Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Departamento de Física e Ciência dos Materiais

**Transições Eletrônicas em Átomos e Moléculas por Espectroscopia
por Perda de Energia de Elétrons. Desenvolvimento de Aparelhagem
e Estudos Experimentais.**

Maria Cristina Andreolli Lopes

**Tese apresentada ao Instituto de
Física de São Carlos, para a obtenção
do título de Doutor em Ciências
Física Aplicada**

Orientadora: Profa. Dra. Ione Iga

São Carlos - SP

1995

IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

C:\WINWORD\WLA\OFDEF.DOC

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

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dra. Ione Iga

Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin

Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato

Prof. Dr. Milan Trsic

Prof. Dr. Miguel Abatte

ao Gustavo

Agradeço,

à Profa. Dra. IONE IGA, pela orientação e paciente dedicação ao meu desenvolvimento científico. Pela amizade e constante apoio na realização deste trabalho.

ao Prof. Dr. LEE MU-TAO, pelas valiosas discussões e importante participação no desenvolvimento deste trabalho.

aos colegas do Laboratório de Espalhamento de Elétrons DQ/UFSCar pela colaboração prestada.

ao Eng. Eletrônico Paulo Eduardo e os Torneiros Mecânicos Edilson e José Roberto do DQ/UFSCar, pelo apoio técnico

à Martinha pelo inestimável apoio.

aos Departamento de Física - UFJF pelo afastamento parcial durante parte do período do desenvolvimento deste trabalho

ao Departamento de Química - UFSCar, onde o trabalho experimental foi desenvolvido.

ao Instituto de Física - USP pelo apoio na realização deste trabalho. Em especial à Sra. Wladeres A. Gounella da Seção de Pós-Graduação, pela presteza e atenção.

ao CNPq, FAPESP, FINEP, CNPq-PADCT, FINEP-PADCT pelo apoio material ao Laboratório.

Índice

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii

Capítulo 1

1- Introdução	1
1.1 - Referências Bibliográficas.....	6

Capítulo 2

O Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons (EEPE)

2 - Introdução.....	7
2.1 - Características do Sistema Monocromador do EPEE.....	11
2.1.1 - O Canhão de Elétrons.....	12
2.1.2 - Elemento Dispersivo Monocromador.....	21
2.1.3 - Lente Eletrostática Aceleradora (L ₂).....	23
2.2 - Características do Sistema Analisador do EPEE.....	25

2.2.1 - Lente Eletrostática Desaceleradora (L_3).....	26
2.2.2 - Elemento Dispersivo Analisador.....	28
2.2.3 - Lente Eletrostática Aceleradora (L_4).....	29
2.3 - Características Adicionais e Modo de Operação do EPEE.....	29
2.3.1 - Sistema de Vácuo.....	30
2.3.2 - Blindagem do EPEE.....	32
2.3.3 - Produção do Feixe Gasoso.....	35
2.3.4 - A Variação do Ângulo de Espalhamento.....	38
2.3.5 - O Alinhamento do EPEE.....	40
2.3.6 - Operação do Espectrômetro.....	42
2.3.7 - Obtenção dos Espectros de Perda de Energia.....	46
2.3.8 - Detecção de Elétrons.....	48
2.4 - Referências Bibliográficas.....	50

Capítulo 3

Desempenho do EPEE

3 - Introdução.....	51
3.1 - Hélio, He	51
3.2 - Neônio, Ne.....	54
3.3 - Argônio, Ar.....	58
3.4- Nitrogênio Molecular, N_2	61
3.5 - Referências Bibliográficas.....	65

Capítulo 4

Transições Eletrônicas da Camada de Valência de Tetrafluoreto de Carbono, CF₄

4. - Introdução.....66

4.1 - A Molécula de Tetrafluoreto de Carbono, CF₄.....67

4.2 - Força de Oscilador Generalizado (FOG) - Conversão Bethe - Born.....68

4.3 - Resultados e Discussões.....71

 4.3.1 - Transições Eletrônicas.....72

 4.3.2 - Espectros de Fotoabsorção.....76

4.4 - Referências Bibliográficas.....78

Capítulo 5

5. Considerações Finais.....80

Anexos.....84

RESUMO

Este trabalho se constitui de duas partes principais. A primeira delas envolve o desenvolvimento de um Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons (EPEE), dotado de alta resolução e feixe eletrônico monocromatizado. As energias de impacto abrangem a faixa de 50 a 500 eV e a variação angular o intervalo de -50° a $+50^{\circ}$. O EPEE emprega como elemento dispersivo Analisadores Dispersivos Cilíndricos de 127° (ADC - 127°), associado à lentes eletrostáticas desaceleradoras e aceleradoras. São discutidos os princípios de funcionamento dos elementos do EPEE, seu projeto e modo operação. O teste de desempenho do EPEE se fundamentou na comparação de espectros de perda de energia de elétrons com ele obtido, para as amostras gasosas Argônio, Hélio, Neônio, Nitrogênio molecular, com dados publicados na literatura. Em alguns desses espectros obteve-se a resolução de 109 meV.

A segunda parte do trabalho consiste no estudo espectroscópico da camada de valência do Tetrafluoreto de Carbono, CF_4 , onde se observa pela primeira vez a transição proibida por dipolo $1e \rightarrow 3s$. Adicionalmente, relata-se a obtenção de um espectro relativo de fotoabsorção, através da aplicação do método de conversão Bethe-Born à espectros de perda de energia de elétrons obtidos para o CF_4 .

ABSTRACT

The scope of this work consists of two main themes. In the first part it is described the development of an Electron Energy Loss Spectrometer (EELS) for operation at high resolution, in the impact energy and angular ranges from 50 eV to 500 eV and from -50° to $+50^{\circ}$ respectively. The apparatus makes use of 127° Cylindrical Dispersive Analysers (ADC- 127°) and accelerating and decelerating electrostatic lenses. We discuss in this work the physical principles concerning the EELS, its project and the its operation. The EELS's performance is appraised through the reproductibility of Electron Energy Loss Spectra for Ar, He, He and N₂ gases obtained with our apparatus and others published in the literature. In some of these studies an energy resolution of 109 meV (FWHM) was reached.

In the second part, spectroscopy studies of the valence excitation shell were conducted for CF₄. In these studies we report the first observation, of a dipole forbidden transition ($1e \rightarrow 3s$) at 14.77eV. From the electron energy loss spectrum, a relative photoabsortion spectra of CF₄ was also obtained using the Bethe-Born Method.

Lista de Figuras

	PÁG.
Fig. 2.1 : Desenho esquemático do Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons. ACD - 127º = Analisador Cilíndrico Dispersivo 127º L2 = lente eletrostática aceleradora L3 = lente eletrostática desaceleradora L4 = lente eletrostática aceleradora f_n ; $n= 1,2,...,11$ = fendas circulares.....	9
Fig. 2.2 : Vista interna lateral do Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons.....	10
Fig. 2.3: Vista em destaque do sistema monocromador do EPEE.....	11
Fig.2.4 - Diagrama esquemático de alimentação do canhão e do circuito de controle dos demais elementos do <i>sistema monocromador</i>	13

Fig.2.5: Canhão de elétrons do EPEE.....	16
Fig. 2.6: Trajetória do feixe eletrônico produzido pelo canhão, determinadas por simulação computacional. Feixe gerado com energia de 17eV.....	18
Fig. 2.7: Trajetória do feixe eletrônico produzido pelo canhão, determinadas por simulação computacional. Feixe gerado com energia igual a 34eV.....	19
Fig. 2.8: Desempenho do canhão de elétrons empregado no EPEE. Condições de operação determinadas experimentalmente através de um coletor de Farady disposto após uma fenda de 0,8 mm de diâmetro localizada em frente ao canhão, onde a energia é igual a E_0	20
Fig. 2.9: Trajetórias do feixe eletrônico acelerado pela lente L2 de 17 eV para 70 eV, determinadas por simulação computacional.....	24
Fig. 2.10: Vista em destaque da lente desaceleradora L2 implantada no <i>sistema</i> <i>monocromador</i>	25
Fig. 2.11: Trajetórias do feixe eletrônico desacelerado pela lente L3 de 70 eV para 10 eV, determinadas por simulação computacional.....	27
FIG. 2.12: Vista em destaque da lente eletrostática aceleradora L3.....	28
Fig.2.13: Vista da câmara de alto vácuo do EPEE.....	30
Fig. 2.14: Vista do sistema de bombeamento acoplado à câmara.....	31

Fig. 2.15: Vista das bobinas de Helmholtz instaladas ao redor da câmara de alto vácuo para compensação de campos magnéticos espúrios.....	34
Fig.2.16: Vista do sistema de entrada de gás acoplado à câmara de alto vácuo.....	36
Fig.2.17: Forno de aquecimento de amostras sólidas.....	37
Fig.2.18: Vista do dispositivo adotado para o estudo de amostras líquidas.....	38
Fig. 2.19: Circuito eletrônico para controle da variação angular do <i>sistema analisador</i>	39
Fig.2.20: Vista em destaque do sistema de polias acoplado ao motor de passo implantados no espectrômetro.....	40
Fig.2.21: Circuito eletrônico utilizado para alimentação dos potenciais dos elementos do espectrômetro.....	42
Fig.2.22: Vista do painel de controle do espectrômetro.....	43
Fig.2.23: Diagrama esquemático do controle eletrônico utilizado no <i>sistema analisador</i> e detector.....	47
Fig. 3.1: Espectro de Perda de Energia de Elétrons para o gás Hélio, obtido a energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 3^0 . P.I. é o primeiro potencial de ionização igual a 24,58 eV.....	54

Fig. 3.2: Espectro de Perda de Energia do gás Neônio, obtido a energia de impacto de 70 eV e ângulo de 3° . P.I. é o primeiro potencial de ionização igual a 21,559 eV.....57

Fig. 3.3: Espectro de Perda de Energia de Elétrons para o átomo de Argônio obtido a energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 3° . P.I. é o primeiro potencial de ionização igual a 15,755 eV.....58

Fig. 3.4: Espectro de perda de energia de elétrons para o N₂ obtido com o EPEE desenvolvido à energia de impacto de 70 eV, ângulo de espalhamento de 3° e resolução absoluta de 160 meV. P.I. é o primeiro potencial de ionização igual a 15,6 eV.....61

Fig. 3.5: Espectro de Perda de Energia de Elétrons para N₂ gasoso à energia de impacto de 70 eV e ângulo de 3° , cuja resolução absoluta (FWHM), medida no pico elástico (pico a), é de 109 meV. P.I. é o primeiro potencial de ionização igual a 15,6 eV.....64

Fig. 4.1: Espectro de Perda de Energia (EEPE) de CF₄ para a energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento igual a $6,3^{\circ}$. O primeiro potencial de ionização P.I. é de 16,20 eV.....74

Fig. 4.2 EPEE de CF₄ para energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 12°75

Fig.4.3: EPEE de CF₄ a 70 eV e ângulo de espalhamento de 13°75

Fig. 4.4: Espectro de Fotoabsorção, obtido pelo método de conversão Bethe-Born, a partir de um Espectro de Perda de Energias a 70 eV e ângulo de espalhamento igual a $6,3^{\circ}$77

1. Introdução

Os processos que ocorrem na interação de elétrons por átomos e moléculas são muito importantes em várias áreas da ciência aplicada^{1,2}, tais como, a física dos plasmas, física de lasers bombeados por feixes eletrônicos, ciências da atmosfera, química das radiações, radiólises, etc. Apesar disso, o conhecimento dos processos e especialmente das respectivas seções de choque está ainda longe de ser completo³⁻⁶.

A série de processos que ocorrem nas colisões de elétrons com moléculas são*: colisões elásticas, em que há apenas troca de momento entre ambos; canais inelásticos em que ocorrem excitações do alvo a níveis rotacionais, vibracionais e eletrônicos; dissociações neutras, ionizações e capturas eletrônicas, dissociativas ou não. Os espaçamentos rotacionais e vibracionais são respectivamente da ordem de 10^{-5} a 10^{-3} eV e 10^{-2} a 10^{-1} eV, enquanto que os eletrônicos são da ordem de décimos de eV a eV.

Os Espectrômetros de Perda de Energia de Elétrons (EPEE) são instrumentos adequados ao estudo experimental desses processos de interesse. Nestes, feixes de elétrons são gerados com energias bem definidas (feixes monocromáticos) e interagem com os alvos. Após a interação é feita a detecção seletiva em energia e ângulo de espalhamento

* No caso de alvos atômicos, excluem-se os processos dissociativos e de excitação onde estão envolvidos graus de liberdade associados aos movimentos rotacionais e vibracionais dos núcleos

dos elétrons que foram espalhados pelo alvo. Basicamente, os Espectrômetros de Perda de Energia de Elétrons utilizam-se de campos eletrostáticos e/ou magnéticos para a análise de energia de elétrons antes que estes atinjam o detector. Com a resolução existente é possível a obtenção de espectros ao nível de resolução vibracional.

Os primeiros espectrômetros para estes fins foram construídos na década de 60^{7,8}. Nestes primeiros aparelhos, constatou-se que a melhor resolução em energia era conseguida sacrificando-se a intensidade da corrente que podia ser extraída, ou seja, para uma resolução de 5 milésimos de eV a corrente obtida foi de centésimos de pA, o que não é suficiente para uso em experimentos de colisões. Estudos revelaram que a limitação na intensidade de corrente é causada pela associação de diversos fatores, sendo que um dos principais atribui-se ao efeito de carga espacial⁹. Os valores baixos de correntes extraídas, que chegam a ser cerca de três ordens de grandeza menores em comparação aos canhões não- monocromatizados, implicam em tempos muito maiores para a realização de experimentos. Além disso, estes estudos também revelaram que o preenchimento concomitante de condições tais como: estabilidade de operação do espectrômetro, corrente de intensidade suficiente e boa resolução, não era trivial. Desde estes trabalhos pioneiros, muitos estudos foram realizados visando-se principalmente o cálculo de propriedades de lentes eletrostáticas utilizadas para o transporte, aceleração e desaceleração de elétrons através do espectrômetro¹⁰⁻¹². Em particular, no atual estágio de desenvolvimento da área, já estão disponíveis diversos programas computacionais¹¹ para uso até mesmo em microcomputadores. Aliando-se esse conhecimento a outros cuidados especiais, tais como, utilização de materiais especiais na construção de partes do espectrômetro, a precisão mecânica de construção, a estabilidade de fontes de tensão e o desenvolvimento de detectores de elétrons de maior sensibilidade, tem-se hoje em dia possibilitado a reaplicação deste equipamento a estudos de átomos e moléculas com resultados bastante interessantes.

No Brasil, a área de espalhamento de elétrons foi iniciada na década de 70 pelo Prof. Dr. Eduardo Motta Alves Peixoto do IQ-USP. Vários tipos de experiências foram então introduzidos pela primeira vez no país, quando se criou nesta área a tradição de desenvolvimento da própria aparelhagem devido à versatilidade proporcionada para estudos de fenômenos físicos de interesse. Essa tradição foi continuada pelos grupos que a partir daí se formaram^{**}. Entretanto uma característica desses grupos era a utilização de altas energias de impacto e feixe não-monocromatizado.

Considerando-se a energia cinética do elétron incidente, usa-se em geral a classificação: baixa, média e alta. Essa classificação é relativa à energia média do elétron do alvo em seu respectivo orbital, sob a ação do projétil. Por exemplo, tomando-se como referencial os orbitais de valência, a energia de impacto do projétil classificada como baixa e intermediária se situa respectivamente no intervalo de 0 a 15 eV e 15 a 100 eV aproximadamente, enquanto que a alta energia se refere a valores de cerca de 100 eV para cima. É interessante notar que os elétrons de alta energia agem sobre o alvo, em casos de baixas trocas de momento, de maneira idêntica a fótons. Este fato é explorado por exemplo, usando-se os elétrons como pseudo-fótons para a obtenção de seção de choque de fotoabsorção, que em princípio seria possível apenas pelo uso de radiação síncrotron. Por outro lado, devido a indistingüibilidade entre os $(n+1)$ elétrons presentes durante a interação de um elétron com um alvo de n elétrons, ocorrem também as transições proibidas por spin, mesmo nos casos em que o acoplamento spin-órbita ou outros tipos de acoplamento não são significativos, o que não ocorre mediante o uso de fótons. Também, a natureza multipolo do potencial de interação torna possível a ocorrência de transições de natureza não-dipolo, tais como, as transições proibidas por simetria e permitidas por quadrupolo. Em um espectro de perda de energia de elétrons¹³⁻¹⁴, a natureza envolvida

^{**} Laboratório de Espalhamento de Elétrons - DQ/UFSCar e Laboratório de Impacto de Elétrons IQ/UFRJ.

em cada um dos processos descritos se reflete no comportamento da intensidade de transições, em função de parâmetros experimentais tais como, ângulo de espalhamento e energia de impacto. As transições do tipo não dipolo são mais acentuadas nas colisões onde há maior transferência de momento, frequentes para energias de impacto baixas e intermediárias.

O objetivo deste trabalho foi portanto, a criação no país de capacitação experimental de trabalho de alta resolução na região de energia de impacto intermediária. Partindo-se de estudos básicos de ótica eletrônica, estabeleceu-se como meta o projeto e construção de um espectrômetro de energia de elétrons para operação na faixa de energia intermediária e alta no intervalo de 50 a 500 eV e varredura angular no intervalo de -50° a $+50^\circ$. Optou-se neste instrumento pelo uso de Analisador Cilíndrico Dispersivo (ACD) de 127° e uma resolução em energia almejada da ordem de 100 meV.

Neste trabalho reportamos a construção do aparelho. As metas propostas foram totalmente alcançadas. O aparelho já foi utilizado na obtenção de espectros de perda de energia de elétrons (EPEE) para perdas no intervalo de 0 a 40 eV e a energias de impacto de 50 a 400 eV para He, Ne, Ar, N₂, CH₄, C₂H₆ e CF₄. Alguns destes resultados serão mostrados. Em especial, cita-se alguns resultados obtidos para as moléculas de N₂ e CF₄. Em relação ao N₂, espectros de perda de energia de elétrons obtidos a 70 eV com resolução de 109 meV revelam a separação de níveis vibracionais associados à transição Lyman- Birge- Hopfield ($X\ ^1\Sigma_g^+ \leftarrow a\ ^1\Pi_g$). Em relação a molécula de CF₄, realizou-se estudos de espectros de perda de energia de elétrons com variação do ângulo de espalhamento à energia de impacto fixa de 70 eV. A partir destes foi possível visualizar pela primeira vez, ao nosso conhecimento, uma transição para a perda de energia ($\Delta E = 14.77\text{ eV}$) que atribuímos ao processo ($1e \rightarrow 3s$), proibida por simetria.

Os parâmetros relevantes ao aparelho são descritos no capítulo a seguir. No capítulo 3 são mostrados espectros de perda de energia de elétrons para os gases He, Ne, Ar e N₂ que evidenciam o desempenho esperado do aparelho construído. No capítulo 4 são descritos os estudos realizados para a molécula de CF₄. Para esta molécula obtivemos também valores de seção de choque de fotoabsorção a partir do EPEE, de acordo com o método de conversão Bethe- Born que também detalhamos nesse capítulo. No capítulo 5 segue-se a seção de conclusões, onde é feita uma análise crítica do desenvolvimento conseguido até este ponto e também são apontadas as perspectivas futuras tanto de melhoria do aparelho quanto de eventuais utilizações, inclusive para experiências associadas a fonte síncrotron, cujas facilidades estarão disponíveis no Brasil em breve. Finalmente, encontra-se nos Apêndices A e B uma discussão que ao nosso entender é bastante completa sobre conceitos básicos em ótica eletrônica, lentes eletrostáticas e analisadores eletrostáticos dispersivos. Como a literatura a respeito é bastante dispersa a nível internacional e é praticamente inexistente a nível nacional, nosso objetivo foi portanto o de contribuir para suprir esta falta. No tratamento das lentes eletrostáticas procurou-se mostrar a ação destas partindo das equações básicas de movimento de partículas carregadas em campos elétricos. Também, mostra-se o paralelo existente entre as lentes eletrostáticas e as lentes óticas, que justifica a denominação bastante utilizada de ótica eletrônica.

1.2 - Referências Bibliográficas

- [1] "Electron-Molecule Scattering", S.C. Brown (ed.), Wiley Series in Plasma Physics, John Wiley and Sons, New York (1979).
- [2] "Electrons-Molecule Interactions and Their Applications", D.G. Christophorou (ed.), vol. I, Academic Press Inc., New York (1984).
- [3] S. Trajmar, D. F. Register and A. Chutjian, Phys. Rep. **97**, 219 (1983).
- [4] F.A. Gianturco and A. Jain, Phys. Rep. **143**, 347 (1986).
- [5] "Electron-Molecule Collisions", I. Shimamura and K. Takayanagi (eds.), Plenum, New York (1984).
- [6] "Collisions of Electrons with Atoms and Molecules", G.F. Drukarev, P.G. Burke and Kleinpoppen eds., Plenum Press, New York (1987)
- [7] J. A. Simpson and C.E. Kuyatt, Rev. Sci. Inst. **32**, 265 (1963)
- [8] P. Marmet and L. Kerwin, Can J. Phys. **38**, 787 (1960).
- [9] O. Klemperer, "Electron Optics", Cambridge at the Univ. Press (1971).
- [10] Simion PC/PS2 - Version 4.0, D.A. Dahl and J.E. Delmore, EG&G Idaho Inc. P.O., Box 1625, Idaho Falls, ID 83415 (1988)
- [11] E. Harting and F.H. Read, "Electrostatic Lenses", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1976).
- [12] H. Ibach, "Electron Energy Loss Spectrometers", Springer Series in Optical Sciences, Springer- Verlag, New York (1991).
- [13] M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. **43**, 247 (1971)
- [14] S. Trajmar, Science, Reprint Series, **208**, 247 (1980)

Capítulo 2

O Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons (EPEE)

2- INTRODUÇÃO

Em Espectrômetros de Perda de Energia de Elétrons (EPEE) utiliza-se basicamente feixe de elétrons como fonte excitadora de matéria e subsequentemente, faz-se a análise dos elétrons espalhados. Porém, tanto maior é o nível de informações que se obtém da interação, quanto melhor for a resolução em energia do EPEE utilizado. Por outro lado, a resolução depende do emprego bem sucedido de campos elétricos e/ou magnéticos. Por estas razões, há várias propostas de campos de características próprias, que constituem os chamados analisadores de energia. As várias opções disponíveis são apresentadas comparativamente no Apêndice 1. Em particular, no instrumento construído, optou-se pelo uso do Analisador Cilíndrico Dispersivo 127° (ACD - 127°). A resolução fornecida por este tipo de analisador é discutida neste capítulo para as dimensões físicas reais do aparelho construído.

Outra parte fundamental ao funcionamento deste tipo de espectrômetro são as lentes eletrostáticas, as quais exercem o papel de transportar, focalizar, acelerar,

desacelerar e colimar o feixe eletrônico através dos diversos segmentos do aparelho. O Apêndice B é dedicado à discussão de aspectos relevantes à lentes eletrostáticas de geometrias diversas. Neste capítulo são discutidas especificamente as propriedades das lentes utilizadas na construção do EPEE. Nota-se que as lentes eletrostáticas são fundamentais não só por preservar a intensidade do feixe eletrônico, como também, porque o seu mau desempenho pode comprometer a resolução pretendida.

Em suma, este capítulo é dedicado à discussão do projeto e operação do Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons desenvolvido. Para fins de maior clareza, inicia-se com uma descrição geral do instrumento, onde se evidencia a geometria de colisão, enquanto que detalhes do aparelho são fornecidos nas seções subsequentes. Nas Figuras 2.1 e 2.2 tem-se respectivamente uma representação esquemática e uma fotografia do aparelho. Nestas figuras, nota-se a utilização do arranjo experimental de feixes cruzados¹.

O sistema completo de produção do feixe eletrônico - o *sistema monocromador* - é constituído pelo canhão de elétrons acoplado ao elemento dispersivo (ACD -127°) e um conjunto de lentes eletrostáticas aceleradoras (L₂). O *sistema analisador*, responsável pela captação dos elétrons espalhados, é composto por um conjunto de lentes eletrostáticas desaceleradoras (L₃), um elemento dispersivo (ACD -127°) e uma lente eletrostática aceleradora (L₄). Este sistema encontra-se instalado sobre uma plataforma fixa na flange da câmara de alto vácuo. Por sua vez, o *sistema monocromador* é implantado sobre uma outra plataforma que possui movimento circular em torno do eixo situado na interseção de ambas plataformas. O feixe atômico ou molecular da amostra em estudo é produzido sobre o eixo de rotação (Fig. 2.1). Desta forma, a posição do eixo define o centro de cruzamento do feixe eletrônico e do feixe da amostra.

O movimento circular do *sistema monocromador* possibilita posicionar a fenda de entrada do *sistema analisador* na direção em que se deseja captar os elétrons espalhados. O arranjo atual permite o estudo da dependência angular de diferentes canais de reações gerados na colisão elétron-alvo, no

Fig. 2.1 : Desenho esquemático do Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons.

ACD - 127° = Analisador Cilíndrico Dispersivo 127°

L_2 = lente eletrostática aceleradora

L_3 = lente eletrostática desaceleradora

L_4 = lente eletrostática aceleradora

f_n ; $n= 1,2,...,11$ = fendas circulares

Fig. 2.2 : Vista interna lateral do Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons.

intervalo angular de -50° à $+50^{\circ}$. A limitação da faixa acessível do ângulo de espalhamento é imposta pelos tamanhos do espectrômetro e da câmara de vácuo, onde o aparelho está instalado. Fatores geométricos do aparelho também definem uma resolução angular de 1° .

Durante a operação do espectrômetro, um feixe de elétrons colimado, com diâmetro seccional aproximado de 1 mm, com energia pré-selecionada e monoenergético, com intensidade de nA, incide perpendicularmente sobre o feixe gasoso composto pelo alvo em estudo. O feixe gasoso também é colimado, com diâmetro seccional de 1 mm e densidade estimada de $3,2 \times 10^{10}$ partículas/mm³ correspondente a pressão do alvo de 1×10^{-3} Torr.

O espectrômetro é ainda constituído de detector de elétrons que é do tipo multiplicador de elétron - Channeltron - e de sistema de contagem de pulsos rápidos (Seção 2.3.8). O conjunto formado pelo sistema monocromador, sistema analisador e detector está inserido em uma câmara de alto vácuo (Seção 2.3.1).

2.1 - CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA MONOCROMADOR DO EEPE

Fig. 2.3: Vista em destaque do sistema monocromador do EPEE.

O *sistema monocromador* tem por objetivo produzir um feixe eletrônico com características bem definidas para atuar como uma ferramenta no estudo da matéria, isto é, como um meio de perturbação do alvo. Tanto maior será a definição da especificidade da informação sobre o objeto em estudo, quanto mais refinada for as características do feixe produzido e consequentemente, a determinação de sua interação com o alvo. Neste sentido, o feixe eletrônico deve possuir alta resolução (Apêndice 1 - Seção A1.1) e boas condições intensidade, foco e colimação (Apêndice 2 - Seção A2.2)

Na Figura 2.3 tem-se uma vista lateral do *sistema monocromador*.

Os princípios básicos e propriedades relacionadas aos analisadores eletrostáticos dispersivos e às lentes eletrostáticas são discutidos respectivamente nos Apêndices 1 e 2.

A seguir será discutido separadamente as características de cada elemento do *sistema monocromador* empregado no espectrômetro desenvolvido.

2.1.1 - O Canhão de Elétrons

O canhão de elétrons é formado por um filamento de tungstênio em formato de grampo (hairpin), um diodo Pierce² e mais seis elementos (vide Fig. 2.1).

O feixe eletrônico é produzido por efeito termoiônico, através do aquecimento do filamento de tungstênio. O filamento, também denominado catodo, é alimentado por uma fonte de corrente de 0 a 2,5 A e também, uma fonte de alta tensão negativa. O potencial nele aplicado é o referencial mais negativo utilizado no EPEE, o qual define a energia de impacto do feixe, uma vez que a região de colisão é submetida ao potencial terra e além disso, é o referencial de todas outras fontes de alimentação e dos circuitos de controle do canhão e do *sistema monocromador*. A Fig.2.4 apresenta um diagrama esquemático do sistema eletrônico empregado na alimentação do canhão e demais elementos do *sistema monocromador*.

Fig.2.4 - Diagrama esquemático de alimentação do canhão e do circuito de controle dos demais elementos do *sistema monocromador*.

A ponta do filamento é localizada no centro do eletrôdo Pierce. Os elétrons extraídos são focados em uma fenda do anodo (*janela 1*) de 0,5 mm de diâmetro (f_1 -Fig.2.1), submetido ao potencial V_A . O *ângulo feixe* (α_b) é definido em função da geometria do diodo Pierce^{3,4}, onde:

$$\alpha_b = \frac{r_a}{d} \quad (2.1)$$

onde: r_a é o raio do anodo

d é a distância entre o catodo e o anodo

No EPEE construído, r_a e d são respectivamente 0,25 e 6,63 mm e portanto α_b é de 2,16°.

A abertura *angular do pincel* do feixe (α_p), é dada em função dos potenciais aplicados no diodo Pierce⁵, onde :

$$\alpha_p = \left[\frac{V_K}{(V_K + V_A)} \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

onde: V_a = energia associada ao potencial do anodo

V_k = energia associada ao potencial do catodo, dada por:

$$V_k (eV) = T(K)(11600)^{-1}, \text{ onde } T \text{ é a}$$

temperatura do catodo medida em Kelvin.

A corrente eletrônica extraída do filamento, a partir da emissão termoiônica, é limitada devido a efeitos de cargas espaciais que impoem um valor máximo para a densidade de corrente $J_{\text{máx.}}$ no anodo:

$$J_{\text{máx.}} = 2,34 \frac{V_A^{3/2}}{d^2} \quad (\mu A cm^{-2}) \quad (2.3)$$

Assim, a intensidade de corrente no anodo, que é função de $J_{\text{máx}}$ e da área da fenda, também é limitada:

$$I_{m\acute{a}x.} = \pi r_a^2 J_{m\acute{a}x.} \quad (\mu A) \tag{2.4}$$

Uma relação comparativa entre valores do ângulo do *pincel do feixe* α_p e da intensidade máxima de corrente extraida em função da voltagem aplicada no anodo, gerida pelas equações (2.2 a 2.4), é dada na Tabela 2.1.

Tab.2.1: Dependência da intensidade de corrente eletrônica máxima $I_{m\acute{a}x}$ no anodo, extraida por emissão termoiônica, em função da energia de passagem no anodo V_A e do *ângulo pincel* do feixe α_p , considerando a temperatura do catodo de 2500K.

V_A (eV)	α_n (graus)	$I_{m\acute{a}x.}$ (μA)
2	17,8	0,029
20	5,9	0,935
100	2,7	10,450
300	0,04	54,302

De acordo com a Tabela 2.1, a utilização de valores altos da energia de passagem no anodo V_A representa um bom estado de colimação (baixos valores de α_p) e maior intensidade de corrente do feixe. Ainda, considerando a equação (2.4) verifica-se que  possível obter valores elevados de intensidade de corrente extraida, aumentando-se o raio do anodo e reduzindo-se a distância entre o catodo e o anodo. Entretanto, isso aumentar a divergência angular do feixe α_b . Por outro lado, para se obter uma boa resolução em energia em elementos dispersores eletrostáticos,  necessário feixes com baixa divergência angular e valores baixos de energia (Seção 2.1.2). Porém, de acordo com a lei de Helmholtz-Lagrange (Apêndice 2 - Seção A2.1.3), quanto maior o fator de desaceleração

imposto em um sistema ótico eletrônico, maior será a abertura angular do feixe resultante em relação a abertura original do feixe.

Portanto, existe um compromisso entre a energia do feixe produzido e a sua dispersão angular, imposto pelo projeto e operação do canhão, os quais devem ser cuidadosamente ponderados para se chegar às condições ideais de boa intensidade de corrente e boa resolução em energia do espectrômetro.

Fig.2.5: Canhão de elétrons do EPEE.

Na Figura 2.5 tem-se uma vista lateral do canhão implantado no *sistema monocromador* do EPEE. O canhão foi construído em cobre, fendas de molibdênio e base de alumínio. Todo projeto foi executado na oficina mecânica do Departamento de Química da UFSCar.

Em geral utilizamos valores de V_A entre 70 a 300 eV. Para que a energia do feixe na entrada do ACD - 127^o seja menor, é utilizado um conjunto de lentes desaceleradoras posicionadas entre o mesmo e o anodo.

No canhão do EPEE, a separação entre os elementos é de $0,1D$ e o comprimento A dos elementos centrais das duas lentes compostas de três elementos (Fig 2.1), medido do ponto médio dos espaçamentos adjacentes, é igual ao diâmetro D de todos elementos que é de 10 mm. O comprimento total do canhão é de 130 mm.

Nas Figuras 2.6 e 2.7 tem-se trajetórias do feixe eletrônico produzido pelo canhão do EPEE, determinadas por simulação computacional⁶ para V_A de 70 eV e energias do feixe na entrada do ACD - 127^o de 17 e 34 eV respectivamente. Nesta figuras, verifica-se que os elementos do canhão, atuam como o acoplamento de duas *lentes Zoom* dotadas de três elementos (Zoom 1 = E_1, E_2, E_3 ; Zoom 2 = E_4, E_5, E_6) ou então, duas *lentes Zoom* (Zoom 1 = anodo, E_1, E_2 ; Zoom 2 = E_4, E_5, E_6) e uma *lente Einzel* (E_2, E_3, E_4), dependendo do modo de operação adotado. Em ambos casos, feixes eletrônicos com aberturas angulares maiores que 2^o, sofrem efeito de aberração geométrica sendo o disco de menor confusão (Apêndice 2 - Seção A2.4) localizado em torno da posição da fenda de saída f_7 , o que resulta em um feixe de boa intensidade e relativamente bem colimado.

A primeira *lente Zoom* tem por objetivo: i) pré-desacelerar o feixe; ii) formar a imagem da emissão do filamento após fenda 2 (Fig. 2.1) (*pupila 2*). A segunda lente Zoom tem por objetivo: i) desacelerar o feixe eletrônico até a energia de passagem E_0 ; ii) colimar e focar o feixe na posição da fenda de entrada do elemento dispersor (ACD - 127^o). No modo de operação onde atua a lente intermediária às duas lentes Zoom, isto é a lente Einzel, esta tem a função de: i) colimar o feixe; ii) produzir a imagem da fenda 2

Fig.2.6: Trajetória do feixe eletrônico produzido pelo canhão, determinadas por simulação computacional⁶. Feixe gerado com energia de 17 eV.

Fig.2.7: Trajetória do feixe eletrônico produzido pelo canhão, determinadas por simulação computacional⁶. Feixe gerado com energia de 34 eV.

(pupila 2) sobre o plano focal da lente Zoom 2; iii) atuar como um filtro passa alta sobre o feixe eletrônico, uma vez que o seu elemento central é submetido a um potencial negativo⁴.

Fig. 2.8: Desempenho do canhão de elétrons empregado no EPEE. Condições de operação determinadas experimentalmente através de um coletor de Faraday disposto após uma fenda de 0,8 mm de diâmetro localizada em frente ao canhão, onde a energia é igual a E_0 .

Na condição determinada neste trabalho, o conjunto de potenciais utilizados geram lentes eletrostáticas que produzem feixes eletrônicos na faixa de energia entre 10 a 500 eV, conforme mostra o gráfico da Figura 2.8. Os valores da intensidade de corrente do feixe eletrônico $I(\text{nA})$ foram obtidos utilizando-se um coletor de Faraday localizado após uma fenda de 0.8 mm, procedimento este que impõe um limite no foco do feixe produzido, isto é, um limite máximo no seu diâmetro. Verifica-se que a medida que a energia do feixe

aumenta, sua intensidade aumenta também, pois efeitos de carga espacial tornam-se menores, implicando no aumento do brilho e na menor dispersão angular do feixe, conforme prevê a equação de Helmholtz e Lagrange.

2.1.2 - Elemento Dispersor Monocromador

O elemento dispersor monocromador do feixe produzido pelo canhão consiste de um Analisador Cilíndrico Dispersivo 127º (ACD-127º). No Apêndice 1 é feita uma exposição geral das características de analisadores eletrostáticos e mais detalhadamente sobre o ACD-127º. Em resumo, o ACD-127º constitui-se de dois cilindros concêntricos de raios diferentes R_1 e R_2 , ($R_2 > R_1$), submetidos aos potenciais v_1 e v_2 , ($v_2 > v_1$). A diferença de potencial aplicada nos eletrodos é responsável por um campo eletrostático radial que atua sobre o feixe eletrônico por ele transmitido, produzindo uma dispersão espacial em função de sua energia. Uma fenda localizada na saída do analisador reduz a largura da distribuição de energia do feixe transmitido.

Para uma dada energia de passagem E_0 tem-se os seguintes potenciais a serem aplicados nos cilindros (Apêndice 1- Seção A1.2):

$$\begin{aligned} v_2 - v &= -2 E_0 \ln \frac{R_2}{R_0} \\ v_1 - v &= -2 E_0 \ln \frac{R_1}{R_0} \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde: v = potencial aplicado nas laterais do analisador

E_0 = energia de passagem

$R_0 = (R_1 + R_2)/2$ = raio médio do analisador

A resolução em energia do ACD-1270 é função basicamente de sua geometria, da energia de passagem E_0 e da dispersão angular do feixe transmitido (Apêndice 1 - Seção A1.2), ou seja:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{w}{R_0} + \frac{2}{3}(\Delta\alpha)^2 + \frac{1}{2}(\Delta\beta)^2 \quad (2.6)$$

onde: ΔE = Largura total à meia altura (FWHM) da distribuição do feixe transmitido pelo analisador

E_0 = energia de passagem do feixe transmitido

w = diâmetro das fendas de entrada e saída do analisador

$\Delta\alpha$ = dispersão angular no plano de dispersão do feixe

$\Delta\beta$ = dispersão angular no plano perpendicular ao plano de dispersão

No *sistema monocromador*, o ACD-1270 tem a função de reduzir a largura da distribuição de energia do feixe eletrônico produzido por emissão termoiônica do filamento. A intensidade de corrente neste estágio é intensa e a ação de efeitos de carga espacial são relevantes. A posição crítica é a região de entrada do monocromador, onde se tem uma condição de baixa energia do feixe, passando por uma fenda de raio mínimo com uma intensidade moderada. Neste caso, efeitos de cargas espaciais atuam no feixe aumentando sua dispersão angular, comprometendo seriamente a resolução do *sistema monocromador* e além disso, contribui para a produção de elétrons secundários. Um arranjo bastante empregado para reduzir o problema de elétrons secundários é o uso de ACD - 1270 duplo.

O elemento dispersor (ACD - 1270) foi construído em cobre, com laterais em latão, tampas superiores em alumínio e fendas em molibdênio. Toda região do campo dispersivo

é recoberta por grafite aerosol AERODAG, a fim de se uniformizar o campo radial e evitar a produção de elétrons secundários. As dimensões geométricas do ACD - 127º são:

R_1 = raio da casca interna = 45mm

R_2 = raio da casca externa = 55mm

w = diâmetro da fenda de entrada e saída do monocromador = 0.5mm

2.1.3 - Lente Eletrostática Aceleradora - L₂

De acordo com as Seções 2.1.1 e 2.1.2 o feixe eletrônico é produzido pelo diodo Pierce com valores de energias elevados, a fim de se obter uma intensidade de corrente suficiente para o experimento, e é desacelerado pelas lentes do canhão na entrada do ACD - 127º para se obter boa resolução em energia. Deste modo, é necessário reacelerar o feixe emergente do ACD - 127º até a energia referencial produzida pelo diodo Pierce, que é definida pelo sistema como a energia de impacto com o alvo, mantendo ainda boas condições de intensidade, foco e colimação.

Para este fim, é utilizado após o ACD- 127º uma *lente Zoom* constituída de duas lentes aceleradoras cilíndricas. A primeira lente é formada por dois elementos e a segunda por três, totalizando 4 elementos, uma vez que o segundo elemento da primeira lente e o primeiro da segunda são um único cilindro.

O projeto destas lentes foi realizado baseado nos diagramas PQ e respectivas tabelas de coeficientes de aberração publicados por Harting e Read⁷ (Apêndice 2 -Seção A2.5).

Na Figura 2.9 tem-se trajetórias do feixe eletrônico acelerado pela lente L₂ de 17eV para 70 eV, determinadas por simulação computacional⁶.

Todos os elementos da lente L₂ foram construídos em latão e as fendas em molibdênio. O interior dos elementos são recobertos com grafite aerosol AERODAG, a

fim de se uniformizar o campo resultante e evitar a produção de elétrons secundários. Na Figura 2.10 tem-se uma vista em destaque da lente L_2 implantada no EPEE.

Fig. 2.9: Trajetórias do feixe eletrônico acelerado pela lente L_2 de 17 eV para 70 eV, determinadas por simulação computacional⁶.

Fig. 2.10: Vista em destaque da lente desaceleradora L_2 implantado no *sistema monocromador*.

2.2 - CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA ANALISADOR DO EPEE

O *sistema analisador* é semelhante ao *sistema monocromador*, entretanto com uma função e modo de operação completamente diferente no espectrômetro. Nos itens (2.3.6 e 2.3.7) são discutidos detalhes sobre o modo de operação deste sistema.

Diferentemente do sistema monocromador, que atua sobre elétrons de uma única energia E_0 com uma pequena distribuição, o *sistema analisador* opera com elétrons de energias bastante variadas, $E_0 - \Delta E$, onde ΔE é a quantidade de energia cedida ao alvo durante a interação.

A seguir são descritos em seções dedicadas, cada elemento do *sistema analisador*.

2.2.1 - Lente Eletrostática Desaceleradora - L_3

A função da lente L_3 no *sistema analisador* é em parte semelhante à função das lentes do canhão empregadas no estágio anterior ao ACD - 127⁰, isto é, a desaceleração, foco e colimação do feixe na entrada do analisador, a fim de aumentar sua eficiência. Para tal, dispõe de uma *lente Zoom* formada por duas lentes aceleradoras cilíndricas. A primeira lente é formada por três elementos e a segunda por dois, sendo que o terceiro elemento da primeira lente e o primeiro da segunda são um único cilindro, totalizando 4 elementos.

O projeto das lentes foi realizado baseado nos diagramas PQ e respectivas tabelas de coeficientes de aberração publicados por Harting e Read⁷ (Apêndice 2 - Seção A2.5).

Na Figura 2.11 tem-se trajetórias do feixe eletrônico desacelerado pela lente L_3 de 70 eV para 10 eV, determinadas por simulação computacional⁶.

A lente eletrostática L_3 foi construída utilizando-se os mesmos materiais aplicados à lente L_2 isto é, cilindros de latão e fendas de molibdênio. Na Figura 2.12 tem-se uma vista em destaque da lente L_3 implantada no *sistema analisador*.

Fig. 2.11: Trajetórias do feixe eletrônico desacelerado pela lente L3 de 70 eV para 10 eV, determinadas por simulação computacional⁶.

Fig. 2.12: Vista em destaque da lente eletrostática aceleradora L₃.

2.2.2 - Elemento Dispersivo Analisador:

Este elemento efetivamente, é quem faz a seleção dos elétrons espalhados provenientes dos diferentes canais de reações promovidos pela interação do feixe eletrônico incidente e o alvo.

O elemento dispersivo utilizado é um Analisador Cilíndrico Dispersivo 127° idêntico ao empregado no *sistema monocromador* (Seção 2.1.2), com exceção dos

diâmetros das fendas de entrada (w_2) e saída (w'_2) que são respectivamente iguais a 0,4 e 0,6mm.

Como a lente desaceleradora L_3 (Seção 2.2.1) adiciona no estágio inicial uma quantidade de energia através da rampa linear (Fig.2.23) à todos os elétrons espalhados captados pelo analisador em um determinado momento, somente elétrons que perderam o valor de energia ΔE serão transmitidos. Detalhes do modo de operação são discutidos nas Seções 2.3.6 e 2.3.7.

2.2.3 - Lente Eletrostática Aceleradora - L_4

O objetivo desta lente é reacelerar o feixe transmitido pelo analisador para energias em torno de 250 a 300 eV, que é região de energia de maior eficiência do detetor Channeltron (Seção 2.3.8). Além da reaceleração do feixe, a lente também tem por objetivo foca-lo na fenda de entrada do detetor, procurando-se aumentar o sinal produzido na experiência.

A lente L_4 é uma lente cilíndrica, composta por dois elementos e destituída de fendas. Analogamente às lentes L_2 e L_3 , esta lente foi projetada a partir dos diagramas PQ publicados por Harting e Read⁷ (Apêndice 2 - Seção A2.5).

2.3 - CARACTERÍSTICAS ADICIONAIS E MODO DE OPERAÇÃO DO EPEE.

Nesta seção serão descritos em detalhes as demais partes do espectrômetro.

2.3.1 - Sistema de Vácuo

O EPEE é instalado no interior de uma câmara de alto vácuo confeccionada em aço inoxidável não magnético, com formato cilíndrico, com 52 cm de altura por 46 cm de diâmetro interno, fechada em uma das extremidades por uma flange removível. A câmara é disposta no sentido horizontal. Na flange removível encontram-se instaladas as plataformas que sustentam o espectrômetro (vide Figura 2.1). Esta flange é equipada de diversas flanges menores, nas quais estão instalados os conectores elétricos (*feedthroughs*), os dutos para entrada e saída das amostras gasosas, a válvula de ionização para medição de pressão e válvulas de ventilação (Fig.2.13). A vedação das flanges é feita por anéis de cobre e anéis de neoprene.

Fig.2.13: Vista da câmara de alto vácuo do EPEE.

O sistema de bombeamento acoplado à câmara de alto vácuo é uma bomba Turbo Molecular-**BALZERS TPU 510**, com capacidade de bombeamento de 500 l/s. A pressão de fundo é de 1×10^{-7} torr, após regime de 48 horas de trabalho a partir da pressão atmosférica. A pressão de trabalho, é estabelecida no máximo em 1×10^{-5} torr.

O vácuo na câmara é monitorado inicialmente através de um medidor termopar **VARIAN - TYPE 0531** e posteriormente, para pressões abaixo de 1×10^{-3} torr, por um medidor **Veeco - Model RG 1000** associado a uma válvula tipo **Bayard Alpert**. A Figura 2.14 apresenta uma vista em destaque do sistema de vácuo acoplado à câmara.

Fig. 2.14: Vista do sistema de bombeamento acoplado à câmara.

2.3.2 - BLINDAGEM DO EPEE

Conforme é discutido em detalhes no Apêndices 1 e 2, a ação de campos elétricos ou magnéticos sobre partículas carregadas pode ser utilizada a fim de se organizar partículas carregadas em feixe e também atuar sobre suas trajetórias de acordo com as necessidades de uma experiência. Por outro lado, a presença de campos espúrios pode também causar desvios na trajetória original dos feixes destas partículas e comprometer os resultados gerados.

Desta forma, é fundamental e decisivo para a obtenção de resultados confiáveis e resoluções apreciáveis, uma rigorosa blindagem do EPEE, mais especificamente, do trajeto do feixe eletrônico.

Evitou-se a presença de campos elétricos exteriores atuando sobre a trajetória do feixe eletrônico no EPEE, adotando-se no seu projeto um desenho para as interfaces de acoplamento entre dois segmentos das lentes, que não permite a penetração desses campos na região de trânsito dos elétrons. Todos os materiais isolantes (ex. cerâmicos, teflon, etc.) foram dispostos de tal forma que o feixe eletrônico não possa colidir com os mesmos e portanto, carrega-los eletrostaticamente, o que produziria campos adicionais e indesejáveis. A região de colisão foi blindada com um envoltório cilíndrico submetido ao potencial de referência do feixe, de tal forma que os elétrons que por aí transitam se comportam como partículas livres até sofrer a ação do potencial espalhador.

Campos magnéticos espúrios podem ser gerados por materiais magnéticos, por bobinas de motores, ímãs, em adição ao campo magnético terrestre sempre presente. Estes campos magnéticos espúrios em um EPEE age especialmente no elemento dispersivo, onde o feixe eletrônico possui baixa energia, com consequências sobre a análise de energia. Considerando um campo magnético homogêneo $\mathbf{B}$ atuando em um plano perpendicular à direção do raio do analisador dispersivo (por exemplo o analisador ADC 1270), sua ação sobre o feixe resulta em uma força adicional sobre cada partícula na

direção radial (no sentido dos cilindros interno ou externo) implicando no deslocamento da posição de saída do feixe dispersado. Portanto, a posição da energia de passagem do feixe transmitido em vez de coincidir com a fenda de saída, é deslocada, o que implica em um deslocamento ΔE_{mag} da energia de passagem efetiva. Para os analisadores cilíndricos e hemisféricos, este deslocamento é dado pela equação⁸:

$$\frac{\Delta E_{mag}}{E} = \frac{qBR_o}{2(mE)^{1/2}} \quad (2.7)$$

onde: E = é a energia de passagem em eV

B = módulo do campo magnético em mG

R₀ = raio médio do analisador em metros

q = carga da partícula transmitida em Coulomb

m = massa da partícula transmitida kg

A utilização de materiais não magnéticos na construção de partes do EPEE foi um cuidado importante que foi observado. Internamente à câmara de alto-vácuo está posicionado um motor de passo que age para a rotação do sistema analisador. Emprega-se o procedimento de liga-lo somente entre as etapas de aquisição de dados. Além disso, o mesmo encontra-se envolvido com mu-metal. Para compensar campos magnéticos homogêneos provenientes de fontes externas à câmara, são utilizados três pares de bobinas de Helmholtz de forma octaédrica⁹, como mostra a Figura 2.15. Além disso, campos magnéticos não homogêneos, incluindo o campo ac gerado pela bomba de vácuo turbo-molecular, são evitados na região do espectrômetro através de um revestimento

interno de mu-metal da câmara de alto vácuo¹⁰, e ainda, localizando bomba de vácuo num ponto distante. Campos elétricos externos à câmara são evitados submetendo-a a um potencial terra.

Fig. 2.15: Vista das bobinas de Helmholtz instaladas ao redor da câmara de alto vácuo para compensação de campos magnéticos espúrios.

Com este arranjo foi possível reduzir a ação do campo magnético terrestre (150 mG) na região de espalhamento à valores satisfatoriamente baixos. O campo residual medido através de um **Milliammeter HP - Modelo 428H**, é igual a 3 a 8 mG na direção X, 0,7 a 1,2 mG na direção Y e 3 a 4 mG na direção Z onde XY define o plano horizontal. A

flange da câmara de alto vácuo que esta disposta na direção X, não é blindada pelo revestimento de mu-metal, o que justifica o maior valor nessa direção.

Considerando-se um feixe de elétrons atravessando uma região livre de campo, o mesmo descreve uma trajetória retilínea. Aplicando-se então um campo na direção perpendicular a trajetória original, após percorrer uma distância L, o elétron sofre um desvio máximo ($d_{\text{máx.}}$) em sua trajetória dado por:

$$d_{\text{máx.}} = \frac{Bl^2q}{2(Em)^{1/2}} \quad (2.8)$$

onde: q = carga do elétron em Coulomb

m = massa do elétron em kg

l = distância percorrida em metros

B = campo magnético residual em mGauss

E = energia de passagem do feixe em eV

Considerando as dimensões dos elementos do espectrômetro e um campo magnético residual igual a 4 mG, encontrado na direção Z que é a orientação do plano de dispersão do ACD - 1270, obtemos um desvio máximo $d_{\text{máx.}}$ na posição de saída igual a 0,29 mm e consequentemente, um desvio aparente na energia de passagem ($\Delta E_{\text{mag.}} / \Delta E$) de 0,2%.

2.3.3 - Produção do Feixe Gasoso

O EPEE desenvolvido pode ser utilizado para o estudo de vários tipos de amostras, quais sejam: gasosas, líquidos vaporizados e sólidos vaporizados. Até o presente, foram

estudadas apenas amostras gasosas, embora este sistema já esteja adaptado para os outros tipos de amostras.

Para o estudo de amostras gasosas, é produzido um feixe gasoso por efusão, através de um arranjo de capilares de diâmetro individual de $50\mu\text{m}$. Este arranjo de capilares propicia a formação de feixes atômicos ou moleculares com boas propriedades de colimação, permitindo melhor definição do volume espalhamento. As amostras gasosas, acondicionadas em cilindros regulares como são comercializados, são introduzidas na câmara através de um sistema constituído por quatro partes: um manômetro controlador de fluxo de gás, dutos de teflon ou cobre, válvulas abre-fecha e uma válvula agulha **Granville-Phillips** para ajuste fino de fluxo, conforme mostra a Figura 2.16. No interior da câmara, a amostra gasosa é levada até o arranjo de capilares por uma mangueira **Tygon**.

Fig.2.16: Vista do sistema de entrada de gás acoplado à câmara de alto vácuo.

Para o estudo de sólidos vaporizados, é utilizado um forno de aquecimento dotado de um reservatório no qual é inserido a amostra. Este reservatório é envolvido por uma resistência de aquecimento apropriada a induzir campo magnético desprezível quando em operação. Há também um medidor termopar, pelo qual é feito o controle do aquecimento. Na extremidade superior do forno, um pequeno tubo propicia a formação do jato de vapor da amostra (Figura 2.17). O forno pode ser instalado no eixo de rotação das duas plataformas do espectrômetro.

Fig.2.17: Forno de aquecimento de amostras sólidas.

O estudo de líquidos vaporizados pode ser realizado utilizando-se uma célula dotada de válvula abre-fecha, contendo a amostra líquida. Após a exposição da amostra à pressões baixas ou mediante o aquecimento quando necessário, o líquido passa por uma transição de

fase, produzindo o jato de vapor. Na Figura 2.18 visualiza-se a referida célula utilizada no estudo de amostras líquidas.

Fig.2.18: Vista do dispositivo adotado para o estudo de amostras líquidas.

2.3.4 - A Variação do Ângulo de Espalhamento

O ângulo de espalhamento (θ) é definido pelo deslocamento angular do sistema analisador em relação a direção do feixe eletrônico primário, que é emitido pelo sistema monocromador.

Como descrevemos no item 2, o espectrômetro foi instalado sobre duas plataformas presas à flange da câmara de alto vácuo (Fig.2.2). Sobre a primeira plataforma fixa, está instalado o *sistema analisador* enquanto, sobre a segunda plataforma que é móvel, está

instalado o *sistema monocromador*. No eixo de rotação das duas plataformas, está instalado o envoltório cilíndrico que contém no seu eixo central o arranjo de capilares.

A rotação angular entre as plataformas é executada através de duas polias presas por uma correia de neoprene, cujo movimento é controlado por um motor de passo **DIG MOTOR DM51 - 7,5º/passo**. Por sua vez, o motor de passo é controlado pelo circuito eletrônico mostrado na Figura 2.19. Através deste sistema, pode-se variar o ângulo de espalhamento em intervalos mínimos de um em um grau, por toda faixa angular compreendida entre -50º a +50º.

Fig. 2.19: Circuito eletrônico para controle da variação angular do *sistema monocromador*.

O ângulo zero mecânico, no qual as plataformas estão alinhadas, e o monitoramento da variação angular é feito através da medida da resistência de um potenciômetro de alta sensibilidade, que é acoplado à polia fixada no eixo de rotação da plataforma móvel (Fig. 2.20).

Fig.2.20: Vista em destaque do sistema de polias acoplado ao motor de passo implantados no espectrômetro.

2.3.5 - O Alinhamento do EPEE:

Um bom alinhamento do espectrômetro é um dos requisitos fundamentais não só para seu bom desempenho, mas também porque depende dele todo o funcionamento do aparelho. Existe uma dificuldade inerente na execução do alinhamento do espectrômetro, pelo elevado número de graus de liberdade.

A posição do capilar onde se forma o jato gasoso é o ponto de referência para o alinhamento de todas outras fendas do EPEE.

O alinhamento é iniciado pelo sistema que permanece fixo em relação ao arranjo capilar, o *sistema monocromador*. Posteriormente, é realizado o alinhamento das fendas do *sistema analisador* com a extremidade do arranjo capilar e, finalmente, deve-se realizar o alinhamento do EPEE como um todo. Todo este trabalho deve ser realizado com a fiação conectada. São também conferidos todos os possíveis contatos elétricos.

O alinhamento do sistema como um todo é realizado retirando-se os cilindros externos dos ACD-127^o dos *sistemas monocromador e analisador* e alinhando-se a fenda de saída do ACD-127^o do *sistema monocromador*, as fendas da lente L_2 , a extremidade do arranjo capilar, as fendas da lente L_3 e a fenda de entrada do ACD-127^o do *sistema analisador*. Este procedimento deve ser realizado com o canhão e detector instalados para que o peso e acomodação dos suportes de conexões com os ACD-127^o sejam estabelecidos.

Deve-se ainda verificar o alinhamento do *sistema analisador* com o arranjo capilar em toda faixa de variação angular, certificando-se que o arranjo capilar esteja posicionado sobre o eixo de rotação.

A fase final deste trabalho consiste na verificação do ângulo zero mecânico e posterior colocação das cascas externas dos ACD-127^o nos *sistemas monocromador e analisador*.

O alinhamento das fendas e demais elementos pode ser realizado utilizando-se um lâmpada atrás da fenda do último elemento que compõe o alinhamento ou utilizando-se laser de He-Ne.

2.3.6 - Operação do Espectrômetro

Nesta secção será discutido o modo de operação aplicado ao espectrômetro desenvolvido. Primeiramente serão discutidos os serviços gerais para manutenção das condições ideais de trabalho e posteriormente a otimização das condições de transporte do feixe eletrônico através do aparelho.

Após o serviço de limpeza geral do espectrômetro, que envolve o banho de todos os seus elementos em uma solução de ácido nítrico à 0,25% e posterior banho de acetona em ultra-som, são necessários no mínimo 24 horas de bombeamento para se atingir pressões da ordem de 1×10^{-7} torr, em virtude da desorção de gases das superfícies dos elementos. Adicionalmente, são necessárias mais 24 horas com o sistema ligado, a fim de se obter estabilidade de corrente em todos os estágios do espectrômetro. Após isto, inicia-se a operação de otimização do transporte de elétrons pelo sistema óptico do espectrômetro.

A otimização do transporte de elétrons através dos elementos do espectrômetro é realizada utilizando-se um eletrômetro **Keithley-modelo 614** conectado sucessivamente, à cada elemento posterior ao estágio onde se está realizando a otimização da ótica eletrônica.

Fig.2.21: Circuito eletrônico utilizado para alimentação dos potenciais dos elementos do espectrômetro.

Os circuitos eletrônicos utilizados para alimentação dos potenciais dos diversos elementos constituintes do espectrômetro são em geral do tipo simples divisor de tensão como está mostrado na Figura 2.21. Cada ponto destinado a alimentação de um elemento do espectrômetro é dotado de um ajuste que abrange uma faixa de potencial e um ajuste fino que varia em torno do potencial definido pelo ajuste anterior para o controle das tensões aplicadas. Na Figura 2.22 tem-se uma vista do painel de controle do sistema ótico eletrônico do EPEE. A fonte de tensão que alimenta o circuito divisor é flutuante de acordo com o modo de operação desejado discutido na Seção 2.4.7.

Fig.2.22: Vista do painel de controle do espectrômetro.

A otimização do transporte de elétrons através do espectrômetro é realizada segundo os seguintes passos:

estágio 1: A corrente eletrônica é monitorada na lateral inicial do monoromador, através do eletrômetro conectado à este elemento, que neste caso é aterrado através do circuito interno do medidor de corrente. A corrente obtida neste estágio é de 2000 nA.

estágio 2: A corrente eletrônica é monitorada na casca externa do ACD - 127^o. O valor de corrente obtido fica torno de 1900 nA. Para se atingir este valor de corrente após a fenda de entrada do monocromador é necessário que o feixe esteja focado na posição da fenda, o que é conseguido através do ajuste dos potenciais dos elementos intermediários do canhão. O elemento E₁ não deve assumir valores muito positivos, pois embora isto possa aumentar a intensidade do feixe obtido na casca externa do ACD - 127^o, o feixe apresenta alta dispersão angular, o que se percebe ao se medir a contribuição da resolução do *sistema monocromador* na resolução total do espectrômetro.

estágio 3: O feixe eletrônico é transmitido através do campo dispersivo do ACD - 127^o aplicando-se nas suas cascas interna e externa os potenciais adequados (vide Seção 2.1.2). O feixe transmitido é monitorado na fenda de saída do ACD - 127^o.

estágio 4: O feixe transmitido pelo ACD - 127^o é monitorado no segundo elemento da lente eletrostática aceleradora L₂. A otimização do transporte do feixe é realizada, através de um ajuste fino das voltagens aplicadas na cascas do ACD - 127^o, em adição ao ajuste fino das deflexões do elemento E₇ do canhão.

estágio 5: São ajustadas os potenciais aplicados à lente L₂ a fim de se transmitir o feixe até o último elemento de L₂, no qual o feixe é monitorado. São obtidas corrente com intensidade de tipicamente 30 nA.

estágio 6: Consiste no transporte do feixe através da região de colisão. Neste estágio, o feixe eletrônico é monitorado na fenda do primeiro elemento da lente eletrostática aceleradora L₃ do sistema analisador. Todos os elementos da região de colisão são

submetidos ao potencial terra ou de referência do canhão. O transporte é realizado pelo ajuste dos potenciais dos elementos da lente L_2 .

estágio 7: Consiste no transporte do feixe para o interior da lente L_3 . As plataformas devem estar alinhadas, cujo ângulo de espalhamento mecânico é igual a zero e o eletrômetro conectado ao terceiro elemento de L_3 . O transporte é realizado pelo ajuste dos potenciais dos elementos e deflexões da lente L_2 .

estágio 8: Consiste no transporte do feixe para a lateral inicial do analisador. É realizado através do ajuste das voltagens dos elementos e deflexões das lentes L_3 e L_2 .

estágio 9: Obtenção de correntes eletrônicas na casca externa do analisador. É necessário que o feixe seja focado na fenda de entrada ACD - 127^o, o que é conseguido pelo ajuste dos potenciais da lente L_3 . São obtidas intensidade tipicamente de 5 nA, para uma fenda de entrada do ACD - 127^o com diâmetro igual a 0,4 mm.

estágio 10: Transmissão do feixe através do campo dispersivo do ACD - 127^o. O procedimento é o mesmo daquele utilizado para o transporte do feixe no ACD - 127^o do sistema monocromador.

estágio 11: Transporte do feixe para a entrada do detetor Channeltron. Neste estágio é importante certificar-se de que a corrente obtida não se atribui a elétrons secundários.

estágio 12: Envolve a introdução do feixe da amostra, o estabelecimento da posição angular do sistema analisador e finalmente colocar o sistema de detecção do feixe em operação.

estágio 13: Otimização da resolução do espectrômetro. Nesta fase procura-se desacelerar o máximo possível os valores do feixe transmitido pelos ACD - 127^o dos sistemas monocromador e analisador, respectivamente através do canhão e da lente eletrostática L_3 , sem entretanto comprometer a intensidade do feixe. Além disso é realizado a otimização dos potenciais de todos elementos do espectrômetro a fim de se estreitar a lagura da base da distribuição elástica dos espectros de perda de energia.

O trabalho de otimização do transporte de elétrons através de todos os elementos do espectrômetro, em princípio pode parecer uma tarefa simples e sistemática, mas entretanto, quando nos dispomos a realiza-lo verificamos que isto não é verdade.

O espectrômetro depende de muitos parâmetros, e a possibilidade de um deles não estar funcionando adequadamente, compromete seu desempenho. Desta forma, o dia a dia de um espectrômetro **em desenvolvimento** representa a todo instante, detectar problemas e solucioná-los. Isto só é possível quando se tem uma grande familiaridade com o aparelho, um amadurecimento em relação as respostas observadas no instrumento, envolvendo a interpretação física das mesmas e condições apropriadas para se dar continuidade. Isto muitas vezes representa ter acesso imediato à trabalhos de oficina mecânica, disposição imediata de materiais e componentes eletrônicos, possibilidade de compra e disposição de equipamentos eletrônicos sobressalentes, sendo que muitas vezes se trabalha com materiais e equipamentos importados.

Desta forma, chegar a uma condição ótima de resolução do espectrômetro e efetiva possibilidade de aquisição sistemática de espectros é um desafio que requer recursos, muito trabalho, dedicação e fundamentalmente tempo.

2.3.7 - Obtenção dos Espectros de Perda de Energia de Elétrons

Uma vez otimizado todo sistema de transporte ótico eletrônico do espectrômetro (Seção 2.4.6) e atingido uma boa resolução em energia na distribuição elástica dos elétrons espalhados, a obtenção dos espectros de perda de energia é realizada através do procedimento descrito a seguir.

sistema monocromador: Os potenciais neste sistema permanecem fixos e não são mais alterados durante a experiência. Neste caso, a fonte de tensão do respectivo circuito divisor de tensão (Fig. 2.4) é acoplada flutuando sobre a fonte de tensão do filamento.

Fig.2.23: Diagrama esquemático do controle eletrônico utilizado no *sistema analisador e detector*.

sistema analisador: Com exceção do primeiro elemento da lente desaceleradora L_2 que permanece no potencial terra, todos outros elementos deste sistema tem seus potenciais variados continuamente e simultaneamente em função do tempo, descrevendo uma função dente de serra, permanecendo entretanto constante a diferença de potencial entre os mesmos. Além disso, a variação dos potenciais é sincronizada com a varredura do analisador multicanal que armazena o sinal produzido na experiência, que constitui-se o espectro de perda de energia. Isto é conseguido ligando-se a fonte de tensão do respectivo circuito divisor de tensão (Fig. 2.21) flutuando sobre gerador de potencial rampa, sincronizado à varredura do analisador multicanal. Na Figura (2.23) tem-se um diagrama do referido procedimento

Conforme discutido no Apêndice 2, um aumento simultâneo no potencial de todos elementos de um sistema ótico eletrônico não muda a trajetória de partículas por ele transmitidas. Por sua vez, a diferença de potencial entre o primeiro elemento de L_3 e do elemento imediatamente posterior, varia continuamente acompanhando o gerador de rampa. Isto resulta que elétrons de diferentes energias possam chegar ao ACD - 127° com a devida energia de passagem. Isto permite a seleção da intensidade do sinal relativo a todos os possíveis canais de reações provenientes da interação do feixe incidente e o alvo em estudo, ou seja, o Espectro de Perda de Energia de Elétrons.

2.3.8 - Detecção de Elétrons

Os elétrons espalhados e transmitidos pelo *sistema analisador* são detectados por um detector Channeltron associado a uma eletrônica usual de contagem de pulsos rápidos.

O detector Channeltron é um dispositivo formado por um pequeno tubo de vidro com forma espiralada, revestido internamente por material que apresenta alta emissão de elétrons secundários. É aplicado um potencial terra na posição de sua fenda de entrada e

um potencial altamente positivo no final do tubo. Neste trabalho utilizou-se tensões tipicamente de +2600 V. A diferença de potencial aplicada no detector produz um campo eletrostático que acelera os elétrons no interior do tubo para sua parte posterior. O material utilizado no revestimento interno do tubo do detector desencadeia a produção em cascata de elétrons secundários, tal que, para cada elétron que atinge a entrada do Channeltron, obtém-se um ganho da ordem de 10^8 elétrons na saída. Este sinal, na forma de um pulso, sofre ampliação através de um **PRÉ-AMPLIFICADOR ORTEC - 113** e um **AMPLIFICADOR ORTEC - 570**, e é posteriormente discriminado ou seja, são eliminados ruídos indesejáveis, através de um **CONSTANT FRACTION DISCRIMINATOR ORTEC - 473A**. Finalmente, o sinal resultante é armazenado na memória do **ANALISADOR MULTICANAL NORLAND - 5500**., operando no modo MCS, gerando o espectro de perda de energia. Os espectros assim adquiridos são transmitidos para a memória de um microcomputador.

2.4 - Referências Bibliográficas

- [1] S. K. Srivastava, A. Chutjian and S. Trajmar, J. Chem. Phys. **63**, 2659 (1975)
- [2] Pierce J.R., J. Appl. Phys. **11**, 548 (1940)
- [3] A. Chutjian, Rev. Sci. Instrum. **50**, 347 (1979)
- [4] N.J. Mason and W.R. Newell, J. Phys. E **19**, 722 (1985)
- [5] C.E. Kuyatt e J.A Simpson., Rev. Sci. Instrum. **38**, 103 (1967)
- [6] Simion PC/PS2 - Version 4.0, D.A. Dahl and J.E. Delmore, Idaho National Engineering Laboratory, EG&G Idaho Inc. P.O., Box 1625, Idaho Falls, ID 83415 (1988)
- [7] E. Harting e F.H. Read, "Electrostatic Lenses", Elsevir Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York (1976)
- [8] M.E Rudd, "Low Energy Electron Spectroscopy", Wiley Interscience, New York, p. 17 (1972)
- [9] A.H Firester, Rev. Sci. Instum. **37**, 1264 (1966)
- [10] W.G Wadey, Rev Sci. Instrum. **27**, 910 (1956)

Capítulo 3

Desempenho do EPEE

3. Introdução

O aparelho desenvolvido foi aplicado para estudos de transições eletrônicas em átomos e moléculas, promovidas por impacto de elétrons. Neste capítulo apresentamos **espectros de perda de energia de elétrons** obtidos para os gases nobres He, Ne e Ar e para a molécula de N₂ à energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 30°. Nestes espectros observa-se a excitação dos elétrons da camada de valência. Os resultados obtidos mostram o desempenho adequado do aparelho, como é visto a seguir.

3.1 - Hélio, He

Na Figura 3.1 tem-se o espectro de perda de energia de elétrons obtido para o gás hélio à energia de impacto de 70 eV, ângulo de espalhamento de 30° e perdas de energia de até 25eV. Basicamente, observa-se cinco picos (a - e). O pico mais intenso, **a**, que ocorre à perda de energia nula corresponde ao processo de espalhamento elástico. Os demais picos ocorrem às perdas de energias menores que o primeiro potencial de ionização (24,58 eV)¹ e correspondem a transições de um elétron.

O átomo de hélio é o gás nobre mais simples. No nível fundamental, apresenta a configuração $1s^2$ correspondente ao termo espectroscópico $1S_0$. É portanto o primeiro átomo da tabela periódica a apresentar repulsão intereletrônica. A repulsão eletrostática remove a degenerescência das configurações dos estados excitados tais como, $1s2s$, $1s2p$ e $1s3p$. Os respectivos termos espectroscópicos estão sumarizados na Tabela 3.1, juntamente com os valores de perda de energia determinados a partir do espectro da Figura 3.1. Esses valores de perdas de energia são comparados à valores de níveis de energia reportados por Moore¹.

Verifica-se uma boa concordância entre ambos. Destaca-se a observação de transições óticamente permitidas $1^1S \rightarrow n^1P$ ($n=2,3$) e de transições proibidas por dipolo elétrico (simetria) $1^1S \rightarrow 2^1S$. As transições proibidas por dipolo elétrico (spin), $1^1S \rightarrow n^3S$ e $1^1S \rightarrow n^3P$, são cerca de cem vezes menos intensas e não são visíveis na Figura 3.1. Finalmente, o desempenho do aparelho é avaliado a seguir em relação à largura a meia altura do pico elástico.

O cálculo teórico da resolução total do aparelho $\Delta E_{\text{teórico}}$ é dado em função das resoluções do sistema monocromador ΔE_m e do sistema analisador ΔE_a , ou seja:

$$\Delta E_{\text{teórico}} = \sqrt{(\Delta E_m)^2 + (\Delta E_a)^2} \quad (3.1)$$

Os valores das resoluções ΔE_m e ΔE_a são determinados através da Eq.2.6 - Seção 2.1.2 - Capítulo 2, aplicada às condições utilizadas na obtenção do espectro.

No espectro da Fig. 3.1 foram utilizadas as seguintes condições: $w = 0,5$ mm, $R = 50$ mm, $E_0 = 17$ eV para o sistema monocromador; $w=0,5$ mm, $R = 50$ mm, $E_0 = 10$ eV para o sistema analisador; $\alpha = 0$ e $\beta = 0$ em ambos casos, ou seja considera-se o feixe passando pelos ACD - 127° perfeitamente colimado.

A partir destas condições, tem-se que: $\Delta E_m = 170$ meV

$$\Delta E_a = 100 \text{ meV}$$

$$\Delta E_{\text{teórico}} = 197 \text{ meV}$$

Portanto, o alargamento em energia previsto é de 197 meV. Esse valor será também válido na análise de resultados obtidos para o Ne e Ar, que são discutidos nas seções seguintes.

No espectro obtido para o gás hélio, a medida da largura total à meia altura do pico elástico (a, Fig. 3.1) é de 177 meV, ou seja, menor que o alargamento previsto de 197 meV.

Conclui-se que o feixe tem realmente boas características de colimação e o diâmetro real do feixe de elétrons é possivelmente menor que o tamanho real das fendas do monocromador e analisador.

TABELA 3.1: Atribuição das bandas observadas para o átomo de He, Fig. 3.1, a uma energia incidente de 70eV e ângulo de espalhamento de 3°.

picos	Perda de Energia		transição
	este trabalho	métodos óticos ³	
a	0	0	elástico
		19,82	1S ₀ →2 ³ S
b	20,62	20,61	1S ₀ →2 ¹ S
		20,96	1S ₀ →2 ³ P
c	21,23	21,22	1S ₀ →2 ¹ P
		22,72	1S ₀ →3 ³ S
d	22,91	22,92	1S ₀ →3 ¹ S
		22,97	1S ₀ →3 ³ P
e	23,07	23,08	1S ₀ →3 ¹ P

Fig. 3.1: Espectro de Perda de Energia de Elétrons para o gás Hélio, obtido à energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 3° . P.I. é o primeiro potencial de ionização igual a 24,58 eV.

3.2 - Neônio , Ne

Na Figura 3.2 é mostrado o espectro de perda de energia para este gás obtido à energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 3° . O pico mais alto, **a**, é o pico elástico. Os demais picos identificados pelas letras (**b - k**) ocorrem para perdas de energias menores que o primeiro potencial de ionização (21,559 eV)³ e atribuem-se aos elétrons espalhados inelasticamente.

O Neônio é o gás nobre pertencente ao segundo período da tabela periódica e portanto possui dez elétrons. Sua configuração no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^6$ correspondente ao termo espectroscópico 1S_0 .

Na excitação de um elétron da camada externa é produzido um tipo de configuração sujeito à regra de acoplamento vetorial denominada acoplamento jl ³, no qual a interação eletrostática entre o elétron excitado e o "caroço" é fraca comparada à interação spin-órbita dos elétrons não excitados, mas é forte comparada ao acoplamento de seu spin com o íon remanescente. Neste caso, o momento angular total j do íon resultante, se combina vetorialmente com o momento angular orbital l do elétron excitado, resultando um "momento angular" K que por sua vez, é acoplado ao spin do elétron, cuja soma vetorial total é um momento angular total J do átomo excitado. Ainda, uma vez que o momento angular total j do íon resultante ($2p^5$) pode ter dois valores ($1/2$ ou $3/2$) é utilizado a notação nl e nl' para diferenciar os dois estados distintos. O índice (o) especifica a paridade do termo, onde sua presença significa um termo ímpar.

Na Tabela 3.2., estão listadas perdas de energias, juntamente com as atribuições das transições correspondentes, identificadas pela notação $nl[K]_j^o$. Os picos **b** e **e** com máximos em 16,85 e 19,73 eV correspondem às transições permitidas, respectivamente aos grupos $3s-3s'e$ $4s-4s'$. Outro conjunto de transições permitidas por Laporte, identificadas na Fig.3.2 respectivamente por **f**, **g** e **h**, se encontram em 20,05, 20,17 e 20,69 eV e são associadas aos grupos $3d-3d'$ e $5s-5s'$. O pico **c** e **d** respectivamente em 18,67 e 18,96 eV, englobam a série de transições proibidas por paridade aos grupos $3p-3p'$.

Conforme a Tabela 3.2, verifica-se que cada pico inelástico do espectro da Figura 3.2, corresponde a superposição de bandas referentes a diferentes transições eletrônicas envolvendo perdas de energias muito próximas. Entretanto, a localização e formato das bandas resultantes, devido a superposição de diferentes transições, apresenta uma boa concordância com as distribuições de espectros melhores resolvidos⁴.

Para a obtenção do espectro de perda de energia do Neônio utilizou-se as mesmas condições empregadas para o Hélio, fornecidas na seção anterior. Portanto o valor de $\Delta E_{\text{teórico}}$ (197 meV) é igual à largura a meia altura do pico elástico (pico **a**, Fig. 3.2).

TABELA 3.2: Atribuição das bandas observadas para o átomo de Ne (Fig. 3.4), à energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 30°.

picos	Perda de Energia (eV)		transição	outras
	este trabalho	métodos óticos ³	(designação jl)	contribuições
a	zero	zero	elástico	
		16,615	$3s[1\frac{1}{2}]_2^o$	
		16,671	$3s[1\frac{1}{2}]_1^o$	$3s'[1\frac{1}{2}]_0^o$
b	16,85	16,849	$3s'[1\frac{1}{2}]_1^o$	
		18,38	$3p[1\frac{1}{2}]_1$	
		18,57	$3p[2\frac{1}{2}]_2$	$3p[2\frac{1}{2}]_3$
		18,61	$3p[1\frac{1}{2}]_1$	
		18,64	$3p[1\frac{1}{2}]_2$	
c	18,67	18,69	$3p'[1\frac{1}{2}]_1$	
		18,70	$3p'[1\frac{1}{2}]_2$	
		18,71	$3p[\frac{1}{2}]_0$	
		18,73	$3p'[\frac{1}{2}]_1$	
d	18,96	18,966	$3p'[\frac{1}{2}]_0$	
		19,689	$4s[1\frac{1}{2}]_1^o$	4s
e	19,73	19,780	$4s'[1\frac{1}{2}]_1^o$	4s'
f	20,05	20,027	$3d[1\frac{1}{2}]_1^o$	3d
g	20,17	20,14	$3d'[1\frac{1}{2}]_1^o$	3d'
		20,21	$4p[1\frac{1}{2}]_{1,2}$	$4p[1\frac{1}{2}]_{3,2}$
		20,29	$4p'[1\frac{1}{2}]_{1,2}$	$4p'[1\frac{1}{2}]_1$
		20,37	$4p'[\frac{1}{2}]_0$	

picos	Perda de Energia (eV)		transição (designação jl)	outras contribuições
	este trabalho	métodos óticos		
h	20,69	20,57	$5s[1\frac{1}{2}]_1^o$	5s
		20,66	$5s'[1\frac{1}{2}]_1^o$	5s'
		20,71		4d
		20,80	$4d'[1\frac{1}{2}]_1^o$	4d'

Fig. 3.2: Espectro de Perda de Energia do gás Neônio, obtido a energia de impacto de 70eV e ângulo de 3°. P.I. é o primeiro potencial de ionização igual a 21,559 eV.

3.3 - Argônio, Ar

Na Figura 3.3 tem-se o espectro de perda de energia de elétrons obtido para o átomo de Argônio à energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 3° . Os picos identificados pelas letras a - e ocorrem às perdas de energias menores que o limiar de ionização (P.I.) a 15,76 eV¹ e com exceção do pico a (elástico), envolvem excitações do orbital externo $3p^6$. Mesmo à energia de impacto de 70 eV, é evidente a contribuição de elétrons provenientes de ionização, que resultam no contínuo. A identificação das respectivas transições é sumarizada na Tabela 3.3.

O argônio é o terceiro constituinte da família dos gases nobres e possui 18 elétrons, cuja configuração do estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Como os demais membros de sua família, no estado fundamental é identificado pelo termo espectroscópico 1S_0 .

Fig. 3.3: Espectro de Perda de Energia de Elétrons para o átomo de Argônio obtido à energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 3° . P.I. é o primeiro potencial de ionização igual a 15,755 eV.

Na excitação de elétrons externos do Ar, a configuração resultante é também descrita pelo acoplamento jl e também neste caso, as bandas observadas abrangem várias transições. Verifica-se basicamente, transições permitidas por dipolo elétrico (paridade) (picos **b**, **d**, **e** - Fig. 3.3), e transições proibidas por paridade do grupo $4p - 4p'$, nos máximos correspondentes à 13,26 e 13,50 eV.

O pico elástico (**a**, Fig. 3.3) apresenta a largura total a meia altura ($\Delta E = 146$ meV) comparável ao $\Delta E_{\text{teórico}}$ de 177 meV, segundo as mesmas condições aplicadas para o gás hélio. Este comportamento observado para os três gases nobres estudados, indicam boas condições de colimação do feixe eletrônico.

TABELA 3.3 : Atribuições das bandas observadas para o átomo de argônio, Fig. 3.3, à energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 30°.

picos	Perda de Energia		transição
	este trabalho	métodos óticos ¹	
a	0	0	elástico
b	11,62(ombro)	11,623	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4s$
	11,89	11,828	$3p^5\left[{}^2P_{1/2}\right]4s'$
c	13,26	13,89	$3p^5\left[{}^2P_{1/2}\right]4p'$
	13,50(ombro)	12,907	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4p, J = 1$
		13,076	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4p, J = 3$
		13,095	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4p, J = 2$
		13,153	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4p, J = 1$
		13,172	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4p, J = 2$
		13,273	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4p, J = 0$
		13,283	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4p', J = 1$
		13,302	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4p', J = 2$
		13,328	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4p', J = 1$
		13,480	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4p', J = 0$
			$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4d$
d	14,22	14,152	$3p^5\left[{}^2P_{3/2}\right]4d$
	14,32(ombro)	14,302	$3p^5\left[{}^2P_{1/2}\right]3d'$
e	14,96	15,00	$3p^5\left[{}^2P_{1/2}\right]6s' \quad 3p^5\left[{}^2P_{1/2}\right]4d'$

3.5 - Nitrogênio Molecular, N₂

Nas Figura 3.4 tem-se o espectro de perda de energia de elétrons para o Nitrogênio Molecular, obtido a energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 3°. Neste espectro, verifica-se o pico elástico que é mais intenso (pico a) centrado na perda de energia de zero eV e em adição, vários outros picos abaixo do limiar de ionização em 15,6eV¹ que são de menor intensidade e estão multiplicados por fatores de dez e cem vezes. Esses picos correspondem a processos inelásticos decorrentes da interação dos elétrons com o N₂. Na Tabela 3.4 são identificadas as transições principais.

Utilizando-se a descrição de orbitais moleculares, os quatorze elétrons do nitrogênio molecular estão distribuídos no estado fundamental de acordo com a configuração eletrônica: $KK(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$, correspondendo ao estado espectroscópico $X^1\Sigma_g^+$.

Fig. 3.4: Espectro de perda de energia de elétrons para o N₂ obtido com o EPEE desenvolvido à energia de impacto de 70 eV, ângulo de espalhamento de 3° e resolução absoluta de 160 meV. P.I. é o primeiro potencial de ionização igual a 15,6 eV.

TABELA 3.4: Atribuição das bandas observadas para a molécula de N₂, Fig. 3.4, a uma energia incidente de 70 eV e ângulo de espalhamento de 30°.

picos	Perda de Energia (eV)		transição (designação jl)
	este trabalho	métodos óticos ⁵	
a	zero	zero	elástico
		6,22	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow A^3\Sigma_u^+$
		7,39	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^3\Sigma_g$
b	v=1	8,80	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g$
	v=2	9,00	
	v=3	9,20	
	v=4	9,38	
	v=5	9,63	
	v=6	9,74	
	v=7	9,92	
c	12,1	12,31	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow i$
d	12,95	12,68	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^1\Pi_u$
e	13,00	12,94	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow p'^1\Sigma_u^+, c'^1\Sigma_u^+$
f	14,00	13,86	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow r^1\Sigma_u^+$
g	14,21	14,33	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow e$
h	14,43	14,4	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b'^1\Sigma_u^+$
i	14,73	14,80	$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow t$

No espectro da Fig.3.4 destaca-se a banda b que corresponde a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g$. Para esta banda, denominada Lyman-Birge-Hopfield, foi possível observar a excitação de seis estados vibracionais ($v'=6$). Esta é uma transição (g - g) permitida por quadrupolo elétrico, o que justifica a sua baixa intensidade.

A banda d, mais intensa, está associada a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^1\Pi_u$. Esta banda é permitida por dipolo elétrico e é denominada Birge-Hopfield.

Finalmente, na Figura 3.5 é mostrado um espectro de perda de energia para o N_2 obtido nas mesmas condições da Figura 3.4, porém com resolução melhorada, $\Delta E = 109$ meV no pico elástico (a, Fig. 3.5). Este espectro foi obtido com energias de passagem igual a 13,5 e 10,0 eV no monocromador e analisador respectivamente. Aplicando-se estas condições à Eq. (3.1), o $\Delta E_{\text{teórico}}$ é igual a 168 meV. Mais uma vez o ΔE experimental é melhor que o valor previsto. Nota-se também que o emprego de uma maior desaceleração no sistema monocromador em relação à utilizada para os gases nobres (uma energia de passagem de 13,4 eV em relação ao valor de 17 eV empregado anteriormente), resultou em melhora significativa da resolução obtida. Na realidade, chegou-se a atingir uma resolução de 80 meV com energia de passagem de 8 eV no *sistema monocromador*, porém o sistema apresentava baixa intensidade de corrente e instabilidades. Para sanar estes problemas são necessárias modificações de maior envergadura, que envolvem basicamente circuito eletrônico mais estável, superfícies metálicas mais limpas e campos magnéticos menores.

Fig. 3.5: Espectro de Perda de Energia de Elétrons para N_2 gasoso à energia de impacto de 70 eV e ângulo de 3° , cuja resolução absoluta (FWHM), medida no pico elástico (pico a), é de 109meV. P.I. é o primeiro potencial de ionização igual a 15,6 eV⁵.

3.6 - Referências Bibliográficas

- [1] C.E. Moore, N.B.S Circ. No. 467, vol.I, U.S. Government Printing Office, Washington (1949)
- [2] E.U. Condon and G.H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge at the University Press (1979)
- [3] G. Racah, Phys. Rev. **61**, 537 (1942)
- [4] D. Roy and J.D. Carette, Can J. Phys. **52**, 1178 (1974).
- [5] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", 2nd ed., Nostrand Reinhold Co. (1950).

Capítulo 4

Transições Eletrônicas da Camada de Valência de Tetrafluoreto de Carbono, CF₄

4.1 - Introdução

O CF₄ ocupa atualmente um papel de importância no campo de plasmas de baixa temperatura, mais especificamente, é utilizado em litografias de semicondutores na indústria eletrônica. Nestas aplicações, o controle do processo envolvido requer um conhecimento a nível fundamental da descrição de transições e suas respectivas Seções de Choque.

Embora vários estudos espectroscópicos tenham sido realizados para o gás CF₄ na região de energia do UV de vácuo até raios-X moles, por técnicas de espalhamento de elétrons¹⁻⁴ e espectroscopias de fotoabsorção⁵⁻¹⁰, as condições aplicadas nestes estudos são tais que favorecem a observação de transições permitidas por dipolo.

O trabalho por nós desenvolvido trata de um estudo espectroscópico da camada de valência da molécula de CF₄, através da EPEE. Foram obtidos espectros de perda de energia de elétrons para a energia de impacto de 70 eV e ângulos de espalhamento de 6,3°, 12° e 13°. Nestes espectros, cobriu-se a faixa de perda de energia dos elétrons

espalhados, abrangendo processos elásticos, excitação da camada de valência e o contínuo, resultante de processos de ionização.

A análise dos espectros, Seção 4.4, revelaram uma boa concordância com espectros reportados na literatura. Além disso, registrou-se pela primeira vez a observação de uma banda que atribui-se à transição proibida por simetria $3s \leftarrow 1e$.

O espectro de perda de energia obtido no menor ângulo de espalhamento foi transformado em Seção de Choque de Fotoabsorção relativo pelo método de **conversão Bethe-Born** (Seção 4.3). Esses valores foram normalizados para a escala absoluta e comparados com Seções de Choque de Fotoabsorção medidos com radiação síncrotron. Estes resultados são discutidos na Seção 4.4.

4.2 - A Molécula de Tetrafluoreto de Carbono, CF₄.

A molécula de CF₄ pertence ao grupo de simetria T_d e possui um padrão de orbitais moleculares semelhante ao da molécula de CH₄. Sua configuração eletrônica do estado fundamental é¹¹:

$$(1a_1^2 \ 1t_2^6) \ (2a_1^2) \ (3a_1^2 \ 2t_2^6) \ (4a_1^2 \ 3t_2^6 \ 1e^4 \ 4t_2^6 \ 1t_1^6) \ : \ ^1A_1$$

F 1s	C 1s	camada interna	camada de valência
------	------	-------------------	--------------------

Os cinco orbitais de valência ($1t_1$, $4t_2$, $1e$, $3t_2$, e $4a_1$) possuem energias de ionização vertical iguais a 16.20 , 17.40 , 18.50 , 22.12 e 25.12 respectivamente, que correspondem aos estados iônicos $\tilde{X}^2T_1$, $\tilde{A}^2T_2$, $\tilde{B}^2E$, $\tilde{C}^2T_2$ e $\tilde{D}^2A_1$.

4.3 - Força de Oscilador Generalizada (FOG) - Conversão Bethe-Born

Nos experimentos de EEPE, as interações inelásticas promovem transições no alvo do seu estado fundamental (A) para um estado excitado (A*):

$$e^{-}(E_o, \vec{k}_o) + A \rightarrow e^{-}(E_o - \Delta E, \vec{k}) + A^* \quad (4.1)$$

onde: E_o e $E_o - \Delta E$ são as energias do elétron incidente e espalhado respectivamente
 $\vec{k}_o$ e $\vec{k}$ são os momentos do elétron incidente e espalhado respectivamente

A probabilidade de ocorrência destes processos, está associada à medida da Secção de Choque Diferencial $d^2\sigma / d\Omega dE$, que é proporcional à intensidade dos elétrons espalhados com uma perda de energia ΔE e um ângulo de espalhamento θ . A Secção de Choque Diferencial está associada a Força de Oscilador Generalizada (FOG), $df(K,E)/dE$, pela **fórmula de Bethe-Born**:

$$\frac{df(K,E)}{dE} = \frac{k_o}{k} K^2 \frac{E}{4} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \quad (\text{unidades atômicas}) \quad (4.2)$$

onde: $\frac{k_o}{k} (\vec{K})^2 \frac{E}{4}$ é denominado **fator de Bethe-Born**

$d\Omega$ = ângulo sólido de detecção do analisador

K = módulo do vetor transferência de momento ($\mathbf{K} = \mathbf{k}_o - \mathbf{k}$) associado ao

ângulo de espalhamento, dado por:

$$K^2 = k_o^2 + k^2 - 2k_o k \cos \theta \quad (4.3)$$

$f(K,E)$ = Força de Oscilador Generalizada, definida por:

$$f(K, E) = \frac{E}{K^2} \left| \left\langle \Psi_n \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}_j) \right| \Psi_0 \right\rangle \right|^2 \quad (4.4)$$

onde: Ψ_0 e Ψ_n = funções de onda de N-elétrons no estado inicial (estado fundamental) e estado final respectivamente
 $\vec{r}_j$ = posição do j-ésimo elétron em relação ao centro de massa do alvo

Nas interações inelásticas entre o elétron incidente e o alvo, cuja troca de momento é desprezível (elétrons rápidos e pequenos ângulos de espalhamento), a Força de Oscilador Generalizada (FOG) pode ser expandida em uma série de potências dada por:

$$\begin{aligned} f(K, E) &= E \left[\varepsilon_1^2 + (\varepsilon_2^2 - 2\varepsilon_1\varepsilon_3) |\vec{K}| + (\varepsilon_3^2 - 2\varepsilon_2\varepsilon_4 + 2\varepsilon_1\varepsilon_5) |\vec{K}|^4 + \dots \right] \\ &= f_0 + f_1 |\vec{K}|^2 + f_2 |\vec{K}|^4 + \dots \end{aligned} \quad (4.5)$$

onde : ε_m é o momento de transição de multipolo:

$$\varepsilon_m = \frac{1}{m!} \left\langle \Psi_n \left| \sum_{j=1}^N \left(\frac{\vec{K}}{K} \cdot \vec{r}_j \right)^m \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (4.6)$$

f_0 = força de oscilador de dipolo

Logo, no limite em que a transferência de momento tende a zero, a FOG converge para o valor da Força de Oscilador de Dipolo f_0 ¹², a qual também pode ser obtida por métodos de fotoabsorção.

Portanto, Espectros de perda de Energia de Elétrons envolvendo uma troca de momento **K** muito baixa, podem ser convertidos em espectros relativos de fotoabsorção através da equação (4.2), cujo procedimento denomina-se **Conversão Bethe-Born**.

A intensidade **I(E)** dos elétrons espalhados provenientes de um determinado processo de excitação é proporcional ao seu respectivo valor de Secção de Choque Diferencial $d\sigma/d\Omega$ integrado sobre o ângulo sólido de aceitação do sistema analisador $d\Omega$, na ângulo de espalhamento θ :

$$I(E) \propto \Delta\sigma / \Delta\Omega = \frac{\int d\sigma}{\int d\Omega} \quad (4.7)$$

$$\text{onde } d\Omega = 2\pi \sin\theta \, d\theta$$

Neste caso, quando FOG pode ser aproximada pelo valor da Força de Oscilador Ótico f_0 , é valido a seguinte expressão para a Força de Oscilador Ótico Diferencial¹³:

$$\frac{df}{dE} \propto \left\{ \ln \left[1 + \left(\frac{2E_0\theta_m}{E} \right)^2 \left[1 - (E/E_0) \right] \right] \right\}^{-1} I(E) E \theta_m \quad (4.8)$$

onde: E_0 = energia do elétron incidente

E = perda de energia

$I(E)$ = intensidade dos elétrons espalhados inelasticamente com
uma perda de energia E

θ_m = ângulo de espalhamento máximo limitado pela fenda
circular do sistema analisador

Os valores relativos de FOG obtidos a partir dos dados de EPEE pela **Conversão Bethe -Born** podem se transformar em valores absolutos, através da utilização de um método em que a normalização é feita através de um único ponto, a partir de um valor conhecido absoluto de FOG. Outras formas de normalização não serão discutidas aqui.

Na normalização por um único ponto, é utilizado um valor absoluto diferencial de Força de Oscilador para a normalização de valores experimentais de fotoabsorção. Caso não exista esse dado para a molécula desejada, recorre-se a soma de valores absolutos das FOG dos seus átomos constituintes obtidos experimentalmente¹⁴⁻¹⁶ ou de cálculos teóricos¹⁷⁻¹⁹.

4.4 - Resultados e Discussões

Além do interesse fundamental da molécula de CF_4 , este estudo teve também o objetivo de explorar as potencialidades do aparelho desenvolvido.

Os resultados experimentais reportados na Seção 4.4.1 constituem-se de registros de espectros de perda de energia com variação do ângulo de espalhamento, em que para a mesma perda de energia o momento transferido é variável. Nestes estudos não foi objetivo primordial a medida sistemática da intensidade de transição em função do momento trocado, porém esse procedimento constitui a base da Espectroscopia de Momento Resolvido cuja aplicação, associada à variação sistemática do momento transferido, é útil para identificar transições.

Na subseção 4.4.2, a medida experimental de espectro de perda de energia é transformada em espectro de fotoabsorção.

4.4.1 - Transições Eletrônicas

Nas Figuras 4.1 a 4.3 são mostrados espectros de perda de energia de elétrons obtidos por impacto de elétrons de 70 eV com CF_4 para ângulos de espalhamento de $6,3^\circ$, 12° e 13° . A comparação desses três espectros revela que nos ângulos maiores há uma transição que identificamos que por d e que não é visível no espectro a $6,3^\circ$.

A calibração da escala de energia dos espectros de perda de energia foi feita através do espectro do Nitrogênio Molecular. O ângulo de espalhamento foi tomado como o ângulo nominal, cujo zero grau é definido pelo alinhamento do *sistema monocromador* e do *sistema analisador*.

Na Tabela 4.1 são feitas as atribuições dos processos correspondentes a cada uma das bandas observadas no espectro do CF_4 (Fig. 4.1 a 4.3), comparadas com dados da literatura.

A energia de pico listada na tabela tem uma incerteza estimada de cerca de 0,05 eV.

O pico elástico (pico a), correspondente a perda de energia zero, é o mais intenso. Os demais picos devem-se a processos inelásticos, referentes à transições de elétrons da camada de valência para estados de Rydberg.

TABELA 4.1:Atribuição dos picos observados no espectro de perda de energia da camada de valência do tetrafluoreto de carbono a energia de impacto de 70 eV e ângulos de 6.3º, 12º e 13º.

pico	Perda de Energia				Fotoabsorção*		Transições de Rydberg
	este trab.	Ref. 3	Ref. 2	Ref. 4	Ref.6	Ref.10	
a	0 (elástico)	0	0	0			
b	12,5	12,5	12,51	12,69	12,58	12,52	1t ₁ →3s
c	13,61	13,7	13,59	13,67	13,48	13,55	1t ₁ →3p
			13,89	13,96	13,78	14,09	4t ₂ →3s
d	14,77			14,71			1e→3s ; 4t ₂ →3p 1t ₁ →3d ; 1t ₁ →4p
e	15,86	15,9	15,81	15,861		15,90	4t ₂ →3d ; 1e→3p 4t ₂ →4s
				16,53			4t ₂ →4d
f	16,82	16,8	16,86	16,88	16,76	16,98	1e→3d
		17,2					
g	18,29	17,8	18,01	18,0	18,23	18,51	3t ₂ →3s ; 1e→4p
		18,4					
h	19,44	19,3	19,42	19,45		19,53	3t ₂ →3p
i	20,45	20,6	20,53	20,45			3t ₂ →3d
				22,78			3t ₂ →nl

* dados determinados a partir da energia de pico de espectros de fotoabsorção
 condições aplicadas: Ref. 3: energia incidente 2.5 keV, FWHM do pico elástico 0.5 eV,
 ângulo de espalhamento 1,1459º

Ref.2 energia incidente 400 eV, FWHM do pico elástico 0,045 eV,
ângulo de espalhamento zero graus
Ref.4: energia incidente 55 eV, FWHM do pico elástico 50 meV,
ângulo de espalhamento zero graus

Fig. 4.1: Espectro de Perda de Energia (EEPE) de CF₄ para a energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento igual a 6.3°. O primeiro potencial de ionização P.I. é de 16,20 eV.

Fig. 4.2 EPEE de CF₄ para energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 12°.

Fig.4.3: EPEE de CF₄ à 70 eV e ângulo de espalhamento de 13°.

As transições relativas aos picos **b** e **d**, são proibidas por simetria. A transição correspondente ao pico **b** ($1t_1 \rightarrow 3s$) cuja perda de energia envolvida é de 12.5 eV, foi anteriormente observada por diversos autores (referências da tab. 5.1). Entretanto, a transição correspondente ao pico **d** ($1e \rightarrow 3s$), embora fosse prevista por Harshbarger e Lassetre¹ à energia de 14,8 eV, baseado em dados teóricos de Cook e Ching⁵, ela somente foi observada nitidamente pela primeira vez, neste trabalho. Conforme a Tabela 5.1, o trabalho publicado por King e McConKey⁴ inclui a transição ($1e \rightarrow 3s$) como uma transição observada, mas no espectro publicado esta transição não é visível.

4.4.2 - Espectro de Fotoabsorção

O espectro de perda de energia de elétrons, Fig. 4.1, foi transformado em espectro de fotoabsorção relativo com o emprego da Eq. (4.8). Posteriormente, efetuou-se a conversão em escala absoluta pela normalização à energia de 16 eV à Seção de Choque de Fotoabsorção Absoluta medida com o emprego de radiação síncrotron.

Na Figura 4.4 nota-se uma concordância qualitativa excelente em todo o intervalo de energia de 10 a 24 eV. No intervalo de energias menores que 16 eV, a concordância é quantitativa, com exceção da região do mínimo que é mais profundo nas medidas de Lee e cols.¹⁰ Esse comportamento de mínimo mais aprofundado ocorre provavelmente devido a melhor resolução em energia. Por outro lado, para energias de 16 a 24 eV, os resultados de Lee e cols. são sistematicamente menores que os do presente trabalho.

O espectro de perda de energia de elétrons foi obtido à energia de 70 eV e ângulo de $6,3^\circ$. Na região de perdas de energias considerada, ou seja, $\Delta E = (10 - 26)\text{eV}$, a razão $\Delta E/E = (0,142 - 0,371)$ eV, ou ainda, o momento transferido, K (Eq. 4.3) no ângulo de $6,3^\circ$, varia no intervalo de $K = (0,554 - 0,982) \text{ \AA}^{-1}$.

Considerando-se o momento inicial, k_0 igual a $4,292 \text{ \AA}^{-1}$, em termos percentuais, a variação de momento será de 13% a 23%. O método de conversão utilizado, Eq. 4.8, prevê bons resultados para pequenas trocas de momento e portanto, a concordância apenas qualitativa na região de maiores perdas de energias era esperada.

Em suma, os resultados obtidos mostraram a viabilidade do emprego do equipamento desenvolvido para a determinação de Seção de Choque de Fotoabsorção com a ressalva de que, para maiores perdas de energias deve-se utilizar energias de impacto mais elevadas e ângulos de espalhamento menores.

Fig. 4.4: Espectro de Fotoabsorção, obtido pelo método de conversão Bethe-Born, a partir de um Espectro de Perda de Energias à 70 eV e ângulo de espalhamento igual a 6.3° .

4.5 Referências Bibliográficas

- [1] W. Harshbarger and E. Lassetre, J. Chem. Phys. **58**, 1505 (1973)
- [2] W.R. Harshbarger, M.B. Robin e E.N. Lassetre, J. Electron Spectroscopy, **1**, 319 (1972/73)
- [3] G.R. Wight e C.E. Brion, J. Electron Spectroscopy, **4**, 327 (1974)
- [4] G.C. King and J.W. McConkey, J. Phys. B: A. Mol. Phys. **11(10)**, 1861 (1978)
- [5] G.R. Cook and B.K. Ching, J. Chem. Phys **43**, 1794 (1965)
- [6] P. Sauvageau, R. Gilbert, P.P. Berlow and C. Sandorfy, J. Chem. Phys. **59**, 762 (1973)
- [7] L.C. Lee, E. Phillips and D.L. Judge. J. Chem. Phys. **67**, 1237 (1977)
- [8] B.W. Yates, K.H. Tan, G.M. Bancroft , L.L. Coastsworth and J.S. Tse, J. Chem. Phys. **83**, 4906 (1985)
- [9] W. Zhang, G. Cooper, T. Ibuki and C.E. Brion, Chem. Phys. **137**, 391 (1989)
- [10] L.C. Lee, X. Wang and M. Suto, J. Chem. Phys. **85**, 6294 (1986)
- [11] C. R. Brundle, M.B. Robin e H. Bash, J. Chem. Phys. **53**, 2196 (1970)

- [12] E. N. Lassetre, J. Chem. Phys. **43**, 4479 (1965); M.A. Dillon and E.N. Lassetre, J. Chem. Phys. **62**, 2373 (1975)
- [13] Huebner R. H. Celotta R. J., Mielczarek S.R. and Kuiatt C. E., J. Chem. Phys. **59**, 5434 (1973)
- [14] E.B. Saloman, J.H. Hubbel e J.H. Scofield, At. Data. Nucl. Data Tables **38**, 1 (1988)
- [15] B.L. Henke, P.Lee, T.J. Tanaka, R.I. Shimabukuro and B.K. Fujikawa, At. Data Nucl. Tables **27**, 1, (1982)
- [16] H.M. Gerstenberg, J.H. Hubbell and E.B. Saloman, Bibliography of Photon Total Cross Sections (Attenuation Coefficients) Measurements 10 eV to 13.5 GeV, National Bureau of Standarts Internal Report NBSIR No. 86-3461 (1986)
- [17] E.B. Saloman, J.H. Hubbel e J.H. Scofield, At. Data. Nucl. Data Tables **38**, 1 (1988)
- [18] J.H. Scofield, Theoretical Photoionization Cross Sections from 1 to 1500keV, Lawrence Livermore Laboratoy Report No. UCRL-51326 (1973)
- [19] J.J. Yeh and I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32**, 1 (1985)

Capítulo 5

5 - Considerações Finais

Desenvolveu-se um Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons (EPEE), dotado de Analisadores Cilíndricos Eletrostáticos ACD-127⁰, feixe monocromatizado, energia de impacto variável na região de 50 a 500eV e variação angular de +50⁰ a -50⁰. O aparelho foi testado com base em seu desempenho na obtenção de espectros de perda de energia de elétrons, no estudo de transições da camada de valência de átomos de He, Ne, Ar e da molécula de N₂. As resoluções em energia obtidas, ΔE , foram comparadas com o valor esperado à partir das equações que regem o instrumento. A comparação entre ambos ΔE revelaram que o objetivo inicialmente proposto foi cumprido com sucesso. Além disso, a comparação revelou que o feixe eletrônico produzido tem excelentes qualidades de colimação. Ficou também evidenciado no estudo do N₂, que o emprego de fatores maiores de desaceleração em direção à energias de passagem menores é um elemento fundamental na melhoria da resolução. Considerando-se que com a energia de passagem de 13,5 eV obteve-se a resolução $\Delta E = 109 \text{ meV}$, conclui-se que se essa energia for reduzida por um fator de seis vezes, para que a energia de passagem seja 2.3 eV* , a resolução seria

* Nota-se que a energia de passagem de 2 eV é bastante empregada neste tipo de aparelho.

melhorada para $\Delta E = 18$ meV. Ou seja, as perspectivas de se obter uma resolução a este nível são boas.

O instrumento foi também utilizado para o estudo de transições eletrônicas de camada de valência do tetrafluoreto de carbono, CF_4 . Esses estudos revelaram a existência de uma nova transição proibida por simetria, envolvendo o orbital de valência $1e$. Apesar de que esse resultado é sem dúvida importante, as medidas com a molécula de CF_4 serviram também para testar a potencialidade do aparelho desenvolvido, em relação a dois tipos de experimentos: a Espectroscopia de Momento Resolvido e a Espectroscopia de Fotoabsorção. Na primeira delas, uma determinada transição caracterizada pela sua perda de energia ΔE é estudada à vários ângulos de espalhamento, ou seja, o momento transferido é variável. O estudo da Seção de Choque em função do momento transferido é útil para caracterizar o processo envolvido. Nos estudos referidos, cobriu-se transferências de momento de até 23% do momento inicial do elétron. Em adição, gerou-se neste trabalho um espectro de fotoabsorção pela aplicação da conversão Bethe-Born a um espectro de perda de energia de elétrons obtido à pequena transferência de momento. O espectro resultante apresenta uma concordância bastante razoável com valores obtidos na fotoabsorção por luz síncrotron, excetuando-se a região de perdas de energias elevadas onde a troca de momento não é mais desprezível.

Em suma, o emprego do aparelho foi bastante satisfatório. Atingiu-se e em algumas ocasiões superou-se a resolução programada no projeto e condições de operação do instrumento. Isto evidencia o sucesso do projeto sob os seguintes aspectos:

- # projeto ótico eletrônico
- # projeto mecânico
- # construção mecânica
- # eletrônica de controle e aquisição de dados

domínio tecnológico de feixes eletrônicos de baixa energia

desenvolvimento de tecnologia de produção de feixes eletrônicos monocromatizados

Os experimentos realizados serviram também para mostrar algumas deficiências do aparelho que são importantes caso se almeje melhorar ainda mais a resolução. Entre elas enumera-se: i) a instabilidade da parte eletrônica que é visível especialmente em relação a rampa utilizada; ii) a medida que se desacelera o feixe eletrônico, à energias de passagem menores que 10 eV, nota-se um decréscimo acentuado na intensidade de corrente transmitida, que também se torna mais instável.

Algumas modificações são necessárias e envolvem:

- o aquecimento de todos os elementos interiores do EEPE para que haja uma perfeita desorção de substâncias aderentes às superfícies dos elementos presentes no caminho ótico do feixe eletrônico. Isto representa maior estabilidade no sinal produzido pela eliminação de campos eletrostáticos espúrios, que possivelmente se formam pela má qualidade condutora de superfícies "sujas". Para o aquecimento será necessário a substituição da maior parte dos isolantes do mesmo, que atualmente são de acrílico ou PVC.
- redimensionamento do circuito eletrônico que alimenta os elementos do EPEE, uma vez que o circuito atual apresenta alta impedância.
- substituição do material empregado na construção dos elementos que atualmente são de cobre, alumínio e latão para materiais mais nobres, tais como titânio e molibdênio, para melhores características de superfícies.
- implantação de blindagem adicional nos elementos dispersivos dos *sistemas monocromador e analisador* com mu-metal para a redução do efeito de campos magnéticos sobre o feixe eletrônico nestas regiões críticas do EPEE

As perspectivas futuras de utilização indicam:

- de imediato, a extensão de estudos espectroscópicos para a região de ultravioleta de vácuo a outras moléculas poliatômicas
- ampliar a faixa de varredura angular, com vistas a determinações de Secções de Choque Diferencial Inelásticas em função do ângulo de espalhamento.
- estudos de fotoionização por espectroscopia de fotoelétrons. Estes estudos são possíveis mas dependerão da disponibilidade de uma fonte síncrotron.

ANEXOS

ÍNDICE

Apêndice 1

O Analisador de Elétrons

A1 - Introdução.....	87
A1.1 - Características Gerais de Analisadores Dispersivos	
Eletrostáticos.....	88
A1.2 - O Analisador Cilíndrico Dispersivo de 127º.....	97
A1.3 - Referências Bibliográficas.....	103

Apêndice 2

Aspectos Teóricos da Ótica Eletrônica

A2- Introdução.....	105
A2.1 - Lentes Eletrostáticas.....	106
A2.1.1- Ação de Campos Elétricos Sobre um Feixe de Elétrons.....	107
A2.1.2- Equação de Movimento de um Elétron sob Ação de um	
Campo Elétrico.....	113
A2.1.3 - Lei de Helmholtz-Lagrange.....	116
A2.1.4 - Analogias Mecânico-Ótica de Lentes Eletrostáticas.....	119
A2.1.4.1 - Índice de Refração de Lentes Eletrostáticas.....	119

A2.1.4.2 - Características Mecânico-Ópticas de Lentes Eletrostáticas.....	123
A2.1.5 - A Equação de Langmuir.....	132
A2.1.6 -Aberrações.....	133
A2.1.7 - Projeto de Lentes Eletrostáticas.....	137
A2.2 - Referências Bibliográficas.....	140

Apêndice 1

O Analisador de Elétrons

A1. - Introdução

Para a determinação da distribuição de energia de partículas carregadas, podem ser empregados analisadores que se utilizam de campos elétricos e/ou magnéticos estáticos, que basicamente se distribuem em dois grupos principais:

I - Aqueles que agem através de um campo retardador que impede a passagem de partículas com energias menores do que um determinado patamar definido pelo potencial associado a este campo¹. Neste caso, o analisador funciona como um filtro passa alta, tal que a distribuição de energia é obtida variando-se o potencial retardador.

II - Outros, que utilizam campos eletrostáticos e/ou magnéticos para defletir a trajetória das partículas em função de sua energia e momento. A deflexão será maior ou menor dependendo da energia ou momento da partícula e neste caso, o analisador funciona como um filtro passa banda com o qual é obtido um espectro espacialmente resolvido.

Por suas peculiaridades próprias, cada um destes grupos se adequará mais eficientemente a realização de determinadas experiências. Por exemplo, no caso da

Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons se deseja que a largura da distribuição da energia do feixe emergente do analisador seja estreita e portanto, o filtro passa banda é o mais adequado. Neste caso, é aplicado analisadores que agem pela deflexão da trajetória das partículas. Estes analisadores são também denominados **analisadores dispersivos**.

Ressalta-se aqui que em experiências envolvendo elétrons com energias inferiores a keV, são evitados o emprego de analisadores que usam campos magnéticos, devido a dificuldade de blindá-los, uma vez que campos magnéticos residuais espúrios permanecem causando efeitos indesejáveis. Deste modo, na faixa de energias intermediárias do elétron, são mais comumente empregados os **analisadores dispersivos eletrostáticos**, que são focalizados nesta seção.

Encontra-se descrito na literatura, uma grande gama de tipos de analisadores eletrostáticos dispersivos, tais como: o Analisador de Placas Paralelas (APP), o Analisador de Espelho Cilíndrico (AEC), o Analisador Cilíndrico Dispersivo 127° (ACD - 127°), o Analisador Hemisférico (AH), o Analisador Toroidal (AT), etc. Neste trabalho, nos limitaremos a uma descrição dos princípios básicos de funcionamento de analisadores eletrostáticos dispersivos e posteriormente, a um estudo detalhado do Analisador Cilíndrico Dispersivo 127° (ACD - 127°) pelo qual optamos utilizar.

A1.1 - Características Gerais de Analisadores Dispersivos Eletrostáticos

Os analisadores eletrostáticos se fundamentam na dispersão espacial em função da energia (dispersão cromática), que ocorre quando um feixe de partículas carregadas

(Fig. A1.1a) - plano xy: plano de dispersão

(Fig. A1.1b) - plano yz: plano perpendicular ao plano de dispersão

Fig. A1.1: Ilustração da dispersão cromática de um feixe de partículas carregadas no plano de transmissão (plano xy - Fig. A1.1a) e no plano perpendicular a este (plano zy - Fig. A1.1b) no interior do campo eletrostático. E_0 é a energia de passagem do feixe.

interage com um campo eletrostático. A dispersão pode ocorrer tanto no plano de transmissão do feixe (plano xy), como no plano perpendicular a este (plano zy) (Fig. A1.1).

Basicamente, a ação desses analisadores é tal que, partículas de energias diferentes E_0 e E_1 , entrando no analisador através de uma trajetória coincidente, são levadas a uma separação Δx na região de saída. Por outro lado, partículas dotadas de mesma energia, entrando no analisador sob trajetórias diferentes, são focadas numa mesma posição x de saída. A ação de foco pode ocorrer no plano de dispersão do feixe (denominado foco de primeira ordem) (Figura A1.1a) e no plano perpendicular a este (denominado foco de segunda ordem) (Figura A1.1b). A ação conjunta desses efeitos, a dispersão cromática e o foco, associada a utilização de uma fenda posicionada na saída do analisador, permite a seleção do feixe transmitido.

A dispersão (**D**) e foco são as grandezas básicas que caracterizam a eficiência do analisador, uma vez que elas estão diretamente relacionadas à transmissão e à **resolução absoluta** ΔE que é a medida da largura total a meia altura (FWMH) da distribuição de energia do feixe transmitido.

Para se obter formalmente a dependência da eficiência do analisador em função das grandezas descritas anteriormente, consideremos inicialmente duas partículas *a* e *b* com energias e trajetórias levemente distintas na entrada do analisador (vide Figura A1.1):

- condições da partícula *a* na entrada do analisador:

$$x_{1a}=z_{1a}=0; \quad \alpha = \beta=0$$

$$E_a = E_0; \quad E_0 = \text{energia de passagem}$$

onde α e β dão a magnitude dos desvios angulares da trajetória das partículas no plano de dispersão (plano xy) e no plano perpendicular a este (plano zy).

- posição da partícula *a* na saída do analisador:

$$x_{2a} = 0$$

isto é, a partícula descreve a trajetória central.

- condições da partícula *b* na entrada do analisador

$$x_{1b} \neq 0 ; z_{1b} \neq 0 \quad \alpha \pm \Delta\alpha ; \beta \pm \Delta\beta$$

$$E_b = E_0 + \Delta E$$

- posição da partícula *b* na saída do analisador:

$$x_{2b} = x_2$$

A partir dos dados de entrada, pela continuidade do comportamento das partículas no campo do analisador, a posição de saída x_2 da partícula *b* pode ser avaliada aplicando-se a série de Taylor em torno da posição x_2 , considerando-se apenas os termos de baixa ordem. Este procedimento leva a uma expressão geral para a resolução em energia ($\Delta E/E_0$) de analisadores dispersivos exibindo pelo menos um foco de primeira ordem, dada em função de suas características geométricas:

$$\frac{\Delta E_b}{E_0} = \left[C_w (w / L) + C_\alpha (\Delta\alpha)^2 + C_\beta (\Delta\beta)^2 \right] \quad (A1.1)$$

onde ΔE_b é a largura da base da distribuição de energia do feixe, w é a média das larguras das fendas de entrada e saída do analisador, L é o comprimento da trajetória no campo dispersivo e as constantes C_w , C_α e C_β estão respectivamente associadas ao alargamento de ΔE_b devido à largura finita do analisador, devido à abertura angular $\Delta\alpha$ e devido à abertura angular $\Delta\beta$ do feixe monoenergético de energia E_0 .

TABELA A1.1 : Tabela comparativa das constantes C_w , C_α , C_β específicas de analisadores eletrostáticos dispersivos.

analisador			C_w	C_α	C_β
analis. de placas paralelas		$\alpha = 45^0$	2	2	1
		$\alpha = 30^0$	3	0	1
analis. espelho cilíndrico		$\alpha = 54,5^0$	1,29	1,65	-
		$\alpha = 56,5^0$	1,13	1,63	-
		$\alpha = 38,8^0$	2,41	0	-
		$\alpha = 42,3^0$	20,20	0	-
		$\alpha = 60^0$	0,92	1,45	-
analis. dispersivo esférico		$\Phi = 180^0$	1	1	0
		$\Phi = 90^0$	1	2	1/2
analis. dispersivo cilíndrico		$\Phi = 127^0$	2	4/3	1

Cosiderando-se triangular o formato da distribuição de energia do feixe transmitido por analisadores com foco de primeira ordem, a largura a meia altura $\Delta E_{1/2}$ da distribuição pode ser avaliada, atribuindo-lhe metade do valor da largura de sua base:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{E_0} = \frac{1}{2} \left[C_w (w / L) + C_\alpha (\Delta \alpha)^2 + C_\beta (\Delta \beta)^2 \right] \tag{A1.2}$$

Analisando-se as equações (A1.1) e (A1.2), verifica-se que a resolução absoluta, ΔE , depende de fatores geométricos do analisador e também das características do feixe na entrada do mesmo. Quanto aos fatores geométricos, ΔE depende do tamanho da fenda de entrada e saída (denotada por w a largura) e do comprimento L da trajetória do feixe no campo dispersivo. Em relação às características do feixe, verifica-se uma dependência das

aberturas angulares no plano de dispersão ($\Delta\alpha$) e no plano perpendicular a este ($\Delta\beta$), e da energia de passagem E_0 .

Para se obter uma boa resolução em energia, ou seja, pequenos valores de ΔE , cada termo da equação (A1.1) deve ser minimizado. A minimização do primeiro termo, o qual está associado às características geométricas do analisador, leva a idéia de que um aumento indiscriminado nas suas dimensões, conduz a qualquer valor de resolução desejada. Entretanto, este aumento indiscriminado resulta numa maior dificuldade em se estabelecer as condições de auto vácuo necessárias em todo o sistema e por outro lado, resulta também numa maior dificuldade quanto a manipulação do espectrômetro. Além destes fatores, o peso e o custo do equipamento devem estar dentro de limites praticáveis e portanto, os outros termos da equação (A1.1) tornam-se importantes.

Para a minimização da energia E_0 e das aberturas angulares $\Delta\alpha$ e $\Delta\beta$, é necessário a utilização de um sistema ótico eletrônico que propicie a pré-desaceleração do feixe e boas condições de foco e colimação na região de entrada do analisador. As características de um sistema ótico que produz estas condições são tratadas na Seção A2.1.4.

A comparação entre a eficiência e características de diferentes analisadores, pode ser feita em função além da **resolução relativa** ($\frac{\Delta E_b}{E}$) e da dispersão **D**

($D = \Delta x_2/(\Delta E/E_0)$), através dos seguintes parâmetros:

ΔE - *resolução absoluta* - dá a largura à meia altura da distribuição em energia do feixe transmitido;

$E/\Delta E$ - *poder de resolução* - dado pelo inverso da resolução relativa;

T - *transmissão* - definido pela razão do ângulo sólido por 4π ($T=\Omega/4\pi$). Expressa o fluxo de partículas emergentes do analisador com uma determinada energia de passagem segundo o fluxo de partículas que entram no analisador;

ϵ - *etendue* - definido³ como o produto da área da fenda de entrada e o ângulo sólido ($\epsilon=S\Omega$);

L - *luminosidade* - dada pela transmissão integrada sobre toda a fenda de entrada ou seja, $L = \int T$;

LT - *largura de traço* - expressa a distribuição de energia da imagem de uma fonte monoenergética pontual, gerada devido a aberrações angulares, em função da aceptância angular do analisador;

Figura de mérito - é dada em função de diferentes relações entre as propriedades acima citadas e utilizada para caracterizar a qualidade da ótica eletrônica de analisadores

A base da resolução em energia ΔE_b de um analisador dispersivo é dada em função da *dispersão D* e da *largura de traço* de um feixe eletrônico monoenergético pois, a distribuição de energia do feixe emergente do analisador, limitada pelo tamanho da fenda, além de depender da dispersão em energia gerada pelo campo eletrostático, é também função da distribuição de energia na imagem da fonte monoenergética pontual - o foco na entrada do analisador - gerada devido a aberrações angulares, em virtude da aceptância angular do analisador.

Por sua vez, a eficiência do analisador depende, além da sua resolução em energia, também da sua *luminosidade* e do *étendue* sendo que, a associação destes fatores reflete a capacidade de transmissão do feixe com características tais como, uma largura a meia altura estreita e boa intensidade. A *luminosidade* do analisador está associada ao seu sistema de transporte ótico das partículas. Este sistema é gerido pela equação de Helmholtz-Lagrange (Seção A2.1.3 - Apêndice 2) que neste caso, expressa a dependência entre a magnificação linear (M_l) e a magnificação angular (M_a) do feixe transmitido, onde $M_l \cdot M_a = 1$. Considerando um sistema no qual efeitos de aberração geométrica são reduzidos, uma condição de foco muito favorável propiciada pelo analisador, resultando num decréscimo no valor de M_l por um fator de k vezes, implica na possibilidade de se diminuir o tamanho da fenda de saída por um fator também de k vezes. Isto implica no

aumento do poder de resolução do aparelho, sem que haja diminuição na intensidade do feixe transmitido. Entretanto, se nesta condição, o tamanho da fenda de saída permanecer constante, partículas com um *ângulo pincel* grande serão transmitidas pelo analisador, aumentando desta forma sua *luminosidade* e seu *étendue*. Portanto, o decréscimo de M_1 por um fator de k vezes, implica no aumento da magnificação angular por uma fator de k^2 vezes, comprometendo seriamente o poder de resolução do aparelho. Estudos desenvolvidos por Rudd em 1972 ⁴, determinaram uma condição na qual é otimizado a relação entre estes fatores para analisadores com foco de primeira ordem:

$$C_\alpha (\Delta\alpha)^2 \approx C_\beta (\Delta\beta)^2 \approx \frac{1}{2} C_w \left(\frac{w}{L} \right) \quad (A1.3)$$

Uma outra situação a ser considerada, é aquela na qual o feixe eletrônico é desacelerado a partir de uma energia E para uma energia E_0 , permitindo-se um aumento no tamanho da fenda e portanto no ângulo de aceitância. Neste caso, a resolução absoluta ΔE é mantida e a *luminosidade* L do analisador é melhorada por um fator de $\left(\frac{\Delta E}{E_0} \right)^2$, compensando a perda do *brilho* β característica do processo de desaceleração (Lei de Helmholtz-Lagrange)^{3,5}.

De um modo geral, a otimização da eficiência de um analisador é feita de acordo com as necessidades do experimento no qual ele esta sendo utilizado. Se a intensidade do feixe transmitido é suficientemente alta, pode-se concentrar esforços no sentido de se buscar a melhor resolução em energia. Se no entanto, a intensidade do feixe na entrada do analisador é baixa, o analisador deve ser otimizado no sentido de se conseguir a maior transmissão.

Uma comparação entre diferentes analisadores eletrostáticos dispersivos, fundamentada na luminosidade L , *étendue* ϵ , distribuição de energia e transmissão T é dada na Tabela A1.2 ⁶. Uma análise desta tabela deixa claro que o analisador que

apresenta maior eficiência sob vários aspectos é o Analisador Espelho Cilindrico (AEC). Entretanto os parâmetros abordados pela tabela são puramente teóricos e aspectos referentes à utilização de analisadores em feixes eletrônicos envolve uma discussão prática.

Para os Espectômetros de Perda de Energia de Elétrons, o melhor analisador é o Hemisférico 180° , pois apresenta boa resolução, boa sensibilidade e é conveniente para a medidas precisas da distribuição angular e ainda, associado a um sistema ótico eletrônico adequado, oferece uma resolução absoluta constante. Entretanto o Analisador Dispersivo Cilíndrico apesar de propiciar piores resoluções quando comparado ao AH 180° , ele apresenta algumas vantagens de ordem prática. Primeiramente, quanto a facilidade de construção e o custo. Por outro lado, estudos realizados por Roy e Carette (1971) mostram que o ACD -127° apresenta um ângulo máximo α de transmissão no plano dispersivo, maior do que o de qualquer outro Analisador Dispersivo Eletrostático⁷. Isto implica que o ADC apresenta a maior *luminosidade* quando comparado aos demais analisadores⁸. Esta característica é particularmente interessante quando se deseja obter altas intensidades do feixe transmitido, condição esta fundamental para o desenvolvimento da tecnologia de operação de um Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons, utilizando feixes monocromatizados.

Tabela A1.2: Comparação entre as características de diferentes tipos de Analisadores Eletrostáticos Dispersivos, segundo diversos critérios e figura de mérito. A atribuição de 1 a 6 corresponde uma ordem decrescente de desempenho comparativamente aos demais analisadores⁶.

critério desemp.	aberraçã o 9	$L \times \Delta E_{1/2}$ 10	$\epsilon \times \Delta E_{1/2}$ 4	distribuição característica 7	$T_x E_b$ 11	Δ transport e ótimo 12	corrente x $\Delta E_{1/2}$ 13
1	AEC-42° (MLT)		AEC-54°	- AEC-42°	APP-30° (MLT)		AH-180°
2	AEC-42°	AEC-42° (MLT)	AEC-42°	APP-30°	AEC-42° (MLT)	AEC-42°	AEC-42°
3	AH-180°	AEC-42°	AH-180°	AH-180°	AH-180°	AH-180°	
4				ADC-127°	APP-30°		
5		AH-180°		APP-45°	AEC-42°		
6					APP-45°		

onde: MLT = padrão para Mínima *Largura de Traço* (LT); AEC - 42° = Analisador Espelho Cilíndrico 42°;
 AH - 180° = Analisador Hemisférico 180°; ADC - 127° = Analisador Dispersivo Cilíndrico 127°
 APP - 45° = Analisador de Placas Paralelas 45°

A1.2 - O Analisador Cilíndrico Dispersivo 127° - (ACD - 127°)

O Analisador Cilíndrico Dispersivo 127° (ADC - 127°) começou a ser investigado em 1929, por Hughes e Rojanski¹⁴ através de estudos teóricos sobre suas propriedades

básicas, e por Hughes e McMillen¹⁵ com o desenvolvimento do primeiro protótipo experimental. Entretanto, somente em 1954¹⁶ é descrito na literatura o início de sua utilização aplicado à monocromatização de elétrons, partir do que, o ACD - 1270 começou a ser difundido e amplamente utilizado em diversas técnicas espectroscópicas.

Fig.A1.2: Desenho esquemático do Analisador Cilíndrico Dispersivo 1270 (ACD-1270) e de partículas com energias E_0 , E_1 , E_2 transmitidas através dele, onde $E_2 > E_0 > E_1$.

O Analisador Cilíndrico Dispersivo 1270 é constituído por dois setores cilíndricos concêntricos de 127° , de raios R_1 e R_2 , ($R_1 < R_2$), submetidos aos potenciais V_1 e V_2 , ($V_1 < V_2$). Em virtude da diferença dos potenciais aplicados, forma-se no espaçamento entre os dois setores um campo eletrostático dispersivo radial (Figura A1.2).

Quando um feixe de partículas carregadas atravessa a fenda de entrada do ACD-127^o, ao atingir a região de campo, sofre uma dispersão em função da sua distribuição de energia: partículas mais energéticas são menos defletidas e desviam-se em direção à casca externa, enquanto que as menos energéticas, mais susceptíveis à ação do campo, são desviadas em direção à casca interna. Somente as partículas com energia igual ou muito próximas à energia de passagem E_0 , conseguem descrever trajetórias que chegam a fenda de saída (veja Fig. A1.2).

Para se determinar a posição de melhor re-focagem de diferentes trajetórias, partindo de um foco inicial na posição de entrada no analisador, e o grau de resolução definido pela diferença de velocidade dos elétrons transmitidos, é necessário conhecer a trajetória dos mesmos no interior do campo radial do analisador.

Considerando-se uma partícula de massa m , carga $-e$ e energia E_n , entrando no analisador passando pela posição R e fazendo um ângulo α com a linha perpendicular ao plano de entrada, a trajetória da partícula no plano de dispersão do espectrômetro será descrita, em coordenadas cilíndricas, pela solução da equação diferencial¹⁷:

$$\frac{d^2 u}{d\alpha^2} + u = \frac{c^2}{u} \quad (A1.4)$$

$$\text{onde: } u = \frac{R}{R_0}, \dots c^2 = \frac{1}{E \cos^2 \alpha}, ; R_0 = \frac{R_2 + R_1}{2}$$

$$e \quad E = \frac{E_n}{E_0}$$

aplicada às condições iniciais:

$$\alpha = 0 ; \quad u = 1 \quad e. \quad \dots \frac{du}{d\Phi} = -\tan \alpha$$

Resolvendo-se a equação (A1.4) para duas órbitas de partículas com mesma energia de passagem E_0 , entrando no analisador sob os ângulos $+\alpha$ e $-\alpha$ com relação a linha perpendicular ao plano de entrada, através do método de sucessivas aproximações¹⁸, obtem-se as soluções:

$$u_1 = c + (1 - c) \cos \sqrt{2}\Phi - (\tan \alpha \sin \sqrt{2}\Phi) / \sqrt{2} \quad (A1.5)$$

$$u_2 = c + (1 - c) \cos \sqrt{2}\Phi + (\tan \alpha \sin \sqrt{2}\Phi) / \sqrt{2} \quad (A1.6)$$

O ponto de cruzamento das duas orbitas depois da entrada do analisador é determinado pela condição $u_1 = u_2$, o que implica em $\sqrt{2}\Phi = \pi$. Logo a posição de re-focagem é verificada após um ângulo de :

$$\Phi_{foco} = 127^{\circ}17'$$

Em suma, elétrons dotados de mesma energia E_0 , que penetram no analisador com diferentes ângulos α com relação à linha perpendicular à fenda de entrada, são re-focados após descreverem trajetórias cilíndricas, em um ângulo de $127^{\circ}17'$, medido a partir da posição da fenda de entrada. Como o ângulo Φ independe de α , implica que esta é, em primeira aproximação, a posição de melhor re-focagem.

Para se determinar a resolução, isto é o grau de dispersão na trajetória de dois elétrons entrando no analisador com energias levemente distintas, sob o mesmo ângulo $\alpha = 0$, diferenciamos as equações (A1.5) e (A1.6) com relação a Φ , resultando na condição:

$$u'_1 = u'_2 = -\sqrt{2}(1 - c) \sin \sqrt{2}\Phi \quad (A1.7)$$

A igualdade (A1.7) somente é válida quando $\Phi = \Phi_{\text{foco}}$. Logo, no ângulo $\Phi = 127^{\circ}17'$ não somente obtém-se a melhor condição de foco do feixe monocromático transmitido, mas também a melhor condição de resolução. Baseado no valor deste ângulo é dado o nome ao Analisador Dispersivo Cilíndrico 127° .

Segundo a equação (A1.2) e a tabela (A1.1), a resolução do Analisador Cilíndrico Dispersivo de 127° é dada por:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{w}{R_0} + \frac{2}{3}(\Delta\alpha)^2 + \frac{1}{2}(\Delta\beta)^2 \quad (\text{A1.8})$$

De acordo com esta equação, a resolução do ACD 127° depende não somente de sua geometria ou seja, dos valores de R_0 e d , mas também das características do feixe eletrônico na entrada do analisador: sua energia E_0 e do seu estado de colimação que é refletido pelos valores de α e β . Neste sentido, a utilização de lentes eletrostáticas empregadas no estágio anterior ao analisador é muito conveniente, pois impoem ao feixe condições adequadas de foco, colimação e energia.

O campo elétrico E no interior de um ACD- 127° é dado por:

$$E(r) = \frac{V_1 - V_2}{R \ln(R_2 / R_1)} \quad (\text{A1.9})$$

Uma partícula com energia igual a energia de passagem E_0 , cujo potencial associado satisfaz a relação $E_0 = qV_0$, descreve uma órbita circular no interior do analisador com uma velocidade v_0 muito menor que a velocidade da luz, satisfazendo a lei de conservação:

$$\frac{mv_0^2}{R_0} = -e E(R_0) \quad (\text{A1.10})$$

onde m é a massa e $-e$ a carga do elétron.

Considerando a equação (A1.10) verifica-se que variando o campo $E(R)$, a velocidade v_0 e portanto a energia de passagem $E_0 = \frac{mv_0^2}{2}$ do analisador pode ser variada independentemente do seu raio médio R_0 . Esta é característica que permite a utilização do ACD como um dispositivo para a seleção de elétrons de diferentes energias.

Das equações (A1.9) e (A1.10), obtém-se a dependência da energia de passagem em função de características geométricas e dos potenciais aplicados no analisador:

$$E_0 = \frac{e(V_2 - V_1)}{2 \ln(R_2 / R_1)} \quad (A1.11)$$

Assim, a calibração dos potenciais aplicados nas cascas internas V_1 e externa V_2 do ACD-1270, para a seleção de uma determinada energia de passagem E_0 , é obtida a partir da equação (A1.11), tal que:

$$V_2 - V_1 = -2E_0 \frac{\ln R_2}{\ln R_0} \quad V_2 - V_1 = -2E_0 \frac{\ln R_1}{\ln R_0} \quad (A1.12)$$

A1.3 - Referências Bibliográficas

- [1] J. A. Simpson, Rev. Sci. Inst. **32**, 1283 (1961)

- [2] Wannberg B., Gelius U. e Siegbahn K., J. Phys. E7, 149 (1974)

- [3] Rudd M.E., in: *Low Energy Electron Spectroscopy* , ed. Sevier K.D. ,Wiley Interscience, New York, p. 17 (1972)

- [4] D.W.O.Heddle: J.Phys. E4, 589 (1971)

- [5] J.C. Helmer, N.H. Weichert: Appl.Phys. Lett.**13**, 266 (1968)

- [6] D. Roy e D. Carette, in:Topics in Current Physics, vol. 4, 13, ed. H. Ibach, Springer Verlag - New York, (1977)

- [7] D. Roy, J.D. Carette: Can. J. Phys. **49**, 2138 (1971)

- [8] "Electrons Energy Loss Spectrometer", H. Ibach, Springer-Verlag, Berlim-New York - London (1991)

- [9] - H. Hafner, J. A. Simpson, C.E. Kuyatt: Rev. Sci. Instr. **39**, 33 (1968)

- [10] H. Z. Sar-El: Rev. Sci. Instr. **41**, 561 (1970)

- [11] para uma simetria de 360° , W.Schmitz, W.Mehlhorn: J. Phys. E5, 64 (1972)

- [12] K.L. Wang: J. Phys. E**5**, 1193 (1972)
- [13] F.H. Read, J. Comer, R.E. Imhof, J.N.H. Brunt, E. Harting: J. Elect. Spectrosc. **4**, 293 (1974)
- [14] A.L. Hughes, V. Rojansky, Phys. Rev. **34**, 284 (1929)
- [15] A.L. Hughes, J.H. McMillen, Phys. Rev. **34**, 291 (1929)
- [16] M. Clarke, Can. J. Phys. **32**, 764 (1954)
- [17] E. J. Ruth, A Treatise on Dynamics of a Particle - Cambridge, 1898 -
p.236

Apêndice 2

Aspectos Teóricos da Ótica Eletrônica

A2 -Introdução

Os primeiros estudos de trajetórias de partículas carregadas submetidas a ação de campos eletromagnéticos se iniciaram por volta de 1897 associados ao desenvolvimento do tubo de raios catódicos. Entretanto, as bases teóricas da ótica eletrônica foram desenvolvidas por Bush somente em 1926¹, quem determinou as condições necessárias para que campos elétricos ou magnéticos atuem como lentes sobre feixes de partículas carregadas. Fundamentalmente, os princípios que se aplicam à campos elétricos ou magnéticos não homogêneos com simetria axial, atuando sobre trajetórias de partículas carregadas situadas próximas ao eixo, são análogos ao tratamento da ótica geométrica sobre raios de luz ou seja, podem focar, colimar e produzir uma imagem.

Em virtude da grande semelhança de propriedades deste formalismo aos da ótica de luz, a física que descreve o comportamento da trajetória de elétrons sob a ação de campos elétricos ou magnéticos recebeu a denominação de **ótica eletrônica**. Denominam-se **lentes**

de elétrons um arranjo adequado de campos elétricos ou magnéticos cuja ação produz o efeito de focar e colimar um feixe de elétrons. Lentes de elétrons geradas pela ação de campos elétricos denominam-se **lentes eletrostáticas**.

Neste trabalho serão discutidos somente as lentes eletrostáticas, uma vez que este é o tipo de lente comumente empregado em Espectrômetros por Perda de Energia de Elétrons.

A2.1 - Lentes Eletrostáticas

A partir da demonstração do princípio de que uma lente eletrostática pode atuar sobre feixes de partículas carregadas de modo análogo ao que lentes óticas atuam sobre raios luminosos, o desenvolvimento nesta área cresceu continuamente. Hoje em dia, já é possível prever com grande precisão, o comportamento de feixes de partículas carregadas sob a ação de uma variedade de geometrias de campos elétricos não homogêneos, axialmente simétricos, tal que, são inúmeras as áreas fundamentais e tecnológicas onde são aplicados estes conhecimentos, tais como: dispositivos eletrônicos (como tubos de vídeos), soldas de alta precisão, limpeza de superfícies (sputter), no microscópio eletrônico e de um modo geral, em áreas onde partículas carregadas são utilizadas como ferramenta de estudo da matéria.

Será desenvolvido nesta seção, um estudo de lentes eletrostáticas que está dividido em três etapas: apresentação de um formalismo relativo à campos elétricos atuando sobre a trajetória de feixes de partículas carregadas, propriedades e características da ótica de luz aplicada a ótica de elétrons e finalmente, lentes eletrostáticas.

A2.1.1 - A Ação de Campos Elétricos Sobre um Feixe de Elétrons

Quando um elétron com velocidade V_0 atravessa um campo elétrico formado por duas placas paralelas, separadas por uma distância d , submetidas a uma diferença de potencial V , este descreve uma trajetória análoga a mostrada na Figura A2.1.

Fig.A2.1: Trajetória de um elétron sob ação de um campo elétrico homogêneo: $F = -Ee$ é a força resultante sobre o elétron devido a ação do campo elétrico, $E = \frac{V}{d}$, gerado pelos eletrodos,- e é a carga do elétron.

Neste caso, F é a única força que atua sobre os elétrons, proporcionando a eles uma aceleração somente na direção perpendicular às placas e no sentido da placa submetida ao maior potencial. Logo, a trajetória do feixe é parabólica, análoga a de uma partícula em um campo gravitacional uniforme.

Quando um elétron atravessa uma região de campo elétrico homogêneo, como o descrito anteriormente, as trajetórias podem ser calculadas exatamente através da equação de Laplace e da conservação de energia. Entretanto, em lentes eletrostáticas, a distribuição

de campo não é homogênea e portanto não é possível resolver exatamente a equação de Laplace. A distribuição do campo não pode ser expressa em termos de uma função analítica, o que implica na impossibilidade de se calcular exatamente a trajetória do elétron sob ação da lente. Neste caso, a trajetória dos elétrons é geralmente determinada por meio da solução da equação fundamental (seção A2.1.2 - eq. A2.17), por métodos aproximados ou então construindo as trajetórias gráfico-analiticamente.

A seguir é feita uma análise de campos elétricos não homogêneo, axialmente simétricos na região próxima ao eixo central.

Seja a função potencial U associada a um ponto P (Fig.A2.2) localizado a uma distância r do eixo z . Tem-se que $U = U(z, r, \psi)$, onde z , r e ψ são as coordenadas cilíndricas representadas na Figura A2.2. Devido à simetria axial, segue que $U(z, r, \psi) = U(z, r, 0)$ e portanto basta expressar o potencial da forma $U = U(z, r)$.

Fig.A2.2: Potencial de um ponto P em um sistema de coordenadas cilíndricas.

Ao longo do eixo z ou seja, em $r = 0$, o valor do potencial pode ser medido e calculado facilmente e portanto, um método conveniente é representar a distribuição do

potencial nos pontos fora do eixo, através do valor conhecido do potencial sobre o eixo. No que se segue, será desenvolvido este procedimento

Em um campo elétrico radialmente simétrico, livre de cargas espaciais, o potencial satisfaz a equação de Laplace, que neste caso é dada por:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r} + \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = 0 \quad (\text{A2.1})$$

A solução da equação A2.1 pode ser determinada através da expansão potencial U em série de potências de r:

$$U(z,r) = U_0(z) + U_2(z)r^2 + U_4(z)r^4 + \dots \quad (\text{A2.2})$$

onde somente potências pares aparecem graças às condições de contorno do problema, ou seja: dois pontos a e b simétricos ao eixo z (Fig.A2.3), possuem potenciais idênticos, $U(a) = U(b)$. Como $z(a) = r$ e $z(b) = -r$, somente para as potências pares, os potenciais serão iguais.

Aplicando a série de potências (A2.2) na equação de Laplace (A2.1), obtem-se:

$$U_0''(z) + 4U_2(z) + [U_2''(z) + 16U_4(z)]r^2 + [U_4''(z) + 36U_6(z)]r^4 + \dots = 0 \quad (\text{A2.3})$$

Fig.A2.3: Potencial em dois pontos **a** e **b** equidistantes do eixo **z**.

A equação acima deve ser válida para todo r . Logo, igualando a zero todos os coeficientes das potências de r , chega-se a relação de recorrência:

$$U_{2k} = (-1)^k \frac{U_0^{2k}(z)}{2^{2k}(k!)^2} \quad (\text{A2.4})$$

que substituída na série (A2.2) leva a (A2.5):

$$U(z, r) = U_0(z) - \frac{1}{4} U_0''(z) r^2 + \frac{1}{16} U_0^{iv}(z) r^4 - \dots \quad (\text{A2.5})$$

ou ainda,

$$U(z, r) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k!)^2} U_0^{2k}(z) \left(\frac{r}{2}\right)^{2k} \quad (\text{A2.6})$$

Uma vez conhecido o valor do potencial U_0 ao longo do eixo, segue que a partir da solução (A2.6) pode-se calcular a distribuição do potencial elétrico em qualquer ponto fora do eixo axial.

Entretanto, nosso interesse reside em se determinar a ação de campos elétricos em lentes eletrostáticas, nas quais são utilizados feixes paraxiais ou seja, feixes que apresentam uma inclinação muito pequena em relação ao eixo z , tal que r é mantido pequeno. Neste caso, a série (A2.5) pode ser representada somente pelos dois primeiros termos:

$$U(z, r) \approx U_0(z) - \frac{1}{4} U_0''(z) r^2 \quad (\text{A2.7})$$

Da equação (A2.7), a componente radial da intensidade do campo elétrico será:

$$E_r = - \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{1}{2} U_0''(z) r \quad (\text{A2.8})$$

De (A2.8), conclui-se que o módulo da componente radial da intensidade do campo elétrico, aumenta linearmente com r , sendo nulo seu valor sobre o eixo z .

Por outro lado, para determinarmos a forma das superfícies equipotenciais geradas por um campo elétrico não homogêneo e axialmente simétrico, expandimos inicialmente o potencial $U_0(z)$, em torno da coordenada $z = z_0$:

$$U_0(z) = U_0(z_0 + \Delta z) = U_0(z_0) + U_0'(z_0) \Delta z + \frac{1}{2} U_0''(z_0) (\Delta z)^2 + \dots \quad (\text{A2.9})$$

Logo, o potencial $U(r,z)$, equação (A2.7), para uma pequena distância acima do ponto z_0 será dado por:

$$U(z,r) = U_0(z_0) + U'_0(z_0)\Delta z + \frac{1}{2}U''_0(z_0)(\Delta z)^2 - \frac{1}{4}U''_0(z_0)r^2 \quad (A2.10)$$

Para a superfície equipotencial que passa pelo ponto $z = z_0$, temos $U(z,r) = U_0(z_0) = \text{cte}$ e portanto:

$$U'_0(z_0)\Delta z + \frac{1}{2}U''_0(z_0)(\Delta z)^2 = \frac{1}{4}U''_0(z_0)r^2 \quad (A2.11)$$

que é a equação de uma hipérbole.

Do resultado acima obtém-se que um campo elétrico axialmente simétrico na região próxima do eixo, gera superfícies equipotenciais, com o formato de hiperboloides de revolução, muito análogo às formas encontradas em lentes da ótica de luz.

O raio de curvatura de uma linha equipotencial ou seja, uma hipérbole cortando o eixo, é função unicamente da distribuição do potencial sobre o eixo, $U_0(z)$:

$$R(z_0) = -\frac{2U''_0(z_0)}{U''_0(z_0)} \quad (A2.12)$$

Portanto, uma vez que campos elétricos axialmente simétricos dão origem a equipotenciais com a forma de hiperboloides de revolução (Figura A2.4), cuja curvatura é função somente do potencial sobre o eixo, segue-se uma importante diferença entre a ótica de luz e ótica eletrônica: é impossível variar o índice de refração (a distribuição de potencial) e o tipo de superfícies refratantes (equipotenciais) concomitantemente.

Fig.A2.4: Equipotenciais geradas por dois cilindros coaxiais submetidos a potenciais diferentes.

A2.1.2 - Equação de Movimento de um Elétron sob Ação de um Campo Elétrico

Considerando um elétron trafegando numa região submetida a um campo elétrico axialmente simétrico, com uma velocidade muito menor que a velocidade da luz e portanto, desprezando a variação relativística da massa do elétron, segundo a lei da conservação da energia, se o elétron parte do estado de repouso de um ponto próximo ao eixo do sistema (onde o potencial U é igual a zero), e começa a se mover, a energia cinética que o mesmo ganha em virtude da diferença de potencial $U_0(z)$ é função da velocidade adquirida v_z :

$$v_z = \sqrt{\frac{2e}{m} U_0(z)} = \frac{dz}{dt} \quad (\text{A2.13})$$

onde:

m = massa do elétron

v = velocidade do elétron

$e = 1,6 \times 10^{-19}$ C = carga do elétron

$U_0(z)$ = potencial do campo elétrico na posição z do elétron

A aceleração ue o elétron fica sujeito aparece em virtude de uma força radial:

$$F_r = -eE_r \quad (A2.14)$$

Substituindo a expressão da componente radial do campo elétrico (equação A2.8), em (A2.14), obtém-se:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} = -\frac{1}{2} e U_0''(z) r \quad (A2.15)$$

A equação (A2.15) ilustra a relação entre campos elétricos homogêneos axial e a forma de lentes. O sinal da segunda derivada do potencial, $U_0''(z)$, define a direção da força atuando sobre a partícula: Quando $U_0'' > 0$, a força atua na direção do eixo e portanto se a trajetória do elétron intercepta o eixo, devido a força radial, ele irá novamente se aproximar do eixo e interceptar o eixo em outro ponto, sendo este comportamento característico da ação de lentes convergentes. No caso de $U_0'' < 0$, a força atua na direção oposta ao eixo, e portanto o comportamento é característico de lentes divergentes.

Para se obter a equação de movimento do elétron em um campo elétrico axialmente simétrico em termos de $r = r(z)$, aplicamos a regra da cadeia na equação (A2.15):

$$\frac{d}{dz} \left(U_0^{1/2}(z) \frac{dr}{dz} \right) = - \frac{1}{4} \frac{U_0''(z)}{\sqrt{U_0(z)}} r \quad (\text{A2.16})$$

ou ainda:

$$\frac{d^2 r}{dz^2} + \frac{1}{2} \frac{U_0'(z)}{U_0(z)} \frac{dr}{dz} + \frac{1}{4} \frac{U_0''(z)}{U_0(z)} r = 0 \quad (\text{A2.17})$$

A equação (A2.17), conhecida como **equação fundamental** da ótica paraxial, é a equação de movimento de um elétron no interior de um campo elétrico não homogêneo, axialmente simétrico, a partir da qual podemos determinar a trajetória de elétrons no interior de lentes eletrostáticas.

A análise da equação fundamental leva a algumas conclusões interessantes:

- # embora a equação foi deduzida considerando-se a trajetória da partícula sobre um plano que contém o eixo z, pela simetria do problema todas outras trajetórias serão obtidas da rotação deste plano sobre o eixo z.
- # a equação não inclui carga e massa do elétron e portanto é válida também para íons positivos ou negativos. Logo a trajetória de qualquer uma destas partículas viajando no interior de um campo elétrico axial é idêntica, sendo a única diferença o tempo de trânsito.
- # a trajetória descrita pela partícula está em um plano e não depende da carga e da massa, logo é reversível: portanto a interação da partícula se dá ponto a ponto e o caminho de ida (por exemplo para uma lente aceleradora) coincide com o caminho de volta (que será uma lente desaceleradora)
- # como a equação é homogênea com respeito ao potencial, um acréscimo homogêneo (ou decréscimo) no potencial em todos os pontos do campo não resulta em mudança de trajetória. Desta forma a fonte de voltagem utilizada para alimentar o circuito das

tensões aplicadas nos elementos de uma lente eletrostática pode não ser estabilizada, desde que todos elementos do sistema tenham um terra em comum.

como a equação é homogênea com respeito a r , é possível analisar a trajetória dos elétrons em protótipos reduzidos ou ampliados, conforme a conveniência, obtendo-se trajetórias semelhantes.

A2.1.3 - Lei de Helmholtz - Lagrange

A equação fundamental (A2.17) é uma equação diferencial homogênea de segunda ordem cuja solução geral é da forma:

$$r(z) = c_1 r_1(z) + c_2 r_2(z) \quad (\text{A2.18})$$

onde c_1 e c_2 são constantes definidas pelas condições iniciais do problema e $r_1(z)$ e $r_2(z)$ duas soluções particulares linearmente independentes.

Considerando z_a e z_b as coordenadas no eixo z dos planos objeto e imagem respectivamente, e as soluções particulares:

$$\begin{aligned} r_1(z_a) &= 0 \text{ e } r_1(z_b) = 0 \\ r_2(z_a) &= 1, \end{aligned} \quad (\text{A2.19})$$

correspondentes a duas trajetórias distintas.

A solução r_2 é possível sem nenhuma restrição. Entretanto, a solução r_1 somente será possível se a segunda derivada do potencial com respeito a z é positiva na região de não homogeneidade do campo. (vide discussão da equação A2.15).

Fig. A2.5: Desenho ilustrativo da solução da Equação Fundamental.

Logo, a solução geral na posição do plano objeto será $r(z_a) = c_2$ ou seja, a distância entre o elétron e o eixo. A solução no plano imagem será $r(z_b) = c_2 r_2(z_b)$, o que implica em todas partículas partindo da distância c_2 do eixo no plano objeto, convergirem para um único ponto na imagem (Fig. A2.5).

Substituindo as soluções $r_1(z)$ e $r_2(z)$ na equação fundamental, multiplicando cada equação resultante pela outra solução e fazendo a diferença entre ambas, obtemos:

$$\sqrt{U_0} \left\{ \frac{d}{dz} \left[\sqrt{U_0} \left(r_2 \frac{dr_1}{dz} - r_1 \frac{dr_2}{dz} \right) \right] \right\} = 0 \quad (\text{A2.20})$$

Como o potencial U_0 assume diferentes valores ao longo do eixo z , o termo entre chaves deve ser nulo e portanto o termo entre colchetes deve ser igual a uma constante para qualquer valor de z . Esta constante é determinada pelas condições iniciais (A2.19).

O termo entre colchetes tomado em dois pontos diferentes da lente (a e b), para as duas trajetórias r_1 e r_2 , assume o mesmo valor constante. Supondo as trajetórias r_1 e r_2 na posição z_a (plano objeto) e na posição z_b do eixo (plano imagem), obtém-se a igualdade:

$$\sqrt{U_a} \left(r_2(z_a) r_1'(z_a) - r_1(z_a) r_2'(z_a) \right) = \sqrt{U_b} \left(r_2(z_b) r_1'(z_b) - r_1(z_b) r_2'(z_b) \right) \quad (\text{A2.21})$$

onde $r' = dr/dz$.

Tomando-se a solução particular $r_1(z_a) = 0$ e $r_1(z_b) = 0$ (condição para uma lente convergente), a igualdade (1.2.21) fica:

$$\sqrt{U_a} r_2(z_a) r_1'(z_a) = \sqrt{U_b} r_2(z_b) r_1'(z_b) \quad (\text{A2.22})$$

Denotando por r_1 e r_2 as coordenadas da trajetória $r_2(z)$ nos planos objeto e imagem respectivamente ou seja, $r_1 = r_2(z_a)$ e $r_2 = r_2(z_b)$, e $r' = \tan \theta$, o ângulo que o feixe faz com o eixo z (trajetórias paraxiais), a equação (A2.21) fica:

$$\sqrt{U_a} r_1 \theta_1 = \sqrt{U_b} r_2 \theta_2 \quad (\text{Lei de Helmholtz - Lagrange}) \quad (\text{A2.23})$$

A equação (A2.23), conhecida como **Lei de Helmholtz - Lagrange**, é de importância fundamental na ótica eletrônica. Esta equação mostra o compromisso existente entre as grandezas foco $\left(\frac{r_2}{r_1}\right)$, colimação $\left(\frac{\theta_2}{\theta_1}\right)$ e fator de desaceleração $\left(\frac{\sqrt{U_a}}{\sqrt{U_b}}\right)$ de uma lente eletrostática: uma lente eletrostática apresentando um alto fator de desaceleração, implica na abertura do ângulo do feixe no plano imagem, ou no aumento do tamanho do objeto pelo mesmo fator ou ainda, a composição de ambos efeitos. Desta forma, como de

um modo geral o foco e colimação são fatores importantes, a lei de Helmholtz - Lagrange impõe limite ao projeto de lentes desaceleradoras.

A partir da equação de Helmholtz e Lagrange (A2.17), associado ao fato de que a raiz quadrada da razão de potenciais em dois pontos, 1 e 2, do caminho ótico de um feixe é igual a razão da raiz quadrada das respectivas energias, $\sqrt{U_1/U_2} = \sqrt{E_2/E_1}$, obtém-se uma outra relação bastante útil no projeto e análise de lentes, que é denominada Lei do seno de Abbe-Helmholtz:

$$\sqrt{E_1} \sin \theta_1 = M \sqrt{E_2} \sin \theta_2 \quad \text{Lei do seno de Abbe-Helmholtz} \quad (\text{A2.24})$$

onde M é a magnificação linear.

Quando um aparelho requer a desaceleração de um feixe de partículas carregadas, a solução é produzir um feixe com uma energia próxima do valor necessário, permitindo o uso de lentes eletrostáticas, porém atuando com um pequeno fator de desaceleração, de forma a não comprometer a qualidade de foco e colimação do feixe resultante. Por outro lado, se o requerimento de baixa energia do feixe não é tão importante, pode-se cria-lo com uma energia inferior a necessária e posteriormente acelera-lo, o que implica em se melhorar suas condições de foco e colimação.

A2.1.4 - Analogias Mecânico-Ótica de Lentes Eletrostáticas

A2.1.4.1 - Índice de Refração de Lentes Eletrostáticas

Uma lente eletrostática não apresenta interfaces que delimitam meios distintos e portanto, a mudança nas condições do meio por onde o feixe passa não é abrupta. Ao

contrário, a condição pela qual um feixe de elétrons passa ao atravessa-la é análoga a de um raio de luz atravessando a camada atmosférica, onde a densidade do meio muda continuamente: em seu percurso, o feixe encontra uma mudança contínua no módulo e direção das equipotenciais geradas pelo campo elétrico e portanto, a trajetória do feixe é continuamente defletida através da lente.

Fig.A2.6: Representação esquemática da trajetória do feixe interagindo com diversas equipotenciais.

Esta condição pode ser convenientemente tratada de modo análogo ao se existisse de inúmeras camadas representadas por equipotenciais, onde o feixe após cruzar cada camada é refratado e defletido sucessivamente (Fig.A2.6).

Considerando separadamente o efeito de cada superfície equipotencial sobre o feixe eletrônico, um feixe com velocidade v_0 numa região caracterizada por um potencial U_0 ,

após cruzar uma equipotencial indo para outra região caracterizada pelo potencial U_1 , adquire uma aceleração somente no sentido da linha de força ou seja:

$$v_o \text{sen} \theta_i = v_1 \text{sen} \theta_r \quad (\text{A2.25})$$

Fig.A2.7: Refração de um elétron por uma superfície equipotencial.

A energia cinética associada ao feixe em virtude da diferença de potencial U_o , é função da velocidade adquirida desde o repouso até a velocidade v_o :

$$eU_o = \frac{1}{2} m v_o^2 \quad (\text{A2.26})$$

Das equações (A2.24) e (A2.25) tem-se:

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r} = \frac{v_1}{v_0} = \sqrt{\frac{U_1}{U_0}} \quad (\text{A2.27})$$

Conclui-se que na ótica eletrônica, a razão dos índices de refração é definida em função da relação entre os potenciais aplicado os eletrodos. A equação (A2.27) é análoga a conhecida Lei de Snell verificada na ótica de luz, onde neste caso a velocidade da partícula representa o índice de refração do meio.

Em lentes eletrostáticas, como a velocidade (ou energia) da partícula varia continuamente, também o índice de refração varia continuamente. Esta é uma das diferenças fundamentais entre a ótica eletrônica e a ótica de luz.

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_r} = \frac{v_1}{v_0} = \sqrt{\frac{V_1}{V_0}} = \frac{n_1}{n_0} \quad (\text{A2.28})$$

onde n_1 e n_2 são os índices de refração de cada região.

Em geral, todas regras envolvendo o índice de refração de sistemas óticos podem ser aplicadas em sistemas ótico eletrônicos, exceto que, elétrons viajam mais rápido em regiões onde o índice de refração (potencial) é maior, enquanto ondas luminosas viajam mais devagar. Assim, em contraste com a ótica de luz, quando um feixe passa de uma região de menor potencial (associada a menor densidade) para outra de maior potencial (maior densidade), a trajetória do feixe se afasta da normal. Um feixe passando para uma região de menor voltagem (menor densidade) tem a velocidade diminuída e a trajetória se aproxima da normal.

Uma outra diferença encontrada é que, todos os raios de luz viajam de um foco a outro levando o mesmo tempo, mas elétrons viajando de um foco a outro por trajetórias diferentes, levam tempos diferentes.

Como na ótica de luz, na ótica eletrônica também podemos produzir eletrodos com geometrias cuja configuração de potenciais gerada corresponde a primas, espelhos e lentes.

No caso de uma lente eletrostática, o projeto consiste em conseguir uma configuração de equipotenciais que produz o efeito sobre o feixe eletrônico que a atravessa, de defletir os elétrons proporcionalmente na direção do eixo central, a medida que os elétrons estão mais afastados deste eixo.

A2.1.4.2 - Características Mecânico-Ótica de Lentes Eletrostáticas

Uma lente eletrostática é imaterial e portanto não é possível definir diretamente sua geometria. A lente é formada pela ação de equipotenciais geradas por um campo elétrico não homogêneo e axialmente simétrico, cuja ação diminui com o aumento da distância em relação ao centro da lente, denominado *eixo ótico*, o qual é localizado na posição intermediária entre os eletrodos que geram a lente (vide Fig. A2.8).

Analogamente às seções anteriores, no desenvolvimento que se segue, serão adotadas coordenadas cilíndricas e será suposto que a lente eletrostática está localizada ao longo do eixo z , com simetria rotacional sobre ele e que o eixo ótico é coincidente com o eixo r .

Como ocorre na ótica de luz, também na ótica eletrônica o espaço a esquerda do eixo ótico é denominado *espaço objeto* e o espaço a direita de *espaço imagem*. A posição do objeto em relação ao eixo ótico é definida pelo *plano objeto* - localizado a uma distância P do eixo ótico - e a da imagem, pelo *plano imagem* - localizado a uma distância Q do eixo ótico. No espaço objeto, verifica-se o *plano focal objeto* que intercepta o eixo

central no *ponto focal objeto* F_1 e de modo análogo, no espaço imagem verifica-se o *plano focal imagem* e *ponto focal imagem* F_2 . Entretanto, distintamente das lentes para raios luminosos, as lentes eletrostáticas são espessas isto é, suas dimensões axiais são comparáveis aos comprimentos focais e consequentemente, ao em vez de existir um plano principal coincidente ao eixo ótico, existem dois *planos principais*, h_1 e h_2 , que se localizam no lado de menor voltagem da lente e posicionam-se cruzados. (vide Fig. A2.9). No tratamento mecânico-ótico de lentes eletrostáticas, considera-se a ação de refração da lente, concentrada nos dois planos principais.

Fig.A2.8: Diagrama ilustrativo dos elementos que caracterizam um lente eletrostática.

As distâncias dos pontos focais, medidas em relação aos respectivos planos principais, são denotadas por f_1 para o espaço objeto e f_2 para o espaço imagem.

Quatro elementos cardinais caracterizam uma lente: dois *planos principais* (h_1 e h_2) e dois *pontos focais* (f_1 e f_2). Conhecendo-se a posição dos quatro elementos cardinais é possível deduzir graficamente o tamanho e posição da imagem gerada, a partir de qualquer posição e tamanho do objeto, não importando a complexibilidade do campo

Fig.A2.9: Diagrama esquemático de um feixe eletrônico sendo refratado através de uma lente eletrostática.

gerado pela lente ou o número de eletrodos. Este procedimento entretanto, somente é válido para trajetórias eletrônicas que estão de acordo com a ótica Gaussiana ou seja, trajetórias paraxiais cujo ângulo θ da trajetória com o eixo central é suficientemente pequeno, tal que $\sin \theta \cong \theta$.

A determinação da imagem é feita tomando-se duas trajetórias paralelas ao eixo central; uma chegando do espaço objeto até a lente, e a outra chegando do espaço imagem. Cada uma destas trajetórias ao atingirem o plano principal do espaço para onde será

transmitida, muda de direção e segue uma trajetória que corta o ponto focal do novo espaço (vide Fig.A2.10).

Com respeito a este procedimento, cabe entretanto ressaltar que em geral na literatura, a determinação das trajetórias por meio dos pontos cardinais é feita utilizando lentes nas quais os planos principais não estão cruzados e estão localizados cada um em seu

Fig.A2.10: Construção de uma imagem a partir dos pontos cardinais de uma lente.

respectivo espaço. Embora seja ilustrativo, pois através deste método podemos encontrar trajetórias para variadas inclinações de feixes incidente, esta disposição não corresponde a realidade da ótica eletrônica e portanto não será aqui considerada.

Como foi visto anteriormente, devido a não dependência de massa e carga da equação fundamental (eq. A2.17), as trajetórias são reversíveis e portanto uma trajetória

paralela, proveniente do espaço imagem, poderá também ser uma outra trajetória proveniente do espaço objeto, que após refratada resultou na condição de paralelismo.

Tomando-se duas trajetórias provenientes do mesmo ponto do objeto; uma paralela ao eixo central (trajetória $t_1(z)$) e a outra (trajetória $t_2(z)$) passando pelo ponto focal, após serem refratadas, o ponto de cruzamento no espaço imagem destas trajetórias define a posição da imagem e este ponto é a imagem do ponto do objeto pelo qual as duas trajetórias passaram. A partir do comportamento destas trajetórias conclui-se que:

Se o objeto estiver localizado infinitamente distante da lente, necessariamente as trajetórias que atingem a lente são paralelas ao eixo central e portanto sua imagem será coplanar ao plano focal imagem.

O caminho inverso destas trajetórias poderá ser usado para levar à determinação da posição dos dois planos principais h_1 e h_2 : conhecendo-se as trajetórias $t_1(z)$ e $t_2(z)$, (Fig. A2.9) estende-se os seguimentos de cada trajetória na região da lente, onde a posição do ponto de cruzamento define a posição de h_1 e h_2 .

Além da trajetória $t_1(z)$, qualquer trajetória $ct_1(z)$ paralela ao eixo central no espaço objeto, também é solução da equação fundamental (eq.A2.17); logo, $ct_1(z)$ também intercepta o eixo central no ponto focal imagem (c é igual a uma constante qualquer, respeitando a condição de paraxialidade) (Fig. A2.11). O mesmo é válido para as trajetórias refratadas $t_2(z)$ paralelas ao eixo central, tendo-se em vista o princípio da reversibilidade das mesmas.

A posição dos planos principais são as mesmas para todas trajetórias ou soluções $ct(z)$, uma vez que: $z(h_2) = z(f_2) + \frac{r}{\theta}$, e $\frac{r}{\theta}$ não depende de c .

Além das duas trajetórias $t_1(z)$ e $t_2(z)$, por qualquer ponto do objeto passa inúmeras outras trajetórias que não são necessariamente paralelas ao eixo central, mas cujo foco ou ponto de cruzamento de todas no espaço imagem é o mesmo ou seja, a imagem do ponto

objeto sobre o plano imagem. Entretanto, se isso não ocorre, há interferências de efeitos de aberrações no sistema, como será discutido na seção A2.1.6.

Através da geometria das trajetórias $t_1(z)$ e $t_2(z)$ e da posição dos pontos cardinais, são derivadas inúmeras relações importantes que opcionalmente podem também ser utilizadas para se calcular a posição e tamanho da imagem.

Fig. A2.11: Comportamento de duas trajetórias $t_1(z)$ e $ct_1(z)$.

Para se chegar a estas relações será inicialmente definido como é formado e quais os parâmetros que caracterizam um feixe eletrônico no interior de lentes eletrostáticas.

Na ótica eletrônica, o tamanho do feixe isto é, do objeto, é definido pelo tamanho de uma fenda r_1 (Figura A2.12) denominada *janela*, cuja imagem é outra fenda de raio r_2 .

Denominaremos "feixe" o conjunto de trajetórias provenientes de um único ponto do objeto e "feixe eletrônico" a somatória de todos "feixes".

A abertura angular θ_1 de um feixe no espaço objeto é limitada por uma segunda fenda posicionada após o objeto, denominada *pupila* (Fig. A2.12). θ_1 é denominado *ângulo pincel objeto*. O ângulo de incidência α_1 no plano da pupila, que a trajetória central de um feixe partindo do ponto r_1 , faz com o eixo z é denominado *ângulo pupila objeto*. O tamanho da imagem e o tamanho da abertura angular θ_2 do feixe no plano imagem, são definidos por uma fenda virtual que corresponde a imagem da pupila. O ângulo θ_2 é denominado *ângulo pincel imagem* e α_2 , o ângulo que a trajetória central do feixe faz com o eixo central no plano da pupila, *ângulo pupila imagem* (Fig.A2.12).

Fig.A2.12: Relação dos parâmetros de um feixe eletrônico e a ótica eletrônica.

O feixe de trajetórias produz o *brilho* β associado ao do ponto isto é, a quantidade de corrente dI que atravessa o elemento de área dA e sobre um ângulo sólido $d\Omega$:

$$\beta = \frac{dI}{dA d\Omega} \quad (\text{A cm}^{-2} \text{ sr}^{-2}) \quad (\text{A2.29})$$

Considerando-se a pupila suficientemente afastada da *janela* tal que, o ângulo definido pelo feixe de trajetórias proveniente de cada ponto é o mesmo (Fig. A2.13) e integrando o *brilho* β sobre toda a *janela* que caracteriza o objeto, obtem-se:

$$\beta = \frac{I}{\pi^2 r_j \theta^2} \quad (\text{A2.30})$$

onde: r_j é o raio da janela e θ o ângulo do pincel.

Fig.A2.13: Luminosidade característica de um objeto: cada ponto do objeto funciona como se fosse uma fonte pontual.

Na ausência de aberrações (Seção A2.1.6), a corrente que passa pela janela e pela pupila objeto é a mesma que chega até suas respectivas imagens.

Considerando-se a Lei de Helmholtz-Lagrange (eq. A2.24) associada a relação (A2.30), obtém-se uma importante propriedade de sistemas óticos, que é a conservação da razão do brilho e energia, através do caminho ótico de um feixe eletrônico:

$$\frac{\beta_1}{E_1} = \frac{\beta_2}{E_2} \quad (\text{A2.31})$$

Observando-se a geometria da Figura (A2.10), associada as definições da Figura A2.8, obtém-se razão entre o tamanho da imagem e do objeto (r_2/r_1), denominada magnificação linear (M), e razão entre o a abertura angular do pincel imagem e objeto (θ_2/θ_1), denominada magnificação angular (m), dadas por:

$$M = \frac{y_2}{y_1} = \frac{f_1}{p} = \frac{q}{f_2} \quad , \text{ resultando a relação: } f_1 f_2 = pq \quad (\text{A2.32})$$

que é muito conveniente para uso prático.

$$m = \frac{\theta_2}{\theta_1} = \frac{u^{(I)}}{v} = \frac{f_1^{(II)}}{q} = \frac{p}{f_2} \quad , \text{ onde: } \begin{array}{ll} (I) & \frac{p}{u} = \frac{f_2}{v} \\ (II) & \frac{f_1}{u} = \frac{q}{v} \end{array} \quad (\text{A2.33})$$

De (II), obtém-se uma outra relação muito útil para uso prático em projetos e análise de lentes eletrostáticas, denominada **fórmula de Newton**:

$$\frac{f_1}{u} = \frac{f_2}{v} = 1 \quad (\text{A2.34})$$

A2.1.5 - A Equação de Langmuir

Considerando a produção de um feixe eletrônico segundo o esquema da Figura A2.14, e aplicando a Lei de Helmholtz e Lagrange nas posições do catodo e no plano 2 obtem-se:

$$M^2 = E_{catodo} \sin^2 \theta_{catodo} / E_2 \sin^2 \theta_2 \tag{A2.35}$$

onde M é a magnificação linear, o ângulo pincel do feixe e E a energia do feixe.

Fig. A2.14: Padrão de emissão de um catodo e corrente obtida em um plano 2.

Uma vez que a energia no catodo é igual a kT , $\sin_{catodo} = 1$ e a energia no anodo é igual a $E_2 + kT$, a partir da relação entre as densidades de corrente J nos dois pontos,

$J_2 = \left(\frac{1}{M^2} \right) J_{catodo}$, obtem-se uma equação para se determinar a densidade de corrente

máxima possível através de um sistema ótico, denominada **Equação de Langmuir**:

$$J_2^{\max} = J_{catodo} [1 + (E_2 / kT)] \sin^2 \theta_2 \quad (A2.36)$$

onde T é a temperatura do catodo

k é a constante de Boltzman

θ_2 é o ângulo de convergência que expressa o ângulo sólido $d\Omega_2$

A importância da equação de Langmuir reside no fato de se poder a partir dela obter o limite máximo de corrente através de lentes e canhões de elétrons.

A2.1.6 - Aberrações

Denominam-se aberrações todos efeitos secundários produzidos sobre a trajetória de um feixe, que venha produzir distorções em seu comportamento. Basicamente estes efeitos são classificados de três formas:

Carga espacial: A produção de um feixe eletrônico por efeito termoiônico impõe uma largura na distribuição de energia dos elétrons emitidos pelo catodo cuja largura a meia altura (FWHM) em eV é dada por² :

$$\Delta E_K = 2.54 k_B T \quad (A2.37)$$

onde $k_B = 11600^{-1} \text{ eV.K}^{-1}$ é a constante de Boltzman e T é a temperatura do catodo medida

em graus Kelvin. Para se obter uma intensidade do feixe satisfatória, é necessário submeter o filamento à temperaturas acima de 2000 K, o que implica na obtenção de uma resolução em energia do feixe produzido variando de 0.3 a 0.6 eV, dependendo do material do filamento utilizado³. Filamentos de tungstênio produzem feixes com uma FWHM tipicamente em torno de 0.6 eV, enquanto filamentos de Tório Boreado produzem uma FWHM em torno de 0.3 eV. Isto justifica a necessidade da utilização de sistemas monocromadores do feixe eletrônico, quando valores mínimos de resolução são necessários.

Por sua vez, a repulsão mútua entre elétrons define um limite máximo para a densidade de corrente por unidade de volume cuja para intensidade de corrente máxima, I_m é dada por^{4,5}:

$$I_m = 38,5 E_0^{3/2} \tan^2 \alpha \quad (\text{A2.38})$$

onde I_m (A) é a corrente máxima obtida, focada em um volume cilíndrico, com uma abertura angular e energia E_0 em eV.

Como exposto anteriormente, considerando-se a ausência da repulsão eletrônica, não existiria um compromisso entre intensidade e foco de um feixe eletrônico e portanto, o feixe poderia ser focado em um ponto, sem limites de intensidade. Entretanto, a repulsão intereletrônica, implica numa restrição para a desaceleração de um feixe, conforme também prevê a Lei de Helmholtz e Lagrange (Eq. A2.24).

Aberração Geométrica: Este tipo de Aberração surge no caso de alguns elétrons do feixe eletrônico fugir da condição paraxial, isto é, quando o ângulo θ que as trajetórias dos

mesmos fazem com o eixo central da lente, não for suficientemente pequeno, tal que a condição $\theta \cong \text{sen}\theta \cong \tan \theta$, não possa ser considerada.

A magnitude da aberração geométrica pode ser expressada em função do raio do pincel do feixe eletrônico que chega no plano imagem, como mostra a Figura A2.15.

Trajetórias que saem do ponto objeto, fazendo um ângulo grande com o eixo central da lente, cruzam a mesma numa região que caracteriza sua borda e portanto, a linha tangencial no ponto de cruzamento apresenta um desvio angular muito grande em relação

Fig.A2.15: Desenho ilustrativo da aberração geométrica formada em uma lente.

ao eixo ótico, implicando no desvio bastante acentuado da trajetória refratada. A posição do ponto focal F_2 para estes raios se localizará antes do ponto definido pelos raios paraxiais, comprometendo a colimação produzida pela lente.

O raio Δr_2 do feixe no plano imagem, pode ser expressado em termos de uma série de potências de θ_1 :

$$\Delta r_2 = b\theta_1^2 + c\theta_1^3 + \dots \quad (\text{A2.39})$$

Em sistemas óticos axialmente simétrico, o que é o caso de lente eletrostáticas, obtem-se um foco de segunda ordem, caracterizado pela condição $b = 0$. Os coeficiente de mais alta ordem contribuem muito pouco e podem ser desprezados. Neste caso, a aberração geométrica é definida pelo *coeficiente de aberração de terceira ordem* c , que por sua vez, é caracterizado pelo coeficiente de aberração esférica C_s ⁶:

$$c = M C_s \quad (\text{A2.40})$$

Entretanto, observando-se a Figura A2.15 , verificamos que existe um ponto anterior ao plano imagem denominado *círculo de menor confusão*, cuja condição de foco é cerca de $\frac{1}{4}\Delta r_2$ e que portanto, pode ser utilizado como uma posição efetiva de foco.

Aberração Cromática: Este efeito é causado devido a dispersão em energia do feixe transmitido através de um sistema ótico, proporcionada pela largura natural do feixe ou mesmo, devido a flutuações de voltagens na fonte de tensão que alimenta o circuito conectado aos elementos de uma lente. Neste caso, o sistema não responde de forma idêntica para partículas com energias distintas e portanto, o foco e colimação no espaço imagem podem ser comprometidos.

Este problema é difícil de se evitar pois, no caso de uma dispersão em energia devido a largura natural do feixe em geral, o sistema ótico é utilizado justamente com a finalidade de se diminuir esta dispersão produzida no catodo ou então, seleccionar uma determinada energia de um feixe espalhado por um potencial. O que se pode fazer para

contornar o problema, é adotar o uso de uma fenda na posição da pupila do espaço imagem e também na posição imagem, o que evita elétrons que tenham um comportamento muito distinto do feixe principal. Entretanto, este método impede o simples ajuste através da variação de voltagens dos elementos da lente, da posição denominada "círculo de menor confusão" sobre a fenda de saída.

2.1.5 - Projeto de Lentes Eletrostáticas

Qualquer arranjo compostos por dois ou três eletrodos, que produz um conjunto de equipotenciais com curvatura regular, atua como uma lente eletrostática. Estas lentes se distinguem basicamente, devido à disposição das equipotenciais geradas que estão associadas ao arranjo geométrico empregado. Basicamente são utilizados os seguintes tipos de lentes⁶⁻⁸:

- lentes de dois cilindros
- lentes de fenda
- lentes simétricas ou unipotencial, também denominados lentes Einzel
- lentes de imersão
- lentes de campo

A escolha do tipo da lente a ser empregado em um sistema depende das características do arranjo de potenciais necessário em cada caso.

Para o projeto de uma lente, existem atualmente uma série de facilidades que evitam que se tenha que resolver necessariamente a equação fundamental (Seção A2.1.2 - Eq.A2.17). Incluem-se entre as ferramentas atualmente disponíveis para o projeto de lentes:

- i) softwares que determinam as trajetórias de elétrons através das equipotenciais formadas, aplicando à diferentes energias de entrada e razões de desaceleração⁹;

ii) softwares que calculam parâmetros de lentes que expressam a qualidade do projeto tais como, posição do ponto focal objeto e imagem, posição da imagem formada, *fator de preenchimento* da lente pelo feixe eletrônico (associado a análise de efeitos de aberração geométrica e produção de elétrons secundários)¹⁰;

Fig. A2.16: Diagramas PQ empregados para o projeto de lentes cilíndricas de dois (a) e três elementos (b).

iii) Diagramas P-Q publicados na literatura, que relacionam as propriedades de uma lente (Seção A2.1.4), calculadas através de métodos numéricos⁶. Nas Figuras A2.16a e A2.16b são mostrados dois destes diagramas utilizados para projeto de lentes cilíndricas de dois e três elementos respectivamente. Basicamente, cada diagrama relaciona para uma determinada razão de desaceleração, a interdependência dos seguintes parâmetros: distâncias P e Q que definem o comprimento da lente (Seção A2.2.5.), a magnificação linear M_l (Seção A2.2.5) e a razão entre as energias de passagem do feixes por cada elemento (V_1 , V_2 , V_3 , associadas ao primeiro, segundo e terceiro elemento da lente respectivamente no caso de lente de três elementos). Adicionalmente aos diagramas, são publicadas tabelas que fornecem a contribuição de efeitos de aberração e comprimentos focais⁶.

A disponibilidade destes métodos implica em uma maior facilidade em desenvolver o projeto de uma lente eletrostática. Entretanto, a eficiente aplicação destes recursos só é possível fundamentada na teoria da ótica eletrônica, o que possibilita uma análise crítica dos resultados obtidos.

A1.3 - Referências Bibliográficas

- [1] H. Bush, Ann. Phys. Lpz. **81**, 974 (1926)

- [2] J.A. Simpson: In Methods of Experimental Physics, Vol. 4A, ed. by B. Bederson and W.L. Fite, Academic, New York, London, p.1-43 (1968)

- [3] N.J. Mason and W. R. Newell, Meas. Sci. Technol. **1**, 983 (1990)

- [4] "Advances in Electronics and Electron Physics", ed. by L. Marton, Academic Press Inc., New York, Vol. VI, p. 137 (1954)

- [5] "Theory and Design of Electron Beam", J.R. Pierce: 2nd ed., Van Nostrand, New York, Chap. 9., (1949)

- [6] "Electrostatic Lenses", E. Harting and F.H. Read, Elsevier, New York, (1976)

- [7] "Electron Optics and Electron -Beam Devices", A. Zhigarev, Mir. Publisher Moscow, Moscow (1975).

- [8] "Introduction to Electron Optics", V.E. Cosslett, Oxford at The Clarendon Press (1946).

[9] Simion PC/PS2 - Version 4.0, D.A. Dahl and J.E. Delmore, Idaho National Engineering Laboratory,, EG&G Idaho Inc. P.O., Box 1625, Idaho Falls, ID 83415 (1988)

[10] D.W.O. Heddle, Electrostatic Lens Systems, London: Adam Hilger (1991).