EMISSÃO DE ELÉTRONS DE UM POLÍMERO CONDUTOR

C.A.F. Pintão*1, R. Hessel2

¹Departamento de Física - UNESP- C.P. 473 - CEP17033-360 - Bauru – SP, Brasil ²Departamento de Física - UNESP- C.P. 178 - CEP13500-970 - Rio Claro - SP, Brasil

Palavras-chave: emissão de elétrons, polímero condutor, método do pulso.

RESUMO

Este trabalho apresenta os resultados das medidas do rendimento da emissão total (σ), secundária (δ) e dos retroespalhados (η), em função da energia de irradiação dos elétrons incidentes (E), em um filme de polímero condutor. Apresenta para uma energia efetiva de irradiação de 200eV, a curva da distribuição de energia dos elétrons secundários emitidos, normalizada. Destes resultados foi possível estabelecer as diferenças entre polímeros isolantes e condutores. Finalmente foi verificado que um polímero condutor possui características de emissão de um polímero isolante e de um metal.

ABSTRACT

This paper presents the results of the total emission yield (σ) , secondary (δ) and backscattering (η) measurements as function of irradiation energy of the incident electrons (E) in conductor polymer film. It shows the normalized distribution function to irradiated effective energy 200eV. From these results it was possible to establish the differences between conductor and insulating polymers. Finally, it was verified that the conductor polymer has emission characteristics of a insulating polymer and a metal.

1. INTRODUÇÃO

No estudo da emissão secundária¹⁻⁸ de um sólido, condutor ou isolante, submetido a uma irradiação de elétrons monoenergéticos é usual determinar-se os rendimentos de emissão. Considera-se como rendimento de emissão a relação entre elétrons que são emitidos sobre àqueles que estão incidindo na superfície irradiada. Denomina-se: rendimento total (σ) a todos os elétrons que são emitidos pela superfície irradiada; rendimento secundário (δ) àqueles que se supõe como provenientes da própria amostra, em geral com uma energia entre 0 e 50eV; rendimento dos retroespalhados (n) àqueles que tem origem no próprio feixe de elétrons incidentes que são espalhados elástica e/ou inelásticamente, com uma energia acima de 50eV até a energia do próprio feixe de elétrons incidentes (em geral maior que 100eV). Na literatura é comum encontrar as curvas destes rendimentos em função da energia dos incidentes e é possível definir para σ ou δ uma energia E_M cujos valores de máxima emissão são expressos por σ_M e δ_M . Aos valores de energia em que σ e δ valem 1, as energias E_I e E_{II} recebem o nome de energias associadas ao primeiro e segundo pontos de cruzamento respectivamente, referendados as curvas de σ ou δ em função da energia dos incidentes. Sabe-se que o rendimento da emissão depende da energia da irradiação incidente e do estado da superfície (natureza física e química), daí a importância de se estudar as curvas de emissão dos vários materiais. Para os polímeros isolantes, estes valores característicos da emissão $(\sigma_M, \delta_M, E_M, E_I e E_{II})$ são diferentes daqueles para os metais ou condutores9. Este fato foi a principal razão para se estudar um polímero condutor, pois não existe esta informação disponível na literatura. Um outro aspecto não menos importante se encontra nas curvas características da distribuição de energia dos elétrons secundários, normalizada. Gross et al.¹⁰ mostraram que estas curvas para os polímeros apresentam uma particularidade quando determinadas através de um método que utiliza polarizações em uma grade acima da amostra. Ao aplicar potenciais na grade que favorecem a emissão dos elétrons secundários observaram que é possível retirar mais elétrons do material do que naturalmente seriam emitidos. Isto não ocorre para as curvas de distribuição de um metal. Portanto, verificaram que elas são diferentes para os polímeros isolantes e os metais. Desta forma, resolveu-se investigar de que forma estas diferenças apresentam-se para um polímero condutor. Para isto determinou-se as curvas dos rendimentos de emissão num intervalo de energia de 0,2keV a 3,0keV e a função distribuição de energia dos secundários para uma energia de irradiação de 200eV.

2. EXPERIMENTAL

O arranjo experimental usado neste trabalho é descrito em detalhes na literatura¹¹. Ele é mostrado esquematicamente na Fig. 1 e seus principais aspectos são:

1) A energia do feixe eletrônico incidente, E_P , varia de 0,4 a 20 keV e a sua corrente, I_P , de 10⁻⁶ a 10⁻¹⁰ A, podendo ser medida pelo copo de Faraday;

2) O feixe varre uma área maior que a área da amostra que tem 3 cm de diâmetro;

3) A geometria grade-alvo é plana e sua transparência próxima de 80%;

4) Um medidor de corrente (I_M) é colocado no eletrodo traseiro e pode ser aterrado ou polarizado para ajustar um potencial V₂ (0 a ±3 keV);

^{*} e-mail: fonzar@fc.unesp.br

5) O eletrodo traseiro pode vibrar em relação à grade fixa (nas medidas, a grade permanece aterrada) permitindo a medida do potencial¹² do eletrodo traseiro por meio de um amplificador lock-in (L.A).

6) A descarga da amostra é feita usando o próprio feixe de elétrons incidentes e em condições que permitam disparar o "mecanismo de auto regulação"^{13,14}.

Uma amostra de um filme de polímero condutor, gentilmente cedida por Malmonge¹⁵, de espessura de 60 µm foi cortada com o mesmo diâmetro do eletrodo de medida, 3cm. Fixou-se a amostra sobre o eletrodo com tinta prata e em seguida, dentro de uma câmara submetida uma pressão mais baixa que 10⁻⁴ Pa, realizou-se as medidas deste trabalho.

Feixe de Elétrons E_{p}, I_{p} Isolante Grade Amostra Eletrodo Isolante A R A D A Y de medida Fonte Vibrador D.C. 4 L.A Т Fonte 45V D.C. R L.A. M 4 R_c

Figura 1- Esquema do arranjo experimental. M: Medidor Keitley; T: acoplamento capacitivo de alta isolação; P: gerador de sinal para a bobina; L.A: amplificador lock-in; R: resistor para medir o sinal da grade; R_C: registrador dupla -pena; V_S: potencial de superfície; V₁, V₂ e V_T: potencial de polarização da grade, do eletrodo e da tampa,

respectivamente; IP, Io, IM e IRE: corrente dos elétrons incidente, emitido, medido, e recapturado, respectivamente; E_P: energia dos elétrons primário ou incidente.

Maiores detalhes do sistema utilizado podem ser obtidos na tese de doutorado de Hessel¹⁶

2.1 Medida do rendimento com o método do pulso

Com base nas correntes indicadas na Fig. 1 temos: (1) $I_M = I_P + I_\sigma + I_{RE}$

Se I_s e I_n forem, respectivamente, as correntes associadas aos elétrons secundários emitidos e aos retroespalhados, então:

 $I_{\sigma} = I_{\delta} + I_{\eta}$

Em termos dessas correntes, os rendimentos de emissão total (σ), retroespalhado (η) e secundária (δ) podem ser redefinidos como segue:

$$\sigma = -\frac{I_{\sigma}}{I_{p}}, \quad \eta = -\frac{I_{\eta}}{I_{p}}, \quad \delta = -\frac{I_{\delta}}{I_{p}}$$
(2)

Como estes coeficientes são todos positivos, foi preciso introduzir o sinal negativo em cada uma das expressões acima, pois as correntes I_{σ} , I_{δ} e I_{η} tem sentido contrário ao da corrente I_P.

Através de dois destes coeficientes, pode-se obter o terceiro a partir da relação:

$$\sigma = \delta + \eta \tag{3}$$

Caso o potencial de superfície V_s seja negativo e a grade 1 esteja aterrada ($V_1 = 0$), pode-se reescrever (1) como:

$$I_{\rm M} = I_{\rm p} + I_{\rm \sigma}$$
, pois $I_{\rm re} = 0$ (4)

Nesta situação, o coeficiente σ pode ser expresso como:

$$\sigma = 1 - \frac{I_M}{I_P} \tag{5}$$

Se a traseira da amostra na Fig. 1 for polarizada a um potencial V₂, a energia do elétron primário na superfície de incidência (energia efetiva) será dada por $E = E_P + eV_2$. Se a amostra for um dielétrico, esta energia pode ser expressa ainda como E_{EF} = $E_P + e(V_2 + Q(t) / C)$, onde Q é a carga que o dielétrico adquire durante a irradiação e C a capacitância da amostra. No caso dos metais O é nula e a amostra não se carrega, pois a mobilidade das cargas criadas é muito rápida a ponto de não interferirem na emissão. Por outro lado, às superfícies metálicas estão sujeitas à oxidação, e devemos levar em conta o uso de um vácuo adequado na câmara de medida.

Se se fixar $V_2 < 0$, mantendo-se $V_1 = 0$ e se utilizar o método do pulso^{11, 16}, com E_P e I_P fixos, pode-se determinar I_M para a energia efetiva correspondente.

Com este valor de I_M , pode-se determinar σ através da eq. 5. Fixando inicialmente $E_I < E_P < E_{II}$, e próximo de E_{II} , e supondo que a amostra esteja descarregada inicialmente, é possível determinar, variando V₂, a seção da curva σ em função de E entre E_I e E_{II}. Entre uma medida e a outra, a amostra deve ser aterrada e irradiada novamente pelo feixe para ser descarregada.

Para determinar σ correspondente a $E > E_{II}$, basta aterrar a amostra e fazer $E_P > E_{II}$. Além desta condição, deve-se aplicar uma contra polarização na grade 1 de mais 10V para garantir que todos os emitidos alcançarão a grade 1.

O valor de σ é determinado pela eq. 5. A energia dos elétrons incidentes neste caso é igual a E_P . O valor de σ , determinado desta forma corresponde a fração de elétrons secundários mais os retroespalhados que conseguem deixar a amostra. Assim como σ pode ser obtido pela eq. 5 o rendimento dos retroespalhados (n) também pode. Se a grade 1 for suficientemente negativa podemos ter uma situação em que todos os secundários emitidos (ou seja, aqueles emitidos com energia inferior a 50eV) acabam retornando para a amostra. Se isto acontecer, teremos $\delta=0$ e da eq. 3, obtemos η . Ao aplicarmos V₁-V₂=-50Volts (que é a diferença de potencial necessária para chamar de volta à superfície todos os secundários emitidos) e usando a eq. 5 é possível então



levantar a curva η em função E. Uma vez conhecidos η e σ pode-se obter δ a partir da eq. 3.

2.2 A curva da distribuição de energia dos secundários normalizada

Na curva da distribuição dos elétrons emitidos com uma energia no intervalo de 0 a 50 eV (secundários), as medidas de corrente em função da polarização da grade 1 são realizadas com pulsos de corrente de curta duração. Fixou-se um potencial no filamento emissor V_F , e outro no eletrodo traseiro V₂, suporte da amostra. Como o polímero condutor deve estar inicialmente descarregado, V_2 é o mesmo que V_s . Com estes valores de potenciais determina-se a energia do feixe de elétrons incidentes E_P, isto é: E_P=e(V_S-V_F). Medese para esta energia de irradiação E_{P.} a corrente eletrônica incidente na amostra I_P, através do copo de Faraday e mantém-se este mesmo valor de corrente para outras energias que se queira estudar. Aplica-se um pulso de corrente sobre a amostra e registra-se a corrente no eletrodo traseiro, I_M. Antes de iniciar outra medida, descarrega-se a amostra utilizando o mecanismo de auto regulação. O polímero condutor não se carrega durante a irradiação e este procedimento é dispensável. No entanto, existe uma diferença de potencial entre a superfície do polímero e a grade 1 que pode ser determinada pelo sistema de medida utilizado¹⁷. Este valor é V_{SF}=-0,4V e deve ser considerado na obtenção da curva final. A grade 1 é polarizada no intervalo de +20V a -50V, com isto é possível determinar as curvas de corrente I'_M em função de V1. A fração dos elétrons que saem da amostra e conseguem alcançar a grade 1 é:

$$\int_{-e(V_1-V_{SF})}^{E_p} g(E') dE' = \frac{1}{I_P - I_M} [I_P - I'_M].$$
(6)

 I_M é a corrente correspondente à situação em que $I_{RE} = 0$ e I'_M aquela em que $I_{RE} \neq 0$. V_{SF} é o potencial de superfície logo depois que o mecanismo de auto-regulação atuou no final do descarregamento da amostra. Este potencial estará presente no início de cada medida.

Derivando a eq. 6 em relação a $E' = -eV_1$, obtemos:

$$g(E') = \frac{1}{I_p - I_M} \frac{dI'_M(V_1)}{d(eV_1)}.$$
(7)

A eq. 7 é a função distribuição de energia, normalizada, dos elétrons emitidos pela superfície de um sólido. Como restringimos a polarização de V₁ no intervalo de -50V até +20V, ela expressará a distribuição dos secundários emitidos com uma energia entre 0 e 50eV. Detalhes de como obter as equações 6 e 7 podem ser visto na referência 17, Cap.IV. Um outro ponto de vista em relação à maneira de se determinar a função distribuição, normalizada, foi realizada por Gross et al¹⁰ em um artigo recente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 2 apresenta os resultados dos rendimentos para um polímero condutor. Destas curvas extraímos os parâmetros característicos da emissão secundária que estão expressos nas tabelas 1 e 2. Nota-se que os valores de E_{II} são mais pró-

próximos àqueles encontrados para um polímero isolante^{9, 8} que dos metais. A exemplo de algumas diferenças, os valores de E_{II} da platina (metal) são 7000eV ou 3000eV, enquanto que para o Teflon-FEP[®] (polímero isolante) valem 1850eV ou 1600eV, considerando as curvas de rendimento σ e δ versus E, respectivamente. As curvas η versus E para os polímeros isolantes decrescem com a energia de irradiação, enquanto nos metais em geral aumentam.



Figura 2- Curvas dos coeficientes de emissão em função da energia. Amostra de polímero condutor (~ 60 µm).

Tabela 1 - Parâmetros da curva σ versus E - polímero

condutor					
$\sigma_{\rm M}$	E _M (eV)	E _I (eV)	E _{II} (eV)		
2,13	300	15	1450		
				7	

Tabela 2 - Parâmetros da curva δ versus E - polímero condutor

δ_{M}	E _M (eV)	E _I (eV)	E _{II} (eV)
2,0	400	15	1400

A amostra de polímero condutor, por apresentar também um comportamento semelhante àqueles das amostras metálicas, não se carregou durante a irradiação, conforme comentado no item 2.2. Isso facilitou bastante as medidas, pois não foi preciso descarregar a amostra usando o mecanismo de auto regulação^{13, 14}.

As energias estudadas foram 200, 400, 600, 800, 1000, 1400, 1800, 2500 e 3000 eV. A menos da primeira de 200eV, para todas as outras energias fixamos a base da amostra a terra. A Fig. 3 mostra a curva de corrente obtida para as polarizações da grade 1 para a energia de 200eV. Sabe-se que o efeito de um potencial positivo aplicado a grade 1, arrancando mais elétrons secundários da amostra, é maior para energias de irradiação decrescentes como pode ser visto no estudo do Teflon-FEP[®] realizado por Gross et al¹⁰. Esta energia foi a mais baixa que conseguimos fixar na irradiação deste polímero e pode-se notar que o efeito de campo elétrico, que favorece a emissão dos secundários, não estava presente, quando se polarizou a grade com V₁ entre 0 e +20V. O polímero condutor apresentou um comportamento semelhante àqueles verificados para os metais, isto é, a corrente I'_M permanece praticamente constante. As outras energias estudadas apresentaram o mesmo comportamento anterior.



Figura 3 - Curva de corrente em função de ΔV. Amostra de polímero condutor (~ 60 μm), I_P = 2,25 nA. Energia de irradiação 200eV.

A curva da Fig. 4, função distribuição de energia dos secundários, g(E'), mostra um comportamento semelhante aos dos metais. A curva obtida neste trabalho é muito parecida com àquela obtida por Gross et al¹⁰ e Pintão¹⁷ para a platina irradiada com elétrons de 300eV. Isto reforça que um polímero condutor apresenta um comportamento semelhante a um metal quando sujeito a um campo elétrico que favorece a emissão dos elétrons da sua superfície.

4. CONCLUSÃO

O estudo da emissão secundária em novos materiais sólidos, como este de um polímero condutor, tem revelado alguns aspectos que ainda não tinham sido estabelecidos na literatura. Ao estudá-lo observou-se que apresenta aspectos característicos de emissão tanto de um metal quanto de um polímero isolante. Os valores determinados nas curvas de rendimento de emissão se assemelham mais ao dos polímeros isolantes, enquanto que a função distribuição de energia dos elétrons secundários aos metais. Como conclusão final, um polímero condutor possui características de emissão de um isolante e um metal.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro e aos Professores Bernhard Gross e Guilherme F.L. Ferreira pelas sugestões e utilização dos equipamentos do grupo de polímeros do IFSC – USP.



Figura 4 - Curva da distribuição de energia, normalizada, em função de E'. Amostra de polímero condutor, E_P = 200 eV, I_P = 2,25 nA.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DEKKER, A.J. Secondary electron emission. In: Solid State Physics, New York: Academic Press Inc., p. 251-315, 1958.
- DEKKER, A.J. Secondary electron emission. In: Solid State Physics. London and Basing stoke: Mac Millan & Co, p. 418-445, c1952.
- KOLLATH, R. Secondary electron emission of solids induced by electron bombardment. In: Encyclopedia of Physics, Berlin: Springer, v. 21, p. 232-303, 1956.
- 4. SEILER, H. J. Appl. Phys., v. 54, n.11, p. R1-R18, 1983.
- 5. STERNGLASS, E.J., Phys. Rev., v.95, n.2, p.345-358, 1954.
- WHETTEN, N.R., Secondary electron emission. In: Methods of experimental physics. New York: Academic Press, p.75-78. v. 4, Parte A, 1967.
- PINTÃO, C.A.F. e HESSEL, R. J. Appl. Phys., v.88, p.478-482, 2000.
- 8. MATSKEVICH, T.L., Fiz. Tverd. Tela Akad. Nauk., SSSR, v.1, p.277, 1959.
- PINTÃO, C.A.F. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v.18, p. 59-62, 1999.
- GROSS, B., PINTÃO, C.A.F., HESSEL, R. Brazilian Journal of Physics, v. 29, n.2, p. 227-232, 2000.
- 11. GROSS, B. and HESSEL, R. IEEE Trans. El. Ins., v.26, n.1, p.18-25, 1991.
- 12. MORENO, R.A. and GROSS, B. J. Appl. Phys., v.47, n.8, p.3397-3402, 1976.
- 13. GROSS, B., VON SEGGERN, H. and WEST, T.E. J. Appl. Phys., v.56, n.8, p.2333-2336, 1984.
- 14. GROSS, B., VON SEGGERN, H. and BERRAISSOUL, A. IEEE Trans. El. Ins., v.22, n.1, p.23-28, 1987.
- MALMONGE, L.F., MATTOSO, L.H.C. Polymer, v. 36, n.2, p.245-249, 1995.
- HESSEL, R. Tese de doutorado, São Carlos, USP-IFSC, 1990, 220p.
- PINTÃO, C.A.F. Tese de doutorado, São Carlos: USP-IFSC,1996, 183p.