

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física ‘Gleb Wataghin’

Dissertação de Mestrado

Desenvolvimento de uma Fonte de Nano-Agregados Metálicos

Artur Domingues Tavares de Sá

Orientador: Prof. Dr. Varlei Rodrigues - Unicamp

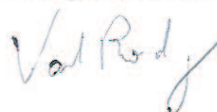
Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva - USP

Prof. Dr. Mário Antonio Bica de Moraes - Unicamp

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação
de Mestrado defendida pelo aluno Artur Domingues
Tavares de Sá e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 30 de Março de 2009



Março de 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Sa11d Sa, Artur Domingues Tavares de
Desenvolvimento de uma fonte de nano-agregados
metálicos / Artur Domingues Tavares de Sá. – Campinas,
SP : [s.n.], 2009.

Orientador: Varlei Rodrigues.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Nanopartículas. 2. Nanoestrutura. 3. Agregados
metálicos. I. Rodrigues, Varlei. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

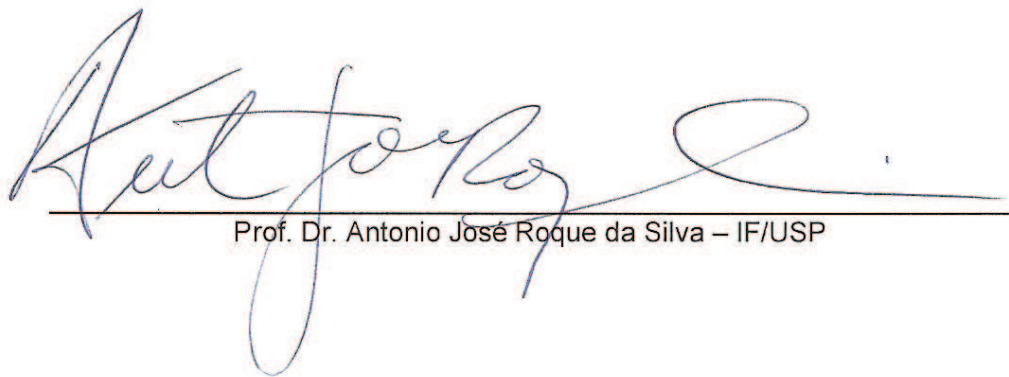
- **Título em inglês:** Development of a aggregation source for metallic nano-clusters
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Nanoparticles
 - 2. Nanostructures
 - 3. Metallic clusters
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Varlei Rodrigues
 - Prof. Antonio José Roque da Silva
 - Prof. Mário Antonio Bica de Moraes
- **Data da Defesa:** 30/03/2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **ARTUR DOMINGUES TAVARES DE SÁ** – RA 069819 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30 / 03 / 2009.

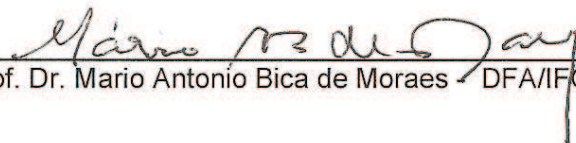
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Varlei Rodrigues - Orientador do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva – IF/USP



Prof. Dr. Mario Antonio Bica de Moraes – DFA/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Ao Professor Varlei Rodrigues, pela orientação, confiança depositada em mim, pelos ensinamentos transmitidos e pela proposição de um projeto que me trouxe tanto conhecimento, apesar de ser insano.

À Giulia pela ajuda durante o desenvolvimento desse trabalho e pela experiência compartilhada.

Aos companheiros de laboratório, Bruno, Vitor e Tizei, pelas conversas, esclarecimentos, amizade e pelo exercício diário mútuo de paciência.

Ao Professor Daniel Ugarte pela convivência e pelas boas histórias e experiências compartilhadas.

Aos Professores José Roque e Mário Bica, por aceitarem o convite para compor a banca, pelas sugestões dadas e pela paciência na leitura do texto.

Aos meus companheiros de casa, Daniel, Lenilson, Olímpio e Samir pelos bons momentos vividos.

À toda e minha família e aos meus pais, Evelyn e Marcos, aos meus irmãos, André, Tiago, Gabi e Taisa, e a Maria, pelo amor, apoio e incentivo, sem os quais seria impossível seguir nessa jornada.

Aos meus amigos, que tanto contribuíram para eu me tornar o que sou hoje, e que apesar da distância sempre levarei comigo.

À Moema, pelo carinho, dedicação, amor, pelas noites sem dormir ao meu lado enquanto eu escrevia, pelas re-leituras e correções e principalmente pela paciência de se manter ao meu lado durante todo o tempo.

Ao Instituto de Física Gleb Wataghin, à Fapesp, à Capes e ao CNPq por viabilizarem a realização desse trabalho.

Resumo

Nanossistemas são um dos campos de pesquisa mais importantes na comunidade científica nos dias atuais, isso se deve principalmente ao seu grande potencial tecnológico. Este regime de tamanhos apresenta propriedades novas e inesperadas que diferem fortemente das suas propriedades macroscópicas. Isso acontece principalmente devido aos efeitos decorrentes da razão entre o número de átomos na superfície e o número de átomos no volume, e também por que temos o tamanho da partícula comparável ao comprimento de onda dos elétrons de condução. Em particular, um destes sistemas de grande interesse são os *clusters*, nanossistemas com 2 a 10^7 átomos, onde as propriedades variam fortemente com tamanho e forma. Por conta disso, nós começamos a desenvolver e construir uma fonte para a produção de agregados com um número controlável de átomos variando de 2 até 100 átomos. Uma fonte de *clusters* habitual é constituída essencialmente de: uma fonte de átomos e uma câmara de agregação, para gerar as partículas; um sistema de lentes eletrostáticas, para guiar e focalizar o feixe; e um analisador de massa, podendo esse selecionar, ou não, as partículas em massa. Para fonte de átomos desenvolvemos dois *magnetrons sputterings*, um *magnetron* circular plano típico de 1" e um *magnetron* cilíndrico para a erosão axial de fios metálicos. A câmara de agregação terá um comprimento variável ($\approx 30 - 100mm$), para que possamos controlar o tamanho médio dos nano-agregados. Um *skimmer*, duas lentes *Einzel* e uma *Bessel-Box* serão utilizados para guiar e focalizar o feixe de partículas ao longo do instrumento. Como analisador de massa utilizamos um espectrômetro de massa por tempo de voo. É importante frisar que optamos por desenvolver a maioria dos componentes na própria Unicamp, estes componentes serão descritos no corpo dessa dissertação. Para estudos posteriores pretendemos implementar um quadrupolo elétrico seletor de massa e fazer a deposição dos *clusters* embebidos em uma matriz, o que possibilitará o transporte das partículas para o estudo *ex situ* de suas propriedades.

Abstract

Nanosystems are one of the most important fields of research in the current days, mainly motivated by their technological potential. This size regime present new and unexpected properties that strongly differ from their macroscopic counter-part. This happen mainly due to effects arising from their high surface-to-bulk ratio and because their sizes are comparable to the conduction electron wavelength. In particular, one of these systems of great interest is the atom clusters, nano-systems with 2 to 10^7 atoms, where properties vary strongly with particle size and shape. In this way, we have started to develop and construct a source to produce clusters with a controllable number of atoms ranging from 2 up to 100 atoms. A usual clusters source is constituted essentially of an atom source and aggregation chamber, to generate the particles; electrostatic lenses, to guide them; and a mass analyzer, which can also select the particles by mass. For the atom source we have designed two sputtering-like sources, a home-made one inch typical planar magnetron and also a home-made cylindrical one, for axial erosion of wire targets. The aggregation chamber will have a variable length ($\approx 30 - 100mm$), so we can control the average size of the clusters. A skimmer, two Einzel lenses and a Bessel-Box will be used to guide charged cluster through the instrument. As mass spectrometer we are going to use a home-made Time-Of-Flight (TOF). It is important to say that we choose to build almost all the components at Unicamp, these components will be described in the body of this dissertation. For further studies, the plan is to size select the clusters with an electrical quadrupole and deposit the clusters in a matrix (co-deposition), to be able to transport the samples to study their properties *ex situ*.

Sumário

Lista de Figuras	p. X
1 Introdução	p. 1
2 Produção de <i>Clusters</i>	p. 3
2.1 Fontes de Átomos	p. 5
2.1.1 Evaporação Térmica	p. 5
2.1.2 <i>Magnetron Sputtering</i>	p. 5
2.2 Formação de <i>Clusters</i>	p. 7
2.2.1 Termodinâmica de Formação	p. 8
2.3 Sistemas de Agregação	p. 11
2.3.1 Descompressão Adiabática	p. 11
2.3.2 Agregação em <i>buffer</i> de gás	p. 12
2.4 Fontes de <i>Clusters</i>	p. 12
2.4.1 Fonte de Jato Supersônico	p. 13
2.4.2 Fonte Haberland	p. 13
2.5 Analisadores de Massa	p. 15
2.5.1 Filtro de Wien	p. 16
2.5.2 Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo	p. 16
3 Aparato Experimental	p. 18

3.1	Fontes de Átomos	p. 20
3.2	Câmara de <i>sputtering</i> e agregação	p. 23
3.3	Lentes Eletrostáticas	p. 25
3.3.1	Câmaras de lentes	p. 27
3.4	Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo	p. 29
3.4.1	Câmara do TOFMS	p. 30
3.5	Analizador de Feixe	p. 31
3.6	Sistema de Vácuo	p. 32
3.6.1	Bombeamento Diferencial	p. 34
3.6.2	Cálculo de fluxos e Condutâncias	p. 34
3.6.3	Estimativas das Pressões	p. 37
3.7	Suporte	p. 38
3.8	Eletrônica	p. 39
3.8.1	Fontes de Alimentação	p. 39
3.8.1.1	Fonte de Alimentação para os <i>Sputterings</i>	p. 40
3.8.1.2	Pulsador para o TOFMS	p. 42
3.8.1.3	Fonte de Alimentação para MCP	p. 43
3.8.1.4	Fontes de Tensão para Óptica Eletrostática	p. 43
3.8.2	Sistema de Controle para Fluxômetros de Massa	p. 47
3.8.3	Sistema de Detecção de Corrente de Íons	p. 48
3.8.3.1	Conversores I-V	p. 50
3.8.3.2	Circuito de Interface Analógico-Digital	p. 50
3.9	Programa de Aquisição	p. 51
4	Caracterizações e Discussões	p. 53

4.1	Fontes de Átomos	p. 55
4.1.1	<i>Magnetron</i> Circular Plano	p. 55
4.1.2	<i>Magnetron</i> Cilíndrico	p. 56
4.2	Corrente de Íons	p. 57
4.3	Sistema de vácuo	p. 58
4.3.1	Bombeamento Diferencial	p. 60
4.4	Eletrônica	p. 61
4.4.1	Fonte para Óptica Eletrostática	p. 61
4.4.2	Conversores I-V	p. 63
5	Dificuldades Encontradas	p. 67
6	Perspectivas	p. 69
7	Conclusões	p. 71
	Referências	p. 72

Lista de Figuras

1	Diagrama esquemático das partes constituintes de uma fonte de <i>clusters</i> . .	p. 3
2	Esquemas de funcionamento de um <i>sputtering</i> de diodo convencional e de um <i>magnetron sputtering</i> [1].	p. 6
3	Representação de uma curva I-V para descargas em gás, destacando a região de interesse para o processo de sputtering [1, 2].	p. 7
4	A curva da pressão de vapor separa a fase vapor da fase condensada. A curva adiabática representa a variação da pressão e da temperatura em um processo de descompressão adiabática. [3]	p. 8
5	Variação da energia livre de Gibbs para a formação de nano-agregados de raio R para diferentes super-saturações ϕ_k . [1]	p. 10
6	Exemplo de sistema de agregação por descompressão adiabática. As temperaturas no centro do feixe são dadas. Podemos observar um enorme resfriamento nas proximidades da abertura. [3]	p. 11
7	Fonte de jato supersônico. [1]	p. 13
8	Esquema de uma fonte Haberland. [4]	p. 14
9	Três espectros de massa para <i>clusters</i> de Ag obtidos em uma fonte Haberland através da variação de parâmetros da mesma. [4]	p. 14
10	Diagrama esquemático de funcionamento de um espectrômetro de massa por tempo de voo	p. 16
11	Diagrama esquemático da fonte de clusters desenvolvida	p. 19
12	Esquema de funcionamento de um magnetron circular plano	p. 21
13	Esquema de funcionamento de um magnetron cilíndrico	p. 21

14	<i>magnetron</i> plano	p. 22
15	<i>magnetron</i> cilíndrico	p. 23
16	Visão em corte do interior da câmara de <i>sputtering</i> e agregação	p. 24
17	Diagramas do funcionamento das lentes eletrostáticas	p. 26
18	Trajectoria dos íons simulada pelo SimIon	p. 27
19	Câmara de lentes	p. 28
20	Visão em corte do TOFMS	p. 30
21	Esquema de particionamento do analisador de feixe	p. 31
22	Renderização do sistema de vácuo	p. 32
23	Diagrama de tubo com fluxo Q e pressão P na secção transversal [5].	p. 34
24	Fluxos de gás em tubos em série e em paralelo 24.	p. 36
25	Esquema pictórico do bombeamento diferencial	p. 37
26	Suporte do sistema de vácuo	p. 39
27	Diagrama esquemático da fonte de alimentação para <i>sputterings</i>	p. 41
28	Diagrama de blocos do pulsador do TOFMS	p. 42
29	Diagrama esquemático da fonte de tensão de 5 kV	p. 44
30	Diagrama de blocos das fontes de tensão para óptica eletrostática	p. 45
31	Diagrama esquemático da fonte de tensão para óptica eletrostática	p. 46
32	Diagrama esquemático dos <i>drivers</i> de tensão para óptica eletrostática	p. 47
33	Diagrama esquemático do sistema de controle para os fluxômetros de gás	p. 48
34	Diagrama de blocos do sistema de detecção de corrente de íons	p. 49
35	Diagrama esquemático dos conversores I-V	p. 50
36	<i>Screenshot</i> da janela do software de análise do feixe	p. 52
37	Foto do equipamento construído	p. 54

38	Curva de corrente em função da tensão aplicada no <i>magnetron</i> cilíndrico	p. 56
39	Gráfico da corrente de íons gerada no <i>magnetron</i> cilíndrico	p. 58
40	Esquema pictórico do bombeamento diferencial	p. 59
41	Gráfico da amplitude do ruído dos módulos de tensão para óptica eletrostática, em função da frequência	p. 62
42	Resposta em tensão dos módulos de tensão para óptica eletrostática	p. 63
43	Gráfico da amplitude do ruído em função da frequência em um conversor I-V	p. 64
44	Gráfico da resposta em tensão do conversor I-V	p. 65

1 *Introdução*

A miniaturização dos sistemas e dispositivos trouxe a necessidade de compreender as propriedades de estruturas nanométricas. Os fenômenos observados nessas nano-estruturas, se mostraram muito interessantes e com grande potencial tecnológico, porém, para que a sua aplicação seja possível, é necessária a compreensão dos mecanismos geradores das suas propriedades inovadoras.

Uma das estruturas utilizadas com este propósito são os nano-agregados de átomos ou moléculas, *clusters*, partículas compostas desde dois a vários milhares de átomos, de um ou mais elementos [6, 7].

Apesar do estudo de *clusters* só ter ganho força em meados da década de 1970, os vidreiros da antiga civilização Fenícia, em meados de 2000 A.C., já haviam desenvolvido técnicas que possibilitavam a obtenção de vidros de cores diferentes através da adição de ouro e prata no processo de formação dos mesmos. Os estudos de Rayleigh mostraram que as colorações desses vidros eram devido à presença de nano-partículas metálicas, as quais espalhavam a luz incidente. Não se sabe ao certo que método era utilizado para a obtenção dessas nano-partículas, pois esse conhecimento foi perdido com o passar dos anos.

Logo após Rayleigh, Mie [8] realizou, em 1908, um tratamento eletrodinâmico do espalhamento de luz por nano-partículas metálicas. Este tratamento eletrodinâmico, ainda importante atualmente, demonstra que o comprimento de onda da luz absorvida pelas partículas pode ser influenciado pelo tamanho das mesmas.

Clusters possuem grande potencial para aplicações tecnológicas, pois apresentam uma gama de propriedades interessantes [9]. Entre elas podemos citar: fluorescência [10, 11], momento magnético atípico [12, 13, 14], alta atividade catalítica [15], ação bactericida [16], entre outras.

Quando se trata das propriedades dos *clusters*, dois regimes de tamanho podem ser bem distinguidos. Um regime escalar onde as propriedades variam de forma suave, monotônica, em função do tamanho, observado em partículas maiores, tipicamente várias dezenas de átomos em diante. E um outro não-escalar, no qual as propriedades variam não-monotonicamente e são altamente afetadas mesmo pela adição ou subtração de um único átomo.

Devido a dificuldades na sua produção, o estudo de *clusters* só pôde ser realizado de forma eficaz há cerca de quarenta anos. Essas dificuldades decorrem principalmente da complexidade de se atingir o controle, no tamanho das partículas, necessário para caracterização dos nano-agregados. Isso se deve ao fato de que no estudo de pequenos *clusters*, $\approx 2 - 100$ átomos, um átomo de diferença pode afetar completamente suas características.

O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento e construção de um equipamento capaz de produzir *clusters* metálicos, incluindo os sistemas de controle e aquisição de dados, fontes de alimentação, câmara de vácuo, óptica eletrostática e até mesmo os *sputterings* utilizados. Também devemos ser capazes de ajustar a distribuição de tamanhos de *clusters* produzidos. Um equipamento como esse, ainda inexistente no Brasil, será de extrema importância para o desenvolvimento da ciência nacional, possibilitando uma melhor compreensão de como as propriedades macroscópicas dos materiais surgem dos fenômenos quânticos às governam. Para isso desenvolvemos uma fonte de clusters do tipo Haberland [17]. Isto é, uma fonte de agregação em *buffer* de gás que utiliza um *magnetron sputtering* como fonte da nuvem de átomos que serão agregados.

No capítulo 2 apresentaremos os processos de produção de *clusters* e os tipos de fonte de clusters mais comuns de forma justificar a nossa escolha. Posteriormente, no capítulo 3, detalharemos todo o aparato experimental construído, desde as mais simples fontes de alimentação até a complexa câmara de vácuo com seus sistemas de movimentação e bombeamento diferencial. Discutiremos no capítulo seguinte as caracterizações realizadas, tentando expor de forma clara a eficiência dos sistemas construídos. Por fim faremos um apanhado geral do trabalho realizado mostrando os objetivos alcançados, as dificuldades encontradas e as futuras implementações ao equipamento.

2 *Produção de Clusters*

Um dos principais desafios a ser superado no estudo experimental de *clusters* encontra-se na sua produção. Idealmente, é necessário uma fonte capaz de produzir um feixe de nano-agregados com tamanhos bem definidos e que permita a utilização de vários elementos químicos, ou misturas destes. Também é interessante que tenhamos um feixe intenso, facilitando as medidas ao aumentar o sinal de resposta das nossas medidas. Entretanto, atualmente não somos capazes de construir essa fonte ideal de nano-agregados, mas somos capazes de produzir feixes de nano-agregados com uma distribuição de tamanhos, a qual podemos analisar. Portanto, necessitamos ainda de uma forma de selecionar a parcela do feixe que nos interessa. Para tanto, precisamos que o feixe seja composto por partículas carregadas, permitindo que apliquemos forças sobre as mesmas através de campos elétricos e magnéticos. Com a aplicações desses campos, podemos analisar a distribuição de tamanhos que temos e selecionar aqueles de nosso interesse. Não existe também, fontes com versatilidade total sobre os elementos químicos. Elas são desenvolvidas para o estudo de determinados grupos, como: metais, gases, etc.

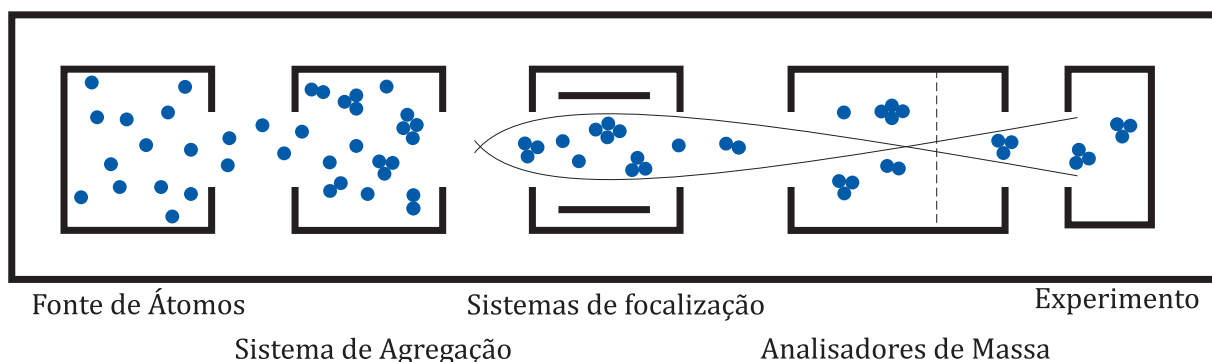


Figura 1: Diagrama esquemático das partes constituintes de uma fonte de *clusters*

A produção de nano-estruturas é baseada em duas estratégias básicas conhecidas como *top-down* e *botton-up*. Ambas podem ser utilizadas na produção de *clusters*, entretanto a segunda possibilita um maior controle sobre o tamanho médio das partículas. Portanto a maioria das fontes de *clusters* baseiam-se nesse método, que será discutido com maior cuidado posteriormente.

Na maioria das vezes a produção e os experimentos com *clusters* exigem a formação de um feixe de partículas. Em geral, fontes de *clusters* consistem essencialmente de uma fonte de átomos/moléculas, um ou mais sistemas de agregação, sistemas de focalização e analisadores de massa. A Figura 1 mostra um diagrama esquemático das partes do instrumento.

- Fonte de átomos - O processo de geração dos clusters é iniciado com a criação de uma nuvem de átomos/moléculas.
- Sistema de agregação - Faz-se então com que os átomos/moléculas se aglomerem e formem um feixe de partículas.
- Sistemas de focalização - As partículas carregadas são guiadas e focalizadas ao longo do instrumento.
- Analisadores de massa - A análise e possível seleção em massa é feita.
- Experimento - O experimento propriamente dito é feito, seja com os *clusters* livres, ou com a deposição dos mesmos em uma superfície ou matriz.

Os primeiros experimentos com *clusters* foram realizados com partículas “livres”, *in-beam*. Porém, atualmente já é possível a realização de experimentos com *clusters* depositados sobre uma superfície ou embebidos em um material hospedeiro, tornando viável algumas aplicações tecnológicas.

Neste trabalho desenvolvemos um equipamento para produzir nano-agregados metálicos, portanto daremos ênfase aos processos de produção de nano-agregados atômicos. Nas próximas seções detalharemos os principais componentes de uma fonte de nano-agregados.

2.1 Fontes de Átomos

Conforme dissemos anteriormente, a produção dos nano-agregados é iniciada com a criação de uma nuvem de átomos. A obtenção dessa nuvem pode ser feita de várias formas, como por exemplo: evaporação térmica, *sputtering*, etc. O aparato experimental utilizado para produzir essa nuvem atômica será chamado a partir daqui de fonte de átomos. Dentre as principais fontes de átomos, descreveremos a seguir aquelas mais utilizadas e de maior importância no estudo de *clusters*.

2.1.1 Evaporação Térmica

Uma das formas mais simples de se obter o vapor de um dado material, é aquecendo-o até atingir a pressão de vapor desejada. Para tanto, precisamos de um forno, que tipicamente consiste de um reservatório envolvido por mantas de aquecimento Joule. Essa estrutura é então refrigerada à água de forma a proteger o resto do equipamento de super-aquecimento. Em um forno com aquecimento por efeito Joule, podemos atingir temperaturas de até 1500 K , sem incorrer em riscos de super-aquecimento da câmara de vácuo do equipamento [6]. Este tipo de fonte nos permite trabalhar com materiais de baixa temperatura de ebulição, o que inclui os metais alcalinos, entre outros.

2.1.2 Magnetron Sputtering

Uma outra forma de vaporizar um material é a deposição localizada de energia, através de bombardeamento iônico. Dentre os processos de *sputtering*, o tipo *magnetron* se destaca por apresentar uma excelente eficiência sem necessitar de grandes potenciais de aceleração.

O mecanismo consiste na aplicação de uma diferença de potencial em uma atmosfera de gás inerte, tipicamente argônio, assim como em um *sputtering* convencional. O gás é então ionizado e os núcleos de Ar^+ são acelerados em direção ao cátodo, que é pulverizado. Entretanto, em um *magnetron*, temos a aplicação de um campo magnético perpendicular ao campo elétrico. Dessa forma, os elétrons de secundário que resultam do bombardeamento, tem suas trajetórias alteradas e “aprisionadas” na região próxima ao cátodo. Com isso, aumentamos o comprimento da trajetória dos elétrons e, por consequência, a probabilidade que estes ionizem mais átomos de argônio. Apresentamos uma ilustração desse processo na

Figura 2.

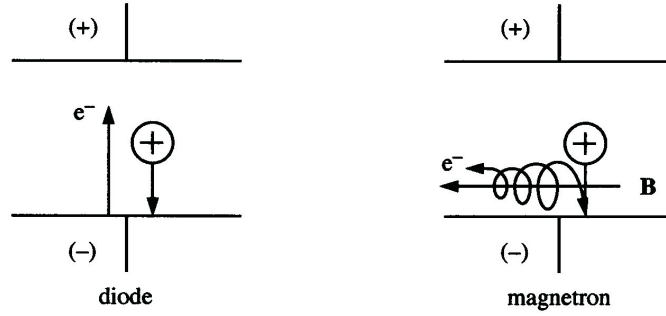


Figura 2: Esquemas de funcionamento de um *sputtering* de diodo convencional e de um *magnetron sputtering* [1].

Os campos magnéticos são aplicados de forma a criar um circuito fechado, normalmente toroidal, onde os elétrons são aprisionados. Normalmente, um *magnetron sputtering* é caracterizado pela eficiência desse aprisionamento. Obtido da curva característica de corrente por tensão do mesmo. Essa curva, no regime de interesse, pode ser parametrizada através da seguinte equação:

$$I = KV^n \quad (2.1)$$

onde I é a corrente medida no cátodo, V a diferença de potencial aplicada, k é uma constante de proporcionalidade e n é conhecido como índice da eficiência do aprisionamento de elétrons no *magnetron*. O parâmetro n se encontra normalmente entre 4 e 11 [2], e varia com a pressão do gás, com o material do cátodo bem como com a sua geometria.

Tipicamente, um *sputtering* apresenta uma curva característica similar à que pode ser vista na Figura 3. Na mesma podemos observar todos os regimes de descarga o qual um *sputtering* pode atravessar. Entretanto, estamos interessados na região de descarga luminosa, mais especificamente no regime anormal da mesma, que é onde temos a maior taxa de pulverização por bombardeamento iônico, e é onde a equação (2.1) se aplica.

Também devemos enfatizar nesse ponto, que a presença do plasma, na pulverização do alvo, também induz a ionização de parte dos átomos ejetados. Em um *sputtering* tipo *magnetron*, cerca de 10% dos átomos pulverizados, são ionizados. Essa ionização, anterior ao processo de formação dos nano-agregados, permite, na maioria das vezes, que a análise de massas e possível seleção das mesmas, seja feita sem a necessidade de um estágio de ionização.

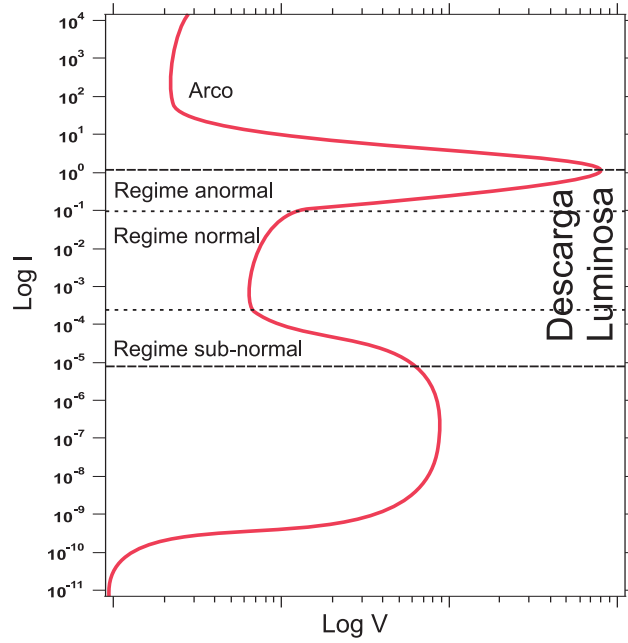


Figura 3: Representação de uma curva I-V para descargas em gás, destacando a região de interesse para o processo de sputtering [1, 2].

2.2 Formação de *Clusters*

Na seção anterior discutimos alguns métodos para a obtenção da nuvem de átomos. Temos então os componentes básicos para a produção de nano-agregados através de um processo *botton-up*. O passo seguinte é a aglomeração desses átomos de modo a formar os nano-agregados. Na Figura 4 temos um diagrama de fase pictórico do material a ser agregado, e observamos que para isso precisamos induzir uma super-saturação na nuvem atômica, levando o sistema da região 1 para a região 2 do diagrama. O processo de super-saturação pode ser executado adiabaticamente ou não. Na Figura 4 temos o diagrama de fase apresentando uma transformação adiabática.

O estado de super-saturação se faz necessário visto que a agregação de partículas ocorre muito lentamente quando estamos na pressão de saturação (ou de vapor), P_v . Para atingir a super-saturação levamos o sistema a cruzar a curva da pressão de saturação, $\phi = 1$, onde iniciamos o processo de agregação. Como veremos posteriormente, a aglomeração dos átomos é um processo de avalanche, ou seja, após iniciado continua espontaneamente. Portanto, precisa ser interrompido. O intervalo de tempo entre o início da agregação e a sua interrupção, determina a distribuição de tamanhos de partículas que será produzida. Desse modo podemos

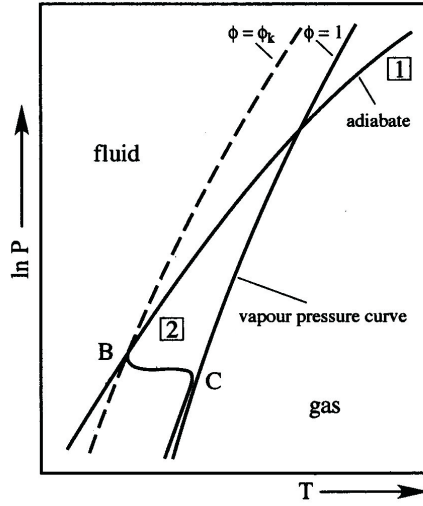


Figura 4: A curva da pressão de vapor separa a fase vapor da fase condensada. A curva adiabática representa a variação da pressão e da temperatura em um processo de descompressão adiabática. [3]

alcançar a distribuição de tamanhos desejada. Contudo, para a condensação ocorrer de forma efetiva, temos que resfriar o gás para super-saturação $\phi = \phi_k$. Onde ϕ_k é dado por

$$\phi_k = \frac{P_k}{P_v} \quad (2.2)$$

sendo P_k a pressão de super-saturação que determina ϕ_k .

O processo de agregação só pode ser iniciado mediante colisões de três corpos, visto que a formação de um dímero depende da presença de um terceiro parceiro para que haja conservação de energia e momento entre as partículas envolvidas. A equação (2.3) ilustra o processo de agregação através de colisões de três corpos, onde temos dois átomos interagindo e formando o dímero instável que se torna estável ao interagir com um terceiro átomo.



2.2.1 Termodinâmica de Formação

O processo de agregação é uma questão em aberto, ainda não há uma teoria que descreva perfeitamente como ele ocorre. Nessa seção apresentaremos um resultado qualitativo de como este processo ocorre. Usaremos para isso a teoria clássica da nucleação que serve como base

para outras teorias mais sofisticadas.

Conforme dito anteriormente o processo de agregação é um processo espontâneo, ou seja, ocorre com diminuição da energia livre de Gibbs. Calcularemos então a diferença na energia livre de Gibbs para dois casos em que temos um gás contendo $N = n_1 + n_2$ átomos. No primeiro caso, consideramos que todos os átomos encontram-se no estado de vapor (G_v), e no segundo assumimos a coexistência do vapor com gotículas (G_c).

$$G_v = N\mu_v(p, T) = (n_1 + n_2)\mu_v(p, T) \quad (2.4)$$

$$G_c = n_1\mu_l(p, T) + n_2\mu_v(p, T) + \alpha n_1^{2/3} \quad (2.5)$$

onde μ_v e μ_l são os potenciais químicos do vapor e do líquido, respectivamente, e o termo $\alpha n_1^{2/3}$ representa a energia de superfície e pode ser escrito como:

$$\alpha n_1^{2/3} = 4\pi R^2 \sigma \quad (2.6)$$

sendo σ a tensão superficial e R o raio da gotícula.

Na equação (2.5) temos a coexistência de n_2 átomos em vapor e n_1 átomos formando uma gotícula esférica.

Temos então, que a variação da energia livre entre esses estados, ΔG

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_c - G_v = n_1\mu_l(p, T) + n_2\mu_v(p, T) + \alpha n_1^{2/3} - (n_1 + n_2)\mu_v(p, T) \\ &= n_1(\mu_l - \mu_v) + 4\pi R^2 \sigma \end{aligned} \quad (2.7)$$

Podemos reescrever a equação (2.7) em termos da super-saturação ϕ_k sendo a diferença entre os potenciais químicos dada por

$$\mu_v - \mu_l = k_B T \ln \phi_k \quad (2.8)$$

logo,

$$\Delta G = 4\pi R^2 \sigma - \frac{4\pi R^3}{3V_l} k_B T \ln \phi_k \quad (2.9)$$

onde V_l é o volume ocupado por cada átomos na gotícula.

Para chegarmos a essa equação assumimos ainda que: a densidade do nano-agregado corresponde à da fase líquida, e a energia superficial σ é a mesma para qualquer gotícula,

independentemente do seu tamanho.

De posse do resultado (2.9), podemos agora discutir o comportamento da energia livre de Gibbs de acordo com o estado de super-saturação ϕ_k . Dividiremos a discussão em dois intervalos de ϕ_k , $\phi_k < 1$ e $\phi_k > 1$.

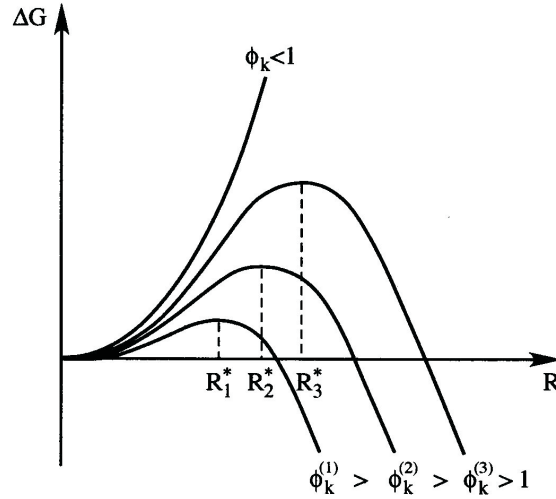


Figura 5: Variação da energia livre de Gibbs para a formação de nano-agregados de raio R para diferentes super-saturações ϕ_k . [1]

Quando $\phi_k < 1$, observamos, através da equação (2.9), que ΔG cresce continuamente $\forall R$, temos então que não deverá ocorrer a formação de nano-agregados nessas condições. Para $\phi_k > 1$, temos que ΔG apresenta um máximo que depende tanto de ϕ_k quanto do raio do nano-agregado. A Figura 5 mostra a dependência da variação da energia de Gibbs em R para diferentes valores de ϕ_k .

Temos então que a fase condensada é instável sempre que ϕ_k é menor que um. A medida que ϕ_k cresce cruzando assim a curva de pressão de vapor, $\phi = 1$, a fase líquida passa a ser estável, ($\mu_v > \mu_l$).

Entretanto, quando formamos uma gotícula criamos também uma interface e a formação dessa interface exige energia. Essa energia de superfície compete com a energia de ligação. Como a superfície cresce com R^2 e o número de ligações depende do volume da partícula, que é proporcional à R^3 , precisamos de um tamanho mínimo, R^* , para que a energia de ligação compense o custo da superfície e se inicie o processo de avalanche de crescimento dos nano-agregados.

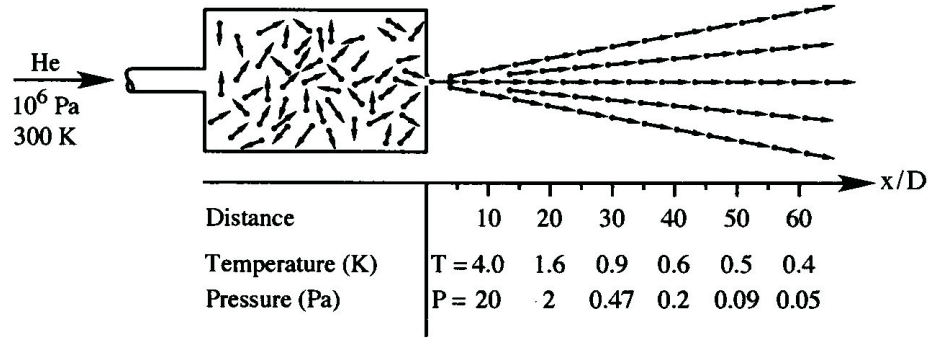


Figura 6: Exemplo de sistema de agregação por decompressão adiabática. As temperaturas no centro do feixe são dadas. Podemos observar um enorme resfriamento nas proximidades da abertura. [3]

2.3 Sistemas de Agregação

Sabemos que para se iniciar o processo de avalanche é necessário atingirmos a super-saturação, diminuindo o raio crítico de formação e a altura da barreira na energia livre de Gibbs. Entretanto que meios podem ser utilizados com esse intuito? Como podemos fazer com que a agregação aconteça? Discutiremos agora os métodos mais frequentemente utilizados para resfriar nosso sistema levando-o à agregação, sendo através de um processo adiabático ou não.

Detalharemos aqui dois processos de agregação: através de decompressão adiabática e a agregação em *buffer* de gás. No primeiro caso o sistema é levado a super-saturação através de um processo adiabático, já no segundo temos a termalização da nuvem atômica com um *buffer* de gás inerte.

2.3.1 Decompressão Adiabática

A agregação por decompressão adiabática ocorre quando expandimos, em vácuo, um gás, que se encontrava a alta pressão, através de uma pequena abertura. Ao fazermos isso, as velocidades, que eram aleatórias no interior da região de alta pressão, são aproximadamente equalizadas. Esta equalização das velocidades produz um ambiente de muito baixa temperatura no feixe, como mostrado na Figura 6. Esse mecanismo de resfriamento é consideravelmente bem compreendido, e um tratamento simplificado pode ser observado em [3].

Através desse processo, podemos atingir temperaturas extremamente baixas, permitindo a formação de nano-agregados de componentes gasosos a temperatura e pressão ambiente, incluindo gases nobres [3].

2.3.2 Agregação em *buffer* de gás

O processo de agregação à gás consiste essencialmente na mistura do vapor à ser condensado com um gás inerte à temperaturas mais baixas que o vapor. A termalização dos átomos da nuvem com gás inerte nos leva à super-saturação, e consequentemente à formação das partículas. Esse processo é especialmente útil para nano-agregados metálicos, pois estes apresentam uma forte dependência da pressão de vapor com a temperatura, nos permitindo atingir facilmente altas taxas de super-saturação.

Descrever quantitativamente esse método de resfriamento é extremamente complexo, provavelmente impossível, devido as geometrias e características de fluxo dos gases em um equipamento real. Entretanto, podemos escrever tratamentos teóricos para sistemas modelo com geometrias simplificadas, de forma a obter a variação da temperatura e da pressão de vapor ao longo da geometria. Um desses tratamentos, para uma geometria esférica, desprezando-se efeitos de convecção (os quais devem ter relativa influência), foi realizado por Kawamura [18]. Através da análise desses cálculos podemos obter alguma noção do que se passa em um experimento real, mas apenas qualitativamente.

2.4 Fontes de *Clusters*

Nas seções anteriores apresentamos os componentes necessários para a produção de clusters, porém não elucidamos como esses componentes se comportam quando colocados em conjunto.

Através da combinação desses elementos obtemos diferentes fontes de nano-agregados com características variadas. Dentre as principais características determinadas pela combinação dos elementos constituintes da fonte temos: elementos químicos que podem ser utilizados como matéria prima, alcance do tamanho de partícula, forma da distribuição de tamanhos, etc.

Apresentaremos a seguir algumas fontes de nano-agregados destacando suas principais

características.

2.4.1 Fonte de Jato Supersônico

Uma fonte de jato supersônico consiste essencialmente de uma câmara de estagnação, onde temos um gás a alta pressão, com uma pequena abertura para uma outra câmara, evacuada. Esse tipo de fonte utiliza apenas o princípio da decompressão adiabática para promover a agregação das partículas, e é capaz de produzir feixes bastante intensos.

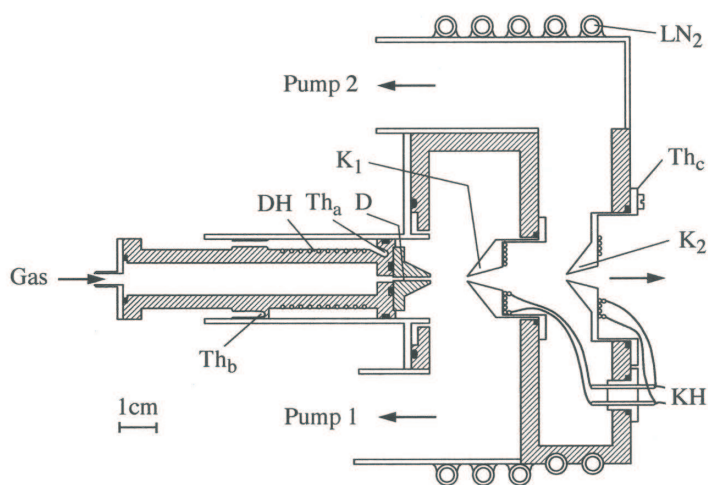


Figura 7: Fonte de jato supersônico. [1]

Na Figura 7 temos o esquema de uma dessas fontes, que são capazes de produzir nano-agregados de quaisquer material gasoso à temperatura e pressão ambiente. Pode-se produzir nano-agregados desde o dímero até nano-partículas contendo cerca de 10^8 átomos. Em fontes de jato supersônico os parâmetros de controle sobre a distribuição de tamanhos são: a pressão e temperatura da câmara de estagnação e o diâmetro e forma da abertura.

2.4.2 Fonte Haberland

Na Figura 8 temos um esquema de uma fonte Haberland. Essa fonte utiliza a agregação em *buffer* de gás, e tem como fonte de átomos um *magnetron sputtering*. *A priori*, podemos produzir nano-agregados de quaisquer material sólido à temperatura ambiente. Entretanto, essa fonte tem sido utilizada apenas na produção de nano-agregados metálicos, onde o *magnetron* pode ser alimentado no modo DC.

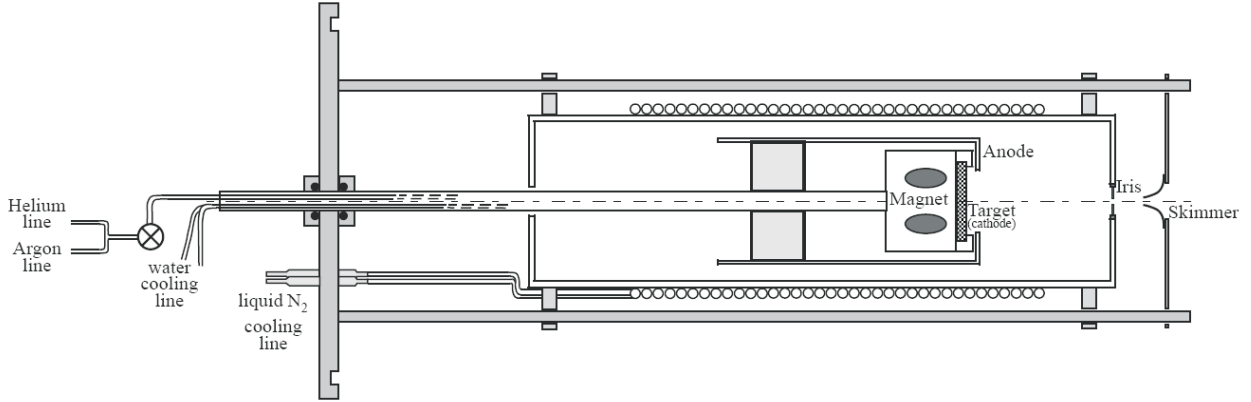


Figura 8: Esquema de uma fonte Haberland. [4]

Os átomos produzidos no *magnetron* são arrastados e termalizados por um fluxo de gás. O gás utilizado para o bombardeamento iônico e para a agregação é uma mistura de hélio e argônio. As partículas produzidas apresentam uma baixa energia, da ordem de 10 meV [[4]].

O número médio de átomos nos nano-agregados produzidos por uma fonte como essa pode variar ao longo de algumas ordens de grandeza, atingindo até aproximadamente 10^5 átomos. Para possibilitar esse alcance de tamanhos, com nano-agregados metálicos, essa fonte conta com vários parâmetros de controle. Na Figura 9, apresentamos três espectros de massa de nano-agregados de prata, obtidos em uma fonte Haberland. As diferentes curvas foram observadas através do ajuste dos parâmetros da fonte. Apesar de não compreendermos completamente os complexos mecanismos envolvidos na agregação, e não ser esse o principal objetivo desse trabalho, ainda podemos descrever qualitativamente como os muitos parâmetros influenciam a distribuição de tamanhos obtida.

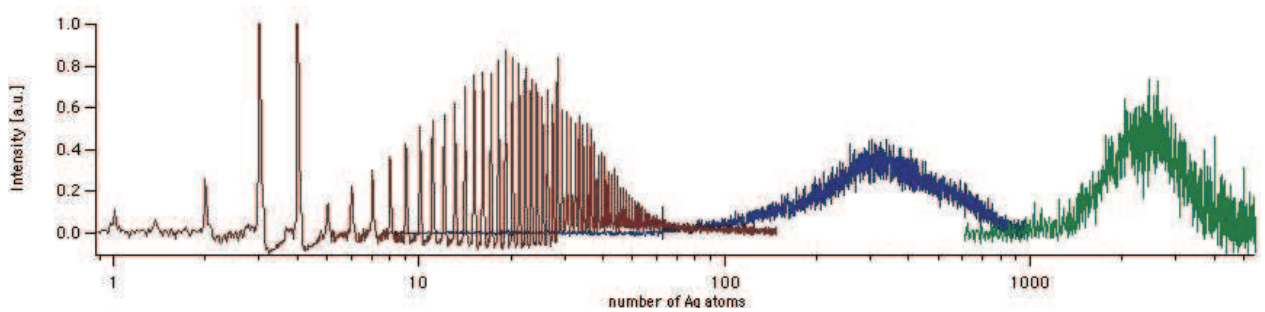


Figura 9: Três espectros de massa para *clusters* de Ag obtidos em uma fonte Haberland através da variação de parâmetros da mesma. [4]

O aumento no fluxo de gás induz um aumento na pressão da câmara de agregação e, com isso, temos o aumento no número médio de colisões entre os átomos. Intensificamos, então, a termalização e a agregação das partículas, elevando o tamanho médio das mesmas. De forma similar, a diminuição no diâmetro da íris, presente na saída da câmara de agregação, também aumenta a pressão no interior da câmara e aumenta o tamanho médio das partículas. O diâmetro da íris também tem forte influência sobre a expansão que ocorre na saída da fonte de nano-agregados, podendo assim ter influência sobre a temperatura final das partículas. A posição da fonte de átomos em relação a saída da câmara de agregação também pode ser variada, a diminuição nessa distância irá diminuir o número médio de interações que os átomos e nano-agregados irão sofrer e com isso diminuimos o tamanho das partículas. Ainda podemos variar a potência da descarga, modificando a pressão parcial do vapor existente na câmara. O aumento/diminuição nessa pressão também irá aumentar/diminuir o tamanho médio das partículas.

2.5 Analisadores de Massa

Após a obtenção de um feixe de partículas faz-se necessário o conhecimento da distribuição de tamanhos de partículas presentes nesse feixe. Para isso precisamos daquilo que chamamos de analisadores de massa. Um componente capaz de nos fornecer um espectro de tamanho dos nano-agregados produzidos.

A obtenção da distribuição de tamanhos produzida nos possibilita ajustar os parâmetros do equipamento para otimizar a produção do tamanho desejado. Normalmente, espectros de massa também nos fornecem informações sobre a estabilidade dos nano-agregados, visto que os tamanhos mais estáveis deverão estar presentes em maior quantidade.

Para a realização de diversos experimentos, é interessante que a distribuição de tamanhos seja o mais estreita possível. Isto é de extrema importância no estudo de pequenos clusters, ≈ 2 a 100 átomos, pois sabemos que quando estamos tratando de partículas muito pequenas suas propriedades não variam monotonicamente com o tamanho. Quando um analisador de massa também é capaz de estreitar a distribuição de tamanhos podemos dizer que este é também um filtro de massa.

2.5.1 Filtro de Wien

No filtro de Wien, temos a aplicação de campos elétrico e magnético, perpendiculares entre si e em relação ao feixe de partículas carregadas. Em um feixe com partículas de carga Q e aceleradas a uma energia $U = QV$, onde V é o potencial de aceleração, teremos que as velocidades das mesmas serão dadas por $v = \sqrt{2QV/M}$. Portanto, as únicas partículas que não serão defletidas, ao passar pelo filtro de Wien, serão aquelas em que a razão de massa sobre carga for dada pela equação (2.10), onde E é o módulo do campo elétrico aplicado.

$$\frac{M}{Q} = \frac{2VB^2}{E^2} \quad (2.10)$$

As partículas defletidas são então retiradas do feixe por colimadores.

As limitações de resolução do filtro de Wien, respondem principalmente à dispersão do feixe em energia, às intensidades dos campos aplicados e às dimensões e posicionamento dos colimadores. Um filtro de Wien comercial apresenta uma resolução $\frac{\delta M}{M}$ típica de 10^{-2} .

2.5.2 Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo

Como mostrado na seção 2.5.1, ao acelerarmos partículas carregadas, com massas diferentes, à uma mesma energia QV , essas irão adquirir velocidades distintas dadas por $v = \sqrt{2QV/M}$. Portanto, se acelerarmos um pacote de partículas a uma mesma energia em direção a um detector de íons, as partículas mais leves atingirão o detector antes das mais pesadas. É nesse princípio que se baseia o espectrômetro de massa por tempo de vôo (TOFMS).

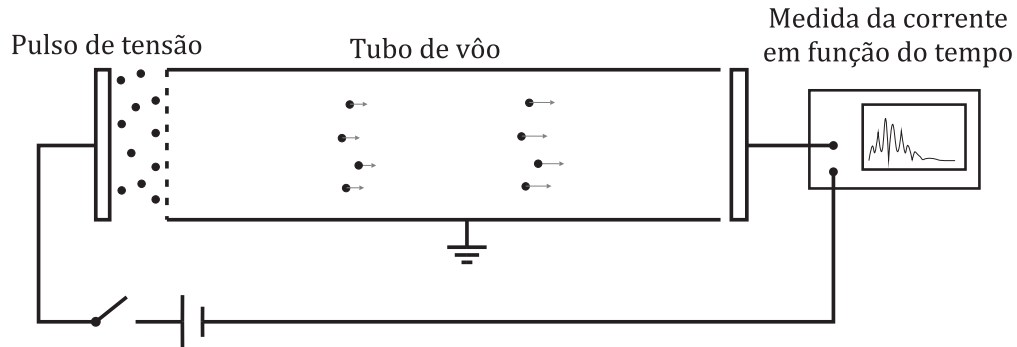


Figura 10: Diagrama esquemático de funcionamento de um espectrômetro de massa por tempo de vôo

Uma das possíveis geometrias para um TOFMS é a ortogonal, isso é, o tubo de vôo

é perpendicular a direção do feixe de partículas, que atravessa a região de aceleração do espectrômetro, como mostrado na Figura 10. Nesta geometria, o feixe de partículas é interrompido apenas durante curtos pulsos de aceleração, que enviam pacotes de partículas em direção ao detector. Portanto, a obtenção do espectro de massa pode ser feita simultaneamente a um outro experimento, ou mesmo durante a deposição de partículas, visto que os pulsos podem durar apenas uns poucos μs para tensões de poucos kV .

A resolução em massa de um TOFMS, que é cerca de $\frac{\delta M}{M} = 10^{-4}$, é limitada principalmente pelas condições iniciais do sistema, isto é, velocidade e posições iniciais dos íons. Como a força exercida na região de aceleração será constante durante os pulsos, temos que acelerar as partículas ao longo de uma mesma distância para que todas recebam a mesma energia. Também temos a influência da resolução temporal da medida e da estabilidade das fontes de alimentação.

Conhecendo os métodos utilizados para a produção de *clusters*, e os detalhes dos componentes necessários para tanto, fizemos as nossas opções. Escolhemos uma fonte Haberland, devido ao potencial que esta apresenta para o trabalho com materiais metálicos, que é o nosso objetivo. Utilizaremos ainda um espectrômetro de massa por tempo de voo em uma configuração ortogonal, pois, este deverá ser capaz de obter espectros de massa em frações de segundo, permitindo uma análise em “tempo real” da distribuição de massas produzida.

3 *Aparato Experimental*

Nesse capítulo descreveremos em detalhes todos os sistemas desenvolvidos e construídos para produzir nano-agregados metálicos.

Na Figura 11, temos o diagrama esquemático do equipamento construído. O processo de produção de nano-agregados nesse equipamento é iniciado com a criação de uma nuvem de átomos, produzida em uma fonte de átomos tipo *magnetron sputtering*, que gera aproximadamente de 10% de átomos ionizados. Um fluxo de gás leva os átomos a uma câmara de agregação, onde as nano-partículas são formadas. Um gradiente de pressão cria um feixe molecular com os nano-agregados, e os leva a um sistema óptico eletrostático, que acelera e focaliza as partículas carregadas ao passo que retira as partículas neutras do feixe. Então, o feixe de nano-agregados atravessa a região de aceleração de um espectrômetro de massa, utilizado para análise da distribuição de tamanhos das partículas. Após o espectrômetro de massa as partículas são dirigidas a um analisador de feixe, para medição da intensidade, focalização e posicionamento do feixe de nano-agregados.

Este equipamento foi baseado na fonte de nano-agregados tipo Haberland [17], caracterizado pelo fato da nuvem de átomos ser gerada a partir de um *magnetron sputtering*. Dois *magnetrons* foram projetados e construídos com esse intuito. Um magnetron plano, que já é bem estabelecido para esse propósito [17, 4] e um *magnetron* cilíndrico, que apesar de ainda não ter sido utilizado em fontes de *clusters* deverá possibilitar a produção de nano-agregados de ligas de uma forma mais simples e eficaz.

O *sputtering* está localizado em uma pequena câmara onde existe um fluxo de argônio, Figura 11. Esse gás inerte é utilizado para promover o bombardeamento do alvo, para ajudar no arraste da nuvem de átomos e para auxiliar no processo de agregação. Nessa primeira câmara, que é móvel para permitir o controle do tamanho da câmara de agregação, temos a geração de uma nuvem de átomos com uma pequena quantidade de clusters com 2-10 átomos

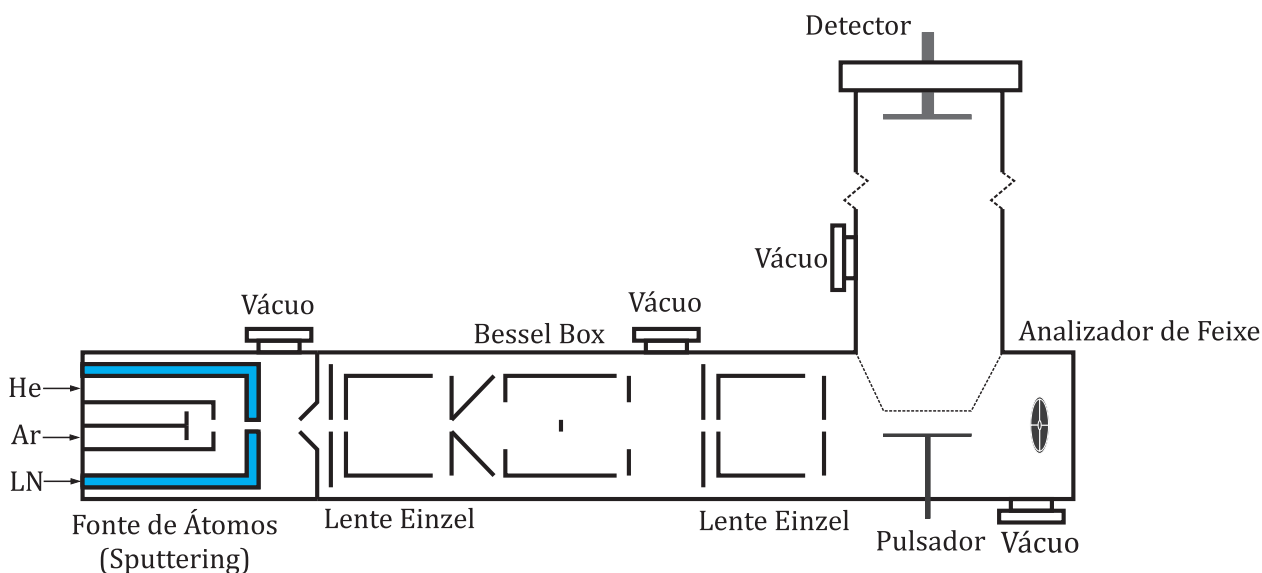


Figura 11: Diagrama esquemático da fonte de clusters desenvolvida

(também gerados pelo processo de *sputtering*).

A nuvem de átomos/íons é então “arrastada” para a câmara de agregação, que é essencialmente uma camisa refrigerada por nitrogênio líquido (LN), onde temos um fluxo de hélio. Nesta câmara os gases inertes, resfriados pela camisa de LN, retiram energia dos átomos, diminuindo não só a energia térmica dos mesmos, mas também a sua dispersão em energia.

Controlando o tipo/mistura do gás utilizado e a sua pressão, bem como o tamanho da região de agregação, podemos modificar o tamanho médio e a forma da distribuição de tamanhos das partículas produzidas, dessa forma podemos otimizar a produção de clusters no tamanho de interesse. Também podemos variar o diâmetro da abertura de saída da câmara de agregação para a otimização do tamanho médio dos nano-agregados.

Ao sair da câmara de agregação, a mistura de gás inerte e *clusters* é colimada por um *skimmer*, e os *clusters* que apresentarem um desbalanço de carga, *cluster*-íons, são acelerados a uma energia de aproximadamente 50 eV, criando um feixe de partículas carregadas. O feixe é então focalizado por lentes eletrostáticas tipo *Einzel*, e uma *Bessel-Box* é utilizada para retirar as partículas neutras do feixe.

Após o bloco de lentes, o feixe de clusters atravessa a região de aceleração de um espectrômetro de massa por tempo de voo (TOFMS). A geometria escolhida para o TOFMS foi a ortogonal, pois possibilita a obtenção do espectro de massa mesmo durante a deposição

dos *clusters*. Depois da região de aceleração do TOFMS temos um analisador de feixe, localizado onde futuramente teremos uma câmara de deposição.

No que segue, será explicado em detalhes o instrumento projetado e construído. Para isto, podemos dividi-lo essencialmente em:

1. Fonte de átomos
2. Sistema de agregação
3. Lentes eletrostáticas
4. Espectrômetro de massa por tempo de voo
5. Analisador de feixe
6. Câmara de vácuo com bombeamento diferencial
7. Eletrônica de apoio

3.1 Fontes de Átomos

Para um funcionamento otimizado do equipamento precisamos produzir uma nuvem de átomos intensa. Também é importante que essa nuvem seja produzida próxima ao eixo do equipamento, aumentando o número de átomos aproveitados.

Em fontes de *clusters* tipo Haberland, temos o uso de um *sputtering* tipo *magnetron* circular plano como fonte de átomos. Por esse motivo uma das fontes de átomos desenvolvidas é um *magnetron* plano. Porém, este *magnetron*, ataca ao alvo em uma região circular, afastada do eixo do equipamento, mostrado na Figura 12. Com o intuito de aumentar a eficiência na produção de partículas próximas ao eixo, decidimos então construir um *magnetron* de dimensões reduzidas.

Em uma geometria plana, o uso de dois ou mais alvos de materiais diferentes é difícil e ineficiente, sendo necessário, normalmente, o uso de ligas ou de um *sputtering* para cada material. Esta última solução minimiza a produção da nuvem de átomos no eixo do equipamento.

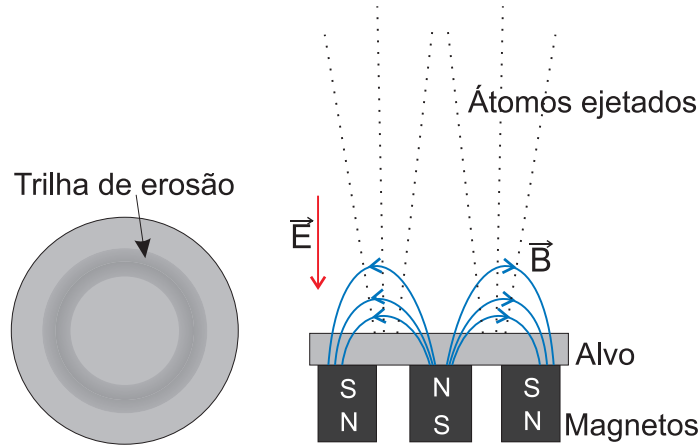


Figura 12: Esquema de funcionamento de um magnetron circular plano

Uma possível solução para esse impasse é o uso de uma geometria cilíndrica, como a apresentada na Figura 15, em que o alvo pode ser um ou mais fios trançados. Podemos assim controlar a proporção de cada um dos materiais variando a quantidade utilizada de fios do mesmo. Uma outra vantagem que essa geometria apresenta é a proximidade do eixo em que a nuvem de átomos será gerada.

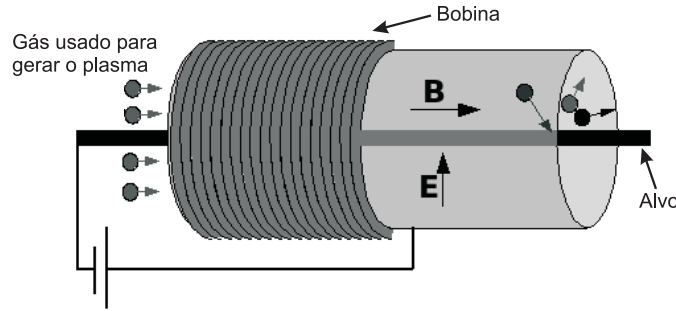
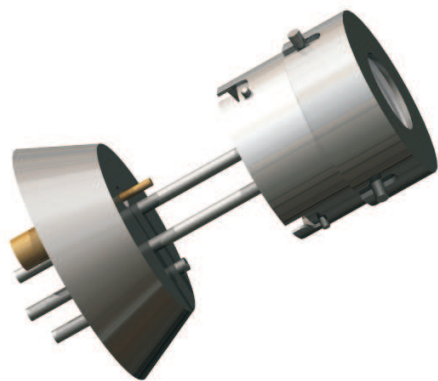
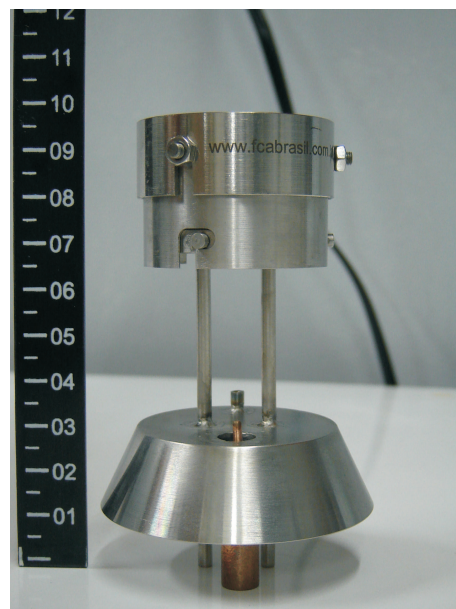


Figura 13: Esquema de funcionamento de um magnetron cilíndrico

Nesta geometria os ímãs ficam ao redor do anodo que é cilíndrico, e os íons de argônio são acelerados em direção ao cátodo, que está no eixo do equipamento. O campo magnético também poderia ser gerado por um solenóide, como mostrado na Figura 13

Para possibilitar o uso das duas geometrias de *magnetrons*, e permitir uma troca rápida entre elas, os dois *sputterings* foram projetados com dimensões próximas e contendo uma base cônica. Essa base, que é onde uma das polaridades de alta tensão será aplicada, é isolada eletricamente e selada para o vácuo através de um anel cônico de teflon®.

(a) Projeto do *magnetron* plano(b) Foto do *Magnetron* plano construídoFigura 14: *magnetron* plano

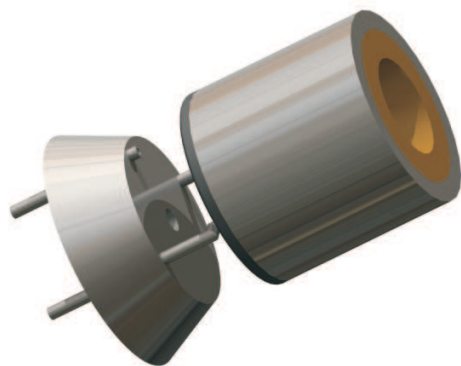
Nas Figuras 14 e 15 temos os projetos e as fotos dos *magnetrons* construídos, onde podemos observar que na base cônica temos ainda uma entrada de gás para o argônio, um passante elétrico e os tubos do sistema de refrigeração (água).

Um outro detalhe importante no projeto de equipamentos para bombardeamento iônico é a presença de um sistema de refrigeração. Principalmente em se tratando de um *magnetron sputtering* equipado com ímãs de terras-raras (NdFeB), que apresentam uma temperatura de Curie relativamente baixa (150°C).

O sistema de refrigeração dos *sputterings* se tornou um desafio no momento em que decidimos fazê-los o menor possível. Para tanto os tubos para passagem de água também são utilizados como suporte dos *magnetrons* em suas bases e como contatos elétricos. A parte refrigerada de cada um dos *sputterings* foi projetada em cobre, contendo paredes de apenas 1 mm .

Os ímãs de NdFeB foram escolhidos devido ao alto campo gerado por eles, com o intuito de intensificar ao máximo o aprisionamento magnético dos elétrons secundários, permitindo uma boa taxa de pulverização catódica através da aplicação de uma tensão mais baixa.

Para alimentar o *magnetron sputtering*, precisaremos de uma fonte de alta tensão. Por

(a) Projeto do *magnetron* cilíndrico(b) Foto do *Magnetron* cilíndrico construídoFigura 15: *magnetron* cilíndrico

isso construímos uma fonte para tensões da ordem de 1000 V , e que suporte correntes de até 1 A , que será descrita no tópico 3.8.1.1.

3.2 Câmara de *sputtering* e agregação

Nessa câmara é onde teremos a produção de nano-agregados propriamente dita. Temos aqui a definição da distribuição de tamanhos das partículas que serão geradas. Para isso precisamos resfriar a nuvem de átomos em um *buffer* de gás inerte.

A câmara de *sputtering* e agregação é composta de três partes principais, como mostrado na Figura 16. A primeira delas é o sistema de movimentação e suporte do *sputtering*. Aqui temos a câmara de *sputtering*, onde existe um fluxo de argônio para o bombardeamento do alvo. Esse primeiro compartimento apresenta uma tampa roscada, de forma a permitir o controle do tamanho da câmara de *sputtering*.

Do lado oposto ao da abertura desse compartimento existe um assento cônico, que foi feito para permitir uma troca rápida entre os *magnetrons* plano e cilíndrico. Os *sputterings*

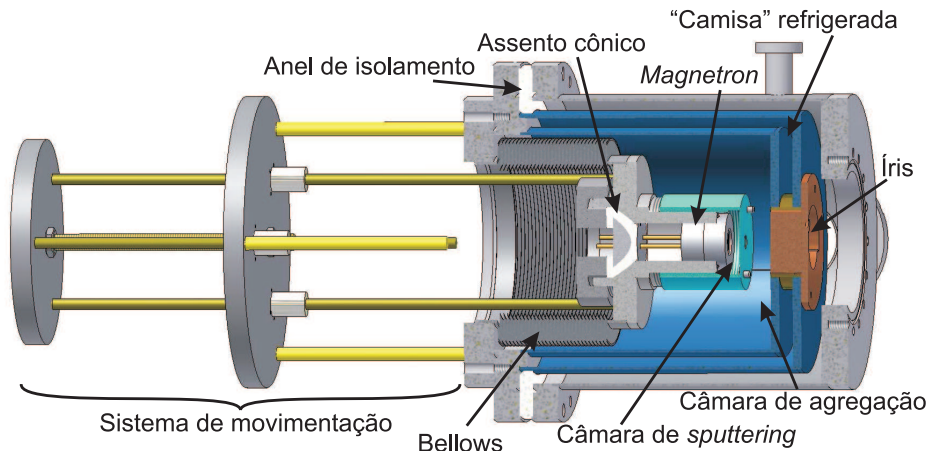


Figura 16: Visão em corte do interior da câmara de *sputtering* e agregação

foram montados sobre tampas cônicas, de maneira que colocando uma junta de teflon[®] entre o assento e a tampa cônica garantimos a vedação de vácuo e o isolamento elétrico. Para fixar as fontes de átomos temos um anel roscado pressionando-as contra o assento.

Essa parte do sistema foi montada em um *bellows* e foi desenvolvido um sistema de alinhamento e movimentação. Dessa forma, mudando a posição da câmara de *sputtering*, podemos controlar a distância que a nuvem de átomos terá de percorrer na câmara de agregação, modificando o tamanho médio das partículas. Ainda nessa parte, no exterior do primeiro compartimento, temos a entrada para o fluxo de hélio.

A segunda parte da câmara de *sputtering* e agregação é a região onde teremos a formação das partículas. Essa consiste de uma “camisa” refrigerada por LN para a termalização das partículas. Na saída dessa câmara temos uma íris, podemos assim controlar o diâmetro da abertura da “camisa” refrigerada.

Como última parte temos a câmara de bombeamento. Aqui temos conexões para duas bombas turbomoleculares (CF63), porém apenas uma será utilizada por enquanto. Uma conexão para o passante linear de controle da abertura da íris (CF16) e uma flange CF100 para conexão com as outras câmaras do equipamento.

Essa parte da câmara é isolada eletricamente das duas anteriores por um anel de teflon[®]. Isso se deve a necessidade das outras partes de estarem a um potencial diferente do terra. Assim permitimos a extração das partículas carregadas e a criação do feixe de partículas.

O potencial a que forem submetidas a câmara de *sputtering* e a de agregação irá definir a energia média do feixe de clusters. Como desejamos um feixe com energia da ordem de 50 eV, precisaremos de uma fonte de alimentação com essa finalidade.

Temos então, como parâmetros de controle sobre a distribuição de tamanhos das partículas.

1. Intensidade do bombardeamento do alvo no *magnetron*
2. Fluxo de argônio
3. Tamanho da câmara de *sputtering*
4. Fluxo de hélio
5. Comprimento da região de agregação
6. Diâmetro da abertura da câmara de agregação

3.3 Lentes Eletrostáticas

O projeto das lentes eletrostáticas (LE) foi desenvolvido visando os seguintes objetivos:

1. Focalizar o feixe de íons
2. Retirar as partículas neutras do feixe
3. Atuar como impedâncias para o fluxo de gás

As LE consistem de uma série de eletrodos de simetria cilíndrica, com pequenas aberturas, nas quais serão aplicados diferentes potenciais elétricos desviando as partículas carregadas.

Para focalização do feixe temos duas lentes tipo *Einzel*, que consistem de três eletrodos. O primeiro e o último tipicamente ficam aterrados, enquanto o eletrodo central é levado a tensões da ordem das tensões de aceleração do feixe. Temos um diagrama do funcionamento da lente *Einzel* na Figura 17(a)

A geometria simétrica para lentes *Einzel* apresenta um alto grau de aberração esférica e atua sempre como uma lente convergente, independentemente das polaridades do potencial ou

das cargas dos íons. Por isso optamos por uma geometria assimétrica [19, 20], que apresenta um menor coeficiente de aberração esférica, e quando o sinal do potencial é oposto ao dos íons, atua como lente divergente, permitindo uma maior liberdade no ajuste dos potenciais.

No eletrodo de entrada da primeira lente *Einzel* adicionamos um *Skimmer*, para colimar a mistura de gás inerte e nano-agregados, e amenizar efeitos de turbulências em grandes fluxos de gás.

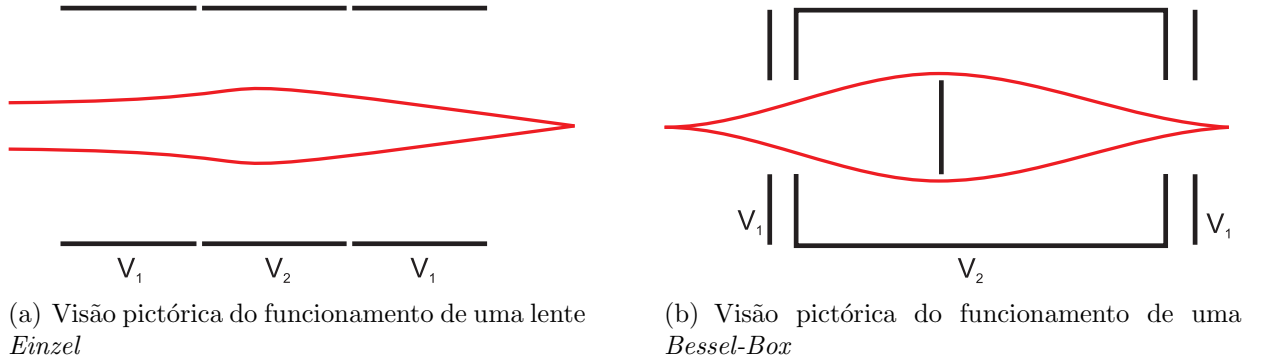


Figura 17: Diagramas do funcionamento das lentes eletrostáticas

O elemento escolhido para retirar as partículas neutras do feixe, uma *Bessel-Box*, também atua filtrando em energia as partículas carregadas. A *Bessel-Box* também consiste de três eletrodos com o primeiro e o último tipicamente aterrados, porém o eletrodo central é bem diferente. Neste existe um anteparo, como visto na Figura 17(b), alinhado com as aberturas de entrada e saída do componente óptico, e a aplicação do potencial tem como objetivo fazer com que as partículas carregadas desviem do anteparo. A geometria da *Bessel-Box* que usamos foi baseada na proposta por Craig [21].

Para possibilitar a otimização das geometrias dos eletrodos, das distâncias entre as lentes e dos potenciais aplicados, fizemos uso de um programa comercial, já bem estabelecido, para o cálculo de potenciais elétricos e magnéticos e simulação de trajetória de íons, o SimIon. As otimizações foram feitas através da simulação de um feixe de íons paralelo, com 50 eV de energia. O resultado das simulações com os potenciais e geometrias otimizados pode ser visto na Figura 18.

Construímos então dois blocos de lentes. No primeiro bloco temos uma lente *Einzel* e uma *Bessel-Box*, e o segundo consiste apenas de uma lente *Einzel*.

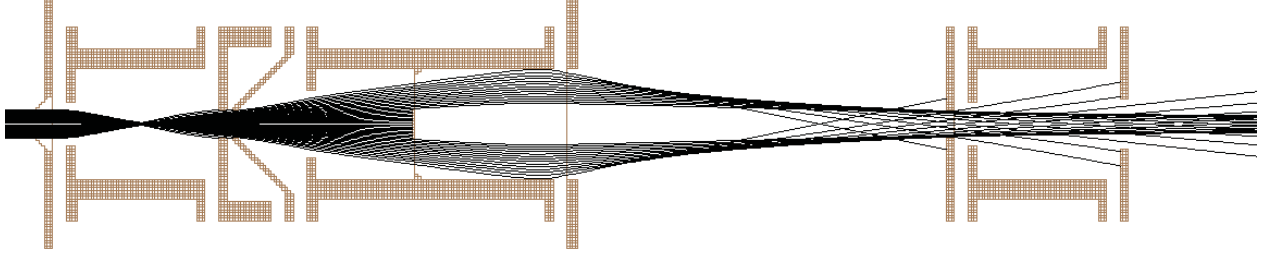


Figura 18: Trajetória dos íons simulada pelo SimIon

No eletrodo de entrada da primeira *Einzel* temos um encaixe para a colocação do *Skimmer*. Foram feitos *Skimmers* com diferentes diâmetros de abertura para serem utilizados em diferentes regimes de fluxo de gás.

O projeto e construção das LE apresentam alguns desafios. Dentre os quais os maiores dizem respeito ao alinhamento entre as peças do conjunto de lentes, à separação e o isolamento elétrico entre as mesmas e o alinhamento entre as lentes e as câmaras.

Visto que a forma da parte externa dos eletrodos não altera os campos internamente, está foi então superdimensionada, de forma a oferecer uma maior resistência a passagem de gás.

Para tanto, temos então, nas faces de cada uma das peças, três furos com 120° entre si. Esses furos servem como assento para esferas de precisão. Foram utilizadas esferas de vidro com $6,350 \pm 0,025 \text{ mm}$ de diâmetro. Com isso garantimos o alinhamento, o espaçamento e o isolamento elétrico entre os eletrodos.

Cada um dos blocos é mantido unido por três barras cilíndricas fixadas no primeiro e no último eletrodo de cada bloco pressionando-os um contra o outro. Essas barras são então apoiadas sobre os suportes em meia lua existentes nas câmaras, como mostrado na Figura 19, alinhando dessa forma o bloco de lentes com a respectiva câmara. Esses apoios serão melhor discutidos a seguir.

3.3.1 Câmaras de lentes

Temos duas pequenas câmaras que irão conter as lentes eletrostáticas. Nessas câmaras, o ponto mais importante é a necessidade de alinhamento das lentes com o eixo do instrumento. Entretanto, devemos lembrar que temos várias câmaras, e que ao serem conectadas, não estão

necessariamente alinhadas. Isto se deve ao fato de que existe uma folga lateral na posição dos parafusos que as mantém unidas, e que usar pinos guias é muito difícil nestas dimensões. Além disso, as flanges e os tubos ao serem soldados se deformam devido ao aquecimento local.

Para resolver estas dificuldades foram tomadas três medidas. A primeira foi construir os assentos para os blocos de lentes nas câmaras começando por soldar “meia luas”, superdimensionadas, onde deveriam vir os assentos. Depois, uma das flanges foi centrada e mantida paralela à mesa de fresa para que os dois assentos fossem fresados simultaneamente. Com isso, evitamos a deformação devido à solda. Entretanto, o sistema não está alinhado em relação a outra flange. Por isso, neste mesmo processo foram feitos três chanfros na parte exterior de cada flange, paralelos com o eixo dos assentos (Figura 19(b)), indicando externamente onde deve estar a linha de centro do sistema. Estes mesmos chanfros foram feitos em todas as outras câmaras de tal forma que podemos alinhar externamente as câmaras entre si.

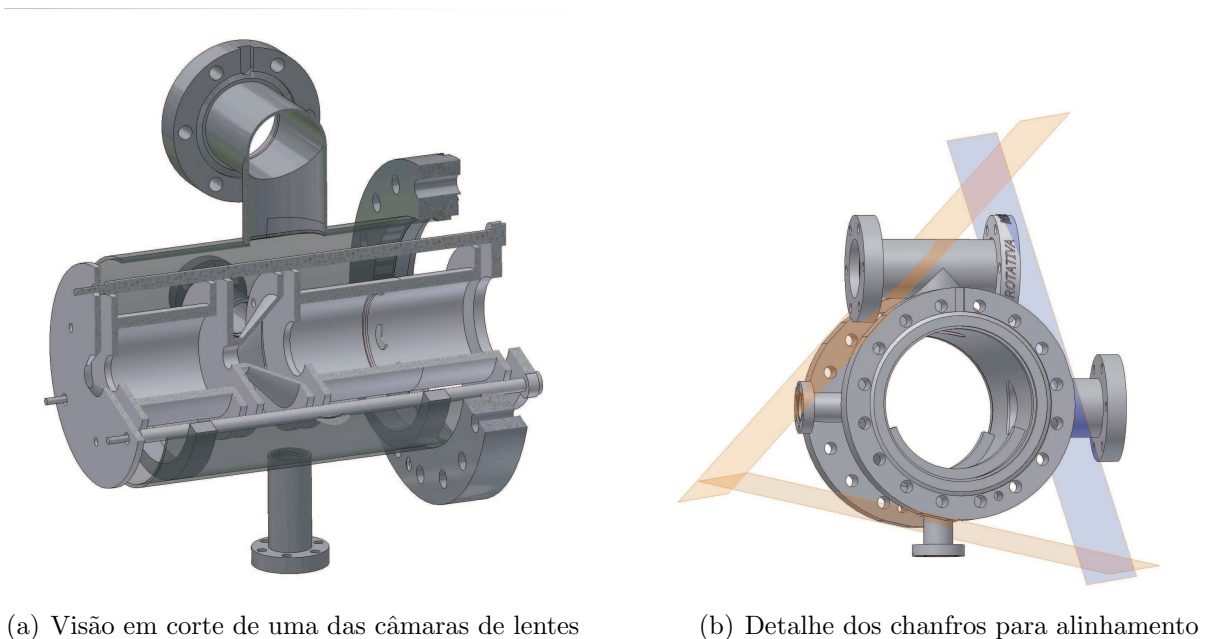


Figura 19: Câmara de lentes

A primeira das duas câmaras de lentes consta de duas flanges CF100 para ser conectada às outras câmaras. Além disso existem três flanges CF40, onde temos um sensor de baixo vácuo e um passante elétrico, multi-pino, para o primeiro conjunto de lentes eletrostáticas. Temos ainda duas flanges CF16, uma das quais será usada para um analisador de gás residual.

Uma CF40 e uma CF16 foram feitas para futuras implementações.

A segunda câmara de lentes também foi projetada contendo duas flanges CF100 no eixo principal, isso foi feito para que tenhamos mais mobilidade na montagem do instrumento e para permitir a adição de futuros módulos ao sistema de vácuo. Aqui também temos duas flanges CF40 e uma CF63, para um sensor de cátodo frio, mais um passante elétrico multi-pino para lentes eletrostáticas e uma bomba turbomolecular, respectivamente. É nessa câmara que teremos o segundo conjunto de lentes.

3.4 Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo

O nosso TOFMS consiste essencialmente de um pulsador de 5 kV , um defletor, um tubo de vôo de 1 metro de comprimento e um par de *Micro-Channel Plates* (MCP's), montados em uma direção ortogonal ao eixo principal do equipamento. A geometria ortogonal foi escolhida por permitir que possamos obter espectros de massa sem a necessidade de desviar completamente o feixe. Com isso podemos verificar a distribuição de massa mesmo durante a deposição, de forma a poder corrigir flutuações da fonte de agregados.

O par de MCP's de que consiste o detector do TOFMS apresenta um ganho de corrente até 10^6 , e precisa ser alimentado com tensões de até 3000 V . Para uma operação com pouco desgaste, o detector deve ser mantido em pressões inferiores a 10^{-6} $mbar$, pois em pressões superiores o risco de formação de arcos elétricos é alto, devido as altas tensões envolvidas. A saída das MCP's é então conectada em um pré-amplificador de resposta rápida da ORTEC® modelo VT120, que apresenta um ganho de 20. Após isso o sinal será analisado e adquirido com o uso de um osciloscópio.

A presença do defletor, mostrado na Figura 20, se deve ao fato de que as partículas serão aceleradas a energias da ordem de 50 eV ao longo do eixo do experimento e no máximo 5000 eV na direção perpendicular ao eixo, para dentro do tubo de vôo do TOFMS. Como a velocidade das mesmas é função da raiz da energia pela qual foram aceleradas, teremos que a velocidade vertical será no máximo 10 vezes maior que a horizontal, porém o tubo de vôo também é dez vezes maior verticalmente que horizontalmente. Dessa forma, sem o defletor, todas as partículas acabariam atingindo as paredes da câmara.

Para o funcionamento do TOFMS foram desenvolvidas fontes capazes de gerar tensões

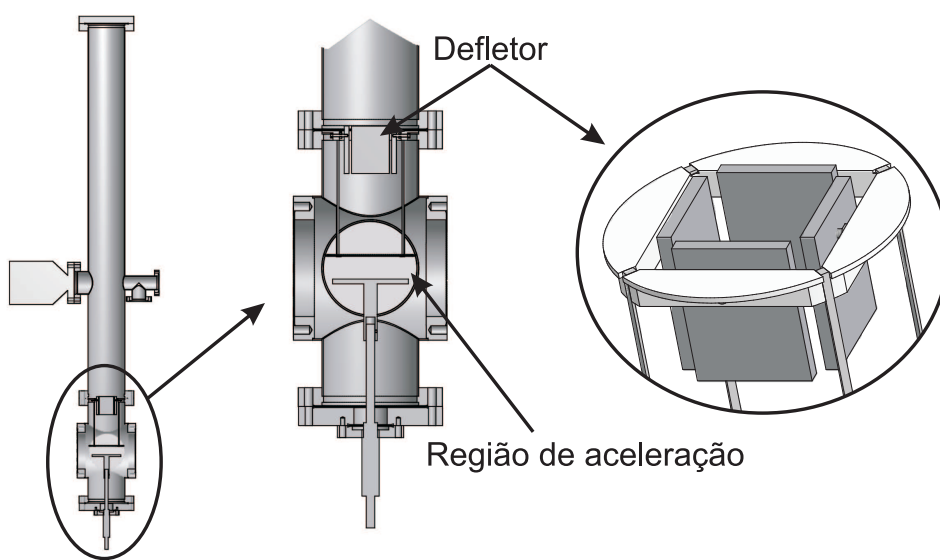


Figura 20: Visão em corte do TOFMS

de 0 a ± 5000 V e 0 a ± 3000 V, para o pulsador e para as MCP's, respectivamente. Para alimentar o defletor utilizaremos a mesma fonte desenvolvida para as LE

3.4.1 Câmara do TOFMS

Essa câmara foi construída em dois módulos, um tubo de vôo e uma câmara de aceleração, como visto na Figura 22. Essa é a parte central do equipamento, e a única que não tem grande mobilidade, pois o alto tubo de vôo precisa de um suporte robusto.

No tubo de vôo temos duas flanges CF100, duas CF40 e uma CF63. Uma das extremidades (CF100) é conectada à câmara de aceleração, enquanto na outra temos o detector do TOFMS, que consiste de um par de MCP's. As duas flanges CF40 são para conexão de sensores de vácuo MicroPirani/Piezo e de cátodo frio, enquanto a CF63 é para a conexão de mais uma bomba turbomolecular.

A câmara de aceleração é essencialmente uma conexão, nela temos 6 flanges CF100, permitindo a conexão de outras câmaras de vácuo, do tubo de vôo e do passante elétrico para os pulsos de aceleração. As outras flanges CF100 tem como principal função facilitar a manutenção e possibilitar futuras modificações.

Nessa câmara temos ainda um defletor e a última das bombas turbomoleculares. O defletor se faz necessário para impedir que as partículas se choquem com as paredes internas

do tubo de vôo antes de atingirem o detector.

3.5 Analisador de Feixe

Para analisar a distribuição espacial, a focalização e a intensidade do feixe de partículas carregadas que iremos produzir, precisamos de algum equipamento para desempenhar essa função. Construímos então um detector com 2 *cm* de diâmetro particionado em 5 regiões.

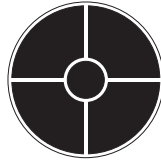


Figura 21: Esquema de particionamento do analisador de feixe

Ele consiste de cinco placas metálicas, em preto na Figura 21, que serão conectadas cada uma em um circuito conversor de corrente em tensão (conversor I-V). O sinal dos conversores I-V é então digitalizado e transferido para um computador para análise.

A intensidade do feixe é dada diretamente pela soma das correntes em cada região do detector. Já a focalização é função da razão da corrente no centro em relação a corrente nas quatro regiões externas do detector.

Para analisar a distribuição espacial do feixe fazemos comparações entre as correntes dos quatro eletrodos externos. Comparando a soma das correntes nos dois eletrodos superiores com a soma dos dois inferiores podemos saber se o feixe está deslocado na direção vertical. Similarmente, comparando as correntes nos eletrodos da direita com as da esquerda, temos informações sobre o desvio horizontal do feixe. Com o conjunto dessas informações podemos estimar o posicionamento do feixe em relação ao eixo do equipamento.

Para o funcionamento do analisador de feixe desenvolvemos além do detector metálico particionado, cinco conversores I-V, um circuito com cinco conversores analógico para digital e comunicação com o computador, e um *software* gráfico para auxílio na análise. Os conversores I-V, o circuito de interface analógico digital e o software serão discutidos a seguir nos tópicos 3.8.3.1, 3.8.3.2 e 3.9, respectivamente.

3.6 Sistema de Vácuo

Magnetrons sputterings precisam de pressões entre 10^{-3} e 10^{-1} *mbar* para operar normalmente, enquanto o TOFMS precisa de pressões inferiores a 10^{-6} *mbar* para minimizar a deterioração do detector. Também pretendemos ter pressões inferiores a 10^{-6} *mbar* no futuro porta-amostras, atualmente onde temos o analisador de feixe, para garantir a qualidade das amostras produzidas, minimizando a quantidade de impurezas.

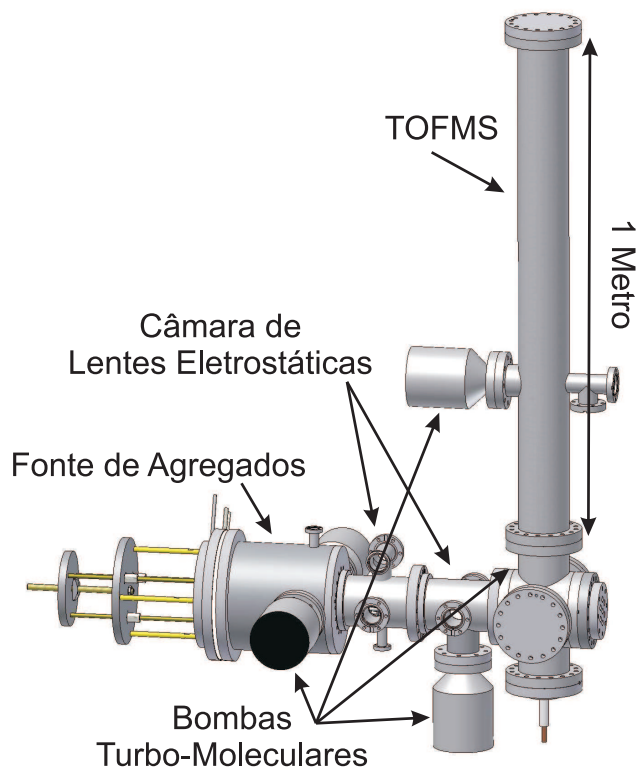


Figura 22: Renderização do sistema de vácuo

O gradiente de pressão pode ser garantido através do uso da estratégia de bombeamento diferencial. Ao invés de utilizarmos uma única e grande bomba de vácuo no instrumento, temos algumas bombas pequenas ao longo do experimento. Precisamos ainda, apesar das câmaras serem abertas umas para as outras, adicionar elementos de impedância entre as bombas, para aprimorar o vácuo diferencial. As lentes eletrostáticas funcionam muito bem com esse intuito, pois consistem essencialmente de pequenas aberturas e anteparos que estarão ao longo do equipamento.

O projeto do sistema de vácuo, Figura 22, foi feito em pequenos módulos (câmaras de

vácuo), para facilitar a manutenção, manuseio e possibilitar modificações e futuras implementações. As partes do sistema correspondem ao visto anteriormente na Figura 11.

Também visamos o desenvolvimento de um equipamento cujas dimensões sejam inferiores as de equipamentos semelhantes, com o intuito de aumentar a eficiência e diminuir a necessidade de bombeamento de vácuo e o consumo de material. Um equipamento com dimensões convencionais pode ser visto em [4]. Para tanto, um dos maiores desafios a ser vencido é o gradiente de pressão que deve existir na câmara de vácuo.

Como o equipamento gera um feixe de íons, o alinhamento das câmaras é de extrema importância. Devemos lembrar, que ao serem conectadas, as câmaras não estão necessariamente alinhadas, visto que existe uma folga lateral na posição dos parafusos que as mantêm unidas e que usar pinos guias é muito difícil nestas dimensões. Também é preciso salientar que ao soldar as flanges nos tubos induzimos deformações.

Para solucionar esse problema, após todos os processos de solda, cada uma das câmaras foi centrada e mantida paralela à mesa de fresa e foram feitos três chanfros, como visto na Figura 19(b), na parte externa das flanges, paralelos ao eixo principal do instrumento, possibilitando o alinhamento das câmaras externamente.

Conectado ao equipamento temos:

1. Quatro bombas turbomoleculares de 80 l/s , modelo ATP80, da empresa ADIXEN
2. Duas bombas mecânicas de 18 m^3/h , modelo Pascal 1015 SD, da ADIXEN
3. Duas válvulas em ângulo para o isolamento das bombas mecânicas
4. Dois sensores de baixo vácuo modelo 901P tipo MicroPirani/Piezo, da empresa MKS
5. Dois sensores de alto e ultra-alto vácuo tipo cátodo frio, série 423 I-Mag®, da empresa MKS
6. Um analisador de gás residual, modelo *MicroPole Plasma Guard*, produzido pela **HORIBASTECH**
7. Dois passantes elétricos multi-pino, com 10 pinos (CF40), da empresa Insulator Seal
8. Um passante elétrico multi-BNC, com 7 BNC's (CF63), da empresa Insulator Seal

9. Um passante elétrico de RF para os pulsos de aceleração do TOFMS, da empresa Insulator Seal

3.6.1 Bombeamento Diferencial

Como vimos anteriormente, precisaremos de pressões da ordem de 10^{-1} *mbar* na câmara de agregação, enquanto que para o funcionamento do TOFMS precisamos de pressões inferiores a 10^{-6} *mbar*. Também pretendemos que em uma futura câmara de deposição tenhamos pressões entre 10^{-6} e 10^{-10} *mbar*, dependendo apenas da necessidade de pureza que desejarmos na amostra depositada.

Por esses motivos adotamos uma estratégia de bombeamento diferencial, que deverá permitir uma queda de pressão de pelo menos cinco ordens de grandeza ao longo de aproximadamente 50 *cm* do instrumento.

3.6.2 Cálculo de fluxos e Condutâncias

Para que possamos fazer os cálculos, necessários para estimar as pressões que teremos, iremos antes apresentar algumas definições. Precisamos descrever o fluxo de gás e a forma como a geometria atua dificultando a sua passagem.

Consideremos um trecho de um tubo atravessado por um fluxo Q , com uma pressão P em uma dada secção transversal, como mostrado na Figura 23. Nesta secção transversal,

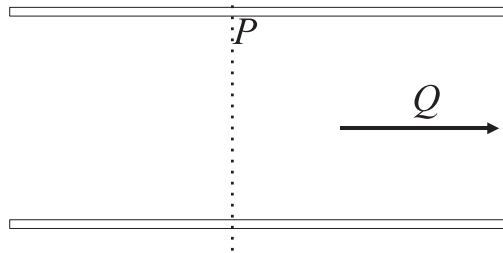


Figura 23: Diagrama de tubo com fluxo Q e pressão P na secção transversal [5].

temos o escoamento de um volume de gás ΔV em um intervalo de tempo Δt . Chamaremos então de velocidade de bombeamento, S , a relação

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (3.1)$$

calculada na secção transversal em questão. Podemos definir então, como fluxo ou vazão da massa de gás, o produto da pressão pela velocidade de bombeamento, $Q = PS$. Portanto,

$$Q = P \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (3.2)$$

Normalmente a velocidade de bombeamento é medida em l/s (litros por segundo), enquanto o fluxo é dado em $mbar.l/s$.

Entretanto, para que se estabeleça um fluxo de gás, é necessária a existência de uma diferença de pressão. Se considerarmos duas secções transversais, A e B , na entrada e na saída do tubo, respectivamente, onde teremos pressões P_A e P_B . O gás então irá fluir da maior para a menor pressão. Dessa forma, podemos definir a condutância entre A e B como a razão entre o fluxo de gás e a diferença de pressão, isso é:

$$C_{AB} = \frac{Q}{P_A - P_B} \quad (3.3)$$

A condutância também é dada normalmente em l/s .

Aqui podemos definir também a impedância, como o inverso da condutância $\frac{1}{C_{AB}} = Z_{AB} = \frac{P_A - P_B}{Q}$. Dessa forma podemos estabelecer facilmente uma comparação com circuito elétricos, onde a impedância equivale à resistência, a diferença de pressão equivale à diferença de potencial e o fluxo de gás à corrente.

A maior parte do equipamento deverá funcionar com pressões inferiores a $10^{-3} mbar$. Portanto, nessas regiões, teremos um regime de escoamento molecular, que é caracterizado quando o livre caminho médio do gás é maior que as dimensões das câmaras.

Nesse regime de escoamento, para o argônio a $20^\circ C$, podemos usar as seguintes relações:

$$C_a \approx 9,85A \quad ; \text{ para uma abertura de espessura zero e área } A \quad (3.4)$$

$$C_t \approx \frac{30,93D^3}{3L + 4D} \quad ; \text{ para um tubo de comprimento } L \text{ e diâmetro } D \quad (3.5)$$

onde a área A é dada em cm^2 , os comprimentos L e D em cm , e as condutâncias C_a e C_t em l/s .

Na câmara de agregação, deveremos ter pressões da ordem de $10^{-1} mbar$, portanto o escoamento pela íris se dará de forma viscosa. Então, a condutância da íris pode ser escrita

como:

$$C_v \approx 20A; \text{ Para uma abertura de área } A \text{ no regime viscoso} \quad (3.6)$$

onde a área A está em cm^2 e a condutância em l/s . É preciso salientar que esta equação é válida para o limite em que a razão entre as pressões, das câmaras conectadas pela condutância C_v , é inferior a 0,1.

Para o cálculo das condutâncias dos blocos de lentes, precisamos também de informações sobre o acoplamento de condutâncias em série e em paralelo. Aqui, de forma semelhante aos

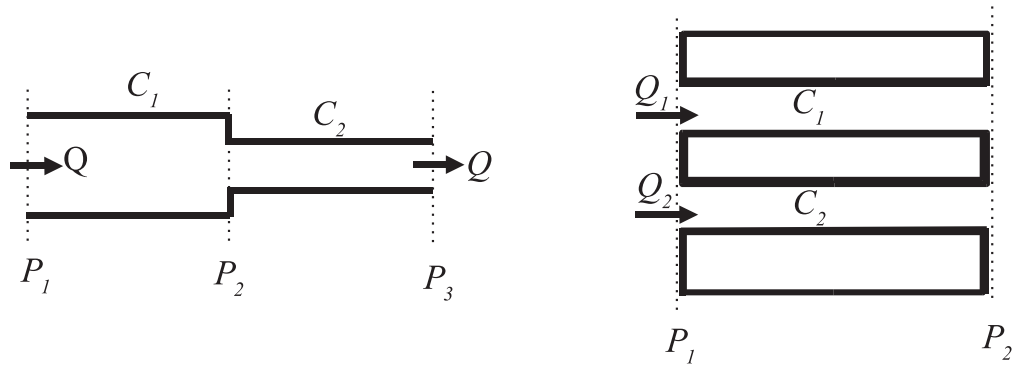


Figura 24: Fluxos de gás em tubos em série e em paralelo 24.

circuitos elétricos, podemos facilmente observar com o auxílio da Figura 24 que:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n} ; \text{ em série} \quad (3.7)$$

$$C_p = C_1 + C_2 + \dots + C_n ; \text{ em paralelo} \quad (3.8)$$

Utilizando as equações (3.5), (3.7) e (3.8), calculamos as condutâncias dos dois blocos de lentes eletrostáticas e encontramos os seguintes valores: Onde C_L é a condutância do

Condutâncias	Valores calculados
C_L	1,81 l/s
C_C	5,84 l/s
C_{TOF}	140 l/s

Tabela 1: Valores estimados de condutâncias

primeiro bloco de lentes, C_C a do segundo e C_{TOF} a condutância entre a conexão central e a bomba do tubo de vôo do TOFMS (Figura 11).

3.6.3 Estimativas das Pressões

Estimamos inicialmente $Q_T = 5 \text{ sccm} \approx 8,45 \text{ mbar.l/s}$ como sendo o fluxo de gás admitido no sistema através da câmara de agregação. Assumindo que a equação (3.6) será válida, e utilizando a equação (3.3), observamos que, para atingirmos uma pressão de 10^{-1} mbar na câmara de agregação, precisaríamos de uma abertura de $\approx 2,3 \text{ mm}$ de diâmetro na íris. Visto que esse valor está dentro das especificações da íris, prosseguimos com as estimativas.

Montamos então um diagrama simplificado do sistema, visto na Figura 25, o qual utilizamos para montar o sistema de equações.

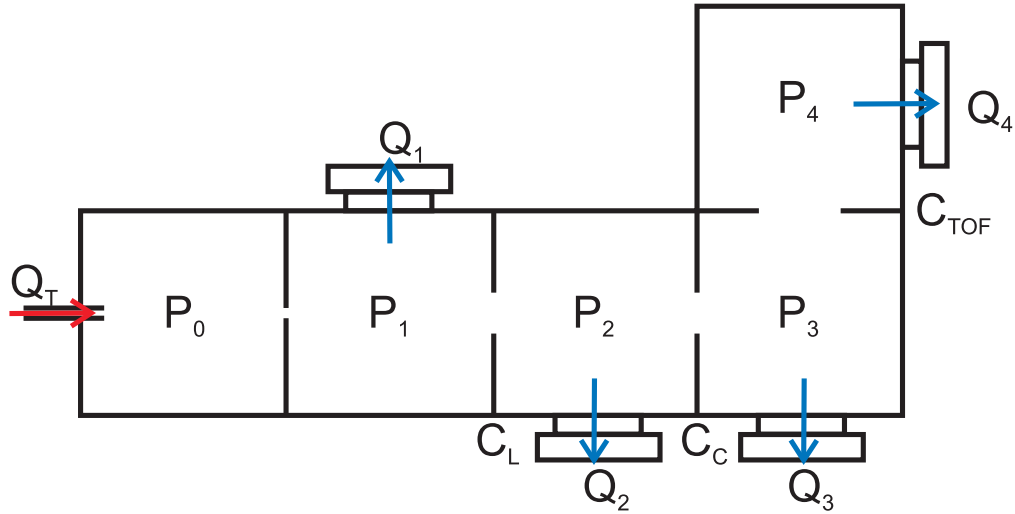


Figura 25: Esquema pictórico do bombeamento diferencial

A velocidade de bombeamento nominal para argônio, das bombas turbomoleculares que utilizamos, é $S_B = 88 \text{ l/s}$, portanto, podemos escrever a partir das equações (3.1) e (3.2):

$$Q_1 = S_B P_1 ; Q_2 = S_B P_2 ; Q_3 = S_B P_3 ; Q_4 = S_B P_4 \quad (3.9)$$

Utilizando a equação (3.3), também podemos escrever:

$$P_1 - P_2 = \frac{Q_{12}}{C_L} ; P_2 - P_3 = \frac{Q_{23}}{C_C} ; P_3 - P_4 = \frac{Q_{34}}{C_{TOF}} ; \quad (3.10)$$

E ainda, devido a continuidade, temos:

$$Q_T = Q_1 + Q_{12} ; Q_{12} = Q_2 + Q_{23} ; Q_{23} = Q_3 + Q_{34} ; Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 \quad (3.11)$$

Resolvendo o sistema das equações (3.9), (3.10) e (3.11) com os valores da Tabela 1, encontramos os seguintes valores para as pressões, com $Q_T = 5 \text{ sccm}$ (*Standart cubic centimeter per minute*) e o diâmetro da abertura de íris igual a $2,3 \text{ mm}$:

Pressão	Valores calculados
P_0	$1.00 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$
P_1	$1.79 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$
P_2	$1.79 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$
P_3	$7.08 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$
P_4	$4.35 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$

Tabela 2: Valores de pressões estimadas

Pelos valores estimados, apresentados na Tabela 2, podemos observar que, para essas condições de fluxo e pressão na câmara de agregação, deveremos obter as pressões necessárias para operação do equipamento.

3.7 Suporte

O suporte do equipamento foi construído em cantoneiras (Figura 26(a)), contendo, ao longo de toda sua extensão, dois trilhos guias. Sobre esses trilhos correm três pequenos berços de apoio, mostrados na Figura 26(b), para a câmara de sputtering e agregação e para as duas câmaras de lentes. Para facilitar a movimentação, e com isso a manutenção do equipamento, esses berços repousam com quatro rolamentos ajustados sobre os trilhos, da forma mostrada na Figura 26(c).

Os rolamentos foram montados com o uso de buchas excêntricas, que permitem uma variação de $1,2 \text{ mm}$ na altura de cada um deles. Dessa forma podemos fazer o alinhamento das câmaras em seus devidos lugares, e sem a necessidade de sustentar manualmente as mesmas.

Também aproveitamos o espaço sob o equipamento para colocação de prateleiras, onde grande parte da eletrônica, necessária ao funcionamento do experimento, residirá.

É importante salientar que esse equipamento precisa de manutenções periódicas. Nessas manutenções, parte dos componentes em vácuo (lentes e câmaras) precisaram ser desmontados e limpos, para retirada do excesso de material depositado por pulverização catódica

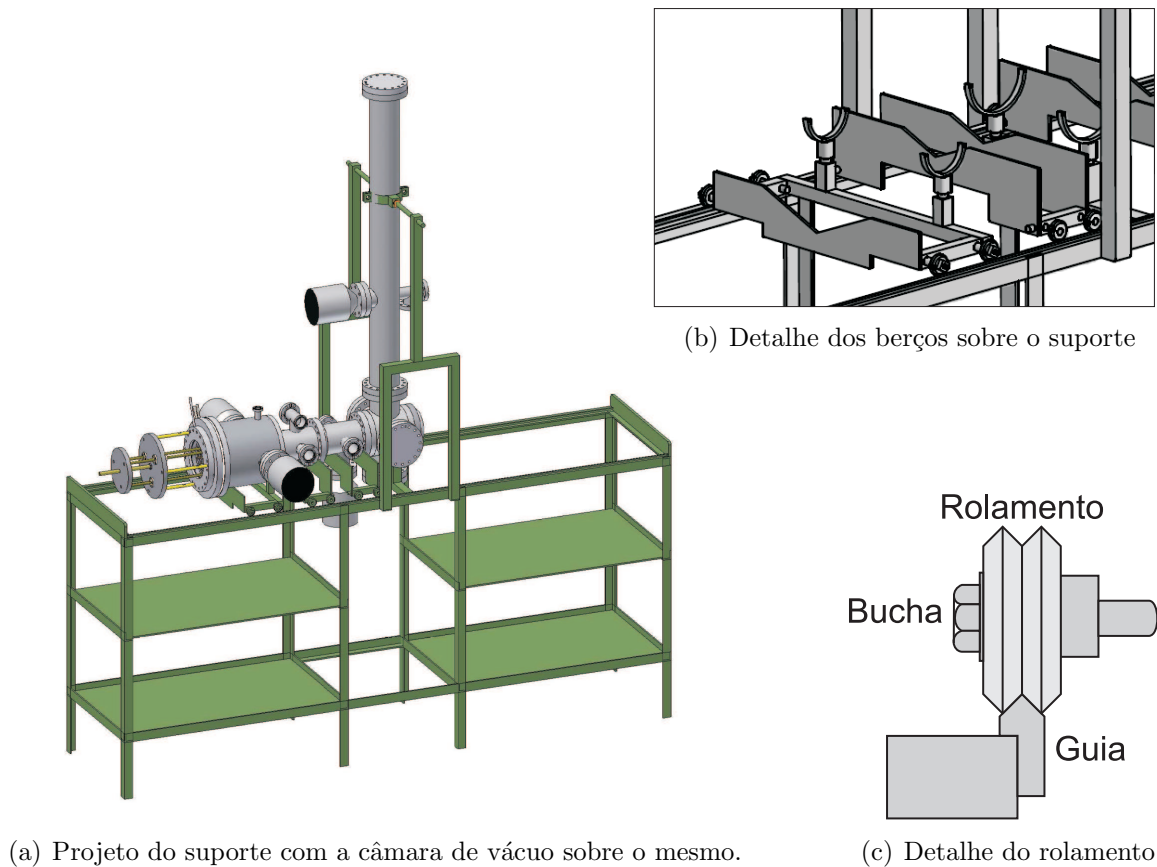


Figura 26: Suporte do sistema de vácuo

sobre eles. Por isso o suporte foi projetado com todos esses cuidados, permitindo que o alinhamento seja mantido mesmo depois de desmontar completamente o sistema

3.8 Eletrônica

Grande parte do trabalho efetuado durante a construção do instrumento, consistiu no desenvolvimento e construção de equipamentos eletro-eletrônicos necessários para o funcionamento do mesmo. Foram desenvolvidas fontes de alimentação, conversores I-V entre outros.

3.8.1 Fontes de Alimentação

Das fontes de alimentação que o instrumento necessita para funcionar, vimos que algumas poderiam ser desenvolvidas e construídas localmente. São elas a fonte de alimentação para o *sputtering*, a fonte de tensão para o pulsador do TOFMS, a fonte de alimentação para as

MCP's e as fontes para óptica eletrostática.

3.8.1.1 Fonte de Alimentação para os *Sputterings*

Para alimentar o processo de pulverização catódica construímos uma fonte de alimentação variável. Projetamos a fonte para que ela fosse capaz de gerar tensões entre 0 e $\pm 1000\text{ V}$ com correntes de até 1A. Essa fonte também deveria apresentar uma alta impedância de saída, de forma que um aumento na corrente induza uma diminuição na tensão. Isso se faz necessário para a estabilização da descarga e para diminuir a formação de arcos voltaicos .

A fonte consiste essencialmente de um transformador variável (variac), com faixa de trabalho entre 0 – 220 V e máximo de corrente de 7 A. Conectado ao variac temos um transformador de 1 : 4,5 (220 V para 1000 V) de 1 kW de potência. A saída do transformador é então retificada por uma ponte retificadora de onda completa e filtrada para diminuição do *ripple* por um filtro em π . Em série com a saída da fonte temos então um resistor de *ballast* de 250 Ω - 1 A para estabilização da descarga [2]. Na Figura 27, temos um diagrama esquemático dessa fonte.

Nessa fonte temos ainda alguns sistemas de proteção, tanto para evitar danos ao equipamento quanto para evitar riscos ao usuário.

Inicialmente temos um circuito limitador de corrente, que desativa a fonte caso a corrente exceda 1 A. Esse circuito é baseado no uso de um TIC106, um retificador de silício controlado de comporta (SCR), que desativa a fonte através de um relé de alta tensão.

Para proteção do operador, é importante que sempre que a fonte seja desligada, todos os capacitores, internos e externos da fonte, sejam descarregados. Devemos lembrar aqui que um dispositivo de pulverização catódico atua como um capacitor. Por isso, ao desligar a fonte, foi montado um sistema, baseado em um relé, que curto-circuita a saída da mesma, descarregando os capacitores.

Temos ainda dois *micro-switchs*, um na tampa principal da fonte e um na tampa que dá acesso aos conectores de saída de tensão. Os micro-switchs foram montados de forma que, caso uma das duas tampas seja aberta, a fonte é desligada imediatamente, descarregando todos os capacitores.

Um outro detalhe que não está mostrado no diagrama da Figura 27 é que a fonte foi

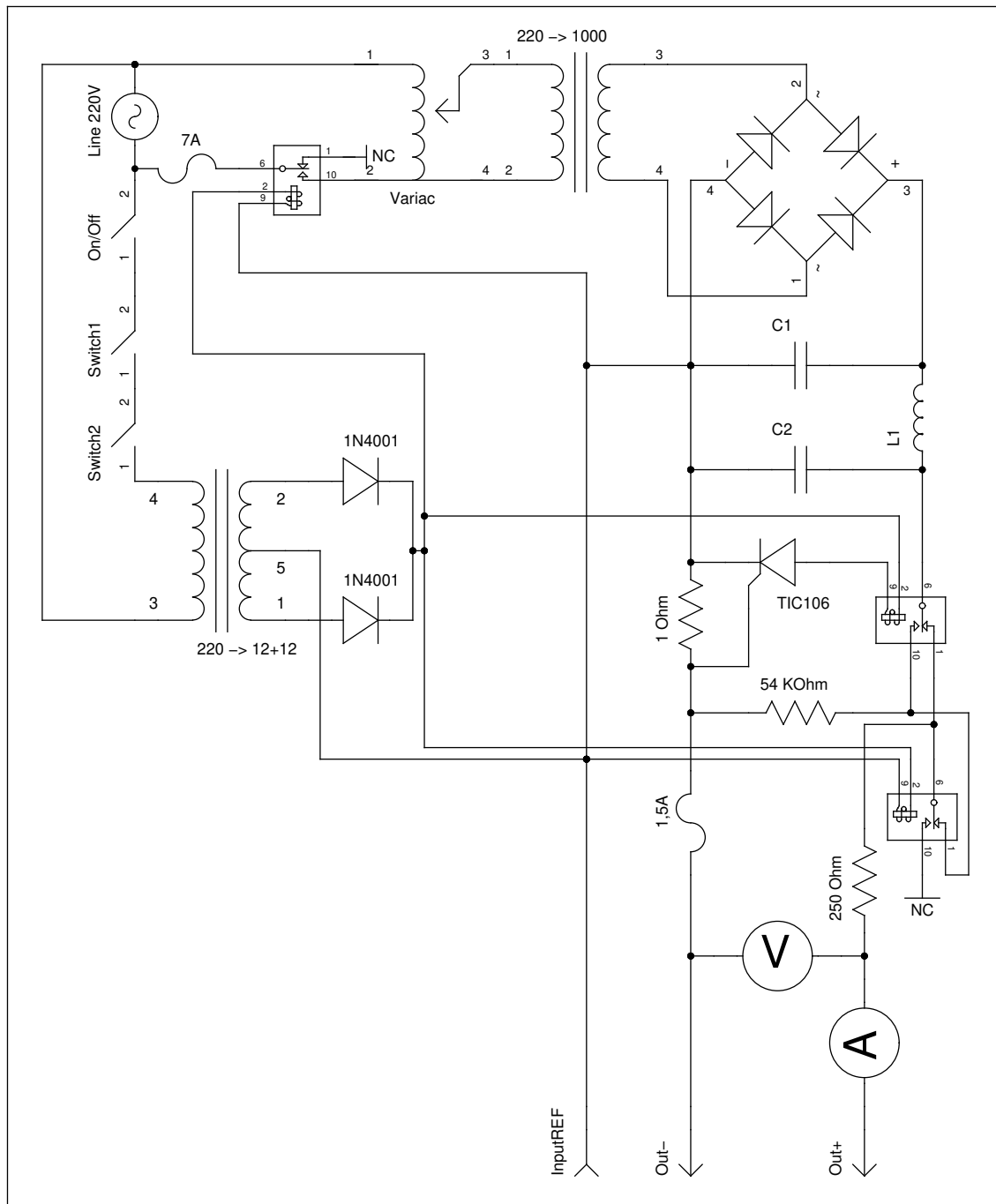


Figura 27: Diagrama esquemático da fonte de alimentação para *sputterings*

desenvolvida para possibilitar a operação com polaridade positiva ou negativa. Para isso foi implementada uma placa inversora de polaridade, de forma que a fonte pode operar com tensões entre 0 e +1000 V ou entre 0 e -1000 V. Com a fonte desligada, pode-se inverter a posição da placa inversora, trocando a polaridade da fonte.

3.8.1.2 Pulsador para o TOFMS

Para acelerar as partículas carregadas, em direção ao detector do TOFMS, precisamos de uma fonte pulsada de muito alta tensão. A duração, a frequência e a amplitude dos pulsos deve poder ser controlada.

Devido a alta tensão e a necessidade de tempos de resposta rápido, não se pode utilizar componentes eletrônicos comuns no desenvolvimento de um equipamento como esse. Utilizamos então uma chave comercial de estado sólido de alta tensão da empresa Behlke, modelo HTS 61-06-GSM, baseada na tecnologia IGBT (insulated-Gate Bipolar Transistor).

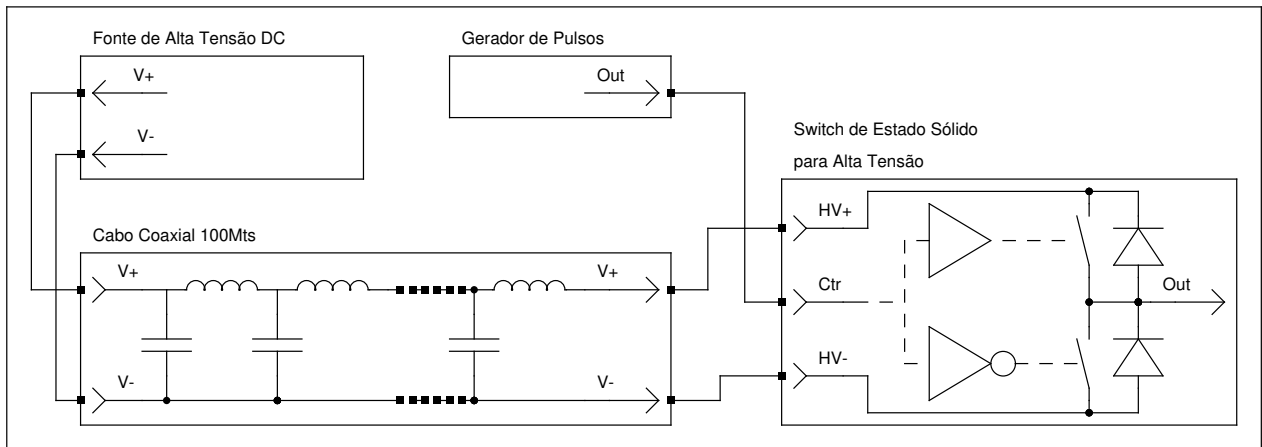


Figura 28: Diagrama de blocos do pulsador do TOFMS

Porém esse componente da Behlke é apenas uma chave, precisamos ainda de uma fonte contínua de alta tensão e um circuito que controle a chave, gerando pulsos de baixa tensão com o comprimento e frequência sintonizáveis. Podemos observar da Figura 28 como foi montado o conjunto, fonte, chave e circuito de controle.

A fonte de tensão para o pulsador do TOFMS (Figura 29) consiste de um variac, com faixa de trabalho de 0 – 220 V, 160 W, que é conectado a um transformador de isolamento 1 : 1, que alimenta um circuito multiplicador de tensão. O multiplicador de tensão consiste de um conjunto de capacitores e diodos montados em cascata de forma a retificar e multiplicar

a tensão pelo número de estágios que o circuito tiver [22]. Foram montados dezoito estágios de multiplicação, que deveriam gerar tensões de até 5600 V com uma alimentação de 220 V. Temos ainda 100 metros de cabo coaxial em paralelo com a saída dessa fonte, para atuar como um filtro de impedância conhecida.

Nessa fonte também temos uma placa inversora de tensão, permitindo que a fonte trabalhe com tensões da ordem de $0 - \pm 5000$ V, de forma que poderemos trabalhar com íons positivos ou negativos.

Temos ainda os dois *micro-switchs* que desligam a fonte caso a mesma seja aberta e um relé que curto-circuita a saída de tensão quando a fonte é desligada, para descarga dos capacitores internos e externos. O circuito multiplicador de tensão, apesar de conseguir atingir altas tensões, não é capaz de gerar altas correntes. Estas últimas costumam ser da ordem de alguns micro-Ampères. Por isso não se fez necessário o uso de um limitador de corrente de estado sólido, o circuito em si não permite a passagem de altas correntes.

Essa baixa potência tornou necessária a implementação de um medidor de tensão de alta impedância de entrada, caso contrário, a medição da tensão da fonte poderia consumir a maior parte de sua potência. Construímos então um sistema de medição com impedância de entrada de $2\text{ G}\Omega$, que foi implementado ao circuito da fonte.

3.8.1.3 Fonte de Alimentação para MCP

Para polarizar as MCP's, e permitir o seu devido funcionamento, precisamos de uma fonte variável de alta tensão, que atinja tensões de até 3000 V. Para tanto construímos uma fonte de tensão semelhante à utilizada para o pulsador do TOFMS.

As diferenças que existem estão apenas no transformador utilizado e no número de estágios de multiplicação. Fizemos uso de um transformador de 220 V para 270 V com 8 estágios de multiplicação, o que nos fornece tensões de até 3050 V. Temos então uma fonte de tensão de aproximadamente $0 - \pm 3000$ V.

3.8.1.4 Fontes de Tensão para Óptica Eletrostática

O sistema óptico eletrostático desenhado nos mostrou que precisaremos de cerca de doze fontes de tensão. Dentre as quais teremos cinco para as lentes eletrostáticas, quatro para o

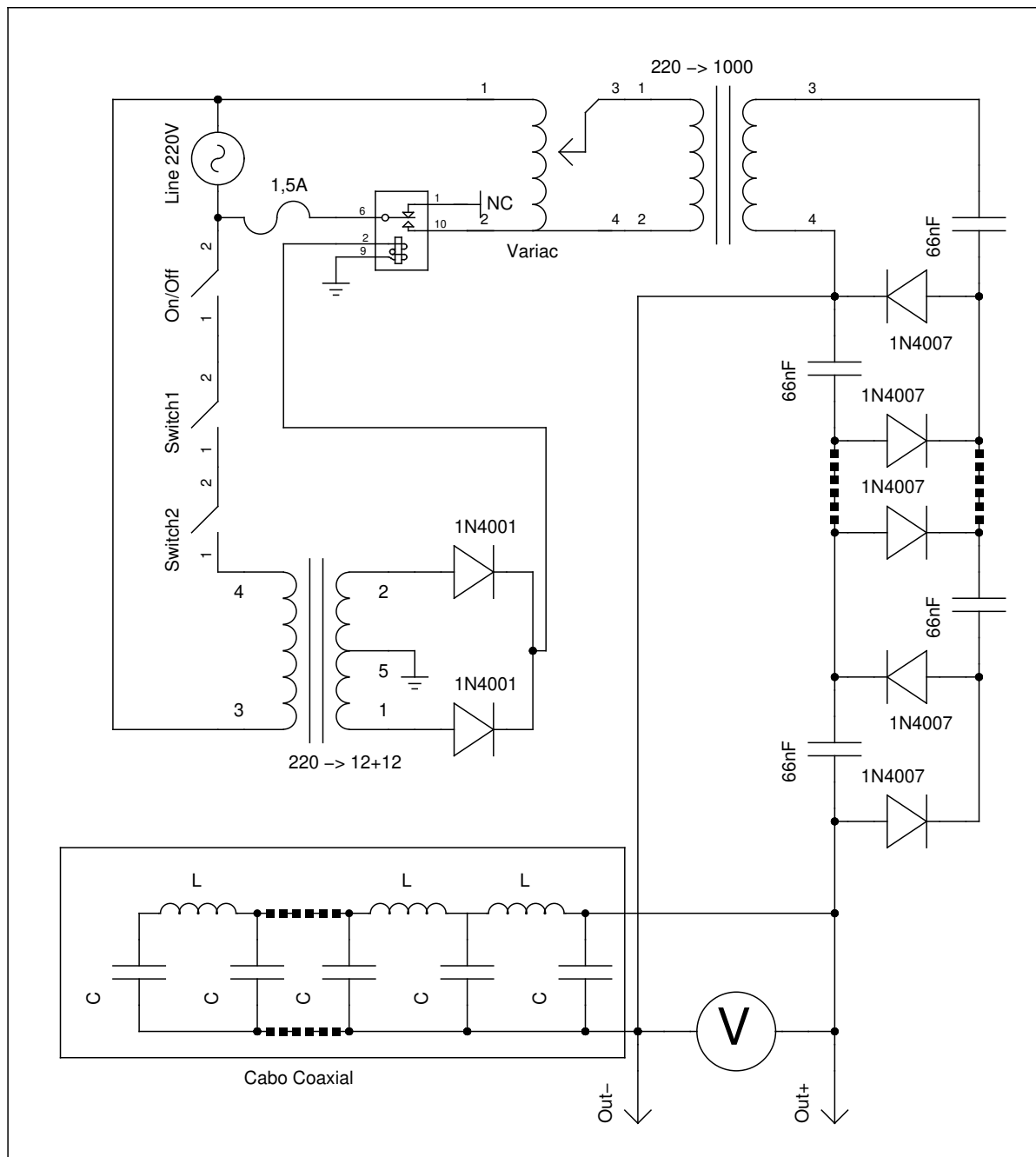


Figura 29: Diagrama esquemático da fonte de tensão de 5 kV

defletor do TOFMS, duas para aceleração do feixe e uma para desacelerar as partículas antes de serem depositadas, permitindo uma deposição suave (*soft-landing*) [23].

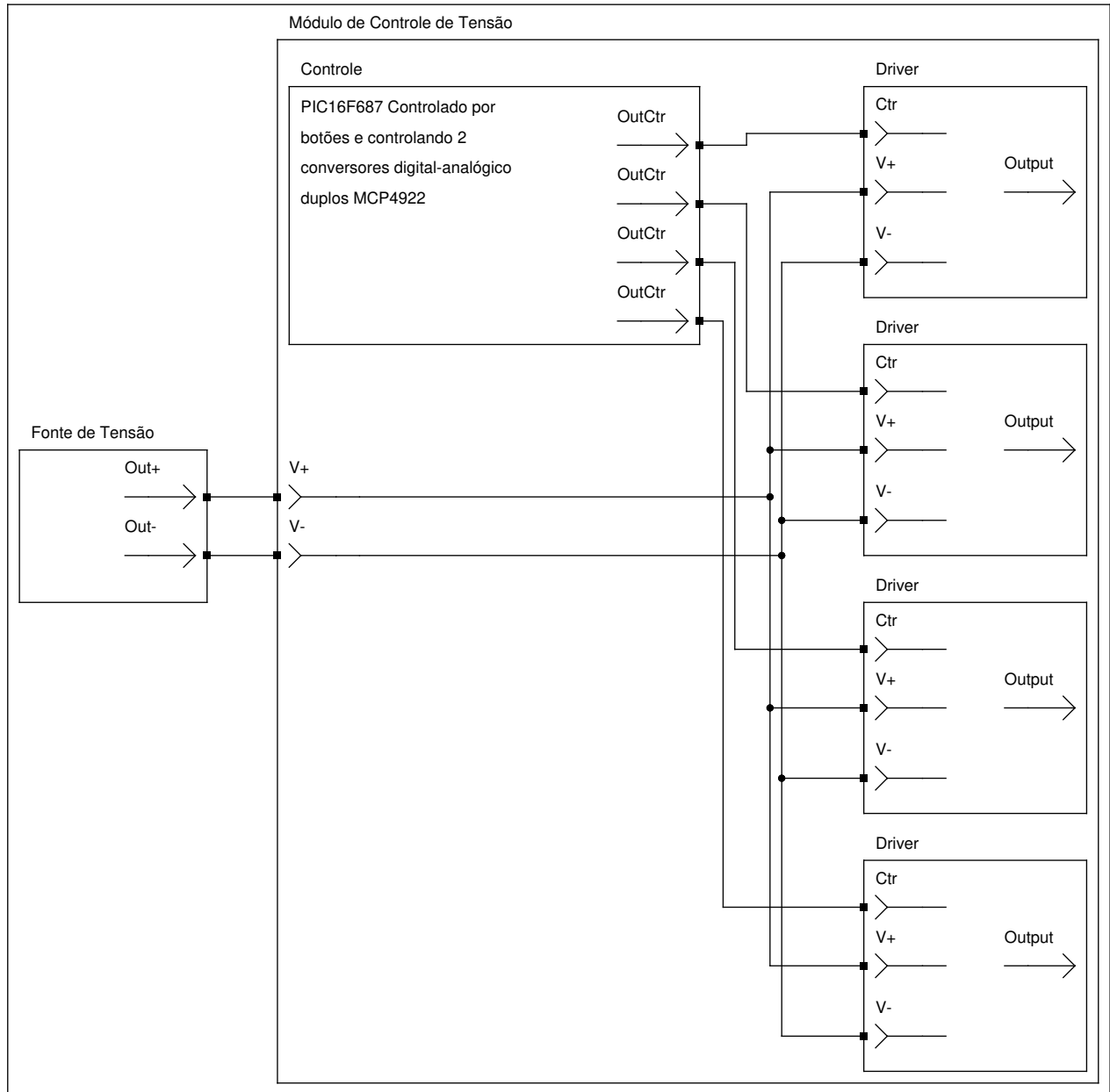


Figura 30: Diagrama de blocos das fontes de tensão para óptica eletrostática

As simulações feitas com o auxílio do SimIon demonstraram que para um feixe com energia determinada, precisamos de tensões próximas a energia das partículas, com a mesma polaridade das cargas no feixe. Como iremos acelerar partículas à cerca de 50 eV , desenvolvemos fontes capazes de gerar tensões entre $-80 - +80\text{ V}$. Dessa forma poderemos trabalhar com partículas positivas ou negativas e, se for o caso, usar as lentes *Einzell* como

lentes divergentes.

Como estamos tratando de óptica eletrostática, as fontes não precisam dispor de grande potência, visto que a corrente nos eletrodos deverá tender a zero. Por isso optamos por uma construção modular, onde temos uma única fonte de tensão, mostrada na Figura 30, que pode alimentar vários módulos controladores de tensão.

A fonte de tensão consiste na verdade de duas fontes lineares, uma positiva e uma negativa. A tensão da rede alimenta um transformador de 110 V para 60 + 60 V *center-tapped*. Cada uma das saídas do transformador passa por uma ponte retificadora de onda completa e em seguida por um filtro em π para redução do *ripple*. É essa tensão estabilizada que então alimenta dois reguladores de tensão LM723, que permitem um ajuste fino na tensão escolhida e minimizam a influência de flutuações na rede.

As fontes lineares, cujo diagrama pode ser visto na Figura 31, geram duas saídas de tensão, uma positiva e uma negativa, +80 V e -80 V, respectivamente. Essas fontes alimentam os módulos controladores de tensão (MCT).

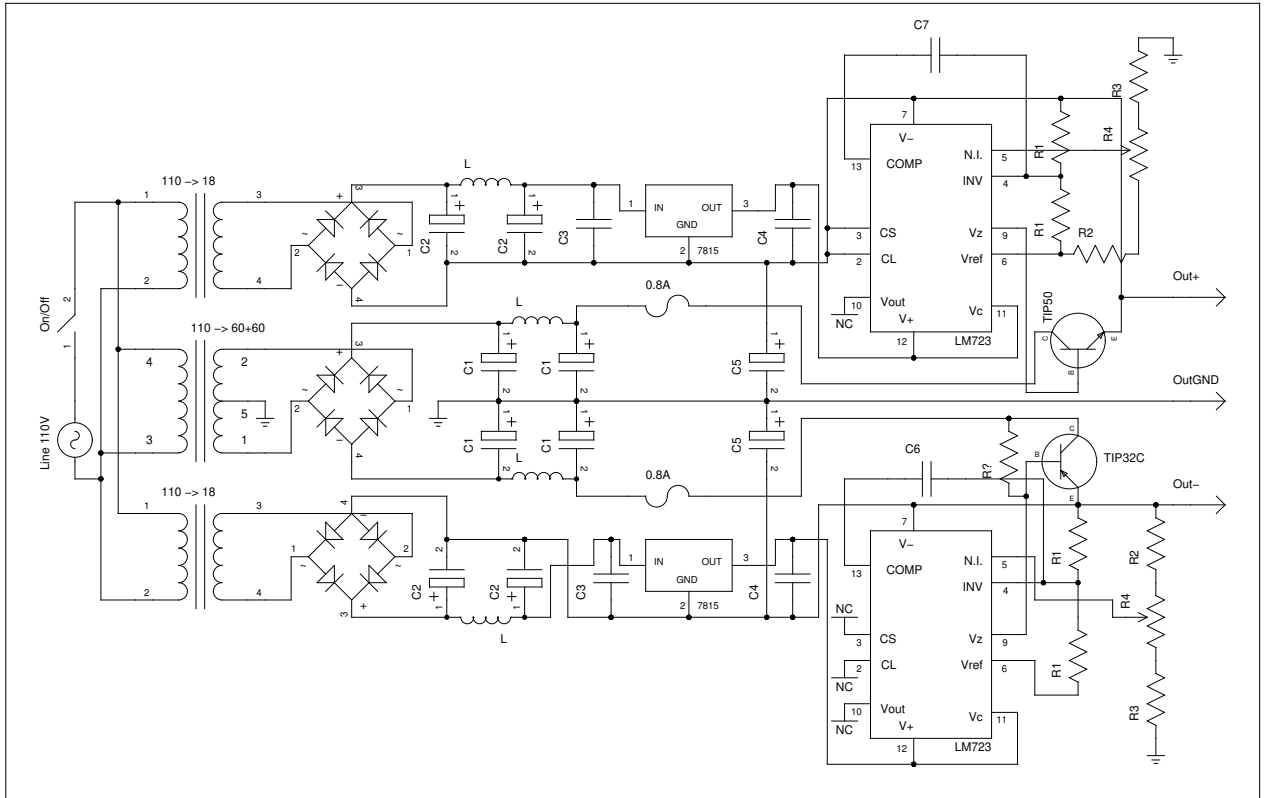


Figura 31: Diagrama esquemático da fonte de tensão para óptica eletrostática

Os MCT's atuam, cada um, como quatro fontes de tensão. Em cada MCT temos quatro circuitos *drivers* de tensão. Esses *drivers* (Figura 32) recebem uma tensão de controle entre 0 e 5 V e transmitem para a saída uma tensão proporcional, mas na escala entre -80 e $+80$ V.

Para controlar as tensões de saída, temos um circuito integrado programável (PIC), da empresa Microchip®. Utilizamos o PIC16F687, que programamos para controlar dois conversores duplos digital-analógico (DAC) MCP4922, de 12bits, também da Microchip®.

As quatro tensões são ajustadas através de botões, que indicam ao PIC que operação deve ser feita. O PIC então envia um sinal digital de controle para os DAC's que ajustam a tensão de controle dos *drivers* entre 0 e 5 V.

Também foram implementadas funções para salvar e carregar as tensões aplicadas. Para isso fizemos uso da memória EEPROM nativa do PIC16F687, de forma que mesmo depois de um desligamento total do sistema poderemos recuperar as tensões utilizadas no último experimento.

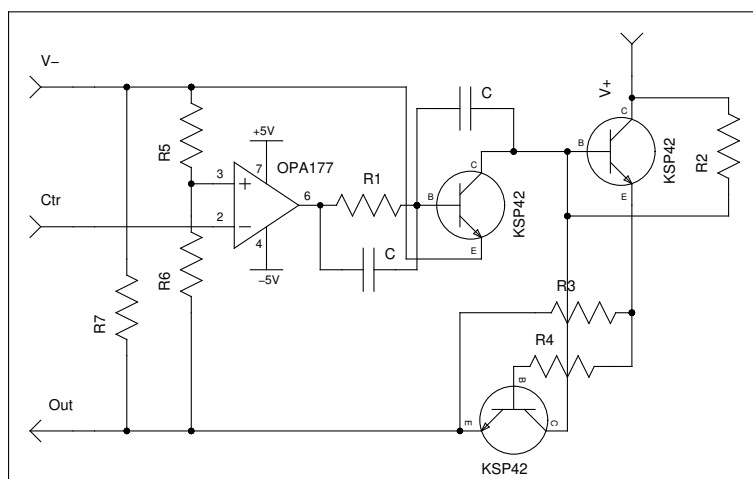


Figura 32: Diagrama esquemático dos *drivers* de tensão para óptica eletrostática

3.8.2 Sistema de Controle para Fluxômetros de Massa

A produção de nano-agregados depende da presença de um fluxo de argônio e/ou hélio. Para controlar os fluxos desses gases inertes, e facilitar a reprodução de experimentos, decidimos fazer uso de um controlador de fluxo de gás comercial. Adquirimos dois *mass flow controllers* (MFC) 810C, da empresa Sierra®, um para cada gás.

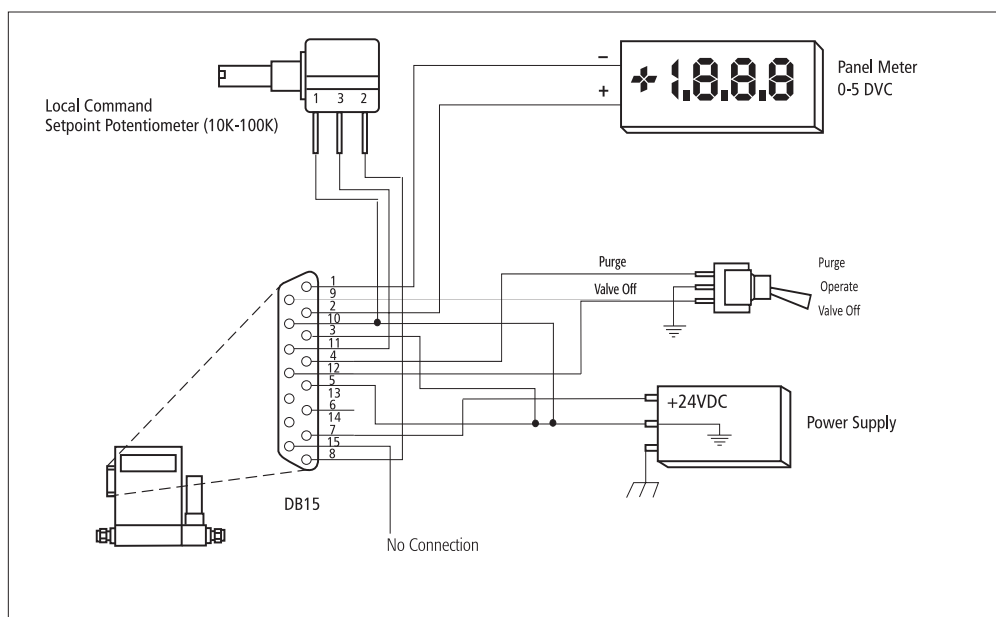


Figura 33: Diagrama esquemático do sistema de controle para os fluxômetros de gás

O MFC 810C mede o fluxo de gás e utiliza essa informação para controlar uma válvula, e ajustar o fluxo de gás para o valor desejado.

Para controlar os fluxômetros construímos um sistema, que consiste essencialmente de um potenciômetro, um multímetro de painel e uma chave de três posições, como visto na Figura 33. Com o potenciômetro ajustamos uma tensão de controle, entre 0 e 5 V, então o MFC controla o fluxo de gás entre 0 e 200 *sccm*. O multímetro apresenta a leitura do fluxo, e com a chave podemos fechar a válvula ou escolher entre o modo de operação normal e o modo de purga, com a válvula completamente aberta.

3.8.3 Sistema de Detecção de Corrente de Íons

Para análise do feixe de partículas, precisamos ser capazes de medir e comparar correntes de íons com uma intensidade muito baixa. Estimamos, inicialmente que as correntes serão da ordem de dezenas de nano-ampères.

Para isso desenvolvemos e construímos um conjunto de conversores I-V de alto ganho e baixo ruído, um circuito de interface analógico-digital, e um programa de análise. O sistema foi então montado de acordo com o diagrama visto na Figura 34.

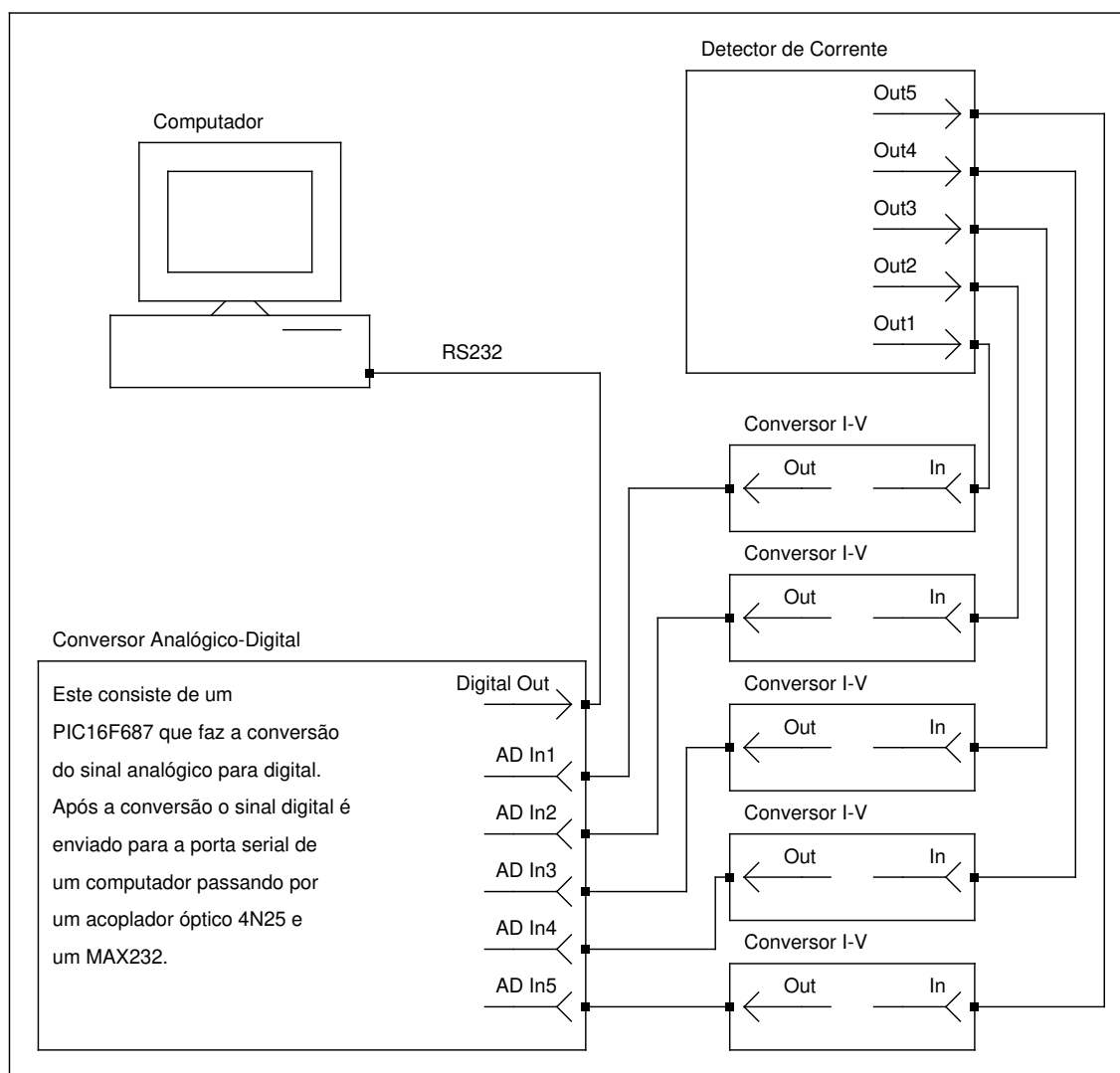


Figura 34: Diagrama de blocos do sistema de detecção de corrente de íons

3.8.3.1 Conversores I-V

O primeiro passo necessário para a medição de correntes muito pequenas é a amplificação do sinal. Para isso optamos pelo uso de um amplificador conversor I-V. O circuito, mostrado na Figura 35, consiste de dois estágios amplificadores inversores, de forma que após o segundo estágio o sinal apresenta a mesma polaridade que tinha na entrada.

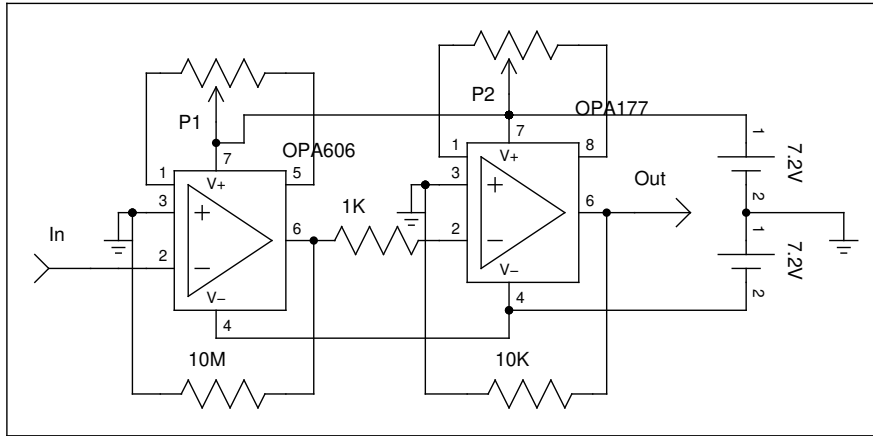


Figura 35: Diagrama esquemático dos conversores I-V

No primeiro estágio utilizamos um amplificador operacional de baixo ruído, o OPA606, com um resistor de ganho de 10^7 . Esse primeiro estágio é a parte crítica do sistema, é ele que lida diretamente com as baixas correntes, por isso escolhemos um amplificador com alta impedância de entrada.

A função do segundo estágio é essencialmente re-inverter a polaridade do sinal. Aqui utilizamos um OPA177, por apresentar uma tensão de *off-set* muito baixa. Neste estágio temos ainda um ganho de 10, fazendo com que o ganho total do conversor I-V seja de 10^8 .

Para alimentar esses circuitos de precisão, utilizamos baterias. Fizemos isso pois essas são as fontes de tensão que apresentam menores flutuações, e não apresentam nenhum acoplamento com a rede, minimizando o ruído do sistema.

3.8.3.2 Circuito de Interface Analógico-Digital

A análise do feixe será feita com o auxílio de um computador. Portanto, para que isso seja possível precisamos digitalizar o sinal dos conversores I-V e encaminhar o resultado para análise no computador.

Aqui mais uma vez utilizamos um PIC16F687 como parte principal do circuito, pois ele possui, nativamente, um conversor analógico-digital (ADC) de 12bits e o protocolo de comunicação serial EUSART (Enhanced Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter).

O PIC foi programado de forma a digitalizar os sinais vindos dos cinco conversores I-V fazendo uma acumulação dos resultados, permitindo alcançar uma resolução de aproximadamente 16bits. Os valores acumulados de corrente são então continuamente enviados, através de um acoplador óptico 4N25, para um MAX232.

O MAX232 é um circuito de interface TTL - RS232, é ele quem transmite os dados para o computador. O acoplador óptico se faz necessário para isolar o “terra” do circuito de precisão do “terra” do computador, impedindo que o ruído produzido pela fonte chaveada do PC interfira na conversão I-V.

3.9 Programa de Aquisição

A última etapa da análise do feixe de partículas é a comparação entre as correntes, da forma citada no tópico 3.5. Para isso optamos por escrever um programa de computador capaz de adquirir dados através da porta serial. O programa foi escrito em Tcl/Tk, com a interface gráfica vista na Figura 36.

Apesar de existirem diversos programas comerciais com este propósito, eles são normalmente caros, nem sempre são multi-plataforma e não possuem todos os *drivers* para os diversos instrumentos existentes no mercado. Enquanto isso, o Tcl/Tk é uma linguagem livre, multi-plataforma e extremamente bem documentada. Sua maturidade pode ser avaliada pelo uso que pesquisadores e empresas têm feito de suas possibilidades (<http://www.tcl.tk/about/uses.html> e [/audience.html](http://www.tcl.tk/about/audience.html)) ou analisando os temas e participantes da *15th Annual Tcl/Tk Conference*.

O programa adquire os dados recebidos na porta serial e faz as devidas conversões para que tenhamos os valores medidos em unidades de corrente. Os valores medidos são acumulados de forma a estabilizar eventuais flutuações. Depois de acumulados, os valores são comparados e apresentados na janela do programa, incluindo o valor total e os percentuais no centro do detector e na região externa do mesmo.

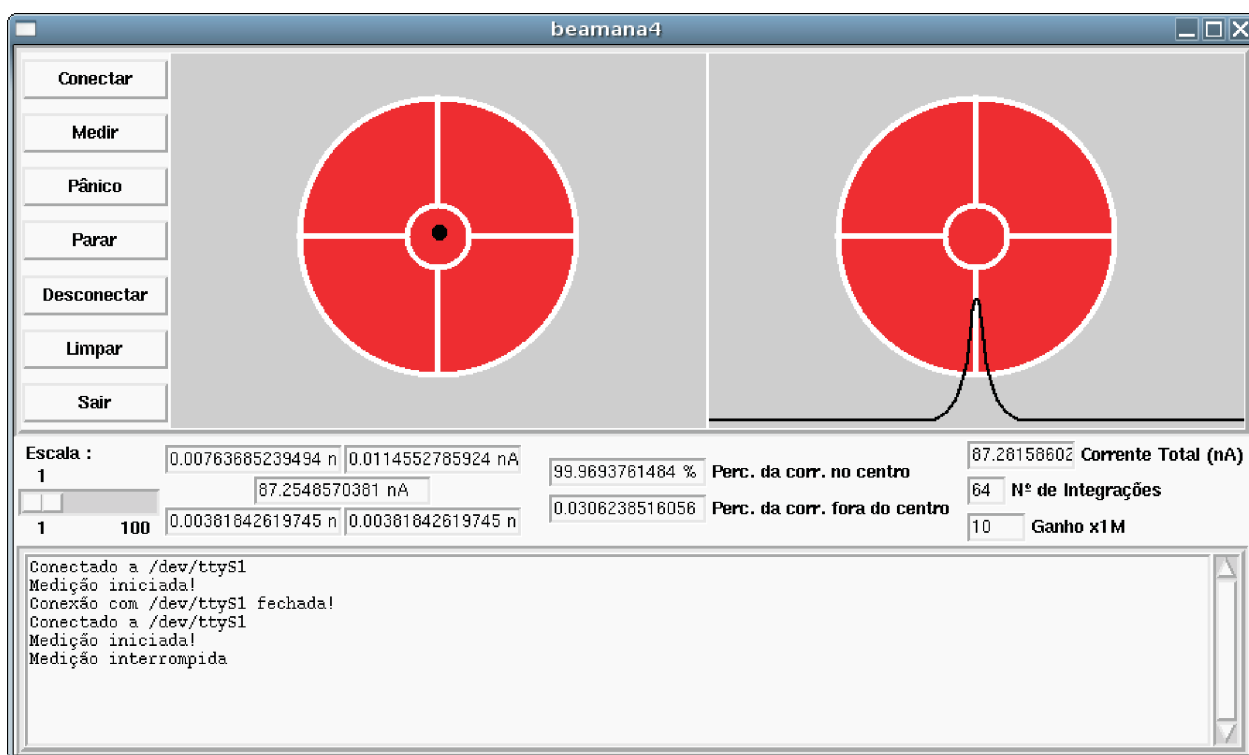


Figura 36: *Screenshot* da janela do software de análise do feixe

Como mostrado na Figura 36, o programa ainda exibe em sua janela, duas representações gráficas do detector, nas quais, de acordo com as comparações feitas, temos representações qualitativas do posicionamento e da focalização do feixe.

4 *Caracterizações e Discussões*

Falaremos, no que segue, a respeito da caracterização de parte dos equipamentos desenvolvidos e construídos, os quais estão mostrados na Figura 37. Explicaremos a forma como as medidas foram feitas, e então os resultados serão apresentados e discutidos.

Apesar de todo o equipamento estar construído, ainda não tivemos tempo de finalizar todas as caracterizações que gostaríamos, que são:

- Fontes de Átomos
- Sistema de Vácuo
- Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo
- Analisador de Feixe
- Fonte para Óptica eletrostática
- Lentes Eletrostáticas
- Fonte de Clusters

Entretanto ainda teremos que caracterizar:

- Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo
- Lentes Eletrostáticas
- Fonte de Clusters

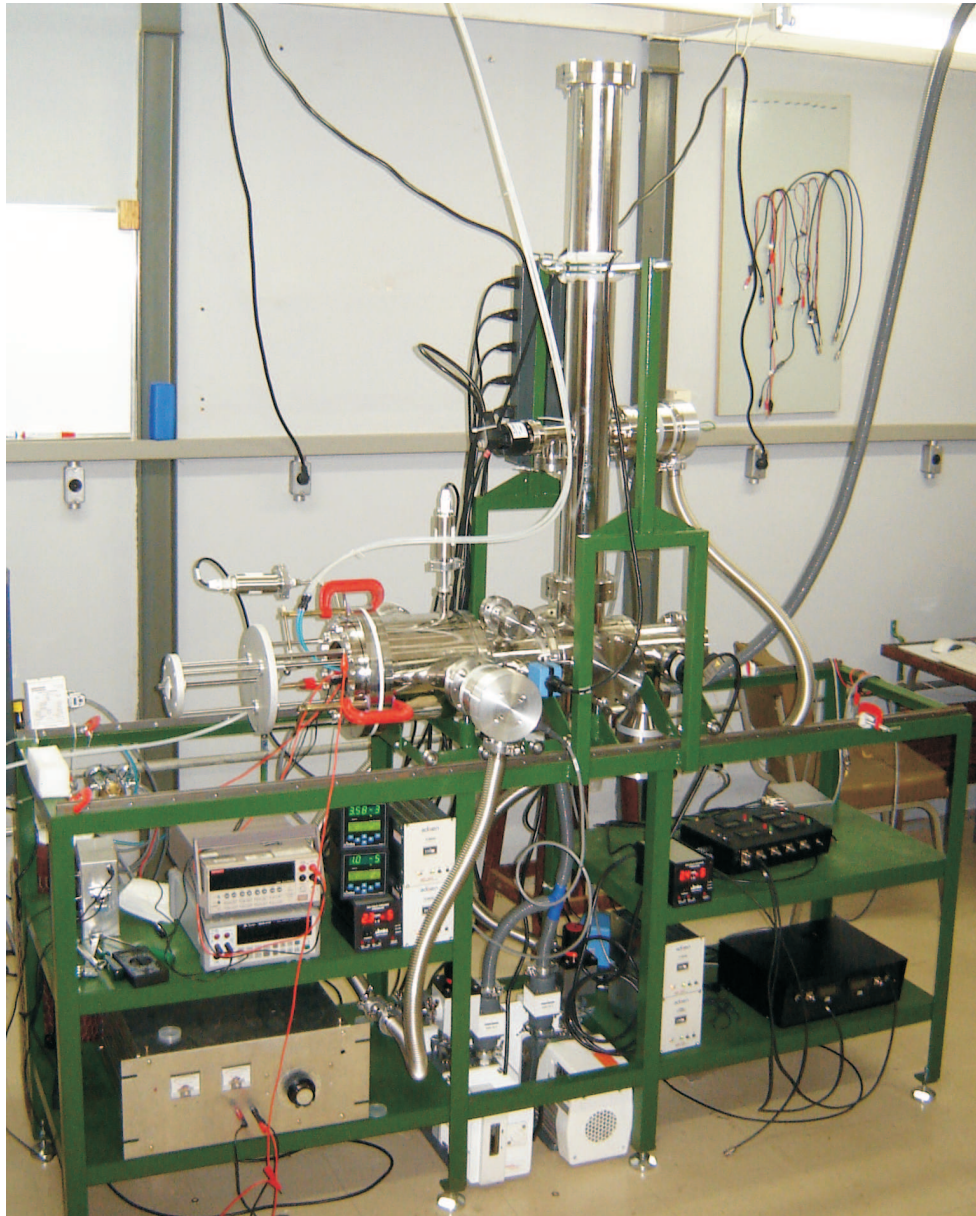


Figura 37: Foto do equipamento construído

4.1 Fontes de Átomos

Para caracterizar as fontes de átomos, fizemos medidas das curvas características de corrente por tensão, em diferentes pressões de operação.

Para tanto, iniciamos o procedimento evacuando a câmara de agregação a pressões inferiores a 10^{-5} mbar. A admissão de argônio era então iniciada e controlada com o auxílio do controlador de fluxo referido na seção 3.8.2, de forma a obter a pressão desejada para a medida. Utilizamos pressões próximas a 10^{-1} mbar de argônio, pois deveremos precisar de pressões dessa ordem para possibilitar a coalescência dos nano-agregados [4].

Tendo a pressão entrado em equilíbrio, o fluxo de água de refrigeração era estabelecido e a fonte de tensão ligada. Para esses testes a fonte foi polarizada negativamente, de forma que o anodo era mantido no potencial do terra e o cátodo era levado a potenciais negativos.

Com a fonte ligada, a tensão era elevada lentamente, até ser observada uma queda da tensão, indicando a presença de um plasma. Nesse ponto observávamos a fonte de átomos através de um janela colocada na frente da câmara. Estando a corrente e a tensão estáveis, com a presença de uma descarga luminosa estável, iniciávamos as medidas de corrente e tensão, variando a tensão de forma a obter variações de corrente de aproximadamente 5 mA.

Para cada valor de pressão, ajustamos os valores de I e V segundo a lei de escala $I = kV^n$ (seção 2.1.2), de forma a encontrar o parâmetro n de eficiência do aprisionamento magnético.

4.1.1 *Magnetron* Circular Plano

Para os testes do *magnetron* circular plano, utilizamos um alvo de prata com 99,999% de pureza, 1" de diâmetro e 0,25" de espessura.

Durante os testes iniciais observamos a presença de uma corrente de fuga. Essa corrente se dava em um reparo para um vazamento, feito com *torr-seal*®. Infelizmente, a intensidade dessa corrente era tão alta que não nos permitiu estimar diretamente a eficiência deste *magnetron*.

Já estão previstas pequenas modificações na geometria, de forma a intensificar os campos elétrico e magnético nas regiões de interesse. A distância entre cátodo e ânodo poderá ser reduzida, aumentando a intensidade do campo elétrico. Também diminuiremos a distância

entre os magnetos e o alvo, de forma a aumentar a eficiência do aprisionamento magnético.

4.1.2 *Magnetron* Cilíndrico

Nos testes do *magnetron* cilíndrico utilizamos um alvo de cobre OFE (*Oxygen Free Electronic*), com 0,25" de diâmetro.

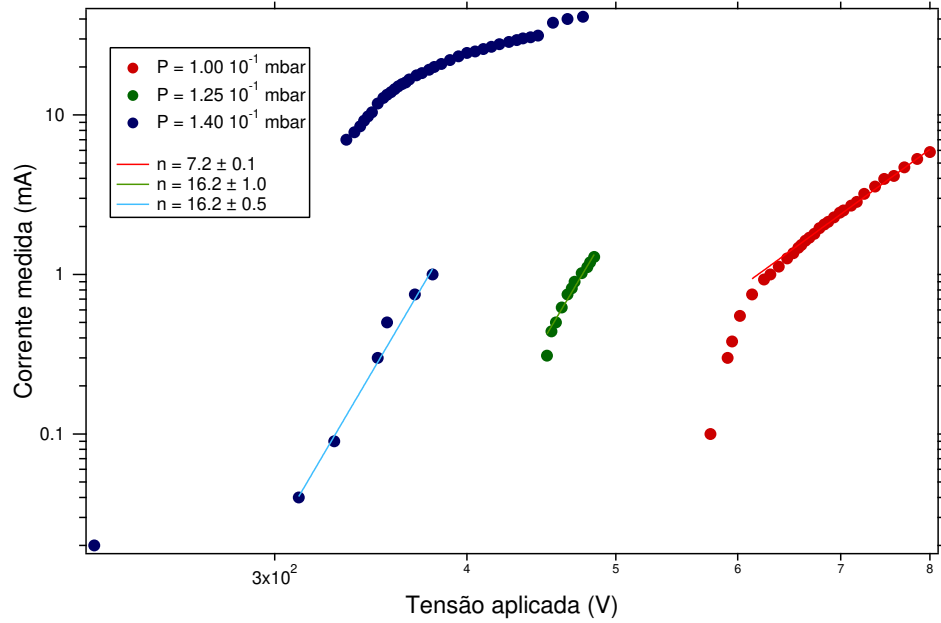


Figura 38: Curva de corrente em função da tensão aplicada no *magnetron* cilíndrico

Na Figura 38, que apresenta curvas de corrente de cátodo em função da tensão aplicada, também observamos o aumento da eficiência do aprisionamento magnético com aumento na pressão. Porém, dessa vez, obtivemos valores bem mais altos para o parâmetro n e para a corrente de cátodo observada, incluindo valores mais altos que a média mencionada na seção 2.1.2.

Podemos observar uma descontinuidade na curva correspondente a mais alta pressão, $P = 1,40 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$, onde temos uma queda de tensão acompanhada por um grande aumento na corrente. Fizemos então uma análise conjunta dos seguintes fatores: do parâmetro n dessa curva, que ficou próximo de 1 no segundo trecho (região de maior corrente); da situação da fonte de átomos e seu passante elétrico; da visualização do plasma. Após isso podemos afirmar que inicialmente tínhamos apenas o bombardeamento iônico assistido por campos magnéticos, e que a segunda parte da curva está relacionada com o bombardeamento,

sem o auxílio de campos magnéticos, da região próxima a base do passante elétrico.

Portanto, observamos que apesar da grande eficiência dessa fonte de átomos, a pressão de trabalho será limitada de forma a evitar a pulverização iônica próxima a base do passante elétrico, o que poderia inutilizar esse último.

Também podemos observar, na Figura 38, que a curva de mais baixa pressão, $P = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$, apresenta uma mudança na sua derivada. Esse comportamento pode ser atribuído à mudança no regime da descarga, que passa da região normal para a anormal da descarga luminosa, como mostrado na Figura 3, do capítulo 2.

Essa fonte de átomos se mostrou extremamente estável ao longo do tempo, o que possibilitou uma primeira medida da corrente de íons que sai da câmara de agregação. O resultado dessa medida será apresentado na seção 4.2.

4.2 Corrente de Íons

Para a medida da corrente de íons utilizamos o *magnetron* cilíndrico, com o alvo de cobre, e posicionamos o analisador de feixe logo após a íris, no lugar do *Skimmer*.

Inicialmente esperamos que o sistema atingisse pressões inferiores a 10^{-5} mbar . Começamos então a admissão de argônio, ajustando o fluxo de forma a alcançar uma pressão final de 10^{-1} mbar . Neste ponto, estabelecemos o fluxo de água para refrigeração e ligamos a fonte de alimentação.

A coleta de dados foi feita de acordo com um procedimento similar ao utilizado na caracterização das fontes de átomos. Porém, no momento em que observamos um corrente de cátodo significativa e estável, iniciamos a adquirir não só os valores de tensão e corrente sobre o *magnetron*, mas também a corrente de íons no analisador de feixe.

Inicialmente estamos interessados no valor total da corrente de íons que obtivemos, por isso os valores observados na Figura 39 correspondem a soma dos valores obtidos nas cinco regiões do detector particionado.

Observamos que a corrente de íons obtida é diretamente proporcional a corrente de cátodo. Portanto o equipamento deverá funcionar na maior parte do tempo em regime de máxima corrente, tendo como fator limitante apenas um possível sobre-aquecimento do

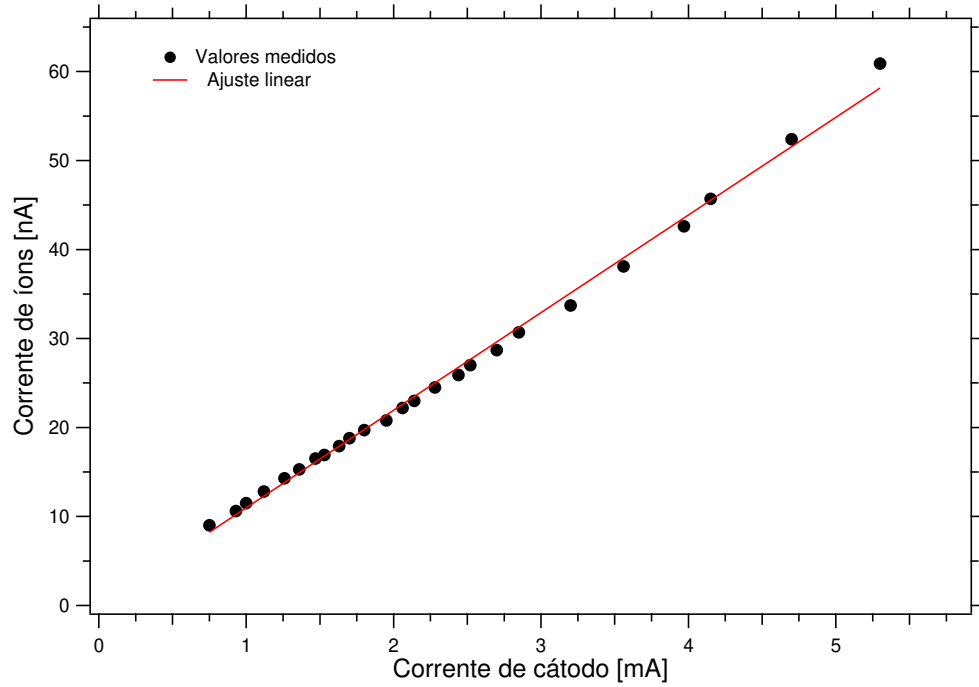


Figura 39: Gráfico da corrente de íons gerada no *magnetron* cilíndrico

cátodo. Um ajuste linear dos dados nos permitiu ver que o fator de proporcionalidade é $\approx (10,96 \pm 0,06)10^{-6}$.

Apesar dos baixos valores de corrente obtidos, nosso sistema não demonstrou nenhuma instabilidade durante a medida. Devemos ainda salientar que a corrente de íons foi obtida sem o potencial de extração. Portanto, ainda deveremos observar um aumento significativo no fator de proporcionalidade da corrente de íons em relação à corrente de cátodo.

4.3 Sistema de vácuo

Como já foi citado, o funcionamento do equipamento como um todo implica na necessidade de um bombeamento diferencial. Isso se deve ao fato de que precisaremos de pressões da ordem de 10^{-1} *mbar* para promover a agregação das partículas enquanto teremos pressões inferiores a 10^{-6} *mbar* no espectrômetro de massa por tempo de voo. Portanto, fizemos medidas para analisar a pressão final e o bombeamento diferencial, e comparamos com as estimativas feitas na seção 3.6.3.

As análises do sistema de vácuo foram baseadas nas medidas de pressão dos 4 sensores

que tínhamos a disposição. Para essa etapa, conectamos um sensor de baixo vácuo à região interior da câmara de agregação, através do tubo para entrada de hélio, um outro MicroPirani/Piezo foi colocado na região de bombeamento da câmara de agregação, enquanto os dois sensores de cátodo frio foram conectados um na segunda câmara de lentes e o último no tubo de vôo do TOFMS. Reproduzimos aqui a Figura 25 como Figura 40, de forma a facilitar a compreensão das informações.

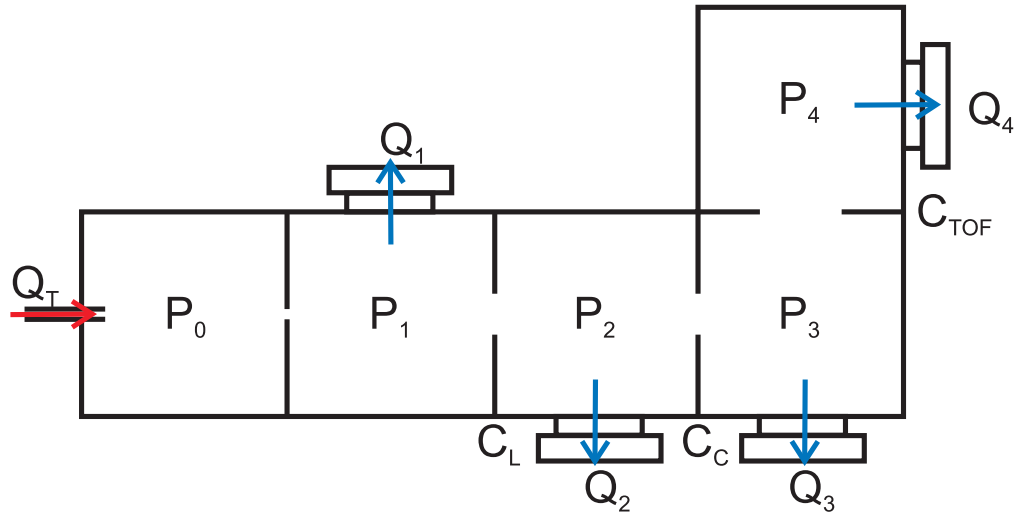


Figura 40: Esquema pictórico do bombeamento diferencial

Pressão	Valores medidos
P_0	$< 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$
P_1	$< 1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$
P_2	$7,1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$
P_3	não medida
P_4	$3,7 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$

Tabela 3: Valores medidos das pressões finais

As medidas de pressão final apresentadas na Tabela 3 foram obtidas após 72 horas de bombeamento. Esses valores foram obtidos sem o aquecimento da câmara de vácuo e após um tempo relativamente curto de bombeamento. Apesar disso, apenas a pressão P_4 irá influenciar o resultado para as medidas de bombeamento diferencial, pois é a única que tem um valor comparável ao estimado para a pressão de operação, como pode ser visto na Tabela 4.

4.3.1 Bombeamento Diferencial

Após a etapa de bombeamento, iniciamos a admissão de gás. A fluxo de gás entrando no sistema foi então regulado para 5 *sccm* e a abertura da íris foi regulada de forma que após a estabilização da pressão, cerca de meia hora após o início da admissão de gás, obtivemos uma pressão próxima de 10^{-1} *mbar* na câmara de agregação.

Pressão	Valores calculados	Valores medidos
P_0	$1.00 \cdot 10^{-1}$ <i>mbar</i>	$7,5 \cdot 10^{-2}$ <i>mbar</i>
P_1	$1.79 \cdot 10^{-3}$ <i>mbar</i>	$2,4 \cdot 10^{-3}$ <i>mbar</i>
P_2	$1.79 \cdot 10^{-5}$ <i>mbar</i>	$1,1 \cdot 10^{-4}$ <i>mbar</i>
P_3	$7.08 \cdot 10^{-7}$ <i>mbar</i>	não medida
P_4	$4.35 \cdot 10^{-7}$ <i>mbar</i>	$4,5 \cdot 10^{-6}$ <i>mbar</i>

Tabela 4: Valores de pressões estimadas e medidas

Para atingirmos a pressão de $7,5 \cdot 10^{-2}$ *mbar* com um fluxo de 5 *sccm*, precisamos ajustar o diâmetro da abertura de íris para $\approx 1,5$ *mm*, ao invés dos 2,3 *mm* previstos na seção 3.6.3, e ainda assim obtivemos uma pressão abaixo da esperada. Devemos isso a alguns fatores, entre eles a não validade exata da equação que utilizamos para fazer a estimativa. Temos também a influência do posicionamento do sensor de vácuo, que ficou um pouco afastado da região de interesse e conectado à câmara através de um tubo de 1/4" de diâmetro. Com isso devemos ter, na região próxima à fonte de átomos, na câmara de agregação, uma pressão um pouco maior que a medida.

De acordo com a Tabela 4, observamos uma pressão P_1 aproximadamente 50% superior à estimada. Acreditamos que a geometria da câmara limitou a velocidade de bombeamento na câmara de agregação, o que nos levou a uma pressão acima da esperada.

A pressão P_1 , maior do que esperávamos, deveria nos levar a uma pressão P_2 também 50% superior ao valor estimado, entretanto, observamos uma pressão aproximadamente uma ordem de grandeza superior. Acreditamos que a alta pressão, $7,5 \cdot 10^{-2}$ *mbar*, no interior da câmara de agregação, gera um fluxo de gás direcional na íris. Portanto, os cálculos da condutância do primeiro bloco de lentes, que consideraram um fluxo molecular comum, não corresponderam a realidade, nos levando a esse aumento na pressão P_2 .

Dado o aumento na pressão P_2 , era de se esperar um aumento de mesma ordem nas pressões P_3 e P_4 . Apesar de não termos a informação sobre a pressão P_3 , o resultado de P_4

nos mostra que a partir da segunda câmara de lentes o bombeamento diferencial funcionou como esperado, induzindo uma queda de pressão de quase duas ordens de grandeza entre P_2 e P_4 .

Através dos resultados obtidos, observamos que conseguimos uma redução na pressão, de aproximadamente 4 ordens de grandeza, ao longo de apenas $\approx 50\text{ cm}$ do equipamento. Entretanto, essa redução ainda não é o bastante para permitir o funcionamento do espectrômetro de massa, precisamos de uma redução por um fator 5 para possibilitar o funcionamento do mesmo. Para tanto, estamos estudando a possibilidade de pequenas modificações geométricas e o aumento na velocidade de bombeamento. Deveremos utilizar mais duas bombas turbo-moleculares, aumentando em 50% a velocidade de bombeamento total.

4.4 Eletrônica

A caracterização da eletrônica de apoio foi baseada em curvas do espectro de ruído e de resposta. Para tanto, utilizamos o *lock-in* modelo SR830 da empresa Stanford Research Corporation, o multímetro modelo MDM-8156 da empresa Minipa, a fonte de tensão modelo 230 e o multímetro modelo 2000 da empresa Keithley, e um micro-computador para fazer a aquisição dos dados provenientes do *lock-in* e do multímetro.

4.4.1 Fonte para Óptica Eletrostática

O espectro de ruído mostrado na Figura 41 apresenta as amplitudes médias do ruído para uma faixa de frequências, e foi obtido em uma das saídas de um dos módulos de tensão para óptica eletrostática. Para a obtenção da curva, a fonte de tensão conectada ao *lock-in*, e os dados foram adquiridos via comunicação serial.

O sistema foi então ligado e a tensão de controle foi ajustada para $2,5\text{ V}$, de forma a obtermos na saída uma tensão igual a zero, no centro da escala total da fonte. Após a estabilização da fonte, cerca de 30 minutos, a medição foi iniciada. Foram medidas as amplitudes das oscilações com frequências entre 100 e 100 kHz em passos de 10 Hz .

Na Figura 41 observamos amplitudes inferiores a 10^{-4} V ao longo de quase todo o espectro. Entretanto, vemos uma ressonância centrada em 51950 Hz . Essa ressonância é devida a topologia do circuito, que apresenta re-alimentação. Entretanto, mesmo na frequência de

ressonância do circuito observamos apenas uma amplitude de $\approx 10^{-4} V$, o valor *rms* (*root mean square*) do ruído nesta faixa de frequências, $V_{rms} = \sqrt{\int V_f^2 \cdot df} \approx 6,2 mV$.

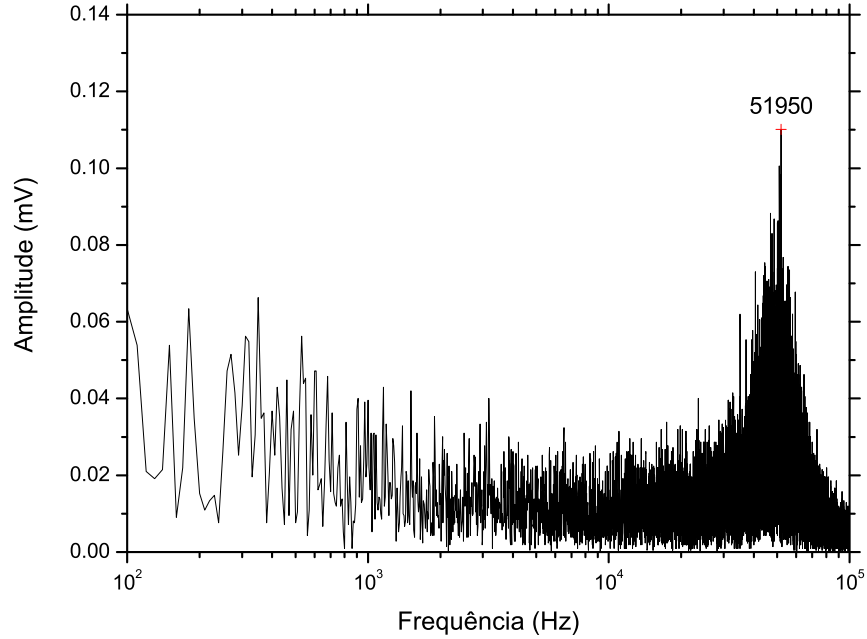


Figura 41: Gráfico da amplitude do ruído dos módulos de tensão para óptica eletrostática, em função da frequência

Anteriormente vimos que as simulações feitas no SimIon, mostraram que variações nas tensões inferiores a $0,1 V$ tinham efeitos imperceptíveis. Portanto, as flutuações nas tensões estão baixas o bastante e não deverão influenciar de forma significativa a focalização do feixe de íons.

Também fizemos uma análise da resposta do *driver* em função da tensão de controle. Dessa forma poderíamos compensar qualquer não-linearidade do sistema e conhecer o alcance real de tensão em que poderemos trabalhar.

Na Figura 42 observamos a resposta do circuito em função da tensão de controle. A medida foi feita variando linearmente a tensão de controle enquanto a tensão de saída era medida. Dessa forma foi feita a correspondência da tensão de controle com a tensão de saída.

Observamos que o circuito responde linearmente em função da tensão de controle. Através do ajuste linear pudemos observar um ganho de $\approx 35,35 V/V$. O alcance de tensão também

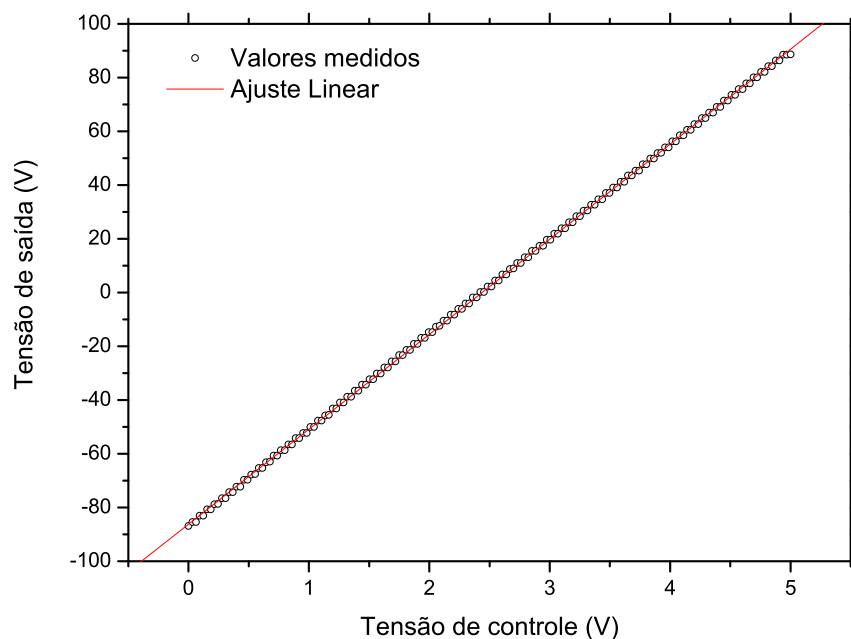


Figura 42: Resposta em tensão dos módulos de tensão para óptica eletrostática

pode ser observado, visto que a tensão variou entre $-86,8$ e $+88,6$ V, tendo um resultado aproximadamente 10% superior ao estipulado inicialmente.

4.4.2 Conversores I-V

Os conversores I-V também foram caracterizados em função de seus espectros de ruído e de suas respostas em tensão em função de uma dada corrente.

O espectro de ruído foi obtido com a entrada do conversor conectada ao terra, o que implica que idealmente a corrente medida seria zero, e a saída ligada diretamente ao *lock-in*. As amplitudes foram medidas entre 100 e 100 kHz em intervalos de 100 Hz. O espectro de ruído mostrado na Figura 43 apresenta as amplitudes médias do ruído para uma faixa de frequências.

Na Figura 43 temos as amplitudes médias de ruído para uma determinada faixa de frequências, e podemos observar que para frequências acima de 300 Hz a amplitude fica da ordem de 1 μV , que é próxima ao limite da sensibilidade utilizada na medida. Isso nos

mostra que, para uma análise mais profunda, deveremos realizar uma nova medida com maior sensibilidade.

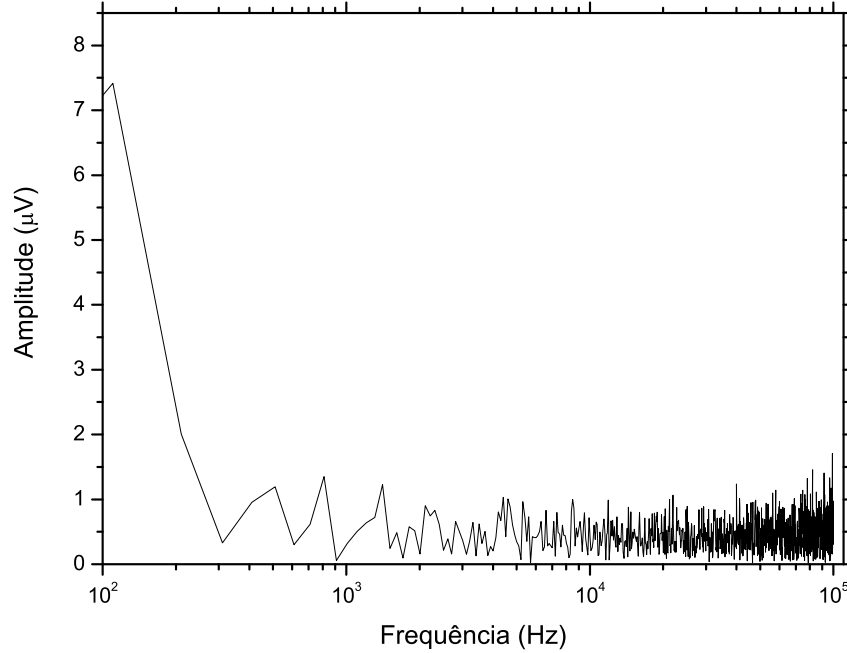


Figura 43: Gráfico da amplitude do ruído em função da frequência em um conversor I-V

Apesar disso, calculamos o ruído *rms* e obtivemos, $V_{rms} = 1,9 \cdot 10^{-4} V$. Esse resultado nos mostra que, como temos um ganho de 10^8 , deveremos medir flutuações da ordem de $1,9 pA$ na corrente. Entretanto, a sensibilidade do conversor analógico-digital é de aproximadamente $6,1 \cdot 10^{-4} V$, ou seja, aproximadamente 3 vezes superior ao ruído *rms*.

Portanto, apesar das flutuações, deveremos ser capazes de efetuar as medidas, utilizando o analisador de feixe, com a resolução desejada inicialmente.

Para as medidas de resposta elétrica, conectamos um resistor de $1 G\Omega$ na entrada do conversor I-V, e nessa resistência conectamos a fonte de tensão da Keithley. Dessa forma, a tensão aplicada pela fonte de tensão é convertida em corrente pelo resistor e aplicada na entrada do circuito. A saída do conversor I-V foi então conectada ao multímetro.

A tensão aplicada foi então variada em passos de $250 mV$, e os valores da tensão de saída foram registrados. Podemos então observar que o conversor I-V responde linearmente

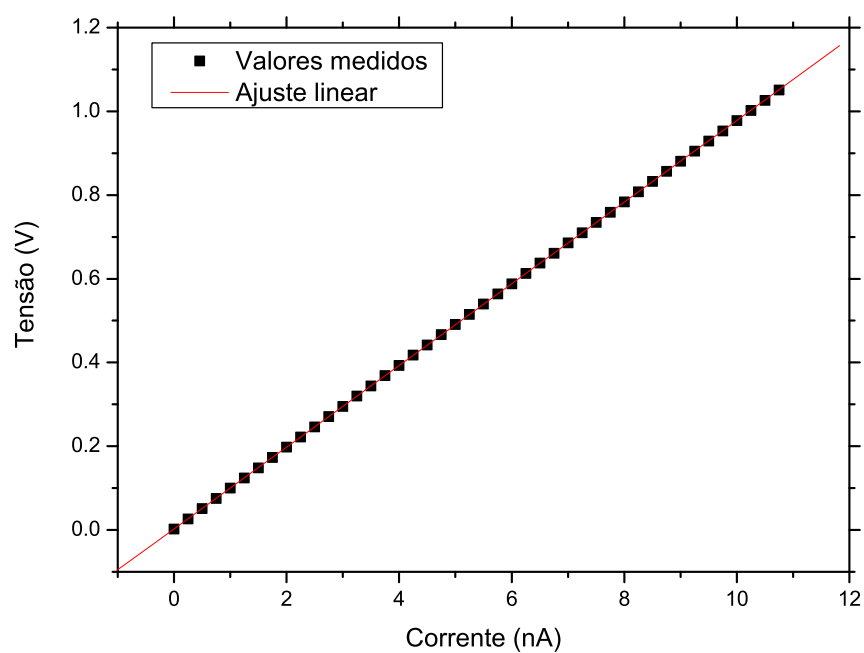


Figura 44: Gráfico da resposta em tensão do conversor I-V

à corrente aplicada, conforme era esperado. A curva de ajuste linear nos possibilitou estimar com maior precisão o ganho do sistema. O valor estimado foi $\approx 9,76 \cdot 10^7 V/A$, isso é, temos um desvio de menos de 3% em relação ao valor idealizado de $10^8 V/A$, o que era esperado, visto que a precisão do resistor de ganho do primeiro estágio é de 5%.

Fonte	Características
Fonte de alimentação para <i>Sputtering</i>	Tensão: 0 à $\pm 1400 V$ Corrente: até $1 A$
Fonte de Pulsos para o TOFMS	Tensão: 0 à $\pm 5000 V$ Largura de pulso: $11,4 \mu s$ à $1,2 ms$ Frequência: $11,2$ à $110 Hz$ <i>Rise time</i> : $\approx 100 ns$
Fonte de Alimentação para MCP	Tensão: 0 à $\pm 3000 V$
Fonte para lentes eletrostáticas	Tensão: -85 à $+85 V$ Ruído rms: $\approx 6,2 mV$

Tabela 5: Características das fontes construídas.

5 *Dificuldades Encontradas*

Durante o desenvolvimento deste trabalho nos deparamos com alguns obstáculos. A maior parte deles devido a fatores externos, sobre os quais nós não tínhamos controle. Outros foram de cunho operacional. Alguns dos sistemas que projetamos não funcionaram tão bem quanto o esperado, contudo acreditamos que após pequenas modificações esses problemas sejam sanados.

Dentre os fatores externos o mais prejudicial foi o atraso de aproximadamente seis meses na entrega da câmara de vácuo. Isto fez com que ficássemos com pouco tempo para a montagem, os testes, e as caracterizações dos sistemas.

Outro fator que nos deixou com pouco tempo para realizar todas as caracterizações que desejávamos, foi o fato de que nosso trabalho dependia de uma série de componentes importados. Como é sabido, o processo de importação pode levar algum tempo além daquele que era previsto, principalmente devido a entraves burocráticos. No nosso caso, algumas dessas importações chegaram a demorar cerca de 1 ano, o que é um atraso grande considerando que em um curso de mestrado se realiza usualmente em dois anos. Por conta da complexidade do projeto, alguns componentes importados só foram escolhidos no início do segundo ano. Sendo assim, as importações que levaram mais tempo, chegaram apenas no final do segundo ano.

Quanto aos problemas encontrados durante os testes do sistema houveram dois que se destacam, são eles: as pressões atingidas com o bombeamento diferencial e o funcionamento do *magnetron* plano.

As pressões alcançadas através do bombeamento diferencial, ficaram acima daquelas que havíamos estimado. Por conta disso, o espectrômetro de massa não poderia ser usado durante a produção de agregados, visto que as MCP's não devem ser utilizadas em pressões superiores

a 10^{-6} torr. Entretanto, poderíamos testar o TOF isoladamente do sistema de agregação, mas isto não pode ser feito devido à falta de componentes que só chegaram nos últimos dias da dissertação.

O *magnetron* plano, conforme mencionado na seção 4.1.1, apresentou uma corrente de fuga, que impossibilitou a caracterização direta do mesmo. Iremos então refazer as peças que apresentaram vazamento, evitando o uso de materiais selantes que possam induzir correntes de fuga.

Os meios que utilizaremos para solucionar esses problemas operacionais, tanto do bombeamento diferencial quanto do *magnetron* plano, serão apresentados no que segue.

6 *Perspectivas*

Nossas perspectivas podem ser divididas em duas escalas de tempo; curto e longo prazo. A curto prazo pretendemos sanar os problemas encontrados no *magnetron* plano e no bombeamento diferencial e colocar todos os sistemas em funcionamento em conjunto. A longo prazo temos a intenção de acoplar ao equipamento um quadrupolo elétrico seletor de massa [6] e uma evaporadora o que possibilitaria a deposição dos nano-agregados embebidos em uma matriz sólida [4].

Para alcançar menores pressões na câmara do TOFMS temos duas estratégias. A primeira delas seria aumentar a capacidade de bombeamento, introduzindo mais duas bombas turbo-moleculares. Também estamos estudando a possibilidade de pequenas alterações na geometria do equipamento que possam resultar no aumento da eficiência de bombeamento. Ambas as soluções são baseadas nas estimativas da condutâncias existentes no instrumento atual, determinadas pelas pressões medidas experimentalmente. Devemos lembrar que as estimativas anteriores foram feitas com aproximações simplificadas, baseadas na geometria das aberturas entre as câmaras de vácuo e na capacidade máxima de bombeamento das bombas usadas.

No caso do *magnetron* plano estamos fazendo pequenas alterações geométricas de forma a intensificar os campos elétrico e magnético sobre o alvo. Acreditamos que isso levará não só à estabilização mas também ao aumento da eficiência do aprisionamento magnético.

Após por em práticas as propostas supramencionadas prosseguiremos com os testes e caracterizações do equipamento. Devemos ter então ao final desses testes a primeira fonte de nano-agregados desse tipo em funcionamento no Brasil.

Quanto as nossas perspectivas a longo prazo, elas fazem parte do meu projeto de doutoramento no qual nós nos propusemos a fazer a síntese e o estudo das propriedades magnéticas e de transporte eletrônico de sistemas semi-condutores dopados com nano-agregados magnéti-

cos. Dentre os possíveis sistemas a serem estudados estão matrizes de ZnO , TiO_2 , SnO_2 e Cu_2O hospedando *clusters* de Co , Mn , V , Fe . O foco principal nesse caso seria o estudo dos nano-agregados entretanto estamos interessados também em estudar os efeitos de funcionalização da matriz hospedeira.

7 Conclusões

No contexto da nanotecnologia é fundamental que tenhamos ferramentas capazes de produzir e caracterizar partículas de tamanhos muito pequenos. O objetivo desse trabalho era a construção de um equipamento que fosse capaz de produzir nano-partículas metálicas com uma distribuição de tamanhos conhecida. Apesar do equipamento não estar ainda em pleno funcionamento acreditamos que a construção deste é um grande avanço para o estudo de nano-agregados metálicos no Brasil.

Na seção de perspectivas mostramos algumas das possíveis aplicações que este equipamento poderá propiciar. É interessante frisar que o estudo de clusters desempenha um papel fundamental no entendimento do comportamento em escala atômica. Elucidando como as propriedades macroscópicas dos materiais surgem do comportamento quântico da matéria.

Podemos separar o desenvolvimento desse trabalho em quatro etapas: projeto do equipamento, construção da eletrônica de apoio, montagem e caracterização do instrumento. As duas primeiras partes foram realizadas sem grandes dificuldades entretanto a montagem e a caracterização do equipamento só puderam ser realizadas no final do prazo o que fez com que não tivéssemos tempo hábil para resolver alguns problemas conforme dito anteriormente.

Do ponto de vista do meu desenvolvimento profissional acredito que a complexidade deste projeto me proporcionou um grande crescimento. Visto que para por em prática um projeto tão ambicioso foi necessário que eu adquirisse conhecimentos em várias áreas, por exemplo: eletrônica analógica e digital, *magnetron sputtering*, óptica eletrostática, projeto mecânico, gerenciamento de projeto e vácuo.

O equipamento se mostrou de grande potencial, e apesar de ainda não termos uma caracterização completa do mesmo, acreditamos que este irá atender as nossas expectativas.

Referências

- [1] HARBICH, W. *Lecture notes: Clusters - between the atom and the bulk*. march 2003. EPFL.
- [2] FILHO, S. E. “*Magnetron Sputtering*” *Planar Construção e Aplicação*. Dissertação (Mestrado) — IFGW-UNICAMP, 1991.
- [3] HABERLAND, H. *Clusters of Atoms and Molecules*. Berlin: Springer, 1995. (Springer series in Chemical Physics, v. 52).
- [4] DOMENICANTONIO, G. D. *Transport properties of cluster-assembled magnetic nanostructures*. Tese (Doutorado) — EPFL, 2008.
- [5] GAMA, S. *Notas de Aula: Introdução à Ciência e Tecnologia de Vácuo*. Agosto 2002. IFGW - UNICAMP.
- [6] HEER, W. A. de. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 65, n. 3, p. 611–676, Jul 1993.
- [7] BRACK, M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 65, n. 3, p. 677–732, Jul 1993.
- [8] MIE, G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, Physikalisches Instiut, Greifswald, v. 330, n. 3, p. 377–445, 1908.
- [9] CASTLEMAN, A. W. J.; JENA, P. Cluster chemistry and dynamics special feature: Clusters: A bridge between disciplines. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 103, n. 28, p. 10552–10553, 2006. Disponível em: <<http://www.pnas.org>>.
- [10] FÉLIX, C. et al. ag_8 fluorescence in argon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 86, n. 14, p. 2992–2995, Apr 2001.
- [11] PEYSER, L. et al. Photoactivated fluorescence from individual silver nanoparticles. *Science*, v. 291, p. 5501, 2001.
- [12] BILLAS, I.; CHATELAIN, A.; HEER, W. de. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt and nickel clusters. *Science*, v. 265, p. 1682, 1994.
- [13] LAU J. T. et al. Size-dependent magnetism of deposited small iron clusters studied by x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 89, n. 5, p. 057201, Jul 2002.

- [14] GAMBARDILLA, P. et al. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *Science*, v. 300, p. 1130, 2003.
- [15] SANCHEZ, A. et al. When gold is not noble: nanoscale gold catalysts. *J. Phys. Chem.*, v. 48, p. 9573, 1999.
- [16] PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 73, n. 6, p. 1712–1720, 2007. Disponível em: <<http://aem.asm.org/cgi/content/abstract/73/6/1712>>.
- [17] HABERLAND, H. et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, v. 12, p. 2925–2931, 1994.
- [18] KAWAMURA, K. On the supersaturation in a diffusion chamber. *Japanese Journal of Applied Physics*, The Japan Society of Applied Physics, v. 12, n. 11, p. 1685–1692, 1973. Disponível em: <<http://jjap.ipap.jp/link?JJAP/12/1685/>>.
- [19] SEPTIER, A.; RUYTOOR, M. *C. R. Acad. Sci. Paris*, v. 249, p. 2746–2748, 1959.
- [20] HAWKES, P. W.; KASPER, E. *Principles of Electron Optics: Applied Geometrical Optics*. San Diego: Academic Press, 1989.
- [21] CRAIG, J. J. H.; DURRER, W. G. Transmission characteristics of a cylindrical energy analyzer. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films*, AVS, v. 7, n. 6, p. 3337–3340, 1989. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JVA/7/3337/1>>.
- [22] HOROWITZ, P.; HILL, W. *THE ART OF ELECTRONICS*. Berlin: Cambridge University Press, 1989. (Springer series in Chemical Physics, v. 52).
- [23] BROMANN, K. et al. Controlled deposition of size-selected silver nanoclusters. *Science*, v. 274, n. 5289, p. 956–8, 1996.