



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

JOÃO VICTOR FORTES PRADO

**LIBS: correção de autoabsorção no cálculo da
probabilidade de transição eletrônica e
caracterização de nanoestruturas produzidas por
PLD**

Niterói - RJ

2023

JOÃO VICTOR FORTES PRADO

**LIBS: correção de autoabsorção no cálculo da probabilidade
de transição eletrônica e caracterização de nanoestruturas
produzidas por PLD**

Dissertação de mestrado apresentada à banca examinadora como exigência parcial para obtenção do título de Mestre em Física ao programa de pós-graduação stricto sensu do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense.

Orientador: Prof. Dr. Wallace de Castro Nunes

Niterói - RJ

2023

Ficha catalográfica automática - SDC/BIF
Gerada com informações fornecidas pelo autor

P8961 Prado, João Victor Fortes
LIBS: correção de autoabsorção no cálculo da
probabilidade de transição eletrônica e caracterização de
nanoestruturas produzidas por PLD. / João Victor Fortes
Prado. - 2023.
95 p.: il.

Orientador: Wallace de Castro Nunes.
Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,
Instituto de Física, Niterói, 2023.

1. LIBS. 2. PLD. 3. Autoabsorção. 4. Probabilidade de
transição eletrônica. 5. Produção intelectual. I. Nunes,
Wallace de Castro, orientador. II. Universidade Federal
Fluminense. Instituto de Física. III. Título.


CDD - XXX

JOÃO VICTOR FORTES PRADO


**LIBS: correção de autoabsorção no cálculo da probabilidade
de transição eletrônica e caracterização de nanoestruturas
produzidas por PLD**

Dissertação de mestrado apresentada à banca
examinadora como exigência parcial para obten-
ção do título de Mestre em Física ao programa
de pós-graduação stricto sensu do Instituto de
Física da Universidade Federal Fluminense.

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 WALLACE DE CASTRO NUNES
Data: 14/08/2023 12:51:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Wallace de Castro Nunes -
Orientador
UFF

 Assinado de forma digital por
Yutao Xing
xy@id.uff.br:05974474708
Dados: 2023.08.15 15:57:47 -03'00'

Prof. Dr. Yutao Xing
UFF



Prof. Dr. Alexandre Mello de Paula Silva
CBPF

Niterói- RJ

2023

*Dedico este trabalho à minha família, especialmente aos meus pais João Prado, Sandra Suely e
minha esposa Brenda Rocha.*

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha profunda gratidão a todas as pessoas que estiveram ao meu lado e me apoiaram ao longo deste desafiador percurso. Em especial, quero dedicar um sincero agradecimento ao professor Eliel E. Farias por suas orientações, incentivos e por fornecer algumas de suas notas de estudos sobre Mecânica quântica, elas enriqueceram meu estudo e compreensão. Muito obrigado!

À minha amada esposa Brenda da S. Rocha, agradeço por ser minha parceira durante todo o processo de escrita deste trabalho. Seu carinho, apoio, incentivo e compreensão nos momentos complicados me deram mais motivos para continuar.

Não posso deixar de expressar minha profunda gratidão aos meus pais, João Prado do Nascimento (*in memoriam*) e Sandra Suely Moçambique Fortes. Seus apoios e incentivos constante foram o alicerce da minha jornada acadêmica. Embora meu pai, infelizmente, não esteja mais entre nós, quero agradecer por todo o apoio que ele me proporcionou ao longo da vida e durante meus estudos de graduação. Sua memória é uma motivação eterna.

Aos meus queridos irmãos, Marcelo M. F, Klivia F.P, Leticia F.P e Luiz Henrique F.P, agradeço a todos vocês. Cada um de vocês contribuiu de maneira única para minha jornada.

Agradeço aos meus respeitáveis sogros: Ricardo A. da Rocha e Elida da S. Rocha. Sempre incentivando e apoiando, muito obrigado.

Ao meu orientador, professor Wallace de C. Nunes, que a cada contato sempre se mostrou alguém muito feliz, alto astral. Expresso meu reconhecimento e total gratidão por aceitar me orientar e fornecer apoio nos momentos em que mais precisei. Muito obrigado. Quando eu retornar ao RJ vamos fazer aquela corrida.

Aos membros da banca: Professores Yutao Xing, Alexandre Melo de P. Silva e Fábio de O. Borges, meu agradecimento pelas valiosas contribuições, comentários e sugestões que enriqueceram o resultado final deste trabalho.

Agradeço igualmente a todos os professores da pós-graduação da UFF, cujas aulas e

disposição em ensinar foram fundamentais para meu crescimento acadêmico.

Agradeço ao prof. Eliel por ceder o Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica (LaPEA) da Universidade Federal de Roraima (UFRR) para realizar as medidas, ao CBPF por disponibilizar amostras e também ao doutorando Rodrigo Dias dos S. por ceder as amostras de nanoestruturas para este estudo.

Minha gratidão à CAPES pela bolsa que me foi concedida no início do curso, possibilitando-me dedicar mais aos estudos.

Cada um de vocês contribuiu de maneira significativa para o alcance deste objetivo, estou repleto de gratidão por todo o apoio, incentivo e contribuições que recebi. Obrigado a todos por fazerem parte desta jornada.

Resumo

Neste trabalho, foram realizadas análises atômicas utilizando a técnica Laser Induced Break-down Spectroscopy (LIBS) de três diferentes amostras: liga de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$, cobalto e cobre puro e nanoestruturas de ferrita de cobalto. O objetivo principal foi obter a concentração atômica na liga $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ e na nanoestrutura de ferrita de cobalto. Para isso, foram testados diferentes métodos de análise de linhas espectrais para obter a probabilidade de transição eletrônica e também para correção de intensidade de autoabsorção.

Foram realizadas cinco análises sobre a intensidade da linha espectral, sendo uma delas sem a aplicação de nenhum método de correção, e as outras aplicando correção por diferentes métodos, aqui intitulados como método A, B, C e D. Os métodos A e B são baseados no fenômeno de autoabsorção, analisando o coeficiente de autoabsorção (k) em uma pequena pluma de plasma de comprimento (l). A diferença entre o método B e o método A é que, no último, despreza-se a contribuição do efeito de emissão estimulada. O método C é baseado em uma relação que compara a linha utilizada de referência, que possui alto valor de energia do estado superior e baixo valor da probabilidade de transição (A_{ik}). Já o método D, conhecido como método da razão das intensidades, utiliza informações de algumas transições eletrônicas para analisar o fenômeno de autoabsorção das linhas espectrais analisadas.

Os resultados obtidos demonstraram que os métodos A e B apresentaram poucas diferenças entre si, enquanto que o método C apresentou melhores ajustes para o valor de (A_{ik}) e na determinação da concentração pela técnica LIBS. O método D, conhecido como método da razão das intensidades, também apresentou resultados satisfatórios para o estudo realizado.

As técnicas mais promissoras observadas nesse trabalho foram utilizadas nas análises atômicas de nanoestruturas de ferrita de cobalto depositadas pela técnica de ablação por laser. A aplicação da técnica LIBS mostrou-se útil na identificação e quantificação das nanoestruturas.

Palavras-chave: LIBS; PLD; CF-LIBS e Probabilidade de transição eletrônica.

Abstract

In this study, we conducted atomic analyses using the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique on three distinct samples: a $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ alloy, pure cobalt (Co) and copper (Cu), and cobalt ferrite nanostructures. The primary objective was to determine the atomic concentration within the CoFe alloy and the Co ferrite nanostructure. To achieve this, we employed various methods of spectral line analysis, aiming to obtain the electronic transition probability and correct for self-absorption intensity.

We performed a total of five analyses on the spectral line intensity, one of which did not involve any correction method, while the remaining analyses employed different correction methods referred to as methods A, B, C, and D. Methods A and B rely on the self-absorption phenomenon and involve the analysis of the self-absorption coefficient (k) within a small plasma plume of length (l). The distinction between method B and method A lies in neglecting the contribution the stimulated emission. Method C is based on a relation that compares the reference line used, which possesses a high value of upper state energy and a low value of the transition probability (A_{ik}). Method D, known as the intensity ratio method, utilizes information from specific electronic transitions to analyze the phenomenon of self-absorption within the analyzed spectral lines.

The obtained results revealed minimal differences between methods A and B, but the method C, on the other hand, displayed improved adjustments for the (A_{ik}) value and concentration determination through the LIBS technique. Method D, the intensity ratio method, also yielded satisfactory outcomes for the conducted study.

Subsequently, the most promising techniques identified in this investigation were employed in the atomic analysis of cobalt ferrite nanostructures deposited via the laser ablation technique. The application of the LIBS technique proved valuable in both identifying and quantifying the nanostructures.

Keywords: LIBS; PLD; CF-LIBS and Electronic transition probability.

Lista de ilustrações

Figura 3.1.1–Imagens ilustrativas do estado de plasma.	22
Figura 3.2.1–Representação do comportamento de blindagem	22
Figura 3.3.1–Esquema do tempos de <i>delay</i> , pulso e evolução do plasma.	23
Figura 3.3.2–Transição eletrônica	24
Figura 3.3.3–Processo de ablação	25
Figura 3.3.4–Representação do desvio de um elétron devido à força de interação coulombiana elétron-íon.	26
Figura 4.1.1–Esquema experimental do sistema LIBS	31
Figura 4.2.1–Esquema PLD	32
Figura 5.3.1–Representação do gráfico de Boltzmann	40
Figura 5.3.2–Representação do gráfico de Saha-Boltzmann	41
Figura 5.5.1–Gráfico de Boltzmann de uma mesma espécie química utilizado para determinar o valor de A_{ik} de linha espectral desconhecida.	43
Figura 5.6.1–Exemplo do gráfico de Boltzmann de uma amostra contendo Cu, Pb, Sn e Zn.	45
Figura 6.1.1–Laser Brilliant b	47
Figura 6.1.2–Espectrógrafo ARYELLE	47
Figura 6.1.3–Diagrama interno do espectrógrafo Echelle	48
Figura 6.1.4–Espectro (VIS) do átomo de Cu gerado no software <i>Sophi</i>	48
Figura 6.1.5–Câmera ICCD	49
Figura 6.1.6–Diagrama de uma câmera ICCD	49
Figura 6.1.7–LIBSpector	50
Figura 6.2.1–Aparato experimental para produção de nanopartículas por PLD	51
Figura 7.1.1–Amostra de Cobalto	54
Figura 7.1.2–Ajuste da linha H_{α}	55
Figura 7.1.3–Diagrama Saha-Boltzmann da amostra de Cobalto	56
Figura 7.1.4–Gráfico de Boltzmann de Co I sem ajuste (a) e com o ajuste (b)	58
Figura 7.1.5–Gráfico de Boltzmann de Co II sem ajuste (a) e com o ajuste (b)	58
Figura 7.2.1–Amostra de Cobre	61
Figura 7.2.2–Ajuste da linha H_{α} da amostra de cobre.	62
Figura 7.2.3–Diagrama Saha-Boltzmann da amostra de Cobre	63
Figura 7.2.4–gráfico de Boltzmann de Cu I sem ajuste (a) e com o ajuste (b)	64
Figura 7.2.5–gráfico de Boltzmann de Cu II sem ajuste (a) e com o ajuste (b)	65
Figura 8.1.1–Amostra de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$	68
Figura 8.1.2–Ajuste da linha H_{α} presente no plasma da liga de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$	69

Figura 8.1.3–Diagrama de Saha-Boltzmann da liga $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$	70
Figura 8.1.4–Concentração da liga $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$	72
Figura 8.2.1–Aparato experimental para produção de nanopartículas por PLD	73
Figura 8.2.2–Substrato de Silício sem deposição de nanoestrutura (a) e com deposição (b).	74
Figura 8.2.3–Espectro UV e VIS da nanoestrutura de CFO em 1 Torr de pressão de O_2	74
Figura D.0.1–Imagens de MEV vistas de cima e de seções transversais (coluna da direita) das nanopartículas de CFO depositadas sobre o substrato de Si em vácuo e outros diferentes valores de pressão de O_2 na câmara de deposição (0.1 e 1.0 Torr).	94

Lista de tabelas

Tabela 7.1.1–Informações espectroscópicas de Co I e II	54
Tabela 7.1.2–Resultados da temperatura eletrônica sem e com a correção de autoabsorção da intensidade.	55
Tabela 7.1.3–Descrição das diferentes análises para calcular os coeficientes da equação linear	56
Tabela 7.1.4–Coeficiente de autoabsorção (SA) do método A, B, C e resultados das análises do método D sobre as linhas de Co I e II	57
Tabela 7.1.5–Coeficiente linear (b_s) do gráfico de Boltzmann	58
Tabela 7.1.6–Resultados de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$ das transições de Co I e II pelo gráfico de Boltzmann, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.	59
Tabela 7.1.7–Resultados de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$ das transições de Co I e II pelo método da linha de referência, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.	59
Tabela 7.2.1–Informações espectroscópicas de Cu I e II	62
Tabela 7.2.2–Resultados da temperatura eletrônica sem e com a correção de autoabsorção da intensidade.	63
Tabela 7.2.3–Valores do coeficiente de autoabsorção (SA) do método A, B e C sobre as linhas de Cu I e II	64
Tabela 7.2.4–Coeficiente linear (b_s) do ajuste gráfico de Boltzmann	65
Tabela 7.2.5–Resultados de A_{ik} das transições de Cu I e II pelo gráfico de Boltzmann, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.	65
Tabela 7.2.6–Resultados de A_{ik} das transições de Cu I e II pelo método da linha de referência, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.	66
Tabela 8.1.1–Informações espectroscópicas de Co I e II	68
Tabela 8.1.2–Informação das linhas espectrais de Fe I e II	69
Tabela 8.1.3–Resultados da temperatura eletrônica sem e com a correção de autoabsorção da intensidade.	70
Tabela 8.1.4–Ajuste CF-LIBS da liga $Co_{70}Fe_{30}$	71
Tabela 8.1.5–Resultado da concentração da liga $Co_{70}Fe_{30}$ nas diferentes análises.	71
Tabela 8.2.1–Linhas de Co e Fe identificadas no experimento.	75
Tabela 8.2.2–Resultados da densidade eletrônica das nanoestruturas em vácuo, 0.1 e 1 Torr de pressão de O_2	75

Tabela 8.2.3–Resultados da temperatura eletrônica em vácuo, 0.1 e 1 Torr de pressão de O ₂ .	75
Tabela 8.2.4–Resultados da concentração de Co e Fe sem e com a correção de autoabsorção da intensidade.	76
Tabela A.1 – Valores do coeficiente de autoabsorção (SA) do método A, B e C sobre as linhas de Co I	85
Tabela A.2 – Resultado das correções de autoabsorção sobre a intensidade das linhas de Co I e II.	86
Tabela A.1 – Valores da abscissa e ordenada do gráfico de Boltzmann para o ajuste de b_s de Co I e II	86
Tabela A.2 – Valores corrigidos da ordenada do gráfico de Boltzmann de Co I	87
Tabela A.1 – Resultados de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$ das transições de Co I e II pelo gráfico de Boltzmann. sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.	87
Tabela A.2 – Resultados de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$ das transições de Co I e II pelo método 2, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.	88
Tabela B.1 – Resultados de A_{ik} das transições de Cu I e II pelo gráfico de Boltzmann, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.	89
Tabela B.2 – Resultado das correções de autoabsorção sobre a intensidade das linhas de Cu I.	89
Tabela B.1 – Valores da abscissa e ordenada do gráfico de Boltzmann para o ajuste de b_s de Cu I e II	90
Tabela B.2 – Valores corrigidos da ordenada do gráfico de Boltzmann de Cu I e II	90
Tabela B.1 – Resultados de A_{ik} das transições de Cu I e II pelo gráfico de Boltzmann, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.	91
Tabela B.2 – Resultados de A_{ik} das transições de Cu I e II pelo da linha de referência, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.	91

Lista de abreviaturas e siglas

LIBS	Laser induced-breakdown spectroscopic (Espectroscopia por quebra induzida por laser)
LTE	Local thermodynamic equilibrium (Equilíbrio termodinâmico local)
PLD	Pulsed laser deposition (Deposição por laser pulsado)
CF-LIBS	Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopyposição (Livre calibração - Espectroscopia por quebra induzida por laser)
XRF	X-ray fluorescence (Fluorescência de raios-X)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Espectroscopia de fotoelétrons por raios-X)

Lista de símbolos

λ	Comprimento de Onda
λ_D	Comprimento de Debye
A_{ik}	Probabilidade de transição eletrônica
ω_s	Parâmetro de impacto Stark
η_e	Densidade eletrônica
T_e	Temperatura eletrônica
E_i	Energia do estado inferior
E_k	Energia do estado superior
g_i	Degenerescência do nível inferior
g_k	Degenerescência do nível superior
$U(T)$	Função partição
b_s	Coefficiente linear do gráfico de Boltzmann
t_d	Duração da janela de tempo que capta a radiação emitida pelo plasma
k	Coefficiente de absorção
SA	Coefficiente de autoabsorção
l	Comprimento da coluna de plasma

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivos Gerais	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	FUNDAMENTOS DO PLASMA PRODUZIDO POR LASER	21
3.1	Plasma	21
3.2	Blindagem de Debye	22
3.3	Interação de radiação e matéria	23
3.3.1	Ablação	24
3.3.2	Breakdown	25
3.3.3	Bremsstrahlung	26
3.3.4	Bremsstrahlung inverso	26
3.4	Equilíbrio termodinâmico local	27
3.4.1	Crítério de McWhirter e as condições de LTE	28
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	30
4.1	Técnica LIBS	30
4.2	Deposição por Laser pulsado (PLD)	31
5	ANÁLISE QUANTITATIVA	33
5.1	Correção de autoabsorção	33
5.1.1	Correção de autoabsorção (SA) (Método A)	33
5.1.2	Coeficiente de autoabsorção (SA) (Método B)	34
5.1.3	Correção de autoabsorção de referência interna (IRSAC) (Método C)	35
5.1.4	Correção de autoabsorção: Método da razão (Método D)	36
5.1.5	Linhas fracamente autoabsorvidas	36
5.1.5.1	Pertencente ao mesmo multiplete	36
5.1.5.2	Caso geral	37
5.1.6	Linhas fortemente autoabsorvidas	37
5.2	Cálculo da densidade eletrônica	37
5.2.1	Medida da densidade eletrônica do plasma pelo método da linha $H\alpha$	38
5.2.2	Medida da densidade eletrônica do plasma por meio do alargamento Stark	38
5.3	Cálculo da temperatura eletrônica	39

5.4	Determinação do coeficiente linear do gráfico de Boltzmann	40
5.5	Determinação da probabilidade de transição eletrônica	41
5.6	CF-LIBS	43
6	MATERIAIS E MÉTODOS	46
6.1	Equipamentos	46
6.1.1	Laser	46
6.1.2	Espectrógrafo	47
6.1.3	Câmera ICCD	49
6.1.4	LIBSpector - Porta Amostra	49
6.2	Procedimentos experimentais	50
6.2.1	Experimento de deposição por laser pulsado (PLD)	50
6.2.2	Experimento com o sistema LIBS	51
7	RESULTADOS	53
7.1	Determinação da probabilidade de transição eletrônica (A_{ik})	53
7.1.1	Amostra de Cobalto 99.98 % de pureza	53
7.1.2	Linhas espectrais identificadas na amostra de Cobalto	54
7.1.3	Densidade eletrônica	54
7.1.4	Cálculo da temperatura eletrônica	55
7.1.5	Correção de autoabsorção	56
7.1.6	Determinação do coeficiente linear no gráfico de Boltzmann	57
7.1.7	Cálculo do A_{ik}	58
7.1.8	Conclusão	60
7.2	Cobre	61
7.2.1	Linhas espectrais identificadas na amostra de cobre	61
7.2.2	Densidade eletrônica	61
7.2.3	Cálculo da temperatura eletrônica	62
7.2.4	Correção de autoabsorção	64
7.2.5	Determinação do coeficiente linear no gráfico de Boltzmann	64
7.2.6	Cálculo do A_{ik}	65
7.2.7	Conclusão	66
8	CF-LIBS	67
8.1	Liga $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ 99.99 % de pureza	67
8.1.1	Concentração atômica	67
8.1.2	Densidade eletrônica	68
8.1.3	Cálculo da temperatura eletrônica	69
8.1.4	Conclusão	71

8.2	Nanoestrutura de CFO	72
8.2.1	Análise da nanoestrutura por meio de LIBS	73
8.2.2	Densidade e temperatura eletrônica	73
8.2.3	Análise das concentrações nas nanoestruturas de CFO	75
8.2.4	Considerações finais	76
9	CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
	REFERÊNCIAS	79
	APÊNDICES	84
	A – AMOSTRA DE COBALTO	85
A.1	Correção de autoabsorção	85
A.2	Determinação do coeficiente linear no gráfico de Boltzmann	85
A.3	Cálculo do A_{ik}	86
	B – AMOSTRA DE COBRE	89
B.1	Correção de autoabsorção	89
B.2	Determinação do coeficiente linear no gráfico de Boltzmann	90
B.3	Cálculo do A_{ik}	90
	C – SISTEMA LIBS: AJUSTES NO PROGRAMA <i>SOPHI</i>	92
C.1	Sistema LIBS: Ajustes no programa <i>Sophi</i>	92
	D – IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR PLD	94

Capítulo 1

Introdução

A análise da luz emitida quando ocorre uma transição eletrônica entre dois níveis de energia de um átomo permite identificar através da quantidade de energia emitida o átomo que pode estar presente em uma dada amostra, e além disso, o estudo da intensidade dessa radiação possibilita realizar várias outras aplicações importantes (GRIFFITHS, 2011). A LIBS (acrônimo do termo em inglês: Laser Induced Breakdown Spectroscopy) é uma técnica de espectroscopia de emissão atômica que ganhou popularidade nos últimos anos devido as suas diversas vantagens e facilidades de uso, como a versatilidade (não exige preparação especial de amostra), rapidez e fácil análise em comparação com outras técnicas espectroscópicas (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

A técnica LIBS é uma ferramenta rápida e eficiente para a análise de amostras de solos, minérios, ligas metálicas, vidros, objetos arqueológicos, porcelanas e outros, com mínimo ou nenhum preparo prévio da amostra. Além disso, o processo de ablação não resulta na destruição de uma grande quantidade de material (ZOROV et al., 2015). Embora a técnica LIBS seja relativamente simples, os processos físicos envolvidos na interação da matéria com o laser são altamente complexos e ainda não estão completamente compreendidos (MUSAZZI; PERINI, 2014). A LIBS é fundamentada na análise da luz emitida pela formação de plasma gerado pela excitação dos átomos através da aplicação de radiação laser de alta intensidade em uma pequena área do material (THAKUR; SINGH, 2007). Ao examinar a luz emitida pelo plasma é possível calcular grandezas relevantes que o caracterizam, tais como densidade eletrônica, temperatura e outros parâmetros. O conhecimento dessas informações do plasma permite a identificação dos átomos presentes e a realização de estudos em diversas áreas de pesquisa (ABERKANE et al., 2020).

A técnica de deposição por laser pulsado cujo acrônimo (PLD) é advindo do termo inglês *pulsed laser deposition* tem sido utilizada para a produção de diversas nanoestruturas, por exemplo, filmes finos, nanopartículas, nano-heteroestruturas a partir de materiais isolantes, semicondutores,

metais, polímeros e até materiais biológicos (NORTON, 2006). A PLD popularizou-se no final da década de 1980 como uma técnica de crescimento de filme de óxido rápida e reproduzível por meio de seu sucesso no crescimento de filmes supercondutores epitaxiais de alta temperatura in situ (NORTON, 2006). Essa abordagem proporciona uma fabricação mais versátil de nanotubos, bem como nanoestruturas e nanopartículas de alta qualidade com uma distribuição de tamanho mais estreita e de porosidade reduzida (FABRIS, 2017).

A cada nova amostra produzida torna-se muito importante, em quase todos os casos, constatar a fase do material produzido, além de realizar a sua caracterização morfológica. Mesmo para nanoestruturas, existem atualmente algumas técnicas experimentais que permitem esse tipo de caracterização com muita sensibilidade, como a *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) e outras aliadas com o equipamento de microscopia eletrônica. No entanto, esses equipamentos são de alto custo e são acessíveis a poucos laboratórios. Nesse trabalho, foi testado o uso da técnica LIBS para identificação atômica e também para determinar a concentração química de nanopartículas depositadas por ablação por laser.

Este trabalho está organizado em nove capítulos, sendo este o primeiro. O capítulo dois se refere aos objetivos desse trabalho. Em seguida, no terceiro capítulo tratará da fundamentação do plasma gerado por laser, as análises qualitativas. No capítulo quatro apresentam-se as técnicas experimentais utilizadas no estudo e o preparo da amostra. No capítulo cinco ilustra-se a parte quantitativa das análises. No capítulo sexto estão os materiais e métodos. Nos capítulos sete e oito constam os resultados observados no estudo da probabilidade de transição eletrônica, concentração atômica e a análise espectroscópica nas amostras produzidas por PLD, em que obteve-se a identificação atômica e os valores da respectiva concentração de nanoestrutura depositadas. Ao final, no capítulo nove estão as considerações finais do estudo seguida das referências bibliográficas e apêndices.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Analisar os efeitos da correção de autoabsorção no cálculo da probabilidade de transição eletrônica dos átomos da amostra de cobalto e cobre e utilizar a técnica LIBS para identificar nanopartículas de CoFe_2O_4 depositadas em substratos por PLD.

2.2 Objetivos Específicos

- Calcular o coeficiente de absorção SA das linhas espectrais de Co I e II, Cu I e II;
- Corrigir a autoabsorção das linhas espectrais, quando houver;
- Calcular a densidade eletrônica do plasma;
- Calcular a temperatura eletrônica do plasma;
- Determinar a concentração e os elementos químicos presentes nos substratos com nanopartículas.

Capítulo 3

Fundamentos do plasma produzido por laser

3.1 Plasma

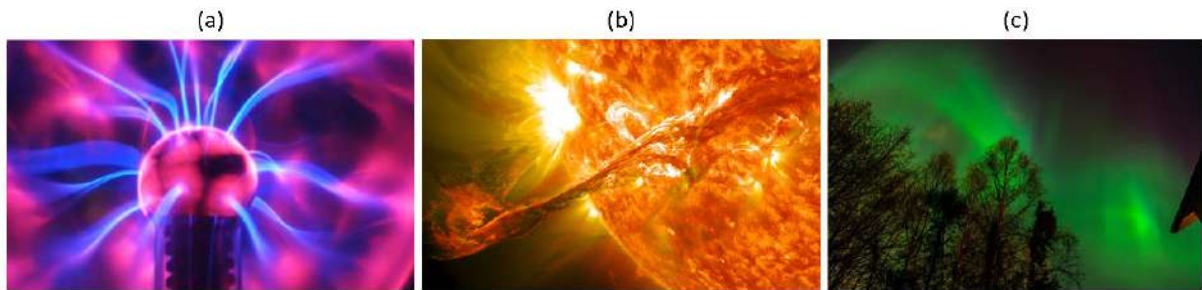
A palavra grega *plasma* cujo significado é "moldado ou formado" foi usada pela primeira vez pelo fisiologista Jan Evangelista Purkinje no século XIX para se referir ao líquido claro que perdura após ser removido todo o material corpuscular do sangue (BELLAN, 2006). Este mesmo termo foi utilizado pela primeira vez por Langmuir e Tonks, em 1929, em seu trabalho ¹ para descrever um gás ionizado brilhante produzido por descargas elétricas em um tubo por se assemelhar ao comportamento descrito ao fluido denotado por Purkinje, no entanto, diferente do plasma sanguíneo, não há um meio fluido que provoque o arraste nas cargas elétricas (BELLAN, 2006),(BITTENCOURT, 2004).

Conhecido como o quarto estado da matéria, o plasma é formado ao aquecer um gás de tal maneira que os átomos de sua composição colidam uns com outros e provoque a expulsão de seus elétrons nesse processo (GOLDSTON, 1995). O plasma é um gás quase-neutro composto de elétrons livres, átomos ou moléculas ionizadas que possuem um comportamento coletivo que obedecem às forças de interação coulombiana de longo alcance.

O plasma geralmente se manifesta no vácuo, pois no ar se resfria e os elétrons e íons se recombinam rapidamente tornando os átomos neutros. Em atmosfera de ar, a quantidade de íons é muito menor que os átomos neutros, desse modo, não há plasma nessas condições. À medida que se aumenta a temperatura a fração de íons cresce e devido às altas temperaturas pode-se observar no universo a existência do estado de plasma nas nebulosas gasosas, no interior de uma estrela e de galáxias inteira. Em nosso planeta, a manifestação do plasma na natureza ocorre, por exemplo, no *flash* de um raio, na aurora boreal, entre outros (CHEN, 2016).

¹ (TONKS; LANGMUIR, 1929)

Figura 3.1.1 – Imagens ilustrativas do estado de plasma.



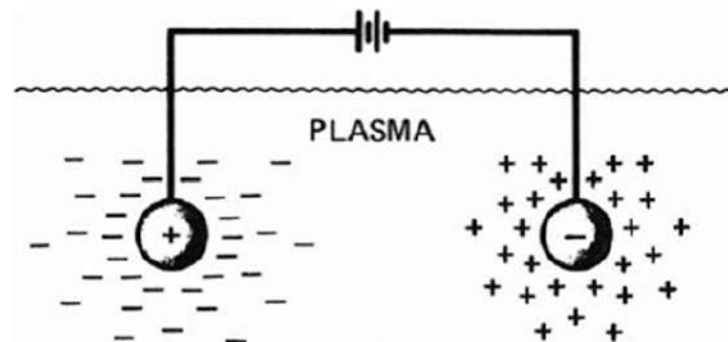
Créditos: (a) Rogério G. Velasco, 2022; (b) NASA/GSFC/SDO e em (c) Thayana Alvarenga, 2021.

Na Figura (3.1.1) estão alguns exemplos em que o quarto estado da matéria é encontrado. Em (a) temos o conhecido globo de plasma, em (b) temos a ejeção de plasma na coroa solar e em (c) temos o fenômeno conhecido como aurora boreal.

3.2 Blindagem de Debye

Há um interessante comportamento que ocorre no plasma conhecido como blindagem de Debye. Quando uma partícula carregada penetra no plasma, cargas de sinais opostas são atraídas para ela e as de mesmo sinal são repelidas. Cria-se então uma aglomeração de cargas opostas em torno dela e gera um efeito de blindagem (THORNE; BLANDFORD, 2017). A Figura (3.2.1) apresenta um esquema do comportamento mencionado, onde a esquerda da região de plasma é inserida uma partícula com carga positiva e a direita outra com carga negativa, e essa inserção provoca a atração de cargas com sinais contrários a cada uma delas.

Figura 3.2.1 – Representação do comportamento de blindagem



Fonte: CHEN, Francis F. 2016

Seja uma carga elétrica teste Q , com raio r , o potencial elétrico decai de forma diferente de $1/r^2$. Pode ser demonstrado que o potencial da carga com o efeito da blindagem toma a seguinte

forma:

$$V = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-r\sqrt{2}/\lambda_D} \quad (3.2.1)$$

Onde:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k_B T}{n_e e^2} \right)^{1/2} = 69 \left(\frac{T(K)}{n_e(m^{-3})} \right)^{1/2} \quad (3.2.2)$$

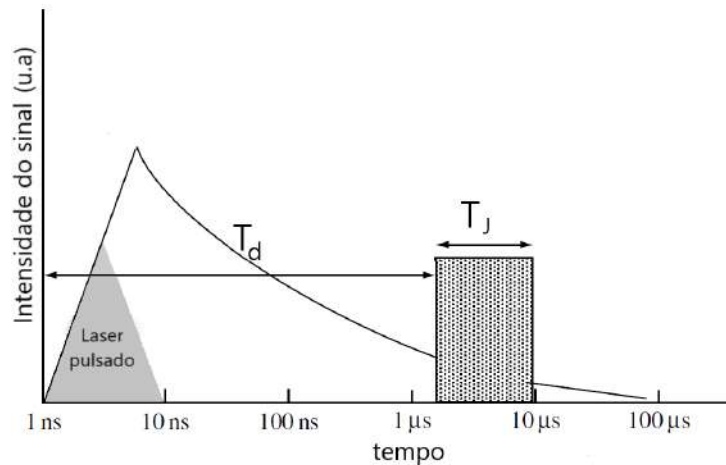
O termo λ_D é chamado de comprimento de Debye e representa o valor que delimita a blindagem da carga Q .

3.3 Interação de radiação e matéria

Ao incidir um laser pulsado sobre a superfície de um material ocorrem diversos fenômenos, tais como reflexão, transmissão, dispersão e absorção. A formação do plasma dependerá da energia absorvida emitida pelo laser, quando a irradiância do laser possuir uma energia suficiente para romper as ligações atômicas, então ocorrerá o processo de ionização com a excitação das partículas e, desse modo, provocará o plasma (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

A Figura (3.3.1) apresenta um esquema da evolução temporal do plasma, do tempo de *delay* (t_d) e do tempo da janela de análise do plasma (t_j).

Figura 3.3.1 – Esquema dos tempos de *delay*, pulso e evolução do plasma.



Fonte: (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006), adaptado.

t_d representa o instante em que o sinal é analisado a partir da chegada do laser e t_j é a duração de tempo em que a informação do sinal é coletada. O valor de t_d é muito importante na realização da análise do plasma, em geral valores menores que $1\mu s$ não são usados em LIBS

para quantificação atômica, pois o plasma não apresenta a condição de equilíbrio termodinâmico local.

Nos instantes iniciais da formação do plasma, ocorre a emissão de uma radiação de fundo contínua, ocasionada pela *recombinação* de elétrons e do fenômeno de *bremsstrahlung*.

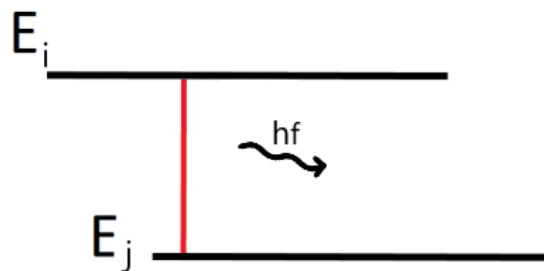
A recombinação eletrônica ocorre quando o elétron é capturado por um dado nível de energia iônico ou atômico e libera seu excesso de energia cinética na forma de fótons, já o fenômeno de *bremsstrahlung* é a emissão de radiação eletromagnética ocasionada pela aceleração ou desaceleração dos elétrons, ou então pelos desvios ocorridos neles devido à interação coulombiana com o núcleo (COOPER, 1966). Em seguida essa radiação de fundo é atenuada e se destaca picos bem definidos que correspondem às linhas espectrais do elemento da amostra.

Após o plasma que está sofrendo expansão entrar em equilíbrio colisional, ele poderá ser descrito por equações de equilíbrio. Quando os elétrons dos átomos ou íons do plasma sofrem uma transição eletrônica de um nível de energia superior E_i para um nível de energia inferior E_j , eles emitem um fóton com energia E_f dada por:

$$E_f = E_i - E_j = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.3.1)$$

Onde h , f , c e λ são respectivamente, constante de Planck, frequência do fóton emitido, velocidade da luz no vácuo e comprimento de onda do fóton emitido (WOODGATE, 1983).

Figura 3.3.2 – Transição eletrônica



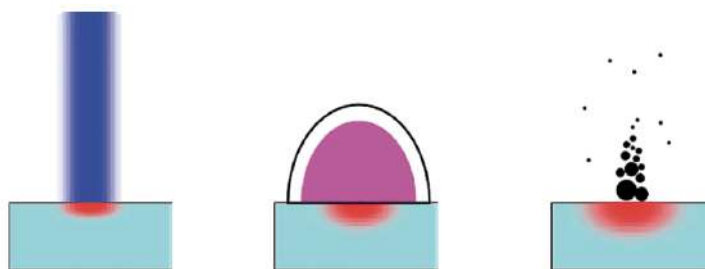
3.3.1 Ablação

Quando o feixe laser de alta energia (em torno de 10^8 a 10^{10} W/cm²) incide sobre a amostra leva poucos nanossegundos para provocar a vaporização parcial de uma pequena porção de matéria seja ela sólida, líquida ou gasosa. Quando a amostra é gasosa somente após o processo de *breakdown* o plasma se forma, já para amostras sólidas quando a interação do laser com o alvo provoca a ablação, induz a atomização e ionização através do processo de *breakdown* (BORGES, 2007).

Enquanto ocorre a incidência do feixe laser sobre uma amostra que esteja em atmosfera aberta há a ocorrência de dois fenômenos característicos durante a ablação: luz e som. Parte da

energia do feixe é absorvida e outra é refletida na superfície da amostra, se a energia absorvida possuir um valor capaz de ionizar o vapor e gerar o plasma então ocorrerá a emissão de luz (HO; GRIGOROPOULOS; HUMPHREY, 1995). O som característico ocorre devido à região ablacionada seguir ganhando energia cinética, aumentando sua temperatura e, como consequência sua pressão, o acréscimo de pressão gera a explosão na superfície do alvo e origina uma onda de choque e possibilita a escuta de um "clique" (CALLIES; BERGER; HUGEL, 1995).

Figura 3.3.3 – Processo de ablação



Fonte: (THAKUR; SINGH, 2007), adaptado.

Ao observar a Figura (3.3.3) da esquerda para a direita, está ilustrada a interação do feixe laser com a superfície da amostra, em seguida a formação da onda de choque e depois a vaporização e a formação de nanopartículas.

3.3.2 Breakdown

O termo *breakdown* é o nome dado ao fenômeno que ocorre quando um elétron é acelerado pelo campo elétrico do feixe laser e se inicia uma reação em cadeia pois este colide com outro átomo liberando um elétron, que por sua vez absorve energia provoca outra ionização por meio da colisão e libera outro elétron e gera um efeito de avalanche (THAKUR; SINGH, 2007).

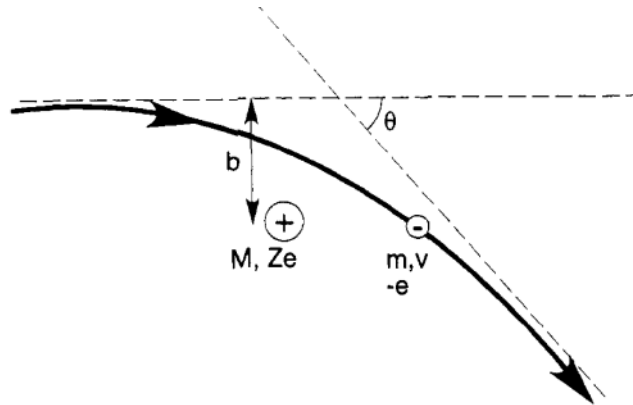
Esse processo de ruptura pode ocorrer com a existência inicial de elétrons livres que foram gerados devido aos primeiros fótons do pulso laser cuja liberação pode ser realizada por ionização multifotônica dos átomos ou moléculas da atmosfera. A ionização multifotônica é um processo no qual um átomo ou molécula absorve múltiplos fótons quase simultaneamente, resultando na remoção de um ou mais elétrons do sistema. Esse fenômeno ocorre quando a energia total dos fótons absorvidos é suficientemente alta para permitir que os elétrons escapem da influência do núcleo atômico, resultando na formação de íons positivos (OSPINA, 2016).

A irradiância que normalmente é usada em LIBS (10^8 a 10^{10} W/cm²) pode provocar essa quebra por ionização em cascata. O processo de ionização multifotônica é muito importante para que átomos com energia de ionização muito alta, como exemplo os átomos de nitrogênio e oxigênio sejam ionizados, pois somente com a energia do pulso laser não poderia ionizá-los (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

3.3.3 Bremsstrahlung

O efeito devido a emissão de radiação quando um elétron é desacelerado por meio de forças coulombianas é conhecido como *Bremsstrahlung* ou também como *free-free bremsstrahlung* (GOLDSTON, 1995).

Figura 3.3.4 – Representação do desvio de um elétron devido à força de interação coulombiana elétron-íon.



Fonte: (GOLDSTON, 1995)

A Figura (3.3.4) ilustra o fenômeno *Bremsstrahlung*, o elétron de massa m , carga $-e$ e velocidade v é desviado de um ângulo θ em relação ao eixo horizontal devido ao campo elétrico do íon de carga Ze . A perda de energia cinética do elétron devido a essa interação libera radiação luminosa.

Considerando o plasma em equilíbrio termodinâmico, a densidade de energia emitida por radiação de *Bremsstrahlung* para uma distribuição maxwelliana de velocidade é dada por (THAKUR; SINGH, 2007):

$$I_v \approx Z_{eff} \frac{N_e N_Z}{T_e^{1/2}} \exp\left(\frac{-h\nu}{T_e}\right) \quad (3.3.2)$$

Onde Z_{eff} é a carga efetiva para a emissão de *Bremsstrahlung*, N_e e N_Z são as densidades de elétrons e a densidade de íons de carga Z , T_e é a temperatura eletrônica do plasma

3.3.4 Bremsstrahlung inverso

O fenômeno chamado de *Bremsstrahlung inverso* ocorre quando um elétron interage com partículas carregadas e presentes em um plasma ou gás e é acelerado pelo campo elétrico das espécies existentes da região. Durante esse processo, os elétrons acelerados pelos íons em movimento são os responsáveis pela emissão de fótons de alta energia.

Esse é o fenômeno responsável pela absorção da radiação laser e iniciar o processo de colisão dos elétrons livres no material que são acelerados pelo campo elétrico da luz do feixe laser e recebem energia ao interagir com átomos neutros (MUSAZZI; PERINI, 2014). Uma vez que os elétrons tenham ganho energia suficiente, ocorrem processos de colisões, causando a ionização dos átomos e consequente crescimento exponencial da densidade eletrônica. Após haver o surgimento de um número de elétrons suficientes esse mecanismo passa a ser predominante no processo de absorção da radiação laser (BORGES, 2007).

3.4 Equilíbrio termodinâmico local

Para uma descrição completa da evolução do plasma se deve abordar diversos mecanismos que ocorrem de forma simultânea, tais como ionização por colisão, recombinação radiativa, fotoionização, excitação/desexcitação colisional, decaimento radiativo, fotoexcitação e processos de *bremsstrahlung*, além de suas taxas de reações. Realizar uma descrição cinética que leve em conta cada um desses processo não é trivial (BORGES, 2007). O equilíbrio termodinâmico local (LTE) é uma aproximação termodinâmica que é capaz de descrever o processo cinético do plasma apenas com a temperatura (CRISTOFORETTI et al., 2010). A exigência mínima para o plasma estar em LTE consiste em ter uma região com uma quantidade suficiente de colisões que foi capaz de termalizar o plasma. Os processos colisionais devem predominar sobre os processos radioativos, isto implica dizer que a desexcitação de um estado excitado deve ter maior probabilidade de ocorrer por colisão que por radiação espontânea (THORNE; BLANDFORD, 2017).

Desse modo, o plasma ao apresentar condições de equilíbrio termodinâmico indicará que os elétrons, íons, átomos e radiação poderão ser descritos com o mesmo parâmetro: a temperatura. A função de distribuição de energia terá uma forma Maxwelliana e as populações dos níveis excitados para cada espécie atômica podem ser descritas pela distribuição de Boltzmann (FUJIMOTO; MCWHIRTER, 1990):

$$n_i^s = n^s \frac{g_i}{U^s(T)} e^{-E_i/k_B T} \quad (3.4.1)$$

Onde $n_i^s (cm^{-3})$, $n^s (cm^{-3})$, E_i , g_i , $U^s(T)$, k_B e T são, respectivamente: densidade de população do nível excitado i da espécie atômica s , densidade total da espécie s , energia do estado i , degenerescência do nível i , função partição do átomo ou íon, constante de Boltzmann e temperatura do sistema.

A função partição é dada por:

$$U^s(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \quad (3.4.2)$$

A função partição é dependente da temperatura eletrônica e ela pode ser comparada como sendo o peso estatístico para o átomo (FARIAS et al., 2016b). Devido ao efeito da blindagem de Debye, para distâncias menores que o raio da esfera de Debye, que é dada pela relação (3.2.2) a interação entre íons e elétrons é Coulombiana, mas para distâncias maiores o potencial efetivo tende a zero mais rapidamente, essa neutralidade do plasma é equivalente a reduzir o potencial efetivo por um fator $\Delta\chi$ que aplica um limite superior para a somatório apresentado na equação (3.4.2) e essa redução permiti remover a divergência que ocorreria na função partição em uma soma infinita de termos (BORGES, 2007).

O astrofísico indiano Megh Nad Saha, derivou em 1920 a função que é conhecida como equação de Saha-Boltzmann, ela pode ser usada para descrever as populações de diferentes graus de ionização do plasma (PIEL, 2010). Seja N^I as populações neutras e N^{II} as populações uma vez ionizadas, então a equação de Saha é dada por:

$$\frac{n_e N^{II}}{N^I} = 2 \frac{U^{II}(T)}{U^I(T)} \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\chi - \Delta\chi}{k_B T} \right) \quad (3.4.3)$$

Onde n_e é a densidade do número de elétrons, U^I e U^{II} são as funções partições do estado neutro e uma vez ionizado, respectivamente, m_e é a massa do elétron, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ onde h é a constante de Planck, χ é o potencial de ionização e $\Delta\chi$ é o fator de redução do potencial de ionização que é dado por:

$$\Delta\chi \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 \eta_e}{\epsilon_0 k_B T_e} \right)^{1/2} \quad (3.4.4)$$

As equações (3.4.1) e (3.4.3) permitem descrever o equilíbrio do plasma conhecido como LTE, esse modelo é dito quasi-estacionário, pois as variações espaciais e temporais do plasma devem ser pequenas, e, portanto, podem ser definidas uma temperatura e densidade eletrônica local média (CRISTOFORETTI et al., 2010).

3.4.1 Critério de McWhirter e as condições de LTE

Segundo o critério de McWhirter ², a densidade eletrônica mínima que pode indicar a possibilidade do plasma estar em equilíbrio térmico local (LTE) ocorre quando o plasma atinge uma quantidade mínima de colisões que permite equalizar sua temperatura.

² (FUJIMOTO; MCWHIRTER, 1990)

Esse critério é necessário, porém não suficiente para caracterizar um plasma em LTE. A densidade mínima é dada pela equação (3.4.5).

$$\eta_e(cm^{-3}) \geq 1.6 \cdot 10^{12} [T_e(K)]^{1/2} [\Delta E(eV)]^3 \quad (3.4.5)$$

Onde $T_e(K)$ é a temperatura eletrônica e $\Delta E(eV)$ é a diferença de energia entre os estados da transição eletrônica. Em geral, a escolha do valor de ΔE é da transição que possuir maior diferença energética entre os níveis, pois se a densidade calculada satisfizer a desigualdade (3.4.5), também satisfará para os menores valores de ΔE .

As condições de LTE em LIBS dependem das características temporais e espaciais do plasma, isso implica na dependência dos parâmetros experimentais como, por exemplo, a energia do laser, janela temporal, duração do pulso laser, a atmosfera onde ocorre a ablação e o tempo de delay de análise do plasma (BORDUCHI; MILORI; VILLAS-BOAS, 2022).

O plasma formado por laser se modifica à medida que evolui, sua densidade e temperatura decaem em alguns microssegundos em pressão ambiente normal. Em geral, as condições LTE pode ser verificada para valores iniciais da evolução temporal do plasma, a partir de $t_d = 1 \mu s$. O ajuste da janela de aquisição t_j do plasma deve ser ajustada para captá-lo quando o valor de densidade e temperatura eletrônica não variarem significativamente. Um valor muito usado na literatura é de 200 ns. (OSPINA, 2016).

Capítulo 4

Técnicas experimentais

4.1 Técnica LIBS

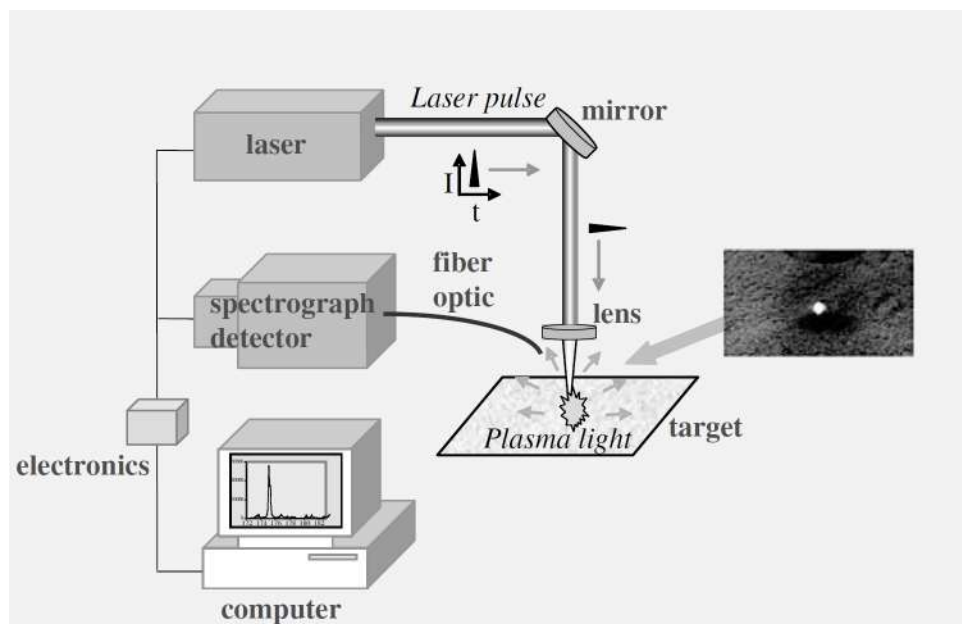
O acrônimo LIBS vem do termo em inglês *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. A técnica LIBS é bastante promissora para análises químicas qualitativas ou quantitativas de materiais líquidos, sólidos e gasosos. Ela pode ser aplicada na datação de obras de arte, em ligas metálicas, em dentes de múmias, na análise de material biológico, entre outras aplicações (JUNIOR et al., 2006).

A técnica consiste em usar um laser pulsado para vaporizar uma pequena quantidade da amostra gerando um plasma. O espectro emitido pelas espécies excitadas do plasma, em sua maioria átomos, pode ser usado para análises qualitativas e quantitativas.

A Figura (4.1.1) apresenta um esquema da configuração para realizar um experimento com a técnica LIBS. A energia de um laser pulsado é focalizada na superfície da amostra e induz a formação de um plasma, promovendo uma microamostragem e excitação de átomos neutros, íons e/ou moléculas dos analitos. A radiação emitida é focalizada na entrada de um espectrômetro equipado com uma câmera ICCD (intensified charge coupled device), cuja tradução é (Dispositivo acoplado de carga intensificada) para detecção simultânea. A energia usada no laser é da ordem de dez a cem mJ por pulso, que é focalizado sobre a superfície da amostra, aquecendo-a e formando o plasma a temperaturas em torno de 1 eV ¹. Parte da luz emitida pelo plasma é captada por uma fibra óptica que conduz a radiação para um espectrômetro que dispersa a luz em diferentes comprimentos de onda permitindo a análise da amostra (NOLL, 2012).

¹ Comumente na área de espectroscopia utiliza-se a unidade eV para designar a temperatura do plasma, 1 eV equivale a 11604.52 K.

Figura 4.1.1 – Esquema experimental do sistema LIBS



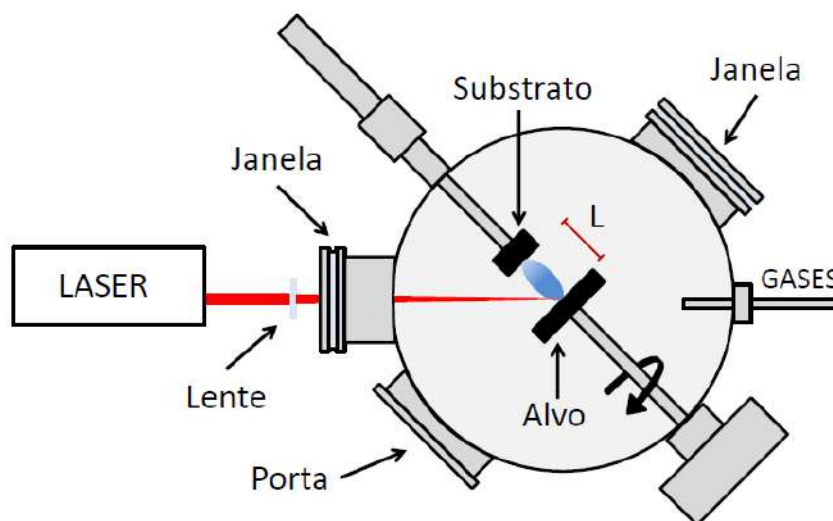
Fonte: (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006)

4.2 Deposição por Laser pulsado (PLD)

A deposição por laser pulsado cujo acrônimo (PLD) é advindo do termo inglês *pulsed laser deposition* é uma técnica utilizada para produzir nanoestruturas magnéticas. A PLD popularizou-se no final da década de 1980 como uma técnica de crescimento de filme de óxido rápida e reprodutível por meio de seu sucesso no crescimento de filmes supercondutores epitaxiais de alta temperatura in situ (NORTON, 2006). Essa abordagem proporciona uma fabricação mais versátil de nanotubos, bem como nanoestruturas e nanopartículas de alta qualidade com uma distribuição de tamanho mais estreita e de porosidade reduzida (FABRIS, 2017). A nanoestrutura na física é um termo que se refere a um arranjo ou padrão de átomos, moléculas ou partículas em uma escala nanométrica. As nanoestruturas podem assumir diversas formas, como nanopartículas, nanotubos, nanofios, nanoporos, entre outras. Essas estruturas têm propriedades únicas e muitas vezes não observadas em suas contrapartes em escala macro, devido à influência das propriedades quânticas e ao aumento da área de superfície em relação ao volume (MIHAILESCU; CARICATO, 2018).

A Figura (4.2.1) apresenta um esquema experimental da técnica PLD. O processo básico de funcionamento do PLD é utilizar um laser pulsado de alta energia focalizado em direção a parte interna de uma câmara de vácuo sobre uma pequena área do material e que após a absorção da radiação é aquecida até ocorrer a formação do plasma e assim provocar sua ablação. O plasma composto dos elementos químicos da amostra e as partículas ejetadas se aderem à superfície alvo do substrato que se encontra à frente do material ablacionado. (MIHAILESCU; CARICATO, 2018).

Figura 4.2.1 – Esquema PLD



Fonte: Puc Rio - certificação digital Nº 13122993/CA.

As pressões típicas nessa técnica são da ordem de 10^{-4} Pa. A existência de maiores pressões diminui a energia cinética das partículas ejetadas durante a ablação do material e assim atenua a adsorção no substrato, isso ocorre porque há mais colisões com os átomos do gás. Em pressões maiores, pode ocorrer a nucleação e o crescimento das partículas durante a fase de vapor antes mesmo de atingir o alvo devido às colisões. Vários materiais, incluindo óxidos, metais, semicondutores e polímeros podem ser depositados por PLD, sendo apenas necessário um alvo com a composição desejada (COSTA, 2009).

A distância entre o alvo e o substrato é crítica na técnica de PLD, pois influencia vários aspectos do processo de deposição, tais como a taxa de deposição, energia das partículas depositadas, uniformidade e composição. A distância afeta a quantidade de material que atinge o substrato em um determinado período de tempo. Uma distância maior pode resultar em menor taxa de deposição, enquanto uma distância menor pode aumentar a taxa. A distância alvo-substrato também pode influenciar a energia cinética das partículas que atingem o substrato, pois as partículas com maior energia tendem a se fundir melhor ao substrato, formando um filme mais denso e aderente. Além disso, a distância pode afetar a uniformidade da deposição e a composição química do filme depositado. Uma distância inadequada pode resultar em variações na espessura do filme ou na composição desejada. Portanto, encontrar a distância alvo-substrato ideal é um aspecto fundamental para obter filmes finos de alta qualidade e revestimentos através da técnica de PLD (GONZALEZ, 2002).

Capítulo 5

Análise quantitativa

O valor da intensidade da linha espectral é importante na determinação de diversos parâmetros físicos do plasma, pois possibilita determinar a temperatura e densidade eletrônica, além de quantificar a concentração dos elementos constituintes do plasma e também parâmetros físicos de transições eletrônicas (FARIAS et al., 2016a). Na evolução inicial do plasma a maior parte das emissões é de radiação de fundo, somente após alguns microssegundos ocorre sua redução e surgem as linhas espectrais dos átomos que compõem o alvo (THAKUR; SINGH, 2007). O tempo de aquisição da radiação emitida também é um fator muito relevante, ele influencia na aquisição da intensidade das linhas espectrais e, como o plasma está se expandido e esfriando, ajuda a estabelecer a condição LTE (BORDUCHI; MILORI; VILLAS-BOAS, 2022).

5.1 Correção de autoabsorção

Às vezes a intensidade detectada pode apresentar um valor diferente do real quando seu sinal é registrado. Esse fenômeno é conhecido como autoabsorção e para que haja a correção deste valor se faz necessário ter informações da linha espectral analisada, tais como: o comprimento de onda λ , intensidade I_{ik} , energia do estado inferior E_k e superior E_i , probabilidade de transição A_{ik} , degenerescência do nível superior g_i , função de partição $U(T_e)$ e densidade eletrônica η_e .

5.1.1 Correção de autoabsorção (SA) (Método A)

A partir da equação de transporte que analisa os efeitos sobre a intensidade da radiação que atravessa um comprimento dx dentro de uma coluna de plasma, o coeficiente de absorção k quantifica os efeitos da absorção por níveis atômicos inferiores e a emissão estimulada de níveis

atômicos superiores da radiação. O valor de k é dado por (BORGES, 2007):

$$k = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} A_{ik} g_k \frac{n_j}{g_j} \left(1 - \frac{n_i g_j}{g_i n_j} \right) g(\lambda) \quad (5.1.1)$$

Onde λ_0 é o comprimento de onda da radiação emitida, A_{ij} é a probabilidade de transição eletrônica, n_i e n_j são as populações do nível superior e inferior, respectivamente, $g(\lambda)$ é o perfil da linha espectral de emissão e g_i e g_j são as degenerescência do nível superior e inferior, respectivamente.

Na aproximação de que a coluna de plasma esteja em equilíbrio termodinâmico local (LTE) e desprezando-se o efeito da emissão estimulada devido a absorção no plasma, o valor de k toma o seguinte aspecto (URBINA et al., 2019):

$$k = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} \eta_e \frac{A_{ik} g_k}{U(T_e) \Delta \lambda} e^{-E_k/k_B T_e} \quad (5.1.2)$$

Onde η_e é a densidade eletrônica, T_e é a temperatura eletrônica do plasma, E_k é a energia do estado inferior e ao considerar o perfil da linha espectral $g(\lambda)$ um perfil lorentziano tem-se que $g(\lambda) = 1/\Delta\lambda$, tal que $\Delta\lambda$ é a largura a meia altura do perfil.

O valor do coeficiente de autoabsorção (SA) é calculado por meio da relação (5.1.3) (BRE-DICE et al., 2010), (El Sherbini et al., 2005):

$$SA = \left(\frac{1 - e^{-kl}}{kl} \right) \quad (5.1.3)$$

Onde l é o comprimento da pluma de plasma. A ordem de grandeza de l é de 10^{-3} m.

A intensidade da linha espectral corrigida é:

$$I_0 = I/SA^\beta \quad (5.1.4)$$

Com $\beta = 0.44$.

5.1.2 Coeficiente de autoabsorção (SA) (Método B)

O coeficiente de auto absorção SA também é calculado pela relação (5.1.3) e nesse método de correção há a contribuição da emissão estimulada e, desse modo, o valor de k é dado por:

$$k = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c} \eta_e \frac{A_{ik} g_k}{U(T_e)} \left(e^{-E_i/k_B T} - e^{-E_k/k_B T} \right) \frac{1}{\Delta \lambda} \quad (5.1.5)$$

Em (5.1.5) λ_0 é o comprimento de onda da transição eletrônica, c é a velocidade da luz no vácuo, η_e a densidade eletrônica, A_{ik} é a probabilidade da transição entre os níveis i e k , g_k é a

degenerescência do nível superior, $\Delta\lambda$ é o valor do alargamento lorentziano da linha espectral e E_i e E_k são as energias do estado inferior e superior, respectivamente.

Se $kl \ll 1$ (fracamente auto absorvidas)

Se $kl \gg 1$ (fortemente auto absorvidas)

A correção da intensidade da linha absorvida I é realizada pelo coeficiente de absorção SA, utilizando-se a relação (5.1.6).

$$I_0 = I/SA^\beta \quad (5.1.6)$$

Onde I_0 é a intensidade corrigida e $\beta = 0.46$

5.1.3 Correção de autoabsorção de referência interna (IRSAC) (Método C)

O método proposto de correção de autoabsorção de referência interna (IRSAC) possibilita corrigir a intensidade da linha espectral em função de uma outra linha da mesma espécie que é chamada de referência.

A intensidade de uma linha espectral pode ser modelada da seguinte forma:

$$I_\lambda^{ij} = f_\lambda^b F C_s A_{ij} \frac{g_i}{U_s(T)} e^{-E_i/k_B T} \quad (5.1.7)$$

Onde f_λ^b é o coeficiente de autoabsorção do comprimento de onda λ que varia de 0 a 1. Onde $f_\lambda^b = 0$ representa uma linha espectral completamente absorvida e $f_\lambda^b = 1$ uma linha espectral sem absorção.

Uma medida aproximada do coeficiente de autoabsorção pode ser obtido pelas razões das intensidade de outras linhas de emissão para uma linha de referência interna para cada espécie (SUNA; YUA, 2009).

$$\frac{f_\lambda^b}{f_{\lambda_R}^b} = \frac{I_\lambda^{ij}}{I_{\lambda_R}^{mn}} \frac{A_{mn} g_m}{A_{ij} g_i} \frac{g_i}{U_s(T)} e^{-\frac{E_m - E_i}{k_B T}} \quad (5.1.8)$$

Onde λ_R , $I_{\lambda_R}^{mn}$ e $f_{\lambda_R}^b$ são o comprimento de onda, intensidade da linha espectral e coeficiente de autoabsorção da linha interna de referência.

As linhas de referência que apresentam baixo valor em A_{mn} e alto valor na energia de excitação do nível E_m possuirá baixo efeito de autoabsorção, tal que $f_{\lambda_R}^b \approx 1$ então o coeficiente de absorção para outras linhas será dado por:

$$f_{\lambda}^b = \frac{I_{\lambda}^{ij} A_{mn} g_m}{I_{\lambda_R}^{mn} A_{ij} g_i} e^{-\frac{E_m - E_i}{k_B T}} \quad (5.1.9)$$

Desse modo, a correção da intensidade da linha espectral absorvida I_{λ}^{ij} é dada por (DONG et al., 2015):

$$\widehat{I_{\lambda}^{ij}} = \frac{I_{\lambda}^{ij}}{f_{\lambda}^b} = \frac{I_{\lambda_R}^{mn} A_{ij} g_i}{A_{mn} g_m} e^{-\frac{E_m - E_i}{k_B T}} \quad (5.1.10)$$

5.1.4 Correção de autoabsorção: Método da razão (Método D)

5.1.5 Linhas fracamente autoabsorvidas

Este método utiliza-se das informações de duas linhas espectrais de mesma espécie química para verificar a autoabsorção e corrigir suas intensidades em função da análise do valor do produto entre o parâmetro k , dado pela relação (5.1.2) e o comprimento da pluma de plasma.

5.1.5.1 Pertencente ao mesmo multiplete

Quando ocorre transição eletrônica de duas linhas espectrais de uma mesma espécie pertencentes ao mesmo multiplete é possível corrigir a absorção da intensidade das linhas. Ao considerar que apenas a temperatura eletrônica muda na evolução temporal, a razão das intensidade das linhas será aproximadamente igual à razão do produto entre a probabilidade de transição e degenerescência das linhas (FARIAS et al., 2016b).

Quando as linhas estão fracamente autoabsorvidas, isto é, quando $kl \ll 1$, temos que a razão entre as intensidades $(I_{ik})_1$ e $(I_{ik})_2$ é aproximadamente igual à razão dos produtos da probabilidade de transição A_{ik} e sua degenerescência do nível superior g_i , isto é:

$$\frac{(I_{ik})_1}{(I_{ik})_2} \approx \frac{(A_{ik} g_i)_1}{(A_{ik} g_i)_2} \quad (5.1.11)$$

Ao utilizar a equação (5.1.11) é possível identificar se as linhas estão ou não com autoabsorção, caso estejam é possível realizar a correção da intensidade usando a própria relação (FARIAS et al., 2016b).

5.1.5.2 Caso geral

Diferentemente do caso anterior, as transições das linhas partem de níveis energéticos diferentes. Considerando uma mesma espécie química e que a temperatura seja o único parâmetro que varia no tempo, para uma transição eletrônica que saia do nível $(E_i)_1$ e outra que saia do nível $(E_i)_2$ a razão entre as intensidades é dada por:

$$\frac{(I_{ik})_1}{(I_{ik})_2} \approx \frac{(A_{ik}g_i)_1}{(A_{ik}g_i)_2} e^{-\left(\frac{E_{i1} - E_{i2}}{k_B T_e}\right)} \quad (5.1.12)$$

Esse caso ainda está num regime de fraca autoabsorção, ou seja, no limite de $kl \ll 1$ (FARIAS et al., 2016b).

5.1.6 Linhas fortemente autoabsorvidas

No caso em que as linhas estejam fortemente autoabsorvidas, isto é, quando $(kl \gg 1)$ a razão entre as intensidades de duas linhas de mesma espécie química é dada por:

$$\frac{(I_{ik})_2}{(I_{ik})_1} \approx \frac{\left(A_{ik}g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T_e}}\right)_2}{\left(A_{ik}g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T_e}}\right)_1} \left[\frac{\left(\frac{\lambda_0^4 A_{ij} g_i e^{\frac{-E_j}{k_B T_e}}}{\Delta \lambda_0}\right)_1}{\left(\frac{\lambda_0^4 A_{ij} g_i e^{\frac{-E_j}{k_B T_e}}}{\Delta \lambda_0}\right)_2} \right]^\beta \quad (5.1.13)$$

Onde E_i, E_j são as energias do estado inferior e superior, respectivamente, λ_0 é o valor do comprimento de onda central da transição e $\Delta \lambda_0$ é o alargamento espectral do perfil lorentziano, respectivamente (BREDICE et al., 2006).

5.2 Cálculo da densidade eletrônica

De acordo com (H.R., 1964), a densidade pode ser obtida a partir do alargamento stark das linhas espectrais, que se deve pelas interações entre as colisões das partículas carregadas, elétrons ou íons, na qual se define, como sendo um perfil do tipo lorentziano, com uma largura à meia altura proporcional à densidade de elétrons e quase independente da temperatura.

A expressão obtida é:

$$\eta_e (cm^{-3}) = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta \lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \quad (5.2.1)$$

Onde $\Delta\lambda_{1/2}$ é o alargamento stark para a linha considerada e $\alpha_{1/2}$ é o parâmetro que depende fracamente da temperatura. (Apêndice B, livro do (H.R., 1964).)

5.2.1 Medida da densidade eletrônica do plasma pelo método da linha H_α

Há algumas maneiras possíveis para a obtenção da densidade eletrônica do plasma, a forma mais eficiente é por meio do alargamento de suas linhas espectrais.

O átomo de hidrogênio devido sua simplicidade por possuir um único elétron é o mais estudado na literatura e é o único que possui uma solução exata na teoria quântica. Desse modo, o átomo de hidrogênio se torna um candidato preferível para testar a teoria ou a técnica experimental (WOODGATE, 1983).

O alargamento das linhas espectrais do átomo de hidrogênio dependem fortemente da densidade das partículas carregadas de seu entorno (FARIAS et al., 2016a). A degenerescência dos seus níveis provoca um efeito Stark linear, cujo alargamento é muito mais pronunciado que os demais sistemas atômicos onde o efeito Stark é quadrático.

A densidade eletrônica em função da largura à meia altura ($\Delta\lambda_{Stark}^{H_\alpha}$) da componente lorentziana da transição é dada pela relação (5.2.2) (OSPINA, 2016).

$$\eta_e(m^{-3}) = 9.77 \times 10^{22} (\Delta\lambda_{stark}^{H_\alpha})^{1.39} \quad (5.2.2)$$

A densidade eletrônica possui melhor precisão ao usar a linha H_α da série de Balmer, pois as chances de apresentar autoabsorção é muito baixa. A equação (5.2.2) permite calcular a densidade eletrônica com uma precisão de até 5%.

5.2.2 Medida da densidade eletrônica do plasma por meio do alargamento Stark

Os átomos que apresentam efeito Stark quadrático dominante possuem a seguinte relação entre a densidade eletrônica (η_e) e a largura à meia altura ($\Delta\lambda_{FWHM}$) da linha (THAKUR; SINGH, 2007).

$$\Delta\lambda_{FWHM} \approx 2[2 + 1.75 \times 10^{-4} \eta_e^{1/4} \alpha (1 - 0.068 \eta_e^{1/6} T_e^{-1/2})] \times 10^{-16} \omega_s \eta_e \quad (5.2.3)$$

O termo inicial entre parênteses dá a contribuição do alargamento de elétrons e o segundo termo decorre das contribuições dos íons. O termo ω_s é o parâmetro de impacto de elétrons e α é o parâmetro de alargamento do íons que podem ser encontrados facilmente na literatura (H.R., 1964).

Geralmente, o segundo termo na Eq. (5.2.3) é pequeno, e portanto, pode ser desprezado. Desse modo, a expressão (5.2.3) pode ser reduzida (BREDICE et al., 2007).

Para linhas neutras:

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}} \approx 2\omega_s \times 10^{-16} \eta_e (\text{cm}^{-3}) \quad (5.2.4)$$

E para linhas uma vez ionizadas:

$$\Delta\lambda_{\text{FWHM}} \approx 2\omega_s \times 10^{-17} \eta_e (\text{cm}^{-3}) \quad (5.2.5)$$

5.3 Cálculo da temperatura eletrônica

Para determinar a temperatura eletrônica do plasma é necessário conhecer o valor da intensidade da linha espectral das transições analisadas. Ao assumir que a população do nível obedeça a distribuição de Boltzmann, que a linha seja ópticamente fina e que esteja na condição LTE poderemos calcular sua intensidade por meio da relação (5.3.1) (BORGES, 2007).

$$I_{ij} = n_i^s A_{ij} = \frac{A_{ij} g_k}{U^s(T)} n^s e^{-E_k/k_B T} \quad (5.3.1)$$

Ao aplicar o logaritmo é possível obter o valor da temperatura eletrônica pelo coeficiente angular do gráfico obtido pela relação (5.3.2), conhecida por gráfico de Boltzmann:

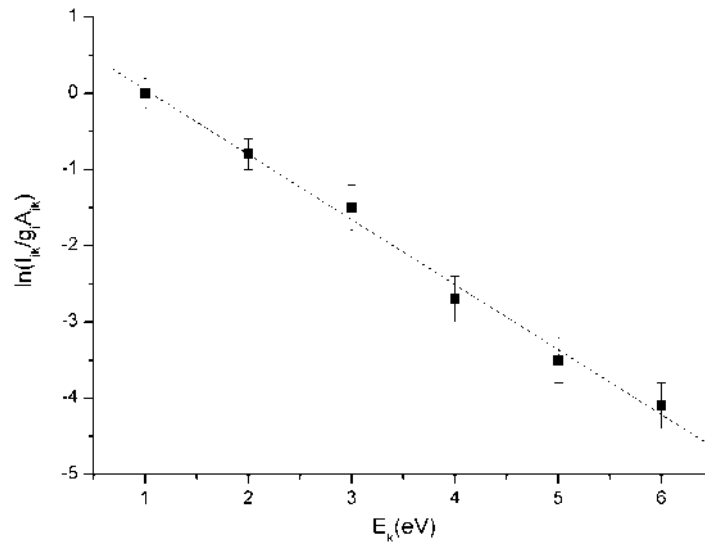
$$\ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij} g_i}\right) = \ln\left(\frac{n^s}{U^s(T)}\right) - \frac{E_i}{k_B T} \quad (5.3.2)$$

Para o cálculo do valor $-1/k_B T$ está sendo considerado que já se têm conhecimento dos valores de A_{ik} e da intensidade I_{ij} . Esse método é eficaz quando se têm muitas linhas espectrais e que elas possuam grande diferença entre os valores da energia do estado superior da transição eletrônica.

A Figura (5.3.1) apresenta um exemplo do gráfico de Boltzmann utilizado para calcular a temperatura eletrônica.

Em plasmas induzidos por laser, geralmente, há mais de uma espécie química presente no plasma com diferentes graus de ionização. Ao reunir a função de Boltzmann (3.4.1) com a equação de Saha (3.4.3) podemos calcular com melhor precisão o valor da temperatura eletrônica (OSPINA, 2016). A união dessas equações é conhecida como Saha-Boltzmann e o valor obtido por ela possui melhor precisão quando comparado com o método de Boltzmann, pois os níveis de energia para cada espécie possui uma diferença bem maior (AGUILERA; ARAGÓN, 2007).

Figura 5.3.1 – Representação do gráfico de Boltzmann



As coordenadas do ajuste de Saha-Boltzmann são dadas por:

$$\begin{cases} y = \ln\left(\frac{I_{ij}}{A_{ij}g_i}\right) - z \ln\left(\frac{2}{\eta_e} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2}\right)^{3/2}\right) & (5.3.3) \\ x = E_i + z(\chi - \Delta\chi) & (5.3.4) \end{cases}$$

Onde I_{ij} é a intensidade da linha espectral, A_{ij} a probabilidade de transição eletrônica, g_i a degenerescência do nível superior, η_e a densidade eletrônica, m_e a massa do elétron, k_B a constante de Boltzmann, T_e a temperatura eletrônica, h a constante de Planck, χ o potencial de ionização e $\Delta\chi$ é o fator de redução do potencial de ionização.

$$\text{Onde } \Delta\chi \approx \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{e^2 \eta_e}{\epsilon_0 k_B T_e} \right)^{1/2}$$

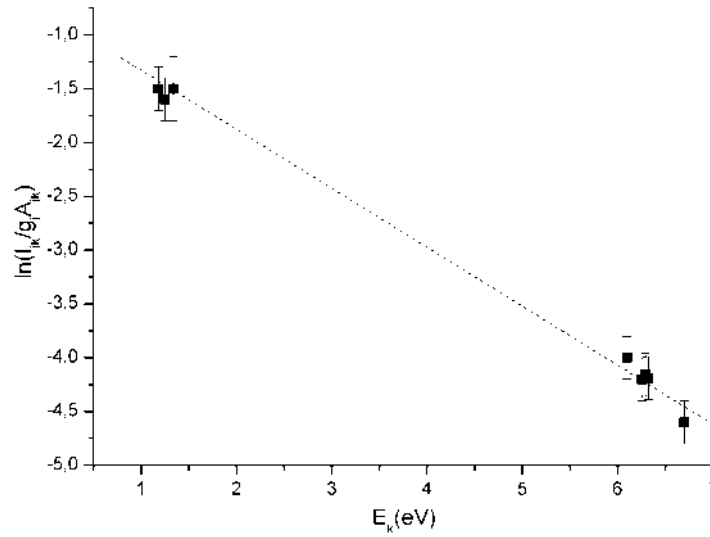
Para espécies neutras ($z = 0$) e para uma vez ionizada ($z = 1$)

A Figura 5.3.2 apresenta um exemplo do gráfico de Saha Boltzmann utilizado para calcular a temperatura eletrônica.

5.4 Determinação do coeficiente linear do gráfico de Boltzmann

O coeficiente linear para cada espécie atômica (neutra e uma vez ionizada) é determinado ao fixar o valor do coeficiente angular obtido pelo valor da temperatura eletrônica e inserir os dados

Figura 5.3.2 – Representação do gráfico de Saha-Boltzmann



da ordenada e abscissa no gráfico de Boltzmann. Ao realizar o fit obtém-se o valor de b_s .

5.5 Determinação da probabilidade de transição eletrônica

Para determinar diversos parâmetros físicos do plasma é necessário um conjunto de informações iniciais sobre as transições eletrônicas, uma delas é a probabilidade de transição eletrônica, pois se as linhas espectrais detectadas no plasma não possuírem esse valor conhecido é impossível determinar a temperatura eletrônica do plasma (MANRIQUE; AGUILERA; ARAGÓN, 2011).

Ao considerar um plasma homogêneo e opticamente fino pode-se utilizar o método da razão de ramificação que é a maneira mais empregada para determinar a probabilidade de transição (ORTIZ et al., 2005).

A probabilidade de transição eletrônica pode ser obtida pela relação (5.5.1).

$$A_{ji} = \frac{\beta_{ji}}{\tau_j} \quad (5.5.1)$$

Onde:

$$\beta_{ji} = \frac{A_{ji}}{\sum_k A_{jk}} = \frac{I_{ji}}{\sum_k I_{jk}} \quad (5.5.2)$$

e τ_j é o tempo de vida radiativo para o nível superior que pode ser obtido na literatura e é conhecido também como taxa de ramificação, que é o tempo de decaimento de uma partícula e

que é determinado a partir da taxa de decaimento total (THOMSON., 2013).

Além do método anterior há também a possibilidade de calcular A_{ik} por meio da relação (5.5.3).

$$A_{ji} = 2,026 \cdot 10^{18} \frac{1}{2l+1} \frac{I_{ji}}{\sum_k I_{jk} \lambda_{jk}^3} \rho_{||}^2 \quad (5.5.3)$$

$\rho_{||}^2$ representa a componente radial da probabilidade de transição e λ é medido em (angström).

No entanto, nem sempre é possível calcular as informações de todas as linhas espectrais envolvidas no somatório seja na relação (5.5.2) ou em (5.5.3). Portanto, nem sempre é possível calcular o valor da probabilidade de transição eletrônica por meio dessas relações porque a soma ficará incompleta (ORTIZ et al., 2005).

Uma outra alternativa para calcular A_{ik} de linhas desconhecidas é utilizar as informações de outra linha espectral de uma mesma espécie química que será usada como uma linha de referencia. Considerando o plasma na condição LTE, o valor de A_{ik} pode ser calculado por:

$$A_{ik} = A_{ik_{ref}} \frac{g_{k_{ref}}}{g_k} \frac{I_0}{I_{0_{ref}}} \exp\left(-\frac{E_{k_{ref}} - E_k}{k_B T}\right) \quad (5.5.4)$$

Na relação (5.5.4) $A_{ik_{ref}}$ é a probabilidade de transição da linha de referência, g_k e $g_{k_{ref}}$ são as degenerescência do nível superior da linha espectral de interesse e a de referência, respectivamente. Tal que $g = 2J + 1$, onde J é o momento angular total do átomo. I_0 , E_k , $I_{0_{ref}}$ e $E_{k_{ref}}$ são as intensidades e a energia do nível superior da linha espectral de interesse e a de referência, respectivamente.

A escolha da linha de emissão de cada espécie com baixa probabilidade de transição ou maior energia de excitação é assumida como não autoabsorvida e é usado como uma linha de referência interna (SHAKEEL et al., 2017).

O método que apresenta mais precisão quanto a determinação da probabilidade de transição eletrônica de linhas espectrais desconhecidas é pela análise das informações que podem ser derivadas do gráfico de Boltzmann ou Saha-Boltzmann (ABERKANE et al., 2020).

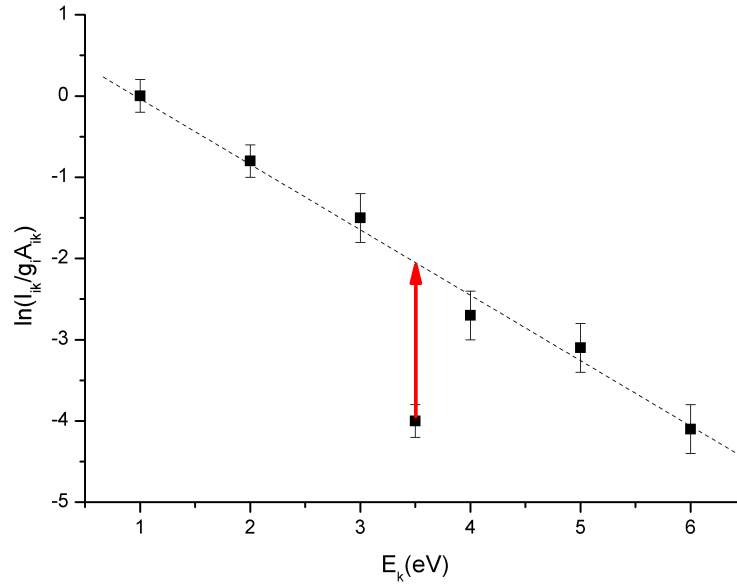
Ao aplicar a função logarítmica na equação de Boltzmann ela tomará uma forma linear.

$$\ln\left(\frac{I_{ik}}{A_{ik}g_k}\right) = -\frac{E_i}{k_B T_e} + \ln\left(\frac{C_s F}{U(T)}\right) \quad (5.5.5)$$

Cuja representação pode ser dada da seguinte maneira:

$$y = mx + b_s \quad (5.5.6)$$

Figura 5.5.1 – Gráfico de Boltzmann de uma mesma espécie química utilizado para determinar o valor de A_{ik} de linha espectral desconhecida.



Onde:

$$y = \ln\left(\frac{I_{ik}}{A_{ik}g_k}\right), \quad m = -\frac{1}{k_B T_e}, \quad x = E_i \quad e \quad b_s = \ln\left(\frac{C_s F}{U(T)}\right) \quad (5.5.7)$$

Uma vez determinada por meio dos dados experimentais a equação linear (5.5.6) é possível calcular o valor de A_{ik} pela relação (5.5.8).

$$A_{ik} = \frac{I_{ik}}{g_k} e^{-y} \quad (5.5.8)$$

Desse modo, o ponto que está fora da curva fitada no ajuste do gráfico de Boltzmann apresentado na Figura (5.5.1) é calculado para interceptar a curva e desse modo quantificar o valor de A_{ik} .

5.6 CF-LIBS

A calibração é uma etapa fundamental para que a quantificação dos elementos analisados sejam confiáveis (SUNA; YUA, 2009).

Uma técnica desenvolvida por (CIUCCI et al., 1999) possibilita analisar amostras sem utilizar curvas de calibração e outros métodos.

De acordo com a função de Boltzmann, a intensidade de uma linha espectral pode-se determinada por:

$$I_{ik} = n_s F(\lambda) g_i A_{ik} \frac{e^{-E_i/k_B T_e}}{U_s(T_e)} \quad (5.6.1)$$

Onde n_s é o número da densidade da espécie s , F é o fator experimental que leva em conta a eficiência óptica do sistema de análise e uma relação de fechamento que indica 100 % para a soma da concentração percentual de todos os constituintes da amostra. λ é o comprimento central da transição, A_{ik} é a probabilidade de transição eletrônica da linha espectral, g_i é a degenerescência do nível superior, $U_s(T)$ é a função partição da espécie considerada, k_B e T_e é a constante de Boltzmann e a temperatura eletrônica, respectivamente (BORGES et al., 2018).

$$y = \ln\left(\frac{I_{ik}}{A_{ik}g_k}\right), \quad m = -\frac{1}{k_B T_e}, \quad x = E_i \quad e \quad b_s = \ln\left(\frac{C_s F}{U(T)}\right) \quad (5.6.2)$$

Que pode ser expressa de forma linear do seguinte modo:

$$y = mx + b_s \quad (5.6.3)$$

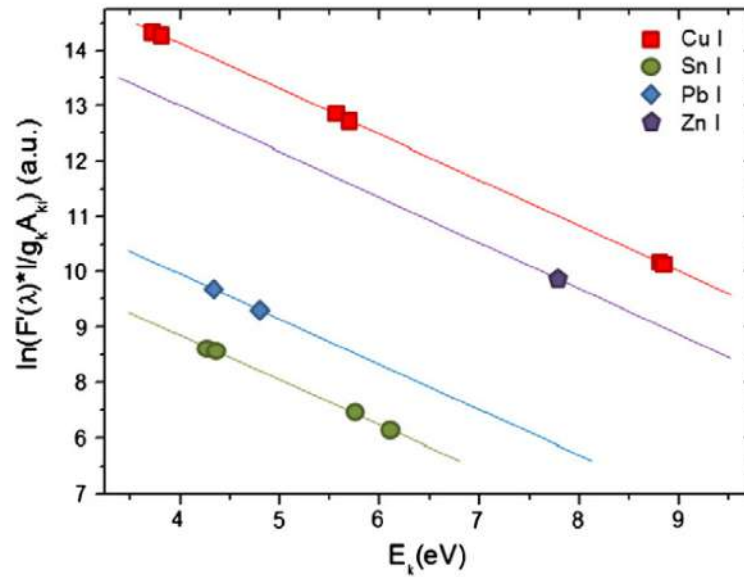
O espaço dimensional x-y que identifica essa curva é conhecida como plano de Boltzmann. As coordenadas (5.6.2) identificam sobre o plano as linhas espectrais da espécie atômica, cada uma delas possuem um b_s e como a temperatura é um parâmetro comum às espécies, cada reta gerada é paralela as demais (CIUCCI et al., 1999).

A figura (5.6.1) ilustra um ajuste no gráfico de Boltzmann de uma amostra que possui Cu, Sn, Pb e Zn.

Assumindo-se que cada espécie atômica esteja presente no plasma, isto é, tanto espécies neutras quanto ionizadas de cada elemento atômico estão contidas no plasma. Em princípio, com a hipótese de LTE, após determinação da temperatura do plasma, a concentração de uma espécie pode ser obtida a partir da medição de apenas uma linha experimental. No entanto, devido às grandes incertezas existentes na literatura sobre os coeficientes A_{ik} , uma medida da concentração precisa deve ser obtida utilizando-se várias linhas espectrais em diferentes energias. Então, o fator F pode ser determinado normalizando para a unidade a soma das espécies concentração n_s (SUNA; YUA, 2009).

$$\sum_s n_s = \frac{1}{F} \sum U_s(T) \exp(b_s) = 100\% \quad (5.6.4)$$

Figura 5.6.1 – Exemplo do gráfico de Boltzmann de uma amostra contendo Cu, Pb, Sn e Zn.



Fonte: (CAVALCANTI et al., 2013)

A partir de (5.6.4) é possível obter a concentração para cada espécie atômica pela seguinte relação:

$$n_s = \frac{1}{F} U_s(T) \exp(b_s) \quad (5.6.5)$$

O método inicial CF-LIBS compensa o efeito de matriz aplicando as equações básicas derivadas do LTE e suposições de plasma opticamente fino, evitando-se a necessidade de qualquer comparação com curvas de calibração ou amostras de referência (SUNA; YUA, 2009). O plasma criado por ablação a laser, no entanto, muitas vezes é opticamente espesso para alguns comprimentos de onda, e assim causa a autoabsorção espectral e não linearidade pronunciada no gráfico de Boltzmann, e mais uma vez isso indica a necessidade de sempre realizar a análise de autoabsorção das linhas espectrais.

Capítulo 6

Materiais e métodos

Neste trabalho foi utilizado alguns dos recursos do Laboratório de Plasma e Espectroscopia Atômica (LaPEA) da Universidade Federal de Roraima (UFRR): Um Laser de alta potência Brilliant b Nd:YAG Q-switched pulsado da Quantel com repetição de 10 Hz e comprimento de onda de 1064 nm; LIBSpector da *Laser Technick Berlin (LTB)* com uma câmera ICCD acoplada e um espectrógrafo *ARYELLE-Butterfly (LTB)*, lentes e espelhos, um computador com o software *Sophi* instalado cuja função é regular os parâmetros de análise tais como o tempo de delay, a largura da janela temporal, a frequência de repetição do pulso entre outras funcionalidades.

Para a produção de PLD e filmes finos foram realizadas utilizando-se os aparatos experimentais do Laboratório de Produção de Nanomateriais (LPN) da UFF. O laser utilizado foi o de Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm) da *Litron Lasers* modelo NANO T250-10 com duração do pulso de 10 ns, taxa de repetição de 10 Hz e energia por pulso de 250 mJ. Todas as deposições foram realizadas a temperatura ambiente.

6.1 Equipamentos

6.1.1 Laser

O laser utilizado nesse trabalho foi o Nd:YAG Q-switched de modelo Brilliant b da Quantel. A abreviação (Nd:YAG) vêm dos termos (Néodymium : Yttrium - Aluminium - Garnet). A Figura (6.1.1) apresenta o laser mencionado.

O laser de Nd:YAG é um laser de estado sólido que apresenta frequência fundamental de 1064 nm, mas é possível utilizar dobradores, triplicadores e quadruplicadores de frequência óptica para obtermos comprimentos de ondas de 532, 355 e 266 nm, respectivamente.

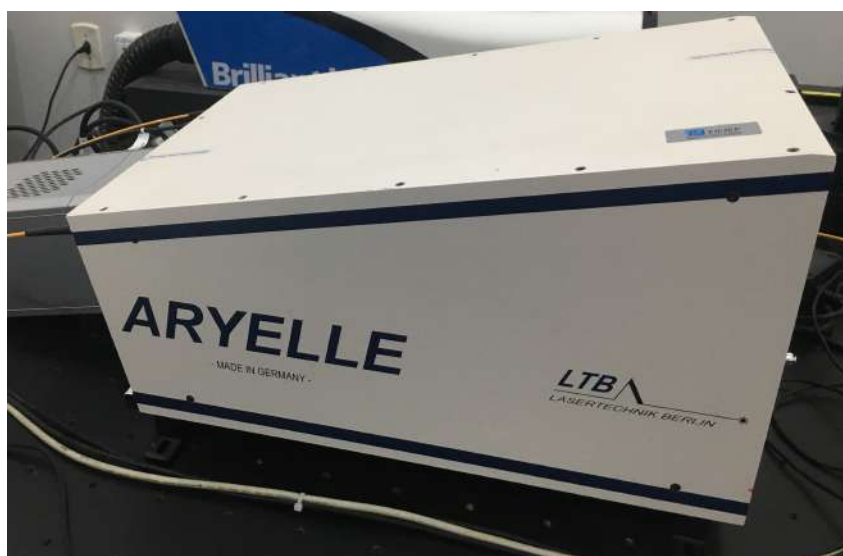
Figura 6.1.1 – Laser Brilliant b



6.1.2 Espectrógrafo

O espectrógrafo utilizado nas análises foi o *ARYELLE 400* da empresa Lasertechnik Berlin (LTB), ver (Figura 6.1.2). Este dispositivo possui duas faixas de comprimentos de onda: ultravioleta (UV) e a visível (VIS). A sua finalidade é de receber a luz emitida pelo plasma e realizar sua decomposição espectral. Após isso ele registra na tela do computador os comprimentos de onda associados às transições eletrônicas dos átomos presentes na amostra.

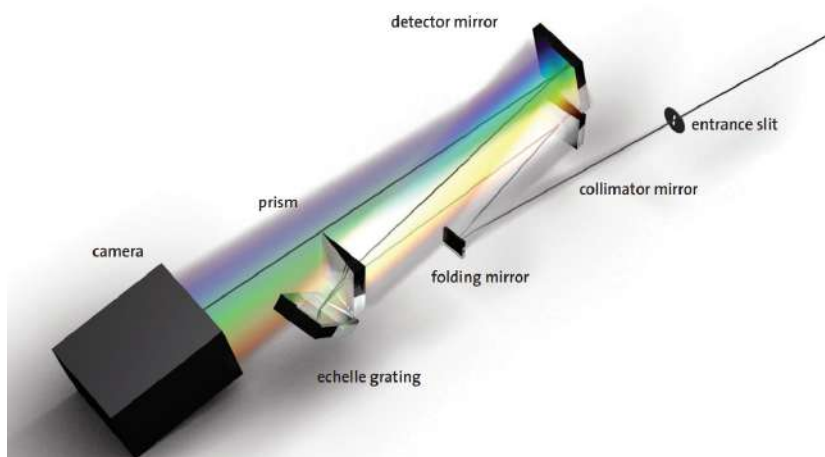
Figura 6.1.2 – Espectrógrafo ARYELLE



Em um espectrógrafo do tipo *Echelle* o registro óptico abrange uma faixa espectral maior comparada com outros de configurações diferentes (cerca de 200 a 1000 nm). A rede de difração *Echelle* possui uma quantidade de linhas por milímetros menor que as usuais e com isso a dispersão produzida é muito maior e geralmente são combinados com câmeras ICCD que permitem tempos de disparo tão curtos quanto dezenas de nanossegundos a serem empregados. (MUSAZZI; PERINI, 2014).

A Figura (6.1.3) mostra o esquema da decomposição da luz ao entrar no sistema óptico do espectrógrafo. A radiação ao passar pela fenda é refletida em um espelho colimador em direção ao prisma que realiza uma primeira dispersão e as luzes decompostas são direcionadas

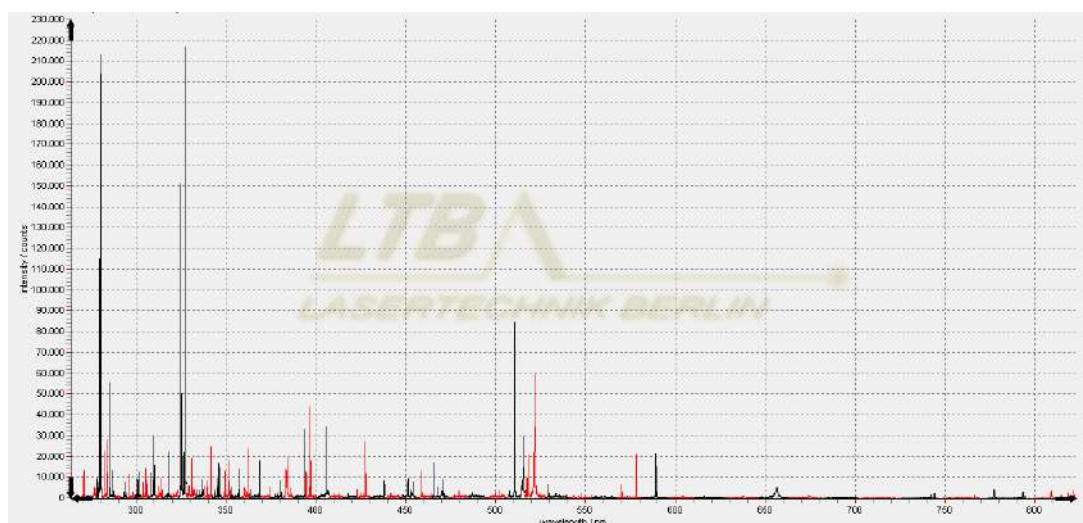
Figura 6.1.3 – Diagrama interno do espectrógrafo Echelle



Fonte: (LTB, 2014)

para a grade de difração *echelle* que realiza uma nova dispersão em várias ordens de difração. As radiações decompostas refletem em direção ao prisma e o espelho detector reflete todas as radiações dispersas em direção a câmera ICCD que registra as várias ordens de difração de uma mesmo comprimento de onda. O software realiza a superposição dessas várias ordens num único comprimento de onda e assim realiza a montagem de todo o espectro da radiação adquirida pelo plasma (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

A Figura (6.1.4) apresenta o espectro processado pelo software *Sophi* após a radiação passar pelo espectrógrafo ARYELLE.

Figura 6.1.4 – Espectro (VIS) do átomo de Cu gerado no software *Sophi*

6.1.3 Câmera ICCD

O detector de dispositivo de carga acoplada intensificado (câmera ICCD) possui um intensificador de sinal que atua como um obturador óptico ultrarrápido para tempos de exposição de alguns nanossegundos. Devido ao alto ganho do intensificador de imagem, sinais extremamente fracos e até fótons únicos podem ser detectados (EUROPE, 2023). A Figura (6.1.5) ¹ apresenta o modelo da câmera ICCD que foi utilizada nesse trabalho.

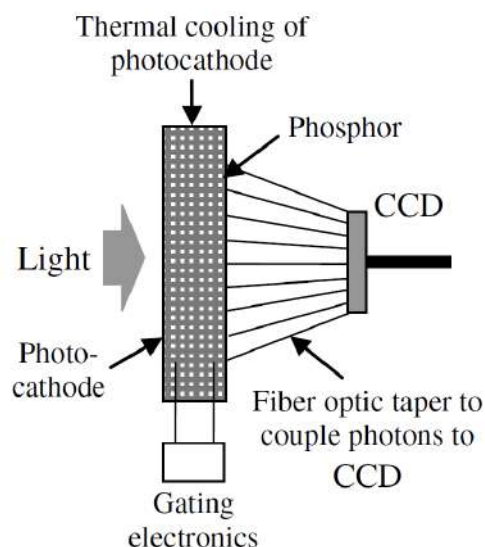
A Figura (6.1.6) apresenta o esquema de uma ICCD. Os fótons da radiação visível passam por um fotocátodo e devido ao efeito fotoelétrico arrancam elétrons que ao serem acelerados por uma diferença de potencial (ddp), que é ajustada eletronicamente, são conduzidos através de microcanais com múltiplas reflexões e nesse trajeto a ddp aumenta suas energias cinéticas e gera um efeito cascata arrancando outros elétrons, que ao atingirem a tela de fósforo produzem a intensificação da quantidade de fótons incidentes. A fibra óptica conduz para uma CCD o sinal recebido de cada fóton na tela e assim registra o espectro da luz incidente (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006).

Figura 6.1.5 – Câmera ICCD



Fonte: Quantum Design Europe

Figura 6.1.6 – Diagrama de uma câmera ICCD



Fonte: (CREMERS; RADZIEMSKI, 2006)

6.1.4 LIBSpector - Porta Amostra

O LIBSpector é o equipamento utilizado para colocar as amostras que serão analisadas. Ele é composto de uma base motorizada que realiza deslocamentos nos eixos espaciais XYZ, que possibilita ajustar com precisão o foco do laser sobre a amostra. Além disso, para auxiliar nesse

¹ Imagem disponível em: "<https://qd-europe.com/at/en/product/iccd-cameras-and-detectors-for-time-resolved-imaging-and-spectroscopy/>" acesso em: 04 de fev. de 2023.

posicionamento do foco há dois feixes lasers piloto e um monitoramento de vídeo em tempo real baseado em uma câmera CMOS de alta resolução instalados que otimizam todo esse processo.

Figura 6.1.7 – LIBSpector



Na Figura (6.1.7) está a fotografia do LIBSpector que foi utilizado neste trabalho.

6.2 Procedimentos experimentais

6.2.1 Experimento de deposição por laser pulsado (PLD)

As amostras de nanotubos foram produzidas pelo doutorando Rodrigo Dias dos Santos (UFF). Os Filmes finos e nanopartículas de CFO foram depositadas sobre os substratos de Si (100) por deposição por laser pulsado usando um laser Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) com duração do pulso de 10 ns, taxa de repetição de 10 Hz e energia por área de 37 J/cm^2 . As deposições foram realizadas à temperatura ambiente a partir de um alvo comercial de CoFe_2O_4 usando diferentes condições de deposição: vácuo (10^{-6} Torr) e altas pressões de O_2 (0.1, e 1.0 Torr). Em todas as deposições a distância entre o alvo e o substrato foi mantida fixa no valor de 4.3 cm.

As massas de CFO depositadas foram obtidas através de uma balança de quartzo que foi colocada dentro da câmara do PLD, fazendo o papel dos substratos e seguindo as mesmas condições de deposições, ou seja, 4,3 cm do alvo e sob as mesmas pressões utilizadas.

O alvo de CoFe_2O_4 utilizado é comercial, com diâmetro de 51 mm e pureza de 99.99 %. O alvo é preso no porta-alvo e o conjunto colocado no braço do motor responsável por girar e transladar os alvos dentro da câmara de PLD. Uma vez que o laser esteja focalizado na região de interesse do alvo, inicia-se a limpeza utilizando-se o próprio laser.

Para efetuar a limpeza, o alvo foi posto para girar, através do software que controla os motores, numa taxa de $10^\circ/\text{s}$ e o laser foi disparado com energia máxima por um período de 72 s, para que fosse completado dois ciclos (SANTOS, 2022).

Figura 6.2.1 – Aparato experimental para produção de nanopartículas por PLD



Fonte: DIAS, Rodrigo. 2022.

6.2.2 Experimento com o sistema LIBS

No experimento de análise e determinação da probabilidade de transição eletrônica foi utilizada uma amostra de cobre com pureza de 99.9 %, de cobalto com pureza de 99.98 %. E nos experimento para quantificar a concentração utilizou-se uma liga de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ de pureza 99.99 % e as nanoestruturas formadas por PLD. A análise foi realizada nas regiões do espectro visível (VIS) e ultravioleta (UV) em atmosfera de ar a uma temperatura de 24°C .

Ao ligar o sistema (Computador, software e laser) deve-se ajustar a energia do laser para o valor desejado e realizar as leituras dos valores com o medidor até que ocorram baixas variações nas medidas, geralmente, após seis leituras consecutivas a energia do laser estabiliza em torno de um valor.

Para realizar o experimento é necessário fazer a calibração radiométrica e estequiométrica, essas etapas são fundamentais para obter resultados com melhor precisão e confiabilidade.

O espectro foi calibrado utilizando-se as lâmpadas de Deuterium cujo comprimento de onda varia de 200 a 400 nm e outra lâmpada de tungstênio cuja variação é de 350 a 600 nm. Além disso, o próprio software realiza um acumulo de aquisição de ruído de fundo e subtrai do espectro adquirido, e desse modo, garante um perfil com melhor definição.

Após calibrar o sistema e medir a energia do laser pode-se iniciar o processo experimental. A amostra é previamente higienizada e limpa para remover impurezas residuais e em seguida é colocada no porta amostra.

Após inserir a amostra realiza-se o ajuste focal do laser sobre o alvo com a utilização de dois feixes de luzes lasers auxiliares e com o controlador do porta amostra que realiza deslocamentos ao longo dos eixos XYZ. Por meio da câmera que está acoplada no LIBSpector é possível acompanhar o ajuste o manuseio do controlador até que os feixes lasers fiquem coincidentes em um único ponto sobre a amostra.

Para obter o espectro emitido pela luz do plasma é necessário definir no *sophi* a faixa espectral. Para realizar experimentos no (UV) deve-se colocar a fibra óptica na saída faixa 2 e para experimentos no (VIS) na faixa 1 do espectrógrafo.

No apêndice (C) está o roteiro para realizar os ajustes no programa *sophi* que foram utilizados nesse trabalho.

Capítulo 7

Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das probabilidades de transições eletrônicas utilizando o método de gráfico de Boltzmann e por meio da linha de referência das análises realizadas nas amostras de cobalto (Co) e Cobre (Cu).

7.1 Determinação da probabilidade de transição eletrônica (A_{ik})

7.1.1 Amostra de Cobalto 99.98 % de pureza

A amostra de Cobalto ¹ analisada nesse trabalho foi cedida pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e foi produzida pela empresa AJA internacional, com uma pureza de 99,98%. O experimento foi realizado com uma energia de 130 mJ, um tempo de aquisição de 2 μ s após a formação do plasma, uma janela temporal de 200 ns num total de 100 disparos com uma frequência de 10 Hz.

O presente estudo consiste em realizar as seguintes etapas:

- i) Calcular a probabilidade de transição eletrônica (A_{ik}) por meio do gráfico de Boltzmann e pelo método que utiliza uma linha de referência da mesma espécie atômica dada pela relação (5.5.4);
- ii) Analisar os efeitos de alguns métodos de correção de autoabsorção das intensidades sobre o valor da probabilidade de transição eletrônica A_{ik} .

A Figura (7.1.1) apresenta imagens da amostra cobalto.

¹ Identificação da amostra: Lot: CO39825335/AMX3208, JOB: 15530

Figura 7.1.1 – Amostra de Cobalto



7.1.2 Linhas espectrais identificadas na amostra de Cobalto

Na Tabela (7.1.1) estão as informações das linhas de Co I e II que foram identificadas no experimento e os dados necessários para realizar a correção de auto absorção para cada transição.

Tabela 7.1.1 – Informações espectroscópicas de Co I e II

Íon	range	$\lambda(nm)$	$A_{ik}(10^8)$	Acc	g	E_i (eV)	E_k (eV)
Co I	VIS	351.835	1.600	C	4	1.049007	4.571933
Co I	VIS	384.547	0.460	C+	10	0.922741	4.145997
Co I	VIS	389.408	0.690	C	8	1.049007	4.232026
Co I	VIS	399.531	0.250	C+	10	0.922741	4.025114
Co II	UV	228.616	3.300	B+	13	0.415408	5.836989
Co II	UV	230.786	2.600	B	11	0.499531	5.870137
Co II	UV	231.707	1.900	C+	9	2.728811	8.078072
Co II	UV	232.432	0.780	B+	7	0.499531	5.832106
Co II	UV	236.380	2.100	B+	9	0.499531	5.743051
Co II	UV	237.863	1.900	B+	9	0.415408	5.626248
Co II	UV	239.739	2.400	C+	7	1.216640	6.386707
Co II	UV	254.195	0.700	C+	7	1.327664	6.203717
Co II	UV	258.033	2.090	B+	11	1.216640	6.020183

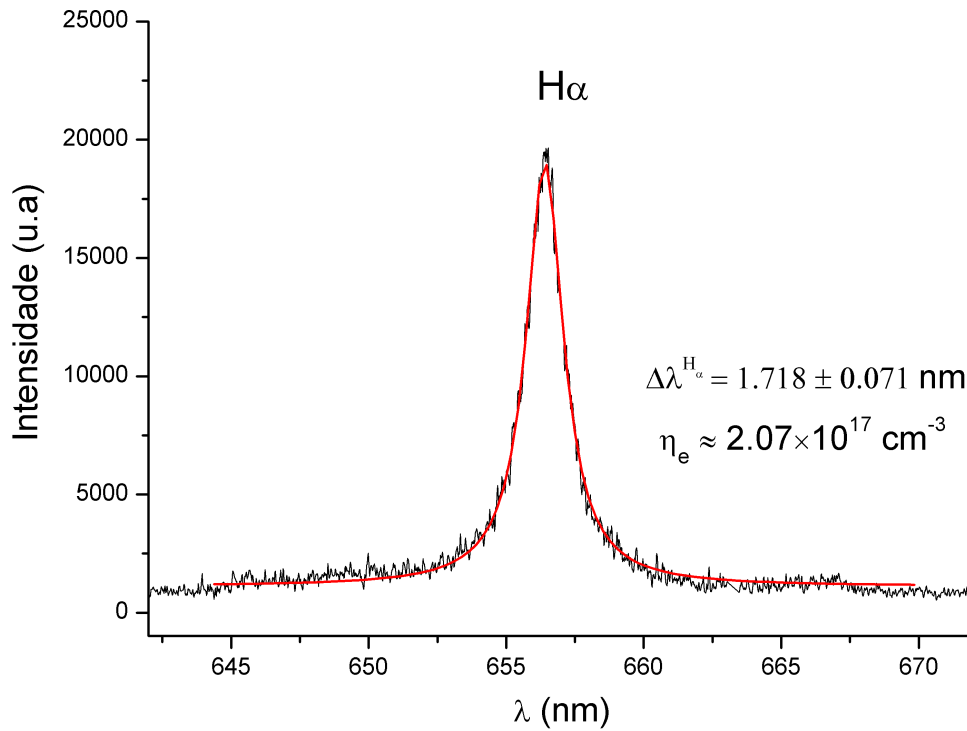
7.1.3 Densidade eletrônica

Utilizando-se o software Origin, o valor calculado do alargamento $\Delta\lambda_{stark}^{H_\alpha}$ da linha $H_\alpha = 656.3$ nm foi de 1.718 ± 0.071 nm.

O valor obtido da densidade utilizando-se (5.2.2) foi:

$$\eta_e \approx (2.07 \pm 0.12) \times 10^{17} cm^{-3} \quad (7.1.1)$$

A Figura (8.1.2) apresenta o ajuste realizado sobre a linha H_α , o perfil espectral da linha não apresentou autoabsorção

Figura 7.1.2 – Ajuste da linha H_α 

7.1.4 Cálculo da temperatura eletrônica

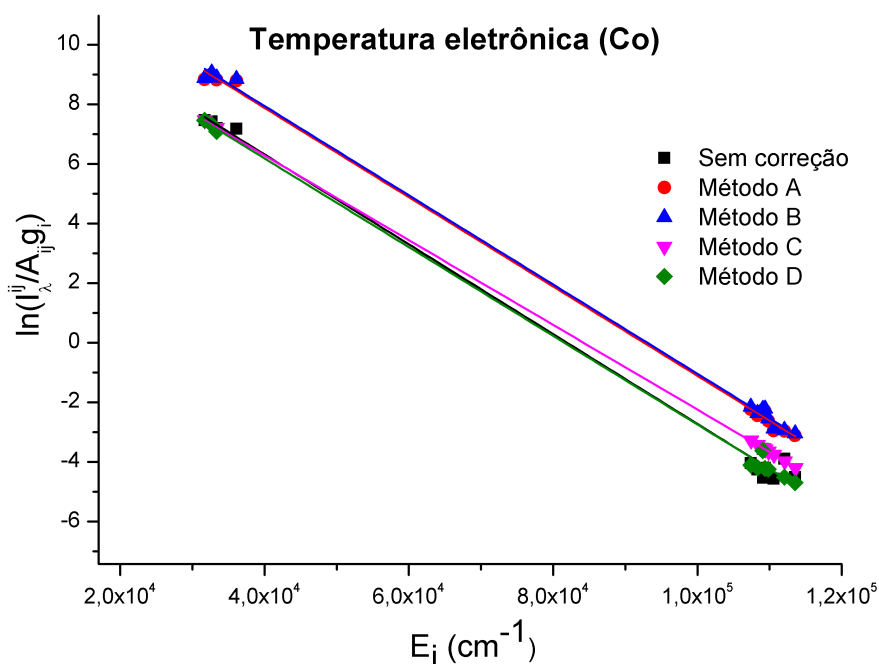
A temperatura foi inicialmente quantificada utilizando-se a intensidade sem correção de autoabsorção. Após obter seu resultado ela foi utilizada como parâmetro para calcular os coeficientes de autoabsorção das transições. Utilizando-se os valores corrigidos das intensidades com os respectivos métodos apresentados na subseção (5.1), posteriormente, um valor para a temperatura eletrônica foi determinada com cada método de correção. A determinação da temperatura em todos os casos foi realizada por meio do gráfico de Saha-Boltzmann.

As temperaturas calculadas estão na Tabela (7.1.2).

Tabela 7.1.2 – Resultados da temperatura eletrônica sem e com a correção de autoabsorção da intensidade.

Sem correção		Método A		Método B		Método C		Método D	
Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$
0.82	0.01	0.83	0.01	0.83	0.01	0.86	0.000	0.83	0.01

Figura 7.1.3 – Diagrama Saha-Boltzmann da amostra de Cobalto



7.1.5 Correção de autoabsorção

Nesse experimento realizou-se quatro tipos de correções de autoabsorção da intensidade da linha espectral.

Na Tabela (7.1.3) está as descrições das análises (1, 2, 3, 4 e 5) sobre a correção da intensidade espectral para calcular a temperatura pelo método de Saha Boltzmann.

Análise	Descrição
1	Intensidade sem correção de autoabsorção.
2	Intensidade corrigida pelo método A (5.1.1)
3	Intensidade corrigida pelo método B (5.1.2)
4	Intensidade corrigida pelo método C (5.1.3)
5	Intensidade corrigida pelo método D (5.1.4)

Tabela 7.1.3 – Descrição das diferentes análises para calcular os coeficientes da equação linear

Para os métodos A e B, os valores calculados para o coeficiente de autoabsorção SA foram obtidos utilizando-se a temperatura inicial de 0.82 eV dada pelo método de Saha-Boltzmann e o valor da densidade eletrônica de $2.07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, calculada pela linha de hidrogênio $H_{\alpha} = 656.3 \text{ nm}$. No método C, as linhas de referência utilizadas para realizar a correção das demais transições de Co I e II, foram Co I - 384.547 nm e Co II - 254.195 nm, respectivamente, pois apresentam baixa probabilidade de transição eletrônica e altos valores de energia no estado superior.

A análise pelo método D foi realizada utilizando-se as linhas espectrais Co I - 399.531 nm e Co II - 230.786 nm para corrigir as intensidades das demais transições. Na Tabela (7.1.4) está as razões das intensidades (I/I_0), o produto kl e o resultado das razões (ii) que é descrita por (5.1.13).

Na Tabela (7.1.4) estão os resultados dos coeficientes de autoabsorção das linhas espectrais de Co I e II calculados com os métodos A, B, C e também os resultados obtidos pelo método D.

Tabela 7.1.4 – Coeficiente de autoabsorção (SA) do método A, B, C e resultados das análises do método D sobre as linhas de Co I e II

Íon	$\lambda(nm)$	SA			Método D		
		(Método A)	(Método B)	(Método C)	kl	I_1/I_2	(ii)
Co I	351.835	0.03	0.03	1.31	38.9	1.92	2.15
Co I	384.547	0.03	0.03	1.00	36.1	1.77	1.59
Co I	389.408	0.02	0.03	0.88	40.5	1.69	1.52
Co I	399.531	0.04	0.05	0.90	22.3	1.00	1.00
Co II	228.616	0.01	0.01	0.34	143.8	1.08	1.41
Co II	230.786	0.01	0.01	0.49	77.8	1.00	1.00
Co II	231.160	0.01	0.01	0.40	67.1	0.68	0.86
Co II	232.432	0.05	0.05	0.88	19.0	0.36	0.35
Co II	236.380	0.02	0.02	0.39	63.2	0.62	0.68
Co II	237.863	0.02	0.02	0.43	62.2	0.70	0.67
Co II	239.739	0.04	0.04	0.67	24.5	0.43	0.37
Co II	254.195	0.12	0.12	1.00	8.3	0.23	0.13
Co II	258.033	0.03	0.03	0.41	39.3	0.56	0.34

Observa-se que os coeficientes de autoabsorção descritos pelos método A e B mostram que todas as transições eletrônicas apresentam um alto valor de absorção, por outro lado, o método C denota uma quantidade menor de linhas autoabsorvidas e o método D mostra que há algumas transições com pouca absorção, pois a razão I_1/I_2 é aproximadamente igual ao valor apresentado em (ii). As linhas que apresentaram uma diferença expressiva foram ajustadas pela razão de intensidade.

7.1.6 Determinação do coeficiente linear no gráfico de Boltzmann

O coeficiente linear para cada espécie atômica (neutra e uma vez ionizada) é determinado ao fixar o valor do coeficiente angular obtido pelo valor da temperatura eletrônica e inserir os dados da ordenada e abscissa no gráfico de Boltzmann. Ao realizar o fit obtém-se o valor de b_s .

As Figuras (7.1.4) e (7.1.5) apresentam em (a) o gráfico de Boltzmann sem a correção das coordenadas, que foi utilizado para obter o valor de b_s e em (b) com o ajuste das coordenadas para obter o valor de b_s da função de Boltzmann das linhas espectrais de Co I e II, respectivamente.

Figura 7.1.4 – Gráfico de Boltzmann de Co I sem ajuste (a) e com o ajuste (b)

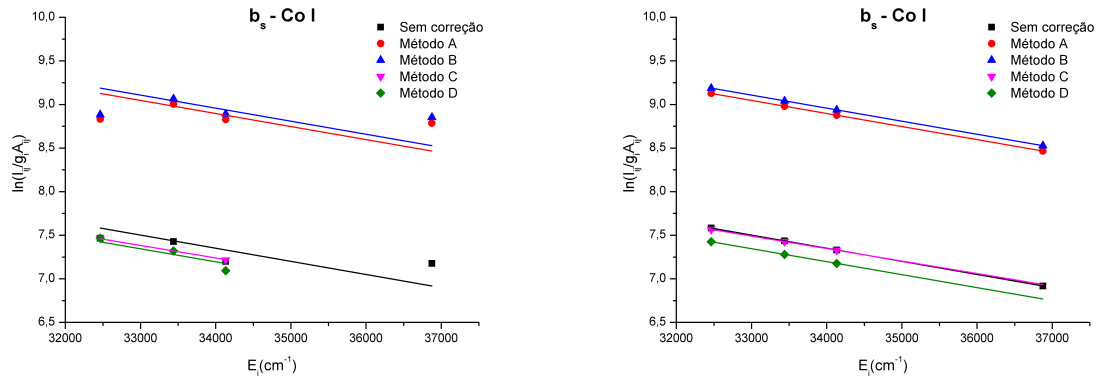
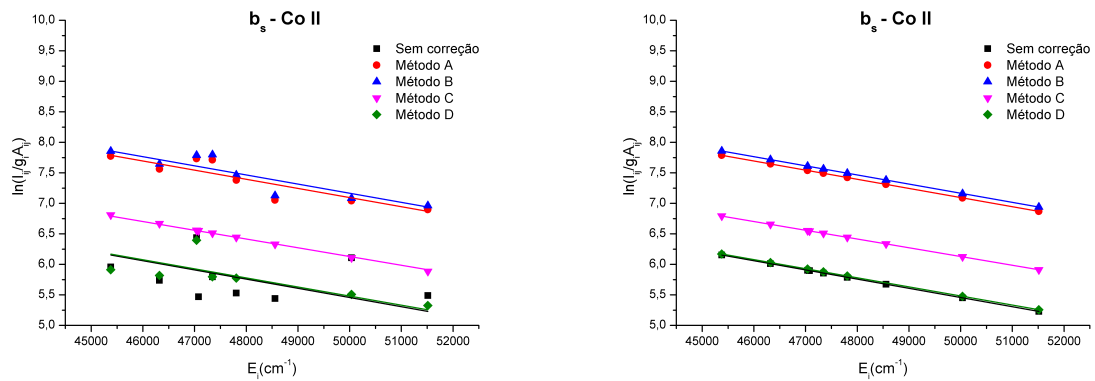


Figura 7.1.5 – Gráfico de Boltzmann de Co II sem ajuste (a) e com o ajuste (b)



Como esperado, nota-se nas Figuras (7.1.4) e (7.1.5) que após a correção da ordenada os pontos convergem para a reta de ajuste da análise.

Na Tabela (7.1.5) estão os valores ajustados para cada uma das análises: Sem correção, método A, método B, método C e método D.

Tabela 7.1.5 – Coeficiente linear (b_s) do gráfico de Boltzmann

	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Análise 5
b_s (I)	12.476 ± 0.090	13.961 ± 0.120	14.018 ± 0.120	12.220 ± 0.004	12.258 ± 0.040
b_s (II)	12.993 ± 0.130	14.621 ± 0.054	14.688 ± 0.050	13.296 ± 0.005	12.926 ± 0.090

7.1.7 Cálculo do A_{ik}

A quantificação da probabilidade de transição eletrônica (A_{ik}) foi realizada pelo ajuste com o gráfico de Boltzmann e pela relação (5.5.4) que utiliza uma linha espectral de referência.

Na tabela (7.1.6) e (7.1.7) estão os resultados obtidos para a probabilidade de transição

eletrônica de Co I e II por meio do gráfico de Boltzmann e pelo método da linha de referência, respectivamente.

Tabela 7.1.6 – Resultados de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$ das transições de Co I e II pelo gráfico de Boltzmann, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.

			Análise					Erro (%)				
Íon	$\lambda(\text{nm})$	A_{ik} NIST	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Co I	384.547	0.460	0.456	0.471	0.472	0.460	0.478	1	2	3	0.1	4
Co I	389.408	0.690	0.604	0.657	0.659	0.686	0.635	12	5	5	0.6	8
Co I	399.531	0.250	0.222	0.186	0.184	0.252	0.260	11	26	26	0.7	4
Co II	230.786	2.600	2.447	3.238	3.288	2.612	2.396	6	25	26	0.6	8
Co II	231.160	2.800	2.166	2.685	2.718	2.802	2.710	23	4	3	0.2	3
Co II	232.432	0.780	1.330	0.947	0.935	0.786	1.251	70	21	20	1.1	60
Co II	236.380	2.100	1.598	1.931	1.953	2.129	1.701	24	8	7	1.3	19
Co II	237.863	1.900	1.562	1.876	1.897	1.942	1.467	18	1	0	2.1	23
Co II	239.739	2.400	3.117	2.473	2.453	2.326	2.567	30	3	2	3.3	7
Co II	254.195	0.700	1.350	0.667	0.648	0.687	0.721	93	5	7	2.1	3

Por terem apresentado um coeficiente de absorção muito alto, algumas linhas espectrais foram removidas da tabela de resultados de A_{ik} . Os resultados de A_{ik} para as linhas espectrais excluídas são apresentados no apêndice (A).

Tabela 7.1.7 – Resultados de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$ das transições de Co I e II pelo método da linha de referência, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.

			Análise					Erro (%)				
Íon	λ	A_{ik} NIST	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Co I	389.408	0.690	0.610	0.642	0.643	0.686	0.610	12	7	7	0.5	12
Co I	399.531	0.250	0.224	0.182	0.180	0.252	0.250	10	27	28	0.7	0
Co II	230.786	2.600	1.269	3.396	3.554	2.652	2.326	51	31	37	2.0	11
Co II	231.160	2.800	1.123	2.816	2.938	2.846	2.630	60	1	5	1.7	6
Co II	232.432	0.780	0.690	0.993	1.010	0.797	1.214	12	27	30	2.2	56
Co II	236.380	2.100	0.829	2.026	2.111	2.158	1.651	61	4	1	2.8	21
Co II	237.863	1.900	0.810	1.968	2.050	1.967	1.424	57	4	8	3.5	25
Co II	239.739	2.400	1.616	2.594	2.651	2.374	2.492	33	8	10	1.1	4

7.1.8 Conclusão

Nos resultados da determinação do valor da probabilidade de transição eletrônica pelo gráfico de Boltzmann e pelo método que utiliza a relação (5.5.4), nota-se que na ausência de correção de autoabsorção da intensidade da linha espectral os resultados possuem erro percentual acima de 30 % para as transições de Co II, isso indica a necessidade de corrigir a intensidade para que se obtenha resultados com melhores acurácias.

As análises 2 e 3 descritas pelos métodos A (5.1.1) e B 5.1.2), respectivamente, foram eficazes na obtenção do valor de A_{ik} para as linhas de Co I e II, na tabela (7.1.6) pode-se verificar que o erro percentual ficou abaixo de 30 %.

A correção de auto absorção pelo método C, que utiliza uma linha de referência de cada espécie para calcular o coeficiente de absorção apresentou menores erros percentuais para o valor apresentado para as probabilidades de transição eletrônica. O critério de escolha da linha de referência para empregar esse método deve apresentar o maior valor de energia do estado superior e menor valor de A_{ik} dentre as transições selecionadas.

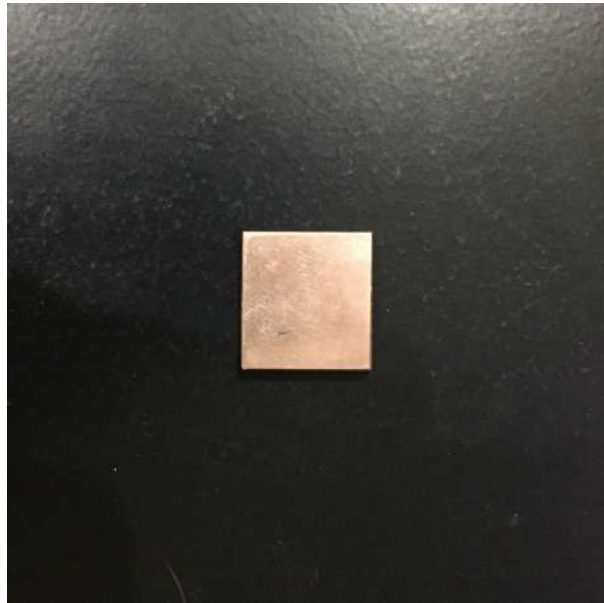
Com o método D, conhecido também como correção método da razão das intensidades, para a maiorias das transições eletrônicas os valores de A_{ik} mostraram bons resultados, os erros percentuais para a maioria das transições eletrônicas ficaram abaixo de 10 %.

7.2 Cobre

A presente análise tem os mesmos objetivos do estudo realizado com a amostra de Cobre. No experimento executado com o cobre utilizou-se a energia de 110 mJ para o laser, um tempo de aquisição de $2 \mu s$ após a formação do plasma, uma janela temporal de 200 ns num total de 30 disparos com uma frequência de 10 Hz, no espectro visível (VIS) e ultravioleta (UV).

A Figura (7.2.1) apresenta a amostra de cobre utilizada nessa análise.

Figura 7.2.1 – Amostra de Cobre



Seguindo a mesma metodologia de análise descrita na Tabela (7.1.3), realizou-se as correções de autoabsorção da intensidade da linha espectral.

7.2.1 Linhas espectrais identificadas na amostra de cobre

Na Tabela (7.2.1) estão as informações das linhas de Cu I e II que são persistentes e de duas outras que possuem uma intensidade relativa elevada (Cu I - 282.437 e Cu II - 236.988 nm) identificadas no experimento, nele consta o *range*, o comprimento de onda da transição eletrônica (λ), a probabilidade de transição (A_{ik}) e sua respectiva acurácia, a degenerescência do estado superior (g) e as energias do estado inferior (E_i) e superior (E_k). Todos esses dados são necessários para realizar a correção de autoabsorção de cada uma das linhas analisadas de Cu I e II.

7.2.2 Densidade eletrônica

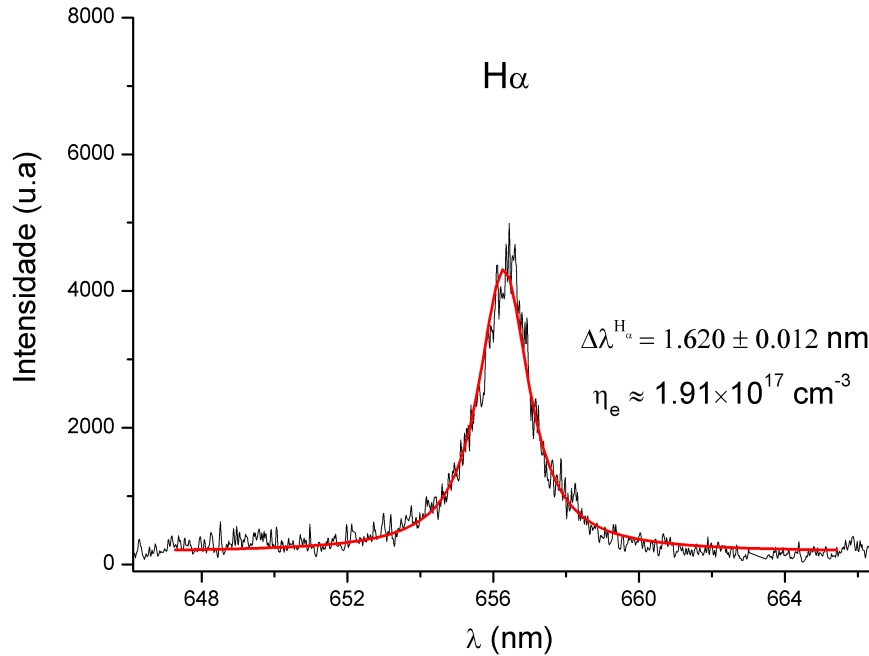
A densidade eletrônica do plasma gerado foi calculada a partir do valor do alargamento da linha $H_\alpha = 656.3 \text{ nm}$.

Tabela 7.2.1 – Informações espectroscópicas de Cu I e II

Íon	range	$\lambda(nm)$	$A_{ik}(10^8)$	Acc	g	E_i (eV)	E_k (eV)
Cu I	UV	218.172	0.990	C	2	0.000000	5.681073
Cu I	UV	244.164	0.020	B	2	0.000000	5.076382
Cu I	UV	249.215	0.028	B	4	0.000000	4.973503
Cu I	UV	282.437	0.078	C+	6	1.388948	5.777459
Cu I	UV	324.754	1.395	AA	4	0.000000	3.816692
Cu II	UV	219.227	2.800	B	7	2.832682	8.486438
Cu II	UV	224.700	3.300	B	5	2.718816	8.234867
Cu II	UV	236.989	0.530	B	7	3.256389	8.486438

Na Figura (7.2.2) está apresentado o ajuste realizado sobre a linha. Pode-se observar que o valor do alargamento $\Delta\lambda_{stark}^{H_\alpha}$ da linha H_α foi de 1.620 nm. Portanto, a partir da equação (5.2.2) o valor calculado para a densidade eletrônica foi:

$$\eta_e = (1.91 \pm 0.09) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (7.2.1)$$

Figura 7.2.2 – Ajuste da linha H_α da amostra de cobre.

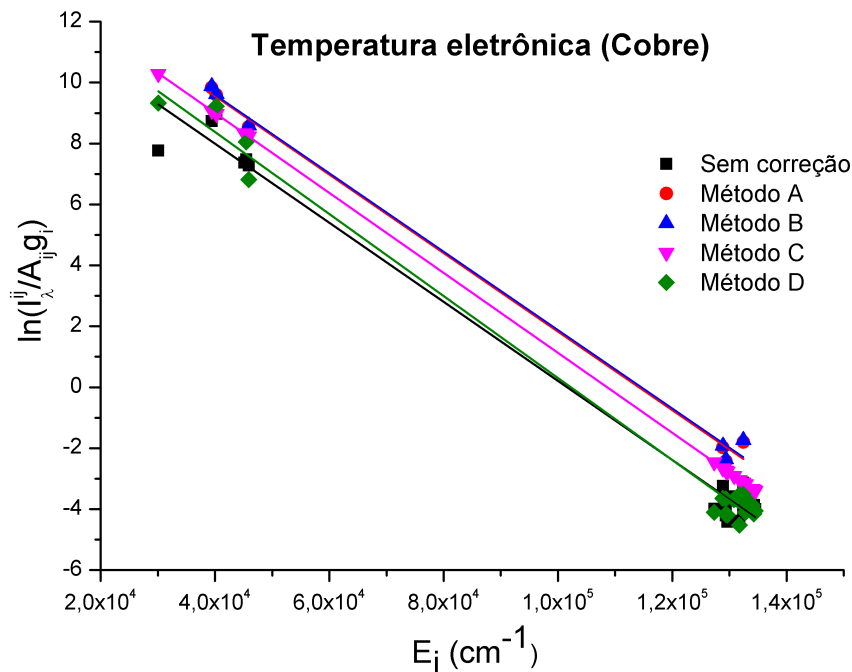
7.2.3 Cálculo da temperatura eletrônica

A temperatura foi inicialmente quantificada utilizando-se a intensidade sem correção de autoabsorção. Após obter seu resultado ela foi utilizada como parâmetro para calcular os coeficientes de autoabsorção das transições. Utilizando-se os valores corrigidos das intensidades

com o respectivo método empregado (A, B, C e D), após foi realizado os cálculos da temperatura eletrônica para cada um dos métodos aqui empregados. A determinação da temperatura em todos os casos foi realizada por meio do gráfico de Saha-Boltzmann.

A Figura (7.2.3) apresenta os ajustes realizados no gráfico Saha-Boltzmann após as correções de autoabsorção.

Figura 7.2.3 – Diagrama Saha-Boltzmann da amostra de Cobre



Os valores das temperaturas calculadas estão na Tabela (7.2.2).

Tabela 7.2.2 – Resultados da temperatura eletrônica sem e com a correção de autoabsorção da intensidade.

Sem correção		Método A		Método B		Método C		Método D	
Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$
0.92	0.05	0.93	0.02	0.929	0.02	0.87	0.00	0.88	0.04

Nota-se que as temperaturas não sofrem alteração significativa nas três análises iniciais, mas nas duas últimas pode-se verificar que a temperatura apresentou uma pequena atenuação, isso se deve ao aumento da intensidade das transições devido a correção, isso provoca mudança na disposição das ordenadas e consequente indicando um grau de agitação menor dos elétrons do plasma.

7.2.4 Correção de autoabsorção

A partir dos coeficientes de autoabsorção calculados as intensidades foram corrigidas de acordo com a descrição de cada método.

Tabela 7.2.3 – Valores do coeficiente de autoabsorção (SA) do método A, B e C sobre as linhas de Cu I e II

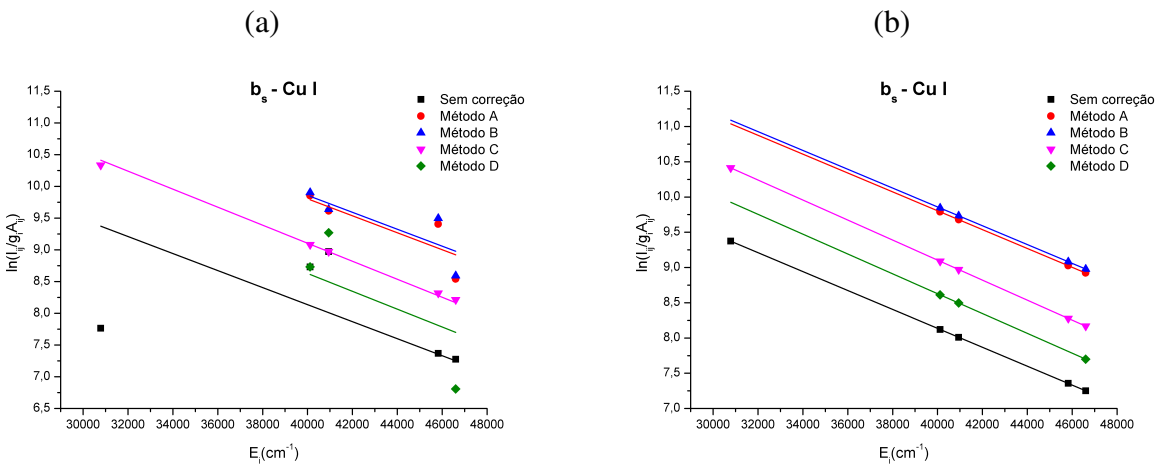
Íon	$\lambda(nm)$	SA			Método D		
		(Método A)	(Método B)	(Método C)	kl	I_1/I_2	(ii)
Cu I	218.172	0.01	0.01	0.39	102.5	4.55	9.97
Cu I	244.164	0.23	0.23	1.00	4.2	0.46	0.62
Cu I	249.215	0.08	0.08	0.70	12.9	1.00	1.00
Cu I	282.437	0.06	0.06	0.39	17.8	0.98	0.61
Cu I	324.754	0.00	0.00	0.08	313.7	19.04	7.07
Cu II	219.227	0.01	0.01	0.68	100.4	0.96	1.11
Cu II	224.700	0.01	0.01	0.64	98.1	1.00	1.00
Cu II	236.989	0.04	0.04	1.00	22.6	0.27	0.21

7.2.5 Determinação do coeficiente linear no gráfico de Boltzmann

O coeficiente linear para cada espécie atômica (neutra e uma vez ionizada) é determinado ao fixar o valor do coeficiente angular obtido pelo valor da temperatura eletrônica e inserir os dados da ordenada e abscissa no gráfico de Boltzmann. Ao realizar o fit obtém-se o valor de b_s .

As Figuras (7.2.4) e (7.2.4) apresentam em (a) o ajuste experimental do valor de b_s sem a correção das coordenadas e em (b) o ajuste com a correção das coordenadas do gráfico de Boltzmann para as linhas de Cu I e II, respectivamente.

Figura 7.2.4 – gráfico de Boltzmann de Cu I sem ajuste (a) e com o ajuste (b)

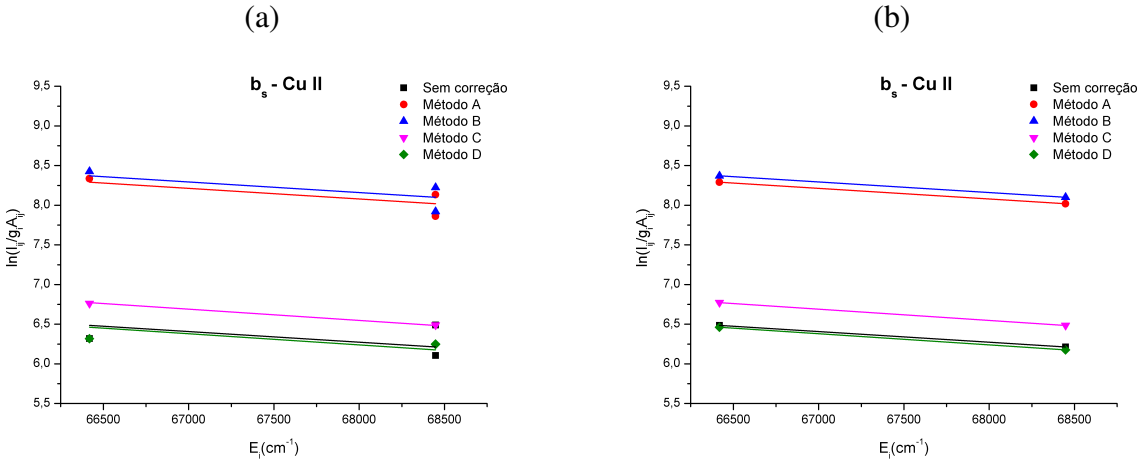


Na Tabela (7.2.4) estão os valores do coeficiente angular (a) e linear (b_s) dos ajustes realizados em cada uma das análises para Cu I e II.

Tabela 7.2.4 – Coeficiente linear (b_s) do ajuste gráfico de Boltzmann

	Análise 1	Análise 2	Análise 3	Análise 4	Análise 5
b_s (I)	13.503 ± 0.440	15.157 ± 0.157	15.200 ± 0.156	14.784 ± 0.022	14.259 ± 0.484
b_s (II)	15.395 ± 0.139	17.177 ± 0.081	17.239 ± 0.081	16.202 ± 0.016	15.810 ± 0.072

Figura 7.2.5 – gráfico de Boltzmann de Cu II sem ajuste (a) e com o ajuste (b)



7.2.6 Cálculo do A_{ik}

A quantificação da probabilidade de transição eletrônica (A_{ik}) foi realizada pelo ajuste do gráfico de Boltzmann e pelo método que utiliza uma linha espectral como referência.

Tabela 7.2.5 – Resultados de A_{ik} das transições de Cu I e II pelo gráfico de Boltzmann, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.

Análise de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$								Erro (%)				
Íon	$\lambda(\text{nm})$	A_{ik} NIST	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Cu I	244.164	0.020	0.053	0.019	0.018	0.020	0.044	162	6	9	0.1	117
Cu I	249.215	0.028	0.051	0.030	0.030	0.028	0.031	84	7	6	0.6	13
Cu I	282.437	0.078	0.080	0.053	0.053	0.082	0.032	2	32	32	4.6	59
Cu II	219.227	2.800	2.513	3.137	3.168	2.815	3.014	10	12	13	0.5	8
Cu II	224.700	3.300	2.791	3.452	3.486	3.266	2.857	15	5	6	1.0	13
Cu II	236.989	0.530	0.699	0.452	0.443	0.533	0.569	32	15	16	0.5	7

Na Tabela (7.2.5) estão os resultados obtidos para a probabilidade de transição eletrônica por meio do gráfico de Boltzmann em comparação com os valores conhecidos no NIST para Cu I e II, respectivamente.

Utilizou-se as linhas Cu I - 244.164 nm e Cu II - 236.989 nm como linhas de referência para quantificar A_{ik} . Os resultados obtidos estão na tabela (7.2.6).

Pode-se notar que as correções dadas pelos métodos A, B e C apresentaram bons ajustes sobre o valor de A_{ik} , em contrapartida, para algumas transições o método D apresentou erro

Tabela 7.2.6 – Resultados de A_{ik} das transições de Cu I e II pelo método da linha de referência, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.

Análise de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$								Erro (%)				
Íon	λ	Aik NIST	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Cu I	218.172	0.990	0.384	1.547	1.647	1.028	*	61	56	66	3.9	*
Cu I	249.215	0.028	0.020	0.032	0.033	0.028	0.014	30	14	17	0.6	48
Cu I	282.437	0.078	0.031	0.057	0.058	0.082	0.015	61	27	25	4.5	81
Cu I	324.754	1.395	0.107	*	*	1.288	*	92	*	*	7.6	*
Cu II	219.227	2.800	1.906	3.675	3.789	2.800	2.810	32	31	35	0.0	0
Cu II	224.700	3.300	2.117	4.044	4.169	3.248	2.663	36	23	26	1.6	19

percentual maior que 50 %.

7.2.7 Conclusão

As correções de autoabsorção apresentaram eficiência em praticamente todas as transições eletrônicas analisada de Cu I e II. Nota-se que o erro percentual do valor de A_{ik} é maior naquelas que possuem uma diferença de energia entre os níveis inferior e superior em torno de 4 eV.

Ao estudar essa amostra, observou-se que a análise do elemento é melhor quando há mais linhas persistentes, que são as que continuam presentes no espectro óptico ao se diminuir infinitamente a concentração. Geralmente, as linhas ressonantes são persistentes.

Os dois métodos de determinação da probabilidade de transição eletrônica foram eficientes para calcular A_{ik} . O método de determinação pela linha de referência apresentou maior desvio de A_{ik} em seus resultados, mas destaca-se que a correção pelo método C indicou bons resultados com erros menores que 10 % tanto no gráfico de Boltzmann como pela linha de referência.

Capítulo 8

CF-LIBS

Neste capítulo estão os resultados da concentração atômica da liga de cobalto e ferro ($\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$) e das nanoestruturas de CFO obtidas por deposição a laser em diferentes condições de pressão.

8.1 Liga $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ 99.99 % de pureza

A amostra de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ (ver Figura (8.1.1)) analisada nesse trabalho foi cedida pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e foi produzida pela empresa AJA internacional, com uma pureza de 99,99%, cuja identificação é Lot: AMX4852/AMX3208, JOB: 15530. O experimento foi realizado com uma energia de 130 mJ, o tempo de aquisição de 2 μs após a formação do plasma em uma janela temporal de 200 ns com total um de 100 disparos com 10 Hz de frequência.

O presente estudo consiste em verificar a influência de diferentes métodos de correção da autoabsorção e analisar seus efeitos sobre os resultados da concentração pelo método CF-LIBS.

8.1.1 Concentração atômica

A concentração da liga de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ foi quantificada com a técnica CF-LIBS. Utilizou-se linhas persistentes de Co e Fe para realizar os estudos. Analisou-se primeiramente a concentração dos elementos sem aplicar correção de autoabsorção e depois empregou-se os métodos A, B, C e D para realizar a análise da influência da correção sobre os resultados.

No quadro (8.1.1) e (8.1.2) estão as informações das linhas de Co I-II e Fe I-II, que foram identificadas no experimento e os dados necessários para realizar a correção de autoabsorção para cada transição.

Figura 8.1.1 – Amostra de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ 

Tabela 8.1.1 – Informações espectroscópicas de Co I e II

Íon	range	$\lambda(\text{nm})$	$A_{ik}(10^8)$	Acc	g	E_i (eV)	E_k (eV)
Co I	VIS	351.835	1.600	C	4	1.049007	4.571933
Co I	VIS	384.547	0.460	C+	10	0.922741	4.145997
Co I	VIS	389.408	0.690	C	8	1.049007	4.232026
Co I	VIS	399.531	0.250	C+	10	0.922741	4.025114
Co II	UV	228.616	3.300	B+	13	0.415408	5.836989
Co II	UV	230.786	2.600	B	11	0.499531	5.870137
Co II	UV	231.707	1.900	C+	9	2.728811	8.078072
Co II	UV	232.432	0.780	B+	7	0.499531	5.832106
Co II	UV	236.380	2.100	B+	9	0.499531	5.743051
Co II	UV	237.863	1.900	B+	9	0.415408	5.626248
Co II	UV	239.739	2.400	C+	7	1.216640	6.386707
Co II	UV	254.195	0.700	C+	7	1.327664	6.203717
Co II	UV	258.033	2.090	B+	11	1.216640	6.020183

8.1.2 Densidade eletrônica

A densidade eletrônica foi calculada por meio do alargamento da linha $H_\alpha = 656.3$ nm, pois este método apresenta melhor precisão que os demais. O valor calculado para o alargamento $\Delta\lambda_{stark}^{H_\alpha}$ foi de $1.71 \text{ nm} \pm 0.06 \text{ nm}$.

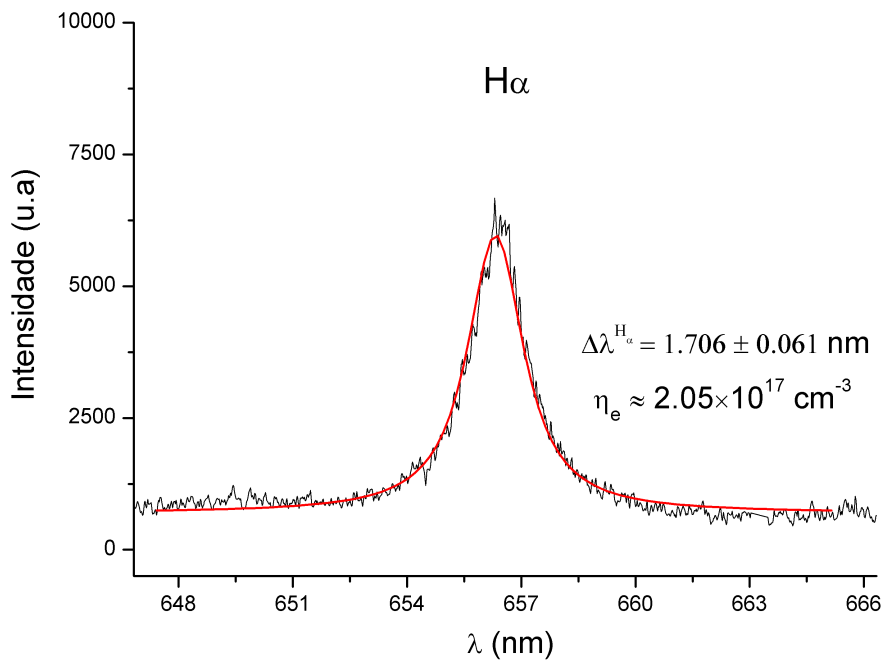
Portanto, o valor obtido para a densidade utilizando-se (5.2.2) foi:

$$\eta_e \approx (2.05 \pm 0.09) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad (8.1.1)$$

A Figura (8.1.2) apresenta o ajuste realizado sobre a linha H_α .

Tabela 8.1.2 – Informação das linhas espectrais de Fe I e II

Íon	$\lambda(nm)$	$Aik(x10^8)$	Acc	gk	E_i (eV)	E_k (eV)
Fe I	358.119	1.02	A	13	0.85900	4.32010
Fe I	374.948	0.76	A	9	0.91460	4.220362
Fe I	382.042	0.67	A	9	0.85900	4.10337
Fe I	385.991	0.10	A	9	0.00000	3.21111
Fe I	404.581	0.86	A	9	1.48486	4.54851
Fe I	438.354	0.50	A	11	1.48486	4.31247
Fe II	239.563	2.59	B+	10	0.04771	5.22157
Fe II	258.588	0.89	B+	8	0.00000	4.79324
Fe II	259.940	2.35	B+	10	0.00000	4.76831
Fe II	260.709	1.73	B+	4	0.08278	4.83702
Fe II	275.574	2.15	B	10	0.98633	5.48414

Figura 8.1.2 – Ajuste da linha H_α presente no plasma da liga de $Co_{70}Fe_{30}$.

8.1.3 Cálculo da temperatura eletrônica

A determinação da temperatura (T_e) foi realizada por meio do gráfico de Saha-Boltzmann. Inicialmente, ela foi quantificada utilizando-se a intensidade sem correção de autoabsorção, após obter seu resultado ela foi utilizada como parâmetro inicial para calcular os coeficientes de autoabsorção das transições de acordo com cada análise. Utilizando-se os valores corrigidos das intensidades com o respectivo método (A, B, C e D) foi novamente realizado os ajustes para calcular a temperatura eletrônica.

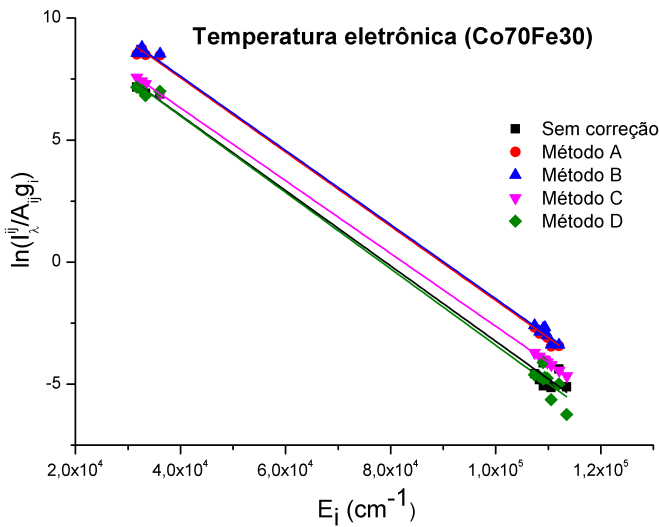
As temperaturas calculadas estão presentes na tabela (8.1.3).

Tabela 8.1.3 – Resultados da temperatura eletrônica sem e com a correção de autoabsorção da intensidade.

Sem correção		Método A		Método B		Método C		Método D	
Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$	Te(eV)	$\sigma(Te)$
0.80	0.01	0.82	0.01	0.82	0.01	0.83	0.00	0.79	0.02

Nota-se que dentro da faixa de incerteza, as temperaturas são iguais em todos as análises, salvo no método C. Somente nesta análise a temperatura apresentou ser um pouco maior.

Figura 8.1.3 – Diagrama de Saha-Boltzmann da liga Co₇₀Fe₃₀



A Tabela (8.1.4) apresenta os valores da função partição (Q_s), o coeficiente (b_s) e o fator de normalização F das análises 1, 2, 3, 4 e 5.

A análise 1 foi realizada sem empregar nenhum método de correção de autoabsorção e as análises 2, 3, 4 e 5 utilizou-se os métodos A, B, C e D, respectivamente, para corrigir as intensidades das linhas espectrais.

Na Tabela (8.1.5) estão os resultados referentes à densidade de Co e Fe da liga analisada. Observa-se que em todas as análises a concentração apresentou valores próximos ao certificado.

Nota-se que as concentrações parciais dos átomos neutros e uma vez ionizado apresentam uma pequena diferença entre as análises, contudo, a concentração atômica total converge para o valor certificado da referida amostra.

A Figura (8.1.4) apresenta o gráfico com os percentuais de cobalto e ferro presentes na liga em função das análises 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente.

Observa-se que os métodos de correção da autoabsorção das intensidades se mostraram eficientes para realizar os cálculos da concentração dos átomos de Co e Fe presentes na liga.

Tabela 8.1.4 – Ajuste CF-LIBS da liga $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$

	Espécie	$Q_s(T)$	b_s	$Q_s(T)e^{b_s}$	F
Análise 1	Co I	56.13	11.609	6.18×10^6	2.87×10^5
	Co II	47.62	12.590	14.00×10^6	
	Fe I	53.16	11.360	4.56×10^6	
	Fe II	63.16	11.060	4.02×10^6	
Análise 2	Co I	57.05	13.760	54.00×10^6	1.74×10^6
	Co II	48.2	14.199	70.00×10^6	
	Fe I	54.41	12.999	24.10×10^6	
	Fe II	63.9	12.878	25.00×10^6	
Análise 3	Co I	57.13	13.814	57.10×10^6	1.83×10^6
	Co II	48.25	14.267	75.80×10^6	
	Fe I	54.52	13.0065	24.30×10^6	
	Fe II	63.96	12.927	26.30×10^6	
Análise 4	Co I	60.44	11.859	85.50×10^6	3.81×10^5
	Co II	50.24	12.846	19.10×10^6	
	Fe I	59.1	11.578	6.31×10^6	
	Fe II	66.59	11.044	4.17×10^6	
Análise 5	Co I	49.39	12.365	11.60×10^6	3.28×10^5
	Co II	43.14	12.494	11.50×10^6	
	Fe I	44.43	11.771	5.76×10^6	
	Fe II	57.59	11.146	3.99×10^6	

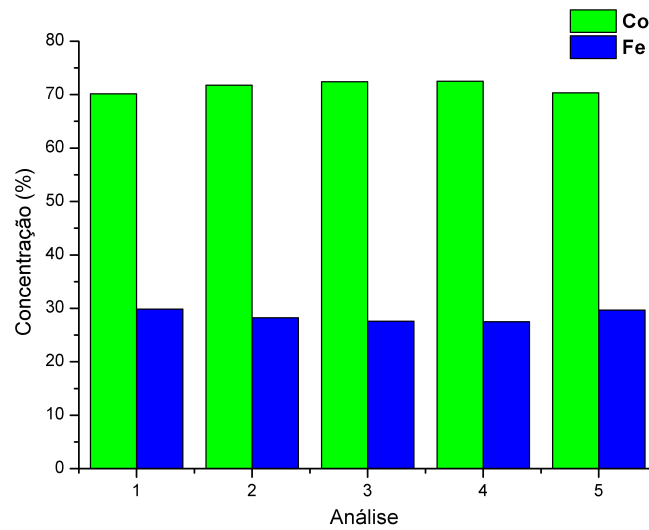
Tabela 8.1.5 – Resultado da concentração da liga $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ nas diferentes análises.

	Concentração %				Total %	
	Co I	Co II	Fe I	Fe II	Co	Fe
Análise 1	21.50	48.64	15.88	13.98	70.14	29.86
Análise 2	31.06	40.70	13.84	14.40	71.76	28.24
Análise 3	31.12	41.31	13.23	14.34	72.43	27.57
Análise 4	22.44	50.06	16.56	10.95	72.49	27.51
Análise 5	35.25	35.06	17.53	12.16	70.31	29.69

8.1.4 Conclusão

O estudo realizado sobre a concentração da liga de $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ mostrou que todos os métodos de correção de autoabsorção aqui analisados tiveram resultados próximos ao valor certificado da referida liga. O maior desvio ocorreu para análise 1, sem correção da intensidade.

De acordo com os resultados, o emprego de qualquer umas das correções permite obter o valor da concentração com uma diferença percentual média de 2.03% do valor certificado.

Figura 8.1.4 – Concentração da liga $\text{Co}_{70}\text{Fe}_{30}$ 

8.2 Nanoestrutura de CFO

As nanoestruturas foram produzidas pelo doutorando Rodrigo Dias dos Santos. Os filmes finos e nanopartículas de CFO foram depositados sobre os substratos de Si (100) por deposição com laser pulsado (PLD) usando um laser Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) com duração do pulso de 10 ns, taxa de repetição de 10 Hz e energia por área de 37 J/cm^2 . As deposições foram realizadas à temperatura ambiente a partir de um alvo de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) que possui diâmetro de 51 mm e pureza de 99.99 %, foram usadas em diferentes condições de deposição: vácuo (10^{-6} Torr) e pressões de O_2 (0.1 e 1.0 Torr). Em todas as deposições a distância entre o alvo e o substrato foi mantida fixa no valor de 4.3 cm.

As massas de CFO depositadas foram obtidas através de uma balança de quartzo que foi colocada dentro da câmara do PLD, fazendo o papel dos substratos e seguindo as mesmas condições de deposições, ou seja, 4.3 cm do alvo e sob as mesmas pressões utilizadas.

O alvo é inserido no porta-alvo e o conjunto colocado no braço do motor responsável por girar e transladar os alvos dentro da câmara de PLD. Uma vez que o laser esteja focalizado na região de interesse inicia-se a limpeza utilizando-se o próprio laser.

Para efetuar a limpeza, o alvo foi posto para girar, através do software que controla os motores, numa taxa de $10^\circ/\text{s}$ e o laser foi disparado com energia máxima por um período de 72 s, para realizar dois ciclos de rotação (SANTOS, 2022).

Figura 8.2.1 – Aparato experimental para produção de nanopartículas por PLD



Fonte: DIAS, Rodrigo. 2022.

8.2.1 Análise da nanoestrutura por meio de LIBS

O estudo das nanoestruturas de CFO foi realizado em atmosfera de ar e com o emprego de baixa energia no laser para que não houvesse atomização do substrato usado para realizar as deposições. A energia foi determinada a partir das análises dos espectros gerados do substrato de Silício (Si) sem a deposição de CFO (ver Figura (8.2.2 - a) para avaliar o máximo de energia a ser empregado no experimento de modo que não houvesse a excitação de muitas linhas espectrais de Si. Variando-se a energia de 20 a 80 mJ, a faixa de energia que apresentou o comportamento desejado compreendeu de 40 a 50 mJ, como os espectros gerados com energias superiores a 50 mJ apresentaram o surgimento de algumas transições eletrônicas de Si foi empregada uma energia de 45 mJ para obter o espectro da nanoestruturas depositada sobre o substrato (8.2.2 - b).

A Figura (8.2.3) apresenta o espectro na região ultravioleta (UV - 180 a 340 nm) e visível (VIS - 280 a 700 nm) obtido pela técnica LIBS com um tempo de atraso de 2 μ s, janela de 250 ns, frequência de 10 Hz e um total de 20 aquisições aplicada a amostra com deposição por PLD.

A Tabela (8.2.1) apresenta as linhas espectrais de Co e Fe identificadas nas amostras.

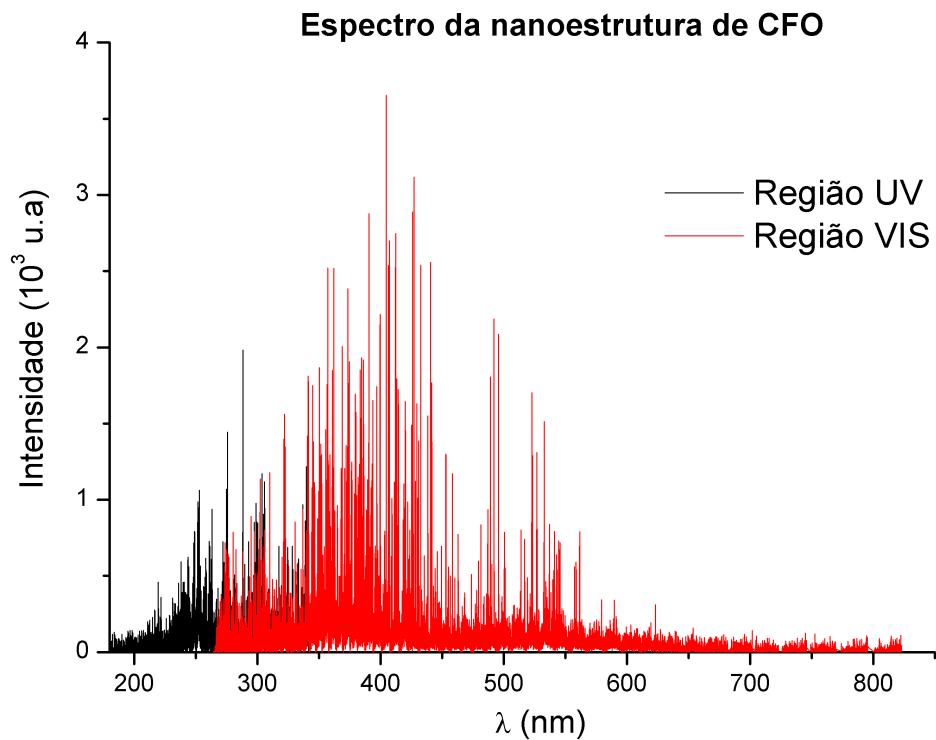
8.2.2 Densidade e temperatura eletrônica

Nos experimentos realizados não apareceu a linha H_{α} , desse modo, a densidade eletrônica foi calculada utilizando-se a linha espectral Fe II - 260.709 nm a partir da relação (5.2.5). O valor do parâmetro de impacto eletrônico $\omega_s(T)$ da linha utilizada é de 0.0046 nm (ARAGÓN; VEGA;

Figura 8.2.2 – Substrato de Silício sem deposição de nanoestrutura (a) e com deposição (b).



Figura 8.2.3 – Espectro UV e VIS da nanoestrutura de CFO em 1 Torr de pressão de O_2 .



AGUILERA, 2011). Na tabela (8.2.2) estão os resultados obtidos das densidades eletrônicas nos experimentos em vácuo, 0.1 e 1 Torr de pressão de O_2 .

A temperatura eletrônica foi calculada pela inclinação da reta no gráfico de Saha-Boltzmann utilizando-se as linhas persistentes de Co e Fe. Na Tabela (8.2.3) estão os resultados obtidos.

Observa-se na Tabela (8.2.3) que as temperaturas eletrônicas são aproximadamente iguais

Tabela 8.2.1 – Linhas de Co e Fe identificadas no experimento.

Elemento	Amostra	λ (nm)					
Co I	Vácuo	351.835	384.547	399.531			
	0.1 Torr	351.835	384.547	399.531			
	1 Torr	351.835	384.547	389.408	399.531		
Co II	Vácuo	236.380	258.033				
	0.1 Torr	231.160	237.863				
	1 Torr	228.616	230.786	231.160	236.380	237.863	
Fe I	Vácuo	374.948	385.991	404.582	438.354		
	0.1 Torr	404.581	438.354				
	1 Torr	358.119	374.949	382.042	385.991	404.581	438.354
Fe II	Vácuo	258.588	259.940	260.709	275.574		
	0.1 Torr	260.709	275.573				
	1 Torr	258.588	259.837	259.940	260.709	275.574	

Tabela 8.2.2 – Resultados da densidade eletrônica das nanoestruturas em vácuo, 0.1 e 1 Torr de pressão de O_2 .

Experimento	$\eta_e (10^{17} cm^{-3})$	$\sigma_{\eta_e} (10^{17} cm^{-3})$
Vácuo	6.05	0.01
0.1 Torr	2.52	0.03
1 Torr	2.33	0.02

Tabela 8.2.3 – Resultados da temperatura eletrônica em vácuo, 0.1 e 1 Torr de pressão de O_2 .

	Sem correção		Método A		Método B		Método C		Método D	
Experimento	T_e	σ_{T_e}	T_e	σ_{T_e}	T_e	σ_{T_e}	T_e	σ_{T_e}	T_e	σ_{T_e}
Vácuo	0.70	0.01	0.72	0.01	0.72	0.02	0.70	0.00	0.70	0.02
0.1 Torr	0.70	0.01	0.75	0.01	0.75	0.01	0.70	0.00	0.70	0.01
1 Torr	0.66	0.01	0.69	0.01	0.69	0.01	0.72	0.03	0.65	0.01

em cada um dos experimentos. Contudo, no experimento com 0.1 Torr a temperatura apresentou valores maiores em relação as demais. Um possível motivo disso ocorrer é que a análise da temperatura eletrônica fica com certa imprecisão devido a quantidade diferente de linhas espectrais de Fe I e II, nas três análises (vácuo, 0.1 e 1 Torr de pressão de O_2), pois a deposição de nanoestruturas adsorvidas no substrato possuem configurações diferentes e, desse modo, a ablação laser pode ter ocorrido em regiões com menor deposição comparadas as outras e isso interferiu nos resultados da temperatura. No apêndice (D) estão algumas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas pelo doutorando Rodrigo Dias, que produziu os filmes e nanoestruturas analisadas aqui neste trabalho.

8.2.3 Análise das concentrações nas nanoestruturas de CFO

A concentração de átomos de cobalto e ferro presentes nas nanoestruturas foram calculadas pela técnica CF-LIBS. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela (8.2.4).

Tabela 8.2.4 – Resultados da concentração de Co e Fe sem e com a correção de autoabsorção da intensidade.

	Sem correção		Método A		Método B		Método C		Método D	
Experimento	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe	Co	Fe
Vácuo	47.2	52.8	47.8	52.2	50.3	50.3	40.3	59.7	48.3	51.7
0.1 Torr	50.4	49.6	52.3	47.7	53.4	46.6	45.3	54.7	47.3	52.7
1 Torr	46.5	53.5	46.5	53.5	47.9	52.1	47.3	52.7	44.8	55.2

8.2.4 Considerações finais

O presente estudo teve a intenção de identificar os átomos presentes nas nanoestruturas depositadas por PLD e realizar a quantificação da densidade de cobalto e ferro da ferrita de cobalto utilizada para gerar as deposições. A técnica LIBS mostrou ser capaz de detectar linhas espectrais em nanoestruturas e possibilitou empregar o método CF-LIBS para quantificar as concentrações desejadas.

No experimento em 0.1 Torr apareceu apenas algumas linhas de Fe I (404.581 e 438.354 nm) e Fe II (260.709 e 275.574 nm) isso impacta a acurácia dos resultados, principalmente ao empregar o método C, pois ao reduzir o número de transições minimiza a quantidade de opções de escolha para a linha de referência que tenha baixa possibilidade de não apresentar autoabsorção.

Observou-se que a densidade de cobalto e ferro são próximas de 50 % em quase todas as análises realizadas, contudo, na análise com o método C, a densidade de ferro apresentou um valor de quase 60 % com a amostra cuja deposição foi realizada no vácuo. Esse resultado é o mais coerente com o esperado, pois a quantidade entre ferro e cobalto em CoFe_2O_4 é de 2/3 de Fe e 1/3 de Co. O baixo valor de energia que foi necessário utilizar no laser não produziu linhas com um bom perfil para realizar as integrais e isso afetou os resultados. Portanto, é recomendável investigar a concentração empregando um tempo maior de deposição para permitir o uso de mais energia no laser.

Em todos os experimentos analisados, não apareceu transições do átomo de Oxigênio. Desse modo, quantificou-se apenas os átomos de Cobalto e Ferro. Acredita-se que o baixo valor de energia do laser não foi capaz de gerar transições de Oxigênio, além disso, devido o átomo de Oxigênio ser leve pode ter ocasionado sua ejeção, mas não sua adsorção no substrato. Portanto, é interessante aperfeiçoar a análise e associar outras técnicas como a fluorescência de raios X (XRF) ou *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) para identificação química das amostras.

Capítulo 9

Considerações Finais

A utilização da técnica conhecida pelo acrônimo LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) foi empregada para analisar a deposição de nanoestruturas sobre substratos com a técnica PLD (*Pulsed Laser Deposition*). A técnica LIBS é muito versátil e possui muitas aplicações importantes no campo da espectroscopia possibilitando determinar diversos parâmetros necessários no estudo da composição química e física de estruturas em escalas nanométricas e de ordens maiores.

Associado aos resultados das intensidades da radiação emitida a partir das transições eletrônicas a técnica CF-LIBS possibilitou quantificar o valor da concentração atômica, resultando em valores bem próximos ao valor certificado da amostra de Co₇₀Fe₃₀, isso dá suporte e confiabilidade na técnica. Por meio dessa metodologia estimou-se a concentração de átomos de Co e Fe depositados na formação de nanoestruturas em diferentes condições de pressão de O₂.

As concentrações atômicas relativa dos átomos de cobalto e ferro nas nanoestruturas apresentaram um fator de 50 %. De acordo com os resultados, a variação de pressão não influenciou na densidade de átomos identificados no plasma, contudo, em 1 Torr de pressão as linhas espectrais estavam mais bem definidas. A necessidade de baixos valores de energia na realização da análise impacta na obtenção de um bom perfil de linha de transição e, portanto, afeta os resultados de temperatura eletrônica, mas apesar disso, foi possível realizar as quantificações de interesse.

Um resultado obtido é que em todos os experimentos analisados, não apareceu transições do átomo de Oxigênio. Desse modo, quantificou-se apenas os átomos de Cobalto e Ferro. Acredita-se que o baixo valor de energia do laser não foi capaz de gerar transições de Oxigênio ou então devido Oxigênio ser leve pode ter ocasionado sua ejeção, mas não sua adsorção no substrato. Portanto, verifica-se que é interessante aperfeiçoar a análise e associar outras técnicas como a fluorescência de raios X (XRF) ou *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) para identificação química das amostras.

Outro ponto relevante do trabalho foi a comparação entre diferentes métodos para a correção da intensidade em função do fenômeno de autoabsorção. Neste trabalho considerou-se que os valores de A_{ik} das linhas de cada amostra fossem desconhecidos e analisou-se os efeitos de cada método de correção da autoabsorção sobre a intensidade e avaliou-se os erros percentuais de cada um sobre o valor da probabilidade de transição eletrônica encontrado na literatura para a referida linha.

Os métodos A (5.1.1) e B (5.1.2) são bastante utilizados, eles apresentam pouca variação no valor do coeficiente de autoabsorção (SA), a distinção entre eles está em que o método B leva em conta a emissão estimulada coeficiente de absorção (k). Devido a semelhança, os resultados obtidos nos experimentos apresentaram praticamente mesmos valores e com bons ajustes em relação aos dados de A_{ik} na literatura.

O método C (5.1.3) apresentou valores bem próximos aos encontrados na literatura no experimento para quantificar os valores da probabilidade de transição eletrônica e apresenta certa facilidade de análise pois depende apenas de uma linha de referência que seja de baixo valor A_{ik} e alto valor da energia do estado superior. Contudo, essa técnica fica prejudicada quando não há muitas linhas de mesma espécie para poder comparar e escolher uma que apresente os comportamentos desejados.

No método D (5.1.4), também conhecido por método da razão das intensidades, é um método bastante utilizado também, principalmente em análises em que há várias transições de um mesmo multiplete, possibilitando identificar com certa facilidade linhas absorvidas e também realizar a correção de intensidade devido a autoabsorção.

A concentração atômica é dependente da densidade, temperatura eletrônica e dos ajustes no gráfico de Boltzmann para cada espécie química, e nota-se que ao empregar as correções de acordo com cada método os resultados obtidos apresentaram poucas variações, isso decorre da pequena alteração nos valores da temperatura eletrônica.

Além disso, o método de determinação da probabilidade eletrônica por meio do gráfico de Boltzmann apresenta poucas dificuldades em seu processo de análise. Destaca-se o cuidado em escolher linhas espectrais que não sejam ressonantes ou que a diferença de energia entre os níveis superior e inferior não sejam muito altos, pois a possibilidade dessas transições serem autoabsorvidas aumentam.

Referências

ABERKANE, S. M.; SAFI, A.; BOTTO, A.; CAMPANELLA, B.; LEGNAIOLI, S.; POGGIALINI, F.; RANERI, S.; REZAEI, F.; PALLESCHI, V. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of spectral fundamental parameters. *Applied Sciences*, v. 10, n. 14, 2020. ISSN 2076-3417. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2076-3417/10/14/4973>>. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 42.

AGUILERA, J.; ARAGÓN, C. Multi-element saha-boltzmann and boltzmann plots in laser-induced plasmas. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 62, n. 4, p. 378–385, 2007. ISSN 0584-8547. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854707000924>>. Citado na página 39.

ARAGÓN, C.; VEGA, P.; AGUILERA, J. A. Stark width measurements of Fe II lines with wavelengths in the range 260–300 nm. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 44, n. 5, p. 055002, feb 2011. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/44/5/055002>>. Citado na página 74.

BELLAN, P. M. *Fundamentals of Plasma Physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006. Citado na página 21.

BITTENCOURT, J. A. *Fundamentals of plasma physics*. 3. ed. [S.l.: s.n.], 2004. ISBN 978-1-4419-1930-4. Citado na página 21.

BORDUCHI, L. C. L.; MILORI, D. M. B. P.; VILLAS-BOAS, P. R. Study of the effects of detection times in laser-induced breakdown spectroscopy and missed variation of plasma parameters with gate width. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 191, p. 106409, 2022. ISSN 0584-8547. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854722000532>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 33.

BORGES, F. de O. *Contribuição para o Estudo Teórico-Experimental de Sistemas Atômicos Complexos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Niterói, 2007. Citado 5 vezes nas páginas 24, 27, 28, 34 e 39.

BORGES, F. de O.; OSPINA, J. U.; CAVALCANTI, G. de H.; FARIAS, E. E.; ROCHA, A. A.; FERREIRA, P. I. L. B.; GOMES, G. C.; MELLO, A. Cf-libs analysis of frozen aqueous solution samples by using a standard internal reference and correcting the self-absorption effect. *J. Anal. At. Spectrom.*, The Royal Society of Chemistry, v. 33, p. 629–641, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C7JA00299H>>. Citado na página 44.

BREDICE, F.; BORGES, F.; SOBRAL, H.; VILLAGRÁN-MUNIZ, M.; ROCCO, H. D.; CRISTOFORRETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCHI, V.; PARDINI, L.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E. Evaluation of self-absorption of manganese emission lines in laser induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, p. 1294–1303, 05 2006. Citado na página 37.

BREDICE, F.; BORGES, F.; SOBRAL, H.; VILLAGRÁN-MUNIZ, M.; Di Rocco, H.; CRISTOFORRETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCHI, V.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E. Measurement of stark broadening of mn i and mn ii spectral lines in plasmas used for laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 62, n. 11, p. 1237–1245, 2007. ISSN 0584-8547. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854707003369>>. Citado na página 39.

BREDICE, F. O.; ROCCO, H. O. D.; SOBRAL, H. M.; VILLAGRÁN-MUNIZ, M.; PALLESCHI, V. A new method for determination of self-absorption coefficients of emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy experiments. *Appl. Spectrosc.*, Optica Publishing Group, v. 64, n. 3, p. 320–323, Mar 2010. Disponível em: <<https://opg.optica.org/as/abstract.cfm?URI=as-64-3-320>>. Citado na página 34.

CALLIES, G.; BERGER, P.; HUGEL, H. Time-resolved observation of gas-dynamic discontinuities arising during excimer laser ablation and their interpretation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 28, n. 4, p. 794, apr 1995. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/28/4/026>>. Citado na página 25.

CAVALCANTI, G.; TEIXEIRA, D.; LEGNAIOLI, S.; LORENZETTI, G.; PARDINI, L.; PALLESCHI, V. One-point calibration for calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy quantitative analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 87, p. 51–56, 09 2013. Citado na página 45.

CHEN, F. F. *Introduction*. Cham: Springer International Publishing, 2016. 1–18 p. ISBN 978-3-319-22309-4. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-22309-4_1>. Citado na página 21.

CIUCCI, A.; CORSI, M.; PALLESCHI, V.; RASTELLI, S.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, v. 53, p. 960 – 964, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 44.

COOPER, J. Plasma spectroscopy. *Reports on Progress in Physics*, v. 29, n. 1, p. 35, jan 1966. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/29/1/302>>. Citado na página 24.

COSTA, L. S. M. da. *Optimização do processo de deposição por laser pulsado de nanopartículas de Si/Ge: estudo da pluma de plasma por espectroscopia óptica de emissão*. Tese (Doutorado) — Universidade do Minho Escola de Ciências, Niterói, 2009. Citado na página 32.

CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Basics of the LIBS Plasma*. John Wiley and Sons, Ltd, 2006. 23-52 p. ISBN 9780470093016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0470093013.ch2>>. Citado 6 vezes nas páginas 18, 23, 25, 31, 48 e 49.

CRISTOFORRETTI, G.; De Giacomo, A.; DELL'AGLIO, M.; LEGNAIOLI, S.; TOGNONI, E.; PALLESCHI, V.; OMENETTO, N. Local thermodynamic equilibrium in laser-induced breakdown spectroscopy: Beyond the mcwhirter criterion. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic*

Spectroscopy, v. 65, n. 1, p. 86–95, 2010. ISSN 0584-8547. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854709003541>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

DONG, J.; LIANG, L.; WEI, J.; TANG, H.; ZHANG, T.; YANG, X.; WANG, K.; LI, H. A method for improving the accuracy of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (cf-libs) using determined plasma temperature by genetic algorithm (ga). *J. Anal. At. Spectrom.*, The Royal Society of Chemistry, v. 30, p. 1336–1344, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4JA00470A>>. Citado na página 36.

El Sherbini, A.; El Sherbini, T.; HEGAZY, H.; CRISTOFORETTI, G.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCHI, V.; PARDINI, L.; SALVETTI, A.; TOGNONI, E. Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 60, n. 12, p. 1573–1579, 2005. ISSN 0584-8547. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854705003101>>. Citado na página 34.

EUROPE, Q. D. Iccd cameras and detectors for time-resolved imaging and spectroscopy. 2023. Disponível em: <<https://qd-europe.com/at/en/product/iccd-cameras-and-detectors-for-time-resolved-imaging-and-spectroscopy/>>. Citado na página 49.

FABRIS, F. *Caracterização de nanoestruturas de CoFe₂O₄ produzidas por ablação por laser e estudo de propriedades magnéticas de nanopartículas interagentes*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Niterói, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 31.

FARIAS, E.; BORGES, F.; CAVALCANTI, G.; FEITOSA, L.; SOUZA, VLADMIR. *Aplicação da Técnica LIBS na Análise de Amostras Geológicas do Estado de Roraima*. [S.l.: s.n.], 2016. 49 to 90 p. ISBN 9788582881217. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 38.

FARIAS, E. E.; SANTOS, C. I. C. dos; BORGES, F. de O.; CAVALCANTI, G. de Holanda; OSPINA, J. U. *Diagnóstico Óptico em Plasmas Gerados por Laser*. [S.l.: s.n.], 2016. v. 1. 85-121 p. Citado 3 vezes nas páginas 28, 36 e 37.

FUJIMOTO, T.; MCWHIRTER, R. W. P. Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 42, p. 6588–6601, Dec 1990. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.42.6588>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

GOLDSTON, R. J. *Introduction to Plasma Physics / Robert J. Goldston and Paul H. Rutherford*. [S.l.]: Institute of Physics Pub., 1995. ISBN 055212. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.

GONZALEZ, A. C. *Caracterização de filmes de cds preparados pela técnica de deposição por laser pulsado (PLD)*. Dissertação (Mestrado), 2002. Citado na página 32.

GRIFFITHS, D. J. *Mecânica quântica*. [S.l.: s.n.], 2011. ISBN 9788576059271. Citado na página 18.

HO, J. R.; GRIGOROPOULOS, C. P.; HUMPHREY, J. A. C. Computational study of heat transfer and gas dynamics in the pulsed laser evaporation of metals. *Journal of Applied Physics*, v. 78, n. 7, p. 4696–4709, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.359817>>. Citado na página 25.

H.R., G. *Plasma Spectroscopy*. [S.l.: s.n.], 1964. ISBN 9788576059271. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 38.

JUNIOR, D. S.; TARELHO, L.; KRUG, F.; MILORI, D.; NETO, L.; VIEIRA, N. Espectrometria de emissão Óptica com plasma induzido por laser (libs) - fundamentos, aplicações e perspectivas. *Analytica*, 08 2006. Citado na página 30.

LTB, L. B. Manual aryelle - spectrograph series. 2014. Disponível em: <<http://www.ltb-berlin.de/assets/uploads/aryelle400-datasheet.pdf>>. Citado na página 48.

MANRIQUE, J.; AGUILERA, J.; ARAGÓN, C. Determination of transition probabilities by laser-induced breakdown spectroscopy with curve-of-growth measurements. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, v. 112, n. 1, p. 85–91, 2011. ISSN 0022-4073. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407310003225>>. Citado na página 41.

MIHAILESCU, I. N.; CARICATO, A. P. *Pulsed Laser Ablation Advances and Applications in Nanoparticles and Nanostructuring Thin Films*. 1. ed. New York: Jenny Stanford Publishing, 2018. ISBN 9781315185231. Citado na página 31.

MUSAZZI, S.; PERINI, U. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Theory and Applications*. [S.l.]: Springer, 2014. v. 182. Citado 3 vezes nas páginas 18, 27 e 47.

NOLL, R. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: John Wiley and Sons, Ltd, 2012. ISBN 9780470093016. Citado na página 30.

NORTON, D. P. *Pulsed Laser Deposition of Complex Materials: Progress Toward Applications*. John Wiley and Sons, Ltd, 2006. 1-31 p. ISBN 9780470052129. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9780470052129.ch1>>. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 31.

ORTIZ, M.; CAMPOS, J.; MAYO, R.; BLAGOEV, K.; MALCHEVA, G. Possibility of LIBS for transition probabilities determination. In: Atanasov, P. A.; Gateva, S. V.; Avramov, L. A.; Serafetinides, A. A. (Ed.). *13th International School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications*. [S.l.: s.n.], 2005. (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) Conference Series, v. 5830), p. 226–230. Citado 2 vezes nas páginas 41 e 42.

OSPINA, J. U. *Um Novo Procedimento para a Análise Quantitativa de Amostras Líquidas usando Espectroscopia de Plasma Induzido por Laser*. Dissertação (Mestrado), <https://app.uff.br/riuff/handle/1/6235>, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 25, 29, 38 e 39.

PIEL, A. *Plasma Physics: An Introduction to Laboratory, Space, and Fusion Plasmas*. [S.l.]: Springer, 2010. ISBN 978-3-642-10490-9. Citado na página 28.

SANTOS, R. D. D. *Propriedades estruturais e magnéticas de nanoestruturas de BiFeO₃ e CoFe₂O₄ produzidas por ablação por laser*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Niterói, 2022. Citado 3 vezes nas páginas 51, 72 e 94.

SHAKEEL, H.; HAQ, S. U.; AISHA, G.; NADEEM, A. Quantitative analysis of al-si alloy using calibration free laser induced breakdown spectroscopy (cf-libs). *Physics of Plasmas*, v. 24, n. 6, p. 063516, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4985327>>. Citado na página 42.

SUNA, L.; YUA, H. Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method. 2009. Citado 4 vezes nas páginas 35, 43, 44 e 45.

THAKUR, S.; SINGH, J. Chapter 1 - fundamentals of laser induced breakdown spectroscopy. In: SINGH, J. P.; THAKUR, S. N. (Ed.). *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 3–21. ISBN 978-0-444-51734-0. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444517340500041>>. Citado 5 vezes nas páginas 18, 25, 26, 33 e 38.

THOMSON., M. *Modern Particle Physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2013. Citado na página 42.

THORNE, K. S.; BLANDFORD, R. D. *Modern classical physics : optics, fluids, plasmas, elasticity, relativity, and statistical physics*. [S.l.]: Princeton University Press, 2017. ISBN 0691159025. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 27.

TONKS, L.; LANGMUIR, I. Oscillations in ionized gases. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 33, p. 195–210, Feb 1929. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.33.195>>. Citado na página 21.

URBINA, I.; CARNEIRO, D.; ROCHA, S.; FARIAS, E.; BREDICE, F.; PALLESCHI, V. Measurement of atomic transition probabilities with laser-induced breakdown spectroscopy using the 3d boltzmann plot method. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 154, p. 91–96, 2019. ISSN 0584-8547. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854718303677>>. Citado na página 34.

WOODGATE, G. K. *Elementary atomic structure*. [S.l.]: Oxford University Press (Verlag), 1983. ISBN 978-0-19-851156-4. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 38.

ZOROV, N.; POPOV, A.; ZAYTSEV, S.; LABUTIN, T. Qualitative and quantitative analysis of environmental samples by laser-induced breakdown spectrometry. *Russian Chemical Reviews*, v. 84, 10 2015. Citado na página 18.

Apêndices

APÊNDICE A

Amostra de Cobalto

A.1 Correção de autoabsorção

Tabela A.1 – Valores do coeficiente de autoabsorção (SA) do método A, B e C sobre as linhas de Co I

Íon	$\lambda(nm)$	SA			Método D		
		(Método A)	(Método B)	(Método C)	kl	I_1/I_2	(ii)
Co I	351.835	0.03	0.03	1.31	38.9	1.92	2.15
Co I	384.547	0.03	0.03	1.00	36.1	1.77	1.59
Co I	389.408	0.02	0.03	0.88	40.5	1.69	1.52
Co I	399.531	0.04	0.05	0.90	22.3	1.00	1.00
Co II	228.616	0.01	0.01	0.34	143.8	1.08	1.41
Co II	230.786	0.01	0.01	0.49	77.8	1.00	1.00
Co II	231.160	0.01	0.01	0.40	67.1	0.68	0.86
Co II	232.432	0.05	0.05	0.88	19.0	0.36	0.35
Co II	236.380	0.02	0.02	0.39	63.2	0.62	0.68
Co II	237.863	0.02	0.02	0.43	62.2	0.70	0.67
Co II	239.739	0.04	0.04	0.67	24.5	0.43	0.37
Co II	254.195	0.12	0.12	1.00	8.3	0.23	0.13
Co II	258.033	0.03	0.03	0.41	39.3	0.56	0.34

A partir dos coeficientes de autoabsorção calculados as intensidades foram corrigidas.

Na Tabela (A.2) estão os valores das intensidades sem e com a correção da intensidade com o emprego dos métodos A, B, C e D, respectivamente.

A.2 Determinação do coeficiente linear no gráfico de Boltzmann

Na Tabela (A.1) estão as coordenadas do gráfico de Boltzmann nas análises 1, 2, 3, 4 e 5.

Tabela A.2 – Resultado das correções de autoabsorção sobre a intensidade das linhas de Co I e II.

Íon	$\lambda(nm)$	I_{ij} (Sem correção)	Método A	Método B	Método C	Método D
Co I	351.835	8369	41890	44784	*	*
Co I	384.547	7728	37429	39842	7728	6944
Co I	389.408	7382	37635	40136	8353	6644
Co I	399.531	4368	17132	18036	4865	4368
Co II	228.616	10170	*	*	30118	*
Co II	230.786	9412	68950	75432	19286	9412
Co II	231.160	6359	43656	47618	15851	8131
Co II	232.432	3409	13432	14286	3856	3274
Co II	236.380	5870	39237	42743	14874	6368
Co II	237.863	6613	43892	47796	15511	6317
Co II	239.739	4072	17953	19189	6046	3451
Co II	254.195	2203	6043	6319	2203	1208
Co II	258.033	5295	28722	30975	12918	*

Tabela A.1 – Valores da abscissa e ordenada do gráfico de Boltzmann para o ajuste de b_s de Co I e II

Sem correção				Método A	Método B	Método C	Método D
Íon	$\lambda(nm)$	E_i	y_0	y_A	y_B	y_C	y_D
Co I	351.835	36875.13	7.17598	8.78649	8.85330	*	*
Co I	384.547	33439.72	7.42660	9.00414	9.06661	7.42660	7.31954
Co I	389.408	34133.59	7.19841	8.82732	8.89166	7.32202	7.09316
Co I	399.531	32464.73	7.46568	8.83242	8.88383	7.57355	7.46568
Co II	228.616	47078.49	5.46834	*	*	6.55402	*
Co II	230.786	47345.85	5.79633	7.71224	7.79865	6.51373	5.79633
Co II	231.160	47807.49	5.53085	7.38175	7.46520	6.44415	5.77654
Co II	232.432	47039.11	6.43680	7.73245	7.79064	6.55996	6.39624
Co II	236.380	46320.83	5.73840	7.56272	7.64486	6.66822	5.81994
Co II	237.863	45378.75	5.95777	7.77490	7.85668	6.81021	5.91191
Co II	239.739	51512.27	5.49054	6.89863	6.96178	5.88575	5.32512
Co II	254.195	50036.35	6.10821	7.04199	7.08321	6.10821	5.50730
Co II	258.033	48556.05	5.43949	7.05487	7.12696	6.33132	*

A.3 Cálculo do A_{ik}

A quantificação da probabilidade de transição eletrônica (A_{ik}) foi realizada pelo ajuste do gráfico de Boltzmann e pelo método que utiliza uma linha espectral como referência. O valor de A_{ik} é dado pela relação (5.5.4).

Na Tabela (A.1) estão os resultados obtidos para a probabilidade de transição eletrônica por meio do gráfico de Boltzmann em comparação com os valores conhecidos no NIST para Co I e II, respectivamente, e os resultados de A_{ik} obtidos pela relação (5.5.4) estão na Tabela (A.2),

Tabela A.2 – Valores corrigidos da ordenada do gráfico de Boltzmann de Co I

			Sem correção	Método A	Método B	Método C	Método D
Íon	$\lambda(nm)$	E_i	y'_0	y'_A	y'_B	y'_C	y'_D
Co I	351.835	36875.13	6.91772	8.46602	8.52756	6.93487	6.76884
Co I	384.547	33439.72	7.43551	8.98075	9.04191	7.42728	7.28023
Co I	389.408	34133.59	7.33093	8.87679	8.93802	7.32783	7.17694
Co I	399.531	32464.73	7.58246	9.12683	9.18788	7.56703	7.42537
Co II	228.616	47078.49	5.89747	7.53296	7.60389	6.54796	5.91775
Co II	230.786	47345.85	5.85717	7.49290	7.56386	6.50964	5.87795
Co II	231.160	47807.49	5.78759	7.42373	7.49474	6.44347	5.80923
Co II	232.432	47039.11	5.90340	7.53886	7.60979	6.55360	5.92362
Co II	236.380	46320.83	6.01166	7.64648	7.71733	6.65656	6.03054
Co II	237.863	45378.75	6.15366	7.78763	7.85838	6.79159	6.17077
Co II	239.739	51512.27	5.22920	6.86865	6.94006	5.91245	5.25775
Co II	254.195	50036.35	5.45165	7.08978	7.16104	6.12400	5.47745
Co II	258.033	48556.05	5.67477	7.31158	7.38267	6.33617	5.69780

Tabela A.1 – Resultados de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$ das transições de Co I e II pelo gráfico de Boltzmann. sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.

Análise								Erro (%)				
Íon	$\lambda(nm)$	A_{ik} NIST	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Co I	351.835	1.600	2.071	2.204	2.216	*	*	29	38	39	*	*
Co I	384.547	0.460	0.456	0.471	0.472	0.460	0.478	1	2	3	0.1	4
Co I	389.408	0.690	0.604	0.657	0.659	0.686	0.635	12	5	5	0.6	8
Co I	399.531	0.250	0.222	0.186	0.184	0.252	0.260	11	26	26	0.7	4
Co II	228.616	3.300	2.149	*	*	3.323	*	35	*	*	1	*
Co II	230.786	2.600	2.447	3.238	3.288	2.612	2.396	6	25	26	0.6	8
Co II	231.160	2.800	2.166	2.685	2.718	2.802	2.710	23	4	3	0	3
Co II	232.432	0.780	1.330	0.947	0.935	0.786	1.251	70	21	20	1	60
Co II	236.380	2.100	1.598	1.931	1.953	2.129	1.701	24	8	7	1	19
Co II	237.863	1.900	1.562	1.876	1.897	1.942	1.467	18	1	0	2	23
Co II	239.739	2.400	3.117	2.473	2.453	2.326	2.567	30	3	2	3	7
Co II	254.195	0.700	1.350	0.667	0.648	0.687	0.721	93	5	7	2	3
Co II	258.033	2.090	1.652	1.617	1.618	2.078	*	21	23	23	1	*

além disso, os valores estão com seus respectivos erro percentuais (Erro (%))¹.

¹ O erro percentual é dado por: $\left(\frac{A_{ik_{exp}} - A_{ik_{NIST}}}{A_{ik_{NIST}}} \right) * 100$.

Tabela A.2 – Resultados de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$ das transições de Co I e II pelo método 2, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.

Íon	λ	Aik NIST	Análise					Erro (%)				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Co I	351.835	1.600	2.090	2.153	2.162	*	*	31	35	35	*	*
Co I	384.547	0.460	0.460	0.460	0.460	0.460	0.460	0	0	0	0.0	0
Co I	389.408	0.690	0.610	0.642	0.643	0.686	0.610	12	7	7	0.5	12
Co I	399.531	0.250	0.224	0.182	0.180	0.252	0.250	10	27	28	0.7	0
Co II	228.616	3.300	1.114	*	*	3.373	*	66	*	*	2.2	*
Co II	230.786	2.600	1.269	3.396	3.554	2.652	2.326	51	31	37	2.0	11
Co II	231.160	2.800	1.123	2.816	2.938	2.846	2.630	60	1	5	1.7	6
Co II	232.432	0.780	0.690	0.993	1.010	0.797	1.214	12	27	30	2.2	56
Co II	236.380	2.100	0.829	2.026	2.111	2.158	1.651	61	4	1	2.8	21
Co II	237.863	1.900	0.810	1.968	2.050	1.967	1.424	57	4	8	3.5	25
Co II	239.739	2.400	1.616	2.594	2.651	2.374	2.492	33	8	10	1.1	4
Co II	254.195	0.700	0.700	0.700	0.700	0.700	0.700	0	0	0	0.0	0
Co II	258.033	2.090	0.857	1.696	1.749	2.113	*	59	19	16	1.1	*

APÊNDICE B

Amostra de Cobre

B.1 Correção de autoabsorção

Tabela B.1 – Resultados de A_{ik} das transições de Cu I e II pelo gráfico de Boltzmann, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.

Análise de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$								Erro (%)				
Íon	$\lambda(nm)$	A_{ik} NIST	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Cu I	218.172	0.990	1.004	1.449	1.501	1.029	*	1	46	52	4.0	*
Cu I	244.164	0.020	0.053	0.019	0.018	0.020	0.044	162	6	9	0.1	117
Cu I	249.215	0.028	0.051	0.030	0.030	0.028	0.031	84	7	6	0.6	13
Cu I	282.437	0.078	0.080	0.053	0.053	0.082	0.032	2	32	32	4.6	59
Cu I	324.754	1.395	0.279	*	*	1.289	*	80	*	*	7.6	*
Cu II	219.227	2.800	2.513	3.137	3.168	2.815	3.014	10	12	13	0.5	8
Cu II	224.700	3.300	2.791	3.452	3.486	3.266	2.857	15	5	6	1.0	13
Cu II	236.989	0.530	0.699	0.452	0.443	0.533	0.569	32	15	16	0.5	7

A partir dos coeficientes de autoabsorção calculados as intensidades foram corrigidas.

Tabela B.2 – Resultado das correções de autoabsorção sobre a intensidade das linhas de Cu I.

Íon	$\lambda(nm)$	I_{ij} (Sem correção)	Método A	Método B	Método C	Método D
Cu I	218.172	3143.1	24105.7	26418.5	8107.8	*
Cu I	244.164	316.7	601.6	618.3	316.7	426.4
Cu I	249.215	691.1	2127.5	2234.3	982.6	691.1
Cu I	282.437	675.8	2396.4	2528.2	1726.6	423.7
Cu I	324.754	13158.4	*	*	171779.1	*
Cu II	219.227	8779.6	66716.4	73084.7	12899.3	10151.7
Cu II	224.700	9144.6	68794.9	75314.9	14256.4	9144.6
Cu II	236.989	2441.7	9621.3	10223.7	2441.7	1914.9

Na Tabela (B.2) estão os valores das intensidades sem e com a correção da intensidade com o emprego dos métodos A, B, C e D, respectivamente.

B.2 Determinação do coeficiente linear no gráfico de Boltzmann

Na Tabela (B.1) estão as coordenadas do gráfico de Boltzmann nas análises 1, 2, 3, 4 e 5.

Tabela B.1 – Valores da abscissa e ordenada do gráfico de Boltzmann para o ajuste de b_s de Cu I e II

			Sem correção	Método A	Método B	Método C	Método D
Íon	$\lambda(nm)$	E_i	y_0	y_A	y_B	y_C	y_D
Cu I	218.172	45820.94	7.36986	9.40711	9.49872	8.31748	*
Cu I	244.164	40943.78	8.97177	9.61346	9.64085	8.97177	9.26923
Cu I	249.215	40114.01	8.73109	9.85553	9.90452	9.08309	8.73109
Cu I	282.437	46598.35	7.27512	8.54103	8.59456	8.21319	6.80825
Cu I	324.754	30783.70	7.76562	*	*	10.33478	*
Cu II	219.227	68447.74	6.10466	8.13268	8.22384	6.48940	6.24986
Cu II	224.700	66418.69	6.31756	8.33553	8.42607	6.76160	6.31756
Cu II	236.989	68447.74	6.48940	7.86070	7.92143	6.48940	6.24640

Tabela B.2 – Valores corrigidos da ordenada do gráfico de Boltzmann de Cu I e II

			Sem correção	Método A	Método B	Método C	Método D
Íon	$\lambda(nm)$	E_i	y'_0	y'_A	y'_B	y'_C	y'_D
Cu I	218.172	45820.94425	7.35599	9.02622	9.08244	8.27855	7.80955
Cu I	244.1637	40943.78238	8.01028	9.67874	9.73362	8.97097	8.49600
Cu I	249.2146	40114.00728	8.12160	9.78976	9.84441	9.08877	8.61279
Cu I	282.437	46598.34977	7.25170	8.92221	8.97864	8.16818	7.70014
Cu I	324.754	30783.69726	9.37329	11.03807	11.09017	10.41342	9.92600
Cu II	219.2268	68447.73546	6.21294	8.01907	8.10032	6.48397	6.17627
Cu II	224.70017	66418.68543	6.48514	8.29054	8.37124	6.77204	6.46185
Cu II	236.9889	68447.73546	6.21294	8.01907	8.10032	6.48397	6.17627

Na Tabela (B.2) estão os valores da ordena y do gráfico de Boltzmann das linhas de Cu I e II.

B.3 Cálculo do A_{ik}

A quantificação da probabilidade de transição eletrônica (A_{ik}) foi realizada pelo ajuste do gráfico de Boltzmann e pelo método que utiliza uma linha espectral como referência. o valor de A_{ik} é dado pela relação (5.5.4).

Na Tabela (B.1) estão os resultados obtidos para a probabilidade de transição eletrônica por meio do gráfico de Boltzmann em comparação com os valores conhecidos no NIST para Cu I e II, respectivamente, e os resultado obtidos pelo método da linha de referência, estão na Tabela (B.2).

Tabela B.1 – Resultados de A_{ik} das transições de Cu I e II pelo gráfico de Boltzmann, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.

Análise de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$								Erro (%)				
Íon	$\lambda(\text{nm})$	A_{ik} NIST	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Cu I	218.172	0.990	1.004	1.449	1.501	1.029	*	1	46	52	4.0	*
Cu I	244.164	0.020	0.053	0.019	0.018	0.020	0.044	162	6	9	0.1	117
Cu I	249.215	0.028	0.051	0.030	0.030	0.028	0.031	84	7	6	0.6	13
Cu I	282.437	0.078	0.080	0.053	0.053	0.082	0.032	2	32	32	4.6	59
Cu I	324.754	1.395	0.279	*	*	1.289	*	80	*	*	7.6	*
Cu II	219.227	2.800	2.513	3.137	3.168	2.815	3.014	10	12	13	0.5	8
Cu II	224.700	3.300	2.791	3.452	3.486	3.266	2.857	15	5	6	1.0	13
Cu II	236.989	0.530	0.699	0.452	0.443	0.533	0.569	32	15	16	0.5	7

Tabela B.2 – Resultados de A_{ik} das transições de Cu I e II pelo da linha de referência, sem a correção e com o emprego das correções de autoabsorção pelo método A, B, C e D sobre a intensidade.

Análise de $A_{ik}(10^8 s^{-1})$								Erro (%)				
Íon	λ	A_{ik} NIST	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Cu I	218.172	0.990	0.384	1.547	1.647	1.028	*	61	56	66	3.9	*
Cu I	244.164	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0	0	0	0.0	0
Cu I	249.215	0.028	0.020	0.032	0.033	0.028	0.014	30	14	17	0.6	48
Cu I	282.437	0.078	0.031	0.057	0.058	0.082	0.015	61	27	25	4.5	81
Cu I	324.754	1.395	0.107	*	*	1.288	*	92	*	*	7.6	*
Cu II	219.227	2.800	1.906	3.675	3.789	2.800	2.810	32	31	35	0.0	0
Cu II	224.700	3.300	2.117	4.044	4.169	3.248	2.663	36	23	26	1.6	19
Cu II	236.989	0.530	0.530	0.530	0.530	0.530	0.530	0	0	0	0.0	0

APÊNDICE C

Sistema LIBS: Ajustes no programa *Sophi*

C.1 Sistema LIBS: Ajustes no programa *Sophi*

Ao ligar o sistema (Computador, software e laser) deve-se ajustar a energia do laser para o valor desejado e realizar as leituras dos valores com o medidor até que ocorram baixas variações nas medidas, geralmente, após seis leituras consecutivas a energia do laser estabiliza em torno de um valor.

Para realizar as medidas de energia configura-se no software *sophi* um *averaging* de 102 e pressiona-se o botão *zero* no controle do medidor de energia e então é dado o *start* para iniciar os disparos do laser e realizar a leitura pelo aparelho.

Caso a energia do laser esteja alta e houver o desejo de diminuí-la pode-se ir nas configurações do software *Sophi*: *settings*, *options*, *Advanced laser settings*, *flashlamp Qswitch delay* e aos poucos aumentar o valor dessa função. Caso o desejo seja aumentar ainda mais a intensidade da energia do laser basta seguir as etapas descritas anteriormente e diminuir o valor da função *flashlamp Qswitch delay*.

Ao ter ajustado a energia do laser as configurações usadas no *Sophi*, foram:

MEASURE type of measurement (LibsExperiment), os itens de *Dark correction* (*subtract dark measurement* e *auto capture before measurement*), *general settings* (Averaging [20]), Number of laser shots to acumalate [1], laser repetition [10 Hz], delay [2 μs], CCD clock [5], ICCD SETTINGS: gain (4000), gate (janela temporal) [0.2 μs].

ADVANCED: selecionar somente a opção *remove order-overlap*, em *enable smoothing* (factor 5), *remove by threshold*: (100) em cada uma das opções.

Para realizar o experimento é necessário realizar a calibração radiométrica e estequiométrica. Essas etapas são fundamentais para obter resultados com melhor precisão e confiabilidade.

O espectro foi calibrado utilizando-se as lâmpadas de Deuterium cujo comprimento de onda varia de 200 a 400 nm e outra lâmpada de tungstênio cuja variação é de 350 a 600 nm. Além disso, o próprio software realiza um acumulo de aquisição de *background* e subtrai do espectro realizado, e desse modo garante um perfil com melhor definição.

Após calibrar o sistema e mensurar a energia do laser pode-se iniciar o processo experimental. A amostra é previamente higienizada e limpa para remover impurezas residuais e em seguida é colocada no porta amostra.

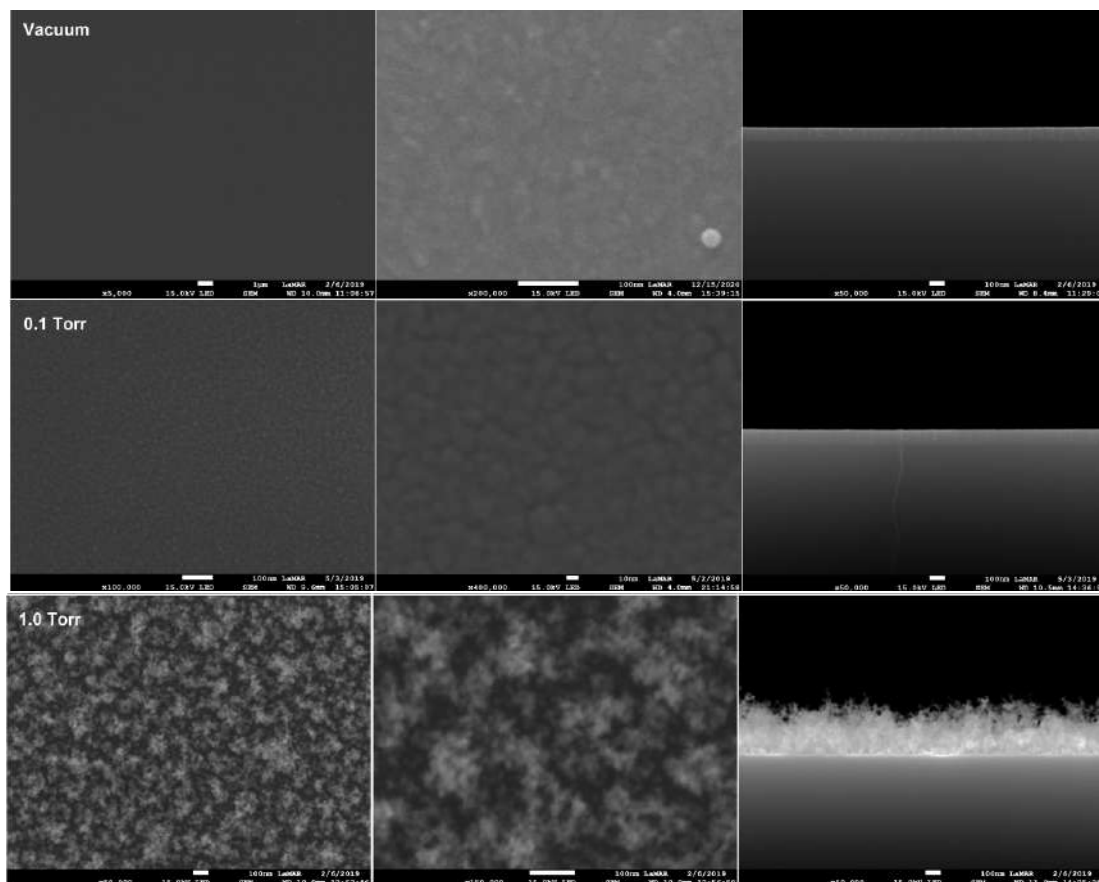
Após inserir a amostra realiza-se o ajuste focal do laser sobre o alvo com a utilização de dois feixes de luzes lasers auxiliares e com o controlador do porta amostra que realiza deslocamentos ao longo dos eixos XYZ. Por meio da câmera que está acoplada no LIBSpector é possível acompanhar o ajuste o manuseio do controlador até que os feixes lasers fiquem coincidentes em um único ponto sobre a amostra.

Para obter o espectro emitido pela luz do plasma é necessário definir no *sophi* a faixa espectral na função *spectral range*. Para realizar experimentos no (UV) deve-se colocar a fibra óptica na saída *range 2* e para experimentos no (VIS) no *range 1* do espectrógrafo.

APÊNDICE D

Imagens de MEV das amostras obtidas por PLD

Figura D.0.1 – Imagens de MEV vistas de cima e de seções transversais (coluna da direita) das nanopartículas de CFO depositadas sobre o substrato de Si em vácuo e outros diferentes valores de pressão de O_2 na câmara de deposição (0.1 e 1.0 Torr).



Fonte: (SANTOS, 2022), adaptado pelo autor.