

Desenvolvimento de um sistema aquecedor de amostras compatível com ultra alto vácuo e altas pressões de gases

Guilherme de Lima Felix*, Emilia Anese, Fernando Stavale.

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

*guidlfelix@cbpf.br

Introdução

A caracterização física e química da superfícies de materiais é de grande relevância na ciência e tecnologia. Os métodos empregados geralmente são técnicas de microscopia e espectroscopia que podem ser operadas em condições de ultra alto vácuo até condições próximas às pressões ambiente. Entre outras, a técnica de caracterização química conhecida como espectroscopia de fotoelétrons de raio-X, XPS, é amplamente utilizada para determinar a formação de compostos químicos e segregação de fases na superfície de óxidos, nanopartículas metálicas e até mesmo em estudos de processos de soldagem em aços. A utilização de caracterização por XPS portanto permite estudar processos de grande relevância na indústria, podem inclusive ser utilizadas para acompanhar reações e transformações químicas em função da presença de gases como oxigênio, monóxido de carbono, entre outros em função da temperatura. No entanto, apesar da evidente demanda, somente nos últimos 10 anos instrumentos de XPS são equipados para operação em condições desde ultra alto vácuo até pressões próximas a 25mbar de operação. Nestas condições, o aquecimento de amostras é relativamente desafiado pois os materiais utilizados devem ser compatíveis com sistemas de vácuo que fornecem um ambiente de extremo controle de temperatura e pressão, ambiente esse propício para o controle das variáveis do sistema de interesse, não interferir com as medidas de foto emissão de raios-X e não contaminar as amostras. Assim neste projeto de mestrado desenvolvemos um dispositivo aquecedor compatível com o sistema NAP-XPS instalado no CBPF. Por fim, caracterizamos seu comportamento inclusive realizando experimentos para a formação de óxidos de manganês em condições de alta pressão.

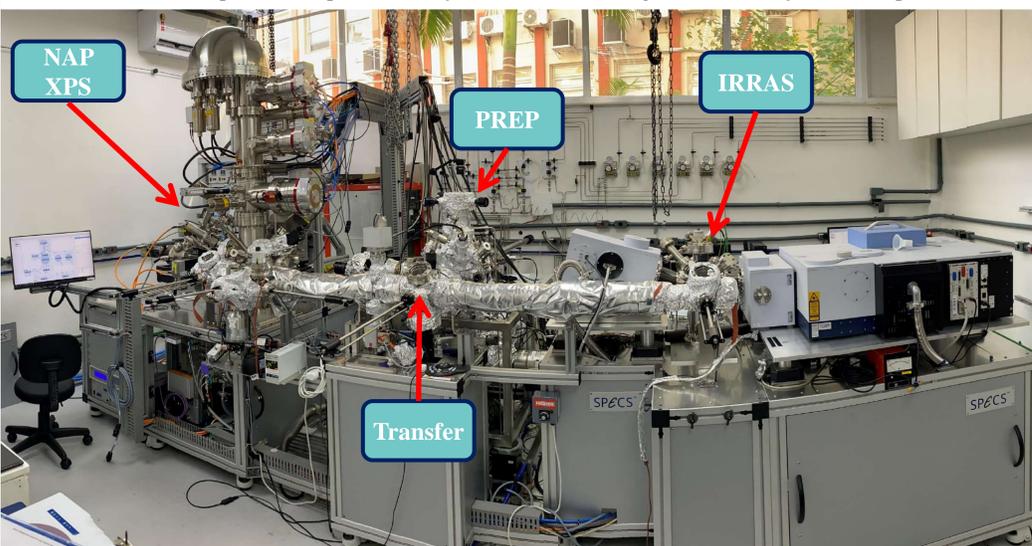


Figura 1: NAP-XPS/FTIR (Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy) instalado no Laboratório de Interfaces. Na imagem é possível visualizar outros sistemas como uma câmara de preparação de amostras (Prep), uma câmara de transferência de amostras entre câmaras (Transfer) e um PM-IRRAS (Polarization modulation-infrared reflection-adsorption spectroscopy).

Materiais e métodos parte: I

Dispositivo aquecedor

O dispositivo aquecedor pode ser dividido em três partes:

- 1- Filamento → Deve ter alta resistividade, resistir a altas temperaturas e atmosferas reativas
- 2- Cerâmica → Ser compatível com vácuo, aguentar altas temperaturas e não reagir na presença de gases
- 3- Invólucro → tem que conduzir o calor gerado pelo filamento até o porta amostra, ser resistente a corrosão em atmosferas reativas



Figura 2: Em (a) filamento de níquel cromo utilizado para confeccionar a resistência, em (b) cerâmica em pó que quando misturada com água, após a cura, se torna rígida, em (c) o invólucro que tem a função de criar uma forma de prender a cerâmica no manipulador, além de ser o responsável por transferir o calor para a amostra.

Confeção:

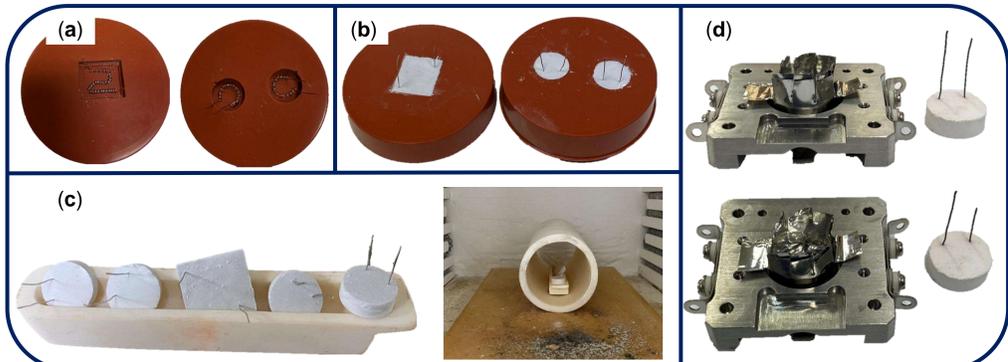


Figura 3: Em (a) filamento já no formato final, pronto para ser encapsulado pela cerâmica, (b) filamento já encapsulado na cerâmica, após algumas horas em uma estufa, (c) a cerâmica já com o filamento segue para um forno e será tratado a uma temperatura de aproximadamente 1000°C, (d) montagem do aquecedor no invólucro de aço inoxidável e titânio.

Materiais e métodos parte: II

Montagem:

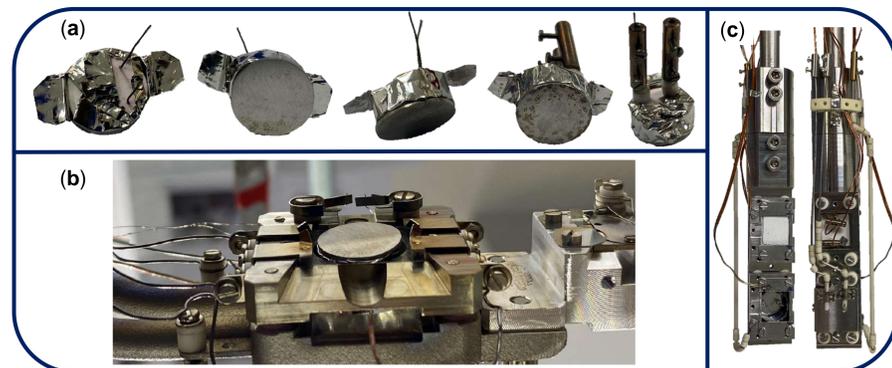


Figura 4: Em (a) diferentes vistas do dispositivo aquecedor já montado (b) dispositivo aquecedor já montado no manipulador do NAP XPS, (c) montagem de um outro formato do dispositivo aquecedor no manipulador da câmara de preparação.

Resultados

Calibração da temperatura em UHV:

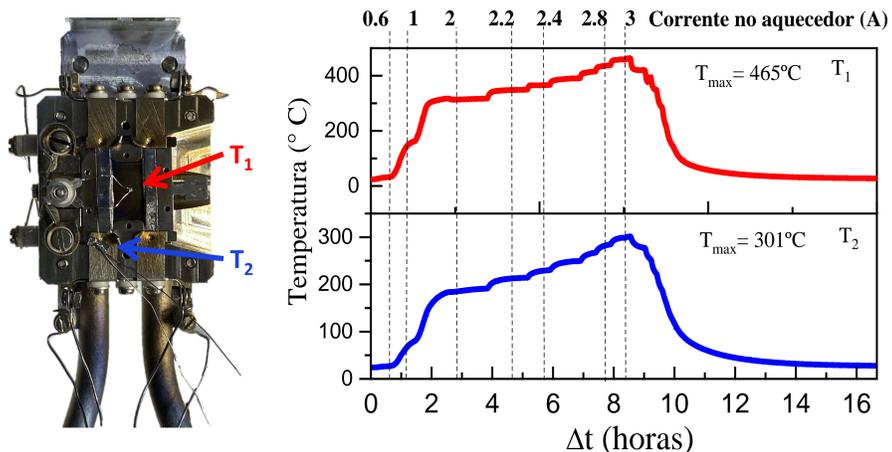


Figura 5: No lado esquerdo, uma foto do manipulador localizando os dois termopares, T1 e T2, sendo T1 no local onde estaria a amostra, no centro da porta amostra, em contato com o aquecedor, e T2 na lateral da porta amostra. Na direita um gráfico mostrando a variação de temperatura dos dois termopares, ambos do tipo K.

Espectro de foto emissão de óxido de manganês depositado sobre ouro (001):

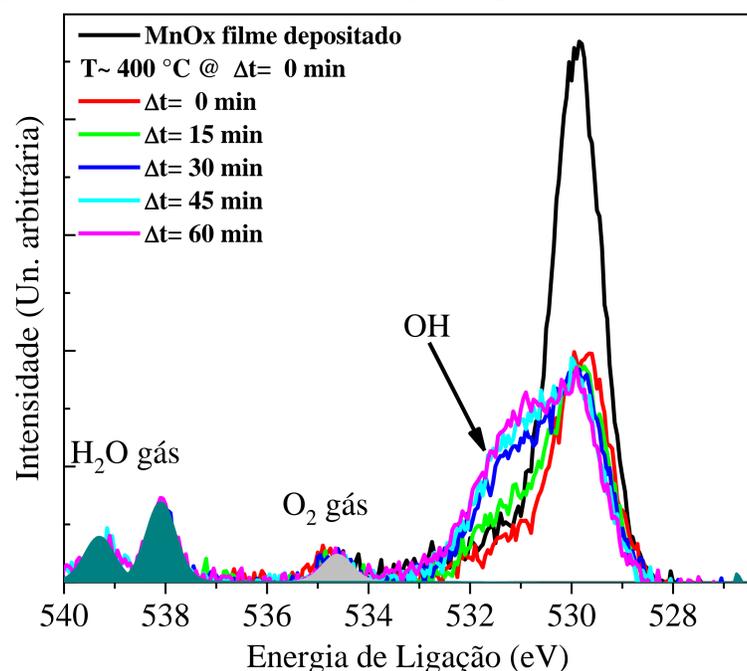


Figura 6: Filme fino de óxido de manganês Exposto a pressão de H₂O e O₂. Condições experimentais (pressão parcial de O₂= 2mbar; pressão parcial de H₂O= 2mbar; temperatura= 400°C), o espectro da região do O1s foi medido a cada 15 min, T estabilizando em 60 min.

Conclusões

- O dispositivo de aquecimento teve um desempenho satisfatório em pressões da ordem de ~5mbar
- Com ele será possível investigar mais a fundo o crescimento e mudanças de filmes de óxidos, reações catalíticas em pressões altas, saindo do regime de ultra-alto vácuo
- É viável o desenvolvimento desse tipo de tecnologia em laboratório
- Como perspectiva futura, desenvolver um dispositivo aquecedor que possa ser acoplado ao porta amostra, isso facilitaria a troca dos aquecedores e também um contato melhor ainda com a amostra.

Referências

- [1] Yates Jr, John T. "Experimental innovations in surface science." Springer, New York (1998).
- [2] Lüth, Hans. Solid surfaces, interfaces and thin films. Vol. 4. Berlin: Springer, 2001.
- [3] Alloys, High-Strength Aluminum Powder Metallurgy. "Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials." (1990)
- [4] Patari, P., H. Huhtinen, and R. Latho. "Inexpensive substrate heater for oxidizing environments." *Review of scientific instruments* 69.11 (1998): 3945-3947.
- [5] Igarashi, Y., Y. Fujino, and T. Takahashi. "Compact-heating stage for use in sputtering in active oxygen gas environments." *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 14.4 (1996): 2235-2237.