

CAPÍTULO 4

Resultados

Este capítulo é dividido em três partes distintas. Na primeira são descritos os testes e a calibração do sistema de geração do feixe de elétrons de baixa energia, que foi descrito no Capítulo 2. A segunda parte diz respeito às caracterizações dos filmes finos depositados. As deposições dos filmes, bem como as técnicas de caracterização dos mesmos, foram detalhados no Capítulo 3. Na terceira parte, serão expostos e discutidos os resultados obtidos com esse sistema por medidas da emissão de radiação das amostras selecionadas.

4.1 – Calibração do Sistema de Geração de Elétrons

4.1.1 – O canhão de elétrons

O canhão de elétrons foi ligado à caixa de controle externa através dos *feed-throughs* especificados no Capítulo 2. O controle externo permite a variação dos seguintes parâmetros:

- Corrente do Filamento – esta é a corrente que passa pelo filamento de tungstênio do canhão, e que é responsável pela emissão termiônica dos elétrons. Pode ser variada de 0 a 2.5 A (acima deste limite o tempo de vida médio do filamento decai rapidamente [50]).
- Voltagem nos anéis de aceleração – responsáveis por acelerar os elétrons desde o filamento de tungstênio (onde são gerados) até a saída (aterrada) do canhão, como descrito no Capítulo 2.
- Voltagem nas placas defletoras – responsáveis pela focalização do feixe de elétrons. Há um par na vertical e um na horizontal. Em

cada par, uma placa é mantida no zero, enquanto na outra pode ser variada uma tensão de -5 a $+5$ V.

- Voltagem no transformador externo – responsável pela energia final do feixe. O transformador externo deixa toda a montagem do circuito descrito no Capítulo 2 flutuando em relação ao terra comum. Com isso, o filamento, os anéis de aceleração e as placas defletoras sofrem um deslocamento de tensão equivalente àquela aplicada ao transformador, sendo levantados em relação ao terra (zero) da saída do canhão. O transformador externo é um transformador de isolamento passível de tensão máxima de 400 V. Com isso, a energia do canhão pode ser variada de 0 a 380 eV (com uma margem de segurança).

Para os testes realizados nesta seção, a não ser quando especificado de outra forma, o canhão foi utilizado com o seu feixe de elétrons regulado por uma energia padrão de 375 eV.

O primeiro teste de funcionamento do canhão foi o alinhamento com um copo de Faraday e a sucessiva medida de corrente elétrica obtida. Esse teste foi bem sucedido, sendo medida uma corrente de aproximadamente 30 nA (equivalente a $\sim 10^{11}$ elétrons por segundo), com uma corrente de 1,85 A aplicada ao filamento. Com isso, era interessante verificar se a emissão de elétrons observada no copo de Faraday correspondia à emissão termiônica do filamento. Para tanto, foi variada a corrente no filamento e a corrente elétrica correspondente foi medida no copo de Faraday.

O processo de ajuste escolhido para o gráfico, a fim de verificar a emissão termiônica, foi baseado na equação de Dushman (também chamada de equação de Richardson), a saber [51]:

$$I_t = SA_0 T^2 e^{-\frac{E_w}{kT}}$$

onde S é a área do filamento, A_0 é uma constante, T é a temperatura do filamento, k é a constante de Boltzmann e E_w é a função trabalho (ou "calor latente de evaporação de elétrons", e para o tungstênio seu valor é de 4,52 eV).

O canhão de elétrons funciona como um corpo negro, e por isso sua potência P é proporcional à quarta potência da temperatura. Como $P \propto T^4$, então a corrente no filamento I é proporcional a T^2 . Com isso, a equação para o ajuste utilizado fica:

$$I_{copo} = AI_{fil} e^{\frac{B}{\sqrt{I_{fil}}}}$$

onde I_{copo} é a corrente medida no copo de Faraday, equivalente à corrente termiônica, I_{fil} é a corrente que passa pelo filamento e A e B são constantes. Os pontos experimentais e o ajuste correspondente podem ser vistos na Figura 4.1.

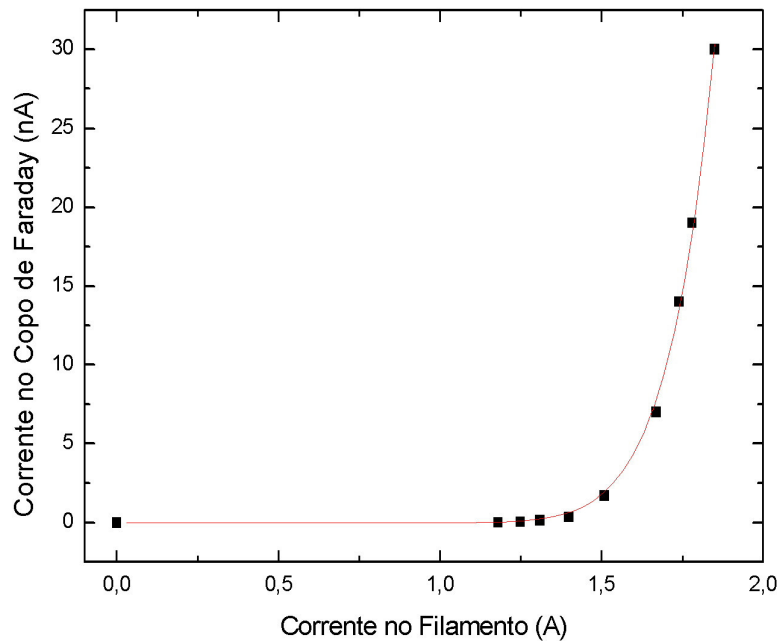


Figura 4.1 – Gráfico da corrente no copo de Faraday (corrente termiônica) pela corrente no filamento. A linha vermelha representa o ajuste baseado na equação de Dushman, demonstrando a emissão termiônica do filamento.

Observa-se então que o canhão emite termiõnicamente, o que nos dá a calibração do mesmo para a quantidade de elétrons (intensidade do feixe) emitidos pela corrente passante pelo filamento. O ajuste do gráfico acima fornece valores de $A = 3,92 \times 10^{11}$ e $B = 32,5$. Comparando a equação de Dushman com o ajuste utilizado, percebe-se imediatamente a relação:

$$\frac{E_w}{kT} = \frac{B}{\sqrt{I_{fil}}}$$

Substituindo os valores na igualdade acima, obtém-se o valor $T \sim 2500K$. Como o canhão de elétrons é um filamento quente dentro de um recipiente fechado, com apenas um furo pequeno, ele pode ser considerado um corpo negro, regido pela equação de Stefan-Boltzmann [52]:

$$P = \sigma T^4$$

onde P é a potência total emitida (para todas as frequências) e σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W/cm}^2 \text{ K}^4$). Substituindo o valor de temperatura do filamento obtido acima, encontra-se $P \sim 2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, e o seu gráfico característico de emissão de radiação de corpo negro pode ser visto na figura 4.2 [53].

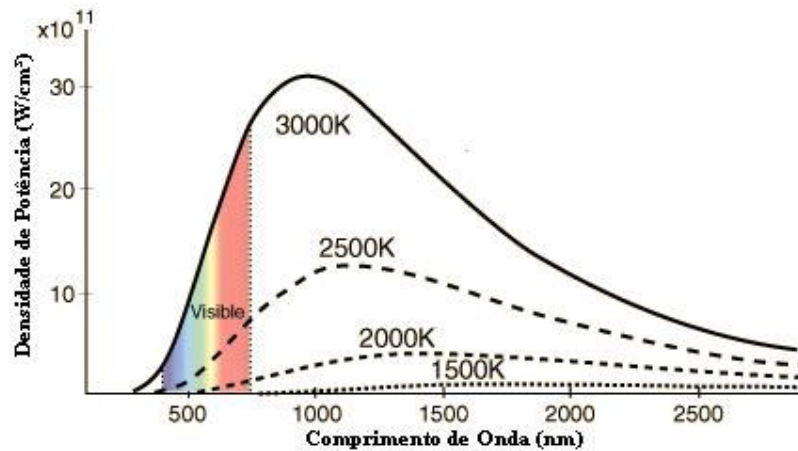


Figura 4.2 – Gráfico da densidade de potência pelo comprimento de onda emitido, característico da radiação de corpo negro para diferentes temperaturas.

Pelo gráfico, pode-se perceber que o canhão possui um pico de emissão a $\sim 1100 \text{ nm}$ (infravermelho). Esta emissão, no entanto, estende-se a toda a faixa do visível (especialmente na faixa do vermelho ao laranja), gerando um feixe luminoso dentro da câmara. Por isso, quando o feixe incide diretamente sobre uma

amostra de pó de ZnS, que luminesce quando atingida por elétrons de baixa energia [54], não era possível observar essa luminescência devido à luz do próprio canhão. Com isso, a forma do feixe só pôde ser observada após a construção da bobina de Helmholtz, cuja função é defletir o feixe e, com isso, "separá-lo" deste feixe luminoso.

4.1.2 – A bobina de Helmholtz

Uma bobina de Helmholtz, como descrito no Capítulo 2, consiste em dois "carretéis" paralelos, cujos fios formam espiras, que geram um campo magnético, transversal a elas, cuja função é defletir o feixe de elétrons. Utilizando um Gaussímetro, foi possível calibrar a bobina de Helmholtz, verificando a intensidade do campo magnético em função da corrente elétrica. Além disso, também foram verificados possíveis efeitos de borda no campo magnético.

Podemos calcular teoricamente qual é a intensidade do campo magnético necessária para virar o feixe de um ângulo de 45°. Para a bobina montada, de 5 cm de diâmetro, uma variação angular de 45° equivale a um deslocamento lateral (y) de 2 cm no feixe, onde $y = at^2/2$. Igualando a força magnética F nas equações $F = ma$ e $F = qvB$, temos que $a = qvB/m$. E, por fim, $t = x/v$, uma vez que na direção original do feixe (x), o movimento pode ser considerado uniforme. Juntando as equações acima, temos que:

$$y = \frac{1}{2} \frac{qvB}{m} \frac{x^2}{v^2} = \frac{qBx^2}{2mv} \therefore B = \frac{2ymv}{qx^2}$$

onde q é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ C), v é a velocidade dos elétrons no feixe ($v = \sqrt{2E/m}$ – para o feixe com 375 eV, $v = 11,5 \times 10^6$ m/s), m é a massa de um elétron ($9,11 \times 10^{-31}$ kg) e x é a distância efetiva que o elétron percorre submetido ao campo magnético da bobina (aproximadamente 4 cm). Substituindo todos os valores acima na equação, é encontrado o valor $B = 16,4 \pm 0,2$ G para o campo magnético da bobina. A incerteza acima provém das estimativas para os valores

de x e y . Como visto no Capítulo 2, a corrente elétrica que deveria passar pelo fio da bobina para gerar esse campo é de $1,10 \pm 0,01\text{A}$.

Para verificar experimentalmente a variação do campo magnético pela corrente aplicada, foi utilizado um Gaussímetro Modelo 9500 da F.W. Bell medindo o campo no centro da bobina, enquanto era variada a corrente. Os pontos obtidos podem ser ajustados bastante bem por uma equação linear do tipo:

$$B = 16,19 \cdot I - 0,24$$

como pode ser visto na Figura 4.2. Segundo essa equação, porém, para uma corrente de $1,10\text{ A}$, temos $B = 17,60 \pm 0,05\text{ G}$. Essa diferença de $1,2\text{ G}$ na medida (7%) pode ser atribuída à diferença entre o diâmetro esperado do fio e o real, devido ao esmalte utilizado para torná-lo externamente isolante, uma vez que, por causa disso, a bobina tenha ficado com um raio médio maior que o planejado e, conseqüentemente, a separação entre os carretéis ficou menor do que deveria. Entretanto, o gráfico mostra a linearidade esperada do campo magnético da bobina. A equação acima, correspondente ao gráfico da Figura 4.3, é a equação de calibração final do campo magnético gerado pela bobina.

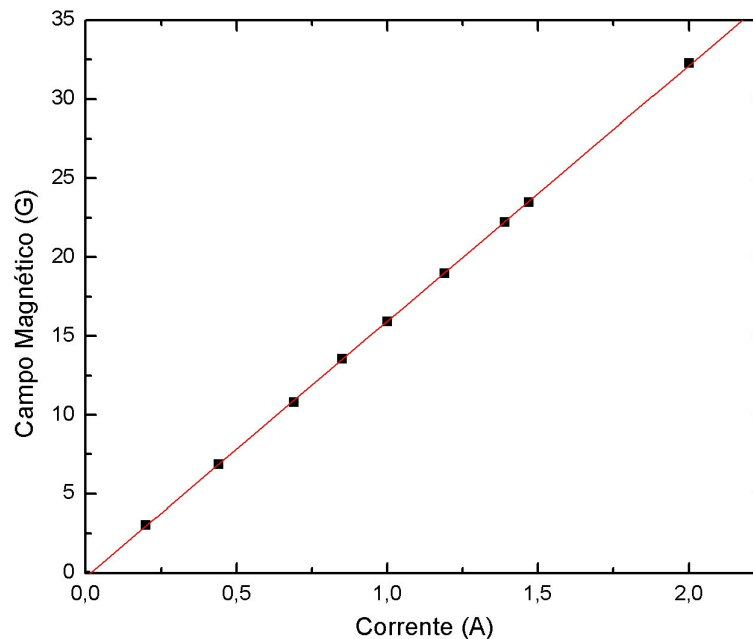


Figura 4.3 – Gráfico do campo magnético gerado na bobina pela corrente aplicada na mesma. A linha vermelha representa o ajuste linear correspondente a sua equação de calibração (ver texto).

Foi medida também a variação do campo magnético à medida que a ponta de prova do gaussímetro se afasta do centro da bobina. Para tanto, a ponta de prova foi presa a um suporte à altura fixa do centro da bobina; o suporte, por sua vez, foi posicionado sobre uma folha de papel milimetrado e a distância em relação ao centro da bobina foi então variada. Desta forma, podemos analisar se o campo magnético espalha-se para fora dos limites da bobina e se nas bordas da mesma temos alguma anomalia no campo magnético como efeito de borda. O resultado desta medida pode ser visto na Figura 4.4. Observando o gráfico, percebe-se que a distorção do campo magnético nas bordas da bobina, localizadas a 2,5 cm do centro da mesma, é mínima e pode ser atribuída à incerteza da ponta de prova do gaussímetro, que mede 4 mm de largura. Além disto, pode-se ver que esse campo, tanto no interior quanto no exterior da bobina, é bastante uniforme. Pode-se observar, no gráfico, que fora das dimensões da bobina o campo magnético é negativo, chegando a -0,5 G. Isto corresponde ao campo magnético da Terra medido no laboratório.

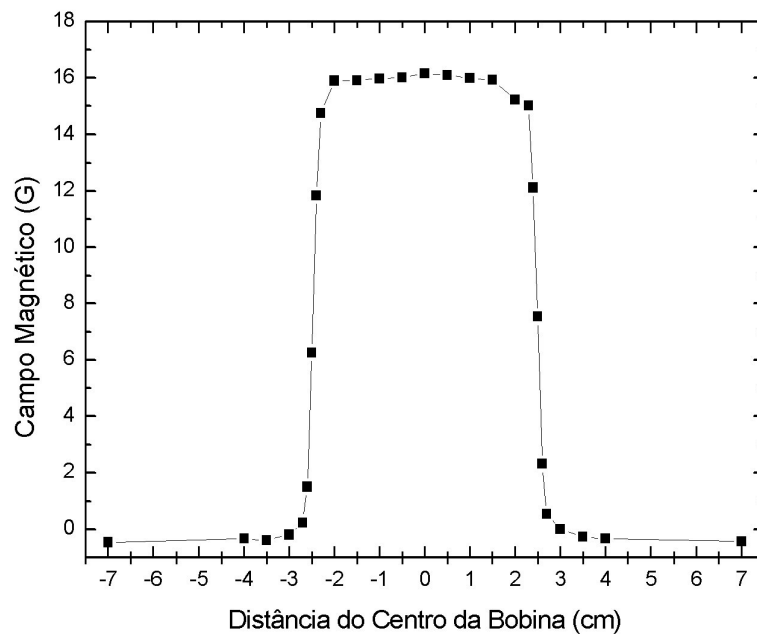


Figura 4.4 – Gráfico da variação do campo magnético pela distância, em centímetros, da ponta de prova ao centro da bobina defletora. Pode-se notar que a bobina apresenta uma distorção quase zero em suas bordas, e que não há campos espúrios interna ou externamente à bobina. A linha conectando os pontos experimentais foi inserida a fim de facilitar a visualização.

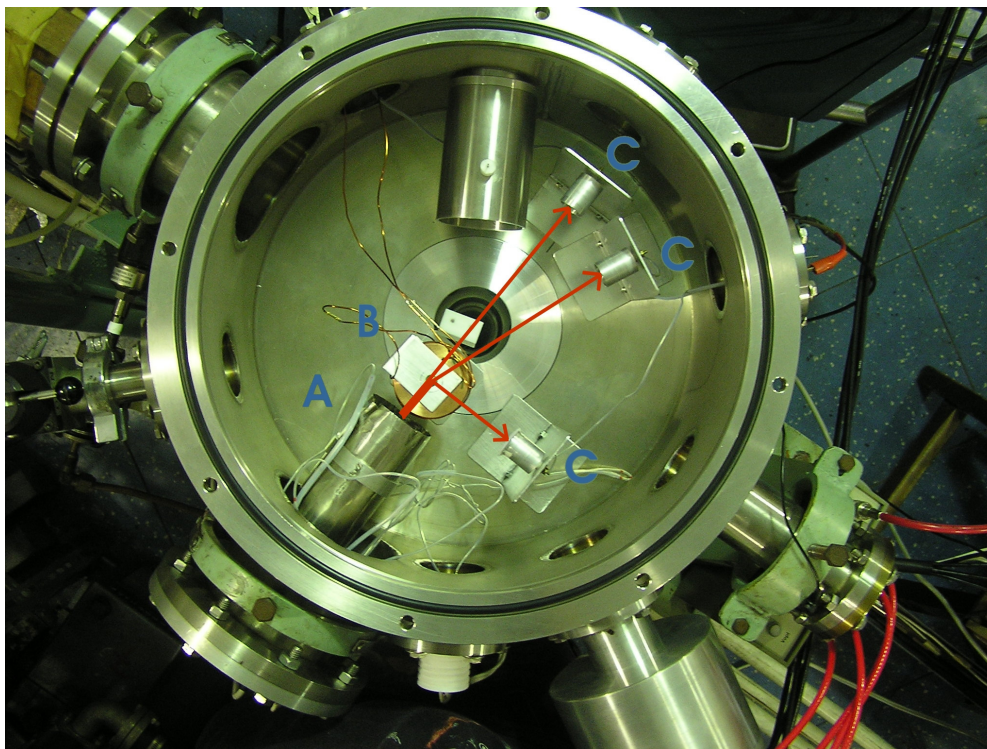


Figura 4.5 – Foto da câmara, vista de cima, onde se pode ver a configuração com: (A) o canhão de elétrons, (B) a bobina defletora e (C) os três copos de Faraday. As setas vermelhas ilustram as trajetórias dos elétrons sendo defletidos pela bobina (não simultaneamente) para cada um dos copos, à medida que a corrente elétrica na mesma é variada.

Após esses testes, a bobina foi colocada no interior da câmara, juntamente com três copos de Faraday para testar a deflexão do feixe. Os três copos foram colocados em ângulos de 0° , 25° e 90° , como pode ser observado na figura 4.5. Foi variada a corrente passante pela bobina, à medida que era medida a corrente em um copo de Faraday. O procedimento foi repetido para os outros dois copos, a fim de se ter uma verificação do bom funcionamento da bobina, e os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 4.6. O gráfico mostra uma excelente precisão da bobina para a deflexão do feixe. No entanto, pode-se notar que os picos a ângulos maiores sofrem um pequeno alargamento e uma pequena diminuição em seu máximo, mostrando que o feixe sofre uma leve distorção à medida que ele é defletido pela bobina.

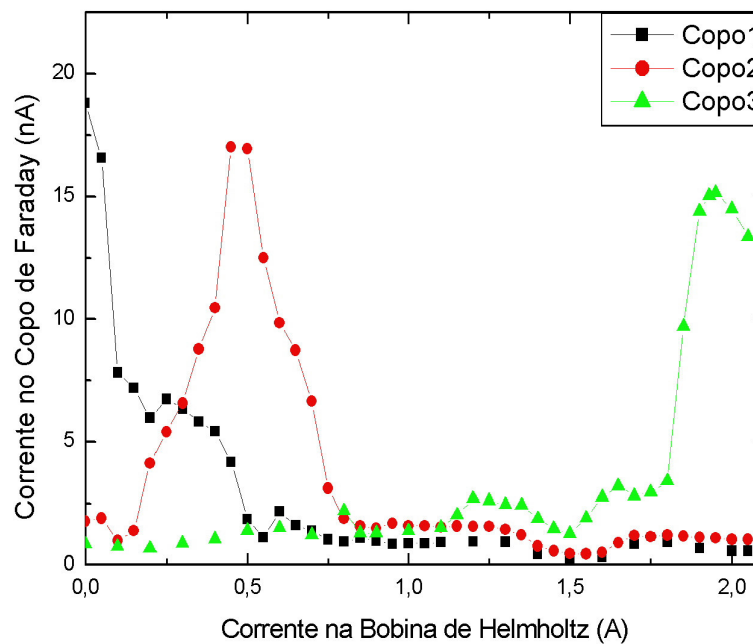


Figura 4.6 – Gráfico da corrente no copo de Faraday pela corrente aplicada à bobina de Helmholtz. As medidas foram feitas para os copos 1, 2 e 3, posicionados a ângulos de 0° , 25° e 90° , respectivamente. As linhas ligando os pontos experimentais foram inseridas a fim de facilitar a visualização.

Com base nos dados reproduzidos acima, e tomando mais alguns pontos, foi possível realizar um gráfico da intensidade de corrente necessária para defletir o feixe de elétrons de um determinado ângulo. Como esperado, o gráfico resultou em uma dependência linear do ângulo com a corrente (ver Figura 4.7). A equação

resultante do gráfico é $\theta = 44,1 \times I$, onde θ é o ângulo de deflexão do feixe (em graus) e I é a corrente aplicada na bobina (A).

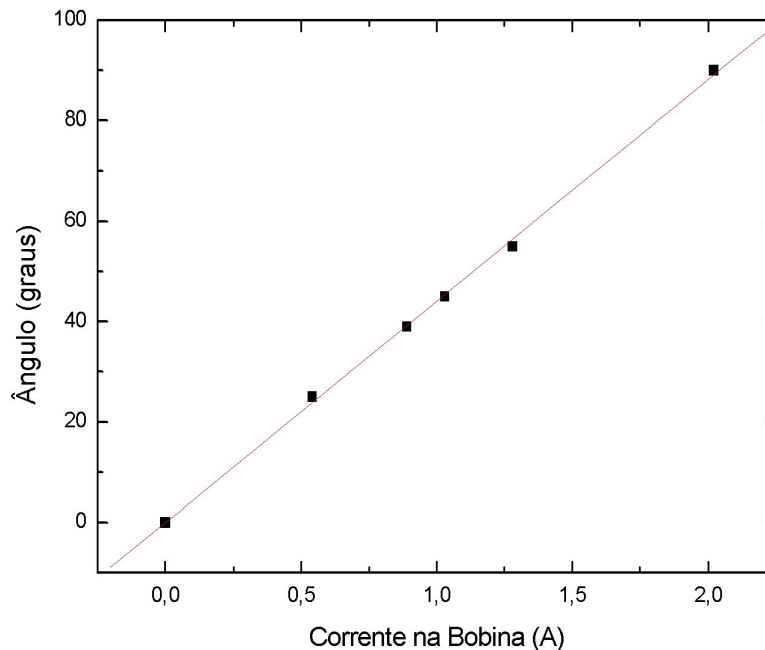


Figura 4.7 – Gráfico da intensidade de corrente necessária para defletir o feixe de elétrons de um determinado ângulo.

Com isso, a bobina de Helmholtz foi totalmente calibrada. Testando novamente a incidência do feixe de elétrons na amostra de ZnS, foi possível, desta vez, observar a coloração azul proveniente da excitação da mesma. Entretanto, apenas com essa medida superficial, já foi possível observar que o feixe estava mal-colimado, com bastante espalhamento. Foi necessário, portanto, efetuar um processo de focalização do feixe, utilizando as placas defletoras.

4.1.3 – Focalização do feixe

Para caracterizar a focalização do feixe, o ideal seria incidir o feixe diretamente sobre a MCP. No entanto, para não saturar os canais do detector, este procedimento foi realizado com uma corrente de apenas 1,2 A aplicada ao filamento, mantendo a energia do feixe em 375 eV. Ao ser direcionado para a MCP, pôde ser percebido um grande espalhamento do feixe, com uma distribuição disforme nos eixos x e y . Com o intuito de aumentar a focalização do feixe de

elétrons, foi aplicada uma diferença de potencial às placas defletoras do canhão, tanto verticais quanto horizontais. Para otimizar a focalização, foram aplicadas diferenças de potencial de + 4,7 V e - 5 V nos pares de placas defletoras. As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a forma do feixe observada no detector MCP e os histogramas dos eixos x e y , respectivamente. Ambas as imagens foram obtidas através do software dedicado desenvolvido pelo Prof. Salvador Belmonte, da PETROBRAS (para maiores detalhes sobre a formação da imagem, ver Capítulo 2). Nesta configuração, o feixe tem forma circular e os histogramas têm picos de formas gaussianas cuja largura à meia altura é da ordem de 1,5 cm, que fornece uma estimativa razoável do diâmetro do feixe.

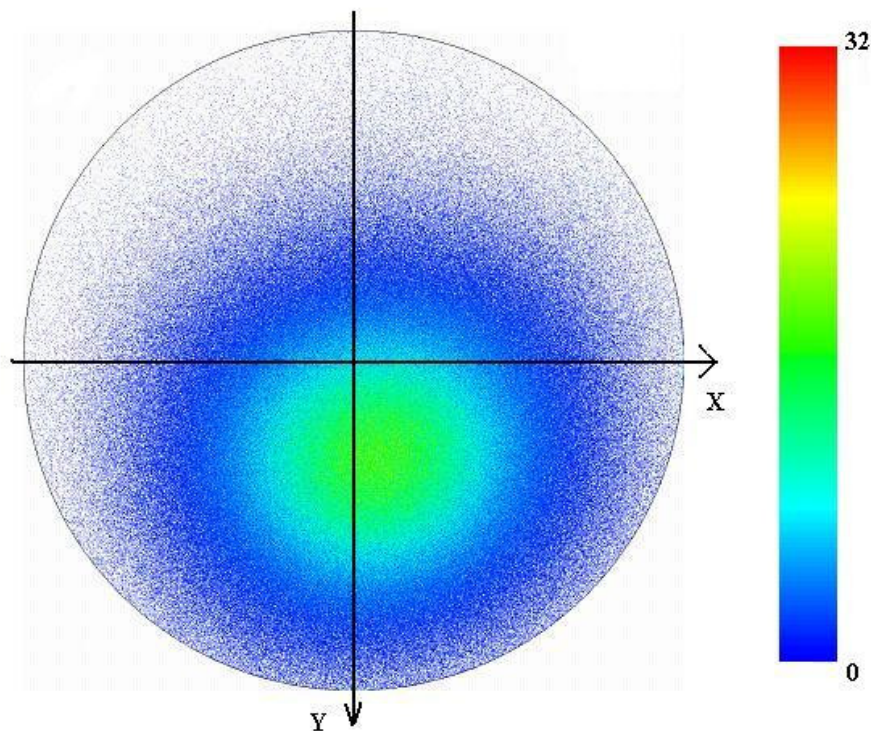


Figura 4.8 – Feixe de elétrons observado na MCP. A barra de cores à direita indica a escala gradual do número de contagens por canal da MCP.

Pode ser acrescentado que há um processo de focalização ótica envolvido neste procedimento. A bobina de Helmholtz é um focalizador do feixe de elétrons, e ela ainda gera mais um ponto focal. Por isso, quando o feixe incide sobre a amostra em pó de ZnS, pode ser observado um espalhamento menor do feixe. Por isso, para a realização das medidas descritas posteriormente (ver item 4.3, abaixo),

foi escolhido a posição do porta-amostras onde o menor espalhamento do feixe foi observado na amostra de ZnS.

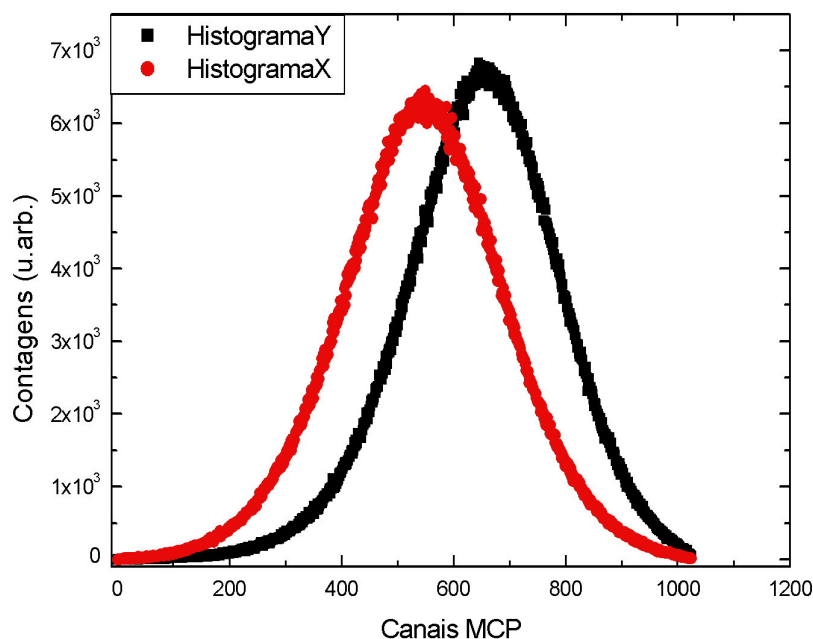


Figura 4.9 – Histogramas dos eixos X (vermelho) e Y (preto) obtidos na MCP quando incidida pelo feixe de elétrons. A superfície de detecção da MCP é subdividida em 1023 microcanais, tanto no eixo X quanto no Y.

Ao variar o campo magnético da bobina e observando o deslocamento horizontal do feixe na MCP, foi possível também encontrar uma estimativa razoável para a incerteza no feixe de elétrons, cujo valor é de $\pm 1,5$ eV para o feixe de 375 eV ($\sim 0,4$ %).

4.2 – Caracterização dos Filmes

A espessura dos filmes foi medida no perfilômetro descrito no Capítulo 3. No caso dos filmes de $\text{LiYF}_4:\text{Er}^+$ (17%), depositados por feixe de elétrons, a própria presilha de cobre do suporte foi suficiente para formar um “degrau” (desnível entre partes com e sem filme no substrato) no filme. A espessura medida nestes filmes foi de 1700 Å. Já no caso dos filmes de ZnO (puros e dopados), depositados por spin-coating, foi necessário criar um degrau de outras formas. Duas foram tentadas: 1) com uma fita adesiva cobrindo metade do substrato antes

do filme ser depositado e sendo retirada antes do filme ser levado ao forno; e 2) mergulhando parte do conjunto substrato + filme em uma solução que seja solvente para o filme, desta forma “lavando-o” de parte do substrato. Em ambos os casos, e para os três diferentes tipos de filmes depositados, a espessura observada foi de $\sim 6500 \text{ \AA}$.

Os filmes de ZnO foram levados ao AFM, onde foi possível analisar a sua morfologia. Para esta medida, o AFM foi configurado no modo *tapping*, a uma velocidade de varredura de 1,5 Hz. Na figura 4.10, abaixo, pode-se ver uma imagem tridimensional de $30 \mu\text{m}^2$ de área.

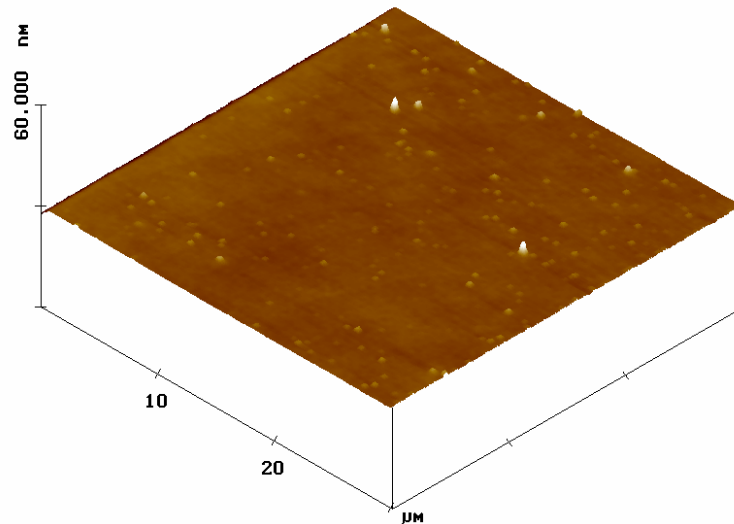


Figura 4.10 – Imagem 3D obtida no AFM de uma área de $30 \mu\text{m}^2$ do filme de ZnO.

Análises subseqüentes no AFM, para áreas menores dos filmes de ZnO (áreas de $1 \mu\text{m}^2$ e $0,25 \mu\text{m}^2$), mostram que a rugosidade destes filmes é muito baixa (abaixo de 2 nm – $0,3\%$ da espessura total do filme). Isto indica uma boa qualidade do filme depositado. As análises em duas e três dimensões podem ser vistas nas Figuras 4.11 a 4.14.

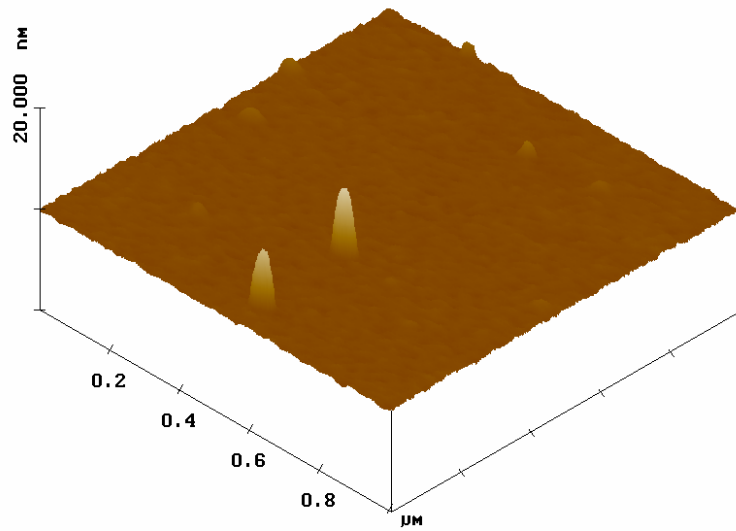


Figura 4.11 – Imagem 3D de uma área de $1 \mu\text{m}^2$ da amostra de ZnO.

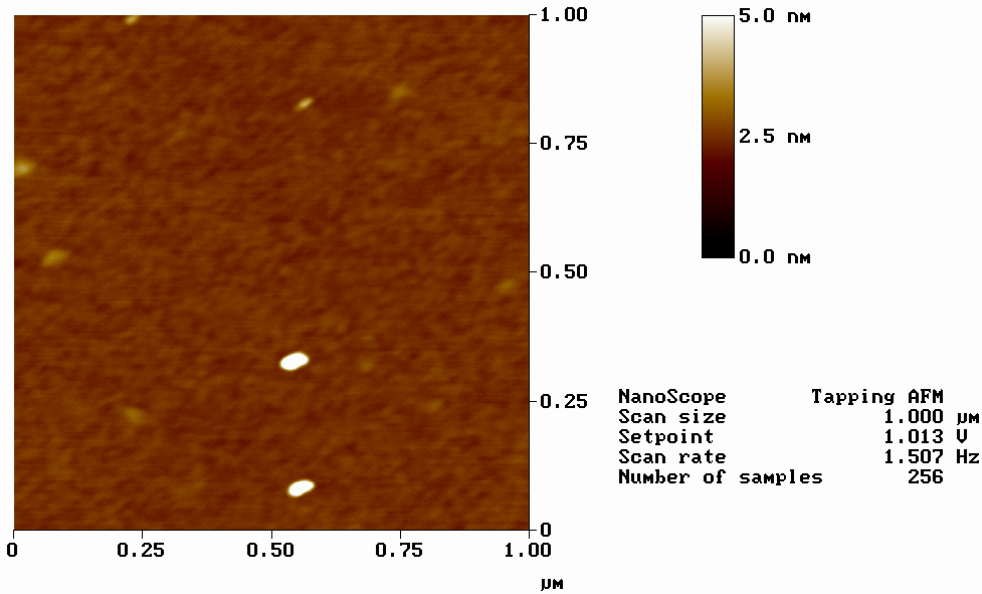


Figura 4.12 – Imagem 2D da área representada na Figura 4.10. Ao lado da imagem, podem-se perceber os parâmetros utilizados na análise AFM e a escala de espessura correspondente. Nota-se algumas irregularidades na amostra, atribuídas essencialmente a partículas de sujeira contaminando o filme.

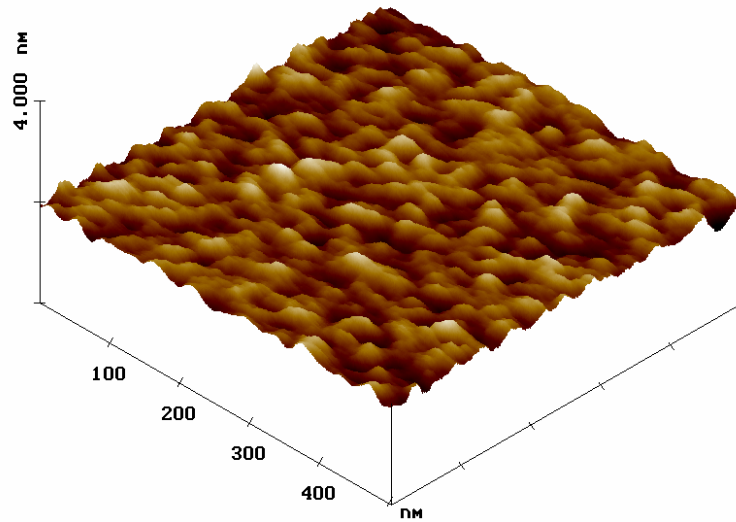


Figura 4.13 – Imagem 3D de uma área de $0,25 \mu\text{m}^2$ da mesma amostra.

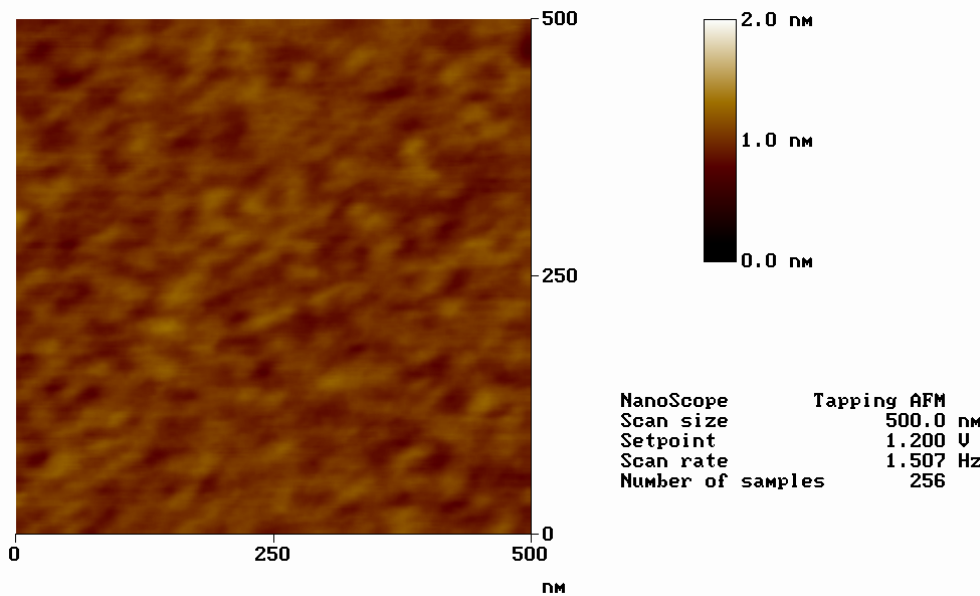


Figura 4.14 – Imagem 2D daquela representada na Figura 4.12. É perceptível a baixa rugosidade da amostra, uma vez que a escala de altura da mesma se mantém abaixo de 2,0 nm em toda a imagem.

Para uma outra visualização da estrutura dos filmes depositados, os mesmos foram levados ao MEV para imagens mais amplas. Como pode ser visto na Figura 4.15, o filme de ZnO:Eu não possui uma grande uniformidade ao longo do substrato – pelo contrário, nota-se uma formação de ilhas ao longo dele. O

porquê de um filme ser homogêneo ou formar ilhas sobre determinado substrato depende de vários fatores, principalmente da energia de superfície do substrato e da afinidade química entre o filme e o substrato. A solução Pechini utilizada é à base de álcool etílico, portanto hidrofílica (afinidade pela água). Já o silício, substrato utilizado para estas caracterizações, é hidrofóbico (não tem afinidade pela água). Possivelmente o filme sofreu uma contração durante o processo de tratamento térmico. É possível, em deposições futuras, se tentar fazer uma ativação com hidróxido de sódio [39] para impedir isso.

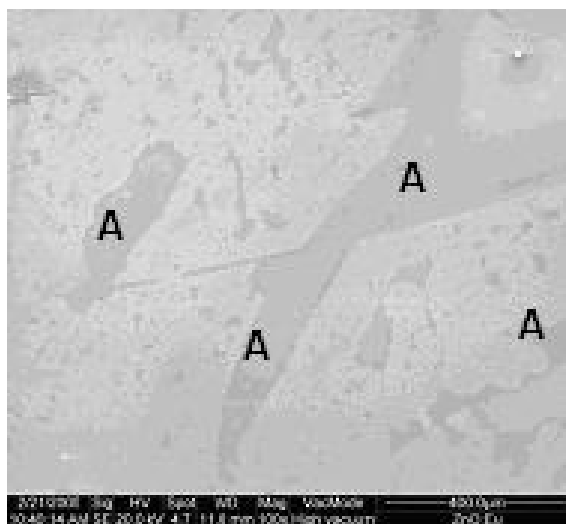


Figura 4.15 – A figura representa observações dos filmes de ZnO:Eu feitas no MEV com um aumento de 100x, e retrata uma região próxima à borda do substrato, e podem-se perceber grandes vazios de filme (regiões indicadas pela letra A).

Para se ter uma idéia melhor da estrutura e morfologia do filme, foram feitas imagens com aumento de até 1000x (figura 4.16), em regiões com filme. Pode-se perceber tanto nesta análise quanto nas imagens feitas no AFM que não há formação bem definida de grãos. Em algumas regiões até é possível notar um início de processo de granulação, mas pelas imagens pode-se inferir que os filmes depositados são amorfos. Esta idéia é reforçada pelo espectro de difração de raios-X tirado da superfície do filme (figura 4.17, abaixo). A estrutura cristalina da zinicita (o filme cristalino de ZnO) não foi observada no espectro – ao contrário, foi observada uma banda larga no início do espectro, característica típica de filmes amorfos. O pequeno pico em 56° , no entanto, é característico do Eu_2O_3 (como pode ser observado claramente na figura 4.18 [55]) e indica a presença de Európio no filme.

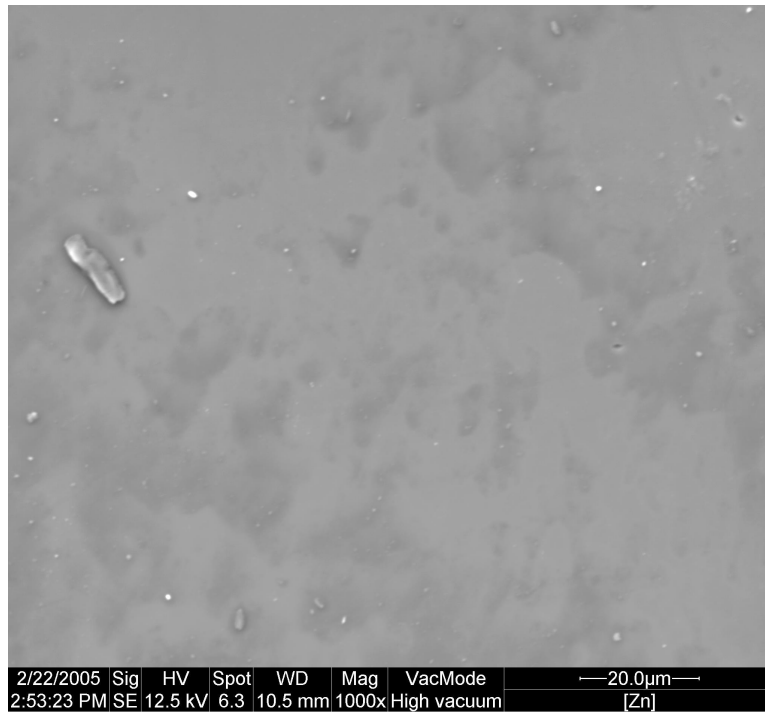


Figura 4.16 – Ampliação de 1000x feita no MEV para o filme de ZnO:Eu. Pode-se notar uma ligeira granulação em algumas pequenas áreas, mas o filme aparenta ser amorfo.

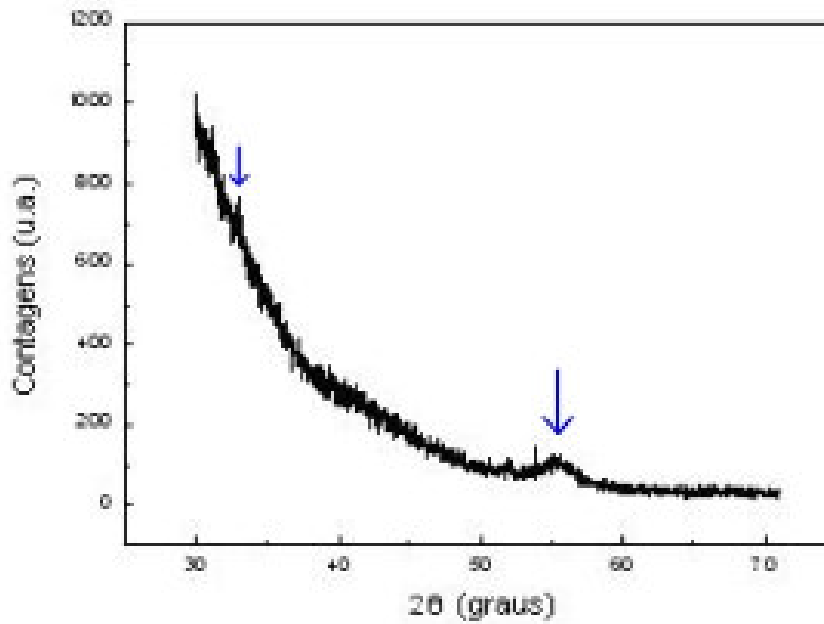


Figura 4.17 – Espectro de difração de raios-X incidindo em ângulo rasante sobre o filme de ZnO:Eu. Nota-se um pequeno pico em $\sim 56^\circ$.

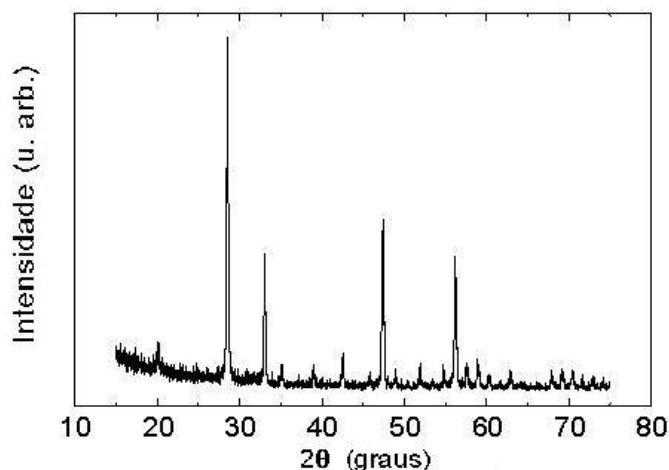


Figura 4.18 – Espectro padrão da difração de raios-X do Eu_2O_3 .

Como pode ser visto nas figuras 4.17 e 4.18, o pico observado para $2\theta = 56,137^\circ$ corresponde ao Eu_2O_3 . Da mesma forma, também se pode perceber na figura 4.17 a presença de um pequeno pico sobreposto à banda larga correspondente ao filme amorfo, por volta de 33° . Este pico também está representado na figura 4.18 ($2\theta = 32,967^\circ$). Estes picos correspondem aos planos (226) e (400) do cristal cúbico de Eu_2O_3 [56].

Por fim, para uma confirmação qualitativa da estequiometria do filme, foi feita uma imagem em EDS do mesmo. O gráfico correspondente, apresentado na Figura 4.19, corrobora com o esperado. Podem-se notar os picos característicos de Zinco e Oxigênio, com concentrações razoavelmente próximas, presentes, além de uma alta quantidade de Silício, devido ao substrato, e Cromo, o qual teve de ser depositado por sobre o conjunto substrato + filme para evitar o carregamento elétrico devido à descontinuidade já observada do filme de ZnO:Eu . Pode ser observada também uma contaminação de Carbono, possivelmente ocorrida no transporte de filmes do laboratório para o InMetro ou na deposição do filme de Cromo. A ausência de Európio no gráfico não é de se estranhar, uma vez que o aparato utilizado só consegue identificar elementos representantes de no mínimo 10% do peso total. Como se esperaria a dopagem máxima de Európio em apenas 8% no filme, seu pico não poderia aparecer no espectro.

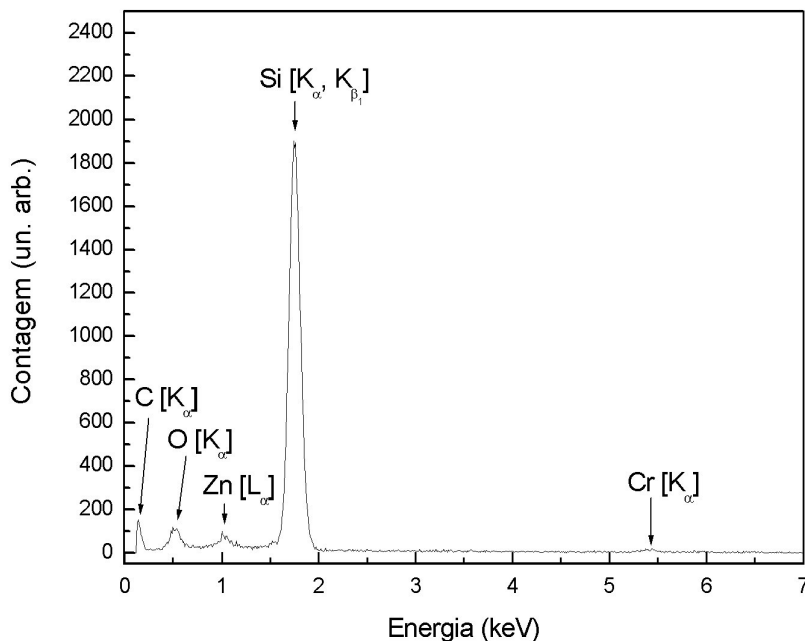


Figura 4.19 – Espectro EDS da amostra de ZnO:Eu. Podem ser observados os picos para os elementos de C, O, Zn, Si e Cr. O pico correspondente à emissão K_α do Zn não foi observada por estar além da faixa de detecção do equipamento (~8,63 keV).

4.3 – Medidas de Emissão UV

Os filmes depositados (LiYF₄:Er⁺ 17%, ZnO, ZnO:Er 10% e ZnO:Eu 8%) sobre vidro foram, então, levados à câmara de vácuo onde o sistema experimental foi montado. Juntamente a esses filmes, outras amostras foram selecionadas, a saber: um pedaço limpo de vidro, uma lâmina de berílio de 0,1 mm de espessura (ambos fortes emissores de raios-X, como visto no Capítulo 1) e um pedaço do próprio cristal de LiYF₄:Er⁺, de 3,5 mm de espessura, que fora utilizado para a deposição dos filmes correspondentes.

O objetivo das medidas, como especificado no Capítulo 1, era de fazer espectros de emissão das amostras selecionadas pela energia incidente do feixe de elétrons.

O sistema foi montado primeiramente com uma configuração para a medida da emissão das amostras por transmissão. O alinhamento canhão de elétrons, bobina de Helmholtz e um dos copos de Faraday foi mantido, para que se

pudesse ter uma medida da corrente de elétrons emitida pelo canhão. A um ângulo de aproximadamente 40° foi colocado o sistema porta-amostra + colimador fixado a uma distância de 4 cm um do outro. O colimador foi posicionado logo em frente à saída 7, onde foi colocado o detector MCP, a fim de bloquear possíveis elétrons espalhados no interior da câmara. A grade do colimador foi colocada a um potencial fixo de 20 V, para aprisionar possíveis elétrons que atravessariam o furo. Uma foto desta configuração pode ser vista na Figura 4.20.

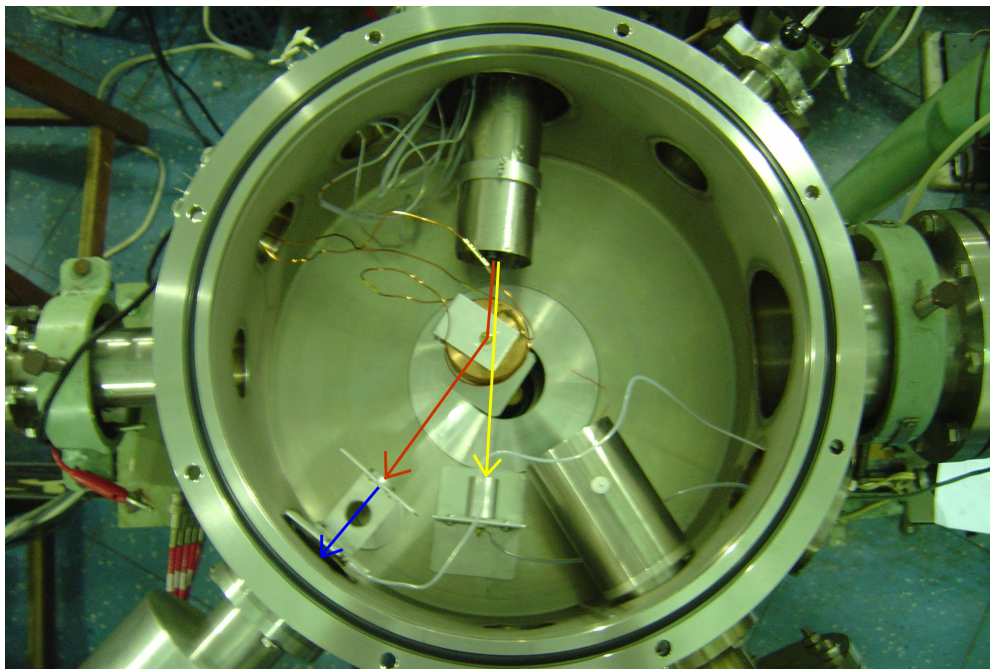


Figura 4.20 – Foto da configuração para a medida da emissão de fótons por transmissão. A seta amarela representa os elétrons atingindo o copo de Faraday, com a bobina desligada. A seta vermelha representa os elétrons sendo defletidos pela bobina, incidindo na amostra. A seta azul representa os fótons emitidos e sendo detectados na MCP por transmissão. (OBS.: As trajetórias ilustradas pelas setas vermelha e amarela, do canhão até a bobina, são idênticas – as setas foram desenhadas separadamente para facilitar a visualização.)

Como a energia do feixe é alterada durante a medida, foi necessário recalibrar a bobina de Helmholtz, só que agora para diferentes energias em um mesmo ângulo. Foi feito concomitantemente um cálculo teórico (fazendo uma simples regra de três com a velocidade do feixe na calibração descrita no item 4.1.2), que foi comparado com os valores experimentais obtidos colocando no porta-amostra a amostra de ZnS (emissora de luz visível). Os resultados desta comparação coincidiram muito bem. A tabela de calibração da bobina a um ângulo de 40° para diferentes energias do feixe está disponível no Apêndice A.

O primeiro conjunto de medidas por transmissão resultou em gráficos que apresentavam uma saturação muito rápida com valores de contagem muito próximos para todas as amostras. Uma medida da emissão da amostra de vidro a 375 eV à medida que era variada a corrente no filamento do canhão de elétrons mostrou que a eletrônica de detecção saturava para valores de taxa de contagem muito altos (ver Figura 4.21). Para evitar isso, é necessário escolher valores fixos para a corrente no filamento (e, conseqüentemente, para a corrente medida no copo de Faraday) que estejam na parte linear do gráfico abaixo. Desta forma, não há risco de saturação por parte da eletrônica do sistema de detecção.

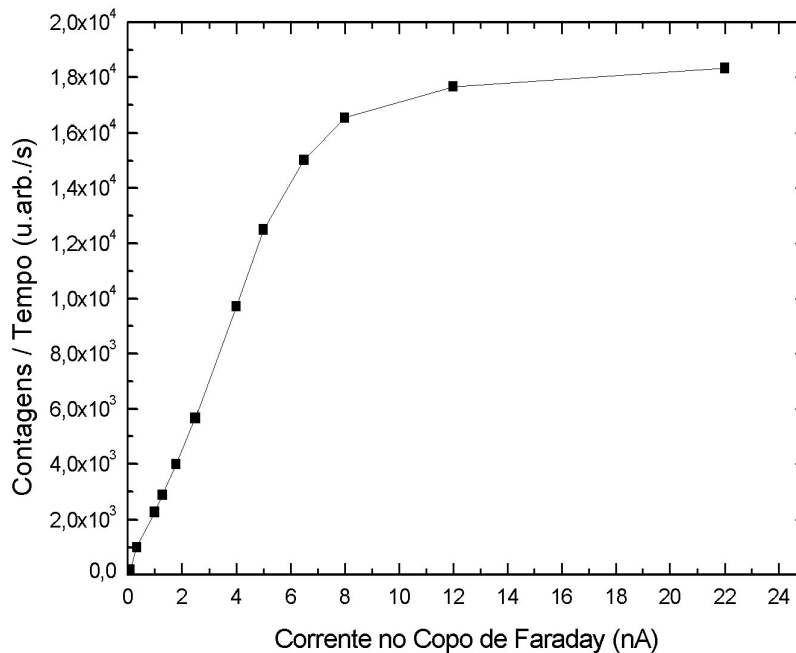


Figura 4.21 – Calibração da corrente no copo de Faraday para observar a partir de quais valores de contagem ocorre saturação no detector MCP. A medida foi feita por transmissão, com a incidência do feixe na amostra de vidro durante 1 minuto para cada ponto. Pode-se ver no gráfico que a parte mais linear do mesmo, e conseqüentemente os valores mais adequados para serem empregados no experimento, encontra-se para valores de corrente no copo entre 0,5 nA e 3,0 nA. A linha conectando os pontos experimentais foi inserida a fim de facilitar a visualização.

Após essa calibração, foram feitas finalmente as medidas de emissão de fótons, por transmissão, das amostras selecionadas. Como o fluxo de elétrons no copo de Faraday não é perfeitamente estável (há pequenas flutuações na corrente medida), o valor médio da corrente no copo para cada amostra foi ligeiramente diferente, mas sempre mantido entre 1,0 e 1,6 nA.

Os gráficos a seguir (figuras 4.22 a 4.29) representam, respectivamente, as medidas das amostras de berílio, vidro de sílica, filme de ZnO, filme de ZnO:Er (10%), filme de ZnO:Eu (8%), filme de LiYF₄:Er⁺ (17%) posto na câmara logo após a deposição, filme de LiYF₄:Er⁺ (17%) três dias (fora do vácuo) depois e cristal de LiYF₄:Er⁺ (17%).

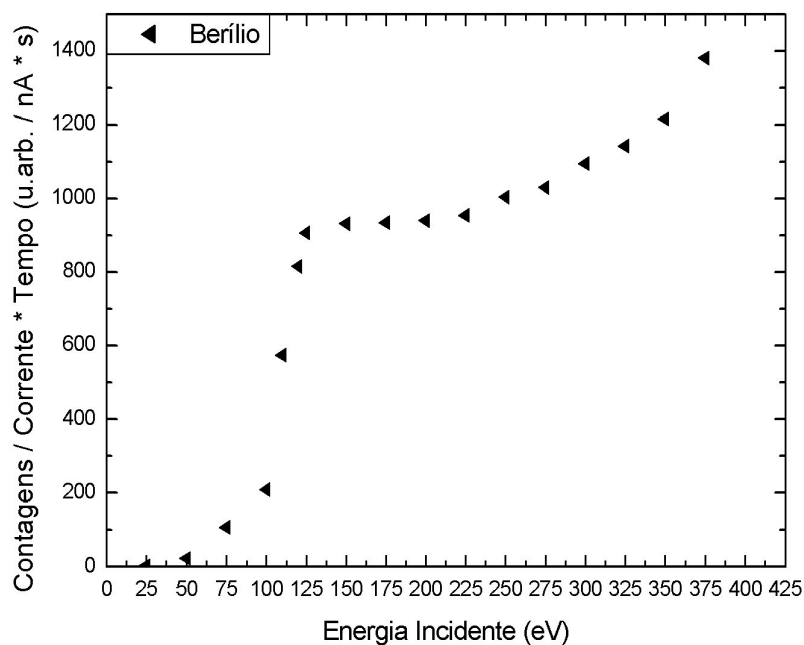


Figura 4.22 – Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para a amostra de Berílio.

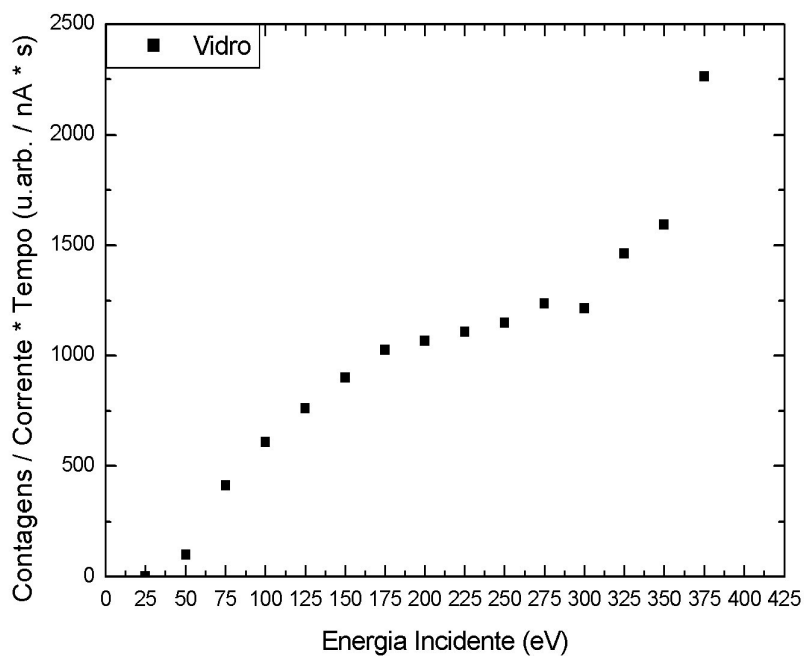


Figura 4.23 – Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o vidro de sílica.

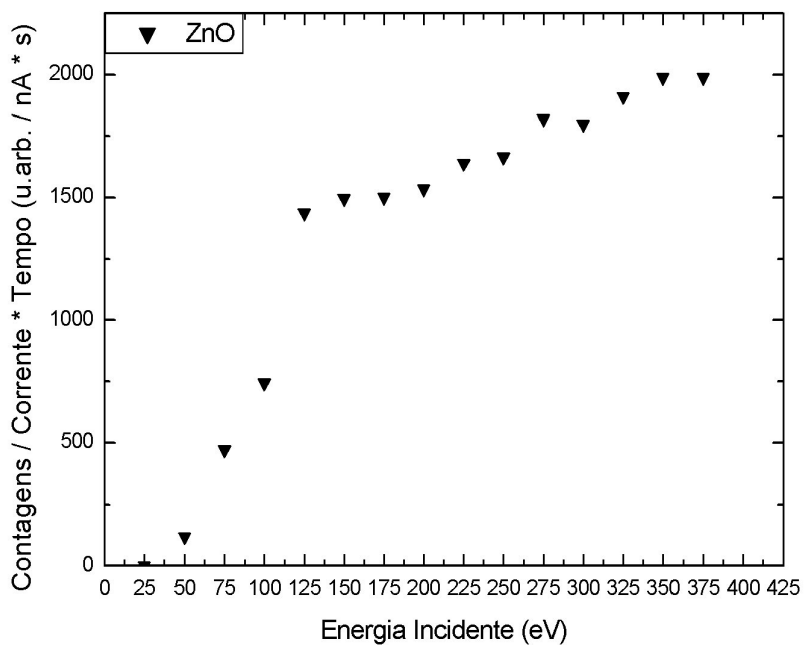


Figura 4.24 – Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o filme de ZnO.

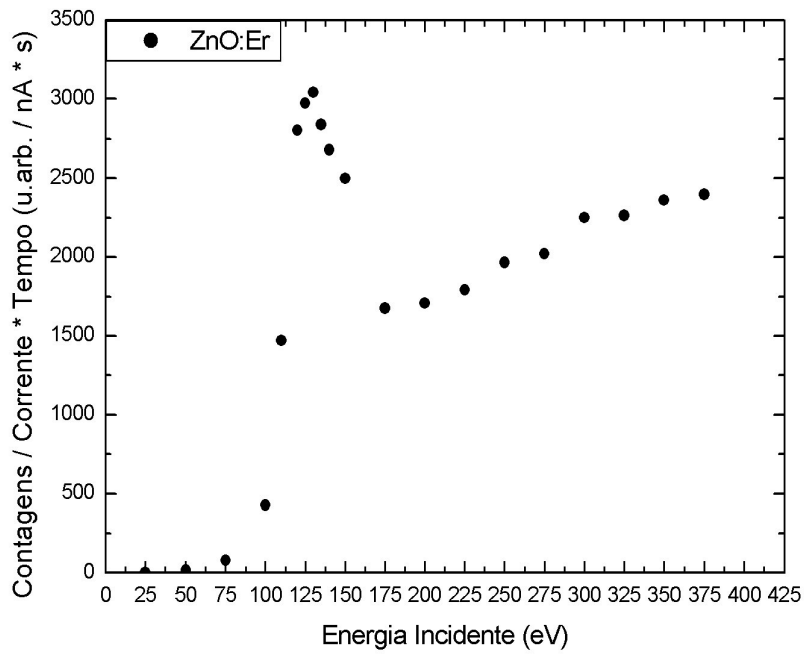


Figura 4.25 – Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o filme de ZnO:Er (10%).

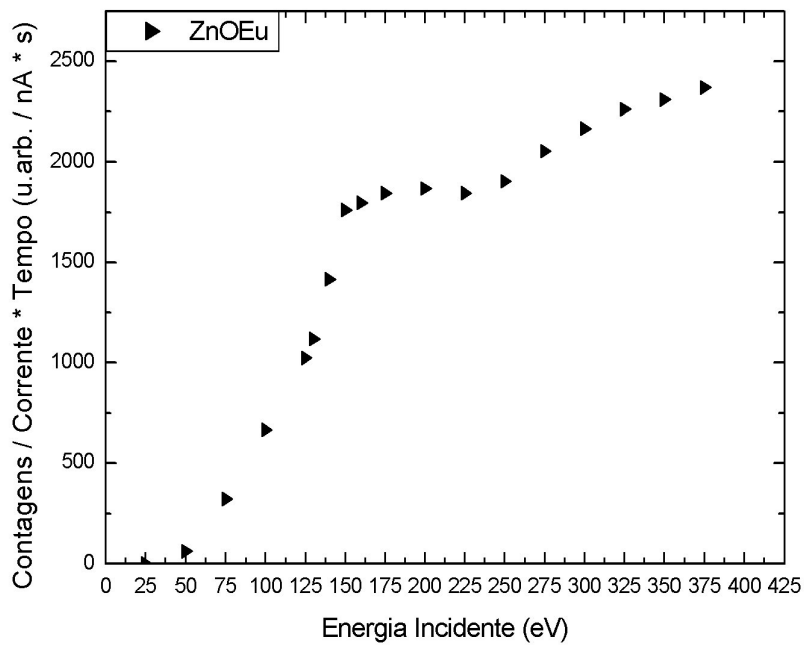


Figura 4.26 – Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o filme de ZnO:Eu (8%).

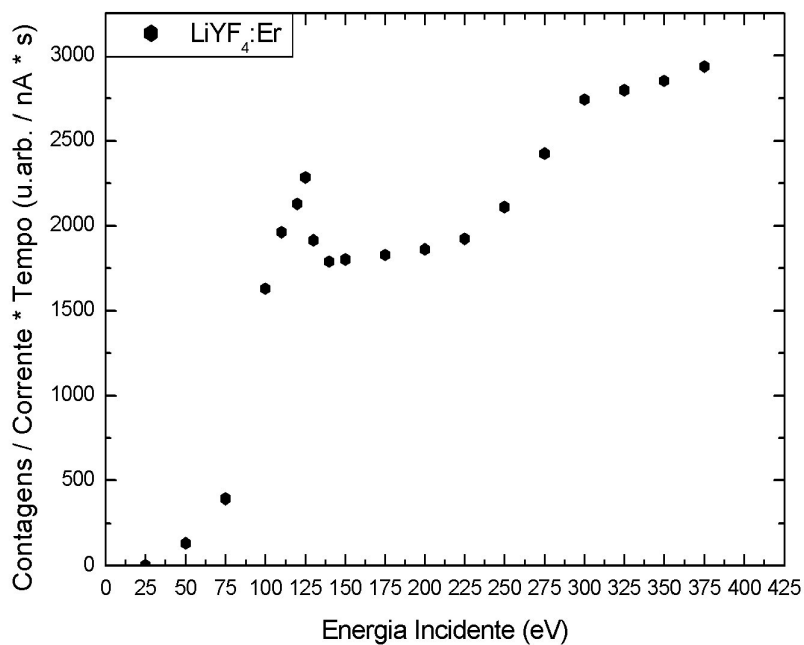


Figura 4.27 – Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o filme recém depositado de LiYF₄:Er⁺ (17%).

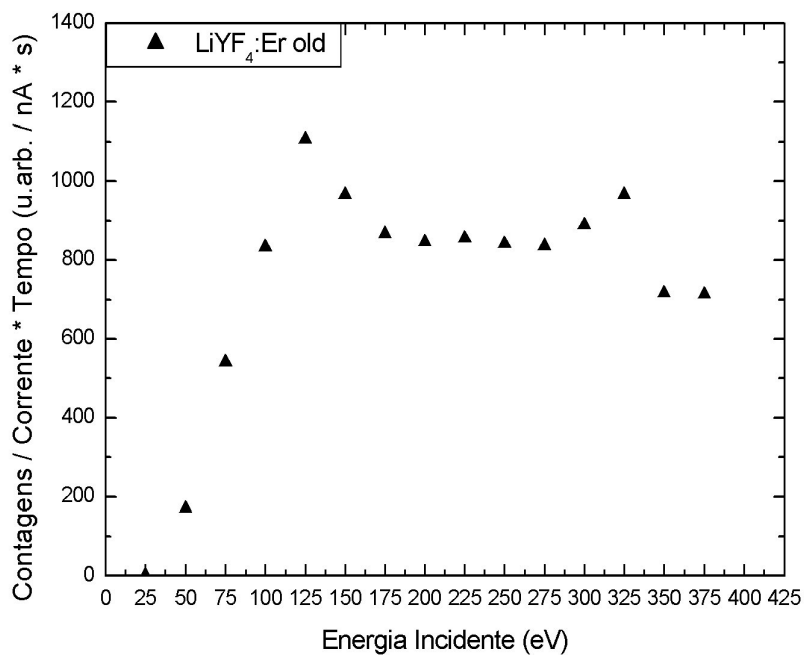


Figura 4.28 – Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o filme de LiYF₄:Er⁺ (17%) três dias após a deposição.

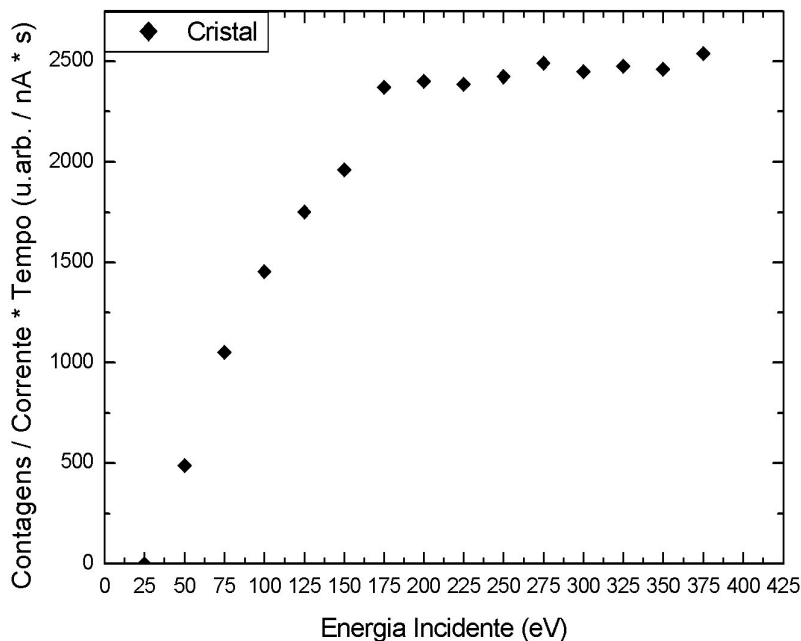


Figura 4.29 – Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o cristal de $\text{LiYF}_4:\text{Er}^+$ (17%).

Em todos os gráficos acima, o número de contagens foi normalizado pela corrente no copo de Faraday e pelo tempo de medida para cada ponto do gráfico (geralmente em torno de 15 minutos) para cada amostra. Esta normalização equivale, portanto, a uma normalização pela carga que atinge o alvo.

Vários aspectos interessantes podem ser observados nos gráficos acima. O primeiro deles é a comprovação do funcionamento do sistema, com o gráfico do berílio (Figura 4.22). É sabido da literatura [57] que o berílio possui uma forte emissão de raios-X por ionização de sua camada 1s, cuja energia de ligação é de 111,5 eV. Pode-se ver no gráfico a subida na emissão de fótons justamente em torno de 110 eV.

Nota-se também que os filmes depositados dopados com Érbio possuem todos um pico de emissão em torno de 120-125 eV. Não existe disponível na literatura nenhuma referência a transições de energia do Érbio para a faixa estudada – sabe-se, no entanto, não se tratar de nenhum valor de energia de ionização do mesmo. Possivelmente esta emissão observada se refere a uma

excitação do Érbio de camada 4p ou 4d para a camada 5s, ou ainda à dupla ionização da própria camada 5s (a qual possui energia de ionização de 50,6 eV).

Não há dúvidas, porém, que o pico de emissão corresponde ao Érbio, uma vez que os filmes de ZnO que não contêm Érbio têm a mesma forma que o ZnO:Er, mas não possuem o pico nesta faixa de energia. Para uma melhor visualização da contribuição do Érbio ao espectro obtido, foi feita na figura 4.30 a subtração entre os gráficos de ZnO:Er e ZnO. Da mesma forma, os outros filmes dopados com Érbio também possuem este pico na mesma faixa de energia incidente. Para a confirmação de que as contagens que formam este pico não causam saturação na MCP, foi verificado que, para a amostra de ZnO:Er irradiada por elétrons a 125 eV, a linearidade do sistema de detecção é mantida.

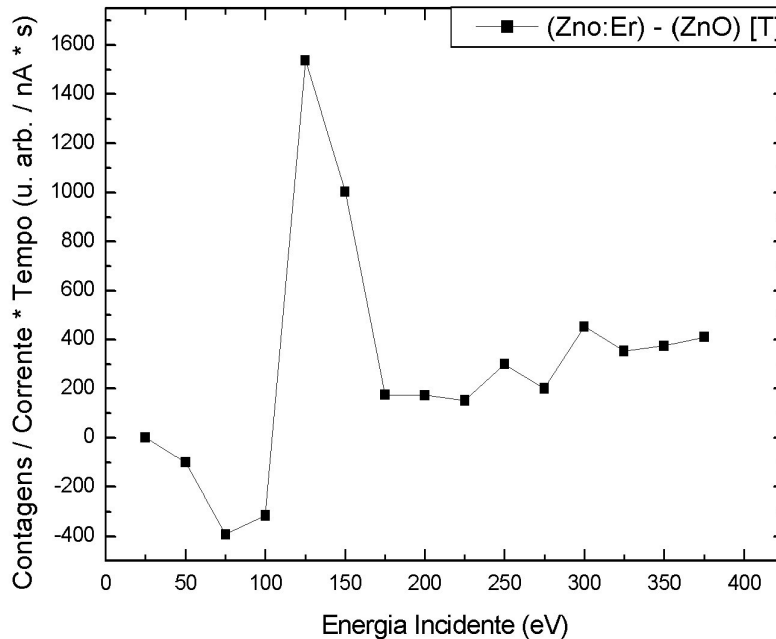


Figura 4.30 – Gráfico obtido subtraindo a curva obtida pelo ZnO do gráfico de ZnO:Er. A linha conectando os pontos experimentais foi inserida a fim de facilitar a visualização.

Este pico de emissão em torno de 125 eV é intrigante, uma vez que o mesmo não forma o *plateau* característico de seção de choque de ionização ou excitação. Este *plateau* se forma pois, uma vez incidindo na amostra, os elétrons do feixe de energia mais alta são freados à medida que penetram na mesma, até atingir a energia de ativação dos átomos emissores. No entanto, isto não ocorre no caso do Érbio. Uma possível razão para isso seria o fato dos átomos de Érbio

serem mais isolantes que as matrizes de ZnO e LiYF₄, e, por isso, eles se carregam eletricamente quando irradiados por elétrons. Desta forma, para energias acima da energia exata de ativação, após um instante inicial, os átomos de Érbio se carregam negativamente e conseqüentemente repelem os elétrons subseqüentes. Uma forma de possivelmente se contornar isto é a inclusão de duas placas paralelas após a saída do canhão de elétrons com um campo modulado, isto é, com a alternância de presença e ausência de campo elétrico, que desvie o feixe, tornando-o pulsado e eliminando o efeito causador deste pico.

Comparando as medidas dos filmes de YLiF₄:Er⁺ nos gráficos da Figuras 4.27 e 4.28, é perceptível também a rápida deterioração deste filme com o passar do tempo. Nota-se que não apenas a intensidade dos picos cai vertiginosamente, a banda larga de emissão também cai bastante. É necessária, para a produção futura destes filmes, a deposição de um filme protetor por cima do LiYF₄:Er⁺. Para este experimento, no entanto, como era necessária a incidência direta dos elétrons no filme, não foram feitas tentativas neste sentido.

Convém notar que as medidas do cristal de LiYF₄:Er⁺ não apresentaram picos. Isto pode se dever a alguns motivos: 1) a superfície do cristal não é lisa, mas rugosa, em forma de serra – isto pode levar a alterações nos padrões de emissão e absorção dos elétrons; 2) a amostra pode ter uma alta absorção a fótons nesta faixa de energia; 3) como a amostra é muito rugosa, sua limpeza é consideravelmente mais difícil, possibilitando a permanência de óxidos e outras impurezas em sua superfície; e 4) nota-se que apesar de não haver picos, o número de contagens é mais alto – talvez a emissão do cristal seja muito intensa e sature a eletrônica do sistema, mascarando a presença de picos.

Também é notável que a grande maioria dos gráficos acima mostram uma suave ascensão à medida que a energia se torna mais alta. Isto ocorre porque, enquanto a seção de choque, tanto de ionização quanto de excitação, dos elétrons com os átomos das amostras variam pouco com a energia para altas energias, o mesmo não ocorre com a profundidade de penetração, que aumenta com uma lei de potência ilustrada na Figura 4.31 [58]. Logo, o volume responsável pela emissão de fótons também aumenta, e com isso a emissão aumenta ligeiramente com o aumento da energia.

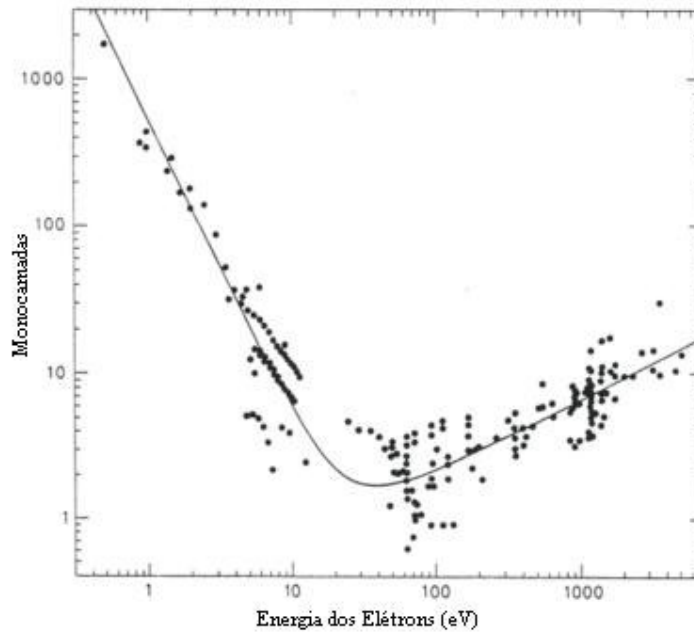


Figura 4.31 – Gráfico padrão da profundidade de penetração dos elétrons. O gráfico, em escala logarítmica, apresenta um aumento linear a partir de ~30eV.

Além disso, pode ser observado no gráfico acima que o feixe possui uma profundidade de penetração de algumas poucas monocamadas. Isso caracteriza esta técnica de irradiação como uma análise de superfície bastante sensível, uma vez que ela é capaz de detectar concentrações de Érbio e Európio muito baixas, abaixo inclusive de concentrações observáveis por EDS.

Na figura 4.32, abaixo, todos os gráficos, normalizados, foram agrupados em um único, para uma melhor comparação entre as intensidades de emissão de cada amostra.

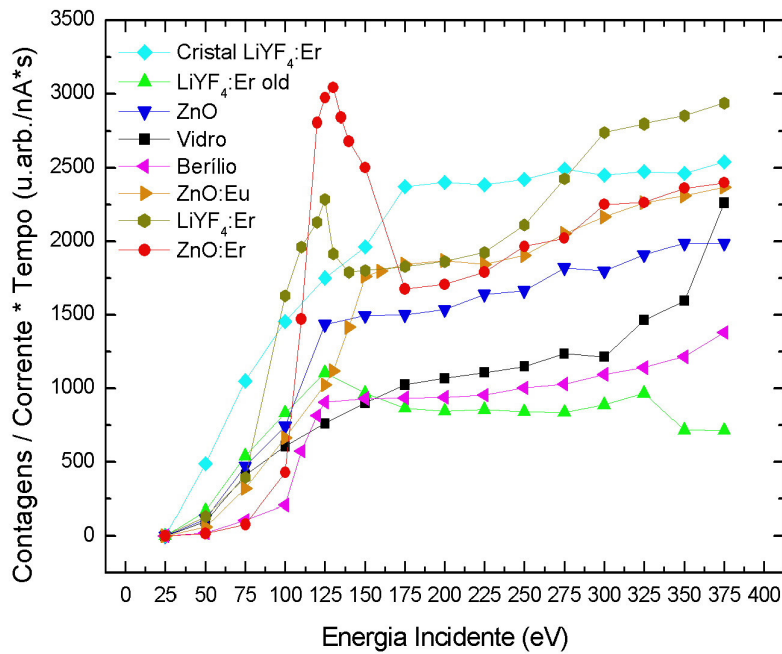


Figura 4.32 – Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para todas as amostras. As linhas ligando os pontos experimentais foram inseridas a fim de facilitar a visualização.

Em seqüência, foi montada uma segunda configuração no interior da câmara, desta vez para a realização de medidas por reflexão a 90° . O alinhamento canhão de elétrons – bobina de Helmholtz – copo de Faraday foi mantido, e o porta-amostra foi posicionado a um ângulo de -60° , considerando-se o sentido horário como o positivo (por isso, foi necessário inverter a polaridade da bobina), de frente para o colimador (sob um potencial de 20 V) e, atrás do mesmo, o detector MCP. Uma foto da configuração pode ser vista na Figura 4.33.

O procedimento utilizado para as medidas por transmissão foi repetido exatamente para as medidas por reflexão. Primeiramente foi feita a recalibração da bobina, agora para o ângulo de 60° , cujos valores encontrados estão disponíveis no Apêndice A. Após isso, foi feita, com o vidro, uma medida das contagens na MCP para diferentes valores da corrente no copo de Faraday, para evitar a saturação da eletrônica. Da mesma forma, foi escolhida a parte linear do gráfico, de 0,5 a 4,0 nA, (apresentado na Figura 4.34) para as medidas subseqüentes.

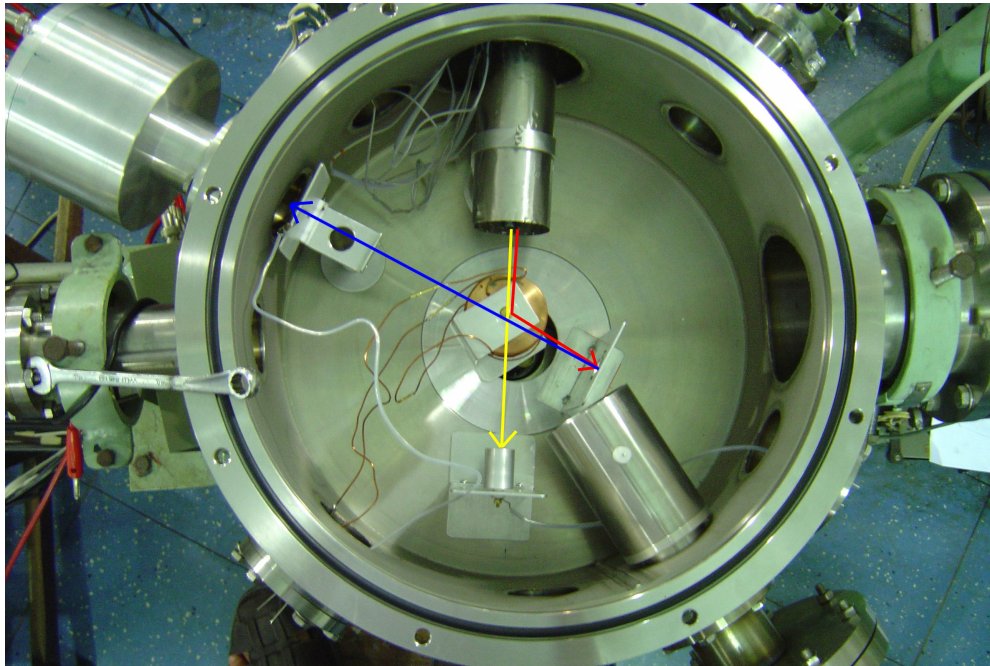


Figura 4.33 – Foto da configuração para a medida da emissão de fótons por reflexão a 90°. A seta amarela representa os elétrons atingindo o copo de Faraday, com a bobina desligada. A seta vermelha representa os elétrons sendo defletidos pela bobina, incidindo na amostra. A seta azul representa os fótons emitidos e sendo detectados na MCP por reflexão. (OBS.: As trajetórias ilustradas pelas setas vermelha e amarela, do canhão até a bobina, bem como as vermelha e azul, da bobina ao porta-amostra, são idênticas – elas estão separadas para facilitar a visualização.)

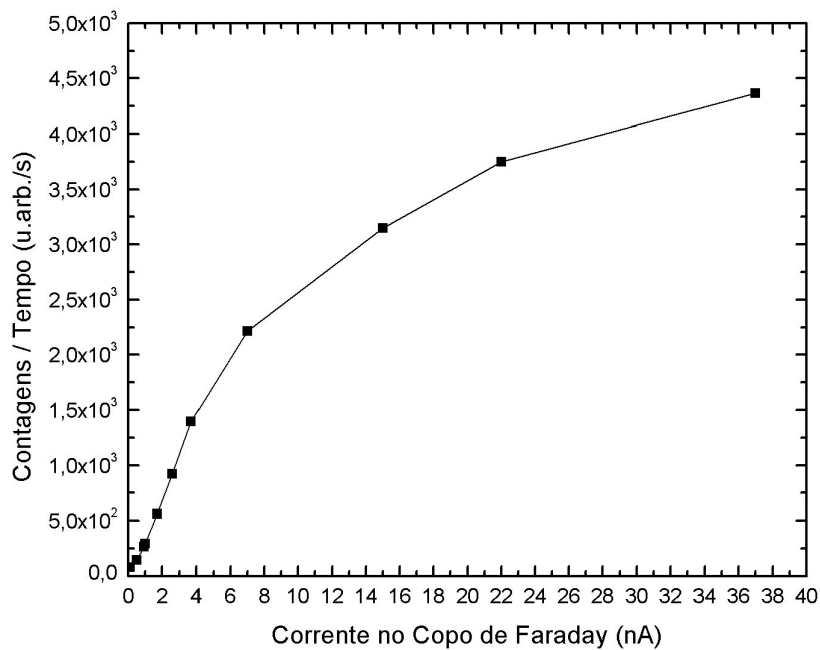


Figura 4.34 - Calibração da corrente no copo de Faraday para observar a partir de quais valores de contagem ocorre saturação no detector MCP. A medida foi feita por reflexão 90°, com a incidência do feixe em vidro de sílica durante 1 minuto para cada ponto. Pode-se ver no gráfico que a parte mais linear do mesmo, e conseqüentemente os valores mais adequados para serem empregados no experimento, encontra-se novamente para valores de corrente no copo entre 0,5 nA e 4,0 nA. A linha conectando os pontos experimentais foi inserida a fim de facilitar a visualização.

As medidas foram realizadas da mesma forma que na configuração anterior, com as medidas de cada ponto com duração por volta de 15 minutos e os gráficos normalizados por este tempo e pela corrente correspondente a cada amostra medida no copo de Faraday. Abaixo, na Figura 4.35, é apresentado o gráfico conjunto de todas as amostras para o caso da reflexão.

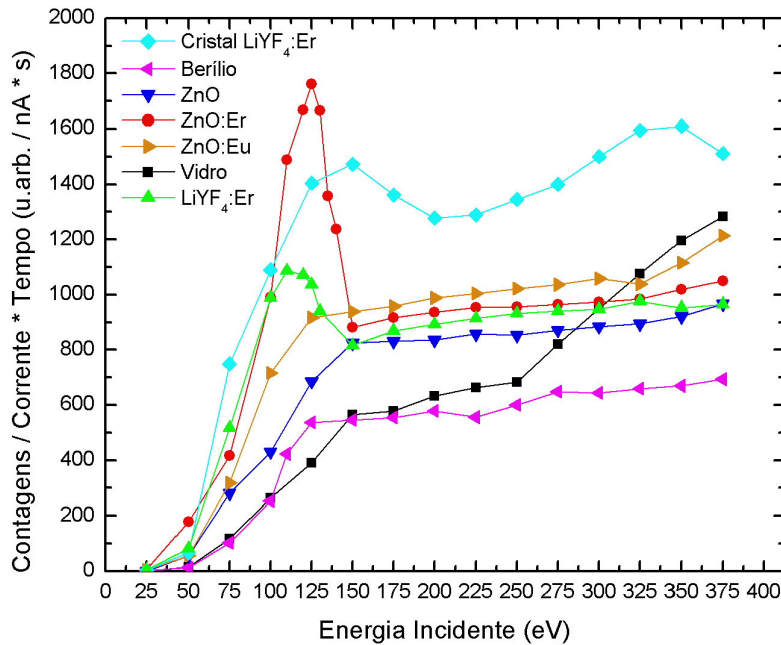


Figura 4.35 – Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para todas as amostras, na configuração de reflexão 90°. As linhas ligando os pontos experimentais foram inseridas a fim de facilitar a visualização.

É notável como as medidas no caso da reflexão 90° corroboram com aquelas feitas por transmissão, especialmente no caso do Berílio e dos filmes dopados com Érbio, novamente apresentando pico de emissão em torno de 110 – 120 eV. Novamente os filmes de ZnO, o puro e o dopado com Európio, não apresentam quaisquer picos de emissão na faixa de energia estudada. Uma observação digna de nota é a diminuição de contagens entre as medidas de reflexão e de transmissão. As duas principais razões disso podem ser: o aumento da distância da amostra para o colimador e o detector (de 4 cm para 22 cm) – como a radiação cai com $\frac{1}{r^2}$, este aumento tem conseqüências consideráveis na medida final; e a diminuição considerável do ângulo sólido de detecção

justamente devido a este aumento da distância entre a amostra e o colimador. No entanto, o número de contagens não é tão menor quanto se esperaria devido a essas modificações na configuração do sistema (esperar-se-ia um número de contagens de aproximadamente 3% das medidas por transmissão). Isto se deve ao fato de que, no caso da transmissão através da amostra, o substrato de vidro absorve boa parte dos fótons produzidos no filme.

No entanto, a maior diferença entre este gráfico e o da Figura 4.32 é a forma da emissão para o cristal de $\text{LiYF}_4:\text{Er}^+$. Nota-se claramente dois picos baixos e largos, um em torno de 130 eV e outro em torno de 325 eV. O pico de 325 eV é visível também no filme do mesmo material (principalmente o filme mais antigo, no gráfico de transmissão), e provavelmente corresponde a uma emissão da matriz de LiYF_4 . A novidade é o pico de emissão em 130 eV, provavelmente um pequeno deslocamento do pico de 120 eV observado em todas as amostras que contêm Érbio. Isto de certa forma comprova algumas das suposições feitas para o caso da transmissão. Uma possibilidade é que a própria geometria da amostra modifique os padrões de emissão da mesma. Outras duas possibilidades, que também explicariam a ausência do pico de emissão para o caso da transmissão, seriam: 1) que a absorção de fótons do próprio cristal para a faixa de emissão corresponde seja alta, e por isso o pico só seja detectável para o caso da reflexão e não no da transmissão; e 2) que o alto número de contagens observado para transmissão tenha de fato mascarado o pico, e como no caso da reflexão o número de contagens é menor, o pico se torna visível.