com condutância limitada, como dos aceleradores de partícula [24]. A liga mais usada foi a St101 (Zr 84%, Al 16%) [25, 26, 27] na forma de pó, fixada por compressão a um substrato em forma de fita com 3,0 cm por 0,2 mm de espessura feita de uma liga de 60% Cu e 40% Ni (comercialmente conhecida como “Constantan”), um exemplo é o já desmontado anel de colisão de partículas “Large Electron-Positron” (LEP) do CERN, com aproximadamente 26,7 km de câmaras de vácuo, onde 22 km possuíam a fita, o que representou 95% da capacidade de bombeamento do sistema de vácuo [24]. A principal dificuldade de seu uso era a alta temperatura necessária para a sua ativação, 1013 K por 45 min, feita pela circulação de uma corrente no substrato. Para superar esta dificuldade, mais recentemente uma nova liga foi desenvolvida,

comercialmente designada de St707 (ZrVaFe), que apresenta uma temperatura de ativação de 673 K por 60 min, ou 623 K por 1 dia [28, 29].

No LNLS a liga St707 esta presente no anel de armazenamento dentro das câmaras de dipolo feitas em aço inoxidável ABNT 316L [13]. Na figura 2.3 podemos ver sua localização tanto ao lado do feixe de elétrons como do lado das saídas de luz.

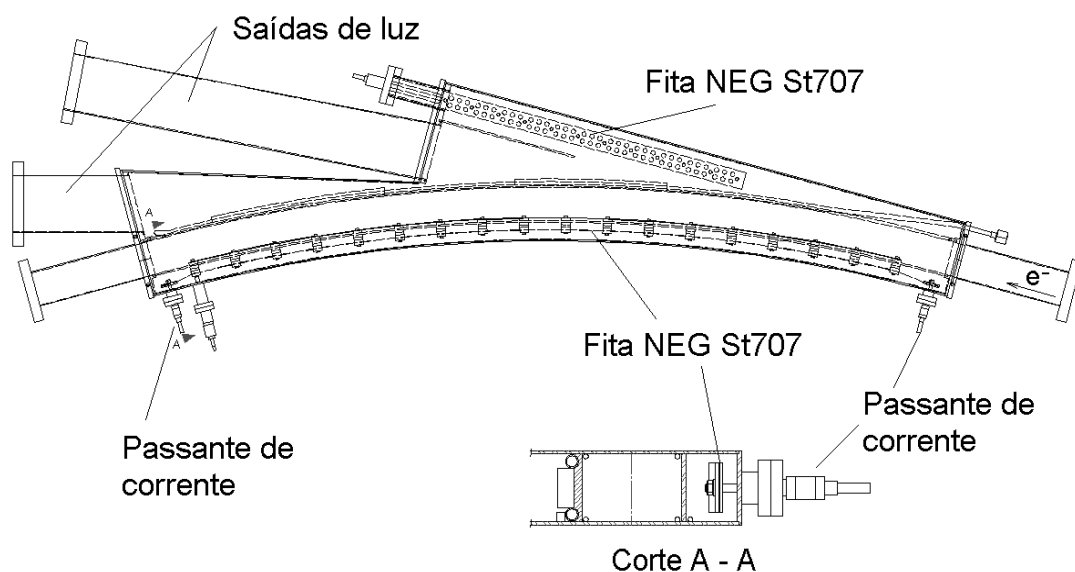


Figura 2.3 Câmara de dipolo com St707 da SAES Getters.

A ativação dos NEG é feita através de passantes de corrente conectada a fita resistiva, aproximadamente 70 A [30], a uma pressão $< 10^{-3}$ Pa. O restante do sistema de vácuo é aquecido a 423 K para garantir que todo o gás dessorvido não seja reabsorvido na superfície interna da câmara. A seguir a figura 2.4 apresenta o gráfico da evolução térmica e de pressão do condicionamento em laboratório da câmara de dipolo. O procedimento consiste em fazer o bombeamento inicial com uma bomba turbo-molecular até a faixa de 10^{-3} Pa, iniciando o bombeamento com uma bomba iônica e mantido assim por 60 h a temperatura ambiente. Após esse período o sistema foi aquecido por 48 h a 423 K, resfriado até a temperatura ambiente por 24 h e aquecido novamente para ativação do NEG.

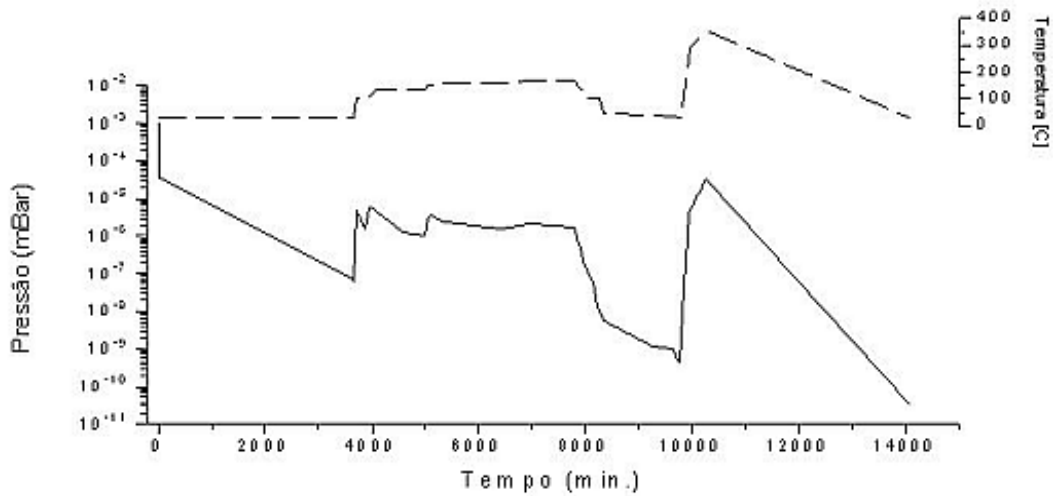


Figura 2.4 Evolução temporal da pressão e temperatura da câmara de dipolo com NEG.

A pressão mínima atingida após 48h de resfriamento foi de 5×10^{-9} Pa. O gás residual foi compatível com a faixa de UHV (figura 2.5), essencialmente H_2 .

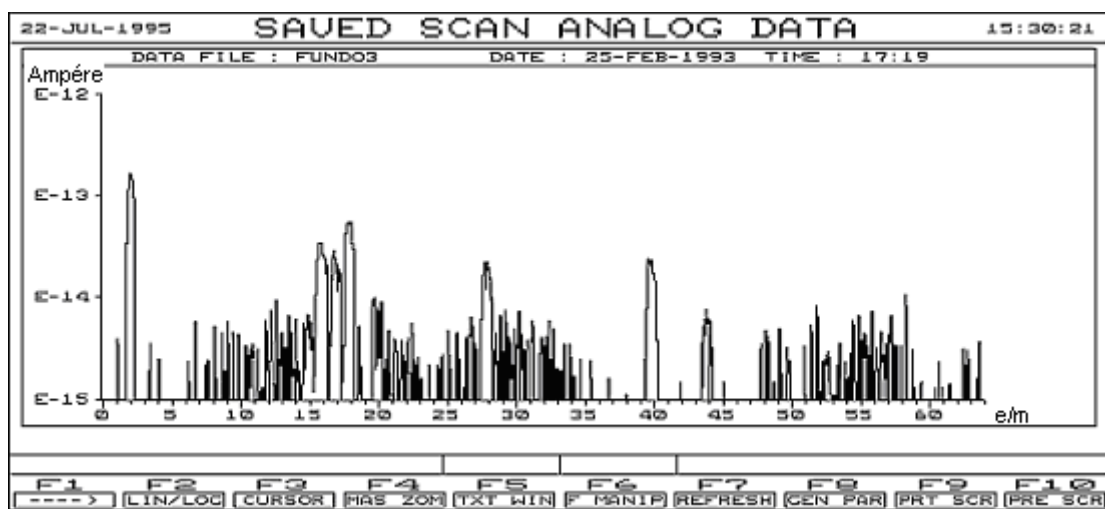


Figura 2.5 Espectro do gás residual após ativação do NEG.

No caso de a temperatura de ativação do NEG ser compatível com a temperatura de degaseificação da câmara de vácuo, pode-se fazer uma ativação passiva, isto é, pode-se ativar o NEG sem a necessidade de passantes elétricos e fontes de alimentação. Câmaras produzidas em aço

inoxidável (ABNT 304, 316 ou 316L) podem ser aquecidas externamente até 673 K e toda a superfície interna pode ser recoberta com a cinta de St707. Câmaras com esse tipo de montagem atingem a pressão de 10^{-12} Pa, à temperatura ambiente [31].

Levando-se em conta a continua necessidade de grandes quantidades de bombeamento em dimensões reduzidas, uma possível direção é diminuir a distância entre a bomba e a parede. Uma substancial diminuição da dessorção seria possível se a capacidade de bombeamento estivesse junto à parede da câmara de vácuo e se o NEG permitisse uma ativação passiva.

Usualmente o NEG é composto por ligas metálicas com elementos da coluna 4B da tabela periódica (Ti, Zr e Hf), elementos com uma grande reatividade e solubilidade a temperatura ambiente para o oxigênio e outros gases tipicamente encontrados em UHV, além de ter grande difusibilidade para desfazer a camada superficial oxidada em baixa temperatura. Assim, iniciou-se uma pesquisa com elementos puros e, na seqüência, os binários, procurando criar uma camada capaz de reduzir a dessorção [7, 8]. O material foi produzido via Deposição por Pulverização Magnética Catódica (DPMC) usando os elementos da coluna 4B. A liga binária que apresentou a menor temperatura de ativação (523 K) foi a TiZr [8]. Logo depois, a adição de elementos da coluna 5B, com alta difusidade para o oxigênio [9], provocou uma diminuição da temperatura de ativação de 50 K [6]. Os resultados práticos mostraram que o desenvolvimento de um filme fino foi compatível com a aplicação: pressões de 10^{-12} Pa, ativação passiva e alta capacidade de adsorção de gases [10, 30, 31, 32, 33].

O desempenho das propriedades e características da liga pode ser avaliado em uma série de trabalhos: dessorção induzida por radiação síncrotron [10], produção de elétrons secundários [11, 34], análise de superfície ativada por XPS e EDS [35], análise por espectroscopia estática de massa por íons secundários [36, 37] e espectroscopia Auger [38].

2.4 MECANISMOS DE ATIVAÇÃO

Durante a ativação da liga, o oxigênio da superfície difunde para o volume do material, formando uma solução sólida. A descrição termodinâmica deste processo pode ser obtida tomando a energia livre de formação do óxido da superfície ΔG_{ox} e a de solução sólida ΔG_{ss} em diluição infinita.

$$\Delta G_{ox} = \Delta H_{ox} - T \cdot \Delta S_{ox} \quad (2.2)$$

$$\Delta G_{ss} = \Delta H_{ss} - T \cdot \Delta S_{ss} \quad (2.3)$$

Onde ΔH e ΔS são a entalpia e a entropia nos dois estados. Os valores termodinâmicos das entalpias podem ser avaliados na tabela 2.1 para os óxidos e para os metais

Tabela 2.1 Valores termodinâmicos onde ΔH_{ox} calor de formação do óxido a 298 K, ΔH_{ss} é o calor de dissolução do oxigênio no metal puro a 298 K em diluição infinita [39, 40, 41, 42, 43].

Grupo	Metal - óxido	$-\Delta H_{ss}$ [kJ mol ⁻¹]	$-\Delta H_{ox}$ [kJ mol ⁻¹] por átomo O
4	Ti – TiO	533,74	484,59
4	Zr – ZrO ₂	536,24	514,10
5	V - VO	392,97	405,81
	Au – Au ₂ O ₃		12,57

Os valores de ΔH_{ss} podem depender significativamente da concentração de oxigênio em solução sólida. Em um sistema fechado que contenha a fase óxido e a solução sólida, os valores irão se deslocar para uma condição ou outra de forma a ter a menor energia livre. Quando $\Delta G_{ox} < \Delta G_{ss}$ a dissolução do oxigênio é inibida. Caso contrário a solução sólida é favorecida. Quando as energias livres forem iguais, as duas fases estarão em equilíbrio e a

concentração na solução sólida será chamada de solubilidade limite (x_0). No caso particular de $\Delta G_{ox} > \Delta G_{ss}$:

$$\Delta H_{ox} - \Delta H_{ss} > -T(\Delta S_{ss} - \Delta S_{ox}) \quad (2.4)$$

O termo entrópico sempre será negativo e no caso de $|\Delta H_{ss}| > |\Delta H_{ox}|$ a inequação será sempre verdadeira. Como conseqüência a dissolução sempre será termodinamicamente permitida independente do valor da temperatura até atingir o limite de solubilidade. O fator limitante da reação de redução do óxido é, neste caso, cinética para o Ti e o Zr. Quando $|\Delta H_{ss}| < |\Delta H_{ox}|$, os dois termos da inequação são negativos, o termo entrópico pode se tornar importante. Na realidade, isso pode acontecer somente para valores de temperatura maiores que um determinado limite, tornando a inequação válida. Isto é válido para o V. Para grandes diferenças de entalpias, o termo entrópico não consegue compensar mesmo a temperaturas muito altas, tornando a dissolução proibida. Este parece ser o caso do Au.

Os casos podem ser ilustrados pelos diagramas de fase mostrados nas figuras 2.6, 2.7 e 2.8; não temos o diagrama o Au, apenas referências sobre a formação de óxidos. A solubilidade limite para o Ti e o Zr não dependem muito da temperatura, como é esperado pela diferença das energias livres ($\Delta G_{ss} - \Delta G_{ox}$). Para o V a diferença das energias depende da temperatura; somente a partir de uma certa temperatura é que há a possibilidade da solução sólida.

Alem destas considerações termodinâmicas temos que levar em conta a cinética e a microestrutura destes materiais.

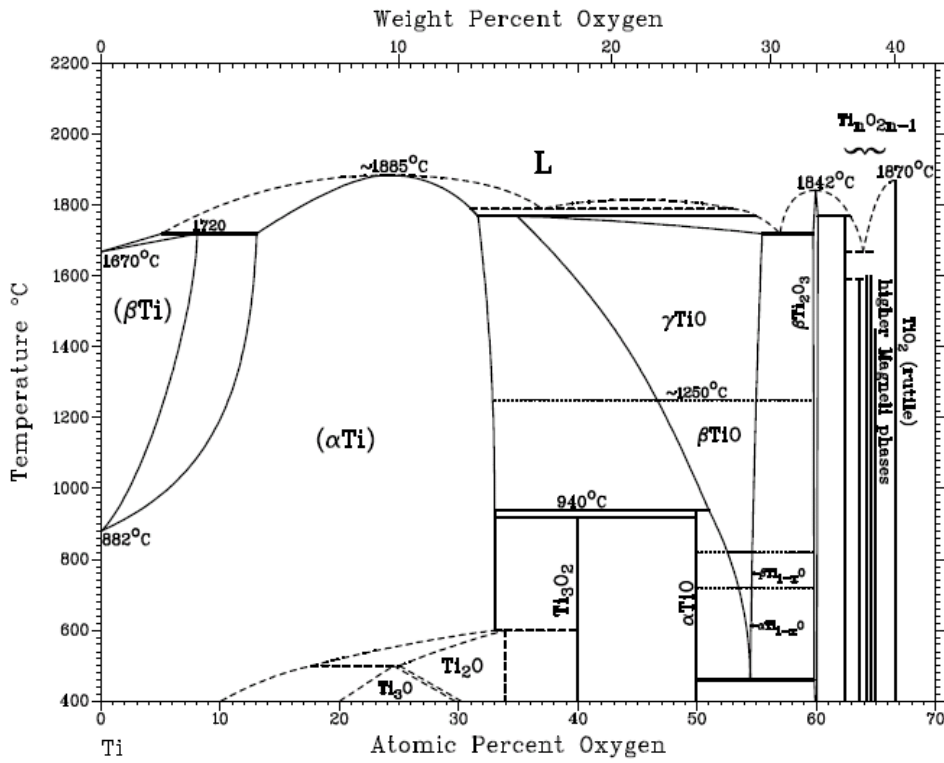


Figura 2.6 Diagrama de fase Ti – O [44].

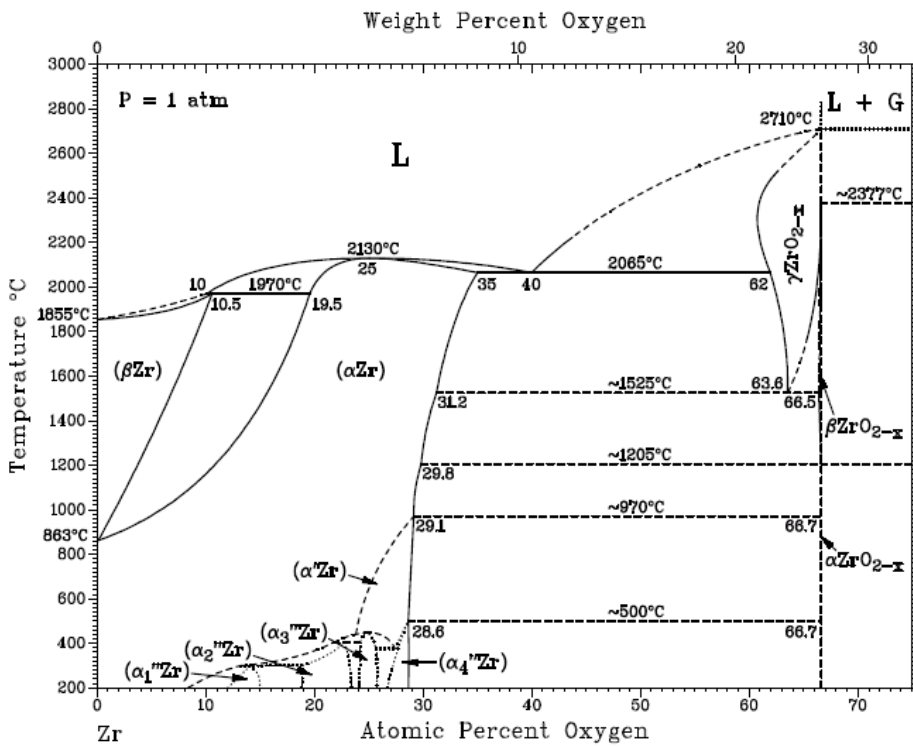


Figura 2.7 Diagrama de fase do Zr – O [44].

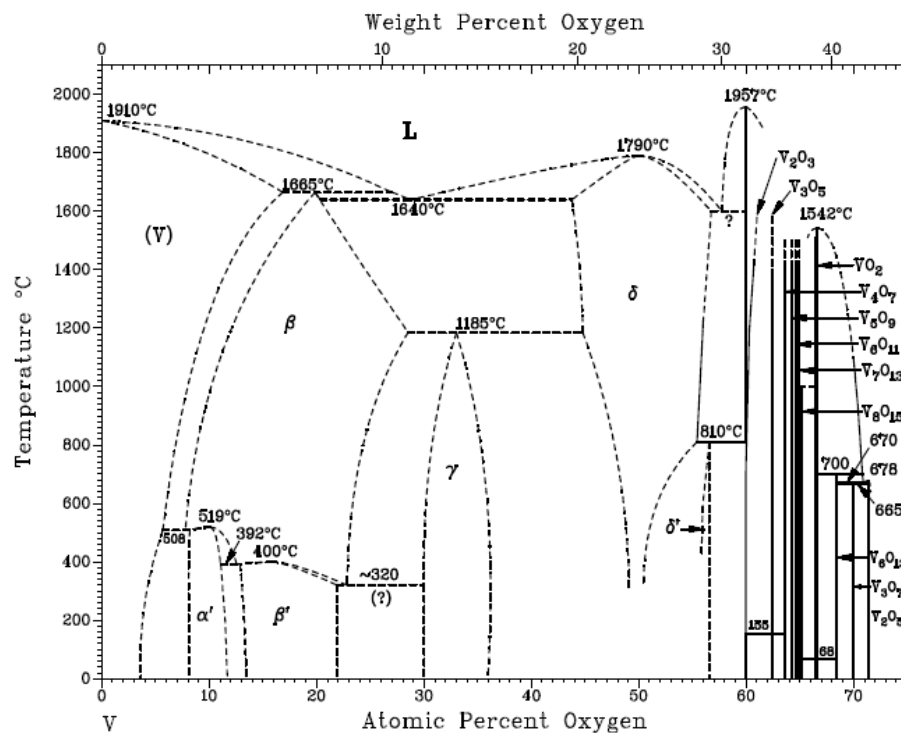


Figura 2.8 Diagrama de fase do V – O [44].

2.5 DIFUSÃO E LIMITE DE SOLUBILIDADE

A descrição do mecanismo de dissolução de óxidos metálicos depende essencialmente de dois fatores: a difusão e o limite de solubilidade para o oxigênio. Os dados disponíveis são para monocristais e podem diferir dos resultados de policristais. Importante notar que a difusão e a solubilidade dependem do tamanho dos grãos [45]. Se a difusão não for considerada limitante e assumirmos que não somente a superfície do filme esta disponível para o oxigênio, mas também o contorno de grão, pode-se estimar a superfície exposta. Supondo uma superfície plana, de espessura h , e como modelo, esferas de diâmetro a para os grãos, as superfícies das esferas seriam $\pi \cdot a^2$. Comparando com a superfície plana, teríamos $(h/a) \cdot 2 \cdot \pi$ vezes maiores. Um

filme fino com espessura $h = 1600 \text{ \AA}$ e esferas $a = 100 \text{ \AA}$ teria 100 vezes mais superfície plana.

O coeficiente de difusão do oxigênio em um metal a temperatura T [K], é definido como sendo:

$$D(T) = D_0 \cdot e^{\frac{-E_0}{R.T}} \quad (2.5)$$

D_0 é uma constante [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$], E_0 é a energia de ativação do oxigênio [J mol^{-1}] e R a constante molar dos gases $8,134 \text{ [J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$. As tabelas 2.2 e 2.3 apresentam a difusividade e solubilidade de O_2 nos metais em questão:

Tabela 2.2 Valores de difusividade do oxigênio nos metais [39, 41, 42, 43].

Grupo	Metal	D_0 [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	E_0 [J mol^{-1}]	T [K]
4	Ti	0,45	201000	673 – 1123
4	Zr	$6,61 \times 10^{-2}$	184200	563 - 923
5	V	$1,30 \times 10^{-2}$	122850	333 - 2098
11	Au	-	-	-

Tabela 2.3 Valores de solubilidade limite do oxigênio (x_o) nos metais [44, 45].

Grupo	Metal	x_o [% atômica]	T [K]
4	Ti	32	0 - 1800
4	Zr	35	2338
5	V	3,5	473-573
11	Au	$(5 \pm 4) \times 10^{-6}$	600 - 1200

Com estes valores podemos estimar o chamado comprimento de difusão durante o tempo t a uma temperatura T [46]:

$$L = \sqrt{D(T).t} \quad (2.6)$$

Na tabela 2.4 os valores estimados para os metais do NEG usando os dados das tabelas 2.2 e 2.3.

Tabela 2.4 Estimativa dos valores de L para um aquecimento de 2 h a 573 K.

Metal	L [nm]
Ti	0,41
Zr	0,95
V	306
Au	-

Podemos notar que o V (grupo 5, estrutura cristalina cúbica de corpo centrado) tem uma alta difusividade, enquanto o Ti e o Zr (grupo 4, estrutura cristalina hexagonal compacta) tem alta capacidade de estocagem de O, indicada pela solubilidade do elemento [47]. No caso do Au não é possível o cálculo, já que a difusividade não é documentada e a solubilidade é reportada como muito baixa.

2.6 ATIVAÇÃO POR TEMPERATURA E TEMPO PARA METAL PURO

Podemos apresentar um modelo simples [48] para a análise da duração do processo de ativação a uma temperatura, dissolvendo a camada de óxido da superfície. Considerando um plano de óxidos como fonte e estando inicialmente na superfície de um metal com espessura semi-infinita. Durante o aquecimento somente as duas fases coexistem. A difusão do oxigênio durante um tempo t e a uma temperatura T é dada por [49]:

$$M = 2.c_0 \cdot \sqrt{\frac{t \cdot D(T)}{\pi}} \quad (2.7)$$

Onde M é, neste caso, a quantidade total de oxigênio contida na camada de óxido, $D(T)$ a difusibilidade do oxigênio, c_0 a concentração do oxigênio na interface metal-óxido que se assumirmos estar em equilíbrio deve ser a solubilidade limite, ou melhor x_0 (tabela 3). Para o cálculo do tempo para o caso de um óxido em um metal qualquer podemos reescrever 2.7 da seguinte forma:

$$t_{oxid} = \frac{\pi}{4} \cdot \left(\frac{M_{oxid}}{c_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{D(T)} \quad (2.8)$$

e para a concentração c_0 [átomos.cm⁻³] temos:

$$c_0 = x_0(T) \cdot \frac{\rho_{me}}{M_{me}} \cdot N_a \cdot 100 \quad (2.9)$$

Onde: N_a número de Avogadro $6,0221367 \times 10^{23}$ [mol⁻¹], ρ_{me} [g.cm⁻³] densidade do metal, M_{me} [g.mol⁻¹] peso molecular e o limite de solubilidade $x_0(T)$ [% atômica]. Para M_{oxid} [átomos.cm⁻²], quantidade de oxigênio, temos:

$$M_{oxid} = y \cdot N_a \cdot \frac{\rho_{Me_xO_y}}{M_{Me_xO_y}} \cdot h \quad (2.10)$$

Onde: h [cm] é a espessura da camada de óxido. Substituindo 2.9 e 2.10 em 2.8 encontramos:

$$t_{oxid} = \frac{\pi}{4} \cdot \left(\frac{y \cdot \frac{\rho_{Me_xO_y}}{M_{Me_xO_y}} \cdot h}{x_0(T) \cdot \frac{\rho_{me}}{M_{me}} \cdot 100} \right)^2 \cdot \frac{1}{D(T)} \quad (2.11)$$

Desta forma podemos ter uma estimativa da dissolução da camada de óxido em função da temperatura usando os dados das tabelas 2.3 e 2.4. Na figura 2.9 o gráfico com as curvas.

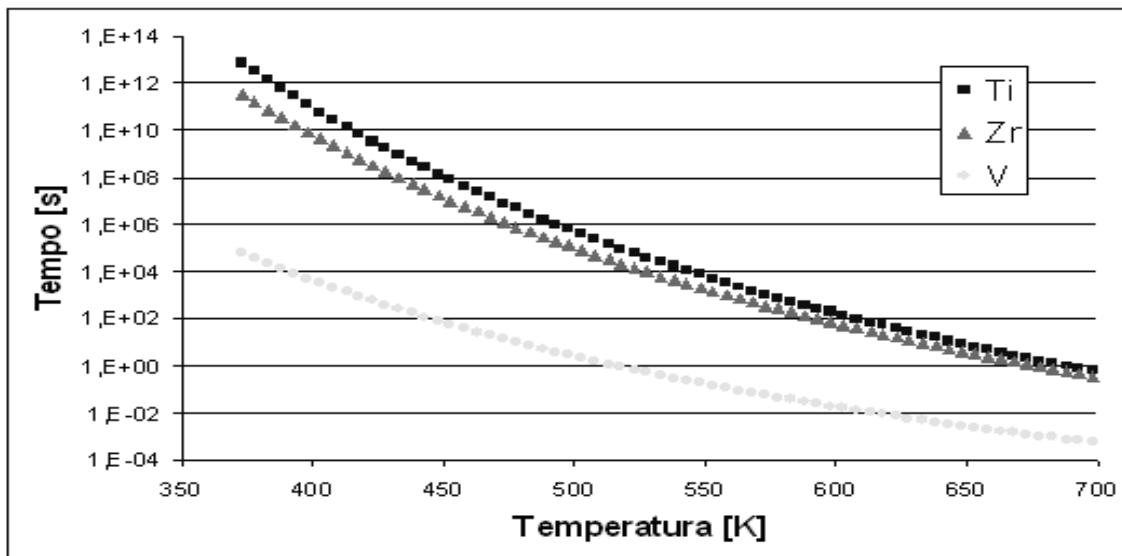


Figura 2.9 Tempo de dissolução da camada de óxido para Ti, Zr, V.

Medidas experimentais que reportam a ativação por temperatura usam a técnica de Dessorção Estimulada por Elétrons (DEE). A análise consiste na medida da dessorção gasosa pela diferença de pressão (ΔP) induzida por um feixe de elétrons. O ΔP diminui à medida que a superfície analisada está mais limpa. Nesta técnica as amostras são aquecidas por 2 h a uma temperatura específica, resfriadas a temperatura ambiente e, logo após, feitas as medidas de DEE. A figura 2.10 mostra os resultados experimentais [50].

Podemos notar que, somente quando atingimos a temperatura estimada pela equação 2.11 para o tempo de 2 h, é que atingimos a região de $\Delta P \approx 10^{-8}$ Pa. Nesta região a quantidade de gás é tão pequena que o tempo de formação de uma monocamada de gás é maior que o tempo do experimento, indicando uma superfície limpa.

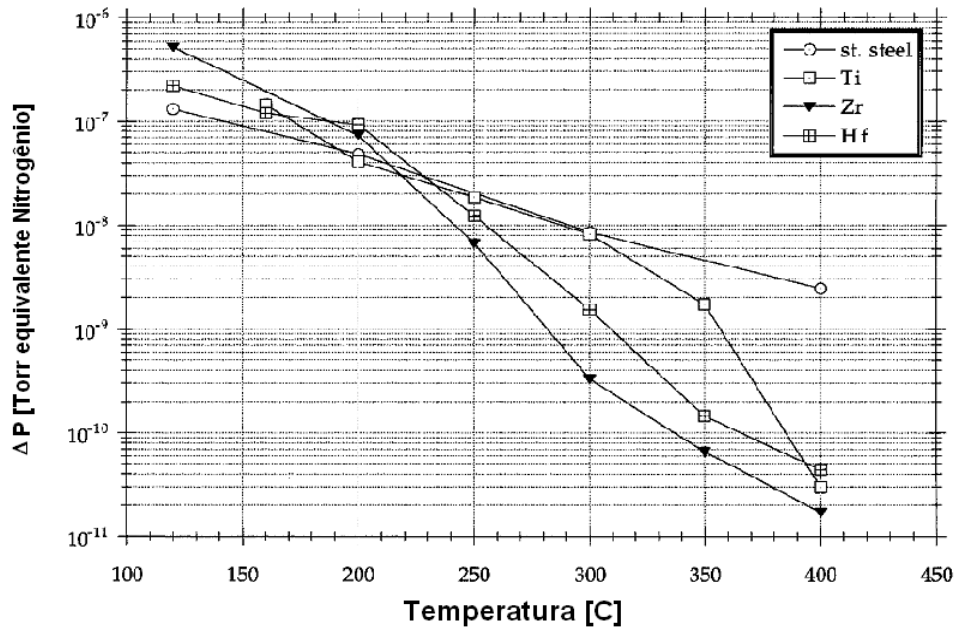


Figura 2.10 Comportamento do ΔP por DEE após aquecimento por 2 h em cada temperatura sem ventilação intermediária [50].

2.7 LIMITE DE DIFUSÃO EM MATERIAL POLICRISTALINO

Os contornos de grãos, as regiões intergranulares e as junções triplas são considerados conexões de alta energia para a difusão atômica em metais [51, 52]. Quando tratamos de materiais policristalinos em escala nanométrica, podemos considerar que estas são as maiores contribuições para a difusão efetiva (ou total) [53]. Quando as dimensões dos cristalitos diminuem, a fração volumétrica dos contornos de grãos podem ser igual ou mesmo maior que a fração volumétrica dos cristalitos < 5 nm [54, 55, 56]. Levando se em conta que para a difusão, tanto a temperatura como o tamanho de grão são relevantes, podemos usar o parâmetro m_a para revelar o processo dominante:

$$m_a = -\left(\frac{\delta \ln D_{ef}}{\delta \ln d}\right)_T \quad (2.12)$$

Onde: D_{ef} é difusão efetiva, e d o tamanho do grão e T a temperatura.

Quando o parâmetro m_a assume um valor próximo de 0, o processo dominante é a difusão pela rede cristalina; próximo de 1, o contorno de grão é o dominante; e próximo de 2, a junção tripla (figura 2.11 retirada de [53]).

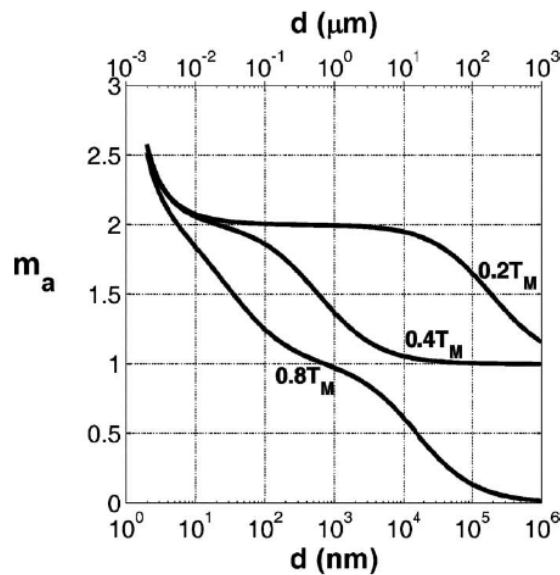


Figura 2.11 Comportamento de m_a com o tamanho do grão e para algumas temperaturas de fusão (T_M) [53].

Os dados são apresentados para 3 temperaturas em função das 0,2, 0,4 e 0,8 da temperatura de fusão (T_M). As temperaturas que são usadas na ativação dos materiais correspondem à fração $0,2 T_M$, que até tamanhos de grãos relativamente grandes ($\approx 100 \mu\text{m}$) tem com processo dominante a difusão por junção tripla.

2.8 DEPOSIÇÃO POR PULVERIZAÇÃO MAGNÉTICO CATÓDICA

Podemos definir os sistemas de DPMC como dispositivos com configuração elétrica de diodo, onde um campo magnético é usado combinado

com o cátodo para formar armadilhas para elétrons configurando trajetórias de correntes fechadas em si mesmas [57, 58]. O objetivo desta configuração é permitir que o material da superfície do cátodo possa ser ejetado por pulverização (transferência de momento), através do bombardeamento por íons do plasma formado. Este material ejetado é depositado sobre um alvo em particular e progressivamente forma-se um filme. Como a massa dos íons acelerados do plasma (tipicamente gases inertes como Ar, Kr ou Xe) é da mesma ordem de grandeza do alvo, a eficiência na transferência de momento é alta, o que garante a pulverização (figura 2.12). Esta técnica garante algumas vantagens importantes no presente estudo:

- A energia dos íons é muito maior que as energias de ligação química (poucos eV) presente nos materiais inorgânicos [59]. Efetivamente os átomos pulverizados do cátodo possuem energia entre 10 e 30 eV, que é pelo menos 100 vezes maior que a energia de evaporação térmica ($1\text{eV} = 11700\text{K}$) [60].

- A pressão do plasma formado é reduzida por um fator 30, devido ao confinamento das partículas carregadas pelo campo magnético, aumentando a eficiência de ionização, isto garante uma diminuição nos problemas de adesão, perda da taxa de deposição e aquecimento do substrato.

- Geometrias com distâncias pequenas entre o alvo – substrato determinam o uso da configuração magnético catódica devido ao aumento da trajetória dos elétrons para poder gerar elétrons suficiente para sustentar a descarga.

- Ligas e compostos podem ser depositados sem mudança de sua composição, tomadas as devidas precauções.

- Podem-se obter filmes em fases metaestáveis, não possíveis de serem produzidas de outra forma.

- A densidade de nucleação obtida é maior que por evaporação, o que resulta em grão de dimensões menores, podendo chegar, em alguns casos, a amorfização do filme.

- O filme depositado é homogêneo na composição e uniforme na espessura por grandes áreas.

- É possível produzir deposições altamente reativas de forma segura.

- Apesar da energia dos átomos pulverizados ser alta, ela ainda é baixa o suficiente para evitar danos ao filme depositado.

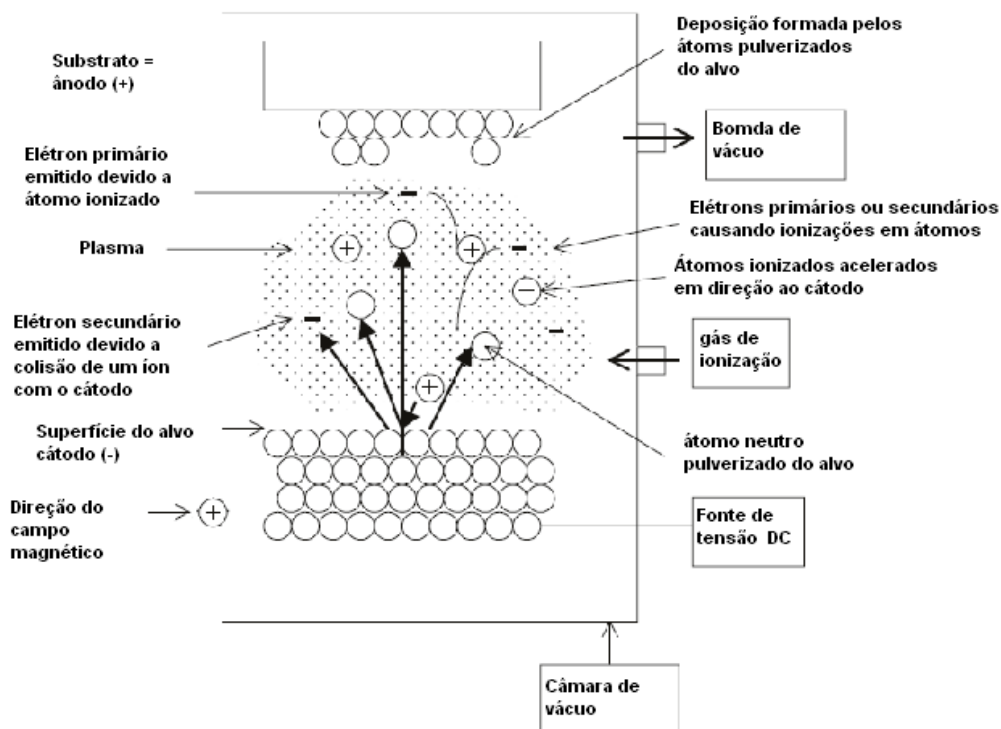


Figura 2.12 Descrição esquemática configuração da DPMC [adaptado de 61].

A taxa de pulverização (TP) é definida como o número de átomos ejetados do alvo por íon incidente [62, 63, 64]. A taxa de deposição no substrato depende tanto da TP como da geometria de deposição. A distribuição angular da TP depende da energia e do ângulo de incidência do íon (figuras 2.13 e 2.14); no caso de energias abaixo de 1000 eV, possuem uma distribuição abaixo da lei dos cossenos [60, 62, 65].

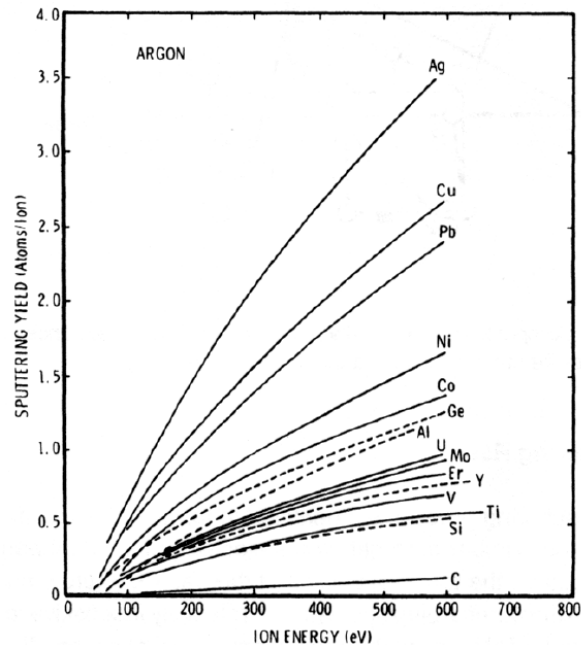


Figura 2.13 Variação de TP para vários materiais em função da energia dos íons de Ar, incidência normal [62].

O plasma consiste em um gás parcialmente ionizado de íons positivos e partículas negativas (essencialmente elétrons) em igual concentração. Na condição de baixa pressão é especialmente útil no processo de DPMC, já que os íons que colidem com o alvo são gerados no plasma. Nas câmaras de DPMC faz-se uma pressão $< 10^{-2}$ Pa, injeta-se o gás desejado para o processo e aplica-se uma diferença de potencial entre o alvo (cátodo +) e o substrato (ânodo -). Uma descarga elétrica inicia o plasma. Os elétrons gerados na fase gasosa são o principal processo de partida e sustentação do plasma. Elétrons emitidos pelo cátodo também colidem com o gás devido ao potencial aplicado. Se nesta colisão houver uma transferência de energia que ultrapasse o potencial de ionização, uma nova ionização pode ocorrer.

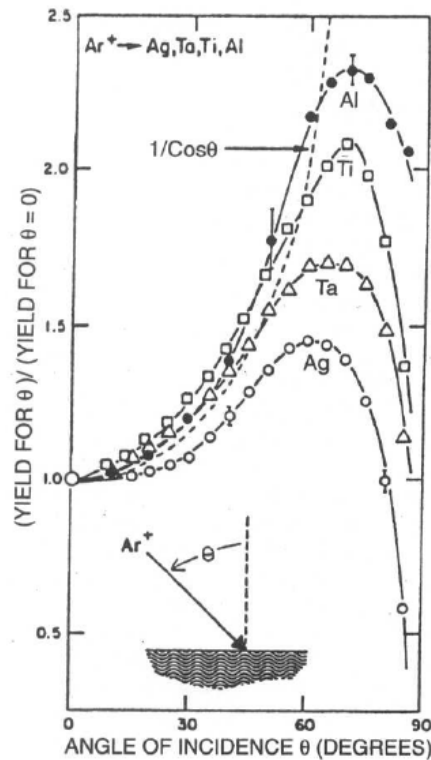


Figura 2.14 Dependência angular TP do Ar com 1 KeV com Ag, Ta, Ti, e Al [63]

Esta reação gera novos elétrons que serão acelerados pelos campos elétrico e magnético criando um efeito em cascata. Uma descrição mais detalhada pode ser encontrada em [57, 62, 66, 67]. O caso particular de uma geometria cilíndrica com um cátodo axial, um campo magnético também axial irá provocar um deslocamento tipo espiral ao longo das linhas de campo com uma órbita de dimensão do raio de Larmor [62]:

$$R_L = \frac{m \cdot v}{e \cdot B} \quad (2.13)$$

onde: m é a massa do elétron; e é a carga do elétron; B o campo magnético; e v é a velocidade do elétron no plano perpendicular ao campo B . Thornton estabeleceu que o raio da câmara de vácuo que irá receber a DPMC deve ser pelo menos 3 vezes maior que o R_L . Assim, podemos usar esta condição para obter os parâmetros de operação para o nosso sistema.

$$B.R_c > 10.V^{0.5} \quad (2.14)$$

onde: R_c é o raio do cilindro; e V a diferença de potencial aplicada durante o processo. Usando os parâmetros do material disponível em laboratório para a construção do sistema, temos: o campo gerado pelos ímãs anelares de material magneto-permanente com campo magnético central $B = 700$ G, a fonte de tensão pode chegar a 800 V, usaremos o valor típico de literatura $V = 500$ V, substituindo em 2.14 temos $R_c = 0,3$ cm, este valor é muito menor que qualquer câmara disponível para uso, o que garante a operação do sistema.

Dentre todos os parâmetros necessários para operar o sistema, a temperatura e a pressão do sistema são os mais relevantes, de acordo com Thornton [57, 58, 68, 69, 70], já que eles afetam diretamente a morfologia da deposição. Ele apresentou um diagrama onde se pode correlacionar a pressão e a temperatura normalizada (temperatura do substrato T_s pela temperatura de fusão do material a ser depositado T_m), indicado as estruturas micro-estruturais do filme depositado (figura 2.15).

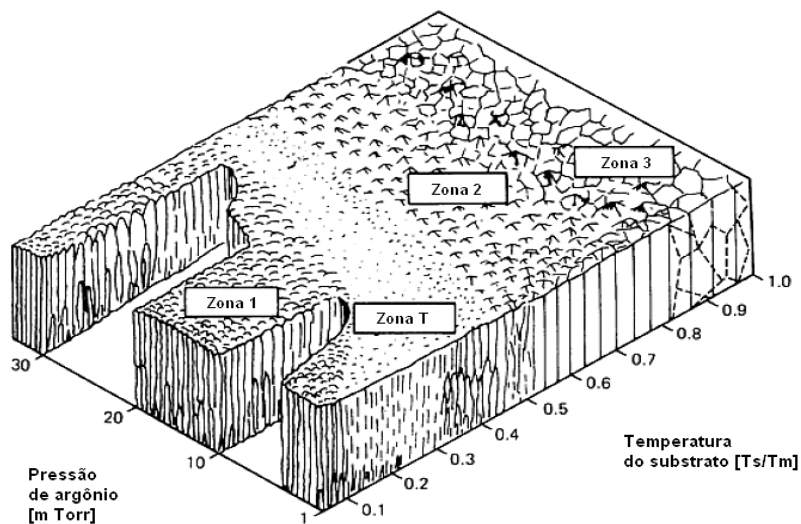


Figura 2.15 Diagrama de zonas micro-estruturais para metais produzidos por DPMC adaptado de [69].

O diagrama de zonas micro-estruturais (DZM) apresenta uma serie de morfologias que podem ser caracterizadas [64, 71].

- Zona 1: $< 0,3 T_s/T_m$, caracterizada por estrutura porosa, cristais alongados, região de grande nucleação com parte superior em forma côncava, dependendo da pressão pode apresentar grãos fibrosos, substratos rugosos ou em ângulo podem favorecer sua formação;
- Zona T: $0,1 - 0,4 T_s/T_m$ em $0,13 \text{ Pa}$, $0,4 - 0,5 T_s/T_m$ em $2,6 \text{ Pa}$, região de transição com grãos fibrosos e contornos de grão densamente conectados;
- Zona 2: $0,4 - 0,7 T_s/T_m$, grãos colunares e contornos de grão densos, formações dependem de processos de difusão na superfície;
- Zona 3: $0,7 - 1,0 T_s/T_m$, grãos grandes e homogêneos na forma, formação depende de processos de difusão do material (recristalização).

Neste estudo iremos produzir filmes com formação do tipo descrito na Zona 1, onde podemos obter grandes áreas de superfície. A temperatura usada na deposição das amostras foi a ambiente ($T_s = 300 \text{ K}$). A tabela 2.5 apresenta os valores relativos entre a temperatura de fusão do elemento (T_m) e a temperatura de deposição no substrato e a pressão (P) durante o processo de deposição.

Tabela 2.5 Valores de T_m , T_s/T_m (para 500 V) [72, 73]

Metal	T_m [K]	T_s/T_m	T_p
Ti	1943	0,15	0,51
Zr	2125	0,14	0,65
V	2175	0,14	0,65
Au	1338	0,22	2,40

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho consiste na deposição de filmes de NEG (Ti, Zr, V) e de ouro (Au) e a caracterização destes para aplicações em ultra-alto vácuo. Na primeira parte serão descritos a deposição dos filmes e seus substratos e na seqüência as técnicas usadas na análise das propriedades desejadas.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os materiais empregados nos substratos das amostras foram o Si monocristalino (111), o carbono amorfo de alta densidade (“Ultra Densified Amorphous Carbon” - UDAC), e o Cu eletrolítico (ABNT Cu - ETP). A escolha destes materiais se deu pelas necessidades específicas das técnicas de análise. A tabela 3.1 apresenta as amostras com as respectivas técnicas e dimensões.

Tabela 3.1. Tipo de amostras e técnicas de análises.

Tipo de análise	Dimensões substrato	Material
AFM	10 x 23 mm x 125 μ m	Si (111)
FEG-SEM		Si (100)
HRTEM	ϕ 3 mm x 125 μ m	Si (111)
XRD	setor 1/8 disco	UDAC
RBS	ϕ 95,0 mm x 1,27 mm	Si (111)
XPS		Si (100)
DEF	30 x 30m x 2 mm	Cu ETP
		Si (100)

3.1.1 SILÍCIO

Para as amostras usando substrato de silício, foram utilizadas peças cortadas a partir de discos de uso em microeletrônica (99,999%), monocristalino, com faces (111) ou (100), com diâmetros de 50, 8 mm e 220 μm de espessura, usando a face polida para a deposição (rugosidade de 50-60 \AA Ra). A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (“X-ray Photoelectron Spectroscopy”, XPS) permite uma fácil identificação do substrato e pode-se aquecer até 500 K. A análise por microscopia de força atômica (AFM) traz informações sobre a morfologia do filme, confirmando que a rugosidade formada é exclusiva do filme depositado, além deste ser rígido e estável mecânica e termicamente para as medidas. Na análise por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (“Scanning Electron Microscopy Field Emission Gun”, FEG-SEM), as amostras também precisam ser condutoras elétricas, além de precisarem ser clivadas para observação da secção transversal do material. O substrato foi limpo por imersão em detergente alcalino Extran 5% e retirada de resíduos com uma bucha S-1 “Sponge Sheet” (específica para salas limpas), enxágue em água corrente deionizada, imersão em solução ácida de HF 10%, enxágue final com água corrente deionizada e secagem com nitrogênio qualidade 5.0 analítico.

3.1.2 CARBONO PIROLÍTICO

O carbono vítreo (“Ultra-densified-amorphous-carbon”, UDAC) é um material de baixíssima porosidade, com rugosidade $< 1,5 \text{ nm Ra}$, resistente às temperaturas de até 2800K, resistente à corrosão, alta dureza 600 Hv e quimicamente semelhante ao carbono vítreo. O material foi obtido na forma de um disco com diâmetro externo de 70,0 mm e interno de 20,0 mm, que foi cortado em 8 partes. Por ser amorfo, é praticamente transparente à difração de raios X e ao RBS. O material foi limpo usando uma solução de HF com HNO_3 e

água na proporção de 2:2:1, enxágüe com água corrente deionizada, imersão em detergente neutro Extran 5% e retirada de resíduos com uma bucha S-1 “Sponge Sheet” (específica para salas limpas), enxágüe com água corrente deionizada, e secagem com nitrogênio qualidade 5.0 analítico.

3.1.3 COBRE ETP

Foi utilizada uma chapa policristalina da liga 110 Termomecânica (ABNT Cu – ETP), fornecida com dureza 100 Hv, condutividade térmica de 385 W/mK e composição química de 99,90% (mínimo, balanço Ag, norma de composição química P-TB-50). A amostra produzida com este substrato foi usada nas medidas de DEF para garantir boa condução térmica com o porta-amostra, também de Cu-ETP, para garantir a menor variação de temperatura devido à densidade de potencia na faixa de 4,11 W/cm² (potencia total de 3,1 W). O material foi limpo seguindo o procedimento padrão de limpeza para UHV [74] que consiste na imersão em solução ácida 3 H₃PO₄ : 1 HNO₃ por 30 s, enxágüe com água abrandada por 3 min, enxágüe com água deionizada por 3 min e secagem com nitrogênio qualidade 5.0 analítico.

3.2 DEPOSIÇÃO POR PULVERIZAÇÃO MAGNETO-CATÓDICA

O sistema de deposição foi montado exclusivamente para a produção das amostras deste trabalho, figura 3.1, no Grupo de Vácuo do LNLS. A montagem possui dois imãs de ferrita de bário anisotrópico com diâmetro externo de 206 mm, interno de 118 mm e espessura de 25,4 mm, que garante um campo magnético de 700 G no eixo central. No centro dos imãs uma câmara de aço inoxidável 316L, diâmetro externo de 70 mm, com flanges padrão Conflat CF63 para anéis de cobre, que permitem chegar a pressões de

fundo na faixa de 10^{-7} Pa. O bombeamento era constituído de uma bomba turbo-molecular TMU060 da Pfeifer com capacidade de 70 l/s e uma bomba mecânica E2M8 Edwards com capacidade de 8 m³/h. Os medidores de vácuo MKS/HPS do tipo Pirani com faixa de operação indo de atmosfera a alto vácuo (10^{-2} Pa) e catodo-frio para a faixa de alto vácuo e UHV (10^{-1} – 10^{-9} Pa). Ventilação com ar sintético (70% nitrogênio e balanço de O₂), através da válvula de arejamento controlado da turbo-molecular. Para a produção do plasma temos uma fonte de tensão regulável produzida no LNLS para até 800 V e 1 A, um multímetro Minipa ET-2700 para monitorar a corrente de descarga, um passante de UHV para tensões de até 12 kV e uma válvula de vazamento controlado da VARIAN padrão UHV com flange Conflat CF16/CF40 para injeção de argônio 5.0 analítico. O material a ser depositado deve ser colocado axialmente à câmara, como mostra a figura 3.2. O porta-amostra foi feito em folha de Cu – ETP com 0,2 mm de espessura, preparada para sustentar as amostras durante a deposição.



Figura 3.1 Sistema de DPMC montado no grupo de Vácuo/LNLS.

A liga de NEG foi depositada a partir de 3 fios entrelaçados com diâmetro de 0,5 mm dos elementos puros, Ti (qualidade 2N, 99,8% de pureza,

balanço Fe, Neyco-França), Zr (qualidade 702, 99,2%, balanço com Hf, Neyco-França) e V (99,8 % de pureza, Neyco-França). O Au foi depositado usando um fio de 1 mm e 99,9% de pureza.

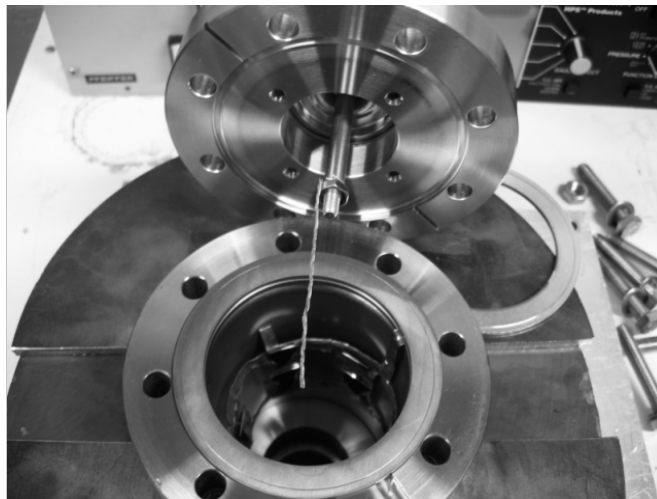


Figura 3.2 Câmara aberta com filamento de TiZrV montado e amostras.

Os parâmetros de deposição usados para o NEG foram: 420-440 V, pressão de argônio na faixa de 2-5 Pa, corrente entre 5 e 8 mA e temperatura ambiente. Para o Au os parâmetros foram 440-450V, pressão na faixa de 8-10 Pa, corrente de 8-10 mA e temperatura ambiente. A pressão no sistema no início da deposição foi de $1,5 \times 10^{-6}$ Pa.

3.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

As micrografias de AFM foram feitas no Nanoscope IIIa do Grupo de Microscopia de Tunelamento e Força Atômica do LNLS. As micrografias foram feitas em dois modos de operação:

- Modo oscilante não-contato (MNC), onde a medida topográfica da superfície é feita pela oscilação de um cantilever por sobre a superfície, onde tanto a deflexão quanto a amplitude de vibração da alavanca são medidas.

Desta forma é eliminada a força de cisalhamento, pois não há contato, que pode danificar superfícies macias e reduzir a resolução da imagem.

- As micrografias em modo fase (MF), fornecem um contraste causado pela diferença na força de atração da superfície que variam a frequência de vibração da ponta.

As amostras foram fixadas no disco de suporte magnético que foram colocados na base magnética do microscópio, como mostra a figura 3.3. A amostra foi limpa de particulados da superfície com um jato de nitrogênio 5.0 analítico antes das medidas. Uma vez instalada a amostra, era necessário um período de aproximadamente 1 h para que entrasse em equilíbrio térmico com o equipamento, evitando deslocamentos na imagem.



Figura 3.3 Amostra de Au sobre Si (111) montada no MFA.

3.4 MICROSCOPIA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO

As imagens de microscopia FEG-SEM foram feitas no SEM-JSM 6330F-FEG do Laboratório de Microscopia (LME) do LNLS. As amostras foram clivadas em temperatura ambiente. Análises químicas pontuais foram feitas por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (“Energy Dispersive x-ray

Spectroscopy”, EDS). Neste caso foram usadas amostras de Au e NEG/LNLS e NEG/SAES depositadas sobre Si (111) nos dois primeiros casos e Si (100) no último.

3.5 MICROSCOPIA ELETRONICA DE TRANSMISSÃO (HRTEM)

As micrografias de HRTEM foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS. O microscópio usado na análise das nossas amostras foi um JEM 3010 URP 300 kV. As micrografias foram analisadas com ajuda do programa da GATAN DigitalMicrograph™ ver. 1.70.16 e do pacote extra DIFPack ver 5. O microscópio de transmissão usa um canhão de elétrons para gerar um feixe de elétrons de alta energia (>100 keV), o qual é direcionado por um sistema primário de lentes magnéticas (condensadoras) por sobre uma amostra preparada especialmente para esta medida, com uma espessura de algumas dezenas de nanômetros. Com um segundo sistema de lentes (objetiva, intermediárias e projetrizes) é possível obter uma imagem direta da amostra ou um padrão de difração dos elétrons. A combinação da alta energia dos elétrons (que tem uma implicação direta na resolução do equipamento) e a geração de sinais secundários torna possível a obtenção de informações sobre o material com resolução subnanométrica. A preparação de amostras é um ponto crítico em medidas de TEM. Neste estudo o objetivo foi observar principalmente na seção transversal das camadas produzidas por DPMC. O processo de preparação de amostras, neste caso, inclui preparar um disco de diâmetro de 3 mm e colar as faces com a deposição. Inicialmente, um polimento mecânico abrasivo feito de forma manual com lixa 1200 até a espessura entre 70-90 μm , seguido de polimento com alumina em suspensão (obter superfície espelhada), mais um polimento esférico automático no “dimpler”, até chegar a aproximadamente 10 μm de espessura na região mais fina (figura 3.4). A partir desse ponto, a redução da espessura deve ser realizada com um feixe de íons com um ângulo com relação à superfície da

amostra de 10 graus, a tensão de aceleração usada foi de 4 kV. Esta operação é feita nos dois lados da amostra a fim de criar uma região em cunha para a observação. Neste caso foi usada a amostra de NEG/LNLS depositada sobre Si (111).

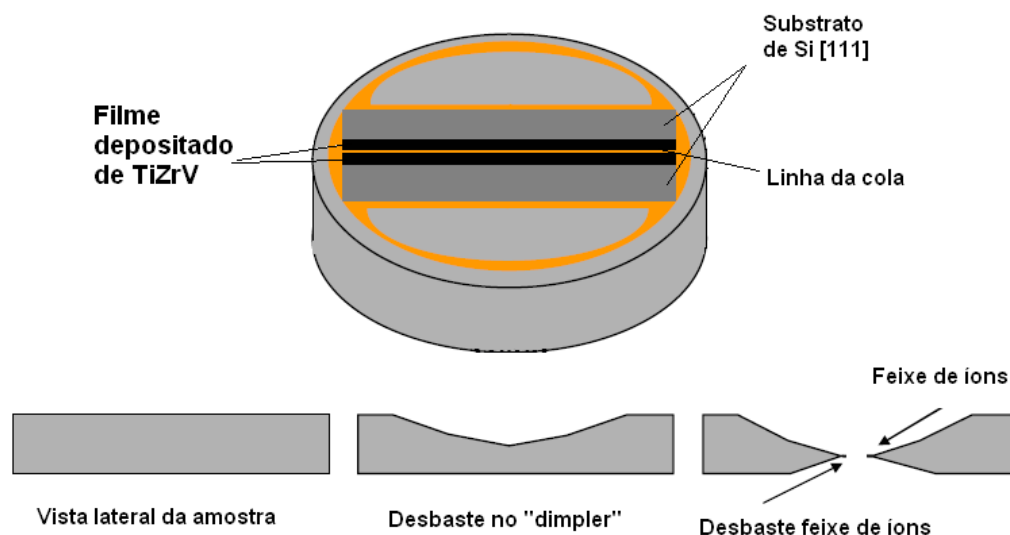


Figura 3.4 Esquema geométrico da preparação da amostra, adaptado [85].

3.6 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

As análises por espectroscopia de XPS foram feitas em UHV no espectrômetro da Kratos XSAM HS, instalado no CCDM/DEMA/UFSCar. A radiação utilizada foi a K_{α} do Mg ($h\nu = 1253,6$ eV) com uma corrente de 6 mA a 13 kV, dando uma potência de 78 W (figura 3.5). Os picos do espectro foram ajustados usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento, com curvas gaussianas e gaussianas/lorentzianas, empregando-se o método de mínimos quadrados e a subtração do fundo pelo método de *Shirley*. Foi usado como referência de energia de ligação o valor de 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H. Através desta técnica, foram obtidas as informações sobre os elementos químicos e os seus estados de

oxidação na superfície. As amostras analisadas foram Au em Si (111), NEG em Si (111) feita no LNLS como recebida e após aquecimento a 170 °C por 24 h e NEG em Si (100) feita pela SAES Getter como recebida. As amostras foram fixadas no porta-amostra com índio (no caso de aquecimento) ou fita dupla-face de carbono (nos outros casos).



Figura 3.5. Amostra de NEG no porta-amostra do espectrômetro de XPS.

3.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os espectros de difração de raios X foram obtidos na linha de luz D12A do LNLS usando a configuração θ -2 θ Bragg-Brentano (figura 3.6) com a energia de 7100,00 eV ($\lambda = 1,74627 \text{ \AA}$). As amostras usadas tinham como substrato o UDAC, Si (111) ou Si (100). Os resultados foram analisados por simulação dos difratogramas de pó com base nas fichas obtidas no Portal da Pesquisa (<http://www.portaldapesquisa.com.br>) ou nas fichas ICDD/PDF.



Figura 3.6 Amostra preparada para medidas na linha D11A.

Neste caso foram usadas as amostras de Au e NEG depositadas no LNLS e uma amostra de referência feita pela SAES Getter. Assumindo que a amostra possua uma única fase homogênea, livre de tensões e a largura do pico relacionado com a instrumentação seja desprezível, podemos usar a fórmula de Scherrer [86] para determinação do tamanho dos cristalitos:

$$ta = \frac{k * \lambda}{\Delta_p(2\theta) * \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde: ta tamanho do cristalito em nm; k constante do fator de forma, que esta relacionada com formato e a estrutura do cristalito, inicialmente determinadas para o caso particular de cristalitos de estrutura cúbica, variando entre 0,89 e 1,42 (como a precisão na determinação do cristalito esta na faixa de $\pm 10\%$, a adoção de $k=1$ é justificável); λ comprimento de onda da radiação usada 0,174 nm (7100 eV); 2θ posição angular do detector, em radianos ; $\Delta_p(2\theta)$ largura integrada do pico no ângulo 2θ , em radianos (largura total a meia altura do pico, para ajuste de curva por Lorentz). O alargamento do pico devido ao tamanho do cristalito e avaliação de tensão foi calculado usando o programa BREADTH, que oferece ainda o cálculo para análise por Warren-Averbach

3.8 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD

O método de análise por espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (“Rutherford Backscattering Spectroscopy”, RBS) é uma técnica de espectroscopia nuclear [75, 76, 77] denominada de análise de materiais por feixes iônicos (“Ion Beam Analysis”, IBA). Este método pode determinar a composição ou perfil elementar em profundidade de um material ou filme fino (de algumas centenas de nm). Fazendo uso de um feixe, que incide sobre a amostra, de H^+ , He^+ ou He^{++} monoenergéticos, com energias de alguns MeV e correntes da ordem de nA. O método RBS permite identificar e quantificar todos os materiais da tabela periódica exceto H e He, com limites de detecção variando de frações de porcentagem a partes por milhão (PPM) em amostras mais espessas.

A técnica de RBS consiste em medir a energia de partículas espalhadas (E_1) de um feixe monoenergético de alta energia (E_0 , M_1 e Z_1) sobre um alvo sólido (M_2 e Z_2). A grande maioria das partículas do feixe penetra no alvo com trajetórias aproximadamente retilíneas perdendo energia basicamente em processos inelásticos e que foram retro-espalhadas. Durante a colisão os íons incidentes perderão energia por colisões com os átomos do material, a taxa de redução de energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo. Isto permite identificar qual a massa dos átomos da amostra e, portanto, qual elemento químico correspondente. Sabendo-se qual é a identidade do átomo, a sua densidade em átomos/cm² pode ser determinada pela probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas.

Nas condições das análises por RBS, a colisão entre partículas do feixe e átomos do alvo pode ser descrita como um espalhamento clássico em campo de forças central entre duas massas puntiformes com carga positiva. A cinemática da colisão é independente de ligações eletrônicas e, portanto, insensível ao estado químico da amostra. Numa colisão elástica, a conservação da energia e do momento linear permite calcular a razão entre a

energia da partícula espalhada E_1 e sua energia inicial E_0 , denominada fator cinemático K_M .

As experiências de análise por RBS consistem em registrar a energia das partículas que são retroespalhadas num ângulo sólido definido pela área de um detector de partículas (figura 3.7).

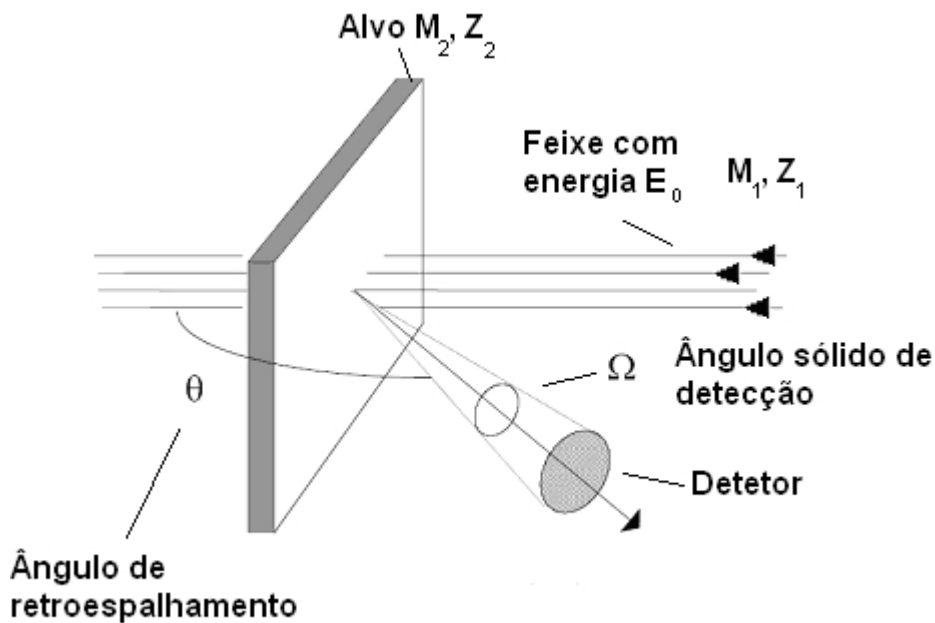


Figura 3.7 Diagrama de um experimento de RBS [adaptado de 75].

Detectores de estado sólido são usualmente utilizados em experimentos de RBS. Esses detectores produzem um sinal de tensão analógico, cuja magnitude é proporcional à energia da partícula detectada. O sinal gerado pelo detector passa por um pré-amplificador e por um amplificador. O sinal amplificado é utilizado como entrada num analisador multicanal que subdivide os sinais de tensão do amplificador em grupos cujas magnitudes correspondem a um certo intervalo de tensão. A cada intervalo de tensão é denominado um canal. O canal é identificado por um número inteiro. O canal 0 corresponde à menor energia que pode ser discriminada pelo sistema de detecção (E_{\min}). O canal 1 corresponde ao intervalo de energias entre E_{\min} e $E_{\min} + \Delta E$ onde ΔE é o intervalo de energia correspondente a um canal. O i -ésimo canal corresponde

ao intervalo entre $E_{\min} + (i - 1)\Delta E$ e $E_{\min} + i\Delta E$. A cada canal está associada uma posição de memória, quando uma partícula detectada produz um sinal de saída no amplificador, corresponde a um intervalo de tensão de um determinado canal e o valor desta posição de memória é incrementado de uma unidade (figura 3.8)

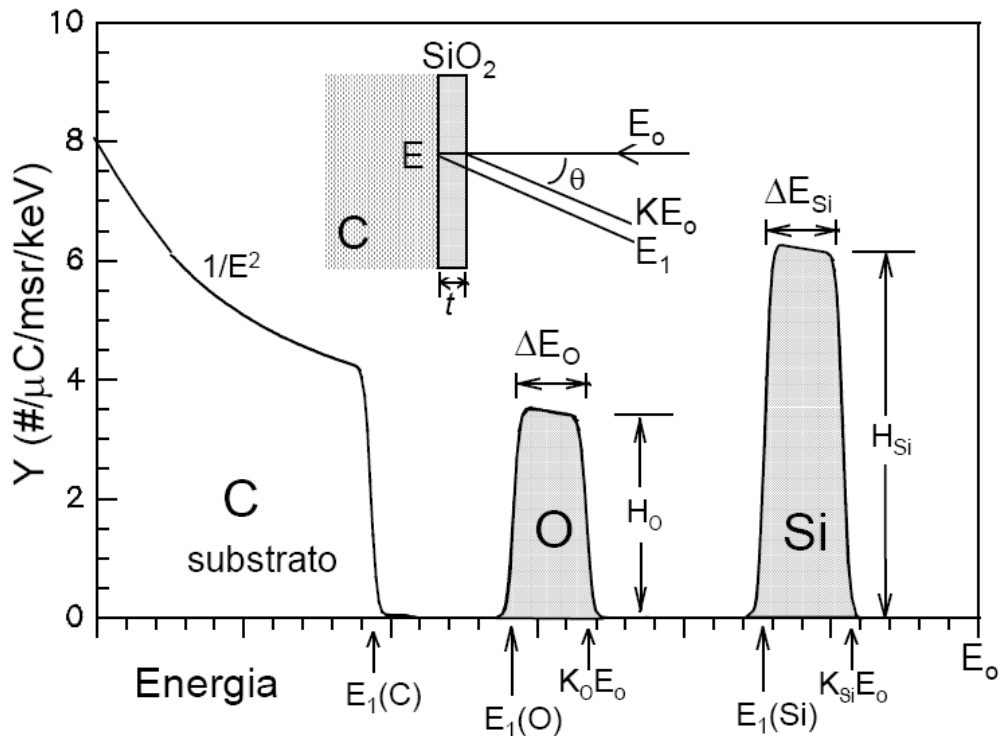


Figura 3.8. Espectro RBS de um filme fino de SiO_2 com 300nm de espessura sobre substrato de carbono [75].

A distância relativa à superfície onde ocorreu a colisão pode ser inferida a partir da perda de energia da partícula durante seu trajeto dentro da amostra. Quando um íon se move dentro da matéria, ele perde energia por colisões com os elétrons do material, portanto a perda de energia no percurso é diretamente proporcional à distância percorrida no interior da amostra. Desta maneira é possível estabelecer uma escala de profundidade com a energia das partículas espalhadas (as partículas que foram espalhadas na superfície têm energia maior que as espalhadas no interior do filme).

Um espectro RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagens) em função da energia das partículas detectadas. Um espectro é na realidade um histograma onde o eixo das energias (abscissa) é dividido em canais. Cada canal corresponde ao intervalo de energia, da ordem de 5 keV/canal. Podemos tomar como exemplo de interpretação e tratamento o espectro de uma análise RBS do filme fino de SiO_2 com espessura $t = 300$ nm, depositado sobre carbono (figura 2.17). O feixe de íons que incide na amostra com energia E_0 , é espalhado na superfície, com energia $K_{\text{Si}}E_0$, dependendo do átomo com que tenha colidido. Ao atingir a interface com o substrato, a energia do feixe é $E = E_0 - \Delta E$. Em primeira aproximação, ΔE pode ser calculado a partir de dE/dx do filme, só que é necessário saber sua estequiometria a qual em geral, é a incógnita do problema. No caso usam-se métodos iterativos e programas de computador que permitem simular espectros RBS para uma dada composição/estrutura da amostra [78, 79]. Na interface, as partículas do feixe são espalhadas com energia $K_{\text{C}}E$ caso colidam com átomos de carbono, $K_{\text{O}}E$ se colidirem com oxigênio e $K_{\text{Si}}E$ se colidirem com átomos de silício. As partículas espalhadas, cada qual com sua energia, são, mais uma vez, freadas em seu caminho de saída através do filme, rumo ao detector, emergindo com energias de $E_1(\text{C}) = K_{\text{C}}E_0 - [S].t$ para o carbono, $E_1(\text{O}) = K_{\text{O}}E_0 - [S].t$ para o oxigênio e $E_1(\text{Si}) = K_{\text{Si}}E_0 - [S].t$ para o silício. O fator $[S]$ corresponde ao poder de freamento do SiO_2 e t a espessura do filme.

As análises por RBS foram feitas no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LMFI) do Instituto de Física da USP (figura 3.9). Um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, modelo 5SDH, com “stripper” gasoso (N_2) para troca de carga do feixe construído pela NEC, National Electrostatic Corporation - EUA, que pode alcançar até 1,7 MV de tensão no terminal. Foi usado um feixe de He^+ de 2,2 MeV com uma corrente de feixe na amostra de 10 nA e carga integrada de 20 a 40 μC . Foram usados dois detectores de barreira de superfície, montados respectivamente em 170° e 120° em relação à direção do feixe. As amostras usadas foram depositadas sobre UDAC para garantir a não sobreposição do sinal de oxigênio no filme com o sinal do substrato. Uma única amostra do NEG feita pela SAES Getter possuía uma

espessura tal que permitiu sua análise por esta técnica mesmo tendo sido preparada sobre substrato de Si (100). Foram feitos tratamentos térmicos das amostras variando a temperaturas e os tempos de exposição ao gás O_2 para obter informação quanto o perfil de oxigênio, composição química e processo de difusão do oxigênio. Os programas de simulação para análise dos espectros RBS foram: o RUMP (<http://www.genplot.com>) e SIMNRA (<http://www.rzg.mpg.de/~mam/>).

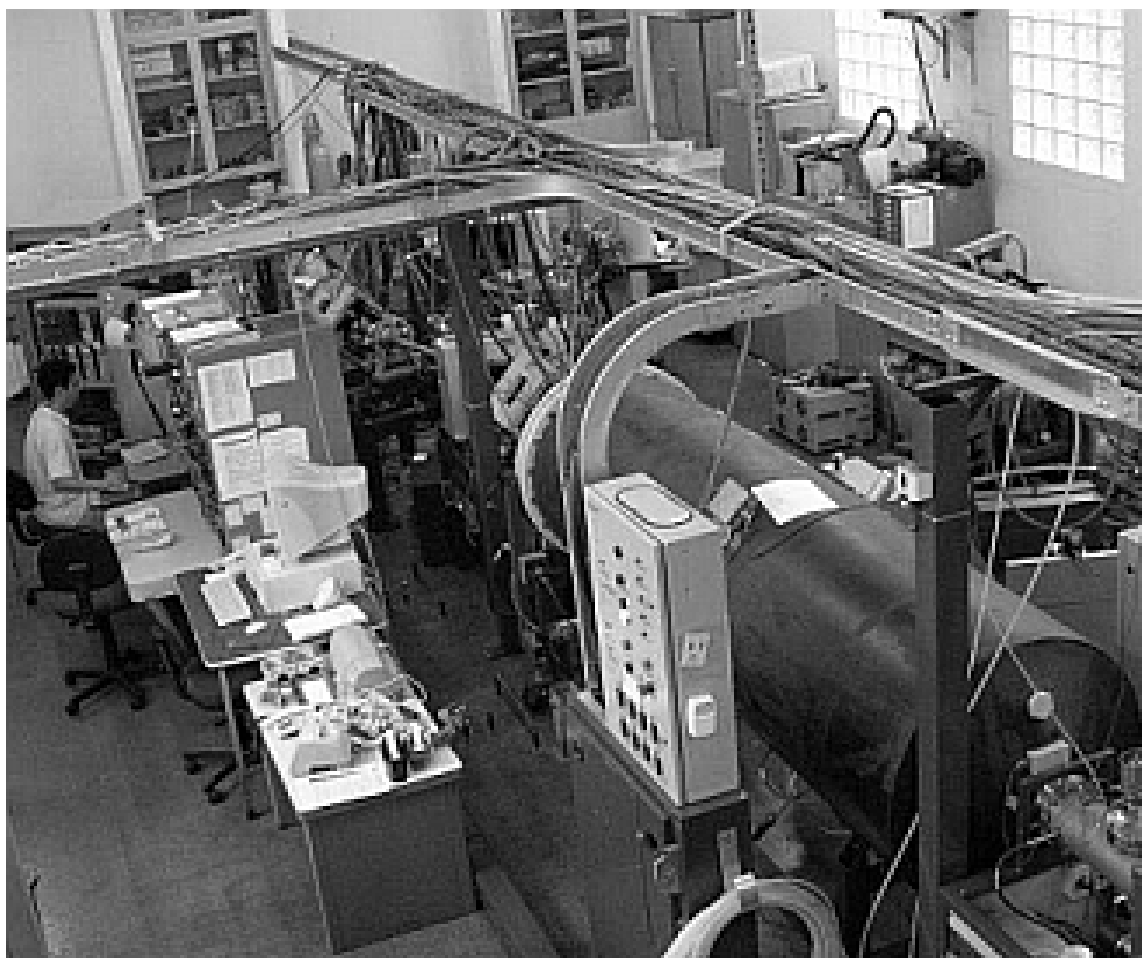


Figura 3.9 Acelerador de feixes iônicos do LAMFI.

3.9 DESSORÇÃO ESTIMULADA POR FÓTONS

O gás residual dentro de um anel de armazenamento depende diretamente da dessorção de gases das paredes internas das câmaras. Esta dessorção de gases ocorre principalmente devido à exposição de tais paredes à radiação síncrotron. Esta radiação incidente gera fotoelétrons e estes causam a dessorção de gases quando são gerados e quando colidem com outras superfícies dentro da câmara (Figura 3.10) [80, 81].

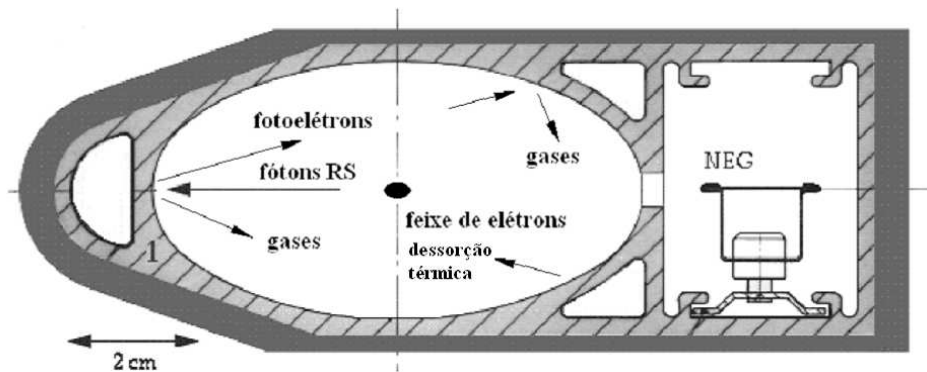


Figura 3.10 Seção transversal da câmara do dipolo do “Large Electron-Positron” (LEP), com representação dos efeitos que causam a dessorção de gases em anéis de armazenamento (adaptado de 82).

Ao processo de dessorção de gases devido à incidência de radiação, dá-se o nome de Dessorção Estimulada por Fótons (Photon Stimulated Desorption - PSD), fenômeno amplamente utilizado como técnica para análise de superfícies. A técnica PSD é um limitante da pressão de vácuo nos anéis de armazenamento de elétrons, estando diretamente relacionada com o tempo de vida do feixe. Diversos autores utilizam PSD para estudar a dessorção de gases e desta forma, obter materiais com dessorção menores e assim melhorar o tempo de vida do feixe estocado em anéis de armazenamento de partículas [82, 83].

Os experimentos de PSD foram realizados utilizando-se uma câmara desenvolvida especialmente para a realização destes experimentos e acoplada

a saída D06B do anel síncrotron do LNLS. Para esta montagem uma nova linha de luz foi projetada e construída. A Figura 3.11 apresenta a montagem final da linha de luz, onde o feixe de radiação síncrotron branco (sem nenhuma filtragem) foi usado para a execução dos experimentos, baseando-se na necessidade de reproduzir as condições reais de operação de um anel síncrotron [84].

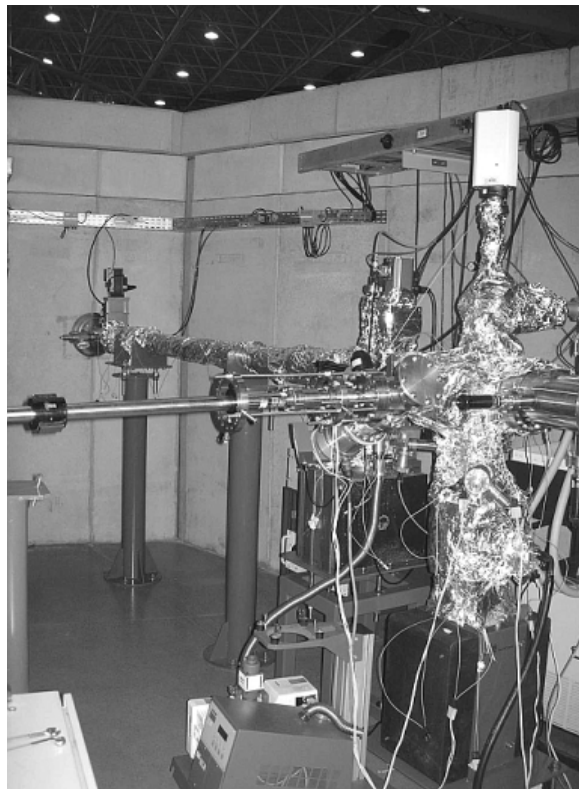


Figura 3.11 Câmara de experimentos montada na linha D06B.

A câmara de experimentos pode ser dividida em quatro partes (figura 3.12): sistema de bombeamento, sistema de medida, câmara de amostras e antecâmara. O sistema de bombeamento foi formado por: um sublimador de titânio modelo Mini Ti-Ball (916-0017) da VARIAN, montado em uma câmara com paredes resfriadas a nitrogênio líquido, com velocidade de bombeamento de 950 l/s (equivalente N₂), com fonte de alimentação TSP modelo 922-0043; uma bomba iônica modelo StarCell Vacion (919-0106) da VARIAN com velocidade de bombeamento nominal de 400 l/s (equivalente N₂); um medidor de pressão total tipo magnetron invertido (BALZERS IKR020); e um analisador

de gás residual (AGR) modelo PRISMA QMS200 da BALZERS. A câmara de amostras contém a base do porta-amostra resfriado a água com uma peça de AlN servindo de interface isolante elétrico e condutor térmico (10 kV/mm e 130 w/mK respectivamente). A corrente elétrica gerada pelos fotoelétrons foi colida aplicando-se uma tensão diretamente ao porta-amostra. Um termopar tipo “k” para monitorar a temperatura do mesmo e um medidor de pressão total tipo magnetron invertido (BALZERS IKR020) figura 3.12.

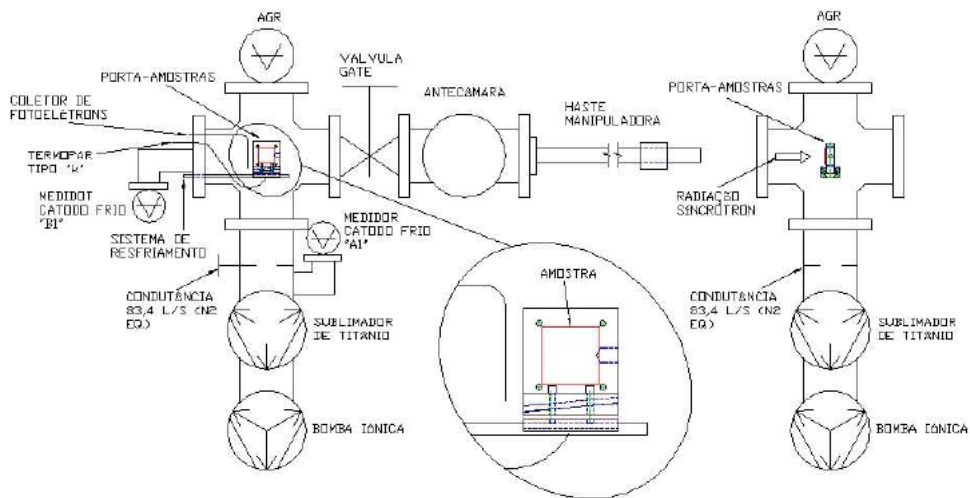


Figura 3.12 - Esquema explicativo da câmara de PSD [83].

Por último, a antecâmara, responsável pelo pré-vácuo, aquecimento e transferência das amostras para a câmara de medidas, sem que esta última fosse ventilada à pressão atmosférica. A antecâmara contém um sistema de bombeamento constituído de uma bomba turbomolecular modelo ACT600T da ALCATEL com bomba mecânica modelo 2021 Serie Pascal da Alcatel, um medidor tipo magnetron invertido (BALZERS IKR020) e uma haste de transferência com curso máximo de 660 mm (compatível com UHV). Detalhes do porta amostra pode ser visto na figura 3.13.

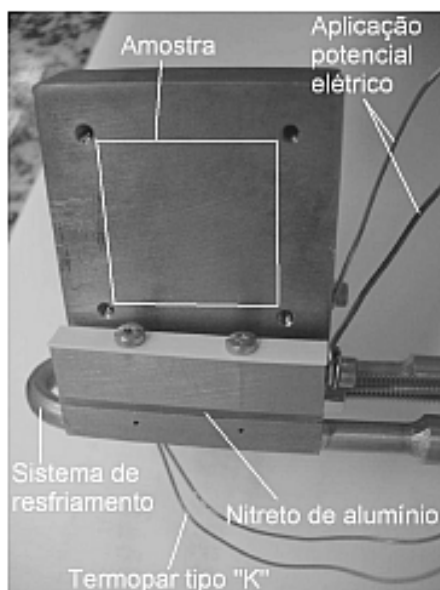


Fig. 3.13 Detalhe porta amostra resfriado, contato térmico feito com AlN.

A seqüência experimental adotada para minimizar efeitos secundários e garantir a reprodutibilidade das medidas foi:

- i. Arejar a antecâmara com gás nitrogênio;
- ii. Introdução da amostra na antecâmara, e bombeamento em vácuo durante 2 h, a pressão deve ser $< 5 \times 10^{-5}$ Pa;
- iii. Transferência da amostra da antecâmara para a câmara de amostras mediante a abertura da válvula que isolava a câmara experimental da antecâmara;
- iv. Após aproximadamente 2 h, inserção da condutância de 83,4 l/s (equivalente N₂) e coleta do espectro de massas contendo as informações da pressão de fundo da câmara (limite inferior da escala de 10^{-8} Pa) e ligou-se a fonte de tensão para coletar a corrente de fotoelétrons;
- v. Bombardeamento com fótons por um período de 1 h para possibilitar uma dose acumulada da ordem de 10^{20} fótons.
- vi Após termino do bombardeamento, ocorreu a transferência da amostra para a antecâmara;
- vii. Arejamento da antecâmara com N₂;
- viii. Bombeamento em vácuo da antecâmara;

- ix. Após 30 min aquecimento a 250 °C por 1 h;
- x. Após 30 min de resfriamento, transferiu-se a amostra da antecâmara para a câmara de amostras mediante a abertura da válvula que isolava a câmara experimental da antecâmara;
- xi. Coletado o espectro de massas contendo as informações da pressão de fundo da câmara (limite inferior da escala de 10^{-8} Pa) e acionamento da fonte de tensão para coletar a corrente de fotoelétrons;
- xii. Bombardeamento com fótons por um período de 1 h para possibilitar uma dose acumulada da ordem de 10^{20} fótons.

Esta sequência foi reproduzida para cada uma das amostras respeitando rigorosamente os tempos, inclusive iniciando o processo sempre na mesma hora do dia. Durante o bombardeamento com fótons, manteve-se o AGR monitorando a evolução das intensidades dos fragmentos ionizados (m/e): 2 (H_2^+), 12 (C^+), 14 (CO^{++} e/ou N^+), 15 (contribuição para CH_4^+), 16 (CH_4^+), 28 (CO^+ e/ou N_2^+), 32 (O_2^+) e 44 (CO_2^+). As amostras usadas neste experimento foram filmes de Au sobre aço inoxidável 316L, NEG sobre Cu feito no LNLS e NEG sobre Si (111) produzido pela SAES Getter.

4 RESULTADOS

Serão apresentados os resultados e análises das amostras por cada técnica. As amostras de NEG estão identificadas como sendo NEG/LNLS para amostra produzidas no LNLS e NEG/SAES para a amostra produzida pela SAES Getter Spa.

4.1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A morfologia da superfície dos filmes finos de Au, NEG/LNLS e NEG/SAES produzidos foi estudada por AFM, usando as micrografias de modo oscilante de não-contato e de fase. As imagens foram obtidas a temperatura ambiente (297 K), com tempo de estabilização térmica de no mínimo 1 h. Devido à escala reduzida de medida (250 nm e 500 nm), problemas de vibração mecânica são críticos e foram minimizados operando após as 18:00. O conhecimento da topografia dos filmes finos é importante para caracterizar a superfície depositada e estimar a área superficial. Os parâmetros analisados foram: a rugosidade (R_a), a área superficial e a faixa entre os valores mínimo e máximo (Z) da altura ou da variação em ângulo, medidos sobre toda a área da micrografia. O programa usado na análise foi fornecido pelo próprio fabricante do microscópio (NanoScope[®] III versão 5.12r5). Foram tentadas medidas de tamanho de grãos, mas não se obteve sucesso, o que será comentado mais adiante. A figura 4.1 apresenta as micrografias do Au após deposição (Fig. 4.1a e 4.1b) e após tratamento térmico em vácuo a 520 K por 10 min (Fig. 4.1c a 4.1d). Na tabela 4.1 temos os parâmetros pertinentes. Pode-se notar que os mesmos contornos com variação acentuada na altura da superfície dos grãos da figura 4.1a se repetem na figura 4.1b, sendo que na segunda é o ângulo da superfície com relação à perpendicular, esse comportamento indica que a superfície é uma série de grãos lado-a-lado.

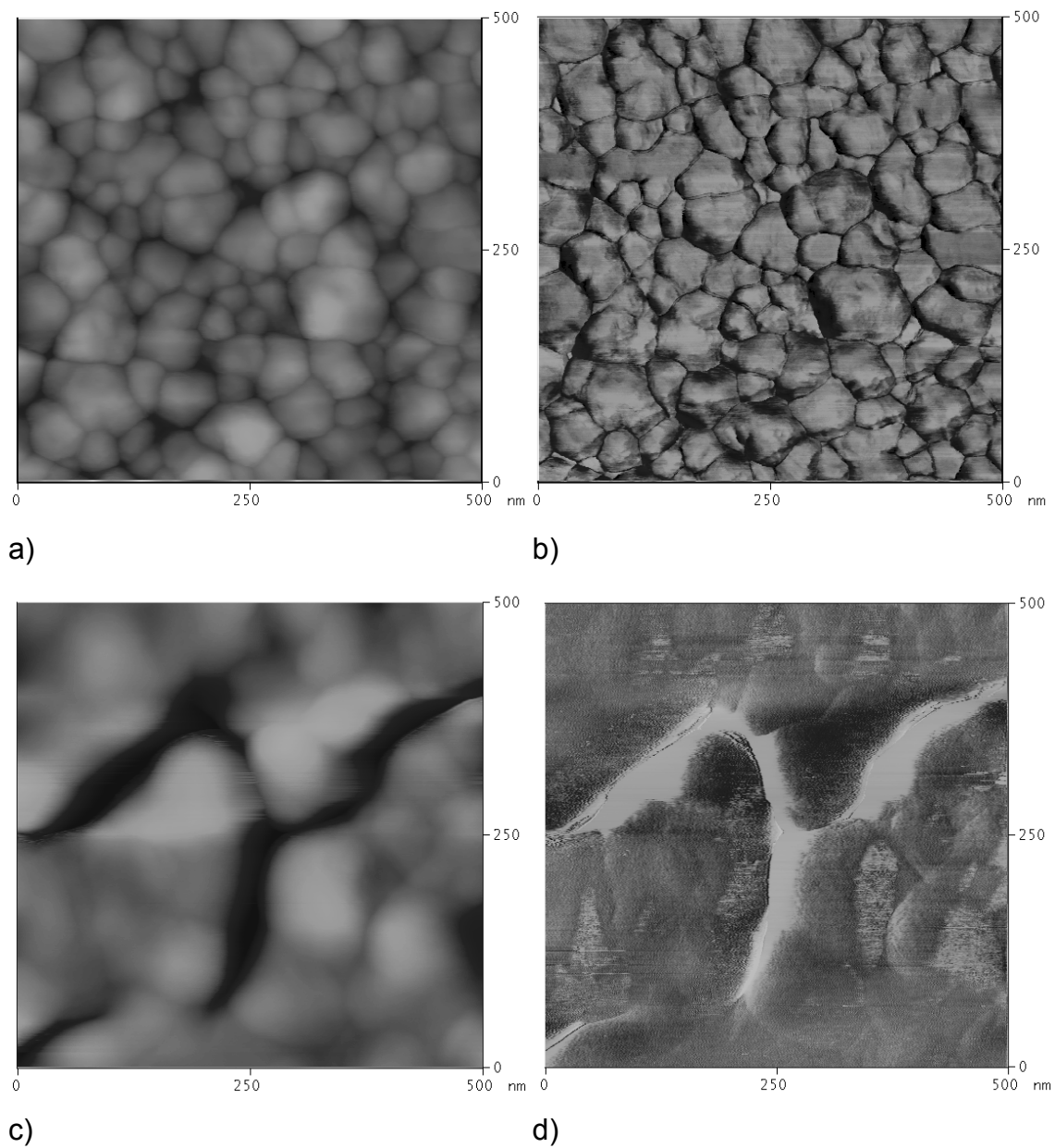


Figura 4.1 Micrografias dos filmes de Au como depositados a) no modo oscilante de não-contato, b) em modo fase; e do filme após tratamento em vácuo 523 K por 10 min c) em modo oscilante de não-contato, d) em modo fase.

Na figura 4.1c temos áreas onde existem poucas variações de altura e, correspondentemente na figura 4.1d, poucas variações de ângulos, até que um contorno apresenta uma variação de altura grande e a variação em ângulo também grande, assim temos regiões relativamente planas com contornos acentuados. Essa mudança no perfil da superfície após um aquecimento pode

indicar uma tendência de grãos vizinhos estarem se coalescendo, mesmo abaixo da temperatura de recozimento (573 K [72]), a tendência é formar grãos maiores.

Tabela 4.1 Valores de rugosidade (Ra), área de superfície e variação em Z na altura e em ângulo para os filmes de Au e tratado 523 K por 10 min em vácuo.

Material	Rugosidade Ra [nm]	Área superficial [nm ²]	Variação em Z [nm]	Variação em Z [graus]
Au (500 nm)	5,3	315000	52	81
Au (500 nm) tratado	7,1	315000	78	113

A rugosidade Ra calcula uma média da variação de altura, assim a amostra tratada termicamente tem uma rugosidade maior, pois tem regiões de contorno com variações de altura maiores. A variação em ângulo indica que os contornos na figura 4.1d são mais acentuados, isso é devido à variação maior da altura. A área superficial estimada pelo programa do microscópio apresenta um fato interessante, ela não indicou variação apesar das mudanças de perfil da superfície.

A figura 4.2 apresenta as micrografias do NEG/SAES e NEG/LNLS após a deposição. Na tabela 4.2 temos os parâmetros pertinentes. Pode-se notar que os mesmos contornos com variação acentuada na altura da superfície dos grãos da figura 4.2a, se repetem na figura 4.2b, sendo que na segunda, é o ângulo da superfície com relação à perpendicular, esse comportamento indica que a superfície da amostra NEG/LNLS é formada por aglomerados de grãos. A figura 4.2c apresenta a morfologia da superfície para o filme NEG/SAES onde notamos uma presença de grãos com o mesmo perfil de aglomerados.

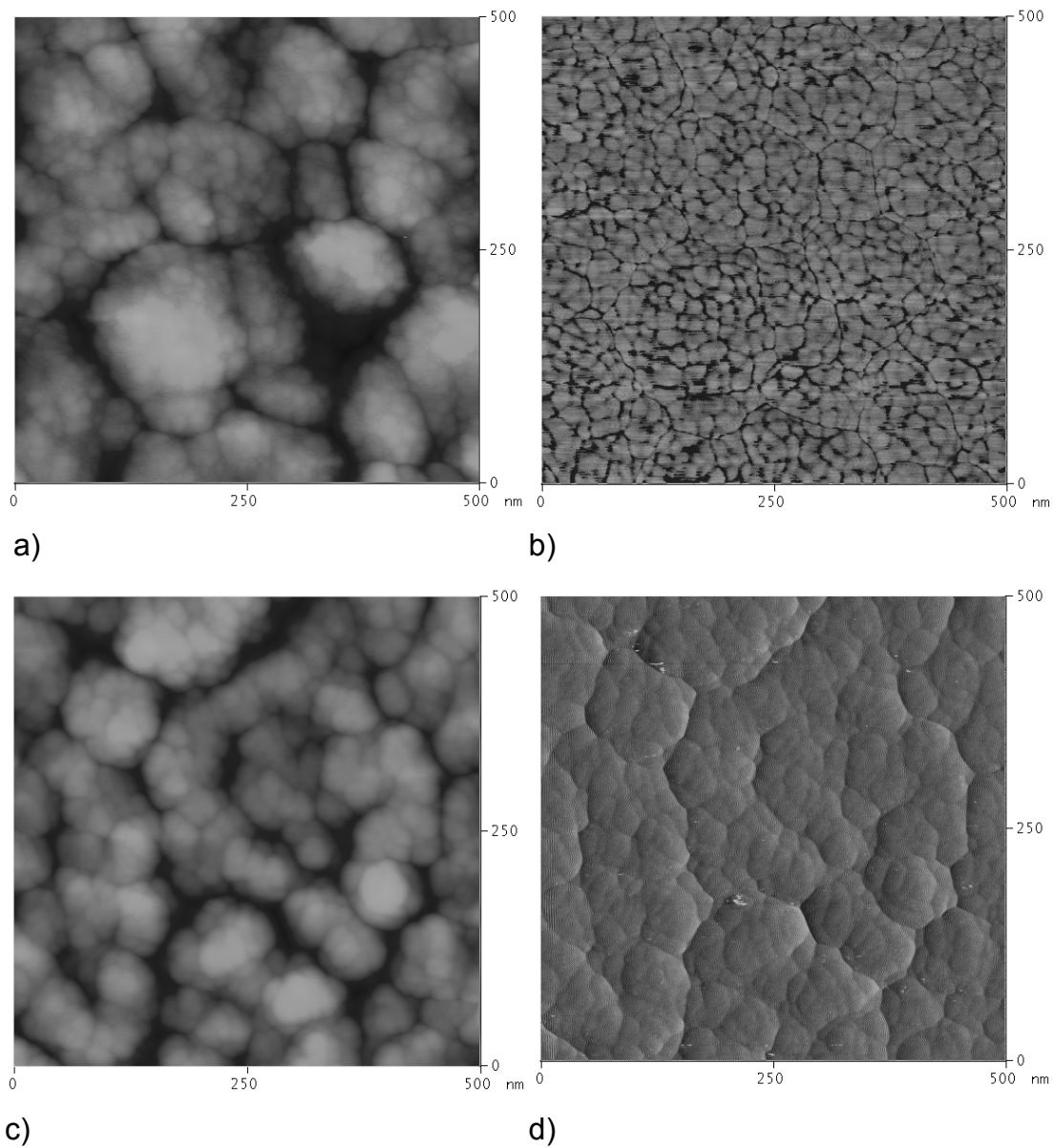


Figura 4.2 Micrografias dos filmes de NEG/LNLS como depositado a) no modo oscilante de não-contato, b) em modo fase; e do filme NEG/SAES como depositado c) no modo oscilante de não-contato, d) em modo fase.

Na figura 4.2d as variações de ângulos de um contorno apresentam uma variação de ângulo menor que na figura 4.2b, como se estivessem mais aglutinados. Essa diferença no perfil da superfície entre as duas amostras parece indicar o mesmo comportamento que ocorreu nas amostras de Au após

o tratamento térmico. Consultando a SAES Getters sobre os parâmetros de deposição, somente um apresentou diferença, as amostras foram produzidas não a temperatura ambiente (300 K), mas a 423 K, isso parece justificar o perfil da superfície no mesmo sentido que as amostras de Au.

Tabela 4.2 Valores de rugosidade (R_a), área de superfície e faixa em Z na altura e em ângulo dos filmes para os filmes de NEG/SAES e NEG/LNLS.

Material	Rugosidade R_a [nm]	Área superficial [nm ²]	Faixa em Z [nm]	Faixa em Z [graus]
NEG/LNLS (500 nm)	3,4	276000	35	92
NEG/SAES (500 nm)	2,2	262000	20	52

Devido o perfil ser semelhante ao apresentado pelas amostras de Au, uma amostra de NEG/LNLS foi tratada termicamente para ativação em vácuo na temperatura e tempo usuais considerados máximos para operações de trabalho, 623 K por 2 horas.

A figura 4.3 apresenta a micrografia em modo oscilante de não-contato e a tabela 4.3 os parâmetros relevantes. O resultado mostra que o filme sofreu uma mudança considerável no seu perfil, não sendo mais observada a presença de aglomerados. O filme não apresenta mais a rugosidade nem a variação de Z originais do filme depositados e a área se mostrou estável mesmo após o tratamento térmico. Novamente, o fenômeno de mudança da morfologia do filme por tratamento térmico a baixa temperatura se mostra claramente. Para apresentar mais claramente os perfis das superfícies das amostras, foi feito um tratamento em imagens no modo oscilante de não-contato apresentadas na seqüência.

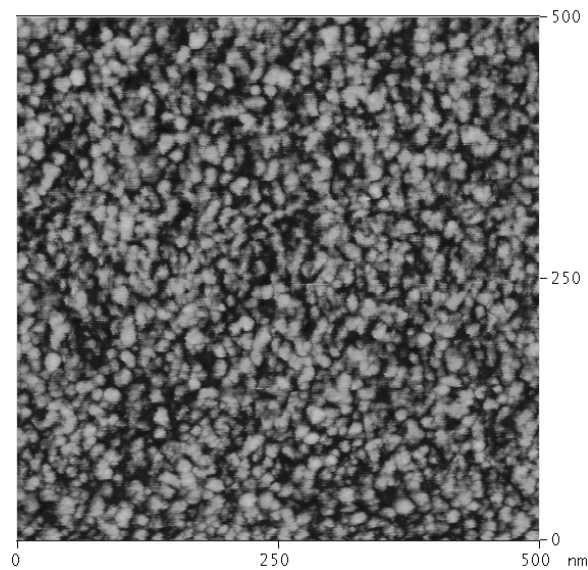


Figura 4.3 Micrografia de modo oscilante de não-contato do filme NEG/LNLS tratado a temperatura de 673 K por 2 h em vácuo.

Tabela 4.3 Valores de rugosidade (R_a), área de superfície e variação em Z na altura do filme NEG/LNLS tratado a temperatura de 673 K por 2 h em vácuo.

Material	Rugosidade R_a [nm]	Área superficial [nm^2]	Varição em Z [nm]
NEG/LNLS (500 nm)	0,8	282000	9

A figura 4.4 apresenta os resultados do procedimento de realce dos contornos de grão de micrografias na escala de 250 nm usando o programa DigitalMicrograph da Gatan. A seqüência de obtenção dos contornos de grãos partindo da micrografia original consiste na retirada do ruído de fundo, uma transformada de Fourier com a eliminação dos ruídos horizontais devido à

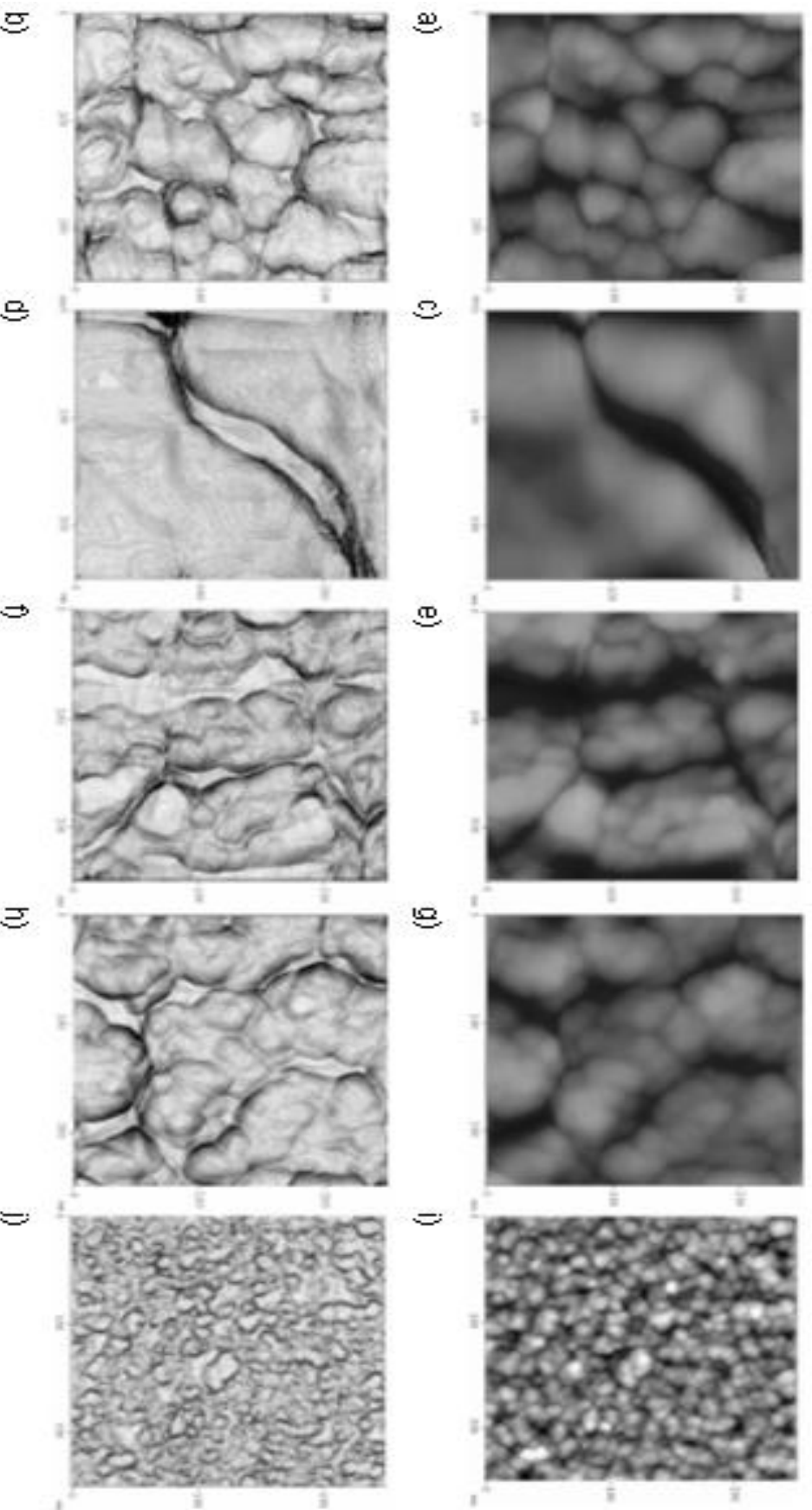


Figura 4.4 Micrografias dos filmes em modo oscilante de não-contato e respectivas imagens de realce (a, b) Au como depositado; (c, d) Au tratado termicamente 523 K por 10 min em vácuo; (e, f) NEG/LNLS como depositado; (g, h) NEG/SAES como depositado; e (i, j) NEG/LNLS tratado termicamente 623 K por 2 h em vácuo.

varredura do microscópio e a aplicação do filtro SOBEL [85] para realce dos contornos. As imagens do filme de Au como depositado (4.4a e 4.4b) e Au após tratamento térmico (4.4c e 4.4d) mostram claramente que houve coalescência dos grãos, apesar disso, não fica claro que os contornos realçados sejam os únicos existentes.

As figuras do NEG/LNLS (4.4e e 4.4f) e do NEG/SAES (4.4g e 4.4h.) apresentaram diferenças tanto no tamanho das aglutinações, como em contornos com escala menor que a resolução do equipamento. No caso temos 512 linhas para cada lateral onde a escala é de 250 nm, a relação deste indica uma resolução de aproximadamente 0,5 nm/linha. A figura do NEG/LNLS (4.4i) apresentou uma mudança significativa da superfície do filme, apresentando uma normalização dos aglomerados (rugosidade e variação da altura Z menores), mas com a superfície com área próxima da original. Usando o programa de tratamento de imagens do MFA, fizemos uma estimativa do tamanho médio dos grãos presentes nas amostras (tabela 4.4). Na amostra de Au aquecido não foi possível uma resposta consistente, pois o tamanho do grão reportado é próximo do próprio tamanho da micrografia.

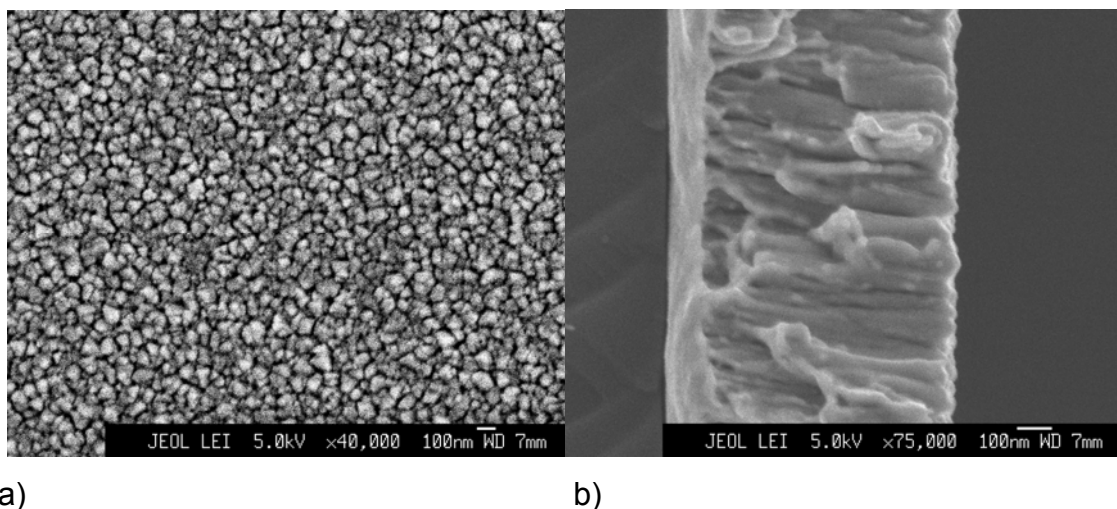
Tabela 4.4 Estimativa do programa NanoScope ® III versão 5.12r5 do tamanho dos grãos das amostras na escala de 500 nm.

Amostra Figura	Tamanho médio grão [nm]
Au 4.1a	51,2
Au aquecido 4.1c	>200 (?)
NEG/LNLS 4.2a	26,6
NEG/LNLS aquecido 4.3	13,4
NEG/SAES 4.2c	32,0

4.2 MICROSCOPIA DE VARREDURA DE ALTA RESOLUÇÃO (FEG-SEM)

As amostras foram analisadas morfologicamente na superfície e na seção transversal, além da análise química por EDS no caso dos NEG na superfície de deposição.

As amostras de seção transversal foram obtidas através da clivagem a temperatura ambiente e foram recobertas com carbono. As imagens da morfologia da amostra de Au (figuras 4.5a e 4.5b) mostram um grande número de nucleações, com forma côncava no topo dos crescimentos colunares, apresentando grãos alongados e adensados, características típicas da Zona 1 do DMZ. Entre os grãos alongados e o substrato de Si (111) mostra a presença de uma estrutura densa sem falhas ou indicação de nucleação clara, com aproximadamente 100 nm de espessura. Esta camada indica um provável crescimento inicial diferenciado do filme próximo à interface do Si, que posteriormente foi perdido. A espessura total do filme foi estimada em 820 nm.



a) b)
Figura 4.5 Micrografia da amostra de Au com as morfologias da superfície a) e da seção transversal b).

As imagens da amostra de NEG/LNLS mostram as mesmas características da amostra de Au, só que com uma quantidade maior de nucleações (figura 4.6a e 4.6b). As imagens mostram grãos alongados e densos, da mesma forma indicam formação da Zona 1 do DMZ. Neste filme

não houve o crescimento da camada intermediária. A espessura estimada para este filme foi de 700 nm. As imagens da amostra de NEG/SAES são muito semelhantes as do NEG/LNLS e mostram as mesmas características (figura 4.7a e 4.7b). As imagens mostram grãos alongados e densos, da mesma forma indicam formação da Zona 1. Neste não houve o crescimento da camada intermediária. A espessura estimada para este filme foi de 680 nm.

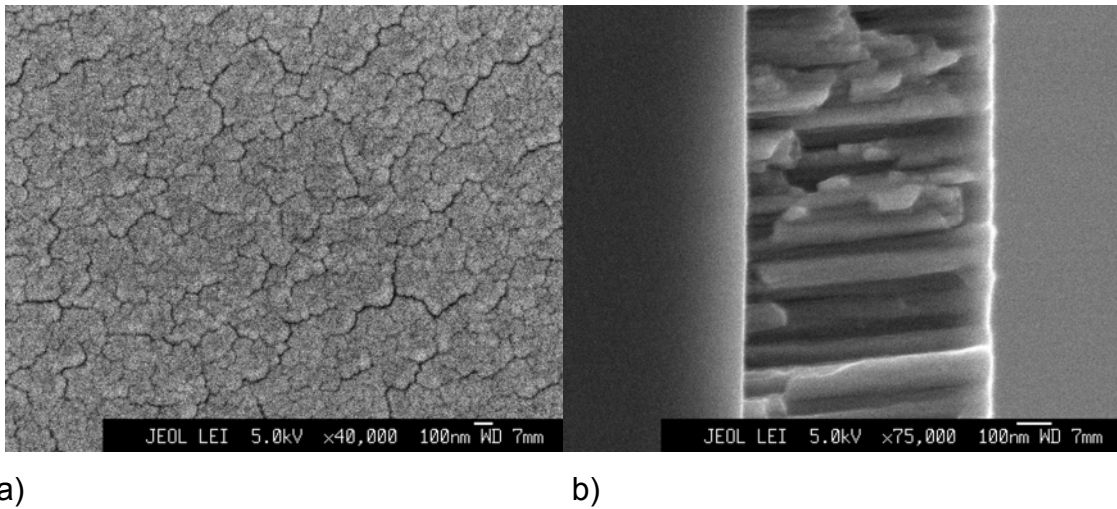


Figura 4.6 Micrografia do NEG/LNLS com as morfologias da superfície a) e da seção transversal b).

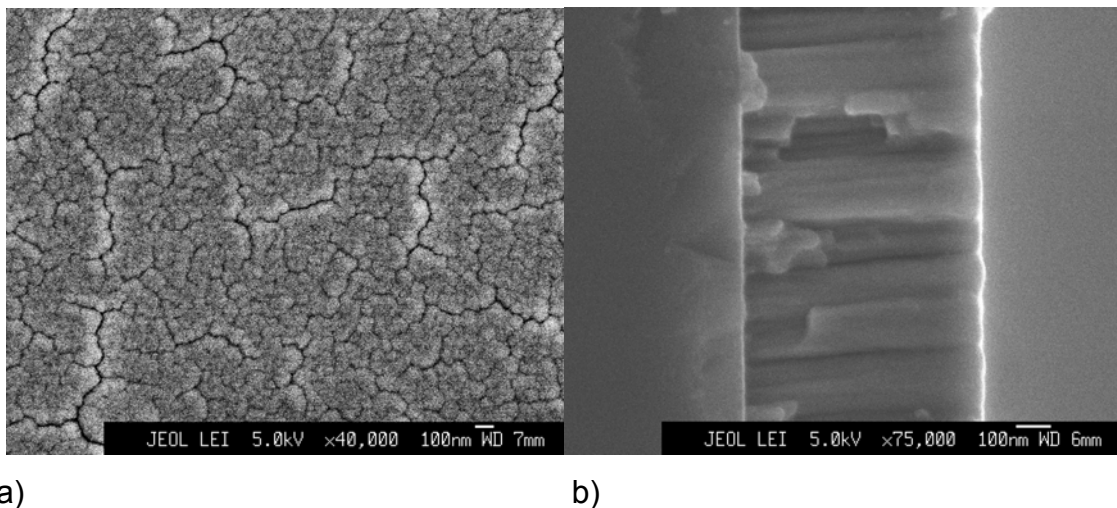


Figura 4.7 Micrografia da amostra de NEG/SAES com as morfologias da superfície a) e da seção transversal b).

As análises por EDS foram feitas somente nas amostras de NEG para obter a composição da liga produzida. A tabela 4.5 apresenta os valores da composição atômica medidos. A figura 4.8 reproduz um diagrama adaptado [86] onde indica a região de composição com as características do NEG desejado (marcas vazadas) tem peratura de ativação < 473 K por 1 h a vácuo. As duas amostras estão dentro da região desejada.

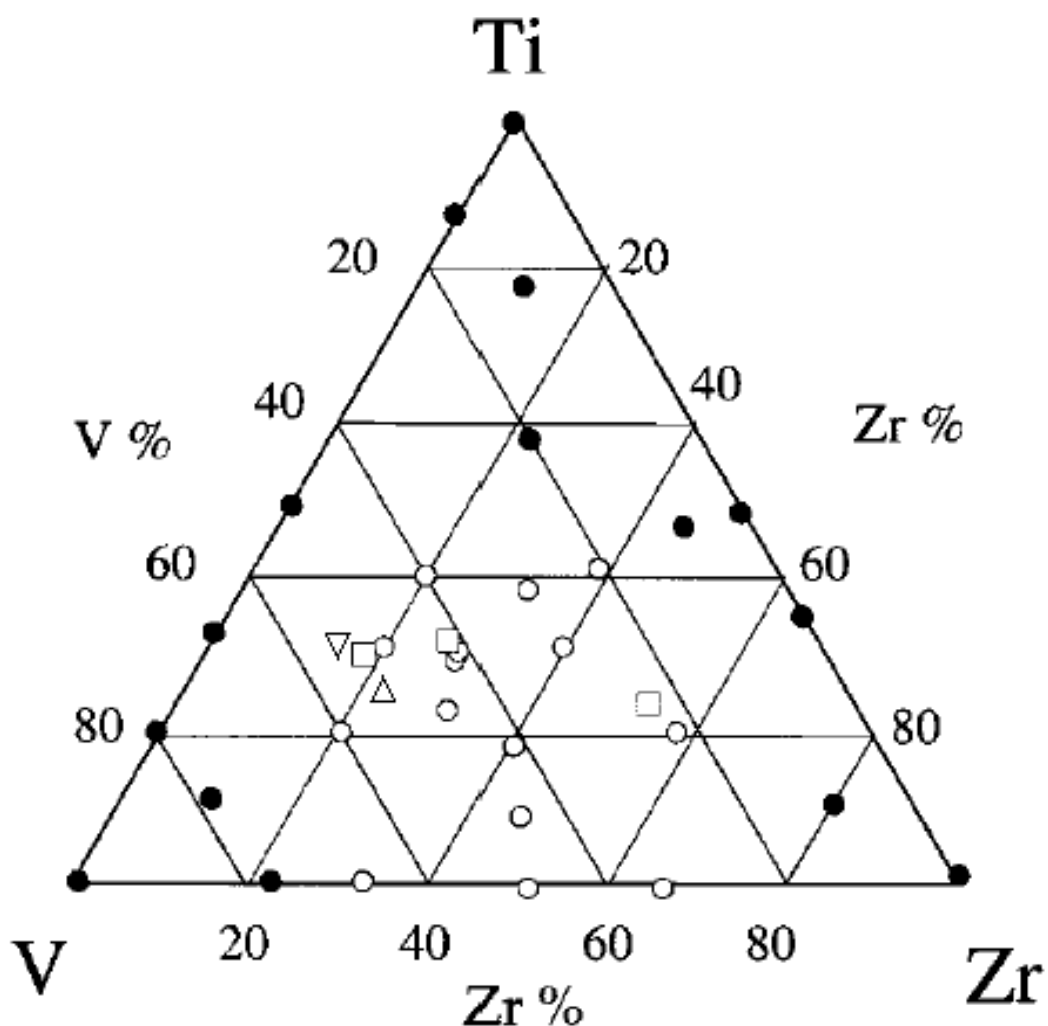


Figura 4.8 Diagrama ternário (peso atômico %), marcas vazadas indicam região composicionais de interesse, a marca triângulo vazada indica NEG/LNLS e a marca triângulo vazado invertido NEG/SAES.

Tabela 4.5 Composição química das amostras dadas pelo EDS.

Elemento	Átomos [%]	Peso atômico[%]	Erro experimental [%]
NEG/LNLS Zr-L	21,8	33,7	±0,6
NEG/LNLS Ti-K	23,2	18,8	±0,5
NEG/LNLS V-K	55,0	47,5	±0,8
NEG/SAES Zr-L	15,3	25,0	±0,3
NEG/SAES Ti-K	30,7	26,2	±0,3
NEG/SAES V-K	54,0	48,9	±0,6

4.3 MICROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DE ALTA RESOLUÇÃO (HRTEM)

As análises por HRTEM foram feitas somente na amostra de NEG/LNLS e partindo de uma amostra nunca ativada e posteriormente ativada em vácuo por 2 h a 453 K. As imagens foram tratadas para realçar a presença das regiões cristalinas. Deve-se ressaltar que o fato de não observar evidência de cristalinidade ao longo de toda a região analisada, como mostrado na figura 4.9, não significa que não existem outras regiões cristalinas, pois estas podem simplesmente estar em uma certa orientação em relação ao feixe de elétrons que não permite a observação dos planos cristalinos nestas imagens de contraste de fase. Porém, durante as análises destas amostras foi tomado o cuidado de inclinar a amostra e verificou-se que de fato a maior parte das amostras apresentavam uma estrutura amorfa. A figura 4.9 apresenta uma micrografia típica da amostra onde as regiões em destaque mostram cristallitos

com tamanhos de até 2,2 nm e espaçamento interplanar entre 0,22 e 0,24 nm perpendicular aos planos (figura 4.10a e 4.10b).

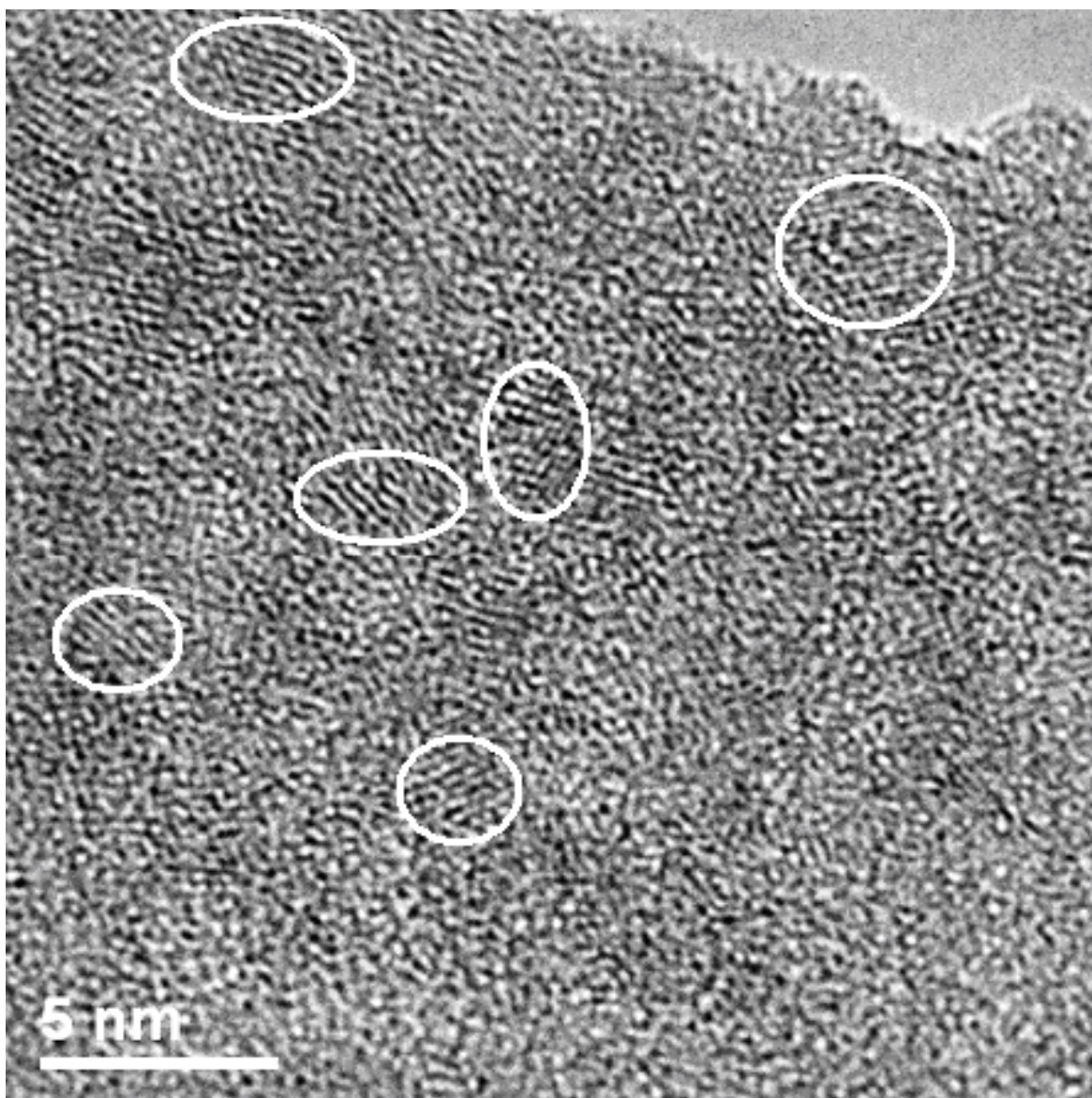


Figura 4.9 Micrografia da amostra NEG/LNLS sem ativação com algumas regiões cristalinas em destaque

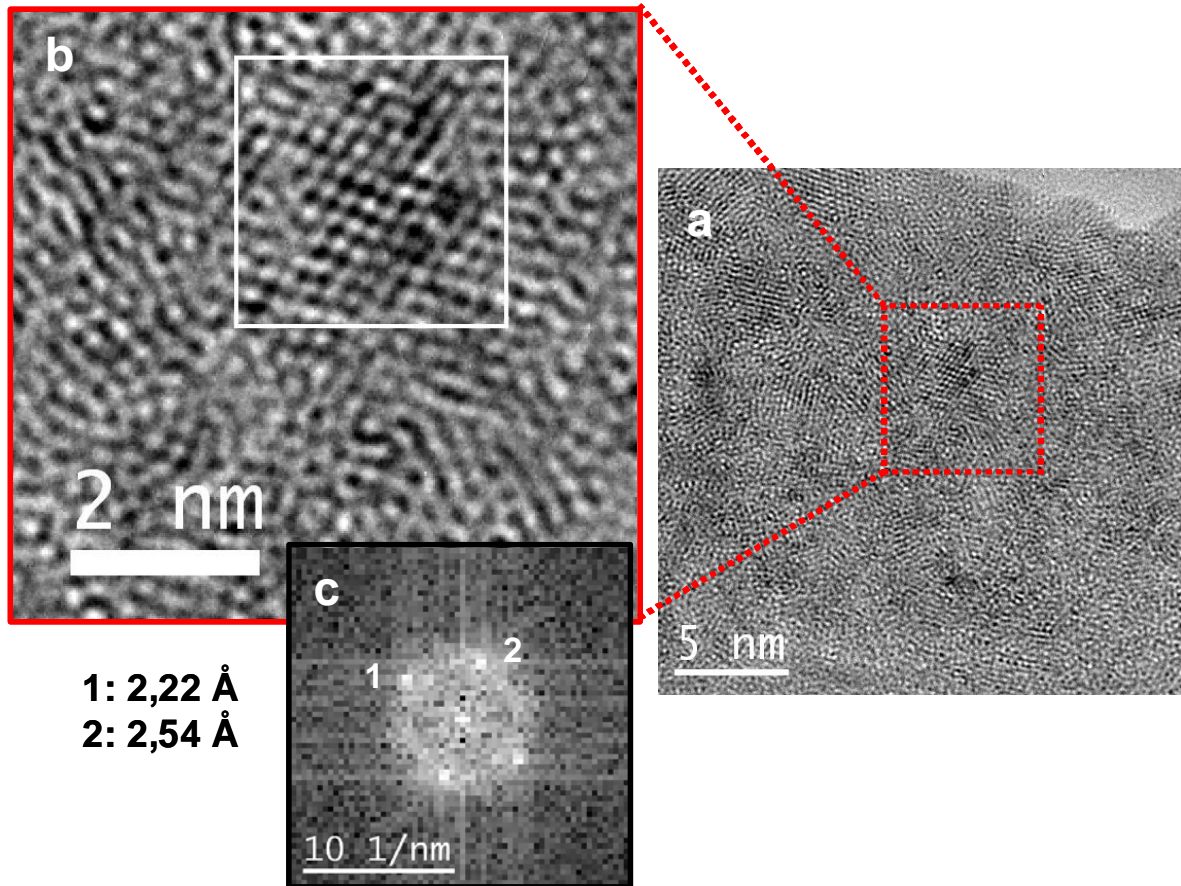


Figura 4.10 a) Micrografia do NEG/LNLS com b) detalhe de cristalito apresenta espaçamentos interplanares de 2,22 e 2,54 Å como revelado pela c) FFT da região demarcada na imagem b.

A figura 4.11 apresenta uma micrografia típica da mesma amostra da imagen 4.10, amostra após tratamento em vácuo por 2 h a 453 K. As regiões em destaque mostram cristalitos com tamanhos de até 11 nm e espaçamento interplanar na ordem de 0,22 e 0,25 nm perpendicular aos planos (figura 4.12a e 4.12b), nota-se que existem cristalitos das dimensões próximas de antes do tratamento térmico.

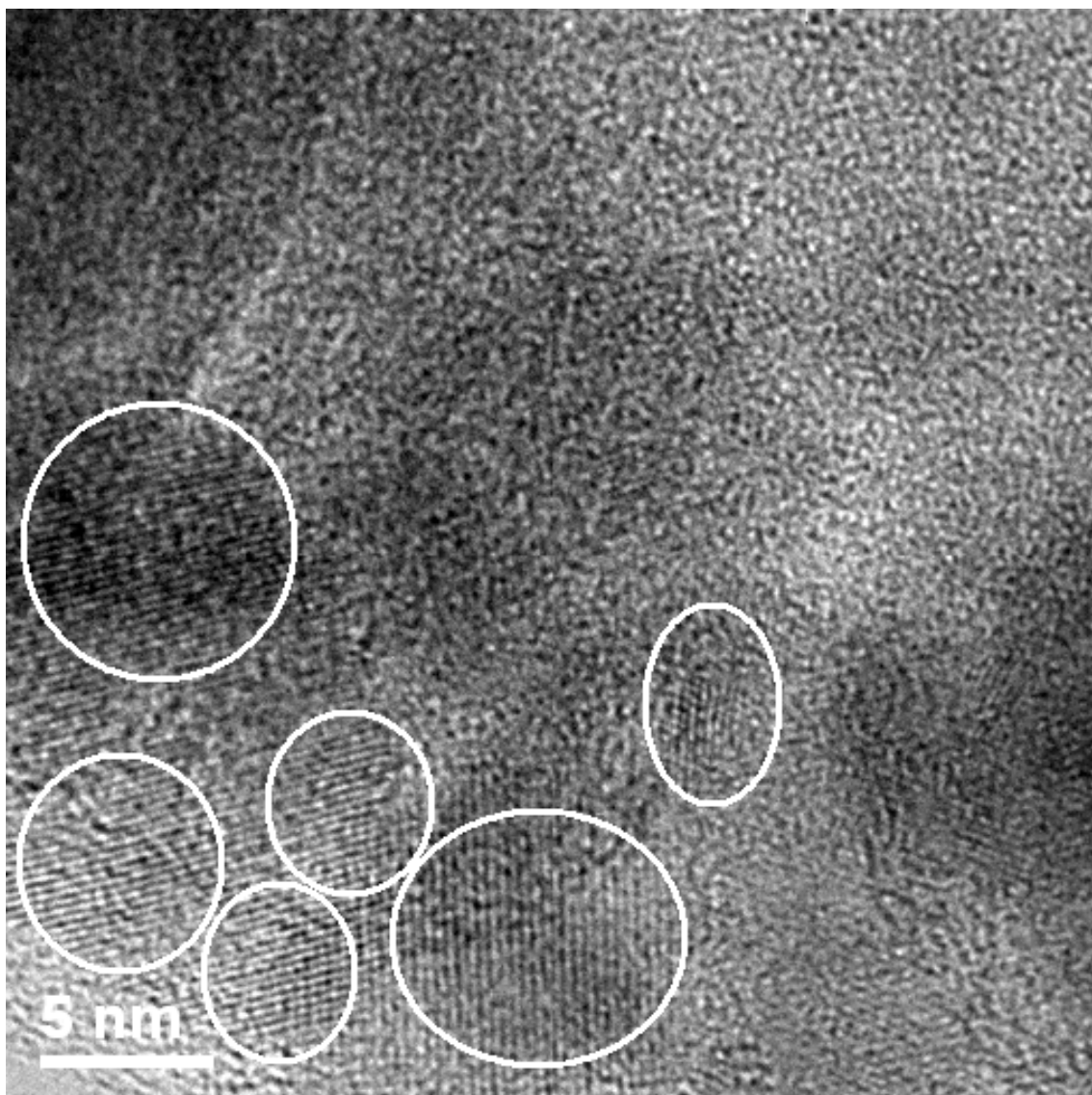
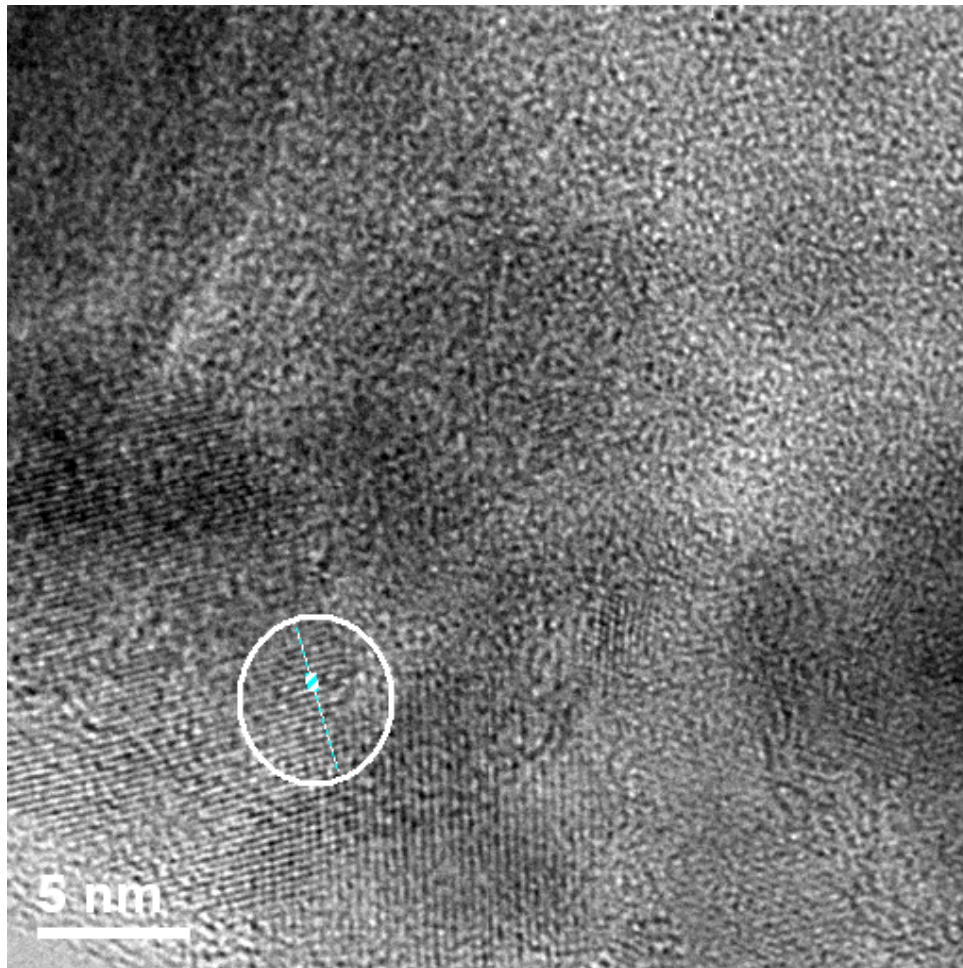
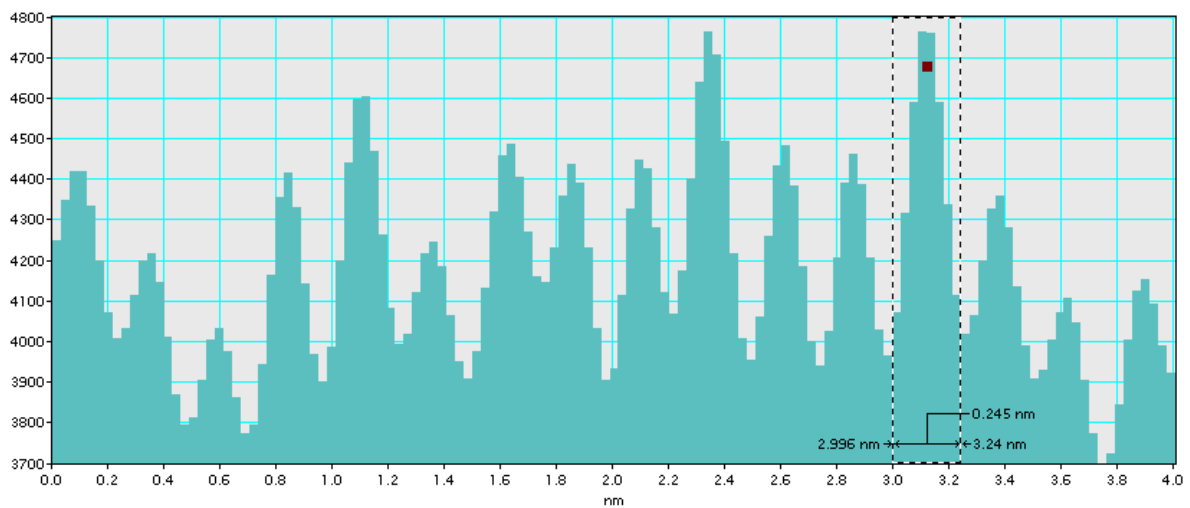


Figura 4.11 Amostra de NEG/LNLS com tratamento térmico de em vácuo por 2 h a 453 K, em destaque algumas regiões cristalinas.



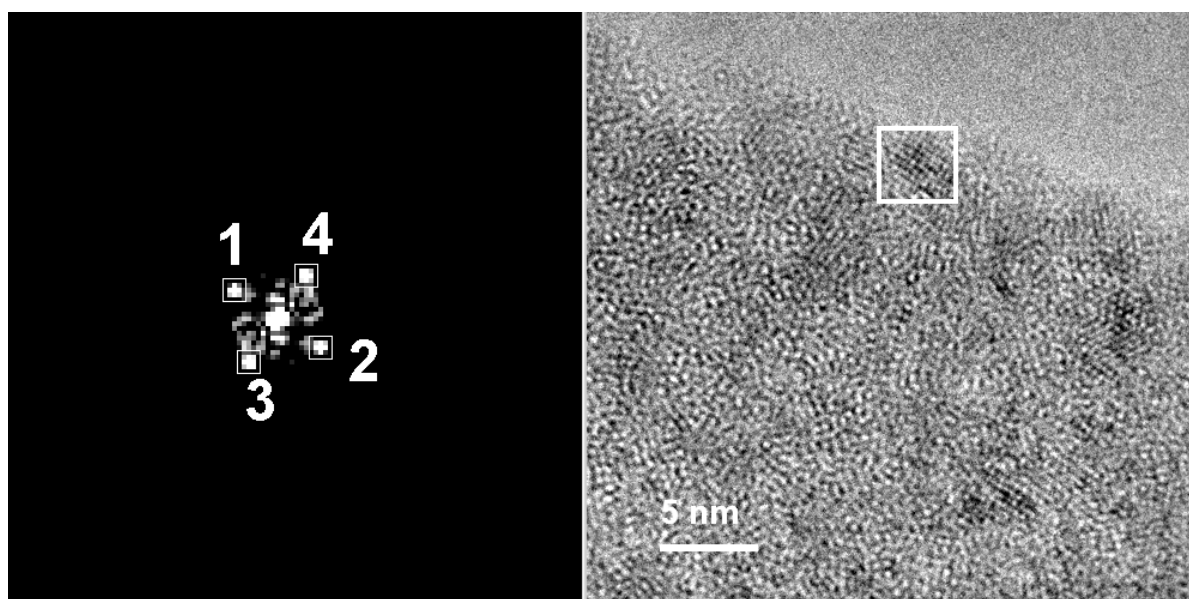
a)



b)

Figura 4.12 Micrografia do NEG/LNLS com tratamento térmico com indicação dos cristalitos analisado em a) e espaçamentos entre planos em b).

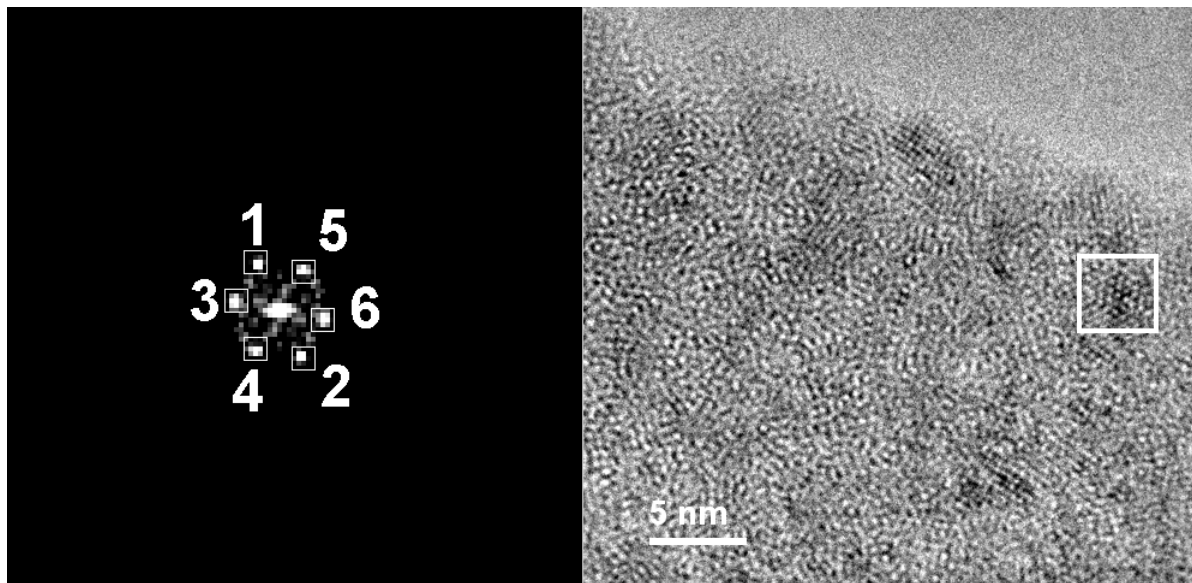
Usando o pacote DIFPack ver.5 do programa de análise de micrografias podemos obter um difratograma de uma região da micrografia de HRTEM aplicando a técnica conhecida como Filtro de Hanning para uma janela, que atenua a intensidade na borda e calcula a transformada de Fourier (“Fast Fourier Transform”, FFT). Assim podemos procurar direções de simetria, analisando a distância e o ângulo em que se encontram usando uma ferramenta do pacote. Foram analisadas diversas micrografias e os resultados típicos são apresentados em duas micrografias (figuras 4.13 e 4.14) da amostra como depositada e duas (figuras 4.15 e 4.16) após o tratamento térmico. Consultado os diagramas de normas de reflexões padronizados [87] pudemos indexar os planos. Interessante notar que todas as indexações mostradas sugerem uma cubica de corpo centrado.



a)

b)

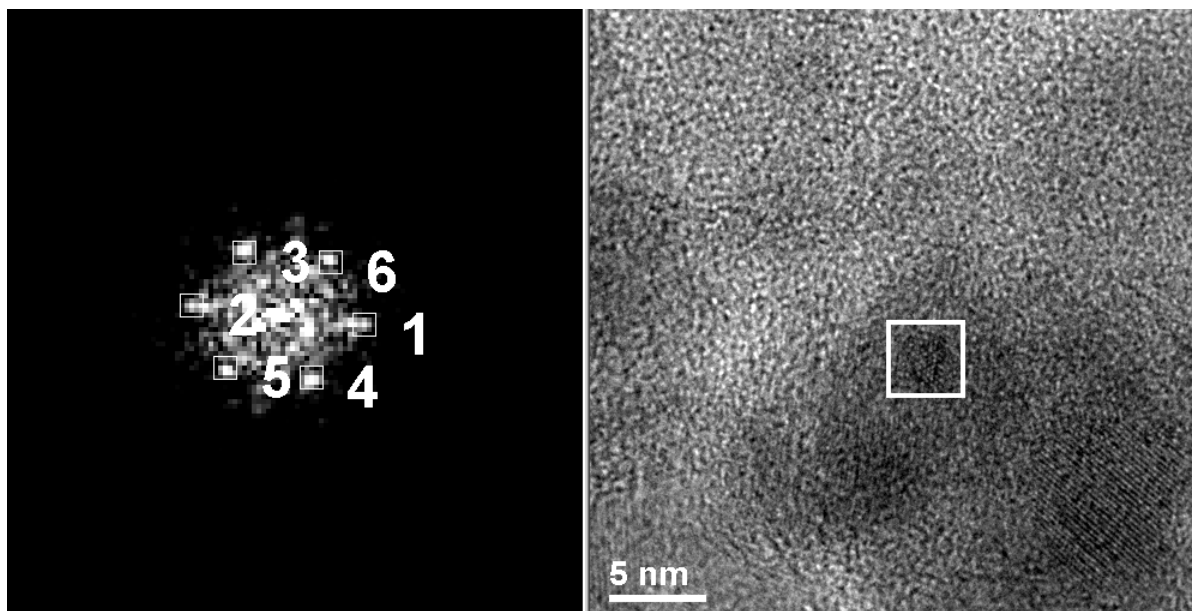
Figura 4.13 Cálculo da FFT com filtro Hanning eixo de zona [001] em a) e da área utilizada para o cálculo em b), amostra como depositada.



a)

b)

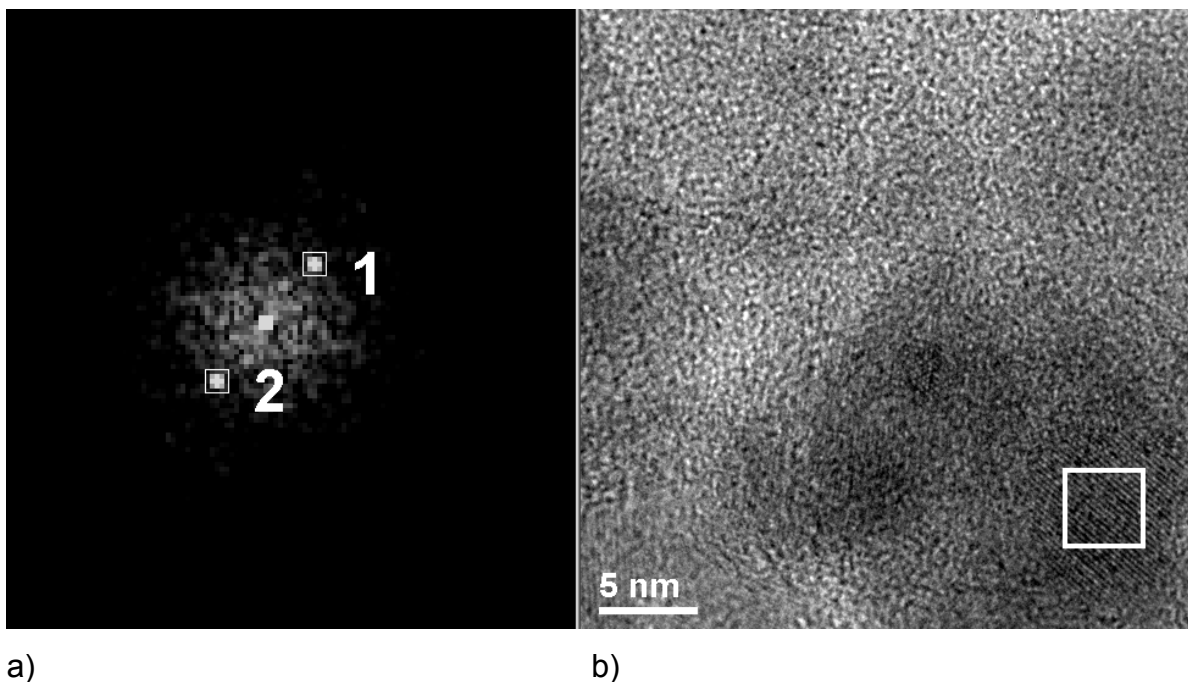
Figura 4.14 Cálculo da FFT com filtro Hanning eixo de zona [011] em a) e área utilizada para o cálculo em b), amostra como depositada.



a)

b)

Figura 4.15 Cálculo da FFT com filtro Hanning eixo de zona [111] em a) e da área utilizada para o cálculo em b), amostra tratada termicamente.



a) b)
 Figura 4.16 Cálculo da FFT com filtro Hanning eixo de zona [100] em a) e da área utilizada para o cálculo em b), amostra tratada termicamente.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X

As amostras analisadas foram o Au (substrato UDAC, com camada de adesão em Cr), o NEG/LNLS (substrato Si (111)) e o NEG/SAES (substrato Si(100)). A análise foi realizada em ambiente de UHV, empregando-se a radiação $K\alpha$ do magnésio como fonte excitadora, com energia de 1253,6 eV e potência de 78 W, dada pela voltagem de 13 kV e emissão de 6 mA. Como referência de energia de ligação foi usado o valor 284,8 eV para a linha fotoelétrica C 1s associada a C-C e/ou C-H. O ajuste dos picos foi feito usando-se o programa fornecido pelo fabricante do equipamento com curvas gaussianas, subtração de fundo pelo método de Shirley e a rotina de mínimos quadrados. A precisão na análise semiquantitativa é de $\pm 15\%$ do valor, de forma que não tem valor significativo os dois algarismos após a vírgula (deixados apenas para mostrar a tendência). O filme de Au foi analisado como recebido e após aquecimento a 443 K por 1 h. Os resultados (Tabela 4.6) não

indicam mudança significativa na composição dos estados de oxidação da superfície do material após o aquecimento, mas o pico de energia 530,2 eV indica a presença de óxido metálico, fato não comum para este elemento. A análise semiquantitativa (Tabela 4.7) da superfície da amostra apresentou uma presença excessiva de carbono. O tratamento térmico aplicado indica que o material é estável a esta temperatura ou o tempo foi insuficiente para mostrar mudanças com velocidade de atuação pequena. A indicação da presença de estado oxidado do Au com oxigênio pode indicar que o carbono presente seja também um reflexo de um estado que favoreça a reatividade da amostra produzida.

Tabela 4.6 Energias de ligação [eV], as percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente do Au num determinado pico

Filme	Au 4f	C 1s	O 1s
Au	84,0	284,5 (86%)	530,2 (12%)
		286,4 (14%)	531,9 (88%)
Au aquecido	84,0	284,4 (86%)	530,5 (11%)
		286,5 (14%)	532,0 (89%)

Tabela 4.7 Análise semiquantitativa para amostra de Au da composição química [% atômica]

Filme	Au	C	O
Au	44,97	40,48	14,54
Au aquecido	44,73	41,62	13,66

A tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos para as energias de ligação e concentração, respectivamente, para a amostra NEG/LNLS, antes e após o aquecimento a 443 K por 24 horas, e a amostra NEG/SAES apenas como recebida. Não houve mudança significativa para a amostra NEG/LNLS, antes e após o aquecimento. A amostra NEG/SAES apresentou um teor de carbono consideravelmente mais alto que as demais, provavelmente devido ao fato da fita dupla-face usada para prender a amostra ao suporte de análise, estar exposta ao feixe de raios X. A tabela 4.8 mostra uma razão de nitrogênio mais alto para a amostra NEG/SAES em comparação com as demais (não há nitrogênio na fita dupla-face). O pico C 1s foi decomposto em três componentes. O componente a exatamente 284,8 eV corresponde a C-C e/ou C-H; o componente a aproximadamente 286,5 eV pode estar associado a C-O e o componente, a aproximadamente 288,5 eV pode estar associado a C=O. A amostra NEG/SAES apresentou mais dois componentes, provavelmente associados à fita dupla-face. O pico O 1s foi decomposto em três componentes, o componente a aproximadamente 530 eV está associado ao óxido metálico, o componente a aproximadamente 531,5 eV corresponde a C=O e o componente a aproximadamente 533 eV corresponde a C-O. O pico N 1s foi decomposto em dois ou três componentes. O(s) componente(s) com menor(es) energia(s) de ligação corresponde(m) a nitreto(s) metálico(s), o componente a aproximadamente 400 eV, a C-N. Os valores de Ti $2p_{3/2}$ e Zr $3d_{5/2}$ correspondem a TiO_2 e ZrO_2 tanto antes como após o aquecimento. O pico V $2p_{3/2}$ foi decomposto em três componentes: V^0 , V_2O_3 e V_2O_5 .

As tabelas 4.9 e 4.10 mostram as análises semiquantitativa da composição química e das razões atômicas. Como as amostras foram produzidas em vácuo não seria esperada uma presença tão elevada das componentes de carbono, oxigênio e nitrogênio na forma de estados oxidados, isto mostra a reatividade elevada da liga a estes elementos.

Tabela 4.8 Energias de ligação (em eV), as percentagens em parênteses referem-se às quantidades relativas de cada componente do NEG num pico.

Filme	C 1s	O 1s	N 1s	Ti 2p _{3/2}	Zr 3d _{5/2}	V 2p _{3/2}
NEG/LNLS	284,8	529,9	396,8	458,3	182,2	513,1
	(70 %)	(71 %)	(47 %)			(9 %)
	286,4	531,4	399,9			515,1
	(18 %)	(22 %)	(53 %)			(31 %)
	288,3	532,7				516,5
	(12 %)	(7 %)			(60 %)	
NEG/LNLS	284,8	529,8	396,6	458,3	182,1	513,3
Aquecido	(77 %)	(76 %)	(42 %)			(9 %)
	286,6	531,4	398,5			514,9
	(13 %)	(20 %)	(22 %)			(30 %)
	288,6	532,8	400,0			516,2
	(10 %)	(4 %)	(36 %)			(61 %)
NEG/SAES	284,8	529,9	396,6	458,3	182,2	513,2
	(50 %)	(59 %)	(35 %)			(8 %)
	286,8	531,6	398,6			514,9
	(24 %)	(30 %)	(15 %)			(27 %)
	288,4	533,1	400,3			516,4
	(16 %)	(11 %)	(50 %)			(65 %)
	290,4					
	(8 %)					
	292,2					
	(2 %)					

Tabela 4.9 Análise semiquantitativa da composição química amostras NEG [% atômica].

Filme	C	O	N	Ti	Zr	V
NEG/LNLS	31,1	47,6	1,7	4,0	6,1	10,0
NEG/LNLS aquecido	32,3	46,6	1,6	3,9	6,0	9,7
NEG/SAES	52,0	36,1	1,5	2,7	3,0	4,8

Tabela 4.10 Análise semiquantitativa das razões atômicas das amostras NEG.

Filme	Ti/(Ti+Zr+V)	Zr/(Ti+Zr+V)	V/(Ti+Zr+V)	N/(Ti+Zr+V+N)
NEG/LNLS	0,20	0,30	0,50	0,077
NEG/LNLS aquecido	0,20	0,30	0,50	0,075
NEG/SAES	0,26	0,29	0,45	0,125

Era esperado que as amostras que foram aquecidas (tanto o Au como o NEG) apresentassem uma mudança nos contaminantes da superfície. No caso do Au (carbono e oxigênio), parece que a temperatura não favoreceu a difusão desses elementos ou mesmo a saída na forma de gás, isso pode ser explicado se entendermos que o Au tem uma baixa solubilidade para esses dois elementos, isto é, a tendência não é de difundir, mas da superfície entrar em equilíbrio com a fase gasosa. A pressão de operação no sistema foi constante ao longo de todo o experimento (na faixa de 10^{-6} Pa) e a composição residual também pode ser considerada constante. Fazendo uma estimativa do tempo de formação de uma monocamada [88] das medidas feitas, temos algo como 10^2 s, este tempo é muito menor que o tempo de varredura do espectro, na casa 10^4 s, assim mesmo que houvesse a difusão não seria possível verificar. O

mesmo raciocínio pode ser aplicado à amostra de NEG/LNLS, só que neste caso haveria uma difusão e concorrentemente uma recontaminação da superfície, o que faz com que os valores fiquem muito próximos antes e depois do aquecimento.

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As análises por difração foram feitas para as amostras de Au como depositadas e tratadas termicamente e as de NEG/LNLS e NEG/SAES também da mesma forma. Uma tentativa de estimar a distribuição do tamanho das partículas e do formato, no caso do, Au foi feita e comentada. As amostras de Au tratadas termicamente em atmosfera de 100% de O₂ a 473 K por 15 min, 523 K por 15 min e 513 K por 25 min foram analisadas comparando-se os difratogramas com um difratograma teórico de uma amostra perfeita (figura 4.17). O material obtido na deposição apresenta os picos característicos do Au, todavia com intensidades diferentes, indicando uma preferência de crescimento com relação à família de planos (hhh). O aquecimento acentuou ainda mais esta preferência, levando a uma diminuição acentuada das difrações referentes às outras famílias de planos. A relação de intensidade entre os picos referentes às reflexões (111) e (222) foi se alterando à medida que a temperatura crescia ou o tempo, estabilizando abaixo do esperado, sendo 13,6% no caso teórico e aproximadamente 6% nas amostras que foram aquecidas a 513 K por 25 min. O cálculo do tamanho dos cristalitos partiu do difratograma do material depositado e da correção do espalhamento instrumental usando uma amostra de alumina padrão do NIST (tabela 4.11). Os picos foram aproximados por curvas do tipo de Lorentz e o cálculo do tamanho dos cristalitos e da tensão do filme de Au foram feitos usando o método de Scherrer [89] e um método equivalente à aproximação de Warren-Averbach [90, 91, 92], com o programa BREADTH [93]. Os dados necessários para o cálculo foram obtidos da amostra, indexando as reflexões com seus respectivos ângulos, posição do máximo do pico em 2θ , largura a meia altura e o erro, além dos parâmetros de

rede calculados com a reflexão (111) e o comprimento de onda usado. Os cálculos foram feitos para as famílias de planos de forma separada para permitir uma possível análise da assimetria dimensional do cristalito.

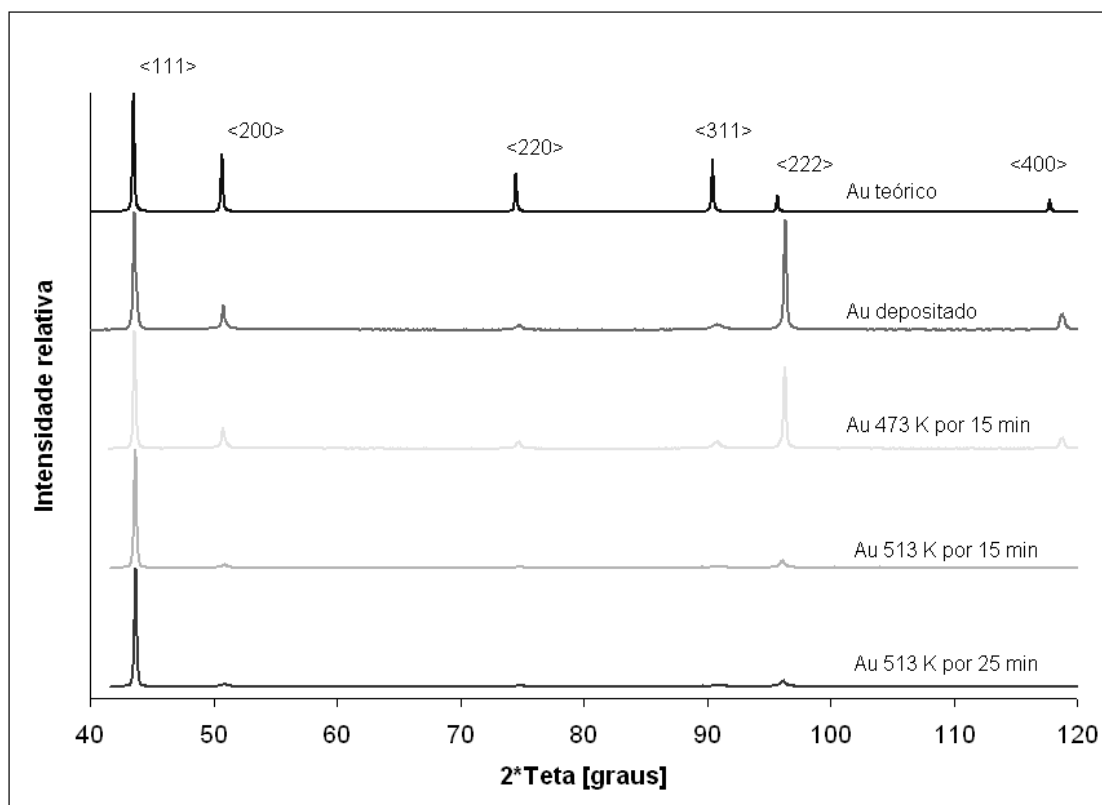


Figura 4.17 Difratoograma do Au comparado ao teórico ao depositados e após os tratamentos térmicos a 473 K e a 513 K.

O resultado do cálculo para tensão no material apresentou um valor abaixo do erro, indicando que o filme depositado não está tensionado. O resultado do cálculo dos tamanhos permite fazer duas suposições para verificação: o formato dos cristalitos ser esférico e a distribuição dos tamanhos das partículas seguir uma distribuição log-normal. Os valores de D_{num} (tamanho médio), D_{area} (tamanho ponderado pela superfície, Warren-Averbach), D_{vol} (tamanho ponderado pelo volume, Scherrer) e σ (desvio padrão distribuição) [99], calculados são apresentados na tabela 4.12.

Tabela 4.11 Valores de $2^*\theta$ (para $\lambda = 1,74627 \text{ \AA}$), intensidades da ficha ICDD/PDF 00-004-0784, intensidade experimental do Au ajustados por Lorentzianas, da largura e da largura corrigida pelo padrão de Al_2O_3 , amostra como depositada.

Plano	$2^*\theta$ ICDD	intensidade ICDD	$2^*\theta$ experimental	intensidade experimental	Largura corrigida	Erro largura
111	43,52	100,00	43,60	100,0	0,1095	0,0014
200	50,69	48,93	50,79	21,3	0,2085	0,0042
222	95,70	13,63	96,33	93,4	0,1085	0,0040
400	117,77	10,32	118,81	13,8	0,2312	0,0197

A Figura 4.18 apresenta a distribuição log-normal com indicação dos tamanhos descritos para a família de planos (h h h), que tem um erro menor. A distribuição proposta indica que o tamanho médio esta além do valor mais provável, isso é, que a maior parte dos cristalitos tem tamanho abaixo deste valor. As micrografias da análise de HRTEM da amostra de NEG/LNLS dão a indicação de que isso possa ser correto, pois foram encontrados poucos cristalitos grandes e muitos pequenos, estando fortemente ligado ao processo empregado na deposição. Devido ao erro para a família de planos (h 0 0) ser da mesma ordem grandeza que o valor dos tamanhos calculados, não podemos afirmar com precisão se os cristalitos são esféricos. A distribuição dos tamanhos parece não ser afetada, mas seu cálculo fica comprometido. Assim as suposições inicialmente propostas não podem ser confirmadas. Nas amostras de Au iremos mostrar os dados calculados pelo programa BREADTH. As tabelas 4.13 e 4.14 apresentam o cálculo para as temperaturas definidas nos tratamentos térmicos, exclusivamente para a família de planos (h h h) da amostra de Au.

Tabela 4.12 Estimativas dos valores da tensão, tamanho médio, tamanho ponderado por superfície e seu erro, tamanho ponderado pelo

volume e seu erro e o desvio padrão distribuição log-normal, amostra como depositada Au.

Família planos	Tensão	D_{num} [nm]	D_{area} [nm]	Erro D_{area}	D_{vol} [nm]	Erro D_{vol}	σ [nm]
(h 0 0)	0	3,9	15	± 17	30	± 22	0,44
(h h h)	0	7,3	29	± 4	57	± 5	0,44

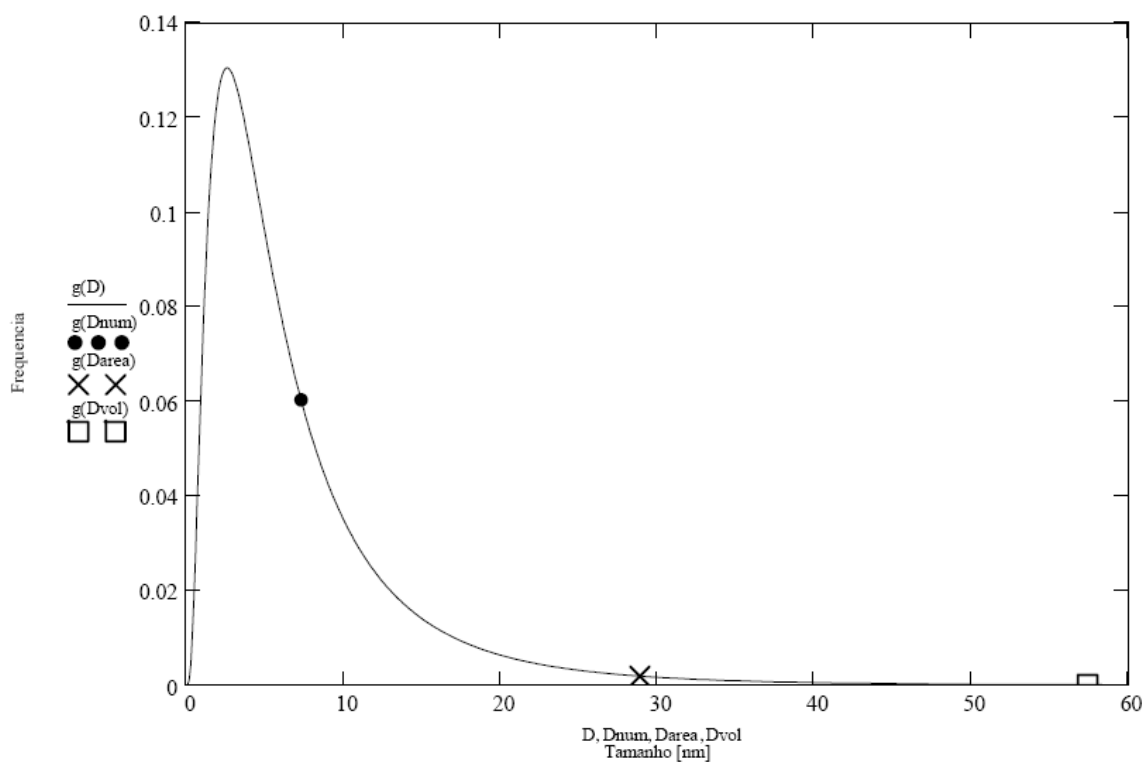


Figura 4.18 Distribuição do tamanho para a família de planos [h h h], com indicação dos valores de D_{nem} , D_{area} e $D_{vol.}$, para amostra como depositada de Au

Os resultados das tabelas 4.13 e 4.14 mostram o crescimento dos cristalitos tanto quando a temperatura sobe, como quando o tempo cresce. O calculo de uma estimativa de temperatura de fusão para um grão de Au [94] de tamanho de 25 nm, esta em torno de 520 K (Au 1336 K), que é muito próxima da temperatura usada no tratamento térmico. Uma amostra teste do tratamento

térmico fundiu em vácuo com uma temperatura de 623K em 10 min.

Tabela 4.13 Valores de $2^*\theta$ (para $\lambda = 1,74627 \text{ \AA}$), da ficha ICDD/PDF 00-004-0784 para Au, picos ajustados por Lorentzianas, da largura e da largura corrigida pelo padrão de Al_2O_3 , amostras tratadas termicamente.

Amostra	$2^*\theta$	intensidade	$2^*\theta$	Largura	Erro
Plano	ICDD	ICDD	experimental	corrigida	largura
473 K					
15 min 111	43,52	100,00	43,59	0,097	0,003
222	95,70	13,63	96,30	0,104	0,007
513 K					
15 min 111	43,52	100,00	43,65	0,093	0,002
222	95,70	13,63	96,08	0,36	0,02
513 K					
25 min					
111	43,52	100,00	43,67	0,085	0,001
222	95,70	13,63	96,13	0,37	0,02

No cálculo dos cristalitos nas amostras de NEG foi usada a aproximação de Scherrer somente, devido à presença de um único pico e feita a correção com a alumina padrão. A amostra de NEG/LNLS foi analisada comparando os difratogramas nas condições de deposição e após um tratamento térmico, a 513 K por 5 min (figura 4.19). O material obtido na deposição apresenta o pico característico do substrato (Si (111)), além de um pico largo de baixa intensidade indicando a presença de uma estrutura nanométrica.

Tabela 4.14 Estimativas dos valores da tensão, do tamanho médio, do tamanho ponderado por superfície e seu erro, do tamanho ponderado pelo volume e seu erro, amostras Au tratadas termicamente.

Temperatura Tempo	Tensão	D_{area} [nm]	Erro D_{area} [nm]	D_{vol} [nm]	Erro D_{vol} [nm]
473 K 15min	0	33	± 4	66	± 6
513 K 15 min	0	98	± 40	194	± 80
513 K 25 min	0	146	± 90	292	± 200

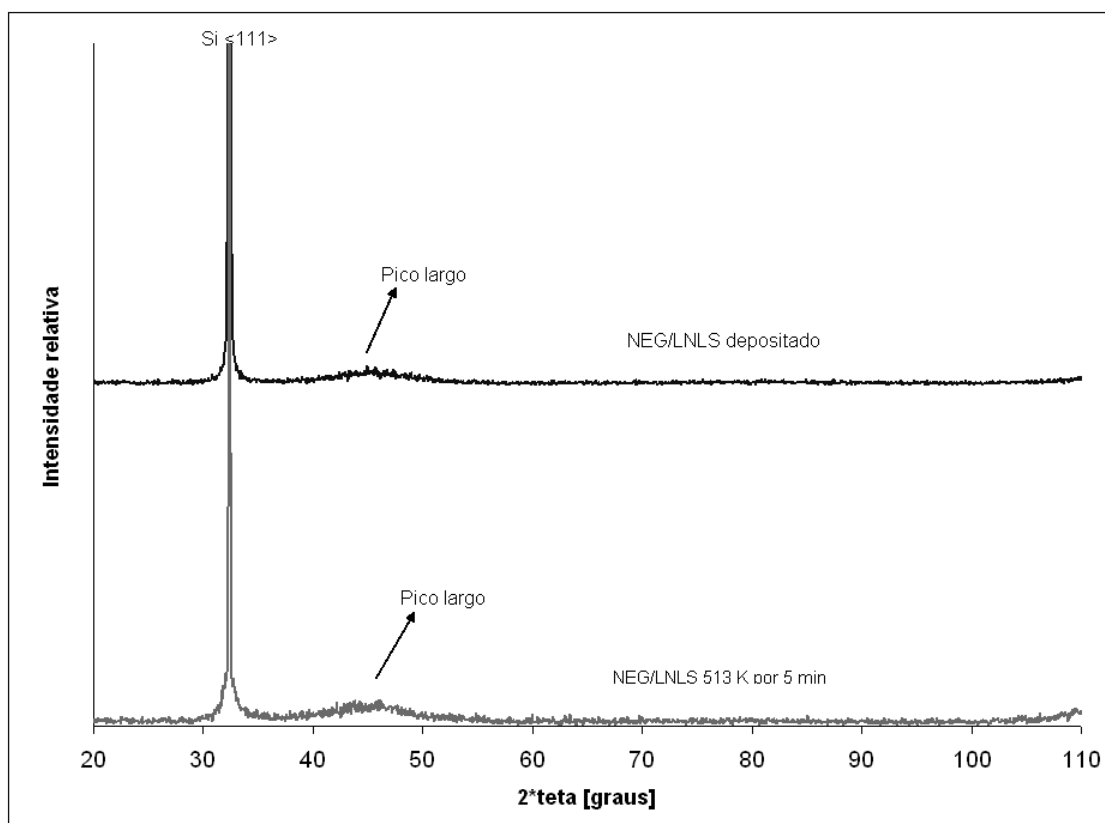


Figura 4.19 Difratoograma do NEG/LNLS comparando os filmes depositados com o tratado termicamente a 513 K por 5 min.

Os erros das medidas de ângulo (<3%) e da largura (<3%) levam a uma estimativa de erro de 6% no tamanho, assim as diferenças de cristalitas são reais e significativas (tabela 4.15). Isto mostra que existe um crescimento dos cristalitas do material mesmo a baixas temperaturas de ativação. O motivo provável da diferença de tamanhos nas amostras antes do tratamento térmico pode ser que a amostra NEG/LNLS foi depositada em um sistema a temperatura ambiente (≈ 300 K) e a amostra NEG/SAES num sistema com a temperatura de 423 K, favorecendo ao crescimento dos cristalitas.

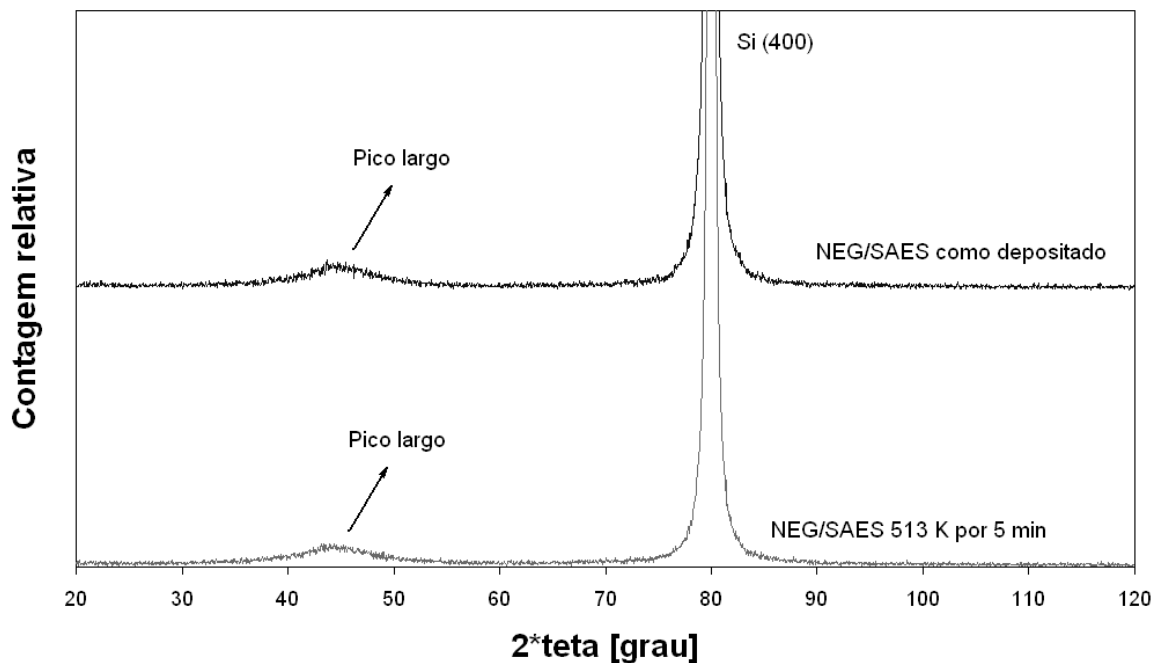


Figura 4.20 Difratoograma do NEG/SAES comparando o filme depositado com o tratado termicamente a 513 K por 5 min.

Uma estimativa da temperatura de fusão para a liga NEG levando em conta o tamanho dos cristalitas experimentais seria interessante, mas as teorias disponíveis só têm validade para tamanhos $\gg 2-4$ nm [95]. Iremos apresentar a temperatura de fusão e recristalização no limite inferior do que se conhece. Supondo o tamanho do grão na faixa de 2 nm, temperatura de fusão da liga em 1750 K (figura 4.14), temperatura de recozimento de aproximadamente 55 % da temperatura de fusão e a composição química de

20% Ti, 30% Zr e 50% V, calculamos com [95] que as novas temperaturas de fusão e recristalização serão 782 K e 437 K respectivamente. Podemos notar aqui que a temperatura de recristalização esta muito próxima da temperatura do tratamento térmico indicando que poderia ocorrer o crescimento dos cristalitos.

Tabela 4.15 Ângulos, larguras e tamanhos dos cristalitos dos picos largos encontrados nas amostras de NEG/LNLS e NEG/SAES.

Filme	2θ [grau]	Largura [grau]	Tamanho do cristalito [nm]
NEG/LNLS	45,5	10,4	1,4
NEG/LNLS aquecido	44,9	9,0	1,6
NEG/SAES	44,7	9,2	1,5
NEG/SAES aquecido	44,3	8,2	1,7

4.6 ESPECTROMETRIA DE RETROESPALHAMENTO DE RUTHERFORD

Foram executadas duas séries de medidas a fim de avaliar a qualidade composicional e comprovar o comportamento do perfil de oxigênio nas amostras descritas através da técnica de RBS. Foram preparadas amostras de NEG/LNLS no sistema de deposição do LNLS sobre UDAC. Na primeira série, 3 amostras foram usadas nesta avaliação, uma foi deixada como depositada (amostra neguav-0), uma foi tratada termicamente a 373 K por 5 min em atmosfera 100% de O₂ (amostra neguav-100-5) e outra tratada termicamente a

423 k por 5 min em atmosfera 100% de O₂ (amostra neguav-150-5). A figura 4.21 apresenta os espectros de RBS para estas amostras.

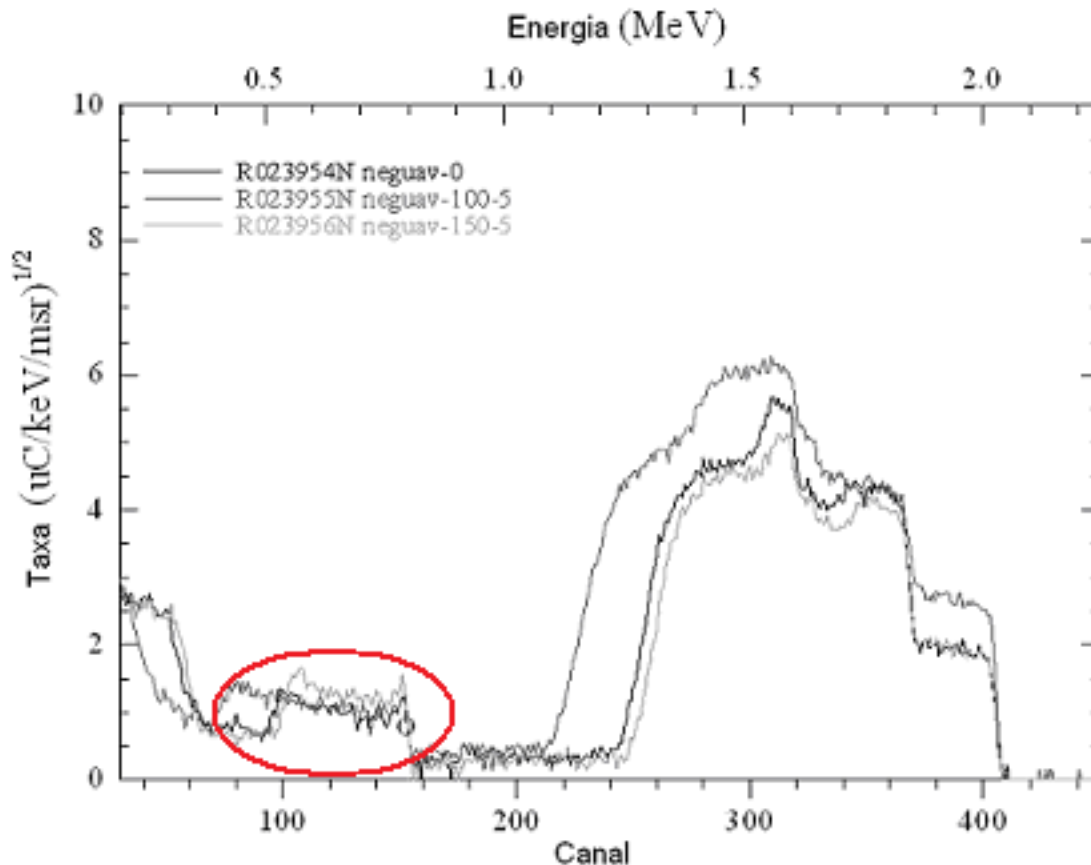


Figura 4.21 No destaque degrau do oxigênio definido entre os canais 100-170 para as amostras neguav-0 e neguav-150-5, e um pouco mais longo 75-170 para a amostra neguav-100-5 cujo filme é mais espesso.

Usando o espectro da amostra neguav-0, é apresentada em detalhes a simulação da composição e do perfil dos elementos presentes na amostra. A figura 4.22 mostra o resultado. Os valores do Ti e do V serão sempre apresentados na forma de soma, pois são muito próximos em massa (diferença entre massas de 6%), o que dificulta uma distinção precisa. Na simulação para melhor reproduzir as variações composicionais em profundidade, o filme foi dividido em duas camadas, uma mais superficial com espessura de 3800 Å e composição atômica Ti+V de 63 %, Zr 15 %, O 21% e Hf 1% e uma segunda

camada (na interface do filme com o substrato) com espessura de 500 Å, com a seguinte composição: Ti+V 16,5%, Zr 16%, O 65% e Hf 2,2%. A quantidade de oxigênio total na amostra foi de $5,84 \times 10^{17}$ átomos/cm² ± 5 %.

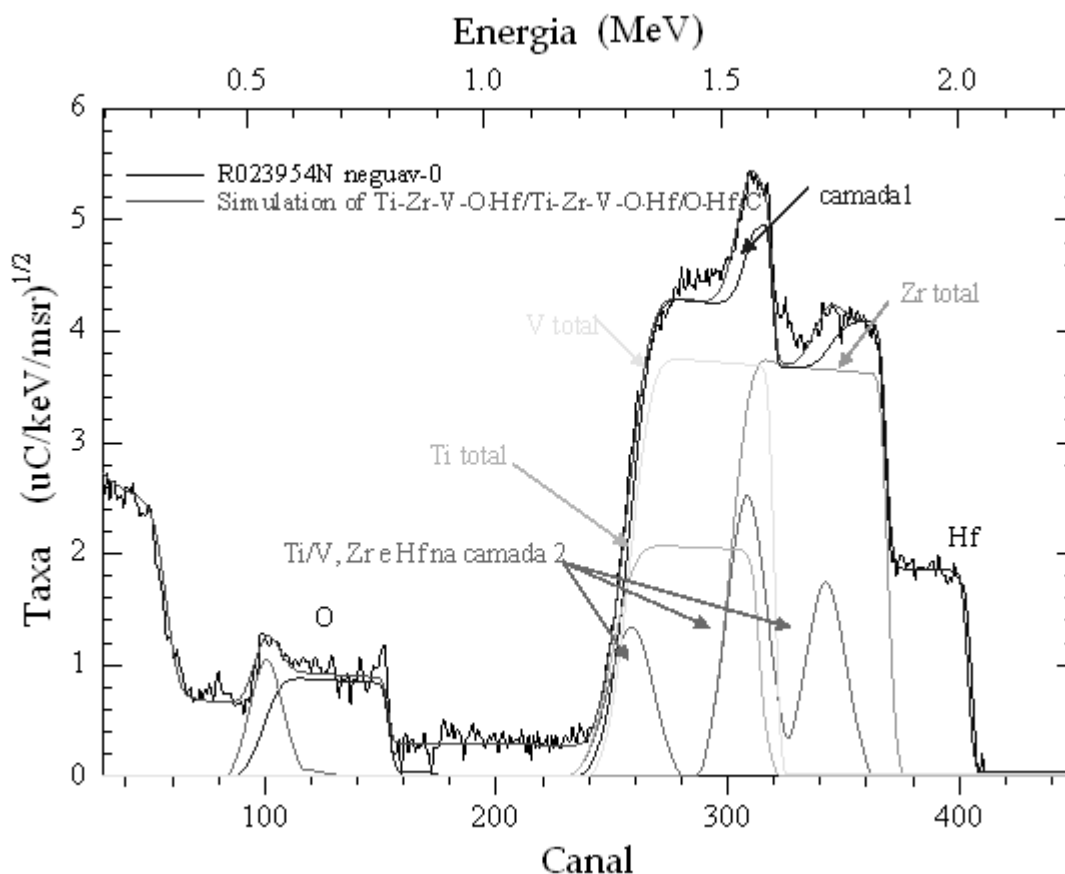


Figura 4.22 Simulação da composição e distribuição dos elementos encontrados no espectro da amostra neguav-0. Para melhor reproduzir as variações composicionais em profundidade o filme foi simulado como duas camadas com composição distinta.

Esta mesma análise foi feita para a amostra neguav-100-5 e apresentou os seguintes resultados, camada mais superficial com 5600 Å, com a composição atômica Ti+V de 64 %, Zr 12 %, O 21% e Hf 2,1%. A segunda camada (na interface do filme com o substrato) com 400 Å, com a composição de Zr 25%, O 72% ($Zr_1O_{2,8}$) e Hf 2%. A quantidade de oxigênio total da amostra foi: de $8,23 \times 10^{17}$ átomos/cm² ± 5 %. O resultado para a amostra neguav-150-5

foi: camada inicial com 4100 Å com a composição atômica Ti+V de 54 %, Zr 12 %, O 33% e Hf 1%, na segunda temos camada com 400 Å, com a composição de Zr 17%, O 81% ($Zr_1O_{4,7}$) e Hf 1,2%. A quantidade de oxigênio total da amostra foi de $8,59 \times 10^{17}$ átomos/cm² \pm 5 %. Uma vez que o oxigênio permeia o filme inteiro, a quantidade de oxigênio deve ser normalizada para alguma espessura característica do filme. Todavia as composições dos filmes analisados variam. Nesse caso, a medida do teor de O simulado, apesar de ter uma incerteza maior, da ordem de 10%, é o resultado que permite comparar os filmes entre si. Assim, de fato, o teor de oxigênio nas amostras neguav-0 e neguav-100-5 são iguais e valem $(21 \pm 2)\%$ e na amostra neguav-150-5 é de $(33 \pm 3)\%$.

Foi possível confirmar a presença de Hf, que era sabida desde o principio, mas que nenhuma das técnicas listadas até aqui foi capaz de identificar. O Hf está presente com 1% em peso no fio de Zr usado para a deposição, indicado no certificado do fornecedor (Neyco, França). O oxigênio parece difundir em todo o filme. Há um maior teor de oxigênio na interface com o substrato em que também o teor de V e Ti é menor, quase nulo. Aparentemente a deposição do filme começa com Zr e só depois adiciona Ti e V. Não há indicação de uma oxidação superficial e um transporte de oxigênio através do filme. É provável a codeposição do oxigênio durante a produção do filme. O maior teor de oxigênio na interface com o substrato pode ser devido ao procedimento de limpeza do substrato e da pressão inicial na faixa de 7×10^{-4} Pa, sem procedimento de aquecimento e com vedações de Viton. Um sistema nesta condição após 18 h de bombeamento apresenta essencialmente uma atmosfera de água e pode-se manter a presença da pressão parcial relativamente estável durante toda a deposição devido ao restante do sistema servir de fonte.

A presença de hidrogênio no filme não é clara, mas pode em parte explicar a dificuldade de ajuste da simulação ou uma provável variação no teor de Zr (entre os canais 320-340 e 260-300, figura 4.21). Com os problemas indicados nesta primeira análise, uma série de melhorias foram implementadas para a deposição de novas amostras. Neste caso, a pressão inicial de

deposição foi baixada até 10^{-6} Pa com a troca dos anéis de Viton por vedações metálicas de Cu e um procedimento de aquecimento rápido até 400 K por 30 min. Os parâmetros do processo de deposição foram ajustados para garantir mais homogeneidade e diminuir a espessura do filme para melhorar a análise. Neste caso, duas amostras de NEG/LNLS foram transportadas em vácuo para garantir um mínimo de presença de O_2 na amostra. Amostras de Au tratadas termicamente também foram incluídas nesta série. A figura 4.23 apresenta os espectros das amostras transportadas em vácuo (neguav-00), mesma amostra tratada no ar (neguav-00A) a 353 K por 30 min, segunda amostra transportada em vácuo (neguav-0-1), mas exposta ao ar por 70 min em temperatura ambiente de 297 K. As composições totais dadas pela simulação e a quantidade de oxigênio estão na tabela 4.16.

Tabela 4.16 Espessura e composição dos elementos nos filmes em % atômica.

Filme	Espessura [Å]	Ti+V [%]	Zr [%]	O [%]
neguav-00	1610	69,0	18,5	12,1
neguav-00A	1740	64,0	18,3	13,5
neguav-0-1	1690	68,0	18,4	17,2

A simulação ainda indicou a presença de alguns elementos, em valores pequenos (contaminantes), para chegar num bom ajuste com os dados experimentais, que são P, Si e Au. Os dois primeiros são impurezas presentes no fio de V em valores $< 0,02$ % peso, e o Au vem do próprio sistema de deposição, já que entre uma deposição de NEG e Au não foi tomado o cuidado de se limpar o suporte de amostras e a câmara de vácuo. Sendo a taxa de pulverização para o Au com o uso de Ar aproximadamente 5 vezes maior que a do Ti, Zr e V, o que torna mais fácil retirar o Au do suporte para a amostra e bem mais difícil tirar o Ti, Zr e V do suporte na deposição de Au.

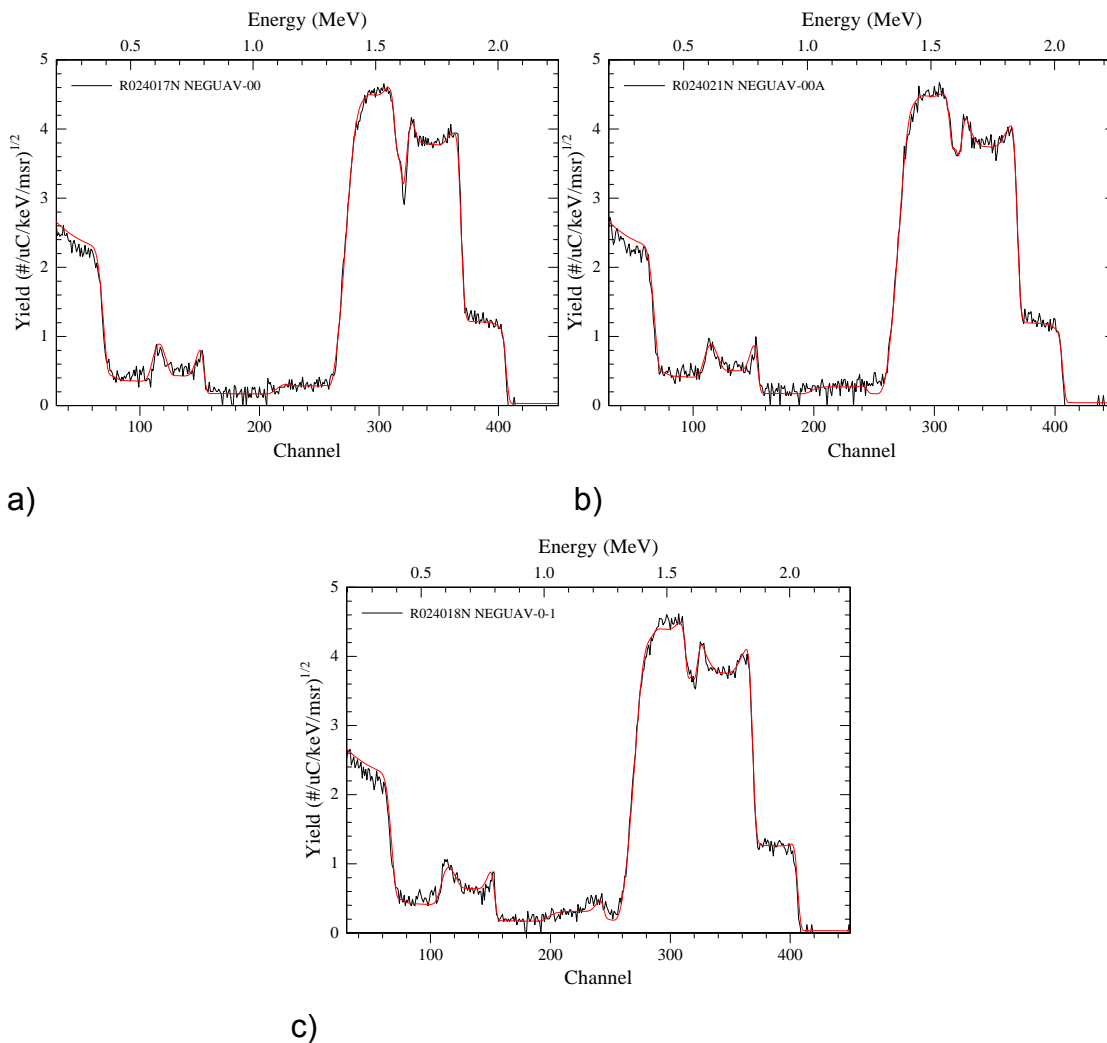


Figura 4.23 Sequência de espectros: amostra transportada em vácuo a), mesma amostra exposta ao ar por 30 min, temperatura 353 K b); segunda amostra transportada em vácuo exposta ao ar 70 min, temperatura 297 K c).

Uma vez que o oxigênio permeia o filme inteiro, a quantidade de oxigênio deve ser normalizada para a composição total do filme. Neste caso, os filmes são bem mais homogêneos e a medida do teor de O simulado, com uma incerteza da ordem de 10 %, é o resultado que permite comparar os filmes entre si. Assim, de fato, o teor de oxigênio nas amostras neguav-00 é $(12,1 \pm 1,2)$ %, neguav-00A é $(13,5 \pm 1,4)$ % e na amostra neguav-0-1 é de $(17,2 \pm 1,7)$ %, sendo a diferença claramente significativa apenas para esta última. Novamente nestas amostras fica clara a existência de uma espessura

bem definida, com a presença quase que exclusiva de Zr e O na interface com o substrato, só que agora com valores bem menores, e foi possível identificar a presença de uma camada superficial com uma concentração mais alta de oxigênio (Tabela 4.17) e sensível à exposição ao ar e à temperatura. A incerteza experimental estimada para a tabela 4.16 é de Zr \pm 5%, (Ti+V) \pm 7% e O \pm 10%. Incerteza na espessura total \pm 10 Å. A espessura de cada camada foi ajustada visando a melhor simulação. Neste caso não é possível identificar claramente uma diferença significativa entre amostras, nas duas regiões detalhadas. Pelos resultados obtidos, a baixa temperatura parece que a variável tempo de exposição ser mais relevante que a temperatura.

Tabela 4.17 Espessura e composição das camadas de interface e de superfície.

Amostra	camada	Espessura [Å]	Ti+V [%]	Zr [%]	O [%]
neguav-00	interface	65	0	53	47
	superfície	185	60	15	25
neguav-0A	interface	54	0	53	47
	superfície	184	55	17	29
neguav-0-1	Interface	54	0	50	50
	superfície	185	54	18	28

Outra série de amostras foi tratada em atmosfera de O₂. A figura 4.24 apresenta os espectros das amostras, na seqüência: amostra tratada termicamente a 423 K por 5 min (neguav-150-5), amostra tratada termicamente a 423 K por 15 min (neguav-150-15) e amostra tratada a 473 K por 15 min (neguav-200-15). As composições na superfície e a quantidade de oxigênio foram analisadas pela simulação e estão na tabela 4.18. A incerteza experimental estimada é de Zr \pm 5%, (Ti+V) \pm 7% e O \pm 10%. Incerteza na espessura total é \pm 10 Å. A espessura de cada camada foi ajustada visando a melhor simulação.

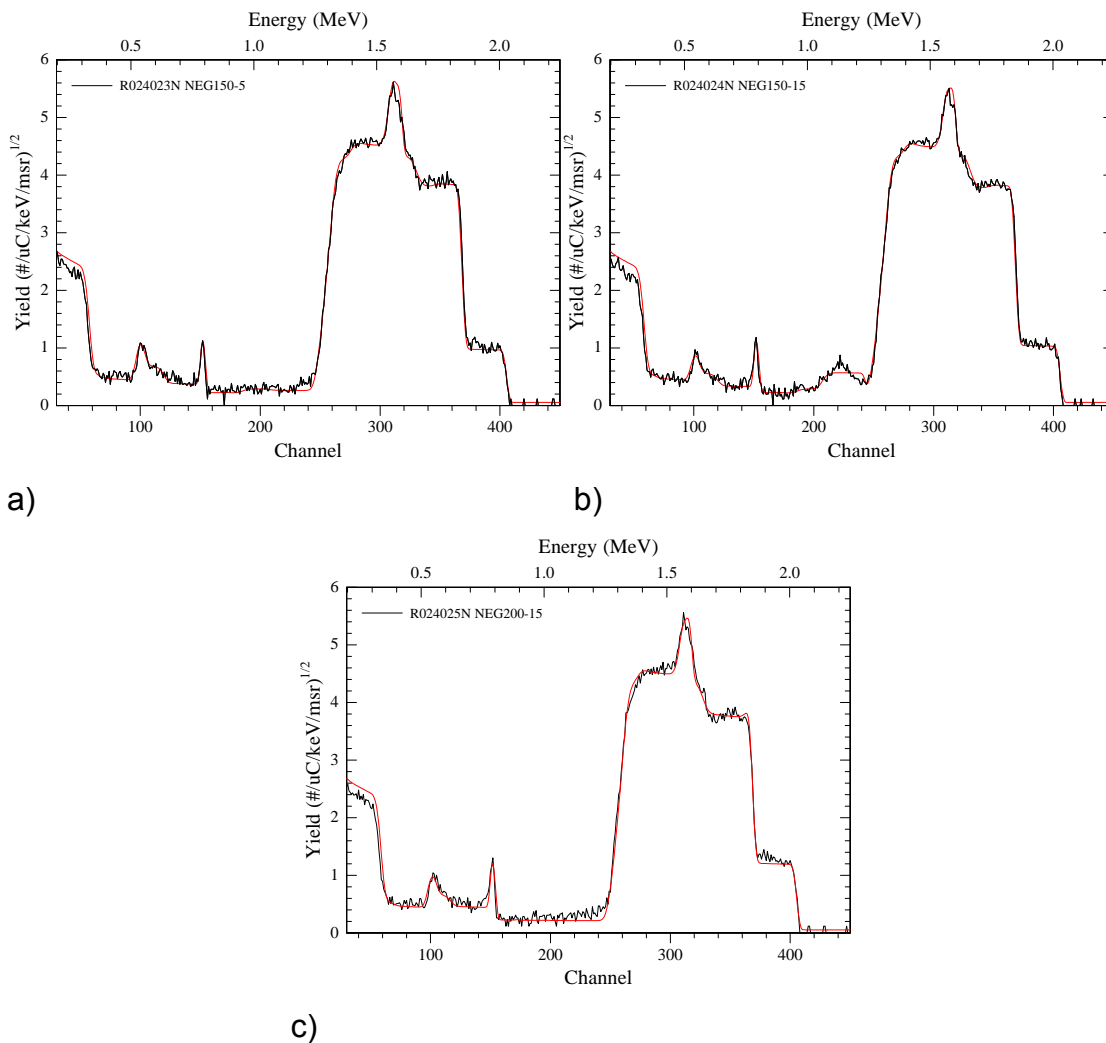


Figura 4.24 Seqüência de espectros das amostras, tratadas termicamente a) em 423 K por 5 min b); em 423 K por 15 min b) e c) em 473 K por 15 min.

Tabela 4.18 Espessura da camada superficial e composição.

Filme	Espessura [Å]	Ti+V [%]	Zr [%]	O [%]
neguav-150-5 423 K por 5 min	75	24	3	73
neguav-150-15 423 K por 15 min	75	32	3	65
neguav-200-15 73 K por 15min	96	16	2	82

Podemos notar que os resultados referentes às amostras que foram tratadas a 423K não parecem ter coerência, pois a amostra com tempo maior apresentou menos oxigênio. Uma possível explicação seria uma diferença no tempo de exposição ao ar não documentada nestas amostras. Por outro lado, a terceira amostra apresenta o maior teor de oxigênio na superfície, como esperado, devido à temperatura usada no tratamento térmico ser mais alta.

Nas amostras de Au, o teor de oxigênio está abaixo do limite de detecção da ordem de 10^{14} átomos/cm², onde não foi possível detectar oxigênio nas amostras; a figura 4.25 apresenta os espectros. A temperatura usada no tratamento térmico do Au corresponde aproximadamente à temperatura de fusão da amostra para o caso de grãos pequenos.

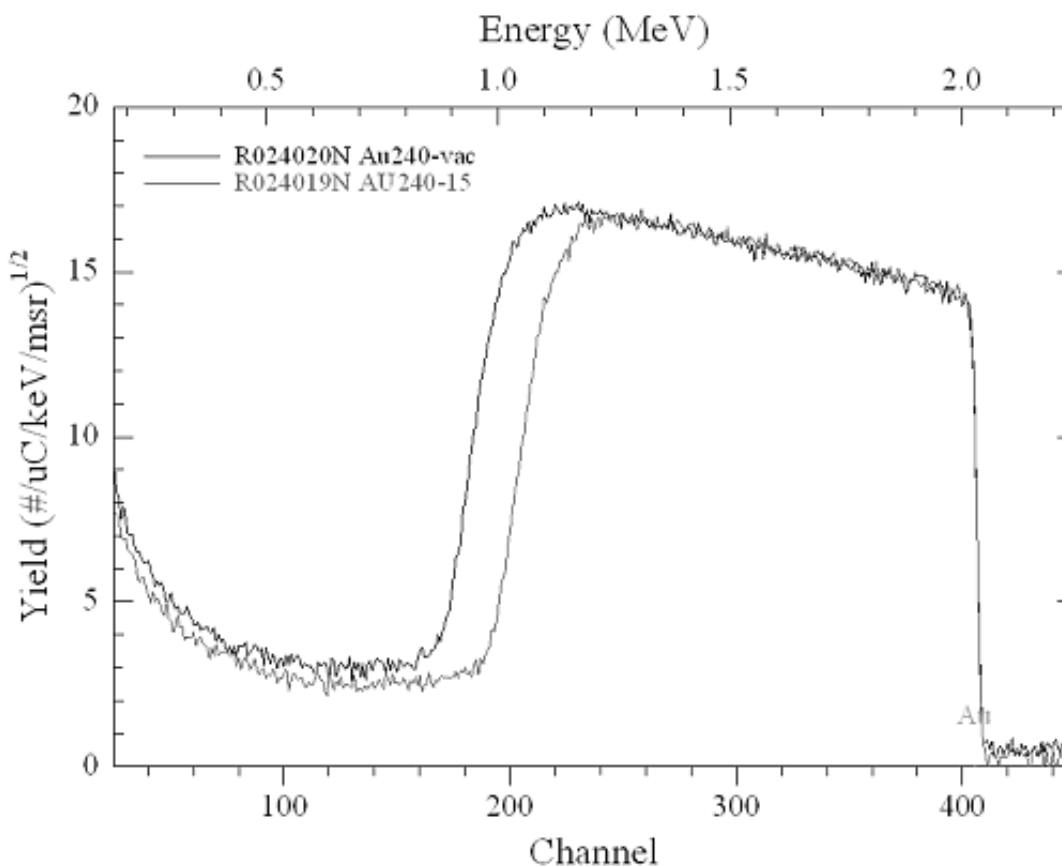


Figura 4.25 Amostras de Au como depositada a) e após tratamento térmico em atmosfera de O₂ a 513 K por 15 min b).

4.7 DESSORÇÃO ESTIMULADA POR FÓTONS

Os experimentos de Dessorção Estimulada por Fótons (DEF) analisam o aumento de pressão na câmara de experimento gerado pelo feixe de radiação síncrotron atingindo a amostra a ser estudada. Nas medidas qualitativas e quantitativas são necessárias uma série de calibrações e conversões que estão detalhadas em [84]. Os resultados serão apresentados como coeficiente de dessorção de moléculas por fótons, que é definido como:

$$\eta_f = \frac{G * V_i * \Delta P_i}{N_f} \quad (4.1)$$

Onde: η_f coeficiente de dessorção para fótons [moléculas/fótons]; G fator de conversão da quantidade de gás [Pa.] em quantidade de moléculas, que em 1 l e 1 Pa a 300 K é $2,41 \times 10^{19}$; V_i velocidade de bombeamento para o gás i [l/s]; ΔP_i incremento de pressão do gás i [Pa]; N_f número de fótons incidindo na amostra [fótons/s]. Este último valor é calculado para cada medida de ΔP_i a partir da medida de corrente do anel, usando o programa XOP (versão 2.1 <http://www.esrf.eu/computing/scientific/xop2.1/>). Tanto os medidores de vácuo como o analisador de gás foram calibrados contra o mesmo padrão *in situ*, usando a técnica descrita em [96] contendo um erro de $\pm 10\%$. Os gases analisados foram H₂, CH₄, CO e CO₂, antes e depois da ativação da amostra a 513 K por 1 h, até a dose de 10^{19} fótons. A tabela 4.19 apresenta os valores de V_i para os gases analisados em função da condutância do sistema com diâmetro de 3 cm.

Tabela 4.19 Valores das velocidades de bombeamento para os gases estudados [84].

Massa [uma]	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
V [l/s]	314,9	111,3	84,2	67,1

Foram comparadas as medidas das seguintes amostras: aço inoxidável ABNT 316 L (espessura 3 mm), Au (espessura ≈ 820 nm) sobre aço inoxidável ABNT 316 L (espessura 3 mm), NEG/LNLS (espessura ≈ 700 nm) sobre Cu (espessura 3 mm) e NEG/SAES (espessura ≈ 680 nm) sobre Si (111) (espessura 220 μm). A figura 4.26 apresenta a variação de pressão total equivalente de nitrogênio das amostras sem ativação. O comportamento dos gases segue aproximadamente um decréscimo linear num gráfico log-log. O comportamento da amostra de NEG/SAES deixa claro o problema da exposição prolongada do NEG à atmosfera, pois há uma adsorção de uma quantidade de gás considerável, além de evidenciar o processo de ativação via o feixe de radiação síncrotron devido ao aumento da temperatura, pois o substrato de Si é um condutor térmico precário, mesmo sendo a potência total baixa $\approx 3,1$ W, pois a densidade de potência é alta ($4,1$ W/cm²). Os coeficientes de dessorção iniciais e finais têm uma diferença menor que um fator 10.

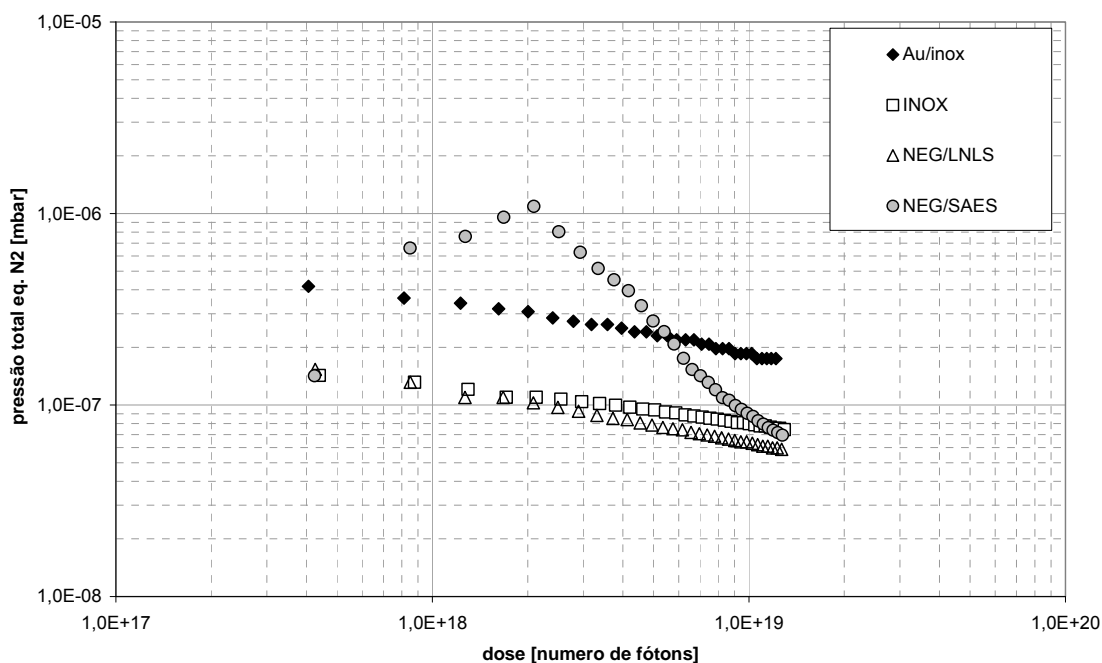


Figura 4.26 Gráfico do aumento de pressão total equivalente de nitrogênio devido a dessorção induzida pelos fótons sem ativação térmica.

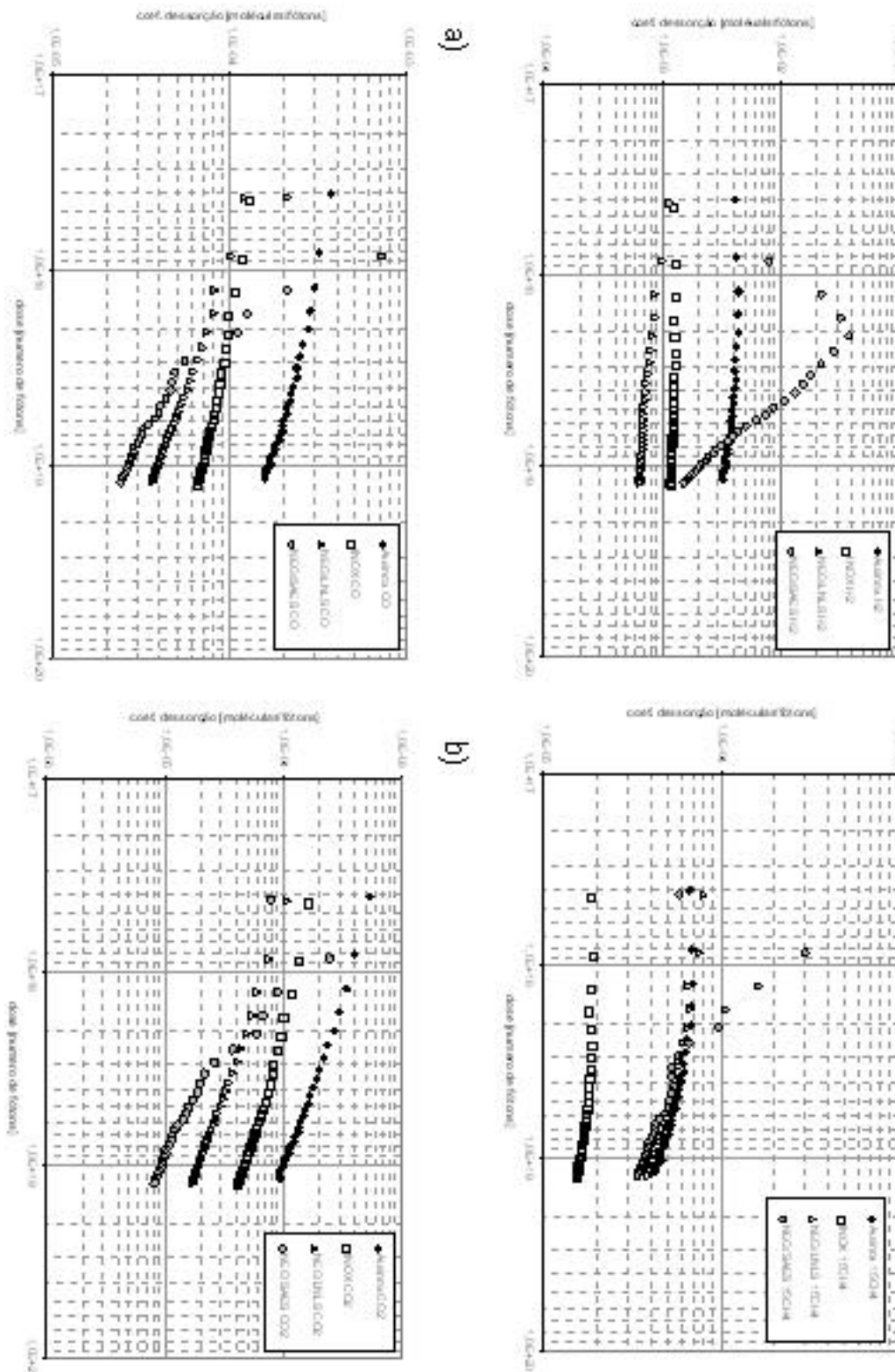


Figura 4.27 Dessorção induzida por fótons nas amostras antes da ativação térmica: H_2 a); CH_4 b); CO c); CO_2 d).

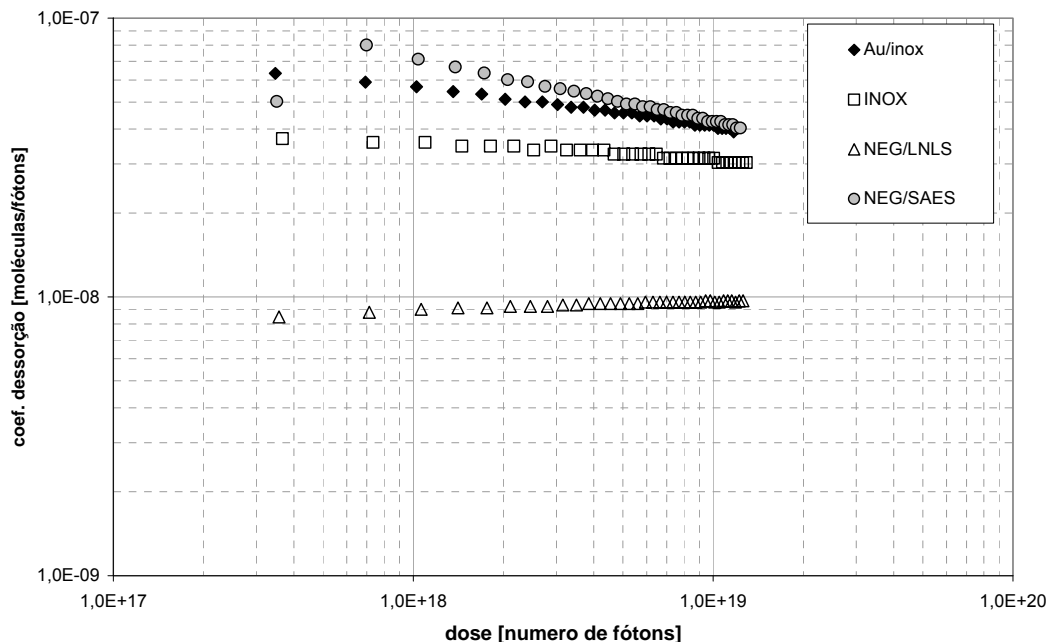


Figura 4.28 Gráfico da variação de pressão total equivalente nitrogênio devido a dessorção induzida pelos fótons com ativação térmica das amostras.

A figura 4.27 apresenta o comportamento dos coeficientes de dessorção por gás, H_2 , CH_4 , CO e CO_2 , comparando as amostras. Podemos notar que em todos os gases o comportamento de dessorção devido à ativação da amostra NEG/SAES é presente. Observando o comportamento por gás, podemos dizer que os gases CO e CO_2 têm o mesmo comportamento para todas as amostras NEG/LNLS, ABNT 316L e Au. O comportamento para os gases H_2 e CH_4 são semelhantes mas diferentes dos outros gases citados. Superfícies nas quais uma deposição de filme fino para ultra-alto vácuo foram feitas não são passíveis de serem lavadas pelos processos usuais, assim todas apresentaram a mesma contaminação de exposição ao ar, com excesso do aço inoxidável 316L. Nos gases com oxigênio o processo de ativação do NEG/SAES levou a um coeficiente de dessorção final mais baixo relativamente ao inicial, mas nos casos do gás hidrogênio isso não foi verdade, podendo indicar que os processos de difusão para o oxigênio/carbono e hidrogênio são ativados em temperaturas distintas. Podemos ver isso também no deslocamento do pico de dessorção da amostra de NEG/SAES ocorrer em doses distintas, sendo o

hidrogênio na dose de 2×10^{18} fótons e no CH_4 , CO e CO_2 em $8,5 \times 10^{17}$ fótons, isto é, a amostra precisou de mais tempo para aquecer e atingir a temperatura de difusão para cada gás. Todas as outras amostras apresentaram um comportamento muito estável para os gases com hidrogênio, indicando que possuem uma quantidade razoável em sua superfície deste gás, para os gases com oxigênio o comportamento indicou um processo de limpeza por uma diminuição mais acentuada da dessorção.

A figura 4.28 apresenta a curva de dessorção para a pressão total equivalente N_2 das amostras com ativação a 523 K por 1 h na faixa de 10^{-4} Pa na antecâmara do sistema de medida. O comportamento dos gases é linear num gráfico log-log, mas podendo ser decrescente ou crescente.

O comportamento da amostra de NEG/SAES apresenta evidências do processo de ativação via o feixe de radiação síncrotron ser ainda relevante devido ao aumento de temperatura. As dessorções iniciais e finais têm uma diferença menor que um fator 10, só que agora os valores iniciais podem ser um fator 100 vezes menor que o antes da ativação.

O comportamento da amostra de NEG/LNLS parecer indicar que o valor da dessorção é tão baixo após a ativação que ela acaba sendo saturada pela pressão de fundo do sistema (readsorção), isto é, a amostra esta bombeando numa taxa mais alta que dessorção provocada pela radiação síncrotron. É de se notar que a amostra de NEG/SAES acabou tendo o pior desempenho, sendo semelhante ao Au e o aço inoxidável é melhor. Isso provavelmente não será verdade para exposições mais prolongadas, devido à taxa de dessorção do NEG/SAES decrescer mais rapidamente que as outras amostras.

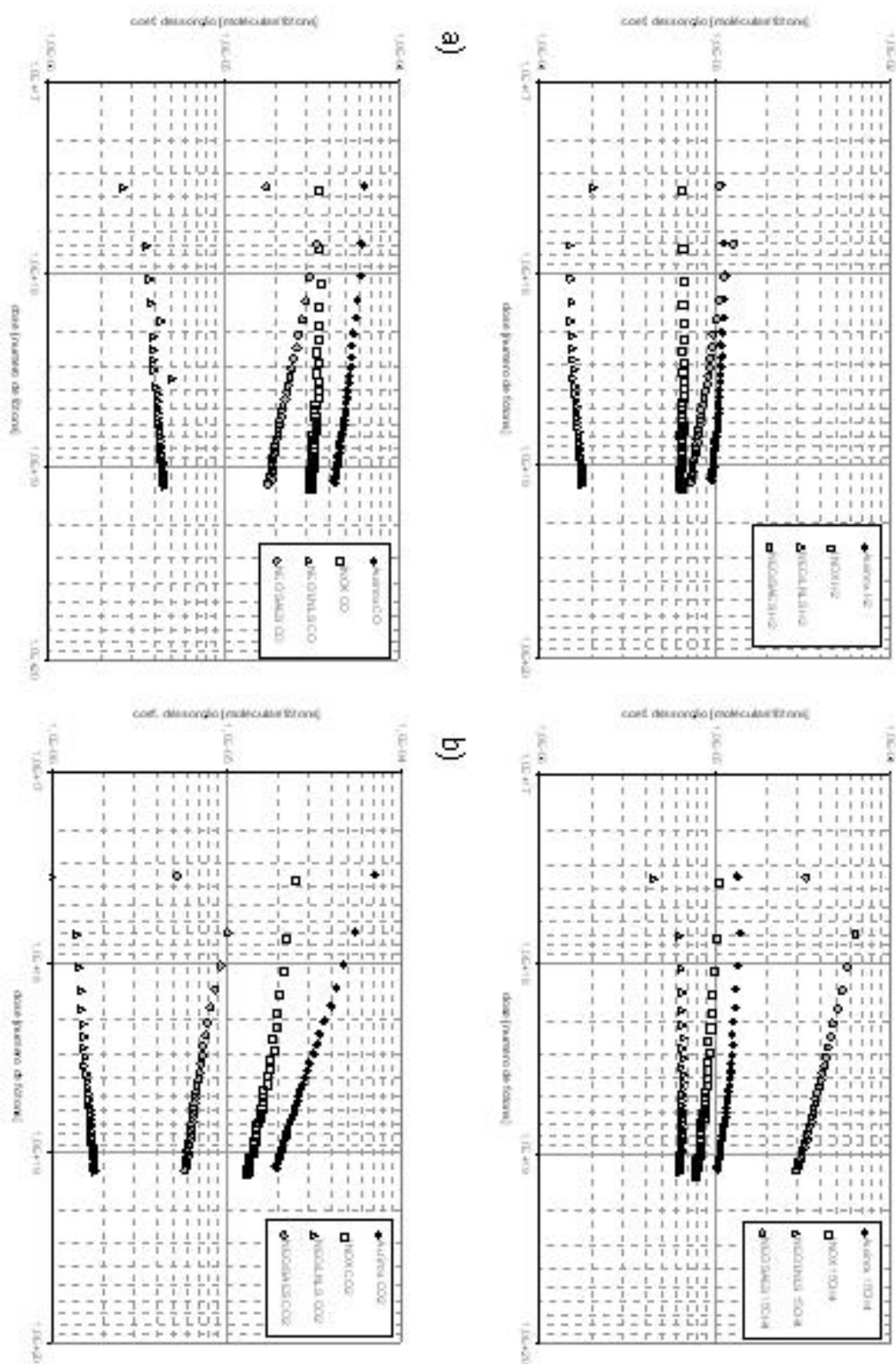


Figura 4.29 Dessorção induzida por fótons nas amostras após ativação térmica: H_2 a); CH_4 b); CO c); CO_2 d).

A figura 4.29 apresenta o comportamento dos coeficientes de dessorção por gás, H₂, CH₄, CO e CO₂, comparando as amostras. Podemos notar que em todos os gases o comportamento de dessorção devido à ativação da amostra NEG/SAES ainda está presente. Analisando as amostras para cada gás podemos separar em 3 comportamentos distintos. Os valores de dessorção para o hidrogênio apresentaram os mesmos resultados que antes do tratamento térmico, só que com os valores iniciais praticamente um fator 10 vezes menores, com o Au tendo o pior desempenho e na seqüência o aço inoxidável, o NEG/SAES inicia próximo e com a ativação vai diminuindo mais rapidamente a dessorção, o NEG/LNLS mostra os melhores valores e com o comportamento de bombeamento já descrito. O metano tem como pior amostra o NEG/SAES, tendo valores de dessorção próximos de antes do aquecimento, seguido do Au e do aço inoxidável, com valores muito próximos. Ressaltando que somente o Au teve a dessorção reduzida significativamente, a amostra NEG/LNLS novamente tem o comportamento de bombeamento, só que de forma menos intensa. Os comportamentos para o CO e o CO₂ foram semelhantes, com os valores iniciais 10 vezes menores para as amostras de Au, aço inoxidável e NEG/SAES. Já a amostra NEG/LNLS teve sua dessorção reduzida por um fator 100 vezes menor, o comportamento de bombeamento novamente é claramente presente. Podemos notar que os picos de dessorção da amostra NEG/SAES passaram a ser menor e todos ocorreram na mesma dose (7×10^{17} fótons) e, conseqüentemente, mesma temperatura.

DISCUSSÃO

As análises empregadas neste trabalho procuravam estudar o comportamento das amostras quanto a suas características de adsorção de gases por ativação térmica. A motivação é a falta de entendimento claro do aumento da temperatura de ativação, em deposições de NEG feitas em câmaras de vácuo, de forma mais rápida e significativa que as ligas usadas comercialmente. As técnicas foram escolhidas para revelarem o comportamento e mudanças ativados por temperatura tanto da estrutura atômica, composição e reatividade química além da morfologia e comportamento sob radiação. A tabela 5.1 resume as técnicas e seus objetivos.

Tabela 5.1 Listagem das técnicas empregadas e seus objetivos de análise.

Técnica	Objetivos
AFM	- Morfologia de superfície: rugosidade e área superficial
FEG-	- Morfologia de superfície e seção transversal
SEM/EDS	- Composição química
HRTEM	-Morfologia e tamanho de grãos - Estrutura cristalina
XRD	- Tamanho de grão -Estrutura cristalina
XPS	-Estados de oxidação -Composição química semi-quantitativa
RBS	- Difusão de oxigênio - Composição química
DEF	-Reatividade química por interação com radiação

O uso de amostras de Au teve como objetivo deixar clara a influência da mudança de comportamento terem origens química ou física, decorrentes da falta ou muito baixa atividade química com os gases de interesse nas

condições de uso mostradas. Os resultados principais de cada técnica-foram resumidos na tabela 5.2.

Tabela 5.2 Listagem das técnicas empregadas e seus resultados.

Técnica	Resultados
AFM	- Tratamento térmico modifica a morfologia da superfície das amostras, mas mantém a área superficial,
FEG-SEM/EDS	- Morfologias das superfícies e da secções laterais indicam deposições do tipo DZM, 1 - Composição química dos NEG esta dentro do procurado conforme literatura,
HRTEM	- Estrutura provável do NEG é uma CFC, - Crescimento dos grãos devido a efeitos termodinâmicos iniciados por temperaturas menores que as de ativação,
XRD	- Tamanhos de grãos crescem com o tratamenot térmico: Au de 20 para 292 nm e NEG de 1,37 para até 1,71 nm, - Estrutura do NEG não reconhecida devido ao tamanho nanométrico dos cristalitos,
XPS	- Superfície com óxidos metálicos (inclusive do Au), e presença excessiva de carbono, tratamento térmico não mudou as seperfícies, - Composição superficial das amostras apresentou resultados compatíveis com a literatura,
RBS	- Oxigênio apresenta concentração alta em interfaces sub-filmes e superficial - A distribuição mostrou um dinâmica de formação da deposição do filme não conhecida na literatura
DEF	- Processo de difusão ativado por temperatura, diminuição da concentração superficial dos gases de forma acentuada

As técnicas de microscopia ligadas a morfologia dos filmes indicam que existe uma dinâmica de mudanças estruturais do filme que são iniciadas em temperaturas muito abaixo das usadas no processo de ativação. Na realidade o processo de crescimento de grãos é iniciado na própria deposição e tem efeitos permanentes e cumulativos no material. Esse efeito é ainda mais pronunciado no Au, já que sua temperatura de fusão é mais baixa que a dos elementos da liga NEG, fazendo com que os grãos fiquem pequenos o suficiente para mudar drasticamente a temperatura de fusão. Isso inclui a reatividade química desta amostra apresentando óxidos de Au e uma excessiva quantidade de carbono, mesmo sendo o elemento muito pouco reativo. A estrutura química não ficou completamente elucidada no caso das ligas de NEG, mas as imagens de HRTEM indicam uma estrutura cúbica de face centrada, típica de materiais com grande capacidade de adsorção de gases.

A falta de indicativos de mudança no estado de oxidação das amostras (análise por XPS) está mais relacionada à incapacidade técnica do equipamento obter uma pressão mais baixa durante a medida que a falta de reatividade. Isso ficou claro nas medidas de DEF onde a amostra NEG feita no LNLS por serem mais recente e indicar um processo de oxidação e difusão de gases muito mais acentuado que a amostra de NEG oferecida pelas SAES Getter. Estas últimas depositadas em temperatura mais alta e exposta a pressão ambiente por muito mais tempo. As amostras de Au contiveram mais gases que o esperado na superfície, como indicado pela análise de DEF.

Os detalhes de formação da deposição de NEG apresentaram características não encontradas na literatura e levam a deduzir que ainda não entendemos claramente a dinâmica de formação da liga. Podemos ver que parte do comportamento da liga NEG “envelhecer”, não se trata de saturação do material exclusivamente por difusão de oxigênio, mas ao crescimento dos grãos devido a temperatura e consequente aumento da temperatura de difusão. Isto é, se uma amostra da deposição for ativada a uma dada temperatura, não será mais possível reativá-la em temperatura mais baixa.

6 CONCLUSÃO

As amostras de Au, NEG/LNLS e NEG/SAES foram analisadas por técnicas de superfície, AFM, FEG-SEM, XPS e DEF, além das técnicas para microestrutura e análise química, EDS, HRTEM, XRD e RBS. As amostras de Au e NEG/LNLS foram produzidas em laboratório num sistema montado especificamente para isso e as amostras de NEG/SAES foram oferecidas pelo fabricante SAES Getters, Itália.

As amostras de NEG/LNLS apresentaram grãos menores que 5 nm, observados por HRTEM e XRD, e esta microestrutura possui importante contribuição para a ativação em baixa temperatura.

Partindo das análises obtidas tivemos as seguintes conclusões:

1. O sistema montado em laboratório para a deposição de filmes finos por DMC permite a obtenção de materiais com propriedades compatíveis com a aplicação em ultra-alto vácuo;
2. O filme de Au apresentou grãos menores que 20 nm, o que levou a temperatura de fusão baixar para perto de 513 K;
3. Foi possível oxidar a amostra de Au e não houve indicação de oxigênio dissolvido;
4. A estrutura cristalina provável do NEG/LNLS é cúbica de face centrada, com grãos menores que 5 nm;
5. Tratamentos térmicos mesmo em temperatura mínima de ativação (453 K por 2 h) ativam o crescimento dos grãos do filme, indicando um envelhecimento, por aumento da temperatura de ativação do material, independente da saturação por oxigênio, .

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo uma lista de sugestões de trabalhos:

1. Caracterizar a liga TiZrV do ponto de vista cristalográfico;
2. Medidas de XAFS para a liga TiZrV com aquecimento até 573 K á vácuo e com O₂;
3. Medidas de DSC para amostras espessas (> 1 μ m);
4. Produzir amostras de Au com tamanho de grão <10 nm e medir oxidação superficial (XPS) e difusão de oxigênio (RBS).

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pisani, C; Della Porta, P. A nonevaporable getter cartridge for use in UHV systems and in appendage pumps. *Supplemento al Nuovo Cimento*, v. 5, n. 1, p. 261-263, 1967.
- [2] Della Porta, P. Vacuum and Gettering Problems in Electron tubes and lamps of both filament and discharge types. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v. 9, n. 1, p. 532-538, 1972.
- [3] Kuus, G. Selective gettering of hydrogen in high pressure metal iodide lamps. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v. 13, n. 3, p. 728-733, 1976.
- [4] Engelsen, D. D.; Ferrario, B. Gettering by Ba films in color cathode ray tubes. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, v. 22, n. 2, p. 809-817, 2004.
- [5] Kim, K.C.; et al. Development of thin film getters suitable for field-emission display in high vacuum systems. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v. 22, n. 5, p. 2533-2537, 2004.
- [6] Prodromides, A.E.; Scheuerlein, C.; Taborelli, M. Lowering the activation temperature of TiZrV non-evaporable getter films. *Vacuum*, v. 60, n. 1-2, p. 35-41, 2001.
- [7] Benvenuti, C., et al. Nonevaporable getter films for ultrahigh vacuum applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, v.16, n.1, p. 148-154, 1998.
- [8] Benvenuti, C., et al. Decreasing surface outgassing by thin film getter coatings. *Vacuum*, v. 50, n. 1-2, p. 57-63, 1998.

- [9] Benvenuti, C., et al. A novel route to extreme vacua: the non-evaporable getter thin film coatings. *Vacuum*, v. 53, n. 1-2, p. 219-225, 1999.
- [10] Chiggiato, P.; Kersevan, R. Synchrotron radiation-induced desorption from a NEG-coated vacuum chamber. *Vacuum*, v. 60, n. 1-2, p. 67-72, 2001.
- [11] Henrist, B., et al. The secondary electron yield of TiZr and TiZrV non-evaporable getter thin film coatings. *Applied Surface Science*, v. 172, n.1-2, p. 95-102, 2001.
- [12] Rodrigues, A. R. D., et al. LNLS commissioning and operation. In: *European Particle Accelerator Congress, 1996, Sitges. Proceedings of European Particle Accelerator Congress, Sitges: EPAC, 1996, p.664-666.*
- [13] Ferreira, M. J., et al. LNLS vacuum system. In: *European Particle Accelerator Congress, 1996, Sitges. Proceedings of European Particle Accelerator Congress, Sitges: EPAC, 1996, p.2518-2520.*
- [14] Ferreira, M. J., et al. Vacuum system for the LNLS 500 MeV booster synchrotron. In: *Particle Accelerator Congress, 2001, Chicago. Proceedings of Particle Accelerator Congress, Chicago: PAC, 2001, p.2201-2202.*
- [15] Ferreira, M. J., et al. LNLS vacuum system commissioning. In: *European Particle Accelerator Congress, 1997, Vancouver. Proceedings of Particle Accelerator Congress, Vancouver: PAC, 1997, p.3628-3629.*
- [16] Møller, S. P. Beam-residual gas interaction. *Proceedings of CERN Accelerator School, Vacuum technology, CERN, Geneva, p. 155-163, 1999.*

- [17] Gröbner, O. Dynamic outgassing. Proceedings of CERN Accelerator School, Vacuum technology, CERN, Geneva, p. 127-137, 1999.
- [18] Gomes, P. A. P.; Castro, R. B. Sistema de vácuo para anel de armazenamento do LNLS. Revista Brasileira de aplicações de Vácuo, v. 12, n. 1-2, p. 35-38, 1992.
- [19] Tavares, P. F. Consideration on the minimum gap for the LNLS multipolar wiggler. Comunicação Técnica LNLS, CT03/2001, 2001.
- [20] Tosin, G., et al. Conceptual design of an EPU for VUV radiation production at LNLS. In: European Particle Accelerator Congress, 2006, Edinburgh. Proceedings of European Particle Accelerator Congress, Edinburgh: EPAC, 2006, p.3110-3112.
- [21] Lin, L.; Tavares, P. F. A hybrid multipolar wiggler for protein Crystallography at the LNLS synchrotron light source. Memorando Técnico, MT01/2003 LNLS, 13 p., 2003.
- [22] Ferreira, M. J., et al. Design, construction and commissioning of a NEG coated wiggler vacuum chamber for the LNLS storage ring. In: Particle Accelerator Congress, 2005, Knoxville. Proceedings of Particle Accelerator Congress, Knoxville: PAC, 2005, p.2807-2809.
- [23] Frenkel, J. Theorie der Adsorption und verwandter Erscheinungen. Zeitschrift für Physik, v. 26, n. 1, p. 117-138, 1924.
- [24] Benvenuti, C. A New Pumping Approach for the Large Electron Positron Collider (LEP). Nuclear Instruments and Methods, v. 205, p. 391-401, 1983.

- [25] Benvenuti, C.; Francia, F. Room-temperature pumping characteristics of a Zr-Al nonevaporable getter for individual gases. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, v.6, n.4, p.2528-2534, 1988.
- [26] Benvenuti, C., Extreme vacua – Achievements and expectations. *Physica Script*, v. T22, p. 48-54, 1988.
- [27] Benvenuti, C.; Francia, F. Room-temperature pumping characteristics for gas mixtures of a Zr-Al nonevaporable getter. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, v.8, n.5, p.3864-3869, 1990.
- [28] Boffito, C., Ferrario, B, della Porta, P., Rosai, L., A nonevaporable low temperature activatable getter material. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v.18, p.1117-1120, 1981.
- [29] Benvenuti, C. Chiggiato P., Pumping characteristics of the St707 non-evaporable getter (Zr 70 – V 24.6 – Fe 5.4 %). CERN-MT/95-10, 1995.
- [30] Ferreira, M. J., Histórico do condicionamento da câmara de HUV do dipolo. *Comunicação Técnica CT03/1993 LNLS*, 13 p., 1993.
- [31] Benvenuti, C.; Chiggiato, P. Obtention of pressures in the 10^{-14} Torr range by means of a Zr-V-Fe non evaporable getter. *Vacuum*, v.44, n.5-7, p.511-513, 1993.
- [32] Manini, P.; Bonucci, A. Deposition of non evaporable getter (NEG) films on vacuum chambers for high energy machines and synchrotron radiation sources. In: *European Particle Accelerator*, 2006, Edinburgh. *Proceedings of European Particle Accelerator Congress*, Edinburgh: EPAC, 2006, p.1435-1437.

- [33] Weiss, D., et al. Development of NEG coating for RHIC experimental beam tubes. In: Particle Accelerator Congress, 2005, Knoxville. Proceedings of Particle Accelerator Congress, Knoxville: PAC, 2005, p.3120-3122.
- [34] Henrist, B.; Hilleret, N.; Scheuerlein, C.; Taborelli, M. The Secondary Electron Yield of TiZr and TiZrV Non-Evaporable Getter Thin Film Coatings. *Applied Surface Science*, vol. 172, p. 95–102, 2001.
- [35] Sutara, F.; Tsud, N.; Veltruska, K.; Matolin, V. XPS and ESD study of carbon and oxygen chemistry on TiZrV NEG. *Vacuum*, v.61, n. 2-4, p.135-139, 2001.
- [36] Matolin, V.; Johánek V. Static SIMS study of TiZrV NEG activation. *Vacuum*, v.67, n. 2, p.177-184, 2002.
- [37] Drbohlav, J.; Matolin, V. Static SIMS study of Ti, Zr, V, and TiZrV NEG activation. *Vacuum*, v.71, n. 1-2, p.323-327, 2003.
- [38] Prodromides, A.E.; Scheuerlein, C.; Tamborelli, M. The characterisation of nono-evaporable getters by Auger electron spectroscopy: analytical potential and artifacts. *Applied Surface Science*, vol. 191, n.1-4, pp. 300–312, 2002.
- [39] Brandes, E.A.; Brooks, G.B. *Smithells Metals Reference Book*. 7. ed., Oxford: Butterworth Heinemann, 1992. 1794p.
- [40] Lide, D.; Kehiaian, H. *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*, Boca Raton: CRC Press, 1994. 528p.
- [41] Hörz, G.; et al. *Physics Data. Gases and Carbon in Metals (Thermodynamics, Kinetics, and Properties)*, v. 5-7, Part VII: Group V A Metals (1): (V), 1981.

- [42] Jehn, H.; Fromm, E.; Hörz, G. Physics Data. Gases and Carbon in Metals (Thermodynamics, Kinetics, and Properties), v. 5-5, Part V: Group IV A Metals (1): (Ti), 1979.
- [43] Jehn, H.; et al. Physics Data. Gases and Carbon in Metals (Thermodynamics, Kinetics, and Properties), v. 5-6, Part VI: Group IV A Metals (2): (Zr, Hf), 1979.
- [44] ASM International, The Materials Information Society, Binary Alloy Phase Diagrams, 2. ed. (com atualizações), publicado em CD pelo National Institute of Standards and Technology, 1996.
- [45] Baker, H. (ed.) Alloy Phase Diagrams. ASM Handbook. ASM International, The Materials Information Society, n. 3, 1992.
- [46] Kaur, I.; Mishin, Y.; Gust, W. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion. 3. ed., Chichester: John Wiley & Sons, 1995. 512p.
- [47] Waldner, P. Modelling of Oxygen Solubility in Titanium. Scripta Materialia, v. 40, n. 8, p. 969–974, 1999.
- [48] Munir, Z.A. Analytical Treatment of the Role of Surface Oxide Layers in the Sintering of Metals. Journal of Materials Science, v. 14, p. 2733–2740, 1979.
- [49] Crank, J. The Mathematics of Diffusion. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1975. 32p.
- [50] Benvenuti, C.; et al. Nonevaporable Getter Films for Ultrahigh Vacuum Applications. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, v. 16, n. 1, p. 148–154, 1998.

- [51] King, A.H. The geometric and thermodynamic properties of grain boundary junctions. *Interface Science*, v.7, p. 251-271, 1999.
- [52] Cahn, R.W.; Haasen, P. *Physical Metallurgy*. 4. ed., Cap. 7, Amsterdam: North-Holland, 1996.
- [53] Chen, Y.; Schun, C.A. Geometric considerations for diffusion in polycrystalline solids. *Journal of Applied Physics*, v.101, 063524, p.12, 2007.
- [54] Chattopadhyay, P.P.; Pabi, S.K.; Manna, I. On the enhancement of diffusion kinetics in nanocrystalline materials. *Materials Chemistry and Physics*, v.68, n.1-3, p.80-84, 2001.
- [55] Wang, H.T.; Yang, W.; Ngan, A.H.W. Enhanced diffusivity by triple junction networks. *Scripta Materialia*, v.52, n.1, p.69-73, 2005.
- [56] Chen, Y.; Schun, C.A. Contribution of triple junctions to the diffusion anomaly in nanocrystalline materials. *Scripta Materialia*, v.57, n.3, p.253-256, 2007.
- [57] Thornton, J. High Rate Thick Film Growth. *Annual Review of Material Sciences*, v. 7, p. 239–260, 1977.
- [58] Thornton, J.; Penfold, A. Cylindrical Magnetron Sputtering. In: *Thin Film Processes*, New York: Academic Press, 1978. 92p.
- [59] Smith, D. *Thin-film Deposition: Principles and Practice*. New York: McGraw-Hill, Inc. 1995. 401p.

- [60] Wasa, K.; Kitabatake, M.; Adachi, H. Thin film materials technology: sputtering on compound materials. New York: William Andrew, 2004. 518p.
- [61] Richardt, A.; Durand, A.-M. Le Vide: Les Couches Minces, Les Couches Dures. Edited by: In Fine, 1994, p. 231–232.
- [62] Bunshah, R. F. Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, Technology and Applications. New Jersey: Noyes Publications, 1994. 835p.
- [63] Ohring, M. Materials Science of Thin Films: deposition and structure. San Diego Academic Press, 2001. 800p.
- [64] Dini, J.W. Electrodeposition: the materials science of coatings and substrates. New York: Noyes Publications, 1993. 367p.
- [65] Laegreid, N.; Wehner, G.K. Sputtering yields of metals for Ar⁺ and Ne⁺ ions with energies from 50 to 600 eV. Journal of Applied Physics, v.32, n.3, p.365-369, 1961.
- [66] Oechsner, H. Sputtering – a review of some recent experimental and theoretical aspects. Journal of Applied Physics, v.8, n.3, pp.185-198, 1975.
- [67] Chapman, B. Glow discharge process, sputtering and plasma etching. New York: John Wille and Sons, 1980. 432p.
- [68] Thornton, A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. Journal of Vacuum Science & Technology, v.11, p.666-670, 1974.

- [69] Thornton, A. Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v.12, p.830-835, 1975.
- [70] Thornton, A. The microstructure of sputter-deposited coating. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v.4, n.6, p.3059-3065, 1986.
- [71] Messier, R.; Giri, A.P; Roy, R.A Revised structure zone model for thin film physical structure. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v.2, n.2, p.500-503, 1984.
- [72] Baker, H. (ed.) *Properties and Selection - Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM Handbook, ASM International, The Materials Information Society, n.2, 1992.
- [73] Baker, H. (ed.) *Surface Engineering*. ASM Handbook, ASM International, The Materials Information Society, n. 5, 1992.
- [74] Francisco, Fernanda Regina. *Procedimentos de limpeza padrão utilizados no LNLS. CT01/2001*. Campinas: LNLS, 2001. 4p.
- [75] Tabacniks, M.H. *Análise de filmes finos por PIXE e RBS. Tutorial 1*. Disponível em: <<http://www.if.usp.br/lamfi/pixe&rbs.pdf>>. Acesso em: 08 novembro 2007.
- [76] Azevedo, G.M. *Estudo do poder de freamento de He, Li, Eu e Bi canalizados em alvos de Si Cristalino*. 2000. 185f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

- [77] Behar, M.; et al. Ranges in Si, and lighter mono and multi-element targets. *Materials Science and Engineering*, v.15, n.1-2, p.1-83, 1995.
- [78] Doolittle, L.R. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam interactions with Materials and Atoms*, v.9, n.3, p.344-351, 1985.
- [79] Tabacniks, M.H. Análise de espectros RBS com programa de computador RUMP. Tutorial 1. Disponível em: <<http://www.if.usp.br/lamfi/guia-rump-v2.pdf>>. Acesso em: 08 novembro 2007.
- [80] Fischer G.E.; Mack, R.A. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v.2, p.123-125, 1965.
- [81] Bernardini, M.; Malter, L. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v.2, p.130-133, 1965.
- [82] Marin, P. Designing accelerator vacuum systems. CAS - CERN Accelerator School, 5^o Course of Vacuum Technology, 1999. Disponível em: <<http://documents.cern.ch/cgi-bin/setlink?base=preprint&categ=cern&id=cern-open-2000-286>>. Acesso em: 20 outubro 2007.
- [83] Foerster, C.L.; Halama, H.; Lanni, C. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v.8, p.2856-2860, 1990.
- [84] Seraphim, R.M. Dessorção de gases de juntas soldadas em câmaras de ultra-alto vácuo de anéis de armazenamento de elétrons. 2007. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, 2007.

- [85] Sobel, I. On calibrating computer controlled cameras for perceiving 3-D scenes. *Artificial Intelligence*, v.5, n.2, p.185-198, 1974.
- [86] Benvenuti, C.; et al. Influence of the elemental composition and crystal structure on the vacuum properties of TiZrV nonevaporable getter films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v.19, n.6, p.2925-2930, 2001.
- [87] Edington, J.W. *Practical electron microscopy in materials science*. Eindhoven: N.V. Philips Gloeilampenfabrieken, 1976. 356p.
- [88] Wutz, M.; Adam, H.; Walcher, W. *Theory and practice of vacuum technology*. Braunschweig: Vieweg & Sohn, 1989. 686p.
- [89] Patterson, A.L. The Scherrer formula for X ray particle size determination. *Physical Review*, v.56, p.978-982, 1939.
- [90] Klug, H.P.; Alexander, L.E. *X ray Diffraction Procedures*. 2. ed. New York: John Wiley, 1974. 992p.
- [91] Balzar, D.; Ledbetter, H. Voigt-function modeling in Fourier analysis of size-broadened and strain – broadened X ray diffraction peaks. *Journal of Applied Crystallography*, v.26, Parte 1, p.97-103, 1993.
- [92] Balzar, D. X ray diffraction line broadening - modeling and applications to high-TC superconductors. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v.98, n.3, p.321-353, 1993.
- [93] Balzar, D. Cálculo do domínio de tamanho e tensão BREADTH. Disponível em: <<http://www.boulder.nist.gov/div853/balzar/breadth.htm>>. Acesso em: 05.11.2007

- [94] Buffat, P.; Borel, J-P. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, v.13, n.6, p.2287-2298, 1976.
- [95] Wautelet, M. Estimation of the variation of the melting temperature with the size of small particles, on the basis of a surface-phonon instability model. *Journal Physics D: Applied Physics*, v.24, p. 343-346, 1991.
- [96] Laurent, J-M, Ferreira, M.J. Vacuum pressure standards intercomparison between CERN and LNLS. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v.13, n.1-2, p.61-63, 1994.