

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SAO CARLOS

"Desenvolvimento de um Espectrômetro
de perda de energia por impacto de
eletrons de energias intermediárias"

Maria Cristina Andreolli Lopes Belletato

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química
de São Carlos, USP, para
obtenção do título de Mestre
em Física Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Ione Iga

DEPARTAMENTO DE FISICA E CIENCIA DOS MATERIAIS

São Carlos - São Paulo

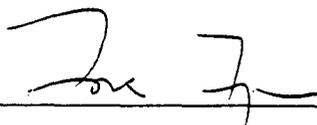
1990

OK
USP / IFQSC / 991
[Redacted]
0-2-000007

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
Maria Cristina Andreolli Lopes Belletato APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 02 DE março DE 19 90.

COMISSÃO JULGADORA:



Dr. Ione Iga Orientadora



Dr. Sergio Carlos Zilio



Dr. Luiz Marco Brescansin

"Nós queremos fazer ciência a serviço de um país socialmente livre, economicamente independente e politicamente soberano"

Sabato

`A memória de meu pai, Armando

`A minha mãe, Maria Sônia

AGRADECIMENTOS

Na oportunidade quero externar meu profundo agradecimento a Profa. Ione Iga, que não apenas me orientou neste trabalho, mas que também me iniciou e motivou em assuntos científicos logo no início de minha graduação. Quero expressar meu profundo reconhecimento ao seu valor profissional e como pessoa também, qualidades estas muito importantes na minha formação, dado o seu constante exemplo de trabalho e sua paciência para comigo.

Agradeço aos Profs. Lee Mu-Tao e José Carlos Nogueira pelo exemplo que sempre foram para mim, pela amizade e dedicação que sempre mostraram para comigo. Pelas discussões e apoio firme que sempre recebi, sempre preocupados com minha formação.

Ao meu marido, Paulo Belletato, que sempre esteve ao meu lado me apoiando, incentivando, ajudando. Pelo carinho e atenção que sempre dedicou a mim e que me foi tão importante em muitas etapas deste trabalho.

Ao Gabriel meu sincero reconhecimento pelas discussões, críticas e grande companheirismo demonstrado.

Ao Marco pelo apoio nas diversas fases deste trabalho e pela amizade.

Aos colegas de laboratório Bidjola, Sayuri, Paulo, Fábio, Alan e Sérgio pela atenção com que sempre pude contar e pela amizade.

Ao Eng. Roberto T. Ando pelo projeto e construção do circuito sincronizador das varreduras de voltagem no sistema analisador e multicanal.

Ao Departamento de Química - UFSCar, onde o trabalho experimental foi desenvolvido. Aos funcionários da oficina mecânica deste departamento que muito me auxiliaram para a realização deste trabalho. Em particular ao nosso torneiro mecânico Sr. Santiago Justino pela construção da maior parte das peças do Espectrômetro, devendo-se ressaltar o excelente padrão técnico dos serviços executados.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física e Ciência dos Materiais-IFQSC - USP que sob várias formas contribuíram para a execução deste trabalho. Em especial à Chefe Administrativo da Secção de Atividades Escolares - Pós-Graduação do IFQSC - USP Sra. Wladeres A. Gounella pela sua presteza e atenção.

Ao Sr. José Luiz Menegazzo pela construção das plataformas rotatórias do Espectrômetro.

Ao Sr. Arnaldo Belletato e Sra. Vilma C. Z. Belletato pelo apoio constante.

À Martinha pela força e amizade.

Ao Nagib pela amizade.

Ao CNPq pela bolsa de estudo fornecida.

Ao CNPq, FAPESP, FINEP, CNPq-PADCT, FINEP-PADCT pelos auxílios financeiro que tornaram possível a execução deste trabalho.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2.....	7
2.1 SISTEMA DE VÁCUO.....	13
2.2 CAMPOS MAGNÉTICOS E ELÉTRICOS.....	17
2.3 CANHÃO DE ELÉTRONS.....	20
2.4 VARIAÇÃO ANGULAR E ADMISSÃO DAS AMOSTRAS GASOSAS.....	22
2.5 SISTEMA ANALISADOR.....	25
2.5.1 Analisador Cilíndrico 127 ⁰	25
2.6 LENTES ELETROSTÁTICAS ACELERADORAS E DESACELERADORAS.....	33
2.7 DETECÇÃO DE ELÉTRONS.....	38
2.8 OPERAÇÃO DO ESPECTRÔMETRO.....	39
CAPÍTULO 3: ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS COM O ESPECTRÔMETRO DESENVOLVIDO.....	43
3.1 HÉLIO.....	45
3.2 ARGÔNIO.....	50
3.3 ÓXIDO NITROSO.....	56
CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES.....	61
APÊNDICE I.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66

RESUMO

Um Espectrômetro de Perda de Energia por Impacto de Elétrons que opera na faixa de Energia Intermediária (100 - 1000eV) foi desenvolvido e construído.

O presente espectrômetro permite a obtenção de espectros na faixa angular compreendida no intervalo de -90° a $+90^{\circ}$.

A mudança angular é feita mediante um motor de passo que por sua vez é controlado através de um microcomputador Telemática TSI-1000.

O sistema de análise de energia dos elétrons espalhados é constituído de lentes eletrostáticas desaceleradoras, um analisador cilíndrico 127° e uma lente eletrostática aceleradora. Com esse sistema é possível se atingir uma resolução de 500meV.

O desempenho do espectrômetro desenvolvido foi testado mediante a obtenção de espectros de perda de energia de elétrons para os gases Ar, He e N_2O .

ABSTRACT

In the present work, we discuss in detail an electron energy loss spectrometer (EELS) developed in our laboratory.

This spectrometer is designed to be operated in the intermediate energy range (100 - 1000eV).

The scattering angle covers from -90° to $+90^{\circ}$ and is set by a step-motor, controlled by a Telemática TSI-1000 microcomputer.

The energy analysing system is formed by a set of retarding lenses, a 127° analyser and an accelerating lens. This system allows an energy resolution of 500meV.

Using this spectrometer, several energy loss spectra for electron scattered by Ar, He and N_2O are reported.

LISTA DE FIGURAS

- 1 - Desenho esquemático do arranjo de feixes cruzados utilizado em experiências de colisões de elétrons.
- 2 - Desenho esquemático do espectrômetro desenvolvido
- 3 - Câmara de alto vácuo utilizada
- 4 - Desenho esquemático do sistema de vácuo utilizado
- 5 - Vista interna do Espectrômetro de Perda de Energia por Impacto de Elétrons.
- 6 - Microcomputador TELEMÁTICA TSI-1000 utilizado para executar a variação angular no espectrômetro.
- 7 - Analisador cilíndrico 127^0 .
- 8 - Trajetórias de elétrons de energias diferentes no interior do analisador cilíndrico 127^0 .
- 9 - Analisador de velocidades cilíndrico 127^0 implantado no espectrômetro.

- 10 - Dependência da diferença de potencial (ΔV) aplicada entre os cilindros do analisador 127^0 com a energia do feixe incidente, onde $R_1 = 4.5\text{cm}$ e $R_2 = 5.5\text{cm}$.
- 11 - Esquema de uma lente aceleradora de três elementos cilíndricos.
- 12 - Diagrama P-Q utilizado para o projeto de uma lente eletrostática.
- 13 - Circuito polarizador do detector Channeltron.
- 14 - Espectro de perda de energia do He obtido com o espectrômetro desenvolvido ($E_0 = 430\text{eV}$; $\theta = 5^0$).
- 15 - Espectro de perda de energia do He obtido por Lassetre e Francis⁵⁷ ($E_0 = 390\text{eV}$; $\theta = 0^0$).
- 16 - Espectro de perda de energia do He obtido por Trajmar e Chutjian⁵⁸ ($E_0 = 29.6\text{eV}$; $\theta = 20^0$).
- 17 - Espectro de perda de energia do Ar obtido com o espectrômetro construído ($E_0 = 450\text{eV}$; $\theta = 8^0$).
- 18 - Espectro de perda de energia do Ar obtido por Bielschowsky e cols.⁵⁹ ($E_0 = 1000\text{eV}$; $\theta = 1^0$ e 4^0).

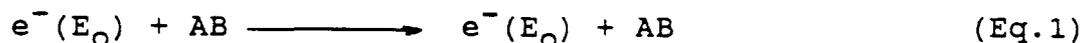
- 19 - Espectros de perda de energia do Ar obtidos com o espectrômetro construído ($E_0 = 450\text{eV}$ e $\theta = 8^\circ, 10^\circ$ e 11°).
- 20 - Espectro de perda de energia do N_2O obtido com o espectrômetro construído ($E_0 = 450\text{eV}$; $\theta = 4^\circ$).
- 21 - Espectro de perda de energia do N_2O obtido por Weiss e cols.⁶⁷ ($E_0 = 115\text{eV}$; θ não mencionado).
- 22 - Espectro de perda de energia do N_2O obtido por Marinkovic e cols.⁶⁶ ($E_0 = 50\text{eV}$; $\theta = 0^\circ$).

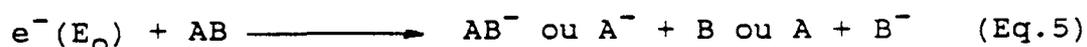
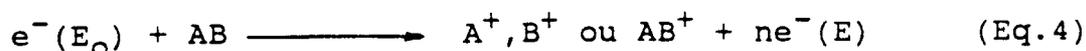
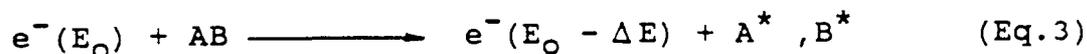
CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO:

O estudo da interação entre elétrons com alvos atômicos e moleculares em fase gasosa tem despertado grande interesse desde o início da década de trinta. Com o propósito de se conhecer melhor a dinâmica dos processos aí envolvidos, esforços têm sido devotados continuamente ao longo do tempo¹⁻⁷ tanto no que se refere a trabalhos teóricos quanto experimentais.

Basicamente na interação de elétrons com alvos atômicos e moleculares, são possíveis todos os canais de reações dentro dos limites impostos pelas leis de conservação da física. Entre os canais possíveis tem-se o espalhamento elástico, o inelástico que inclui excitações eletrônicas, ionizações do alvo, etc. e que estão representadas nas seguintes equações:





Nessas equações AB representa genericamente um alvo atômico ou molecular excetuando-se os processos em que ocorre a dissociação em fragmentos A e B.

A equação 1 representa as colisões elásticas^{4,6,8,9}, isto é, o processo envolve basicamente a troca de momento entre o elétron incidente e o alvo. Nas demais, equações 2 a 5, descrevem-se os diversos tipos de processos inelásticos possíveis¹⁰ envolvendo transições discretas, ionizações abrangendo a região do contínuo e finalmente processos de captura ou ligamento (Electron Attachment) com a formação de ions negativos. Em particular, o trabalho aqui desenvolvido tem como interesse os processos descritos na equação 2. Neste caso, elétrons com energia incidente E_0 bem definida interagem com o alvo AB transferindo-lhe uma quantidade de energia ΔE . Como resultado da colisão o alvo é levado a um estado excitado AB^* , e dependendo da magnitude da energia recebida, a excitação ocorrerá nos níveis rotacionais, vibracionais ou eletrônicos, ou ainda combinações destes.

A determinação experimental da quantidade de energia transferida pelos elétrons para os alvos durante a interação fornece informações diretas de níveis de energia dos estados excitados e constitui-se na técnica denominada Espectroscopia de Perda de Energia por Impacto de Elétrons¹¹⁻¹³.

Quando comparada às espectroscopias ópticas, a utilização de elétrons como técnica espectroscópica apresenta vantagens em certos aspectos.

Uma destas vantagens é a capacidade de se cobrir continuamente uma ampla faixa espectral utilizando-se basicamente a mesma aparelhagem, variando-se apenas a aceleração induzida aos elétrons. Em relação aos fótons, a cobertura contínua da faixa espectral incluindo a região ultravioleta-vácuo e raios-x só pode ser conseguida através de radiação sincrotrônica^{14,15}, que certamente é um instrumento de custo muito superior.

Em termos de resolução energética, no estudo de transições na região espectral ultravioleta vácuo há favorecimento na utilização de elétrons¹⁶⁻¹⁹. Entretanto nas regiões menos energéticas, a resolução atingida com a utilização de fótons é muito superior. Essa característica é importante visto que na região espectral mais energética tornam-se possíveis as excitações eletrônicas das camadas atômicas ou moleculares mais internas²⁰⁻²³.

Um outro aspecto que merece ser destacado é a utilização da Espectroscopia por Perda de Energia de

Elétrons para a observação de transições proibidas por regras de seleção óptica^{24,25}. A caracterização dos estados excitados metaestáveis associados a essas transições, opticamente proibidas, são de interesse fundamental em física dos lasers²⁶.

Em suma, essas considerações apesar de não esgotarem toda a gama de interesses advindos do uso da Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons, evidenciam aspectos de interesse real de aplicação desta técnica.

Para completar, outra área bastante importante é a da determinação teórica e experimental de secções de choque de diversos processos envolvendo interação e^- - molécula. A importância na determinação dessas grandezas deve-se ao fato que elas estão associadas às probabilidades de ocorrência de determinados processos²⁷.

Do ponto de vista aplicado²⁸ há interesses na determinação de ambas as grandezas, ΔE e secção de choque, porque elas determinam o balanço energético e propriedades de transporte de elétrons em plasmas, assim como nos plasmas de ocorrência natural, como por exemplo na ionosfera terrestre e atmosfera de outros planetas e espaço interestelar, e nos plasmas artificiais tais como os existentes em lasers gasosos, geradores de energia magneto-hidrodinâmicos, etc.

Em relação às determinações de secção de choque, houve do ponto de vista teórico um desenvolvimento contínuo em direção ao cálculo de excitações eletrônicas de átomos e

moléculas. Recentemente este desenvolvimento se acentuou graças à existência de computadores mais velozes que possibilitam um tratamento em nível de maior sofisticação, tais como os métodos que envolvem processos multicanais²⁹⁻³² e também funções de onda correlacionadas.

Para o teste das teorias que vem sendo propostas é de importância fundamental a existência de medidas de secção de choque diferencial para excitação eletrônica para uma série extensiva de moléculas pequenas. Entretanto a literatura é ainda bem escassa, evidenciando a necessidade da realização de um maior número de medidas experimentais.

Neste sentido é nosso interesse primordial a realização de um estudo experimental de excitações eletrônicas de átomos e moléculas e a determinação das respectivas secções de choque diferenciais. Entretanto, este é um projeto bastante extenso e que portanto será desenvolvido em duas etapas.

A primeira etapa envolve o trabalho realizado nesta dissertação, o qual se insere no objetivo mais amplo de desenvolvimento de tecnologia nacional para construção e operação de um Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons de Alta Resolução. Num primeiro estágio, reportamos nesta dissertação a construção e os primeiros resultados obtidos com espectrômetro de resolução média. Este espectrômetro é caracterizado pela não utilização de feixe eletrônico monocromatizado e portanto a resolução energética do

espectro será limitada pela distribuição de energia do próprio feixe de elétrons que é de aproximadamente 500meV.

Resumindo-se, as características principais do espectrômetro desenvolvido até o momento são: energia de impacto de 100 a 1000eV; cobertura angular de -90^0 a $+90^0$ e resolução em energia igual a 500meV.

A segunda etapa da execução do projeto que prevê a implantação de um sistema de monocromatização³³⁻³⁵ do feixe eletrônico já está sendo iniciada no momento. O aparelho completo com o monocromador será o Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons de Alta Resolução.

Pode-se destacar entretanto, que mesmo com a resolução atual, várias experiências que envolvem estados de alvos atômicos e moleculares podem ser feitas, como discutiremos no capítulo 4.

No próximo capítulo será dada uma descrição genérica do arranjo experimental utilizado em experiências de colisões de elétrons e os detalhes do espectrômetro desenvolvido.

No terceiro capítulo serão mostrados e discutidos os resultados obtidos.

Finalmente o quarto capítulo é reservado às conclusões e perspectivas de utilização e aprimoramento do aparelho.

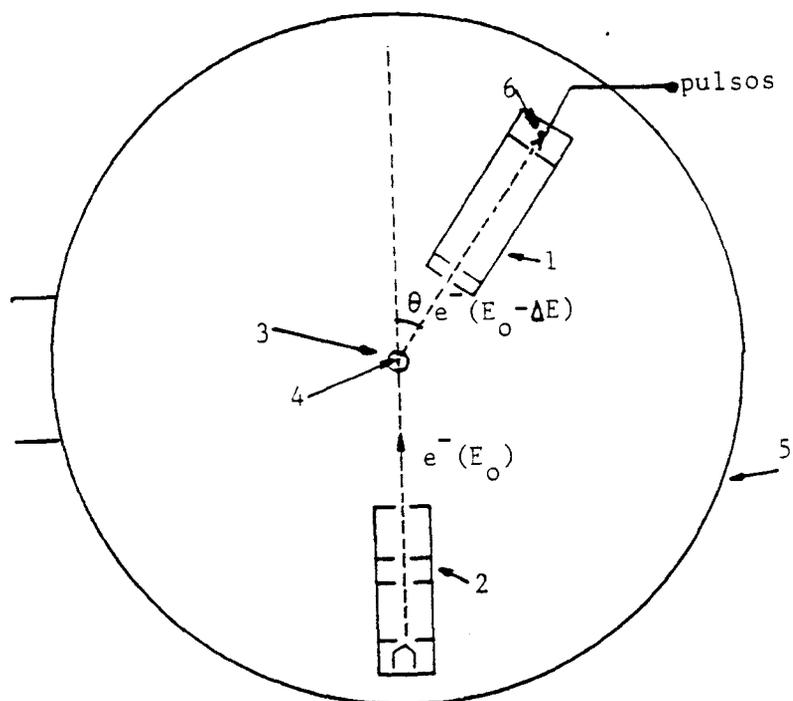
CAPÍTULO 2

Descreve-se neste capítulo os detalhes do Espectrômetro de Perda de Energia por Impacto de Elétrons desenvolvido, com as características de: energia de impacto dos elétrons incidentes variando entre 100eV a 1000eV, o que corresponde à faixa espectral ultra-violeta vácuo, ângulos de espalhamento no intervalo de -90° até $+90^{\circ}$ e resolução em energia da ordem de 500meV.

O arranjo experimental utilizado é o de feixes cruzados³⁶ (veja figura 1). Basicamente um canhão de elétrons produz, através do efeito termoiônico, um feixe de elétrons que é colimado e acelerado a uma determinada energia E_0 . O feixe de elétrons é orientado para a região de colisões de forma que intercepta perpendicularmente um jato de gás produzido por efusão através do orifício de uma agulha^{37,38}. Os elétrons espalhados são coletados em um determinado ângulo de espalhamento θ , relativo à direção do feixe incidente, e em seguida analisados e registrados. A experiência toda é executada em uma câmara de alto-vácuo (secção 2.1).

No processo de colisão os elétrons podem ou não transferir parte de sua energia inicial para o alvo, sofrendo desta forma espalhamentos elásticos ou inelásticos. Caracterizados por processos inelásticos, como foi mencionado no capítulo anterior, encontram-se uma série de canais possíveis, tais como excitações rotacionais,

vibracionais e eletrônicas, e ionizações. As energias envolvidas nesses processos variam desde alguns meV para transições rotacionais, até algumas centenas de eV para ionizações e excitações eletrônicas da camada interna¹⁰. Portanto, pelo princípio de conservação de energia o elétron cuja energia original era de E_0 , após o espalhamento terá energias residuais diferentes. Neste trabalho foram estudados processos inelásticos associados à camada de valência.



- 1- sistema analisador
 - 2- canhão de elétrons
 - 3- região de espalhamento
 - 4- feixe gasoso
 - 5- câmara de alto vácuo
 - 6- multiplicador de elétrons
- ΔE = energia cedida ao alvo

Fig.1: Desenho esquemático do arranjo de feixes cruzados utilizado em experiências de colisões de elétrons.

A detecção seletiva dos elétrons de energias diferentes é possível mediante o uso de um sistema analisador de energias, dentro do limite de resolução do mesmo. Finalmente, após passar pelo sistema analisador, os elétrons são detectados por um multiplicador de elétrons que gera pulsos de amplitude de dezenas de mV e que podem ser então amplificados, registrados ou armazenados por técnicas convencionais de detecção de pulsos.

Vários tipos de analisadores poderiam ser utilizados^{39,40}. Porém optou-se pela construção de um analisador cilíndrico 127° ⁴¹, basicamente devido à sua eficiência e facilidade de construção mecânica.

Além da escolha da geometria a ser utilizada no analisador convém aqui mencionar que no projeto de um espectrômetro como um todo é necessário estar atento a diversos parâmetros que, quando não são levados em consideração, podem contribuir negativamente na qualidade do aparelho.

Tais cuidados estão relacionados por exemplo com a escolha de materiais não magnéticos na construção de cada elemento, geometria apropriada e coerente para o acoplamento dos diversos elementos para que o alinhamento e a mudança angular não sejam comprometidos durante o experimento. A blindagem do campo magnético terrestre e a ocultação de materiais isolantes no percurso do feixe eletrônico, evitando assim que estes possam se tornar eletricamente

carregados, são providências necessárias para se evitar a ação de campos espúrios.

Neste sentido, no decorrer de todo o projeto e desenvolvimento do espectrômetro, todos estes cuidados foram considerados minuciosamente. Todos os elementos do espectrômetro foram construídos em latão, alumínio ou bronze. A escolha destes materiais se deu tanto tendo em vista a disponibilidade do material, bem como visando a obtenção de um bom acabamento e polimento nos diversos elementos.

Para as partes do espectrômetro em que eram necessárias a utilização de materiais isolantes escolheu-se teflon, PVC (Cloro de Polivinila) e acrílico conforme a necessidade de rigidez requerida pelo projeto do aparelho.

A pressão residual da câmara de alto-vácuo é da ordem de 5.0×10^{-7} torr e os materiais utilizados se mostraram compatíveis com esse nível de vácuo.

Tendo-se em vista que a resolução dos analisadores está diretamente relacionada com a energia dos elétrons incidentes⁴¹, no aparelho que se desenvolveu, os elétrons têm sua velocidade diminuída mediante o uso de lentes desaceleradoras^{38,43}, anterior à passagem pelo analisador 127^0 . Após sair do analisador os elétrons podem ser novamente acelerados por uma lente aceleradora. Na figura 2 tem-se o desenho esquemático do espectrômetro.

Cada um dos elementos que compõem o espectrômetro é discutido detalhadamente nas seções 2.3 a 2.6.

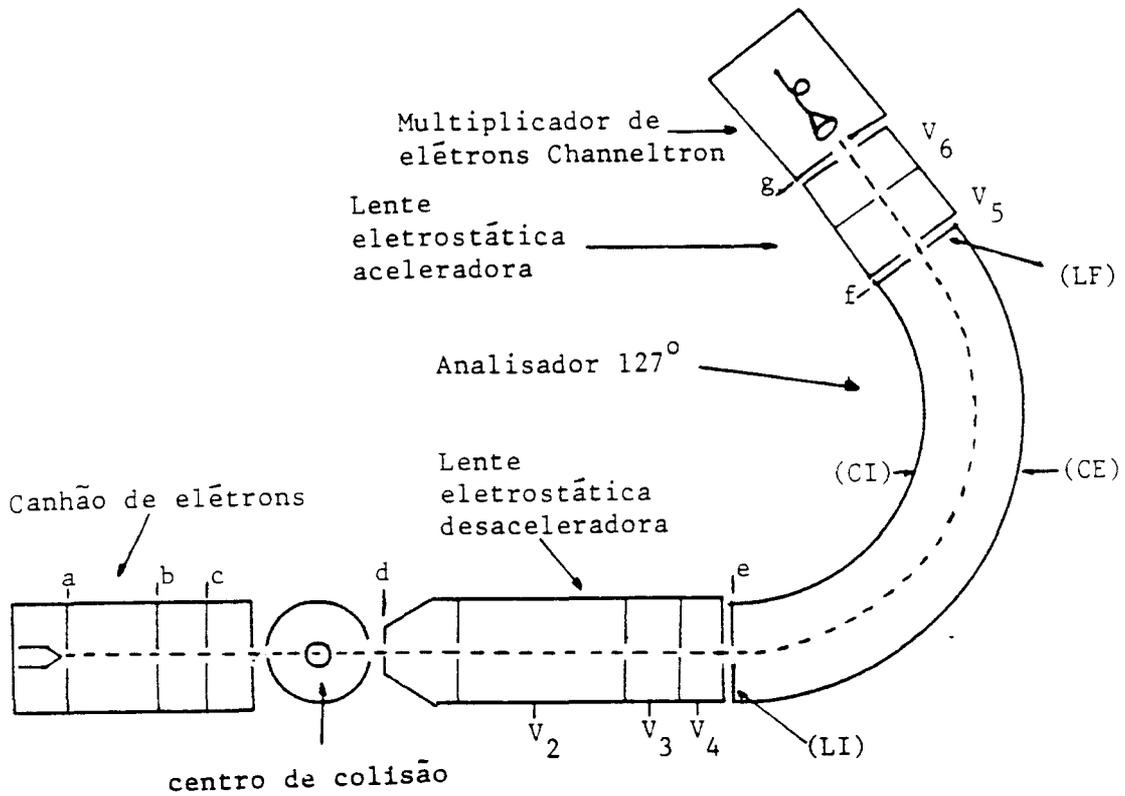


FIG.2: Desenho esquemático do espectrômetro desenvolvido.

a, b, c, d, e, f, g, : fendas

V_2 , V_3 , V_4 : potenciais elétricos aplicados nos elementos da lente desaceleradora.

V_5 , V_6 : potenciais elétricos aplicados nos elementos da lente aceleradora.

CI: casca interna do analisador 127°

CE: casca externa do analisador 127°

LI: lateral inicial do analisador 127°

LF: lateral final do analisador 127°

2.1 Sistema de Vácuo

O espectrômetro foi montado no interior de uma câmara cilíndrica de aço inox não magnético, com dimensões de 58cm de comprimento e 25cm de raio (vide figura 3).

O sistema de bombeamento utilizado é formado por uma bomba mecânica rotatória de duplo estágio LEYBOLD HERAUS D30A (elemento 8 - figura 4), com velocidade de bombeio de $38\text{m}^3/\text{h}$ que propicia uma pressão inicial de 10^{-3} torr no sistema, e uma bomba difusora VHS-6 VARIAN (elemento 6 - figura 4), com uma velocidade de bombeio de 2400 l/s, equipada com um compartimento para nitrogênio líquido que possibilita pressões de fundo da ordem de 5×10^{-7} torr.

Na figura 4 tem-se o desenho esquemático do sistema de vácuo que está acoplado à câmara.

O reservatório de nitrogênio líquido (elemento 4 - figura 4) possui uma capacidade de 5.2 l e tem a finalidade de evitar a eventual passagem de óleo das bombas para a câmara e condensar os vapores sobre a superfície interna voltada para o sistema. A utilização do reservatório propicia assim um vácuo com melhores características.

Para manter a qualidade do vácuo, todos os elementos do espectrômetro passam por um rigoroso processo de limpeza. A limpeza é feita com solventes (acetona, etanol, etc.) em banhos de ultrasom a fim de se remover depósitos de moléculas orgânicas pouco voláteis aderidas às superfícies.

A pressão no interior da câmara é monitorada através de um termopar (elemento 10 - figura 4) na fase de pré-vácuo e posteriormente por uma válvula de ionização tipo Bayard Alpert (elemento 9 - figura 4) acoplada a um medidor de pressão VEECO Modelo RG 830, na fase de alto-vácuo.

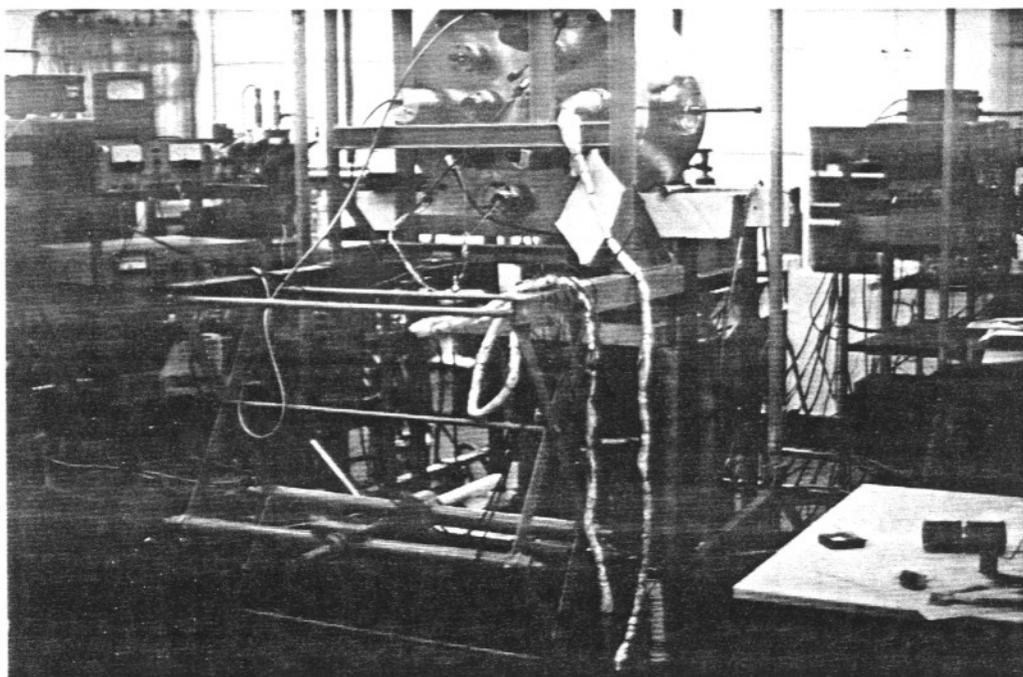
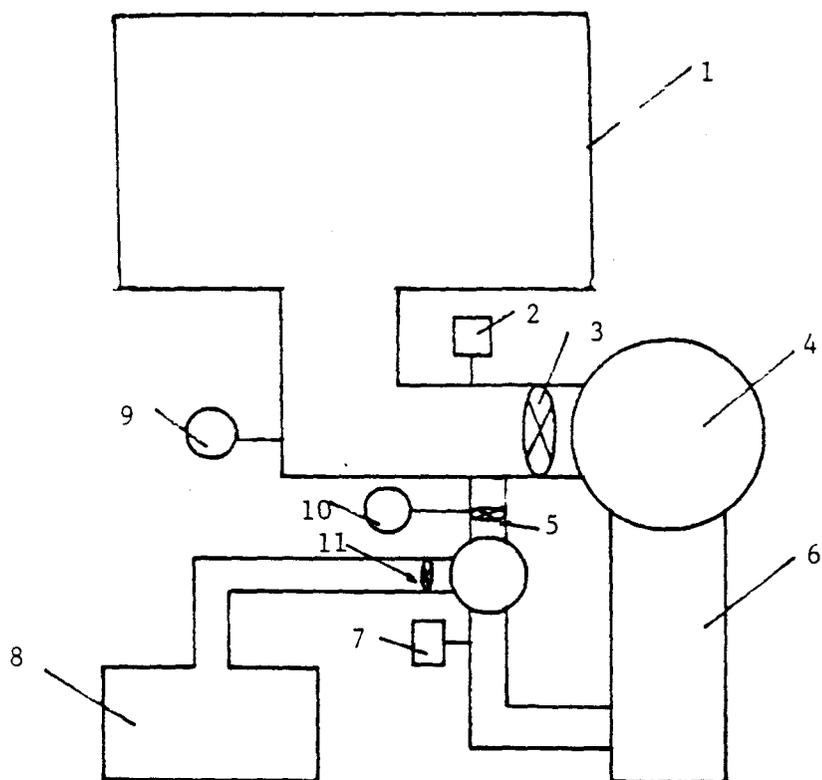


FIG.3: Câmara de alto-vácuo utilizada.



- onde:
- 1- câmara de alto-vácuo
 - 2 e 7- válvulas de ventilação
 - 3, 5 e 11- válvulas
 - 4- reservatório de nitrogênio líquido
 - 6- bomba difusora
 - 8- bomba mecânica
 - 9- válvula de ionização
 - 10- termopar

FIG.4: Desenho esquemático do sistema de vácuo utilizado.

2.2 Campos Magnéticos e Elétricos.

O feixe eletrônico é extremamente sensível a campos magnéticos e elétricos espúrios e pode ser defletido de sua trajetória original quando na presença destes. Assim sendo, é necessário blindar a ação de eventuais campos espúrios sobre as trajetórias dos elétrons no interior do espectrômetro.

Como já foi discutido anteriormente, na construção dos diversos elementos do espectrômetro tomou-se o cuidado de utilizar somente materiais não magnéticos.

Para se blindar a região de espalhamento demarcada na figura 2, da ação de campos elétricos produzidos pelos diversos componentes do espectrômetro, nos quais são aplicados potenciais elétricos, recorreu-se a um envoltório metálico cilíndrico externo e concêntrico à agulha que produz o feixe gasoso. Esse cilindro é mantido em potencial terra comum à câmara de alto vácuo. Na figura 5 é mostrada uma fotografia do espectrômetro onde pode-se observar o envoltório metálico cilíndrico.

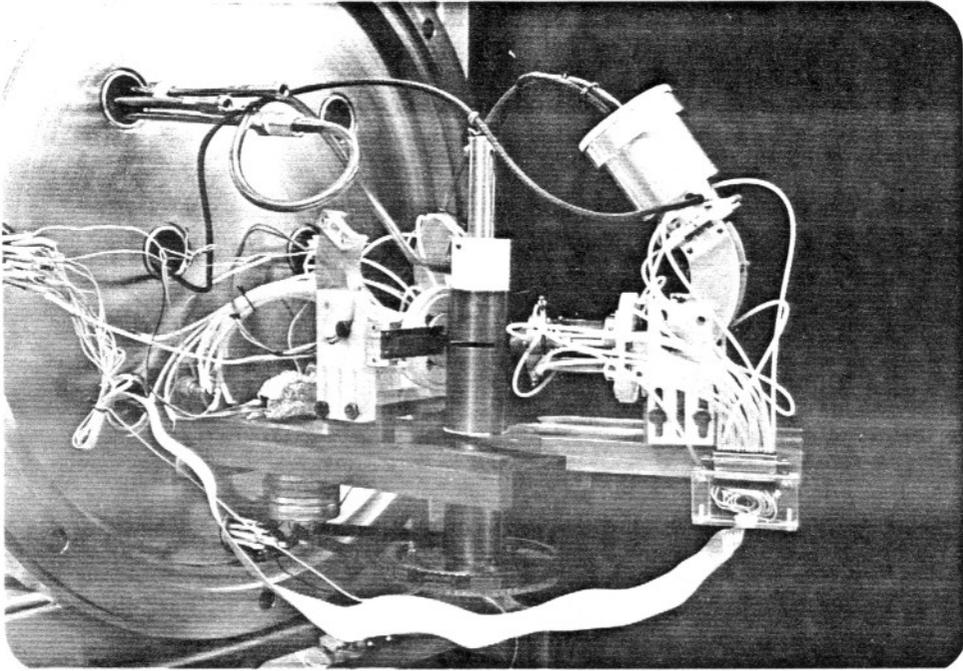


FIG.5: Vista interna do Espectrômetro de Perda de Energia por Impacto de Elétrons.

Outro componente importante é o campo magnético terrestre que é da ordem de 250 mGauss. A ação desse campo pode ser avaliada considerando-se que um feixe eletrônico acelerado por um potencial elétrico (V) percorrendo uma distância (d), na presença de um campo magnético (B), sofre um desvio máximo (D) dado por⁴⁵:

$$D = B d^2 / (67,4 V^{1/2}) \quad (\text{Eq.6})$$

onde B é dado em mGauss

V é dado em volts

D e d em metros.

Portanto, o desvio na trajetória sofrido por um feixe eletrônico de 500eV que percorre uma distância de 15cm sob ação de um campo magnético de 250 mGauss é de 3.73mm. Para a ordem de grandeza das dimensões do espectrômetro, este desvio é muito significativo a ponto de comprometer as medidas realizadas.

Para se atenuar essa interferência foram utilizadas três pares de bobinas de Helmholtz⁴⁴⁻⁴⁶ octaédricas associadas a um revestimento interno da câmara de alto vácuo com mu-metal (o mu-metal é uma liga metálica especial com a propriedade de blindar campos magnéticos). Cada par de bobinas é posicionado de forma a produzir campos magnéticos ortogonais entre si.

Para a construção das bobinas de Helmholtz foram realizados cálculos⁴⁷ aproximados para se determinar a quantidade de espiras necessárias em cada eixo. Para se anular as componentes associadas ao campo magnético terrestre, o número de espiras necessário foi: 25 para o eixo x, 16 para o eixo y e 20 para o eixo z para operação com uma fonte de corrente com saída máxima de 2A.

O campo magnético residual é medido no interior da câmara através de um MILLIANMETER HP-Modelo 428H. Conseguiu-se minimizar o valor inicial para 3 a 4mGauss na direção z, 0.7 a 1.2mGauss na direção y e 8mGauss na direção x, após o ajuste conveniente de corrente nas bobinas de Helmholtz. O valor medido para o campo na direção x se mostrou maior que nas outras direções, visto que a flange da câmara de alto

vácuo, que se encontra nesta direção, não é recoberta por mu-metal.

Logo, sob a ação da blindagem, o desvio máximo na componente x sofrido por um feixe eletrônico, sob as mesmas condições anteriores ($V=500\text{eV}$, $d=15\text{cm}$), é de apenas 0.12mm , valor este que não compromete as medidas obtidas experimentalmente com o espectrômetro.

2.3 Canhão de Elétrons

O canhão de elétrons⁴² utilizado para a produção do feixe eletrônico foi desenhado e construído no laboratório. Tomou-se como ponto de partida o desenho de um canhão de osciloscópio o qual é basicamente constituído de filamento emissor (catodo), grade, anodo, lente Einzel⁴³ e placas de deflexão horizontal e vertical. Esse canhão foi otimizado empiricamente em termos da qualidade e intensidade do feixe eletrônico produzido.

O feixe eletrônico é obtido por efeito termoiônico, através do aquecimento de um filamento de tungstênio. O filamento é mantido em potencial negativo em relação ao terra comum à câmara e ao centro de espalhamento. Os elétrons obtidos são acelerados em direção ao anodo que é o elemento próximo ao filamento e mantido em potencial mais positivo. Esse elemento faz parte de uma lente Einzel que focaliza o feixe eletrônico. Dois pares de defletores

eletrostáticos permitem o ajuste do posicionamento do feixe eletrônico. O feixe assim obtido possui ótimas características de intensidade ($3\mu A$), foco e colimação (diâmetro do feixe a 20cm do canhão = 0.8mm)

A faixa de energia coberta pelo canhão varia de 100 a 3000 eV.

O controle do canhão é feito através de dois circuitos divisores de tensão⁴⁸ sendo que a aceleração (anodo) e foco (elemento interno da lente Einzel) são alimentados por uma fonte de alta voltagem POWER DESIGNS Modelo HV -1544, e as deflexões e astigmatismo (elemento da lente Einzel) são alimentados por uma fonte de tensão HP HARRISON Modelo 6116A. A corrente de aquecimento do filamento ($\sim 2.0A$) é obtida de uma fonte de corrente TECTROL Modelo TC 10-05.

Um feixe eletrônico obtido termoionicamente não é monoenergético e apresenta uma distribuição em energia a qual segue a distribuição de Boltzmann. Assim o feixe possui uma largura total natural em energia, medida à meia altura (ΔE) dada por⁴⁹:

$$\Delta E = (2.54 T) / 11.600 \quad (\text{eV}) \quad (\text{Eq.7})$$

onde T é a temperatura do filamento medida em graus Kelvin, que determina a intensidade da emissão de elétrons.

Aplicando-se uma corrente de 2.0A no filamento de tungstênio produz-se um aquecimento em torno de 2200K, o que

resulta em uma largura à meia altura de aproximadamente 0.5eV, calculada pela equação 7.

Logo, os espectros de perda de energia obtidos por impacto de feixes eletrônicos produzidos termoionicamente, sem posterior monocromatização, vão apresentar um limite de resolução de 0.5 eV definido pela própria largura em energia do feixe incidente.

2.4 Variação Angular e Admissão das Amostras Gasosas.

O espectrômetro possui duas plataformas (veja a fotografia do espectrômetro - figura 5), sendo que a primeira, na qual está preso o canhão de elétrons, é fixa em relação à câmara de alto vácuo enquanto que a segunda, na qual está preso o sistema de análise dos elétrons espalhados, é rotatória em relação ao centro de colisão variando em uma faixa angular de -90° a $+90^{\circ}$ relativa à direção do elétron incidente.

A mudança do ângulo de espalhamento é feita mediante duas polias acopladas a um motor de passo DIG MOTOR DM51 - 7.5° /passo (figura 5 - o dispositivo utilizado para variação angular está localizado na parte inferior da plataforma fixa do espectrômetro), controlado por um microcomputador TELEMÁTICA TSI-1000 ⁵⁰ (vide figura 6). Para o controle da variação angular desejada, o que corresponde a um certo número de passos dados pelo motor num determinado

sentido, foi desenvolvido um programa em linguagem Assembler. O programa está listado no apêndice I. O ângulo de espalhamento θ pode ser mudado a intervalos mínimos de um grau, mediante esse arranjo.

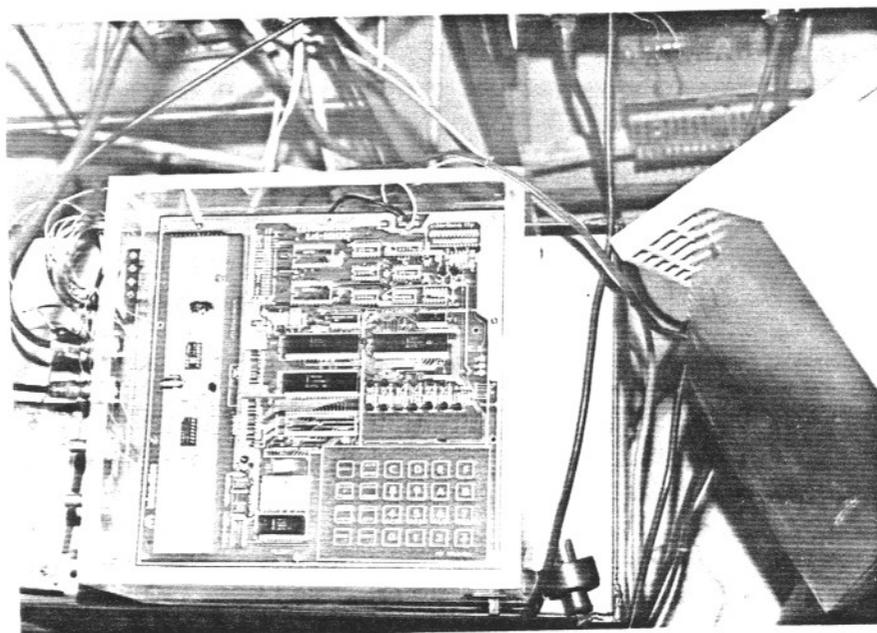


FIG.6: Microcomputador TELEMÁTICA TSI-1000 utilizado para executar a variação angular no espectrômetro.

Durante a variação angular, a bobina do motor de passo gera um campo magnético. Este é um problema que poderia ser sanado colocando-se o motor mais distante do ponto de espalhamento, porém a alternativa mais simples é o desligamento do motor logo após a mudança angular e a espera

por um intervalo de alguns segundos que é o tempo necessário para que o campo se dissipe.

O ângulo zero mecânico é estabelecido pelo alinhamento de ambas as plataformas e é executado retirando-se a casca cilíndrica externa do analisador 127^0 (elemento CE - figura 2) e posicionando-se uma lâmpada no local do filamento de tungstênio. Procura-se então ajustar todas as fendas (fendas a,b,c,d,e - figura 2) observando-se a passagem da luz. A agulha injetora de gás é ajustada com a ponta posicionada cerca de 1mm acima deste alinhamento. A posição do ângulo zero mecânico pode ser encontrada com a câmara fechada através de um sensor por contato elétrico.

Este método de alinhamento foi considerado satisfatório tendo-se em vista a intensidade de corrente obtida na casca cilíndrica externa do analisador 127^0 (elemento CE - figura 2) e nos estágios subsequentes do espectrômetro atingidos pelo feixe eletrônico com o canhão posicionado no ângulo zero mecânico. A corrente é medida com o ELETRÔMETRO KEITHLEY 614.

No sistema de entrada das amostras gasosas há uma válvula agulha GRANVILLE-PHILLIPS Modelo 203, a qual controla a vazão do gás para o interior da câmara. Um tubo Tygon leva o gás da face interna da flange da câmara de alto vácuo até a agulha injetora do feixe gasoso.

O feixe gasoso é produzido por uma agulha hipodérmica, com dimensões de 7mm de comprimento e 0.2mm de diâmetro

interno, acoplada a um reservatório com dispositivo para conexão do tubo Tygon.

O jato de gás é formado pela efusão do gás devido à diferença de pressão entre o cilindro e a câmara de alto vácuo.

A pressão de trabalho é controlada de forma a permanecer em torno de 2×10^{-5} torr para pressões residuais de aproximadamente 5×10^{-7} torr.

2.5 Sistema Analisador

Os analisadores mais utilizados para a obtenção de espectros eletrônicos de alta resolução, são dos tipos hemisféricos 180° ^{33,51} e cilíndrico 127° ^{22,23,41}.

Neste trabalho optou-se pelo analisador 127° cujo funcionamento é detalhado a seguir.

2.5.1 Analisador Cilíndrico 127° :

Este analisador⁴¹ é formado por duas capas cilíndricas concêntricas de raios diferentes, cortados em 127° (vide figura 7). O ângulo característico de 127° corresponde a condição de melhor dispersão em energia e focalização do feixe eletrônico, obtido como solução da equação da trajetória dos elétrons no interior do analisador.

São necessários quatro pontos de potenciais elétricos independentes (CI, CE, LI e LF) para a operação deste analisador.

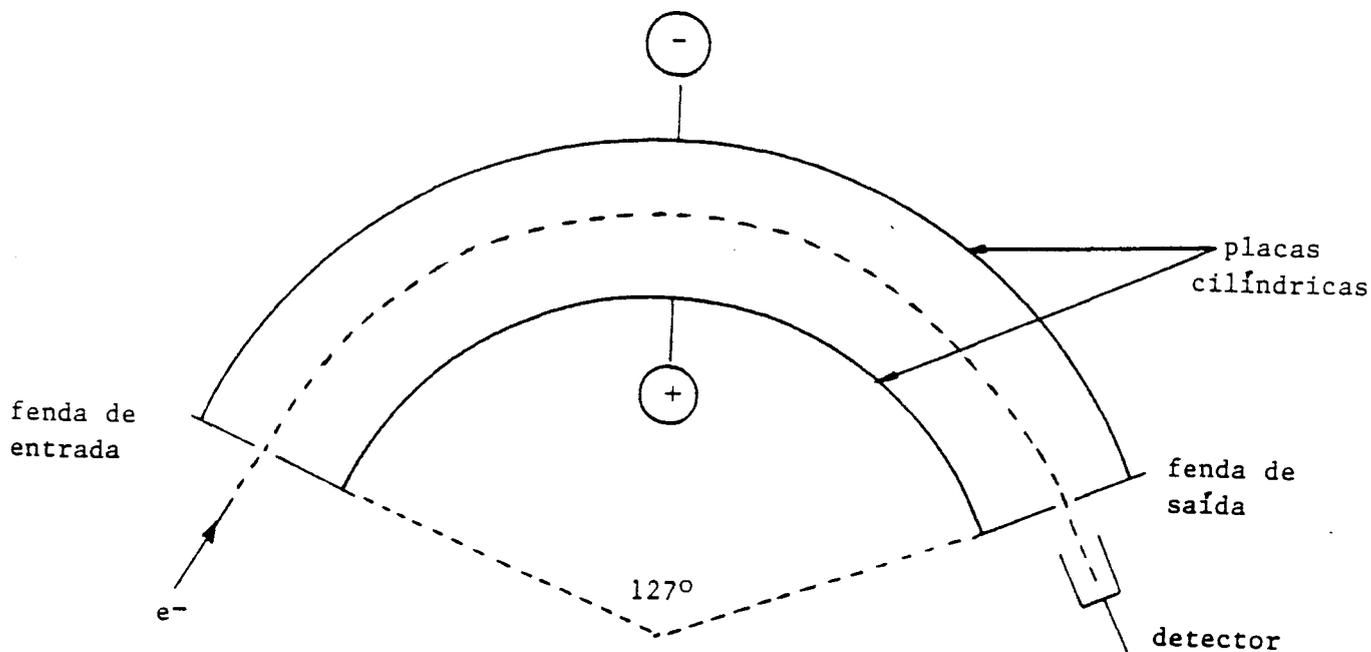


Fig.7: Analisador cilíndrico 127° .

A figura 8 ilustra o princípio do processo de seleção dos elétrons nesse analisador.

Aplicando-se um potencial mais positivo à capa cilíndrica interna em relação à capa externa, elétrons de energias diferentes percorrerão trajetórias diferentes através do vazio entre ambas as capas. Assim quando um feixe eletrônico com uma distribuição em energia passa pelo analisador, ajustado com um determinado par de potenciais

nas capas externas e internas, apenas elétrons de energia $E + \Delta E$ irão passar através da fenda de saída, sendo ΔE uma incerteza da energia determinada pela resolução do analisador. Os elétrons com energias diferentes colidirão contra as paredes da fenda ou das capas.

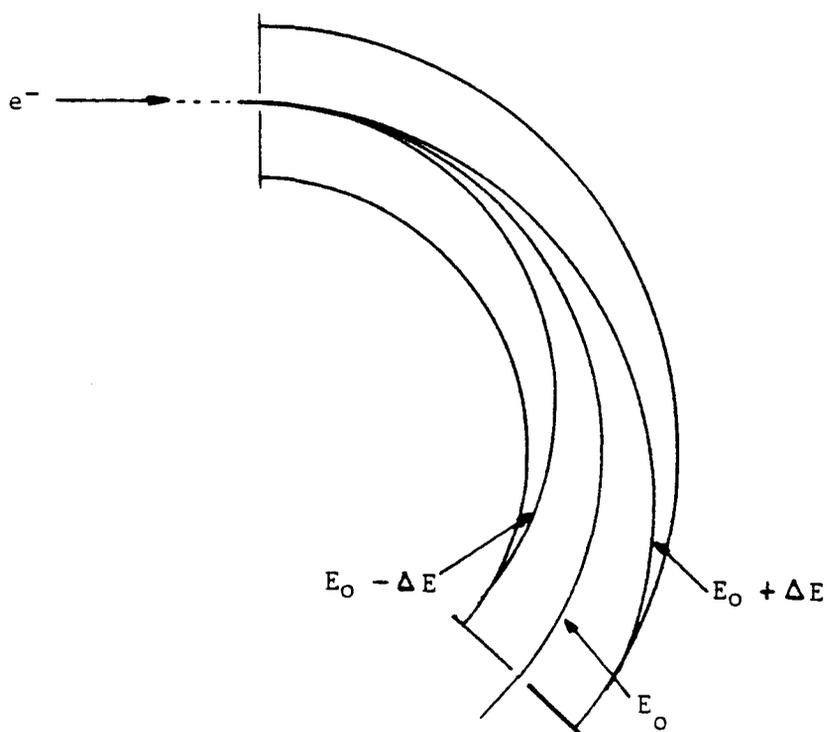


Fig.8: Trajetórias de elétrons de diferentes energias no interior do analisador 127° .

A resolução deste tipo de analisador é dada por³⁹:

$$\Delta E/ E_0 = (\Delta d/ R_0) + (4 \alpha^2/ 3) \quad (\text{Eq.8})$$

onde ΔE caracteriza a largura da distribuição em energia do feixe de elétrons, E_0 é a energia do feixe incidente, Δd é o diâmetro da fenda de entrada, R_0 é o raio médio da trajetória do feixe de elétrons e α , medido em radianos, é o ângulo de divergência do feixe de elétrons na fenda de entrada do analisador.

A propriedade de focalização é dada por:

$$\Delta V = 2 E_0 \ln (R_2/ R_1) \quad (\text{Eq.9})$$

onde ΔV é a diferença de potencial entre os dois hemisférios, R_1 e R_2 são os raios dos hemisférios menor e maior respectivamente e E_0 é a energia do feixe incidente.

Apesar de que em condições análogas o analisador hemisférico 180° apresenta melhor resolução, optou-se pela implantação do analisador cilíndrico 127°, devido à sua facilidade de construção mecânica: por apresentar simetria cilíndrica, todas as peças constituintes do conjunto puderam ser construídas em um torno mecânico, possibilitando desta forma uma precisão muito boa. Na figura 9 é mostrado o analisador 127° construído e são também fornecidos os valores das grandezas geométricas que são relevantes para a sua operação.

Outra vantagem em relação à escolha deste analisador foi a economia de material, já que se pode construir dois conjuntos analisador e monocromador (embora a implantação deste último não seja a finalidade deste trabalho) ao mesmo tempo, pois somente foram utilizados 254° da área circular.

O teste de desempenho do analisador 127° envolveu um estudo do foco e colimação do feixe eletrônico transmitido, o que foi feito através da medida de corrente por um coletor de Faraday e visualização através de uma placa acrílica coberta com material fluorescente, posicionado após a fenda de saída do analisador (figura 2 - fenda f).

A condição de focalização obtida experimentalmente foi confrontada com valores teóricos obtidos pela aplicação da equação 9. O gráfico da propriedade de focalização ou seja a diferença de potencial entre as capas cilíndricas externa e interna ΔV , em função da energia do elétron está mostrada na figura 10. Nota-se excelente concordância entre os dois resultados, comprovando o bom desempenho do analisador.

A transmissão do feixe eletrônico é boa, obtendo-se correntes da ordem de $1\mu A$ para uma ampla faixa de energia (200 - 1000eV). Espera-se entretanto uma deterioração no valor da resolução em energia à medida em que a energia do feixe é aumentada (equação 8).

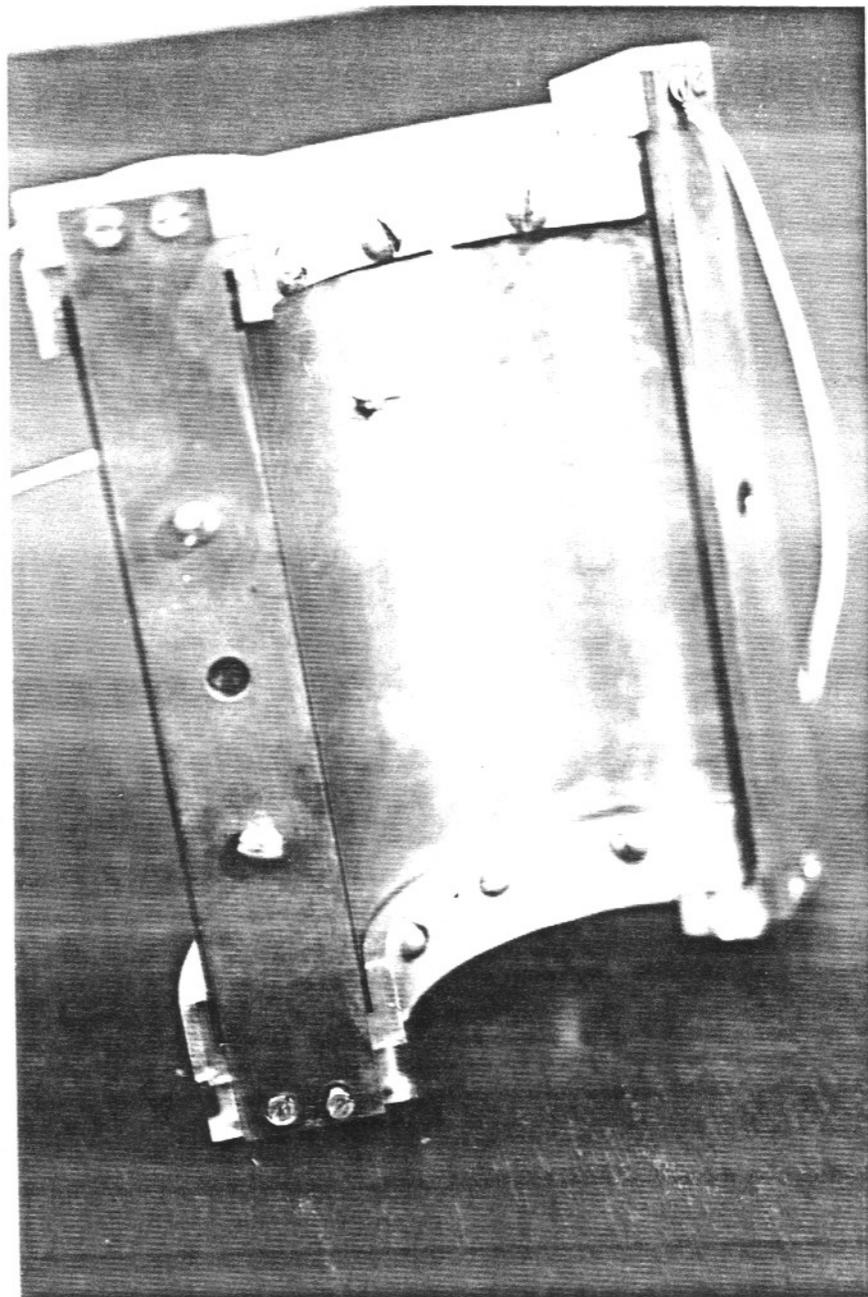


FIG.9: Analisador de velocidades cilíndrico 127° implantado no espectrômetro ($R_1 = 45\text{mm}$, $R_2 = 55\text{mm}$ e $\Delta d = 0.4\text{mm}$).

Para melhorar a resolução do analisador (equação 8), é necessário utilizar lentes para desacelerar o feixe antes que o mesmo atinja o analisador. Posteriormente o feixe é acelerado para ser detectado eficientemente.

As lentes utilizadas no espectrômetro são descritas a seguir.

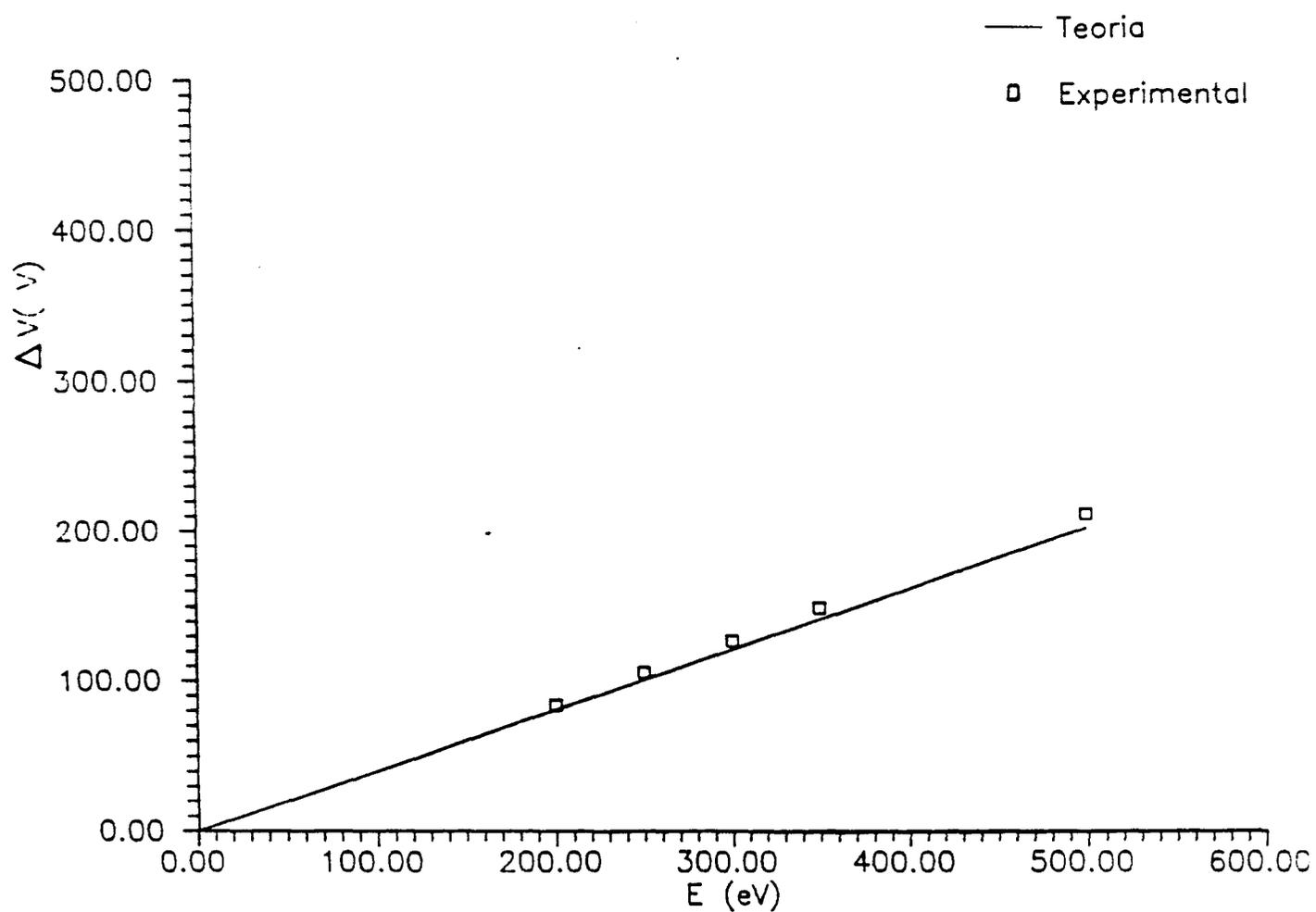


FIG.10: Dependência da diferença de potencial (ΔV) aplicada entre os cilindros do analisador 127^0 com a energia do feixe incidente, onde $R_1 = 4.5\text{cm}$ e $R_2 = 5.5\text{cm}$.

2.6 Lentes Eletrostáticas Aceleradoras e Desaceleradoras

A utilização de lentes aceleradoras e desaceleradoras em experimentos de espalhamento de elétrons é de fundamental importância por permitir o aproveitamento do feixe de elétrons em uma ampla faixa de energia conservando-se entretanto as suas características.

Um campo elétrico não homogêneo com simetria axial, age sobre um feixe de elétrons em movimento assim como uma lente óptica sobre um raio de luz⁴².

Consequentemente na óptica eletrônica, as propriedades do sistema são caracterizadas pela posição dos quatro elementos cardinais da lente, isto é, os dois focos principais e os dois planos principais. Entretanto a localização dos elementos cardinais é em geral muito difícil de ser encontrada analiticamente, devido à continuidade da função potencial no espaço. Assim frequentemente são usados métodos aproximados⁴² ou as posições são encontradas construindo-se graficamente a trajetória dos elétrons⁵².

Neste trabalho foram utilizadas lentes aceleradoras e desaceleradoras. Em particular, neste caso utilizou-se lentes de dois elementos e a combinação de dois e três elementos. Elas foram projetadas através da utilização de diagramas obtidos por métodos de integração numérica.

A seguir é detalhada uma lente de três elementos e respectivo diagrama.

Na figura 11 é mostrada esquematicamente uma lente aceleradora de três elementos cilíndricos, onde D é o diâmetro dos elementos, P a distância do objeto ao centro da lente, Q a distância da imagem ao centro da lente e G o espaçamento entre os elementos da lente. O comprimento de cada elemento e os espaçamentos são definidos em unidades do diâmetro D .

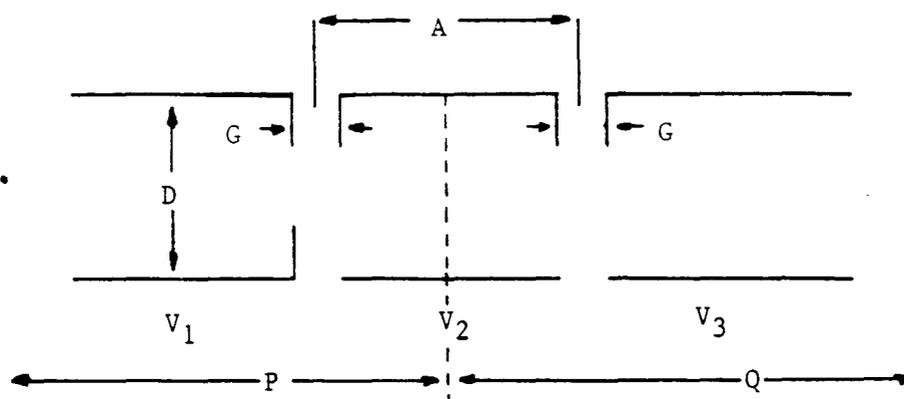


Fig.11: Esquema de uma lente aceleradora de três elementos cilíndricos.

Os valores dos potenciais dos elementos da lente (V_1 e V_3) são ajustados de acordo com a aceleração desejada para o feixe eletrônico. O valor de V_2 providencia a focalização do feixe eletrônico.

As propriedades de cada lente são caracterizadas segundo a relação entre seus parâmetros V_1 , V_2 , V_3 , P , Q e M

onde a magnificação M é a medida que fornece a relação entre os tamanhos do objeto e da imagem.

Para se projetar uma lente parte-se de uma relação entre esses diversos parâmetros. Esta relação é encontrada nos diagramas P-Q (vide figura 12)⁴³. Estes diagramas são facilmente encontrados na literatura. Em particular utilizou-se diagramas calculados por Harting e Read⁴³, que as obtiveram mediante a resolução da equação de Laplace pelo método de "densidade de carga".

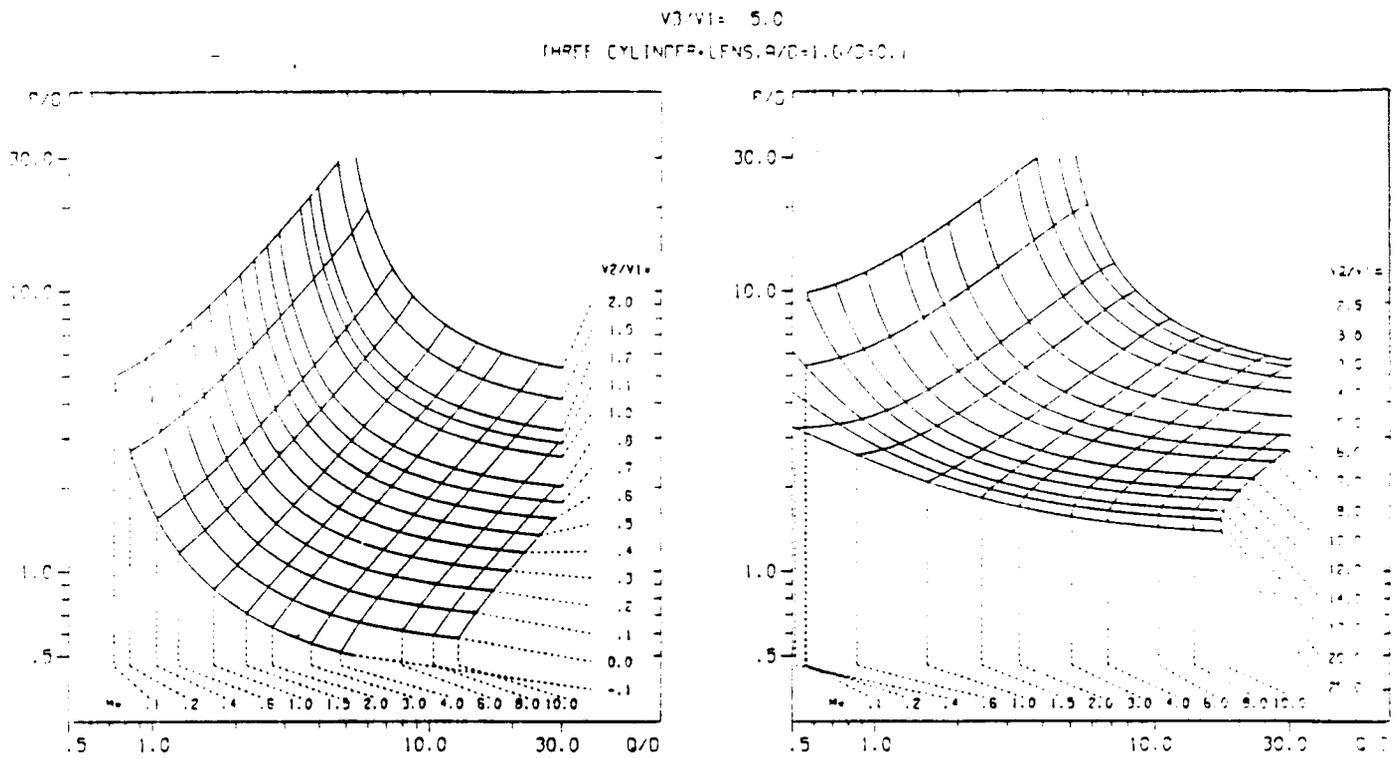


FIG.12: Diagrama P-Q utilizado para o projeto de uma lente eletrostática aceleradora formada por três elementos cilíndricos cuja razão entre as voltagens aplicadas no primeiro e no terceiro elemento é igual a 5.

Para se utilizar os diagramas é necessário que sejam anteriormente estabelecidos os valores das grandezas V_3/V_1 , A/D e G/D . A razão V_3/V_1 é definida, como já mencionado, pela aceleração desejada enquanto que as outras razões são determinadas tendo-se em vista o espaço físico disponível. O diagrama fornece a relação entre as demais grandezas P/Q,

Q/D , M e V_2/V_1 desejadas. No exemplo da figura 12, a razão de aceleração é de cinco vezes.

Uma lente desaceleradora funciona basicamente da mesma forma que a lente aceleradora, sendo que a ordem dos potenciais dos elementos e as distâncias focais da lente de aceleração deverão ser invertidos.

A lente desaceleradora utilizada neste trabalho é formada pelo acoplamento de duas lentes: uma lente de três elementos cilíndricos e outra de dois elementos cilíndricos. Para o acoplamento, o terceiro elemento da primeira lente e o primeiro da segunda são um único cilindro. Portanto a lente desaceleradora possui quatro elementos no total.

Além dos quatro elementos citados (veja figura 2), a lente desaceleradora é ainda provida de duas deflexões que possibilitam o posicionamento do feixe eletrônico. Logo, esta lente requer sete pontos de potenciais elétricos independentes (V_2 , V_3 , V_4 , duas deflexões x e duas deflexões y)

A lente aceleradora é constituída de dois elementos cilíndricos e um conjunto de deflexões, necessitando portanto de quatro pontos de potenciais elétricos independentes (V_5 , V_6 , uma deflexão x e uma deflexão y).

Estes potenciais, conjuntamente com os do analisador 127⁰, são ajustados mediante um circuito divisor de tensão alimentado por uma fonte estabilizada TECTROL Modelo TCH3000-10.

2.7 Detecção de Elétrons

A detecção dos elétrons é feita por um multiplicador Channeltron Mullard, Tipo X719BL.

Este detetor possui um ganho da ordem de 10^8 53.

A tensão de trabalho é de 2500V e o circuito polarizador é dado pela figura 13. Este circuito é alimentado por uma fonte de alta tensão Micronal Modelo 1023A.

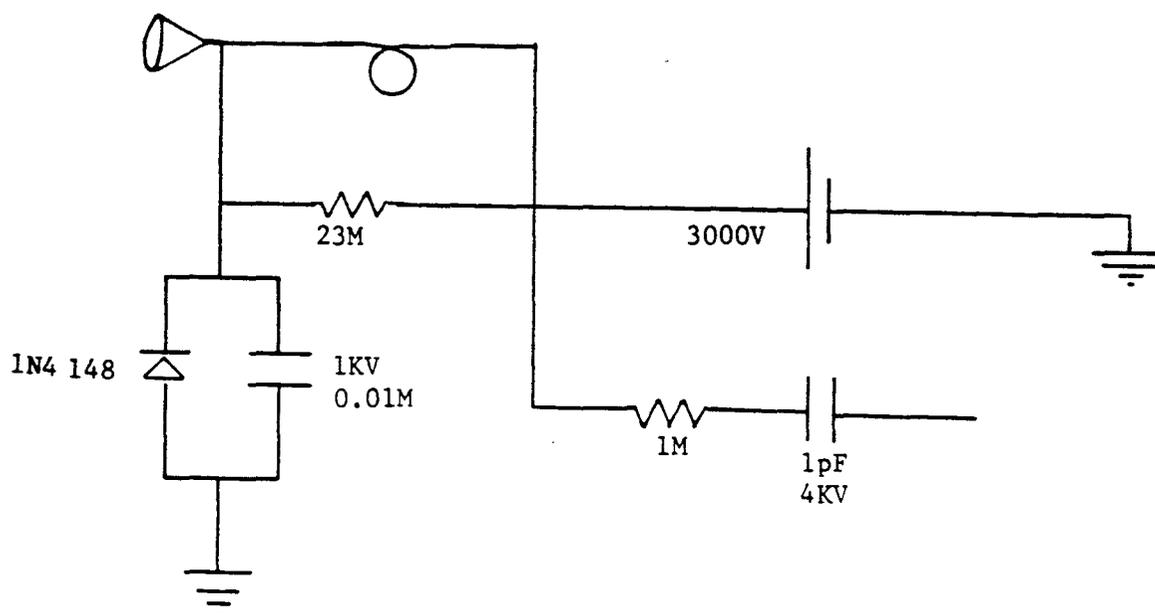


FIG.13: Circuito polarizador do detector Channeltron.

2.8 Operação do Espectrômetro

O espectrômetro é geralmente ligado quando a pressão residual está em torno de 5×10^{-7} torr. Para isso, com o sistema analisador posicionado a um ângulo zero em relação ao canhão ($\theta = 0$) é inicialmente aplicada uma corrente ao filamento ($\sim 2.0A$) e voltagens em todos os elementos do canhão, sendo o negativo da voltagem aplicada ao catodo igual à energia do feixe eletrônico desejado. O feixe assim produzido é otimizado na capa cilíndrica externa do analisador 127° (elemento CE - figura 2), sendo que todos os elementos anteriores a ela (V_2 , V_3 , V_4 e LI - figura 2) são submetidos a um potencial terra comum à câmara de alto vácuo. A otimização do feixe é relativa à máxima intensidade de corrente e é feita utilizando-se os elementos do espectrômetro dispostos no trajeto dos elétrons, como coletores de Faraday.

Após a maximização da corrente transmitida o feixe é desacelerado para energias da ordem de 20eV. A desaceleração é inicialmente estabelecida pelo valor de voltagem aplicado em V_4 e isto causa um decréscimo da corrente transmitida. Esta é parcialmente recuperada otimizando-se as voltagens aplicadas em V_2 e V_3 .

A voltagem do último elemento da lente desaceleradora, e laterais inicial e final do analisador (elementos V_4 , LI e LF respectivamente - figura 2) são mantidos em um potencial elétrico comum.

Após este estágio, o sistema permanece ligado por aproximadamente quatro horas, tempo este necessário para a completa estabilização do espectrômetro. O feixe estabilizado é então transmitido através do analisador aplicando-se um potencial negativo adequado às capas do analisador 127^0 de acordo com a equação 9.

O feixe transmitido pelo analisador é então reacelerado pela lente aceleradora (elementos V_5 e V_6 - figura 2) para energias em torno de 200 a 300 eV, região esta cuja eficiência do detector Channeltron é maior. O feixe resultante é coletado na fenda de entrada do detector (fenda g - figura 2).

A otimização do feixe na fenda do detector é feita objetivando-se não somente uma boa intensidade mas principalmente uma boa resolução em energia.

Para tanto é efetuado um ajuste fino procurando-se a região de voltagens nos elementos da lente desaceleradora, que proporciona melhor foco e colimação do feixe. O ajuste dos potenciais elétricos nos defletores da lente desaceleradora favorecem uma maior intensidade do feixe coletado.

Durante a otimização, o perfil do feixe primário é monitorado através de um registrador x-y acoplado ao medidor de corrente ELETRÔMETRO KEITHLEY 614.

Uma vez obtido um feixe com boa resolução em energia e intensidade, o sistema está pronto para utilização.

Para a obtenção dos espectros de perda de energia, o potencial elétrico em todos os elementos (V_2 , V_3 , V_4 , LI, LF, CI, CE, V_5 e V_6 - figura 2) são variados linearmente através de um circuito gerador de rampa sincronizado à varredura do ANALISADOR MULTICANAL NORLAND Modelo 5500.

Cada elétron espalhado coletado pelo Channeltron produz um pulso. Estes pulsos são amplificados por um PREAMPLIFICADOR ORTEC Modelo 113 e um AMPLIFICADOR ORTEC Modelo 570 e então discriminados, ou seja são eliminados todos os ruídos indesejáveis através de um CONSTANT FRACTION DISCRIMINATOR ORTEC Modelo 473A.

Finalmente, os pulsos resultantes são armazenados na memória do ANALISADOR MULTICANAL operando no modo MCS. A varredura do analisador multicanal é sincronizada com o circuito gerador de rampa que por sua vez controla a seleção em energia dos elétrons espalhados, de tal forma que cada posição de memória corresponde a uma determinada perda de energia destes elétrons.

Os espectros assim obtidos são transferidos para a memória de um microcomputador IBM - PC através de comunicação serial, padrão RS232 e posteriormente gravados em disquetes.

Estes espectros podem ser obtidos para diferentes energias do elétron incidente e a diferentes ângulos de espalhamento conforme o interesse.

Com esse sistema analisador formado pelo conjunto de lente desaceleradora, analisador 127^0 e lente aceleradora

foi possível obter uma resolução em energia de 0.5eV. Desta forma chegou-se ao limite de resolução que se pode obter utilizando feixes eletrônicos não monocromatizados.

CAPÍTULO 3

Análise e Discussão dos Resultados Obtidos com o Espectrômetro Desenvolvido.

Neste capítulo apresentam-se os resultados do desempenho do aparelho construído. Foram registrados espectros de perda de energia de elétrons para os gases He, Ar e N₂O em diversas condições experimentais. Estes espectros são mostrados nas figuras 14, 17, 19 e 20.

Os resultados obtidos serviram em primeira instância para testar o aparelho construído com testes que se basearam na comparação com diversos espectros publicados na literatura.

Utilizou-se nesses estudos energias de impacto do elétron incidente de 430eV para o He e 450eV para Ar e N₂O. A faixa angular na qual estes espectros foram registrados corresponde ao intervalo de 4⁰ a 11⁰.

Em cada espectro obtido procurou-se cobrir uma faixa de perda de energia que abrangesse os elétrons espalhados elasticamente, toda a região de excitação da camada de valência e o contínuo resultante da ionização da respectiva camada, ou seja um intervalo de perda de energia máximo de 40eV.

Devido às condições utilizadas na operação do espectrômetro, que foram ângulos de espalhamento pequenos e

energias de impacto intermediárias, há um favorecimento para a observação de transições opticamente permitidas¹. Este fato foi realmente observado.

A escala de perda de energia, $\Delta E(\text{eV})$, foi estabelecida marcando-se experimentalmente as perdas de energias correspondentes ao canal inicial e final do espectro e as intensidades dos picos em escala relativa.

A seguir os gases He, Ar e N_2O são tratados separadamente. Cada seção individual apresenta algumas informações sobre o gás e em seguida um resumo dos estudos realizados por interação de elétrons. Finalmente são discutidos os espectros obtidos para cada um.

3.1 HÉLIO, He

O hélio é um átomo que apresenta a configuração eletrônica do nível fundamental $1s^2$, correspondendo ao termo espectroscópico 1^1S .

Por ser um átomo relativamente simples ele já foi bastante estudado tanto teórica quanto experimentalmente. Os estudos realizados para a interação $e^- - He$ até 1978 foram resumidos e discutidos por Brandsen e McDowell⁴. Em particular em relação aos espectros de perda de energia para a interação $e^- - He$, muitos estudos já foram reportados na literatura com energia de impacto variando desde o limiar de excitação^{54,55} até dezenas de keV⁵⁶.

Na figura 14 é mostrado o espectro de perda de energia obtido com o espectrômetro construído para a interação $e^- - He$. A energia de impacto é de 430eV e o ângulo de espalhamento é de aproximadamente 5^0 . No espectro nota-se além do pico elástico três picos correspondentes as transições $1^1S \rightarrow n^1P$ onde $n = 2, 3, 4$ e o contínuo.

As energias de excitação associadas a essas transições são 21.2eV, 23.0eV e 24.3eV respectivamente.

Na figura 15 é mostrado o espectro análogo obtido por Lassetre e Francis⁵⁷. A energia de impacto é de 390eV e portanto bastante próxima da que se utilizou neste trabalho. O ângulo de espalhamento é de zero graus e também foi utilizado feixe de elétrons não monocromático.

Nota-se uma excelente concordância entre ambos os espectros mostrados nas figuras 14 e 15. Essa concordância se por um lado era esperada visto que as condições experimentais são muito próximas, por outro lado mostra um desempenho satisfatório do equipamento construído.

Na figura 16 é mostrado o espectro obtido por Trajmar e Chutjian⁵⁸ para a interação e^- - He. A energia de impacto é de 29.6eV e o ângulo de espalhamento é de 20^0 . Nota-se a primeira vista uma riqueza muito maior de linhas.

A observação de um número maior de linhas se deve principalmente ao fato que neste caso foi utilizado um feixe eletrônico com energia pré-selecionada pelo uso de monocromador. Nota-se no espectro da figura 16, as seis séries de bandas geradas pelas transições do nível fundamental 1^1s para os diversos estados com o número quântico principal do estado excitado $n = 2$ a 7. São também visíveis as bandas que correspondem às transições proibidas.

Na comparação do espectro obtido neste trabalho (figura 14) com o obtido por Trajmar e Chutjian (figura 16), é importante mencionar que além do aspecto da utilização do monocromador há também uma diferença considerável nas energias de impacto.

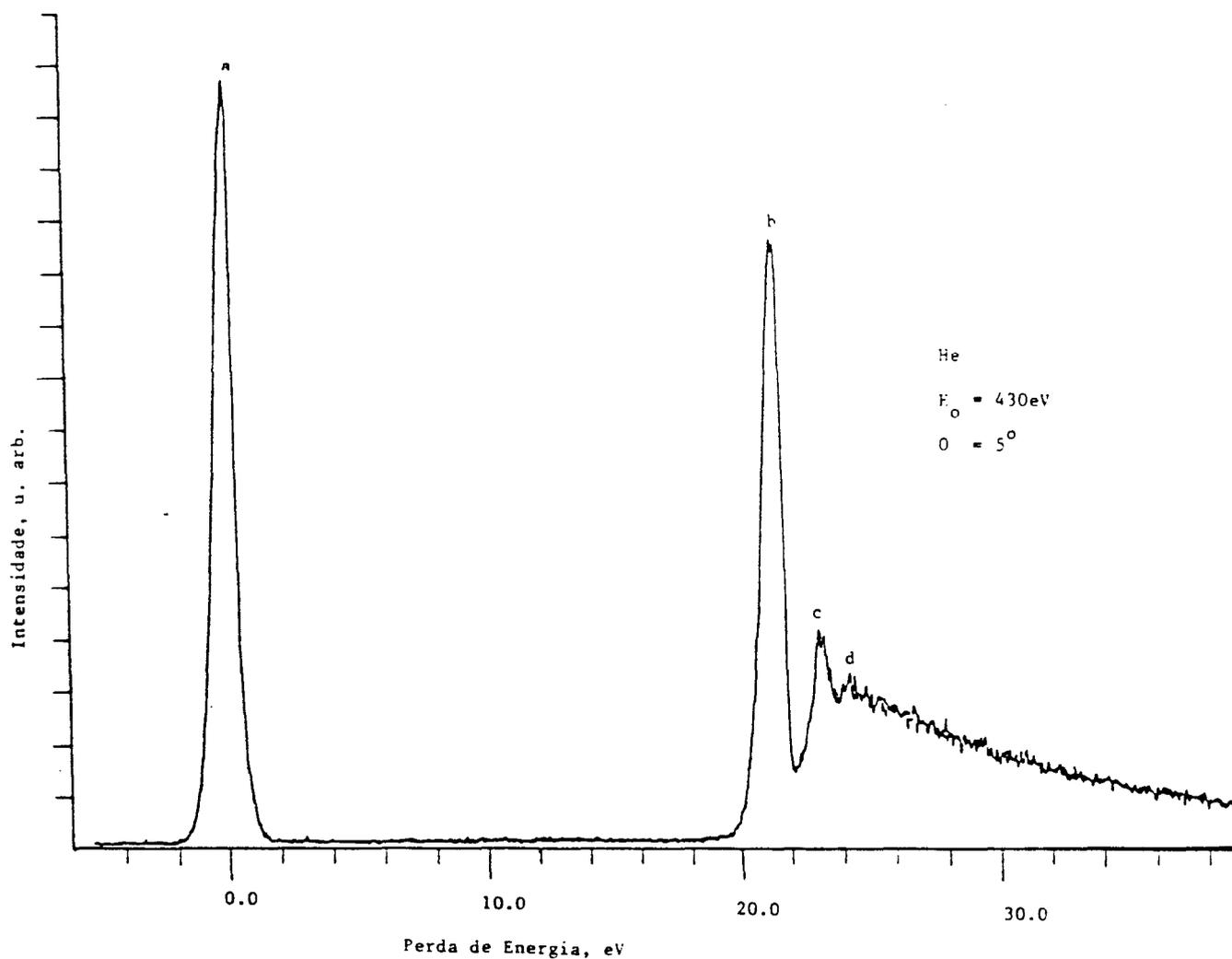


FIG.14: Espectro de perda de energia do He, obtido com o espectrômetro contruído. A energia de impacto dos elétrons é de 430eV e o ângulo de espalhamento é de 5°.

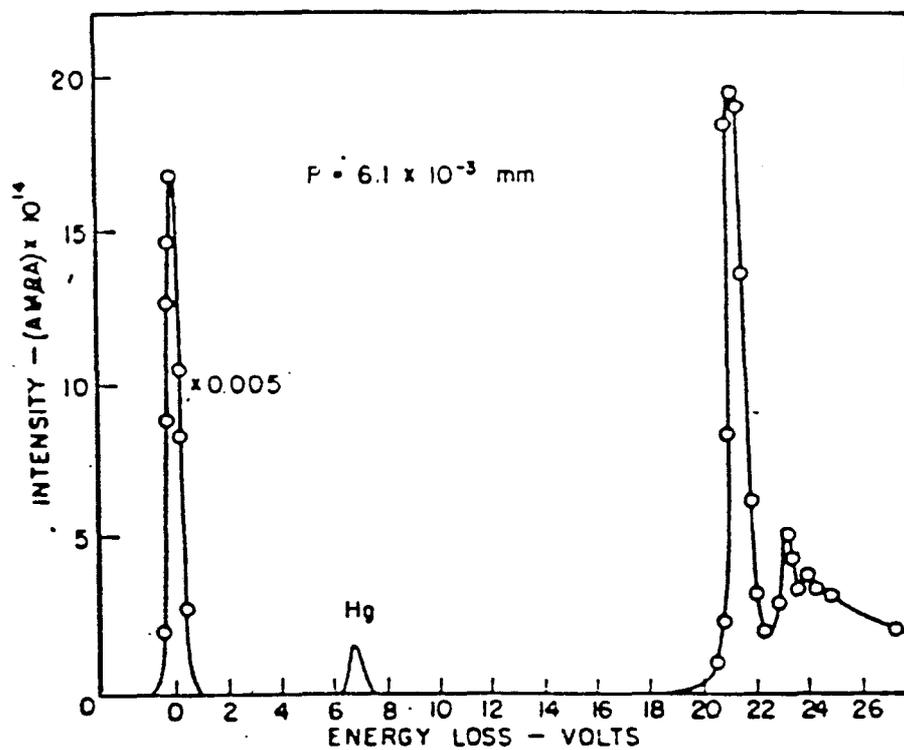


FIG.15: Espectro de perda de energia do Hélio obtido por Lassetre e Francis⁵⁷, medido a uma energia incidente de 390eV e ângulo de espalhamento de zero graus.

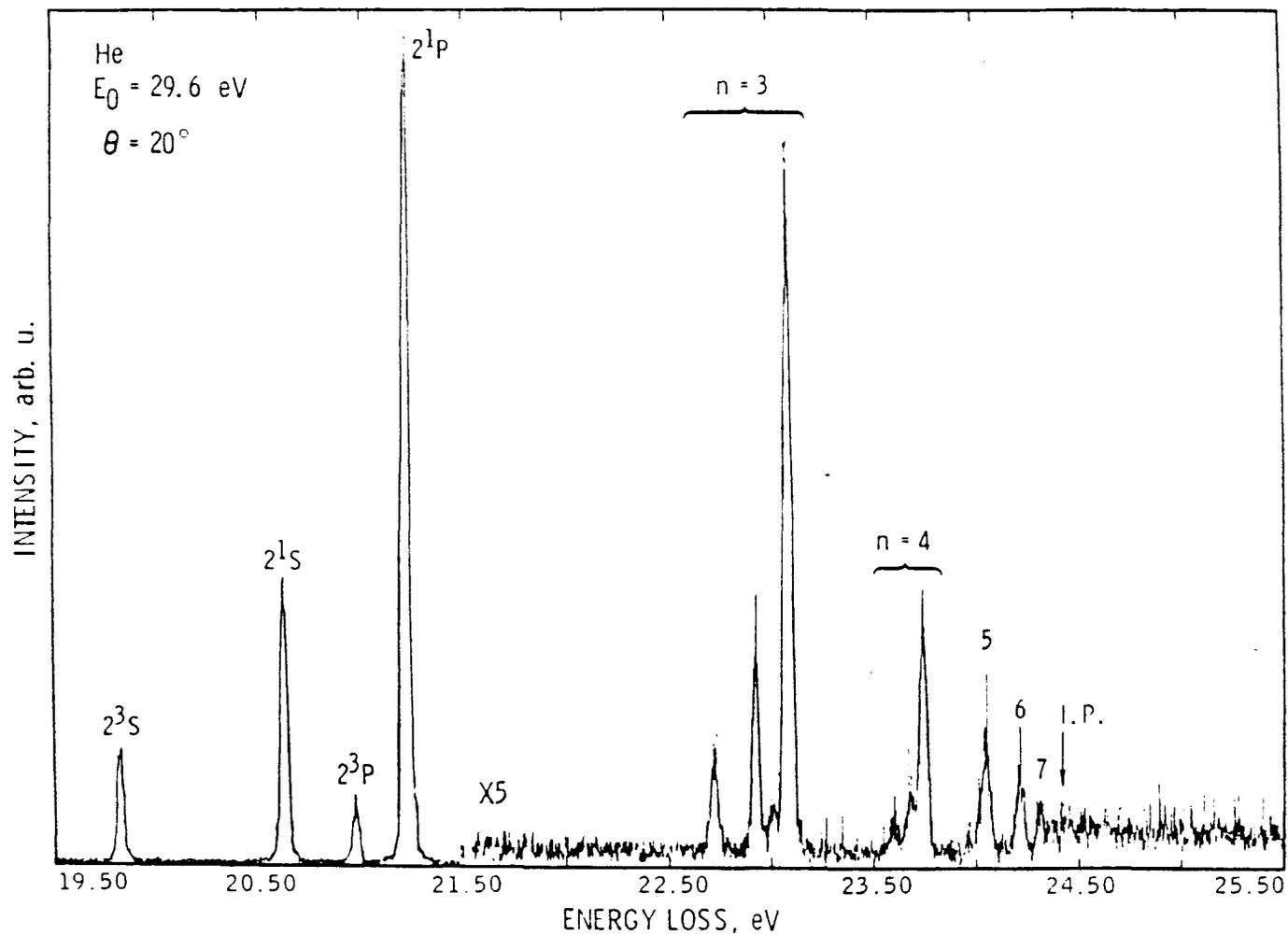


FIG.16: Espectro de perda de energia do Hélio obtido por Trajmar e Chutjian⁵⁸, medido a 29.6eV e a 20°.

3.2 ARGÔNIO

O átomo de argônio é um elemento relativamente abundante na natureza e foi também objeto de muitos estudos tanto teóricos quanto experimentais.

Os estudos de interação e^- - Ar realizados até 1978 foram resumidos por Bradsen and McDowell⁴. O espectro deste átomo é também conhecido à várias energias de impacto⁵⁹⁻⁶⁴.

No seu estado fundamental a configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ e o termo espectroscópico correspondente é 3^1S .

Na figura 17 é mostrado o Espectro de Perda de Energia obtido para a interação e^- - Ar, na energia de impacto de 450eV e ângulo de espalhamento de 8^0 . Além do pico elástico, (a), podem ainda ser observados dois picos bem definidos (b) e (c). Ambas as estruturas referem-se à transições permitidas por dipolo. O pico (b) corresponde a excitação do nível fundamental aos estados $4s$ e $4s'$ enquanto o pico (c) envolve os estados excitados $5s$, $5s'$ e $3d$. Além desses picos há ainda uma estrutura autoionizante indicada na figura pela letra (d), sobreposta ao contínuo.

Na figura 18 é mostrado o espectro obtido por Bielschowsky e cols.⁵⁹ para a energia de impacto de 1000eV e ângulos de espalhamentos de 1^0 e 4^0 .

Em geral verifica-se uma concordância entre os espectros mostrados nas figuras 17 e 18, no que se refere às transições observadas, com exceção da estrutura denominada

pelo caracter II que aparece na figura 18 para o ângulo de espalhamento de 4° . Esta estrutura foi atribuída à excitação não permitida do nível fundamental aos estados $4p$ e $4p'$.

Na literatura são encontradas vários estudos detalhados dessa estrutura proibida^{62,63} que é observada com facilidade a energias do elétron incidente menores que 100eV. Por outro lado para energias de impacto altas a secção de choque para este processo torna-se muito pequena e a mesma não foi observada⁶¹. Essas diferenças ocorrem devido ao fato de que as secções de choque apesar de estarem relacionadas às mesmas transições são funções da energia de impacto e do ângulo de espalhamento⁶⁵. É portanto admissível que as condições experimentais utilizadas na obtenção dos resultados, ora em discussão, não foram favoráveis à observação dessa transição proibida. Este é entretanto um ponto que necessita de uma investigação mais detalhada.

Na figura 19 é mostrada uma série de espectros obtidos com o espectrômetro construído para uma mesma energia de impacto de 450eV, porém a ângulos diferentes, de aproximadamente 8° , 10° e 11° . Nesta é interessante se fazer uma análise qualitativa da magnitude relativa entre as várias estruturas observadas. Por exemplo entre o ângulo de 8° e 10° , nota-se que os picos inelásticos se reduziram bastante quando comparados ao pico elástico, indicando o decaimento maior das secções de choque dos processos inelásticos com o ângulo de espalhamento.

Ainda quando se varia o ângulo de 8° a 11° nota-se que a estrutura denominada pela letra (c) se torna cada vez menos proeminente e a 11° não se distingue muito do contínuo.

A determinação absoluta da magnitude associada à cada transição, que são as secções de choque, são de grande interesse para aplicações em física dos plasmas, como foi anteriormente citado.

As determinações de secção de choque representam uma consequência natural e imediata do desenvolvimento deste trabalho e essas perspectivas de aplicação do instrumental desenvolvido são discutidas no capítulo 4.

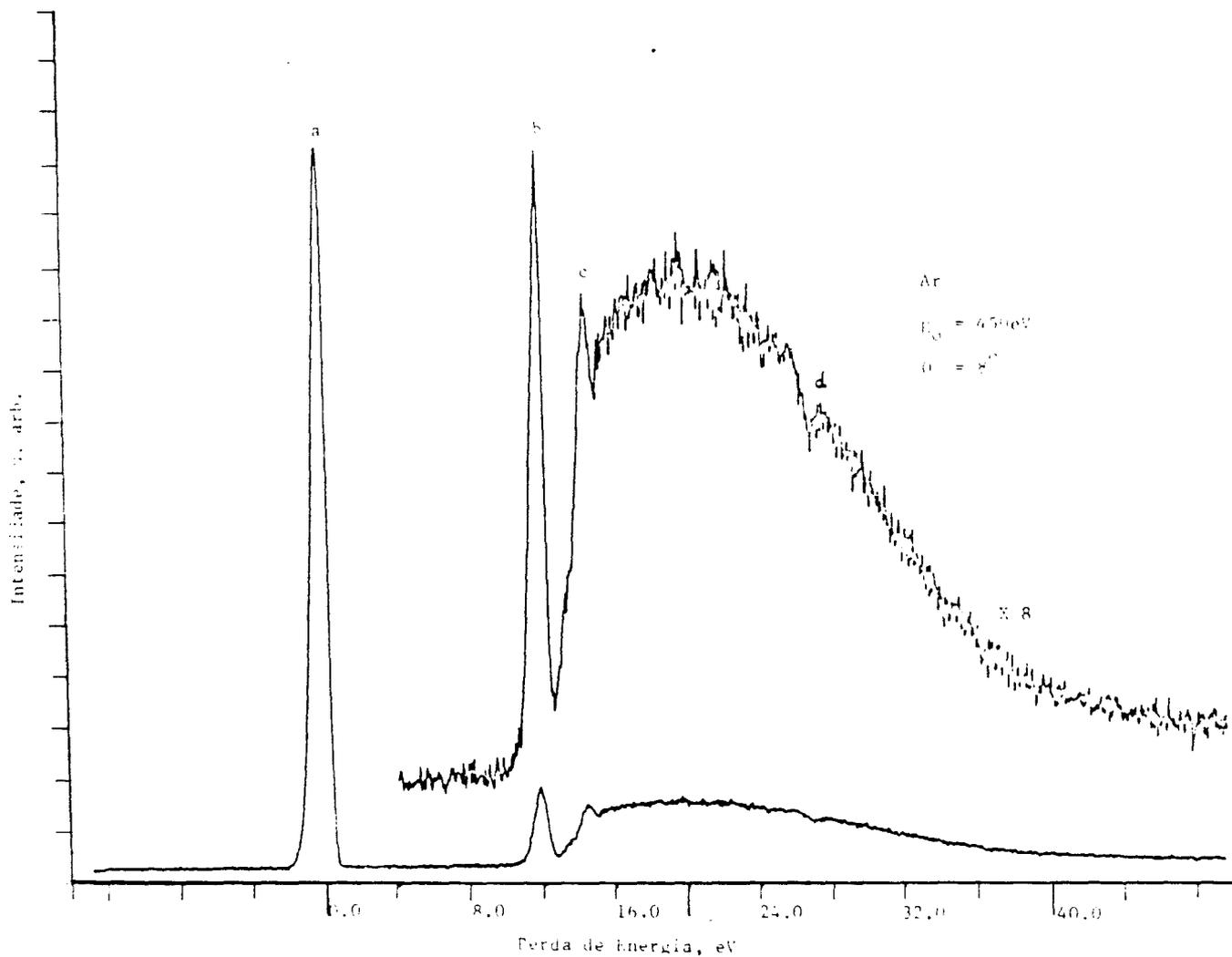


FIG.17: Espectro de perda de energia obtido para a interação e^- - Ar a uma energia de impacto de 450eV e ângulo de espalhamento de 8° .

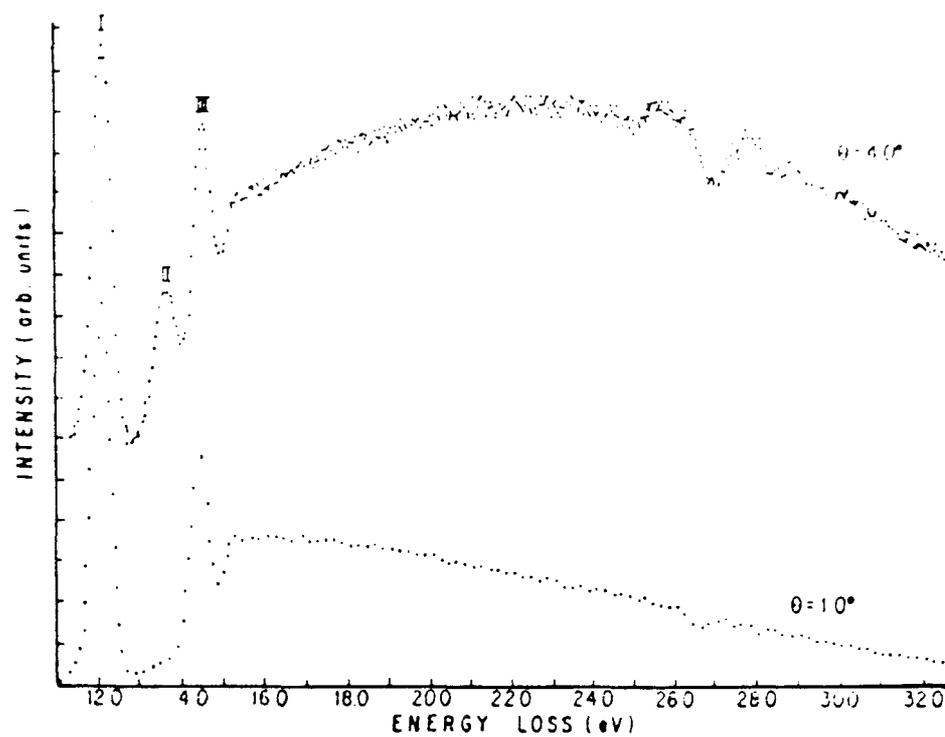


FIG.18: Espectro de perda de energia do Ar obtido por Bielschowsky e cols.⁵⁹. A energia de impacto dos elétrons incidentes é de 1000eV e o ângulo de espalhamento de 1° e 4° .

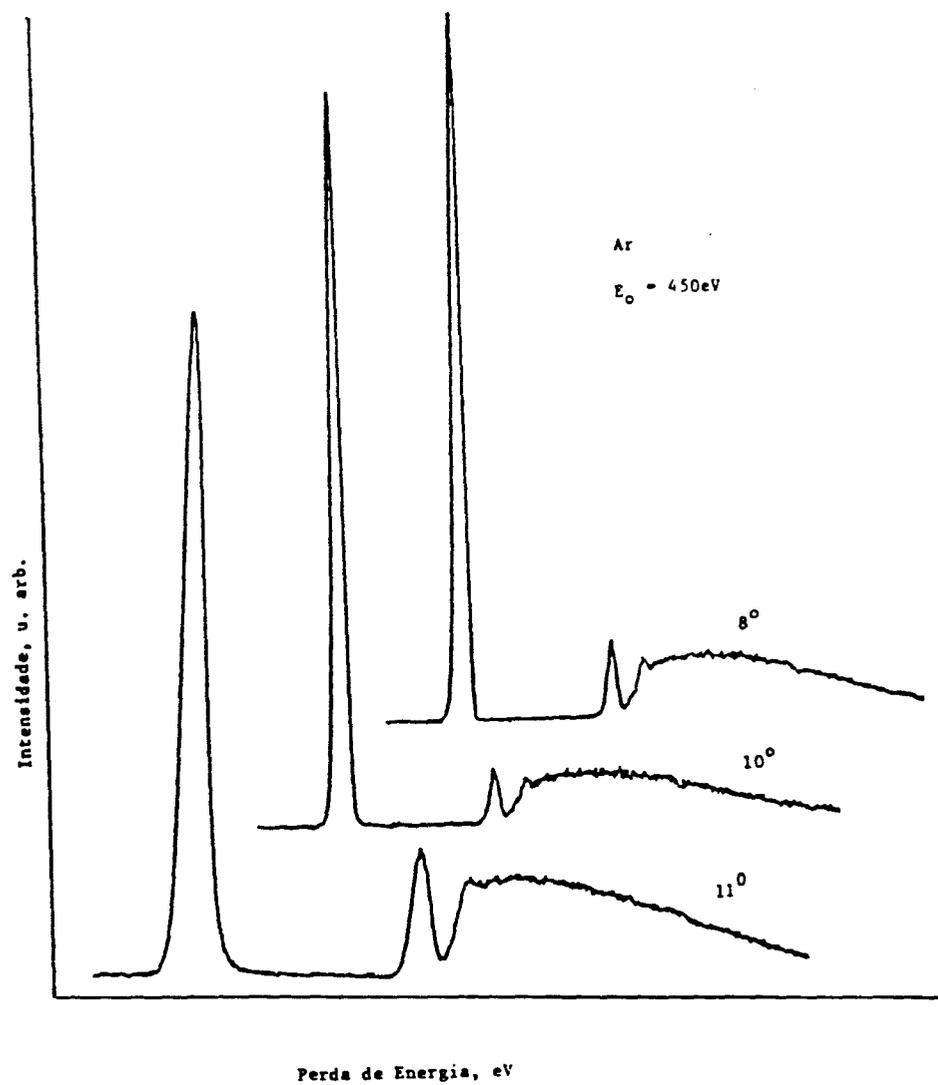


FIG.19: Espectros de perda de energia do Ar obtidos com o espectrômetro construído, a uma mesma energia de impacto de 450eV e ângulos de espalhamentos de 8° , 10° e 11° .

3.3 ÓXIDO NITROSO, N₂O

O óxido nitroso é uma molécula que encontra muitas aplicações e tem propriedades bastante interessantes.

Ele atua no ser humano, sendo que em baixas concentrações é um gás hilariante e aumentando-se a concentração passa a ser um anestésico.

Cita-se ainda seu interesse em plasmas, lasers e atmosfera superior.

Os estudos para a interação e⁻ - N₂O até 1986 foram resumidos por Marinkovic e cols.⁶⁶.

No estado fundamental o óxido nitroso é linear e de estrutura assimétrica N - N - O. A sequência de orbitais moleculares que descreve sua estrutura eletrônica é KKK (1σ)² (2σ)² (3σ)² (1π)⁴ (4σ)² (2π)⁴ e o termo espectroscópico correspondente é ¹Σ⁺. Esta molécula é isoeletrônica ao CO₂, e por ser uma molécula relativamente simples e linear tem interesse do ponto de vista teórico.

Na figura 20 é mostrado o espectro obtido para a interação e⁻ - N₂O para a energia de impacto de 450eV e ângulo de espalhamento de 4°. Pode-se distinguir o pico elástico denominado pela letra (a), quatro estruturas denominadas de (b), (c), (d) e (e) e finalmente o contínuo.

O espectro foi comparado com dois resultados da literatura obtidos por Weiss e cols.⁶⁷ e Marinkovic e cols.⁶⁶, mostrados respectivamente nas figuras 21 e 22.

Weiss e cols.⁶⁷ usaram a energia de impacto de 115eV, resolução em energia de 36meV e ângulo de espalhamento não mencionado. A faixa de perda de energia cobre o intervalo de 5 a 22eV. As condições experimentais utilizadas por Marinkovic e cols.⁶⁶ são: energia incidente de 50eV, resolução de 50meV, ângulo de espalhamento de 0° e intervalo de perda de energia de 5 a 14eV.

A atribuição das estruturas observadas de excitação na molécula de óxido nitroso não é ainda bem estabelecida e uma discussão sobre todas as atribuições existentes é dada por Cubric e cols.⁶⁸.

Entretanto seguindo-se a mesma atribuição de Marinkovic e cols., figura 22, conclui-se que a estrutura cujo máximo situa-se em aproximadamente 9.5eV de perda de energia, denominada pela letra (b), corresponde à excitação ao estado $2^1\Sigma^+$. A estrutura (c) com máximo em 11.2eV corresponde a uma superposição de vários estados excitados. Mais precisamente há nesta região a superposição de três séries $[(2\pi)ns\sigma, n = 3, 4 \text{ e } 5]$, $[(2\pi)np\pi, (2\pi)np\sigma, n = 3, 4, 5 \text{ e } 6]$ e $[(2\pi)nd\pi, n = 3 \text{ e } 4]$.

Para perda de energias maiores, de 12 a 22eV, a comparação é feita com o espectro obtido por Weiss e cols, figura 21. As características mais marcantes nesse intervalo de perda de energia são a posição do mínimo em aproximadamente 13eV e máximo em torno de 15eV. Após a perda de energia de 15eV, na condição experimental em que se trabalhou, aparece uma grande contribuição do contínuo.

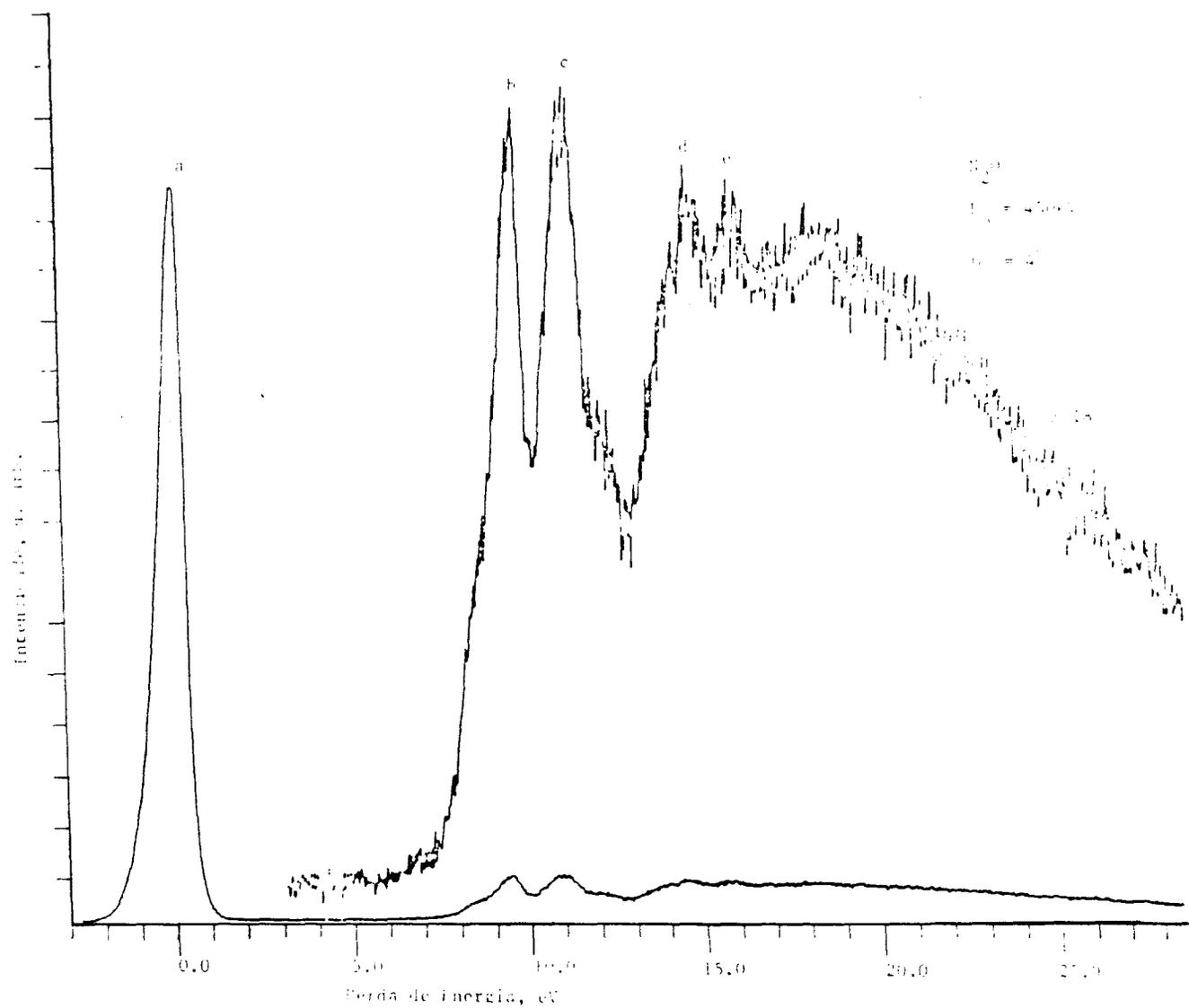


FIG.20: Espectro de perda de energia do N₂O obtido com o espectrômetro construído, a uma energia de impacto de 450eV e ângulo de espalhamento de 4°.

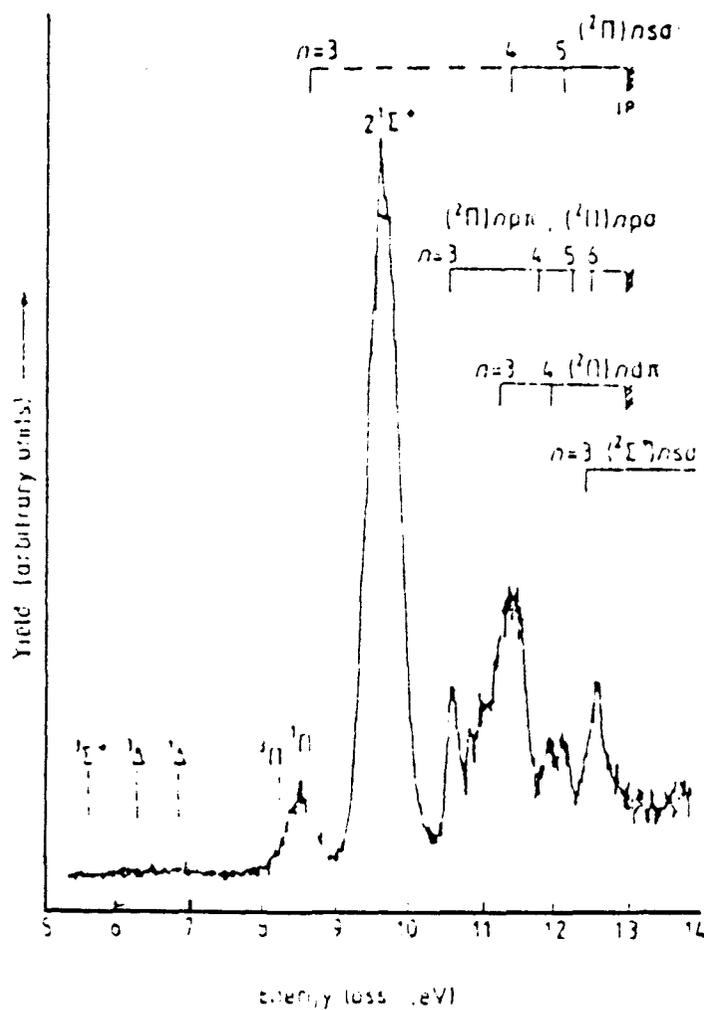


FIG.22: Espectro de perda de energia do N₂O obtido por Marinkovic e cols.⁶⁶, a uma energia de impacto de 50eV e ângulo de espalhamento de zero graus.

CAPÍTULO 4

4. CONCLUSÕES:

Foi construído um Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons com as seguintes características principais: energia de impacto de 100 a 1000eV, faixa de varredura angular de -90^0 a $+90^0$ e resolução máxima de 500meV.

Como primeiros testes, o aparelho foi utilizado para obtenção de espectros com perda de energia de 40eV. Esta faixa de perda de energia seria adequada ao estudo de excitações eletrônicas da camada de valência. Entretanto o circuito de varredura da faixa de perda de energia foi projetado de tal forma que a extensão do limite máximo de perda de energia é imediata sem acarretar em prejuízo para o bom funcionamento das lentes. A operação com perdas de energias maiores possibilitará o estudo da excitação de elétrons de camadas mais internas do alvo.

Atualmente com o aparelho desenvolvido, já se pode realizar uma série de estudos espectroscópicos de átomos e moléculas além de determinações de Secção de Choque Diferencial das transições de interesse . Indica-se entretanto a ressalva de que a resolução limite nesses estudos é de 500meV.

Como ficou evidenciado no capítulo anterior, uma resolução melhor permite uma observação experimental mais rica dos processos que estão ocorrendo no alvo, por exemplo a estrutura vibracional das bandas de excitação moleculares.

Com essa expectativa de aperfeiçoamento, o espectrômetro desenvolvido deverá ainda sofrer uma série de modificações numa nova etapa de trabalho (a nível de tese de doutoramento), onde será instalado um sistema de monocromatização do feixe incidente, decorrendo disso uma melhoria considerável na resolução do espectrômetro. Acredita-se que a experiência adquirida nesta primeira fase irá contribuir de maneira significativa para este passo em direção a Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons de Alta Resolução.

Em adição, a implantação de um elemento com fendas duplas na entrada do sistema analisador é também prevista por melhorar a resolução angular.

Prevê-se na segunda fase a implantação da automação completa do aparelho para trabalhos de determinação de Secção de Choque Diferencial. Desta forma no projeto do aparelho, certas partes já foram direcionadas a este fim, como é o caso da variação do ângulo de espalhamento que é executada por motor de passo controlado por microcomputador.

Uma vez que as condições mais adequadas de operação do espectrômetro foram bem estabelecidas nesta fase do trabalho, a técnica desenvolvida poderá ser facilmente estendida no estudo de outros alvos, podendo estes serem amostras gasosas ou amostras líquidas ou sólidas vaporizadas.

Para a vaporização de amostras metálicas o espectrômetro possui um forno situado na base do cilindro concêntrico à região de espalhamento. Este acessório não foi entretanto utilizado neste trabalho.

Os espectros obtidos com o espectrômetro desenvolvido para os gases He, Ar e N₂O, mostraram boa concordância quando comparados com resultados da literatura. O desempenho do aparelho preencheu completamente as expectativas iniciais desta fase e além disso desenvolveu-se tecnologia a nível nacional para construção e trabalho com lentes eletrostáticas e analisadores cilíndricos.

Conclui-se que os objetivos deste trabalho foram plenamente atingidos.

APÊNDICE I

Programa I: Controle da variação angular do sistema analisador do Espectrômetro de Perda de Energia por Impacto de Elétrons.

Este programa gera uma sequência de pulsos necessários para o controle do motor de passo.

O número de graus (entrada no registrador C) e sentido da variação angular (entrada no registrador B, onde B=0 ou 1 equivale a rotações no sentido horário ou anti-horário respectivamente) são definidos pelo usuário em número hexadecimal.

2000	3E 02	MVI A,02	define porta B como saída
2002	d3 20	OUT 20	a fim de viabilizar a saída de pulsos.
2004	3E 02	MVI A,02	D = 0; CK = 1; P ₂ = 0
2006	D3 22	OUT 22	(define pinagem para sentido e número de graus)
2008	0C ou 0D	(INR ou DCR) C	INR para rotação no sentido horário e DCR para rotação no sentido anti-horário.
2009	80	ADD B	define sentido de rotação
200A	D3 22	OUT 22	motor
200C	C6 02	ADI 02	D = 1 ou 0; Ck = 0; P ₂ = 1

200E	67	MOV H,A	salva registrador A da rotina de atraso
200F	C3 13 20	JMP 2013	
2012	7C	MOV A,H	recupera valor do regis- trador A
2013	D3 22	OUT 22	
2015	11 FF FF	LXI FFFF	atraso
2018	CD F1 05	CALL DELAY	chama rotina de atraso
201B	7C	MOV A,H	recupera valor do regis- trador A
201C	C6 02	ADI 02	gera o pulso para o passo do motor
201E	D3 22	OUT 22	
2020	11 FF FF	LXI FFFF	atraso
2023	CD F1 05	CALL DELAY	chama rotina de atraso
2026	3E 00	MVI A,00	contador de número de passos
2028	0D	DCR C	desejados
2029	B9	CMP C	
202A	DA 12 20	JC 2012	
202D	CF		final

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - H.S.W. Massey and E.H.S. Burhop, "Electronic and Ionic Impact Phenomena", vol. 1, Clarendum, Oxford (1969)."
- 2 - R.A. Bonham and M. Fink, "Hight Energy Electron Scattering", A.C.S. Monograph 169, Van Nostrand Reinhold Company (1974)
- 3 - B.H. Brandsen and M.R.C. McDowell, Phys. Rep. 30, 207 (1977).
- 4 - B.H. Brandsen and M.R.C. McDowell, Phys. Rep. 46, 249 (1978).
- 5 - S. Trajmar, D.F. Register and A. Chutjian, Phys. Rep. 97, 219 (1983).
- 6 - "Electron-Molecule Interations and Their Applications", D.G. Christophorou ed., vol. I, Academic Press Inc., New York (1984).
- 7 - E.M. McDaniel, "Atomic Collisions - Electron and Photon Projectiles", John Wiley & Sons, New York (1989).
- 8 - I. Iga, J.C. Nogueira and Lee Mu-Tao, J. Phys. B 17, L185 (1984)

- 9 - I. Iga, Lee Mu-Tao, J.C. Nogueira and R.S. Barbieri, J. Phys. B 20, 1095 (1987).
- 10 - "Collisions of Electrons with Atoms and Molecules", G.F. Drukarev, P.G. Berke and H. Keinpoppen eds., Plenum Press, New York (1987).
- 11 - N. Lassetre, Can. J. Chem. 47, 1733 (1969).
- 12 - S. Trajmar, Ac. C. Chem. Res. 13, 14 (1980).
- 13 - S. Trajmar, Science, Reprint Series, 208, 247 (1980).
- 14 - J. Berkowitz, "Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy", Academic Press, New York (1979).
- 15 - "Handbook on Synchrotron Radiation", G.V. Marr ed., Elsevier Science Publishers B. V., vol.II, Amsterdam (1987).
- 16 - C.E. Brion, "Physics of Electronic and Atomic Collisions", S. Datz ed., North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982).

- 17 - C.E. Brion and A. Hamnett, in "The Excited State in Chemical Physics, Part 2". Adv. Chem. Phys., vol.45 (Ed. J.W. McGowan) John Wiley New York (1981).
- 18 - G.C. King, F.H. Read and M. Tronc, Chem. Phys. Letters 52, 50 (1977).
- 19 - A.P. Hitchcock and C. E. Brion, J. Electron Spectrosc.. 18, 1 (1980).
- 20 - M. Tronc., G.C. King and F.H. Read, J. Phys. B 13, 999 (1980).
- 21 - G.C. King and F.H. Read, in "Atomic Inner Shell Physics", B. Craseman ed., New York Plenum, Amsterdam, 317 (1985).
- 22 - G.R. Wight and C.E. Brion, J. Electron Spectrosc. 4, 347 (1974).
- 23 - A.P. Hitchcock and C.E. Brion, J. Electron Spectrosc. 19, 231 (1980).
- 24 - D.C. Cartwright, S. Trajmar, W. Williams and D.L. Huestis, Phys. Rev. Lett. 27, 704 (1971).

- 25 - W.A. Goddard III, D.L. Huestis, D.C. Cartwright and S. Trajmar, Chem. Phys. Lett. 11, 329 (1971).
- 26 - A. Corney, "Atomic & Laser Spectroscopy", Clarendon Press, Oxford (1977).
- 27 - C.J. Joachain, "Quantum Collision Theory", North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1975).
- 28 - "Electron-Molecule Scattering", S.C. Brown ed., Wiley Series in Plasma Physics, John Wiley and Sons, New York (1979).
- 29 - K. Takatsuka and M. McKoy, Phys. Rev. A 24, 2473 (1981).
- 30 - K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A 30, 1734 (1984).
- 31 - M.A.P. Lima and V. McKoy, Phys. Rev. A 38, 501 (1988).
- 32 - "Electron-Molecule and Photon-Molecule Collisions, T. Rescigno, V. McKoy and B. Schneider eds., Plenum Press, New York (1978).
- 33 - C.E. Kuyatt and J.A. Simpson, Rev. Sci. Instrum. 38, 103 (1967).

- 34 - F.H. Read, J.Comer, R.E. Imnhof, J.N.H. Brunt and E. Harting, J. Electron Spectrosc. 4, 293 (1974).
- 35 - A. Pouhn and D. Roy, J. Phys.E 11, 35 (1978).
- 36 - S. K. Srivastava, A. Chutjian and S. Trajmar, J. Chem. Phys. 63, 2659 (1975).
- 37 - A. Roth, "Vacuum Technology", North-Holland Publishing C.O., Amsterdam (1976).
- 38 - R. T. Brinkman and S. Trajmar, J. Phys. E 14, 245 (1981).
- 39 - "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", H. Ibach ed., Spinger-Verlag, Berlin (1977)
- 40 - J.M. Hollas, "High Resolution Spectroscopy", Butterworths, London (1982).
- 41 - Y. Delage and J.D. Carette, Can. J. Phys. 49, 2118 (1971).
- 42 - A. Zhigarev, "Electron Optics and Electron - Beam Devices", Mir Phublisher Moscow, Moscow (1975).

- 43 - E. Harting and F.H. Read, "Electrostatic Lenses", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976).
- 44 - G.G. Scott, Rev. Sci. Instrum. 28, 270, (1975).
- 45 - I. Lindau and S.B.M. Hagstrom, J. Phys. E 4, 936 (1971).
- 46 - R.K. Cacak and J.R. Craig, Rev. Sci. Instrum. 40, 1468 (1969).
- 47 - D. Halliday and R. Resnick, "Física", vol. III, 3rd ed., Livros Tecnicos e Cientificos Editora, Rio de Janeiro (1983).
- 48 - E. M. Peixoto, Tese de Livre Docência - IQ -USP (1971).
- 49 - J. A. Simpson, Rev. Sci. Instr. 35, 1698 (1964).
- 50 - Telemática Sistemas Inteligentes LTDA., Rua Olimpíadas 360, 1^o andar, CEP:04551, V. Olímpia, SP.
- 51 - S.R. Trajmar, .K.Rice and A. Kupperman, "A Low-Energy-High-Resolution Electron Impact Spectrometer", Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena - California (1968).

- 52 - D.C.Mc. Gilvery, "Programa Simion", Latrobe University,
Dept. Phys. Chem., Bundoora Vic. Aust. (1977).
- 53 - Mullard Limited, Mullard House, Torrington Place.
London WC1E7HD, England.
- 54 - L.J. Allen and I.E. McCarthy, Phys. Rev. A 36, 2570
(1987).
- 55 - L.G.J. Boesten, H.G.M. Heideman, T.F.M. Bonsem and D.
Barks, J. Phys. B. 9, L1 (1976).
- 56 - H. Boersch, J. Geiger and B. Schroder, in "Adhandlungen
der Deutsche Akad. der Wissenschaften zu Berlin,
Klassefur Mathematische, Physik und Tech, Akademic-
Velag, n°1, 15 (1967).
- 57 - E.N. Lassetre e S.A. Francis, J. Chem. Phys. 40, 1208
(1964).
- 58 - S. Trajmar and A. Chutjian, resultados não publicados.
- 59 - C.E. Bielschowsky, G.G.B. de Souza, C.A. Lucas and
H.M.B. Roberly, Phys. Rev. A 38, 3405 (1988).

- 60 - A. Chutjian and D.C. Cartwright, Phys. Rev. A 23, (1981).
- 61 - H. Boerch, J. Geiger and H. Hellwig, Phys. Letters 3, 64 (1962).
- 62 - E.N. Lassetre, A. Skerbele, M.A. Dillon and K.J. Ross, J. Chem. Phys. 48, 5066 (1968).
- 63 - G.E. Chamberlain, H.G.M. Heideman, J.A. Simpson and C.E. Kuyatt, in "Proceedings IVth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions", Quebec. Abstracts of Papers Science Bookcrafters, Inc., Hastings-on-Hudson, New York, 378 (1965).
- 64 - H. Boerch, in "Proceedings IVth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions", Quebec. Abstracts of Papers. Science Bookcrafters, Inc., Hastings-on-Hudson, New York, 351 (1965).
- 65 - Y.K. Kim and M. Inokuti, Phys. Rev. 165, 39 (1968).
- 66 - B. Marinkovic, Cz. Szmytkowski, V. Pejcev, D. Filipovic and L. Vuskovic, J. Phys. B 19, 2365 (1986).

- 67 - M.J. Weiss, S.R. Mielczarek and C.E. Kuyatt, J. Chem. Phys. 54, 1412 (1971).
- 68 - D. Cubric, D. Cvejanovic, J. Jureta, S. Cvejanovic, P. Hammond, G.C. King and F.H. Read, J. Phys. B 19, 4225 (1986).