

Lucas Mauricio Sigaud

**Caracterização da emissão de radiação na
faixa de UV induzida por elétrons em
materiais em forma de filmes finos**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

Rio de Janeiro,
Abril de 2005

Lucas Mauricio Sigaud

**Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV
induzida por elétrons em materiais em forma de filmes
finos**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Marco Cremona

Rio de Janeiro,
Abril de 2005



Lucas Mauricio Sigaud

**Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV
induzida por elétrons em materiais em forma de filmes
finos**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Marco Cremona

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Eduardo Chaves Montenegro

Co-Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Antonio Carlos Fontes dos Santos

UFRJ

Prof. João Alberto Mesquita Pereira

USP

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do CTC – PUC-Rio.

Rio de Janeiro, 14 de abril de 2005.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Lucas Mauricio Sigaud

Graduou-se em Física na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio em 2002. Atualmente é aluno de doutorado na PUC-Rio.

Ficha catalográfica

Sigaud, Lucas Mauricio

Caracterização de emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos / Lucas Mauricio Sigaud ; orientador: Marco Cremona. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Física, 2005.

112 f. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física .

Inclui referências bibliográficas

1. Física – Teses. 2. Emissão UV. 3. Irradiação com elétrons. 4. Filmes finos. 5. Detectores UV. I. Cremona, Marco. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física . III. Título.

CDD: 530

Aos meus pais, avós, tios, irmão e amigos.
Especialmente a Tabitha, por tudo.
Este trabalho é dedicado à memória de Luiz Alberto.

Agradecimentos

À minha namorada Tabitha Nicoletti von Krüger, por ter sempre estado do meu lado em todos os momentos alegres ou difíceis do meu mestrado e da minha vida, e por ter me incentivado a continuar mesmo quando os problemas pareciam intransponíveis, além da ajuda com a parte gráfica deste trabalho.

Aos Professores Marco Cremona e Eduardo Chaves Montenegro, por terem sempre cobrado e confiado tanto em mim. Pelas horas de discussão, ensinamentos, conselhos. Pela paciência e entusiasmo. Pelo exemplo.

Aos técnicos do Laboratório Van de Graaff, em especial Sérgio, Édson, Nélio, Nílton e Luiz Alberto (in memoriam), pela ajuda e apoio incondicionais.

Ao Prof. Vitor Luiz Bastos de Jesus, ao Wélber Quirino, ao Cristiano Legnani, ao Henrique Duarte da Fonseca Filho e ao Hugo Luna pelo auxílio e pelo tempo gasto comigo.

Ao grande amigo Pedro Mariano, com quem divido o espaço no laboratório, e que inúmeras vezes interrompeu o próprio trabalho para me ajudar. Não poderia escolher colega melhor.

Agradeço a minha família e aos amigos que, colegas de profissão ou não, me tornaram possível trilhar este caminho: Troço, Vini, Phils, Bruno, Kmila, João, Ian, Pat, TD, Clara, Renata, Flávia, Samantha, Diego, Bernardos, Dani, Carina, Diogo, Marcelo, Bob, Rodrigo, Renato, Thiesen, Cadu, Silva, Fernanda, Alexandre, Raíle, Dennis, Gabriel, Jutta, Thiago, Julinho, Ricardo, Rodrigo Maier, Paulo...

A todos os professores, secretárias e funcionários do Departamento de Física que contribuíram para o meu crescimento acadêmico.

Ao Prof. Ênio Frota da Silveira, por ter cedido a câmara de vácuo utilizada durante todo o projeto.

Ao Prof. Mansukh Shah, por ter cedido o esqueleto do canhão de elétrons, base da dissertação.

À Dra. Sonia Licia Baldochi e à Dra. Izilda Márcia Ranieri do IPEN, pelo cristal de $\text{LiYF}_4:\text{Er}^+$ gentilmente fornecido.

Ao Sérgio Antônio Lima pelas soluções Pechini fornecidas para a deposição de filmes.

À RENAMI (Rede de Nanotecnologia Molecular e de Interfaces)/CNPq e à PUC-Rio pelas instalações do Laboratório de Filmes Finos utilizado, sem as quais este trabalho não teria sido realizado.

Ao Departamento de Materiais e Metalurgia da PUC-Rio pela utilização do seu equipamento de difração por raios-X.

Ao InMetro pela utilização do microscópio eletrônico de varredura.

À FAPERJ e à CAPES, pelas bolsas de estudo concedidas.

E, finalmente, a Andy Davidson e colaboradores por nunca terem deixado me desvirtuar do caminho certo.

Resumo

Sigaud, L. M. **Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais na forma de filmes finos.** Rio de Janeiro, 2005, 112p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O objetivo deste projeto foi a montagem de um sistema que permitisse a caracterização de novos materiais em forma de filmes finos para aplicações em sistemas com detectores de UV, concentrando a nossa pesquisa na caracterização da radiação emitida por alguns filmes finos irradiados com um feixe de elétrons. A utilização de uma Micro-Channel Plate (MCP) nos direcionou para a escolha dos materiais catodoluminescentes que deveriam ser depositados como filmes. Este tipo de detector é sensível a fótons na faixa do ultravioleta de vácuo (VUV) e dos raios-X e, portanto, a escolha deveria recair em materiais cuja catodoluminescência ocorresse nessas regiões do espectro eletromagnético. Um sistema foi montado em uma câmara de vácuo para a realização do estudo destes materiais através da incidência de elétrons (produzidos por um canhão de elétrons com energia variável de 0 a 400 eV) nos mesmos. Os materiais, uma vez irradiados com elétrons, emitem fótons na região do VUV, os quais são, por sua vez, detectados pela MCP. Paralelamente, foram realizadas deposições de filmes baseados em óxidos puros ou dopados (ZnO, ZnO:Eu, ZnO:Er) e filmes de $\text{LiYF}_4:\text{Er}^+$, nunca antes depositado. Para tanto foram utilizadas diferentes técnicas de deposição como a de feixe de elétrons e a de *spin-coating*. Foram realizadas duas séries de medidas destas amostras na câmara de vácuo, para detecção de emissão de fótons por transmissão e por reflexão a 90° . Percebe-se, através dos resultados obtidos, que os materiais dopados com Érbio possuem um forte pico de emissão em torno de 120 eV. Estes resultados preliminares indicam que é possível utilizar filmes dopados com Érbio como materiais catodoluminescentes na faixa do VUV.

Palavras-chave: Física – Dissertação; Emissão UV; Irradiação com elétrons; Filmes finos; Detectores UV.

Abstract

Sigaud, L. M. **Characterization of the electron induced UV emission in thin film materials.** Rio de Janeiro, 2005, 112p. Msc. Dissertation – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Our project was to build a system that would allow the characterization of new materials in the form of thin films for UV detectors applications. The main objective of our research was the characterization of the radiation emitted by electron-beam irradiated thin films. The use of a Micro Channel Plate detector (MCP) led us to choose certain cathodoluminescent materials that should be deposited as films. Since this kind of detector is sensitive to photons in the vacuum ultraviolet (VUV) and X-rays regions of the electromagnetic spectrum, our investigation was restricted to the materials which present cathodoluminescence in this region. Thin films based in pure or doped oxides (ZnO, ZnO:Eu, ZnO:Er) and $\text{LiYF}_4:\text{Er}^+$ were deposited. To accomplish this, different kinds of techniques were used, such as the electron-beam and the spin-coating depositions. Once irradiated with electrons, these materials emit VUV photons, which are in turn detected by the MCP. For these purposes it was necessary to build an electron gun, with energy ranging from 0 to 400 eV, placed in a vacuum chamber, used for these experiments. Two series of measurements of the produced samples were performed in this vacuum chamber, and the photonic emission was detected by using transmission and reflection geometries. Our data show that, at the available incident energy range, the Erbium-doped materials have a strong emission peak around 120 eV. These preliminary results show that it is possible to use Erbium-doped films as VUV-cathodoluminescent materials.

Keywords: Physics – Dissertation; UV emission; Electron irradiation; Thin films; UV detectors.

Sumário

1. Introdução	17
1.1. Detectores de luz ultravioleta	17
1.2. Filmes finos	24
1.3. Este trabalho	25
2. Montagem Experimental	28
2.1. A câmara de vácuo	28
2.2. O detector MCP	31
2.3. O canhão de elétrons	34
2.4. A eletrônica de controle do canhão de elétrons	36
2.5. Os copos de Faraday	38
2.6. A bobina de Helmholtz	40
2.7. O porta-amostras e o colimador	43
3. Preparação das Amostras	45
3.1. Filmes finos	45
3.1.1. Formação dos filmes	46
3.1.2. Nucleação	48
3.1.3. Pós-nucleação: crescimento dos filmes	48
3.2. Substratos	50
3.3. Deposição dos filmes	51
3.3.1. Técnica de deposição por feixe de elétrons	51
3.3.2. Técnica de deposição por <i>spin-coating</i>	56
3.4. Técnicas de caracterização dos filmes produzidos	59
3.4.1. Medidas de espessura	59
3.4.2. Medidas de morfologia	60
3.4.3. Medidas de estrutura	63
4. Resultados	66
4.1. Calibração do sistema de geração de elétrons	66
4.1.1. O canhão de elétrons	66

4.1.2. A bobina de Helmholtz	70
4.1.3. Focalização do feixe	75
4.2. Caracterização dos filmes	77
4.3. Medidas de emissão UV	84
5. Conclusões	99
Apêndice A	103
Referências	110

Lista de figuras

Figura 1.1 - Classificação dos Fotodetectores UV.	19
Figura 1.2 - Esquema de operação de um fotocondutor.	20
Figura 1.3 - Princípio de operação de detectores (a) fotoemissores e (b) baseado em semicondutores.	21
Figura 2.1 - Câmara de trabalho e sistema de bombeamento de vácuo.	29
Figura 2.2 - a) Representação de uma placa da Micro-Channel Plate; b) Diagrama da cascata de elétrons gerada pela radiação incidente.	31
Figura 2.3 - Gráfico da eficiência de detecção da MCP em função do comprimento de onda do fóton incidente.	32
Figura 2.4 - Foto do detector MCP (à direita), com o flange construído.	33
Figura 2.5 - Flange do detector MCP, em vista superior, corte lateral e vista inferior.	34
Figura 2.6 - Canhão de elétrons.	35
Figura 2.7 - Esquema do canhão de elétrons.	36
Figura 2.8 - Circuito responsável pelo controle geral do canhão de elétrons.	37
Figura 2.9 - Representação ilustrativa da montagem do copo de Faraday.	39
Figura 2.10 - Foto da câmara de trabalho.	41
Figura 2.11 - À esquerda, a bobina de Helmholtz, em corte lateral e vista superior; à direita, ilustração do suporte da mesma.	43
Figura 3.1 - Modos básicos de crescimento de filmes finos.	47
Figura 3.2 - Representação esquemática das várias fases do crescimento de um filme.	49

Figura 3.3 -	Esquematização da coalescência entre ilhas.	50
Figura 3.4 -	Esquema simplificado do processo de evaporação por feixe de elétrons.	53
Figura 3.5 -	Foto do equipamento de deposição por feixe de elétrons utilizado.	53
Figura 3.6 -	Unidade de evaporação por feixe de elétrons com cadinho rotante com quatro compartimentos.	54
Figura 3.7 -	Foto da unidade de evaporação com cadinho rotante (com apenas um compartimento exposto).	55
Figura 3.8 -	Representação esquemática do processo de spin-coating.	58
Figura 3.9 -	Esquema de funcionamento do AFM.	61
Figura 3.10 -	Simulação da força de interação entre um átomo da ponta e um átomo da superfície em função de sua distância obtida.	62
Figura 4.1 -	Gráfico da corrente no copo de Faraday (corrente termiônica) pela corrente no filamento.	68
Figura 4.2 -	Gráfico da densidade de potência pelo comprimento de onda emitido, característico da radiação de corpo negro para diferentes temperaturas.	69
Figura 4.3 -	Gráfico do campo magnético gerado na bobina pela corrente aplicada na mesma.	72
Figura 4.4 -	Gráfico da variação do campo magnético pela distância, em centímetros, da ponta de prova ao centro da bobina defletora.	73
Figura 4.5 -	Foto da câmara, vista de cima, onde se pode ver a configuração com: o canhão de elétrons, a bobina defletora e os três copos de Faraday.	73
Figura 4.6 -	Gráfico da corrente no copo de Faraday pela corrente aplicada à bobina de Helmholtz.	74
Figura 4.7 -	Gráfico da intensidade de corrente necessária para defletir o feixe de elétrons de um determinado	75

ângulo.

Figura 4.8 - Feixe de elétrons observado na MCP.	76
Figura 4.9 - Histogramas dos eixos X e Y obtidos na MCP quando incidida pelo feixe de elétrons.	77
Figura 4.10 - Imagem 3D obtida no AFM de uma área de $30 \mu\text{m}^2$ do filme de ZnO.	78
Figura 4.11 - Imagem 3D de uma área de $1 \mu\text{m}^2$ da amostra de ZnO.	79
Figura 4.12 - Imagem 2D da área representada na Figura 4.10.	79
Figura 4.13 - Imagem 3D de uma área de $0,25 \mu\text{m}^2$ da mesma amostra.	80
Figura 4.14 - Imagem 2D daquela representada na Figura 4.12.	80
Figura 4.15 - Ampliação de 100x feita no MEV para o filme de ZnO:Eu.	81
Figura 4.16 - Ampliação de 1000x feita no MEV para o filme de ZnO:Eu.	82
Figura 4.17 - Espectro de difração de raios-X incidindo em ângulo rasante sobre o filme de ZnO:Eu.	82
Figura 4.18 - Espectro padrão da difração de raios-X do Eu_2O_3 .	83
Figura 4.19 - Espectro EDS da amostra de ZnO:Eu.	84
Figura 4.20 - Foto da configuração para a medida da emissão de fótons por transmissão.	85
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 em vidro de sílica durante 1 minuto para cada ponto.	86
Figura 4.22 - Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para a amostra de Berílio.	87
Figura 4.23 - Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o vidro de sílica.	88
Figura 4.24 - Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o filme de ZnO.	88

Figura 4.25 - Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o filme de ZnO:Er (10%).	89
Figura 4.26 - Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o filme de ZnO:Eu (8%).	89
Figura 4.27 - Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o filme recém depositado de LiYF ₄ :Er ⁺ (17%).	90
Figura 4.28 - Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o filme de LiYF ₄ :Er ⁺ (17%) três dias após a deposição.	90
Figura 4.29 - Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para o cristal de LiYF ₄ :Er ⁺ (17%).	91
Figura 4.30 - Gráfico obtido subtraindo a curva obtida pelo ZnO do gráfico de ZnO:Er.	92
Figura 4.31 - Gráfico padrão da profundidade de penetração dos elétrons.	94
Figura 4.32 - Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para todas as amostras.	95
Figura 4.33 - Foto da configuração para a medida da emissão de fótons por reflexão a 90°.	96
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.	96
Figura 4.35 - Gráfico de contagens na MCP pela energia incidente do feixe para todas as amostras, na configuração de reflexão 90°.	97

Lista de tabelas

Tabela A.1 - Corrente no copo de Faraday (corrente termiônica) pela corrente no filamento.	103
Tabela A.2 - Campo magnético gerado na bobina pela corrente aplicada na mesma.	104
Tabela A.3 - Variação do campo magnético (B) pela distância (d) da ponta de prova ao centro da bobina defletora.	104
Tabela A.4 - Corrente nos copos de Faraday pela corrente aplicada à bobina de Helmholtz.	105
Tabela A.5 - Calibração da bobina a um ângulo de 40° para diferentes energias do feixe.	106
Tabela A.6 - Calibração da bobina a um ângulo de -60° para diferentes energias do feixe.	106
Tabela A.7 - Calibração da corrente no copo de Faraday para saturação no detector MCP no caso da transmissão	107
Tabela A.8 - Calibração da corrente no copo de Faraday para saturação no detector MCP no caso da reflexão a 90° .	107
Tabela A.9 - Resultados obtidos para as amostras irradiadas, para a configuração de transmissão.	108
Tabela A.10 - Resultados obtidos para as amostras irradiadas, para a configuração de reflexão a 90° .	109
Tabela A.11 - Relação das incertezas nos dados obtidos.	109

Lista de abreviações

- AFM – *Atomic Force Microscopy* (microscopia de força atômica)
- AWG – *American Wire Gauge* (padrão americano de fios)
- CCD – *Charged Coupling Devices* (dispositivos de carga acoplada)
- CVD – *Chemical Vapour Deposition* (deposição química por fase vapor)
- EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
- LED – *Light Emitting Diode* (diodo emissor de luz)
- LEED – *Low Energy Electron Diffraction* (Difração de Elétrons de Baixa Energia)
- LVDT – *Linear Variable Differential Transformer* (Transformador Linear Diferencial Variável)
- MCP – *Micro Channel Plate* (placa de microcanais)
- MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
- MIS – *Metal-Insulator-Semiconductor* (Metal-isolante-semicondutor)
- PVD – *Physical Vapour Deposition* (deposição física por fase vapor)
- RAE – *Resistive Anode Encoder* (codificador por anodo resistivo)
- UV – *UltraViolet* (Ultravioleta)
- VUV – *Vacuum UltraViolet* (Ultravioleta de vácuo)
- XRD – *X-Rays Diffraction* (difração de raios-X)