

OBSERVAÇÃO DE SUPERFÍCIES POR
MICROSCOPIA ELETRÔNICA
DE FOTOEMIÇÃO (PHEEM)

MARIA DEL ROSARIO BIANCHI TRULLENQUE

ORIENTADOR

PROF^a, DR^a. ZORAIDE P. ARGUELLO

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA
BIBLIOTECA**

Tese apresentada no Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Uni-
versidade Estadual de Campinas,
para a obtenção do título de
Mestre em Ciências.

A Manlio e Adriana

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Zoraide P. Arguello , pelo apoio e dedicação com que me orientou neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Robert Schwartzer e

Ao Prof. Jorge I. Cisneros por sua ajuda.

Ao amigo Masahiro Tomiyama por sua colaboração e incentivo durante todo este trabalho.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram na realização desta tese.

À FAPESP, UNICAMP, FINEP, BID. CNPq.

Maria del Rosário

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do microscópio de fotoemissão, possibilitou a observação direta de importantes efeitos em Ciência dos Materiais. Sendo este equipamento relativamente novo, o seu uso tem sido praticamente restringido a metais e semicondutores.

Sendo o microscópio eletrônico de fotoemissão de nosso laboratório o único aparelho deste tipo existente no Brasil e este o primeiro trabalho com ele realizado, nossos principais objetivos durante a execução desta tese foram :

1- Adquirir a indispensável familiarização com o uso do aparelho, dado que este é bastante sofisticado.

2- Utilizá-lo inicialmente na observação de metais pois neste caso a bibliografia existente facilitaria a interpretação de imagens.

3- Procurar entender quais as limitações e condições para o uso desse equipamento na observação de cristais iônicos.

Após atingida esta meta, foi possível ainda realizar um estudo em particular do fluoreto de lítio e cloreto de sódio. O primeiro deles tem sido amplamente usado em ótica, como janelas e prismas até a região do ultravioleta. Além disso, ambos são comumente usados como substratos em problemas de nucleação dando assim, continuidade a uma linha de pesquisa do Laboratório de Filmes Finos(1,7)

No capítulo I, resumimos a interpretação de fotoemissão segundo Spicer (2). Mesmo não sendo possível com nosso equipamento realizar medidas quantitativas de fotoemissão, pareceu-nos importante este estudo para atingir uma visão mais ampla de fotoemissão e assim melhor poder interpretar os resultados obtidos.

No capítulo II descrevemos as técnicas e equipamento utilizado para a observação das amostras, principalmente o Metioscope

Por razões a serem vistas no decorrer do trabalho, um dos pontos mais importantes para a obtenção de uma boa imagem é a preparação das amostras. Este assunto é tratado no capítulo III.

No capítulo IV são discutidos nossos resultados e conclusões principais e, também são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

CAPITULO I

1-TEORIA DE FOTOEMISSÃO

Basicamente o efeito fotoelétrico consiste na emissão de elétrons de uma dada substância, sob incidência de fótons.

Três aspectos são relevantes neste efeito:

- 1- A intensidade da radiação não afeta a energia dos elétrons liberados mas sim, o número deles.
- 2- A frequência da radiação incidente está relacionada com a energia dos elétrons emitidos.
- 3- Há uma frequência limiar, característica de cada material, a partir da qual ocorre fotoemissão imediatamente:

As primeiras teorias em fotoemissão, consideraram este efeito como sendo superficial, isto é, o processo de excitação ótica levando à fotoemissão era suposto característico da superfície e não do volume do material.

Se este fosse o caso, através de medidas de fotoemissão, aprenderíamos somente sobre a estrutura eletrônica peculiar da superfície do sólido e não sobre a estrutura eletrônica típica do volume do material.

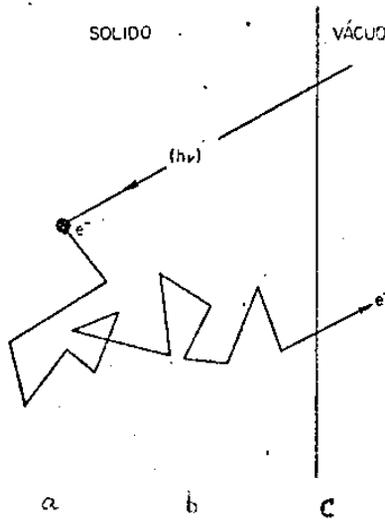
Só depois de 1950 um grande número de estudos experimentais foi publicado, evidenciando a natureza volumétrica da fotoemissão em um grande número de isolantes e semicondutores.

Neste período, Spicer (2) propôs um modelo simples de fotoemissão, provendo assim, uma base para o entendimento de muitos trabalhos subsequentes. Neste modelo, a fotoemissão

É considerada como um processo semiclassico de tres estágios , cada qual podendo ser tratado independentemente.

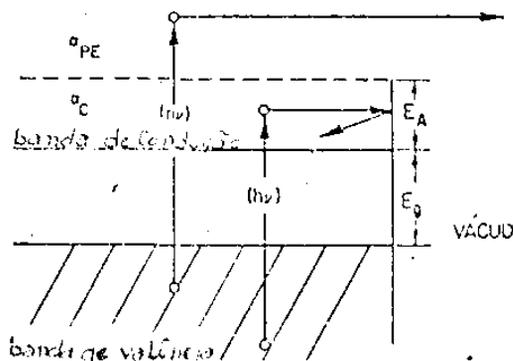
Estes são :

- a- Excitação ótica.
- b- Transporte através do sólido para a superfície.
- c- Barreira da superfície.



1a- Excitação ótica

Uma vez que a natureza do evento de fotoemissão de volume seja reconhecida, é possível segundo Spicer, desenvolver uma equação simples para a eficiência quântica de emissão (quantum yield) . Considerando o processo de excitação, somente os elétrons excitados a estados finais acima do nível do vácuo, isto é, acima do topo do potencial da barreira da superfície, terão alguma probabilidade de escapar.



Assim, é útil dividir o coeficiente de absorção ótico, $\alpha(h\nu)$ em duas partes:

$\alpha_{PE}(h\nu)$, o coeficiente de absorção para transições acima do nível do vácuo, e

$\alpha_C(h\nu)$, o coeficiente de absorção para transições abaixo do nível do vácuo.

Portanto :

$$\alpha(h\nu) = \alpha_{PE}(h\nu) + \alpha_C(h\nu)$$

Consideremos agora, os efeitos devidos a processos de excitação de volume.

Seja um plano do material, de espessura dx , paralelo à superfície e a uma distância x da mesma (Fig.3). Como a luz que entra no material é atenuada exponencialmente, a intensidade em x será :

$$I(x) = I_0 \{ 1 - R(h\nu) \} e^{-\alpha(h\nu)x}$$

onde

I_0 é a intensidade da luz incidente e

$R(h\nu)$ é o coeficiente de reflexão ótica.

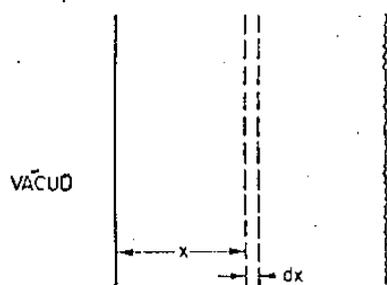


Fig. 3

Segundo Spicer, a probabilidade de escape para um elétron excitado em x , é dada pela expressão:

$$\epsilon(x, h\nu) = B(h\nu)e^{-\{x/L(h\nu)\}}$$

Nesta equação, $\epsilon(x, h\nu)$, $B(h\nu)$ e $L(h\nu)$, são todas funções da frequência ν , e, portanto da energia do fóton.

$B(h\nu)$ - é zero para $h\nu$ menor que o valor correspondente ao limiar de fotoemissão.

- tem valor entre alguns décimos e a unidade para energias de fóton vários elétronsvolt acima do limiar.

$L(h\nu)$ - depende fortemente da densidade de estados e assim, da estrutura de banda do material.

Pode-se escrever uma expressão para a fotoemissão $i(x)$ dessa fatia,

$$di(x) = I_0 \{1 - R(h\nu)\} \alpha_{PE}(h\nu) B(h\nu) e^{-\{\alpha(h\nu) + 1/L(h\nu)\}x} dx$$

Integrando de zero a infinito, obtemos

$$i = I_0 \{1 - R(h\nu)\} \frac{\alpha_{PE}(h\nu) \cdot B(h\nu)}{\alpha(h\nu) + 1/L(h\nu)}$$

Definindo a eficiência quântica em termos de elétrons emitidos, por fóton absorvido,

$$Y(h\nu) = \frac{i(h\nu)}{I_0 \{1 - R(h\nu)\}} = \frac{\alpha_{PE}(h\nu) \cdot B(h\nu)}{\alpha(h\nu) + 1/L(h\nu)}$$

ou seja,

$$Y(h\nu) = \frac{\{\alpha_{PE}(h\nu) / \alpha(h\nu)\} \cdot B(h\nu)}{1 + [1/\alpha(h\nu) \cdot L(h\nu)]}$$

Esta equação permite fazer importantes considerações. Por exemplo, se a profundidade de escape L , for muito menor que

a profundidade ou comprimento de absorção $1/\alpha$, somente os elétrons excitados a uma distância L da superfície terão uma alta probabilidade de escapar e a eficiência será reduzida por um fator αL , isto é, a razão entre a profundidade de escape e o comprimento de absorção. Da mesma forma, a eficiência será reduzida por um fator α_{PE}/α , pois este fator dá a probabilidade de um elétron ser óticamente excitado a um estado acima do nível do vácuo.

As produções máximas para materiais reais, variam entre 0.01 elétrons por fóton até cerca de 1 elétron por fóton no ultravioleta, dependendo da estrutura eletrônica do material. Esta variação pode ser entendida em termos da última equação.

1b- TRANSPORTE ATRAVÉS DO SÓLIDO PARA A SUPERFÍCIE

O segundo processo neste modelo de fotoemissão de tres estágios trata do elétron fotoexcitado que se move através do sólido para a superfície. Consideramos a seguir os dois tipos de espalhamento que o elétron pode sofrer durante este movimento:

1-Espalhamento fortemente inelástico, no qual o elétron pode perder uma grande fração da energia recebida do fóton. Por exemplo, espalhamento elétron-elétron.

2-Espalhamento fracamente inelástico ou elástico, no qual a variação da energia do elétron é pequena. Por exemplo, espalhamento com a rede, com criação ou destruição de fônons.

No primeiro processo, espalhamento elétron-elétron, devemos notar que a probabilidade de que ocorra este tipo de espalhamento é função da energia do primeiro elétron e, que este perderá uma grande fração da sua energia no processo.

Para não-metais, a mínima energia do fóton necessária para que ocorra este espalhamento é de duas vezes o intervalo de banda (band gap). Já para os metais, qualquer elétron excitado acima do nível de Fermi pode sofrer espalhamento elétron-elétron.

Por outro lado, em ambos os casos a probabilidade de ocorrer este espalhamento é pequena perto do limiar de fotoemissão, aumentando sensivelmente com a energia do elétron primário.

A probabilidade de não ser espalhado um elétron com energia E , movendo-se a uma distância x da superfície, e num ângulo θ com a normal \vec{e} :

$$P_S(E,x) = e^{-x/L\cos\theta}$$

onde $L(E)$ é o comprimento característico.

Desta expressão conclui-se que onde o espalhamento elétron-elétron é intenso, os elétrons com altas energias que não sofram espalhamento provêm de regiões mais próximas à superfície do que os elétrons com baixas energias que não sofram espalhamento.

Devemos considerar ainda, em processos inelásticos o espalhamento com a excitação resultante da oscilação do plasma (plasmon).

Tanto o plasmon da superfície quanto o do volume podem ser excitados. Em ambos os casos, a energia do elétron primário é decrescida pela energia da oscilação do plasma que é excitado neste evento de espalhamento.

Se o caminho livre médio se tornar suficientemente longo para os processos inelásticos discutidos acima, tornam-se importantes os processos elásticos ou predominantemente elásticos.

Neste processo, um fonon é absorvido ou emitido, mudando a energia do elétron por $\pm E_p$, onde E_p é a energia do fonon. Normalmente E_p é uma pequena fração da energia do elétron primário.

Enquanto que os processos inelásticos são independentes da temperatura, o espalhamento elétron-fonon depende da mesma.

A probabilidade de espalhamento onde um elétron

perca energia e um fonon seja criado varia com

$$P_c \sim 1 + 1/(e^{E_p/kT} - 1)$$

enquanto que, para espalhamento com a absorção de um fonon varia com

$$P_a \sim 1/(e^{E_p/kT} - 1) = N$$

que \bar{N} é o número médio de fônons presente, pela estatística de Bose-Einstein.

Como E_p é pequeno, variando de 0.01 a 0.05ev, o principal efeito de um único evento de espalhamento é mudar a direção do movimento do elétron excitado.

Tc- BARREIRA DA SUPERFÍCIE

Sabe-se menos sobre a física que governa o escape de elétrons da superfície dos sólidos, que sobre os processos de excitação e transporte.

Define-se uma função de escape, $T(E)$ que é função somente da energia do elétron. Desenvolve-se então uma equação baseada no modelo de elétron livre para metal de Sommerfeld.

$$T(E) = \begin{cases} 0 & E < W_0 \\ 1/2 \{ 1 - (W_0/E)^{1/2} \} & E > W_0 \end{cases}$$

onde W_0 é a profundidade do poço de potencial de Sommerfeld, $W_0 = E_f + \Phi$, aqui E_f é a energia de Fermi e Φ é a função trabalho.

Como s̄o ̄e possı̄vel desenvolver a funç̄ao de escape pa
ra o mod̄elo de Sommerfeld do el̄e tron livre, para materiais com
estrutura de bandas reais, esta equaç̄ao deve ser usada com W_0
como um par̄ametro ajust̄avel.

CAPITULO II-

1-OBSERVAÇÃO DE SUPERFÍCIES

Existem várias técnicas que permitem a observação microscópica direta de superfícies, desde microscopia ótica até eletrônica.

A microscopia ótica tem sua utilização limitada pelo baixo poder de resolução que, nos melhores aparelhos, não ultrapassa 2000 Å. O microscópio eletrônico de transmissão, no qual se atinge resolução melhor do que 10 Å, a espessura da amostra a ser observada é restringida a alguns décimos de microns, dependendo do material, por causa do limitado poder de penetração dos elétrons no mesmo(3).

Em alguns casos isto é solucionado afinando a amostra quimicamente, por bombardeamento de íons ou eletricamente até obter uma espessura suficientemente pequena para ser atravessada pelo feixe de elétrons do microscópio.

Quando isto não é possível, pode ser observada uma réplica da mesma, feita de material transparente para elétrons tal como colódio ou carbono. Neste caso, uma camada de espessura transmissível é preparada de modo a conter informações sobre o arranjo geométrico de detalhes da morfologia da superfície. Na maioria dos casos, no entanto, pouca ou nenhuma informação é obtida sobre as propriedades físicas ou composição química da amostra original.

Ao contrário do microscópio eletrônico de transmissão, os de emissão se caracterizam pelo fato que os elétrons que produzem a imagem são provenientes da própria amostra, solucionando assim o problema da espessura da mesma. Além disso, nestes mi -

microscópios embora a resolução seja menor do que no de transmissão, o campo observado é maior. Sendo assim, o microscópio aceita amostras maiores, o que pode ser mais adequado dependendo da natureza do problema.

Há vários métodos pelos quais uma superfície sólida pode ser induzida a emitir elétrons. Os de maior importância para microscopia são:- (1) fotoemissão, (2) emissão de elétrons secundários, (3) emissão de elétrons sob bombardeamento de íons, átomos ou moléculas, (4) emissão termiônica e (5) emissão de campo.

Os dois primeiros métodos deram origem aos microscópios eletrônicos de fotoemissão (PhEEM) e de varredura (Scanning Electron Microscope-SEM), respectivamente.

Embora ambos produzam uma imagem direta da superfície da amostra, o processo de formação de imagem dos dois aparelhos é bastante diferente (4).

No PhEEM, a superfície da amostra é irradiada com luz ultravioleta para a obtenção dos elétrons necessários para produzir a imagem. No SEM, um fino feixe de elétrons, (elétrons primários) varre a amostra, libertando elétrons secundários, back-scattered e, finalmente elétrons secundários liberados pelos back-scattered, reunindo-os para formar uma imagem completa com posta de pontos imagem individuais.

Estas diferenças no tipo de estimulação e formação de imagem resulta em variações fundamentais no modo de formação de contraste, que por sua vez leva a distintos campos de aplicação para os dois instrumentos.

O PhEEM mostra-se muito útil em problemas dinâmicos, tais como recristalização, difusão etc., devido ao fato de possuir um estágio de aquecimento da amostra, que permite a obser-

vação "in situ" de tais processos.

Assim, as principais diferenças dos dois aparelhos são:

1º No PhEEM a imagem resulta da excitação simultânea por fótons, de toda a superfície em observação enquanto que no SEM a imagem é formada pela excitação sucessiva de pontos na região de observação.

2º O princípio de funcionamento dos dois aparelhos , como já descrito, leva a concluir que o PhEEM dá imagem mais representativa de fenômenos ocorrendo na superfície.

2- DESCRIÇÃO DO METIOSCOPE KE-3 BALZERS

O aparelho (fig. II-1) é composto basicamente por :

- a) Uma câmara de amostra,
- b) Iluminação adequada para a excitação da amostra,
- c) Um sistema de ampliação da imagem.

No Metioscope a câmara da amostra é de grandes dimensões em relação ao microscópio de transmissão, e contém a própria amostra (1) e o sistema de iluminação (2). É evacuada à pressão de $\sim 10^6$ Torr, por uma bomba difusora.

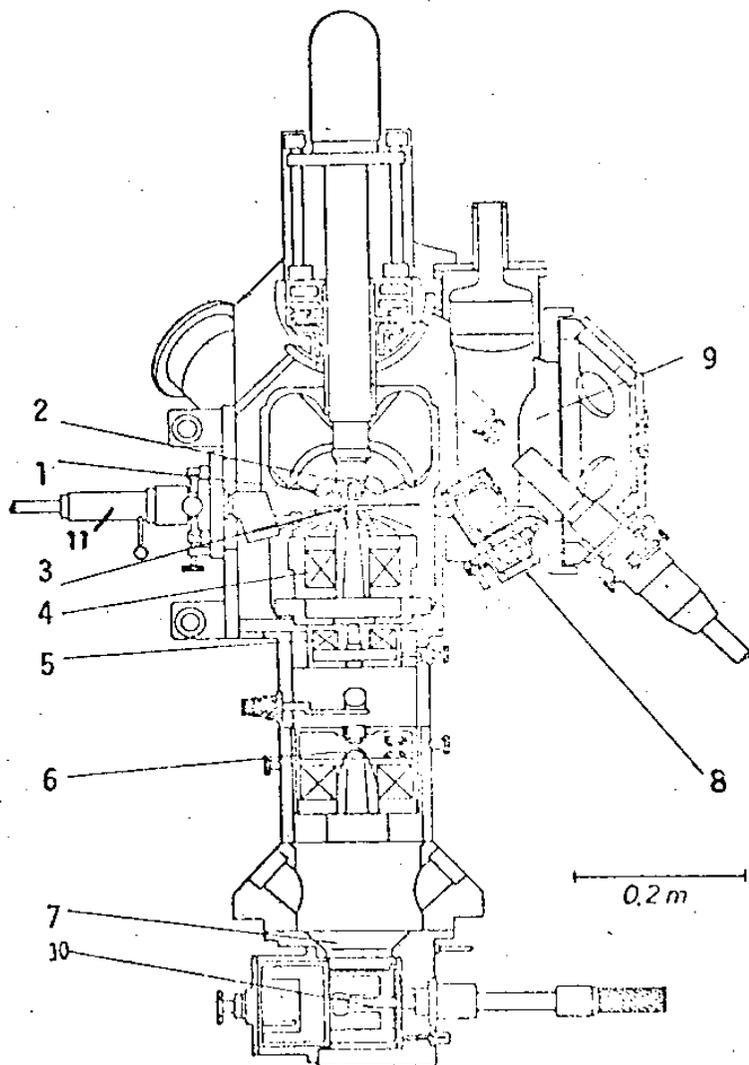
A amostra é colocada no suporte, sendo que a superfície inferior da mesma, da qual se produzirá imagem, está situada de frente para o anodo (3), a uma distância de 5 mm.

O anodo é aterrado, enquanto que a montagem da amostra é conectada a uma fonte de alta tensão negativa.

A iluminação provem de quatro lampadas de mercúrio de alta pressão, que é refletida pela superfície polida do anodo e focalizada na amostra por um sistema de lentes de quarto de grande abertura. O ângulo de incidência da luz ultravioleta é de aproximadamente 45° , atingindo assim, uma densidade de energia de vários W/cm^2 , necessária no intervalo de grandes magnificações (12000X).

A área iluminada da amostra é de $0,25 \text{ mm}^2$, o que provê uma iluminação homogênea do campo mesmo para os menores aumentos.

O espectro das lampadas de mercúrio de alta pressão se estende desde cerca de 2700 \AA até a região de luz visível. O sistema de lentes é corrigido com respeito a aberrações es-



- 1- Suporte de amostra
- 2- Sistema de iluminação
- 3- Anodo
- 4, 5 e 6- Lentes magnéticas objetiva, intermediária e projetiva
- 7- Placa fluorescente
- 8- Camara de troca de amostras
- 9- Camara de preparação de amostras
- 10- Máquina fotográfica

féricas num comprimento de onda de 2968 Å mas não é corrigido para aberração cromática. Assim, o espectro da luz que é focalizada na amostra é consideravelmente estreito, sendo a largura média da ordem de 100-200 Å.

O pico deste espectro pode ser mudado de cerca de 2700 Å a um pouco mais de 3000 Å. Isto se obtém variando a distância entre o arco de mercúrio e a superfície da amostra, mas uma pequena perda de intensidade deve ser levada em consideração.

Esta mudança é responsável por significativas alterações no contraste, que uma das principais aplicações deste microscópio (5).

Os fotoelétrons relativamente lentos emitidos pela amostra são acelerados num campo estático de 80 a 100KV/cm em direção ao anodo.

Através da abertura axial no anodo, os elétrons são injetados num microscópio eletrônico de três estágios, com lentes magnéticas, objetiva (4), intermediária (5), e projetiva.

A imagem eletrônica ampliada é então projetada numa placa fluorescente (7) ou fotografada diretamente, no vácuo.

Usando este processo de formação de imagem alcança-se magnificações entre 200 e 10⁴x e resolução de aproximadamente 200 Å.

Através de um sistema x-y, anexado ao suporte da amostra uma área de 3x3 mm do espécimen pode ser examinada.

Além disso, o estágio do espécimen pode ser inclinado para a câmara de troca de amostra (8), onde esta é colocada ou retirada do suporte, ou para a câmara de preparação,

não havendo interrupção do vácuo na câmara principal em nenhum dos casos.

No compartimento de preparação (9) são colocados acessórios tais como :-

- a) Equipamento de evaporação.
- b) Equipamento de etching com íons.
- c) Equipamento de resfriamento (Quenching).

O aquecimento da amostra é possível, fixando no estágio da mesma um aquecedor de radiação convencional. É utilizado no intervalo desde temperatura ambiente até a temperatura de 1200°C.

Este sistema tem a vantagem de distribuição uniforme de temperatura na superfície da amostra e grande estabilidade mecânica. Além disso, um termopar na parte superior da amostra mede temperatura com bastante precisão.

Para obter-se aquecimento até 2000°C, pode-se utilizar um outro suporte, no qual a amostra é aquecida por bombardeamento de elétrons. Este sistema é utilizado em observações na região de emissão termiônica, não tendo sido usado neste trabalho.

Além deste estágio de aquecimento, dispomos de um outro que permite tensionar o espécimen em observação.

3- FORMAÇÃO DE IMAGEM

Além de ser um microscópio de fotoemissão, o Metioscope pode ser ainda operado em dois outros modos,

- a) Emissão de elétrons sob bombardeamento de íons
- b) Emissão termiônica.

Em fotoemissão a formação da imagem é obtida irradiando a superfície da amostra com luz ultravioleta, enquanto a mesma é mantida num potencial negativo em relação ao anodo. Portanto a subsequente emissão de elétrons está relacionada com a função trabalho do espécimen observado. Assim sendo, a imagem de superfícies planas polidas, obtida por fotoemissão é, essencialmente, uma imagem da distribuição espacial da função trabalho na superfície da amostra. Supondo que esta se ja composta de vários tipos de materiais, diferentes entre si, estes terão funções trabalho diferentes e, portanto obteremos o "contraste de substância".

Por outro lado, se a amostra for constituída por grãos de uma única substância, tendo orientações cristalográficas diferentes com respeito ao eixo ótico do instrumento, os mesmos terão por sua vez, funções trabalho diferentes. Isto origina o "contraste de orientação".

Segundo Wegmann (5) este contraste só aparece, geralmente em metais com simetria cúbica. Isto significa que óxidos, carbetos, iônicos em geral além de ligas só apresentam contraste de material.

No outro modo de operação, os elétrons da amostra são liberados por bombardeamento de íons neutralizados. Estas

partículas provêm de um canhão (11) no qual são ionizados gases. Os íons assim obtidos são, então, descarregados, formando um feixe de íons neutralizados ou "partículas neutras" que incidindo na amostra em ângulo ajustável, libera os elétrons originando uma imagem topográfica que permite observar relêvos da superfície.

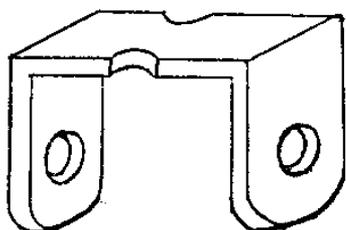
No terceiro modo de operação, a temperaturas acima de 1000 a 1500°C, dependendo do material, a fotoemissão é substituída por emissão termiônica. Mesmo neste tipo de emissão, o contraste pode ser atribuído a diferenças na função trabalho(6).

CAPÍTULO III

1-PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

O porta amostras do estágio de aquecimento limita as dimensões da amostra a 8mm de diâmetro com 3mm de espessura.

Utilizando-se o estágio para tensionar amostras metálicas, estas devem ser cortadas em formato especial, como mostra a figura.



Em ambos os casos, para se obter uma imagem confiável, a amostra deve ser perfeitamente lisa e polida. Assim as amostras metálicas devem ser cortadas nas dimensões acima e ser polidas mecanicamente. Mas, só esta preparação não é suficiente, deixando riscos que comprometem a qualidade da imagem, podendo confundir o observador na interpretação da mesma.

É, portanto, desejável otimizar a superfície com polimento eletrolítico ou etching.

No caso de cristais iônicos, a clivagem permite a obtenção de amostras de dimensões adequadas e a própria superfície de clivagem é suficientemente boa quanto ao polimento, desde que se observe regiões entre degraus.

Em nossas experiências também foram utilizados bicristais de fluoreto de lítio e de cloreto de sódio. Tal como os monocristais, estes foram crescidos pelo método de Czochralski *,

são que neste caso são utilizadas duas sementes para o puxamento. A orientação das sementes é transmitida ao bicristal. Assim, usando sementes de orientações diferentes, obteremos numa única peça dois grãos macroscópicos de orientações cristalográficas também diferentes.

Devido a esta peculiaridade, não se pode clivar um bicristal e, para a obtenção de amostras, torna-se necessário cortá-lo. Para isto usamos serra de corte sem fim, com fio de aço impregnado com pó de diamante.

Isto não é possível no caso de bicristais de cloreto de sódio, devido ao fato de ser bastante higroscópico, absorvendo a umidade principalmente na união dos grãos, o que causa a sua separação.

As fatias de fluoreto de lítio assim obtidas devem ser polidas e neste processo usamos inicialmente lixa 600, para retirar as asperezas deixadas pelo corte. O polimento é então feito usando pastas de diamante de 3μ , 1μ , e $1/4\mu$. O polimento pode ser ainda otimizado, usando a seguir alumina de 0.05μ .

2-DEPOSIÇÃO DOS FILMES

Foram evaporados filmes de carbono, ouro e prata sobre amostras mono e bicristalinas.

A deposição dos filmes foi feita no evaporador Balzers, aparelho já descrito anteriormente (4;7).

As várias espessuras dos filmes depositados foram controladas por um monitor de quartzo.

Como ocorrem diferenças importantes quanto à orientação do filme no substrato, devido à temperatura do último, foram feitos filmes sobre substratos à temperatura ambiente e também à temperatura de 300°C. Para isto foi construído um aquecedor que permite o aquecimento simultâneo de várias amostras. Este aquecedor é usado dentro do evaporador e a temperatura é medida com um termopar de Chromel-alumel. Com este sistema atinge-se uma pressão de 10^6 Torr, suficiente para este trabalho.

Além disso, para estudos de interação filme-substrato houve a necessidade de ter áreas de observação não cobertas pelo filme. Para tanto, a evaporação foi feita colocando-se uma "máscara" sobre o substrato. Como máscara usamos grades comumente usadas em microscopia de transmissão como suporte de amostras.

Em alguns casos necessitamos do auxílio do microscópio eletrônico de transmissão. Neste equipamento obtemos informação do estado de orientação do filme, bem como de sua continuidade.

Nos filmes pouco espessos, menos que 500 Å, há necessidade de fortalecê-los com um filme de carbono antes de serem

retirados do substrato.

O processo para a retirada do filme metálico mais carbono consiste em mergulhá-lo numa solução que não reaja com o filme e na qual o substrato seja solúvel.

No caso do NaCl, devido à sua grande solubilidade em água, esta pode ser utilizada. Já no caso do LiF, pouco solúvel em água, usamos uma solução de ácido fluorídrico a 40%.

Após a dissolução do substrato, o filme flutua no líquido. Isto permite retirá-lo do mesmo para em seguida lavá-lo em água destilada, sendo depois colocado na rede para microscópio.

CAPÍTULO IV

1-OBSERVAÇÃO NO METIOSCOPE

Durante este trabalho procuramos verificar o comportamento deste microscópio na observação de materiais com características bem distintas. Foram observados metais, nitrito de sódio, cloreto de sódio, fluoreto de lítio e filmes de ouro e prata depositados sobre estes dois últimos materiais, dando-se especial atenção a sua interação com o substrato em função da temperatura.

METAIS

Iniciamos nossa prática no Metioscope com a observação de metais pois são condutores e sua função trabalho está no intervalo de energia da luz ultravioleta do aparelho.

Assim, não se exige nenhuma condição especial para a produção de imagem, a não ser uma superfície polida.

Entre as amostras mais interessantes podemos citar as provenientes de pinos de aço comumente usados em ortopedia. Foram comparados pinos de fabricação nacional com importados.

Estas observações nos permitiram constatar o contraste de substância e o contraste de orientação, bem como "twins".

Comparando as fotos (1 e 2) de ambos materiais é visível a grande diferença de constituição, sendo o importado formado por muitos grãos de pequenas dimensões ao contrário do nacional em que predomina uma fase.

Além desta diferença podemos citar a existência de furos nos pinos nacionais.

Foram também observados estes pinos com o estágio de



Foto 1- Pino de aço de fabricação nacional,



Foto 2- Pino de aço de fabricação alemã, de tensão
menor de pino de aço.



Fotos 3, 4, e 5, Sequência de fotos durante tensio-
namento de pino de aço.

Estes materiais, principalmente o LiF, são comumente usadas como janelas e prismas em espectroscopia ultravioleta e infravermelha devido a seu espectro de transmissão estar no in-

tensionamento. A amostra foi tensionada até a ruptura. A sequência das fotos 3,4,5 mostra o processo.

NITRITO DE SÓDIO

Iniciamos a observação de cristais iônicos pelo nitrito de sódio**, sendo as amostras obtidas por clivagem.

Uma primeira amostra recebeu filme de carbono de 30Å de espessura, suficiente para evitar a criação de cargas locais.

Uma vez constatada a possibilidade da observação com filme condutor, passamos a tentar a observação de um cristal sem filme, aumentando sua condutividade com a temperatura.

Como o ponto de fusão deste material é de 270°C aquecemos a amostra até 160°C, para a qual foi possível obter imagem estável. Esfriamos então o espécimen para determinar a temperatura mínima de observação. Esta foi de 90°C após o que a imagem fica muito escura e instável.

Conhecendo este intervalo de observação nos interessei observar as mudanças de fase que ocorrem neste material. Para tanto uma nova amostra foi observada desde a temperatura de 90°C até 160°C durante o aquecimento, e durante o esfriamento até 100°C. Pela sequência de fotos nota-se que após o aquecimento, mesmo voltando a uma temperatura semelhante o material apresenta uma variação estrutural em sua superfície.

CLORETO DE SÓDIO e FLUORETO DE LÍTIO

Estes materiais, principalmente o LiF, são comumente usados como janelas e prismas em espectroscopia ultravioleta e infravermelha devido a seu espectro de transmissão estar no in-

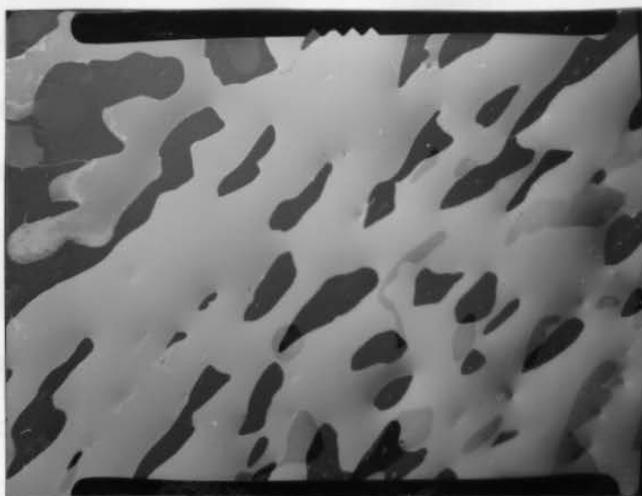


Foto 6- Nitrito de Sódio durante aquecimento,
Temperatura de 130°C.

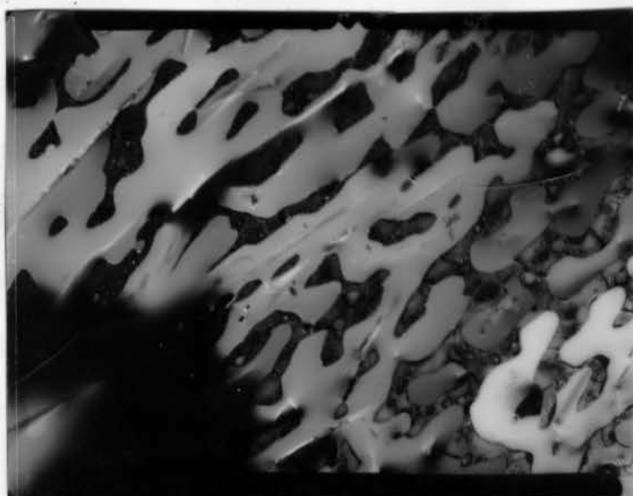


Foto 7- Nitrito de Sódio durante aquecimento,
Temperatura de 160°C.

intervalo de 1720 \AA a 17μ , no caso do NaCl e, no caso do LiF, no intervalo de 1050 \AA a 7μ (e).

Assim, para o comprimento de onda da luz ultravioleta disponível neste aparelho, 2700 a 3000\AA , não esperaríamos emissão detetável de modo a se formar uma boa imagem. Além disso ambos materiais são isolantes à temperatura ambiente.

Portanto as primeiras tentativas de observação foram realizadas com amostras recobertas com filme de carbono o qual além de tornar condutora a superfície, determina sozinho uma função trabalho ($4,34 \text{ ev}$) uniforme sobre toda a superfície.

Durante a observação, esta amostra foi aquecida e, à temperatura de 3750C o filme se rompeu devido às diferenças de expansão filme - substrato, deixando ver faixas livres do substrato emitindo razoavelmente.

Isto nos incentivou a tentar uma nova observação agora sem filme de Carbono. Esta foi iniciada estando a amostra à temperatura de 500C . Como se obteve uma imagem estável, procuramos então determinar qual o intervalo de temperatura que permite formação de imagem estável.

Assim, continuou-se o aquecimento e, à temperatura de 550C , a imagem começou a ficar instável provavelmente devido ao início de etching térmico. O limite superior ficou estabelecido a essa temperatura.

A seguir o cristal foi esfriado durante observação. O limite inferior, quando a imagem escurece e iniciam-se descargas locais foi de 180C .

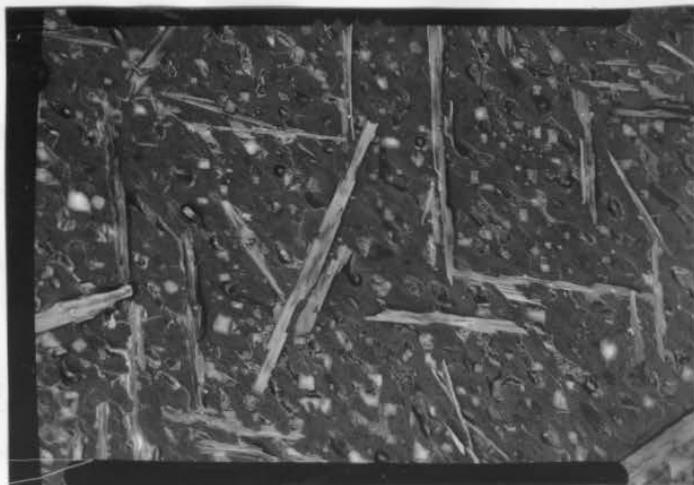


Foto 8- Nitrito de Sódio durante resfriamento.
 Temperatura de 90°C.

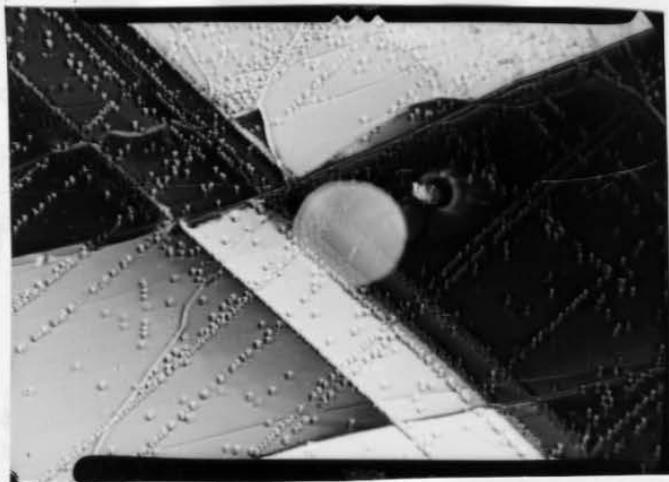


Foto 9- Cristal de LiF no qual foi feito etching
 químico. Note-se o contraste de orientação.

2-CONTRASTE DE ORIENTAÇÃO EM CRISTAIS IÔNICOS

Segundo Wegmann, sô metais cúbicos podem produzir contraste de orientação no microscópio de fotoemissão. Várias tentativas foram feitas para comprovar a veracidade da informação no que diz respeito a estes materiais, isto é LiF e NaCl.

Inicialmente utilizamos superfícies cristalinas obtidas por clivagem, apresentando grãos de baixo ângulo. Nestas realizou-se etching químico afim de detetar antecipadamente a existência de tais grãos (foto 9).

Em poucos casos se obteve realmente o contraste de orientação. Isto pode ser explicado pelo fato de tais grãos terem todos a mesma inclinação com respeito ao eixo do microscópio, o que explica o fato de ocorrer emissão de elétrons uniformemente em todos os grãos.

Na foto 10 vemos o resultado da observação de um policristal de LiF, obtido por fusão do material e subsequente resfriamento. Obviamente não há controle quanto a orientação de cada grão.

Para se obter tal controle, foram crescidos bicristais com orientações diferentes e conhecidas, por exemplo, 100 e 110 .

As amostras obtidas como descrito anteriormente, foram então observadas no Metioscope.

Os bicristais que não receberam filme apresentam leve contraste. Este pode ser intensificado, limpando a superfície com um feixe de partículas neutras e depois, alterando a atmosfera residual.



Foto 10- Policristal de LiF. Contraste de orientação.

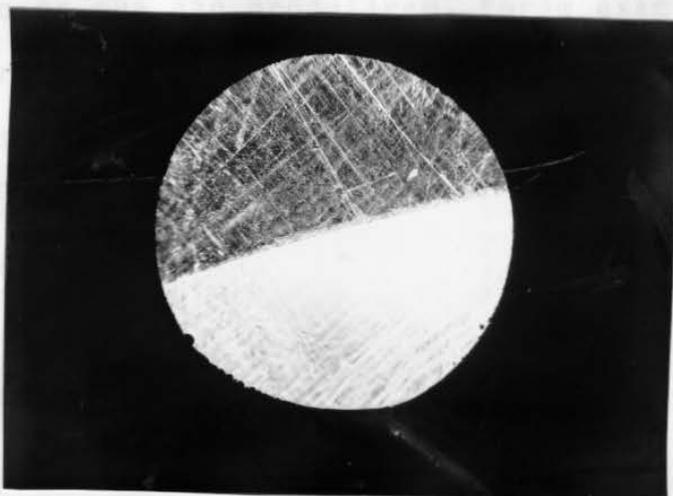


Foto 11- Bicristal de LiF, Contraste de orientação.

Com a limpeza a imagem fica escurecida, não havendo portanto, emissão de elétrons. Pela interação com a atmosfera residual, volta a surgir imagem, podendo então ocorrer o contraste de orientação, foto 11.

Tanto os observados sem filme quanto os que receberam filme de carbono e de metais com substrato aquecido durante evaporação, apresentaram este tipo de contraste. Além disso, o mesmo depende do comprimento de onda da luz ultravioleta utilizada. Assim, usando comprimento de onda de aproximadamente 2700 Å não se observa contraste enquanto que é perfeitamente visível ao ser irradiada, a amostra, com luz de comprimento de onda de aproximadamente 3000 Å. Fotos 12 e 13.

Portanto, com comprimento de onda menor, ocorre uma igualização na densidade de emissão fotoelétrica nos dois grãos.

Os filmes metálicos que produziram contraste entre os grãos, bem como os que não produziram, foram examinados no microscópio eletrônico de transmissão.

Constatou-se que embora em ambos os casos os filmes metálicos eram policristalinos, os que produziram contraste eram constituídos por grãos orientados preferencialmente em cada grão do substrato, ao contrário dos outros nos quais os grãos do filme tinham orientação aleatória. Fotos 14 e 15.

Assim, as faces cristalográficas de cada grão propiciam a formação de filmes "orientados" diferentemente, os quais emitem elétrons desigualmente originando tal contraste.

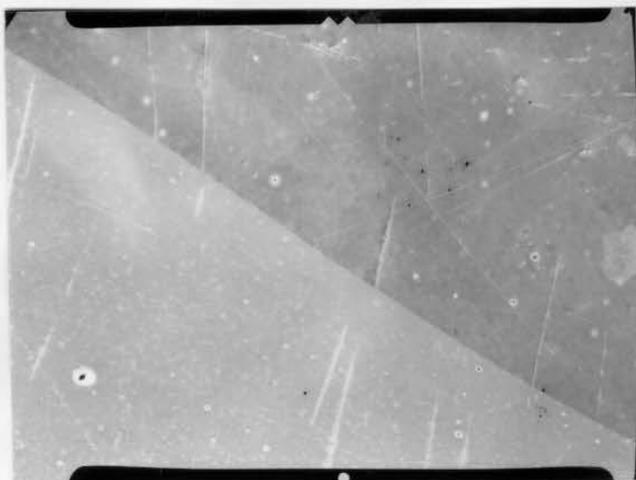


Foto 12- Bicristal de LiF- Emissão sob luz ultravioleta de comprimento de onda de 3000\AA , aparecendo o contraste de orientação.

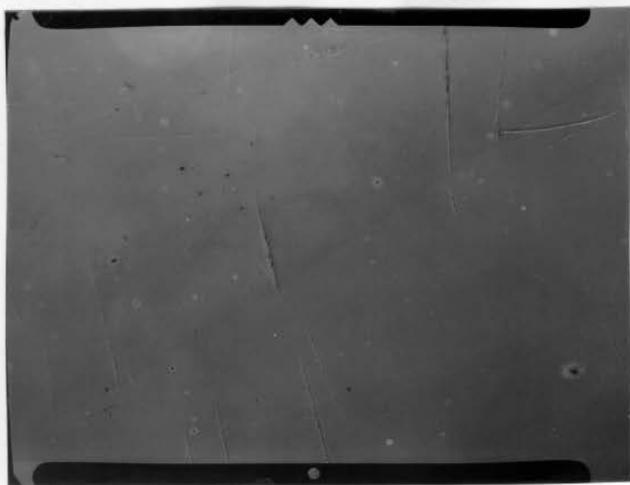


Foto 13- Bicristal de LiF- Emissão sob luz ultravioleta de comprimento de onda de 2700\AA , não aparecendo o contraste de orientação.



Foto 14- Imagem de difração de filme de ouro, apresentando-se orientado.



Foto 15- Imagem de difração de filme de ouro, apresentando orientação aleatória.

3- INTERAÇÃO FILME SUBSTRATO

É grande o interesse no conhecimento da interação filme versus substrato com o aumento da temperatura, haja visto a extensa aplicação de filmes metálicos sobre substratos cristalinos, em ótica de ultravioleta e infravermelha.

Na primeira série de amostras contendo o filme depositado sobre o substrato coberto com grade (ver preparação de amostras) , pretendeu-se observar a possibilidade de ocorrer difusão e também a resistência mecânica do filme com o aumento de temperatura.

Constatou-se que variações estruturais estão mais ligadas com a temperatura de deposição, favorecendo epitaxialidade, do que o tratamento térmico posterior (9).

A sequência de fotos, 16 a 19, foi obtida durante tratamento térmico de NaCl com filme de prata, todas na mesma região de observação. Vamos aproveitar esta série de fotos para salientar alguns problemas relativos à observação.

Logo na primeira foto, à temperatura de 330 °C, nota-se uma faixa próxima à borda que à primeira vista poderia indicar difusão. Esta faixa, no entanto, é mais pronunciada num lado da "grade" do que no outro, fato que nos pareceu bastante estranho, pois estes monocristais são isotrópicos e, assim, o fenômeno de difusão deveria ocorrer em ambas direções.

Esta experiência foi repetida com bastante atenção, tomando o cuidado de observar a amostra após o depósito do filme, no microscópio ótico, constatando-se a presença de sombreamento proveniente da evaporação.

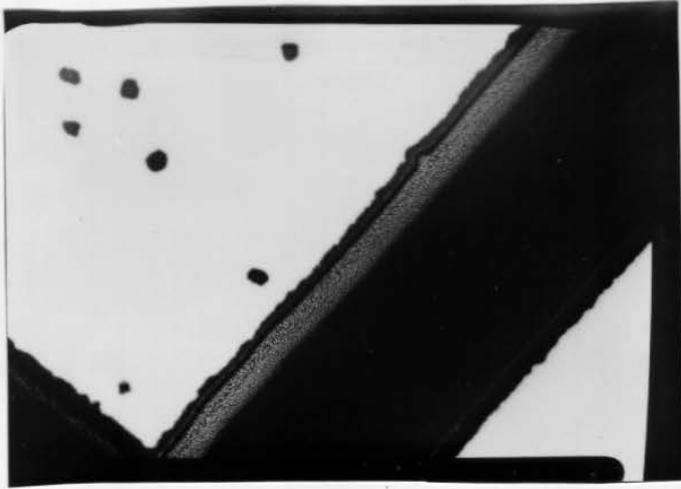


Foto 16- Cristal de NaCl com filme de Ag.
Temperatura de 330°C, 500X

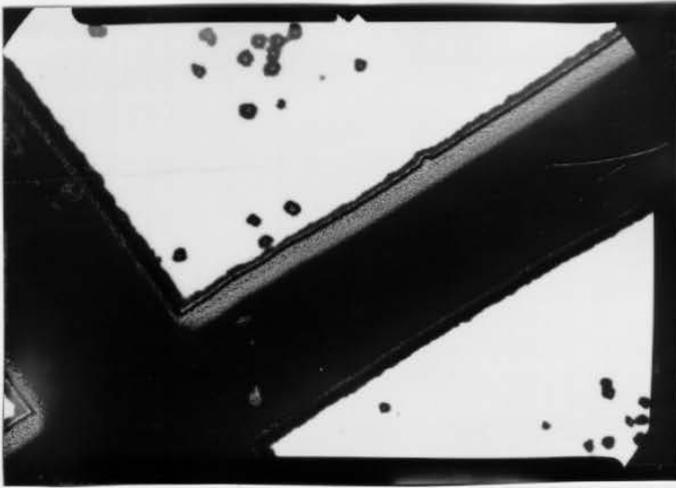


Foto 17- Cristal de NaCl com filme de Ag.
Temperatura de 340°C, 400X



Foto 18- Cristal de NaCl com filme de Ag.
Temperatura de 360°C.

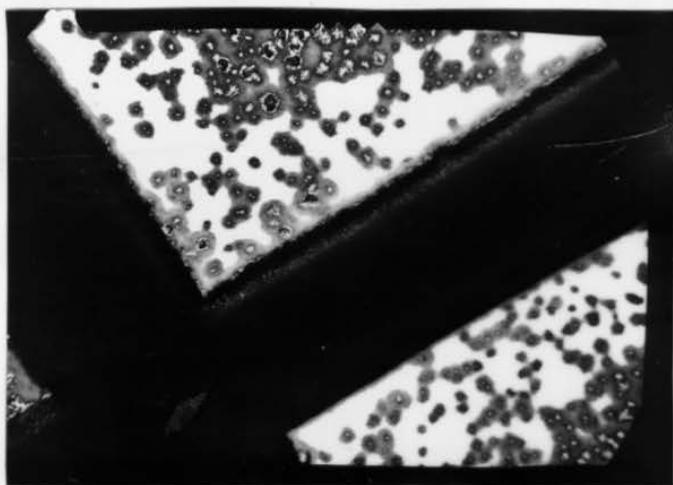


Foto 19- Cristal de NaCl com filme de Ag.
Temperatura de 370°C.

Sendo assim, é importante que a evaporação seja perfeitamente normal à superfície do substrato e que a grade esteja bem junta ao mesmo para evitar o sombreamento.

Outro ponto importante é que não se deve alterar a focalização durante a observação pois só o enrugamento do filme, proveniente do tratamento térmico durante a observação, pode provocar regiões escuras que à primeira vista indicariam buracos no filme, levando a conclusões errôneas. Fotos 19 e 20.

Repetimos a experiência tomando essas precauções para uma amostra de NaCl com filme de prata e o resultado típico é mostrado na sequência de fotos seguinte. Fotos 21 a 24.

Concluimos então, que até a temperatura de 500°C não há presença marcante de difusão no plano de observação.

Note-se que as marcas mais escuras foram provocadas por descargas locais, provocando uma danificação do filme.

A fim de observar possível difusão na direção perpendicular à face de observação, foram preparadas amostras nas quais, após a deposição do filme de prata foi feito um depósito de LiF, como mostra o esquema seguinte.



Além da observação da difusão na direção Z, essas amostras possibilitam o conhecimento da profundidade de observação em LiF, pois desde que a rede de Ag continua visível, isto implica na observação de fotoelétrons atravessando a espessura Δz da camada de LiF evaporada.

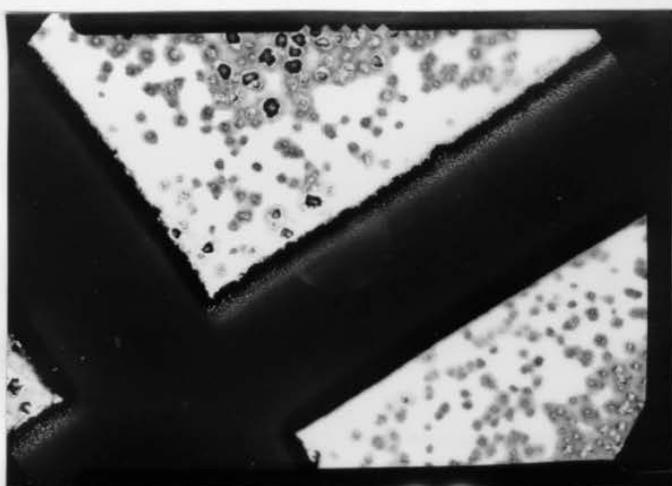


Foto 20- Cristal de NaCl com filme de Ag.
Temperatura de 370°C; Focalização diferente.

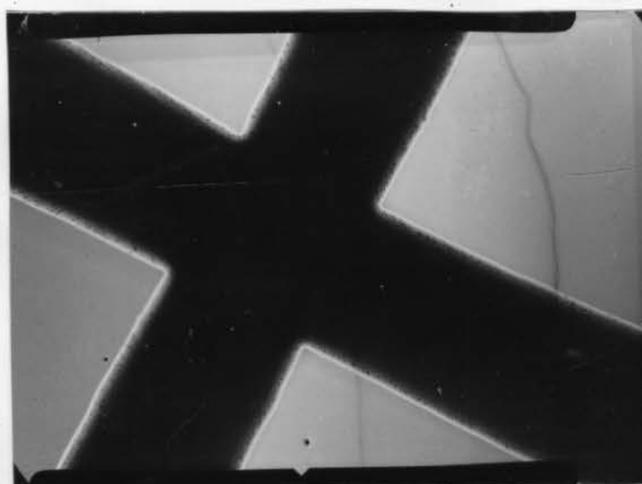


Foto 21- Cristal de LiF com filme de Au
Temperatura de 330°C.



Foto 22- Cristal de LiF com filme de Au.
Temperatura de 370°C.



Foto 23- Cristal de LiF com filme de Au.
Temperatura de 400°C.

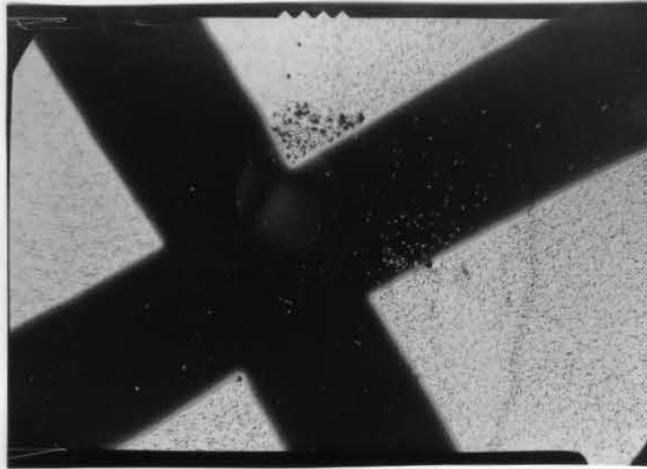


Foto 24- Cristal de LiF com filme de Au
Temperatura de 500°C.



Foto 25- Sistema de LiF + Ag + LiF, 40X
Note-se leve emissão na região coberta por LiF.

Infelizmente não foi possível obter a medida da espessura do filme por interferometria devido à existência de muitos degraus de clivagem que não podem ser distinguidos do filme colocado.

Porém, a deposição foi monitorada com o monitor de quartzo, o que nos permite uma idéia aproximada de sua espessura em valor absoluto. No entanto, este tipo de medida nos dá uma indicação bastante exata do valor relativo de espessura de filmes realizados em depósitos sucessivos (10)

Por exemplo, sabemos que nas tres amostras a espessura guarda a seguinte relação, 1:2:4, sendo que a primeira amostra correspondeu a uma variação de frequência no monitor de quartzo de 1,65 KHz. Levando estes valores à expressão

$$\lg \rho = \lg \frac{\Delta f}{\Delta d} - \lg k$$

Onde

f = frequência do cristal , em Hertz

ρ = densidade do material , em g/cm³

d = espessura do filme , em Angstroms

k = constante do aparelho = 0.474×10^8

Obtemos o valor da espessura $d = 1375 \text{ \AA}$

Para este cálculo tomou-se o valor tabelado da densidade do LiF $2,6 \text{ g/cm}^3$ (11).

Os resultados obtidos no Metioscope são mostrados na foto 25, para o filme de LiF de maior espessura.

O primeiro resultado é que , embora com camada de LiF de razoável espessura, ainda vemos a imagem da rede de prata. Além disso, não foi observado nenhum efeito de difusão durante o tempo de observação, isto é 90 minutos, à temperatura de 500. 0C.

4-CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A própria realização deste trabalho mostra que nosso objetivo principal foi atingido. Isto é, adquirir familiarização com a técnica de observação de superfícies por microscopia de fotoemissão.

Além dos resultados já apresentados neste capítulo, parece-nos importante salientar a possibilidade de observar materiais com função trabalho além do intervalo de energia da luz ultravioleta do aparelho.

Várias possibilidades existem para a interpretação da origem das imagens obtidas. Sugere-se que isto seja devido à interação desses materiais (NaCl e LiF) com a atmosfera residual. seja por camadas adsorvidas, seja por reações químicas, ficando assim em aberto para futuros trabalhos.

Um dos problemas ao serem observados processos dinâmicos em metais a temperaturas elevadas, é distinguir os efeitos provenientes desta, dos provenientes da alta reatividade dos metais com a atmosfera residual.

Com os resultados do capítulo IV, somos levados a crer que o seguinte procedimento possibilitaria a separação desses efeitos, pelo menos até a temperatura de 500°C. A amostra metálica receberia limpeza com o feixe de ĩons, na câmara de preparação. Sem interromper o vácuo, seria então depositado um filme de LiF sobre sua superfície, que a isolaria da atmosfera residual.

Este procedimento, além disso, permitiria a observação de materiais que poderiam contaminar o equipamento, comprometendo-o seriamente.

BIBLIOGRAFIA

- 1- Tese de Mestrado- Carlos Alberto Pelã
- 2- W. E. Spicer- Photoelectric Emission, Optical Physics of Solids, cap. 10.
Methods in Experimental Physics, vol 11
- 3- G. Mollenstedt and F. Lenz- Electron Emission Microscopy
- 4- L. Wegmann- Journal of Microscopy- Vol.96 p.23, 1972
- 5- L. Wegmann- Balzers Report- Jan, 1970
- 6- Erwin Eichen- Thermionic Emission
- 7- Tese de Mestrado- Therezinha de Jesus Barreto Serra
- 8- Harshaw Optical Crystals
- 9- D. W. Pashley- The Thin Film Physics, Vol. 3
- 10- Quartz Crystal Thin Film Monitor- Balzers
- 11- Handbook of Chemistry and Physics- 33ª Ed.

*- Cristais crescidos por M. Tomiyama

** - Cristais crescidos por J,R, Caumo