



**Sara Raquel Martins Candeias**

Licenciada em Ciências de Engenharia Física

**Efeito da Temperatura na Emissão de  
Electrões Secundários em Amostras de  
Carbono Amorfo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Física

Orientadora: Ana Silva, Professora Auxiliar, FCT - UNL



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Outubro 2012**



## Copyright

---

Copyright©2012 - Todos os direitos reservados. Sara Raquel Martins Candeias. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

---

Agradeço a todas as pessoas que de alguma maneira ajudaram a que esta tese fosse possível.

À minha orientadora, a professora Ana Cristina por tudo o que me ensinou, pela ajuda e pela disponibilidade que sempre mostrou.

Ao Doutor Nenad Bundaleski pela ajuda, pelos ensinamentos, e pelo entusiasmo contagiante.

Ao professor Doutor Orlando Teodoro pela disponibilidade e ajuda.

Ao Doutor Alexander Tolstoguzov e ao Adérito pelas análises de Tof-SIMS e pela ajuda na compreensão da técnica.

À Mathilda Larson pelas medições de Raman e por toda a disponibilidade e ajuda, e à Doutora Solange pelas explicações e tempo disponibilizado, assim como pela disponibilização do equipamento.

A todos os meus colegas de laboratório por tornarem os dias de trabalho mais divertidos e pela ajuda e tardes de chá.

Aos sete magníficos e suas duas companheiras pelas festas, pelas conversas, pelo apoio e sobretudo pela amizade. Ao Miguel e ao Luís pela companhia nas noites de escrita, pela paciência e por tudo. Um agradecimento especial ao Luís pelas deposições de alumínio e aos responsáveis da linha 2 do CEFITEC pela disponibilização do equipamento.

Agradeço à minha família pelo apoio durante todo o curso.



## Resumo

---

Nos aceleradores de partículas de alta energia podem formar-se nuvens electrónicas, através de vários processos, que levam a várias consequências indesejadas como o aumento da pressão dinâmica e a degradação da qualidade do feixe [1]. O fenómeno das nuvens electrónicas baseia-se na multiplicação de electrões e pode ser suprimida se a taxa de produção de electrões secundários (SEY) do material circundante foi inferior à unidade.

Actualmente são utilizados vários tratamentos com vista à redução do SEY em vários tipos de amostras, tratamentos que incluem a deposição de um filme fino de um material com uma baixa taxa de electrões secundários, a limpeza da superfície, e a utilização de materiais porosos ou com a superfície rugosa [2–4].

Os filmes finos de carbono amorfo são hoje em dia utilizados no revestimento da câmara de vácuo do Super Proton Synchrotron (SPS), pois devido ao seu baixo valor de taxa de produção de electrões secundários (SEY) e ao facto de serem pouco reactivos ao ar, fornecem uma boa solução para a supressão das indesejadas nuvens electrónicas [5].

A presente dissertação baseou-se no estudo de amostras de carbono amorfo (a-C) com o objectivo de compreender as variações do seu SEY com a exposição a diferentes ambientes e com o aquecimento das amostras a diferentes temperaturas, ao ar. O aquecimento das amostras resultou não só numa recuperação do SEY das amostras, como num posterior envelhecimento mais lento.

Foram utilizadas várias técnicas de análise de superfícies (e.g. espectroscopia de fotoelectrões de raios-X, espectrometria de massa de iões secundários, espectroscopia de Raman) que fornecem informações valiosas acerca da composição química da amostra (sobretudo da superfície) permitindo relacionar a quantidade de determinados componentes na superfície da amostra e em profundidade, com os valores do SEY.

Palavras-chave: carbono amorfo, SEY, temperatura, envelhecimento, recuperação.





## Abstract

---

In particle accelerators of high energy an electron cloud can be formed, through multiple processes, leading to increase of dynamic pressure and degradation of beam quality [1]. The phenomenon of electronic clouds is based on the multiplication of electrons and can be suppressed if the Second electron yield (SEY) of the surrounding material is lower than unit.

Various methods are currently used to reduce the materials SEY, which include the deposition of a thin film of a material with a low rate of secondary electrons, cleaning the surface and using porous materials or material with roughened surface [2–4].

The thin films of amorphous carbon are nowadays used in the coating of the vacuum chamber of Super Proton Synchrotron (SPS) due to their low rate value producing secondary electrons (SEY) and to the fact of being robust against air exposure providing a good solution for the suppression of undesirable electronic clouds [5].

This work was based on the study of samples of amorphous carbon (a-C) in order to understand the variations of its SEY with exposure to different environments and to annealing at various temperatures in air. The samples heating not only resulted in a recovery of SEY, as in a subsequent slower aging.

Various techniques have been used for analysis of surfaces (eg X-ray spectroscopy, secondary ion mass spectrometry, Raman spectroscopy) that provide valuable information about the chemical composition of the sample (particularly surface) allowing relating the quantity of certain components in sample surface with the values of SEY.

Keywords: amorphous carbon, SEY, temperature, aging, recovery.



## Lista de Acrónimos

---

<i><math>\alpha</math>-C</i>	Carbono amorfo
CASINO	<i>monte CARlo Simulation of electroN trajectory in sOlids</i>
CERN	<i>Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire</i>
LMA	Largura a Meia Altura
RSF	<i>Relative Sensitivity Factor</i>
SEE	<i>Secondary Electron Energy</i>
SEY	<i>Secondary Electron Yield</i>
SPP	<i>Super Proton Synchrotron</i>
ToF-SIMS	<i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectric Spectroscopy</i>



## Nomenclatura

---

$I_p$	Corrente de electrões primários
$I_{CF}$	Corrente recolhida no copo de Faraday
$I_s$	Corrente de electrões secundários verdadeiros
$I_b$	Corrente de electrões reflectidos
$\delta^m$	SEY máximo
$E_P^m$	Energia primária à qual ocorre o SEY máximo
$E_{RX}$	Energia do raio-X
$E_C$	Energia cinética
ID	Intensidade do pico D
IG	Intensidade do pico G
$\Phi$	Função de trabalho
$\lambda$	Profundidade de escape
s	Caminho percorrido pelo electrão
$\delta^N$	SEY normalizado em relação ao máximo
$E_r$	Energia normalizada em relação à energia a que ocorre o SEY máximo
R	Profundidade de penetração do electrão incidente
$\rho$	Densidade do material
$\varepsilon$	Energia necessária para produzir um electrão secundário
$\lambda_E$	Frequência dos fotões emitidos
$\lambda_I$	Frequência dos fotões incidentes
Designação das amostras	
$A_B$	Amostra mantida no multitécnicas durante o <i>baking</i> .

$A_T$  Amostra de teste

$A_F$  Amostra fresca

$A_{NA}$  Amostra nunca aquecida

$A_{T,N}$  Amostra aquecida à temperatura T. N é o número da amostra a que foi aplicada temperatura T nas condições do estudo.

# Índice

---

Copyright .....	iii
Agradecimentos .....	v
Resumo .....	vii
Abstract .....	ix
Lista de Acrónimos .....	xi
Nomenclatura.....	xiii
Índice de Figuras.....	xvii
Índice de Tabelas.....	xix
1 Introdução .....	1
2 Fundamentos Teóricos da Taxa de Electrões Secundários .....	3
2.1 Produção e Emissão de Electrões Secundários .....	3
2.2 Variação da Taxa de Emissão de Electrões Secundários com a Energia Primária .....	4
2.3 Equação Universal Semi-Empírica para a Taxa de Electrões Secundários .....	5
3 Simulações com CASINO .....	7
3.1 Simulações e Cálculo de $n$ .....	7
3.2 A Influência de $n$ na Curva do SEY .....	9
4 Técnicas de Caracterização e Métodos Experimentais .....	11
4.1 As Amostras Estudadas .....	11
4.2 Aparelho Multitécnicas .....	12
4.2.1 Da Pressão Atmosférica à Pressão de Ultra-Alto Vácuo.....	14
4.3 Taxa de Emissão de Electrões Secundários .....	14
4.3.1 O Aparelho de Medição da Taxa de Electrões Secundários .....	14
4.3.2 Método de Medição da Taxa de Electrões Secundários .....	16
4.4 Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X.....	17
4.5 Espectrometria de Massa de Iões Secundários no Modo <i>Depth Profile</i> .....	18
4.6 Espectroscopia de Raman .....	19
5 Resultados .....	21
5.1 Recuperação do SEY com a Temperatura .....	21
5.1.1 Taxa de Electrões Secundários .....	21
5.1.2 Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X (XPS) .....	26
5.1.3 Espectrometria de Massa de Iões Secundários.....	28
5.2 Estudo do Envelhecimento das Amostras Após Tratamento Térmico.....	31

5.2.1	Taxa de Emissão de Electrões Secundários .....	31
5.2.2	Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X.....	36
5.2.3	Espectrometria de Massa de Iões Secundários.....	37
5.3	Efeitos da Temperatura na Estrutura da Amostra .....	38
5.3.1	Hibridizações do Carbono .....	38
5.3.2	XPS - Análise do Pico de Carbono.....	39
5.3.3	Espectroscopia de Raman .....	42
5.3.4	Microscópio Óptico .....	45
6	Discussão dos Resultados.....	49
6.1	Recuperação do SEY com a Temperatura .....	49
6.2	Efeito da Temperatura no Envelhecimento .....	49
6.3	Quantidade de Oxigénio e Influência no SEY .....	50
6.4	Efeitos da Temperatura na Estrutura da Amostra .....	51
6.4.1	Análise dos Picos de Carbono Obtidos com Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X .....	51
6.4.2	Espectroscopia de Raman .....	52
7	Conclusões.....	53
	Perspectivas Futuras .....	54
	Bibliografia.....	55



## Índice de Figuras

---

Figura 2.1– Esquema representativo dos três passos necessários para a emissão de electrões secundários. Adaptado de [8].	4
Figura 2.2 – SEY em função da energia do feixe primário. A energia incidente máxima, $EP_m$ , é a energia correspondente ao valor máximo de SEY, $\delta^m$ . O gráfico divide-se em duas regiões distintas [9].	5
Figura 3.1 - Simulação em CASINO da penetração dos electrões primários, com energia de 2000 eV, numa amostra de grafite. Podem ver-se 500 trajectórias.	8
Figura 3.2 - SEY normalizado em função da energia relativa para diferentes materiais com $n$ 's vários.	9
Figura 4.1 – Exemplo de algumas amostras estudadas. a) Amostra aquecida durante o Baking do multitécnicas b) Amostra após ano exposta a $N_2$ ; c) Amostra nunca aquecida com cinco meses; d) Amostra aquecida a 250°C; e) Amostra nunca aquecida com dois meses.	12
Figura 4.2 - Fotografia do aparelho Multitécnicas: a) analisador de energia, b) fonte de electrões, c) fonte de raios-x, d) câmara de análise, e) antecâmara, f) bomba iónica g) aparelho de medição do SEY, h) fonte de iões.	13
Figura 4.3 – Aparelho de medição do SEY e seus constituintes. a) De dentro para fora: suporte para o porte-amostras, porta-amostras, copo de Faraday, cilindro isolador, eléctrodo supressor e suporte externo [16]; b) Fotografia do aparelho de medição do SEY onde se podem ver: 1) o suporte do filamento, 2) o eléctrodo de Wenhelt, 3) de extracção e 4) de focagem e 5) o suporte externo.	15
Figura 4.4 – Modos de ligação utilizados para obter a corrente primária e secundária no aparelho de SEY [16].	16
Figura 4.5 – Representação do princípio utilizado na técnica XPS, aplicada a um átomo de oxigénio (esquerda) e a um semiconductor (à direita) [17].	17
Figura 4.6 – SIMS em modo depth profile. Feixe de $Ga^+$ utilizado para criar uma cratera que é depois analisada por um feixe de $O_2^+$ [19].	19
Figura 4.7 – Princípio de funcionamento da técnica espectroscopia de Raman.	20
Figura 5.1 – SEY da amostra $A_T$ antes e depois de aquecida no forno 6 dias a 70°C.	22
Figura 5.2 – SEY da amostra $A_B$ antes e depois do baking e após aquecimento a várias temperaturas durante diferentes quantidades de tempo.	23
Figura 5.3 – SEY da amostra $A_{1ano}$ antes da recuperação e após aquecimento a 120°C e 200°C com diferentes tempos de aquecimento.	24
Figura 5.4 – Evolução do SEY numa amostra envelhecida em vácuo e posteriormente aquecida a 100°C.	25
Figura 5.5 – Decréscimo do valor do $\delta^m$ em função da temperatura de aquecimento.	26
Figura 5.6 – Espectro de XPS de uma amostra fresca.	27
Figura 5.7 - Espectro de SIMS da superfície de uma amostra aquecida.	28
Figura 5.8 - Intensidade relativa do hidrogénio presente em várias amostras, em profundidade. Taxa de erosão de 2 a 3 nm/min.	29
Figura 5.9 - Intensidade relativa do hidrogénio presente em várias amostras, em profundidade. Taxa de erosão de 2 a 3 nm/min.	29
Figura 5.10 – Intensidade relativa de hidrogénio em relação ao carbono em duas amostras frescas. Taxa de erosão de 2 e 3 nm/min.	30

Figura 5.11 – SEY de duas amostras nunca aquecidas, frescas e após envelhecimento em vácuo. A amostra 1 foi analisada em Abril e a amostra 2 em Julho. ....	31
Figura 5.12 – Evolução do SEY em amostras aquecidas a 100°C e depois deixadas em vácuo durante três semanas. Gráfico da esquerda – Medições feitas em Maio. Gráfico da direita – Medições feitas em Julho. ....	32
Figura 5.13 – Evolução do SEY, de uma amostra aquecida a 200°C durante 20 horas, mantida em vácuo durante 20 dias. ....	33
Figura 5.14 – Evolução do SEY em amostras envelhecidas e deixadas 20 dias em vácuo. Gráfico da esquerda – Amostra nunca aquecida. Gráfico da direita – Amostra aquecida a 100°C durante 20 horas. ....	33
Figura 5.15 – Evolução do SEY em amostras deixadas ao ar embrulhadas em papel de alumínio. Gráfico da esquerda – Amostra nunca aquecida. Gráfico da direita – Amostra aquecida a 100°C. ....	34
Figura 5.16 – Evolução do SEY da amostra A100,1 quando mantida oito dias na antecâmara embrulhada em papel de alumínio e cinco dias no aparelho do SEY sem papel de alumínio. ....	35
Figura 5.17 – Valores de SEY em função da quantidade de oxigénio presente em amostras nunca aquecidas (preto) e amostras aquecidas (vermelho). ....	37
Figura 5.18 – Intensidade relativa do hidrogénio presente em várias amostras, em profundidade. Taxa de erosão de 2 a 3 nm/min. ....	38
Figura 5.19 – Estrutura do diamante e da grafite e as nuvens electrónicas para cada caso. ....	39
Figura 5.20 – Ajuste ao pico C1s, obtido de uma amostra fresca, utilizando cinco Gaussianas. ....	40
Figura 5.21 – Variação da taxa $sp^2/sp^3$ com a quantidade relativa de oxigénio à superfície. ....	41
Figura 5.22 – Espectro de Raman da mesma amostra analisada duas vezes com um mês de diferença e exposição a vácuo e ar. ....	43
Figura 5.23 – Espectros de Raman de amostras de carbono amorfo aquecidas a diferentes temperaturas. ....	44
Figura 5.24 - Imagem representativa dos resultados obtidos na análise microscópica das amostras com uma ampliação de a) 10x e b) 50x. ....	45
Figura 5.25 - Amostra com um ano com ampliação 10x. a) Zona onde o feixe incidiu, b) Próximo da borda da amostra pode ver-se uma variação de cores. ....	46
Figura 5.26 – a) Deposição com várias cores, devida a hidrocarbonetos, numa amostra com ampliação 50x. b) Pormenor da amostra aquecida a 250°C com ampliação 10x. ....	47

## Índice de Tabelas

---

Tabela 3.1 – Densidade, número atômico e valor de n calculado, para vários elementos. ....	8
Tabela 5.1 – Condições de aquecimento e mudança do SEY das 4 amostras recuperadas.....	25
Tabela 5.2 – Percentagem de oxigênio e SEY das amostras utilizadas no estudo da recuperação com o aquecimento. ....	27
Tabela 5.3 – Condições de aquecimento e envelhecimento de cada amostra utilizada neste estudo, bem como a sua variação do SEY. ....	35
Tabela 5.4 – Concentração relativa de oxigênio presente nas amostras, ambientes de envelhecimento das mesmas e o seu SEY máximo. ....	36
Tabela 5.5 – Relação $sp^2/sp^3$ , concentração relativa de oxigênio e SEY máximo de várias amostras. V refere-se a vácuo e A a ar.....	41
Tabela 5.6 – Valores de ID/IG, largura a meia altura do pico G e SEY máximo de amostras aquecidas a diferentes temperaturas. ....	44



# 1 Introdução

---

Num acelerador de partículas podem surgir nuvens electrónicas devido a diversos factores, como a ionização do gás residual, a fotoemissão provocada pela interacção de fotões provenientes de radiação, e o mais relevante, a aceleração de electrões que irão colidir com as paredes da câmara libertando electrões secundários que irão ser acelerados e colidir por sua vez com as paredes da câmara num processo tipo avalanche; de modo a resolver este problema procura-se sempre utilizar um material que apresente uma taxa de electrões secundário ou SEY, do inglês *Secondary Electron Yield*, abaixo de um, permitindo assim a supressão das nuvens electrónicas.

A taxa de electrões secundários, ou seja, a quantidade de electrões emitidos por cada electrão incidente, depende de vários factores, incluindo o ângulo de incidência do feixe primário, a rugosidade da superfície e o material de que é feito o alvo bem como o seu número atómico, sendo que o SEY se apresenta geralmente maior para elementos com número atómico mais elevado.

Devido à sua grande importância nas tecnologias actuais a procura de soluções para prevenir a formação de nuvens electrónicas tem sido grande e a solução mais eficiente parece ser a deposição de um filme fino de um material que apresente um baixo SEY. Devido ao facto de possuir um baixo valor inicial de SEY e ao facto de ser pouco reactivo ao ar, à temperatura ambiente, o carbono amorfo (a-C) foi o material escolhido para cobrir as paredes do acelerador de partículas SPS, do inglês *Super Proton Synchrotron*, do centro de investigação CERN, do francês *Conseil Européen pour la Recherche Nucléaire* [5,6].

Existem vários factores conhecidos e amplamente estudados que influenciam o SEY de um material, havendo no entanto ainda muito por descobrir e entender sobre este assunto. Com este estudo pretende-se adicionar um novo factor à lista, o aquecimento ao ar a diferentes temperaturas e com vários tempos de exposição. Apesar de já terem sido realizadas várias experiências para verificar a influência da temperatura no SEY, este trabalho inova por apresentar um estudo de aquecimento ao ar, uma vez que os estudos feitos, que eu tenha conhecimento, foram realizados em ambientes controlados. Pretende-se entender de que maneira o aquecimento ao ar afecta o SEY de uma amostra e que alterações acontecem na mesma que se traduzem na variação do seu SEY.

De modo a caracterizar os filmes de carbono amorfo em estudo e entender que alterações acontecem na amostra com o aquecimento, a nível estrutural e químico, foram utilizadas várias técnicas de análise de superfícies (e.g. *Secondary Electron Energy (SEE)*, *X-ray Photon Spectroscopy (XPS)*, *Secondary Ions Mass Spectrometry (SIMS)* e espectroscopia Raman).

As técnicas utilizadas complementam-se. O XPS é uma poderosa técnica de espectroscopia que fornece informações acerca da composição química da superfície, detectando todos os elementos com número atómico superior a 2. A técnica SIMS foi utilizada em modo *depth profile* para obter um perfil químico em profundidade das amostras. O SIMS e o XPS são técnicas que se complementam neste trabalho, uma vez que com a técnica XPS não se consegue identificar hidrogénio e com a SIMS não foi possível identificar o oxigénio (pois um dos feixes utilizado era de oxigénio). Com Raman é possível analisar uma amostra em termos de estrutura e cristalinidade. A espectroscopia de Raman e o XPS também se complementam entre si, pois fornecem ambos informações acerca das ligações em estados híbridos do carbono. [7]

A dissertação encontra-se subdividida em sete capítulos; no segundo capítulo encontram-se os fundamentos teóricos que regem a taxa de electrões secundários e apresenta-se a equação universal semi-empírica para a taxa de emissão de electrões secundários. Com o objectivo de obter um melhor ajuste aos resultados experimentais com a equação universal semi-empírica fizeram-se simulações no *software CASINO* cujos resultados se apresentam no capítulo três. No capítulo quatro introduzem-se as amostras em estudo, as várias técnicas utilizadas na sua caracterização bem como os sistemas utilizados. Os resultados obtidos perfazem o capítulo cinco que se foca em especial nos resultados conseguidos com a taxa de emissão de electrões secundários. No capítulo sete são discutidos os resultados e relacionam-se os valores obtidos pelas várias técnicas para entender como diminuir e controlar o SEY e que agentes são responsáveis pelo seu aumento. No último capítulo são expostas as conclusões finais, bem como algumas considerações relativamente ao trabalho desenvolvido e sugestões de estudos futuros.

## 2 Fundamentos Teóricos da Taxa de Electrões Secundários

---

### 2.1 Produção e Emissão de Electrões Secundários

Os electrões secundários são assim chamados pois são o resultado da interacção com partículas primárias como iões, electrões ou fotões. Se for utilizado um feixe de electrões como fonte primária de excitação os electrões secundários podem ser gerados de duas formas, pela interacção com um electrão do feixe primário ou pela interacção com electrões secundários, formados no interior da amostra. Os electrões secundários formados no interior da amostra vão perdendo energia em colisões com as partículas rodeantes até atingirem a superfície. Quando atingem a superfície apenas alguns electrões são emitidos pois nem todos atingem a superfície com energia suficiente.

A possibilidade de emissão de electrões secundários é um processo que depende de três fases (Figura 2.1),

- 1) A produção de electrões secundários ao longo da amostra devido à interacção com electrões do feixe de electrões primário, que perdem energia nestas colisões.
- 2) A difusão de electrões secundários até à superfície. Para que o electrão consiga atingir a superfície tem que percorrer um trajecto no qual irá perdendo energia em colisões inelásticas sucessivas com outras partículas.
- 3) A saída dos electrões secundários que atingiram a superfície. Muitos dos electrões que atingem a superfície não conseguem ser emitidos pois não possuem energia suficiente para vencer a função de trabalho. Um outro factor que influencia a emissão de um electrão é o seu ângulo de incidência na superfície; para que os electrões consigam libertar-se a sua trajectória final têm que se encontrar dentro do *cone de escape*, um conceito que delimita os ângulos de incidência que permitem ao electrão libertar-se da acção da superfície, sendo o ângulo óptimo de  $90^\circ$  [8].

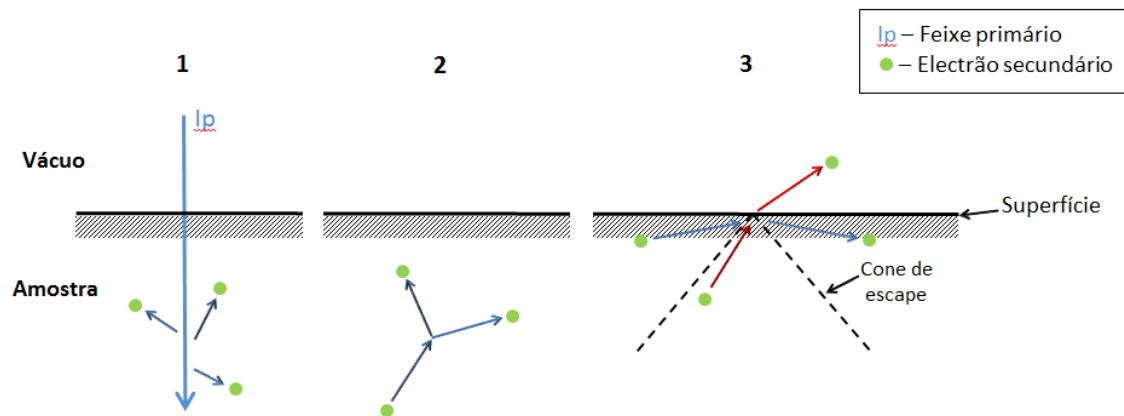


Figura 2.1– Esquema representativo dos três passos necessários para a emissão de electrões secundários. Adaptado de [8].

## 2.2 Variação da Taxa de Emissão de Electrões Secundários com a Energia Primária

A taxa de electrões secundários depende da energia do feixe primário, apresentando uma variação em forma de sino com o aumento da energia.

Num gráfico habitual de SEY Vs Energia do feixe primário podem distinguir-se duas zonas distintas separadas pela energia primária correspondente ao SEY máximo,  $E_p^m$  (Figura 2.2) [9],

- 1) A zona onde a energia primária varia entre 0 eV e a  $E_p^m$ . Quando o feixe tem uma energia pequena vai atingir apenas a região próxima da superfície entrando em interacção com poucos electrões. Com o aumento da energia o feixe incidente consegue penetrar mais profundamente na amostra, interagindo com mais partículas formando assim uma maior quantidade de electrões secundários,
- 2) Quando o feixe primário incide com uma energia  $E_p^m$  a quantidade de electrões secundários produzidos que conseguem atingir a superfície e ser emitidos atinge um máximo.
- 3) Para valores de energia acima de  $E_p^m$ , a segunda zona, o feixe primário interage com as partículas que se encontram mais no interior da amostra, os electrões formados têm mais dificuldade em atingir a superfície, e o número de electrões que consegue ser emitido diminui, diminuindo assim gradualmente o valor do SEY seguindo a relação  $\delta = \frac{1}{E_p}$ .



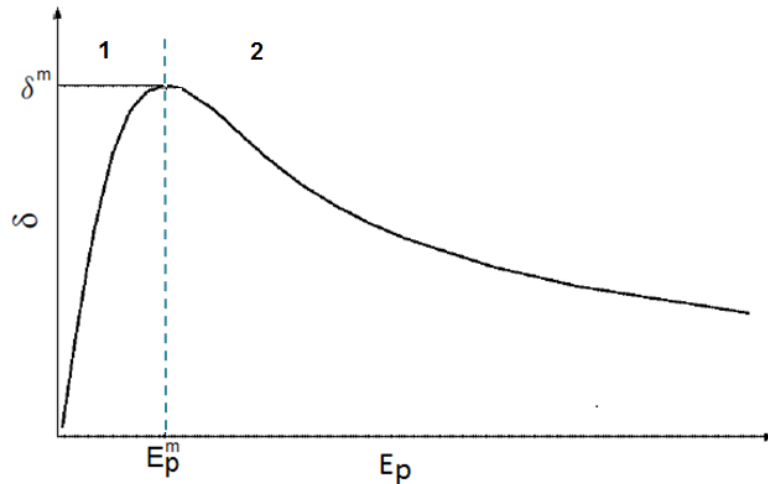


Figura 2.2 – SEY em função da energia do feixe primário. A energia incidente máxima,  $E_p^m$ , é a energia correspondente ao valor máximo de SEY,  $\delta^m$ . O gráfico divide-se em duas regiões distintas [9].

### 2.3 Equação Universal Semi-Empírica para a Taxa de Electrões Secundários

O SEY depende da taxa a que os electrões secundários são produzidos numa profundidade  $z$ ,  $n(z,E)$  [10].

$$n(z, E) = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{dE}{ds} \quad (2.1)$$

Onde  $s$  é o comprimento da trajectória do electrão secundário,  $dE/ds$  corresponde ao poder de paragem do electrão primário, ou seja, a taxa de transferência de energia do electrão para o material onde este se desloca, e  $\varepsilon$  é a energia necessária para produzir um electrão secundário.

A probabilidade de um electrão secundário gerado ser emitido é dada por,

$$p(z) = K e^{-\frac{z}{\lambda}} \quad (2.2)$$

Onde  $\lambda$  é a profundidade de escape do electrão secundário e assumindo que os electrões secundários são dispersos simetricamente dentro do material,  $K$  toma o valor de 0,5.

A taxa de electrões secundários é então:

$$\delta(E_p) = \int n(z, E) \cdot p(z) \cdot dz \quad (2.3)$$

Os dados experimentais mostram que a curva  $\delta(E_p)$  em função da  $E_p$  se apresenta em forma de sino, aumentando com a energia até atingir um máximo  $\delta^m$  numa energia  $E_p^m$ , a partir da qual começa a decrescer seguindo aproximadamente  $1/E_p$ .

Uma vez que a curva  $\delta(E_p)$  têm sempre a mesma forma genérica tentou encontrar-se uma equação que descrevesse a mesma. A aproximação mais simples considera que o poder de paragem é constante, conduzindo a,

$$-\frac{dE}{ds} = \frac{E_p}{R} \quad (2.4)$$

Onde  $R$  é a profundidade de penetração do electrão incidente. A equação (3) passa a ser então,

$$\delta(E_p) = 0,5 \frac{E_p}{\varepsilon} \cdot \frac{\lambda}{R} (1 - e^{-\frac{R}{\lambda}}) \quad (2.5)$$

$R$  em função da energia do feixe primário é dado por,

$$R = b \cdot (E_p)^n \quad (2.6)$$

Onde segundo Lane e Zaffarano [11]  $n=1,67$ , (outro valor amplamente utilizado é  $n=1,35$ ),  $b=B/\rho$  onde  $B=76$  nm para a  $E_p$  em kilo electrão-volt, e  $\rho$  é a densidade do material alvo em gramas por centímetro cubico.

Como foi mostrado por Dionne [4], quando  $\delta=\delta^m$  obtêm-se,

$$e^x = 1 + \frac{n}{n-1} x \quad (2.7)$$

Sendo  $x=R/\lambda$ . Considerando  $n=1,67$  e substituindo na equação (2.6) obtêm-se,

$$E_p \approx 1,33 \left(\frac{\lambda}{b}\right)^{0,6} \quad (2.8)$$

Uma vez que  $\varepsilon$  e  $\lambda$  geralmente não são conhecidos, devem ser eliminados da expressão, tal pode ser feito combinando as equações (2.5), (2.6), e (2.8) obtendo-se assim uma relação entre  $\delta/\delta^m$  e  $E_p/E_p^m$  independente do material,

$$\delta^N = 1,28(Er)^{-0,67} (1 - e^{-1,614(Er)^{1,67}}) \quad (2.9)$$

Sendo  $\delta^N$  o SEY normalizado em relação ao máximo e  $Er$  a energia relativa, dada pela normalização da energia em relação à energia a que ocorre o máximo SEY,  $E_p^m$ .

A expressão anterior é conhecida como “a lei universal semi-empírica para a taxa de electrões secundários”.

### 3 Simulações com CASINO

---

A equação universal semi-empírica é geralmente obtida utilizando um valor fixo no parâmetro matemático  $n$ , que surge na equação (2.6),  $R = b \cdot (E_p)^n$ , de 1,35 ou 1,67. Utilizando o simulador CASINO, que permite obter a trajetória (entre outras informações) de electrões de um feixe primário em sólidos, estudou-se a influência do material alvo e da sua densidade, na profundidade de penetração dos electrões primários. O estudo foi feito com várias energias primárias obtendo-se assim uma relação entre a profundidade de penetração e a energia dos electrões primários que permitiu calcular o valor de  $n$ , que varia para cada material.

Este estudo foi feito com vista à correcção da equação universal semi-empírica mostrando que utilizando um  $n$  não fixo mas sim variante com o material se obtém um melhor ajuste aos dados experimentais.

#### 3.1 Simulações e Cálculo de $n$

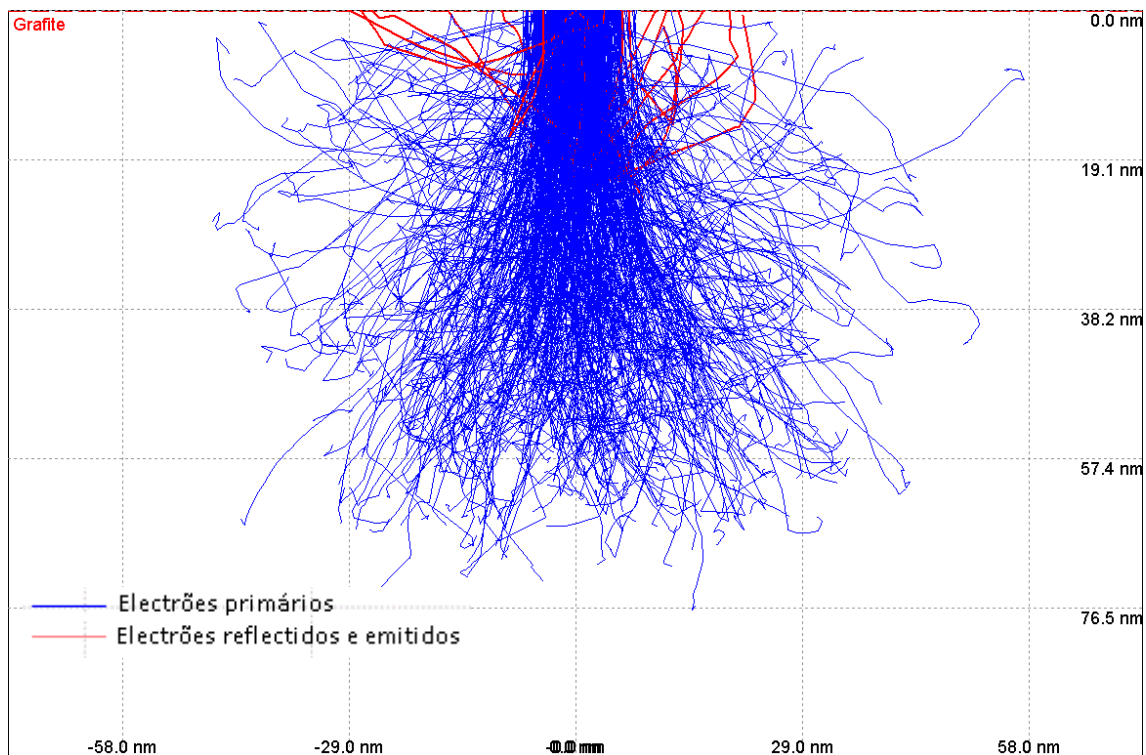
Não atribuindo valores a  $n$  é possível chegar à relação genérica entre  $\delta^N$  e  $E_r$ , dada por [13],

$$\delta^N = \alpha \cdot \frac{1 - e^{-xE_r^n}}{E_r^{n-1}} \quad (3.1)$$

Com  $\alpha=(1-e^{-x})^{-1}$  e  $x=b \cdot E_p^m/\lambda$ . A equação anterior descreve o comportamento do SEY com a energia e é dependente de  $n$ . Utilizando o *software CASINO* foi possível calcular o valor de  $n$  para cada material e obter a relação de  $\delta^N$  com  $E_r$ .

As simulações foram feitas utilizando um feixe com energias primárias que variaram dos 100 eV aos 2000 eV, em incrementos de 100 eV. O feixe primário utilizado tinha um raio de 10 nm e 1 milhão de electrões.

Para cada valor de energia do feixe primário retirou-se a profundidade de penetração média dos electrões incidentes, relacionando posteriormente este valor com a energia incidente. Ajustando uma função potencial aos resultados, é possível obter os valores de  $b$  e de  $n$  da equação (2.6).



**Figura 3.1 - Simulação em CASINO da penetração dos electrões primários, com energia de 2000 eV, numa amostra de grafite. Podem ver-se 500 trajectórias.**

Foram analisados diversos materiais (e.g. alumínio, carbono, ferro, ouro e estanho [13]) obtendo-se os resultados presentes na Tabela 3.1:

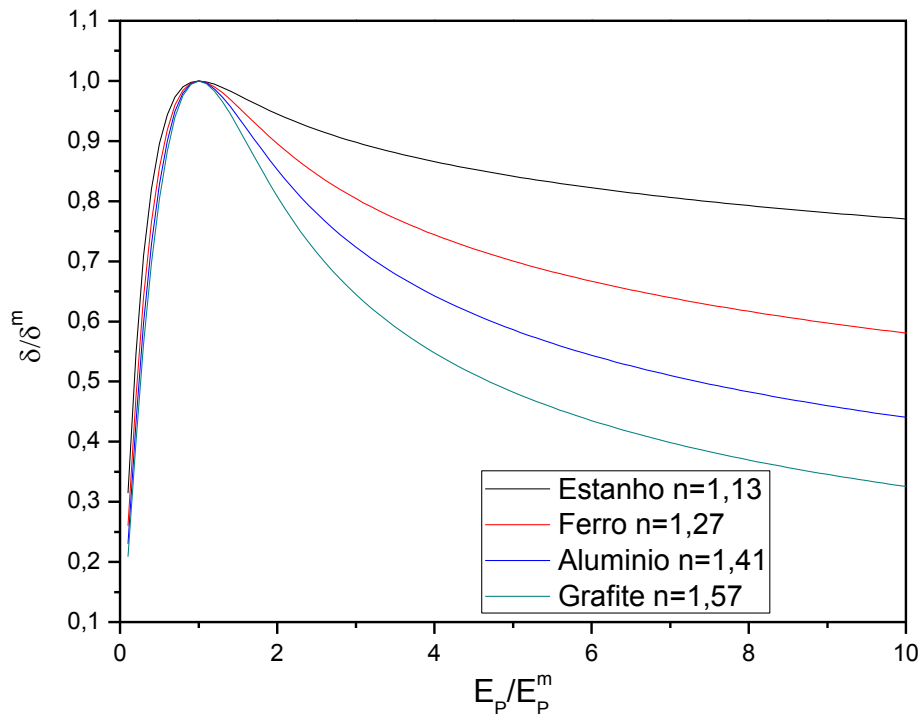
**Tabela 3.1 – Densidade, número atómico e valor de n calculado, para vários elementos.**

Material	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Número atómico	n calculado
Grafite	2,267	6	1,57
Alumínio	2,7	13	1,41
Ferro	7,874	26	1,27
Estanho	7,365	50	1,13
Ouro	19,3	79	0,97

Mostra-se a dependência do valor de n com o material. Quanto maior o número atómico do material em estudo, menor será o valor de n.

### 3.2 A Influência de $n$ na Curva do SEY

Utilizando os valores de  $n$  calculados e aplicando-os à equação (3.1) obtiveram-se os resultados que se encontram na Figura 3.2, onde se pode ver a influência do  $n$  na curva do SEY.



**Figura 3.2 - SEY normalizado em função da energia relativa para diferentes materiais com  $n$ 's vários.**

Quando maior o número atômico do elemento, menor é o valor de  $n$  calculado. Nas curvas obtidas pode ver-se que as que têm um menor valor de  $n$  se encontram acima das restantes, e que quanto maior for o valor do  $n$  mais a baixo estará a curva após o máximo.

As curvas de  $\delta/\delta^m$ , obtidas com os valores de  $n$  calculados, foram comparadas a curvas obtidas experimentalmente [13] e concluiu-se que as curvas calculadas se ajustam melhor aos resultados experimentais dos elementos mais leves; no entanto para os elementos mais pesados (ferro e estanho) a curva obtida com  $n=1,67$  é a que melhor se ajusta aos resultados. O ajuste feito com o valor de  $n$  calculado por este método só é fiável para elementos leves.

Quando se trata de um mesmo material com densidades diferentes, o  $n$  mantém-se constante, variado apenas a relação  $B/\rho$  que, como seria de esperar, diminui com o aumento da densidade do material.

Este foi o primeiro estudo feito em relação à presente dissertação e é apenas teórico, todo o restante trabalho foi experimental. Este estudo não foi aprofundado e muito mais pode ser feito.



## 4 Técnicas de Caracterização e Métodos Experimentais

---

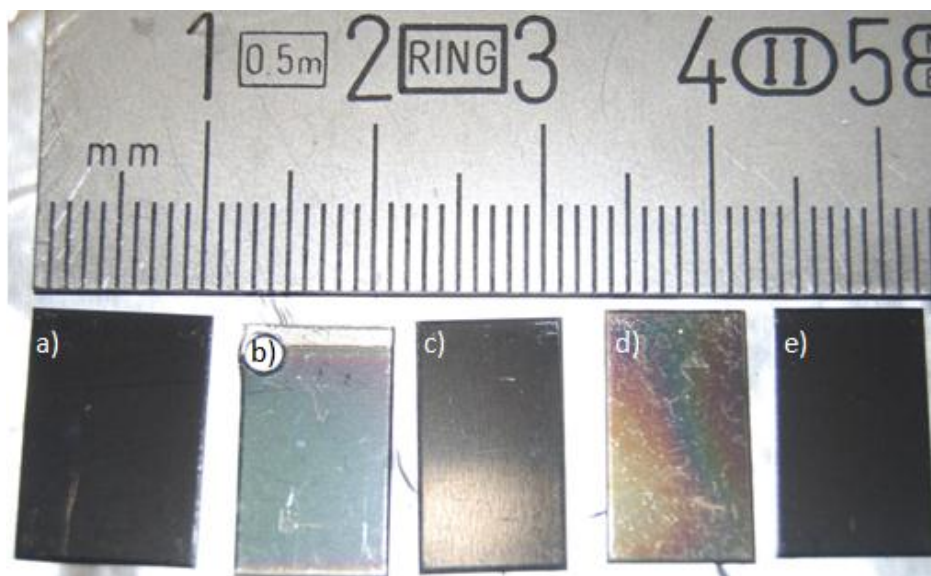
Os aparelhos de SEY, de SEE e de XPS encontram-se no aparelho Multitécnicas da linha de investigação “Ciências e Engenharia de Superfícies e Tecnologia de Vácuo” do CEFITEC onde se encontra também o sistema ToF-SIMS. As análises de espectroscopia de Raman foram feitas no departamento de conservação e restauro utilizando um espectrómetro Labram 300 Jobin Yvon. Todas as análises foram realizadas na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.

### 4.1 As Amostras Estudadas

As amostras são constituídas por um substrato de aço inoxidável coberto por um filme fino de carbono amorfo, a-C. As deposições são feitas no CERN utilizando a técnica de pulverização catódica assistida por cátodo magnetron em corrente contínua, é utilizado um cátodo de grafite e néon nas descargas. Os filmes de carbono têm uma espessura de aproximadamente 200 nm.

As amostras utilizadas neste estudo foram recebidas há cerca de ano e meio num recipiente próprio para manter alto vácuo, cheio com 500 mbar de azoto puro. As amostras apresentam-se na forma de pequenas barras de aço inoxidável, cobertas por um filme de carbono amorfo, que são cortadas em retângulos de aproximadamente  $0,9 \times 1,5 \text{ cm}^2$  para que possam ser colocados nos porta amostras (Figura 4.1). Após a abertura do recipiente para retirar e cortar novas amostras, é novamente feito vácuo sendo depois colocado azoto gasoso; deste modo é possível suprimir o envelhecimento das amostras.

A análise a olho nu permite perceber que as amostras não são uniformes apresentando-se mais degradadas nas áreas próximas das arestas esquerda e direita da barra apresentando também algumas manchas, muito pequenas, mais claras ao longo de algumas amostras. A inhomogeneidade entre amostras deve-se provavelmente ao facto de as deposições serem feitas em grande escala [14].



**Figura 4.1 – Exemplo de algumas amostras estudadas. a) Amostra aquecida durante o Baking do multitécnicas b) Amostra após ano exposta a  $N_2$ ; c) Amostra nunca aquecida com cinco meses; d) Amostra aquecida a  $250^\circ C$ ; e) Amostra nunca aquecida com dois meses.**

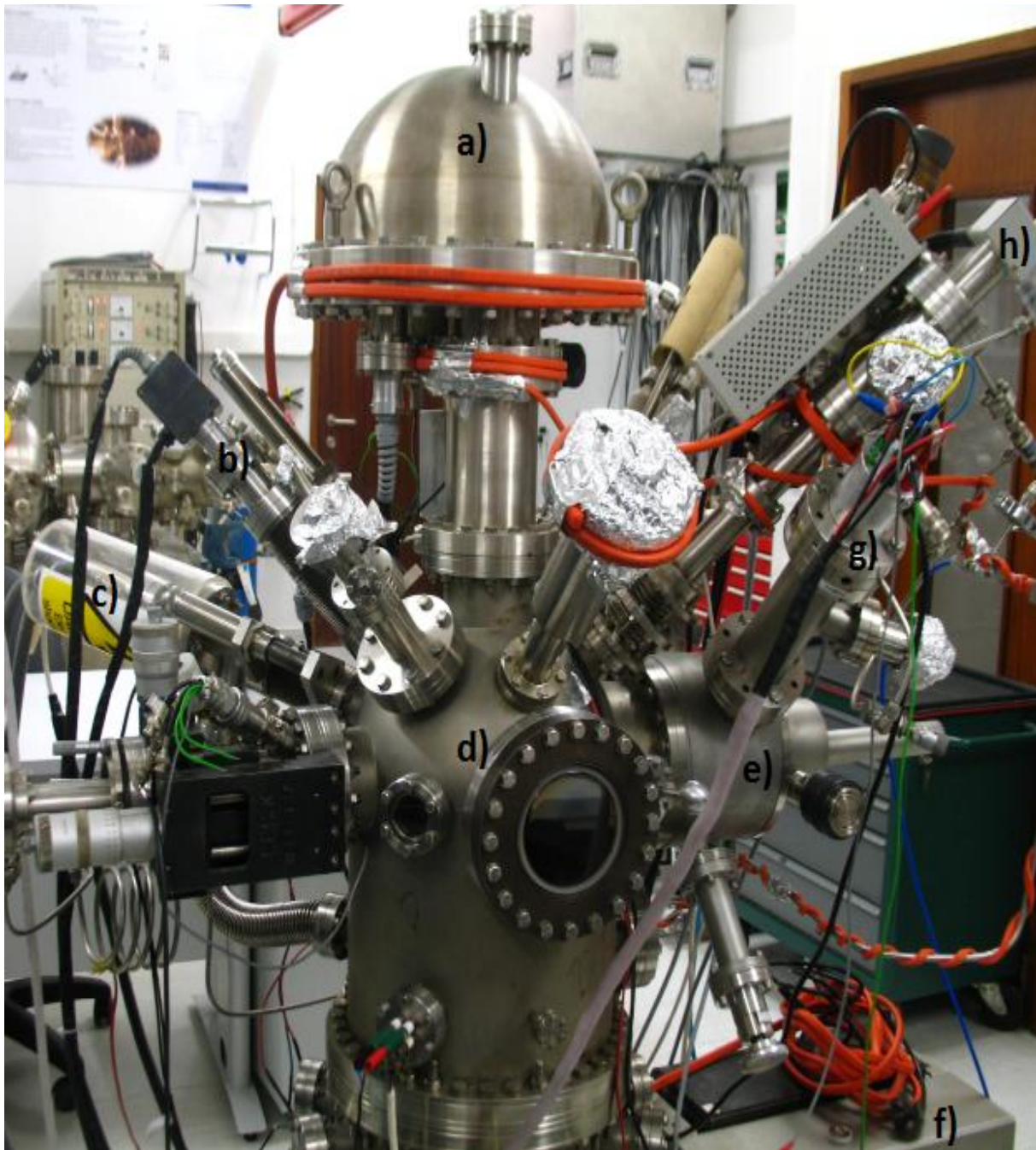
## 4.2 Aparelho Multitécnicas

O Aparelho multitécnicas tem incorporadas as seguintes técnicas de análises de superfícies: espectroscopia de fotoelectrões de raios-X (XPS), espectroscopia de dispersão de iões (ISS), espectroscopia de electrões de Auger (AES), energia dos electrões secundários (SEE), taxa de electrões secundários (SEY) e espectroscopia de massa de iões secundários (SIMS). Também permite fazer análises em forma de imagem e obter o mapeamento da função trabalho da superfície.

O sistema contém duas câmaras de vácuo, a câmara de introdução de amostras, ou antecâmara, e a câmara de análise. O sistema de análise SEY encontra-se acoplado à antecâmara, pois esta localização permite que o processo de troca de amostras e análise seja bastante rápido atingindo uma pressão satisfatória em aproximadamente uma hora. A antecâmara tem capacidade para armazenar até seis amostras num suporte localizado no seu interior, amostras que podem depois ser introduzidas no suporte da câmara de análise com a ajuda de um bidente. A câmara de análise é feita em aço inoxidável 304L e encontra-se forrada interiormente por um metal para blindar os campos magnéticos externos [15]. Acoplada a esta câmara encontra-se a fonte de raios-X, a fonte de iões, o analisador SIMS, o evaporador, o detector de electrões secundários, direccionados para o centro onde se encontra a amostra e o analisador de energia que se encontra na zona superior da câmara.



A câmara de análise encontra-se geralmente a uma pressão base de  $10^{-10}$  mbar e a antecâmara a uma pressão de  $10^{-7}$  mbar.



**Figura 4.2 - Fotografia do aparelho Multitécnicas: a) analisador de energia, b) fonte de electrões, c) fonte de raios-x, d) câmara de análise, e) antecâmara, f) bomba iónica g) aparelho de medição do SEY, h) fonte de iões.**

#### 4.2.1 Da Pressão Atmosférica à Pressão de Ultra-Alto Vácuo

O bombeamento do aparelho Multitécnicas é feito através de bombas de diafragma, turbomolecular, criogénica, iónica e de sublimação de titânio, permitindo alcançar pressões na ordem de grandeza dos  $10^{-10}$  mbar na câmara de análise e  $10^{-6}$  mbar na antecâmara.

A bomba de diafragma (15 l/min) é a primeira a entrar em funcionamento permitindo atingir uma pressão de 5 mbar que permite o início do funcionamento das bombas turbomoleculares (60l/s) que se encontram na zona da fonte de iões e na zona da câmara de introdução de amostras e que são responsáveis pelo bombeamento até aos  $10^{-6}$  mbar.

Quando a pressão atinge aproximadamente os  $10^{-4}$  mbar ligam-se as bombas criogénica (1800 l/s) e iónica (220 l/s) e fecha-se a válvula de comunicação que existe entre as duas câmaras.

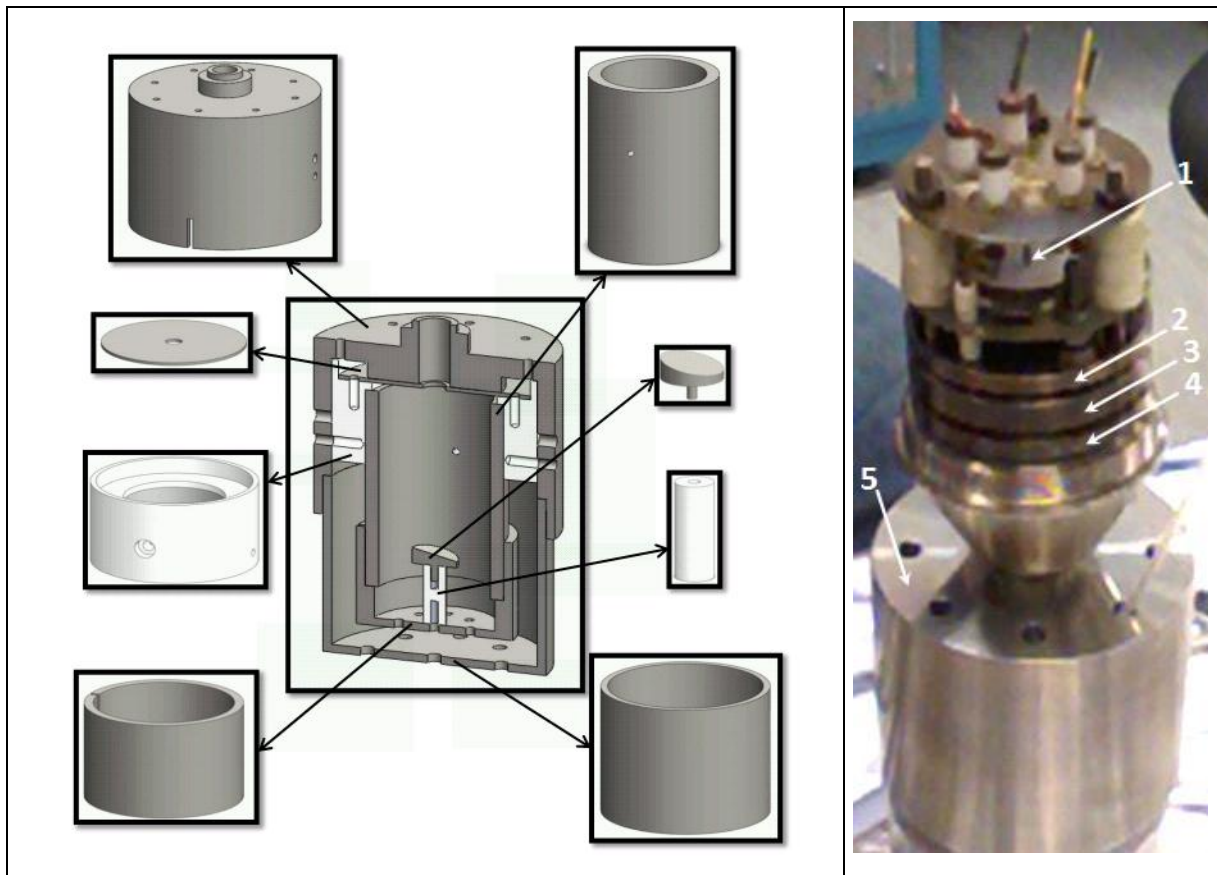
Quando se atinge uma pressão de  $10^{-6}$  mbar na câmara de análise inicia-se o processo de degaseificação (*baking*), processo que consiste no aquecimento da câmara a uma temperatura de aproximadamente 100 °C, potenciando a libertação de contaminantes adsorvidos e absorvidos nas superfícies interiores da câmara. Geralmente este processo decorre durante três dias.

No fim da fase de *baking* a temperatura desce levando a uma diminuição de pressão e liga-se a bomba de sublimação de titânio de modo pulsado, atingindo a pressão de  $10^{-10}$  mbar [15].

### 4.3 Taxa de Emissão de Electrões Secundários

#### 4.3.1 O Aparelho de Medição da Taxa de Electrões Secundários

O aparelho de medição da taxa de electrões secundários encontra-se ligado à antecâmara do aparelho Multitécnicas, de modo a obter mais rapidamente um vácuo com o qual seja possível trabalhar. O aparelho é constituído pelos elementos que se encontram na Figura 4.3. A união entre o copo de Faraday e o restante aparelho assim como a união entre o suporte externo e o copo de Faraday é feita através de uma rosca. O suporte para o porta-amostras e o cilindro isolador são de Teflon de modo a permitir o isolamento eléctrico permitindo assim a medição independente das correntes de cada componente [16].



**Figura 4.3 – Aparelho de medição do SEY e seus constituintes. a) De dentro para fora: suporte para o porte-amostras, porta-amostras, copo de Faraday, cilindro isolador, eléctrodo supressor e suporte externo [16]; b) Fotografia do aparelho de medição do SEY onde se podem ver: 1) o suporte do filamento, 2) o eléctrodo de Wenheit, 3) de extracção e 4) de focagem e 5) o suporte externo.**

Além dos constituintes já referidos, a medição da taxa de electrões secundários depende ainda de um filamento para a produção de electrões, bem como vários eléctrodos para centrar e focar o feixe (e.g. eléctrodo de *Wenheit*, eléctrodo de extracção, eléctrodo de focagem, eléctrodo exterior e eléctrodo supressor). Na Figura 4.3b podem ver-se estes componentes, bem como o suporte externo; os restantes componentes não são visíveis pois encontram-se cobertos pelo suporte externo e a parte inferior do copo de Faraday e do suporte externo não se vêem pois não se encontram unidas com o restante aparelho.

### 4.3.2 Método de Medição da Taxa de Electrões Secundários

Para conseguir calcular o SEY é necessário primeiramente obter a corrente primária e a corrente de electrões secundários, para tal utilizam-se dois modos diferentes de ligações eléctricas no aparelho de SEY.

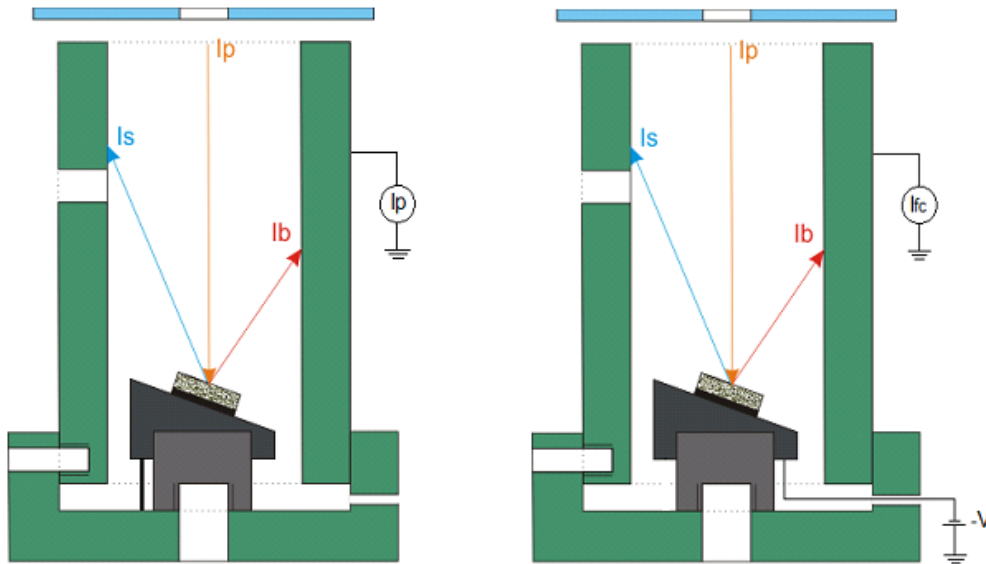


Figura 4.4 – Modos de ligação utilizados para obter a corrente primária e secundária no aparelho de SEY [16].

Para se obter a corrente primária ( $I_p$ ) é feito um curto-circuito entre o porta-amostras e o copo de Faraday; tanto os electrões secundários como os electrões que ficam na amostra e não são emitidos são medidos no copo de Faraday, correspondendo esta corrente à corrente do feixe de electrões,  $I_p$ .

A medição da corrente secundária é feita aplicando-se uma tensão negativa (-30V) ao porta-amostras, esta tensão irá repelir os electrões secundários produzidos, induzindo-os para as paredes do copo de Faraday onde é então medida a corrente total de electrões secundários dada por,

$$I_{fc} = I_s + I_b \quad (4.1)$$

Onde  $I_s$  corresponde aos verdadeiros electrões secundários e  $I_b$  aos electrões reflectidos.

Sabendo a corrente primária e secundária a taxa de electrões pode ser calculada através da seguinte relação,

$$\delta = \frac{I_{fc}}{I_p} \quad (4.2)$$

## 4.4 Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X

A espectroscopia de fotoelectrões excitados por raios-X é um método utilizado para determinar a composição química da superfície de uma amostra (1 nm - 10 nm), podendo também fornecer informações sobre o estado químico e electrónico dos elementos presentes.

A análise com XPS implica que a amostra tenha que ser colocada num ambiente de ultra alto-vácuo sendo depois irradiada com fotões. Os átomos irradiados emitem electrões (fotoelectrões) depois da transferência de energia do fotão para os electrões internos; os fotoelectrões emitidos dos átomos próximos da superfície, que atingem o analisador, são depois contados de acordo com a sua energia. O número de electrões emitidos com cada energia está relacionado com a concentração do átomo emissor na amostra.

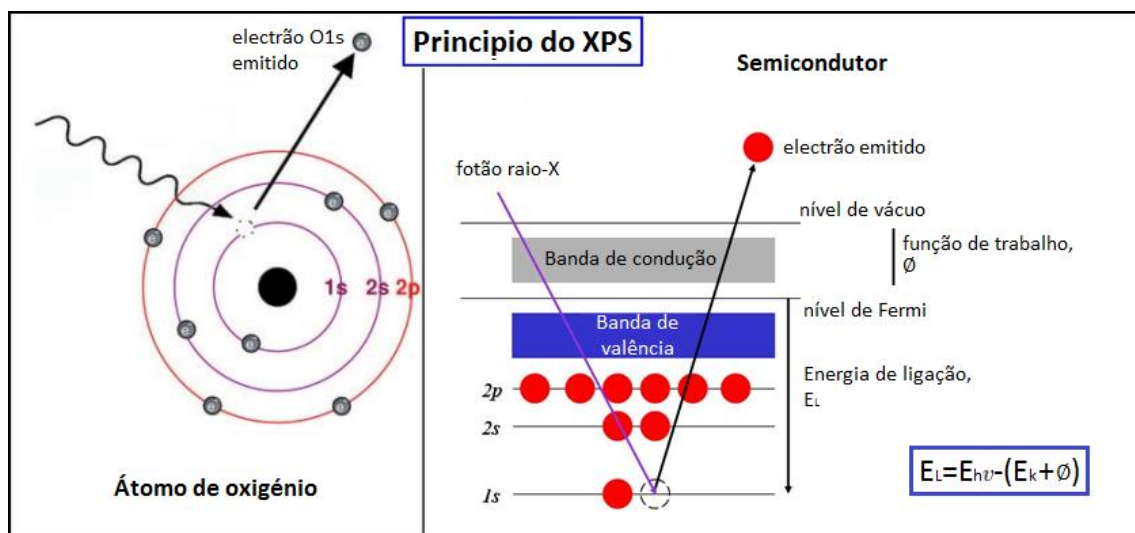


Figura 4.5 – Representação do princípio utilizado na técnica XPS, aplicada a um átomo de oxigênio (esquerda) e a um semicondutor (à direita) [17].

Sabendo a energia cinética dos electrões emitidos, pode calcular-se a energia de ligação deste com o átomo através da relação:

$$E_L = E_{RX} - (E_C + \phi) \quad (4.3)$$

O XPS pode ser utilizado para analisar elementos de número atómico 3 (lítio) ou superior. O hidrogénio e o hélio não podem ser detectados pois o diâmetro da orbital s1 é tão pequeno que a probabilidade de interacção é quase nula.

As análises de espectroscopia de fotoelectrões de raios-X foram feitas no aparelho Multitécnicas. A fonte de raios-X opera normalmente a uma potência de 120 W e uma tensão de 12 kV. Possui um cátodo de tungsténio que, sob as condições referidas, emite electrões acelerados com

energia de 12 keV, que bombardeiam o ânodo de cobre revestido a magnésio ou a alumínio. No processo de relaxação existe a emissão de radiação de raios-X cuja energia variará conforme o ânodo escolhido, o ânodo de alumínio emite fótons com uma energia de 1486,6 eV (Al K $\alpha$ ) e o ânodo de magnésio (utilizado nas análises de XPS feitas neste estudo) emite fótons com 1253,6 eV (Mg K $\alpha$ ) [15]. As análises foram realizadas com uma pressão de trabalho na ordem dos  $1-2 \times 10^{-9}$  mbar, com electrões acelerado com uma energia de 10 keV.

No seu percurso até à amostra o feixe de raios-X atravessa uma folha de alumínio (0,8  $\mu$ m) que actua como um filtro parcial para as radiações não desejadas evitando que electrões acelerados danifiquem a amostra. O bombardeamento do ânodo por electrões de alta energia obriga a que este seja arrefecido interiormente com água [15].

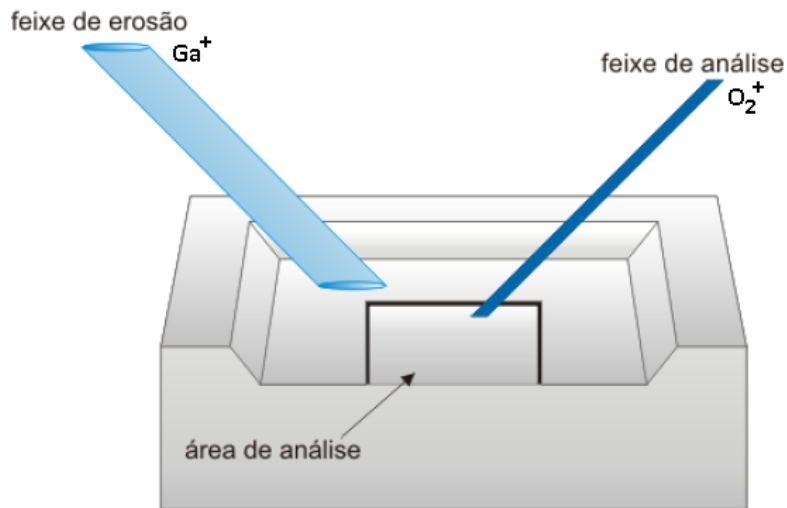
#### 4.5 Espectrometria de Massa de Iões Secundários no Modo *Depth Profile*

Uma das técnicas mais utilizadas no estudo da composição de superfícies é a espectrometria de massa de iões secundários ou SIMS, do inglês *Secondary Ions Mass Spectrometry*, técnica que se baseia no bombardeamento da amostra com um feixe focado de iões primários que irá provocar a emissão de várias partículas, entre as quais iões secundários que são depois detectados e analisados pelo espectrómetro de massa.

Os iões secundários emitidos são acelerados com determinada energia cinética, entrando depois numa zona livre de campo. O tempo de voo do ião e conseqüentemente o momento em que é detectado variam com a sua massa, permitindo assim a identificação das espécies [18].

O SIMS pode ser utilizado em três modos de funcionamento diferentes, o modo SIMS estático em que a análise é feita num ponto da amostra e apenas na primeira camada, o modo de varrimento, no qual o feixe primário percorre uma determinada área da superfície e o modo de perfil em profundidade, do inglês *depth profile*, que utilizando dois feixes, permite obter a composição química da amostra, em profundidade.

Neste estudo utilizou-se apenas um dos modos do SIMS, o modo *depth profile* para analisar a amostra em profundidade. Utilizaram-se dois feixes de iões focados no mesmo ponto, um feixe de iões positivos de gálio para “arrancar” uma parte da amostra criando uma cratera, e um feixe de O<sub>2</sub><sup>+</sup> que incidindo na cratera formada origina, além de outras partículas, os iões secundários que vão ser analisados.



**Figura 4.6 – SIMS em modo depth profile. Feixe de  $Ga^+$  utilizado para criar uma cratera que é depois analisada por um feixe de  $O_2^+$  [19].**

O aparelho ToF-SIMS do Grupo de Ciência de Superfícies e Tecnologia de Vácuo do CEFITEC, no qual foram realizadas as análises necessárias a este trabalho, consiste num *VG Ionex IX23LS* baseado num analisador do tipo *Poschenreider* no qual se conseguem atingir pressões de análise de de  $10^{-9}$  mbar [19]. Nas análises em modo *depth profile* foi utilizado um canhão de iões de  $O_2^+$  com energia de bombardeamento de 8 keV e um canhão de iões de  $Ga^+$  líquido em modo pulsado. As análises foram realizadas a uma pressão de  $5 \times 10^{-9}$  mbar.

## 4.6 Espectroscopia de Raman

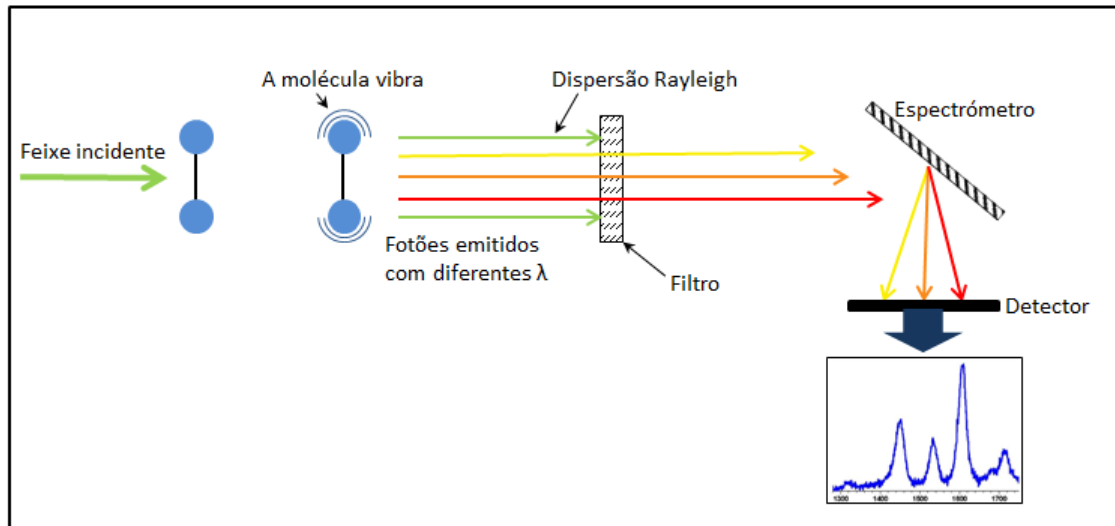
A espectroscopia de Raman é uma técnica baseada na dispersão inelástica da luz monocromática. O facto de a dispersão ser inelástica significa que a frequência dos fotões emitidos é diferente da frequência da luz incidente,  $\lambda_I$ , pois a frequência dos fotões muda com a interacção com a amostra. Os fotões do feixe incidente são absorvidos pela amostra e depois reemitidos; a frequência destes fotões,  $\lambda_E$ , é menor (dispersão stokes, utilizada neste trabalho) ou maior (dispersão anti-stokes) que a dos fotões incidentes. A variação do comprimento de onda após interacção com a amostra pode relacionar-se com o deslocamento de Raman,  $\Delta\omega$ , através da relação,

$$\Delta\omega = \left( \frac{1}{\lambda_I} - \frac{1}{\lambda_E} \right) \quad (4.4)$$

O deslocamento de Raman fornece informações sobre os modos vibracionais e rotacionais das moléculas presentes na amostra.

Para que se possa obter um espectro de Raman, é necessário analisar os fotões emitidos. Num aparelho de Raman, após a emissão dos fotões, estes passam por um filtro de modo a eliminar

os fótons resultantes das dispersões elásticas, ou dispersões de Rayleigh. Por fim os fótons passam pelo espectrómetro que consiste numa grelha de difracção, cuja função é dispersar os fótons para o detector que transmitirá a informação a um computador, criando assim o espectro, Figura 4.7.



**Figura 4.7 – Princípio de funcionamento da técnica espectroscopia de Raman.**

A técnica de espectroscopia de Raman é frequentemente utilizada para estudar amostras de carbono, pois permite caracterizar a cristalinidade das mesmas. Os espectros de amostras de carbono amorfo obtidos com espectroscopia Raman possuem dois picos característicos, o pico G que surge que surge tipicamente no intervalo  $1580-1600\text{ cm}^{-1}$  e que se deve ao modo E<sub>2g</sub> de um cristal de grafite perfeito, e o pico D que surge por volta dos  $1350\text{ cm}^{-1}$  devido ao modo A<sub>1g</sub> activado pela desordem no cristal de grafite [20].

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectrómetro *Labram 300 Jobin Yvon*, equipado com um laser HeNe de 17 mW a 632,8 nm e um laser de estado sólido de 50 mW a 532 nm. Os espectros são registados em varrimento expandido. O laser é focado com o auxílio de uma objectiva *Olympus* com ampliação de 100x. A intensidade do laser que incide na superfície da amostra pode ser variada pelo utilizador através de filtros de densidade neutros (densidades ópticas 0,3; 0,6; 1 e 2) [21]. Todos os espectros apresentados nesta dissertação foram realizados utilizando um feixe incidente com comprimento de onda de 532 nm.



## 5 Resultados

---

Os resultados encontrados neste capítulo focam-se em três aspectos principais, a recuperação do SEY em amostras de carbono amorfo com a temperatura, o envelhecimento das amostras após tratamento térmico e o efeito da temperatura na estrutura e ligações químicas das amostras de modo a perceber o fenómeno associado à produção de mais ou menos electrões secundários. O envelhecimento das amostras, do utilizado termo em inglês, *samples aging*, refere-se ao aumento do SEY e o termo recuperação é associado à diminuição do SEY nas amostras.

As amostras foram aquecidas e expostas a vácuo e/ou ar embrulhadas em papel de alumínio, as únicas excepções são a amostra A100,1 que esteve 5 dias no aparelho de SEY sem ser embrulhada e a amostra A<sub>B</sub> (assunto discutido em pormenor mais à frente, no subcapítulo “O Papel Desempenhado pela Folha de Alumínio”). Quando decorreram as primeiras análises, com a amostra A<sub>B</sub>, não se sabia que as amostras devem estar sempre embrulhadas em papel de alumínio.

### 5.1 Recuperação do SEY com a Temperatura

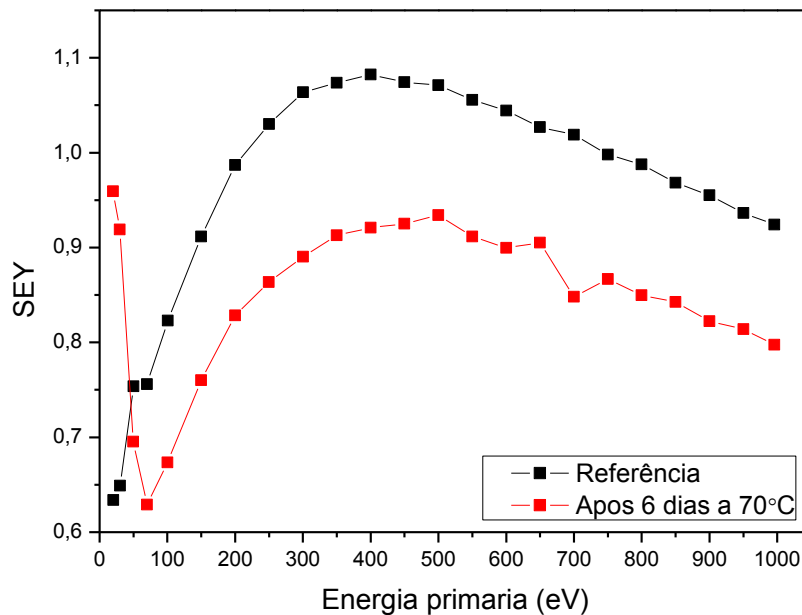
As primeiras análises de SEY foram feitas com duas amostras diferentes, uma mantida no multitécnicas, mais especificamente no aparelho de SEY, durante o *baking*, A<sub>B</sub>, e uma amostra de teste, A<sub>T</sub>, colocada no forno e mantida o mesmo tempo e aproximadamente à mesma temperatura que a primeira amostra no multitécnicas. O principal objectivo era perceber se o aquecimento de uma amostra altera o seu SEY e se existiria alguma diferença entre o aquecimento da amostra em vácuo ou ao ar, mas os resultados acabaram por indicar algo muito intrigante; percebeu-se que era possível recuperar o SEY de amostras envelhecidas através de tratamento térmico. Posteriormente foram feitos vários testes com diferentes temperaturas em amostras envelhecidas em diferentes condições de forma a perceber como é que o aquecimento leva a uma redução do SEY e quais os parâmetros experimentais que influenciam a recuperação.

#### 5.1.1 Taxa de Electrões Secundários

Nos gráficos apresentados as legendas encontram-se por ordem cronológica, i.e. se surgir uma legenda com a referência “Amostra aquecida” e em baixo “Apos 20 dias em vácuo”, significa que a amostra foi colocada em vácuo após ter sido aquecida e que se apresentam os resultados das duas fases por ordem.

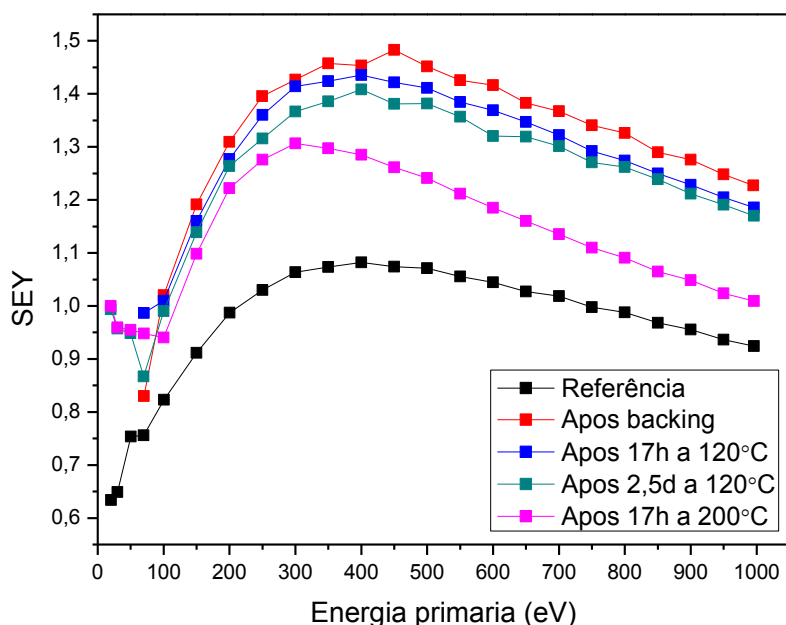
O aparelho Multitécnicas esteve em *baking* durante 6 dias, com a amostra A<sub>B</sub> no aparelho de SEY, sem ser embrulhada em papel de alumínio. A amostra colocada no forno foi embrulhada em papel de alumínio. No fim do processo de *baking* a amostra A<sub>B</sub> apresentava um SEY mais elevado que

o inicial enquanto a amostra mantida no forno, ao ar, o mesmo tempo,  $A_T$ , apresentava um SEY significativamente menor que o inicial, como se pode ver na Figura 5.1. Este resultado sugere que o aquecimento das amostras ao ar reduz o valor do SEY. A amostra  $A_B$  apresentava um SEY maior após o *baking* provavelmente devido à dessorção de moléculas das paredes da câmara que posteriormente levaram à contaminação da amostra. Nesta primeira análise não se sabia que as amostras deviam ser sempre protegidas com papel de alumínio.



**Figura 5.1 – SEY da amostra  $A_T$  antes e depois de aquecida no forno 6 dias a 70°C.**

Uma vez que a amostra  $A_B$  apresentava então um valor muito elevado ( $\delta^m=1,46$ ) decidiu-se tentar recuperá-la aquecendo-a no forno, ao ar, a diferentes temperaturas e com diferentes tempos de aquecimento. A amostra foi colocada no forno a 120°C durante 17 horas após as quais se fez uma nova medição na qual se verificou um decréscimo do SEY. No mesmo dia voltou a colocar-se a amostra no forno a 120°C, onde ficou durante dois dias e meio após os quais se verificou nova diminuição no valor do SEY, sendo no entanto menor que a anterior. Por fim a amostra foi colocada no forno, desta vez a 200°C, durante 17 horas e verificou-se não só uma diminuição no valor do SEY como um desvio do máximo da curva para menores valores de energia, como se pode ver na Figura 5.2.



**Figura 5.2** – SEY da amostra  $A_B$  antes e depois do baking e após aquecimento a várias temperaturas durante diferentes quantidades de tempo.

### Amostra com um Ano

De modo a perceber se o aquecimento da amostra diminui o SEY não só de amostras recentemente cortadas mas também de amostras muito envelhecidas e com um SEY muito elevado, foi analisada uma amostra utilizada há cerca de um ano e deixada posteriormente num pequeno recipiente com  $N_2$ . O seu SEY foi medido para se ter um valor de referência e em seguida a amostra foi colocada no forno a  $120^\circ\text{C}$  durante 17 horas. Verificou-se um decréscimo no valor do SEY. Posteriormente a amostra foi exposta a uma temperatura de  $200^\circ\text{C}$  durante 15 horas e o SEY decresceu significativamente atingindo um valor de 1,3 e confirmando que temperaturas mais elevadas diminuem mais o valor do SEY. Quando a amostra foi aquecida a  $200^\circ\text{C}$  verificou-se novamente um desvio do máximo do SEY para menores valores de energia, Figura 5.3.

Quando as amostras são aquecidas a temperaturas mais elevadas, ainda que por menos tempo, o decréscimo no valor do SEY é maior. Não parece existir a necessidade de aquecer as amostras durante dias, bastando apenas mantê-las no forno durante algumas horas.

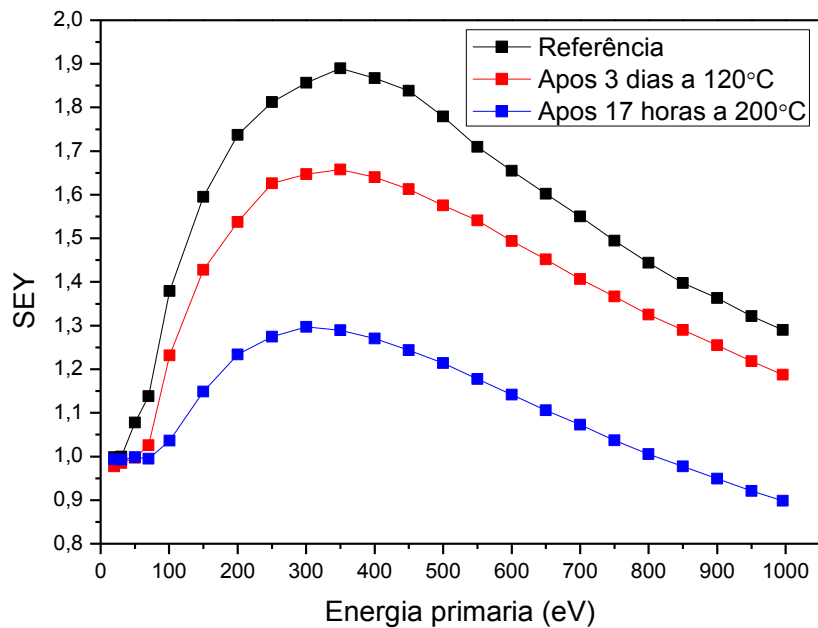


Figura 5.3 – SEY da amostra  $A_{1ano}$  antes da recuperação e após aquecimento a 120°C e 200°C com diferentes tempos de aquecimento

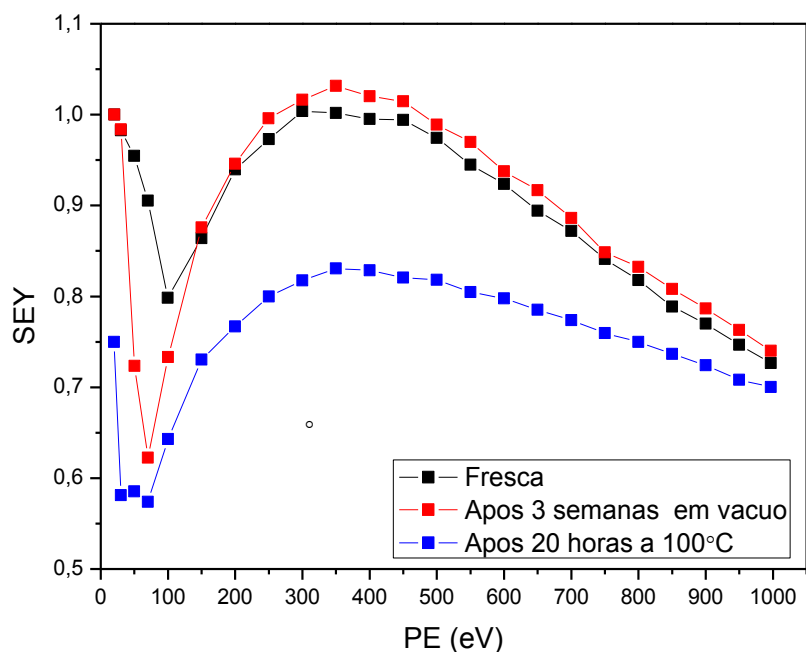
### Amostra Envelhecida em Vácuo

Após análise dos resultados percebeu-se que teria de se estabelecer um compromisso entre a temperatura e o tempo durante o qual a amostra fica no forno para se obterem os melhores resultados e para poderem ser comparados entre si. Decidiu-se utilizar uma temperatura de 100°C durante 20 horas.

Devido às aplicações das amostras em estudo, interessa estudar sobretudo a recuperação de amostras que envelheceram somente em vácuo, pois é neste ambiente que se mantêm mais tempo, não sendo no entanto onde mais envelhecem.

Os resultados apresentados na Figura 5.4 são de amostras diferentes que funcionavam como uma, i.e. foram cortadas várias amostras de duas das barras em melhores condições (utilizadas nos últimos estudos) e colocadas sob as mesmas condições para se poderem fazer várias análises com amostras não danificadas (as análises de SIMS *depth profile*, danificam as amostras); as medições foram feitas a uma amostra aleatória, considerando-se que os resultados seriam semelhantes.

Cortaram-se várias amostras que foram imediatamente colocadas no fundo da antecâmara do aparelho Multitécnicas, onde foram mantidas durante 20 dias após os quais se mediu o SEY. Uma das amostras foi então colocada no forno a 100°C e deixada durante 20 horas a aquecer, diminuindo o seu SEY para 0,83, o valor mais baixo encontrado neste estudo.



**Figura 5.4 – Evolução do SEY numa amostra envelhecida em vácuo e posteriormente aquecida a 100°C.**

Na Tabela 5.1 apresenta-se o resumo dos resultados obtidos no estudo da recuperação das amostras com a temperatura.

**Tabela 5.1 – Condições de aquecimento e mudança do SEY das 4 amostras recuperadas.**

Amostra	Forno		$\Delta\delta/\delta^m$
	Temperatura (°C)	Tempo	
<b>Baking (<math>A_B</math>)</b>	120	18h	-2,3%
	120	2.5d	-2,7%
	200	15h	-7,2%
<b>Teste (<math>A_{70}</math>)</b>	70	6d	-14,7%
<b>1 Ano (<math>A_{1ano}</math>)</b>	120	18h	-12,3%
	200	15h	-21,8%
<b><math>A_{100,5}</math></b>	100	20h	-19%

As linhas a azul nesta tabela e nas seguintes apresentam os resultados obtidos com as amostras utilizadas nos últimos estudos (várias amostras cortadas de duas das barras que apresentavam melhores condições).

Devido à forte dependência do comportamento do SEY com as condições iniciais da amostra, o comportamento do SEY com a temperatura deve ser analisado separadamente para cada amostra (Figura 5.5).

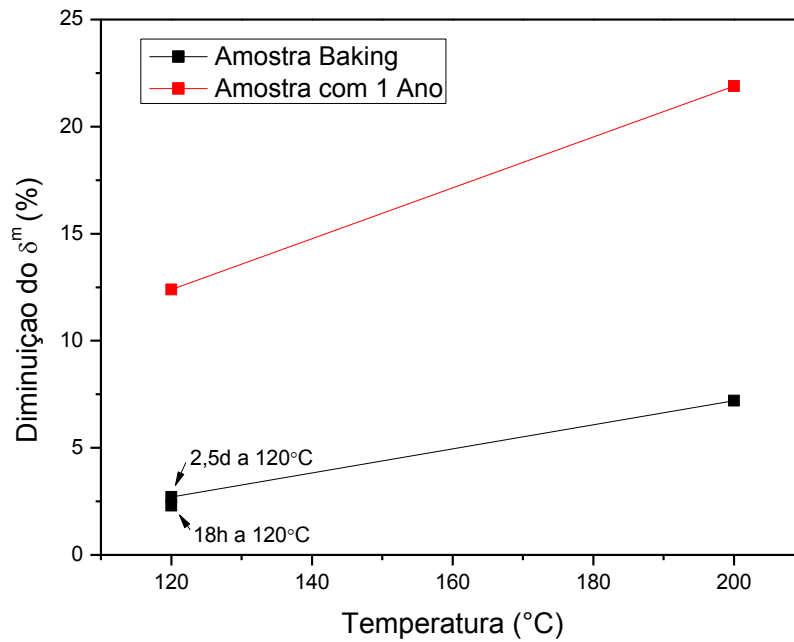


Figura 5.5 – Decréscimo do valor do  $\delta^m$  em função da temperatura de aquecimento.

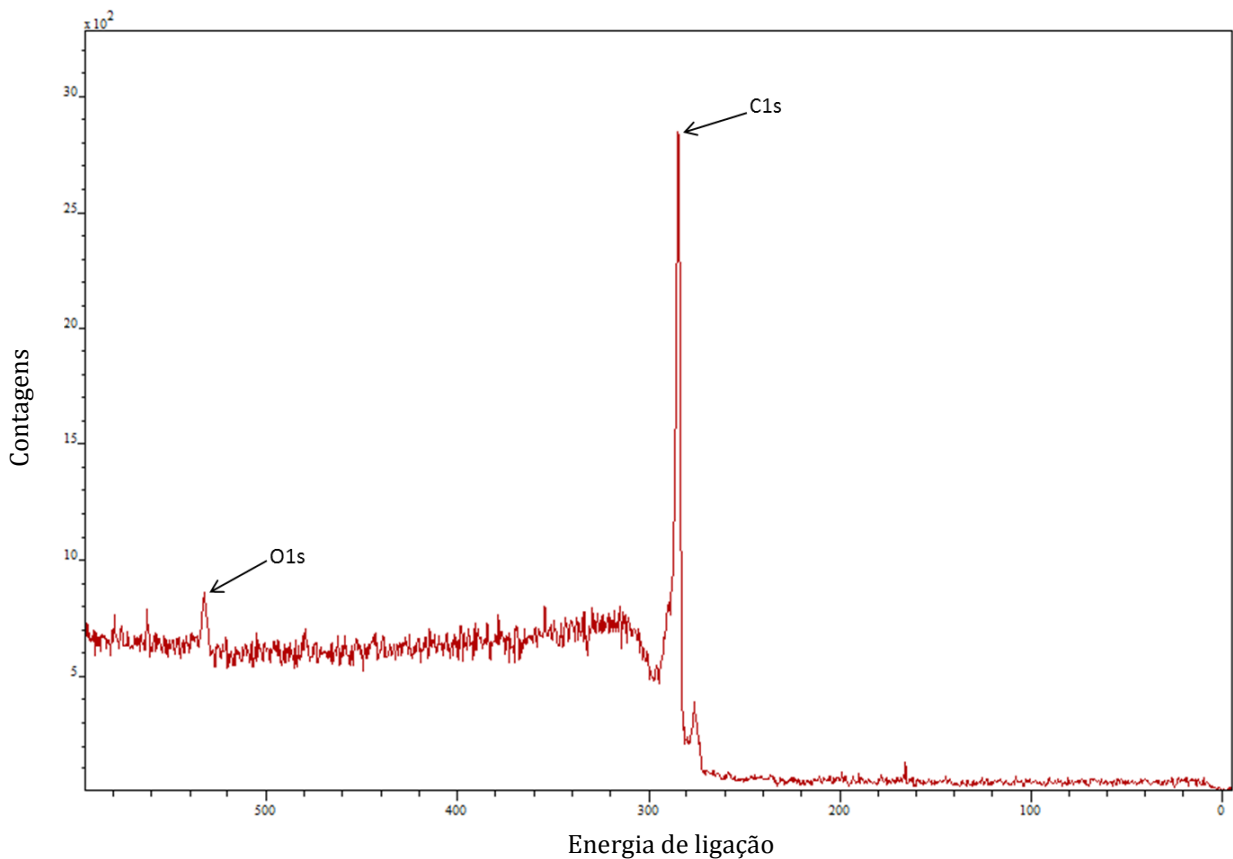
Pode ver-se que o SEY diminui mais quando a amostra é aquecida a temperaturas mais elevadas e que os valores da diminuição do SEY dependem do estado da amostra, sendo que uma amostra com mais tempo e portanto mais envelhecida, apresenta uma maior diminuição no valor do SEY.

Após estes resultados, e na tentativa de perceber o fenómeno por trás dos mesmos, utilizaram-se técnicas complementares no estudo de várias amostras (e.g amostras frescas, amostras aquecidas antes e depois de exposição a ar e/ou vácuo).

### 5.1.2 Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X (XPS)

Os espectros de XPS analisados apresentam-se com 2 picos principais, o primeiro corresponde a C1s e surge aproximadamente nos 294,5 eV; o segundo pico surge aproximadamente nos 533 eV e corresponde a O1s. O pico relativo ao carbono têm uma intensidade muito superior ao do oxigénio, como se pode ver na Figura 5.6. É possível ver ainda um pico que surge a menores energias que o C1s embora muito perto.

Foram analisados os picos de carbono e oxigénio e calculada a área de cada um. Na análise dos espectros utilizou-se o *software casaXPS*, o modelo predefinido de ajuste, GL(30) e um fundo de Shirley; o ajuste foi feito com duas gaussianas ao pico O1s e com cinco gaussianas ao pico C1s. O ajuste ao pico C1s é apresentado com mais detalhe no subcapítulo 5.3.2. Para determinar a percentagem dos elementos nas amostras, cada pico do espectro foi corrigido dividindo a sua intensidade pelo respectivo RSF, do inglês, *relative sensitivity factors*, correspondente.



**Figura 5.6 – Espectro de XPS de uma amostra fresca.**

As análises de XPS foram feitas apenas a algumas das amostras. Na Tabela 5.2 encontram-se os valores da quantidade relativa de oxigénio em cada amostra, bem com o seu SEY máximo, em amostras utilizadas no último estudo da recuperação do SEY.

**Tabela 5.2 – Percentagem de oxigénio e SEY das amostras utilizadas no estudo da recuperação com o aquecimento.**

<b>Amostra</b>	<b>Quantidade relativa de oxigénio</b>	<b><math>\delta^m</math></b>
<b>Fresca</b>	4,3	1
<b>Após 20d em vácuo</b>	8,5	1,03
<b>Após recuperação com 100°C durante 20h</b>	4,4	0,83

As amostras foram deixadas em vácuo durante vinte dias e a quantidade de oxigénio à superfície aumentou, tal como esperado. As amostras foram aquecidas após estes vinte dias e a quantidade de oxigénio na superfície diminuiu assim como o SEY.

### 5.1.3 Espectrometria de Massa de Iões Secundários.

A análise à superfície das amostras mostra que esta contém vários hidrocarbonetos (Figura 5.7).

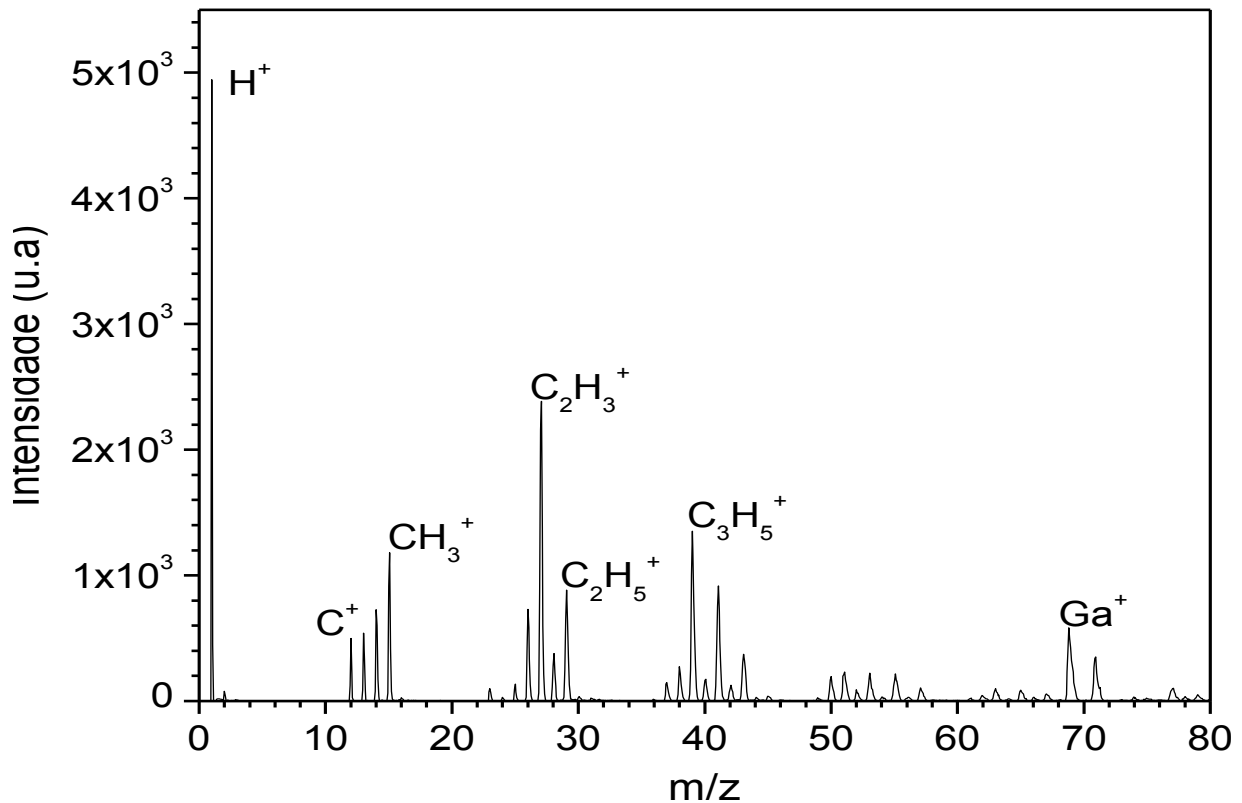


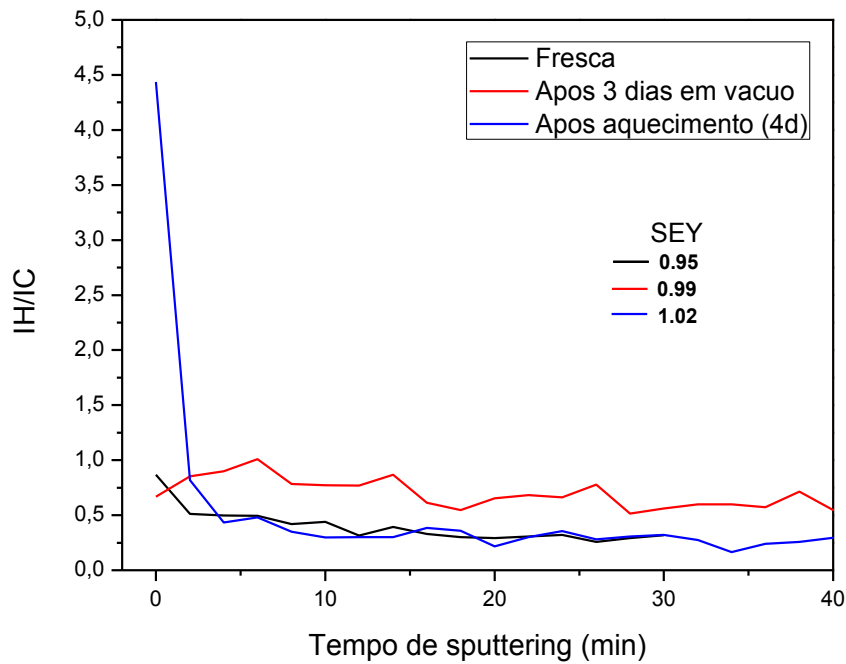
Figura 5.7 - Espectro de SIMS da superfície de uma amostra aquecida.

Pode ver-se que existe uma grande quantidade de hidrogénio na superfície da amostra. As análises de *depth profile* apresentadas nesta dissertação focaram-se na relação  $I_H/I_C$ , sendo  $I_H$  a intensidade do pico de  $H^+$  e  $I_C$  a intensidade do pico de  $C^+$ .

#### **Perfil em Profundidade**

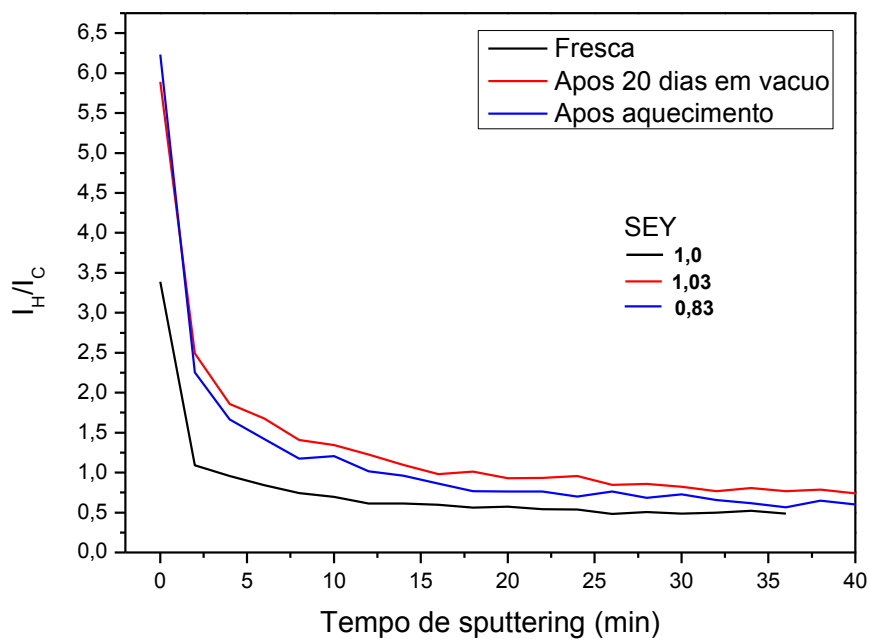
Apresentam-se os resultados de dois estudos referentes à recuperação das amostras, no primeiro mostram-se resultados de uma amostra que envelheceu pouco tempo ficando depois quatro dias no forno (Figura 5.8), no segundo estudo a amostra envelheceu durante 20 dias em vácuo, tendo sido depois colocada no forno durante 20 horas (Figura 5.9).





**Figura 5.8 - Intensidade relativa do hidrogénio presente em várias amostras, em profundidade. Taxa de erosão de 2 a 3 nm/min.**

A amostra fresca é a que apresenta uma menor quantidade de hidrogénio. Após três dias em vácuo pode ver-se que a quantidade de hidrogénio aumentou por toda a amostra, em profundidade. Após o aquecimento da amostra durante quatro dias a 100°C, o hidrogénio que se encontrava em profundidade na amostra parece ter sido segregado para a superfície, fazendo com que a intensidade relativa Hidrogénio/Carbono aumente à superfície mas baixe no resto da amostra.

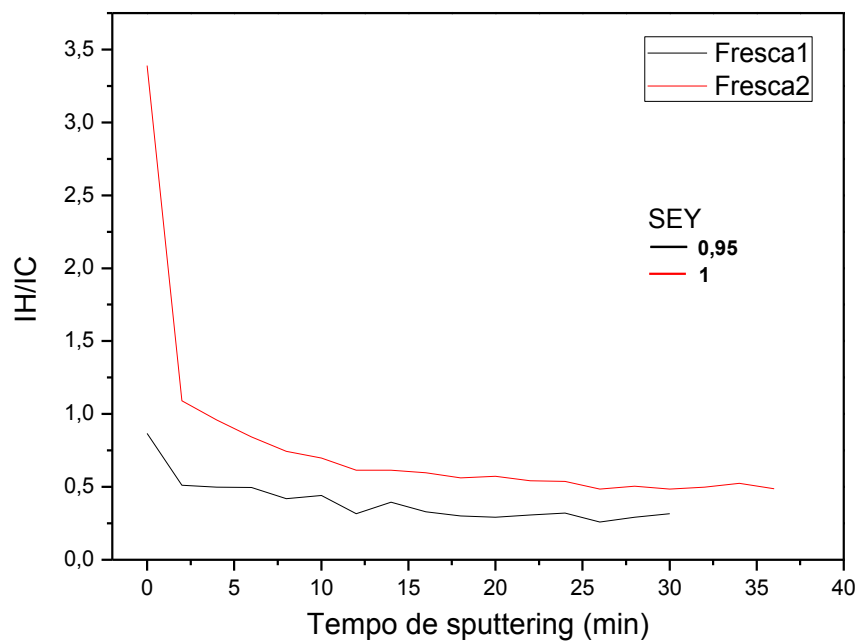


**Figura 5.9 - Intensidade relativa do hidrogénio presente em várias amostras, em profundidade. Taxa de erosão de 2 a 3 nm/min.**

Mais uma vez a amostra fresca apresenta a quantidade de hidrogénio mais baixa em profundidade. A amostra envelheceu durante mais tempo que a anterior, apresentando uma maior quantidade de hidrogénio na superfície. Com o aquecimento da amostra, a quantidade de hidrogénio aumentou na superfície e diminuiu em profundidade, tal como na amostra anterior, embora neste caso a quantidade de hidrogénio em profundidade não tenha atingido valores iguais aos da amostra fresca.

A amostra que esteve a aquecer mais tempo (quatro dias em vez das habituais 20 horas) apresenta uma maior segregação de hidrogénio para a superfície e uma maior diminuição da quantidade de hidrogénio em profundidade (Figura 5.8).

Foram também analisadas duas amostras frescas diferentes, a amostra  $A_{F1}$  foi cortada em Abril e a segunda amostra fresca foi cortada e estudada em Julho; as amostras estudadas em Julho apresentavam-se em melhores condições (a olho nu podia ver-se que a amostra era mais escura e uniforme que as anteriores), no entanto pode ver-se que a segunda amostra apresenta uma maior quantidade de hidrogénio e um valor de SEY mais elevado, Figura 5.10.



**Figura 5.10 – Intensidade relativa de hidrogénio em relação ao carbono em duas amostras frescas. Taxa de erosão de 2 e 3 nm/min.**

## 5.2 Estudo do Envelhecimento das Amostras Após Tratamento Térmico

O aquecimento das amostras permite não só verificar uma redução no SEY como também um envelhecimento mais lento, mantendo o SEY baixo durante mais tempo.

No estudo do envelhecimento das amostras após tratamento térmico, foram utilizadas amostras que já haviam sido cortadas há alguns dias e amostras frescas. As amostras foram aquecidas a várias temperaturas e ficaram diferentes quantidades de tempo dentro do forno.

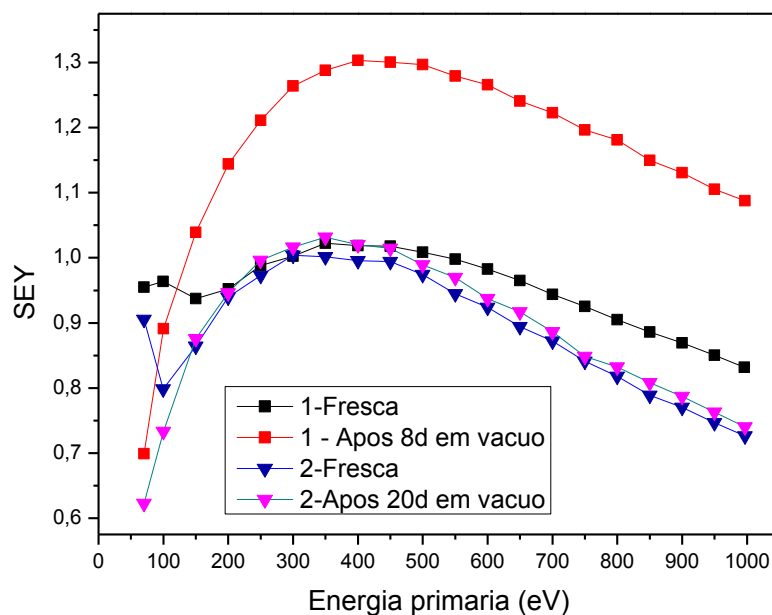
### 5.2.1 Taxa de Emissão de Electrões Secundários

#### *Envelhecimento em Vácuo*

Foi estudado o envelhecimento em vácuo de amostras que nunca foram aquecidas e amostras aquecidas a 100°C e a 200°C de forma a podermos avaliar a evolução do SEY nas amostras para cada caso.

#### *Amostras Nunca Aquecidas*

No início deste estudo começou-se por analisar o envelhecimento de uma amostra fresca, A<sub>NA1</sub>, colocada em vácuo. A amostra foi deixada em vácuo durante 10 dias e envelheceu bastante, aumentando o seu SEY em 28%. Mais tarde, para confirmar resultados, voltou a colocar-se uma amostra fresca na antecâmara verificando a evolução do seu SEY com a passagem de 20 dias em vácuo. A evolução do SEY para as duas amostras referidas encontra-se representada na Figura 5.11.

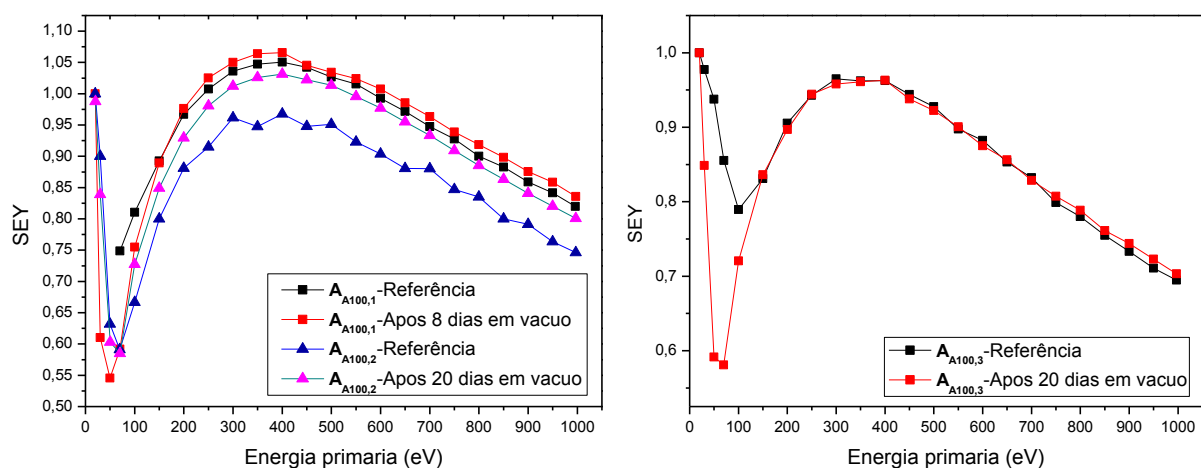


**Figura 5.11 – SEY de duas amostras nunca aquecidas, frescas e após envelhecimento em vácuo. A amostra 1 foi analisada em Abril e a amostra 2 em Julho.**

Pode ver-se que o SEY aumentou muito mais e em menos tempo na amostra  $A_{F1}$  do que na  $A_{F2}$ , sugerindo que as amostras utilizadas nas últimas análises (três meses depois), que a olho nu mostravam esta em melhores condições, envelhecem mais lentamente. De referir que as primeiras amostras foram cortadas de barras que se encontravam na parte de cima do recipiente onde as amostras são guardadas, enquanto as ultimas amostras foram cortadas de barras que se encontravam no fundo do recipiente.

### Amostras Aquecidas

Para comparar os resultados obtidos anteriormente com os de amostras aquecidas foi feito um estudo com 3 amostras colocadas a  $100^{\circ}\text{C}$  ( $A_{A100,1}$ ,  $A_{A100,2}$ ,  $A_{A100,3}$ ) e uma amostra aquecida a  $200^{\circ}\text{C}$ ,  $A_{A200}$ . A amostra  $A_{A100,1}$  foi colocada no forno e aquecida a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 20 horas. Na Figura 5.12 pode ver-se o envelhecimento da amostra depois do aquecimento, quando esteve 5 dias em vácuo, bem como a evolução do SEY das amostras  $A_{A100,2}$  e  $A_{A100,3}$  que foram submetidas exactamente às mesmas condições de aquecimento, ou seja foram ambas mantidas no forno durante 20 horas, após as quais foram deixadas em vácuo durante 20 dias.

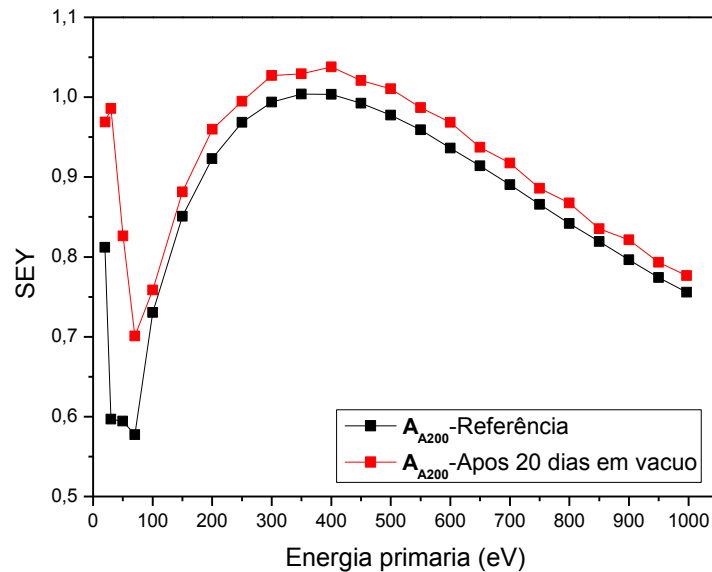


**Figura 5.12 – Evolução do SEY em amostras aquecidas a  $100^{\circ}\text{C}$  e depois deixadas em vácuo durante três semanas. Gráfico da esquerda – Medições feitas em Maio. Gráfico da direita – Medições feitas em Julho.**

Verifica-se que o envelhecimento das duas amostras submetidas às mesmas condições experimentais,  $A_{A100,2}$  e  $A_{A100,3}$ , apresentam resultados diferentes em termos de envelhecimento, conforme a altura em que foram feitas as medições, confirmando que as amostras do último estudo envelheceram mais lentamente.

O envelhecimento em vácuo das amostras aquecidas é claramente mais lento do que nas amostras nunca aquecidas indicando que o tratamento térmico funciona na redução da taxa do envelhecimento das amostras; o próximo passo consiste em verificar se existem diferenças na taxa de envelhecimento relacionadas com a temperatura a que as amostras são aquecidas.

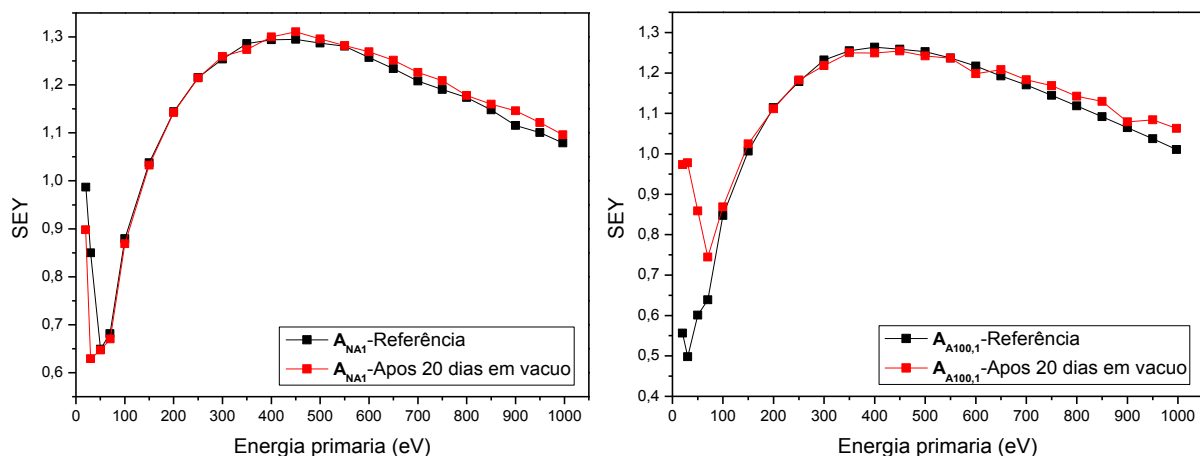
A amostra  $A_{A200}$  foi aquecida a  $200^{\circ}\text{C}$  durante 20h ao fim dos quais foi mantida em vácuo durante 20 dias, pode ver-se a evolução do SEY na Figura 5.13.



**Figura 5.13 – Evolução do SEY, de uma amostra aquecida a  $200^{\circ}\text{C}$  durante 20 horas, mantida em vácuo durante 20 dias.**

Não parece existir uma diferença significativa entre a taxa de envelhecimento na amostra aquecida a  $200^{\circ}\text{C}$  e nas amostras aquecidas a  $100^{\circ}\text{C}$ .

Após este estudo, algumas das amostras foram colocadas ao ar para analisar o seu envelhecimento. As amostras  $A_{NA,1}$  e  $A_{A100,1}$  foram, depois de um mês ao ar, colocadas novamente em vácuo de modo a verificar se o SEY continuava a aumentar ou se haveria um limite.



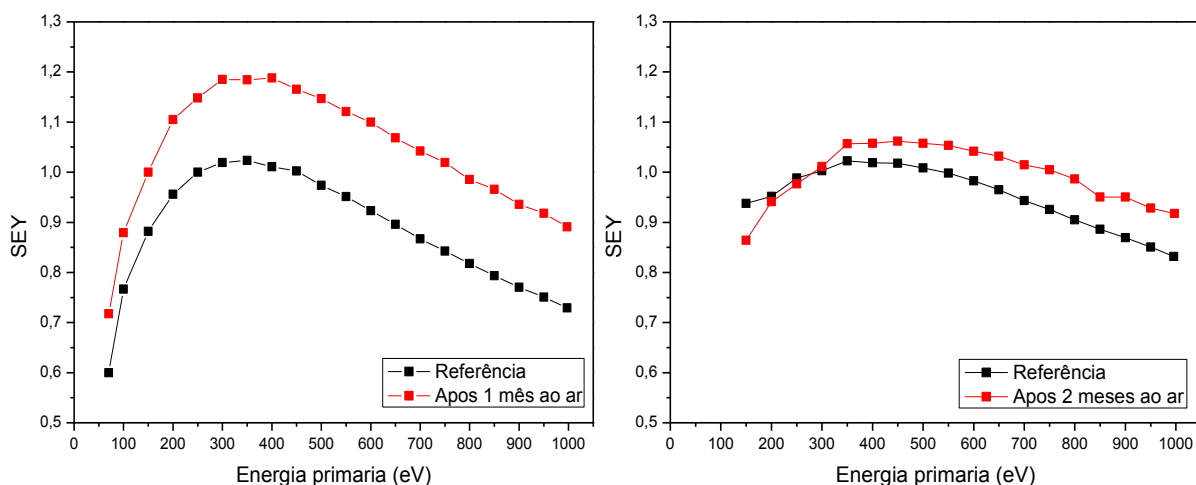
**Figura 5.14 – Evolução do SEY em amostras envelhecidas e deixadas 20 dias em vácuo. Gráfico da esquerda – Amostra nunca aquecida. Gráfico da direita – Amostra aquecida a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 20 horas.**

Esperava-se que a amostra aquecida não apresentasse grandes variações no SEY quando mantida novamente em vácuo, o que se verificou; no entanto a amostra que nunca foi aquecida

também não apresenta um aumento do SEY, apesar de ambas as amostras terem sido mantidas em vácuo durante 20 dias. O SEY parece ter atingido um limite e parou de aumentar em  $\delta^m \approx 1,3$ .

### Envelhecimento ao ar

Estudou-se também o envelhecimento das amostras quando expostas ao ar e tentou verificar-se se, tal como acontece com o envelhecimento em vácuo, o aquecimento das amostras faz com que o seu SEY aumente mais lentamente ao ar. Foi analisada uma amostra que nunca foi aquecida,  $A_{NA,3}$  e uma amostra aquecida a 100°C durante 20 horas  $A_{100,4}$ .



**Figura 5.15 – Evolução do SEY em amostras deixadas ao ar embrulhadas em papel de alumínio. Gráfico da esquerda – Amostra nunca aquecida. Gráfico da direita – Amostra aquecida a 100°C.**

Os gráficos anteriores encontram-se com a mesma escala para tornar mais fácil a percepção das diferenças no SEY entre uma amostra não aquecida e uma aquecida. A amostra nunca aquecida aumentou muito mais o seu SEY em um mês do que a amostra aquecida em dois meses, indicando que as amostras nunca aquecidas envelhecem mais rapidamente não só em vácuo como também ao ar.

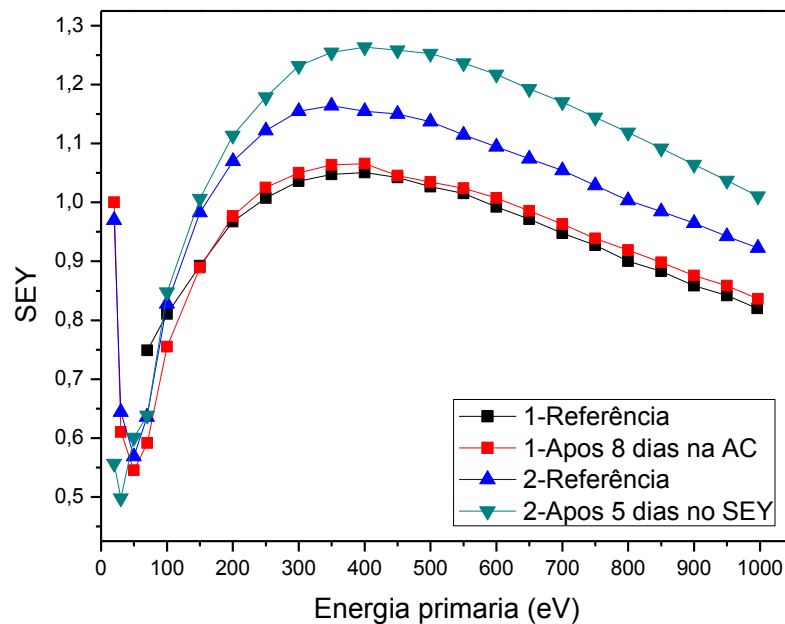
Na Tabela 5.3 encontram-se resumidas as condições de envelhecimento e a variação do SEY das várias amostras estudadas.

*Tabela 5.3 – Condições de aquecimento e envelhecimento de cada amostra utilizada neste estudo, bem como a sua variação do SEY.*

Ambiente de envelhecimento	Tempo de envelhecimento	Temperatura de aquecimento (°C)	$\Delta\delta^m/\delta^m$ (%)
Vácuo	10 Dias	-	27,9
	20 Dias	-	2,8
	8 Dias	100	1,5
	20 Dias	100	5,7
	20 Dias	100	0
	20 Dias	200	3,4
Ar	1 Mês	-	15,7
	2 Meses	100	3,3

As células que se encontram a azul apresentam os resultados das últimas medições; estes resultados diferem bastante dos anteriores, tendo um aumento muito menor no SEY. Comparando estes resultados entre si, pode ver-se que o envelhecimento da amostra nunca aquecida, apesar de ser bastante pequeno, é maior do que o da amostra aquecida.

### *O Papel Desempenhado pela Folha de Alumínio*



*Figura 5.16 – Evolução do SEY da amostra A100,1 quando mantida oito dias na antecâmara embrulhada em papel de alumínio e cinco dias no aparelho do SEY sem papel de alumínio.*

Pela análise dos resultados obtidos da amostra  $A_{100,1}$ , que passou 5 dias no aparelho de medição do SEY sem folha de alumínio, parece haver um envelhecimento mais rápido quando a amostra se encontra no aparelho do SEY do que quando se encontra embrulhada em papel de alumínio no fundo da câmara. A amostra após 5 dias no aparelho de SEY aumentou o seu SEY máximo em 5,5% e quando foi mantida no fundo da antecâmara 8 dias aumentou o seu SEY em apenas 1,5%.

Estes resultados mostram que o papel de alumínio protege a amostra, ajudando a manter o SEY baixo durante mais tempo, pois as condições experimentais nos dois locais são as mesmas, uma vez que o aparelho de medição do SEY se encontra acoplado à antecâmara.

### 5.2.2 Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X

A quantidade relativa de oxigénio presente na superfície das amostras foi conseguida utilizando o mesmo método apresentado no subcapítulo 5.1.2. Foi verificada a variação da quantidade relativa de oxigénio presente em cada amostra com a variação das condições a que cada uma foi sujeita; os resultados encontram-se na Tabela 5.4

**Tabela 5.4 – Concentração relativa de oxigénio presente nas amostras, ambientes de envelhecimento das mesmas e o seu SEY máximo.**

Amostras	Ambientes de envelhecimento	Concentração relativa de oxigénio (%)	$\delta^m$
Frescas	-	6,8	1,02
	-	4,3	1
Saída do forno	Ar	7,9	0,96
Nunca aquecidas e expostas 3 semanas a	Vácuo	8,5	1,03
	Vácuo + ar	18	1,26
	Média*	12,8	1,15
Aquecidas a 100°C e expostas 3 semanas a	Vácuo	5,7	0,96
	Vácuo + ar	10,3	1,13
	Média**	8	1,05

\*Valores médios das amostras nunca aquecidas e deixadas a envelhecer.

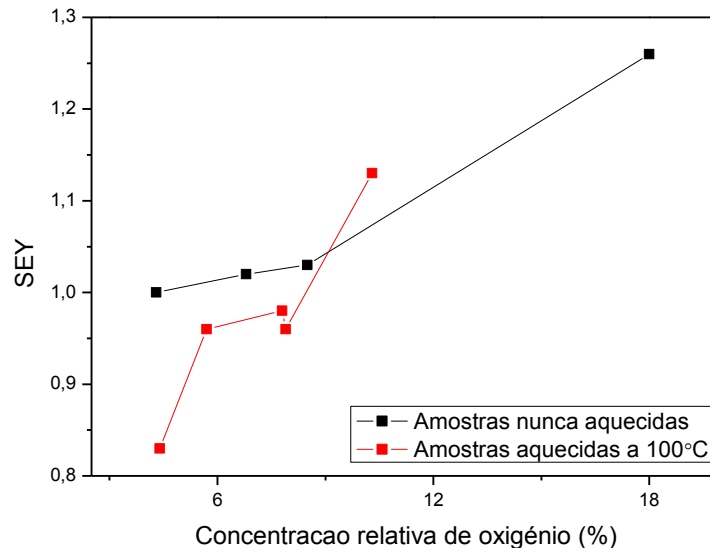
\*\* Valores médios das amostras aquecidas e deixadas a envelhecer.

A quantidade de oxigénio influencia o SEY das amostras, e parece que, quanto mais oxigénio existir na superfície da amostra maior é o SEY [22]. Os valores apresentados mostram que as amostras que nunca foram aquecidas e estiveram três semanas a envelhecer apresentam, em média,



uma maior concentração de oxigénio à superfície, bem como um SEY mais elevado, do que as amostras aquecidas antes de serem deixadas a envelhecer.

As amostras que não foram aquecidas apresentam resultados diferentes das aquecidas, assim analisaram-se os resultados do SEY Vs Oxigénio separadamente (Figura 5.17).



**Figura 5.17 – Valores de SEY em função da quantidade de oxigénio presente em amostras nunca aquecidas (preto) e amostras aquecidas (vermelho).**

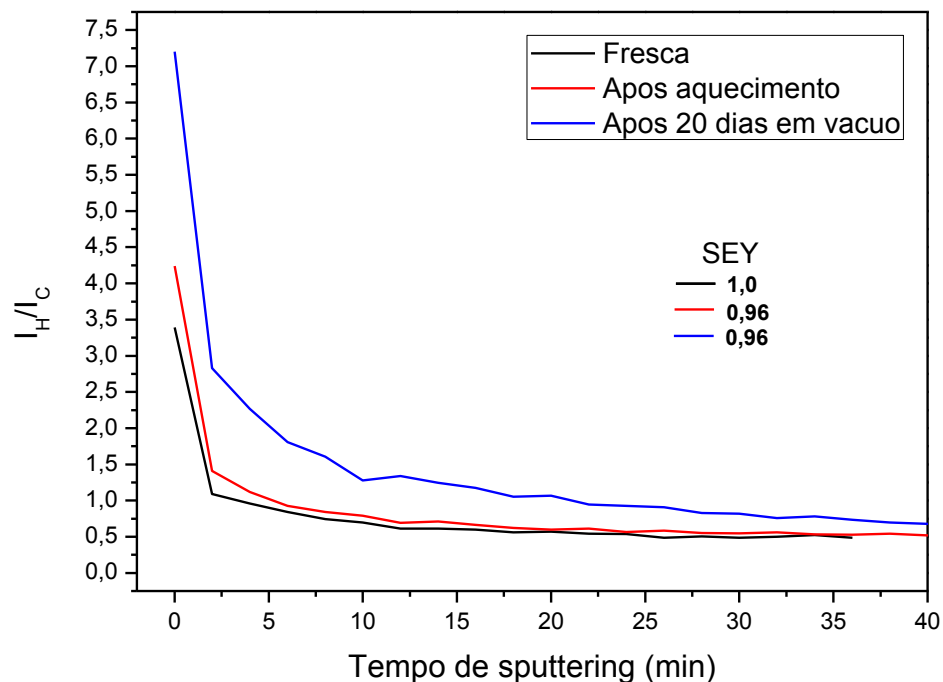
Pode ver-se que tanto as amostras aquecidas como as não aquecidas apresentam um aumento do valor do SEY com o aumento da quantidade de oxigénio. As amostras aquecidas apresentam um menor valor de SEY com semelhantes quantidades de oxigénio à superfície (excepto ultimo ponto a vermelho).

### 5.2.3 Espectrometria de Massa de Iões Secundários

Utilizou-se o método SIMS *depth profile* para descobrir se ocorrem mudanças na constituição química da amostra, em profundidade, com o aquecimento da mesma e se as variações que se verificam no SEY podem ser relacionadas com essas mudanças.

Na Figura 5.18 pode ver-se a evolução da quantidade de hidrogénio em profundidade numa amostra fresca, deixada 20 dias a envelhecer e depois aquecida. Têm-se uma menor quantidade de hidrogénio à superfície, na amostra fresca. Após aquecer a amostra a quantidade de hidrogénio na superfície subiu um pouco, embora com a distância à superfície a quantidade de hidrogénio se mantenha igual à da amostra fresca. O envelhecimento durante 20 dias em vácuo aumentou a quantidade de hidrogénio na amostra não só na superfície, como ao longo da mesma. Ao contrário

do esperado, a quantidade de hidrogénio presente na superfície das amostras não parece influenciar o SEY.



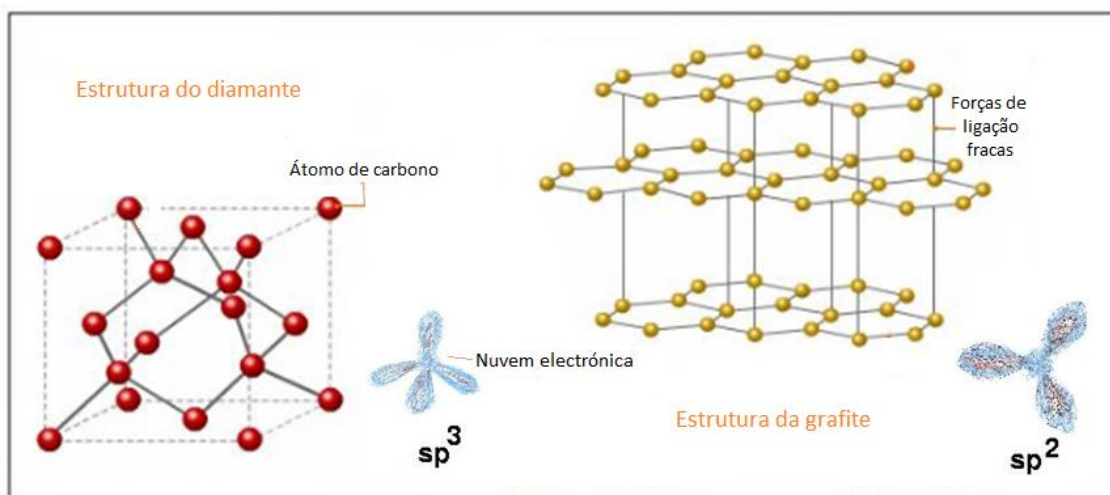
**Figura 5.18 – Intensidade relativa do hidrogénio presente em várias amostras, em profundidade. Taxa de erosão de 2 a 3 nm/min.**

## 5.3 Efeitos da Temperatura na Estrutura da Amostra

### 5.3.1 Hibridizações do Carbono

OS filmes de carbono amorfo e nano cristalino possuem propriedades físicas e químicas especiais. Os materiais consistem geralmente em microestruturas do tipo diamante e grafite possuindo características típicas dos dois. Os filmes de carbono podem existir com diferentes tipos de estruturas, e são classificados como carbono tipo polímero, tipo gráfitico ou tipo diamante com base nos seus tipos de ligações prevalentes,  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  respectivamente.

Na configuração  $sp^1$  dois electrões de valência estão em orbitais  $s$ , cada um formando ligações  $s$  direccionadas ao longo do eixo  $xx$ . Na Figura 5.19 mostra-se uma representação esquemática das outras duas formas de ligação possíveis no carbono. Na configuração encontrada no diamante,  $sp^3$ , cada um dos quatro electrões de valência do carbono encontra-se numa orbital  $sp^3$  tetragonalmente direccionado. Na grafite a configuração típica é a  $sp^2$ , configuração na qual três dos quatro electrões de valência estão em orbitais  $sp^2$  trigonalmente direccionados; o quarto electrão encontra-se numa orbital  $pp$  e forma ligações fracas  $p$  com um ou mais orbitais  $p$  vizinhas.



**Figura 5.19 – Estrutura do diamante e da grafite e as nuvens electrónicas para cada caso.**

Estando a trabalhar com amostras de carbono amorfo espera-se encontrar sobretudo ligações  $sp^2$  e  $sp^3$ .

A grafite consiste puramente em ligações  $sp^2$  enquanto o diamante consiste em ligações  $sp^3$  [14], e sabe-se que a grafite apresenta um SEY muito inferior ao do diamante [23], pelo que é esperado que as amostras que apresentem maior taxa  $sp^2/sp^3$  tenham um menor valor de SEY.

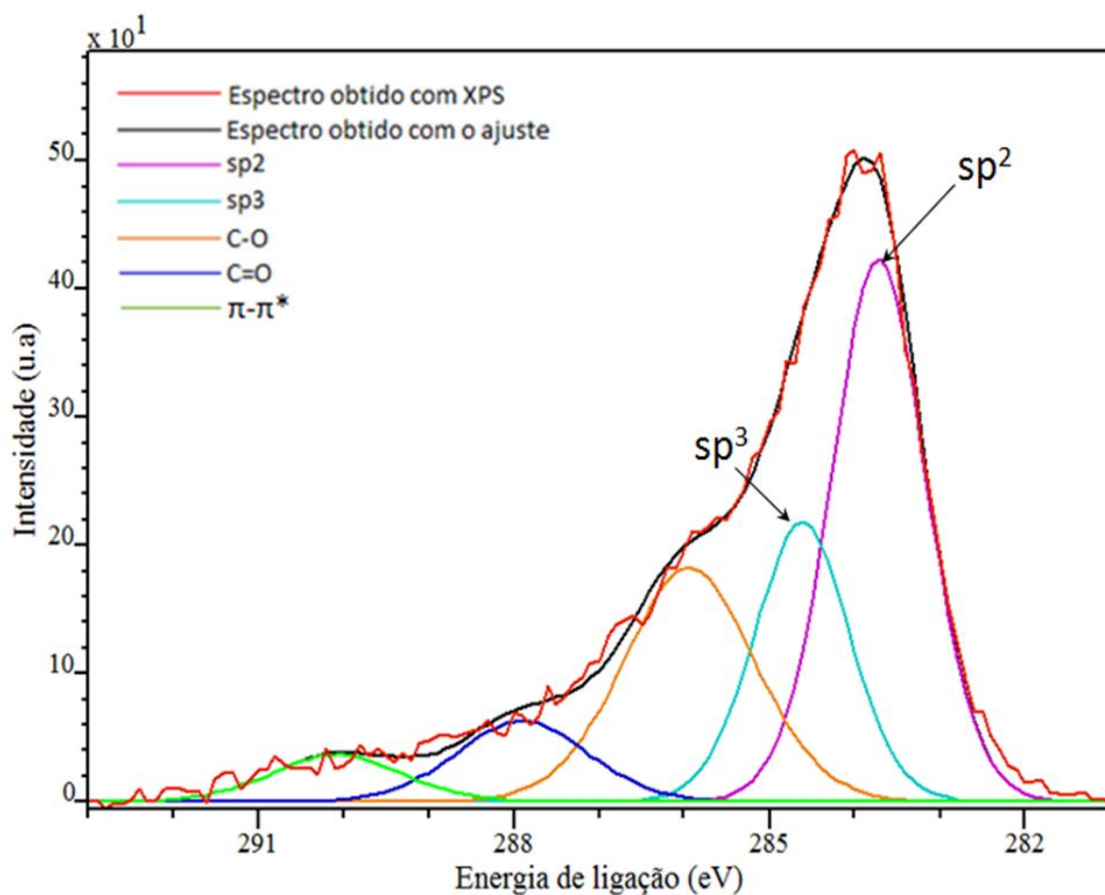
### 5.3.2 XPS - Análise do Pico de Carbono

Os picos de carbono foram analisados mais detalhadamente com o objectivo de se obter a relação  $sp^2/sp^3$  e ver a sua evolução com outros parâmetros em estudo.

Surgiram alguns problemas de calibração pelo que a posição do pico C1s se encontrava desviado dos valores comuns, e por vezes variava consoantes os dias em que a análise era feita, tornando difícil a decomposição do pico nos seus componentes. De modo a resolver este problema compararam-se os espectros de algumas amostras com o espectro de HOPG tirado no mesmo dia, que foi tido como referência para a posição relativa do pico  $sp^2$  [24]. Foi comparada uma amostra fresca; uma não aquecida e uma aquecida a  $100^\circ\text{C}$ , com os espectros de HOPG obtidos nos mesmos dias chegando-se à conclusão que a amostra fresca tem a contribuição  $sp^2$  desviada 0,1 eV para menores valores de energia em relação ao seu pico C1s e as amostras envelhecidas (aquecidas ou não) apresentam um pico  $sp^2$  desviado 0,2 eV. Nem todas as medições têm um espectro de HOPG conseguido no mesmo dia para comparação. Assim, utilizou-se uma posição do pico  $sp^2$  desviada de 0,2 eV em todas as amostras, excepto nas frescas em que se utilizou um desvio de 0,1 eV pensando conseguir assim valores da taxa  $sp^2/sp^3$  confiáveis. Os restantes picos encontram-se a uma posição

relativa do primeiro, pelo que é possível ajustar as várias contribuições do pico C1s a partir do pico atribuído às ligações  $sp^2$ .

O ajuste foi feito aos picos C1s dos espectros obtidos, subtraindo um fundo do tipo Shirley e utilizando quatro ou cinco curvas gaussianas (em alguns espectros a banda de energia não era suficientemente longa ou não se aplicava o último pico ( $\pi-\pi^*$ )) com larguras a meia altura variáveis, consoantes os picos, como se pode ver na Figura 5.20. Os picos foram ajustados nas posições relativas com liberdade de  $\pm 0,1$  eV. Analisando os componentes, seguindo o aumento de energia, têm-se que o primeiro e o segundo pico são atribuídos às ligações  $sp^2$  e  $sp^3$  do carbono [25], e foram ajustados com uma LMA de  $1,15 \pm 0,15$  e  $1,2 \pm 1$ , respectivamente. Os dois picos seguintes são geralmente atribuídos a ligações entre carbono e oxigénio, C-O e C=O e o último pico à transição  $\pi-\pi^*$ . Estes últimos picos foram ajustados com uma LMA de  $1,75 \pm 0,5$  [14].



**Figura 5.20 – Ajuste ao pico C1s, obtido de uma amostra fresca, utilizando cinco Gaussianas.**

A decomposição dos picos de carbono nos diferentes picos constituintes permitiu obter uma relação entre  $sp^2$  e  $sp^3$  que varia com as condições de cada amostra (Tabela 5.5).

Tabela 5.5 – Relação  $sp^2/sp^3$ , concentração relativa de oxigênio e SEY máximo de várias amostras. V refere-se a vácuo e A a ar.

Amostra	Condições	$sp^2/sp^3$	Concentração relativa de oxigênio (%)	$\delta^m$
Nunca aquecidas	Fresca (F1)	3,0	6,8	1,02
	Fresca (F2)	3,9	4,3	1
	Envelhecida em V e A	1,9	18	1,26
	20d em V	3,7	8,5	1,03
Aquecidas a 100°C	Envelhecida em V e A	2,7	10,3	1,13
	Aquecida fresca	3,8	7,9	0,96
	20d em V	2,3	5,7	0,96
	Aquecida depois de 20d V	3,4	4,4	0,83
	Aquecida fresca	3,3	7,8	0,97
Aquecida a 250°C		2,3	21,4	-

A amostra que nunca foi aquecida e que passou vários dias em vácuo e depois ao ar, apresenta a menor taxa  $sp^2/sp^3$  (1,9) com um SEY de 1,26. Dentro das amostras aquecidas, as que foram analisadas quando saíram do forno apresentam valores de  $sp^2/sp^3$  superiores (3,8; 3,4 e 3,3) aos das amostras que foram aquecidas e analisadas após exposição a vácuo e/ou ar (2,7 e 2,3).

As amostras dos estudos mais recentes (linhas da tabela que se encontram a azul) apresentam valores de  $sp^2/sp^3$  superiores aos das amostras utilizadas nos primeiros estudos.

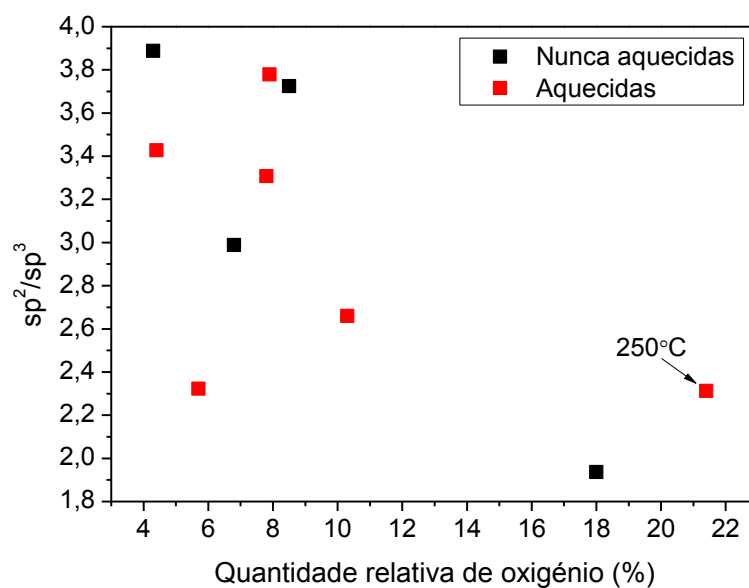


Figura 5.21 – Variação da taxa  $sp^2/sp^3$  com a quantidade relativa de oxigênio à superfície.

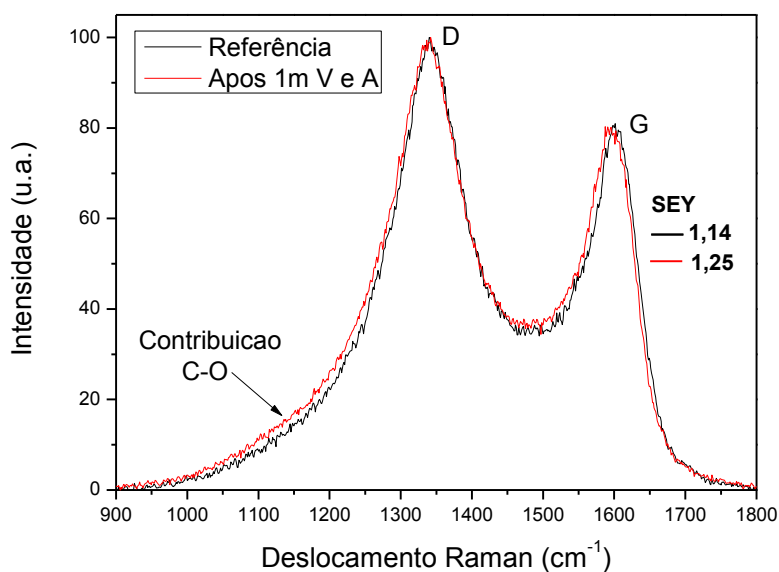
Nas amostras que nunca foram aquecidas a taxa  $sp^2/sp^3$  parece depender da percentagem relativa de oxigénio presente na superfície da amostra aumentando com a diminuição desta; em relação às amostras aquecidas os resultados não indicam que exista uma relação (Figura 5.21).

### 5.3.3 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é frequentemente utilizada para caracterizar a cristalinidade de filmes finos de grafite e diamante, pois apresenta picos característicos para cada um dos casos, o pico G de grafite que surge no intervalo  $1580-1600\text{ cm}^{-1}$  e o pico D de desordem que surge por volta dos  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos têm contribuições de ambos os picos.

Não existe nenhuma razão *a priori* para escolher uma função em particular para fazer o ajuste a um espectro de carbono amorfo; a forma mais simples é fazer um ajuste com duas Gaussianas ou duas Lorentzianas [20], no entanto, por vezes utilizam-se também quatro Gaussianas [26], [27]. Os espectros foram analisados na zona  $900-1800\text{ cm}^{-1}$ , a subtração do fundo linear e a normalização foram feitas recorrendo ao *software LabSpec*. Foi feito um ajuste aos dois picos principais utilizando quatro gaussianas (duas em cada pico), método que provou ser o que fornece um melhor ajuste aos dados experimentais. Foi ainda aplicada uma quinta Gaussianiana à contribuição que surge aproximadamente nos  $1150\text{ cm}^{-1}$ .

Há um interesse especial em ver se existem alterações nas contribuições dos picos D e G com o aquecimento. Foram realizadas análises em duas alturas diferentes; a amostra  $A_{100,1}$  foi analisada duas vezes após ter sido aquecida, a primeira vez após ter sido exposta a vácuo e a segunda vez após ter sido colocada ao ar e apresenta espectros praticamente iguais das duas vezes, Figura 5.22.



**Figura 5.22 – Espectro de Raman da mesma amostra analisada duas vezes com um mês de diferença e exposição a vácuo e ar.**

O pico que se pode ver na frequência  $1150\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a ligações C-O segundo a base de dados do *software RAMalyze*.

Comparando os espectros directamente obtidos para várias temperaturas de aquecimento (Figura 5.23) vê-se que a intensidade do pico G aumenta com o aumento da temperatura e que no caso da amostra aquecida a  $250^{\circ}\text{C}$  ambos os picos se movem para valores superiores de deslocamento de Raman e surge um pico aproximadamente nos  $1750\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a ligações C=O segundo a base de dados do *software RAMalyze*. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.6.

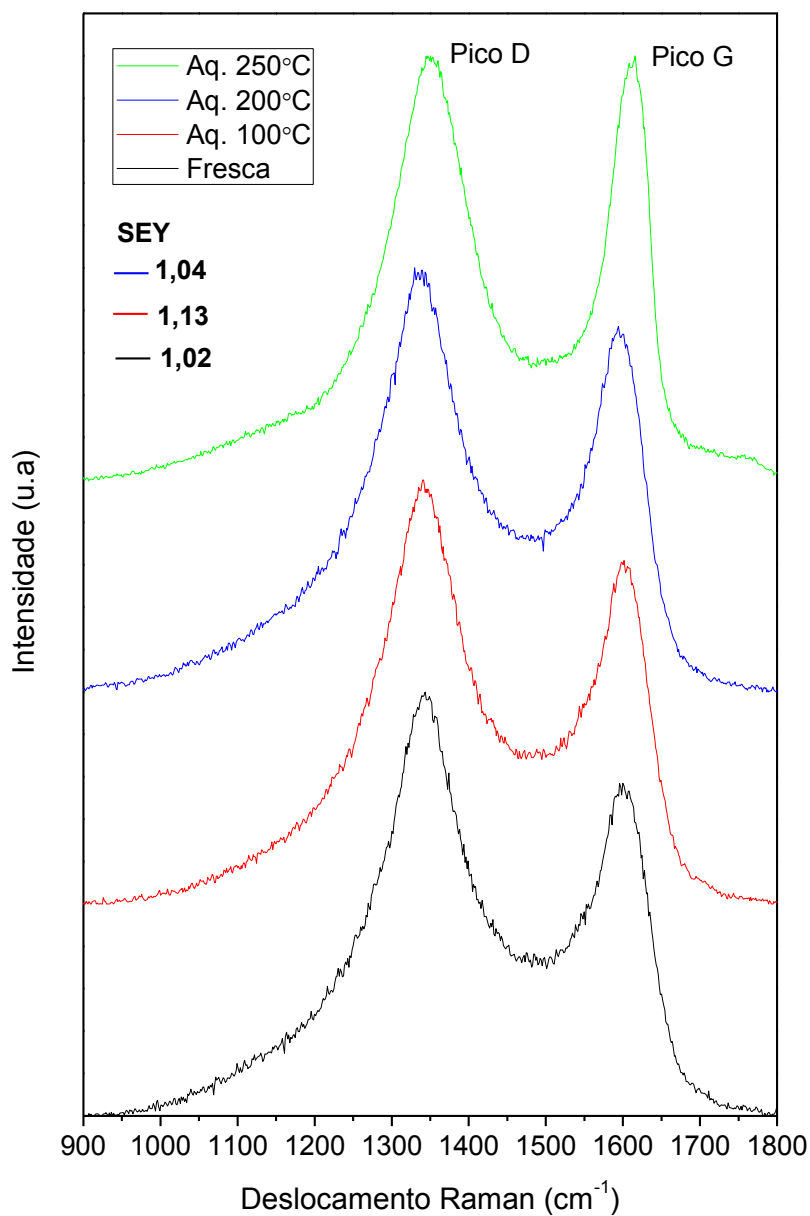


Figura 5.23 – Espectros de Raman de amostras de carbono amorfo aquecidas a diferentes temperaturas.

Tabela 5.6 – Valores de ID/IG, largura a meia altura do pico G e SEY máximo de amostras aquecidas a diferentes temperaturas.

Amostra	ID/IG	LMA do pico G	$\delta^m$
Fresca	1,5	81,3	1,02
A <sub>100,1</sub> 1ªvez	1,5	79,9	1,13
A <sub>100,1</sub> 2ªvez	1,3	80	1,25
A <sub>100,2</sub>	1,3	92,5	1,03
A <sub>200</sub>	1,1	76	1,04
A <sub>250</sub>	1,3	58,2	-



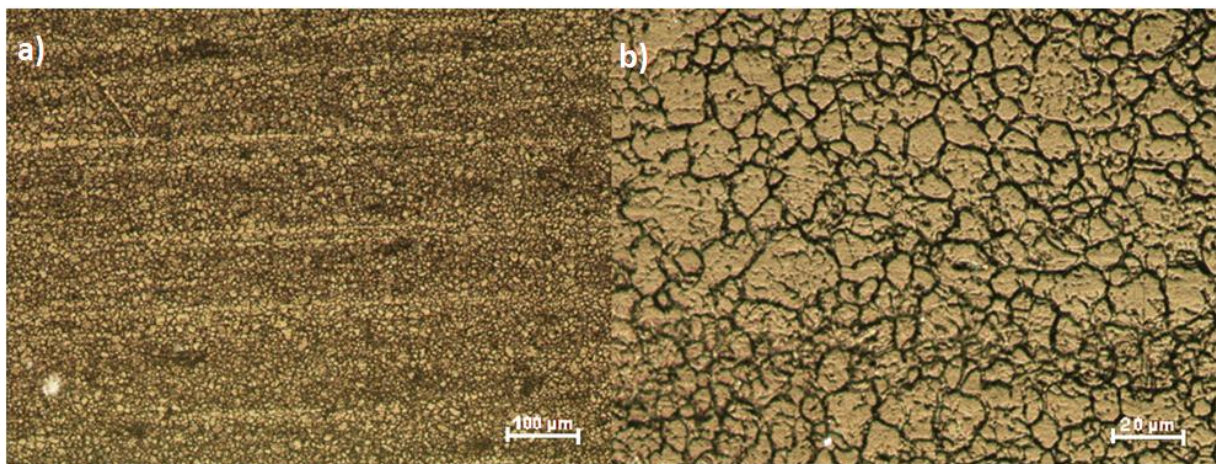
A largura a meia altura do pico G decresce com o aumento da temperatura de aquecimento das amostras, havendo no entanto uma exceção; o espectro da amostra A<sub>100,2</sub> apresenta um pico G muito menor do que os que se encontram nas restantes amostras, e conseqüentemente tem uma LMA maior.

A amostra A<sub>100,1</sub> tem um menor valor de ID/IG da segunda vez que foi medida, o que não faz sentido pois na Figura 5.22 vê-se que a intensidade dos picos se mantém igual. A contribuição do pico que surge nos 1150 cm<sup>-1</sup> torna-se maior na segunda análise, pelo que provavelmente “retira” alguma da contribuição do primeiro componente relacionado com o pico D.

### 5.3.4 Microscópio Óptico

As amostras foram analisadas ao microscópio óptico com várias ampliações de forma a entender melhor a sua estrutura e para verificar se existiria alguma variação visível nas características das amostras após o aquecimento das mesmas, a várias temperaturas.

Quando analisadas ao microscópio com uma ampliação de 10x, as amostras apresentam-se com riscas horizontais mais claras ao longo de toda a amostra, como se pode ver na Figura 5.24a. Utilizando uma ampliação de 50x pode ver-se que a superfície é constituída por pequenas ilhas aglomeradas, fazendo lembrar terra seca; este tipo de superfície é típica do aço inoxidável, e a deposição de carbono parece não ter espessura suficiente para cobrir estes defeitos na superfície.

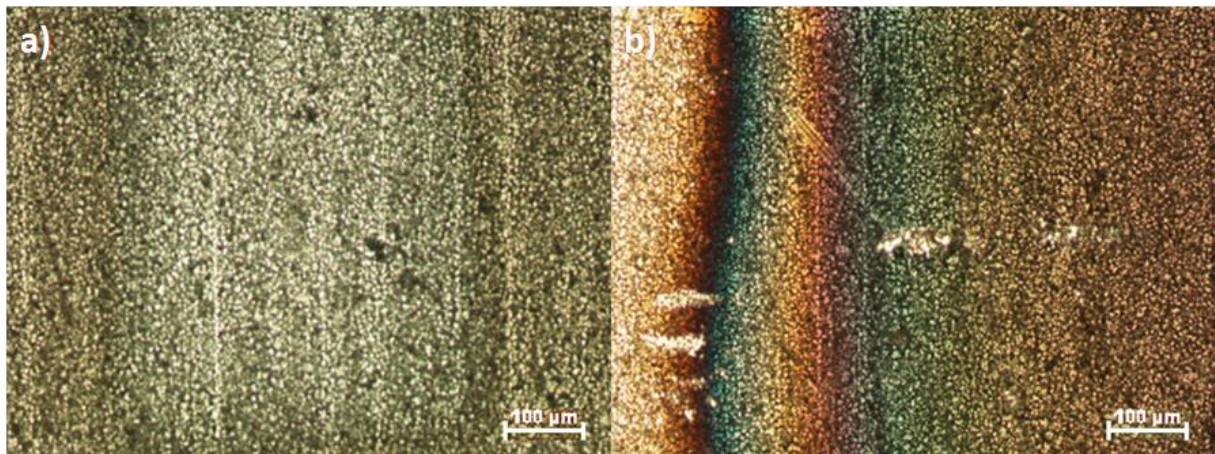


*Figura 5.24 - Imagem representativa dos resultados obtidos na análise microscópica das amostras com uma ampliação de a) 10x e b) 50x.*

Não se observaram diferenças entre as amostras aquecidas e as não aquecidas, no entanto algumas amostras apresentam diferenças entre si, relacionadas com a idade ou com a exposição a temperaturas demasiado elevadas.

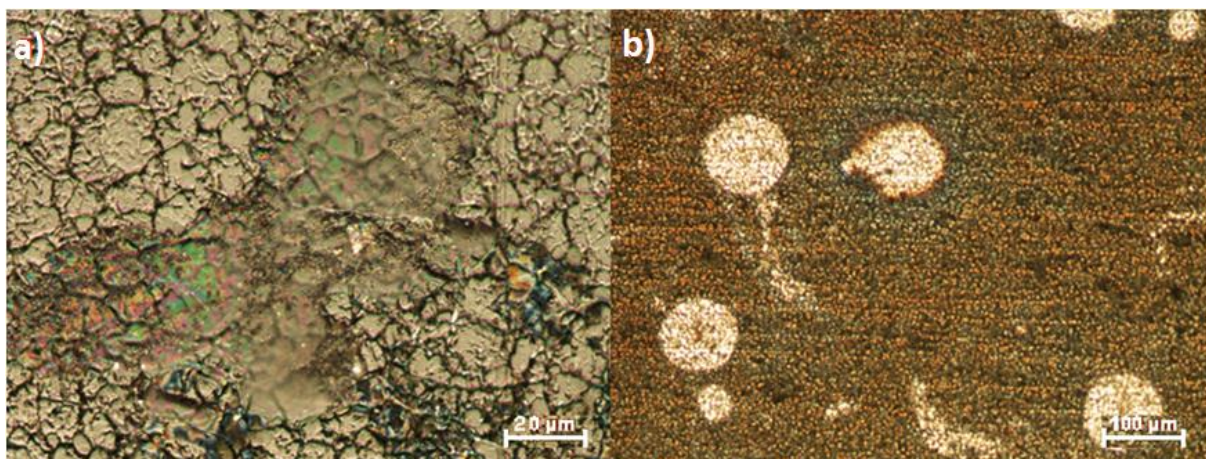
As duas primeiras amostras utilizadas neste estudo, que na altura tinham cerca de um mês, apresentavam mais manchas brancas à superfície que as restantes amostras, mais recentes. A amostra com 1 ano encontrava-se mais descolorada que as restantes, apresentando um tom acinzentado; tinha algumas manchas pequenas com várias cores, apresenta pequenas deposições com tons dourados. É a única na qual se vê a zona onde incidiu o feixe de electrões (Figura 5.25).

Na Figura 5.26a pode ver-se um exemplo das pequenas deposições com várias cores que surgem na superfície da amostra. Estas manchas tinham já surgido em análises anteriores, e parecem dever-se a hidrocarbonetos.



**Figura 5.25 - Amostra com um ano com ampliação 10x. a) Zona onde o feixe incidiu, b) Próximo da borda da amostra pode ver-se uma variação de cores.**

A amostra que foi mantida 6 dias no forno a 250°C ficou danificada por estar muito tempo exposta a elevadas temperaturas, mostrando que existe um limite à temperatura aplicada e ao tempo de exposição das amostras à mesma. A olho nu conseguimos perceber que a amostra não é homogénea em termos de cor e que tem várias manchas brancas um pouco por toda a amostra. A análise ao microscópio, permite ver largas zonas verdes, laranja e castanho-avermelhado.



*Figura 5.26 – a) Deposição com várias cores, devida a hidrocarbonetos, numa amostra com ampliação 50x. b) Pormenor da amostra aquecida a 250°C com ampliação 10x.*



## 6 Discussão dos Resultados

---

### 6.1 Recuperação do SEY com a Temperatura

A diminuição do valor do SEY depende do SEY inicial das amostras; a amostra  $A_B$  que ficou no aparelho Multitécnicas durante o *baking* apresenta a menor diminuição de SEY após tratamento térmico. A amostra  $A_{1Ano}$  que tinha um SEY muito elevado inicialmente foi a que mais recuperou quando aquecida.

A uma determinada temperatura, o tempo durante o qual a amostra é aquecida não têm uma grande influência no decréscimo do SEY (após um tempo mínimo). Comparando as temperaturas a que uma mesma amostra foi aquecida ( $A_B$  e  $A_{1Ano}$ ), conclui-se que a temperatura tem uma maior influência no SEY do que o tempo, sendo que uma temperatura mais elevada diminui mais o valor do SEY. O aquecimento das amostras a temperaturas de 200°C provoca mudanças na curva do SEY, havendo um desvio do SEY máximo para valores de energia mais baixos.

Os resultados obtidos com XPS revelam que a quantidade de oxigénio na superfície das amostras envelhecidas diminui com o aquecimento e os resultados obtidos com SIMS indicam que o aquecimento das amostras envelhecidas leva a uma segregação de hidrogénio para a superfície, diminuindo a concentração de hidrogénio em profundidade na amostra. A amostra aquecida durante 4 dias apresenta uma quantidade de hidrogénio, em profundidade, semelhante à da amostra fresca. Apesar disto não parece existir uma relação entre a quantidade de hidrogénio à superfície e em profundidade na amostra com o SEY da mesma.

### 6.2 Efeito da Temperatura no Envelhecimento

O ambiente em que as amostras são deixadas a envelhecer é de grande relevância e mostra-se que, tal como esperado, as amostras envelhecem mais rapidamente ao ar do que em vácuo (nas amostras utilizadas nos últimos estudos). As amostras dos primeiros estudos apresentam um envelhecimento superior em vácuo.

Analisando os resultados de SEY verifica-se que as amostras aquecidas apresentam um envelhecimento mais lento do que as amostras nunca aquecidas. Uma amostra nunca aquecida que esteve 10 dias em vácuo aumentou o seu SEY em 28% enquanto o aumento do SEY nas amostras aquecidas se manteve sempre menor que 6%, mesmo tendo passado o dobro do tempo.

As amostras que foram colocadas ao ar mostram a mesma diferença, no envelhecimento de uma amostra nunca aquecida e de uma aquecida, que as amostras colocadas em vácuo, i.e. observa-se um envelhecimento mais lento em amostras aquecidas.

A amostra aquecida a 200°C apresenta um envelhecimento mais lento do que as amostras aquecidas a 100°C, sugerindo que o aquecimento a uma temperatura mais elevada ajuda mais na conservação das amostras.

O aumento do SEY nas amostras utilizadas no último estudo foi muito menor do que nas amostras iniciais. Não é possível saber concretamente porque apresentam as últimas amostras um envelhecimento mais lento, no entanto sugere-se que tal se deve provavelmente ao melhor estado inicial das amostras, que foram retiradas do fundo do recipiente tendo assim menor contacto com os agentes do ar quando o recipiente é aberto.

A folha de alumínio prova ser eficaz na preservação do SEY das amostras; embora o SEY de amostras embrulhadas em folha de alumínio continue a aumentar, este aumento é muito mais lento do que numa amostra exposta directamente.

As amostras expostas às mesmas condições de envelhecimento apresentam diferenças nas quantidades relativas de oxigénio à superfície com o facto de terem sido, ou não, aquecida inicialmente. As amostras aquecidas têm muito menos oxigénio na superfície após o mesmo tempo de envelhecimento. O aumento da quantidade de hidrogénio com o envelhecimento, à superfície e em profundidade, não parece variar com o facto de a amostra ter sido ou não aquecida.

### **6.3 Quantidade de Oxigénio e Influência no SEY**

Analisando a Tabela 5.4 podem tirar-se várias conclusões. As duas amostras expostas a vácuo e ar foram cortadas da mesma barra no mesmo dia, e pode ver-se que a concentração relativa de oxigénio presente na amostra nunca aquecida, 18%, é quase o dobro da presente na amostra aquecida, 8,5%.

As amostras expostas só a vácuo foram também cortadas no mesmo dia, e a percentagem de oxigénio é menor na amostra que foi aquecida antes de ser deixada a envelhecer do que na amostra não aquecida.

As amostras frescas têm uma percentagem de oxigénio baixa (4,3% e 6,8%) e um SEY de  $\approx 1$ . Os resultados obtidos das amostras frescas que foram colocadas no forno e analisadas com XPS assim que foram retiradas são muito parecidos, a percentagem de oxigénio (7,8 e 7,9) aumenta em relação às frescas. O SEY tem aproximadamente os mesmos valores que nas amostras frescas.

As amostras que nunca foram aquecidas e envelheceram antes da análise apresentam variações dependentes do ambiente a que as amostras estiveram expostas, a amostra que nunca foi aquecida e foi exposta ao ar e vácuo, apresenta uma percentagem de oxigénio de 18% e tem um SEY de 1,26. A amostra somente exposta a vácuo apresenta uma percentagem de oxigénio de 8,5%, (cerca de 2 vezes menor) e um SEY de  $\approx 1$ .

As amostras tratadas termicamente apresentam também variações conforme a exposição somente a vácuo ou a vácuo e ar. A amostra mantida somente em vácuo apresenta uma percentagem de oxigénio de 5,7% e um SEY de 0,96. A amostra exposta a ar e vácuo contém 10,3% de oxigénio e um SEY de 1,13. A exposição ao ar parece levar a uma maior concentração de oxigénio nas amostras, aumentando mais o seu SEY.

Na Figura 5.17 pode ver-se a relação entre a quantidade de oxigénio e o SEY das amostras. Confirma-se que, tal como observado por outros autores ([6],[28]), o aumento da quantidade de oxigénio na superfície se relaciona com o aumento do SEY. É importante referir que a quantidade de oxigénio não está directamente ligada ao valor do SEY, há por exemplo duas amostras com o mesmo SEY ( $\delta^m = 0,96$ ) com quantidades relativas de oxigénio de 5,7% e 7,9%.

## 6.4 Efeitos da Temperatura na Estrutura da Amostra

### 6.4.1 Análise dos Picos de Carbono Obtidos com Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios-X

Os picos C1s obtidos com XPS apresentam um domínio do componente  $sp^2$  em relação ao  $sp^3$ . Uma estrutura com estas características é esperada quando os filmes são obtidos utilizando a técnica de pulverização catódica DC assistida por cátodo magnetron [20].

Os resultados sugerem que existe uma relação entre a percentagem de oxigénio e a taxa  $sp^2/sp^3$ . Em amostras que nunca foram aquecidas a taxa  $sp^2/sp^3$  decresce com o aumento da quantidade relativa de oxigénio presente na superfície da amostra (Figura 5.21). Este resultado encontra-se de acordo com o esperado [29].

As amostras utilizadas nos últimos estudos apresentam uma taxa  $sp^2/sp^3$  superior à das primeiras amostras estudadas; apresentam ainda uma menor quantidade de oxigénio à superfície e um menor SEY. De lembrar que as últimas amostras foram retiradas do fundo do recipiente, onde as amostras são guardadas, estando assim menos expostas a agentes existentes na atmosfera quando o recipiente é aberto para retirar amostras.

Sabe-se que a grafite, que contém puramente ligações  $sp^2$  tem um SEY muito menor do que o do diamante que consiste puramente em ligações  $sp^3$ , pressupõem-se então que uma maior quantidade de ligações  $sp^2$  seja benéfica para a diminuição do SEY [23]. O aumento da contribuição de ligações  $sp^2$  parece aumentar com a diminuição da quantidade de oxigénio que se relaciona com a diminuição do SEY.

#### 6.4.2 Espectroscopia de Raman

Na Figura 5.22 podem ver-se os espectros da amostra  $A_{100,1}$  que foi analisada duas vezes após ter sido aquecida, a primeira vez após ter sido exposta a vácuo e a segunda vez após ter sido colocada ao ar, e os picos G e D obtidos nas duas análises diferentes sobrepõem-se das duas vezes, o que sugere que a taxa ID/IG não é afectada pela idade nem pela exposição a diferentes ambientes. A mudança que acontece entre estes espectros é quase indiscernível, no entanto, olhando com atenção verifica-se que o pico que surge aproximadamente nos  $1150\text{ cm}^{-1}$  aumenta, o que significa que a contribuição das ligações C-O aumentou com a exposição a vácuo e ar.

A amostra fresca foi também analisada duas vezes, a primeira análise foi feita assim que a amostra foi cortada, como indica o nome, e a segunda após ter sido aquecida a  $200^\circ$  ( $A_{200}$ ). Pode ver-se que a relação ID/IG diminuiu de 1,5 para 1,1 da amostra fresca para a  $A_{200}$ , o que mostra que o aquecimento da amostra aumenta a contribuição do pico G. Analisando a Tabela 5.6 é possível ver-se que a taxa ID/IG diminui com o aumento da temperatura de aquecimento até  $200^\circ\text{C}$ , e aumenta quando se atinge a temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , sendo no entanto de lembrar que esta última amostra esteve mais tempo no forno (4 dias) o que poderá fazer diferença.

Na Figura 5.23 mostra-se que o aumento da temperatura a que as amostras são aquecidas leva a um aumento do pico G e a uma diminuição da largura a meia altura do mesmo. No caso da amostra aquecida a  $250^\circ\text{C}$  surge uma contribuição aproximadamente nos  $1750\text{ cm}^{-1}$  que, segundo a base de dados do *software RAMalyze*, corresponde a ligações C=O e ambos os picos, D e G, se movem para valores de frequência mais elevados. Uma posição do pico G mais elevada bem como uma largura a meia altura mais estreita correspondem uma maior ordem nas amostras [14]. A diminuição da largura a meia altura do pico G pode ser interpretada como um aumento do tamanho dos aglomerados  $sp^2$  [30].

Os resultados obtidos com Raman parecem indicar um aumento do tamanho dos aglomerados  $sp^2$  na amostra com a temperatura de aquecimento da mesma; as análises ao pico C1s obtido com XPS sugerem que a contribuição das ligações  $sp^2$  (na superfície) aumenta com a diminuição da quantidade de oxigénio.



## 7 Conclusões

---

O trabalho desenvolvido para a presente dissertação baseou-se no estudo do efeito do aquecimento das amostras ao ar na diminuição do seu SEY e posterior envelhecimento mais lento. Foram feitas várias medições de SEY de variadas amostras aquecidas, ou não, a diferentes temperaturas e envelhecidas em vácuo e/ou ar. De modo a compreender melhor o fenómeno por detrás das alterações verificadas recorreu-se a diferentes técnicas de análise. Foram ainda feitas deposições de alumínio com vista à diminuição do SEY.

Foram feitas deposições de alumínio recorrendo à técnica de pulverização catódica DC assistida por cátodo magnetrão utilizando as seguintes condições de trabalho: foi usado um alvo de 99,95% de alumínio, numa atmosfera de árgon, uma pressão de trabalho de aproximadamente  $8 \times 10^{-3}$  mbar e a uma temperatura próxima da temperatura ambiente. Estas deposições foram feitas com o objectivo de tornar a superfície mais “fechada”, dificultando assim a saída de electrões secundários e diminuindo consequentemente o SEY. Foram feitas deposições com espessuras de  $\approx 2\text{nm}$ ,  $\approx 5\text{nm}$  e  $\approx 100\text{nm}$  e em todas as amostras o SEY aumentou para um valor de  $\delta^m = 3,5$ . Após os resultados a hipótese foi posta de parte e conclui-se que as deposições de alumínio não são uma boa solução pois aumentam o valor do SEY.

As análises realizadas utilizando a técnica SEE (*secondary electron energy*), baseada na energia dos electrões secundários, utilizando raios-X como fonte de excitação não foram conclusivas e não se conseguiu obter nenhuma relação entre os espectros e, o aquecimento das amostras ou qualquer outro parâmetro importante neste estudo. Assim, parece que esta não é uma boa técnica para analisar este tipo de amostras.

As amostras foram aquecidas a várias temperaturas com vista a dois estudos, a recuperação das amostras e o seu envelhecimento após o tratamento térmico. Mostrou-se que a recuperação das amostras depende do seu SEY inicial e que amostras com um valor de SEY mais elevado apresentam uma maior taxa de recuperação. Estudaram-se dois factores na recuperação das amostras, a temperatura de aquecimento e o tempo; a temperatura de aquecimento têm influência no decréscimo do SEY e com temperaturas mais elevadas conseguem-se melhores resultados; o tempo de aquecimento no entanto não tem grande relevância na recuperação das amostras (após um tempo mínimo). No envelhecimento a temperatura de aquecimento têm mais uma vez um papel importante pois provoca alterações na amostra que levam a um envelhecimento mais lento ou até inexistente (durante o tempo em que decorreram as experiências).

Os resultados obtidos com espectroscopia de fotoelectrões de raios-X permitiram saber a quantidade relativa de oxigénio presente nas superfícies das amostras tornando possível relacionar a quantidade de oxigénio com o valor do SEY, sendo que em geral uma maior quantidade de oxigénio na superfície implica um maior SEY. A quantidade de oxigénio na superfície das amostras diminui quando se aquecem amostras envelhecidas mas aumenta quando se aquecem amostras frescas (apesar de o SEY se manter aproximadamente igual neste último caso).

As análises de SIMS em modo *depth profile* permitiram perceber que quando as amostras são aquecidas existe uma segregação de hidrogénio para a superfície; infelizmente não se conseguiu deslindar qual o papel do hidrogénio na evolução do SEY.

As análises de Raman mostram que o pico G se torna mais estreito com o aquecimento das amostras, sugerindo um aumento do tamanho dos aglomerados  $sp^2$ . Análises mais detalhadas aos picos de carbono obtidos com XPS permitiram perceber que existia um aumento da taxa  $sp^2/sp^3$  com a diminuição da quantidade relativa de oxigénio à superfície.

Este estudo mostra-se relevante pois prova que o tão prejudicial aumento do SEY em amostras de carbono amorfo pode ser retardado bastando para isso aquecer a amostra ao ar antes de esta ser colocada no aparelho/ambiente onde irá envelhecer. O aquecimento das amostras permite ainda recuperar o SEY de amostras envelhecidas.

## Perspectivas Futuras

Futuramente seria interessante estudar o aquecimento das amostras num ambiente controlado de hidrogénio e avaliar depois o seu envelhecimento no sentido de comprovar ou descartar a importância do hidrogénio na evolução do SEY das amostras. Podem ainda ser feitos estudos com amostras mais homogéneas e menos complexas como o HOPG ou amostras como as utilizadas mas que apresentem sempre as mesmas condições iniciais, de modo a tentar perceber as raízes do efeito que leva ao aumento do SEY neste tipo de amostras. Conhecer bem o objecto em estudo ajuda a entender os efeitos e consequências de agentes externos. Seria também interessante introduzir novas técnicas de análise. Podem ser feitas análises utilizando a técnica ERDA que permite saber a constituição química das amostras, e consegue analisar os dois elementos “complicados”, hidrogénio e oxigénio;

## Bibliografia

---

- [1] C. Yin Vallgren, G. Arduini, J. Bauche, S. Calatroni, P. Chiggiato, K. Cornelis, P. C. Pinto, B. Henrist, E. Métral, H. Neupert, G. Rumolo, E. Shaposhnikova, e M. Taborelli, «Amorphous carbon coatings for the mitigation of electron cloud in the CERN Super Proton Synchrotron», *Phys. Rev. ST Accel. Beams*, vol. 14, n. 7, p. 071001, Jul 2011.
- [2] M. Pivi, F. K. King, R. E. Kirby, T. O. Raubenheimer, G. Stupakov, e F. Le Pimpec, «Sharp reduction of the secondary electron emission yield from grooved surfaces», *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n. 10, pp. 104904-104904-10, Nov 2008.
- [3] N. Hilleret, C. Scheurlein, e M. Taborelli, «The Secondary Electron Yield of Technical Materials and its Variation With Surface Treatments», *Docstoc.com*.
- [4] G. T. Mearini, I. L. Krainsky, J. A. Dayton, C. Zorman, Y. Wang, e A. Lamouri, «Effects of Surface Treatments on Secondary Electron Emission from CVD Diamond Films», 1995.
- [5] S. Calatroni, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, D. Hynds, M. Taborelli, e C. Yin Vallgren, «Amorphous-Carbon Thin Films for the Mitigation of Electron Clouds in Particle Accelerators».
- [6] C. Yin Vallgren, A. Ashraf, S. Calatroni, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, H.P. Marques, e H. Neupert, «Low Secondary Electron Yield Carbon Coatings For Electron Cloud Mitigation in Modern Particle Accelerators», presented at the Proceedings of IPAC'10, Kyoto, Japan.
- [7] J. C. Vickerman e I. Gilmore, Eds., *Surface Analysis: The Principal Techniques*, 2nd ed. Wiley, 2009.
- [8] J. Devooght, J.-C. Dehaes, A. Dubus, M. Cailler, e J.-P. Ganachaud, «Theoretical description of secondary electron emission induced by electron or ion beams impinging on solids», in *Particle Induced Electron Emission I*, vol. 122, M. Rösler, W. Brauer, J. Devooght, J.-C. Dehaes, A. Dubus, M. Cailler, e J.-P. Ganachaud, Eds. Springer Berlin Heidelberg, pp. 67-128.
- [9] Y. Lin e D. C. Joy, «A new examination of secondary electron yield data», *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, n. 11, pp. 895–900, 2005.
- [10] Yinghong Lin e David C. Joy, «A new examination of secondary electron yield data».
- [11] R. O. Lane e D. J. Zaffarano, «Transmission of 0-40 keV Electrons by Thin Films with Application to Beta-Ray Spectroscopy», *Phys. Rev.*, vol. 94, n. 4, pp. 960-964, Mai 1954.
- [12] G. F. Dionne, «Origin of secondary-electron-emission yield-curve parameters», *Journal of Applied Physics*, vol. 46, n. 8, pp. 3347-3351, Ago 1975.
- [13] N. Bundaleski, B. J. Shaw, A. G. Silva, A. M. C. Moutinho, e O. M. N. D. Teodoro, «Novel approach to the semi-empirical universal theory for secondary electron yield», *Scanning*, vol. 33, n. 4, pp. 266–269, 2011.
- [14] C. Yin Vallgren, T. Nilsson, e M. Taborelli, «Low Secondary Electron Yield Carbon Coatings for Electron Cloud Mitigation in Modern Particle Accelerators», Chalmers U. Tech., Goteborg, 2011.
- [15] T. de J. C. T. Rodrigues, «Caracterização de superfícies nano-estruturadas de interesse catalítico», 2008.
- [16] Bobbie-Jean Áine Shaw, «Projecto e Construção de um Aparelho para a Medição da Taxa de Emissão de Electrões Secundários», Universidade Nova de Lisboa, 2010.
- [17] muhle, «X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) — IFW Dresden». [Online]. Available: <http://www.ifw-dresden.de/institutes/ikm/organisation/dep-31/methods/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps>.
- [18] F. Kollmer, D. Rading, R. Möllers, e E. Niehuis, «ToF-SIMS Introduction», 2009.
- [19] A. M. R. dos Santos, «Controlo e aquisição de dados no aparelho Posch ToF-SIMS», 2009.
- [20] A. Ferrari e J. Robertson, «Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon», *Physical Review B*, vol. 61, n. 20, pp. 14095-14107, Mai 2000.
- [21] M. A. G. Larsson, «Estudo e caracterização de porcelanas orientais», 2008.
- [22] C. Yin Vallgren, A. Ashraf, S. Calatroni, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, H. Marques, H. Neupert, M. Taborelli, W. Vollenberg, I. Wevers, e K. Yaquub, «Low Secondary Electron Yield Carbon Coatings for Electron-cloud Mitigation in Modern Particle Accelerators», 2010.

- [23] M. Taborelli, «Low secondary electron yield carbon coatings for electron-cloud mitigation in modern particle accelerators», 14-Mai-2009.
- [24] A. Papworth, C. Kiely, A. Burden, S. Silva, e G. Amaratunga, «Electron-energy-loss spectroscopy characterization of the sp<sup>2</sup> bonding fraction within carbon thin films», *Physical Review B*, vol. 62, n. 19, pp. 12628-12631, Nov 2000.
- [25] P. Mérel, M. Tabbal, M. Chaker, S. Moisa, e J. Margot, «Direct evaluation of the sp<sup>3</sup> content in diamond-like-carbon films by XPS», *Applied Surface Science*, vol. 136, n. 1-2, pp. 105-110, Out 1998.
- [26] H.-J. Scheibe, D. Drescher, e P. Alers, «Raman characterization of amorphous carbon films», *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, vol. 353, n. 5, pp. 695-697, 1995.
- [27] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, e S. R. P. Silva, «Raman spectroscopy on amorphous carbon films», *Journal of Applied Physics*, vol. 80, n. 1, p. 440, 1996.
- [28] C. Yin Vallgren, S. Calatroni, P. Costa Pinto, A. Kuzucan, H. Neupert, e M. Taborelli, «Characterization of Carbon Coatings with Low Secondary Electron Yield», 2011.
- [29] C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. d. D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes, e R. M. Martín-Aranda, «Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization», *Carbon*, vol. 33, n. 11, pp. 1585-1592, 1995.
- [30] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, e J. Robertson, «Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides», *Physical Review B*, vol. 67, 2003.