



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de um sistema baseado em deposição por laser pulsado para
o crescimento de filmes finos radioativos**

NOÉ GABRIEL PINHEIRO MACHADO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Marcus Paulo Raele**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de um sistema baseado em deposição por laser pulsado
para o crescimento de filmes finos radioativos**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

NOÉ GABRIEL PINHEIRO MACHADO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Marcus Paulo Raele**

**São Paulo
2019**

Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

MACHADO, N. G. P. ***Desenvolvimento de um sistema baseado em deposição por laser pulsado para o crescimento de filmes finos radioativos***. 2019. 82 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Machado, Noé Gabriel Pinheiro

Desenvolvimento de um sistema baseado em deposição por laser pulsado para o crescimento de filmes finos radioativos / Noé Gabriel Pinheiro Machado; orientador Marcus Paulo Raele. -- São Paulo, 2019.
82 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. ablação. 2. deposição por laser pulsado. 3. filme fino. 4. laser de nanosegundos. 5. radiação. I. Raele, Marcus Paulo, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Primeiramente ao *Prof. Dr. Marcus Paulo Rael* pela orientação competente, pela dedicação, confiança e paciência nestes anos de convivência. Tornando-se, para mim, uma grande referência quanto pesquisador e pessoa.

Ao *Prof. Dr. Frederico Antonio Genezini* pela prestatividade e auxílio, principalmente referente a ativação neutrônica das amostras e análise da atividade das peças do sistema PLD. Sempre com ótimo senso de humor fez contribuições significativas para o trabalho.

À *Profa. Dra. Denise Maria Zezzel* por abrir as portas do *IPEN*, fornecendo sempre bons conselhos no decorrer do meu mestrado. Graças a ela pude me integrar ao *CLA, Centro de Lasers e Aplicações*, e conhecer o *Prof. Dr. Marcus*.

Ao *Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad* pela ajuda nos experimentos e pelas excelentes explicações.

Aos *Profs. Drs. Niklaus Wetter e Martha Simões Ribeiro* que, com dedicação, orientaram a mim e vários outros estudantes na organização da *The São Paulo School of Advanced Science* e *XVI Jorge André Swieca School on Non Linear and Quantum Optics*.

Aos integrantes do *OSA & SPIE São Paulo Student Chapter*, que tive o prazer de presidir no ano de 2018: *Me. Armando Zuffi, Dra. Camila Ramos, Dra. Priscila Costa, Dr. Eduardo Sell, Dra. Tânia Yoshimura, Dr. Lucas de Pretto, Me. Diego Eterno, Ma. Fernanda Cabral, Dr. Diego Silvério, Me. Gilberto Rocha, Me. Saulo Toledo, Ma. Carolina Souza, Nielsen Kuchar, Me. Pedro Castro* e os *advisors Prof. Dr. Eduardo Landulfo (OSA) e Prof. Dr. Niklaus Wetter (SPIE)*. Pudemos fazer uma grande mudança quanto a integração dos alunos e pesquisadores do *CLA*. Além disso, nosso engajamento com a ciência e divulgação científica nos proporcionou a realização de eventos de nível regional e internacional. Nada teria acontecido sem o esforço de todos vocês.

Aos *Profs. Drs. Niklaus Ursus Wetter, Eduardo Landulfo, Martha Simões Ribeiro, Ricardo Elgul Samad, Sonia Licia Baldochi, Wagner de Rossi e Denise Maria Zezzel* do *CLA*, pela ajuda no decorrer deste trabalho e empréstimo de equipamentos e materiais.

Ao *Dr. Marcos Antonio Scapin* pelas análises químicas. Aos técnicos, *Marcão e Paulinho* pela confecção de peças e *Tort* pela ajuda e empréstimo de materiais eletrônicos.

À *CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior*, pela bolsa de mestrado a mim concedida.

Ao *IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*, pela oportunidade de realização deste trabalho de mestrado e por toda infraestrutura disponibilizada.

À *OSA, The Optical Society*, e *SPIE, The International Society for Optics and Photonics*, pelo apoio estrutural e financeiro concedido ao nosso *Student Chapter*, que sem dúvida contribuiu para a formação pessoal de vários estudantes.

À *Geovana Carvalho Figueiredo*, amada companheira que me apoiou e foi minha base durante esses anos. Dando sempre suporte e afeto!

À minha querida mãe, por me ensinar valores inestimáveis que contribuíram para minha formação pessoal. Por sempre acreditar na minha capacidade, me apoiando e incentivando. Pessoa de índole forte, guerreira, que sempre estimulou meus estudos. Muito obrigado, mãe!

Por fim, a todos que contribuíram, diretamente ou indiretamente, para o desenvolvimento deste trabalho.

“O homem é uma corda estendida entre o animal e o super-homem: uma corda sobre o abismo; perigosa travessia, perigoso caminhar; perigoso olhar para trás, perigoso tremer e parar.

O que é de grande valor no homem é ele ser uma ponte e não um fim; o que se pode amar no homem é ele ser uma passagem e um ocaso.

Eu só amo aqueles que sabem viver como que se extinguindo, porque são esses os que atravessam de um para outro lado.

...

Amo todos que são como gotas pesadas que caem uma a uma da nuvem escura suspensa sobre os homens; anunciam o relâmpago próximo e perecem como anunciadores.

Vede: eu sou um anunciador do raio e uma pesada gota procedente da nuvem; mas esse raio se chama super-homem.”

Originalmente em “Assim Falou Zaratustra: um livro para todos e para ninguém”, de **Friedrich Nietzsche**.

RESUMO

MACHADO, N. G. P. *Desenvolvimento de um sistema baseado em deposição por laser pulsado para o crescimento de filmes finos radioativos*. 2019. 82 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Filmes finos radioativos possuem aplicação direta no desenvolvimento de baterias betavoltaicas e alfavoltaicas. Sendo que, a principal vantagem dessas baterias nucleares é a sua durabilidade que pode variar de dezenas a até uma centena de anos, dependendo da meia-vida do radioisótopo utilizado. Nesse contexto, a Deposição por Laser Pulsado (PLD) apresenta-se como uma importante ferramenta. Um aspecto relevante de um sistema que utiliza essa técnica, é que os principais equipamentos ficam fora da câmara onde o material é processado. Logo, tal característica viabiliza o crescimento de filmes finos radioativos, pois possibilita o desenvolvimento de um arranjo onde a área contaminada, devido o processamento de um alvo radioativo, seja controlada. Dessa maneira, o presente trabalho aborda o desenvolvimento de um sistema PLD destinado ao crescimento de filmes finos radioativos. Assim, no que concerne à obtenção da câmara de vácuo e montagem das peças, o sistema foi em grande maioria projetado em um software CAD 3D. Posteriormente, as peças que estariam sujeitas à contaminação por material radioativo foram usinadas e também obtidas através de impressão 3D, sendo assim, de fácil reposição. Como no processo de ablação há a formação de material particulado, um filtro com capacidade para retenção de 99,95% de partículas com até 0,3 μm foi acoplado à câmara, para que o material radioativo não fosse disperso para o restante dos equipamentos de vácuo. O sistema foi então implementado e alvos de Cobre radioativo foram processados durante 60 min e 120 min, resultando em filmes finos radioativos com espessura média de $(167,81 \pm 3,67)$ nm e $(313,47 \pm 9,17)$ nm, respectivamente. Dessa forma, foi realizado um estudo acerca da dinâmica de contaminação do sistema, em que o filtro utilizado mostrou-se eficiente na retenção do material radioativo, possibilitando que a contaminação ficasse retida na câmara de vácuo. Portanto, demonstra-se pela primeira vez a viabilidade da utilização da técnica PLD no crescimento de filmes finos radioativos, sendo então, possível a utilização desta em estudos futuros acerca do desenvolvimento de baterias nucleares betavoltaicas e alfavoltaicas.

Palavras-chave: ablação; deposição por laser pulsado; filme fino; laser de nanosegundos; radiação.

ABSTRACT

MACHADO, N. G. P. *Development of a system based on pulsed laser deposition aiming to produce radioactive thin films*. 2019. 82 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Radioactive thin films have a direct application in the development of beta-voltaic and alpha-voltaic batteries. The main advantage of these nuclear batteries is their durability, which can range from tens to a hundred years, depending on the half-life of the radioisotope used. In this context, Pulsed Laser Deposition (PLD) is an important tool. A relevant aspect of a system using this technique is that the main equipment is outside the chamber where the material is processed. Consequently, this feature allows the growth of radioactive thin films, as it enables the development of an arrangement where the contaminated area is controlled. In this way, the present work proposed the development of a PLD system for the growth of radioactive thin films. Thereby, regarding obtaining the vacuum chamber and the assembling of the parts, the system was mostly designed using 3D CAD software. Subsequently, the parts that would be subject to radioactive material contamination were obtained through machining and 3D printing, in this way they are easily replaceable. As the ablation process produces particulate material, a filter with a 99.95% holding capacity for particles with up to 0.3 μm was coupled to the chamber, so the radioactive material could not be dispersed to the remaining vacuum equipment. The PLD system was then implemented and radioactive copper targets were processed for 60 min and 120 min, resulting in radioactive thin films with an average thickness of (167.81 ± 3.67) nm and (313.47 ± 9.17) nm, respectively. Then, a study was performed about the contamination dynamics of the system, in which the filter used was efficient in retaining the radioactive material, allowing the contamination to be retained in the vacuum chamber. Thus, it is demonstrated for the first time the feasibility of using the PLD technique in the growth of radioactive thin films, being possible its use in future studies about the development of beta-voltaic and alpha-voltaic nuclear batteries.

Keywords: ablation; pulsed laser deposition; thin film; nanosecond laser; radiation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVOS	5
3	REVISÃO E TEORIA	6
3.1	Propriedades do laser	6
3.1.1	Feixe Gaussiano	8
3.2	Interação de pulsos de nanosegundos com metais	11
3.3	Deposição por laser pulsado	12
3.4	Tópicos de tecnologia nuclear.....	15
3.4.1	Emissão beta(-)	17
3.4.2	Emissão alfa	19
3.4.3	Interação das radiações alfa e beta(-) com a matéria	20
4	SISTEMA DE DEPOSIÇÃO POR LASER PULSADO.....	24
4.1	Concepção do sistema	24
4.1.1	Projeto da câmara.....	24
4.1.2	Peças da câmara	25
4.1.3	Peças e equipamentos utilizados no sistema de vácuo	28
4.2	Montagem e funcionamento do sistema	31
4.2.1	Sistema laser.....	31
4.2.2	Automação do feixe e do porta amostra.....	32
4.2.3	Processamento do alvo.....	34
4.2.4	Câmara desenvolvida.....	35
4.2.5	Teste de vácuo.....	37
4.2.6	Sistema PLD	40
4.3	Simulações da perda de energia de partículas alfa e beta(-)	42
4.3.1	Perda de energia de partículas alfa no PVC e vidro	43

4.3.2	Perda de energia de partículas beta(-) no PVC e vidro	46
4.3.3	Radioisótopo Níquel-63	49
5	CARACTERIZAÇÕES E CRESCIMENTO DOS FILMES RADIOATIVOS.....	54
5.1	Caracterização do laser	54
5.1.1	Comprimento de onda e perfil do feixe	54
5.1.2	Perfil da energia do laser	55
5.2	Método de preparação e análise dos filmes finos	56
5.2.1	Limpeza do substrato.....	56
5.2.2	Crescimento dos filmes.....	56
5.2.3	Análise dos filmes finos: MEV e Perfilometria Óptica.....	57
5.2.4	Análise da atividade	58
5.3	Filmes preliminares.....	59
5.3.1	Filmes de Níquel	59
5.4	Filmes finos radioativos	62
5.4.1	Material escolhido	62
5.4.2	Análise do perfil de contaminação do sistema.....	64
5.4.3	Análise dos filmes finos radioativos	70
6	CONCLUSÕES.....	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

1 INTRODUÇÃO

Com o constante desenvolvimento tecnológico levando à miniaturização de aparatos eletrônicos a escalas nunca antes imaginadas, é natural que também seja crescente a demanda por fontes de alimentação que forneçam significativas densidades de energia e também sejam pequenas, leves, confiáveis e autônomas. A necessidade de fornecimento de energia elétrica que não provenha das redes usuais de distribuição, em aplicações como sistemas de monitoramento remoto, radares, satélites, espaçonaves e sondas de águas profundas, faz com que seja imprescindível o uso de fontes – como, por exemplo, baterias – que tenham alta capacidade de armazenamento de energia^{1; 2}.

Devido a certas peculiaridades de algumas aplicações, a inviabilidade da troca ou recarga do dispositivo de fornecimento de energia elétrica é um fator que impossibilita a utilização das tradicionais baterias químicas, como é o caso das baterias de Lítio, em razão de que estas precisam de recarga e usualmente possuem uma vida útil relativamente curta, menor do que uma década^{3; 4}. Uma solução viável para esse tipo de problema é a utilização de radioisótopos para a geração de energia⁵, uma vez que muitos desses possuem uma meia vida que excede décadas, por vezes até uma centena de anos, como é o caso do Níquel-63⁶.

Baterias que possuem sua fonte energética provinda do decaimento de um radioisótopo apresentam uma densidade de energia de cerca de cem a dez mil vezes maior que as baterias químicas⁷ e são comumente conhecidas como baterias nucleares ou geradores radioisótopo. Entre as variedades de baterias nucleares disponíveis, destaca-se as de conversão direta, que utilizam um dispositivo de estado sólido de junção PN, PIN ou de barreira de Schottky, juntamente com uma camada de um emissor alfa ou beta(-), para a geração de corrente elétrica^{8; 9; 10}. Essas são denominadas baterias alfavoltaicas ou betavoltaicas, dependendo do tipo do decaimento do radioisótopo utilizado em sua fabricação.

A Figura 1.1 apresenta o esquema de uma dessas baterias nucleares de conversão direta, em que é utilizado uma camada de um material emissor beta(-) depositada na superfície de um dispositivo de junção PN¹¹, de forma que a radiação ao penetrar a região tipo-p do dispositivo promove ionizações, ocasionando a formação de pares de elétrons-lacunas¹². O campo elétrico existente na região de depleção faz com que ocorra a separação entre os

elétrons e os íons, aumentando a densidade de buracos na região tipo-p e de elétrons na região tipo-n, assim, uma significativa diferença de potencial é estabelecida entre as duas extremidades do dispositivo, possibilitando que os elétrons ultrapassem a região de depleção e que haja corrente elétrica, o fenômeno é similar ao que acontece quando um dispositivo PN é polarizado diretamente¹³.

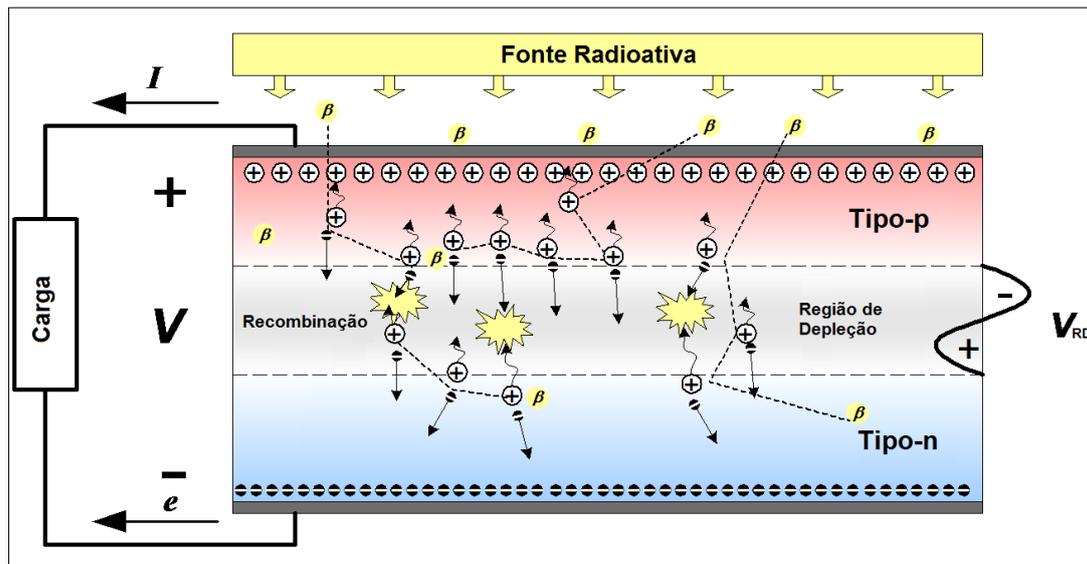


Figura 1.1 – Esquema de uma bateria betavoltaica, em que um material radioativo emissor beta(-) é depositado na superfície tipo-p de um dispositivo PN. Fonte: adaptado de Cabauy *et al*¹⁴.

Partindo de uma definição mais adequada, a camada do emissor beta(-) depositada na superfície da bateria betavoltaica, apresentada na Figura 1.1, trata-se na verdade de um filme fino radioativo. De maneira geral, pode-se definir um filme fino como sendo a deposição de um material, ou composição de materiais, sobre uma determinada superfície. Sendo que, filmes finos comumente possuem uma espessura que pode ser da ordem nanométrica ou micrométrica. Além disso, no que se refere às principais técnicas destinadas ao crescimento desses filmes, destaca-se a Eletrodeposição¹⁵, o *Sputtering*¹⁶, a Deposição Física de Vapor por Feixe de Elétrons (EB-PVD)¹⁷ e a Deposição por Laser Pulsado (PLD)¹⁸.

Filmes finos podem ser produzidos a partir de materiais estáveis nuclearmente ou a partir de radioisótopos, consistindo neste último caso em uma fonte radioativa. No que concerne às aplicações em baterias nucleares de conversão direta, similarmente ao apresentado na Figura 1.1, essa fonte, ou

filme fino radioativo, ao invés de ser constituída de um material que emite radiação beta(-), pode também ser produzida a partir de um emissor alfa.

Apesar das baterias nucleares alfavoltaicas e betavoltaicas serem dispositivos que armazenam altas densidades de energia e de serem capazes de fornecer essa energia de forma estável ao longo de até mesmo décadas, essas são baterias que fornecem baixa potência, atualmente da ordem de microwatts (μW). Bormashov, por exemplo, em 2018 desenvolveu uma bateria betavoltaica baseada no emissor Níquel-63, compacta ($5 \times 5 \times 3,5 \text{ mm}^3$) e capaz de fornecer 1 V e $1,1 \mu A$ ¹⁹.

Futuramente, a evolução desse nicho de bateria poderá se associar de forma extremamente harmoniosa com a microeletrônica, uma vez que circuitos desenvolvidos nessa área estão caminhando cada vez mais rápido para o uso de dispositivos que necessitam de baixíssima potência para seu funcionamento (*low and ultra-low power devices*). Dessa forma, será possível desenvolver circuitos extremamente compactos, para sensoriamento e comunicação, que utilizem essas baterias e que tenham como principal foco aplicações espaciais e em ambientes de difícil acesso.

Ao se considerar o desenvolvimento dessa variedade de bateria, observa-se que é justamente na fabricação do filme fino radioativo que residem algumas das principais dificuldades na obtenção dessa tecnologia. Inicialmente porque a maioria dos sistemas destinados ao crescimento de filmes finos, além de serem de alto custo financeiro, também não são desenvolvidos para processar um material radiativo. Portanto, como o processamento de uma fonte radioativa gera contaminação, torna-se inviável a utilização de um equipamento convencional. Segundo que, considerando a possibilidade de se utilizar um equipamento convencional para o crescimento de um filme estável, efetuando-se posteriormente sua irradiação em um fluxo de nêutrons para torná-lo radioativo, é muito provável que o substrato utilizado para o crescimento desse filme também se torne radioativo e venha trazer complicações no desenvolvimento da bateria. Mesmo escolhendo materiais de baixa seção de choque para a confecção do substrato, ou que esse tivesse uma meia-vida curtíssima, haveria problemas, visto que, se estaria adicionando um volume inutilizável, o que não seria desejável para o desenvolvimento de um dispositivo compacto. O ideal seria crescer o filme de um emissor beta(-) ou alfa sobre a superfície do próprio

dispositivo de estado sólido e para isso seria preciso realizar o processamento de um material radioativo.

Ainda que exista uma grande variedade de técnicas destinadas ao crescimento de filmes finos convencionais, quando se trata do crescimento de filmes finos radioativos revela-se uma certa escassez, isso devido ao fato de que tal processo gera resíduos radioativos e que tais resíduos podem de forma muito fácil contaminar os equipamentos envolvidos. Nesse contexto, o desenvolvimento de um sistema baseado na técnica PLD apresenta-se como uma das possibilidades mais viáveis para a obtenção de filmes finos radioativos, isso porque nessa técnica utiliza-se um laser pulsado para realizar a evaporação ou a sublimação da superfície de um alvo sólido e a partir disto realiza-se a deposição do filme fino.

A utilização de um laser como ferramenta para o processamento do alvo radioativo, possibilita efetuar a deposição do filme fino em um ambiente completamente isolado do meio externo. Na técnica PLD, uma feixe laser pode ser propagado através de uma janela óptica para o interior de uma câmara hermeticamente fechada, onde o crescimento do filme fino radioativo seria realizado e apenas o interior da câmara seria exposto ao material radioativo, livrando o restante dos equipamentos de qualquer contaminação. Vale ressaltar que a utilização dessa técnica para o crescimento de filmes finos radioativos é algo nunca antes descrito na literatura, evidenciando um importante aspecto de inovação no tema proposto.

Dessa forma, o presente trabalho aborda o desenvolvimento de um sistema PLD destinado ao crescimento de filmes finos radioativos. Para tanto, inicialmente definiu-se os materiais que seriam utilizados na usinagem da câmara, realizou-se um estudo acerca da interação da radiação beta(-) e alfa com esses materiais e desenvolveu-se toda a concepção do sistema de deposição de filmes finos radioativos. Após a montagem do sistema e da realização dos ajustes finais, como forma de comprovação da viabilidade do sistema na ablação e deposição, foram crescidos filmes finos a partir de um alvo estável de Níquel. Em seguida, utilizou-se um alvo de Cobre ativado no reator nuclear do IPEN, para o crescimento dos filmes finos radioativos.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de um sistema fundamentado na técnica PLD para contemplar a necessidade de fabricação de filmes finos radioativos.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

1. Realizar o desenho e produção das peças necessárias para a implementação do sistema, através de usinagem e impressão 3D;
2. Automatizar a varredura do laser sobre a superfície da amostra;
3. Realizar a contaminação da câmara e verificar a eficiência do sistema de filtragem;
4. Implementar o sistema e utilizá-lo no crescimento de filmes finos radioativos.

3 REVISÃO E TEORIA

3.1 Propriedades do laser

A utilização de lasers, seja para usos na investigação científica ou em aplicações industriais, está diretamente associado às propriedades únicas relacionadas à emissão de um feixe de radiação eletromagnética. A alta coerência espacial alcançada com esses dispositivos permite uma excelente focalização e colimação do feixe a altas densidades de energia. Enquanto que sua monocromaticidade, juntamente com a possibilidade de sintonização de comprimentos de onda específicos, permite um alto controle na seleção da banda de excitação desejada^{20, 21}. Além disso, a utilização de lasers com pulsos ultracurtos, possibilita a superação de mecanismos dissipativos²² em um material sob estudo. Portanto, a combinação de todas estas propriedades oferece uma vasta e versátil variedade de aplicações.

O processamento de materiais pode ser feito por lasers pulsado, quais comumente possuem duração de pulso na faixa de femtossegundos (10^{-15} s), picossegundos (10^{-12} s) e nanossegundos (10^{-9} s), ou por lasers com feixe contínuo, denominados de CW (*Continuous Wave*)¹⁸. Devido aos fótons não serem portadores de massa, um feixe laser pode ser movimentado a velocidades que ferramentas mecânicas e fontes tradicionais de calor não podem atingir, propiciando agilidade no processamento. Também, devido a essa característica, é impossível que um feixe introduza qualquer agente contaminante no material que está sendo processado, o que é corriqueiro na utilização de ferramentas convencionais. Por outro lado a ferramenta em uso, no caso a radiação eletromagnética, também não sofre com contaminação devido ao material sob processamento.

Na maioria dos processos feitos por pulsos da ordem de picossegundos e nanossegundos, são utilizados lasers de estado sólido, como o de Nd:YAG²³. Esse tipo de laser é feito a partir de uma matriz de Granada de Ítrio e Alumínio ($Y_3Al_5O_{12}$) dopada com Neodímio (Nd^{3+}), possuindo uma excelente estabilidade térmica e propriedades adequadas para a geração de pulsos curtos e CW. O bombeio desses lasers geralmente é feito por lâmpadas arco²⁴, utilizando Criptônio ou Xenônio, ou lasers de diodo. Apesar de cristais desse gênero absorverem e emitirem em diversos comprimentos de onda no infravermelho

próximo²⁵, o principal pico de absorção e emissão está em 808 e 1064 nm, respectivamente, conforme apresentado na Figura 3.1.

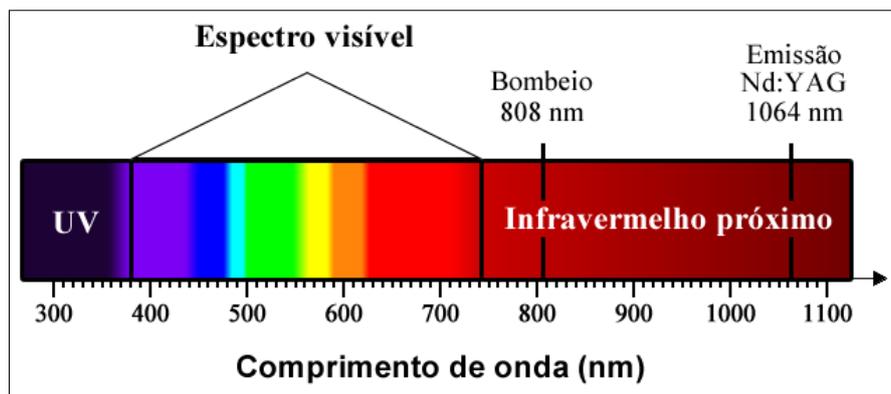


Figura 3.1 – A região do infravermelho próximo está situada logo após ao espectro eletromagnético visível (380 a 740 nm). Nela tem-se o principal comprimento de onda de bombeio e emissão de lasers de Nd:YAG. Fonte: próprio autor.

No que se refere à obtenção de pulsos de nanosegundos, o método de chaveamento-Q, onde Q é referente ao fator de qualidade da cavidade ressonante, é o mais utilizado para geração de pulsos com alta potência de pico²⁶. Basicamente, um dispositivo atenuador é utilizado para aumentar as perdas na cavidade ressonante, diminuindo o fator Q e não permitindo a ação laser. Dessa forma, a energia fornecida pelo bombeio é armazenada no meio de ganho através da conservação da inversão de população. Porém, quando o dispositivo é “chaveado”, as perdas na cavidade ressonante são diminuídas e o fator Q é aumentado, assim, a energia acumulada anteriormente é transformada em radiação eletromagnética através da emissão estimulada e o pulso pode ser gerado com alta energia pico²⁷.

Portanto, o chaveamento-Q ativo e o chaveamento-Q passivo são as duas principais formas de se efetuar a variação do fator de qualidade da cavidade ressonante. Sendo que, no chaveamento-Q ativo a ação do atenuador é controlada externamente através de um sinal elétrico, no qual o dispositivo pode ser um obturador (*shutter*), um modulador temporal (*chopper wheel*), um espelho giratório, um prisma giratório ou um modulador do tipo óptico-acústico, magneto-óptico ou eletro-óptico²⁶. Já no caso do chaveamento-Q passivo o atenuador é um absorvedor saturável, no qual, inicialmente irá absorver uma grande quantidade de fótons, provenientes do meio de ganho, até atingir o estado de saturação. Assim, os fótons serão transmitidos e o fator Q será aumentado rapidamente, promovendo-se a emissão estimulada e a geração do pulso. Após

esse estágio, o absorvedor retorna ao seu estado original, interrompendo a operação do laser²⁸. Ressalte-se que o sistema laser utilizado neste trabalho atua com chaveamento-Q passivo.

3.1.1 Feixe Gaussiano

Entre os diversos modos transversais de um ressonador²⁹, o modo fundamental (TEM_{00}) é um dos mais importantes e utilizados na maioria dos lasers, tendo em vista que este possibilita um melhor controle no processo de focalização. Um feixe caracterizado por este modo possui um comportamento Gaussiano quanto a distribuição transversal de sua intensidade²⁹. Essa distribuição é expressa pela Equação 3.1:

$$I(r) = I_0 e^{-2\left(\frac{r}{w}\right)^2} \quad (3.1)$$

onde I_0 é a intensidade máxima, r é a distância radial e w é o raio do feixe.

Conforme indicado na Figura 3.2, o raio do feixe é definido como a distância entre o eixo óptico, onde $I(r) = I_0$, e o ponto onde a intensidade decresce para $I(r) = I_0/e^2$. Esse raio descreve a área na qual 86,5% da energia do feixe está concentrada²⁹.

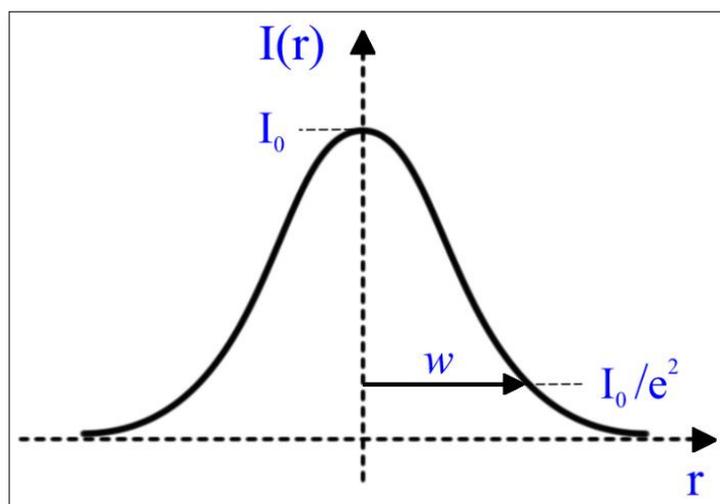


Figura 3.2 – Distribuição radial da intensidade de um feixe gaussiano. Fonte: próprio autor.

Tendo em vista uma maior taxa de ablação e conseqüente uma maior deposição, em processos de deposição por laser pulsado corriqueiramente se focaliza o feixe laser para aumentar a fluência, ou seja, a energia entregue à superfície do material. Dessa forma, o esquema de focalização de um feixe

gaussiano por uma lente é apresentado na Figura 3.3. A princípio, um feixe com diâmetro inicial $d = 2w$ é propagado através de uma lente convexa, este atingirá seu menor diâmetro a uma distância focal f em relação à lente, conforme apresentado no item a). Sendo que, em b), tem-se um esquema mais detalhado da região próxima ao plano focal.

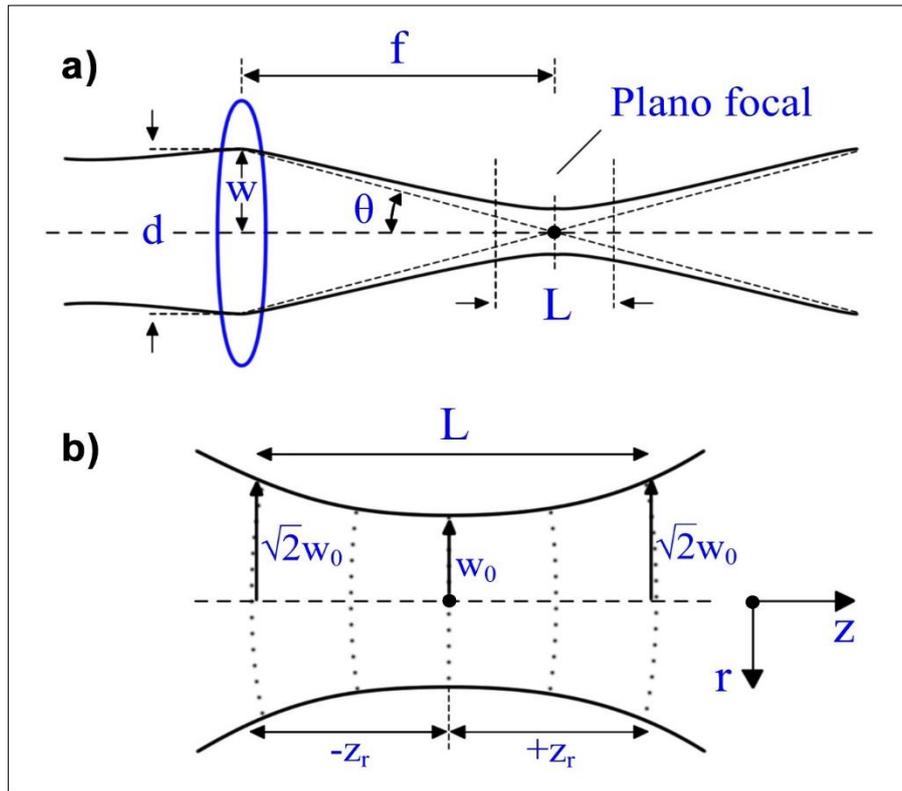


Figura 3.3 – Esquema de focalização de um feixe gaussiano. Fonte: próprio autor.

No plano focal, a região onde o feixe atinge seu menor diâmetro é denominada “cintura do feixe” ou ponto focal²⁶. O raio desse ponto é denotado por w_0 e a partir dele, em ambos os sentidos do eixo óptico (z), o feixe apresenta uma abertura angular θ , definida pela Equação 3.2³⁰. Onde, λ é o comprimento de onda do feixe e M^2 é o fator de qualidade que indica o grau de variação de um feixe real em relação a um feixe perfeitamente Gaussiano, sendo que, $M^2 > 1$ para um feixe real e $M^2 = 1$ no caso de um feixe ideal.

$$\theta = \frac{\lambda}{\pi w_0} M^2 \quad (3.2)$$

Conforme a Equação 3.2, quanto maior o raio da cintura do feixe, menor é o ângulo de divergência.

A partir do esquema apresentado no item a) da Figura 3.3, observa-se que a tangente do espalhamento angular pode ser definida em função do raio do feixe ao entrar na lente e da distância focal:

$$\tan(\theta) = \frac{w}{f} \quad (3.3)$$

sendo que, para ângulos muito pequenos, onde $w \ll f$, a Equação 3.3 pode ser aproximada para $\tan(\theta) \simeq \theta$. Dessa forma, é possível relacionar as Equações 3.2 e 3.3, obtendo uma expressão para o raio da cintura do feixe em função dos parâmetros do laser e da lente:

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w} M^2 \quad (3.4)$$

como $w = d/2$ e considerando um feixe perfeitamente Gaussiano ($M^2 = 1$), a Equação 3.4 será:

$$w_0 = \frac{2\lambda f^2}{\pi d} \quad (3.5)$$

A partir do ponto focal, o espalhamento angular ao longo do eixo óptico implica em uma variação da largura do feixe, que é definida de acordo com a seguinte expressão²⁶:

$$w(z) = w_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_r} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

onde, z_r , denominado comprimento de *Rayleigh*, é a distância em relação ao ponto focal, na qual a área é duplicada – ou seja, a intensidade a um comprimento de *Rayleigh*, em ambos os sentidos do ponto focal, decresce por um fator 2.

Utilizando a Equação 3.6 para determinar o raio do feixe a uma distância $\pm z_r$ do ponto focal, teremos:

$$w(\pm z_r) = w_0 \left[1 + \left(\frac{\pm z_r}{z_r} \right)^2 \right]^{1/2} = \sqrt{2} w_0 \quad (3.7)$$

O comprimento Rayleigh pode ser descrito em termos da cintura do feixe e do comprimento de onda do laser, conforme apresentado na Equação 3.8.

$$z_r = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (3.8)$$

Utilizando a Equação 3.6 e adotando como $z = 0$ o ponto focal, pode-se definir a fluência do laser como:

$$F = \frac{E}{\pi w(z)^2} \quad (3.9)$$

onde E é a energia do laser. Sendo unidade da fluência dada em J/cm^2 .

3.2 Interação de pulsos de nanosegundos com metais

Ablação é um processo de remoção de material da superfície de um sólido através de sua irradiação por um feixe laser. Sendo o conjunto de partículas ejetadas do alvo, após a interação do laser, geralmente chamado de pluma. Esta é constituída por elétrons, íons, átomos e potencialmente pode apresentar também *clusters* e material fundido (*droplets*) extraídos do alvo³¹. Os fenômenos físicos predominantes no processo de ablação estão associados principalmente com as especificidades do laser, como a duração do pulso e fluência, que é a densidade de energia por unidade de área, J/cm^2 . Assim, no que concerne à ablação por pulsos com duração temporal da ordem de nanosegundos^{32; 33}, considera-se como fenômenos primários os mecanismos de natureza puramente térmica, como a vaporização e explosão de fase³⁴. Em geral, para a ablação de metais com lasers de nanossegundos, utiliza-se uma fluência mínima do valor de $10 \text{ J}/\text{cm}^2$ ³⁵.

Durante a interação do laser com a superfície do alvo, a região irradiada é aquecida a uma temperatura que excede o ponto de ebulição e em alguns casos excede também a temperatura crítica do material³³. Sendo que, as principais formas de dissipação de energia é a condução de calor no sólido e a evaporação³³.

Na região onde a intensidade do laser é maior, o material é fundido, conforme apresentado na Figura 3.4. Nas proximidades do líquido, onde a temperatura é menor do que a temperatura de fusão, o intenso fluxo de calor provoca alterações no material, formando a denominada zona afetada pelo calor (HAZ – *Heat Afected Zone*)³⁵. O subsequente aquecimento do líquido devido à interação do laser, provoca a evaporação do material. Uma densa pluma é formada ligeiramente sobre a superfície. Esta pluma, composta por material evaporado e expelido, absorve energia do feixe de laser (por meio de fotoionização e *Bremsstrahlung* inverso) e sua temperatura e pressão

aumentam³⁶. Sendo que, o gradiente de pressão resultante acelera a pluma perpendicularmente ao alvo.

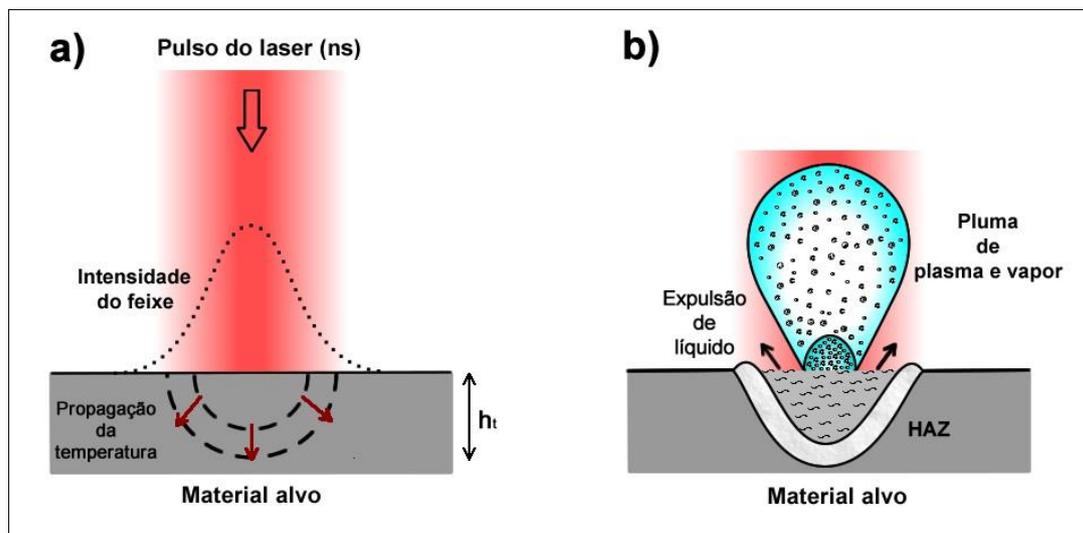


Figura 3.4 – Ablação de um alvo através da irradiação por pulsos de nanosegundos. a) A interação do pulso com a superfície do material provoca um aumento da temperatura, com máximo na região onde a intensidade do feixe é maior. b) O crescimento da temperatura provoca a fusão do material. Na sequência, devido à interação do pulso com o material fundido, ocorre a formação de uma pluma de vapor. Esta por sua vez, interage com o pulso e é ionizada, gerando uma pluma de plasma que expande-se ortogonalmente à superfície. Fonte: próprio autor.

Esses fenômenos térmicos são característicos de pulsos com duração temporal da ordem de, ou maior que, nanosegundos. Logo, durante a interação do laser com o material, há tempo suficiente para que aconteça a absorção da energia do pulso pelos elétrons do alvo. Posteriormente ocorre a relaxação desses elétrons, havendo transferência de energia vibracional para a estrutura do material, ocorrendo em seguida a propagação do calor^{37; 38} e fusão do material.

3.3 Deposição por laser pulsado

Entre as diversas técnicas destinadas ao crescimento de filmes finos, a Deposição por Laser Pulsado (PLD) destaca-se por sua aplicabilidade e simplicidade de implementação¹⁸. Enquadra-se como uma variedade da Deposição Física de Vapor (PVD), compartilhando algumas características comuns aos processos de deposição de filmes finos, como o processamento sob um regime de vácuo. A versatilidade da técnica reside principalmente na vasta

variedade de materiais, ou composições de materiais, que podem ser processados sem preparação prévia^{39; 40; 41}.

Nessa abordagem, um laser pulsado é refletido por um espelho automatizado para dentro de uma câmara de vácuo, esquema apresentado na Figura 3.5. Uma lente, com comprimento focal f , focaliza o feixe na superfície de um alvo sólido, que encontra-se sobre um porta amostra também automatizado e que provoca a rotação da amostra. O movimento de translação do feixe, propiciado pelo espelho, juntamente com o de rotação do porta amostra, possibilita que o processamento seja realizado em uma área da superfície do alvo.

Essa varredura da superfície do alvo é fundamental, pois se o feixe ficasse parado em um mesmo ponto, a ablação seria reduzida consideravelmente, ou até mesmo cessaria, devido à interação do feixe com as paredes da cavidade gerada. Assim, a movimentação do feixe garante uma maior eficiência no processo de ablação, gerando um maior fluxo de pluma e uma maior taxa de deposição⁴².

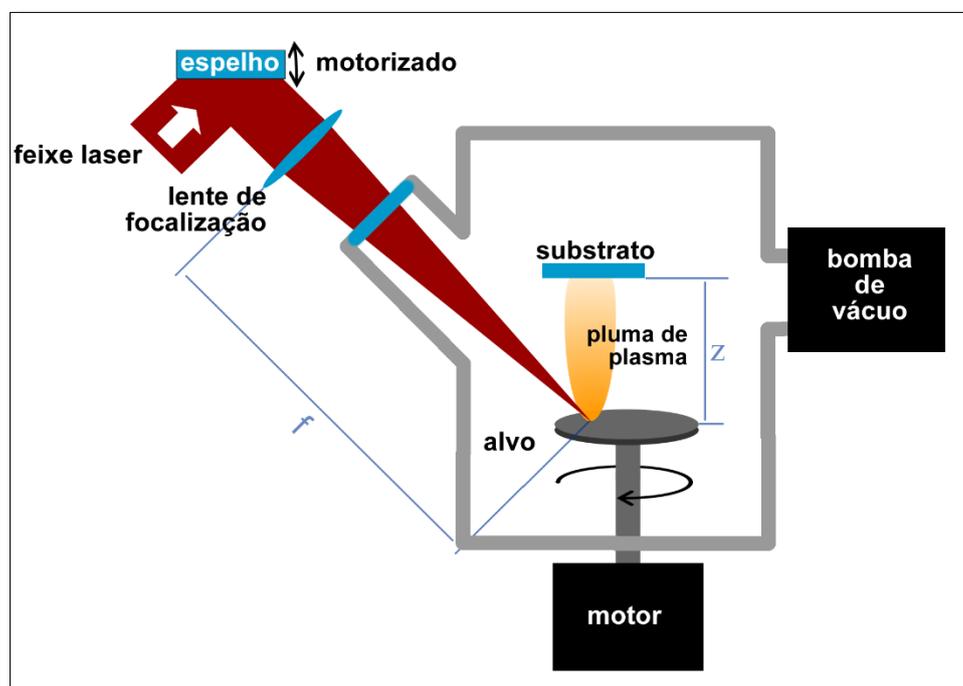


Figura 3.5 – Esquema de um sistema de deposição por laser pulsado. No sistema PLD um laser pulsado é direcionado para um alvo que encontra-se dentro de uma câmara com vácuo. O espelho é automatizado, permitindo que o feixe varra parte da superfície do alvo. Uma lente com uma distância focal f , focaliza o feixe na superfície da amostra. Um porta amostra que gira a uma velocidade constante sustenta o alvo e um substrato destinado ao crescimento do filme fino é posicionado a uma distância z em relação ao alvo. Fonte: adaptado de Costa⁴³.

Na técnica PLD os pulsos do laser interagem com a amostra, formando uma pluma de plasma que é direcionada ortogonalmente à superfície, oferecendo um fluxo de matéria para que a deposição ocorra. Ao atingir a superfície de um substrato, que é posicionado a uma altura z (geralmente alguns centímetros), em relação ao alvo, a matéria é recombinada e então depositada, formando o filme fino.

No que se refere a evolução do processamento PLD por lasers de nanossegundos, em que a duração do pulso varia geralmente de 0,1 a 20 ns, inicialmente tem-se um feixe focalizado, que resulta no aumento da fluência entregue à superfície do alvo. Após ~100 ns do início da interação, ocorre a indução da pluma gerada pela ablação. Em ~200 ns a pluma já foi completamente formada e expande-se ortogonalmente à superfície do alvo¹⁸.

Devido às diversas configurações para o sistema – como por exemplo, variação do comprimento de onda do laser, duração do pulso, pressão dentro da câmara, entre outras – são diversas as variáveis que interferem na formação do filme fino. Porém, a fluência do laser, a taxa de repetição, a pressão dentro da câmara, a distância entre o alvo e substrato e o tempo de deposição, são variáveis com crucial importância.

Para que o material ejetado consiga percorrer a distância entre o alvo e o substrato, o sistema deve estar em vácuo, geralmente entre 10^{-3} torr a 10^{-4} torr, aumentando assim o livre caminho médio e possibilitando o processo de deposição.

Entre as principais vantagens da utilização de um sistema PLD, temos:

- Não há preparação do material alvo;
- Utilizam-se alvos sólidos;
- Permite fazer filmes de matérias de alto ponto de fusão/evaporação;
- O substrato não precisa ser metálico;
- Não é necessário gerar diferença de potencial entre o alvo e o substrato;
- Pode crescer filmes em diversas geometrias – no caso de um dispositivos de junção PN, PIN ou de barreira de *Schottky*, pode-se crescer o filme sobre próprio dispositivo.
- Possibilidade de contenção da contaminação, devido o processamento de um alvo radioativo, no interior da câmara de vácuo;
- Processo rápido, tipicamente dezenas de minutos.

Algumas desvantagens são:

- Perfil de espessura do filme não é perfeitamente homogêneo;
- Deposição do material do alvo em grande parte da contenção do vácuo (paredes);
- O alvo ou o laser devem estar em constante movimento para que o plasma possa ser promovido com eficiência – o que pode acarretar dificuldades técnicas;

O laser com meio de Nd:YAG, é geralmente o mais utilizado no sistema de ablação a laser devido a seu relativo baixo custo de produção, de manutenção e sua alta eficiência. Para essa aplicação, a operação em regime de chaveamento-Q (*Q-Switching*)⁴⁴ é fundamental, pois permite produzir pulsos de duração de nanosegundos com alguns mJ de energia, resultando em pulsos de potência pico de MW, suficientes, quando focalizados, para promover a ablação da maioria dos materiais – uma das exceções são algumas variedades de materiais transparentes.

3.4 Tópicos de tecnologia nuclear

De forma geral, define-se como radiação ionizante primária, elementos gerados a partir de processos atômicos ou nucleares. Tais, podem ser categorizadas como: radiação beta (β), que engloba a emissão de elétrons (β^-) e pósitrons (β^+); radiação alfa (α), que em síntese é a emissão de um núcleo de Hélio (${}^4_2\text{He}$); radiação eletromagnética, que inclui os raios-X gerados durante o rearranjo de camadas eletrônicas e os raios gama (γ) que se originam em transições dentro do núcleo; e a emissão de nêutrons, que está associada à fissão nuclear⁴⁵.

São diversas as tecnologias nucleares associadas a cada tipo de radiação ionizante. Para radiação beta(-), há por exemplo sua utilização na indústria para controle da espessura de materiais, como, folhas de papel^{46; 47}. Um outro exemplo, é a utilização da energia das partículas beta(-) em baterias nucleares, comumente denominadas de baterias betavoltaicas⁴⁸. Já a radiação beta(+), pósitrons, é largamente utilizada na medicina em exames *PET (Positron Emission Tomography)*⁴⁸, com finalidade de gerar imagens para diagnósticos. A radiação alfa, devido a sua alta seção de choque para interação com a matéria, é utilizada em módulos espaciais para a geração de energia térmica⁴⁹. Também

na área de diagnóstico médico a radiação gama é utilizada em exames de cintilografia⁵⁰. Além disso, é utilizada em larga escala para irradiação de alimentos e esterilização de produtos médicos⁵¹. Quanto aos nêutrons, são de suma importância para a síntese de materiais de uso científico e industrial⁵².

Discriminando todos os materiais existentes juntamente com seus isótopos e relacionando a quantidade de nêutrons e prótons em cada núcleo, observa-se que apenas uma pequena porção desses núclídeos são nuclearmente estáveis, região em preto na Figura 3.6. À curva composta por essas matérias estáveis damos o nome de banda de estabilidade, o término dessa banda é no número atômico $Z = 82$, acima disso todos os elementos são instáveis.

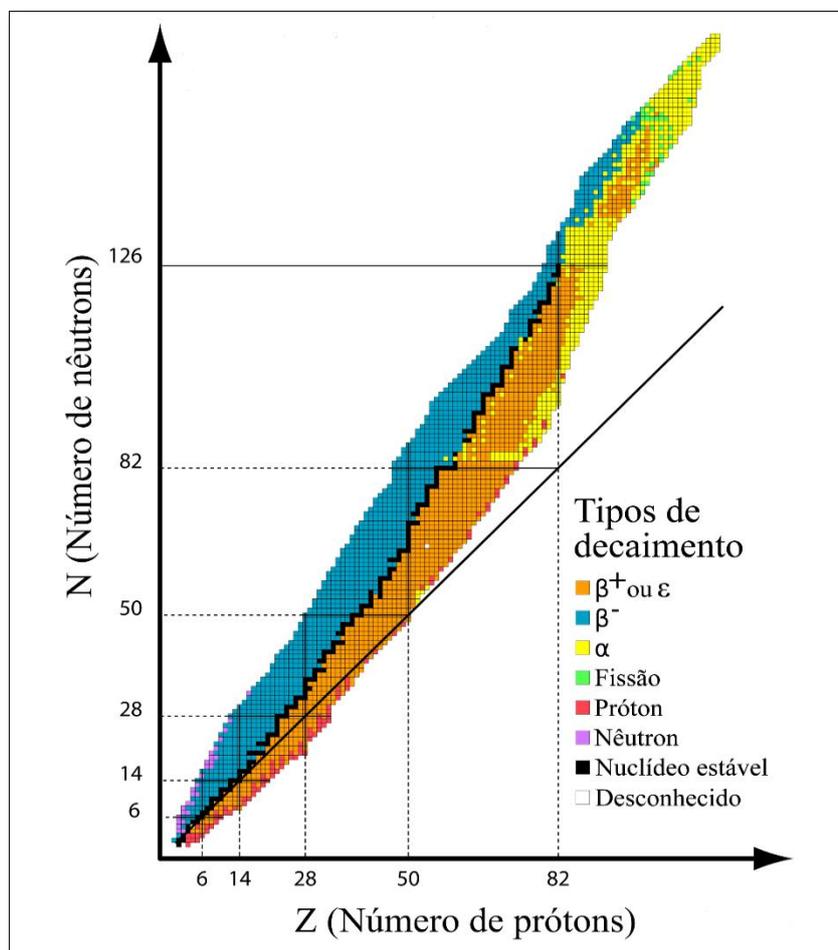


Figura 3.6 – Representação do número de nêutrons (N) de todos os materiais e seus isótopos em função do número atômico (Z). A curva em preto, formada por todos núclídeos estáveis, é chamada de banda de estabilidade. Fonte: adaptado de IAEA⁵³.

A partir da banda de estabilidade pode-se definir, de forma genérica, as regiões onde haverá determinadas formas de decaimento. Por exemplo, acima da banda de estabilidade predomina os isótopos que decaem por emissão

beta(-), estes são elementos com predominância de nêutrons em seus núcleos. Abaixo da banda, os isótopos com predominância de prótons decaem principalmente por emissão beta(+). Já o decaimento alfa, ocorre principalmente acima da faixa de $Z = N = 82$, onde os elementos diminuem a sua massa através da emissão de um núcleo de Hélio.

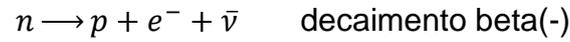
Uma das características dos raios gama e raios-X é que, por não possuírem massa e carga, tais radiações interagem fracamente com a matéria, fato que dificulta o processo de blindagem. Necessitando, muitas vezes, de espessas estruturas de chumbo ou revestimentos com argamassa baritada para conter algumas centenas de keVs de energia. Já os pósitrons, apesar de possuírem massa, são aniquilados ao formar um par elétron-pósitron, liberando dois fótons de radiação com 511 keV. Assim, volta-se ao problema anterior, havendo necessidade de blindar a radiação eletromagnética. Nêutrons, apesar de possuírem massa, não são partículas portadoras de carga e, portanto, interagem pouco com a matéria.

No quesito blindagem, as radiações beta(-) e alfa se destacam das demais por possuírem massa e carga, assim, interagem fortemente com a matéria, possuindo uma maior taxa de perda de energia ao penetrar determinado material. Em vista disso, devido a uma maior facilidade de blindagem, é interessante a aplicação de materiais emissores beta(-) e alfa no desenvolvimento de bateria nucleares compactas⁵⁴. A utilização de um sistema PLD para a produção de filmes finos radioativos a partir de alvos sólidos desses materiais também é viável. A seguir, se explorará os conceitos físicos relacionados a tais decaimentos e suas interações com a matéria.

3.4.1 Emissão beta(-)

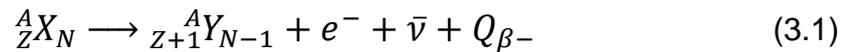
O mais básico dos processos de decaimento beta é a conversão de um nêutron em um próton, através do decaimento beta(-), ou de um próton em um nêutron, através do decaimento beta(+)⁴⁵. Também está incluso neste decaimento a captura de elétrons, na qual um núcleo converte um próton em um nêutron através da captura um elétron geralmente da camada K ou L. Em um núcleo, o decaimento beta muda o número atômico (Z) e o número de nêutrons (N) em uma unidade: $Z \rightarrow Z \pm 1$ e $N \rightarrow N \mp 1$, sendo que, o número de massa ($A = Z + N$) permanece constante⁵⁵ – ou seja, o núcleo pai sempre decai para um isóbaros.

O processo de decaimento beta também engloba a geração de um antineutrino ($\bar{\nu}$) ou neutrino (ν), conforme o esquema abaixo:



Como mencionado, das variedades de emissões beta, as baterias betavoltaicas requerem a utilização da radiação beta(-). Assim, conforme apresentado acima, o nêutron decai, gerando um próton, um elétron e um antineutrino.

Considerando um átomo X decaindo através do processo beta(-) e gerando um átomo filho Y, teremos a seguinte equação:



Onde, o valor $Q_{\beta^{-}}$ é a energia cinética máxima que os elétrons ou anti-neutrinos podem possuir nesse decaimento.

$$Q_{\beta^{-}} = E_{e^{-}} + E_{\bar{\nu}} \quad (3.2)$$

A Equação 3.2 também pode ser definida como o produto da diferença de massa entre o elemento pai e filho pela velocidade da luz ao quadrado⁵⁵:

$$Q_{\beta^{-}} = [M({}^A_ZX) - M({}^A_{Z+1}Y)]c^2 \quad (3.3)$$

Por exemplo, para o decaimento beta(-) do elemento ${}^{63}\text{Ni}$ no seu isóbaro⁵³ ${}^{63}\text{Cu}$, temos:

$$Q_{\beta^{-}} = [M({}^{63}_{28}\text{Ni}) - M({}^{63}_{29}\text{Cu})]c^2$$

$$Q_{\beta^{-}} = [62,9296691 - 62,9295972]c^2 = 66,98 \text{ keV}$$

A Tabela 3.1 apresenta uma lista com exemplos alguns de radioisótopos emissores de radiação beta(-), contendo também seu respectivo tempo de meia-vida, a energia da partícula emitida e elemento gerado após o decaimento.

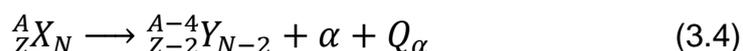
Tabela 3.1 – Lista de alguns radioisótopos emissores beta(-), com suas respectivas meia-vidas, energias liberada no processo e núclídeos filho.

Radioisótopo	Tempo de meia-vida	Energia (keV)	Filho
${}^3_2\text{H}$	12,311 anos	18.5898	${}^3_1\text{H}$
${}^{14}_6\text{C}$	5700 anos	156,476	${}^{14}_{17}\text{N}$
${}^{32}_{15}\text{P}$	14,284 dias	1710,66	${}^{32}_{16}\text{S}$
${}^{33}_{15}\text{P}$	25,383 dias	248,5	${}^{33}_{16}\text{S}$
${}^{35}_{16}\text{S}$	87,25 dias	167,33	${}^{35}_{17}\text{Cl}$
${}^{36}_{17}\text{Cl}$	302×10^3 anos	1142,14	${}^{36}_{16}\text{S}$
${}^{45}_{20}\text{Ca}$	162,64 dias	258,0	${}^{45}_{21}\text{Sc}$
${}^{63}_{28}\text{Ni}$	98,7 anos	66,980	${}^{63}_{29}\text{Cu}$
${}^{90}_{38}\text{Sr}$	28,80 anos	545,9	${}^{90}_{39}\text{Y}$
${}^{90}_{39}\text{Y}$	2,6684 dias	2278,7	${}^{90}_{40}\text{Zr}$
${}^{99}_{43}\text{Tc}$	$211,5 \times 10^3$ anos	293,8	${}^{99}_{44}\text{Ru}$
${}^{147}_{61}\text{Pm}$	2,6234 anos	224,1	${}^{147}_{62}\text{Sm}$
${}^{204}_{81}\text{Tl}$	3,788 anos	345,0	${}^{204}_{80}\text{Hg}$

Fonte: International Atomic Energy Agency, Nuclear Data Service, Live Chart of Nuclides. Acesso em 14 de janeiro de 2019. Disponível em: <www-nds.iaea.org>.

3.4.2 Emissão alfa

Elementos pesados e nuclearmente instáveis, pertencentes à região amarela apresentada na Figura 3.1, irão decair através da emissão de dois prótons e dois nêutrons, ou seja, um núcleo de Hélio (${}^4_2\text{He}$). A Equação 3.4 descreve esse tipo de decaimento, em que um núclídeo X se transforma em um núclídeo Y através da emissão de uma partícula alfa com energia cinética Q_α .



A Tabela 3.2 apresenta uma lista com exemplos de alguns radioisótopos emissores de radiação alfa, contendo também seu respectivo tempo de meia-vida, a energia cinética da partícula emitida e elemento gerado após o decaimento.

Tabela 3.2 – Lista de alguns emissores alfa, com suas respectivas meia-vidas, energias liberada no processo e núclídeos filho.

Radioisótopo	Tempo de meia-vida	Energia (MeV)	Filho
$^{209}_{83}\text{Bi}$	$2,01 \times 10^{19}$ anos	3,137	$^{205}_{81}\text{Tl}$
$^{210}_{84}\text{Po}$	138,4 dias	5,407	$^{206}_{82}\text{Pb}$
$^{231}_{91}\text{Pa}$	32.670 anos	5,150	$^{227}_{89}\text{Ac}$
$^{232}_{90}\text{Th}$	$14,02 \times 10^9$ anos	4,082	$^{228}_{88}\text{Ra}$
$^{235}_{92}\text{U}$	704×10^6 anos	4,678	$^{231}_{90}\text{Th}$
$^{238}_{94}\text{Pu}$	87,74 anos	5,593	$^{234}_{92}\text{U}$
$^{239}_{94}\text{Pu}$	24.100 anos	5,245	$^{235}_{92}\text{U}$
$^{241}_{95}\text{Am}$	432,6 anos	5,637	$^{237}_{93}\text{Np}$

Fonte: International Atomic Energy Agency, Nuclear Data Service, Live Chart of Nuclides. Acesso em 14 de janeiro de 2019. Disponível em: <www-nds.iaea.org>.

3.4.3 Interação das radiações alfa e beta(-) com a matéria

Diferente das partículas não carregadas, como os nêutrons ou até mesmo a radiação gama, as partículas portadoras de carga interagem intensamente com a matéria. Partículas pesadas, como a radiação alfa, interagem primariamente através da força coulombiana estabelecida entre sua carga positiva e a eletrosfera dos átomos absorvedores. Apesar de menos intensa, interações que resultem em perda de energia com o núcleo dos átomos absorvedores também é possível⁵⁵.

Imediatamente ao penetrar um determinado material, as partículas carregadas interagem simultaneamente com muitos elétrons provenientes das camadas eletrônicas dos átomos do meio. Se for uma partícula alfa, os elétrons sofrerão um impulso atrativo, estabelecido pela força coulombiana⁵⁶. Se a partícula for um elétron proveniente do decaimento beta(-), os elétrons dos orbitais atômicos serão repelidos. Dependendo da proximidade do encontro entre a partícula e o átomo absorvedor, o impulso sofrido pelo elétron pode ser suficiente para mudar seu estado energético dentro do sistema atômico, excitando-o, ou até mesmo removendo-o completamente do átomo⁵⁷. Assim, sendo o átomo absorvedor excitado ou ionizado, a quantidade de energia transferida para este ocasiona em uma diminuição de igual valor na velocidade da partícula carregada.

A energia máxima que pode ser transferida pela partícula carregada para um elétron é de cerca de 1/500 de sua energia cinética total⁵⁸. Portanto, devido a essa pequena fração de energia transferida, a partícula sofrerá muitas interações conforme penetra no meio absorvedor. No decorrer das interações, quais podem ocorrer simultaneamente, a partícula irá sofrer uma perda contínua de energia cinética até que seja completamente desacelerada. A perda de energia cinética de uma partícula carregada em um material absorvedor também pode ser definida como “poder de freamento” ou “taxa de perda de energia”.

A perda de energia, ou poder de freamento, apresentada na Equação 3.5, é definida como a variação da energia pela variação do espaço⁴⁵ e usualmente sua unidade é expressa em MeV/cm ou MeV.cm²/g.

$$S = -\frac{dE}{dx} \quad (3.5)$$

A perda de energia (S) aumenta conforme a velocidade da partícula diminuí, visto que, esta passa a interagir mais tempo com determinada região do meio.

Para a radiação alfa, a equação acima engloba a perda de energia devido a interação nuclear, que é a transferência de energia em colisões elásticas com núcleos, e perda via interações eletrônicas, que resultam na transferência de energia através da ionização e excitação de átomos.

A expressão clássica que descreve a Equação 3.5 para partículas pesadas, alfa por exemplo, é conhecida como a fórmula de Bethe⁵⁸ e pode ser definida de acordo com a Equação 3.6:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 z^2}{m_0 v^2} NZ \left(\ln \left| \frac{2m_0 v^2}{I} \right| - \ln|1 - \beta^2| - \beta^2 \right) \quad (3.6)$$

Sendo:

- v a velocidade da partícula carregada;
- z a carga da partícula;
- m_0 a massa de repouso da partícula;
- N a densidade numérica dos átomos absorvedores;
- Z o número atômico dos átomos absorvedores;
- e a carga do elétron;
- I a média do potencial de ionização dos átomos;

- β a razão entre a velocidade da partícula e a velocidade da luz no vácuo (v/c).

O potencial médio de excitação dos átomos, I , trata-se de um parâmetro experimental determinado para cada elemento⁵⁶. Para casos não relativísticos ($v \ll c$), o termo β torna-se insignificante. Logo, a Equação 3.6 é reduzida para:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi e^4 Z^2}{m_0 v^2} N Z \ln \left| \frac{2m_0 v^2}{I} \right| \quad (3.7)$$

Com base nas equações acima para a perda de energia de partículas pesadas e carregadas, o software Astar⁵⁹ foi desenvolvido pelo *National Institute of Standards Technology* – NIST, para calcular a perda de energia de partículas alfa em diversos meios absorvedores. Um dos principais destaques desse software, é que além de calcular a perda total, também é feita uma discriminação entre quanto dessa energia foi dissipada em interações com os núcleos e com os elétrons do meio absorvedor. A incerteza obtida para a perda de energia é de 10% a 20% a partir de 1 keV, 10% a 15% a partir de 10 keV, 5% a 10% a partir de 100 keV e 2% a 5% a partir de 1 MeV⁵⁶.

Já para elétrons, radiação beta(-), espera-se que sua penetração em meios absorvedores seja bem maior, devido à sua massa de repouso e carga serem menores quando comparadas às partículas alfa. A definição da perda de energia, Equação 3.5, para esse tipo de radiação é um pouco diferente, podendo-se defini-la como⁵⁸:

$$S = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{col} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{rad} \quad (3.8)$$

O primeiro termo da Equação 3.8 representa todas as perdas através de colisões e excitações atômicas⁵⁸. Pode-se defini-lo através da seguinte expressão:

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{col} = \frac{2\pi e^4 N Z}{m_0 v^2} \left[\ln \left| \frac{m_0 v^2 E}{2I^2(1-\beta^2)} \right| - (\ln|2|)(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2) + (1 - \beta^2) + \frac{1}{8}(1 - \sqrt{1 - \beta^2})^2 \right] \quad (3.9)$$

Já o segundo termo, representa toda perda de energia dos elétrons primários através bremsstrahlung⁵⁷.

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{rad} = \frac{NEZ(Z+1)e^4}{137m_0^2 c^2} \left(4 \ln \left| \frac{2E}{m_0 c^2} \right| - \frac{4}{3} \right) \quad (3.10)$$

Similar ao software Astar, o Estar foi desenvolvido para o cálculo da penetração de elétrons em diversos materiais⁵⁹. Sendo que, sua incerteza para energias acima de 100 keV é de 1% a 2% e para energias entre 100 keV e 10 keV é de 2% a 3% (em materiais com Z baixo) e 5% a 10% (em materiais com Z alto)⁵⁷.

4 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO POR LASER PULSADO

O Policloreto de Vinila, mais conhecido como PVC, é um polímero sintético de baixo custo, de fácil obtenção e de fácil usinagem, devido a essas características, esse foi o material escolhido para a confecção da câmara de vácuo do sistema PLD. Isto posto, a seguir apresenta-se as considerações referentes ao projeto desenvolvido para a câmara de vácuo e seus respectivos componentes. Posteriormente, apresenta-se o esquema de automação do feixe para varredura da amostra, a montagem do sistema PLD, os testes referentes ao vácuo do sistema. Também, partindo de uma abordagem referente à proteção radiológica, busca-se compreender a dinâmica da perda de energia de partículas alfa e beta(-) nos materiais utilizados, para assim, se estabelecer um patamar de energia dentro do qual a espessura da parede da câmara e da janela óptica será suficiente para frear completamente essas radiações.

4.1 Concepção do sistema

4.1.1 Projeto da câmara

O sistema foi idealizado como sendo composto por uma câmara de vácuo cilíndrica, a fim de facilitar sua produção através da utilização de um torno mecânico. Assim, as dimensões da câmara foram definidas em função do espaço requerido para acomodar os componentes necessários para o crescimento dos filmes finos, além da necessidade de um espaço mínimo para incidência angular do feixe laser. Portanto, optou-se pelo desenvolvimento de uma câmara que fosse compatível com o padrão ISO-100 de equipamentos de vácuo – o padrão ISO está relacionado com o modelo da flange da peça, é um modelo de liberação rápida também conhecido como *breve flange*, por tanto, “ISO-100” se refere a uma peça de *breve flange* e com um diâmetro de 100 mm. Onde, a utilização de um diâmetro próximo a 100 mm propicia um espaço considerável, além de que, no caso de futuras ampliações do sistema, tal compatibilidade possibilita a aquisição de peças disponíveis no mercado.

Como muitas das peças utilizadas no desenvolvimento do sistema PLD, a câmara foi implementada em um software CAD 3D (*Computer-Aided Design*) e usinada a partir de um tarugo de PVC, na Oficina Mecânica de Precisão do Centro de Lasers e Aplicações – CLA. Desse modo, a Figura 4.1 apresenta o desenho técnico da câmara de vácuo e a respectiva peça desenvolvida, onde a

região 1 do item a) é destinada ao acoplamento do filtro para retenção dos aerossóis gerados na ablação e a região 2 é o espaço reservado para disposição do motor de passo, porta amostra e porta substrato.

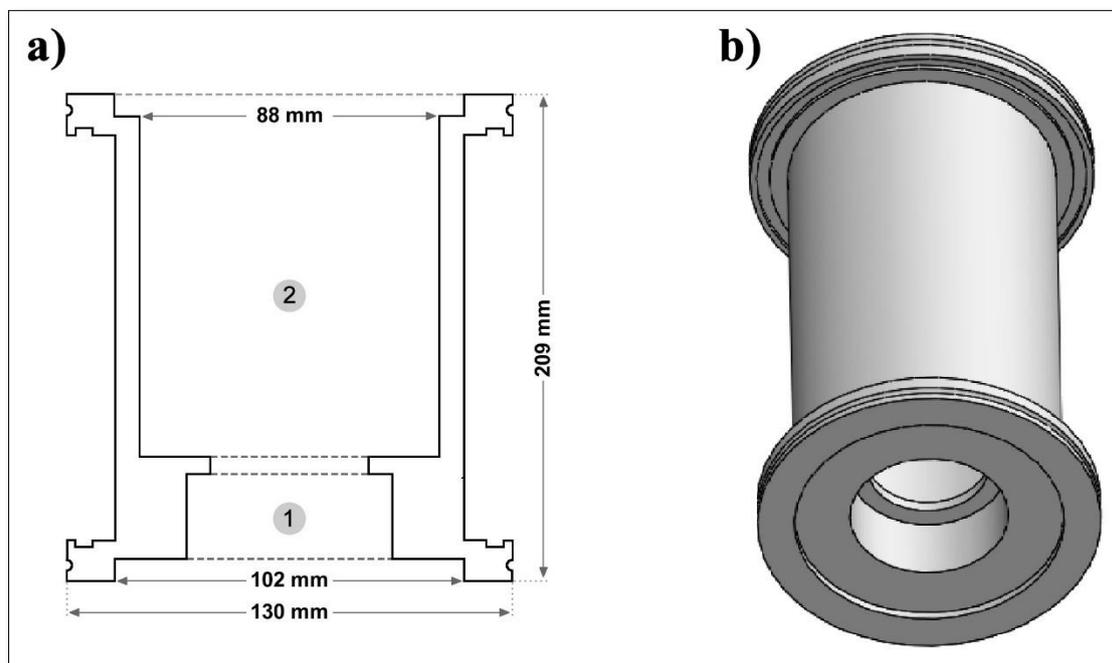


Figura 4.1 – a) Desenho técnico da câmara de vácuo e b) peça desenvolvida em um software CAD 3D. As regiões 1 e 2 são destinadas, respectivamente, ao acoplamento do filtro e disposição dos aparatos de suporte para o processamento do alvo. Fonte: próprio autor.

4.1.2 Peças da câmara

Com o intuito de se obter um baixo custo de produção, definiu-se que a janela óptica seria constituída de vidro de soda-cal-sílica. Sendo que, esse componente foi projetado com 130 mm de diâmetro, que coincide com o diâmetro da flange da câmara. Também, uma espessura de 10 mm foi utilizada para essa janela, garantindo resistência mecânica demandada pelo vácuo produzido no interior da câmara. Um ponto importante, é que como tais vidros apresentam alta transmitância para o comprimento de onda de 1064 nm, não é imposto perdas significativas na interação do feixe com a janela.

Além disso, a vedação da janela óptica foi implementada através da utilização de um anel de borracha (*O-ring*) de 5,33 mm de espessura e de 100,97 mm de diâmetro, que foi posicionado no rebaixo indicado na Figura 4.2.

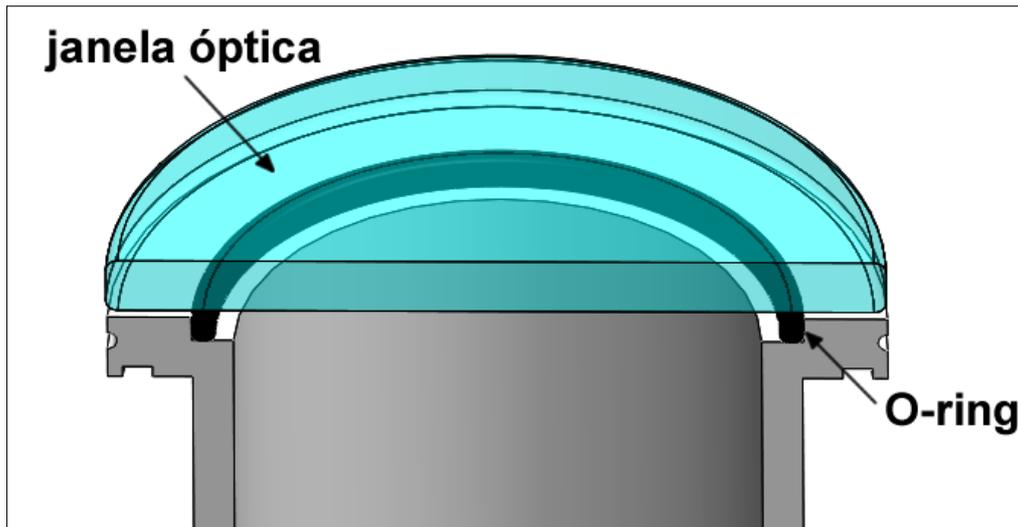


Figura 4.2 – Janela óptica e O-ring para vedação. Fonte: próprio autor.

A parte inferior da câmara foi projetada para o acoplamento de um filtro HEPA, do inglês *High Efficiency Particulate Arrestance*. Pretende-se com a utilização desse filtro que as partículas de material radioativo dispersas durante o crescimento dos filmes finos fiquem retidas dentro da câmara. Entretanto, como o filtro HEPA é constituído de malha de fibras de vidro, que é um material maleável, foi necessário o desenvolvimento de um invólucro para que assim o filtro pudesse ser disposto no interior deste e então acoplado à câmara, conforme apresentado na Figura 4.3.

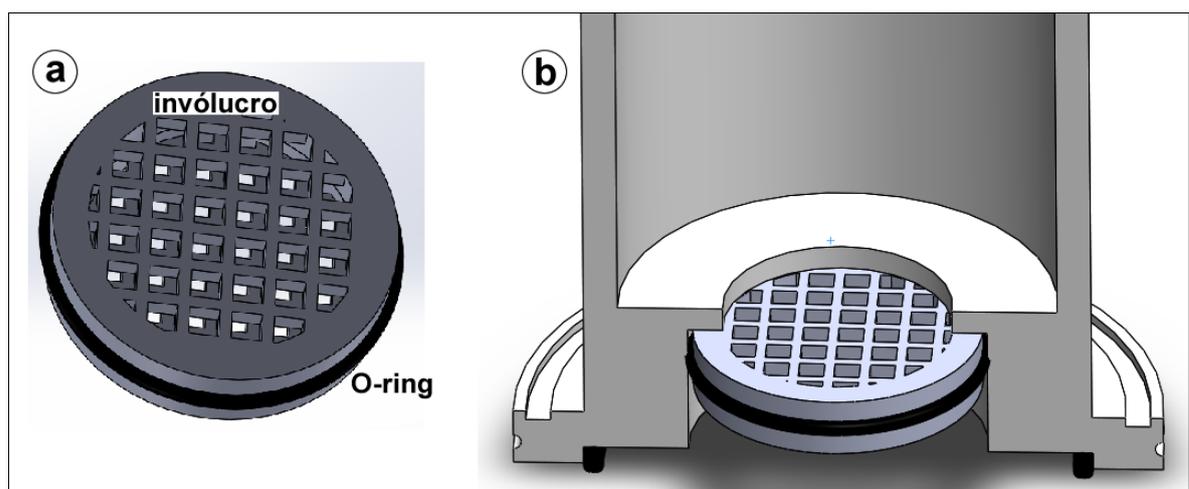


Figura 4.3 – Modelos 3D a) do invólucro projetado para o filtro HEPA e b) do invólucro e filtro dispostos no interior da câmara. Fonte: próprio autor.

Ainda, foi desenhada uma peça destinada ao interior da câmara, a fim de fornecer sustento ao motor passo e ao porta amostra, conforme apresentado em

corte transversal na Figura 4.4. Onde, o diâmetro externo dessa peça coincide com o diâmetro interno da câmara de vácuo.

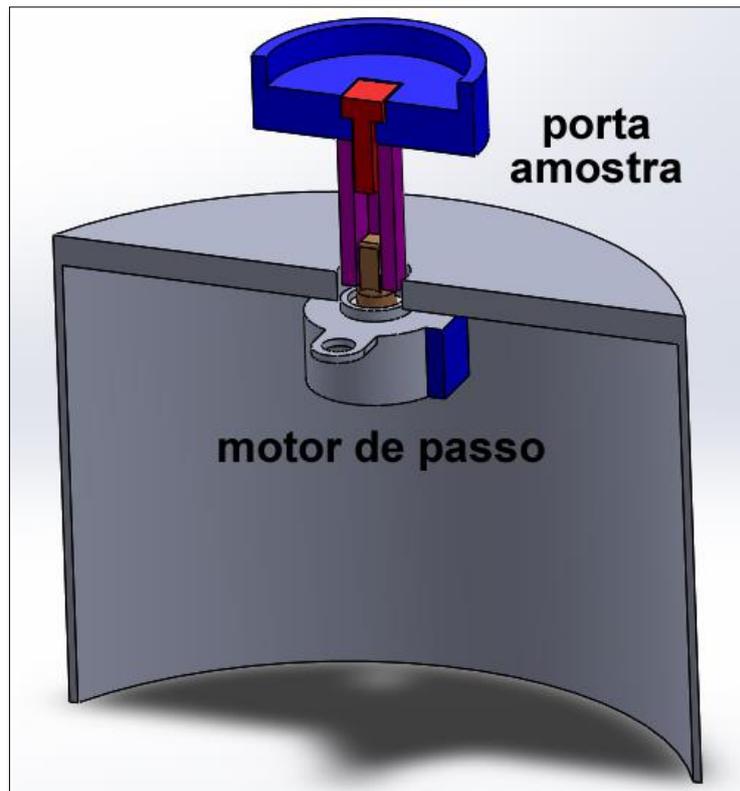


Figura 4.4 – Modelo 3D do suporte para motor de passo e porta amostra. Peça destinada ao interior da câmara de vácuo, em que o motor de passo serve para girar o porta amostra. Fonte: próprio autor.

De maneira similar, foi desenhada uma peça para o posicionamento do substrato, esta foi acoplada à peça apresentada na Figura 4.4, de forma que o porta amostra e o porta substrato ficassem alinhados verticalmente, conforme apresentado na Figura 4.5. Assim, com essa disposição garante-se que o material ablaçionado seja direcionado em grande parte para a região onde se encontra o substrato.

Também, ressalta-se que o suporte para o motor/porta amostra e o suporte para o substrato, constituem uma peça de revestimento, esta impede que uma significativa quantidade de material radioativo seja depositado nas paredes da câmara e no motor de passo durante o processo de ablação, reduzindo, então, a contaminação efetiva da câmara de PVC. Essas peças, foram obtidas através de impressão 3D, sendo de mais fácil e rápida reposição quando comparada à câmara, que é usinada em um torno mecânico. Assim, trocando-as após o processamento de um determinado material radioativo, há a

possibilidade reutilização da câmara, visto que, estas englobam a maior parte da contaminação do sistema.

A junção da câmara, do filtro e seu invólucro, dos suportes para motor, porta amostra e substrato, resultam no esquema apresentado na Figura 4.5, onde se mostra em corte transversal as peças que compõem a câmara de vácuo.

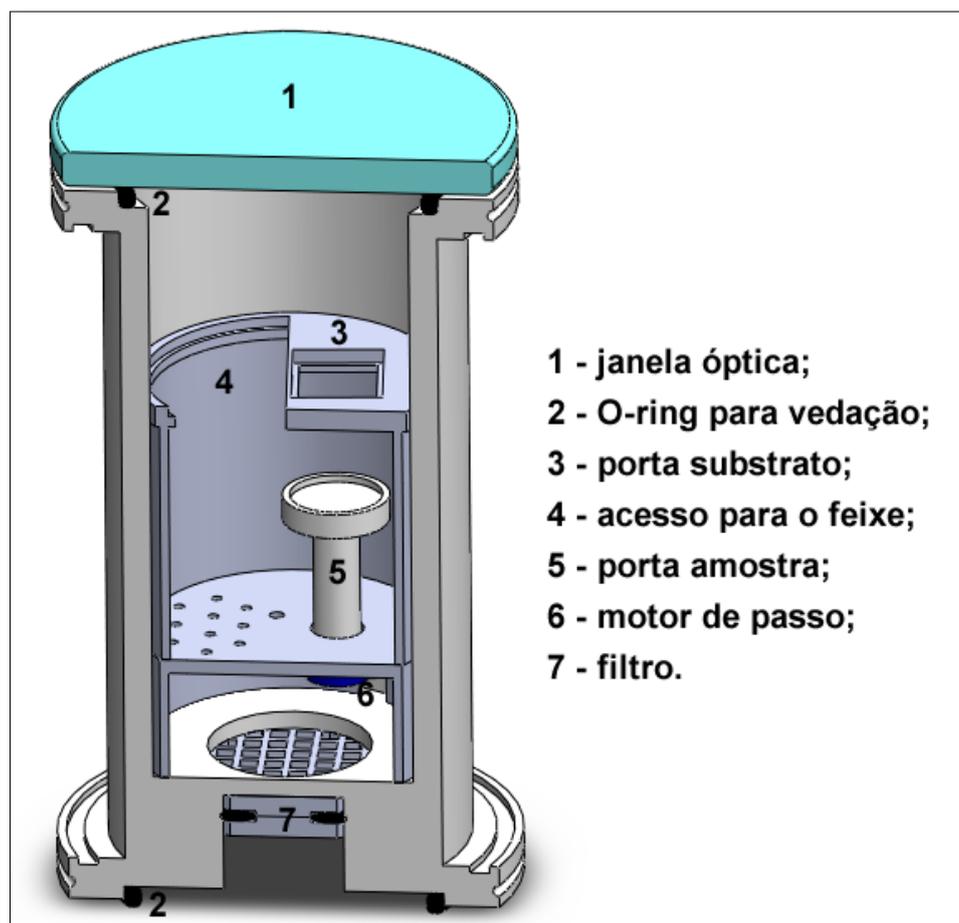


Figura 4.5 – Modelo 3D da câmara de vácuo e suas peças em corte transversal. Fonte: próprio autor.

4.1.3 Peças e equipamentos utilizados no sistema de vácuo

Devido a necessidade do uso do padrão ISO-100 no projeto da câmara, foi necessário realizar uma adaptação, dado que os equipamentos disponíveis no laboratório para montagem do sistema de vácuo eram referentes ao padrão KF-40. Assim, um conversor do padrão ISO-100 para KF-40 foi usinado a partir de um tarugo de alumínio.

O encaixe dessa peça foi realizado na flange inferior da câmara de vácuo, conforme mostra a Figura 4.6, e a vedação foi feita por um O-ring igual ao utilizado entre a janela óptica e a câmara.

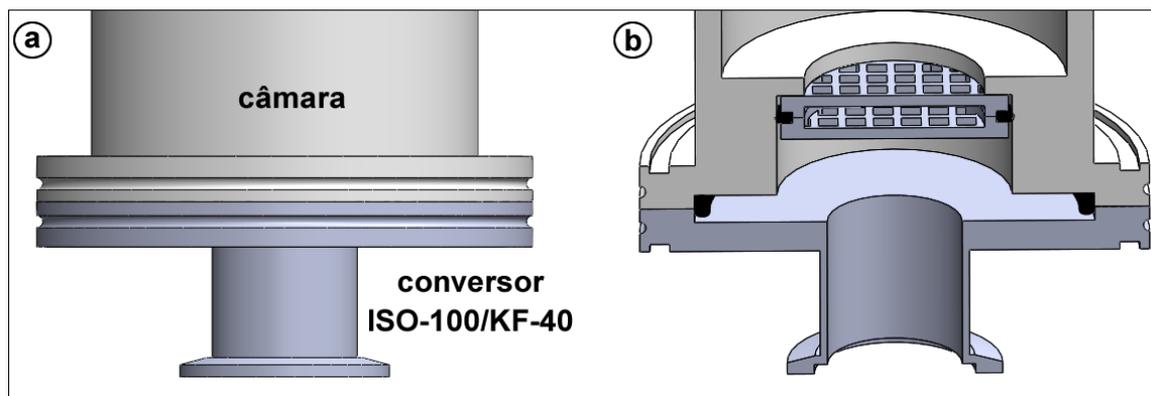


Figura 4.6 – Modelo 3D da peça utilizada para adaptação do padrão ISO-100 para KF-40.

Fonte: próprio autor.

É importante salientar que como o conversor ISO-100 para KF-40 foi posicionado logo abaixo do filtro HEPA, no caso de o filtro não funcionar corretamente na contenção do material radioativo, essa seria a primeira peça a ser contaminada. Servindo, portanto, como um indicador de dissipação de material radioativo para além da câmara de vácuo.

Para implementação do vácuo no sistema PLD, as peças desenvolvidas e apresentadas anteriormente foram conectadas a outros componentes de vácuo, conforme o esquema apresentado na Figura 4.7.

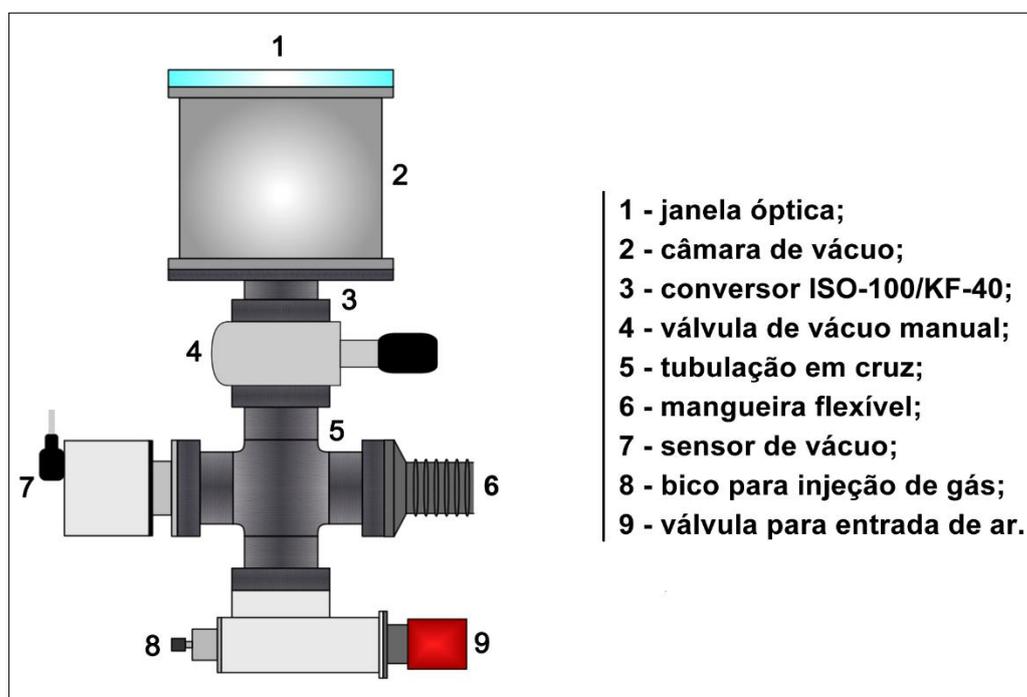


Figura 4.7 – Esquema do sistema de vácuo utilizado. Fonte: próprio autor.

Desse modo, o conjunto composto pela janela óptica, câmara e conversor ISO-100 para KF-40, foi conectado à uma válvula de vácuo manual, item 4 da Figura 4.7. Essa válvula possibilita o isolamento das peças que estão acima dela, permitindo que testes de vácuo sejam realizados sem que estas sejam consideradas. Também, permite manter a câmara em vácuo, mesmo aumentando a pressão no restante do sistema.

A válvula de vácuo, por sua vez, é conectada à uma tubulação em cruz, que permite o acoplamento de mais 3 peças no padrão KF-40. Assim, em uma das extremidades foi acoplada uma mangueira flexível, que conecta o sistema à uma estação de bombeio para vácuo, apresentada na Figura 4.8. Na outra extremidade da tubulação em cruz foi conectado um sensor de vácuo que é responsável pelo monitoramento da pressão do sistema. Ainda, em sua parte inferior, foi conectada uma peça que possibilita a entrada de ar no sistema ou a injeção de gases.



Figura 4.8 – Estação de bombeio para vácuo Pfeiffer HiCube 80 Eco. Fonte: manual do equipamento.

A estação de bombeio Pfeiffer HiCube 80 Eco utilizada no sistema PLD pode chegar a pressões menores que 10^{-8} Torr. Toda via, a obtenção de alto vácuo depende principalmente das peças utilizadas no sistema, essas devem possuir resistência à evaporação causada por baixas pressões. Como no sistema implementado foi utilizado o PVC e o PLA da impressão 3D, a obtenção

de tal ordem de vácuo é inviável, devido ao fato de que esses materiais não são resistentes à evaporação quando comparado aos materiais usualmente utilizados em sistemas de vácuo, como por exemplo o alumínio e o aço inoxidável. O que é abordado posteriormente, na seção 4.2.5, é que mesmo utilizando o PVC e o PLA, foi possível de se obter uma pressão adequada para a deposição dos filmes finos.

4.2 Montagem e funcionamento do sistema

Na seção anterior foi abordado o desenvolvimento do sistema PLD no que concerne aos componentes para implementação do vácuo e seus respectivos modelos 3D. Nesta seção será continuado o esquema de montagem, sendo apresentado os componentes responsáveis pela ablação da amostra e pela efetiva deposição dos filmes finos. Ainda, serão apresentadas as peças usinadas, assim como, o sistema final em operação.

4.2.1 Sistema laser

Para a deposição dos filmes finos foi utilizado um sistema de laser pulsado composto por uma cabeça laser modelo Pulselas-P-1064-150-HE e um *driver* modelo LDF-30-P, ambos do fabricante Alphas. O sistema de bombeio de diodo presente no *driver* fornece energia na faixa de 808 nm para a cabeça laser, o acoplamento entre ambos é feito por meio de uma fibra óptica. A Figura 4.9 apresenta o sistema laser – vale ressaltar que a imagem não está em escala, a cabeça laser possui dimensões de 40x52x140 mm e o *driver* 360x160x375 mm.

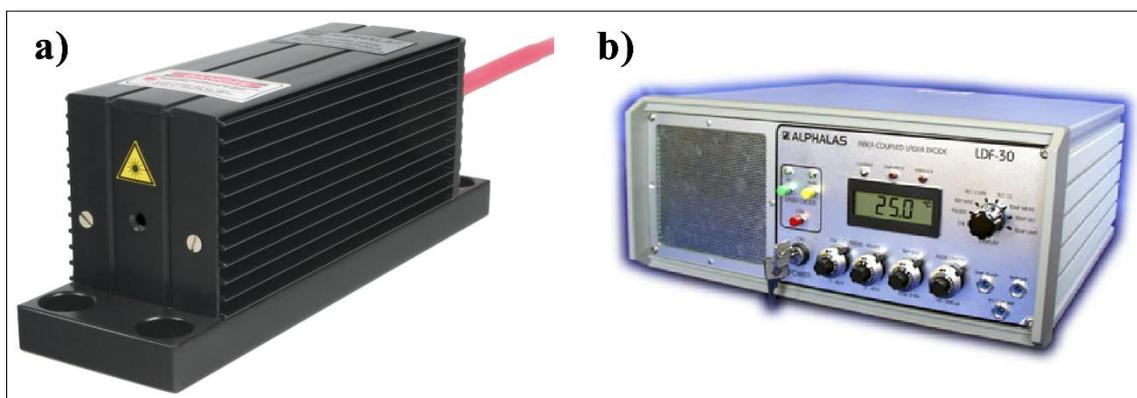


Figura 4.9 – Sistema laser utilizado. a) Cabeça laser modelo PULSELAS-P-1064-100-HE e b) *driver* LDF-30. Fonte: manual do equipamento.

O Pulselas-P-1064-150-HE fornece pulsos com energia de até 1,5 mJ, com largura temporal de 0,6 ns e potência de pico de 1,5 MW, operando a uma taxa de repetição de até 100 Hz. Algumas outras características, como o diâmetro e o perfil do feixe, são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características do laser PULSELAS-P-1064-150-HE.

Comprimento de Onda (nm)	Energia (mJ, $\pm 10\%$)	Taxa de Repetição (Hz)	Duração de Pulso (ns)	Perfil do Feixe	Diâmetro do Feixe (mm)
1064	1,500	100	0,6	TEM ₀₀	3

4.2.2 Automação do feixe e do porta amostra

Para gerar a ablação das amostras e o crescimento dos filmes finos, foi utilizado um laser pulsado emitindo em 1064 nm. O feixe laser foi direcionado para um espelho automatizado, que foi empregado na sua movimentação, conforme apresentado na Figura 4.10. Após ser refletido pelo espelho, o feixe passa por uma lente plano-convexa, com comprimento focal de 120 mm, sendo que a lente foi posicionada de modo que o ponto focal coincida com a superfície da amostra. Uma fluência de 65 J/cm² no ponto focal, foi aplicada para a ablação do alvo – esse valor foi calculado através da Equação 3.9, utilizando-se o diâmetro e a energia do feixe apresentado na Tabela 4.1 e a distância focal.

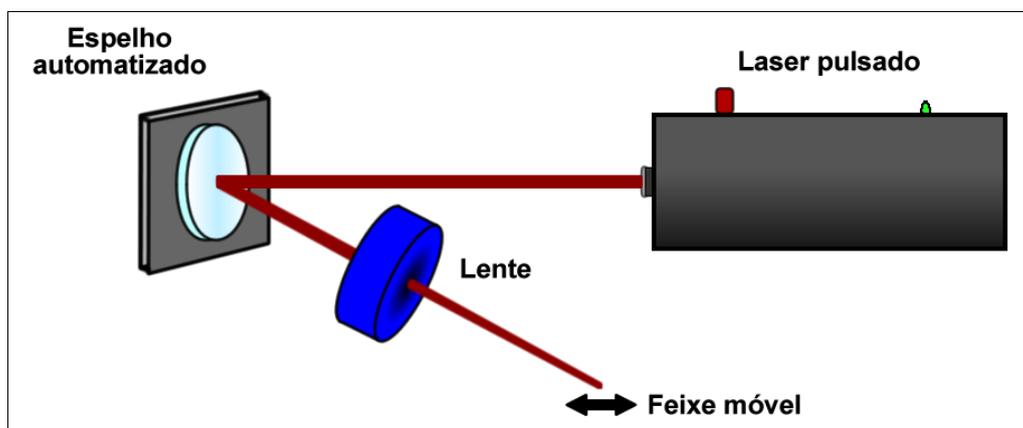


Figura 4.10 – Esquema de movimentação e focalização do feixe. Fonte: próprio autor

Ressalta-se que foi utilizado um espelho do fabricante Thorlabs, modelo BSW41-1064, próprio para refletir o comprimento de onda emitido pelo laser,

1064 nm. Ainda, para que se pudesse realizar o controle do feixe, movimentando-o de forma bidirecional através da superfície da amostra, o suporte do espelho foi automatizado, conforme apresentado na Figura 4.11.



Figura 4.11 – Suporte para espelho acoplado com motor de passo 28BYJ-48. Fonte: próprio autor.

A automação do suporte do espelho foi realizada através do acoplamento de um motor de passo 28BYJ-48, este foi conectado a um *driver* de chip ULN2003 e controlado com o uso de um microcontrolador Arduino. Sendo que, as peças destinadas à fixação do motor foram desenhadas em um *software* CAD e obtidas via impressão 3D.

Similarmente, para que fosse coberta um área significativa da superfície do alvo durante a ablação, o porta amostra foi desenhado de forma a se acoplar um motor de passo e a automação foi feita utilizando os mesmos equipamentos descritos no parágrafo anterior. A associação da rotação do porta amostra com a translação do feixe, garante uma área de processamento similar à apresentada na Figura 4.12.

Portanto, o movimento de rotação do porta amostra juntamente com a translação do feixe altera o perfil de sobreposição dos pulsos na superfície do alvo, não permitindo que a evaporação cesse devido a formação de uma cavidade ocasionada pela incidência de muitos pulsos em um mesmo ponto da superfície.

Considerando que somente a movimentação do feixe fosse empregada para realizar a ablação da superfície do alvo, haveria um padrão unidimensional de processamento, ou seja, uma linha. Por outro lado, se o feixe fosse focalizado

na superfície do alvo e este fosse rotacionado, a região ablacionada seria similar a uma circunferência. Portanto, associando ambos os movimentos, há a formação de uma área circular de processamento, item b da Figura 4.12. Assim, a deposição do filme é otimizada, sendo que a automação das partes garante o emprego de uma maior área de ablação, o que influi em uma área deposição maior e mais homogênea.

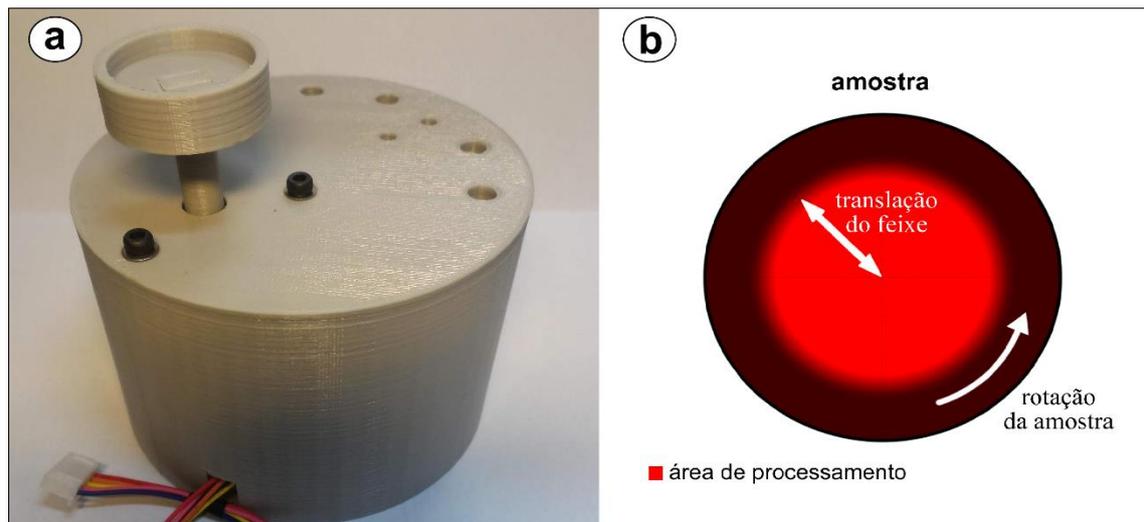


Figura 4.12 – a) Peça de suporte destinada à parte interna da câmara de vácuo. Esta contém um motor de passo acoplado ao porta amostra. b) A região em vermelho representa a área da superfície do alvo que será ablacionada. Fonte: próprio autor

4.2.3 Processamento do alvo

A Figura 4.13 esquematiza o arranjo do interior da câmara de vácuo utilizada no sistema PLD durante sua operação. Nesse esquema o feixe adentra a câmara através da janela óptica, tendo seu ponto focal coincidindo aproximadamente com a superfície da amostra radioativa.

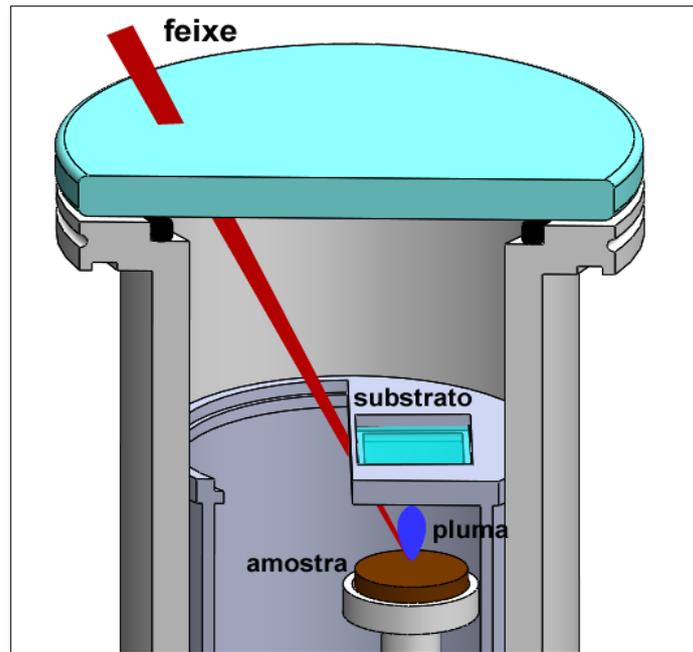


Figura 4.13 – Modelo 3D do esquema de ablação no interior da câmara. Fonte: próprio autor

Ressalta-se que o alvo é rotacionado devido à ação do motor de passo e o feixe é movimentado sobre a superfície do material, garantindo um melhor processo de remoção do material.

Desse modo, ablação ocorre gerando plumas de plasma em toda região processada, a pluma é representada em azul na Figura 4.13. Estas, expandem-se atingindo o substrato, que é uma lamínula posicionada no porta substrato, gerando então a deposição do filme fino radioativo. O processo de ablação também gera aerossóis, partículas de material radioativo que são dispersas, contaminando todo o interior da peça. A função do filtro que foi conectado na entrada/saída de ar da câmara é efetuar a retenção dessas partículas, evitando que as demais peças do sistema de vácuo sejam contaminadas.

4.2.4 Câmara desenvolvida

Uma das propostas do desenvolvimento do sistema PLD para crescimento de filmes finos radioativos, foi a obtenção de uma câmara de vácuo de fácil reposição. Visto que, é na câmara onde ocorre o processamento do material radioativo, sendo inevitável sua contaminação. Portanto, é de suma importância que o sistema seja versátil nesse quesito. Podendo a câmara contaminada ser encaminhada à gestão de rejeitos radioativos, sendo facilmente substituída por outra. Para isso, essa parte do sistema foi desenvolvida com materiais de baixo custo e de fácil reposição. Basicamente utilizou-se PVC, para a usinagem da

estutura da câmara, e PLA (Poliácido Lático), polímero utilizado na impressão 3D.

Dessa forma, invólucro para o filtro foi impresso em PLA, como mostra a Figura 4.14. No interior dessa peça foi inserido um filtro HEPA Whatman EPM 2000, que possui uma eficiência de retenção de 99,95% para partículas com até $0,3 \mu\text{m}$. Essa peça foi posicionada na câmara seguindo as especificações apresentadas na seção 4.1.

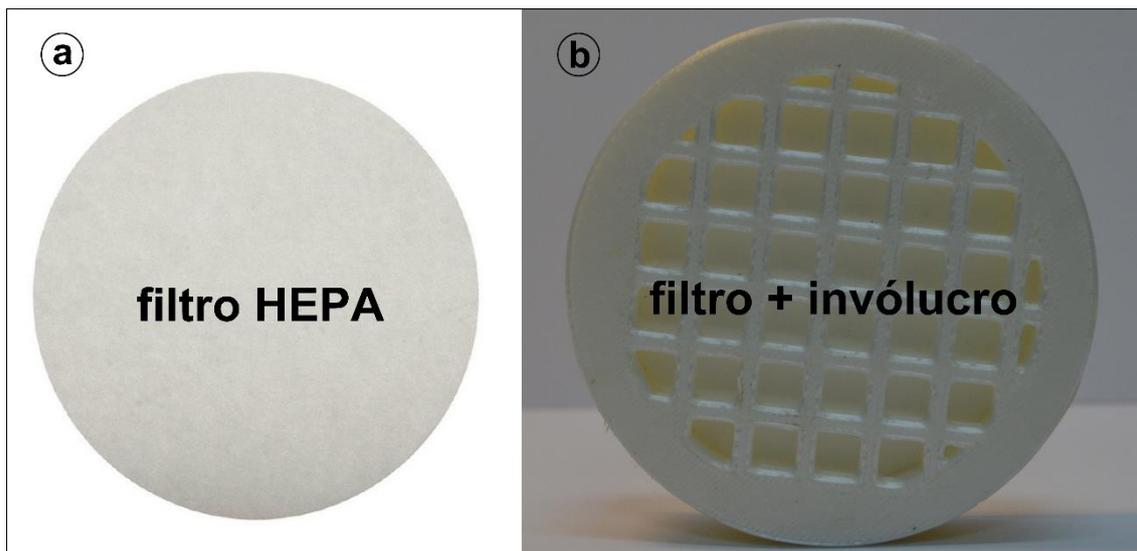


Figura 4.14 – a) Filtro Whatman™ EPM 2000. b) Invólucro impresso em PLA com o filtro HEPA em seu interior. Fonte: próprio autor.

A Figura 4.15 apresenta a câmara de vácuo usinada, nesta tem-se posicionados a janela óptica e o O-ring para vedação, conforme descrito anteriormente. Sendo que, a fiação saindo da câmara foi plugada no driver ULN2003, para alimentação e controle do motor de passo conectado ao porta amostra.

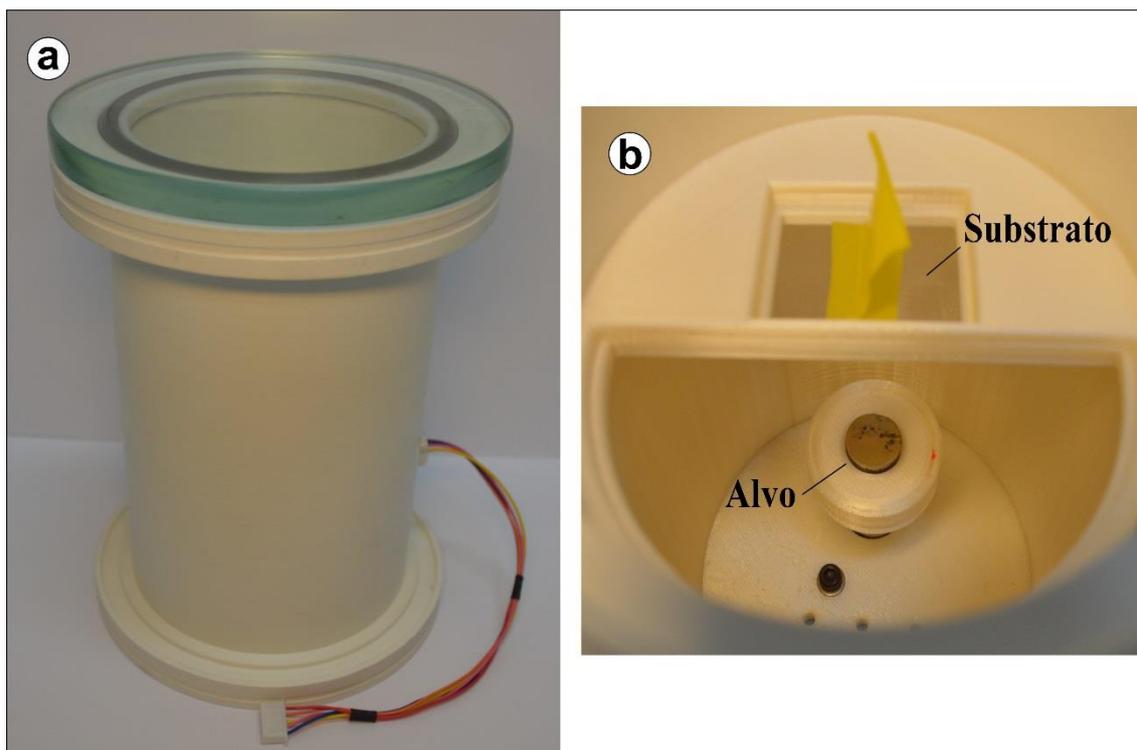


Figura 4.15 – a) Câmara destinada ao processamento do material radioativo. b) Vista interna da câmara, com alvo posicionado no porta amostra e o substrato posicionado no suporte.

Fonte: próprio autor.

Na Figura 4.15 b, disposto sobre o porta amostra, tem-se um alvo de Níquel de 13 mm de diâmetro e 3 mm de espessura – a escolha desse material para o crescimento dos primeiros filmes finos se deve à possibilidade de utilização de seu isótopo ^{63}Ni para o desenvolvimento de baterias betavoltaicas. O suporte para substrato foi posicionado a 3 cm acima do alvo e lamínulas de 32×26 mm foram utilizadas para o crescimento dos filmes. O alvo apresentado na Figura 4.15 não era radioativo, este foi utilizado para testes iniciais de ablação e crescimento de filmes finos. Portanto, somente após esses testes iniciais de deposição de filmes convencionais, que foi utilizado um alvo radioativo de meia-vida curta para o crescimento dos filmes finos radioativos.

4.2.5 Teste de vácuo

São duas as principais variáveis utilizadas para maximizar o processo de crescimento de um filme fino: tempo de deposição e livre caminho médio. Como o tempo de deposição é uma variável de fácil controle, resta realizar uma análise mais detalhada a respeito do livre caminho médio empregado no crescimento dos filmes finos.

A pressão no interior da câmara influencia diretamente no processo de deposição, uma vez que, a implementação de vácuo no ambiente de crescimento do filme fino permite a diminuição da interação de gases reativos, como o oxigênio, com o filme. Além disso, como o livre caminho médio é inversamente proporcional à pressão empregada, a qualidade do vácuo influi no aumento desta variável, propiciando que as partículas a serem depositadas cheguem efetivamente ao substrato¹⁸.

Para compreender o desempenho da estação de bombeio em relação ao sistema PLD desenvolvido, foi levantado o perfil da despressurização, Figura 5.6. Apesar de a estação bombeio Pfeiffer HiCube 80 Eco poder empregar vácuo de até 10^{-8} mbar em alguns sistemas específicos, era esperado que a qualidade do vácuo fosse significativamente inferior para o sistema proposto. Isso devido à utilização de materiais com o PVC e o PLA para a construção da câmara, quais podem evaporar quando submetidos à baixas pressões.

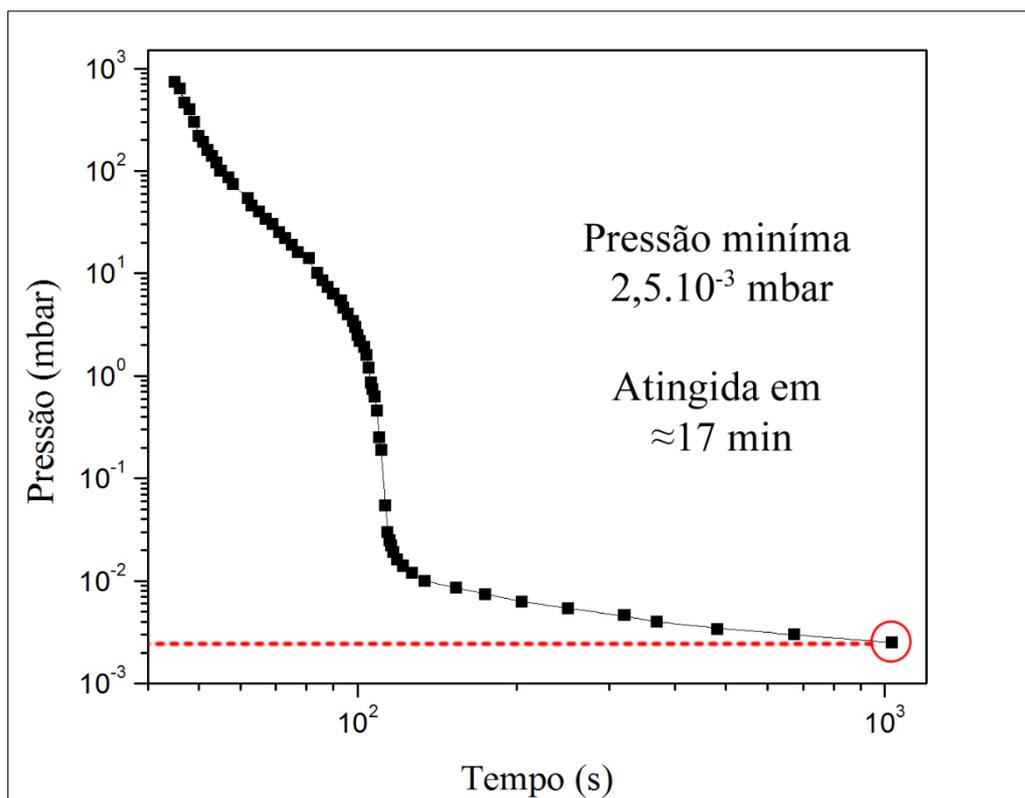


Figura 4.16 – Desempenho da estação de bombeio Pfeiffer HiCube 80 Eco para o sistema de vácuo implementado. Fonte: próprio autor.

Pode-se observar a partir do gráfico acima que, apesar da utilização de materiais que não são adequados para sistemas de vácuo, ainda foi possível a obtenção de uma despressurização da ordem de 10^{-3} mbar, que foi medida na região da tubulação em cruz conforme apresentado na Figura 4.7.

Ainda, um outro ponto levantado durante o desenvolvimento do trabalho, é que devido à evaporação do PVC e PLA ocasionada em razão da baixa pressão, o vácuo dentro da câmara poderia não ser o mesmo que estaria sendo medido no ponto onde o sensor foi instalado. Por esse motivo também foi necessário medir a pressão na câmara de vácuo, para isso foi utilizado um sensor Pfeiffer PKR 251, juntamente com uma peça que foi usinada em PVC e acoplada na flange superior da câmara, região destinada à janela óptica.

Dessa forma, apesar de não ser possível a utilização desse segundo sensor durante a ablação, pois este impediria a propagação do feixe, foi possível associar a pressão mínima medida pelo sensor principal, acoplado à tubulação em cruz, com a pressão mínima dentro da câmara. Assim, observou-se que quando a pressão do sensor principal estabilizava em $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, a pressão dentro da câmara na verdade era de $6,1 \cdot 10^{-3}$ mbar, ligeiramente maior.

A importância de se aferir precisamente a pressão dentro da câmara é que esta revela qual o livre caminho médio real das partículas ejetadas durante a ablação, assim, o vácuo tem que ser suficiente para que o livre caminho médio seja maior ou igual à distância entre o alvo e o substrato.

Colisões do material ablacionado com gás presente na câmara ocasiona a perda de energia dos espécimes da pluma de plasma. Assim, quanto maior for a quantidade de colisões, maior será a perda de energia cinética das partículas e menor será seu alcance. O livre caminho médio, definido como a distância média percorrida por uma partícula entre duas colisões sucessivas⁶⁰, pode ser expresso pela Equação 4.1.

$$\bar{l} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi P d^2} \quad (4.1)$$

onde, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, P é a pressão do gás e d é o diâmetro das partículas.

Os materiais processados no sistema PLD (Ni e Cu) possuem aproximadamente o mesmo diâmetro atômico. Portanto, a Figura 4.17 apresenta a curva de livre caminho médio, a uma temperatura de 25 °C, para esses materiais.

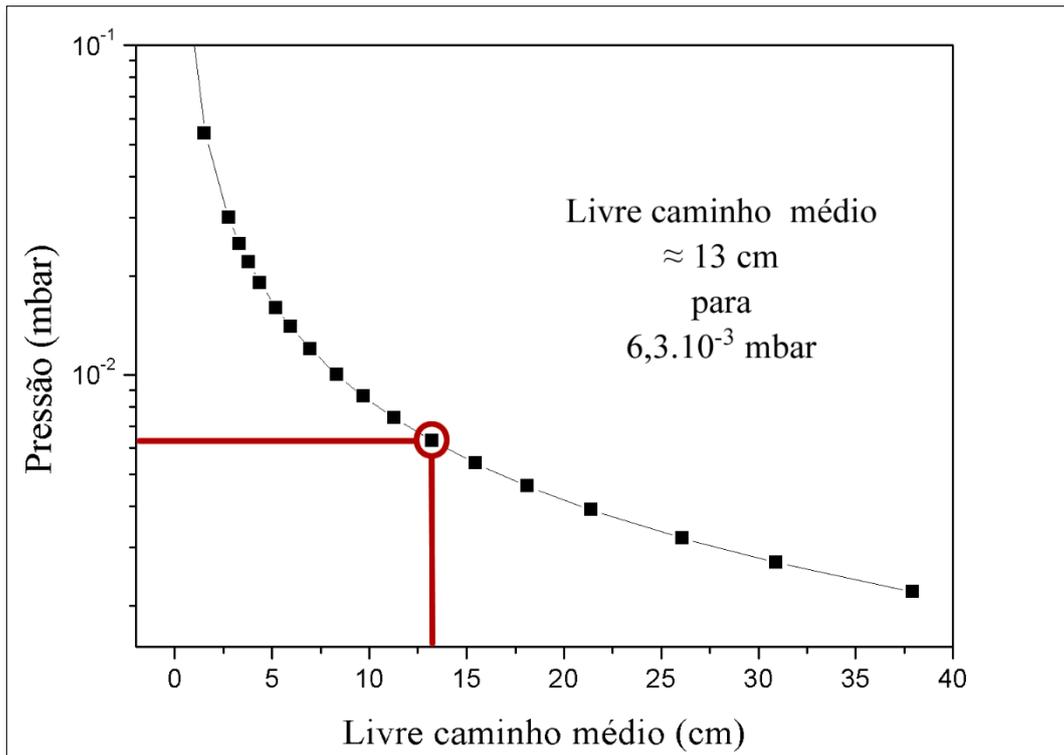


Figura 4.17 – Livre caminho médio para a pressão mínima alcançada no sistema. Fonte: próprio autor.

O livre caminho médio de 13 cm, alcançado para a pressão mínima do sistema, de $6,1 \cdot 10^{-3}$ mbar, é aproximadamente quatro vezes maior do que a distância utilizada entre o alvo e o substrato. Sendo assim, suficiente para a deposição dos filmes finos.

4.2.6 Sistema PLD

O sistema PLD foi montado conforme detalhado anteriormente e após o teste referente ao vácuo obtido no sistema, foi realizado os primeiros ensaios de ablação e deposição. Assim sendo, a Figura 4.18 é referente ao esquema do sistema de focalização e movimentação do feixe apresentado na Figura 4.10.

No que se refere à câmara associada ao sistema de vácuo, o sistema implementado é apresentado na Figura 4.19.

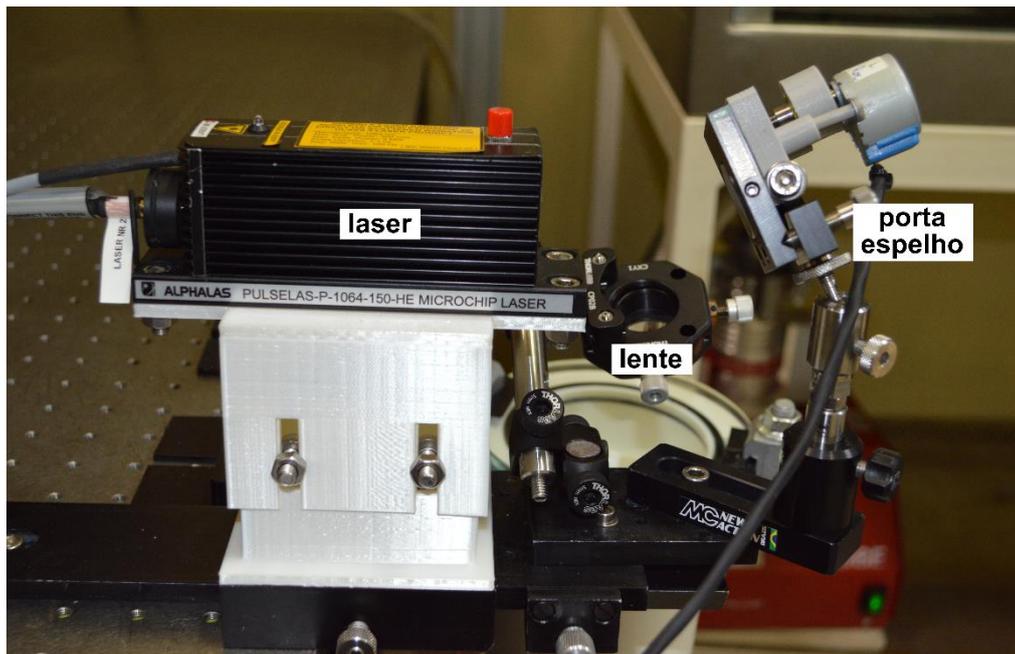


Figura 4.18 – Sistema de focalização e movimentação do feixe. Fonte: próprio autor.

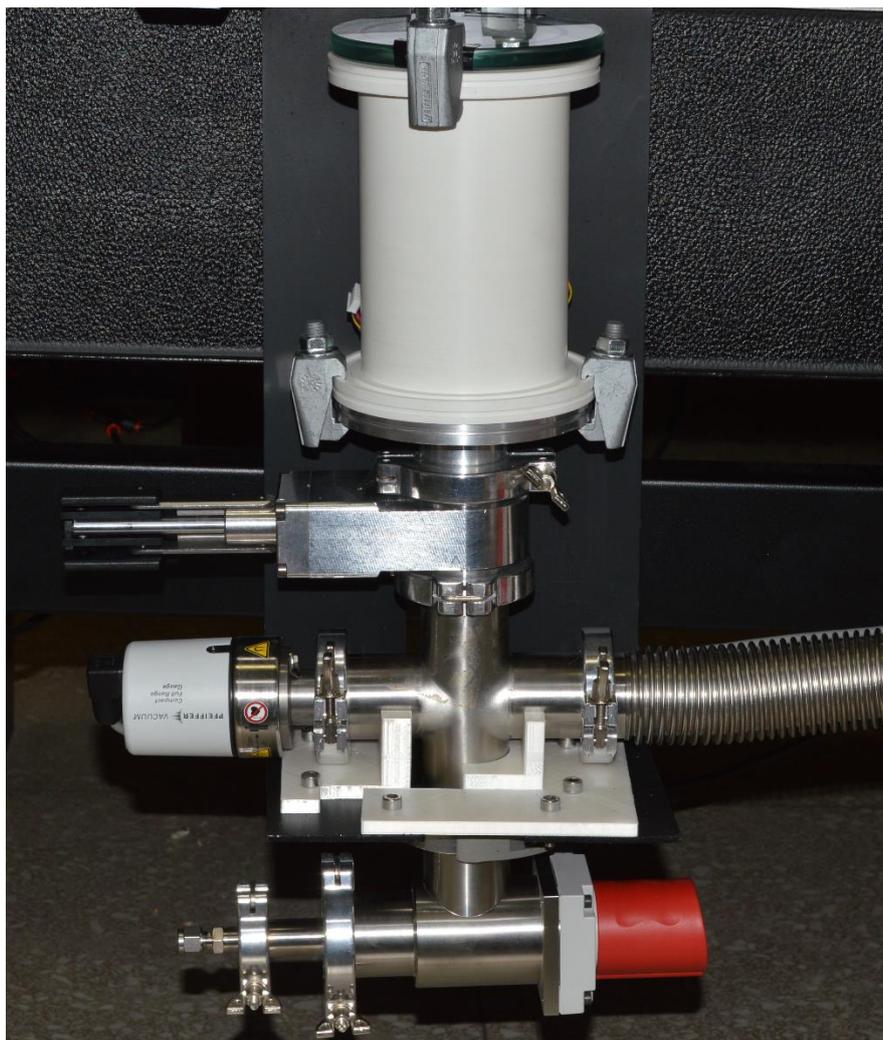


Figura 4.19 – Câmara acoplada ao sistema de vácuo. Fonte: próprio autor.

Desse modo, com o sistema montado foram realizados os primeiros testes de crescimento de filmes finos. Sendo que, a Figura 4.20 apresenta o processo de crescimento de um filme de Níquel.



Figura 4.20 – Processamento do alvo no sistema desenvolvido. Fonte: próprio autor.

Na Figura 4.20 pode-se ver em azul a pluma de plasma gerada durante a ablação da amostra. Após algum tempo de processamento do alvo foi possível notar que o substrato, que era transparente, apresentou uma certa opacidade, indicando que a deposição do material estava sendo efetiva.

4.3 Simulações da perda de energia de partículas alfa e beta(-)

A proposta do desenvolvimento do sistema PLD advém da necessidade da obtenção de filmes finos radioativos para o futuro desenvolvimento de

baterias alfavoltaicas e betavoltaicas, portanto é natural que materiais emissores alfa e beta(-) sejam processados no sistema.

Assim, antes de efetivamente se processar uma amostra radioativa para o crescimento de filmes finos, foram realizadas algumas simulações referentes à interação dessas radiações com o PVC e vidro, materiais que foram utilizados na confecção da câmara de vácuo. Para isso, utilizou-se os softwares Astar e Estar, fornecidos pelo NIST, estes têm como base as equações para perda de energia apresentadas no tópico 3.4.3.

Com base nessas simulações para perda de energia e conhecendo das espessuras dos materiais que constituem a câmara, pôde-se obter um patamar de energia no qual as espessuras utilizadas são suficientes para frear completamente as partículas alfa e beta(-) emitidas.

4.3.1 Perda de energia de partículas alfa no PVC e vidro

A perda de energia para partículas alfa no PVC, calculada através do software ASTAR, é apresentada Figura 4.21.

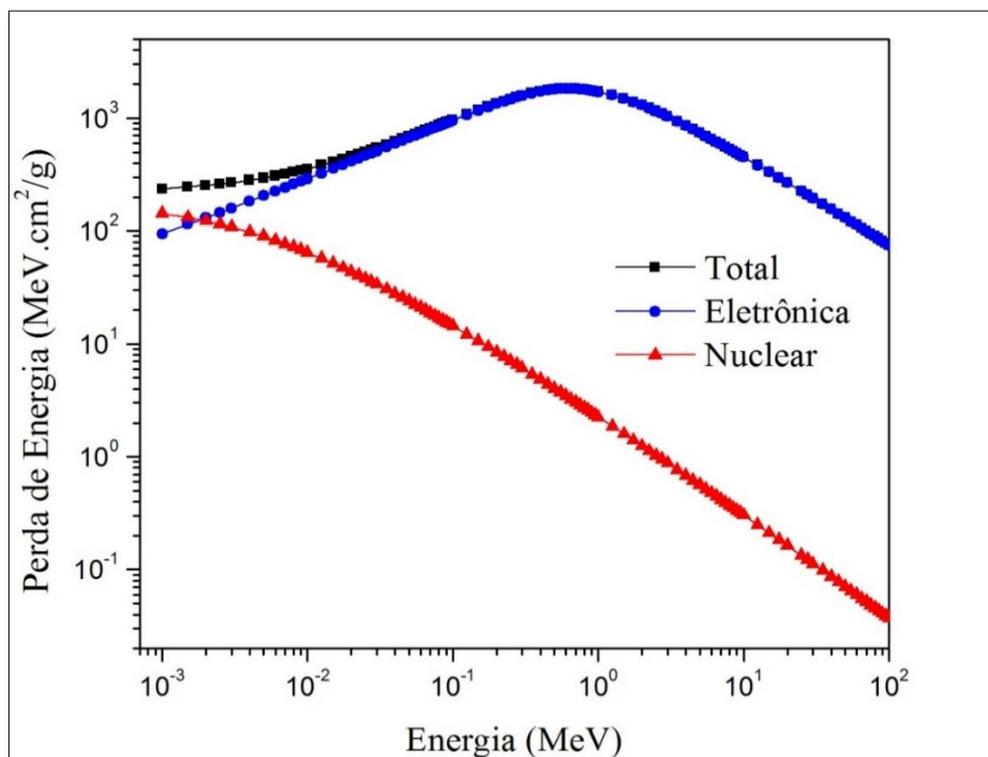


Figura 4.21 – Perda de energia por interação nuclear, eletrônica e total para partículas alfa no PVC. Fonte: próprio autor.

Pode-se observar que a perda de energia devido interação nuclear deixa de ser maior do que a perda eletrônica, para partículas com energia cinética maior que 0,002 MeV, decaindo ligeiramente com o aumento da energia da partícula. Sendo que, a partir de 0,01 MeV praticamente toda a perda de energia é devido as interações entre a partícula alfa e os elétrons do meio.

A partir dos dados para curva da perda de energia apresentada na Figura 4.21, foi possível definir a penetração das partículas alfa no PVC em função de suas respectivas energias cinéticas, conforme apresentado na Figura 4.22. Portanto, conhecendo a energia da radiação alfa emitida pelos isótopos de interesse, é possível saber qual será sua penetração.

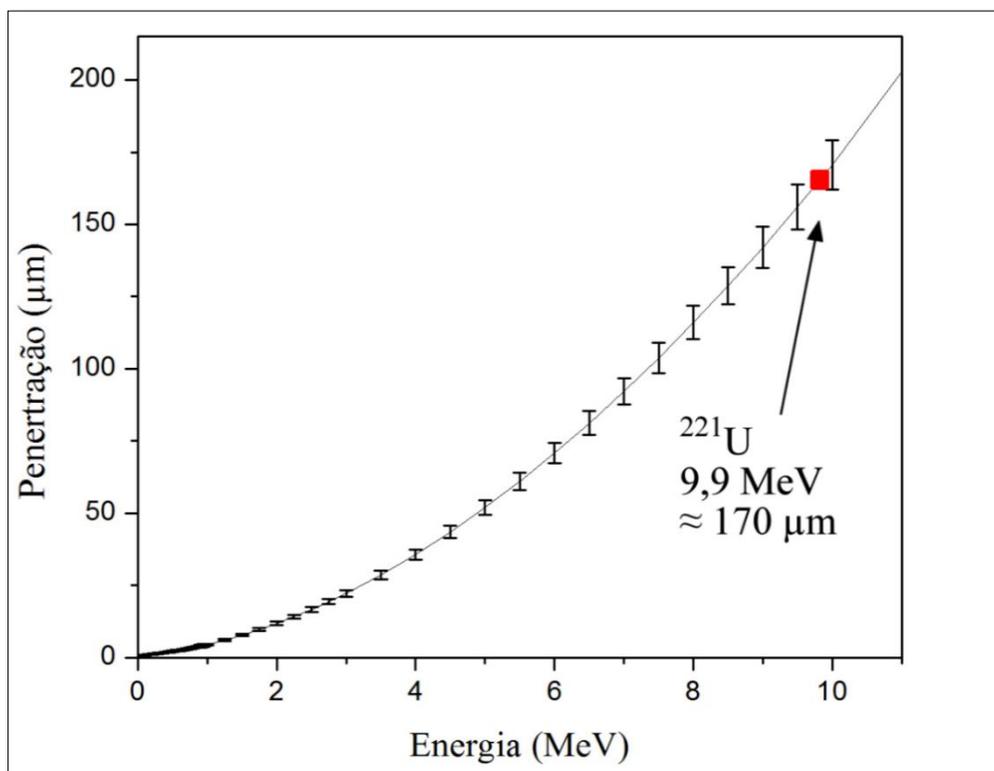


Figura 4.22 – Poder de penetração das partículas alfa no PVC. Uma das radiações alfa com maior energia, emitida pelo radioisótopo ^{221}U , tem um poder de penetração de apenas 170 μm nesse material. Fonte: próprio autor.

Devido a sua elevada massa de repouso e carga $+2e$, as partículas alfa interagem fortemente com a matéria. A partir do gráfico acima, pode-se observar que a radiação proveniente de emissores como $^{210}_{84}\text{Po}$ e $^{238}_{94}\text{Pu}$ e $^{241}_{95}\text{Am}$, materiais utilizados para o desenvolvimento de baterias nucleares⁹ e apresentados na Tabela 3.2, tem uma penetração de cerca de apenas 60 μm no material. Até mesmo para o $^{221}_{92}\text{U}$, radioisótopo qual a radiação alfa possui uma das maiores energias, a penetração é baixa, uma vez que um invólucro mais espesso que

170 μm é suficiente para barrar a radiação alfa emitida por esse material. Portanto, a espessura de PVC utilizado na produção da câmara é capaz de frear a radiação alfa emitida por qualquer radioisótopo.

Conforme apresentado na seção 4.1, a janela óptica do sistema PLD é constituída 10 mm de vidro convencional. Dessa forma, também foi necessário definir qual a perda de energia e a penetração das partículas alfa nesse material. A Figura 4.23 apresenta a perda de energia para partículas alfa no vidro.

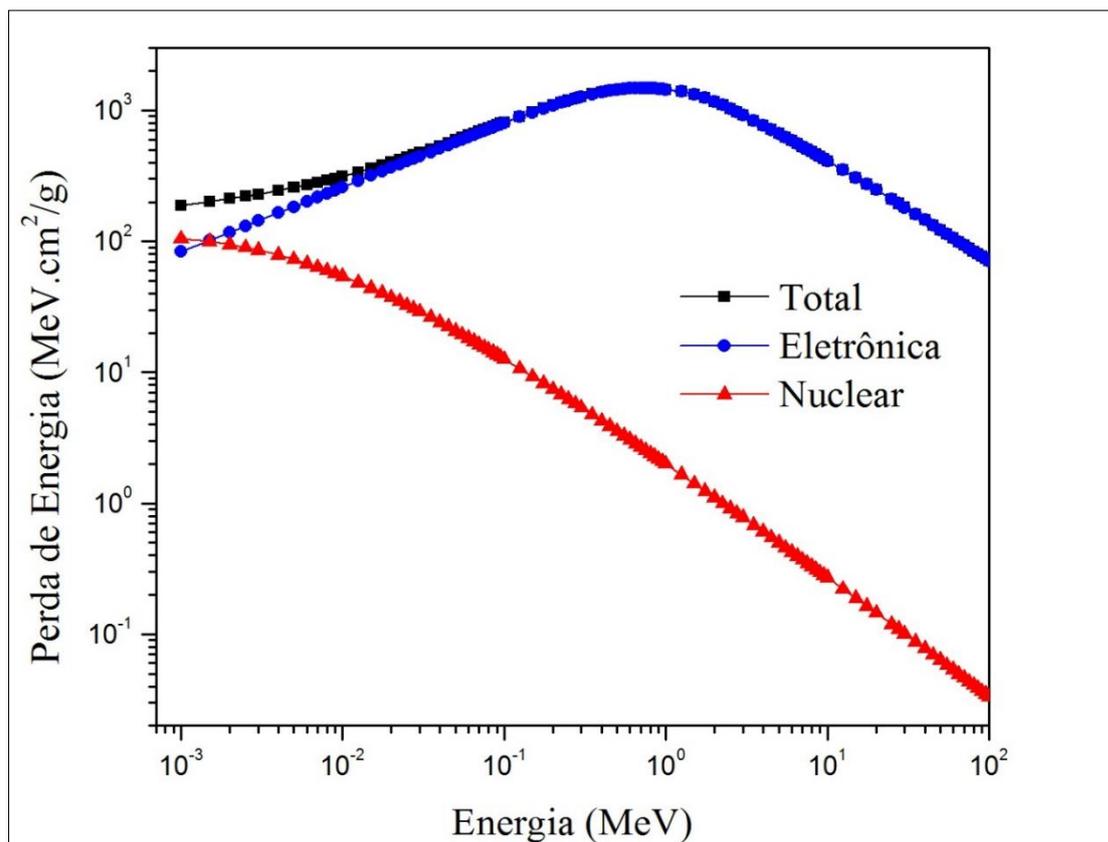


Figura 4.23 – Perda de energia por interação nuclear, eletrônica e total para partículas alfa no vidro. Fonte: próprio autor.

Comparando as Figuras 4.21 e 4.23, é possível observar que a perda de energia de partículas alfa em ambos os materiais possui um comportamento muito semelhante. Apesar de que o poder de penetração das partículas alfa no vidro é ligeiramente menor que no PVC, conforme apresentado na Figura 4.24. Assim, enquanto 170 μm de PVC é necessário para frear os 9,9 MeV da radiação alfa emitida pelo ^{221}U , a mesma energia pode ser freada por apenas 109 μm de vidro.

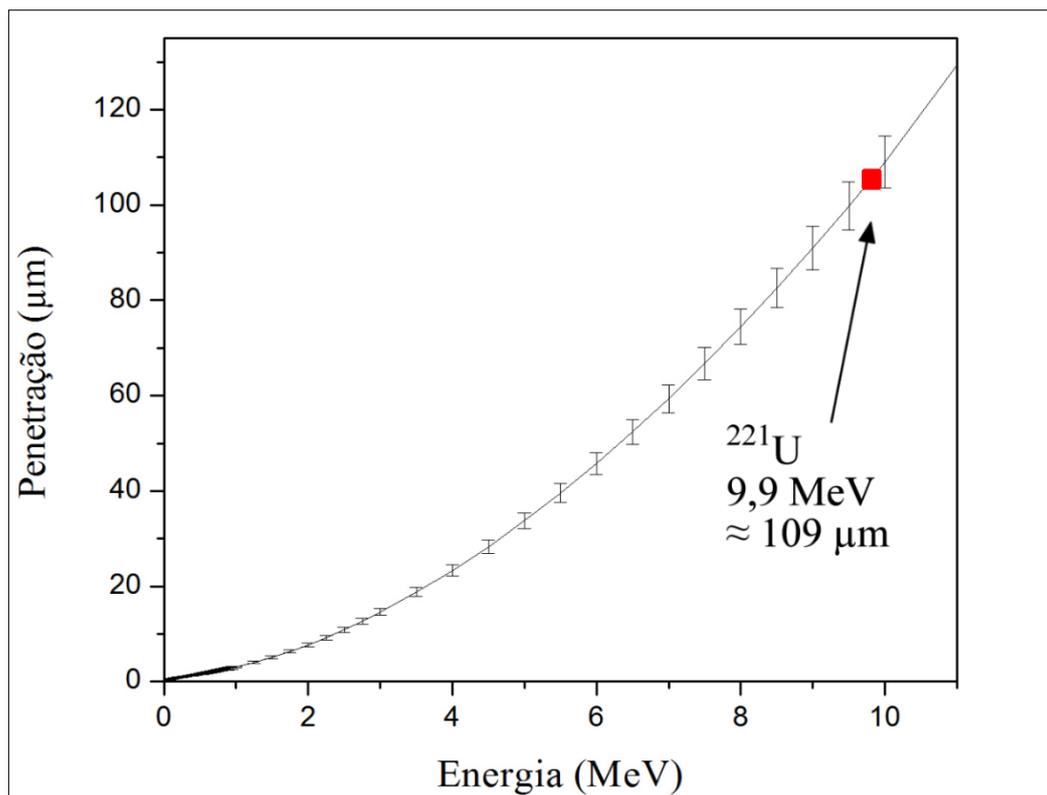


Figura 4.24 – Poder de penetração das partículas alfa no vidro. Nesse material a radiação alfa emitida pelo ^{221}U tem um poder de penetração menor do que no PVC, apenas 106 μm . Fonte: próprio autor.

Salienta-se que o ^{221}U foi utilizado acima apenas como forma de comparação, partindo do fato que esse é um dos materiais que emite radiação alfa com uma das maiores energia. Portanto, definindo-se a espessura de penetração para a radiação alfa desse radioisótopo, a mesma será suficiente para frear a radiação alfa emitida por qualquer outro radioisótopo.

Dessa forma, sabendo que foi utilizado 7,5 mm de PVC para a parede da câmara e 10 mm de vidro na janela óptica, o sistema PLD não apresenta nenhuma restrição quanto à radiação alfa, sendo que essas espessuras são suficientes para conter a radiação alfa emitida por qualquer radioisótopo.

4.3.2 Perda de energia de partículas beta(-) no PVC e vidro

A perda de energia de partículas beta(-) no PVC, apresentada na Figura 4.25, mostra um comportamento ligeiramente diferente quando comparada com ao gráfico de perda de energia de partículas alfa para o mesmo material. Ainda, pode-se observar na Figura 4.25 que a perda através da emissão de radiação bremsstrahlung passa a ser significativa a partir de

aproximadamente 10 MeV, o que é de ser esperar, pois para baixas energias cinéticas, menor é a desaceleração do elétron ao penetrar em um material e conseqüentemente há uma menor emissão de radiação⁶¹. Também, para energias abaixo de 2 MeV, praticamente toda a perda é devido excitações atômicas e ionizações (perdas via colisões).

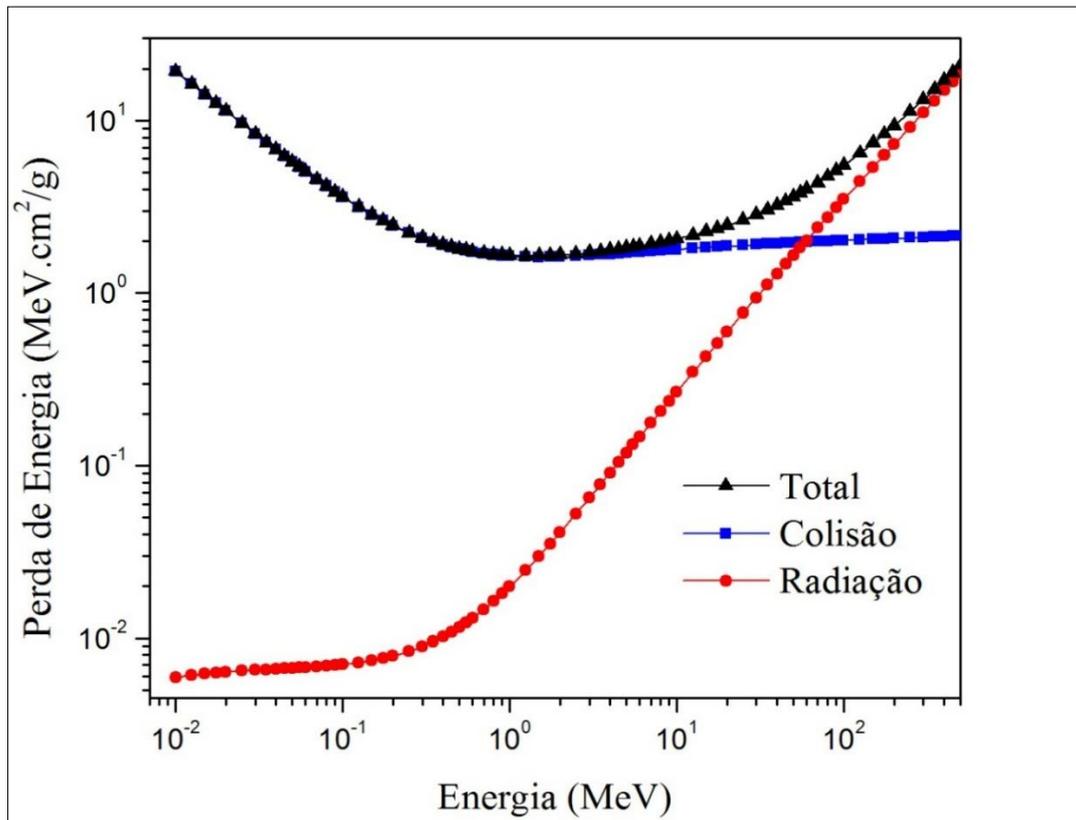


Figura 4.25 – Perda de energia por colisão, radiação e total de partículas beta(-) no PVC.
Fonte: próprio autor.

Diferente da radiação alfa, na qual há a possibilidade de se trabalhar com praticamente todos emissores, a radiação beta(-) tem uma penetração significativamente maior no material de interesse. Sendo necessário definir um limiar máximo de energia, no qual a espessura da parede da câmara é suficiente para frear completamente a radiação beta(-).

A Figura 4.26 apresenta a penetração de partículas beta(-) no PVC.

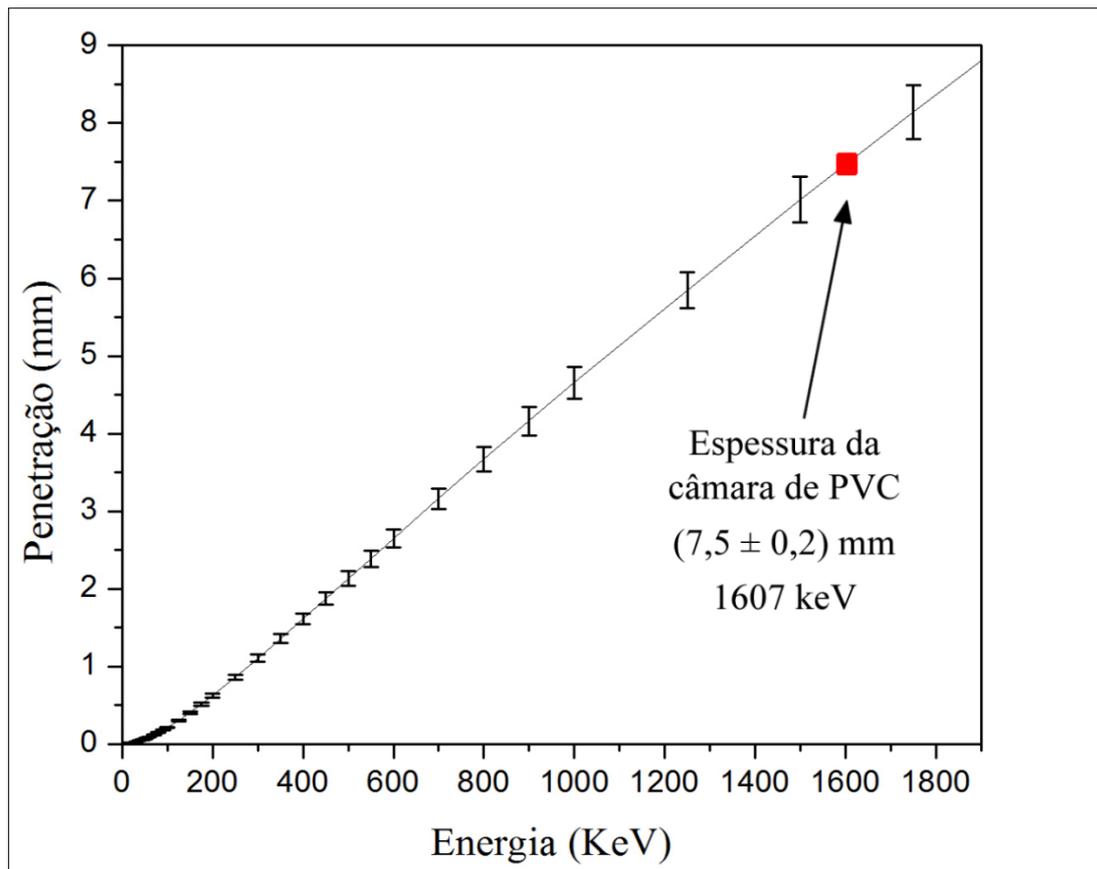


Figura 4.26 – Penetração de partículas beta(-) no PVC. Em vermelho temos a energia máxima das partículas beta(-) que a espessura da câmara poderá conter. Fonte: próprio autor.

Considerando os 7,5 mm de espessura da parede de PVC da câmara, a energia máxima das partículas beta(-) que serão completamente freadas por essa espessura é de 1.607 keV. Assim, qualquer radioisótopo que emita radiação beta(-) com energia menor que 1.607 keV, pode ser utilizado na câmara.

Na Figura 4.27, pode-se observar que a energia das partículas beta(-) necessária para penetrar os 10 mm de espessura da janela óptica é de 3.439 keV. Comparando-se a espessura de PVC e vidro necessária para frear elétrons com energia cinética de 1.607 keV, tem-se 7,5 mm e 4,6 mm, ou seja, a perda de energia no vidro é maior que no PVC. Portanto, define-se que em relação à radiação beta(-), os radioisótopos a serem utilizados no sistema devem emitir partículas com energia menor ou igual a 1.607 keV. Isso garante que a radiação beta(-) emitida será completamente absorvida pela câmara.

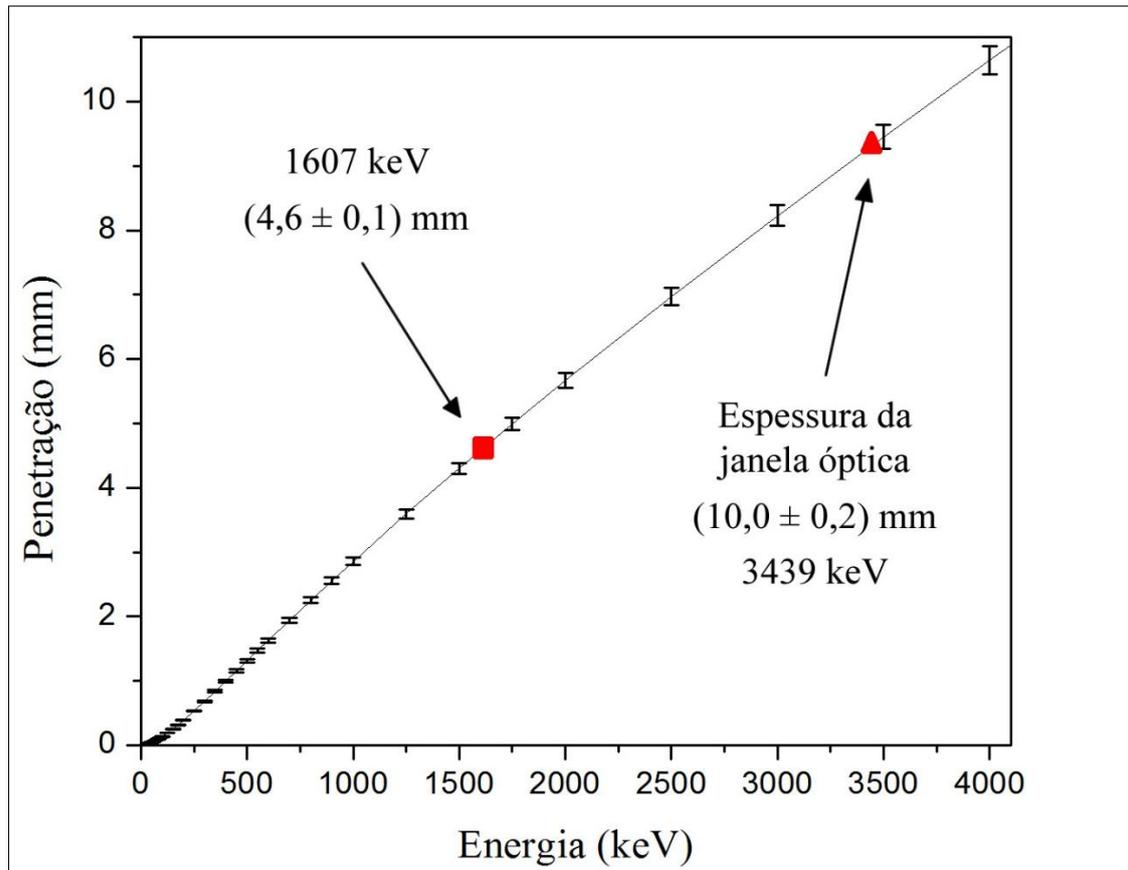


Figura 4.27 – Penetração de partículas beta(-) no vidro. No triângulo vermelho se tem a energia máxima das partículas beta(-) que a espessura da janela óptica conseguirá conter. No quadrado vermelho uma comparação da energia de a espessura da câmara de PVC pode conter. Fonte: próprio autor.

Apesar de se definir essas condições para a contenção dessas radiações, muitos dos emissores alfa e beta(-) possuem radiação gama associada em seu decaimento e como essa é uma radiação eletromagnética, é muito mais difícil realizar sua atenuação. Dessa forma, mesmo que se contenha ou se mitigue a radiação alfa ou beta(-), ainda haverá dose referente à radiação gama associada. Portanto, o procedimento mais seguro é manter distância do sistema enquanto este estiver processando o material radioativo ou a se câmara estiver contaminada.

4.3.3 Radioisótopo Níquel-63

O radioisótopo ^{63}Ni , por se tratar emissor beta(-) puro, de baixa energia (66.945 ± 0.004 keV) e com meia-vida longa (101.1 ± 1.4 anos)⁶², tem suscitado diversos estudos que visam sua aplicação no desenvolvimento de baterias

nucleares betavoltaicas^{48; 54; 63; 64} – através de conversão direta, tais dispositivos transformam a radiação emitida por um isótopo em energia elétrica.

Um conceito importante de ser definido quando o tema são as baterias nucleares de conversão direta é a auto-absorção, que é o processo em que parte da radiação emitida por um radioisótopo é absorvida por ele mesmo. Nesse contexto, a espessura na qual as partículas emitidas perderão completamente sua energia é o valor da penetração dessas no próprio material emissor. Portanto, para aplicações de filmes finos radioativos, há uma certa espessura em que a energia das camadas mais externas do filme é completamente absorvida pelo mesmo.

Partindo desse conceito, a Figura 4.28 considera um filme fino de espessura N , discretizado em 6 camadas com a mesma espessura. Desse modo, se supõe que: apenas a camada mais inferior emite radiação beta(-); as emissões ocorrem somente no sentido positivo do eixo z ; as partículas emitidas possuem a mesma energia; e a espessura total do material é suficiente para que a energia cinética das partículas seja completamente absorvida (valor da penetração das partículas no material). Nestas condições, os elétrons provenientes do decaimento beta(-) passarão para a segunda camada com um pouco menos da velocidade que possuíam anteriormente e perderão mais e mais velocidade ao longo do trajeto. De forma que, ao chegar na sexta camada os elétrons praticamente não possuem mais energia cinética e a espessura da camada n_6 é suficiente para desacelera-los completamente.

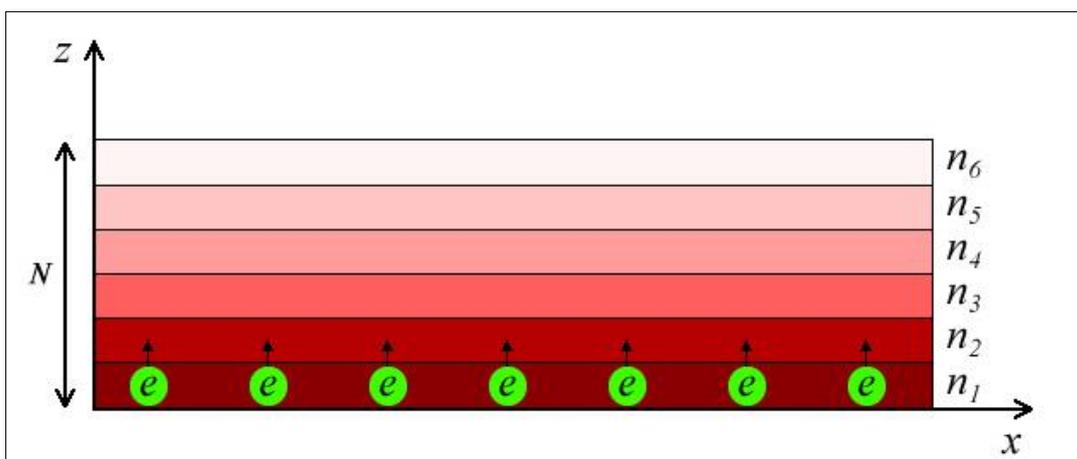


Figura 4.28 – Filme fino discretizado em seis camadas. Sendo que, apenas a mais inferior emite radiação beta(-) no sentido positivo do eixo z . A intensidade da cor representa a energia cinética que os elétrons perdem na camada, esta vai diminuindo ao longo do filme. Fonte: próprio autor.

Apesar da consideração que se fez acima, a energia dos elétrons emitidos no decaimento beta(-) não configura um faixa espectral específica, como no decaimento gama e alfa, mas sim um espectro contínuo de energia, como apresentado na Figura 4.29 para o decaimento do ^{63}Ni . Nesse tipo de decaimento a quantidade de energia cinética que será transferida para o antineutrino e para o elétron é probabilística e pode ser descrita pela teoria de Fermi para o decaimento beta⁴⁵.

A Figura 4.29 apresenta o espectro de emissão do ^{63}Ni , onde as partículas com maior energia, aproximadamente 67 keV, são as com menor probabilidade de emissão. A região em vermelho representa a área do espectro com maior probabilidade de emissão, ou seja, onde houve mais contagens. O pico de emissão, com 750 contagens/min, é de 13,7 keV.

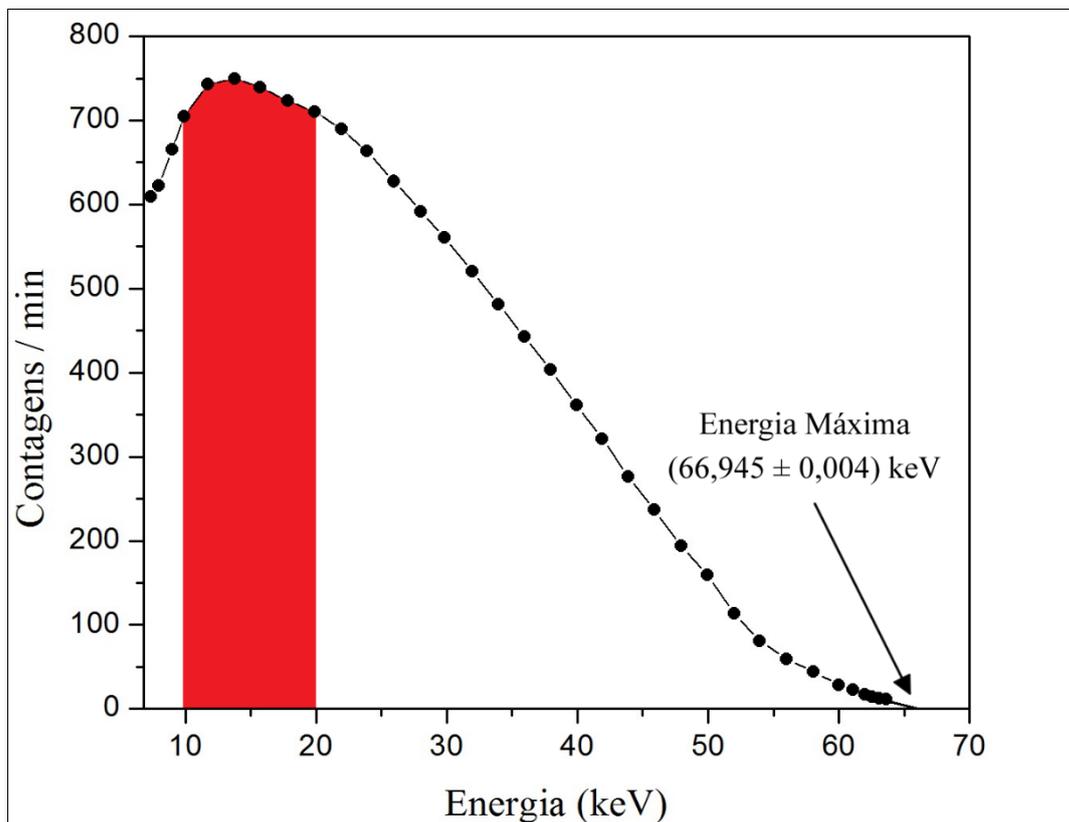


Figura 4.29 – Espectro de energia do emissor beta(-) ^{63}Ni , com energia máxima dos elétrons em aproximadamente 67 keV. A região do espectro em vermelho representa as energias com maior probabilidade de emissão. Fonte: gráfico adaptado de Preiss, Fink e Robinson⁶⁵ e dado da energia máxima, mais atual e preciso, de Colle e Zimmerman⁶⁶.

Uma hipótese para um filme fino de Níquel enriquecido com ^{63}Ni , para aplicação no desenvolvimento de uma bateria betavoltaica, é que a espessura ideal estaria relacionada com a região do espectro onde houve mais contagens. Isso, pois calculando uma penetração baseada em uma faixa de energia dessa

região, se garante que todas emissões com maior energia – região a direita da faixa vermelha da Figura 4.29 – e que foram emitidas por camadas mais externas do filme, chegariam ao dispositivo de conversão, não sendo freadas completamente pelo próprio filme.

Partindo dessa hipótese, pode-se calcular a auto-absorção para essa faixa com maior probabilidade de emissão (de 10 a 20 keV). Essa então seria uma faixa de espessura ideal para um filme fino de ^{63}Ni e que garantiria um maior fluxo de radiação beta(-) nas superfícies do filme.

A Figura 4.30 relaciona a região de pico do espectro de emissão do ^{63}Ni com a auto absorção da radiação beta(-) no Níquel, a espessura obtida varia de 0,8 a 2,6 μm . O relevante nesse quesito, é que espessuras dessa ordem podem ser muito bem alcançadas através da técnica PLD⁶⁷, sendo que a potência e taxa de repetição do laser têm um fator importante nesse aspecto.

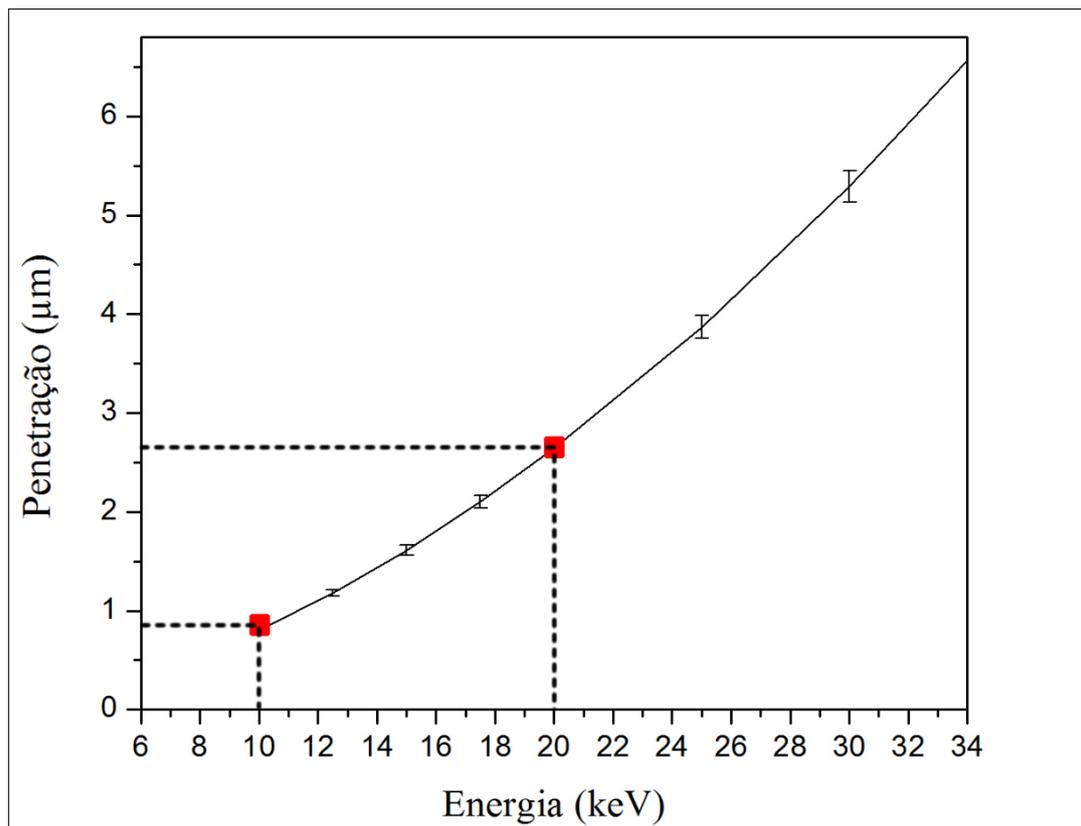


Figura 4.30 – Faixa de espessura de Níquel necessária para frear elétrons com energia entre 10 a 20 keV. Essa seria a faixa ideal para a espessura de um filme fino de ^{63}Ni . Fonte: próprio autor.

A resposta para a hipótese aqui levantada, vem de um cálculo feito por Bormashov, utilizando o método de Monte Carlo⁵⁴ – ver gráfico apresentado na Figura 4.31. A pergunta feita foi: “tendo um filme ou folha de Níquel sido

enriquecido a 20% e 80% com ^{63}Ni , qual será o fluxo de energia por centímetro quadrado em função da espessura, na superfície desse material?”. Para calcular isso o autor utilizou o código GEANT4⁶⁸.

A resposta foi que para as duas porcentagens de enriquecimento, o fluxo de energia se estabiliza a partir da espessura de 2 μm , ou seja, mesmo que a espessura seja maior, a energia emitida pela superfície será a mesma. Para espessuras a partir de 2 μm , foi obtido cerca de 0,5 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ para 20% de enriquecimento e cerca de 1,75 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ para 80% de enriquecimento.

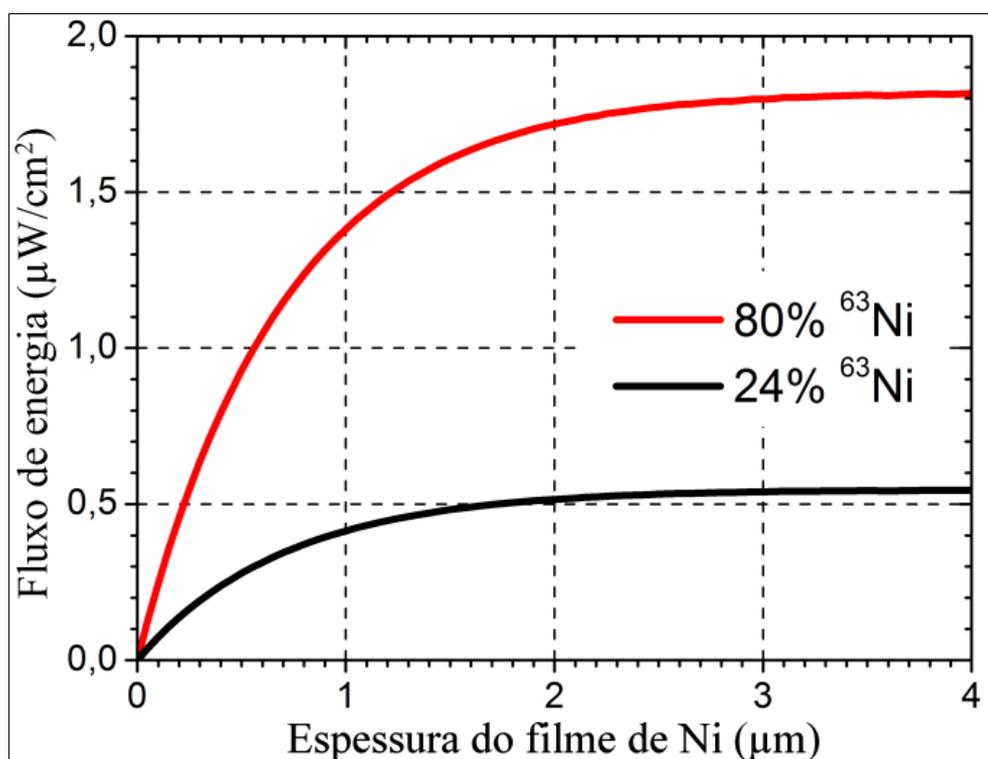


Figura 4.31 – Influência da espessura do filme de Níquel, enriquecido a 20% e 80% com ^{63}Ni , no fluxo de elétrons. Fonte: adaptado de Bormashov *et al*⁶⁴.

Basicamente, esses cálculos mostram que, em relação à aplicação de um filme de Níquel enriquecido ^{63}Ni na obtenção de energia elétrica através de baterias betavoltaicas, a espessura ideal para o filme fino radioativo é de 2 μm , pois acima disso a auto absorção impede a obtenção de um maior fluxo de energia. Essa espessura está de acordo com a hipótese aqui levanta.

5 CARACTERIZAÇÕES E CRESCIMENTO DOS FILMES RADIOATIVOS

5.1 Caracterização do laser

5.1.1 Comprimento de onda e perfil do feixe

O espectro de emissão do laser de Nd:YAG foi caracterizado em um espectrógrafo SpectraPro-2500i, sendo obtido o espectro apresentado na Figura 5.1. Pôde-se observar que o laser utilizado produz pulsos com comprimento de onda centrado em 1064 nm e largura de banda (FWHM) de 0,5 nm. Apesar dessa emissão bem definida, em conformidade com as especificações do fabricante, também observou-se que havia uma significativa emissão, centrada em 808 nm - luz proveniente do bombeio que não foi aproveitada pelo meio de ganho e “contamina” o feixe final.

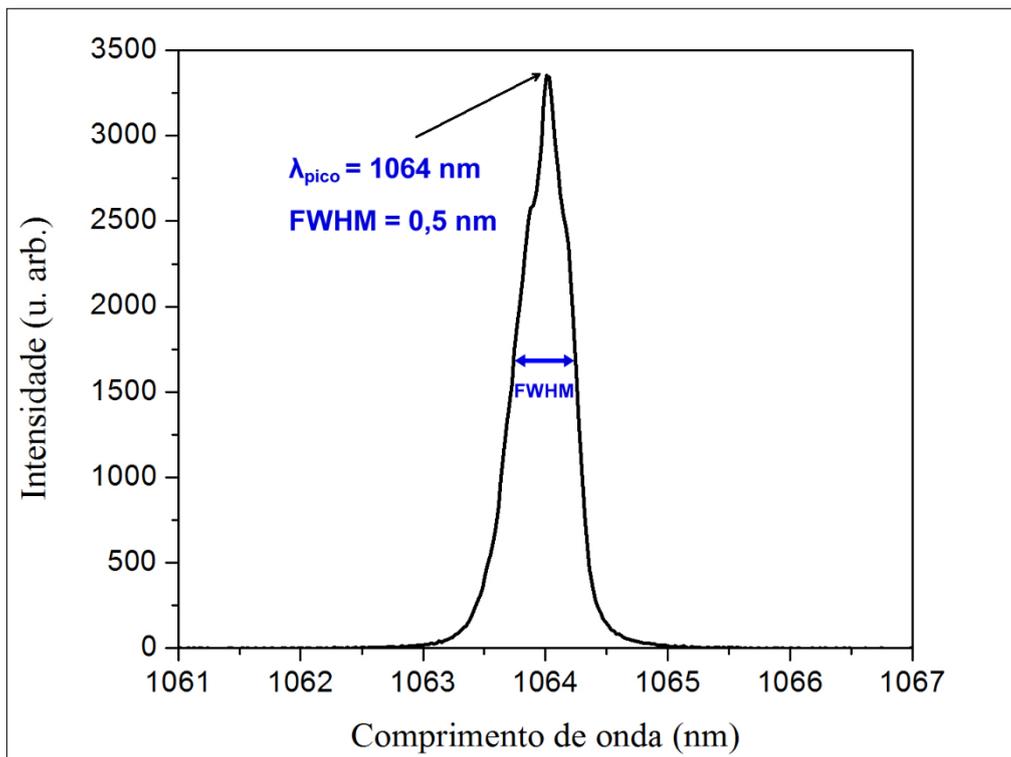


Figura 5.1 – Espectro de emissão do laser PULSELAS-P-1064-100-HE. Fonte: próprio autor.

O feixe também foi caracterizado espacialmente através de um CCD (*charge-coupled device*) Newport LBP 613B-IR, sua largura é apresentada na Tabela 5.1.

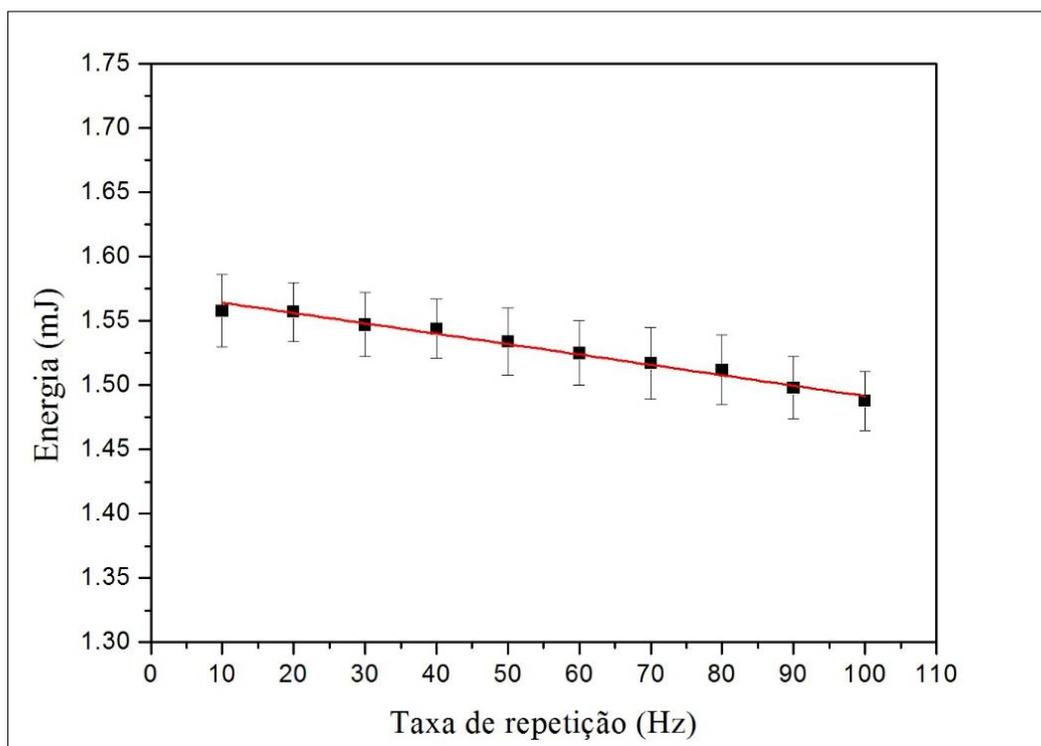
Tabela 5.1 – Características espaciais do feixe. Largura há $1/e^2$ e correlação.

	Horizontal		Vertical	
	Feixe	Gaussiana	Feixe	Gaussiana
Largura (mm)	4,761	5,314	3,419	4,225

A largura do feixe ficou razoavelmente acima das especificações do fabricante, sendo que isso provavelmente se deve à presença da luz do bombeio. Também, a diferença entre a largura horizontal e vertical, mostra que a seção transversal do feixe não é perfeitamente circular, possuindo um formato elipsoidal.

5.1.2 Perfil da energia do laser

Como o fabricante define a energia do laser apenas para a taxa de repetição máxima, de 100 Hz, foi cogitada a possibilidade dessa variável não ser a mesma para taxas de repetições menores. Portanto, para investigar esse comportamento, a energia do laser foi aferida para diferentes taxas de repetição, com um medidor Coherent FieldMax II. Os resultados para a variação da energia são apresentados na Figura 5.2.

**Figura 5.2** – Energia do laser em função da taxa de repetição dos pulsos. Fonte: próprio autor.

Pode-se observar que a energia do laser apresenta uma leve diminuição com o aumento da taxa de repetição, sendo que para a taxa de repetição máxima a energia observada estava de acordo com as especificações do fabricante, para 100 Hz foi aferido $1,49 \pm 0,02$ mJ. Ainda, foi obtida a regressão linear e definida a equação que descreve o comportamento da energia em função da taxa de repetição, conforme apresentado na Equação 5.1.

$$E(x) = (1,57 - 8,08 \cdot 10^{-4}x) \pm 0,02 \quad (5.1)$$

5.2 Método de preparação e análise dos filmes finos

5.2.1 Limpeza do substrato

Para o crescimento dos filmes utilizou-se como substrato lamínulas para microscópio, de 24×32 mm², feitas de vidro borossilicato.

Visando remover qualquer impureza presente na superfície das lamínulas, uma vez que estas poderiam atuar como contaminantes durante o crescimento dos filmes finos, todas as lamínulas utilizadas foram submetidas a um processo de limpeza.

Etapa 1

- a) As lamínulas foram imersas em álcool isopropílico e colocadas em uma cuba ultrassônica por 15 min;
- b) Após a etapa anterior, as lamínulas foram colocadas em um suporte para secagem.

5.2.2 Crescimento dos filmes

Os passos seguintes, referentes à deposição dos filmes finos, são descritos abaixo:

Etapa 2

- a) O material alvo (amostra metálica) foi inserido dentro da câmara e a janela óptica foi posicionada. Após isso, o laser foi ligado e focalizado na região central da superfície do alvo;

- b) Ligou-se os motores para translação do feixe e giro do porta amostra. Irradiou-se o alvo por 5 min, para a remoção, por meio da ablação, de qualquer impureza em sua superfície;
- c) O *shutter* do laser foi fechado e inseriu-se dentro da câmara a lamínula de vidro. Vedou-se a janela óptica e ligou-se a estação de vácuo;
- d) Após a pressão no sistema atingir 10^{-3} *mbar*, o *shutter* foi aberto e iniciou-se a deposição.

5.2.3 Análise dos filmes finos: MEV e Perfilometria Óptica

Os filmes finos obtidos foram analisados através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Perfilometria Óptica 3D, para isso utilizou-se um equipamento MEV Hitachi TM3000 e um perfilômetro Zygo ZeGage. Utilizando a técnica MEV fez-se um levantamento morfológico do padrão do filme, sendo possível verificar se a deposição ocorreu de forma homogênea na superfície da lamínula e se houve a deposição de *droplets* ou formação de flocos na superfície do filme. Ainda, com a perfilometria óptica 3D, pôde-se analisar a espessura do filme e compara-la com o tempo utilizado na deposição. Esse estudo, fornece a possibilidade de ajustar a espessura da camada depositada através do aumento ou diminuição do tempo empregado no processo.

Após o processo de crescimento as amostras foram preparados para as análises através da exposição da superfície da lamínula em algumas regiões do filme. A Figura 5.3 ilustra a lamínula: antes do processo de deposição; após esse processo, em que é possível observar a camada depositada em sua superfície; e o filme pronto para a análise, para isso foi utilizada uma metodologia de exposição da lamínula estabelecida por Costa⁴³.

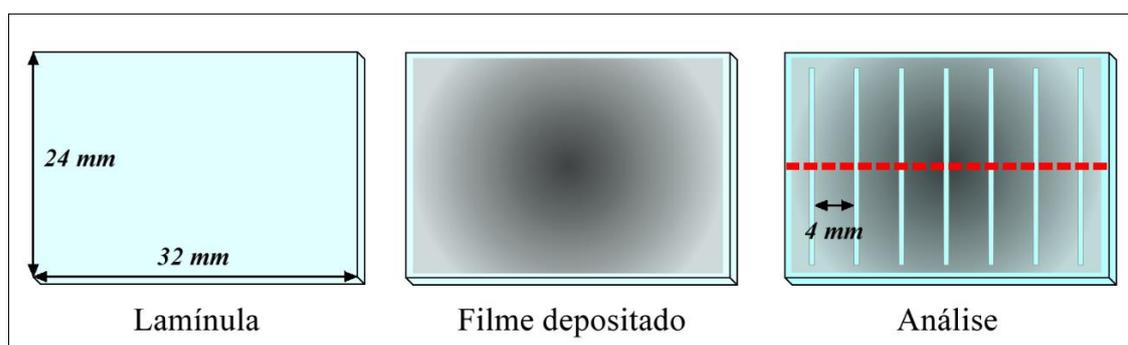


Figura 5.3 – Ilustração da lamínula utilizada para a deposição; do filme depositado na superfície da lamínula; e do filme preparado para a análise da espessura. A linha vermelha representa o eixo onde a espessura foi mensurada. Fonte: próprio autor.

A exposição da lamínula foi feita utilizando um porta amostra modelo, este continha ranhuras que serviam como guias para a remoção do filme em forma de linhas verticais. Assim, foram feitas sete exposições em cada filme, tendo aproximadamente 4 mm de distância entre elas. Esse processo é fundamental na análise por perfilometria óptica, pois deixando a lamínula exposta em linhas específicas, é possível obter a diferença de relevo entre a superfície do filme e da lamínula, conseguindo, assim, medir a espessura do filme em diferentes pontos. A região tracejada em vermelho na Figura 5.3, se refere ao eixo horizontal central do filme, onde a espessura foi analisada.

5.2.4 Análise da atividade

Logo após o crescimento dos filmes finos radioativos radioativos, todo o sistema PLD foi analisado com intuito de se quantificar a atividade radioativa em cada peça, podendo, assim, aferir se somente a câmara de vácuo foi contaminada ou se havia atividade significativa nas demais partes do sistema, obtendo-se então um perfil da contaminação. Para isso foi utilizado um espectrômetro gama com detector HPGe Canberra GX2020, conforme apresentado na Figura 5.4.

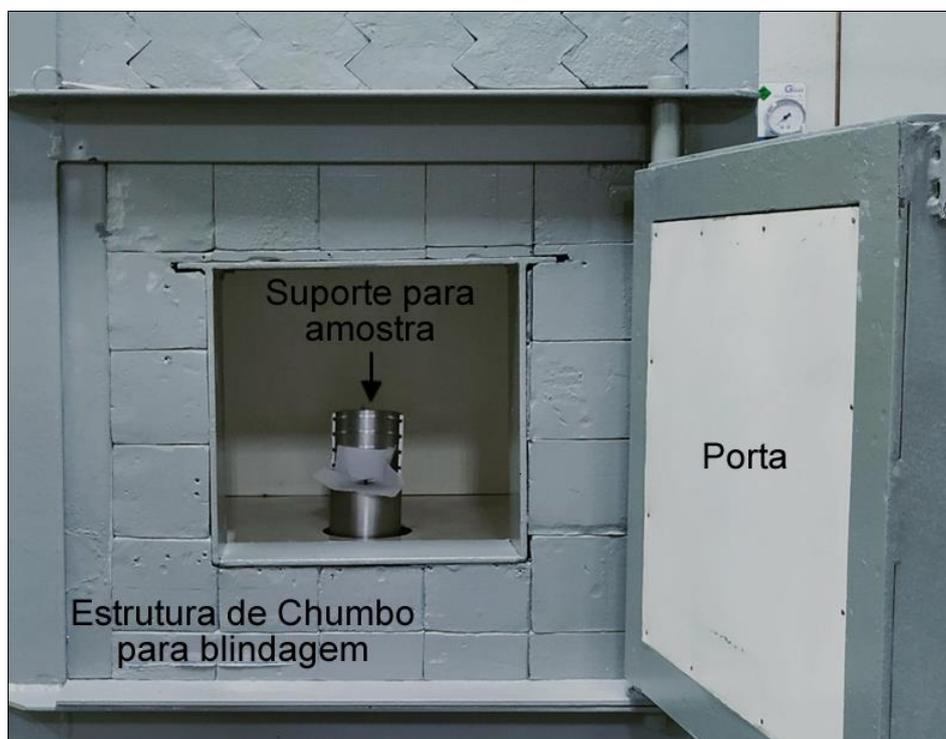


Figura 5.4 – O sistema de espectrometria gama utilizado é composto por uma estrutura de Chumbo para blindagem da radiação de fundo e por um detector HPGe Canberra GX2020, que na imagem fica encoberto pelo suporte para amostra. Fonte: próprio autor.

Também, como medidas complementares, utilizou-se um contador Geiger-Müller analógico Eberline E520, Figura 5.5.



Figura 5.5 – Contador Geiger-Müller analógico Eberline E520. Fonte: próprio autor.

5.3 Filmes preliminares

5.3.1 Filmes de Níquel

O Níquel, especificamente o ^{63}Ni , é um dos materiais mais utilizados para o desenvolvimento de baterias betavoltaicas, isso se deve principalmente a este ser um emissor beta(-) puro e ter uma energia máxima de emissão relativamente baixa – ver Tabela 3.1. Como na técnica PLD as características nucleares dos isótopos não interferem na taxa de deposição, pode-se realizar o crescimento de filmes finos de um elemento estável e a partir disso definir os parâmetros necessários para atingir determinada espessura. Assim, esses ensaios iniciais guiarão o processo de deposição do radioisótopo.

Portanto, visando estudos futuros com o ^{63}Ni , foram realizados alguns testes acerca da deposição do Níquel estável. Desse modo, com base nesses primeiros filmes foi possível descobrir qual a taxa de deposição, em nanômetros por minuto, para o Níquel e também pôde-se analisar o estado de funcionamento do sistema PLD, indicando se este estava em perfeito funcionamento ou se era necessário realizar algum ajuste antes de se trabalhar com um material radioativo.

Nesse estudo foi utilizada uma amostra de Níquel estável com grau de pureza de 98%. Os filmes foram crescidos em lamínulas, utilizando três tempos

de deposição distintos (30, 60 e 90 min), para cada tempo fez-se uma triplicata. Sendo que, as análises da morfologia e espessura dos filmes foram realizadas através das técnicas de MEV e Perfilometria Óptica 3D, respectivamente.

A Figura 5.6 apresenta as imagens de microscopia eletrônica e de perfilometria óptica de um dos filmes de Níquel obtidos.

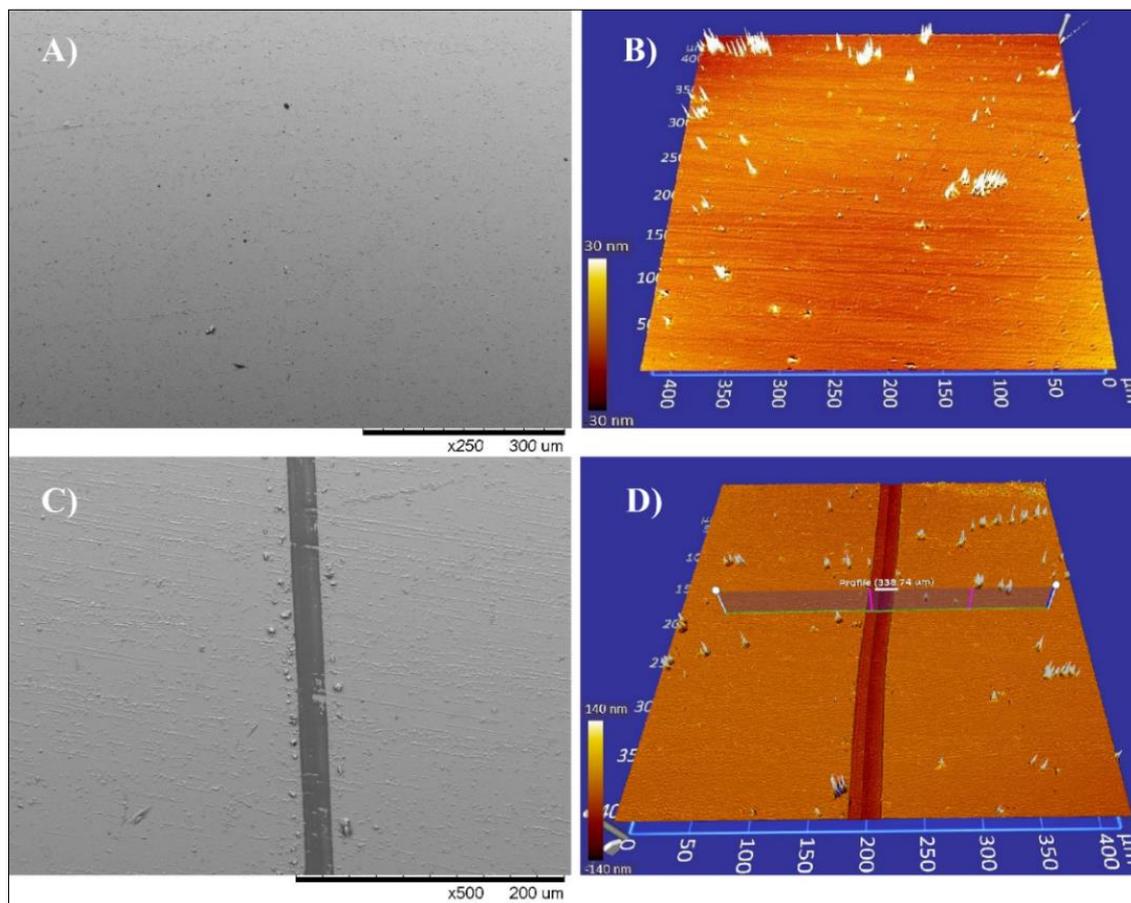


Figura 5.6 – Análise dos filmes através da técnica MEV (a e c) e da técnica de perfilometria óptica (b e d). Fonte: próprio autor.

Na Figura 5.6, as imagens a) e b) foram obtidas em uma região do filme onde a lamínula não havia sido exposta. Pode-se notar através dessas imagens que houve uma significativa uniformidade no processo de deposição, a presença de pouquíssimos *droplets* e a ausência da formação de flocos destacam-se positivamente, revelando um filme de boa regularidade superficial. Vale ressaltar que as regiões em branco nas imagens obtidas por perfilometria óptica não são relevos nos filmes, mas sim uma falha do equipamento de medida em registrar esses pontos específicos.

As imagens c) e d) apresentam uma das linhas feitas para expor a lamínula e conseqüentemente possibilitar a obtenção da espessura do filme.

Na imagem c), as irregularidades próximas à linha, que se assemelham a *droplets*, na verdade tratam-se de pequenos fragmentos do filme que no processo de exposição foram depositados nas regiões próximas às bordas da linha.

A Figura 5.7 apresenta o perfil da espessura dos filmes de Ni crescidos para trinta, sessenta e noventa minutos. Sendo que, o eixo das abscissas representa a linha horizontal tracejada em vermelho na ilustração do filme e cada ponto do gráfico corresponde à espessura na região próxima à borda da linha.

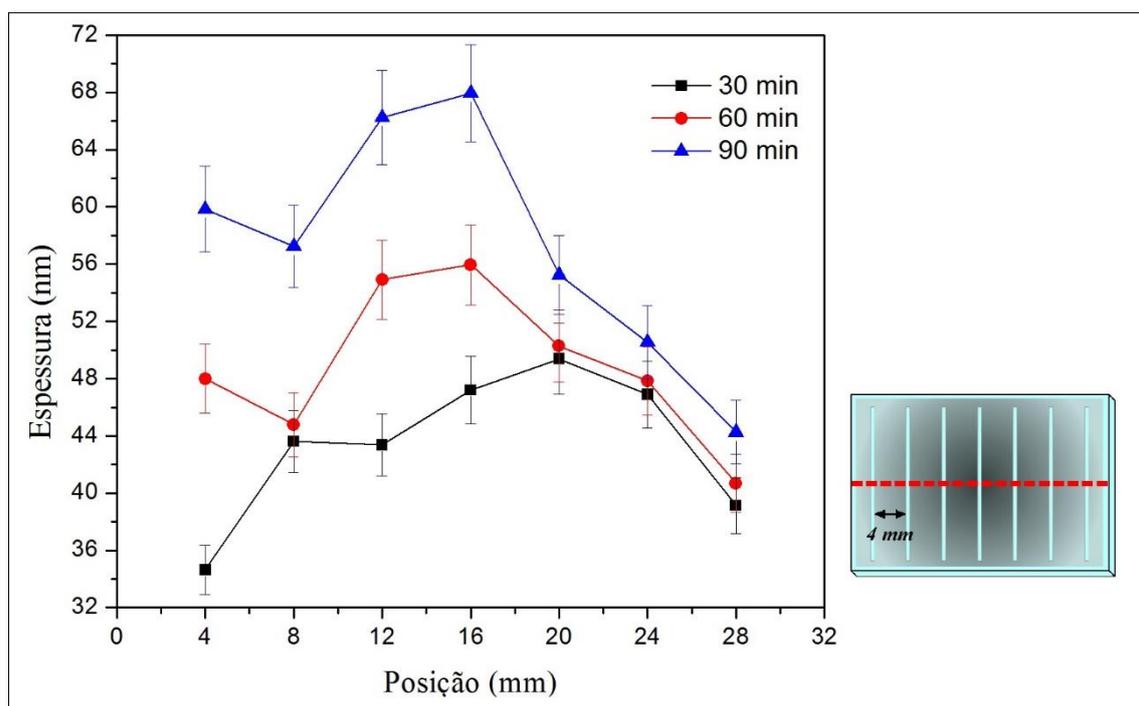


Figura 5.7 – Perfil da espessura dos filmes de Ni para três tempos de deposição, 30, 60 e 90 minutos. As medidas foram feitas em sete pontos distintos no eixo tracejado em vermelho na ilustração do filme fino. Fonte: próprio autor.

A partir da Figura 5.7 pode-se observar que os filmes não são homogêneos quanto a sua espessura, uma vez que na região próxima à linha central (16 mm) é onde ocorreu a maior taxa de deposição. Contudo, considerando o arranjo montado, no qual a amostra metálica foi alinhada com o centro da lamínula, a ablação foi feita na região central da amostra e sabendo que a pluma de plasma é direcionada ortogonalmente à superfície da amostra, a obtenção dessa maior taxa de deposição nessa região era um resultado esperado – e também já constatado em filmes obtidos em outros sistemas PLD.

Segundo simulações realizadas por Bormashov¹⁹, a espessura de ^{63}Ni ideal para o desenvolvimento de baterias betavoltaicas está é cerca de 2 μm .

Como pode-se observar na Figura 5.7, os filmes preliminares crescidos a partir de um alvo de Níquel estável resultaram em espessuras muito menores que 2 μm , dos quais a maior espessura obtida foi de $(69,96 \pm 3,40)$ nm.

Considerando esse ponto com maior espessura, têm-se uma taxa de deposição de $(0,75 \pm 0,04)$ nm/min. Por conseguinte, para se obter um filme de Níquel de 2 μm de espessura, seriam gastas 44,4 h de deposição. Porém, se no sistema PLD fosse utilizado um laser com as mesmas características do PULSELAS-P-1064-100-HE, mas com uma taxa de repetição dez vezes maior (1 kHz), o tempo gasto para se obter um filme com tal espessura seria reduzido para 4,4 h.

Destaca-se ainda, acerca da não uniformidade da espessura do filme, que se não houvesse a varredura do feixe e rotação da amostra, a deposição seria muito mais acentuada na região central da lamínula. Ainda que este não seja um problema que afeta a aplicação proposta, caso houvesse a necessidade de se obter uma espessura mais homogênea, seria possível desenvolver um sistema para realizar a movimentação da lamínula, isso aperfeiçoaria significativamente a deposição, gerando filmes com espessuras mais regulares.

5.4 Filmes finos radioativos

5.4.1 Material escolhido

Devido a inviabilidade de se utilizar o ^{63}Ni para realizar os primeiros testes de crescimento de filmes finos radioativos, visto que sua meia-vida é de 98,7 anos, houve a necessidade de se buscar um outro material que se adequasse às necessidades requeridas. À vista disso, a escolha da amostra metálica foi realizada com base na acessibilidade do material em questão e também dando preferência para o elemento que, após a ativação neutrônica, apresentasse radioisótopos com as menores meias-vidas possíveis. Assim, caso o sistema de filtragem implementado na câmara de vácuo não funcionasse devidamente e houvesse contaminação nas demais partes do sistema PLD, seria possível esperar dez meias-vidas para que a atividade decaísse significativamente antes de se realizar novos testes.

Portanto, o Cobre foi escolhido para ser o material utilizado no crescimento do filmes finos radioativos e no teste de eficiência do sistema PLD. O motivo dessa escolha é referente às características desse material, primeiro

porque os isótopos naturais do Cobre são emissores beta(-), sendo que estes possuem uma meia-vida relativamente curta e decaem para elementos estáveis.

A Tabela 5.2 apresenta os dados referentes ao decaimento dos isótopos do Cobre.

Tabela 5.2 – Principais isótopos do Cobre ($_{29}\text{Cu}$).

	Isótopos		Decaimento	
	Abundância	Meia-vida ($t_{1/2}$)	Modo	Produto
^{63}Cu	69,15%	estável		
^{64}Cu	sintético	12,70 h	ϵ	^{64}Ni
			β^-	^{64}Zn
^{65}Cu	30,85%	estável		
^{66}Cu	sintético	5,12 min	β^-	^{66}Zn

Fonte: International Atomic Energy Agency, Nuclear Data Service, Live Chart of Nuclides. Acesso em 5 de maio de 2019. Disponível em: <www-nds.iaea.org>.

Considerando a maior meia-vida, do ^{64}Cu , caso o filtro não funcionasse e houvesse a contaminação de todo sistema, seria necessário esperar apenas 127 h, ou seja, 5,3 dias para que a atividade decaísse para níveis insignificantes e o sistema pudesse ser utilizado novamente. Situação bem diferente da do ^{63}Ni , em que seria necessário esperar centenas de anos.

Outro fator importante para a escolha do Cobre é que a energia máxima das partículas beta(-) liberadas no decaimento do ^{64}Cu , que é de 579,5 keV, se encontra dentro do patamar em que a espessura do PVC utilizada na produção da câmara é suficiente para frear completamente elétrons com essa energia. Quanto à energia do ^{66}Cu , que é de 2.640,9 keV, desconsidera-se, isso pois esse material possui uma meia-vida muito curta, de forma que o tempo decorrido entre a ativação da amostra e o início do processo de deposição, foi maior que dez meias-vidas desse radioisótopo. Devido a esse motivo, considerou-se nas análises apenas o ^{64}Cu , sendo que, praticamente todo o ^{66}Cu já havia decaído para ^{66}Zn .

A Figura 5.8 apresenta o esquema simplificado do decaimento do ^{64}Cu . Esse radioisótopo decai via captura eletrônica para o ^{64}Ni e via decaimento beta(-) para o ^{64}Zn . No que refere-se ao decaimento via captura eletrônica, este pode acontecer de três formas distintas, portanto: há a probabilidade de 0,47% de que o elemento decaia por captura eletrônica emitindo um fóton de radiação gama; há a probabilidade de 43,53% de que este decaia somente por captura

eletrônica; e há a probabilidade de 17,52% que este decaia por captura eletrônica emitindo um pósiton.

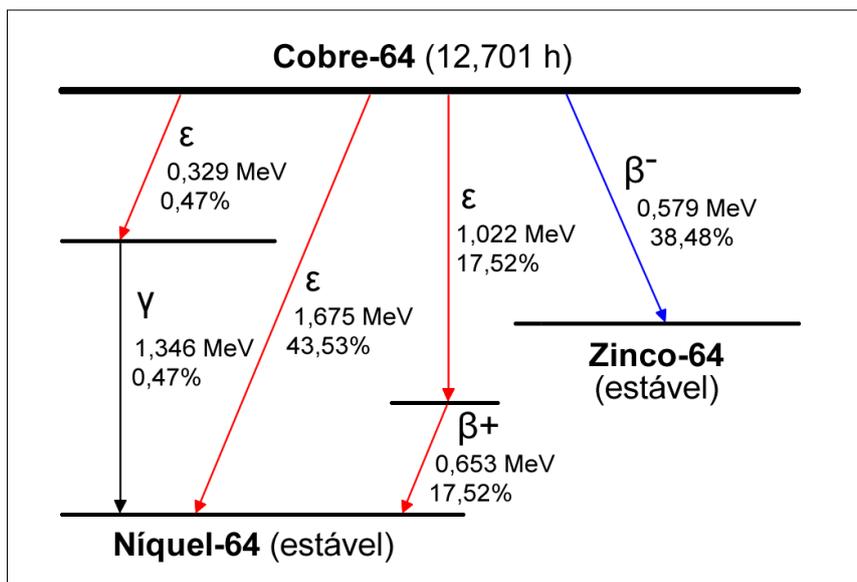


Figura 5.8 – Esquema simplificado do decaimento do Cobre-64. Fonte: próprio autor, com dados obtidos em Anderson e Ferdani⁶⁹.

De todos esses modos de decaimento do ^{64}Cu , o espectrômetro com detector de Germânio hiperpuro (HPGe) é capaz de identificar os que possuem radiação gama associada, ou seja, a primeira forma de captura eletrônica que decai emitindo gama e a terceira forma, que decai emitindo pósiton. Embora não se meça o pósiton diretamente, é possível detectar um dos fótons gerado no aniquilamento de par elétron-pósiton, sendo que este possui uma energia característica de 511 keV.

5.4.2 Análise do perfil de contaminação do sistema

Para o crescimento dos filmes finos radioativos, foram utilizadas duas amostras de Cobre com grau de pureza de 99,7%, com 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. As amostras utilizadas foram ativadas em períodos distintos no reator nuclear IEA-R1 do Centro do Reator de Pesquisa – CRPq do IPEN, para obtenção dos principais radioisótopos do material, ^{64}Cu e ^{66}Cu . Após cada ativação, a amostra foi avaliada pela equipe responsável do CRPq e então liberada para o estudo proposto. Sendo processada no sistema PLD de acordo com o procedimento descrito na seção 5.2.

Por conseguinte, a primeira amostra foi ablacionada no sistema PLD por uma hora. Assim, após o término do crescimento do filme radioativo, o sistema foi aberto e desmontado em uma capela laboratorial de fluxo laminar. Em seguida, todas as peças foram analisadas com um contador Geiger-Müller para o levantamento do perfil de contaminação do sistema. A Figura 5.9 apresenta algumas das peças analisadas, das quais, no item 4 e 6, através das regiões escuras é visível a presença do material radioativo.

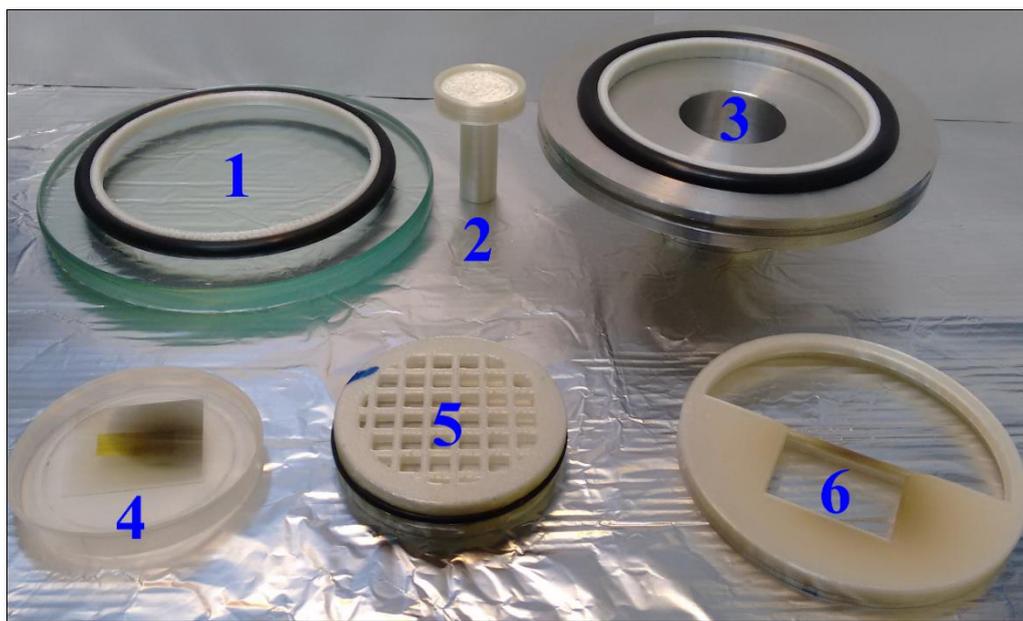


Figura 5.9 – Algumas das peças do sistema PLD analisadas após o crescimento do filme fino radioativo. Sendo: 1) janela óptica e *O-ring* utilizado para vedação; 2) porta amostra; 3) conversor ISO-100 para KF-40 e *O-ring*; 4) filme fino radioativo; 5) filtro; e 6) suporte para lamínula. Fonte: próprio autor.

A pesar do contador Geiger-Müller Eberline E520 ser analógico, sua utilização foi viável. Como seu princípio de funcionamento se baseia na interação da radiação com um gás, esse equipamento é bastante sensível à radiação beta(-). Assim, por menor que fosse a contaminação, foi possível obter alguma contagem quando o equipamento era aproximado a alguns milímetros de distância das peças. A Tabela 5.3 apresenta uma relação da atividade da amostra e das peças após o processo de deposição.

Tabela 5.3 – Atividade da amostra e ordem de contaminação das peças após o crescimento do filme fino radioativo.

Peça	Contagens/min	Peça	Contagens/min
Amostra	12000 ± 500	Janela	95 ± 5
Porta amostra	250 ± 50	Filtro	90 ± 5
Filme	230 ± 50	Conversor ISO-100/KF-40	BG
Suporte para lamínula	145 ± 5	Entrada da estação de vácuo	BG
Câmara e revestimento	130 ± 5	Restante do sistema	BG

Através das medidas pôde-se constatar que o porta amostra foi a peça mais contaminada do sistema. Fato interessante, pois mostra que o fluxo de material expelido durante a ablação da amostra não foi direcionado somente para cima, conforme aparenta a pluma de plasma.

Também, houve uma significativa contaminação no suporte para lamínula, o que era esperado, pois o plasma expande-se e é depositado em regiões fora da área da lamínula, na Figura 5.9 é possível observar a deposição nessa peça. Ainda, a atividade do filme foi maior do que no suporte para lamínula, mostrando que houve uma boa deposição, tendo a lamínula ficado bem posicionada. Além disso, houve deposição do material radioativo nas paredes do revestimento em PLA e na janela óptica, conforme previsto.

De todas peças do sistema PLD contaminadas, o filtro foi o material que apresentou a menor atividade, indicando que o revestimento utilizado nas paredes e sob o porta amostra foi eficiente na contenção de parte do material radioativo espalhado. Também, como a pluma de plasma se expande para os lados e para cima, era esperado que pouco material chegasse na parte inferior da câmara.

Um fato importante foi que ao se medir com contador Geiger-Müller o lado do filtro que estava posicionado no sentido exterior à câmara, este não apresentou contagens significativas, a medida obtida foi equivalente à radiação de fundo (do inglês *Background*, ou BG), esta foi a primeira indicação de que nenhum material radioativo transpôs o filtro Whatman EPM 2000. Um outro dado que sustenta essa afirmação foi que a medida da atividade no conversor ISO-100/KF-40, que ficou conectado à câmara e próximo ao filtro, mostra que essa peça não foi contaminada pelo material radioativo.

As demais peças do sistema PLD, incluindo a estação de bombeio Pfeiffer HiCube 80 Eco, não foram contaminadas. Isso constatou que o sistema de filtragem utilizado foi eficiente para reter a contaminação na região interna da câmara de vácuo. Portanto, em uma primeira análise, todo o sistema desenvolvido cumpriu com os requisitos necessários, sendo possível implementar vácuo na câmara, gerar a pluma de plasma através da ablação de um alvo, crescer os filmes finos radioativos e filtrar os aerossóis radioativos espalhados durante a ablação.

Após a análise do perfil de contaminação todas as peças contendo atividade radioativa foram dispostas em um recipiente de Chumbo e esperou-se transcorrer dez meias-vidas do ^{64}Cu . Após esse período, todas as peças foram analisadas individualmente para se garantir que suas respectivas atividades estavam equivalentes à radiação de fundo. Posteriormente, montou-se novamente o sistema PLD e para se constatar seu pleno funcionamento e a reprodutibilidade do perfil de contaminação, uma nova amostra de Cobre foi ativada e então processada por duas horas, crescendo-se um novo filme fino radioativo.

Após o crescimento do filme fino o sistema foi novamente desmontado, porém dessa vez, a atividade de cada peça foi contada utilizando-se um detector HPGe Canberra GX2020. Os dados obtidos para o perfil de contaminação do sistema, após o processamento dessa segunda amostra radioativa, são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Atividade da amostra e ordem de contaminação das peças após o crescimento do filme fino radioativo.

Peça	Contagens/min	Peça	Contagens/min
Amostra	279254,1 ± 1846,4	Filtro	13,8 ± 0,3
Filme	146,6 ± 1,4	Conversor ISO-100/KF-40	BG
Porta amostra	75 ± 1,0	Entrada da estação de vácuo	BG
Suporte para lamínula + janela	62,5 ± 1,1	Restante do sistema	BG
Câmara e revestimento	29,6 ± 0,5		

Os dados do perfil de contaminação para esse segundo experimento foram muito similares ao primeiro apresentado na Tabela 5.3. A principal

diferença se refere à atividade do filme fino, que nesse segundo processamento ficou significativamente maior que a atividade do porta amostra. Enquanto nos dados apresentados na Tabela 5.3, a atividade do filme foi 8,7% menor que a atividade do porta amostra, nos dados apresentados na Tabela 5.4, a atividade do filme foi 95,5% maior que a atividade do porta amostra. Esses dados revelam que no segundo experimento a pluma de plasma expandiu-se de forma muito mais ortogonal à superfície lamínula, repercutindo em uma maior deposição de filme fino e uma menor contaminação das superfícies dos componentes da câmara de vácuo. Essa diferença se deve a ajustes realizados após o primeiro experimento, em que se buscou estabelecer um melhor alinhamento do foco do laser em relação à superfície da amostra.

Todavia, ressalta-se que o resultado mais importante para o experimento era em relação a atividade dos componentes de vácuo externos à câmara, estes não podiam estar contaminados. Portanto, partindo dos dados apresentados na Tabela 5.4, o segundo experimento reproduziu o mesmo padrão obtido no primeiro, que foi a ausência de contaminação no conversor ISO-100/KF-40 e nas demais peças de vácuo que ficaram acopladas à câmara. Essa repetição estabelece que a utilização do filtro Whatman EPM 2000, para retenção dos aerossóis radioativos gerados na ablação, foi realmente efetiva e que é possível realizar o crescimento de filmes finos radioativos e restringir a contaminação a um determinado volume do sistema, no caso, a câmara de vácuo.

Também, através análise da segunda amostra via espectrometria gama, foi possível detectar os decaimentos de átomos de ^{64}Cu para ^{64}Ni , referentes à captura eletrônica com emissão de pósitron (17,52%), gráfico apresentado na Figura 5.10, e o decaimento referente à captura eletrônica com emissão de radiação gama (0,47%), gráfico apresentado na Figura 5.11.

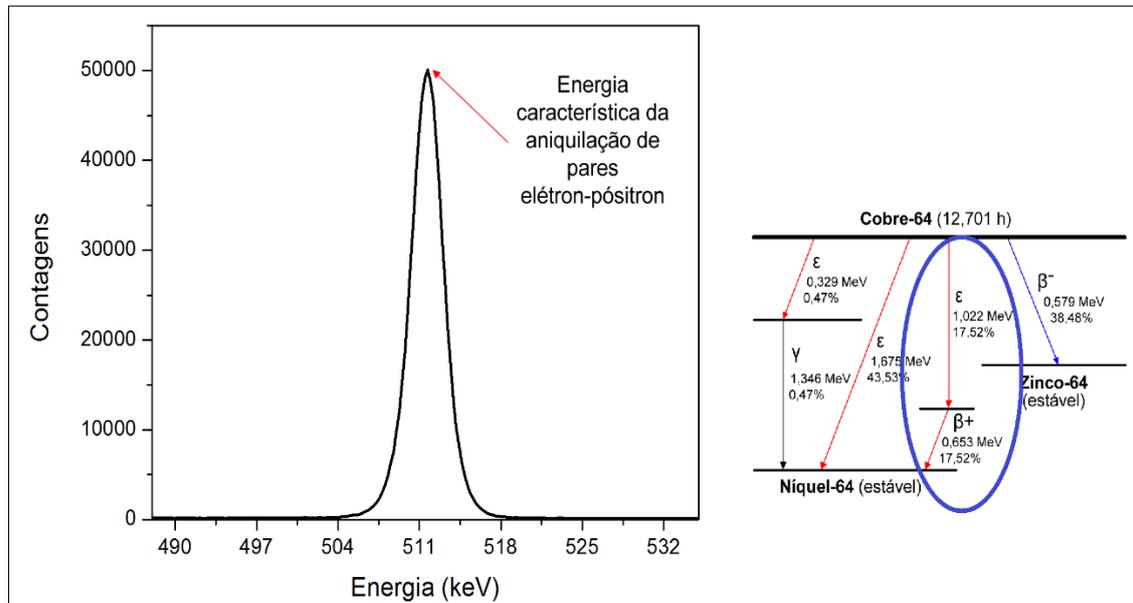


Figura 5.10 – Detecção dos pósitrons emitidos no decaimento por captura eletrônica do ^{64}Cu . A detecção é feita indiretamente através da energia característica dos fótons gerados durante a aniquilação de pares elétron-pósitron. Fonte: próprio autor.

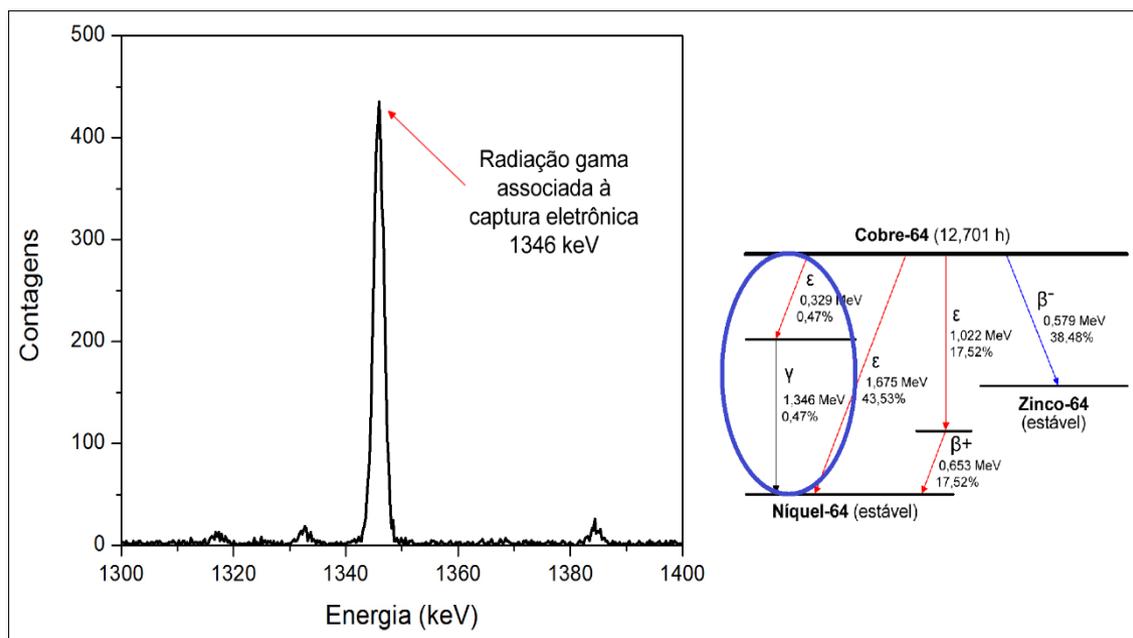


Figura 5.11 – Detecção do pico de radiação gama característico do decaimento por captura eletrônica, do ^{64}Cu em ^{64}Ni , com probabilidade de 0,47%. Fonte: próprio autor.

Após as análises referentes ao segundo experimento e a constatação da viabilidade do uso do sistema PLD, que foi implementado especificamente para o crescimento de filmes finos radioativos, todas as peças contaminadas foram dispostas em um recipiente de chumbo e esperou-se o decaimento de suas atividades.

5.4.3 Análise dos filmes finos radioativos

Após decorrido o tempo equivalente a dez meias-vidas do ^{64}Cu , a atividade radioativa dos filmes finos foi aferida através do uso de um contador Geiger-Müller. Assim, constatou-se que nestes não restavam atividades significativas, ou seja, as contagens medidas eram análogas à radiação de fundo. Dessa forma, os filmes finos foram destinados às análises através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Perfilometria Óptica, conforme apresentado nas Figuras 5.12 e 5.13, respectivamente.

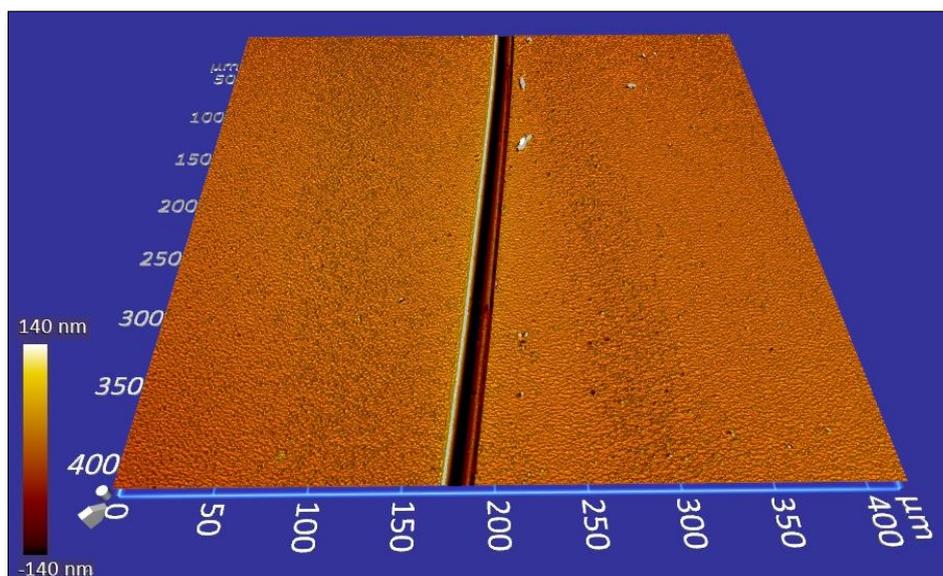


Figura 5.12 – Perfilometria óptica do filme de Cobre-64. Fonte: próprio autor.

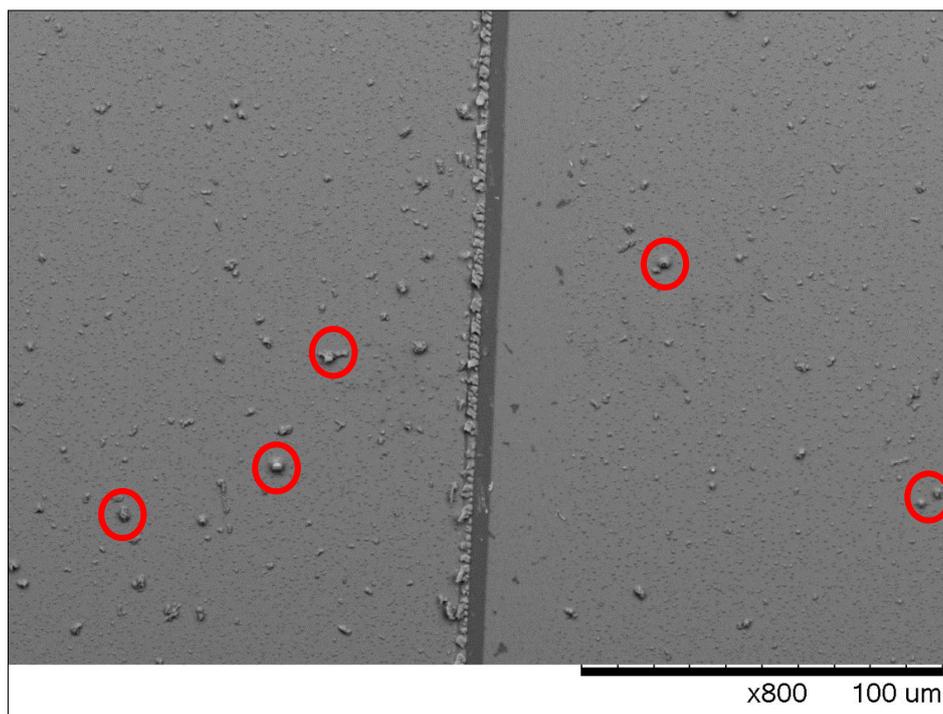


Figura 5.13 – Microscopia eletrônica do filme fino de Cobre. Fonte: próprio autor.

Similarmente às espessuras dos filmes finos de Ni apresentadas na Figura 5.7, nos filmes ^{64}Cu também identificou-se certa desuniformidade no perfil das espessuras ao longo do eixo horizontal. Sendo que, as regiões centrais apresentaram as maiores espessuras, de $(167,81 \pm 3,67)$ nm e de $(313,47 \pm 9,17)$ nm, para o filmes crescidos com uma hora e duas horas de deposição, respectivamente. Ainda, em relação ao processamento do Cobre no sistema PLD, foi obtida uma taxa de deposição de $(2,70 \pm 0,10)$ nm/min – isso significa que se fosse necessário crescer um filme de 100 nm, seria preciso 36,4 min de processamento do material alvo, já para um filme de 1 μm seria preciso 6,1 h de deposição.

Conforme pode-se observar na Figura 5.13, o filme de Cu apresentou algumas irregularidades em sua superfície, estas foram causadas eventualmente pela deposição de pequenas quantidades de material fundido (*droplets*), durante o processo de crescimento do filme fino. Presume-se que a presença desses *droplets*, mais evidenciada nos filmes de Cobre do que nos de Níquel, esteja principalmente relacionada com a condutividade térmica desse material. Dessa maneira, devido o Cobre possuir uma condutividade térmica maior que o Níquel, durante o processo de ablação há a formação de regiões com maior quantidade de material fundido, fato que leva à geração de uma pluma em que a presença de *droplets* é mais acentuada. Já no Níquel, devido à baixa condutividade térmica, a energia introduzida na amostra através dos pulsos laser, fica restrita à um volume muito menor, propiciando a formação de uma pluma em que há muito mais material na forma de vapor do que na forma de *droplets*.

Posteriormente às análises da espessura e morfologia, a técnica de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) foi aplicada para se quantificar os elementos químicos presentes nos filmes finos – o equipamento utilizado foi o Quantax 70, do fabricante Bruker. Devido a amostra de Cobre utilizada no processo de deposição possuir um alto grau de pureza (99,7%), era esperado que o filme fosse composto majoritariamente por esse material. Porém, devido ao fato de que esses filmes foram expostos ao ar atmosférico por um período significativo, equivalente ao tempo de dez meias-vidas do Cobre-64 (127 h), supunha-se que o processo de oxidação houvesse ocasionado mudanças no filme e que a presença de Óxido de Cobre levasse a detecção de uma considerável quantidade de Oxigênio.

A Figura 5.14 apresenta o espectro de contagens de raios-X em função da energia, no qual, através dos picos de energia característicos de cada elemento ($K\alpha$ e $L\alpha$), foi possível detectar e quantificar os elementos presentes na amostra.

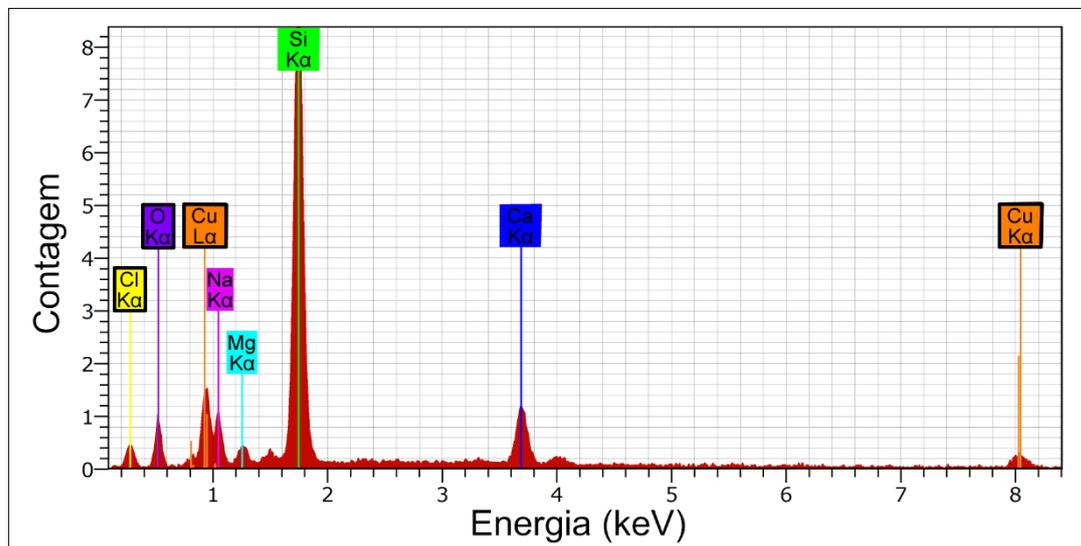


Figura 5.14 – Gráfico da contagem de raios-X em função da energia, obtido através da análise de EDS feita em um dos filmes finos de Cobre. Fonte: próprio autor.

O maior pico de contagens na Figura 5.14 se refere à energia característica $K\alpha$ do Silício, embora este elemento não esteja propriamente relacionado ao filme fino – de fato, o Silício, o Sódio, o Cálcio e o Magnésio fazem parte da composição majoritária do vidro utilizado na fabricação da lamínula, em que o filme fino foi crescido. Nesse caso, devido à espessura do filme de Cobre ser menor do que a resolução de profundidade do equipamento utilizado, foi possível mensurar também os elementos químicos que compõem o material que estava sob o filme fino, no caso a lamínula de vidro.

Portanto, como o interesse é análise da composição apenas do filme fino, os elementos que compõe a lamínula foram desconsiderados, restando o Cobre, o Oxigênio e o Cloro – seus respectivos picos foram destacados na Figura 5.14.

A Tabela 5.5 apresenta a quantidade dos elementos presentes na região analisada.

Tabela 5.5 – Quantidade de Cobre, Oxigênio e Cloro presente no filme fino.

Elemento	Quantidade (%)
Cobre	$69,4 \pm 0,9$
Oxigênio	$20,7 \pm 0,6$
Cloro	$9,9 \pm 0,7$

Conforme já abordado, devido à oxidação do Cobre, a presença de Oxigênio no filme era um fato esperado. Ainda assim, parte da quantidade do Oxigênio computada se refere aos óxidos presentes na composição da lamínula: o Dióxido de Silício, o Óxido de Sódio, o Óxido de Cálcio e o Óxido de Magnésio. Portanto, somente uma parte dos 20,7% deve representar efetivamente o Oxigênio presente no filme, fato que eleva o total de Cobre e Cloro para além da quantidade computada, de 69,4% e 9,9%, respectivamente.

A presença de Cloro no filme fino revela um fenômeno já cogitado devido ao uso do Policloreto de Vinil na constituição da câmara de vácuo. Isso ocorre devido à baixa pressão empregada no sistema PLD, que por sua vez evapora o PVC das paredes internas da câmara, assim, esse material é dissipado no interior da mesma, sendo depositado no filme juntamente com o material que está sendo ablacionado. Embora a presença do Cloro não radioativo, em um filme radioativo, não traga nenhuma complicação em aplicações que envolvam o desenvolvimento de baterias betavoltaicas ou alfavoltaicas, em caso de necessidade de um filme fino com maior porcentagem de pureza, seria necessário utilizar na construção da câmara um material mais resistente à evaporação, o alumínio ou o aço inoxidável seriam ideais.

Conclui-se então que a utilização do sistema PLD desenvolvido implica na deposição de filmes finos que não serão constituídos apenas do material ablacionado, mas também terão traços de Cloro em sua composição. Todavia, tal fato não compromete a obtenção de filmes finos radioativos que possam ser aplicados no desenvolvimento de baterias nucleares de conversão direta.

Ainda, no caso de exposição do filme ao ar atmosférico, a possibilidade de oxidação é eminente, culminando na presença de Oxigênio no filme. Contudo, isso não tem relação propriamente com o sistema desenvolvido e pode ser observado em filmes crescidos em qualquer variedade de sistema PLD.

Na próxima seção serão abordadas as conclusões referentes aos resultados aqui discutidos e uma sumarização de todo o trabalho apresentado ao longo desta dissertação.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho explorou aspectos teóricos e experimentais relativos à concepção e ao desenvolvimento de um sistema baseado na técnica PLD, que foi utilizado para a obtenção de filmes finos radioativos. Uma vez que a dispersão de material particulado é inerente à ablação de um alvo sólido, foi necessário implementar algumas medidas de contenção para se trabalhar com a ablação de um alvo radioativo. Nesse contexto, muitas das peças utilizadas foram planejadas, desenhadas e usinadas de acordo com as necessidades específicas do trabalho.

Tomando a construção do sistema PLD como ponto de partida, a modelagem das peças e montagem da câmara foram implementadas inicialmente em um *software* CAD 3D. Posteriormente essas peças foram produzidas através de impressão 3D e de usinagem em um torno mecânico.

Considerando que o processamento de um material radioativo levaria à contaminação da região interna da câmara vácuo, optou-se pelo desenvolvimento de peças que tivessem um baixo custo e fossem de fácil reposição, portanto os materiais escolhidos foram: o PVC para a usinagem da câmara; o PLA para a impressão das peças destinadas à estrutura do interior da câmara; e o vidro de Borossilicato para a produção da janela óptica.

Ainda, visando a contenção do material radioativo gerado durante a produção dos filmes finos, foi implementado um sistema de filtragem, de forma que o material radioativo ficasse contido apenas no interior da câmara de vácuo e não contaminasse o restante do sistema PLD. Para este fim, utilizou-se um filtro HEPA, modelo Whatman EPM 2000, com alta capacidade de retenção de material particulado. Esse filtro foi inserido no interior de um invólucro, que foi projetado especificamente para realizar a fixação do filtro na região inferior da câmara de vácuo.

Com o sistema PLD já implementado, realizou-se os testes referentes à eficiência da estação de bombeio HiCube 80 Eco na despressurização da câmara de vácuo. Embora materiais como o PVC e o PLA não sejam comumente utilizados em sistemas do gênero, por evaporarem quando submetidos a baixas pressões, pôde-se chegar a um vácuo que refletiu em um caminho médio adequado para o crescimento dos filmes finos. A pressão mínima de $6,3 \cdot 10^{-3}$ mbar, atingida com a estação de bombeio, produziu um livre caminho médio de 13 cm para o Cu e o Ni, que é aproximadamente quatro vezes maior

que a distância utilizada entre o alvo e o substrato, viabilizando portanto o crescimento dos filmes finos.

Além disso, foi investigado o poder de blindagem do PVC e do vidro em relação às partículas alfa e beta(-), constatando-se que as espessuras utilizadas no projeto são suficientes para frear a radiação alfa emitida por qualquer radioisótopo. Similarmente, no que se refere à radiação beta(-), foi definido um patamar de 1.607 keV, em que a estrutura da câmara é capaz de frear completamente a radiação beta(-) que tenha uma energia igual ou abaixo a esta.

O sistema PLD desenvolvido foi utilizado inicialmente para a obtenção de filmes finos não radioativos, crescidos a partir de uma amostra de Níquel. Sendo que, esse material foi escolhido devido ao seu potencial de aplicação no desenvolvimento de baterias betavoltaicas e gerou resultados que servirão como base para estudos futuros acerca de filmes finos de ^{63}Ni .

A maior espessura atingida nos filmes de Ni foi de $(69,96 \pm 3,40)$ nm, que é um valor expressivamente pequeno quando comparado aos 2 μm que seriam ideais para o desenvolvimento de baterias betavoltaicas, segundo Bormashov. Dessa maneira, com a taxa de deposição obtida para o Ni, que é de $(0,75 \pm 0,04)$ nm/min, seria necessário realizar o processo de deposição por 44,4 horas para se obter uma espessura de 2 μm . No entanto, uma mudança relativamente simples no sistema PLD, que é utilização de um laser com maior taxa de repetição, seria suficiente para produzir filmes com a espessura ideal e em menos tempo. Por exemplo, se fosse utilizado um laser com uma taxa de repetição de 5 kHz, ao invés de apenas 100 Hz, seriam necessários apenas 53,28 minutos para se atingir a espessura necessária.

Posteriormente às análises dos filmes de Ni, iniciou-se a etapa referente a obtenção dos filmes finos radioativos, para isso duas amostras de Cobre foram ativadas, em períodos distintos, através da irradiação em um fluxo de nêutrons no Centro do Reator de Pesquisa (CRPq) do IPEN. Após liberadas pelo CRPq, cada amostra foi processada no sistema PLD e os filmes finos radioativos foram obtidos.

Logo em seguida aos processamentos dos materiais radioativos, visando o estudo do perfil de contaminação, o sistema PLD foi desmontado e, assim, verificou-se qual era a atividade radioativa de cada peça. A partir dessa análise, pôde-se constatar que não houve contaminação em nenhuma das peças

externas à câmara de vácuo, confirmando a eficiência do filtro Whatman EPM 2000 na retenção do material radioativo.

Vale salientar que os objetivos propostos neste trabalho, no qual o principal foi o desenvolvimento de um sistema PLD para o crescimento de filmes finos radioativos, foram alcançados com êxito. Uma vez que, o sistema desenvolvido mostrou-se apropriado para os fins estabelecidos, possibilitando a obtenção da pluma de plasma através da ablação do material, o crescimento dos filmes finos radioativos e, ainda, o sistema de filtragem empregado mostrou-se eficiente na retenção do material particulado gerado na ablação, garantindo que a contaminação ficasse restrita à câmara de vácuo. O sistema PLD desenvolvido também apresenta-se como uma opção economicamente viável para o crescimento de filmes finos de materiais estáveis nuclearmente.

No que concerne aos aspectos de originalidade, esta foi a primeira vez que um sistema PLD foi aplicado com sucesso no crescimento de filmes finos radioativos. Ademais, como perspectivas futuras, pretende-se utilizar o sistema desenvolvido para o crescimento de filmes finos de Níquel-63 e aplicar esses filmes no desenvolvimento do protótipo de uma bateria nuclear betavoltaica. Para esse fim, o filme fino poderá ser crescido na superfície de um dispositivo PN, PIN ou de barreira Schottky, realizando-se, então, estudos a fim de aumentar a corrente gerada em cada dispositivo, aprimorando-se, assim, a tecnologia referente ao desenvolvimento dessa modalidade de bateria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 POOL, F. S.; STELLA, P. M.; ANSPAUGH, B. GaP betavoltaic cells as a power source. **Space Photovoltaic Research and Technology**, v. 1989, p. 359-370, 1989 1991. ISSN 91N19211.
- 2 NASA. Radioisotope Power Systems for Space Exploration. 2011. Disponível em: <https://www.jpl.nasa.gov/news/fact_sheets/radioisotope-power-systems.pdf>.
- 3 CICCONE, P. et al. A life cycle costing of compacted lithium titanium oxide batteries for industrial applications. **Journal of Power Sources**, v. 436, p. 226837, 2019/10/01/ 2019. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775319308304>>.
- 4 STROE, A. I.; KNAP, V.; STROE, D. I. Comparison of lithium-ion battery performance at beginning-of-life and end-of-life. **Microelectronics Reliability**, v. 88-90, p. 1251-1255, 2018/09/01/ 2018. ISSN 0026-2714. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026271418306292>>.
- 5 KUMAR, S. Atomic Batteries: Energy from Radioactivity. **Condensed Matter - Materials Science**, v. 27, 2015.
- 6 MUNSON, C. E. et al. Model of Ni-63 battery with realistic PIN structure. **Journal of Applied Physics**, v. 118, n. 10, p. 105101, 2015/09/14 2015. ISSN 0021-8979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4930870>>. Acesso em: 2018/08/19.
- 7 YAO, S. et al. Design and simulation of betavoltaic battery using large-grain polysilicon. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 70, n. 10, p. 2388-2394, 2012/10/01/ 2012. ISSN 0969-8043. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804312003740>>.
- 8 RAHMANI, F.; KHOSRAVINIA, H. Optimization of Silicon parameters as a betavoltaic battery: Comparison of Si p-n and Ni/Si Schottky barrier. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 125, p. 205-212, 2016/08/01/ 2016. ISSN 0969-806X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X16301219>>.
- 9 LIU, B. et al. Alpha-voltaic battery on diamond Schottky barrier diode. **Diamond and Related Materials**, v. 87, p. 35-42, 2018/08/01/ 2018. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963518300761>>.
- 10 UHM, Y. R. et al. Study of a Betavoltaic Battery Using Electroplated Nickel-63 on Nickel Foil as a Power Source. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 48, n. 3, p. 773-777, 2016/06/01/ 2016. ISSN 1738-5733. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1738573316000206>>.

- 11 NEAMEN, D. A. **Semiconductor physics and devices : basic principles**. 4th. New York, NY: McGraw-Hill, 2012. xxiv, 758 p. ISBN 9780073529585 (alk. paper).
- 12 COLOZZA, A.; CATALDO, R. **Low Power Radioisotope Conversion Technology and Performance Summary**. 2018.
- 13 SZE, S. M.; LEE, M. K. **Semiconductor devices, physics and technology**. 3rd. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012. ix, 578 p. ISBN 9780470537947 (hardback).
- 14 CABAUY, P. et al. **Micropower Betavoltaic Hybrid Sources**. High Efficiency Energy Conversion, Energy Management, and Low Power Systems for Aerospace/Military Electronics Workshop. Redstone Arsenal, Alabama, 2010. p.
- 15 RAJALAKSHMI, N. **Fundamentals of Electrochemical Deposition (Second Edition) By Milan Paunovic and Mordechai Schlesinger**. 2008.
- 16 WASA, K.; KANNO, I.; KOTERA, H. **Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS: Second Edition**. 2012. 1-644
- 17 M. MATTOX, D. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. 2000.
- 18 EASON, R. **Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials**. 2006.
- 19 BORMASHOV, V. et al. **High power density nuclear battery prototype based on diamond Schottky diodes**. 2018.
- 20 SHULIKA, O.; SUKHOIVANOV, I. **Advanced Lasers: Laser Physics and Technology for Applied and Fundamental Science**. 2015. ISBN 978-94-017-9480-0.
- 21 TITTERTON, D. H. **Military Laser Technology and Systems**. 2015. 660 ISBN 1608077780.
- 22 ATANASOV, P. A. et al. Laser ablation of Ni by ultrashort pulses: molecular dynamics simulation. **Applied Surface Science**, v. 186, n. 1, p. 369-373, 2002/01/28/ 2002. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433201006833>>.
- 23 GEUSIC, J. E.; MARCOS, H. M.; VAN UITERT, L. G. Laser oscillations in Nd-doped Yttrium Aluminum, Yttrium Gallium and Gadolinium garnets. **Applied Physics Letters**, v. 4, n. 10, p. 182-184, // 1964. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=APPLA B000004000010000182000001&idtype=cvips&gifs=yes>>.
- 24 SAIKI, T. et al. High repetition rate laser pulses amplified by Nd/Cr:YAG ceramic amplifier under CW arc-lamp-light pumping. **Optics Communications**, v. 282, n. 13, p. 2556-2559, 2009/07/01/ 2009. ISSN 0030-4018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401809002363>>.
- 25 NETO, J. J. **Low gain Nd:YLF lasers operating in the quasi-three level transition and in raman lasers**. 2012. 231 (Doutorado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo

- 26 B. HITZ, C.; J. EWING, J. **Introduction to Laser Technology**. 2001. ISBN 0780353730.
- 27 KAJAVA, T. T.; GAETA, A. L. Q switching of a diode-pumped Nd:YAG laser with GaAs. **Optics Letters**, v. 21, n. 16, p. 1244-1246, 1996/08/15 1996. Disponível em: <<http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-21-16-1244>>.
- 28 DEGNAN, J. J. Optimization of passively Q-switched lasers. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 31, n. 11, p. 1890-1901, 1995.
- 29 SILFVAST, W. T. **Laser Fundamentals**. Cambridge University Press, 2004. 642 ISBN 9780511616426.
- 30 ALDA, J. **Laser and Gaussian Beam Propagation and Transformation**. 2003.
- 31 STAFE, M.; MARCU, A.; PUSCAS, N. **Pulsed Laser Ablation of Solids**. Springer 2014.
- 32 H. A. LUTEY, A. **An improved model for nanosecond pulsed laser ablation of metals**. 2013.
- 33 MIOTELLO, A.; KELLY, R. **Critical assessment of thermal models for laser sputtering at high fluences**. **Appl. Phys. Lett.** **67**, 3535-3537. 1996. 3535-3537
- 34 LU, Q. et al. **A Thermal Model of Phase Explosion for Power Laser Ablation**. 2002. 959-964
- 35 BAEUERLE, D. **Laser Processing and Chemistry**. Springer. 2000.
- 36 MOŚCICKI, T. **Differences in Nanosecond Laser Ablation and Deposition of Tungsten, Boron, and WB₂/B Composite due to Optical Properties**. 2016. 1-13
- 37 MACHADO, L. M. et al. D-Scan measurement of ablation threshold incubation effects for ultrashort laser pulses. **Optics Express**, v. 20, n. 4, p. 4114-4123, 2012/02/13 2012. Disponível em: <<http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-20-4-4114>>.
- 38 DONNELLY, T. et al. **Dynamics of the plumes produced by ultrafast laser ablation of metals**. *Journal of Applied Physics* 108(4). 2010.
- 39 YUAN, S.-H. et al. Characterization of aluminum gallium oxide films grown by pulsed laser deposition. **Ceramics International**, v. 45, n. 1, p. 702-707, 2019/01/01/ 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421832697X>>.
- 40 GORUP, L. F. et al. Influence of deposition parameters on the structure and microstructure of Bi₂TiO₂O films obtained by pulsed laser deposition. **Ceramics International**, v. 45, n. 3, p. 3510-3517, 2019/02/15/ 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218330888>>.
- 41 ATANASOVA, G. et al. Metal-oxide nanostructures produced by PLD in open air for gas sensor applications. **Applied Surface Science**, v. 470, p. 861-869, 2019/03/15/ 2019. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218332562>>.

- 42 CHRISEY, D. B.; HUBLER, G. K. **Pulsed laser deposition of thin films**. New York: J. Wiley, 1994. xxviii, 613 p. ISBN 0471592188.
- 43 COSTA, P. et al. Boron film laser deposition by ultrashort pulses for use as neutron converter material. **Applied Physics A**, v. 125, n. 2, p. 99, 2019/01/12 2019. ISSN 1432-0630. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2382-6>>.
- 44 BOLLIG, C.; CLARKSON, W. A.; HANNA, D. C. Stable high-repetition-rate single-frequency Q-switched operation by feedback suppression of relaxation oscillation. **Optics Letters**, v. 20, n. 12, p. 1383-1385, 1995/06/15 1995. Disponível em: <<http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-20-12-1383>>.
- 45 EVANS, R. D. **The atomic nucleus**. Malabar, Fla.: R.E. Krieger, 1982. xv, 972 p. ISBN 0898744148.
- 46 KIM, H. S. et al. Development of a beta gauge system for a fabric density measurement. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 67, n. 7, p. 1213-1215, 2009/07/01/ 2009. ISSN 0969-8043. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804309001249>>.
- 47 ZIPF, M. Radiation Transmission-based Thickness Measurement Systems - Advancements, Innovations and New Technologies. In: (Ed.), 2010. ISBN 978-953-307-061-2.
- 48 ZUO, G.; ZHOU, J.; KE, G. A Simple theoretical model for ⁶³Ni betavoltaic battery. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 82, p. 119-125, 2013/12/01/ 2013. ISSN 0969-8043. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804313003242>>.
- 49 LIU, K. et al. Preparation and optimization of miniaturized radioisotope thermoelectric generator based on concentric filament architecture. **Journal of Power Sources**, v. 407, p. 14-22, 2018/12/15/ 2018. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775318311613>>.
- 50 RADUKA, J. et al. Bone scintigraphy findings in calciphylaxis. **Radiology Case Reports**, v. 13, n. 2, p. 315-319, 2018/04/01/ 2018. ISSN 1930-0433. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1930043317304399>>.
- 51 MCKEEN, L. 1 - Introduction to Food Irradiation and Medical Sterilization. In: MCKEEN, L. (Ed.). **The Effect of Sterilization Methods on Plastics and Elastomers (Fourth Edition)**: William Andrew Publishing, 2018. p.1-40. ISBN 978-0-12-814511-1.
- 52 WITKOWSKA, E.; SZCZEPANIAK, K.; BIZIUK, M. **Some applications of neutron activation analysis: A review**. 2005. 141-150
- 53 **IAEA Live Chart of Nuclides**. Acesso em: 22/06/2019. Disponível em: <<https://nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>>.
- 54 BORMASHOV, V. S. et al. High power density nuclear battery prototype based on diamond Schottky diodes. **Diamond and Related Materials**, v. 84, p. 41-47, 2018/04/01/ 2018. ISSN 0925-9635. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963517307495>>.

- 55 KRANE, K. S.; HALLIDAY, D. **Introductory nuclear physics**. New York: Wiley, 1988. xiii, 845 p. ISBN 047180553X.
- 56 BERGER, M. J. et al. Stopping Powers for Protons and Alpha Particles. **Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements**, v. os25, n. 2, p. NP-NP, 1993. ISSN 1473-6691. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1093/jicru/os25.2.Report49>>.
- 57 J. BERGER, M.; SELTZER, S. **Stopping Powers of Electrons and Positrons**. 1982.
- 58 KNOLL, G. F. **Radiation detection and measurement**. New York: Wiley, 1979. xv, 816 p. ISBN 047149545X.
- 59 J. BERGER, M. **ESTAR, PSTAR, and ASTAR: Computer programs for calculating stopping-power and range tables for electrons, protons, and helium ions**. 1992.
- 60 VACUUM, P. Mean free path. Acesso em: 05/07/2019. Disponível em: <<https://www.pfeiffer-vacuum.com/en/know-how/introduction-to-vacuum-technology/fundamentals/mean-free-path/>>.
- 61 NAKEL, W. The elementary process of bremsstrahlung. **Physics Reports**, v. 243, n. 6, p. 317-353, 1994/07/01/ 1994. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157394000689>>.
- 62 COLLÉ, R.; ZIMMERMAN, B. E. **Nickel-63 standardization: 1968-1995**. 1996.
- 63 OLSEN, L. C. Betavoltaic energy conversion. **Energy Conversion**, v. 13, n. 4, p. 117-127, 1973/12/01/ 1973. ISSN 0013-7480. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013748073900107>>.
- 64 GAO, H. et al. Demonstration, radiation tolerance and design on a betavoltaic micropower. **Energy**, v. 51, p. 116-122, 2013/03/01/ 2013. ISSN 0360-5442. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544213000108>>.
- 65 PREISS, I. L.; FINK, R. W.; ROBINSON, B. L. The beta spectrum of carrier-free Ni63. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 4, n. 5, p. 233-236, 1957/01/01/ 1957. ISSN 0022-1902. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022190257800013>>.
- 66 COLLE, R.; ZIMMERMAN, B. E. Nickel-63 standardization: 1968-1995. **Radioactivity and Radiochemistry**, United States, v. 7, n. 2, p. 12-27, 1996. ISSN 1045-845X. Disponível em: <http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:28006950>.
- 67 SAMAD, P. C. M. P. R. N. G. P. M. A. F. S. N. D. V. J. F. A. G. R. E. Boron film laser deposition by ultrashort pulses for use as neutron converter material. **Applied Physics A**, 12/01/2019 2019. ISSN 0947-8396. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-019-2382-6>>.

- ⁶⁸ AGOSTINELLI, S. et al. Geant4—a simulation toolkit. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 506, n. 3, p. 250-303, 2003/07/01/ 2003. ISSN 0168-9002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900203013688>>.
- ⁶⁹ ANDERSON, C. J.; FERDANI, R. Copper-64 radiopharmaceuticals for PET imaging of cancer: advances in preclinical and clinical research. **Cancer biotherapy & radiopharmaceuticals**, v. 24, n. 4, p. 379-393, 2009. ISSN 1557-8852 1084-9785. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19694573>>.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
