

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 – Detectores de Luz Ultravioleta

A pesquisa de fótons na região do ultravioleta começou na segunda metade do século XIX, quando a radiação além da extremidade azul do espectro visível começou a receber atenção. Foi percebido rapidamente que a atmosfera da Terra impunha limitações em pesquisas nesta área. Para observações solares e celestes, o ozônio estratosférico limita os comprimentos de onda dos fótons que chegam à superfície terrestre a 300 nm. Espectrógrafos utilizados em altitudes mais altas (em montanhas) davam uma intrigante evidência que emissões solares e estelares continuavam até comprimentos de onda menores. Em espectrógrafos de laboratório, a absorção de fótons pelo oxigênio molecular atmosférico limitava inferiormente os comprimentos de onda detectados em por volta de 200 nm – a menos que o espectrógrafo pudesse ser colocado em uma câmara de vácuo. Por causa disso, os fótons com comprimentos de onda inferiores a 200 nm passaram a ser chamados de "Ultravioleta de Vácuo" (*Vacuum Ultraviolet* – VUV) [1].

Devido à falta de boas bombas de vácuo e tecnologia associada, a pesquisa nessa área era difícil e pouco praticada. Além das limitações atmosféricas, métodos ópticos usados na faixa do visível falhavam quando aplicados à região do ultravioleta por causa da falta de materiais com boa transmissividade e reflectividade. No começo da década de 1880, Rowland [2] e colaboradores desenvolveram grades de difração côncavas, em oposição às grades de difração retas utilizadas na época, e com elas Rowland conseguiu obter mapas do espectro solar dez vezes mais precisos que quaisquer outros até então. Isto foi um grande passo para a pesquisa em ultravioleta, uma vez que apenas reflexão simples e

nenhuma transmissão passaram a ser necessárias para obter espectros em uma placa fotográfica.

A espectrografia em ultravioleta de vácuo foi iniciada por Schumann, Lyman e Millikan, nas primeiras décadas do século XX. A falta de janelas, filtros, grades, padrões de calibração, fontes de luz e bombas de vácuo adequadas resultou em dificuldades experimentais consideráveis [3]. Um grande passo ocorreu após a Segunda Guerra Mundial, quando se tornou possível utilizar primeiramente foguetes de sonda e depois satélites para investigar a atmosfera superior da Terra e para fazer observações solares e astronômicas sem interferência da atmosfera. Essas áreas de aplicação impulsionaram a necessidade de uma melhor espectroscopia de átomos, moléculas e íons de atmosferas solares e planetares, padrões confiáveis para calibração e melhores instrumentações, incluindo as citadas acima e, naturalmente, detectores [4,5].

Detectores de luz ultravioleta são discutidos em diversos livros, monografias e artigos. Eles são largamente utilizados em diferentes áreas da pesquisa, especialmente na astronomia e astrofísica, onde são empregados desde em estudos sobre a composição molecular da atmosfera de planetas e satélites naturais a mapeamentos e descobertas de novos planetas e/ou estrelas [6]. Mas os detectores de ultravioleta também têm grande utilidade em aplicações terrestres. Eles podem detectar emissão ultravioleta de chamas na presença de *backgrounds* (fundos) quentes (como a emissão infravermelha de tijolos quente em uma fornalha). Por isso, eles formam um excelente sistema para determinar a presença de chamas no controle de suprimentos de gás de grandes sistemas de aquecimento, por exemplo. Prevenção contra chamas e controle de incêndios são apenas duas das diversas aplicações possíveis para detectores ultravioleta.

Em geral, detectores UV são divididos em duas categorias:

1. Detectores Fotônicos (também chamados de fotodetectores) – neste tipo de detector, os fótons incidentes são absorvidos pelo material por meio de interação com elétrons. A modificação na configuração eletrônica (por exemplo, uma variação de corrente) resulta no sinal observado. Os fotodetectores medem a taxa de chegada de partículas e mostram uma dependência, seletiva com o comprimento de onda, da resposta com a unidade de radiação incidente.

2. Detectores Térmicos – nos detectores térmicos, a radiação incidente é absorvida e aumenta a temperatura do material. O sinal de saída é observado como uma mudança em alguma(s) propriedade(s) do material dependente(s) com a temperatura.

Os detectores térmicos são menos utilizados que os fotodetectores, por serem menos sensíveis. Entretanto, eles às vezes são empregados em comprimentos de onda na região do ultravioleta como padrões radiométricos absolutos. Os efeitos térmicos não dependem, geralmente, do comprimento de onda da radiação incidente, uma vez que esta radiação é absorvida por um *coating* (revestimento) escuro na superfície. Exemplos de detectores térmicos incluem os detectores piroelétricos, onde se mede uma alteração na polarização elétrica, e os bolômetros, no qual a medida é feita através de uma mudança na resistência elétrica [7].

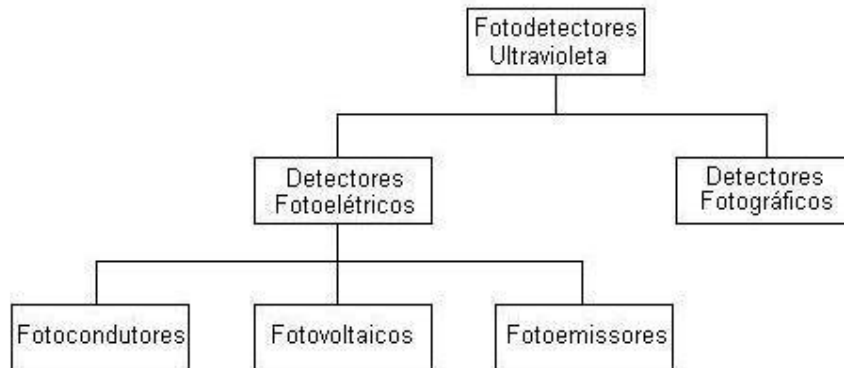


Figura 1.1 – Classificação dos Fotodetectores UV.

Os fotodetectores UV (ver figura 1.1) tradicionalmente são divididos em duas classes distintas, a saber: os detectores fotográficos e os fotoelétricos. Os detectores fotográficos têm a grande vantagem de ter uma capacidade de guardar imagens e, conseqüentemente, gravar uma grande quantidade de dados em uma única exposição. Entretanto, eles têm um grande número de limitações: a sua sensibilidade é consideravelmente inferior a dos detectores fotoelétricos, o seu alcance dinâmico (espectro mensurável) é limitado, a resposta não é uma função linear do fluxo de fótons incidentes de comprimento de onda específico e a emulsão é sensível a uma faixa de energia muito grande, tornando a eliminação do ruído de fundo muito difícil.

Por outro lado, os detectores fotoelétricos são mais sensíveis, têm uma estabilidade de resposta maior e fornecem melhores características de linearidade. Nas últimas duas décadas foi observado um progresso considerável na capacidade de armazenamento de imagens de dispositivos fotoeletrônicos. Detectores fotovoltaicos desenvolvidos recentemente (e.g. dispositivos de carga acoplada – CCD – *charge coupled device*) e detectores fotoemissivos (e.g. Micro Channel Plates) combinam, pela primeira vez, a sensibilidade e a estabilidade radiométrica de uma fotomultiplicadora com uma capacidade de imagem de alta resolução.

Os detectores fotoelétricos podem ser divididos em três classes: os fotocondutores, os fotovoltaicos e os fotoemissores. Os detectores fotocondutores e os fotovoltaicos são diretamente baseados em semicondutores, e neles os fótons são absorvidos pelo material semicondutor, produzindo pares elétron-buraco, que são separados por um campo elétrico. Esses detectores utilizam o efeito fotoelétrico (interno), onde a energia dos fótons é alta o suficiente para levar os elétrons para a banda de condução do material semicondutor.

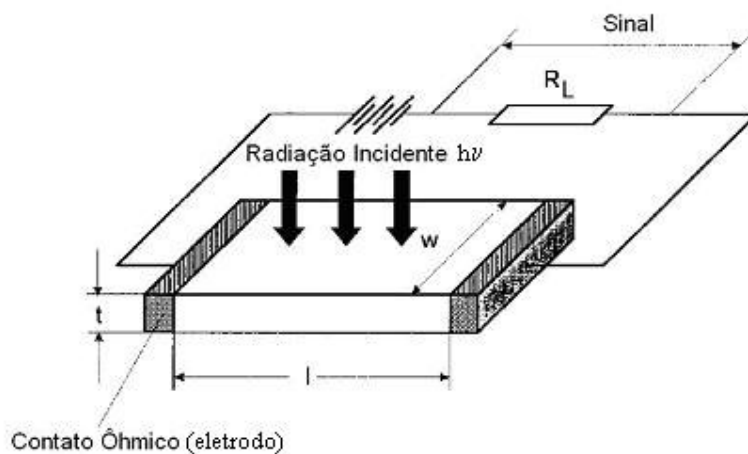


Figura 1.2 – Esquema de operação de um fotocondutor.

O fotocondutor é essencialmente um resistor sensível à radiação. O esquema de operação de um fotocondutor pode ser visto na figura 1.2. Um fóton de energia $h\nu$ maior que o *gap* de energia da banda é absorvido para produzir um par elétron-buraco, alterando conseqüentemente a condutividade elétrica do semicondutor. Quase sempre, a mudança na condutividade é medida por meio de eletrodos fixados no semicondutor. Para um material com baixa resistência, o fotocondutor é normalmente operado em um circuito de corrente constante. Estes

fotocondutores utilizam, geralmente, uma junção p-n composta por dois semicondutores que são escolhidos em função das características que o detector deverá possuir. Exemplos são os fotocondutores compostos por junções de GaAs, GaN e AlGaIn, que são largamente utilizados em diversas aplicações [8].

No caso dos detectores fotovoltaicos (aqueles formados por junções p-n, barreiras Schottky ou capacitores metal-isolante-semicondutor), os pares elétron-buraco são separados por um campo elétrico, o qual leva à formação de uma corrente externa proporcional ao número de fótons detectados (ver figura 1.3b, abaixo). Aplicando uma voltagem através da região de absorção, o resultado é uma corrente que flui proporcionalmente à intensidade da radiação incidente.

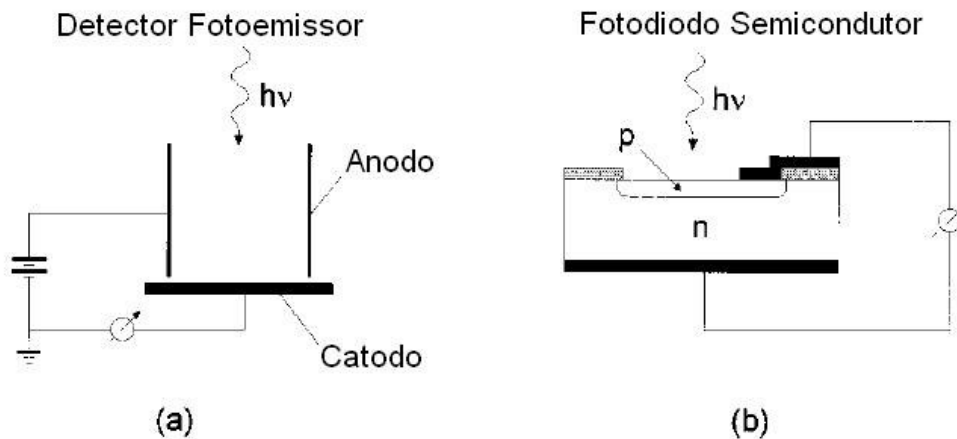


Figura 1.3 – Princípio de operação de detectores (a) fotoemissores e (b) baseado em semicondutores.

O exemplo mais comum de um detector fotovoltaico é o com uma junção p-n abrupta preparada no semicondutor, ao qual usualmente refere-se como simplesmente um fotodiodo. Neste tipo de detector, fótons com energia maior que o gap de energia, incidindo na superfície frontal do dispositivo, geram pares elétron-buraco no material, em ambos os lados da junção. Por difusão, os elétrons e os buracos gerados dentro de um certo comprimento de difusão da junção alcançam a região espaço-carga [9]. Então, os pares elétron-buraco são separados pelo forte campo elétrico; portadores minoritários são prontamente acelerados, para se tornarem portadores majoritários do outro lado. Dessa forma, é gerada uma fotocorrente que muda a característica corrente-voltagem na direção da corrente negativa ou reversa. Fotodiodos para ultravioleta vêm sendo utilizados

em diversas áreas, como a espectroscopia nuclear [10], monitoramento da radiação solar [11] e detecção de chamas.

Em um detector com barreira Schottky, uma fina camada metálica é depositada sobre um semicondutor. A transmissão óptica pelo fino contato metálico é relativamente alta, por isso uma grande fração da radiação UV é absorvida próxima à interface metal/semicondutor, onde portadores gerados por fótons são coletadas eficientemente pelo campo da camada de depleção. Isto dá ao dispositivo uma eficiência quântica aceitável, apesar de ser menor do que as dos melhores fotodiodos. No entanto, para certas aplicações, principalmente em se tratando de VUV, os detectores com barreira Schottky são melhores que os demais detectores já descritos, pois são relativamente insensíveis a contaminações na superfície, aparentam uma maior estabilidade quando submetidos a uma radiação UV intensa e possuem uma eficiência quântica até quatro ordens de grandeza maior do que aquela de detectores fotoemissores na faixa VUV do espectro [12, 13].

O último exemplo de detectores baseados diretamente em semicondutores são os CCDs, que junto com as Micro Channel Plates são os detectores mais utilizados em astronomia (mapeamento estelar e planetário) [14]. Um CCD é um arranjo de capacitores MIS (metal-isolante-semicondutor) muito próximos uns dos outros, separados por barreiras de potencial geradas por íons implantados. Em um MIS, a aplicação de voltagem positiva significa que os portadores majoritários (os buracos) são repelidos para a região abaixo da camada isolante, normalmente realizada com óxido – causando assim um poço de potencial para os elétrons. O dopante n remodela o poço de potencial e força os elétrons a serem coletados abaixo da interface do óxido, transformando os elétrons nos portadores majoritários [15]. Os CCDs combinam uma área sensível grande (vários cm^2), uma alta resolução de imagens e uma eficiência quântica excelente na região visível, mas uma eficiência marginal e nenhuma capacidade de contagem de fótons para $\lambda < 300 \text{ nm}$. Algumas tentativas de se utilizar fósforos, como o *lumogen* [16], vem surtindo resultados em converter fótons de ultravioleta em fótons na região de 500 a 650 nm, para utilização no mapeamento tanto astronômico como biomolecular.

Já nos detectores UV fotoemissores mais utilizados, o fóton colide com uma superfície sólida, gerando um fotoelétron no ambiente de vácuo. Aplicando-

se uma voltagem entre a superfície fotocatódica e um anodo positivamente carregado faz com que uma corrente fotoelétrica flua proporcionalmente à intensidade da radiação incidente (ver figura 1.3a, acima). Uma vez que esses detectores fazem uso do efeito fotoelétrico externo, a faixa de sensibilidade dos mesmos em relação a comprimentos de onda incidentes é definida primariamente pela função trabalho do material da superfície. Às vezes, determinadas camadas (*coatings*) são aplicadas para modificar/aumentar a faixa de sensibilidade do detector (e.g. o CsI é largamente utilizado para aumentar o alcance da sensibilidade de uma microchannel plate no ultravioleta). Em detectores fotoemissores, o fotoelétron primário pode ser multiplicado pelo processo de emissão secundária para produzir uma grande cascata de elétrons. Então, a ocorrência do evento de um único fotoelétron pode ser detectada tanto diretamente por meio de um circuito elétrico convencional quanto por acelerando a nuvem eletrônica a altas energias e fazendo-a atingir uma superfície de fósforo. O pulso de fótons emitido pode então ser visto diretamente, ou captado por sistemas fotosensitivos adicionais. Detectores operantes neste modo de contagem de pulsos podem fornecer o melhor nível de sensibilidade possível, de acordo com a eficiência quântica do fotocátodo.

O detector fotoemissor principal, por excelência, é a Micro Channel Plate (MCP), um arranjo de muitos microcanais que funcionam como detectores fotoemissores individuais. Esses canais são normalmente dispostos a um pequeno ângulo ($\sim 8^\circ$) com a superfície do detector para maximizar o ganho eletrônico e com isso maximizar a cascata de elétrons. Este arranjo com diversos microcanais gera um pulso mapeável bidimensionalmente, permitindo uma imagem 2D da radiação incidente. No caso da MCP, é possível utilizar, no lugar da tela de fósforo, uma nova MCP, para maximizar o ganho do detector. A configuração com duas microchannel plates, com inclinações simétricas ($\sim 8^\circ$ e -8°), conhecida como *chevron* é a mais comum, mas configurações com três [17] ou mais microchannel plates não são difíceis de serem encontradas. Montagens recentes ainda sendo aprimoradas incluem a possibilidade de um mapeamento tridimensional no espaço dos momentos [18]. Micro channel plates são aplicadas em diversas áreas de pesquisa, como Física de Colisões Atômicas, Física Aplicada, Biofísica, Física de Materiais, Astrofísica, Indústria Militar, etc. Por exemplo, os óculos de visão noturna utilizados pelo exército norte-americano

utilizam microchannel-plates em seus detectores [19]. Elas também são excelentes para aplicações em observação de raios-X e VUV, tanto em observações espaciais quanto em laboratório.

1.2 – Filmes Finos

A produção de filmes finos é simultaneamente uma das artes mais antigas e uma das ciências mais novas. O envolvimento com filmes finos data desde a antiguidade – basta considerar a habilidade anciã de folheamento a ouro, que é praticada continuamente pelos últimos quatro milênios. A história do folheamento a ouro é repleta de experimentação e desenvolvimento do processo em diversas partes do mundo antigo. Praticantes se importavam com a pureza e o custo do ouro, a preparação da superfície, a uniformidade dos filmes aplicados, a adesão ao substrato, as reações entre o ouro e o substrato, a segurança do processo, a cor, a aparência ótica, a durabilidade do folheamento final e tecnologias competitivas.

A tecnologia moderna de filmes finos engloba os mesmos assuntos gerais. Durante a primeira metade do século XX, o interesse em filmes finos estava centrado unicamente em aplicações óticas. O papel desempenhado por filmes era basicamente um papel utilitário, onde se necessitava apenas da medida da espessura do mesmo e suas propriedades óticas. No entanto, com o crescimento explosivo da utilização de filmes finos em microeletrônica, criou-se uma importante necessidade de se compreender a natureza intrínseca dos filmes.

Dois dos principais métodos de deposição de filmes finos são a deposição química por vapor (CVD – *chemical vapour deposition*) e a deposição física por vapor (PVD – *physical vapour deposition*) [20].

O CVD é o processo no qual a reação química entre um composto volátil do material a ser depositado e outros gases produz um sólido não-volátil que é depositado atômica e molecularmente em um substrato. Processos CVD de altas temperaturas têm sido empregados cada vez mais na produção de filmes finos para diversas aplicações, tais como dispositivos eletrônicos de estado sólido, a manufatura de instrumentos cortantes, produção de revestimento de motores de foguetes e componentes de reatores nucleares. Exemplos de métodos CVD incluem o CVD de baixa pressão (LPCVD – *low pressure CVD*), o CVD aprimorado por plasma

(PECVD – *plasma enhanced CVD*) e o aprimorado por laser (LECVD – *laser enhanced CVD*).

No PVD, mecanismos físicos fazem os átomos da fonte entrar na fase gasosa e há uma ausência geral de reações químicas na fase gasosa e na superfície do substrato. Os dois tipos básicos de PVD são a evaporação (e.g. com fontes aquecidas por resistência, por electron-beam) e a erosão catódica, ou *sputtering* (e.g. corrente DC, rf-Magnetron). Além do interesse científico no fenômeno da evaporação, a produção de filmes finos por PVD encontra aplicações principalmente na produção industrial de componentes óticos (como espelhos, divisores de feixe e revestimentos antireflectores), na microeletrônica e no magnetismo.

Há ainda diversos outros métodos de deposição de filmes, como as técnicas de deposição de filmes empregando suspensão coloidal, que misturam propriedades químicas e físicas, como o gotejamento, o *dip-coating*, a nebulização e o *spin-coating*.

Com a natureza progressivamente interdisciplinar de suas aplicações, não apenas novas demandas de deposição, mas também de caracterização de filmes finos surgiram. Em vários casos, era apenas uma questão de pegar emprestadas e modificar técnicas já existentes empregadas no estudo de outros materiais para as aplicações em filmes finos (e.g. difração por raios-X, microscopia, testes mecânicos). Em outros casos, fenômenos físicos bem conhecidos foram explorados (e.g. espectroscopia eletrônica, espalhamento nuclear, espectroscopia de massa). Os fatores mais básicos a serem caracterizados em qualquer filme são as suas espessura, morfologia, estrutura e composição estequiométrica.

1.3 – Este trabalho

Inicialmente, o objetivo deste projeto previa a montagem de um sistema que permitisse a caracterização de novos materiais em forma de filmes finos para aplicações em detectores de UV. Utilizando uma câmara de vácuo, um canhão de elétrons com energia entre 0 e 400 eV e um detector do tipo MCP, sensível a fótons na região do ultravioleta duro (VUV) e raios-X, o sistema permitiria detectar não apenas a intensidade dos fótons emitidos pelo filme fino bombardeado pelo feixe de elétrons, mas também fornecer a posição dos mesmos.

Para este fim, seriam depositados e caracterizados filmes finos de diferentes materiais para serem utilizados como amostras no sistema montado.

No entanto, no decorrer da tese, alguns problemas de caráter técnico-experimental atrasaram a montagem do aparato experimental (câmara de irradiação) e, para não prejudicar o cronograma da dissertação, decidimos modificar um pouco o foco da mesma, concentrando a nossa pesquisa na caracterização da radiação emitida por alguns filmes finos irradiados com o feixe de elétrons a nossa disposição. A utilização da MCP, já de posse do nosso Grupo desde o início do projeto, nos direcionou para a escolha dos materiais catodoluminescentes que deveriam ser depositados como filmes. De fato, como mencionado, este tipo de detector é sensível a fótons na faixa do VUV e dos raios-X e, portanto, a escolha deveria recair em materiais cuja catodoluminescência ocorresse nessas regiões do espectro eletromagnético. Para tanto, foi montado um canhão de elétrons operante na faixa de energia entre 25 e 400 eV, cujo projeto original foi desenvolvido pelo prof. Mansukh Shah, da Q.U.B. (*Queen's University of Belfast*). Este canhão foi instalado em uma câmara de vácuo, juntamente com uma bobina de Helmholtz para a deflexão do feixe e um porta-amostras (ambos construídos durante esta dissertação).

Foi montada também uma caixa de controle para a eletrônica do canhão de elétrons, a fim de que o mesmo pudesse ser operado externamente. O canhão foi testado e calibrado com a ajuda de um copo de Faraday e do detector Micro Channel Plate. A bobina de Helmholtz foi calibrada com um gaussímetro e com o próprio feixe de elétrons.

Para testar a eficiência do aparato montado para o fim desejado, foram selecionados diferentes tipos de amostras emissoras de fótons de ultravioleta duro ou raios-X para serem irradiadas. A escolha mais simples para um teste seria vidro, forte emissor de raios-X, devido ao silício [21,22]; outro forte emissor de raios-X utilizado foi berílio. Essas amostras já se encontravam disponíveis no laboratório.

Também é sabido, da literatura, que íons de terras raras são fortes emissores de fótons de ultravioleta duro [23]. Um elemento de interesse particular para os testes realizados é o Érbio, que possui forte emissão de ultravioleta de vácuo na região de detecção da Micro-Channel Plate [24]. Foi conseguido, então, um cristal de Er:LiYF_4 (com emissão em 167 nm), o qual foi utilizado não apenas

para medições, mas também alguns de seus fragmentos foram consumidos ao tentar depositar, pela primeira vez, um filme de Er:LiYF₄ em vidro e em substrato de silício por *electron-beam* (feixe de elétrons).

Além dessas amostras, também filmes de ZnO, emissores de ultravioleta [25], em sua forma simples e dopados com Érbio e Európio, foram depositados pela técnica de *spin-coating* (revestimento por rotação) em vidro e em substrato de silício e caracterizados por AFM (*Atomic Force Microscopy* – microscopia de força atômica), difração de raios-X e por um perfilômetro.

Testes primários indicam o bom funcionamento do sistema montado. Espectros de excitação, por transmissão e reflexão, das amostras citadas acima, para diferentes faixas de energia do canhão, demonstram a sensibilidade do sistema. Os resultados preliminares já obtidos foram satisfatórios. Infelizmente, a primeira parte do projeto consumiu muito mais tempo do que o esperado, e, por conseguinte, a parte de deposição dos filmes foi reduzida.

A montagem completa, assim como os desenhos e os diagramas das peças mencionadas acima, está descrita em detalhes no Capítulo 2 – Montagem Experimental, onde também é explicitada a necessidade de suas construções.

As descrições detalhadas das deposições e suas técnicas, bem como das caracterizações dos filmes depositados, encontram-se no Capítulo 3 – Preparação das Amostras.

A calibração do sistema, os testes realizados e os resultados obtidos estão detalhados no Capítulo 4 – Resultados.

Por fim, o Capítulo 5 – Conclusões indica possíveis caminhos a serem seguidos neste projeto a partir da conclusão deste trabalho.

O Apêndice contém as tabelas com os dados obtidos experimentalmente que foram empregados nos gráficos do Capítulo 4.