UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

O Deslocamento do Segundo Ponto
de Cruzamento na Curva de Emissão
Eletrônica de Polímeros com a
Dose de Irradiação Absorvida e
Suas Implicações.

Dante Luis Chinaglia

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

USP / IFQSC / SSI

0-2-000072

or

Orientador: Prof. Dr. Roberto Hessel

São Carlos - 1992

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DANTE LUIS CHINAGLIA APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 04/12/1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Hessel

Prof. Dr. Robert Lee Zimmerman

Prof. Dr. Makoto Yoshida

Dedico este trabalho:

à minha esposa Lia,

meu filho William,

meus pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Roberto Hessel, atual orientador, pelo acompanhamento desde a fase inicial dos trabalhos, boa vontade sempre demonstrada e pela competência que demonstrou nas várias etapas deste trabalho.

Em especial ao Prof. Dr. Bernhard Gross pela idéia e orientação inicial deste trabalho, humildade, dedicação, paciência e suas perguntas "aparentemente inocentes".

Ao Prof. Guilherme, pelas várias discussões e sugestões durante o decorrer do trabalho.

Aos professores Giacometti (Lençóis), Faria, Mariangela e Osvaldo (Chu) pelo carinho e atenção que sempre dedicaram às minhas dúvidas e questões.

Ao Carlos Alberto pelo apoio e as várias sugestões propostas.

Ao Prof. René Moreno (UNESP - Rio Claro) pelas várias discussões relativas às medidas do centróide de cargas utilizando-se o método do pulso térmico.

Ao amigo Marcos A. Cavenaghi pela boa amizade que fizemos durante nosso mestrado.

Ao excelente corpo técnico que dispomos no Grupo com Ademir, Níbio e Bertho, pelos vários trabalhos realizados.

À secretária Yvone pela amizade e colaboração.

A todos os alunos do Grupo de Eletretos pela amizade e colaboração.

A todos os técnicos das Oficinas Mecânica, Manutenção Eletrônica e Criogenia, que muito colaboraram na confecção deste trabalho.

Às "meninas" da Biblioteca e da seção de alunos pela amizade

e eficiência nos trabalhos prestados.

A todos os amigos que fiz durante a fase de cursos, pessoas que só me trazem boas recordações.

À Ziza e João Paulo, por terem se privado várias vezes da presença do Prof. Hessel durante suas vindas à São Carlos para esta orientação.

A todos os amigos, que direta ou indiretamente contribuíram com seu apoio e auxílio.

À FAPESP pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Lista de figuras	I
Resumo	VI
Abstract	VII

CAPÍTULO I

1.1 - Introdução.	1

CAPÍTULO II - Fabricação de Eletretos por Irradiação

Eletrônica

2.1 - Introdução.	5
2.2 - A curva da emissão.	6
2.3 - Métodos para obtenção da curva de emissão.	7
2.3.1 - Considerações Gerais.	7
2.3.2 - Métodos de obtenção da curva $\sigma \times E$	12
2.3.2.1 - Obtenção da seção da curva $\sigma \times E$ à esquerda de E_I ou entre E_I e E_{II}	13
2.3.2.2 - Obtenção da seção da curva $\sigma \times E$ à direita do segundo ponto de cruzamento	14
2.4 - O mecanismo de auto-regulação e suas implicações	14
2.5 - Métodos para se carregar uma amostra com feixe eletrônico.	16
2.5.1 - Carregamento positivo.	16
2.5.2 - Carregamento positivo a d.d.p. mais elevadas.	19
2.5.3 - Carregamento negativo.	21
2.6 - Métodos para se descarregar uma amostra.	24

2.6.1 - Descarregamento de amostras carregadas positivamente	25
2.6.2 - Descarregamento de uma amostra carregada negativamente	26
2.7 - A Determinação de E_{II}	29

CAPÍTULO III - Técnica Experimental e Materiais

3.1 - Introdução	33
3.2 - Esquema do Canhão de Elétrons.	34
3.2.1 - O filamento	35
3.2.2 - A grade moduladora	36
3.2.3 - O primeiro anodo	37
3.2.4 - O segundo anodo.	37
3.2.5 - A bobina focalizadora	38
3.2.6 - Bobinas para deflexão do feixe.	38
3.2.7 - A tela para visualização do feixe eletrônico	40
3.2.8 - O bloqueador mecânico do feixe de elétrons e espaçador entre câmara de amostras e 2º anodo	41
3.3 - Sistema de Medidas	44
3.3.1 - O copo de Faraday.	46
3.3.2 - O suporte de amostras	47
3.3.3 - O vibrador	47
3.3.4 - A tampa com a tela metálica - Medida do potencial de superfície.	48
3.4 - Esquema elétrico de todo sistema relacionado à base experimental	50
3.5 - Sistema de Vácuo	50

3.5.1 - O sistema de bombeamento	50
3.5.2 - Sensores de pressão	53
3.5.3 - Procedimento para evacuação da câmara de amostra e acelerador.	53
3.6 - Amostras Utilizadas.	55
3.6.1 - Tratamento térmico.	56
3.6.2 - Tratamento com bombardeio iônico.	57

CAPÍTULO IV - Resultados Experimentais

4.1 - Introdução.	58
4.2 - Resultados obtidos com amostras de Teflon® FEP carregadas negativamente.	59
4.3 - Resultados obtidos com amostras de Teflon® FEP carregadas positivamente	65
4.4 - Curvas de emissão obtidas a partir de uma amostra de Teflon® FEP que foi submetida a diferentes doses de irradiação eletrônica	67
4.5 - Outros processos que alteram o valor da energia do segundo ponto de cruzamento	68
4.5.1 - O valor de E_{II} para uma amostra de Teflon® FEP tratada termicamente.	69
4.5.2 - O valor de E_{II} para uma amostra de Teflon® FEP tratada com bombardeio iônico	70
4.6 - O deslocamento de E_{II} em amostras de Mylar C quando submetidas à irradiações prolongadas.	71
4.6.1 - Resultados obtidos com amostra carregada negativamente	71
4.6.2 - Resultados obtidos com amostra carregada positivamente.	73

4.7 - A corrente através de uma amostra de Teflon ® FEP carregada positivamente em condições em que o mecanismo de auto-regulação pode atuar.	74

CAPÍTULO V - Análise e Discussão dos Resultados

5.1 - A energia E_H em função da carga que incide na amostra por unidade de área	78
5.2 - O decaimento exponencial da energia efetiva, do potencial de superfície e da corrente no final de um carregamento	79
5.3 - O deslocamento do centróide de carga - Evidências	83

CAPÍTULO VI - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 - Conclusões	87
6.2 - Sugestões para trabalhos futuros	90
6.2.1 - Relativas ao acelerador	90
6.2.2 - Relativas às medidas	91

APÊNDICE I	92

APÊNDICE II	93

Bibliografia	95

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Aspecto geral da curva de emissão total . . .	7
Figura 2.2 -	Esquema da montagem utilizada para carregar uma amostra ou para obter a curva de emissão total	8
Figura 2.3 -	Aspecto da distribuição de energia para os elétrons que deixam a superfície de um material	11
Figura 2.4 -	Diagramas mostrando um exemplo de carregamento positivo	17
Figura 2.5 -	Diagramas mostrando um exemplo de carregamento positivo numa situação em que se utiliza o mecanismo de auto-regulação	18
Figura 2.6 -	Exemplo de carregamento positivo utilizando-se duas etapas	20
Figura 2.7 -	Diagramas mostrando um exemplo de carregamento negativo que utiliza o mecanismo de auto-regulação	23
Figura 2.8 -	Diagramas mostrando um exemplo de como descarregar uma amostra carregada positivamente	26

Figura 2.9 -	Diagramas mostrando um exemplo de descarregamento de uma amostra que se encontra carregada negativamente	27
Figura 2.10 -	Diagramas mostrando um exemplo de descarregamento por etapas através da alteração da energia dos elétrons primários . . .	28
Figura 2.11 -	Diagramas mostrando um exemplo de descarregamento negativo por etapas, usando polarização	29
Figura 3.1 -	Esquema do canhão de elétrons utilizado	34
Figura 3.2 -	Montagem do filamento na base de alumina.	35
Figura 3.3 -	Montagem da bobina focalizadora com relação ao 2º anodo	38
Figura 3.4 -	Distribuição das bobinas defletoras . . .	39
Figura 3.5 -	Tela para visualização do feixe eletrônico	40
Figura 3.6 -	Esquema da montagem utilizada antes da introdução do espaçador	41
Figura 3.7 -	Bloqueador mecânico e espaçador que substituiu a válvula de gaveta defeituosa	43
Figura 3.8 -	Base experimental utilizada neste trabalho	45
Figura 3.9 -	Esquema do suporte de amostras utilizado.	47

Figura 3.10 -	Esquema das ligações elétricas entre os vários equipamentos utilizados nas medidas e a base experimental	50
Figura 3.11 -	Esquema mostrando o sistema de bombeamento e o canhão de elétrons	51
Figura 3.12 -	Máscara utilizada para deposição do eletrodo de alumínio	56
Figura 4.1 -	Diagramas mostrando as condições escolhidas para um carregamento negativo	59
Figura 4.2 -	Potencial de superfície e corrente através de uma amostra de Teflon® FEP aterrada e irradiada com elétrons de 2,2 keV	61
Figura 4.3 -	Esquema mostrando que o potencial de superfície pode ser anulado pela fonte V_r	62
Figura 4.4 -	Diagrama mostrando a condição inicial utilizada para o carregamento positivo	65
Figura 4.5 -	Curvas da corrente e do potencial de superfície para uma amostra de Teflon® FEP polarizada com $V_r = -700$ V e irradiada com elétrons de 2000 eV	66
Figura 4.6 -	Curvas de emissão obtidas pelo método do pulso, a partir de uma amostra de Teflon® FEP submetida a 3 diferentes doses de irradiação eletrônica	68
Figura 4.7 -	Diagramas mostrando as condições utilizadas	

	numa experiência para determinação de E_{II}	70
Figura 4.8 -	Condições iniciais utilizadas para o carregamento negativo de uma amostra de Mylar C	71
Figura 4.9 -	Curvas da corrente através da amostra e do potencial de superfície obtidos a partir de uma amostra de Mylar C que está sendo carregada negativamente	72
Figura 4.10 -	Condições iniciais utilizadas no carregamento positivo de uma amostra de Mylar C	73
Figura 4.11 -	Curvas da corrente e do potencial de superfície obtidas a partir de uma amostra de Mylar C (PET) que está sendo carregada positivamente	74
Figura 4.12 -	Diagramas mostrando o carregamento positivo de uma amostra de Teflon® FEP numa situação em que o mecanismo de auto-regulação pode atuar	75
Figura 4.13 -	Corrente através de uma amostra de Teflon® FEP carregada positivamente, numa situação em que o mecanismo de auto-regulação está atuando	76
Figura 5.1 -	Energia E_{II} em função da carga que incide na amostra por unidade de área	79
Figura 5.2 -	Reta passando pelo 2º ponto de cruzamento da curva de emissão	80

Figura 5.3 -	A corrente em função do tempo, considerando-se	
	apenas os instantes finais de um carregamento	
	negativo	82

RESUMO

VI

Amostras de Teflon® FEP e Mylar C foram submetidas a um bombardeio eletrônico por longos períodos a fim de se verificar a existência de uma possível corrente de condução na fase final de um carregamento por feixe eletrônico. Em vez disso, descobriu-se que a energia associada ao 2º ponto de cruzamento da curva de emissão eletrônica do material bombardeado varia lentamente com o tempo de exposição à irradiação. Por outro lado foram descobertos também fortes indícios de que o centróide de carga sofre um deslocamento enquanto a amostra está sendo irradiada. A componente da corrente através da amostra, associada a qualquer um desses efeitos se superpõe à corrente de condução (se existir) e acaba tornando inviável a sua observação, enquanto um ou ambos os efeitos persistirem.

Na realidade não é só a energia do 2º ponto de cruzamento que varia; toda a curva de emissão característica do material, que é fundamental para se entender os processos de carga e descarga de amostras, sofre modificação com a irradiação prolongada.

Além disto dois novos métodos para se carregar uma amostra de polímero estão sendo propostos. Um deles permite carregar uma amostra positivamente, por etapas, a tensões mais elevadas que o método convencional. O outro possibilita carregar negativamente uma amostra lançando mão do mecanismo de auto-regulação para interrupção do processo de carga, o que só havia sido feito até o momento para um carregamento positivo.

Um novo método para se descarregar uma amostra usando o próprio feixe eletrônico também é apresentado.

ABSTRACT

Teflon® FEP and Mylar C samples were submitted to an electron beam during long periods of time in order to examine the possible existence of a conduction current in the final stages of the charging process. It was found that the energy associated with the second crossover point in the electronic emission curve of the irradiated material varied slightly with the time of irradiation. On the other hand, strong evidence emerged that the charge centroid is shifted while the sample is being irradiated. The component of the current through the sample which is associated with any of these effects is superimposed to the conduction current (if present), hampering the identification of a conduction current. In fact, it is not only the energy of the second crossover point that varies, for the whole emission curve is modified upon prolonged irradiation. This emission curve is fundamental for understanding the charging and discharging processes in the samples.

In addition, two new methods for charging a sample are being proposed. The first allows one to charge the sample positively to surface potentials that are higher than those obtained in the conventional method. The other method permits the sample to be charged negatively using the auto-regulation mechanism for interrupting the charging process; this had previously been done only for charging samples positively. A new method for discharging a sample using the electron beam is also presented.

CAPÍTULO I

1.1 - Introdução.

O objetivo inicial deste trabalho consistia em verificar a existência de uma possível corrente de condução em amostras de polímeros, quando submetidas à irradiação eletrônica de baixa energia.

A proposta surgiu de um trabalho de 1984 de Gross e colaboradores [1]. Estudando o carregamento positivo de uma amostra de Teflon® FEP de 25 μm de espessura, polarizada com cerca de -600 V, que estava sendo bombardeada com elétrons de 1500 eV, esses autores observaram que a corrente através da amostra parecia tender para um valor diferente de zero, depois de algum tempo de exposição à irradiação, e não para zero, como estava previsto para o caso de um material tão bom isolante quanto o Teflon.

Essa corrente, porém, havia sido registrada por um período máximo de 2 horas e por isso seria preciso aumentar o tempo de exposição à irradiação, para se chegar a algum resultado mais conclusivo. Se ela realmente se estabilizasse em torno de um valor diferente de zero, teríamos um indício de que o carregamento da amostra, que se comporta como um capacitor, chegou ao fim, restando apenas no final do processo uma corrente de condução (ou de fuga) através do dielétrico, isto é, a corrente que atravessa a amostra em regime estacionário.

A experiência relatada acima, todavia, foi realizada sob condições que forçavam o potencial de superfície a estabilizar-se

em torno de um valor muito próximo de zero volts positivo (ou seja, a d.d.p. a que fica submetida a amostra é forçada a permanecer constante) às custas do mecanismo de auto-regulação, do qual falaremos no capítulo II. Sob condições diferentes, o potencial de superfície poderia estabilizar-se em torno de um valor final diferente de zero, quer durante um carregamento negativo quer durante um carregamento positivo. Situações desse tipo foram analisadas por von Seggern [2] ao propor um novo método de medida de emissão secundária, particularmente útil para o estudo dos polímeros. Sua teoria prevê que, sob certas condições, o potencial de superfície deve alcançar assintoticamente um valor final, porque a corrente através da amostra, responsável pelo carregamento, converge para zero quando a energia (efetiva) dos elétrons incidentes, modulada pelo potencial de superfície, aproxima-se da energia do 2º ponto de cruzamento na curva de emissão do material.

Hessel [3] observou experimentalmente que de fato o potencial de superfície parecia estabilizar-se em torno de um valor final nas situações previstas por von Seggern. No entanto, na fase preliminar de nosso trabalho, verificamos que, embora o potencial de superfície aparentemente alcançasse um estado estacionário depois de algum tempo de irradiação, a corrente através da amostra decaía mais lentamente do que seria desejável para garantir que, uma vez continuando com a irradiação, o potencial de superfície ainda permaneceria estabilizado. Nessa altura, havia uma suspeita de que, também nos casos analisados por von Seggern, havia uma componente na corrente que atravessa a amostra que não contribui para o carregamento. Essas dúvidas somente poderiam ser esclarecidas, aumentando-se o tempo de exposição à irradiação.

Medidas longas, no entanto, requerem um funcionamento estável

tanto do canhão como do sistema de medidas. Por isso, começamos o nosso trabalho, verificando a estabilidade da corrente do feixe e, principalmente, do sistema disponível para a medida do potencial na superfície de incidência da amostra. As observações feitas nesta fase do trabalho nos permitiram introduzir as modificações descritas no capítulo III, onde são apresentados, também, os principais detalhes sobre o funcionamento do canhão e dos sistemas de medidas além de um pequeno roteiro para operar, de forma segura, o sistema de vácuo.

Quando passamos a estudar sistematicamente a corrente de condução, que supúnhamos existir, acabamos descobrindo acidentalmente que a dose de irradiação eletrônica absorvida pela amostra exerce forte influência sobre a própria curva de emissão do material. Depois que um estado estacionário é aparentemente alcançado, o 2º ponto de cruzamento começa a deslocar-se lentamente. Como consequência, o potencial na superfície de incidência na amostra começa a variar lentamente. A corrente associada à essa variação acaba dificultando ou mesmo impossibilitando a observação de uma possível corrente de condução, enquanto o deslocamento dessa energia estiver ocorrendo. Esta constatação e mais o fato da curva de emissão ser fundamental para explicar a forma como um material se carrega quando submetido à irradiação eletrônica, nos levou a redirecionar a proposta inicial do trabalho, fazendo com que déssemos mais ênfase à questão do deslocamento da energia associada ao 2º ponto de cruzamento e às suas implicações. As medidas relacionadas com esse ponto e sua análise e discussão estão apresentadas, respectivamente, nos capítulos IV e V.

No capítulo II fazemos uma revisão da teoria necessária tanto

para se carregar, positiva ou negativamente, como para se descarregar uma amostra por meio de um feixe eletrônico e descrevemos dois novos métodos de carregamento. As diversas técnicas e procedimentos adotados são ilustrados através de exemplos numéricos, visando a comodidade do leitor. No capítulo VI apresentamos as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

Fabricação de Eletretos por Irradiação Eletrônica.

2.1 - Introdução.

Quando um material sólido é submetido a um bombardeio eletrônico, os elétrons do feixe incidente, também chamados elétrons primários (EP), podem ser refletidos, tanto elástica como inelasticamente, ou ser absorvidos pelo material. Os que são absorvidos ou refletidos inelasticamente transferem energia para outros elétrons do sólido, que poderão eventualmente, como resultado, escapar do material.

Os elétrons refletidos e os que são liberados no interior do sólido às custas da interação com um elétron primário costumam ser designados, respectivamente, elétrons retro-espalhados (ER) e elétrons secundários (ES). Os secundários que conseguem escapar do material e os retro-espalhados constituem a categoria dos emitidos, que, sob certas circunstâncias, podem ser, até mesmo, em maior número que os primários.

Para diferenciar os elétrons secundários emitidos dos retro-espalhados, adota-se como linha divisória a energia de 50 eV. Considera-se como secundários emitidos (ou verdadeiros secundários) todos aqueles que tiverem energia menor ou igual a 50 eV e como retro-espalhados, todos aqueles que tiverem energia entre 50 eV e a energia (E_p) do elétron primário [4]. Os primeiros constituem a maioria.

A relação entre o número dos secundários emitidos ou dos retro-espalhados e o número dos primários depende, entre outras coisas, da energia dos primários, das propriedades físicas e químicas do material irradiado, da limpeza da sua superfície e do ângulo de incidência dos primários. Quantitativamente a emissão, na sua forma mais geral, pode ser descrita em termos do coeficiente de emissão secundária δ , do coeficiente de retro-espalhamento η e do coeficiente de emissão total $\sigma = \delta + \eta$. O coeficiente que nos interessa e que pode ser medido facilmente com a montagem que descreveremos mais adiante, é o da emissão total. Ele é definido como a razão entre o número total dos emitidos (ES+ER) e o número dos primários. Ou seja,

$$\sigma \equiv \frac{N^{\circ} \text{ dos } (ES+ER)}{N^{\circ} \text{ dos } EP} \quad (1)$$

A emissão, de um modo geral, desempenha um importante papel nos processos de carregamento de um dielétrico por feixe eletrônico. Escolhida uma certa montagem e uma energia para os elétrons do feixe, é ela quem vai nos permitir prever se a amostra irá carregar-se negativa ou positivamente ou, até mesmo, nem se carregar. Por isto, é fundamental conhecer a curva de emissão eletrônica do material, ou seja, conhecer σ como função da energia dos elétrons incidentes.

2.2 - A curva da emissão.

A figura (2.1) representa esquematicamente o coeficiente de emissão total em função da energia dos incidentes. E_I e E_{II} são, respectivamente, as energias associadas aos 1º e 2º pontos de cruzamento, que são os pontos onde o número total dos emitidos iguala

o números dos incidentes, isto é, onde $\sigma = 1$. Entre esses dois pontos, o número dos emitidos supera o número dos incidentes. E_m é a energia para a qual a emissão é máxima ($\sigma = \sigma_m$).

Figura 2.1 - Aspecto geral da curva de emissão total.

2.3 - Métodos para obtenção da curva de emissão.

2.3.1 - Considerações Gerais.

A figura (2.2) mostra, esquematicamente, a montagem que utilizamos quer para carregar uma amostra quer para obter a curva de emissão ($\sigma \times E$) para um dado material.

O emissor de elétrons (filamento) está a um potencial negativo V_f enquanto a tela metálica, cuja função é uniformizar o campo elétrico entre a abertura e a amostra, está aterrada. A traseira da amostra, que é metalizada, pode ser aterrada ou polarizada a um potencial V_r . V_s é o potencial na superfície de incidência. Se a amostra estiver descarregada e aterrada, seu valor inicial V_{si} será igual a zero; se estiver descarregada mas polarizada seu valor inicial será aproximadamente igual a V_r , pois $d \ll D$.

De qualquer forma, V_s sempre pode ser medido diretamente, antes,

Figura 2.2 - Esquema da montagem utilizada para carregar uma amostra ou para obter a curva de emissão total.

durante ou após cessada a irradiação, por meio de um capacitor vibrante acoplado a um amplificador lock-in [Ref.3, p.93].

O potencial V_s também poderá ser medido a partir da capacitância da amostra, se partirmos do princípio de que a carga q total na amostra está localizada próxima ou sobre a superfície de incidência e se as correntes de fuga puderem ser desprezadas. Neste caso particular, a diferença de potencial U a que a amostra fica submetida será dada por $U = V_s - V_r = q/C$ e $V_s = V_r + q/C$, onde C é a capacitância da amostra que pode ser medida, após o término do experimento, desde que se metalize também a face de incidência. A carga q poderá ser determinada, integrando-se a corrente que atravessa a amostra. O potencial de superfície V_s será dado, então, por

$$V_s = V_r + \frac{1}{C} \int_0^t I dt \quad . \quad (2)$$

O elétron emitido pelo filamento é acelerado em direção à tela metálica, onde chega com uma energia cinética $E_p = -eV_f$ (aqui e é o módulo da carga do elétron). Ao atravessar a região entre a tela e a amostra, a energia E_p sofre uma variação eV_s , de modo que ao atingir a superfície de incidência o elétron terá uma energia efetiva E_{ef} dada por

$$E_{ef}(t) = E_p + eV_s(t) \quad . \quad (3)$$

A corrente $I(t)$ medida no eletrômetro ligado à traseira da amostra é dada por

$$I(t) = I_p + I_s(t) + I_{re}(t) \quad , \quad (4)$$

onde I_p é a corrente do feixe, I_s é a corrente associada aos elétrons secundários emitidos mais os retro-espalhados e I_{re} é a corrente associada à fração dos emitidos que são eventualmente recapturados pela amostra, nos casos em que o potencial na superfície de incidência for mais positivo que o potencial da tela.

Para facilitar a análise da evolução da corrente é conveniente estudar dois casos em separado.

1º Caso: Potencial de Superfície Negativo ou Zero ($V_s \leq 0$).

Se $V_s \leq 0$, nenhum elétron secundário ou refletido será chamado de volta para a amostra e $I_{re} = 0$. Neste caso a equação 4 se reduz a

$$I(t) = I_p + I_o(t) \quad . \quad (5)$$

O coeficiente de emissão total, definido inicialmente pela expressão (1), pode agora ser escrito, em termos de corrente, como

$$\sigma [E_{ef}(t)] = -\frac{I_o(t)}{I_p} \quad , \quad (6)$$

onde o sinal negativo foi introduzido para deixar σ sempre positivo, visto que I_o e I_p são de sinais contrários.

Das equações 5 e 6 concluímos, finalmente, que

$$I(t) = I_p \{1 - \sigma [E_{ef}(t)]\} \quad (7)$$

ou

$$\sigma [E_{ef}(t)] = 1 - \frac{I(t)}{I_p} \quad , \quad (8)$$

que expressa σ em termos de quantidades diretamente mensuráveis.

2º Caso: Potencial de Superfície Positivo.

Quando $V_s > 0$, somente os elétrons com uma energia $E' > eV_s$ conseguirão deixar a superfície e chegar à tela metálica. Para conhecer a fração destes elétrons que chegam a tela metálica é necessário conhecer a função distribuição de energia, $g(E')$, de todos os elétrons que estão deixando a superfície da amostra.

Esta função para os ES+ER (normalizada) tem o aspecto mostrado na figura 2.3, que mostra uma situação na qual $eV_s < E_p$. Os elétrons refletidos elasticamente têm energia $E_{ef} = eV_s + E_p$.

A área hachurada representa a fração dos elétrons que num dado instante conseguem vencer o campo elétrico entre a tela e a amostra,

Figura 2.3 - Aspecto da distribuição de energia para os elétrons que deixam a superfície de um material.

deixando-a definitivamente. Esta é a fração que contribui para a corrente $I(t)$; ela é dada por

$$\int_{eV_s}^{E_{ef}} g(E') dE' \quad . \quad (9)$$

A área não hachurada, igual a

$$\int_0^{eV_s} g(E') dE' \quad , \quad (10)$$

corresponde à fração dos elétrons recapturados, ou seja, a fração dos que não contribuem para a corrente.

Sendo a soma das duas frações igual a 1 podemos escrever ainda a seguinte identidade:

$$I_o = I_o \int_0^{E_{ef}} g(E') dE' = I_o \int_0^{eV_s} g(E') dE' + I_o \int_{eV_s}^{E_{ef}} g(E') dE' \quad . \quad (11)$$

Como a 1ª parcela corresponde aos elétrons recapturados temos

$$I_o = -I_{re} + I_o \int_{eV_s}^{E_{ef}} g(E') dE' \quad . \quad (12)$$

Substituindo a 2ª parcela da equação (4) pela expressão (12) e lembrando que $I_o = -\sigma[E_{ef}(t)]I_p$, resulta finalmente

$$I(t) = I_p \{ 1 - \sigma [E_{ef}(t)] \int_{eV_s}^{E_{ef}} g(E') dE' \} \quad . \quad (13)$$

2.3.2 - Métodos de obtenção da curva $\sigma \times E$.

Utilizando-se a montagem da figura 2.2, pode-se levantar a curva $\sigma \times E$ pelo método dinâmico ou pelo método do pulso de corrente descritos respectivamente por von Seggern [2] e por Gross e Hessel [5]. Ambos os métodos utilizam fundamentalmente as equações (3) e (8) para determinar as coordenadas de um ponto da curva.

No 1º caso, necessita-se das curvas $I(t)$ e $V_s(t)$ que podem ser obtidas por meio de nosso sistema de medidas (seção 3.3). No 2º caso, por outro lado, necessita-se apenas dos valores iniciais da corrente através da amostra e do potencial na superfície de incidência, para cada pulso considerado.

Com o método dinâmico estuda-se o comportamento da emissão a partir de uma amostra carregada, ao passo que com o método do pulso de corrente estuda-se a emissão a partir de uma amostra descarregada. Como, sob certas condições, a carga acumulada pela amostra interfere na emissão [6], as curvas obtidas pelos dois métodos acabam sendo diferentes. A diferença maior, entretanto, está na região em torno da energia para a qual a emissão é máxima; para uma energia efetiva $E_{ef} > 2E_m$, que inclui a região em torno de E_{II} , as curvas se superpõem.

No nosso trabalho utilizaremos, quando necessário, o método do pulso de corrente. Neste método, a curva de emissão é obtida a partir de um conjunto de pulsos de corrente em que apenas o valor inicial da corrente em cada pulso e o correspondente valor da energia efetiva inicial E_{efi} são considerados. Antes de cada pulso, a amostra é

descarregada e a energia efetiva inicial é ajustada variando convenientemente a polarização V_r aplicada na traseira da amostra ou a própria energia E_p dos primários. O procedimento a ser adotado dependerá, como veremos, da seção da curva que estiver sendo construída.

2.3.2.1 - Obtenção da seção da curva $\sigma x E$ à esquerda de E_I ou entre E_I e E_{II} .

Para construir a seção da curva à esquerda de E_I ou a seção entre E_I e E_{II} é conveniente fixar a energia E_p num valor um pouco abaixo de E_{II} e polarizar negativamente a amostra previamente descarregada. Neste caso, o valor inicial do potencial na superfície de incidência é igual ao próprio potencial de polarização V_r , de modo que, usando a equação 3, podemos escrever

$$E_{efi} = E_p + eV_r \quad . \quad (14)$$

Para obter a seção à esquerda de E_I , escolhemos V_r de modo que a energia efetiva inicial fique abaixo de E_I ou seja, $0 < E_{efi} < E_I$; para a seção entre os pontos E_I e E_{II} a polarização V_r deve ser tal que $E_I < E_{efi} < E_{II}$.

Depois de ajustado, o feixe é liberado por alguns segundos sobre a amostra já que apenas o valor inicial da corrente nos interessa. Em seguida a amostra é descarregada para que uma nova medida possa ser feita.

Repetindo a medida para diferentes valores de E_{efi} , podemos então obter o número de pontos necessários para levantar a seção da curva entre 0 e E_{II} .

2.3.2.2 - Obtenção da seção da curva $\sigma x E$ à direita do segundo ponto de cruzamento.

Para construir esta seção da curva começamos, antes de cada pulso, com a amostra aterrada ($V_r = 0$) e descarregada. A energia E_p deve ser, evidentemente, maior que E_{II} , ou seja, $E_{efi} = E_p > E_{II}$. Os pontos da curva são obtidos irradiando-se a amostra, sucessivamente, com elétrons de diferentes energias E_p . O procedimento neste caso exige um pouco mais de trabalho, pois entre um pulso e o seguinte, a energia dos elétrons do feixe deve ser ajustada duas vezes: uma para descarregar a amostra e a outra para obter o novo pulso (ver seções 2.6 e 2.5, respectivamente). Além disso, é preciso medir a corrente do feixe, com o copo de Faraday, antes de cada novo pulso.

2.4 - O mecanismo de auto-regulação e suas implicações.

O mecanismo de auto-regulação [1], que descreveremos nesta seção, desempenha um importante papel, quer no carregamento quer no descarregamento de uma amostra, daí a importância em estudá-lo.

Imaginemos uma situação em que a amostra na figura 2.2 tenha sido polarizada a um potencial $V_r < 0$. Se $V_r < 0$ for escolhido de tal forma que a energia efetiva inicial dos incidentes, dada pela equação 14, esteja entre E_I e E_{II} , a amostra começará a carregar-se positivamente, pois neste caso o número dos emitidos supera o número dos incidentes. No decorrer do carregamento o potencial de superfície fica cada vez mais positivo (isto é, menos negativo) e, como consequência, a energia efetiva E_{ef} , dada pela equação 3, cresce. Se

$E_p > E_{II}$, o carregamento cessará quando $E_{ef} = E_{II}$, pois quando isto acontece, $\sigma = 1$ e $I = 0$. A energia efetiva, portanto, não cresce indefinidamente; estabiliza-se em E_{II} . Neste caso, se V_{sf} é o potencial de superfície quando o carregamento cessa, então $E_{ef} = E_p + eV_{sf} = E_{II}$ e

$$V_{sf} = \frac{E_{II} - E_p}{e} \quad (15)$$

Como supusemos $E_p > E_{II}$, V_{sf} será negativo, embora menos negativo que o valor inicial do potencial de superfície, que era igual a V_r . Ou seja, $V_r < V_{sf} < 0$.

Mas, o que acontecerá se $E_p < E_{II}$?

Com esta condição, V_s continua a ficar cada vez mais positivo (menos negativo) e consegue atingir o valor zero, pois, quando $V_s = 0$, $E_{ef} = E_p$ (pela equação 3), $E_p < E_{II}$ (por hipótese) e $\sigma > 1$, de modo que a amostra ainda não parou de se carregar. Neste caso, poder-se-ia esperar que a amostra continuaria a se carregar positivamente até que E_{ef} atingisse o valor de E_{II} , quando então se estabilizaria pelo fato de $I(t)$ ser igual a zero. Isto, porém, não é o que ocorre. A razão é que, depois que V_s passa pelo zero e começa a ficar positivo, o campo elétrico entre a tela metálica e a amostra (ver fig. 2.2) muda de sentido e elétrons emitidos de baixa energia começam a ser chamados de volta. A equação 3 deixa de valer e passa a vigorar a equação 4, mais geral, ou a equação 13 que deve ser utilizada toda vez que $V_s > 0$.

O processo se estabiliza quando o número dos emitidos menos o número dos recolhidos torna-se igual ao número dos incidentes, ou, em termos de corrente, quando $I(t) = I_p + I_o + I_{re} = 0$.

Considerando que a energia da maior parte dos emitidos é da ordem de alguns elétron-volts [Ref.3, cap.II], basta que o potencial

de superfície fique ligeiramente positivo para que o carregamento cesse, isto é, para que $I(t)$ seja igual a zero. Este mecanismo, que faz o potencial de superfície estabilizar-se num valor pouco acima de zero quando $E_I < E_{efi} < E_{II}$ e $E_p < E_{II}$, é chamado mecanismo de auto-regulação [1].

2.5 - Métodos para se carregar uma amostra com feixe eletrônico.

2.5.1 - Carregamento positivo.

A situação que imaginamos, na seção anterior, para estudar o mecanismo de auto-regulação nos mostrou que existem duas maneiras para se carregar uma amostra positivamente. A condição essencial nos dois casos estabelece que a energia efetiva inicial dos incidentes deveria estar entre E_I e E_{II} , o que pressupõe o fato de que essas energias devem ser previamente conhecidas. Uma vez obedecida essa condição, podemos escolher 1) $E_p > E_{II}$ ou 2) $E_p < E_{II}$.

1ª maneira: $E_I < E_{efi} < E_{II}$ e $E_p > E_{II}$.

Neste caso a amostra acumula carga positiva, V_s fica mais positivo, E_{ef} cresce e quando alcança o valor de E_{II} o carregamento cessa, pois neste ponto $\sigma=1$ e $I(t)=0$.

O potencial de superfície no final do carregamento é dado pela equação 15.

Como deveremos polarizar a amostra, se quisermos carregá-la positivamente e de modo que a d.d.p. entre a superfície de incidência e a traseira metalizada alcance um valor pré-determinado? Vejamos o que fazer através de um exemplo concreto.

Suponhamos que, para um certo material, $E_I = 20 \text{ eV}$ e $E_{II} = 2000 \text{ eV}$. Como proceder para carregar positivamente uma amostra desse material e de modo que fique submetida a uma d.d.p. de $+400 \text{ V}$?

Escolhamos para E_p um valor maior que E_{II} , por exemplo $E_p = 2200 \text{ eV}$. Usando, então, a equação 15, resulta $V_{sf} = 2000 - 2200 = -200 \text{ V}$. Se $V_{sf} = -200 \text{ V}$ e $V_{sf} - V_r = +400$, então $V_r = -600 \text{ V}$. Assim, escolhendo $E_p = 2200 \text{ eV}$ e $V_r = -600 \text{ V}$, a amostra carregar-se-á positivamente e ficará submetida a uma d.d.p. de $+400 \text{ V}$.

As figuras abaixo mostram esquematicamente as situações a) no início, b) ao final do processo de carga e c) depois da amostra aterrada.

Figura 2.4 - Diagramas mostrando um exemplo de carregamento positivo, a) no início, b) ao final da irradiação e c) depois da amostra aterrada.

A d.d.p. máxima U_m que poderemos conseguir procedendo dessa maneira é aproximadamente igual a $(E_{II} - E_I)/e$. De fato, adicionando $-V_r$ a ambos os membros da equação 15 e usando a equação 14, podemos escrever a relação $eV_{sf} - eV_r = E_{II} - (E_p + eV_r) = E_{II} - E_{cfi}$. Ou ainda, $e(V_{sf} - V_r) = eU = E_{II} - E_{cfi}$.

Como E_{cfi} pode ser escolhido pouco acima de E_I , resulta

$$U_m \approx \frac{E_{II} - E_I}{e} \quad (16)$$

2ª maneira: Usando o mecanismo de auto-regulação, ou seja, fazendo $E_I < E_{eff} < E_{II}$ e $E_p < E_{II}$.

Como no caso anterior, a amostra acumula carga positiva e V_s fica cada vez mais positivo, mas quando alcança um valor ligeiramente acima de zero (0^+) o mecanismo de auto-regulação passa a atuar e o carregamento cessa. Neste caso, uma vez cessado o carregamento, a amostra fica submetida a uma diferença de potencial $V_{sf} - V_r = 0^+ - V_r = -V_r$.

Assim, se tivéssemos escolhido $V_r = -400$ V em vez de -600 V e $E_p = 1800$ eV em vez de 2200 eV, no exemplo numérico que discutimos no caso anterior, o carregamento cessaria quando V_s estabilizasse em torno de um valor ligeiramente acima de zero volts e a amostra ficaria submetida a uma d.d.p. de $+400$ V.

Os esquemas abaixo ilustram a situação (a) no início, (b) ao final do processo de carga e (c) depois que a amostra é aterrada.

Figura 2.5 - Diagramas mostrando um exemplo de carregamento positivo a) no início, b) terminada a irradiação e c) após o aterramento, numa situação em que se utiliza o mecanismo de auto-regulação.

A d.d.p. máxima U_m que podemos conseguir procedendo desta maneira é aproximadamente igual a $(E_p - E_I)/e$. De fato, ao final do

carregamento $E_{ef} = E_p$ e $U = -V_r$ ou $-eU = eV_r$. Adicionando membro a membro estas duas expressões, obtemos $E_{ef} - eU = E_p + eV_r = E_{efi}$. Como $E_{ef} = E_p$ e E_{efi} pode ser escolhido pouco acima de E_I , resulta finalmente $E_p - eU'_m \cong E_I$ ou

$$U'_m \cong \frac{E_p - E_I}{e} \quad (17)$$

Comparando as equações 16 e 17 e considerando o fato de que, na 2ª maneira de carregar, $E_p < E_{II}$, concluímos que $U'_m < U_m$, ou seja, a d.d.p. máxima que se consegue procedendo da 2ª maneira é menor que a conseguida com a primeira.

A principal diferença entre as duas maneiras apresentadas para obter uma amostra carregada positivamente a uma d.d.p. pré-estabelecida reside na velocidade com que o potencial de superfície final V_{sf} é alcançado. Quando se escolhe $E_p > E_{II}$, o carregamento é mais lento, porque $\sigma \rightarrow 1$ (ou $E_{ef} \rightarrow E_{II}$) de maneira assintótica, ou $I(t) \rightarrow 0$ e $V_s(t) \rightarrow V_{sf}$ assintoticamente. Se, por outro lado, $E_p < E_{II}$, o carregamento se processará de modo bem mais rápido, porque $V_s(t)$ chega em zero antes que $I(t)$ o faça. Como a amostra precisa carregar-se muito pouco depois que V_s passar pelo zero, a estabilização do potencial V_s ocorrerá num tempo relativamente curto quando comparado com a situação em que se escolhe $E_p > E_{II}$.

2.5.2 - Carregamento positivo a d.d.p. mais elevadas.

A d.d.p. a que fica submetida a amostra, seguindo qualquer um dos métodos descritos na seção anterior, não ultrapassa o valor $(E_{II} - E_I)/e$ (equações 16 e 17). Existe, entretanto, um artifício que nos permite elevar essa d.d.p. Para isto basta proceder por etapas.

Imaginemos, por exemplo, que para um certo material, $E_I = 50$ eV e $E_{II} = 2000$ eV. Se quisermos carregar uma amostra desse material com +3000 V, podemos, usando o mecanismo de auto-regulação, dividir o carregamento em duas etapas. Nos esquemas abaixo, mostramos como isso pode ser feito.

1ª etapa

2ª etapa

Figura 2.6 - Mostra um exemplo de carregamento positivo utilizando-se duas etapas.

É claro que não podemos elevar a d.d.p. indefinidamente, usando este artifício. Dois fatores limitam o método: 1) a tensão máxima que a fonte usada para polarizar a amostra pode fornecer e 2) a tensão máxima que a amostra pode suportar, isto é, sua tensão de ruptura.

Como pretendemos atacar o problema

Emissão

- Estudar polímeros que se diferenciem por ligeira, e progressiva, variação na estrutura configuracional de suas moléculas. Como por exemplo os polímeros:

PTFE $[(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n]$

VDF $[(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-)_n]$

PE $[(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n]$

e com os copolímeros de P(VDF/TrFE) $[(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CHF-})_n]$ em diferentes razões molares: 80(VDF):20(TrFE), 70:30 e 60:40.

- Mudanças na conformação

Ex. estiramento mecânico - PVDF Helicoidal --- > Planar zig-zag

Centróide

- Não temos um plano definido.

- Medidas de TSC.

- Re-irradiar amostras com Raios-X

2.5.3 - Carregamento negativo.

O carregamento negativo também pode ser feito de duas maneiras. Numa delas trabalhamos com a amostra aterrada e escolhemos $E_p > E_{II}$. Na outra, a amostra é polarizada positivamente e a energia E_p é escolhida de tal forma que $E_I < E_p < E_{II}$.

1º método: Amostra aterrada e $E_p > E_{II}$.

Se a amostra está aterrada, $E_{efi} = E_p$. Além disso, se $E_p > E_{II}$, o número total dos emitidos pela superfície é menor que o número dos incidentes, a amostra começa a carregar-se negativamente e o potencial de superfície, cujo valor inicial era zero, começa a ficar cada vez mais negativo. Como consequência, a energia efetiva, decresce (equação 3). O carregamento cessará, quando E_{ef} igualar E_{II} , pois então o número dos emitidos igualará o número dos incidentes e $I(t)=0$. Neste instante, o potencial de superfície final V_{sf} , calculado por meio da equação 3, será dado por

$$V_{sf} = \frac{E_{II} - E_p}{e} \quad (18)$$

Como a amostra está aterrada, este é também o valor da tensão a que ela fica submetida uma vez cessado o carregamento ou interrompida a irradiação, isto é, $U = V_{sf}$.

Consideremos um exemplo numérico para ilustrar o método.

Suponhamos que para um certo material, $E_{II} = 2000$ eV. Se quisermos carregar uma amostra desse material com -500 V, podemos aterrará-la e bombardeá-la com elétrons de energia $E_p = 2500$ eV pois, pela equação 18, $E_p = E_{II} - eV_{sf} = 2000 + 500 = 2500$ eV.

Carregar a amostra como descrito neste exemplo, é um processo

lento, pois $E_{cf} \rightarrow E_{II}$ assintoticamente. Uma maneira de acelerar o processo é aumentar a energia E_p e interromper a irradiação antes que E_{cf} chegue em E_{II} . No exemplo anterior poderíamos ter escolhido $E_p = 3000$ eV (em vez de 2500 eV) e interrompido a irradiação quando o potencial de superfície alcançasse o valor -500 V. Isto é relativamente fácil de fazer, porque a evolução do potencial de superfície pode ser acompanhada durante todo o carregamento (ver seção 3.3.4).

2º método: Amostra polarizada positivamente e $E_I < E_p < E_{II}$.

Se V_r é positivo e está acima de alguns volts, a maioria dos emitidos é chamada de volta e a amostra começa a carregar-se negativamente. A corrente $I(t)$ que atravessa a amostra é dada pela equação 4, que repetimos abaixo:

$$I(t) = I_p + I_\sigma(t) + I_{re}(t) \quad . \quad (19)$$

Nesta equação, a parcela $(I_\sigma(t) + I_{re}(t))$, positiva, representa a corrente associada ao número dos elétrons que conseguem deixar definitivamente a superfície da amostra. No início da irradiação, ela pode ser desprezada, pois poucos elétrons conseguem deixar definitivamente a amostra. Portanto, $I(t) \cong I_p$.

À medida que a amostra se carrega, o potencial de superfície V_s (inicialmente igual a $V_r > 0$) fica cada vez menos positivo. Quando V_s aproxima-se de zero, o número dos recolhidos diminui e a quantidade dos elétrons que conseguem deixar definitivamente a superfície aumenta, de modo que $(I_\sigma + I_{re})$ cresce.

Como essa parcela é positiva e $I_p < 0$, o carregamento cessará quando $I(t)$, dado pela equação 19, for igual a zero. O potencial de superfície estabilizar-se-á num valor um pouco acima de zero volts,

se fizermos $E_p < E_{II}$. (Se continuasse decrescendo, mais elétrons conseguiriam deixar definitivamente a superfície, a corrente $I(t)$ ficaria positiva, a amostra carregar-se-ia positivamente, o potencial de superfície cresceria outra vez e o equilíbrio se restabeleceria). Neste caso, o mecanismo de auto-regulação também atuou. A diferença entre esta situação e aquela descrita na seção 2.4 reside no potencial de polarização. Na seção 2.4 começamos com $V_{si} = V_r < 0$ e nos aproximamos de 0^+ V pela esquerda ao passo que agora começamos com $V_{si} = V_r > 0$ e nos aproximamos de 0^+ V pela direita.

Uma vez cessado o carregamento, a energia efetiva E_{ef} será igual a E_p e a tensão na amostra igual a $V_{sf} - V_r = 0^+ - V_r = -V_r$. Este será, também, o valor do potencial de superfície depois que a amostra for aterrada.

Consideremos um exemplo para ilustrar este método.

Suponhamos que para um certo material, $E_I = 50$ eV e $E_{II} = 2000$ eV.

Figura 2.7 - Diagramas mostrando um exemplo de carregamento negativo que utiliza o mecanismo de auto-regulação.

Se quisermos carregar uma amostra desse material com -400 V, podemos polarizá-la com $+400$ V e bombardeá-la com elétrons de 1800 eV. As figuras abaixo representam esquematicamente a situação (a) no início

do carregamento, (b) ao final do carregamento e (c) depois que a amostra é aterrada. A diferença entre os dois métodos descritos está na rapidez com que se atinge a carga final. No 1º deles, a $E_{ef} \rightarrow E_{II}$ assintoticamente, portanto, lentamente; no 2º, $E_{ef} \rightarrow E_p$ rapidamente, porque o mecanismo de auto-regulação faz $I(t)$ ir para zero rapidamente.

2.6 - Métodos para se descarregar uma amostra.

Muitas vezes é interessante descarregar uma amostra para que possa ser re-utilizada. Isto pode ser feito de diversas maneiras [7], mas quando o material está sendo estudado com o auxílio de um feixe eletrônico, é natural e mais prático utilizar o próprio feixe para efetuar o descarregamento.

Neste caso, o que ocorre, na realidade, é uma compensação de carga. Isto acontece, por exemplo, quando descarregamos uma amostra que tenha sido carregada negativamente com elétrons de energia da ordem de quilo-elétronvolts, os quais alcançam profundidades relativamente elevadas. Para descarregar uma amostra assim carregada, geram-se cargas positivas praticamente na superfície, portanto longe da região em que as negativas estão concentradas.

Descarregar por meio do próprio feixe eletrônico amostras positivamente carregadas, é um trabalho relativamente fácil. Entretanto, não se pode dizer o mesmo, nos casos em que a amostra encontra-se negativamente carregada pois, dependendo do valor do potencial na superfície de incidência, o descarregamento terá de ser feito por etapas. No que segue, trataremos das diversas situações que

podem se apresentar.

2.6.1 - Descarregamento de amostras carregadas positivamente.

Para o feixe eletrônico, uma amostra carregada positivamente e aterrada é o equivalente a uma polarizada positivamente, de modo que valem as mesmas considerações que fizemos na seção 2.5.3 (2º método). Uma vez liberado o feixe, a amostra começa a acumular carga negativa e o potencial de superfície, inicialmente positivo, decresce. Se $E_p < E_{II}$, V_s decrescerá até alcançar um valor em torno de 0^+ V, quando então estabilizar-se-á às custas do mecanismo de auto-regulação. Nesse momento a corrente através da amostra será igual a zero e o feixe poderá ser interrompido. O potencial de superfície que persiste ao final do processo, pelo fato de termos lançado mão do mecanismo de auto-regulação, depende do quanto E_p é menor que E_{II} . Se a razão E_p/E_{II} for pouco menor que 1, seu valor será da ordem de décimos de volts.

Consideremos um exemplo para ilustrar o procedimento.

Suponhamos que uma amostra de um material para o qual $E_I = 50$ eV e $E_{II} = 2000$ eV, apresente um potencial de superfície inicial V_{si} de +1000 V, quando aterrada. Se quisermos descarregá-la, poderemos usar elétrons de 1600 eV. Os esquemas abaixo mostram a situação (a) no início e (b) no final do processo.

Figura 2.8 - Diagramas mostrando um exemplo de como descarregar uma amostra carregada positivamente.

2.6.2 - Descarregamento de uma amostra carregada negativamente.

Para o feixe eletrônico, uma amostra carregada negativamente e aterrada é equivalente a uma amostra polarizada negativamente, de modo que podemos aproveitar as considerações que foram feitas na seção 2.5. Para descarregá-la, basta escolher uma energia para os elétrons do feixe tal que sua energia efetiva inicial, dada por $E_{efi} = E_p + eV_{si}$, obedeça a desigualdade $E_I < E_{efi} < E_{II}$. Nestas condições, $\sigma > 1$ e, uma vez liberado o feixe, a amostra começa a acumular carga positiva e o potencial de superfície, inicialmente negativo, cresce, isto é, fica cada vez menos negativo. Se $E_p < E_{II}$, V_s crescerá até alcançar um valor em torno de 0^+V , quando então estabilizar-se-á às custas do mecanismo de auto-regulação. Nesse momento a corrente através da amostra será zero e o feixe poderá ser interrompido.

Se $E_p > E_{II}$, o potencial de superfície estabilizar-se-á em torno de um valor negativo V_{sf} dado pela equação 15. Neste ponto, a energia efetiva E_{ef} é igual a E_{II} , $\sigma = 1$ e $I(t) = 0$. O feixe, portanto, poderá ser interrompido. É claro que, neste caso, a compensação não foi completa pois o potencial de superfície ainda está negativo quando a corrente cessa, de modo que, às vezes, o descarregamento completo

deve ser feito por etapas.

O essencial em qualquer caso é obedecer a condição $E_I < E_{\text{efi}} = E_p + eV_{\text{si}} < E_{II}$. Se ela puder ser satisfeita fazendo $E_p < E_{II}$, o descarregamento poderá ser feito numa única etapa; caso contrário precisará ser feito por etapas.

Vejamos, através de exemplos, como proceder em cada situação.

Exemplo 1

Suponhamos que a amostra de um material para o qual $E_I = 50$ eV e $E_{II} = 2000$ eV apresente um potencial de superfície inicial V_{si} de -400 V, quando aterrada. Se quisermos descarregá-la, podemos usar elétrons de 1900 eV. Com esta escolha, $E_p < E_{II}$ e $E_{\text{efi}} = 1900 - 400 = 1500$ eV está entre E_I e E_{II} , de modo que a amostra poderá ser descarregada numa única etapa. Os esquemas abaixo mostram a situação (a) no início e (b) no final do processo.

Figura 2.9 - Diagramas mostrando um exemplo de descarregamento de uma amostra que se encontra carregada negativamente (com $E_p < E_{II}$).

Exemplo 2

Suponhamos que a mesma amostra do exemplo anterior apresente um potencial de superfície inicial de -3000 V, quando aterrada. Se quisermos descarregá-la, será preciso, inicialmente, bombardeá-la com

elétrons de 3100 eV (por exemplo). Com esta escolha, $E_{eff} = 3100 - 3000 = 100$ eV está entre E_I e E_{II} e a amostra pode acumular cargas positivas. Mas como $E_p > E_{II}$, será preciso descarregá-la por etapas. Os esquemas abaixo mostram como isto poderá ser feito.

1ª Etapa

2ª Etapa

Figura 2.10 - Diagramas mostrando um exemplo de descarregamento por etapas através da alteração da energia dos elétrons primários.

Neste caso foi preciso variar a energia E_p da 1ª para a 2ª etapa. Usando polarização positiva, poderemos evitar esta operação. Os esquemas seguintes mostram uma possível escolha para o descarregamento feito assim.

1ª Etapa

2ª Etapa

Figura 2.11 - Diagramas mostrando um exemplo de descarregamento negativo por etapas, usando polarização $V_r > 0$.

2.7 - A Determinação de E_{II} .

Como vimos nas seções anteriores, as energias E_I e E_{II} associadas respectivamente aos 1º e 2º pontos de cruzamento na curva de emissão desempenham um papel fundamental nos processos de carregamento de um dielétrico por feixe eletrônico. Escolhida uma energia para os elétrons do feixe e um potencial de polarização (igual ou diferente de zero) para a amostra, são as energias E_I e E_{II} que nos vão permitir

prever com exatidão a forma como a amostra irá carregar-se. Por exemplo, elétrons de 1500 eV, incidindo sobre uma amostra aterrada de Kapton H, cuja energia E_{II} é igual a 950 eV, carregam-na negativamente. Se a irradiação prosseguir, o carregamento somente cessará quando $E_{ef} = E_{II}$, ou seja, quando o potencial de superfície alcançar o valor -550 V (ver eq.18). O mesmo já não acontece, quando esses mesmos elétrons incidem sobre uma amostra aterrada de Teflon® FEP, cuja energia E_{II} é igual a 1880 eV. Neste caso, como 1500 eV é menor que 1880 eV, o mecanismo de auto-regulação passa a atuar, rapidamente, fazendo o potencial de superfície estabilizar-se em torno de um valor ligeiramente acima de 0 V. A amostra, portanto, praticamente não se carrega.

A energia E_I é normalmente pequena. Se analisarmos os polímeros já pesquisados, veremos que ela não passa de 20 eV [3,4]. Do ponto de vista das aplicações, portanto, podemos ignorar o seu verdadeiro valor e considerá-la simplesmente como sendo menor que 50 eV.

A energia E_{II} , por sua vez, varia numa faixa mais ampla e precisa ser determinada em cada caso. Isto pode ser feito lançando mão da montagem descrita na seção 2.5.1 (1ª maneira) e/ou da montagem descrita na seção 2.5.3 (2ª método). Em ambos os casos a energia efetiva E_{ef} dos elétrons incidentes tendia a E_{II} na fase final do carregamento, quando o potencial de superfície mostrava-se praticamente estabilizado em torno de um valor V_{sf} , dado pelas equações 15 ou 18. Isolando E_{II} em qualquer dessas equações obtemos, então,

$$E_{II} = E_p + eV_{sf} \quad . \quad (20)$$

Como E_p é sempre conhecido e V_{sf} pode ser medido pelo método do capacitor vibrante (seção 3.3.4), E_{II} pode ser facilmente determinado.

A dificuldade, entretanto, consiste em satisfazer às condições estabelecidas nas seções referidas no parágrafo anterior, sem conhecer E_I e E_{II} . Lembramos que, no 1º caso, a amostra era carregada positivamente, fazendo $E_p > E_{II}$ e escolhendo V_r negativo de tal forma que $E_I < E_{eff} = E_p + eV_r < E_{II}$. No 2º caso, a amostra aterrada era carregada negativamente, fazendo $E_p > E_{II}$. Se as energias E_I e E_{II} são desconhecidas, essas condições só podem ser satisfeitas por tentativa. As tentativas, entretanto, não são feitas às cegas; existem dados, em vista das pesquisas já realizadas, que podem nos auxiliar.

Por exemplo, no caso dos polímeros já estudados, os que apresentam o maior e menor valor para E_{II} são, respectivamente, o Teflon* FEP (1880 eV) e o Kapton H (950 eV) da DuPont, considerando as medidas feitas por Hessel [Ref.3, p.190].

O primeiro passo, portanto, é tentar avaliar E_{II} levando em conta essas informações. O procedimento a seguir é simples. Se $E_p = E_{II}$, a corrente através da amostra $I(t)$ será igual a zero, pois $\sigma = 1$. À medida que nos afastamos de E_{II} , caminhando para a direita sobre o eixo da energia, σ decresce e $I(t) = I_p + I_o(t)$ (eq. 5) fica cada vez mais negativa, pois I_o (positiva) decresce. Em outras palavras: se E_p estiver próximo de E_{II} , $I(t) \sim 0$ e se $E_p \gg E_{II}$, $I(t) \sim -I_p$. Assim, comparando $I(t)$ com I_p podemos saber se estamos próximos ou afastados de E_{II} . Imaginando, então, que o polímero sob investigação, não apresente comportamento muito diferente daquele apresentado pelos polímeros já estudados, podemos começar irradiando a amostra (por alguns segundos) com elétrons de 2200 eV. Se $I(t) < 0$, $E_{II} < 2200$ eV. Se $I(t)$ for da ordem de I_p reduzimos E_p e repetimos o experimento.

Se com as tentativas acima pudermos estimar grosseiramente E_{II} ,

podemos encerrar essa fase preliminar e tentar uma primeira medida de E_{II} . Para isso, porém, é preciso descarregar completamente a amostra para que o capacitor vibrante que utilizamos para medir V_{sf} possa ser calibrado. Se estamos estimando para E_{II} um valor em torno de 1600 eV (por exemplo), a amostra poderá ser descarregada com elétrons de 1000 eV (ver seção 2.6.2). Uma vez feito isto, escolhemos uma energia um pouco maior que E_{II} e irradiamos a amostra até que o potencial de superfície se estabilize em torno de um valor final V_{sf} . De posse de E_p e V_{sf} determinamos E_{II} pela eq. 20 (Este procedimento poderia ter sido adotado já na 1ª tentativa, mas, para que a dose de irradiação absorvida pela amostra seja mínima (ver cap. IV), é preferível realizar o experimento no menor tempo possível, ou seja, escolhendo E_p pouco maior que E_{II}).

Tendo determinado E_{II} dessa forma, é interessante repetir a medida carregando positivamente a mesma amostra (depois de descarregada) ou, de preferência, uma outra amostra virgem, escolhendo E_p e V_r de tal modo que possam ser satisfeitas as condições estabelecidas na seção 2.5.1 (1ª maneira). A partir de E_p e de V_{sf} determinamos novamente E_{II} pela eq. 20. O valor final de E_{II} deve ser considerado como a média aritmética entre os valores encontrados nas duas experiências.

CAPÍTULO III

Técnica Experimental e Materiais.

3.1 - Introdução.

O acelerador de elétrons que utilizamos em nossas medidas opera na faixa de 0,5 keV a 20 keV, quando se trabalha com um feixe difuso, ou na faixa de 0,5 keV a 12 keV quando se trabalha fazendo um feixe focalizado varrer periodicamente a amostra. Este acelerador foi projetado por Hessel [3], como parte de seu trabalho de doutoramento e foi usado e testado apenas em experimentos de curta duração (no máximo duas horas de irradiação contínua).

Como as medidas programadas para nosso trabalho seriam de longa duração, começamos analisando o comportamento do acelerador e de todo o sistema de medidas quando operando por períodos prolongados. A idéia, tendo em vista a natureza das medidas pretendidas, era verificar se haveria necessidade de introduzir alguma melhoria ou alguma modificação no conjunto. Nossa preocupação maior era com a estabilidade da corrente do feixe e com o sistema que permite medir o potencial de superfície, uma vez que algumas medidas poderiam durar dezenas de horas.

Neste capítulo abordaremos alguns aspectos básicos relacionados com o canhão de elétrons e com o sistema de medidas e descreveremos as principais modificações introduzidas. Informações mais detalhadas sobre a construção do acelerador podem ser encontradas no trabalho de Hessel; aqui nos limitaremos aos

aspectos básicos e aos detalhes relativos às modificações que foram introduzidas. Mostraremos, ainda que tipo de amostras foram utilizadas, como foram preparadas e como são presas para facilitar o manuseio.

3.2 - Esquema do Canhão de Elétrons.

A figura 3.1 representa, esquematicamente o canhão de elétrons utilizado.

Figura 3.1 - Esquema do canhão de elétrons utilizado (vista frontal).

Trata-se de um sistema óptico eletrônico conhecido como tetrodo (catodo, grade moduladora, primeiro e segundo anodos) em associação com uma bobina (lente de projeção principal), para

focalizar magneticamente o feixe. O emissor de elétrons é um filamento de tungstênio não toriado no formato de um "V".

3.2.1 - O filamento.

O emissor de elétrons do canhão é um filamento de tungstênio não toriado de 0,1 mm de diâmetro e comprimento útil de aproximadamente 8 mm. Ele é montado numa base de cerâmica (alumina), que é posteriormente presa a um suporte apropriado. O filamento, com as dimensões mostradas na figura 3.2, apresenta, depois de montado na

Figura 3.2 - Montagem do filamento na base de alumina.

base cerâmica, o formato de um grampo de cabelo (hairpin). O fio com o qual se fará o filamento deve ser limpo previamente. Para isto usa-se uma esponja de aço (Bom Bril) e, posteriormente, procede-se a uma lavagem com acetona e álcool isopropílico.

Uma vez procedida a limpeza, o fio é dobrado convenientemente e suas extremidades são introduzidas em capilares de aço inox onde são fixadas. A fixação é feita simplesmente achatando, com um alicate apropriado, a extremidade superior de cada um dos capilares nos quais o filamento foi introduzido. Se a fixação estiver bem feita, a resistência do filamento deve apresentar um valor entre 0,6 e 0,8 ohms.

A grande vantagem que este canhão apresenta em relação aos que

são utilizados por outros pesquisadores (em sua maioria microscópios eletrônicos adaptados, segundo o Prof. B. Gross), é o fato do filamento trabalhar numa faixa de temperaturas relativamente baixas, 2300 K a 2500 K. Com isso a sua durabilidade passa facilmente de 1000 horas, enquanto que os utilizados em microscópios adaptados duram em média 30 a 40 horas [Ref.3, p.71]

A alimentação do filamento é feita por uma fonte (fonte F4, na figura 3.1) de 0-30 volts DC, 0-3 A (digital com 3 dígitos e meio), que opera em modo corrente, isto é, uma vez fixada a corrente, ela se mantém constante mesmo que a resistência do filamento varie. Esta fonte é desacoplada da rede elétrica por meio de um transformador de alta isolação (maior que 20 kV), pois a mesma opera no potencial do filamento. A corrente normalmente utilizada para aquecer o filamento está na faixa de 1250 mA a 1600 mA.

O suporte que sustenta a base do filamento pode ser deslocado tanto lateralmente como ao longo da vertical. Os movimentos laterais são utilizados, no ato da montagem, para posicionar a extremidade do filamento sobre o centro do orifício da grade. O movimento vertical é utilizado para ajustar a altura do filamento com relação à grade moduladora. Este último ajuste, em particular, serve tanto para otimizar a focalização do feixe como para efetuar pequenas variações na corrente do feixe.

3.2.2 - A grade moduladora.

A grade moduladora é o elemento responsável pela limitação, bloqueio e também pela pré-focalização do feixe. Ela

é polarizada por uma fonte de baterias de 0-45 V, que permite variações discretas de 1.5 V (fonte F3), ligada em série com as fontes F1 e F2 (figura 3.1). Assim, considerando todos os elementos que compõem o canhão, a grade é o que está ao potencial mais negativo.

3.2.3 - O primeiro anodo.

O primeiro anodo atua na focalização do feixe eletrônico, sendo também responsável pela extração dos elétrons do filamento. Ele, como todos os outros elementos, é construído em aço inox e é polarizado pela fonte F2 (fig. 3.1), que está isolada da rede por meio de um transformador desacoplador com isolamento superior a 20 kV. Esta fonte, bem como as fontes F3 e F4 têm todos os seus controles (botões e chaves) conectados a materiais com alta isolamento, possibilitando ao operador fazer ajustes, mesmo com o sistema em funcionamento.

Tanto a grade como o primeiro anodo estão presos, sob pressão, em três hastes isolantes (alumina) fixas na tampa que recobre a cabeça do canhão.

3.2.4 - O segundo anodo.

O segundo anodo é o elemento responsável pela aceleração do feixe eletrônico, pois o mesmo encontra-se aterrado. Ele é o tubo externo (figura 3.1) no qual estão presas as bobinas que permitem focalizar e defletir o feixe eletrônico.

3.2.5 - A bobina focalizadora.

Esta bobina é responsável pela focalização final do feixe e também pela centralização do mesmo na tela. É confeccionada com 1600 espiras de fio Nº 18, enroladas sobre um carretel de PVC, cujo diâmetro interno é cerca de cinco milímetros maior que o diâmetro do segundo anodo (figura 3.3).

Esta folga permite, se necessário, inclinar ligeiramente o eixo da bobina, possibilitando com isso a centralização do feixe na tela. Este ajuste é utilizado principalmente para corrigir os desvios na trajetória do feixe provocados por campos magnéticos espúrios (campo magnético terrestre e outros), quando trabalhamos com elétrons de

Figura 3.3 - Montagem da bobina focalizadora com relação ao 2º anodo.

baixa energia. É utilizado, também, para corrigir desvios provocados por falhas na centralização dos diversos elementos que compõem o sistema óptico eletrônico.

Sua alimentação é feita por uma fonte DC de 0-30 volts e 0-3 A digital (com 2,5 dígitos), que deve operar em modo corrente.

3.2.6 - Bobinas para deflexão do feixe.

Para fazer o feixe varrer a amostra, são utilizados dois pares de bobinas, retangulares e chatas, montadas na parte externa

Figura 3.4 - Distribuição das bobinas defletoras.

do 2º anodo (fig. 3.4), de forma que cada elemento do par seja contraposto .

A densidade de espiras enroladas começa mínima no centro e cresce segundo uma lei em cossenos, para possibilitar campo magnético uniforme dentro de um pequeno volume na região central, entre as duas bobinas do mesmo par. Alimentando-se este arranjo

com um duplo gerador de tensões triangulares (um para cada par de bobinas), gera-se um campo magnético que faz o feixe varrer toda a amostra.

Em sua tese de doutorado, o Prof. Hessel usou dois geradores comerciais de funções para este propósito. Com estes aparelhos, entretanto, a energia máxima com que se podia fazer medidas usando a varredura estava em torno de 5 keV. Como pretendíamos inicialmente utilizar energias maiores, construímos um duplo gerador de funções, especificamente para esta aplicação. Neste aparelho pode-se obter dois sinais independentes, sendo um numa faixa de frequência entre 10-40 Hertz e o outro numa faixa entre 800-2500 Hertz. O apêndice I mostra o esquema utilizado para um dos circuitos (o de baixa frequência); o outro é semelhante trocando-se apenas os valores de $C_1 = 56 \text{ nF}$ por $C_1 = 4,7 \text{ nF}$. Com este novo gerador, é possível agora varrer a amostra com elétrons de até 12 keV.

3.2.7 - A tela para visualização do feixe eletrônico.

A tela utilizada para a visualização do feixe é construída por polvilhação [8] de material catodo luminescente sobre um substrato de alumínio, onde foram torneadas várias pistas circulares concêntricas (figura 3.5).

O material catodo-luminescente utilizado, silicato de zinco fosforoso, é fornecido pela firma SIGMA Chemical Company

segundo número código Z4500. Como agregante usou-se o "collodium lustroso" dissolvido em butanol e acetato de metila nas proporções 9,4%, 22,6% e 68%, respectivamente.

O silicato de zinco fosforoso é branco, no seu estado natural e emite luz verde quando irradiado com elétrons. Como as pistas circulares de alumínio estão separadas umas das outras por pequenas paredes de alumínio, fica fácil determinar as dimensões aproximadas do quadro gerado pela varredura do feixe.

A tela está instalada na extremidade de um "feed-through" (figura 3.1), que permite deslocá-la e centralizá-la quer sobre a abertura sobre a amostra quer sobre a abertura sobre o copo de Faraday.

Figura 3.5 - Tela para visualização do feixe eletrônico.

3.2.8 - O bloqueador mecânico do feixe de elétrons e espaçador entre câmara de amostras e 2º anodo.

Quando iniciamos este trabalho, a câmara de amostras e o segundo anodo eram separados por uma válvula tipo gaveta, que permitia manter evacuada a região acima da câmara, quando esta era levada à pressão atmosférica (figura 3.6).

Figura 3.6 - Esquema da montagem utilizada antes da introdução do espaçador (vista frontal).

Nessa época estávamos preocupados em analisar o comportamento do acelerador de elétrons e de todo o sistema de medidas quando operando por períodos prolongados. Com isso, pretendíamos verificar se haveria necessidade de introduzir alguma melhoria ou modificação no conjunto.

Depois de algum tempo testando a estabilidade da corrente do feixe, começaram a aparecer pulsos periódicos na corrente, com os quais não podíamos conviver. Inicialmente atribuímos o problema ao sistema elétrico, porque os pulsos se manifestavam com uma frequência bem definida. Era como se um capacitor numa das diversas fontes utilizadas, estivesse com problemas ou a isolação em algum ponto do sistema elétrico estivesse sofrendo rupturas periódicas.

Depois de checados todos os equipamentos, suas ligações ao sistema, bem como interferências produzidas por outros equipamentos operando próximos ao nosso laboratório, nenhum problema pôde ser percebido; tudo parecia funcionar perfeitamente.

Um dia, observando simultaneamente o eletrômetro e o medidor de alto vácuo, começamos a suspeitar que o problema poderia estar relacionado com alguma possível variação periódica na pressão dentro do acelerador, pois, aparentemente, cada vez que aparecia um pulso na corrente o mesmo acontecia com a pressão. Para confirmar a suspeita, passamos então a registrar simultaneamente a corrente do feixe e a pressão, usando um registrador de dois canais. De fato, quando observamos os registros, notamos que os pulsos na corrente sempre estavam associados à variações bruscas na pressão. Restava, pois localizar o vazamento.

Usando um detetor de vazamentos (Leak Detector), testamos todo o canhão e não descobrimos nenhum furo. Pensamos então, estarem os pulsos ligados à evaporação de algum material utilizado no interior da câmara, que possuísse pressão de vapor próxima do valor a partir do qual começavam a aparecer os pulsos. Procurando na literatura [9], percebemos que esta era uma possibilidade muito remota. Admitimos então, novamente, a hipótese de vazamento e começamos a desmontar e testar o canhão parte por parte. Este procedimento nos

levou a descobrir que o problema estava na válvula de gaveta, pois quando ela foi retirada do acelerador o problema simplesmente desapareceu.

Figura 3.7 - Bloqueador mecânico e espaçador que substituiu a válvula de gaveta defeituosa.

Na impossibilidade de reparar ou substituir a válvula de gaveta que foi retirada, resolvemos simplesmente eliminá-la e colocar em seu lugar um espaçador, mantendo com isso o comprimento original do acelerador (Isto é importante pois está ligado ao sistema de varredura; quanto mais próximas as bobinas de varredura da amostra, maior é a tensão requerida nas bobinas para se varrer uma mesma área).

Por um lado a introdução deste espaçador, figuras 3.1 e 3.7, reduziu um pouco a vida do filamento [10,11] e aumentou o tempo de evacuação entre uma troca de amostra e outra, mas, por outro lado,

trouxe algum benefício. O primeiro deles foi a possibilidade de instalar o bulbo iônico no espaçador e passar a trabalhar com ele aterrado, ao contrário do que acontecia antes. Com isso pode-se medir a pressão do sistema durante todo o experimento, sem correr riscos. Houve portanto um ganho em segurança, tanto para o operador como para o aparelho de medida [12].

Além disso pudemos instalar no espaçador, um bloqueador mecânico para o feixe, que pode ser acionado manualmente sem quebrar o vácuo (figura 3.7). Até então o feixe vinha sendo bloqueado eletricamente, fazendo a grade moduladora ficar 30 volts mais negativa que o filamento. Efeitos capacitivos entretanto, não permitiam que a corrente do feixe assumisse seu verdadeiro valor imediatamente após o desbloqueio. Isto traz problemas toda vez que a corrente inicial é um dado importante a ser considerado, como por exemplo, nas medidas de emissão utilizando o método do pulso que foi descrito na seção 2.3.2

3.3 - Sistema de Medidas.

Os elementos necessários para efetuar um certo conjunto de medidas são instalados numa base experimental removível, que é mantida na extremidade inferior da câmara de amostras pela própria pressão atmosférica. As bases experimentais são projetadas para atender especificamente às necessidades de uma ou mais experiências, de modo que experiências diferentes podem eventualmente exigir bases diferentes.

A figura 3.8 mostra em detalhes a base experimental utilizada neste trabalho. Esta base, em particular, é composta basicamente

por um copo de Faraday, um suporte de amostras, um vibrador para o suporte de amostras e uma tampa com tela metálica.

Figura 3.8 - Base experimental utilizada neste trabalho.

3.3.1 - O copo de Faraday.

O copo de Faraday é utilizado para medir a corrente do feixe. Para isto o feixe é deslocado sobre o mesmo, aplicando-se uma tensão DC superposta a uma das tensões triangulares aplicadas nas bobinas responsáveis pela varredura.

Um copo de Faraday bem projetado deve 1) impedir a fuga de elétrons secundários e/ou terciários gerados em seu interior e 2) impedir a fuga de elétrons refletidos, pois a perda de qualquer um deles acarreta o cancelamento de um primário incidente. Para que esses efeitos sejam minimizados, duas providências costumam ser tomadas. A primeira é projetar um copo em que a profundidade seja bem maior que seu diâmetro, para garantir que o ângulo sólido através do qual escapam os elétrons refletidos seja pequeno (A literatura [13] recomenda que a profundidade do copo seja, no mínimo, 5 vezes maior que o seu diâmetro). A segunda providência é recobrir a abertura do copo com uma tela e uma tampa com uma abertura circular. O copo e a tampa são polarizados positivamente, enquanto a tela é mantida aterrada (figura 3.10). Desta forma o campo elétrico limitado pelo copo e pela tela impede que os elétrons secundários e/ou terciários escapem, enquanto que o campo entre a tela e a tampa impede que os elétrons gerados na tela e na tampa sejam atraídos para dentro do copo.

A corrente I_c medida no eletrômetro ligado em série com o copo de Faraday deve ser multiplicada por 2,25 para que seja obtida a corrente I_p associada aos elétrons incidentes sobre a amostra (2,25 é a razão entre as áreas da abertura sobre a amostra e sobre o copo de Faraday).

3.3.2 - O suporte de amostras.

O suporte de amostras, mostrado na figura 3.9, é constituído de uma base, onde é montado um eletrodo central que faz o contato elétrico com a amostra. Uma tampa rosqueada na base prende a amostra ao suporte e limita, ao mesmo tempo, a área irradiada à região central.

Figura 3.9 - Esquema do suporte de amostras utilizado.

Este suporte pode vibrar em frente da tela metálica, possibilitando com isso, a medida do potencial de superfície mesmo enquanto a amostra está sendo irradiada pelo feixe.

3.3.3 - O vibrador.

O suporte de amostras está fixo a uma haste, presa à armadura de um eletroimã (ver figura 3.8). Este conjunto tem a liberdade de oscilar verticalmente sob a ação de um campo magnético criado por uma bobina. Uma mola de aço garante a força restauradora do sistema oscilante. Cada vez que um pulso de corrente atravessa a bobina, a armadura, solidária à haste, é atraída pelo núcleo da bobina fazendo a distância entre a amostra e a tela metálica

variar. O sistema está construído de tal forma, que a distância do entreferro pode ser ajustada convenientemente para um melhor desempenho.

A bobina é alimentada por um gerador de pulsos que fornece também o sinal de referência para o amplificador lock-in. Estes pulsos podem ser controlados em amplitude, largura e frequência, possibilitando com isso ajustes na forma de onda gerada pelo capacitor vibrante, formado pela superfície superior da amostra e pela tela metálica.

3.3.4 - A tampa com a tela metálica - Medida do potencial de superfície.

A tela metálica, suspensa sobre a amostra, está presa na tampa que recobre todo o sistema de medidas e dela está eletricamente isolada com Teflon (figura 3.8). Nesta montagem a tela constitui uma das placas do capacitor vibrante, utilizado para medir o potencial de superfície da amostra. Para isto a amostra é posta a vibrar em frente da tela, que por sua vez, está ligada à terra através do resistor R de $1M\Omega$. À medida que a amostra se carrega, com a incidência do feixe eletrônico, uma corrente elétrica alternada começa a surgir no resistor R , gerando uma tensão AC, cujo valor eficaz pode ser medido por meio de um amplificador tipo lock-in, sintonizado em frequência com o oscilador que alimenta a bobina do eletroímã. Com esta técnica a evolução do potencial de superfície na amostra pode ser acompanhada facilmente, ligando-se a saída do amplificador lock-in a um

registrador.

A calibração do sistema é feita previamente, aplicando-se potenciais conhecidos na traseira de uma amostra descarregada [ref.3, p.133].

A tampa que recobre o sistema de medidas repousa sobre um envoltório cilíndrico metálico e dele se mantém isolada às custas de espaçadores de Teflon (não visíveis na figura 3.8). Ela pode ser polarizada ou ligada à terra diretamente.

O procedimento a ser adotado depende da medida ou do propósito que se tem em mente. Quando, por exemplo, se quer medir a corrente do feixe com o copo de Faraday (seção 3.3.1), é preciso impedir, para não comprometer a medida, que os elétrons secundários, gerados na tampa pela fração do feixe barrada por ela, sejam atraídos pelo copo (O feixe varre uma área retangular de $40 \times 80 \text{ mm}^2$ que é maior que a área da abertura circular sobre o copo ou sobre a amostra). Para evitar que isto aconteça, a tampa (na nossa montagem) é polarizada com +70 V (figura 3.10). Por outro lado, a tampa pode ser simplesmente aterrada quando se sabe, de antemão, que o potencial na superfície de incidência da amostra se mantém sempre negativo durante a irradiação, pois com este procedimento os secundários emitidos pela tampa não têm como alcançar a amostra e interferir com a medida.

Finalmente, para acompanhar a estabilidade da corrente que chega na amostra durante um experimento de longa duração, podemos monitorar a fração da corrente do feixe que é bloqueada pela tampa. Para isto a tampa deve ser ligada a uma bateria (+27 V) em série com um eletrômetro aterrado (ver figura 3.10).

3.4 - Esquema elétrico de todo sistema relacionado à base experimental.

Figura 3.10 - Esquema das ligações elétricas entre os vários equipamentos utilizados nas medidas e a base experimental.

3.5 - Sistema de Vácuo.

3.5.1 - O sistema de bombeamento.

O sistema de bombeamento para baixar a pressão no interior do acelerador é composto por uma bomba rotativa, uma bomba difusora

e um sistema de armadilhas (trap de nitrogênio e baffle) mostrados na figura 3.11.

Figura 3.11 - Esquema mostrando o sistema de bombeamento e o canhão de elétrons (vista lateral).

A bomba rotativa originalmente utilizada no trabalho do Prof. Hessel, foi substituída por outra de maior velocidade de bombeamento. A anterior, fabricada pela indústria nacional IBAV (Indústria Brasileira de Bombas de Vácuo), apresentava uma velocidade de bombeamento $12\text{m}^3/\text{hora}$. A nova bomba, adquirida com recursos da FAPESP e fabricada pela Edwards do Brasil, apresenta uma velocidade de bombeamento $25\text{m}^3/\text{hora}$ e pressão final de aproximadamente 10^{-3} torr (como a da IBAV).

Com esta substituição, o tempo requerido para se fazer o vácuo preliminar da câmara de amostra e acelerador (de uma atmosfera até 10^{-2} - 10^{-3} torr) passou de 20 a 30 minutos para 5 a 10 minutos. A

grande diferença entre estas duas bombas não está somente nas velocidades de bombeamento nominais (geralmente fornecidas para pressão atmosférica), mas sim na velocidade de bombeamento em função da pressão. Esta informação, desconhecida para o caso da bomba da IBAV, é importante pois a velocidade de bombeamento pode ser muito alta para altas pressões e cair rapidamente à medida que a pressão diminui, fazendo com que o tempo necessário para se obter a pressão desejada seja longo.

Com a introdução desta nova bomba torna-se também possível a instalação de uma bomba turbo-molecular que está disponível. Esta substituição possibilitará medidas de emissão secundária não somente em polímeros (como temos feito até o momento), mas também em metais, que são mais sensíveis à deposição de óleo oriundo da bomba difusora e à oxidação.

A bomba difusora empregada é a mesma utilizada no trabalho do Prof. Hessel. Ela também foi fabricada pela IBAV, apresenta uma velocidade de bombeamento de 600 l/s e permite chegar a uma pressão final da ordem de 10^{-7} torr. Esta bomba é ligada em série com a bomba rotativa através da válvula 2 e deve ser ligada à câmara de amostras através da válvula borboleta, se a mesma estiver a uma pressão entre 10^{-2} e 10^{-3} torr.

O baffle (do tipo Chevron com disco central bloqueante) [14], instalado logo acima da bomba difusora é o primeiro elemento responsável pelo bloqueio do vapor de óleo proveniente da bomba difusora. Suas partes internas são refrigeradas à água, de forma a manter sua temperatura bem abaixo das utilizadas na bomba difusora. Acima do baffle encontra-se o trap de nitrogênio. Sua função é capturar as moléculas de vapor de óleo que conseguiram passar pelo baffle. Este elemento possui um reservatório de

nitrogênio de aproximadamente 2,2 litros que deve ser cheio apenas quando a pressão for da ordem de 10^{-2} - 10^{-3} torr no máximo.

3.5.2 - Sensores de pressão.

O controle de pressão do acelerador é feito através de um medidor fabricado pela Varian (modelo 843), que possui dois sensores para medida de baixo vácuo (1 atm até 10^{-3} torr) tipo termopar e um sensor tipo bulbo iônico para medidas entre 10^{-4} e 10^{-8} torr. A distribuição destes sensores no acelerador está mostrada na figura 3.11. A introdução neste trabalho do sensor próximo à bomba rotativa, possibilita verificar o funcionamento da mesma e também a ocorrência de vazamentos na linha de baixo vácuo, entre as válvulas 1 e 2 (fig. 3.11).

3.5.3 - Procedimento para evacuação da câmara de amostra e acelerador.

A evacuação de todo o acelerador é feita segundo o procedimento padrão descrito abaixo (Tomando-se como referência a figura 3.11).

1 - Verificar se todas as válvulas estão fechadas (1, 2 e borboleta). Ligar a água para refrigeração da difusora e do baffle.

2 - Ligar bomba rotativa e também o medidor de baixo vácuo (tecla "on" do medidor Varian 843). A bomba deverá permanecer em fase de aquecimento por 5 a 10 minutos e a pressão, ao final deste período no medidor 2, deverá estar em torno de 10^{-3} torr, caso contrário haverá problemas com a bomba rotativa ou

na linha de baixo vácuo (entre a bomba e as válvulas 1 e 2).

3 - Abrir a válvula 2 ligando a bomba rotativa à bomba difusora. Esperar a pressão do medidor 2 cair para aproximadamente 10^{-2} torr e ligar a bomba difusora, observando um período de aquecimento de aproximadamente 40 minutos. Encher o trap de nitrogênio durante este período.

4 - Fechar a válvula 2 e abrir a válvula 1 (antes porém verificar se o parafuso de entrada de ar que fica na lateral da câmara de amostras, está fechado). Esperar a pressão medida pelo sensor 1 cair para 10^{-2} a 10^{-3} torr.

5 - Uma vez obtida a pressão na faixa de 10^{-2} - 10^{-3} torr na câmara de amostras e acelerador, fechar a válvula 1 e abrir a válvula 2.

6 - Depois de aberta a válvula 2 (ligando a bomba rotativa à difusora) aguardar aproximadamente 1 minuto e abrir a válvula borboleta, ligando a seguir o medidor de alto vácuo (bulbo iônico). Esperar a pressão cair para 10^{-6} - 10^{-7} torr antes de ligar o filamento.

7 - Cuidar para que o trap de nitrogênio fique sempre cheio.

Para abrir a câmara para troca da amostra, deve-se desligar o filamento, o medidor de alto vácuo (bulbo iônico) e todas as fontes responsáveis pela aceleração dos elétrons e polarização da amostra. Fecha-se então a válvula borboleta, mantendo a válvula 2 aberta, e injeta-se ar no interior do sistema. A entrada do ar deve ser lenta pois, caso contrário a tela para visualização do feixe pode se danificar.

Depois de trocada a amostra deve-se iniciar o processo de evacuação a partir do passo Nº 4.

Ao término das medidas, deve-se proceder da seguinte maneira, para desligar todo o sistema:

- a) Desligar todas as fontes, medidores, equipamentos de medidas etc.
- b) Fechar a válvula borboleta, desligar a alimentação da bomba difusora, ligar a água para a refrigeração da base da difusora e aguardar aproximadamente 30 minutos para que a mesma se resfrie. Depois deve-se fechar a válvula 2, desligar a bomba rotativa e fechar a água para a refrigeração.

3.6 - Amostras Utilizadas.

Utilizamos dois tipos de material, o Teflon® FEP (copolímero tetrafluoretileno-hexafluorpropileno) e Mylar C (PET) (polietileno-terafitalato). Suas fórmulas químicas são respectivamente [15]:

e

As amostras, retiradas de folhas fornecidas pela DU PONT, são lavadas em álcool etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e, posteriormente, montadas em bastidores. Em seguida o bastidor é colocado num suporte apropriado para que possa ser levado para a evaporadora de metais, onde um eletrodo de alumínio será depositado em uma de suas faces. A figura 3.12 mostra em esquema a amostra presa ao bastidor e a máscara utilizada para a evaporação do eletrodo de alumínio.

As amostras de Teflon® FEP e Mylar C utilizadas neste trabalho tinham espessura de 25 μm e 23 μm , respectivamente.

O diâmetro da amostra depois de presa ao bastidor é de 43 mm, que corresponde ao diâmetro interno do bastidor. O eletrodo central tem um diâmetro de 30 mm.

Figura 3.12 - Máscara utilizada para deposição do eletrodo de alumínio.

3.6.1 - Tratamento térmico.

Algumas das amostras de Teflon® FEP utilizadas, foram tratadas

termicamente em uma estufa. Este procedimento foi realizado depois da amostra ter seu contato de alumínio depositado. Neste tratamento a amostra foi colocada dentro de uma estufa a uma temperatura entre 180°C e 200°C, por um período de 24 horas. Depois deste período a amostra era resfriada lentamente (3 horas aproximadamente) até chegar na temperatura ambiente.

3.6.2 - Tratamento com bombardeio iônico.

Este tratamento, realizado apenas com as amostras de Teflon® FEP de 25 μm de espessura, foi realizado no interior da mesma evaporadora de metais utilizada para a deposição do eletrodo de alumínio. Depois de depositado o eletrodo de alumínio a amostra era submetida ao bombardeio iônico (glow discharge), por aproximadamente 10 minutos.

CAPÍTULO IV

Resultados Experimentais.

4.1 - Introdução.

No capítulo II, discutimos como carregar positiva ou negativamente uma amostra de material isolante a uma diferença de potencial predeterminada. No primeiro caso (seção 2.5.1) a energia efetiva dos elétrons incidentes E_{ef} crescia desde um valor inicial dado por $E_p + eV_r$ até um valor final igual a E_{II} ; no segundo (seção 2.5.3), E_{ef} decrescia desde um valor inicial igual a E_p até um valor final dado por E_{II} . Quando E_{ef} atingisse o valor E_{II} , o carregamento, em princípio, deveria cessar, pois $\sigma = 1$ e $I(t) = 0$, e o potencial de superfície deveria estabilizar-se em torno de um valor V_{sf} dado pela equação 15 ou 18, que são idênticas.

Mas, na realidade, tanto a energia efetiva como o potencial de superfície aproximam-se, respectivamente, de E_{II} e V_{sf} de modo exponencial (ver capítulo V), de maneira que esses valores devem ser encarados como limites que seriam alcançados somente num tempo infinito. Por isso, experiências desse tipo são encerradas ao se constatar que o potencial de superfície está praticamente estabilizado, por algum tempo, em torno de um certo valor e que a corrente (decrecente) através da amostra já é suficientemente pequena para, uma vez continuando com a irradiação, alterar de

maneira significativa aquele valor do potencial de superfície.

Neste capítulo, vamos mostrar o que acontece quando, ao invés de encerrarmos o experimento logo que um estado aparentemente estacionário tenha sido atingido, prosseguimos com a irradiação por mais algumas horas.

4.2 - Resultados obtidos com amostras de Teflon® FEP carregadas negativamente.

Começando com uma amostra inicialmente descarregada e aterrada ($V_{si}=0$), ajustamos o feixe com uma energia $E_p > E_{\Pi}$. Nestas condições, o número dos elétrons emitidos é menor que o número dos incidentes ($\sigma < 1$), a amostra começa a carregar-se negativamente, o potencial

Figura 4.1 - Diagramas mostrando a) as condições iniciais escolhidas para um carregamento negativo e b) o potencial de superfície esperado após o aterramento.

de superfície fica cada vez mais negativo e, como consequência, a energia efetiva (E_{ef}) dos incidentes, dada por $E_{ef} = E_p + eV_s$, decresce. O processo, em princípio, encerrar-se-á quando a energia efetiva dos incidentes for igual a E_{II} , ou quando o potencial de superfície alcançar o valor $V_s = (E_{II} - E_p)/e$ (equação 18). Nesse momento, a corrente através da amostra deve ser igual a zero, pois $\sigma = 1$. A figura 4.1 resume esquematicamente as condições iniciais e o valor do potencial de superfície esperado ao final do processo de carga, para uma das experiências realizadas, admitindo como 1880 eV o valor da energia do segundo ponto de cruzamento para o Teflon^{*} FEP [Ref.3, p.190].

A figura 4.2 mostra o potencial $V_s(t)$ na superfície de incidência e a corrente $I(t)$ através da amostra quando carregada conforme as condições estabelecidas na figura 4.1.

A corrente, no início do processo, torna-se cada vez menos negativa (seu módulo decresce), ao mesmo tempo que o potencial de superfície $V_s(t)$ torna-se mais negativo. Mas, seis minutos depois de iniciada a irradiação, o potencial de superfície está praticamente estabilizado e assim permanece por mais 15 minutos. O módulo da corrente, por sua vez, cai 3 ordens de grandeza nos primeiros 10 minutos e para $t = 20$ min está em 5×10^{-13} A, um valor cerca de 5000 vezes menor que o inicial. Em situações normais, a experiência seria encerrada nesse instante, pois a corrente já é suficientemente pequena para poder alterar de maneira significativa o valor do potencial de superfície. Se, por exemplo, ela se estabilizasse em -5×10^{-13} A por um período de uma hora, o potencial na superfície de incidência da amostra, cuja capacitância é aproximadamente igual a 0,5 nF, se alteraria apenas 3,6 volts. (De qualquer forma, aceitando a previsão teórica, a experiência terá

Figura 4.2 - Potencial de superfície ($\square$) e corrente ($\bullet$) através de uma amostra de Teflon® FEP aterrada e irradiada com elétrons de 2,2 keV.

de ser interrompida em algum instante, pois, de acordo com ela, o tempo necessário para a amostra carregar-se completamente é infinito, uma vez que $V_s(t)$ e $I(t)$ aproximam-se respectivamente, de $(E_{II} - E_p)/e$ e zero, de uma maneira assintótica (ver capítulo V)).

Assim, se a experiência fosse encerrada no instante $t = 10$ min, quando $V_s = -340$ V, encontraríamos para E_{II} (equação 20), o valor de 1860 eV, que estaria próximo do valor esperado. Entretanto, como o objetivo inicial de nosso trabalho era investigar a corrente de condução (I_c) através da amostra decidimos continuar a irradiação pois, se há uma corrente de condução I_c , ela é uma componente de $I(t)$ e portanto $I(t)$ deve tender para I_c e não para zero como prevê a teoria para o caso de uma amostra de material isolante perfeito. Procedendo desta forma, verificamos

que, surpreendentemente, ao invés de decrescer o módulo da corrente passa a crescer e após 2 horas de irradiação, estabiliza-se num valor próximo de 6×10^{-12} A. O potencial de superfície, que estava estabilizado, volta a ficar, como consequência, mais negativo. Tudo se passa, portanto, como se o valor de $E_{II} = E_p + eV_{sf}$ estivesse se deslocando para a esquerda no eixo de energia, ou seja, como se estivesse variando com a dose de irradiação absorvida [Ref.7, p.220-222].

Quando observamos, pela primeira vez, o comportamento de $I(t)$ e $V_s(t)$ descrito acima, chegamos a suspeitar que houvesse algum problema com o canhão ou com os sistemas de medida, apesar do potencial de superfície estar variando de maneira consistente com a corrente através da amostra. (Por exemplo, a corrente do feixe poderia ter subido inesperadamente danificando de forma irreversível a amostra). Por causa disso, passamos a controlar, com maior rigor e mais frequentemente tanto a estabilidade do capacitor vibrante responsável pela medida de $V_s(t)$ como a estabilidade da corrente do feixe.

A medida fornecida pelo lock-in (acoplado ao capacitor vibrante) pode ser verificada facilmente. Suponhamos, por exemplo, que num certo instante, o lock-in está indicando um valor de -800 V para V_s . Bloqueando, então, o feixe e polarizando a amostra com +800 V, o lock-in deverá indicar um valor igual a zero, pois agora o campo entre a

Figura 4.3 - Esquema mostrando que o potencial de superfície pode ser anulado pela fonte V_r .

superfície da amostra e a tela metálica é nulo (figura 4.3). Procedendo desta forma, pudemos constatar por mais de uma vez que o capacitor vibrante estava funcionando perfeitamente bem.

Por sua vez, a estabilidade da corrente do feixe pode ser controlada monitorando a fração dela que é bloqueada pela tampa com abertura, que fica logo acima da amostra (ver figura 3.10). Este procedimento, por exemplo, foi adotado no decorrer de toda experiência (duração aproximada de 13 horas) que nos forneceu os dados para a figura 1.

Com esses cuidados, pudemos descartar as hipóteses que relacionavam o comportamento inesperado de $I(t)$ e $V_s(t)$ com falhas no canhão ou sistemas de medidas e aceitar com mais confiança aquela que atribuía esse comportamento a um possível deslocamento de E_{II} para a esquerda no eixo da energia. Restava saber o que estaria provocando este deslocamento. Estaria havendo uma modificação estrutural na superfície da amostra ou estaria ocorrendo uma contaminação na superfície com o passar do tempo?

A segunda hipótese está relacionada com uma possível contaminação da superfície de incidência provocada pelo óleo da bomba difusora que usamos para fazer o alto-vácuo. A energia E_{II} do óleo utilizado é cerca de 1000 eV [16]. Se esse óleo se depositar lentamente sobre a amostra, a longo prazo a superfície apresentará uma resposta, em termos de emissão, que estará entre aquelas apresentadas pelo óleo e pelo Teflon. Isto explicaria porque a energia associada ao 2º ponto de cruzamento do Teflon continuava decrescendo continuamente. Neste caso, se a irradiação se prolongasse indefinidamente, poderíamos chegar ao E_{II} do óleo (assumindo que a espessura da camada de óleo possa crescer até algumas centenas de ângstrons). No entanto, em vez de prolongar a

irradiação, decidimos adotar um procedimento que nos pareceu mais conclusivo, para verificar a hipótese da possível contaminação da superfície pelo óleo.

Levamos para a câmara de amostras uma amostra de Teflon® FEP que acabara de ser metalizada. Depois que a pressão atingiu a faixa de 10^{-7} torr, determinamos E_{II} (ver seção 2.7) logo após o potencial de superfície se estabilizar. Obtivemos o valor de 1850 eV. Em seguida a amostra foi descarregada, usando o próprio feixe (ver seção 2.6), e a experiência foi repetida. Novamente obtivemos o valor de 1850 eV. A amostra foi então descarregada e deixada em repouso na câmara (estando o feixe desligado) sob pressão da ordem de 10^{-7} torr (portanto com a bomba difusora ligada), por um período de 72 horas. Decorrido esse tempo, a medida foi refeita. Novamente voltamos a encontrar o valor 1850 eV. Este procedimento foi repetido, deixando agora em repouso por 72 horas, sob pressão da ordem de 10^{-7} torr, uma amostra carregada; novamente voltamos a encontrar o valor 1850 eV. Com estes resultados descartamos a hipótese da contaminação pelo óleo; isto é, a contaminação não explica o deslocamento de E_{II} para a esquerda, no eixo da energia.

A primeira hipótese está relacionada com uma possível modificação na superfície do polímero, provocada pelo bombardeio eletrônico prolongado ou, mais especificamente, pela dose de irradiação absorvida. Tendo em vista que a energia com a qual estamos trabalhando é suficiente para romper ligações nas cadeias do polímero, esta é uma hipótese não só razoável como também interessante. Este ponto, todavia, ainda está sob investigação.

4.3 - Resultados obtidos com amostras de Teflon® FEP carregadas positivamente.

Para carregar positivamente uma amostra (inicialmente descarregada), devemos polarizar negativamente a sua face metalizada. Se o potencial de polarização (V_r) for escolhido de tal modo que a energia efetiva inicial dos incidentes, dada por $E_{efi} = E_p + eV_r$, esteja entre E_I e E_{II} , a amostra começará a carregar-se positivamente, pois neste caso o número dos emitidos será maior que o número dos incidentes (seção 2.5.1). No início da irradiação o potencial de superfície é igual a V_r , uma vez que a espessura da amostra é sempre muito menor que a distância entre a face metalizada e a tela colocada acima dela. No decorrer do carregamento, o potencial de superfície fica cada vez mais positivo (menos negativo) e, como consequência, a energia efetiva dos incidentes, dada por $E_{ef} = E_p + eV_s$ (equação 3), aumenta. Se $E_p > E_{II}$, o carregamento cessará quando $E_{ef} = E_{II}$ ou quando $V_s = (E_{II} - E_p)/e$ (equação 15). Nesse momento a corrente $I(t)$ através da amostra deverá ser igual a zero (Na realidade, $V_s(t)$ e $I(t)$ aproximam-se, respectivamente, de $(E_{II} - E_p)/e$ e zero, de maneira assintótica).

A figura 4.5 mostra como varia, dez minutos depois de iniciada a irradiação, o potencial de superfície $V_s(t)$ e a corrente $I(t)$ que atravessa a amostra quando esta é carregada de acordo

Figura 4.4 - Diagrama mostrando a condição inicial utilizada para o carregamento positivo.

com as condições estabelecidas no esquema da figura 4.4.

Figura 4.5 - Curvas da corrente (●) e do potencial de superfície (□) para uma amostra de Teflon® FEP polarizada com $V_r = -700$ V e irradiada com elétrons de 2000 eV.

Em situações normais, a experiência seria encerrada depois de 30 minutos de irradiação, pois nesse instante a corrente é praticamente zero e o potencial de superfície já está estabilizado em torno de -150 V. De acordo com a teoria, portanto, o carregamento deveria cessar (ver seção 2.5.1 - 1ª maneira).

Se isto for feito, encontraremos para E_{II} o valor de 1850 eV (equação 20). Entretanto, continuando com a irradiação, verifica-se que a corrente, inicialmente positiva, decresce continuamente, passa pelo zero e inverte de sentido, isto é, de positiva passa para negativa. Consequentemente o potencial de superfície, que estava estabilizado em -150 V volta a ficar mais negativo. Isto significa dizer que a energia efetiva dos incidentes, dada por

$E_{ef} = E_p + eV_s$, cresce desde um valor inicial de 1300 eV até um máximo de 1850 eV e depois passa a decrescer; a amostra, portanto, carrega-se positivamente no período de 0 a 30 minutos e depois começa a descarregar-se. Em outras palavras: A energia efetiva estava, inicialmente, estabilizada no valor de $E_{II} = 1850$ eV. Se E_{II} se desloca continuamente para a esquerda com a irradiação prolongada, a energia efetiva fica maior que E_{II} e, como resultado o número dos emitidos passa a ser menor que um. A amostra começa, então, a carregar-se negativamente (ou descarregar-se, pois estava carregada positivamente) (Ver seção 2.5.3). Isto, nos parece, é uma prova definitiva de que E_{II} realmente desloca-se para a esquerda (no caso do Teflon), quando a amostra é submetida a uma irradiação prolongada. Na realidade, este resultado deveria ser esperado, se a explicação dada na seção anterior for aceita. O fato de tê-lo observado reforça a hipótese de que E_{II} sofreu um deslocamento.

4.4 - Curvas de emissão obtidas a partir de uma amostra de Teflon^{*} FEP que foi submetida a diferentes doses de irradiação eletrônica.

Admitindo-se o deslocamento de E_{II} , é de se esperar, também, que toda a curva de emissão tenha se alterado. Não há razão para supor que apenas a energia associada ao segundo ponto de cruzamento (que é um ponto da curva $\sigma x E$) sofra alteração. Por outro lado, se a alteração é função da dose de irradiação absorvida, diferentes doses provocarão diferentes alterações. As curvas de emissão mostradas na figura 4.6, obtidas pelo método do pulso (Ver seção

2.3.2) a partir de uma amostra que havia absorvido sucessivamente 3 diferentes doses de irradiação eletrônica (ver apêndice II), confirmam essas previsões.

Figura 4.6 – Curvas de emissão obtidas pelo método do pulso, a partir de uma amostra de Teflon® FEP submetida a 3 diferentes doses de irradiação eletrônica.

4.5 - Outros processos que alteram o valor da energia do segundo ponto de cruzamento.

Os resultados apresentados até agora revelam que a irradiação prolongada pode modificar o valor de E_{II} , e, como consequência toda a curva de emissão do Teflon® FEP. Este fenômeno deve-se, muito provavelmente, à mudanças estruturais na superfície

do material provocadas pelo feixe eletrônico. Como existem outros processos que modificam a superfície dos materiais poliméricos [17,18] é interessante verificar se o valor de E_{II} medido após o material ter sido submetido a algum tratamento específico também apresenta um valor diferente daquele medido antes do material ter sido tratado.

4.5.1 - O valor de E_{II} para uma amostra de Teflon® FEP tratada termicamente.

De um modo geral, o tratamento térmico ou temperaturas elevadas alteram as propriedades da maioria dos polímeros. Para verificar a influência do tratamento térmico sobre a emissão, medimos a energia E_{II} de uma amostra de Teflon® FEP de 25 μm de espessura, depois de ter sido tratada termicamente, conforme descrito na seção 3.6.1.

Para isso, a amostra, inicialmente descarregada mas polarizada com -800 V, foi irradiada com elétrons de 2500 eV. Nestas condições, começou a carregar-se positivamente, indicando que a E_{eff} estava entre E_I e E_{II} , e o potencial de superfície ficou cada vez menos negativo até estabilizar-se em torno do valor -475 V.

A figura 4.7 mostra a situação no início e no término do carregamento (A experiência foi interrompida antes que a dose de irradiação absorvida alterasse significativamente as características de emissão do material).

O valor de E_{II} , calculado pela equação 20, resulta então igual a 2025 eV, maior, portanto, que o valor (1880 eV) de E_{II} de uma amostra não tratada termicamente do mesmo material.

Figura 4.7 - Diagramas mostrando as condições a) no início da irradiação e b) após aterramento, numa experiência para determinação de E_{II} .

4.5.2 - O valor de E_{II} para uma amostra de Teflon® FEP tratada com bombardeio iônico.

Nestas medidas, utilizamos amostras de $25 \text{ } \mu\text{m}$ de espessura tratadas conforme descrito na seção 3.6.2.

Determinando E_{II} , de forma semelhante à descrita na seção 4.5.1, encontramos agora um valor a 1660 eV .

Alterações nas propriedades de superfície do Teflon® FEP tratado com bombardeio iônico foram observadas por R.A.Moreno e colaboradores [19], quando estudaram a influência que tal tratamento exercia sobre a injeção de portadores (no caso buracos) em amostras de espessuras variadas. Os resultados obtidos por eles parecem indicar que o bombardeio iônico quebra as moléculas da superfície do polímero. Nossas medidas reforçam a suspeita de que realmente ocorrem mudanças na superfície, embora ainda não saibamos a natureza dessas modificações.

4.6 - O deslocamento de E_{II} em amostras de Mylar C quando submetidas à irradiações prolongadas.

Tendo observado o deslocamento de E_{II} em amostras de Teflon® FEP quando submetidas à irradiações prolongadas, restava saber se o mesmo ocorria com outros materiais isolantes. Para verificar esta possibilidade utilizamos amostras de Mylar C (de 23 μm de espessura) que também é um isolante quase tão bom quanto o Teflon. A energia do 2º ponto de cruzamento deste material, determinada de acordo com as recomendações feitas na seção 2.7 é igual a 930 eV.

4.6.1 - Resultados obtidos com amostra carregada negativamente.

Uma amostra de Mylar C descarregada e aterrada foi irradiada com elétrons de 1500eV. Como essa energia é maior que a energia do 2º ponto de cruzamento do Mylar C, a amostra começou a carregar-se negativamente. A figura 4.8 mostra esquematicamente as condições iniciais escolhidas.

A figura 4.9, por sua vez, mostra a corrente I

Figura 4.8 - Condições iniciais utilizadas para o carregamento negativo de uma amostra de Mylar C.

através da amostra e o potencial de superfície em função do tempo, dez minutos após o feixe ter sido liberado. Durante os primeiros 20 minutos, contados a partir de $t=10$ minutos, o potencial de superfície permanece praticamente estabilizado em torno de -580 V e a corrente tende a zero.

Se nossa intenção fosse apenas determinar E_{II} antes que a irradiação provocasse qualquer alteração na amostra, o experimento seria encerrado e a equação 20 nos conduziria ao valor $E_{II} = 920$ eV para a energia do 2º ponto de cruzamento do Mylar C, um valor próximo do esperado.

Figura 4.9 – Curvas da corrente através da amostra (●) e do potencial de superfície (□) obtidos a partir de uma amostra de Mylar C que está sendo carregada negativamente.

No entanto, prosseguindo com a irradiação, a corrente passa pelo zero e inverte seu sentido em $t \approx 28$ minutos. O potencial de superfície, como consequência, começa a ficar cada vez menos

negativo (diminui em módulo), um indício de que a energia E_{II} está aumentando (ver eq. 20) com o tempo de exposição à irradiação.

Depois de 16 horas de irradiação contínua, a corrente é novamente igual a zero. Isto nos mostra que as modificações na amostra responsáveis pelo deslocamento de E_{II} , quaisquer que tenham sido, estão chegando ao fim. Nesse momento o valor de E_{II} é igual a 1020 eV; 100 eV maior que o valor inicial. O deslocamento de E_{II} , portanto, ocorreu no sentido oposto aquele verificado em condições semelhantes no Teflon® FEP.

4.6.2 - Resultados obtidos com amostra carregada positivamente.

Figura 4.10 - Condições iniciais utilizadas no carregamento positivo de uma amostra de Mylar C.

A figura 4.11 mostra, dez minutos depois do feixe ter sido liberado, como variam a corrente através da amostra e o potencial de superfície, quando é carregada positivamente segundo as condições estabelecidas na figura 4.10.

Entre 10 e 30 minutos o potencial de superfície permanece praticamente estabilizado em torno do valor -535 V, de modo que a energia do 2º ponto de cruzamento deve estar próxima de 965 eV. Decorridos 30 minutos de irradiação, o potencial de superfície torna a subir (diminui em módulo), um indício de que a energia do 2º ponto de cruzamento está se

deslocando. Várias horas depois a corrente volta a decrescer de forma mais acentuada e o potencial de superfície estabiliza-se em torno de -450 V, indicando que a energia do 2º ponto de cruzamento subiu para 1050 eV; 85 eV, portanto, acima do valor inicial. Estes resultados confirmam, a grosso modo, aqueles obtidos na seção anterior.

Figura 4.11 - Curvas da corrente (●) e do potencial de superfície (□) obtidas a partir de uma amostra de Mylar C (PET) que está sendo carregada positivamente.

4.7 - A corrente através de uma amostra de Teflon® FEP carregada positivamente em condições em que o mecanismo de auto-regulação pode atuar.

Nas experiências de carregamento, tanto negativo como positivo, que relatamos nas seções anteriores, as condições

iniciais foram estabelecidas de modo a permitir que a energia efetiva E_{ef} dos elétrons incidentes atingisse o valor de E_{II} , se a irradiação se prolongasse indefinidamente. Nesta seção, vamos mostrar o que acontece com a corrente através de uma amostra de Teflon® FEP numa situação em que a E_{ef} é forçada a estabilizar-se em torno de um valor abaixo de E_{II} por força do mecanismo de auto-regulação.

Para criar uma situação desse tipo, escolhemos os parâmetros indicados na figura 4.12(a).

Figura 4.12 - Diagramas mostrando o carregamento positivo de uma amostra de Teflon® FEP, a) início e b) final, numa situação em que o mecanismo de auto-regulação pode atuar.

Nestas condições, o mecanismo de auto-regulação é deflagrado no final do processo de carregamento, isto é, o potencial de superfície estabiliza-se num valor um pouco acima de zero volts, uma vez que os parâmetros acima foram escolhidos de modo a satisfazer às condições $E_I < E_{ef} < E_{II}$ e $E_p < E_{II}$ (ver seção 2.4). Neste caso, como a diferença de potencial a que fica submetida a amostra, que se comporta como um capacitor, permanece constante no final do

processo, é de se esperar (admitindo-se que não haja corrente de condução) que a corrente através da mesma aproxime-se rapidamente de zero, pois o mecanismo de auto-regulação atua num tempo relativamente curto [Ref.3, p.50].

A figura 4.13 nos mostra como varia, de fato, a corrente através da amostra de Teflon® FEP enquanto está sendo carregada positivamente segundo as condições estabelecidas na figura 4.12(a). Como vemos, o comportamento não é o esperado. Duas horas depois de iniciada a irradiação, seu valor ainda é maior que 1×10^{-12} A e assim permanece por mais 4 horas.

Figura 4.13 - Corrente através de uma amostra de Teflon® FEP carregada positivamente, numa situação em que o mecanismo de auto-regulação está atuando.

Se a irradiação tivesse sido interrompida em $t \cong 6$ horas, poderíamos ter chegado à mesma conclusão a que chegaram Gross e colaboradores durante uma experiência similar [1], ou seja, que a

corrente tendia para um valor acima de zero.

No entanto, prosseguindo com a irradiação, a corrente não só vai para zero como também inverte seu sentido em $t \cong 6h 40 \text{ min.}$ A partir desse instante seu módulo cresce por algum tempo e depois volta a decrescer, tendendo a zero.

A justificativa para esse comportamento também pode ser dada a partir do deslocamento de E_{II} . Até $t = 6h$ a energia efetiva $E_{ef} = E_p$ estava abaixo de E_{II} , satisfazendo, portanto, à condição que permitia o mecanismo de auto-regulação atuar (na realidade, a corrente deveria ser zero enquanto o mecanismo de auto-regulação está atuando; uma possível explicação para o fato de isto não acontecer será dada no capítulo V). Embora durante todo esse tempo o potencial de superfície permanecesse estabilizado em torno de $0^+ V$, as modificações na superfície, provocadas pelo feixe eletrônico e responsáveis pelo deslocamento de E_{II} , continuavam ocorrendo. Essas modificações chegaram a um tal ponto que E_{II} igualou E_p . Nesse momento, $I(t) = 0$, pois $\sigma = 1$.

O fato da corrente ter-se tornado negativa é um indício de que E_{II} continuou variando, enquanto a energia efetiva E_{ef} permaneceu maior que E_p . A amostra começou a se carregar negativamente e, como consequência, o potencial de superfície ficou cada vez mais negativo. A energia efetiva, portanto, dada por $E_{ef} = E_p + eV_s$, decresceu. Enquanto E_{II} decrescia mais rapidamente do que E_{ef} , a corrente permanecia negativa; quando E_{II} parou de variar, $E_{ef} \rightarrow E_{II}$ e $I(t) \rightarrow 0$.

CAPÍTULO V

Análise e Discussão dos Resultados.

5.1 - A energia E_{II} em função da carga que incide na amostra por unidade de área.

As medidas apresentadas no capítulo IV indicam que a energia associada ao 2º ponto de cruzamento na curva de emissão varia com o tempo de exposição à irradiação eletrônica. Essa variação, no entanto, não deve ocorrer indefinidamente, uma vez que E_{II} parece tender a um valor final depois de um longo tempo de exposição à irradiação.

No caso do Mylar, isto pode ser percebido imediatamente, analisando-se as figuras 4.9 e 4.11. Em ambas, a corrente aproxima-se de zero e o potencial de superfície mostra-se praticamente estabilizado depois de 16 horas de exposição à irradiação, um indício de que E_{II} está chegando a um valor final. Se admitirmos que o deslocamento de E_{II} deve-se à modificações na superfície da amostra provocadas pela ação do feixe eletrônico, podemos esperar também que estas modificações estejam chegando ao fim.

O fato da energia E_{II} do Teflon tender a um valor final, pode ser percebido mais claramente se construirmos o gráfico de E_{II} em função da carga que incide na amostra por unidade de área. Isto foi feito na figura 5.1, tomando-se o dados de três experiências realizadas com amostras de Teflon® FEP. Se a curva, nesta figura, for extrapolada, encontraremos um valor final em torno de 1360 eV

para a energia E_{II} do Teflon. Este resultado está de acordo com aqueles que encontramos logo no início do nosso trabalho, quando as experiências ainda não eram bem controladas e nem sabíamos exatamente o que estava ocorrendo.

Figura 5.1 - Energia E_{II} em função da carga que incide na amostra por unidade de área.

5.2 - O decaimento exponencial da energia efetiva, do potencial de superfície e da corrente no final de um carregamento.

Por mais de uma ocasião no decorrer da exposição deste trabalho, chamamos a atenção para o fato de que, em princípio e sob certas condições, a energia efetiva $E_{ef}(t)$, o potencial de superfície $V_s(t)$ e a corrente $I(t)$ através da amostra deveriam aproximar-se, respectivamente, de E_{II} , V_{sf} e 0 de um modo assintótico, na fase final de um carregamento por feixe eletrônico (Ver Cap. 1 e seções 2.5 e 4.1).

O comportamento assintótico destes parâmetros, quando o carregamento está atingindo um estado estacionário, pode ser mostrado analiticamente. De fato, para pequenos intervalos de energia em torno de E_{II} , a curva $\sigma \times E$ pode ser aproximada por uma reta. A equação da reta passando pelo 2º ponto de cruzamento, representado por $0'$ na figura 5.2, é dada por $\sigma - 1 = -\alpha(E - E_{II})$ ou

$$1 - \sigma = \alpha(E - E_{II}) \quad , \quad (21)$$

onde α é uma constante positiva.

Figura 5.2 - Reta passando pelo 2º ponto de cruzamento da curva de emissão.

Por outro lado, a corrente que atravessa a amostra é dada pela equação 7, que repetimos abaixo:

$$I(t) = I_p(1 - \sigma) \quad . \quad (22)$$

Das equações 21 e 22 resulta, então,

$$I(t) = \alpha I_p(E - E_{II}) \quad . \quad (23)$$

Se U é a diferença de potencial a que está submetida a amostra, que se supõe ter uma capacitância C constante, e se a corrente de condução puder ser desprezada, a corrente $I(t)$ através da amostra pode ser escrita também como CdU/dt . Agora, para fixar

as idéias, consideremos uma amostra aterrada e inicialmente descarregada sendo carregada negativamente com elétrons de energia $E_p > E_{II}$. Neste caso, $U = V$, e $I(t) = CdV_s/dt$ ou $I(t) = (C/e)dE/dt$, uma vez que $E = E_p + eV_s$. (Aqui e no restante da exposição a energia efetiva E_{ef} será representada, por comodidade, simplesmente por E).

Comparando esta expressão para a corrente com a eq.23, resulta

$$\frac{C}{e} \frac{dE}{dt} = \alpha I_p (E - E_{II}) \quad . \quad (24)$$

Integrando esta equação, obtemos

$$e^{-\beta(t-t_0)} = \frac{E - E_{II}}{E_0 - E_{II}} \quad (\text{para } E \neq E_{II}), \quad (25)$$

onde t_0 representa o instante em que a energia efetiva assumiu um valor $E_0 = E_p + eV_{s0}$ próximo de E_{II} e onde a constante β positiva é dada por

$$\beta = -\frac{\alpha e I_p}{C} \quad . \quad (26)$$

Esta equação nos mostra que a energia efetiva dos incidentes tende para E_{II} quando $t \rightarrow \infty$.

Substituindo E e E_0 da eq. 25, respectivamente, por $E_p + eV_s$ e $E_p + eV_{s0}$ e lembrando que $V_{sf} = (E_{II} - E_p)/e$ (eq. 18), obtemos

$$V_s - V_{s0} = (V_{sf} - V_{s0}) [1 - e^{-\beta(t-t_0)}] \quad . \quad (27)$$

Esta expressão nos mostra que V_s aproxima-se de um valor final somente quando $t \rightarrow \infty$.

Isolando-se $E - E_{II}$ na eq. 25 e levando-se o resultado para a eq. 23, tem-se

$$I(t) = \alpha I_p (E_0 - E_{II}) e^{-\beta(t-t_0)} \quad . \quad (28)$$

$I(t)$, portanto, aproxima-se de zero, quando $t \rightarrow \infty$.

Verifiquemos se nossos dados confirmam as previsões da teoria desenvolvida acima. Para isto, consideremos na figura 4.2 o intervalo fechado entre 1 e 10 minutos, que corresponde à faixa de energia entre o valor inicial $E_0 = 2030$ eV e $E_{II} = 1860$ eV (Um pequeno intervalo, portanto, à direita de E_{II}). O gráfico I versus t construído a partir das informações contidas nesse intervalo e fazendo $t_0 = 0$ está representado na figura 5.3. Os pontos, como vemos, estão longe de pertencer a uma única reta.

Figura 5.3 - A corrente em função do tempo, considerando-se apenas os instantes finais de um carregamento negativo.

A melhor reta passando pelos primeiros quatro pontos é representada analiticamente por $I(t) = 1,5 \times 10^{-9} e^{-0,018t}$, onde t é expresso em segundos. Nessa experiência usamos $I_p \cong -26$ nA e uma amostra cuja capacitância se aproximava de 0,5 nF. Levando esses

valores e mais o valor de $\beta = 0,018 \text{ s}^{-1}$ para a eq. 26, obtemos

$$\alpha = 3,5 \times 10^{-4} / \text{eV} \quad . \quad (29)$$

Por outro lado, a inclinação da reta que passa pelo 2º ponto de cruzamento e pelo ponto correspondente à energia de 2000 eV na curva da figura 4.6 que corresponde à dose zero é igual a $-4,3 \times 10^{-4} / \text{eV}$, ou seja,

$$\alpha = 4,3 \times 10^{-4} / \text{eV} \quad . \quad (30)$$

O primeiro valor é cerca de 19% menor que este último. Considerando as aproximações feitas, a concordância entre a teoria e os resultados experimentais pode ser considerada como satisfatória. Entre os instantes 1 e 4 minutos contados a partir do início da irradiação (ver figura 4.2), a corrente comporta-se aproximadamente como prevê a teoria; depois disso o seu comportamento se afasta do previsto. Isto pode ser um indício de que, para a densidade de corrente utilizada, E_{II} e/ou o centróide de cargas começam a se deslocar já nos primeiros minutos de exposição à irradiação.

5.3 - O deslocamento do centróide de carga - Evidências.

Uma das hipóteses que fizemos na seção anterior para mostrar analiticamente o comportamento assintótico de $E_{ef}(t)$, $V_s(t)$ e $I(t)$ na fase final de um carregamento eletrônico foi admitir que C e I_c eram, respectivamente, constante e zero. Isto nos permitiu escrever a eq. $I(t) = CdU/dt$. Se houver uma suspeita de que C está variando e de que existe uma corrente de condução através da amostra, a equação para a corrente deverá ser escrita como

$$I(t) = C \frac{dU}{dt} + U \frac{dC}{dt} + I_c \quad . \quad (31)$$

O segundo termo do segundo membro está associado ao deslocamento do centróide de carga. A carga depositada na parte superior da amostra comporta-se como um eletródio virtual; se ele se deslocar, a capacitância se alterará. Um indício para a existência dessa componente na corrente que atravessa a amostra aparece na experiência que foi descrita na seção 4.7. De fato, naquele caso, o potencial de superfície permaneceu estabilizado em torno de 0^+ V, nas primeiras 6 horas de exposição à irradiação, por força do mecanismo de auto-regulação. Por esta razão, a diferença de potencial a que ficou submetida a amostra também permaneceu constante (em torno de 500 V - ver figura 4.12) durante todo esse período. Em vista disto,

$$I(t) = U \frac{dC}{dt} + I_c \quad . \quad (32)$$

Como, nesse período, U permanece constante, a corrente I_c , se existir, também deve ser constante. Isto nos leva a concluir que a variação sofrida pela corrente no período considerado é devida à componente associada à variação da capacitância, ou seja, ao deslocamento do centróide.

Quando uma amostra está sendo carregada positivamente utilizando-se uma montagem como a esquematizada na figura 4.12, a carga positiva começa acumulando-se próximo da superfície e, à medida que o campo elétrico cresce, desloca-se rapidamente para baixo, passando a acumular-se no fundo da região irradiada [6]. A profundidade máxima alcançada por essas cargas corresponde à penetração dos incidentes na fase final do carregamento, que, na experiência descrita na seção 4.7, é cerca de $0,2 \mu\text{m}$ (Referência

3, seção IX.5). Como essa profundidade representa menos de 1% da espessura da amostra utilizada, a carga pode ser considerada como se estivesse na superfície, embora esteja no fundo da região irradiada.

Aparentemente, esta característica do carregamento positivo, já verificada experimentalmente (Ver referência 5 e referência 3, seção VIII.8), parece não ser compatível com a conclusão à respeito do deslocamento do centróide a que chegamos ainda há pouco. Na realidade, porém, não há nada de contraditório, pois as medidas realizadas no passado por Hessel, foram feitas sob condições muito diferentes (densidade de corrente e tempo de exposição bem menores). De modo que, se houve um deslocamento do centróide, ele não foi suficiente para que pudesse ser percebido (Um deslocamento equivalente a 5% da espessura da amostra teria sido percebido).

Resultados preliminares obtidos utilizando-se a técnica do pulso térmico [20] e em colaboração com a prof^a Maria de Fátima C. Raposo da Universidade Nova de Lisboa (Portugal) revelam que, pelo menos no caso de um carregamento negativo, o centróide pode deslocar-se para profundidades bem maiores que aquela alcançada pelos incidentes. Para que isto aconteça, basta que a amostra absorva uma alta dose de irradiação. O curioso, também, é que medidas para determinar o centróide em amostras que absorveram a mesma dose de irradiação feitas logo após e bem depois de cessada a irradiação conduziram a resultados idênticos. Isto é um indício de que o deslocamento do centróide só ocorre enquanto a amostra está exposta à irradiação.

Uma possível explicação para esses fatos pode ser dada, se raciocinarmos por analogia. O movimento de portadores na região penetrada pelos elétrons incidentes é possível, porque a região do

dielétrico irradiada pelo feixe exhibe propriedades diferentes daquelas da região não irradiada [21]; a mobilidade dos portadores, por exemplo, é mais alta na região irradiada que na não irradiada [22, 23]. Esta é a razão pela qual as cargas positivas começam a se deslocar para o fundo da região irradiada logo depois de um campo elétrico instalar-se no interior da amostra. Se a região não irradiada pelos elétrons do feixe, for atingida por algum tipo de radiação, suas propriedades (como a mobilidade, por exemplo) poderão ser alteradas de modo a favorecer o movimento dos portadores. A energia efetiva dos incidentes em experiências deste tipo é muito pequena para que raios-X sejam gerados, mas é suficiente para gerar raios ultravioleta no interior da amostra. Uma radiação como essa, que também é ionizante, poderia então provocar alterações suficientes no dielétrico para permitir que o centróide avançasse sobre a região não irradiada pelo feixe.

Uma outra possível explicação, aventada pelo prof. Bernhard Gross, é a seguinte: na região irradiada são formados continuamente cargas positivas e negativas que, entretanto, se recombinau gerando afinal uma distribuição de carga positiva e outra negativa. Suponhamos que a amostra vai se carregando positivamente; então as cargas positivas da distribuição seriam injetadas na amostra e aí capturadas, enquanto as negativas ou se recombinariam com o excesso de positivas ou estariam as eventuais restantes impedidas de passar da superfície. Se a amostra estivesse se carregando negativamente, seriam as negativas lançadas para o interior da amostra e as positivas se recombinando ou permanecendo na superfície. O resultado do processo seria sempre o do avanço do centróide da carga.

CAPÍTULO VI

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.

6.1 - Conclusões.

A energia associada ao 2º ponto de cruzamento da curva de emissão eletrônica de um material é um dos parâmetros que podem ser empregados, ao lado da densidade, do coeficiente de dilatação etc, para caracterizá-lo. O valor dessa energia, que designamos E_{II} , não deve, todavia, ser encarado como algo absoluto; sob certas condições pode sofrer alterações.

As medidas que realizamos nos mostram que, pelo menos no caso dos polímeros, a energia E_{II} varia com o tempo de exposição à irradiação eletrônica, isto é, com a dose da irradiação absorvida.

O 2º ponto de cruzamento, como consequência, sofre um deslocamento, assim como todos os outros pontos da curva de emissão. Essa curva, portanto, se modifica com a dose de irradiação absorvida.

Nós estudamos o comportamento de E_{II} com a dose de irradiação absorvida utilizando amostras de Teflon* FEP e Mylar C. A variação de E_{II} nesses materiais são opostas; no primeiro E_{II} decresce enquanto no segundo cresce com a dose absorvida. A energia E_{II} , no entanto, não deve variar indefinidamente, pois as experiências realizadas mostraram que E_{II} parece tender para um valor final depois de um período suficientemente longo de exposição à irradiação. Deste modo, se admitirmos que a variação de E_{II} está

relacionada com modificações na superfície da amostra provocadas pela ação do feixe eletrônico, podemos concluir que estas modificações também têm um limite.

Mostramos, matematicamente, que, se E_{II} e C permanecessem imutáveis, a energia efetiva dos incidentes, o potencial de superfície e a corrente através da amostra deveriam variar exponencialmente, pelo menos na fase final de alguns tipos de carregamento por feixe eletrônico. Os experimentos revelaram, porém, que esse comportamento só é seguido enquanto a dose de irradiação absorvida pela amostra é pequena; quando ela aumenta o comportamento afasta-se do previsto. Isto pode ser uma indicação de que tanto E_{II} como o centróide de cargas já estão se modificando desde o início da irradiação.

De acordo com a teoria, a corrente através da amostra deveria tender para zero ou para um valor final I_c que se manifestaria somente depois que um estado estacionário fosse alcançado. No princípio estávamos interessados em medir a corrente I_c , mas a variação lenta de E_{II} percebida depois que o carregamento aparentemente alcançou um estado estacionário, acabou inviabilizando sua medida. A razão para isto, é que a variação lenta de E_{II} nesta fase do carregamento acarreta uma variação lenta no potencial de superfície da amostra (ou na d.d.p. a que fica submetida a amostra). A componente da corrente através da amostra associada a essa variação se superpõe à corrente I_c (se existir) e acaba tornando inviável a sua observação enquanto o efeito persistir. Para observar I_c seria preciso aumentar o tempo de exposição à irradiação (não seria conveniente aumentar a densidade da corrente, pois a que utilizamos já é bastante alta) até que E_{II} cesse de variar, mas no momento isto é impraticável.

Uma maneira de contornar a dificuldade exposta acima, é escolher um método de carregamento que force o potencial de superfície a permanecer estabilizado, mesmo que E_{II} varie. Isto pode ser feito, lançando mão do mecanismo de auto-regulação. Se a energia dos elétrons do feixe e a polarização aplicada na traseira da amostra forem escolhidos convenientemente, o potencial de superfície pode ser forçado, pelo mecanismo de auto-regulação, a estabilizar-se em torno de 0^+ volts. A experiência que realizamos, nestas condições, revelou um resultado surpreendente. Embora a diferença de potencial a que estava submetida a amostra permanecesse inalterada, a corrente através dela continuava variando por horas e horas. Novamente, portanto, fomos impedidos de observar I_c . Para explicar o acontecido, fomos forçados a concluir que o centróide de cargas também estava se deslocando. Medidas preliminares realizadas utilizando a técnica de pulso térmico indicam que, de fato, o centróide pode deslocar-se para profundidades bem maiores que aquelas alcançadas pelos incidentes. Para que isto aconteça basta que a amostra absorva uma alta dose de irradiação.

Em vista do que foi exposto, é possível resumir os resultados experimentais na seguinte frase: tanto a energia associada com o 2º ponto de cruzamento da curva de emissão como o centróide de carga variam com a dose de irradiação absorvida durante um carregamento por feixe eletrônico.

Para finalizar, resta dizer que a revisão dos métodos convencionais de carregamento por feixe eletrônico nos permitiu descobrir novas maneiras, tanto para carregar, como para descarregar uma amostra. Uma delas permite carregar positivamente uma amostra a tensões que ultrapassam os limites impostos pelo

método convencional. Uma outra possibilita carregar negativamente uma amostra lançando mão do mecanismo de auto-regulação para interromper o processo de carga, o que, até onde vai o nosso conhecimento, só havia sido feito para um carregamento positivo. E, finalmente, descobrimos uma maneira mais rápida de descarregar uma amostra carregada negativamente (usando polarização positiva) nos casos em que este descarregamento só pode ser feito por etapas.

6.2 - Sugestões para trabalhos futuros.

6.2.1 - Relativas ao acelerador.

Os resultados que apresentamos mostram a importância das medidas de longa duração. Para consolidar algumas das conclusões que tiramos ou para esclarecer alguns pontos, será preciso bombardear amostras, sem interrupção, por períodos de mais de 20 horas, o que não é fácil. Experiências tão longas exigem sistemas confiáveis de medidas e de obtenção de vácuo. Algumas melhorias já foram introduzidas outras ainda poderão ser implementadas.

A primeira delas é substituir a atual bomba difusora, que nos tem trazido muitos problemas, pela bomba turbo-molecular que já está disponível, graças a um auxílio concedido pela FAPESP.

A segunda diz respeito à estabilidade da corrente do feixe. É preciso estudar algum sistema de realimentação, que permita manter a corrente do feixe estabilizada por mais de 20 horas. Isto talvez possa ser feito a partir da fração da corrente do feixe que é bloqueada pela tampa com abertura que fica acima da amostra ou a partir de um circuito que permita manter constante a temperatura do filamento emissor [24].

[119]

6.2.2 - Relativas às medidas.

1. Estudar o centróide de carga em função da dose da irradiação absorvida e do campo elétrico no interior da amostra, utilizando, para as medidas, a técnica do pulso térmico [20].
2. Registrar a evolução da corrente através de amostras, em situações semelhantes às descritas na seção 4.7, mas procurando variar ora a energia dos elétrons do feixe, ora a polarização, ora a espessura da amostra. Como o mecanismo de auto-regulação pode agora ser utilizado para carregar positiva ou negativamente a amostra, os dois casos deverão ser estudados, para efeito de comparação.
3. Vimos que o deslocamento do centróide provoca uma variação na capacitância da amostra. A variação dessa capacitância pode ser estudada, levantando-se as curvas Q_{xt} e V_{xt} .
4. O deslocamento do 2º ponto de cruzamento deve estar relacionado com as modificações provocadas na superfície da amostra pelo feixe eletrônico. Se a energia utilizada é suficiente para romper ligações, deveria ser considerada a possibilidade do polímero estar sofrendo uma reticulação superficial, pois isto alteraria todas as suas propriedades de superfície. A reticulação pode ser evidenciada pela medida do ângulo de contato [25].
Nota: Esta sugestão foi nos oferecida pelo assessor da FAPESP que tem lido cuidadosamente nossos relatórios.

APÊNDICE I

APÊNDICE II

Cálculo da dose de irradiação absorvida pela amostra.

A dose de irradiação absorvida é calculada pela expressão

$$D = \dot{D}t \quad , \quad (33)$$

onde $\dot{D}$, que representa a taxa da irradiação absorvida, é dada por

$$\dot{D} = \frac{10^5 I_p V_{ef}}{A \bar{r} \rho} \quad . \quad (34)$$

Nesta última expressão (ver Referência 7, p.221),

I_p é a corrente do feixe primário (A),

$V_{ef} = E_{ef}/e$ é o potencial efetivo de aceleração (V),

A é a área da região irradiada (cm²),

$\bar{r}$ é o alcance médio dos elétrons ao penetrar no material (cm) e

ρ = densidade do material (g/cm³).

O alcance médio $\bar{r}$ é definido por

$$\bar{r} = \frac{R}{\rho} \quad , \quad (35)$$

onde R é calculado [26] a partir da expressão

$$\log R = -5,133 + 1,358 \log E + 0,215 \log^2 E - 0,043 \log^3 E \quad . \quad (36)$$

Nesta última expressão, E é dado em keV e R em g/cm².

Nas experiências que descrevemos a taxa de irradiação absorvida não permanece constante, pois a energia efetiva dos incidentes, e consequentemente, o seu alcance médio $\bar{r}$, variam com o tempo.

Por causa disto, tomamos a média aritmética entre as energias efetivas no início e no final do experimento¹. Desta forma $\bar{r}$, calculado a partir da expressão 35, também é uma média aritmética entre alcances.

Procedimento análogo foi adotado, quando introduzimos V_{ef} na expressão 34 para calcular $\dot{D}$.

---

¹ Em nossos cálculos desprezamos a dose absorvida durante a fase inicial do carregamento.

Bibliografia

- [1] GROSS, B.; VON SEGGERN, H.; WEST, J.E. - Positive Charging of Fluorinated Ethylene Propylene Copolymer (Teflon) by Irradiation with Low-energy Electrons. *J. Appl. Phys.* 58, 2333 (1984).
- [2] VON SEGGERN, H. - Charging Dynamics of Dielectrics Irradiated by Low Energy Electrons. *IEEE Trans. Nuc. Sci.* NS-32, 1503 (1985).
- [3] HESSEL, R. - Construção de um Acelerador de Elétrons e sua Utilização para o Estudo da Emissão Secundária em Materiais Dielétricos. Tese de Doutorado. IFQSC-USP (1990).
- [4] SEILER, H. - Secondary Electron Emission in the Scanning Electron Microscope. *J. Appl. Phys.* 54(11), R1 (1983).
- [5] GROSS, B.; HESSEL, R. - Electron Emission From Electron-irradiated Dielectrics. *IEEE Trans. on Electrical Insulation*. vol. 26, No. 1, (1991).
- [6] HESSEL, R.; GROSS, B. - Escape Depth of Secondary Electrons from Electron-irradiated Polymers. In: *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 27, No. 4, (1992).
- [7] SESSLER, G. M. - Physical Principles of Electrets. In Electrets (G.M. Sessler, ed) Springer-Verly Berlin Heidelberg New York, p 220-222 (1980).
- [8] BACHMAN, C.H. - Techniques in Experimental Electronics. New York, John Wiley & Sons, Cap. 14, (1948).
- [9] ROTH, A. - Vacuum Technology. N. Holland Publ. Co. 2nd edition (1976).

- [10] HAINE, M.E. & LINDER, D. - High Brightness Electron Guns.
In: Focusing of Charged Particles (A. Septier, ed.), vol. 1, p.233-49, New York, Academic Press, (1967).
- [11] BLOOMER, R.N. - The Lives of Electron Microscope Filaments.
Brit. J. Appl. Phys, 8, 83 (1957).
- [12] Boletim Informativo da SBF, No. 1, Ano 17, p. 32-3 (1986).
- [13] MOORE, J.H.; DAVIS, C.C.; COPLAN, M.A. - Building Scientific Apparatus. Massachusetts, Addison-Weley, pp.13 e 84, (1983).
- [14] SANDONATO, G.M. - Construção de um Acelerador de Elétrons de 20KeV: Aplicação ao Estudo de Polímeros. Tese de Mestrado - IFQSC-USP, São Carlos, (1983).
- [15] BARTNIKAS, R. - Eletrical Properties of Solid Insulating Materials: Engineering Dielectris vol. IIB. Edit ASTM Special Tecnical Publication (1987).
- [16] GOTO, K.; ISHIKAWA, K. - Secondary Electron Emission from Diffusion Pump Oils II. δ - η Analysis for DC 705. Jap. Journ. of Appl. Phy. vol. 7, No 3 (1968).
- [17] BARTNIKAS, R. - Eletrical Properties of Solid Insulating Materials: Engineering Dielectris vol. IIA. Edit ASTM Special Tecnical Publication (1983).
- [18] TARGER, A. - Physical Chemistry of Polimers. edit Mir Publischers, Moscow (1972).
- [19] MORENO. R.A.; CARDOSO, C.X.; YOSCHIDA, M. - Hole Injection in Teflon FEP Films. Phys. Stat. Sol. (a) 119, 583 (1990).
- [20] YOSHIDA, M. - Montagem da Técnica de Pulso Térmico e sua Aplicação ao Estudo da Evolução de cargas Termicamente Ativadas da Superfície. Tese de Mestrado IFQSC-USP, São Carlos (1983).
- [21] HILCZER, B.; MALECKI, J. - Electrets. Warszawa, PWN-Polish

Scientific Publishers, (1986). Traduzido por Jerzy Tomaszczyk.
seção 4.3.1.3.

- [22] GROSS, B.; SESSLER, G.M.; WEST, J.E. - Electron Bombardment of Electret Foils. Appl. Phy. Lett., 24, 579 (1974)
- [23] CHUDLEIGH, P.W. - Charge Transport Through a Polymer Foil. J. Appl. Phy. 48, 4591 (1977)
- [24] WELLENSTEIN, H.F. & ENSMAN, R.E. - A regulated filament temperature power supply for electron guns. Rev. Sci. Instr. 44, 922 (1973).
- [25] TAREEV, B. - Physics of Dielectric Materials. Mir Publishers Moscow, p. 225-26 (1979)
- [26] GLEDHILL, J.A. - The Range-energy Relation for 0.1-600 keV Electrons. J. Phys. A: Math. Nucl. Vol. 6, p 1420-28 (1973)