

UM ESTUDO DE OXIDAÇÃO DO CHUMBO PELA TÉCNICA ESCA

Alfredo Carlos Peterlevitz

Orientador: Prof.Dr. Ross A. Douglas

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin", da Universidade Estadual de Campinas, como pré-requisito para a obtenção do título de Mestre em Física.

Agosto de 1983

*Aos meus pais,*

*com muito amor.*

"Aplicando-me a conhecer a sabedoria, e a ver o trabalho que há sobre a terra, pois nem de dia nem de noite vê o homem sono nos seus olhos. Então contemplei toda a obra de Deus, e vi que o homem não pode compreender a obra que se faz debaixo do sol; por mais que trabalhe o homem para a descobrir, não a entenderá; e, ainda que diga o sábio que a virá a conhecer, nem por isso a poderá achar."

*Salomão, em Eclesiastes 8:16,17*

## AGRADECIMENTO

Uma gratidão especial ao Prof.Dr. Ross Alan Douglas, pela sugestão do trabalho, que tive a oportunidade de realizar sob sua orientação.

Expresso minha admiração pelo ilustre professor que, muito mais que um orientador, foi também um amigo. Guiou sabiamente meus passos nesta etapa de pós-graduação, dando um pouco de si para minha instrução.

## AGRADECIMENTO

Ao Prof. Marcus Guenter Zwanziger, Diretor do Instituto de Física, por seu apoio a este projeto de pesquisa.

Ao Prof. José Carlos Valladão de Mattos, pela atuação sempre eficiente e valorosa na Coordenadoria da Pós-Graduação.

Ao Prof. John David Rogers, por valiosas sugestões e discussões, e também pelo apoio na parte computacional.

À Profa. Violeta de Jesus Gomes Porto, pela revisão do texto.

À FAPESP, CAPES, CNPq e FINEP, devido ao apoio financeiro - quer pela concessão da bolsa, quer pelo suporte financeiro para a realização deste projeto.

Aos Srs. Vanderlei Natalino Martinez e Antonio João Polaquine, pelo esmero trabalho na construção do porta-amostras, realizado na Oficina Mecânica deste Instituto.

A todos os amigos do Laboratório de Física de Superfícies, pela amizade e colaboração.

Aos professores, aos meus colegas de pós-graduação e funcionários deste Instituto, pela simpatia com que fui acolhido.

À Sra. Rosa Yukiko Kawaguchi, pelo eficiente trabalho de datilografia desta tese.

## AGRADECIMENTO

Finalmente, aos meus pais, pelo exemplo de prosseguir sempre a fim de vencer. Sua participação constante, tanto por compartilharem com minhas alegrias, como me encorajarem quando nuvens escuras encobriam o céu de minha mente, deram-me vida.

Por tudo que por mim fizeram, meus eternos agradecimentos.

## RESUMO

O crescimento de camadas superficiais sobre uma amostra de chumbo, exposta a oxigênio com vapor d'água à temperatura ambiente, foi observado pela técnica ESCA.

As linhas  $4f_{5/2,7/2}$  foram desdobradas em uma componente devido ao metal e mais duas componentes, uma das quais tendo deslocamento químico igual a 1,25 eV, e a outra, 2,05 eV. A coleta de dados realizada sob ângulos de emissão de elétrons secundários iguais a  $20^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $75^\circ$  mostrou que, dessas duas componentes, a de menor deslocamento químico está localizada mais internamente.

Também há evidências de uma camada fina ( $\approx 2\text{Å}$ ) perto da superfície com deslocamento químico aproximadamente nulo.

Utilizando-se de um modelo de filme uniforme, formado por camadas planas superpostas, determinou-se a espessura destas camadas, em função da exposição da amostra ao oxigênio.

A coleta de dados, após exposição da amostra ao oxigênio e após diferentes intervalos de tempo de sua permanência em vácuo ( $\sim 1 \times 10^{-6}$  Torr), permitiu verificar alterações nas espessuras das camadas do filme.

Observou-se que os elétrons Auger  $M_{4N_{67}N_{67}}$  e  $M_{5N_{67}N_{67}}$  apresentam deslocamento químico ( $\sim 4$  eV) quando provenientes do chumbo oxidado. São comparados os valores da espessura do óxido pelas determinações a partir de dados de fotoelétrons e de elétrons Auger.

Verificou-se que o crescimento do óxido pode ser descrito pela lei inversa logarítmica, deduzida por Cabrera-Mott.



## ÍNDICE

|          |   |    |
|----------|---|----|
| Capítulo | I: Introdução . . . . .   | 1  |
|          | 1. Descrição do Problema . . . . .  | 1  |
|          | 2. Objetivos Específicos . . . . .  | 2  |
| Capítulo | II: Método de Análise . . . . .   | 3  |
|          | 1. XPS . . . . .  | 3  |
|          | 2. Elétrons Auger . . . . .   | 8  |
|          | 3. Determinação da Profundidade . . . . .                                     | 11 |
|          | 3.1. Profundidade de Escape . . . . .   | 13 |
|          | 3.2. Variação do Ângulo de Coleta de<br>Elétrons . . . . .                    | 14 |
|          | 4. Instrumento Utilizado . . . . .  | 16 |
|          | 4.1. Partes Componentes . . . . .   | 16 |
|          | 4.2. Calibração do Instrumento . . . . .                                      | 25 |
|          | 4.3. Largura de um Pico de Fotoelê-<br>trons . . . . .                        | 26 |
|          | 5. Preparação e Análise da Amostra . . . . .                                  | 27 |
| Capítulo | III: Redução dos Dados . . . . .  | 28 |
|          | 1. Fotoelétrons . . . . .   | 29 |
|          | 1.1. As Linhas $4f_{5/2,7/2}$ . . . . .                                       | 29 |
|          | 1.2. Fundo sob as Linhas Espectrais . . . . .                                 | 30 |
|          | 1.3. Deslocamento dos Espectros . . . . .                                     | 35 |
|          | 1.4. Programa de Computador . . . . .   | 36 |
|          | 1.5. Desmembramento das Linhas Espec-<br>trais em Picos Componentes . . . . . | 41 |

|  |    |
|--|----|
| 1.5.1. Determinação da Forma dos Picos<br>Componentes das Linhas $4f_{5/2,7/2}$<br>do Chumbo . . . . . | 41 |
| 1.5.2. Comparação entre Um e Dois Óxi-<br>dos . . . . .  | 46 |
| 1.5.3. Número de Picos Componentes das<br>Linhas $4f_{5/2,7/2}$ . . . . .                              | 52 |
| 1.5.4. Uma Liga de Chumbo-Estanho . . . . .  | 54 |
| 1.5.5. A Linha $1s_{1/2}$ de Oxigênio . . . . .  | 55 |
| 1.5.6. A Linha $1s_{1/2}$ de Carbono . . . . .   | 56 |
| 1.6. Filme sobre o Substrato Metáli-<br>co-Modelo . . . . .  | 58 |
| 1.6.1. Programa de Busca . . . . .   | 61 |
| 1.6.2. Hipóteses de Trabalho . . . . .   | 63 |
| 1.6.3. Resultados desta Análise . . . . .  | 65 |
| 2. Elétrons Auger . . . . .  | 72 |
| 2.1. Deslocamento Químico . . . . .  | 72 |
| 2.2. Ajuste de Curvas . . . . .  | 77 |
| 3. Comparação dos Resultados Utilizan-<br>do Fotoelétrons e Elétrons Auger . . . . .                   | 79 |
| Capítulo IV: Relaxação do Filme . . . . .  | 82 |
| Capítulo V: Avaliação dos Resultados . . . . .   | 87 |
| Capítulo VI: Mecanismo de Oxidação . . . . .   | 93 |

Capítulo VII: Conclusão . . . . . 100

Apêndice A: Porta-amostras . . . . . 102

## CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

I.1. Descrição do Problema

Estudamos a oxidação de uma amostra de chumbo a partir de espectros obtidos pela técnica "ESCA", ou seja, Espectroscopia de Elétrons para Análise Química.

Fundamentalmente esta técnica consiste em excitar a amostra por irradiação com raio-X e detetar os elétrons secundários, em função de sua energia cinética. O método é sensível a todos os elementos, menos ao H e He. As energias cinéticas dos elétrons provenientes de um mesmo elemento mas em diferentes compostos químicos não são iguais, o que permite obter informações sobre as ligações químicas desse elemento nos diversos compostos. Essa diferença, da ordem de 1 elétron-volt, é o chamado *deslocamento químico* e é um efeito coulombiano. O deslocamento químico, portanto, permite distinguir os elétrons oriundos do chumbo metálico e os do chumbo em um particular composto.

Foram obtidos e analisados espectros da amostra com filmes superficiais de óxidos de diferentes espessuras, desde  $\sim 0$  a 5 dezenas de angstroms.

Designamos por *oxidação* a reação que ocorre entre um metal e um outro elemento, de maneira a resultar uma alteração no estado de valência dos átomos ou íons do metal, tornando-os mais carregados positivamente. Em um sentido em

plo, uma reação de oxidação do metal não necessariamente de  
ve ocorrer apenas com o elemento oxigênio.

Vários estudos sobre oxidação do chumbo e óxidos de chumbo tem sido realizados utilizando a técnica ESCA [1-5]. Os resultados apresentados nestes trabalhos para o óxido for  
mado sobre o chumbo apresentam algumas discrepâncias. Todavia, as discrepâncias podem ser entendidas se se admitir que as características do substrato e a presença de moléculas contaminantes exercem uma influência sobre as característi-  
cas do filme que se forma.

## I.2. Objetivos Específicos

Utilizando-se a técnica ESCA, obter informações a respeito do filme que se forma sobre uma amostra de chumbo metálico, após a mesma ter sido exposta a oxigênio com vapor d'água. Especificamente: (a) Investigar se o filme de metal oxidado consiste apenas de um óxido, ou se é possí-  
vel constatar no filme a existência de mais do que um composto. (b) Caso for verificada a segunda hipótese, procurar concluir se os compostos constituintes do filme estão mistu-  
rados homogeneamente entre si, ou se um dos compostos estaria predominantemente mais na região superficial do filme, enquanto o outro estaria sobre o substrato metálico. (c) Pro  
curar identificar quais seriam os candidatos mais prováveis para o(s) composto(s) do filme. (d) Determinar a espessura do filme em função da exposição da amostra a oxigênio. (e) Obter informações sobre o mecanismo de oxidação.

## CAPÍTULO II

### MÉTODO DE ANÁLISE

A interação da radiação eletromagnética com a matéria produz efeitos que têm sido largamente utilizados no estudo de propriedades da matéria.

Quando fótons com energia de até 10 keV incidem sobre chumbo ocorrem espalhamento pelos processos Thomson e Compton e o efeito fotoelétrico, que causa emissão de fotoelétrons. Os elétrons secundários, que podem ser os fotoelétrons ou elétrons Auger, são o objeto de análise da técnica ESCA.

#### II.1. XPS

O método ESCA quando utiliza fotoelétrons para análise é frequentemente denominado XPS, derivando de "X-Ray Photoelectron Spectroscopy", ou seja, Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X.

No processo fotoelétrico a energia do fóton,  $h\nu$ , é transmitida a um elétron de um átomo do sólido (figura II-1). Parte desta energia é empregada para tirá-lo da amostra; a energia restante é a energia cinética que o elétron apresenta no vácuo.

Os fótons foram produzidos por um tubo de raio-X com anodo de alumínio. A diferença de potencial uti

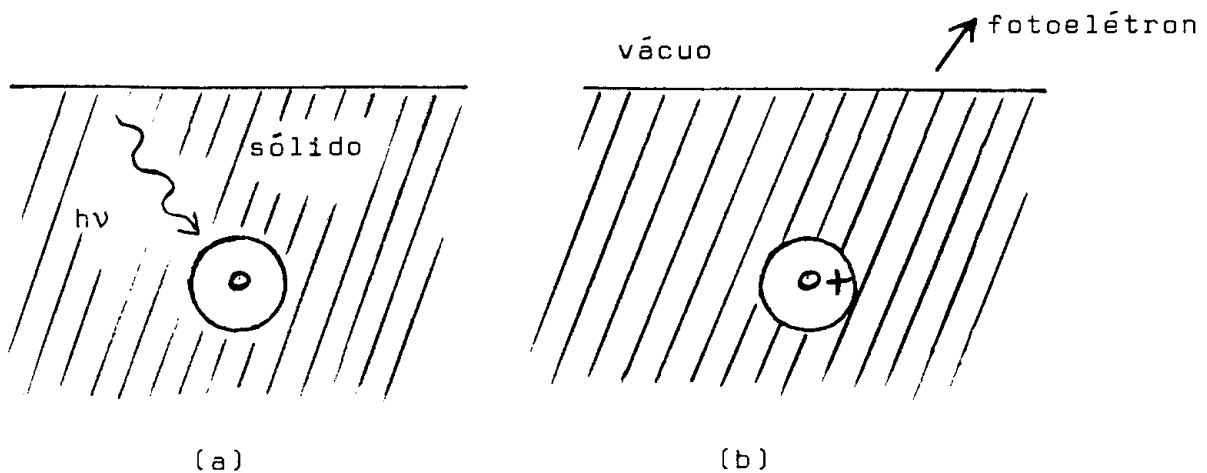


Figura II-1: Processo de fotoemissão

(a) inicialmente molécula neutra;

(b) após fotoemissão, íon com carga  $+e$ .

lizada entre o catodo e o anodo foi de 10 kV. A mais intensa das linhas características do Raio-X, a linha  $\alpha_{1,2}$ , que realmente consiste de duas linhas muito próximas, produz feixe de fótons de 1486,6 eV [6].

Sendo a energia do fóton incidente conhecida e a energia cinética do elétron medida, pode-se determinar a energia de ligação do elétron no átomo do sólido, sendo a relação entre estas energias apresentada no diagrama da figura II-2.

Tem-se que

$$h\nu = E_i^L + e\phi^{sp} + E_c^{sp} \quad (\text{II-1})$$

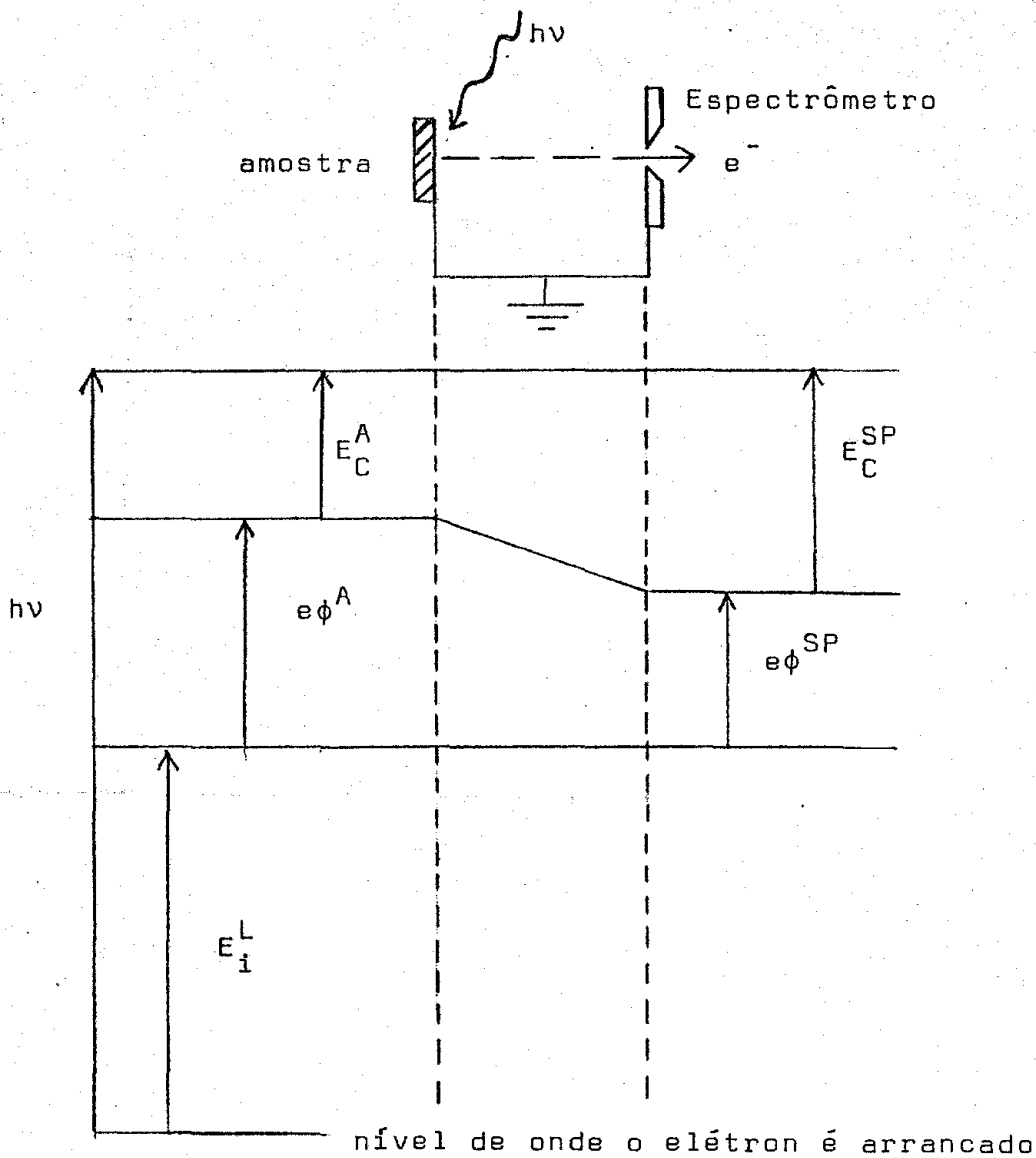


Figura II-2: Relação entre a energia do foton,  $h\nu$ , e as energias cinética,  $E_C$ , e de ligação,  $E_i^L$ , do fotoelétron.

$E_F$ : nível de Fermi;

$\phi^A$ : função de trabalho da amostra;

$\phi^{SP}$ : função de trabalho do espectrômetro;

$E_C^A$ : energia cinética do elétron ao sair da amostra;

$E_C^{SP}$ : energia cinética do elétron ao entrar no espectrômetro.



Como pode ser visto no diagrama da figura II-2, referente a um sólido, uma parte da energia  $h\nu$ , do fóton, é usada para promover o elétron até o nível de Fermi ( $E_1^L$ ), outra parte, para dissociar o elétron do sólido e trazê-lo ao nível de elétrons livres ( $e\phi^A$ ) e a energia restante, desprezando-se o recuo, aparece na forma de energia cinética ( $E_c$ ) do elétron emitido.

O espectrômetro e a amostra ficam em contato elétrico, na tentativa de se minimizar o carregamento desta, procurando-se mantê-la a um potencial constante durante a fotoemissão. Como consequência do equilíbrio termodinâmico entre a amostra e o espectrômetro ocorre que os níveis de Fermi dos mesmos se nivelam.

O elétron ao sair da amostra, com energia cinética igual a  $E_c^A$ , experimenta a ação do potencial causado pelo carregamento da amostra e enquanto ele vai às fendas do analisador é acelerado ou desacelerado, passando a atingir na entrada do espectrômetro uma energia cinética  $E_c^{SP}$ . O efeito deste potencial é devidamente corrigido por calibração, e  $E_c^{SP}$  é a grandeza medida.

A calibração do espectrômetro foi feita conforme a linha  $4f_{7/2}$  do ouro, que foi utilizado como o padrão da energia de ligação, tendo  $E^L = 84,0$  eV. [7,8]

Na análise XPS o estado final de uma molécula é um íon, com uma carga (+ e) em relação ao estado inicial.

A figura II-3 mostra um espectro XPS de uma amostra de chumbo; a energia de ligação do elétron varia de 1000 eV a zero eV; e a sua energia cinética, de 482,3

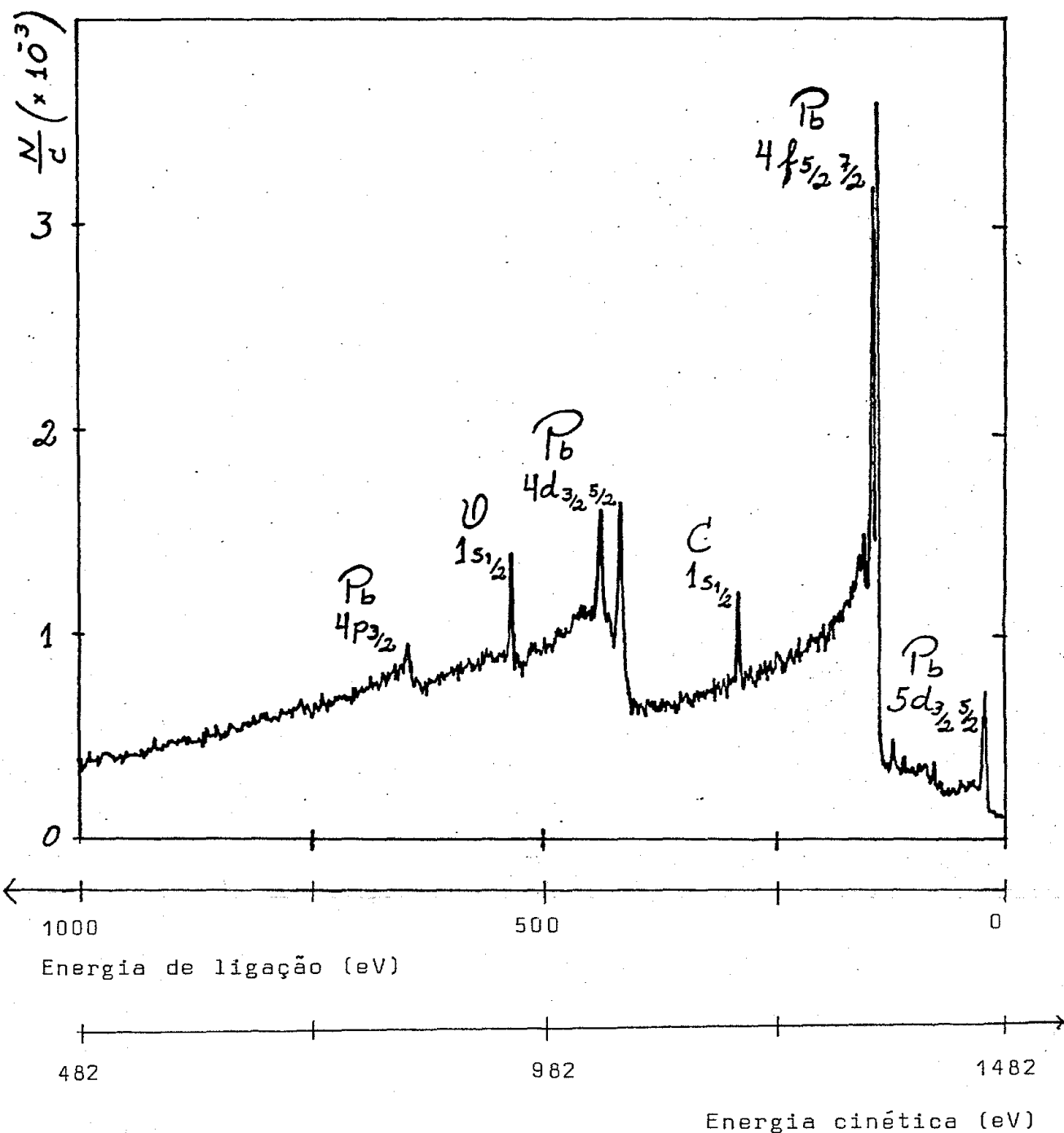


Figura II-3: Um espectro XPS de uma amostra de chumbo.

$\frac{N}{C}$  = número de elétrons detetados por canal. As linhas  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$  foram utilizadas no estudo XPS.

a 1482,3 eV.

As linhas  $4f_{7/2}$  e  $4f_{5/2}$ , com energias de ligação respectivamente iguais a 137 e 142 eV [8] e energia cinética de 1,35 keV, são as duas linhas mais intensas do chumbo e foram utilizadas nesse estudo de oxidação.

Observe-se da figura II-3 que os espectros XPS do chumbo constituem-se de picos sobre um fundo relativamente pouco intenso.

## II.2. Elétrons Auger

Tendo sido formada uma lacuna em um nível eletrônico devido à emissão de um fotoelétron, o átomo ionizado fica em um estado excitado. A desexcitação pode ocorrer principalmente por duas maneiras: fluorescência de raio-X e emissão de elétrons Auger.

No primeiro caso um elétron de um nível de menor energia de ligação vem ocupar a vaga deixada pelo fotoelétron, havendo emissão de raio-X.

No processo de emissão de elétrons Auger (figura II-4), enquanto um elétron de camada mais externa vem preencher a lacuna deixada pelo fotoelétron, um outro elétron, o elétron Auger, é emitido.

Os elétrons oriundos pelo processo Auger são de notados por três letras: XYZ. A primeira especifica o nível onde se encontra a lacuna inicial; a segunda, o nível de onde decaiu o elétron para ocupar a lacuna em X; e a terceira letra, a camada da qual é emitido o segundo elétron, o elé-

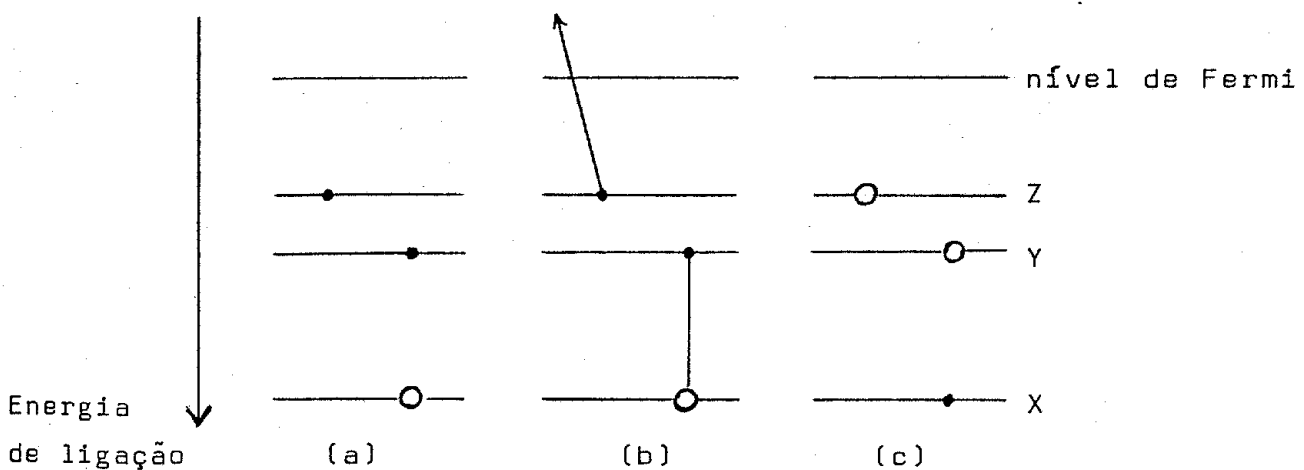


Figura II-4: Processo Auger de emissão.

- (a) estado inicial, de uma lacuna;
- (b) decaimento de um elétron e emissão de um elétron Auger;
- (c) estado final, de duas lacunas.

tron Auger. No processo de emissão Auger o estado inicial é de pelo menos uma lacuna de elétron (s) e o estado final tem uma lacuna mais que o inicial.

A energia de um elétron Auger depende exclusivamente das energias dos níveis envolvidos no processo, sendo independente da maneira pela qual a lacuna inicial foi criada. Essa energia é dada por:

$$E_c = E_x^L - E_y^L - E_z^L - e\phi' \quad (\text{II-2})$$

onde:  $E_x^L$  é a energia de ligação do elétron na camada x, no átomo neutro;

$E_y^L$ ,  $E_z^L$  são as energias de ligação de elétrons das camadas Y e Z respectivamente no átomo em que já existe uma lacuna de elétron na camada X; e  $\phi'$  é a energia necessária para vencer a barreira de vido à função de trabalho efetiva  $\phi'$  do sólido.

No estudo foram utilizados elétrons Auger  $M_5N_{67}N_{67}$  e  $M_4N_{67}N_{67}$ , de energias cinéticas respectivamente iguais a 2,2 e 2,3 keV [29]. As lacunas nos níveis  $M_5$  e  $M_4$  foram causadas pela emissão de fotoelétrons de energias de ligação respectivamente iguais a 2483 a 2585 eV [8]. Como o tubo de raio-X utilizado nessa experiência não produz linhas de radiação com energia suficiente para emitir esses elétrons, eles devem ter sido emitidos devido à radiação de bremsstrahlung. No nosso caso essa radiação pode gerar fótons com energia de até 10 keV, visto que aplicou-se uma diferença de potencial aceleradora dos elétrons no tubo de raio-X igual a 10 kV.

A largura observada de uma linha Auger depende da sua estrutura, que resulta do acoplamento das lacunas do estado final do átomo em que ocorre o processo Auger, e das larguras naturais dos sub-níveis envolvidos neste processo. Independe, portanto, do espectro em energia da radiação que produz as lacunas iniciais.

A figura II-5 mostra um espectro da amostra de chumbo obtido no ESCA, para elétrons com energia cinética variando de 1500 a 2500 eV. Estão indicados na figura os elétrons Auger acima mencionados.

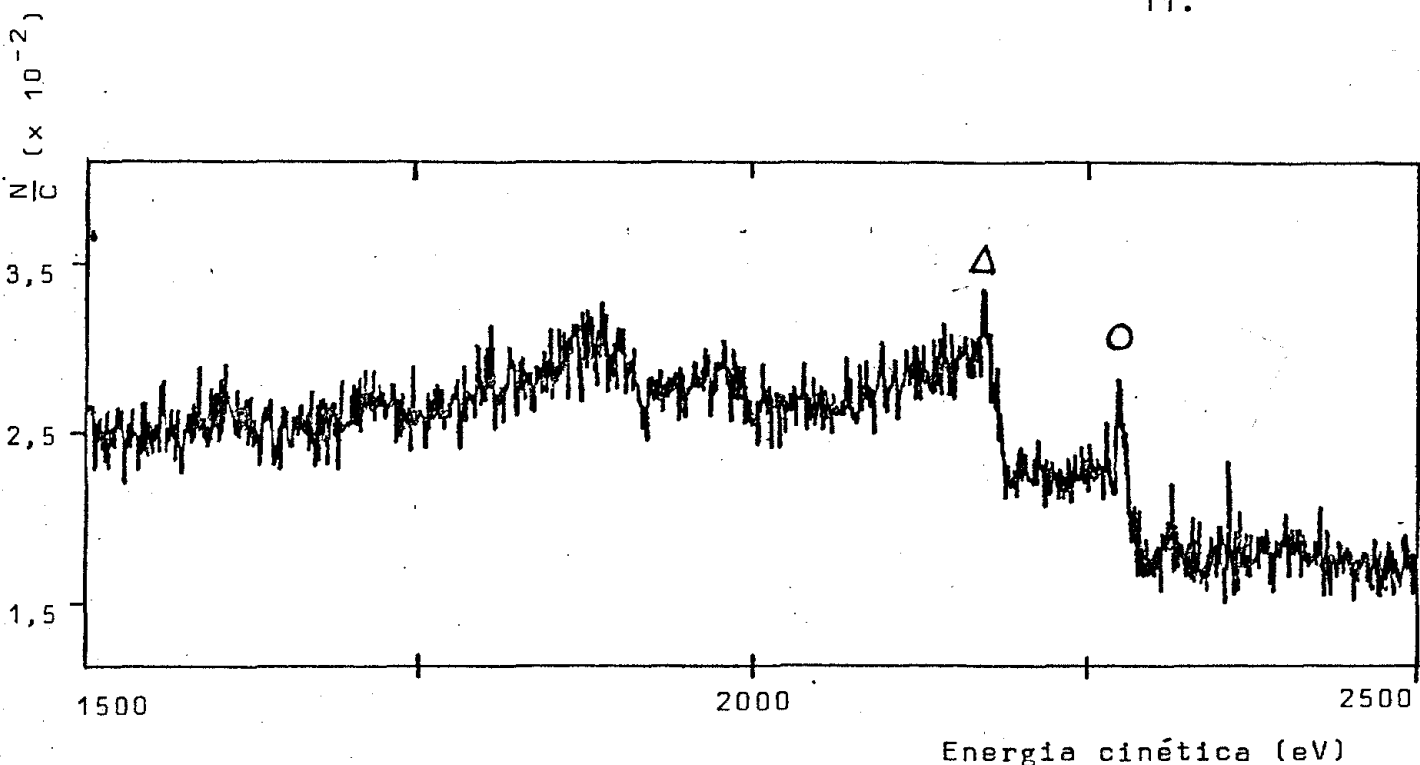


Figura II-5: Espectro ESCA de uma amostra de chumbo;

Δ : elétrons Auger  $M_{4}N_{67}N_{67}$ ;

○ : elétrons Auger  $M_{5}N_{67}N_{67}$ ;

$\frac{N}{C}$  : número de elétrons detetados por canal.

Observou-se que os elétrons Auger  $M_{4}N_{67}N_{67}$  e  $M_{5}N_{67}N_{67}$  apresentam energias cinéticas diferentes quando os mesmos provêm do chumbo metálico ou do chumbo oxidado. Devido a este deslocamento químico apresentado ( $\sim 4$  eV) é possível determinar as intensidades relativas dos picos devidos aos elétrons originados no metal e no metal oxidado. Os dados obtidos com esses elétrons foram utilizados no estudo do crescimento de óxido sobre chumbo.

### II.3. Determinação da Profundidade

Pela técnica ESCA os picos dos espectros são

formados por elétrons secundários provenientes principalmente da região da superfície da amostra. Isto é devido à existência de colisões inelásticas entre os elétrons secundários e os do meio.

A espessura de um sólido capaz de reduzir a intensidade (número de elétrons que não perderam energia em colisões inelásticas) de um feixe de determinada energia por 1/e é chamada de *profundidade de escape* ( $\Lambda$ ).

Os elétrons que sofreram colisões inelásticas podem fazer parte do fundo (continuum). Valores típicos de profundidade de escape de elétrons em sólidos são de algumas dezenas de angstroms.

A absorção do fluxo penetrante de raio-X, que causa fotoemissão, não se apresenta como fator limitante da análise para a região superficial devido à relativamente pequena atenuação que a intensidade do raio-X apresenta. A penetrabilidade do raio-X em sólidos usualmente é descrita por uma intensidade que decresce exponencialmente com a profundidade (lei de Beer [9]):

$$I(x) = I_0 e^{-\mu_l x} \quad (\text{II-3})$$

onde  $\mu_l$  é o coeficiente de absorção linear. Como para o chumbo metálico o coeficiente de absorção de massa ( $\mu_m$ ) é 67,7  $\text{cm}^2/\text{g}$  [10] e a densidade ( $\rho$ ), 11,34  $\text{g}/\text{cm}^3$  [11], tem-se um coeficiente de absorção linear  $\mu_l = \mu_m \rho = 7,7 \times 10^{-6}/\text{\AA}$ . Então, para uma incidência normal do fluxo de raio-X sobre a amostra, a intensidade do mesmo é diminuída por um fator

$1/e$  a uma profundidade de  $1,3 \times 10^5 \text{ \AA}$ .

Sendo assim, mesmo que as atenuações sejam de forma exponencial tanto para o fluxo penetrante de raio-X como para o de elétrons secundários, como o último apresenta atenuação muito mais acentuada que o primeiro, é razoável admitir-se que o fluxo de raio-X,  $I_0$ , seja uniforme no volume da amostra que contribui com os elétrons secundários de um pico.

Concluimos assim, que a análise é representativa da região superficial da amostra. A espessura dessa faixa depende essencialmente de dois fatores, que são: a profundidade de escape dos elétrons secundários e o ângulo, em relação ao plano de superfície da amostra, sob o qual os elétrons são coletados.

### II.3.1. Profundidade de Escape

Especificamente, a profundidade de escape é determinada pela densidade de elétrons na amostra; tanto elétrons do caroço dos átomos como elétrons de valência contribuem cumulativamente na determinação da profundidade de escape. A profundidade de escape,  $\Lambda$ , em um dado composto, é dada por:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_c} + \frac{1}{\Lambda_v} \quad (\text{II-4})$$

onde o termo contendo  $\Lambda_c$  é devido aos elétrons do caroço e  $\Lambda_v$ , aos elétrons de valência.



A determinação de profundidades de escape tem sido do alvo de pesquisa dos últimos anos, quer do ponto de vista teórico, quer do ponto de vista experimental. Tem sido formuladas funções da energia cinética dos elétrons e de parâmetros dos materiais a fim de determinar qual a função que se ajusta melhor aos dados experimentais [12-17]. Admitimos para os elétrons 4f do chumbo metálico uma profundidade de escape  $\Lambda_m$  igual a 19A, baseados nos cálculos de Penn [16], que têm verificado boa concordância com dados experimentais [17].

Geralmente a profundidade de escape é maior nos materiais isolantes que nos bons condutores de elétrons [5,12]. Os primeiros apresentam maior valor de  $\Lambda_v$  que os segundos (eq. II-4) devido os isolantes apresentarem menos mecanismos pelos quais os elétrons percam energia cinética, como por exemplo excitações de plasmons. Para os elétrons 4f<sub>5/2,7/2</sub> oriundos do chumbo oxidado admitimos uma profundidade de escape  $\Lambda_o$  igual a 29A. Este valor concorda com o admitido por Winograd [5].

Como profundidade de escape dos elétrons Auger  $M_{5N_{67}N_{67}}$  e  $M_{4N_{67}N_{67}}$  tomou-se 30A (conforme Penn [16]) quando o meio é o chumbo metálico; e 45A, quando o meio é o chumbo oxidado.

### II.3.2. Variação do Ângulo de Coleta de Elétrons

O ângulo de coleta de elétrons secundários influi fortemente na análise de filmes superficiais. Dando-se

uma rotação à amostra, em torno de um eixo, que passa pela superfície da mesma e é perpendicular ao plano definido pelo feixe de fótons e pelo feixe de elétrons secundários analisados, pode-se variar o ângulo de coleta de elétrons, conforme a figura II-6.

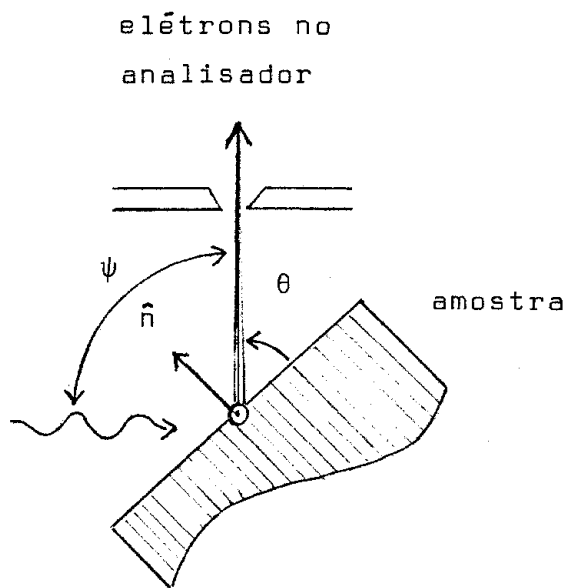


Figura II-6: Amostra - incidência do feixe de raio-X e coleta de elétrons secundários, onde:

$$\theta = 20^{\circ} \text{ ou } 45^{\circ} \text{ ou } 75^{\circ};$$

$\hat{n}$ : normal à superfície;

$$\psi = 90^{\circ} \text{ (constante)}.$$

Calcula-se o número de elétrons detetados, que sejam oriundos de uma camada de espessura infinitesimal  $dx$ , localizada a uma profundidade  $x$ , como sendo dado por:

$$dT = K e^{-\frac{x}{\Lambda \text{sen}\theta}} \frac{dx}{\text{sen}\theta} \quad (\text{II-5})$$

onde:

$$K = I_0 C_1 \sigma_1 F_a D_0;$$

$I_0$ : intensidade do fluxo de raio-X;

$C_1$ : número de átomos do tipo 1 por volume unitário;

$\sigma_1$ : secção de choque para fotoexcitação;

$F_a$ : ângulo sólido para entrada dos elétrons pelas fendas do analisador;

$D_0$ : eficiência de detecção.

Na figura II-7 está graficada a função  $F$  ( $\equiv dT/dx$ ) para os três valores do ângulo  $\theta$  utilizados.

Nota-se que a curva (a) descreve uma resposta muito mais sensível à superfície que a curva (b), enquanto que a curva (c) é mais sensível às camadas mais profundas.

#### II.4. Instrumento Utilizado [18]

##### II.4.1. Partes Componentes

A experiência foi feita com o equipamento GCA McPherson ESCA-36, esquematizado na figura II-8 e que consiste de: fonte de radiação, analisador de energia, sistema de detecção, sistema de vácuo, canhão de íons, câmara de amostras e sistema de coleta de dados.

- a) Fonte de radiação: O tubo de raio-X, situado na câmara de amostras, consiste de um filamento de tungstênio (emissor de elétrons) e de um anodo aterrado, refrigerado a água (veja figura II-9).

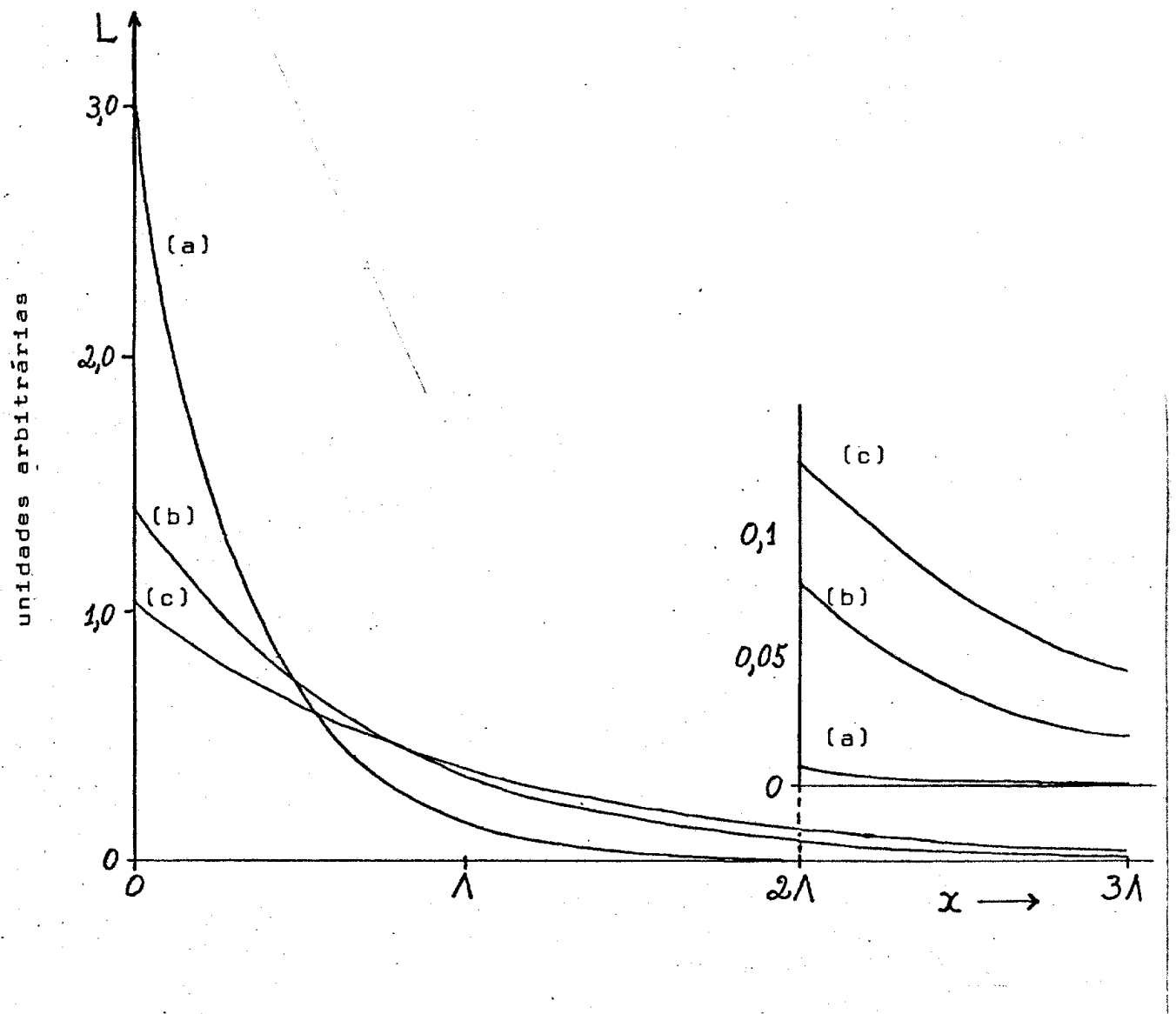


Figura II-7: A função  $L$  ( $= dT/dx$ ) em função da profundidade na amostra.

$dN$  é o número de elétrons detetados que sejam oriundos de uma camada de espessura infinitesimal  $dx$ , localizada a uma profundidade  $x$ . A abscissa está em unidades da profundidade de escape dos elétrons.

(a)  $\theta = 20^\circ$ ;

(b)  $\theta = 45^\circ$ ;

(c)  $\theta = 75^\circ$ .

Usou-se uma corrente de 10A no filamento e um anodo de alumínio, com uma diferença de potencial em relação ao catodo de 10 kV. A corrente de emissão de elétrons era igual a 25mA.

Além da radiação característica  $\alpha_{1,2}$  (1486,6 eV) o tubo de raio-X gera também outras linhas, de maior energia, que comumente são denotadas de satélites da linha característica principal. Na tabela II.1 estão indicadas as intensidades destas linhas e as diferenças na energia, relativamente à linha principal, a de maior intensidade de radiação [6]. As linhas satélites produzem também picos nos espectros dos fotoelétrons emitidos da amostra. Os picos causados pelas linhas  $\alpha_3$  e  $\alpha_4$  são subtraídos, por um programa de computador, antes dos espectros serem desdobrados.

TABELA II-1

|                      | Linhas produzidas pelo tubo de raio-X |            |            |            |            |         |
|----------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|---------|
|                      | $\alpha_{1,2}$                        | $\alpha_3$ | $\alpha_4$ | $\alpha_5$ | $\alpha_6$ | $\beta$ |
| Deslocamento (eV)    | 0                                     | 9,8        | 11,8       | 20,1       | 23,4       | 69,7    |
| Intensidade relativa | 100                                   | 6,4        | 3,2        | 0,4        | 0,3        | 0,55    |

b) Analisador de energia: O analisador é do tipo eletrostático. Consiste de duas seções esféricas concêntricas de raio médio igual a 36 cm com espaçamento entre as seções de 8 cm. Na figura II-10 está mostrada a seção ho-

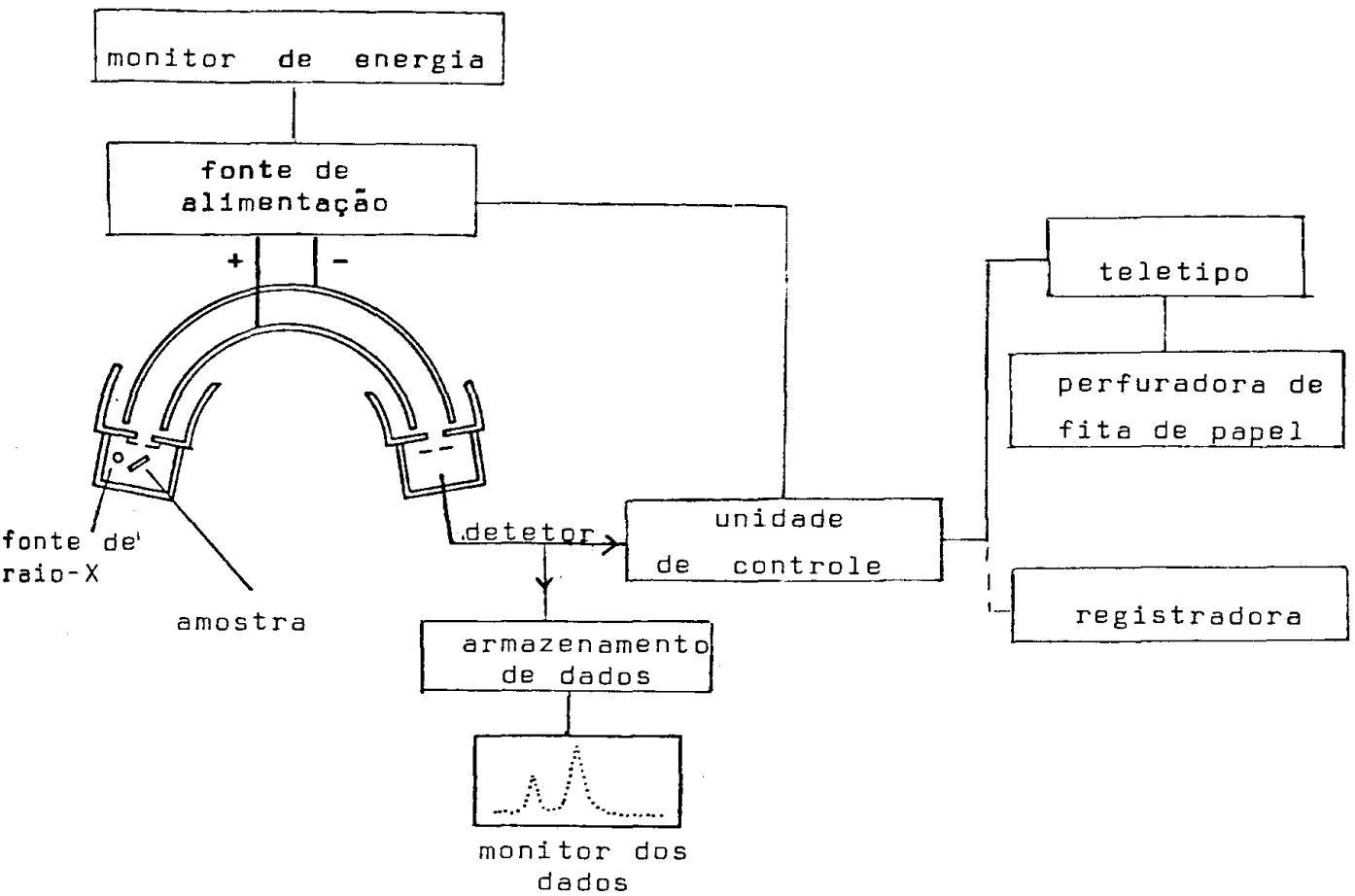


Figura II-8: Esquema da máquina.

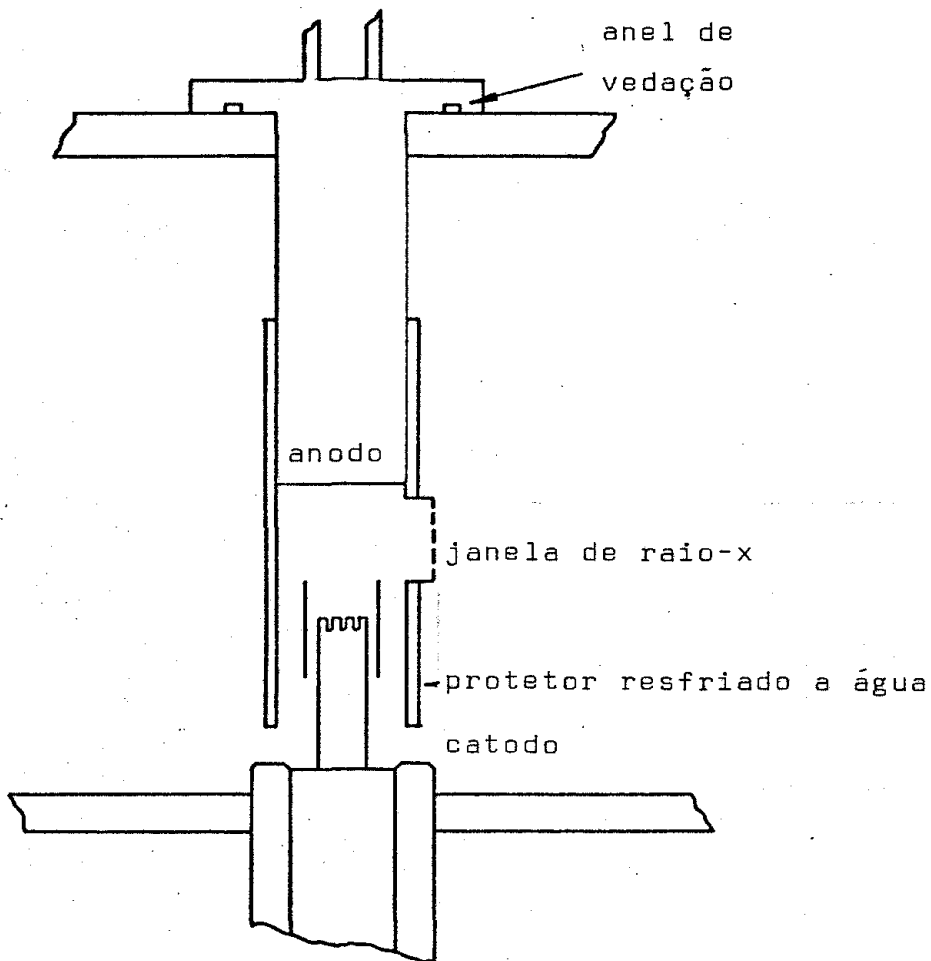


Figura II-9: Fonte de raio-X.

rizontal do analisador. A linha central entre as esferas é mantida no potencial zero em relação a terra, sendo que as amostras e o detetor permanecem no terra elétrico todo o tempo. A resolução na análise da energia cinética dos elétrons é de 0,02% da energia cinética analisada. O intervalo de energia em que o analisador opera é de zero a 4,4 keV, com espaçamento mínimo entre cada ponto, ou canal, de 0,0004 eV. Nas análises feitas utilizou-se um espaçamento de 0,08 eV.

c) Sistema de detecção: O sistema de detecção compreende um detector de elétrons tipo "channeltron", um pré-amplificador e um contador de elétrons.

d) Sistema de vácuo: Após instalação da amostra na câmara de amostras é feito vácuo diretamente por uma bomba turbo-molecular. Isto elimina a possibilidade de retrodifusão de óleo da bomba primária para as câmaras. Durante a análise a câmara de amostras e o analisador são mantidos, pela bomba turbo-molecular, a uma pressão de  $\sim 1 \times 10^{-6}$  Torr.

Válvulas eletro-pneumáticas são usadas para isolar a câmara de análises da câmara de amostras, bem como ambas as câmaras do sistema de bombas. As válvulas são arranjadas para fechamento automático em caso de falha na rede elétrica.



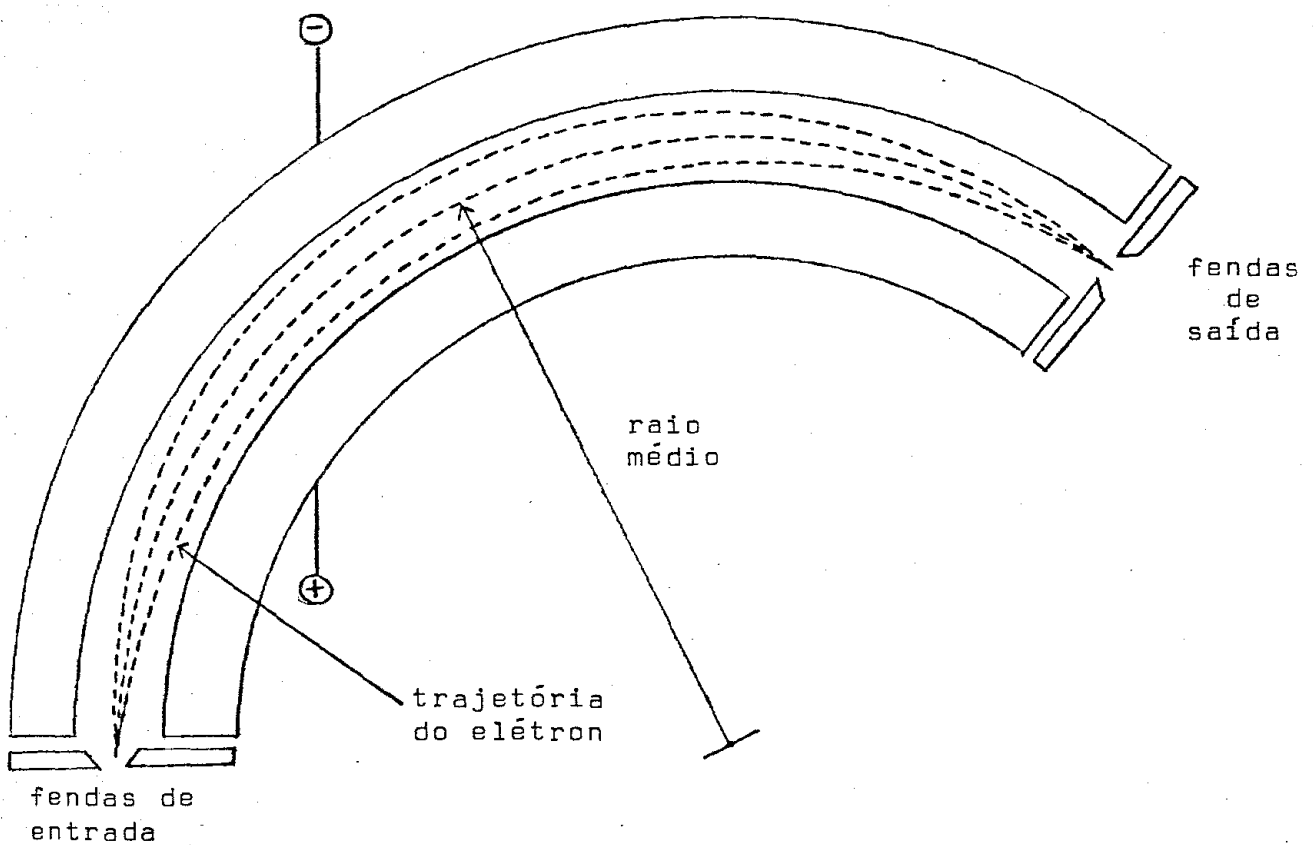


Figura II-10: Esquema do analisador eletrostático.

e) Canhão de íons: O sistema está dotado também de um canhão de íons, que possibilita limpar a superfície da amostra através de uma erosão iônica (sputtering); para a amostra de chumbo utilizou-se de íons de Argônio. Foram acelerados por uma diferença de potencial de 2 kV, o que causa um desgaste considerável com relativamente pouca implantação de íons. Durante o bombardeamento iônico a pressão da câmara de amostras foi de  $2 \times 10^{-5}$  Torr.

f) Câmara de amostras: A figura II-11 mostra uma secção horizontal da câmara de amostras, com o porta-amostras instalado e também o canhão de íons para bombardeamento iônico.

O porta-amostras do equipamento original só permite a análise de elétrons a  $\theta = 45^\circ$  (vide figura II-1). Para se estudar a oxidação do chumbo foi desenhado e construído um porta-amostras novo, permitindo-se a análise de elétrons secundários emitidos também a  $20^\circ$  e  $75^\circ$ , em relação ao plano da superfície da amostra. O sistema capacita a análise da amostra nos três ângulos sem alteração do vácuo da câmara. O porta amostras foi testado pela análise de uma amostra de ouro e tanto a resolução como a transmissão do analisador eletrostático do ESCA satisfazem os padrões do equipamento original. O esquema deste porta-amostras e alguns detalhes encontram-se no apêndice A.

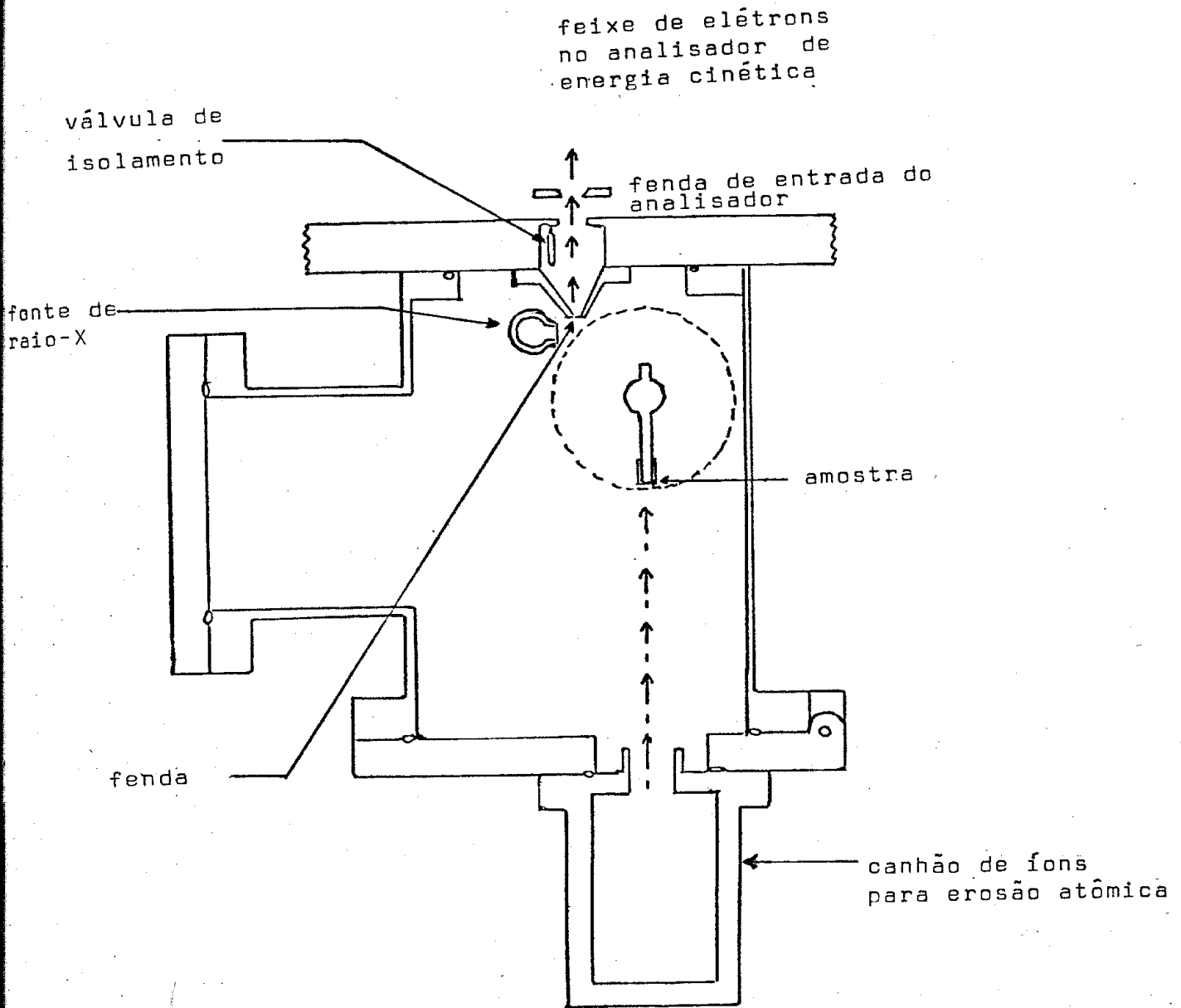


Figura II-11: Vista de cima da câmara de amostras. A amostra está em posição de ser bombardeada com íons de argônio.

g) Sistema de coleta de dados: Os parâmetros de operação e armazenagem de dados são controlados por meio de um computador PDP8/E.

Na memória do computador são reservadas posições para o armazenamento de dados; a cada *canal* corresponde um valor discreto de energia. Em todos os espectros tomou-se o tempo de permanência em análise, em cada canal, igual a um segundo para cada varredura. Ao se fazer uma nova varredura o número de elétrons é adicionado, cada vez que um dado canal é usado. Cada espectro contendo as linhas  $4f_{5/2,7/2}$  consiste de 188 canais; 15 eV entre os canais inicial e final e espaçamento de 0,08 eV entre cada canal. O tempo gasto para se fazer uma varredura é, portanto, de 188 segundos. Na análise destas linhas  $4f$  o número de varreduras NV tomado variou de 3 a 20.

A qualquer momento, quaisquer dados armazenados podem ser observados em uma tela de osciloscópio, com o eixo-x representando a escala de energia (canais) e o eixo-y o número de elétrons contados em cada canal. No final das medidas os dados podem ser registrados pelo teletipo, graficados por uma registradora X-Y ou armazenados em fitas de papel para utilização posterior.

#### II.4.2. Calibração do Instrumento

A definição experimental de energia de ligação é:

$$E^L = h\nu - e\phi - E_c \quad (\text{II-6})$$

onde  $h\nu$  é a energia dos fótons,  $\phi$  é a função de trabalho do espectrômetro e  $E_c$  é a energia cinética medida. A energia cinética dos elétrons transmitidos pelo analisador está relacionada à voltagem  $V$ , aplicada às esferas, por:

$$E_c = KV \quad (\text{II-7})$$

onde  $K$  é a constante do instrumento.

Combinando (II-6) e (II-7) dá:

$$E^L = h\nu - e\phi - KV \quad (\text{II-8})$$

Para converter a energia de ligação para voltagem das esferas, o computador deve ter os valores das duas constantes,  $\phi$  e  $K$ . A determinação de  $K$  foi feita utilizando-se a linha  $4f_{7/2}$  do ouro como padrão [7,8] de energia de ligação, com 84,0 eV. Para  $e\phi$  utilizou-se o valor de 4,3 eV [7].

#### II.4.3. Largura de um Pico de Fotoelétrons

Três fatores estão envolvidos na forma e na largura de um pico de fotoelétrons: a dispersão em energia do feixe de fótons que causa fotoemissão, a largura natural do nível de onde o elétron é arrancado ( $\sim 0,1$  eV) e a resolução do espectrômetro ( $\sim 0,3$  eV). Na análise de níveis do cá

roço do átomo, utilizando-se um tubo de raio-X com anodo de alumínio para provocar a fotoemissão eletrônica, tem-se que o fator limitante da largura da linha observada é dado pela dispersão em energia do feixe de fótons. As linhas  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ , que tem energias muito próximas, constituem-se praticamente em apenas uma linha, com largura total a meia altura igual a  $0,9$  eV [19].

## II.5. Preparação e Análise da Amostra

O chumbo, originalmente em forma granular e pureza de grau eletrônico ( $\sim 99,9999\%$ ), precisou ser fundido a fim de se obter a amostra de dimensões adequadas (área =  $2 \text{ cm}^2$ ). Para tanto, o chumbo granular foi lavado alternadamente com uma solução de 25% de ácido nítrico em água destilada e deionizada e com acetona. A seguir, foi encapsulado e fundido em ampola de pyrex de fundo chato a uma pressão de  $\sim 10^{-5}$  Torr. Após a amostra foi polida por processos metalográficos convencionais [20,21]; o abrasivo final utilizado foi alumina de grãos  $\sim 0,25 \mu\text{m}$ . O óxido formado após o polimento, durante a colocação da amostra na câmara de análise, foi removido *in situ*, por bombardeamento, utilizando feixe de íons de argônio. O controle do decaimento do óxido foi feito pela análise periódica das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo (conforme seção III.1.5.1).

A amostra foi exposta a um ambiente de oxigênio com pressão e tempo de exposição controlados; os intervalos de tempo utilizados para cada exposição variaram de 1 minuto a 2 horas; e as pressões, de  $1,6 \times 10^{-5}$  Torr a  $\sim 710$  Torr.

## CAPÍTULO III

## REDUÇÃO DOS DADOS

Na redução dos dados a primeira etapa foi o desdobramento dos espectros, ou seja, a decomposição em picos componentes, dos espectros obtidos sob os diferentes ângulos de coleta de elétrons secundários e com diversas espessuras da camada de óxido superficial.

Denotaremos como elétrons pertencentes a uma *linha* espectral todos os elétrons constituintes daquela linha, independentemente se são provenientes de átomos do chumbo metálico ou dos átomos de chumbo do filme superficial. Especificamos, entretanto, que os elétrons provenientes dos átomos de chumbo de um composto, como por exemplo do óxido que se forma sobre o substrato metálico, constituem um *pico* distinto dos elétrons provenientes do chumbo metálico. Em geral, os elétrons emitidos do elemento chumbo possuem energias cinéticas ligeiramente diferentes, devido ao efeito do deslocamento químico, conforme o composto de origem. Analogamente, aplicamos também aos elementos oxigênio e carbono a designação de *linha* espectral, para indicar todos os elétrons constituintes daquela linha, independentemente do composto do qual provêm; e a palavra *pico* (componente de uma linha) para designar os elétrons de algum dado composto. Assim, uma *linha* espectral pode ser desdobrada em diversos *picos*, que não necessariamente devem ser resolvi-

dos entre si.

### III.1. Fotoelétrons

#### III.1.1. As linhas $4f_{5/2,7/2}$

Primeiramente trataremos dos espectros referentes às linhas  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$ .

Consideremos as características físicas destas linhas. Do ponto de vista da descrição quântica da matéria, os elétrons  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$  têm em comum o número quântico principal, 4, e o número quântico azimutal, 3 (ou f). Distinguem-se, porém, pelo acoplamento dos momentos angulares orbital e de spin, fenômeno que imprime aos elétrons  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$  energias de ligação diferentes por apenas  $\sim 3\%$  (142 e 137 eV) [8].

As linhas  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$  tem intensidades diferentes, e pela regra de  $(2J+1)$  devem estar na proporção de 3:4. O valor esperado para a razão das intensidades das linhas  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$ , dado de uma maneira ligeiramente mais precisa do que pela regra de  $(2J+1)$ , seria a partir das seções de choque para fotoemissão, calculadas por Scofield [22]. A seção de choque apresentada para a linha  $4f_{5/2}$  é de  $1,36 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$  e para a linha  $4f_{7/2}$ , igual a  $1,73 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ ; a razão, portanto, sendo igual a 0,79.

Considerando-se que os níveis  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo oxidado apresentam deslocamento químico que é  $\sim 1\%$  do valor da energia de ligação destes elétrons, é razoável su-



por-se que:

- (i) as linhas  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$  são semelhantes, diferindo apenas na intensidade;
- (ii) o deslocamento químico apresentado por elétrons das linhas  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$  seja o mesmo para ambas estas linhas.

### III.1.2. Fundo sob as Linhas Espectrais

O estudo da intensidade do fundo na região das linhas de interesse é importante, pois, no cálculo da intensidade dos picos correspondentes a uma linha, esse fundo deve ser subtraído.

Os elétrons que formam o fundo sob uma linha espectral tem duas origens principais, que são as seguintes:

- (i) Uma contribuição da radiação excitante que causa a fotoemissão. Esta não é exclusivamente de um pico; antes, apresenta as linhas de radiação característica sobre um continuum de fótons.
- (ii) A outra contribuição de elétrons para o fundo é dada por aqueles elétrons que, embora possam ter sido emitidos pela radiação característica, sofreram uma ou várias (ou mesmo, muitas) colisões inelásticas. Aqui podem ser classificadas as contribuições de elétrons de dois grupos:

- 1º) Uma fração dos elétrons originários de níveis de menor energia de ligação (portanto maior energia cinética) que os da linha considerada, tendo perdido parte de sua energia cinética em colisões.
- 2º) Os elétrons que contribuem para o próprio pico, que perderam uma quantidade de energia cinética da ordem da largura do pico. Tais elétrons dão uma maior intensidade ao fundo, do lado de menor energia cinética do pico em consideração.

A probabilidade de que um elétron perca energia cinética é proporcional ao comprimento da trajetória que ele percorre antes de sair da amostra. É significativa a comparação dos espectros contendo as linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo e  $1s_{1/2}$  do oxigênio. As primeiras são constituídas por elétrons oriundos tanto do filme superficial como do substrato metálico, enquanto a última é formada por elétrons provenientes quase que exclusivamente do filme superficial. Pela análise destes espectros verificamos que os elétrons originados no filme superficial da amostra, com espessura de  $\sim \lambda$  (o valor da profundidade de escape do elétron) contribuem muito menos para a intensidade do fundo que os elétrons originados a profundidades maiores. Consideremos os espectros da figura III-1, que são da amostra cujo filme, sobre o substrato, tem espessura igual a 20 angstroms.

Observe-se que as linhas se apresentam em espectros cuja extensão, entre os pontos inicial e final de cada espectro, é igual a várias vezes a largura das linhas a meia

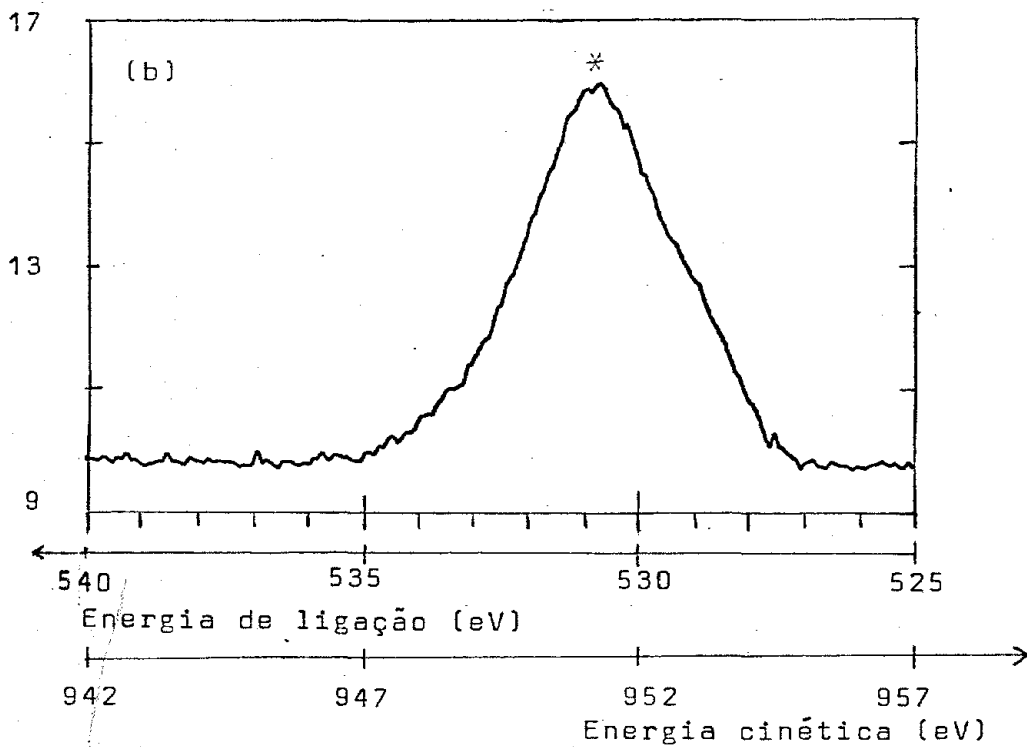
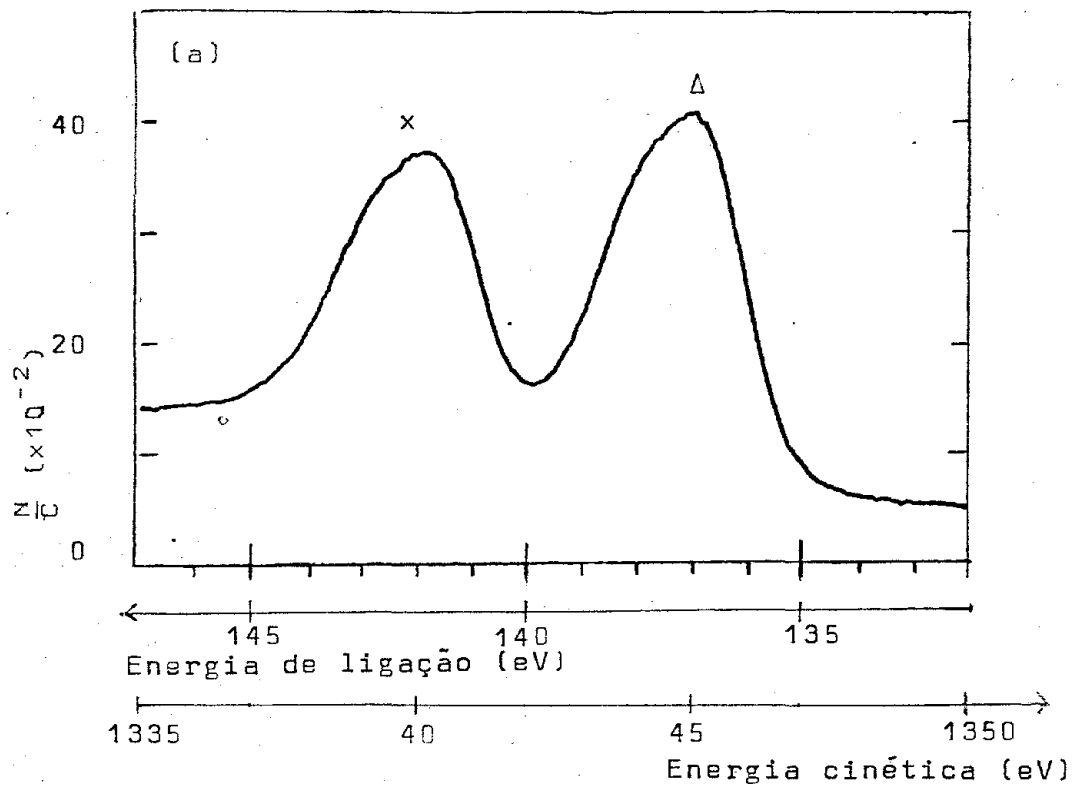


Figura III-1: Espectros de uma amostra de chumbo com filme sobre o substrato metálico tendo espessura igual a 20Å.

(a) as linhas  $4f_{5/2}$  (x) e  $4f_{7/2}$  ( $\Delta$ ) do chumbo;  
 (b) a linha  $1s_{1/2}$  do oxigênio (\*).

$\frac{N}{C}$  = número de elétrons detetados por canal.

altura. Portanto, nos pontos iniciais e finais destes espectros as intensidades apresentadas são devidas principalmente ao fundo, sendo relativamente pequena a contribuição das intensidades devidas às linhas.

Na tabela III-1, referente à figura III-1 estão indicadas as intensidades do ponto inicial, de menor energia cinética, por  $I_1$ ; do ponto final, de maior energia cinética, por  $I_2$ ; e do ponto de máximo, por  $I_3$ .

TABELA III-1

| Fig. \ $I_j$ | $I_1$ | $I_2$ | $I_3$ | $I_1/I_2$ |
|--------------|-------|-------|-------|-----------|
| III-1(a)     | 13,3  | 4,7   | 40,85 | 2,8       |
| III-1(b)     | 9,9   | 9,8   | 16,1  | 1,0       |

onde:

$$I_j = \frac{n^\circ \text{ de elétrons detetados}}{n^\circ \text{ de varreduras}} \times 10^{-2}$$

O valor de  $(I_1/I_2)$  é próximo de 1,0 no caso III-1(b) e uma razão  $\sim 3$  vezes maior ocorre no caso III-1(a).

Valores próximos aos dados na tabela III-1 para a razão  $(I_1/I_2)$  foram encontrados em todos os demais espectros destas linhas.

Assim, concluimos que é razoável admitir-se que as formas do fundo sob os picos constituídos por elétrons provenientes (a) do metal e (b) do metal oxidado sejam como

mostrados (esquemáticamente) na figura III-2.

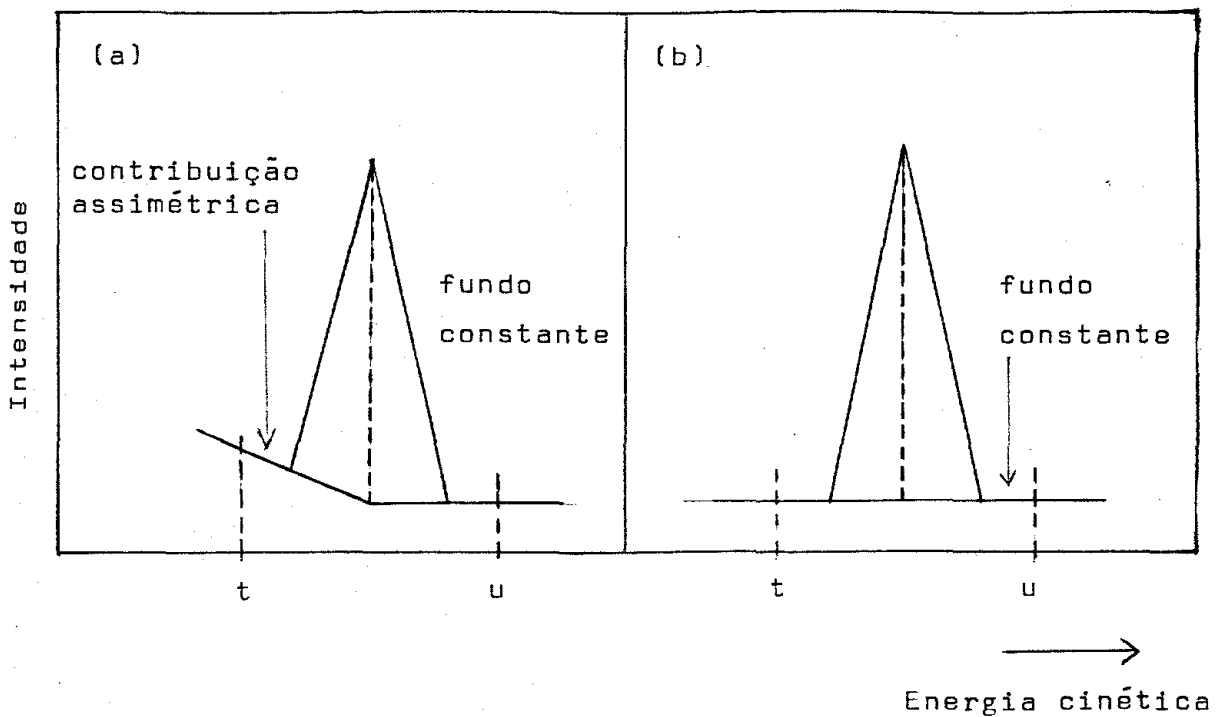


Figura III-2: Picos (esquemáticos) sobre fundo.

$|t,u|$ : intervalo de desdobramento dos espectros.

(a) Pico de elétrons originados no metal, sobre um fundo constante mais contribuição assimétrica.

(b) Pico de elétrons oriundos do metal oxidado, sobre um fundo constante.

A contribuição assimétrica ao fundo é aproximada por uma função linear. É somada ao fundo constante somente até o centro do pico formado por elétrons oriundos do metal. Essa contribuição representa os elétrons que, se não tivessem perdido energia cinética, fariam parte do próprio pico.

Os picos formados por elétrons provenientes do metal oxidado são admitidos estarem apenas sobre um fundo de intensidade constante.

### III.1.3. Deslocamento dos Espectros

Observou-se que muitos dos espectros apresentam-se deslocados; uns em relação aos outros, na escala de energia de ligação. O valor destes deslocamentos relativos observados não ultrapassa 0,5 eV. Isto pode ser devido ao carregamento elétrico apresentado por camadas eletricamente não condutoras [23,24]. Há quatro fatores fundamentais que determinam as características do carregamento da região superficial da amostra:

- (i) a emissão de elétrons da amostra;
- (ii) a chegada de elétrons para a amostra, provenientes da janela do tubo de raio-X;
- (iii) a condução eletrônica na superfície da amostra;
- (iv) largura do hiato entre as bandas do isolante.

No programa de ajuste de curvas das linhas (apresentado na próxima seção) foi introduzido um parâmetro, que permite deslocar de posição, por uma mesma quantidade  $\delta$ , todos os picos componentes a serem ajustados a um espectro.

### III.1.4. Programa de Computador

Os ajustes de curvas foram feitos com o auxílio de um programa de computador.

Como características gerais do programa tem-se que: os espectros constituem-se de picos sobre um fundo; o número de picos é um dado de entrada. Os picos podem ser considerados gaussianos, laurencianos ou de forma mista. No último caso cada pico tem os centros das funções componentes, que são a gaussiana e a laurenciana, coincidentes. São obtidos os melhores valores para os parâmetros ajustáveis, conforme o teste de mínimos quadrados.

Foram impostos alguns vínculos, a fim de reduzir o número de parâmetros ajustáveis, tendo como finalidade evitar ajustes de curvas que, embora possam ser matematicamente aceitáveis, sejam inaceitáveis segundo alguns critérios físicos (como, por exemplo, largura de pico menor que a largura da linha de raio-X utilizada).

Os espectros foram ajustados pela função abaixo:

$$F = \text{FAT} \sum_{x=\text{NL}}^{\text{NU}} \left\{ \sum_{i=1}^{\text{NP}} \text{AMP}_i \{ G_i + \alpha L_i + \text{FA} + R [ \tilde{G}_i + \alpha \tilde{L}_i + \tilde{\text{FA}} ] \} + \text{FN} \right\} \quad (\text{III-1})$$

onde:

$$G_i = e^{- \left[ \frac{x - (x_i - \delta)}{\gamma_i} \right]^2}$$

$$L_i = \frac{1}{1 + \left[ \frac{x - (x_i - \delta)}{\beta \gamma_i} \right]^2}$$

$$FA = X_a [x - (x_i - \delta)]$$

$$\tilde{G}_i = e^{-\left[\frac{x - (x_i - SD - \delta)}{\gamma_i}\right]^2}$$

$$\tilde{L}_i = \frac{1}{1 + \left[\frac{x - (x_i - SD - \delta)}{\beta \gamma_i}\right]^2}$$

$$\tilde{FA} = X_b |x - (x_i - SD - \delta)|$$

$$FN = A + Bx + Cx^2$$

NL : número do canal inicial do intervalo do espectro a ser ajustado;

NU : número do canal final;

NP : no caso de fotoelétrons - número de picos sob uma linha espectral;

no caso de elétrons Auger - número de picos do chumbo metálico;

AMP<sub>i</sub> : amplitude do i-ésimo pico;

δ : devido a um pequeno deslocamento na escala x dos espectros, uns em relação a outros, este parâmetro δ permite uma ligeira alteração nas posições de todos os picos;

G<sub>i</sub> : contribuição gaussiana, com centro em (x<sub>i</sub> - δ), para o i-ésimo pico;

L<sub>i</sub> : contribuição laurenciana, com centro em (x<sub>i</sub> - δ), para o i-ésimo pico;



- $\alpha$  : é a razão da contribuição laurenciana pela contribuição gaussiana;
- $\alpha = 0 \Rightarrow$  pico resultante é gaussiano
- $\alpha \gg 1 \Rightarrow$  pico resultante  $\rightarrow$  laurenciano
- $\gamma_i$  : meia largura a 63% da altura, da contribuição gaussiana para o i-ésimo pico;
- $\beta\gamma_i$  : meia largura a meia altura, da contribuição laurenciana para o i-ésimo pico;
- FN : fundo quadrático.

Esta função foi utilizada para os ajustes de curvas das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  e dos elétrons Auger  $M_4N_{67}N_{67}$  e  $M_5N_{67}N_{67}$ .

Devido às características físicas semelhantes das linhas  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$  verificou-se que é razoável supor-se que estas linhas são semelhantes, diferindo apenas no valor de suas intensidades. Estes vínculos estão presentes na equação III-1, utilizada no desdobramento dos espectros. Especificamente, a cada pico componente da linha  $4f_{7/2}$  existe um pico componente da linha  $4f_{5/2}$ , sendo estes picos semelhantes por apresentarem a mesma forma e largura; eles estão separados por uma quantidade SD e o valor das suas amplitudes está relacionado por: amplitude do pico sob a linha  $4f_{5/2}$  é igual a R vezes a amplitude do pico sob a linha  $4f_{7/2}$ .

Os espectros das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  foram ajustados pela utilização dos seguintes parâmetros da equação III-1:

Como se vê pela equação III-1, consideramos que a forma de um pico depende: (i) do parâmetro  $\alpha$ , que dá as intensidades relativas das funções gaussiana e laurenciana e (ii) do parâmetro  $\beta$ , que dá a largura da contribuição laurenciana em função da largura da contribuição gaussiana. Portanto, descreve-se um pico com uma amplitude, uma posição e uma largura, além dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , que admitimos serem comuns a todos os picos.

Nos ajustes de curvas quaisquer dos seguintes parâmetros podem ser fixados como dados de entrada ou deixados livres para serem variados pelo programa de busca do computador:

- \* -  $AMP_i$  (amplitude do i-ésimo pico);
- $X_i$  (posição do i-ésimo pico);
- $\gamma_i$  (largura da contribuição gaussiana para o i-ésimo pico);
- $\alpha$  (proporção da função laurenciana);
- $\beta$  (é igual à razão da meia largura a meia altura da contribuição laurenciana, pela meia largura ( $\gamma_i$ ) da contribuição gaussiana);
- \* -  $\delta$  (permite um ligeiro deslocamento na escala x de todos os picos que estão sendo ajustados);
- \* -  $X_a$  (coeficiente angular para a contribuição assimétrica);
- \* - R (razão das intensidades das linhas  $4f_{5/2}/4f_{7/2}$ );
- \* - SD (separação das linhas do dubleto);
- \* - A (coeficiente linear da intensidade de fundo);

- B (coeficiente angular da intensidade de fundo);
- C (coeficiente do termo quadrático da intensidade de fundo);

Os parâmetros indicados por um asterisco foram deixados livres em todos os ajustes de espectros contendo as linhas  $4f_{5/2,7/2}$  e foram fixados com valor nulo, os parâmetros B e C.

### III.1.5. Desmembramento das Linhas Espectrais em Picos Componentes

No desdobramento dos espectros pesam essencialmente a qualidade do ajuste e a sua validade. O ajuste é aceitável desde que satisfaça algum critério matemático (qualidade) e físico (validade).

#### III.1.5.1. Determinação da Forma dos Picos Componentes das Linhas $4f_{5/2,7/2}$ do Chumbo

Utilizando o espectro obtido da amostra com a menor quantidade de óxido, determinam-se os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  (vide eq. III-1), que dão a forma dos picos devido aos elétrons oriundos do metal, bem como obtêm-se o valor do parâmetro  $\gamma_M$ , que dá a sua meia largura, a 63% da altura. O espectro está mostrado na figura III-3.

Na realidade os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  dão a forma não

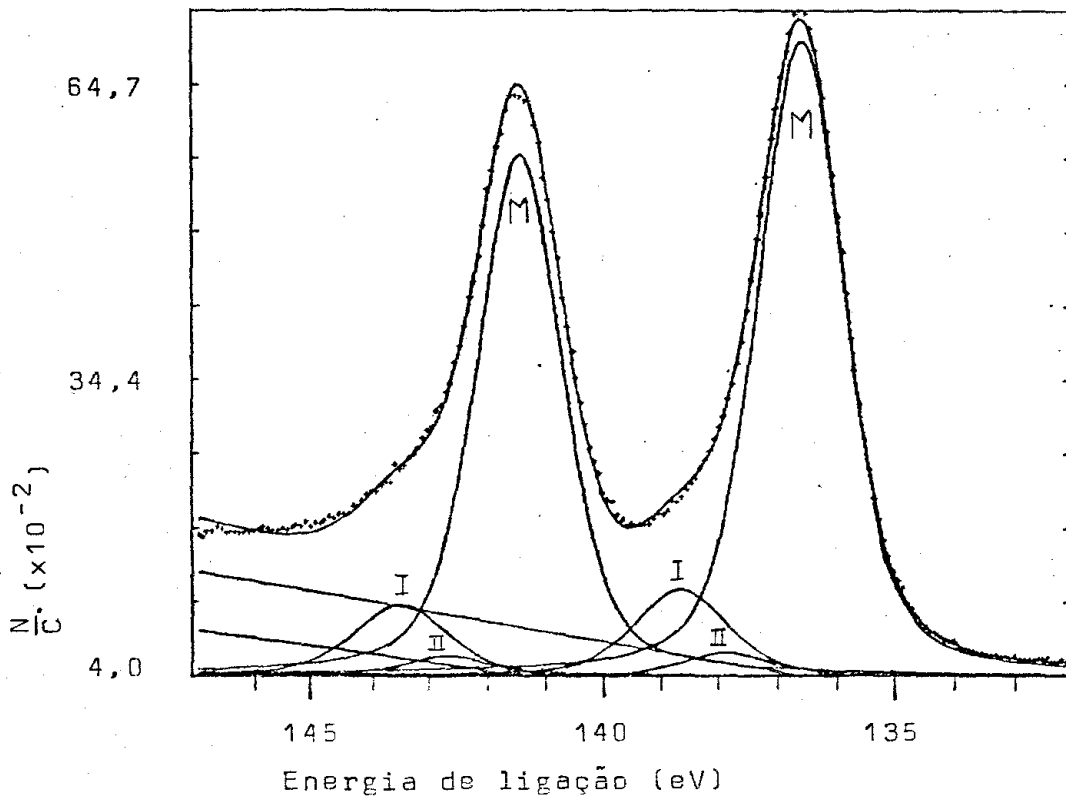


Figura III-3: As linhas  $4f_{5/2,7/2}$  de uma amostra de chumbo, após 4,5 hs de bombardeamento iônico; ângulo  $\theta$  de coleta de dados =  $75^\circ$ .

$\alpha = 0,65$ ;  $\beta = 0,85$ ;  $\gamma_M = 1,04$  eV.

M: picos de elétrons do chumbo metálico;

II: picos do metal oxidado com deslocamento químico igual a 1,25 eV.

I: picos do metal oxidado com deslocamento químico igual a 2,05 eV.

N/c: número de elétrons detectados por canal.

só dos picos devido aos elétrons provenientes do metal, mas também dos do metal oxidado. Todavia, como a intensidade dos picos dos elétrons do metal oxidado é apenas  $\sim 1/5$  da intensidade dos picos dos elétrons do chumbo metálico, praticamente estes últimos é que determinam os valores para os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ .

O espectro da figura III-3 foi obtido após a amostra ter sido polida mecanicamente antes de ser montada no porta-amostras e, ainda, depois de ter sido bombardeada (durante 4,5 hs) com feixe de íons de argônio, para remover a camada de óxido superficial, já na câmara de análise. Este último processo se deu para íons de argônio de 2 keV e pressão de  $2 \times 10^{-5}$  Torr. A remoção do óxido foi controlada pela análise das linhas  $4f_{5/2,7/2}$ , após cada 15 minutos de bombardeamento, que mostrou o decréscimo dos picos de elétrons do chumbo oxidado e o aumento das intensidades dos picos de elétrons do metal. Concluimos que este espectro mostra principalmente picos do chumbo metálico, com os picos do chumbo oxidado apenas dando uma ligeira assimetria, pelos fatos seguintes: foi observado que ele representa um estado de saturação, onde a coleta de dados, após mais tempo de erosão atômica, resulta em espectros praticamente idênticos. O espectro também apresenta as posições das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  com valores de energia de ligação que concordam com os valores tabelados para o chumbo metálico [8]. A largura destas linhas também é uma evidência de que elas sejam predominantemente do chumbo metálico, pois o seu valor está próximo ao limite inferior possível, determinado pela dispersão (em

energia) que os ftons da fonte de excitação apresentam. A existência de maior quantidade de óxido produziria um pico ou, pelo menos, um cotovelo mais pronunciado no espectro. Concluimos, então, que o metal oxidado é apenas um óxido *residual*, devido ao oxigênio dissolvido na amostra ou, também, formado continuamente na superfície pelos gases existentes na câmara de amostras.

Admitiu-se, no desdobramento do espectro da figura III-3, que os elétrons provenientes do metal oxidado constituem dois picos, tendo deslocamentos químicos iguais a 1,25 eV e 2,05 eV, respectivamente (conforme a seção III.1.5.3). Os picos com o menor deslocamento químico estão indicados por II; os de deslocamento químico maior, por I; e os picos constituídos por elétrons provenientes do metal, por M.

O ajuste da figura III-3 foi feito utilizando os seguintes valores para os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma_M$ :

$$\alpha = 0,65$$

$$\beta = 0,85$$

$$\gamma_M = 1,04 \text{ eV.}$$

Estes valores de  $\alpha$  e  $\beta$  correspondem aos mínimos das curvas mostradas na figura III-4, onde o valor de  $\gamma_M$  foi deixado livre, para ser indicada pelo computador, em todos os pontos.

A largura total do pico de elétrons do metal, a meia altura ( $\Gamma_M$ ), resultou ser igual a 1,74 eV ( $\gamma_M = 1,04 \text{ eV}$ ).

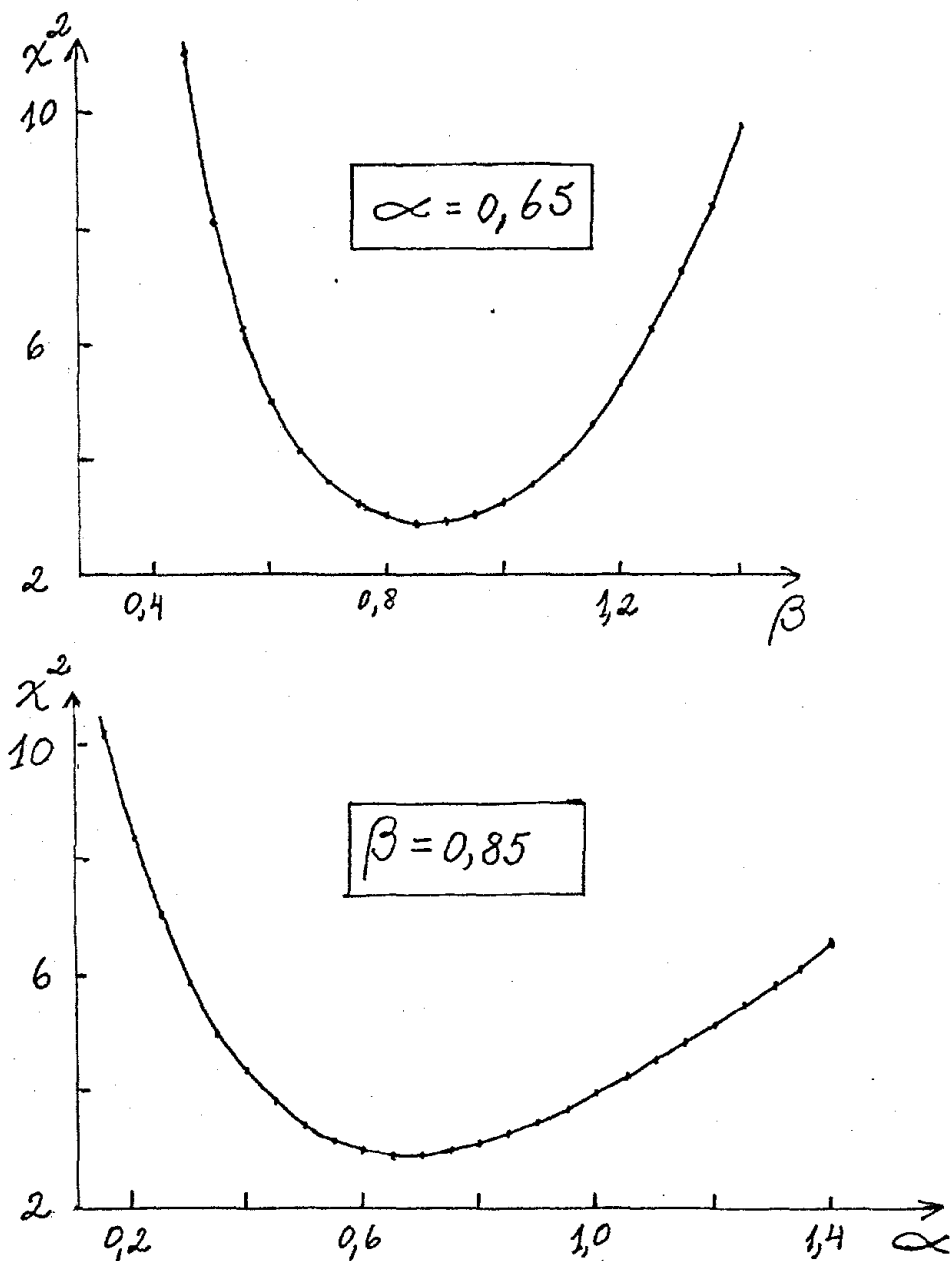


Figura III-4: Determinação dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  (vide eq. III-1) que resultam no melhor ajuste do espectro da fig. III-3 (menor valor de  $\chi^2$ ).

Os valores assim determinados para  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\Gamma_M$  foram fixados nos desdobramentos de todos os demais espectros.

### III.1.5.2. Comparação Entre Um e Dois Óxidos

A figura III-5 apresenta espectros obtidos para  $\theta = 20^\circ$ , após diversas doses de exposição da amostra a oxigênio com vapor d'água. Os espectros foram desdobrados admitindo-se que cada linha consiste de um pico de elétrons provenientes do chumbo metálico e de um pico de elétrons oriundos do metal oxidado. Ao lado de cada espectro está o valor do deslocamento químico ( $\Delta$ ) que os picos de elétrons do metal oxidado apresentam em relação aos picos dos elétrons do metal, e também o valor da largura total, a meia altura ( $\Gamma_0$ ) dos picos formados pelos elétrons do metal oxidado.

Desta maneira, admitindo-se que haja apenas um pico de elétrons do metal oxidado sob uma linha, o deslocamento químico não apresenta o mesmo valor para as diferentes doses de exposição ao oxigênio. Também os picos de elétrons do metal oxidado apresentam-se  $\sim 30\%$  (em vários casos  $40\%$ ) mais largos que os picos de elétrons do metal.

A figura III-6 mostra os mesmos espectros da figura III-5, porém admitindo-se agora para os ajustes de curvas que cada linha consiste de dois picos devidos aos elétrons provenientes do metal oxidado, além do pico devido aos elétrons do metal. Os picos devido ao metal oxidado apresentam deslocamentos químicos iguais a 2,05 eV (indicados pela linha de traços menores) e 1,25 eV (indicados pela linha de



Figura III-5: Espectros das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo, para  $\theta = 20^\circ$ .

(a) após exposição de  $3,4 \times 10^5 L$  ( $1L = 1 \times 10^{-6}$  Torr.s)

(b) após exposição de  $9,3 \times 10^8 L$ ;

(c) após exposição de  $1,0 \times 10^{12} L$ ;

$\Gamma_M$ : largura total, a meia altura, do pico de elétrons do metal;

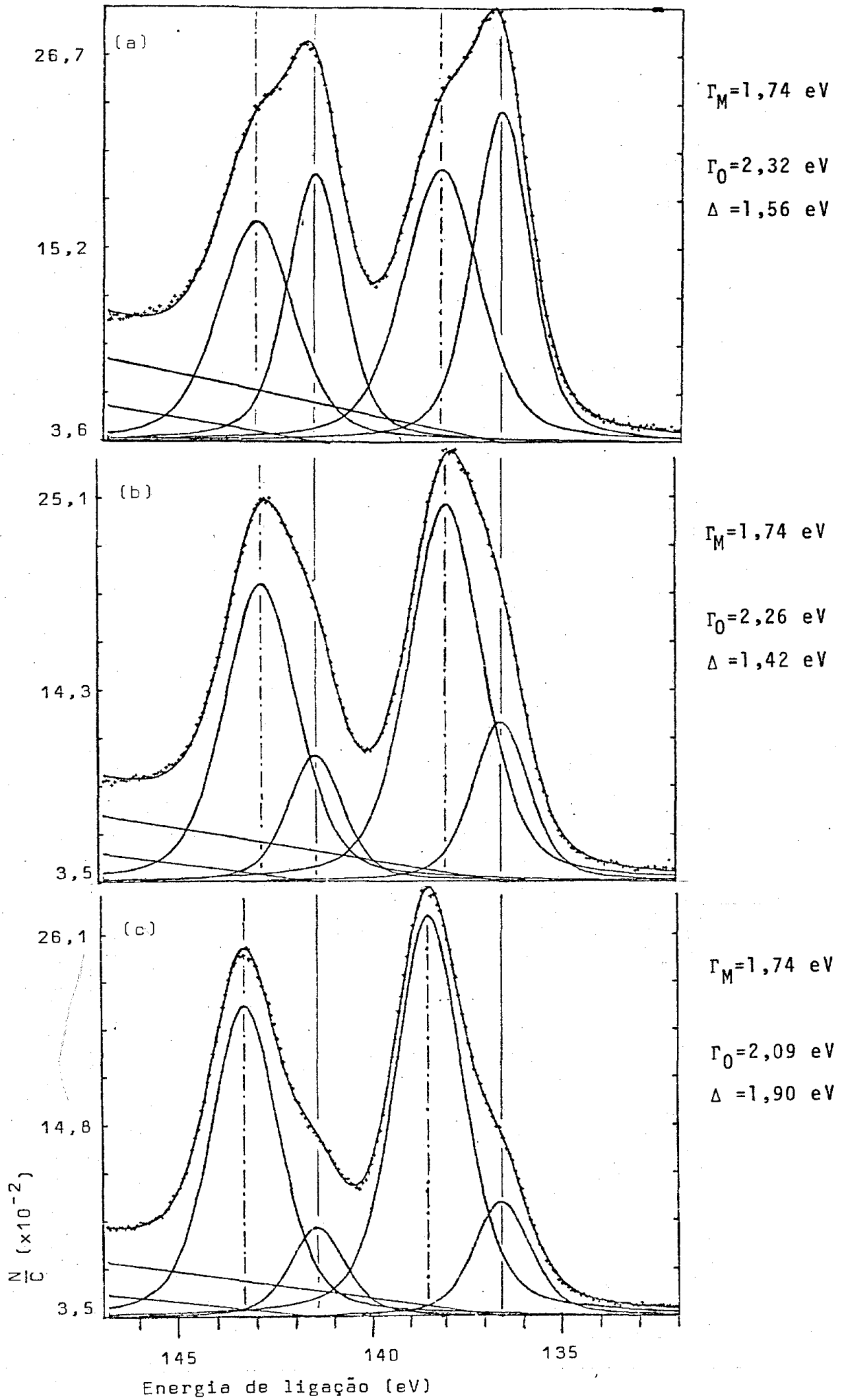
$\Gamma_O$ : largura total, a meia altura, do pico de elétrons do metal oxidado;

$\Delta$ : deslocamento químico.

N/c: número de elétrons detetados por canal.

$E^L$ : energia de ligação.

Figura III-5



traços maiores). Estes últimos tem a mesma largura total a meia altura que os picos devidos aos elétrons provenientes do metal (1,74 eV), enquanto os primeiros são 7,5% mais largos (1,87 eV). Ao lado de cada espectro da figura III-6 encontra-se o valor de  $R'$ , que é igual à razão entre a intensidade do pico de maior deslocamento químico e a intensidade do pico com o menor deslocamento químico.

Uma característica fundamental do desdobramento admitindo-se que sob uma linha espectral haja dois picos de elétrons do metal oxidado é que a razão  $R'$  varia de espectro para espectro. Isto é indicativo de que os elétrons constituintes dos dois picos de metal oxidado são oriundos de profundidades diferentes. Se a razão  $R'$  se mantivesse aproximadamente constante em todos os ajustes, concluir-se-ia que os dois supostos óxidos estariam homogeneamente misturados entre si ou, talvez, que o desdobramento teria sido artificial, existindo realmente apenas um pico de elétrons do metal oxidado. Entretanto, o valor de  $R'$  variando, sob o mesmo ângulo  $\theta$  de análise, para diferentes exposições ao oxigênio, indica que um dos picos é devido a uma camada que está mais perto da superfície, enquanto o outro é devido a uma camada que está a uma profundidade maior.

As ilustrações das figuras III-7 e III-8 mostram ainda outras evidências da existência de dois picos de metal oxidado sob cada linha espectral. Estas figuras (III-7 e III-8) mostram, ambas, os mesmos espectros, resultado da análise sob os três ângulos  $\theta$  ( $20^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $75^\circ$ ), após exposição de  $1,0 \times 10^{12}$  L e permanência de vários dias em vácuo.

Figura III-6: As linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo. Os espectros são os mesmos da fig. III-5.

Os picos do composto I, indicados pelos traços menores, tem deslocamento químico de 2,05 eV em relação aos picos de elétrons do metal (linha sólida); e os picos do composto II, indicados pelos traços maiores, tem um deslocamento químico de 1,25 eV;

$R'$  = razão entre a intensidade do composto I e a intensidade do composto II.

$N/c$  = número de elétrons detetados por canal. Largura total, a meia altura, dos picos de elétrons devidos ao:

metal = 1,74 eV;

composto I = 1,87 eV;

composto II = 1,74 eV.

Figura III-6

R'

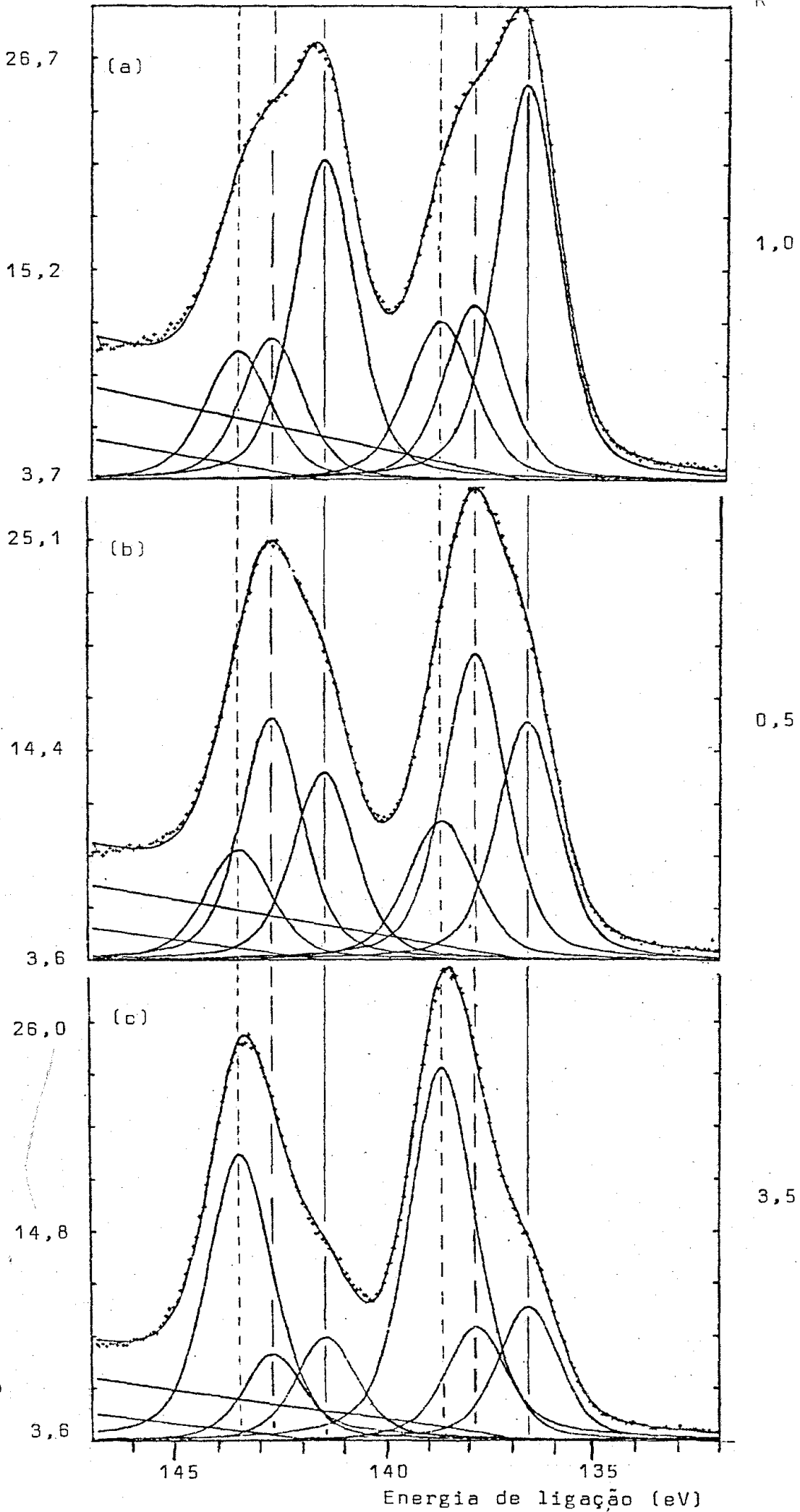


Figura III-7: Espectros das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo, coletados após exposição da amostra a  $1,0 \times 10^{12}$  L de oxigênio com vapor d'água.  
(a)  $\theta = 20^\circ$ ; (b)  $\theta = 45^\circ$ ; (c)  $\theta = 75^\circ$ .  
Os símbolos estão definidos na legenda da fig. III-5.

Figura III-7

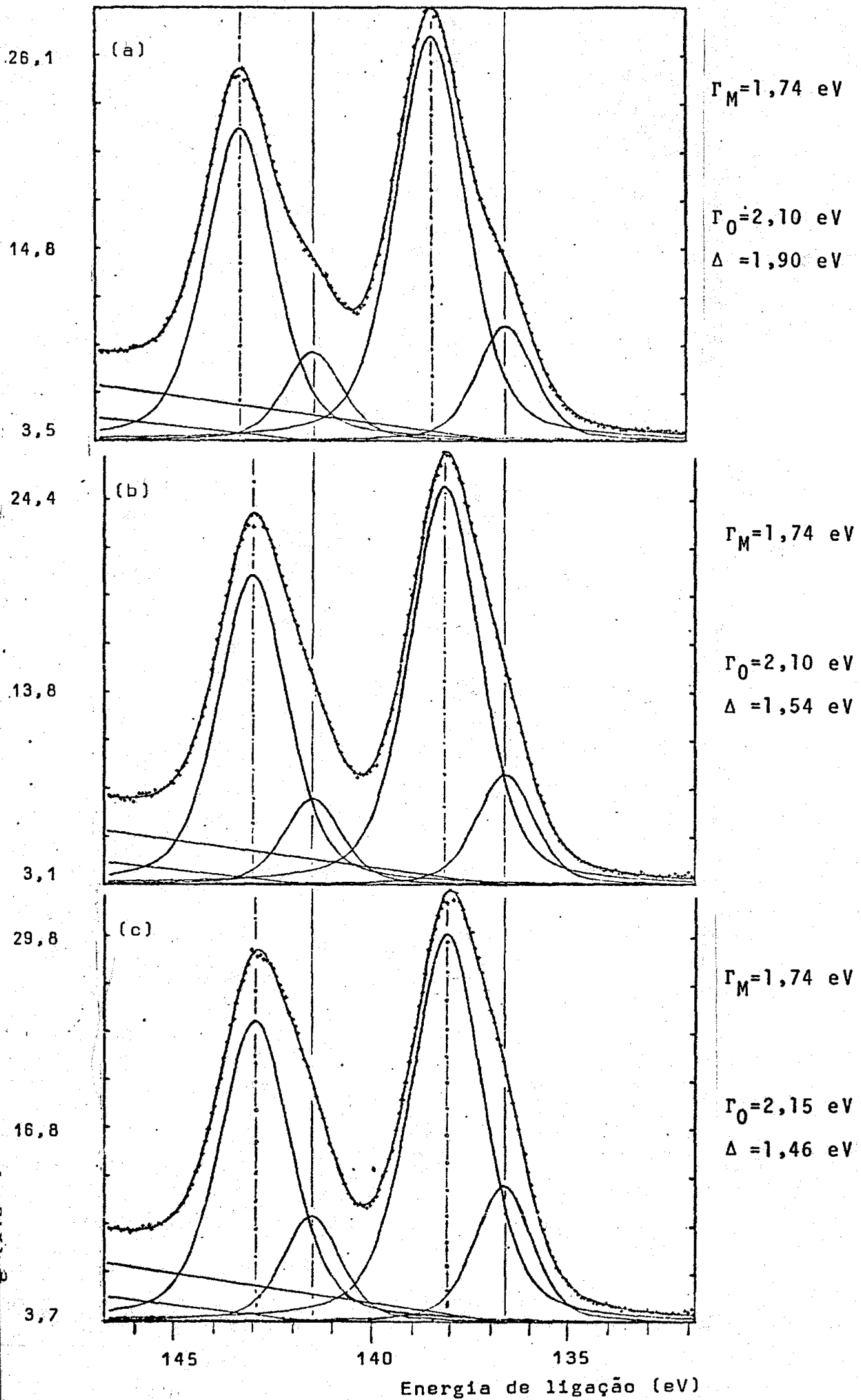
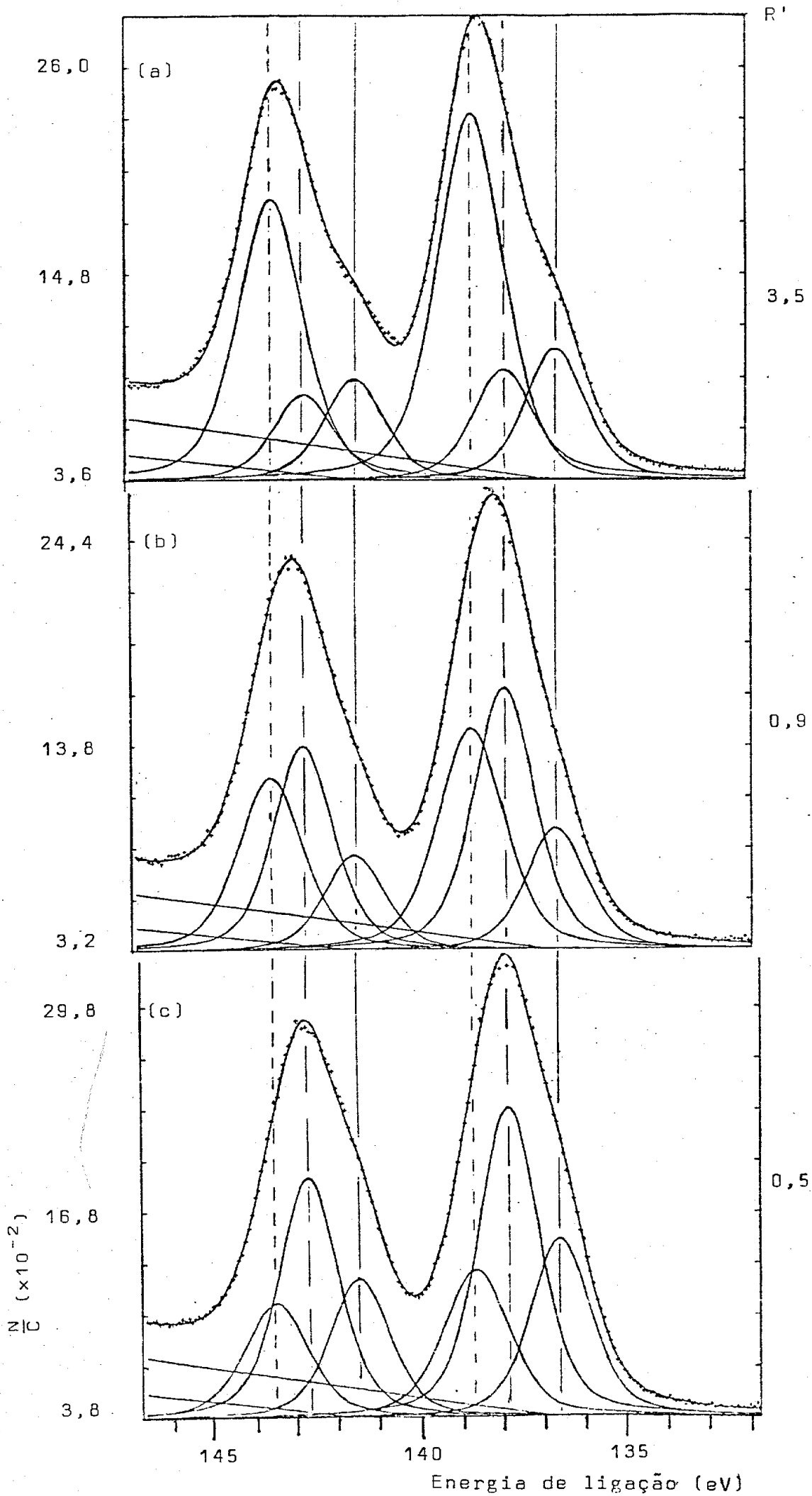


Figura III-8: As linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo. Os espectros são os mesmos da fig. III-7. Os símbolos, larguras dos picos e deslocamentos químicos estão definidos na legenda da fig. III-6.



Figura III-8



Na figura III-7 o desdobramento foi feito admitindo-se um pico de elétrons do metal oxidado sob cada linha espectral. Ao lado de cada espectro estão os valores do deslocamento químico ( $\Delta$ ) e da largura total, a meia altura, ( $\Gamma_0$ ), do pico do metal oxidado. Observe-se a variação do deslocamento químico em função do ângulo  $\theta$  de coleta de elétrons.

O desdobramento dos espectros da figura III-8 foi feito admitindo-se que sob cada linha espectral há dois picos de elétrons do metal oxidado. Os valores de  $R'$  (iguais à razão da intensidade do pico de maior deslocamento químico pela intensidade do pico de menor deslocamento químico) estão indicados ao lado dos espectros. Esta variação do valor de  $R'$  é indicativa de que a descrição do metal oxidado através de dois picos é mais realística do que a de um só pico, já que os elétrons para estes dois picos provêm de profundidades diferentes.

### III.1.5.3. Número de Picos Componentes das Linhas $4f_{5/2,7/2}$

Há fortes razões para se admitir que sob uma li nha espectral o metal oxidado consiste de dois picos, pois para todos os espectros analisados resultou que:

- (i) os deslocamentos químicos de ambos os picos de metal oxidado puderam ser mantidos constantes, iguais a 2,05 eV ( $\Delta_I$ ) e 1,25 eV ( $\Delta_{II}$ ). Estes valores foram obtidos por procedimento análogo ao utilizado para a obtenção

dos valores de  $\alpha$  e  $\beta$ ;

- (iii) 1,74 eV é a largura total do pico de elétrons do metal, a meia altura. Os picos do metal oxidado com o menor deslocamento químico também apresentam esta mesma largura, ao passo que os de maior deslocamento químico apresentam uma largura apenas 7,5% maior (1,87 eV).

Para o alargamento dos picos de metal oxidado contribuem basicamente dois fatores, que são:

- 1º) Ligeira variação no deslocamento químico apresentado pelos elétrons dos átomos de chumbo nas diferentes faces dos microcristais da amostra policristalina.
- 2º) Espécies de óxidos de estequiometrias não constantes. Aqui estão incluídas tanto microregiões de óxidos com estequiometrias bem definidas mas diferentes em cada microregião, como também espécies de óxidos com estequiometria variável. Estes últimos são do tipo  $Pb_xO_y$ , com x e y variando de região para região.

Nada indica, porém, que não seja possível a existência de três, ou mesmo de um número maior de compostos no filme. Desdobrar os espectros admitindo-se sob cada linha espectral quatro (ou mais) picos seria impossível do ponto de vista prático, pois implicaria em aumentar o número de parâmetros ajustáveis. Matematicamente as soluções possíveis seriam várias. Não há, entretanto, informações independentes, como, por exemplo, os deslocamentos químicos encontrados em

compostos que tenham sido investigados também por outros métodos (SIMS, SEM, etc.), que poderiam ser utilizadas.

#### III.1.5.4. Uma Liga de Chumbo-Estanho

Na descrição dos espectros, obtidos da amostra de chumbo, admitindo dois picos de metal oxidado sob uma linha espectral, o composto I apresenta o mesmo deslocamento químico que o apresentado por uma liga de chumbo e estanho (2,1 eV). Esta liga, de concentração eutética, foi analisada pelo mesmo equipamento, após a superfície ter sido limpa por erosão iônica, e após diversas doses de exposição ao ar, sob pressão atmosférica. O espectro obtido após 2 dias de exposição ao ar está mostrado na figura III-9.

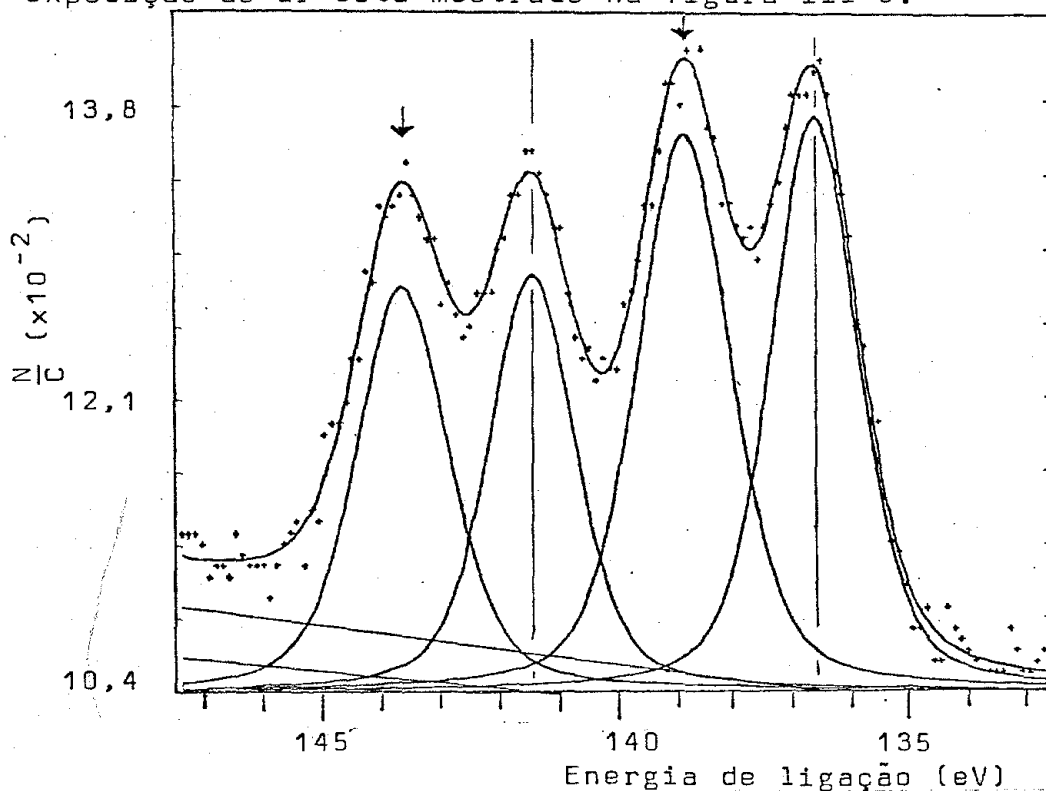


Figura III-9: As linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo, de uma liga de chumbo e estanho, de concentração eutética. O espectro foi obtido após exposição à atmosfera durante 2 dias. Os picos de metal oxidado, indicados pelas setas, apresentam deslocamento químico de 2,1 eV.

$\frac{N}{C}$  = número de elétrons detetados por canal.

Note-se o desdobramento satisfatório com apenas dois picos para cada linha espectral. Não houve a necessidade de se introduzir um terceiro pico em nenhum dos espectros desta liga. A largura do pico de elétrons do metal oxidado apresentou-se, no máximo, 10% maior que a do pico de elétrons do metal, bem como o deslocamento químico de 2,1 eV manteve-se constante para doses de exposição ao ar desde  $\sim 0$  a 45 dias.

Considerando estes resultados, e o fato de que o deslocamento químico coincide com um dos deslocamentos encontrados na amostra de chumbo puro, concluimos que o desdobramento dos espectros da amostra de chumbo puro em um total de três picos sob cada linha espectral (sendo os deslocamentos químicos e as larguras fixados) é mais realístico do que o desdobramento em apenas dois picos (deslocamento químico e largura não constantes).

#### III.1.5.5. A Linha $1s_{1/2}$ de Oxigênio

Verificamos que a análise da linha  $1s_{1/2}$  do oxigênio não permitiu obter resultados confiáveis que possibilitassem informações a respeito da composição estequiométrica dos compostos do filme.

A linha  $1s_{1/2}$  é composta provavelmente de vários picos com deslocamentos químicos relativamente pequenos, provenientes das contribuições dos elétrons dos compostos I e II e da camada de contaminação, sendo talvez várias as formas do oxigênio adsorvido. No desdobramento desta linha de

oxigênio já estaria incerto, portanto, o número de picos que deve ser utilizado. Devido à proximidade destes picos é inviável determinar-se, ao mesmo tempo, por desdobramento, o número de picos componentes e suas posições relativas. Vários conjuntos satisfariam matematicamente o ajuste, mas não haveria argumentos para se determinar qual seria o mais realístico.

### III.1.5.6. A Linha $1s_{1/2}$ de Carbono

A linha  $1s_{1/2}$  de carbono apresenta um pico intenso tendo energia de ligação de  $\sim 284,9$  eV. Este pico geralmente é atribuído aos átomos de carbono que fazem parte de moléculas contaminantes, já que é comum a presença de hidrocarbonetos na câmara de amostras. Convém observar, ainda, a presença de um outro pico, com  $\sim 1/10$  da intensidade do anterior, com energia de ligação  $\sim 287,3$  eV.

A figura III-10 mostra espectros da linha  $1s_{1/2}$  de carbono, obtidos nos três ângulos  $\theta$  da amostra e sob as mesmas condições de vácuo.

O desdobramento dos espectros foi feito admitindo-se que ambos os picos de cada espectro, com energias de ligação respectivamente iguais a  $\sim 287,3$  eV e  $\sim 284,9$  eV, sejam semelhantes na sua forma e largura. Admitiu-se também que eles estão sobre um fundo de intensidade constante.

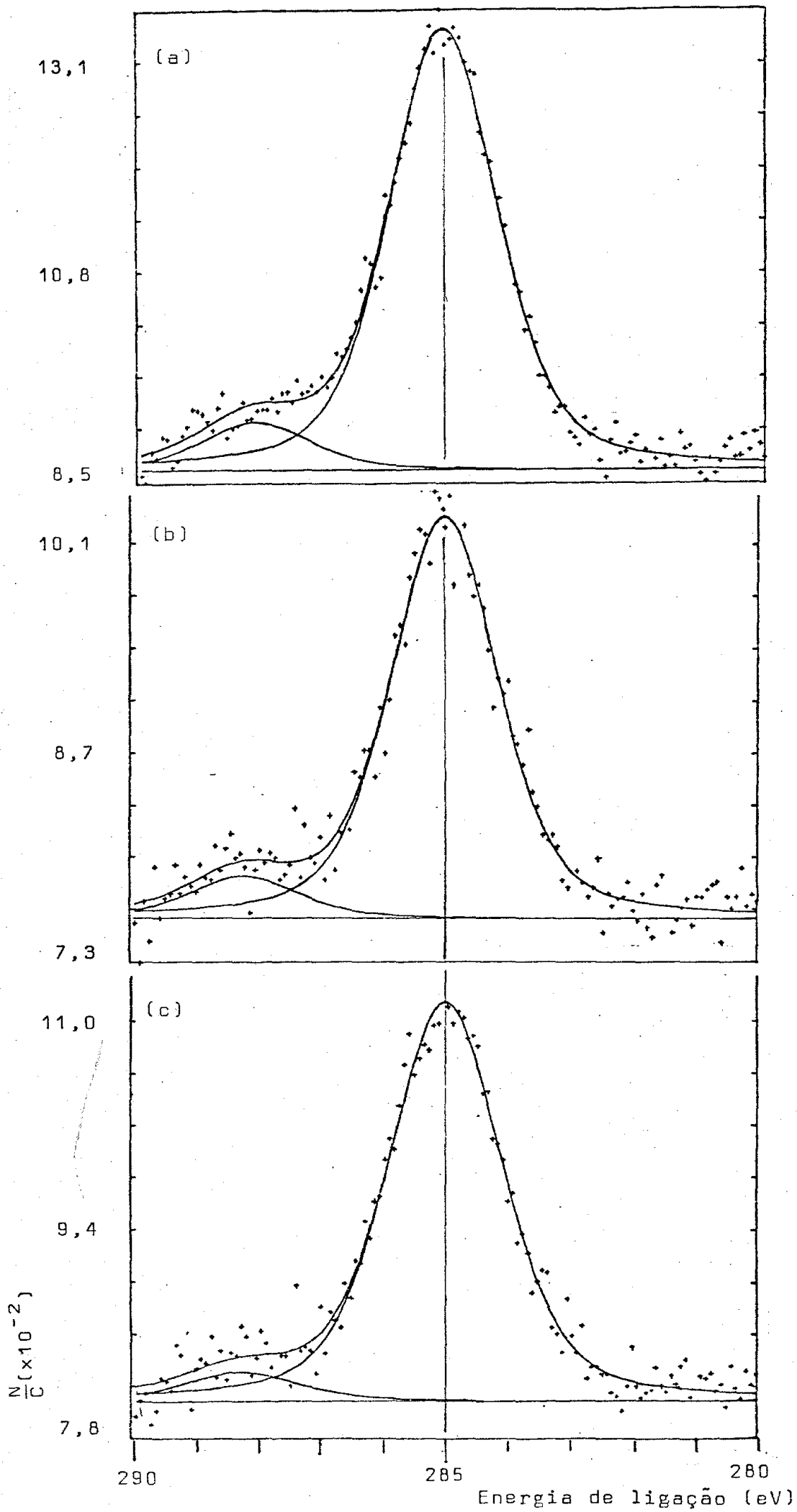
A incerteza no desdobramento dos espectros  $1s_{1/2}$  de carbono, todavia, é relativamente grande, sendo que não se pode negar a existência de um terceiro pico de carbono, já que alguns dos ajustes para  $\theta = 20^\circ$  são ligeiramente me-

Figura III-10: Espectros da linha  $1s_{1/2}$  de carbono, da amostra de chumbo que foi exposta a  $1,9 \times 10^3$  L de oxigênio com vapor d'água. Espectros tomados aos ângulos: (a)  $\theta = 20^\circ$ ; (b)  $\theta = 45^\circ$ ; (c)  $\theta = 75^\circ$ .

O pico maior de cada espectro provavelmente é do carbono das moléculas contaminantes.

$\frac{N}{C}$  = número de elétrons detetados por canal.

Figura III-10





lhores se mais este pico é introduzido. Isto sugere que este terceiro pico seria proveniente de um composto localizado principalmente na superfície, já que os dados para  $\theta = 45^\circ$  e  $75^\circ$  são bem reproduzidos admitindo somente a existência de 2 picos, conforme está mostrado na tabela III-2.

Tabela III-2

| $\theta$   | 2 picos |    |          | 3 picos |    |   |          |
|------------|---------|----|----------|---------|----|---|----------|
|            | A       | B  | $\chi^2$ | A       | B  | C | $\chi^2$ |
| $20^\circ$ | 3,5     | 30 | 1,7      | 2,5     | 30 | 2 | 1,4      |
| $45^\circ$ | 2       | 17 | 1,3      | 1,5     | 17 | 1 | 1,5      |
| $75^\circ$ | 2       | 19 | 1,2      | 1,5     | 19 | 1 | 1,3      |

onde: A, B e C = intensidades dos picos  $\times 10^{-3}$

### III.1.6. Filme sobre o Substrato Metálico-Modelo

A figura III-11 mostra um desenho esquemático do modelo utilizado para o cálculo das espessuras das camadas do filme sobre o substrato. Como se vê nesta figura, as camadas são consideradas uniformes e perfeitamente distintas entre si.

Pela distribuição angular das intensidades dos picos de elétrons do composto I (de deslocamento químico maior) e do composto II (menor deslocamento químico), concluiu-se que o primeiro constitui uma camada mais superficial que o segundo, como mostrado na figura III-11.

A camada de "metal" superficial ("M"S), de

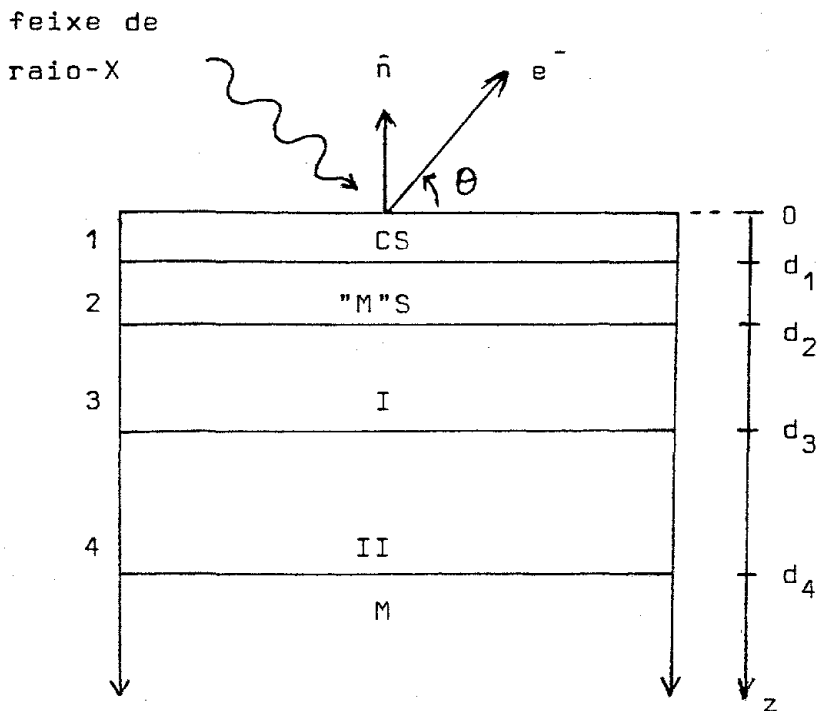


Figura III-11: Modelo do filme sobre o substrato metálico.

$\vec{Oz}$ : eixo-coordenado perpendicular ao plano da da superfície da amostra;

$d_i$ ,  $i = 1, \dots, 4$ : profundidades das interfaces;

CS: camada de contaminantes na superfície;

"M"S: camada de "metal";

I: camada do composto I;

II: camada do composto II;

M: substrato metálico.

~ 2A de espessura, será discutida no capítulo IV.

A camada de contaminação superficial (CS) foi in troduzida após se verificar que o rendimento dos picos componentes das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo decresce com as exposições.

ções da amostra ao oxigênio e com o tempo de sua permanência em vácuo.

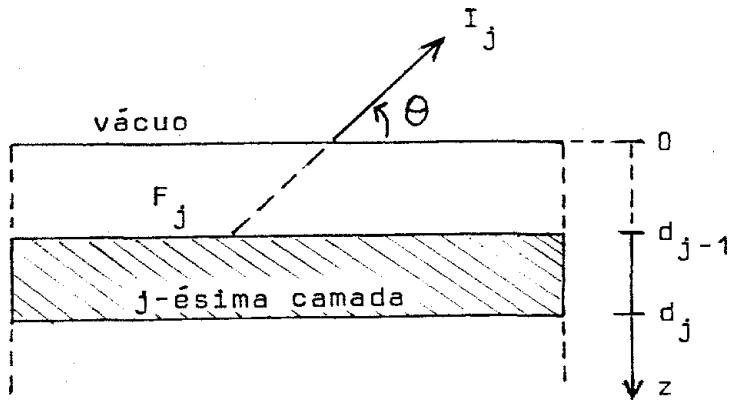


Figura III-12: A  $j$ -ésima camada em destaque. A intensidade de elétrons a uma profundidade  $d_{j-1}$ , originados na camada  $j$ , é dada por  $F_j$ . Fora da amostra a intensidade é  $I_j$ .

A intensidade dos elétrons provenientes de um dado estado de um elemento num composto é calculada pela expressão (vide figura III-12):

$$I_j = F_j \times A_j \quad (\text{III-2})$$

onde:

- (a)  $F_j$  é a intensidade que os elétrons, originados na  $j$ -ésima camada, apresentam na interface mais externa desta  $j$ -ésima camada.

$$F_j = NC_j \int_0^{d_j - d_{j-1}} e^{-\frac{x}{\Lambda_j \sin\theta}} \frac{dx}{\sin\theta}$$

$$= NC_j \Lambda_j \left( 1 - e^{-\frac{d_j - d_{j-1}}{\Lambda_j \sin\theta}} \right) \quad \text{(III-3)}$$

$$N = I_0 \sigma_j F_a D_0$$

(constante de normalização, conforme a eq. II-5);

$C_j$ : a concentração de átomos, do elemento em consideração, na  $j$ -ésima camada;

$\Lambda_j$ : a profundidade de escape dos elétrons na  $j$ -ésima camada.

(b)  $A_j$  é o fator de atenuação, devido à(s) camada(s) que o feixe de elétrons, originado na  $j$ -ésima camada, deve atravessar antes de sair da amostra.

$$A_j = \prod_{i=1}^{j-1} e^{-\frac{d_i - d_{i-1}}{\Lambda_i \sin\theta}}, \text{ se } j \geq 2 \quad \text{(III-4)}$$

$$= 1 \text{ para } j = 1$$

### III.1.6.1. Programa de Busca

A determinação das profundidades das interfaces, no modelo do filme de quatro camadas, foi feita por meio de um programa de buscas, por computador, utilizando-se a equação III-2.

Neste programa são variadas as profundidades e

calculadas as intensidades dos elétrons oriundos de cada camada. É feita, então, uma comparação entre estas intensidades e as intensidades obtidas experimentalmente.

Para cada um dos três valores de  $\theta$  temos:

- 3 intensidades obtidas experimentalmente devido aos picos componentes das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo. Uma provém dos elétrons do chumbo metálico (originados no substrato metálico ou na camada de "metal" superficial, "M"S) e duas provém dos elétrons oriundos do metal oxidado (compostos I e II). As linhas do chumbo perfazem, portanto, um total de 9 intensidades, 3 para cada valor de  $\theta$ ;
- uma intensidade devido à linha  $1s_{1/2}$  do oxigênio, perfazendo um total de 3 intensidades, uma para cada valor de  $\theta$ . Isto acontece devido ao fato de que como não foi possível desdobrar, na prática, a linha  $1s_{1/2}$  do oxigênio, a intensidade experimental desta linha (área total) é comparada, no programa, com a intensidade total obtida da contribuição de todas as camadas do filme onde há oxigênio;
- duas intensidades devido à linha  $1s_{1/2}$  do carbono, perfazendo um total de 6 intensidades, duas para cada valor de  $\theta$ .

O total de intensidades experimentais é igual, portanto, a 18.

Para a determinação das profundidades das interfaces, que por si só são 4 parâmetros, é necessário que se conheça:

- os valores para as concentrações de átomos de chumbo em cada uma das camadas 2, 3 e 4 do filme (vide fig. III-11) (3 parâmetros);
- os valores para as concentrações dos átomos de oxigênio e carbono, respectivamente, para as 4 camadas do filme (8 parâmetros);
- as seções de choque para fotoexcitação das linhas de carbono e oxigênio (2 parâmetros);
- a constante de normalização N (1 parâmetro);
- os valores para as profundidades de escape dos elétrons do chumbo, oxigênio e carbono, respectivamente, em cada uma das camadas (9 parâmetros).

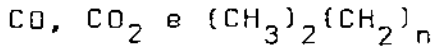
Vê-se, portanto, a necessidade de fazer algumas hipóteses de trabalho, a fim de estabelecer valores para alguns dos parâmetros (ver secção III.1.6.2). Os parâmetros deixados livres são ajustados através do programa de computador, segundo o método de mínimos quadrados, para dar um valor mínimo de  $\chi^2$ .

### III.1.6.2. Hipóteses de Trabalho

#### a) Contaminação

Devido às intensidades consideráveis das linhas  $1s_{1/2}$  do carbono e  $1s_{1/2}$  do oxigênio, admitimos considerar a presença de moléculas de contaminação nas camadas do filme da amostra.

As distribuições angulares da linha de carbono mostram que este elemento está concentrado nas camadas mais superficiais. Admitimos a possível presença dos seguintes contaminantes nas camadas:



#### b) Profundidades de Escape

A tabela III-3 fornece os valores adotados para a profundidade de escape dos elétrons provenientes da amostra [16,30].

Tabela III-3

#### Profundidades de Escape

| Composto   | Pb                         |                       |                       | Pb   |  |
|--|----------------------------|-----------------------|-----------------------|--|--|
|  | Pb(4f <sub>5/2,7/2</sub> ) | C(1s <sub>1/2</sub> ) | O(1s <sub>1/2</sub> ) | M <sub>4</sub> N <sub>67</sub> N <sub>67</sub> | M <sub>5</sub> N <sub>67</sub> N <sub>67</sub> |
| Pb metálico  | 19                         | 18                    | 15                    | 30   | 30   |
| Óxido de chumbo  | 29                         | 27                    | 23                    | 45   | 45   |
| Contaminação<br>(CO+CO <sub>2</sub> +(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ) | 100                        | 90                    | 80                    |  |  |

Nos casos onde há mistura dos compostos, como por exemplo a mistura de um óxido de chumbo com uma contaminação, o valor usado foi o valor ponderado pelas respectivas concentrações.

### c) Secções de Choque

As secções de choque utilizados para fotoemissão foram as calculadas por Scofield [22].

### d) Constante de Normalização

O valor da constante de normalização  $N$  foi determinado experimentalmente. Assim, numa primeira determinação das profundidades das interfaces, para vários conjuntos de dados e para uma dada estequiometria para os compostos I e II, deixaram-se livres, para ajuste pelo computador, tanto os valores das profundidades como o valor da constante  $N$ . Realizaram-se, então, cálculos para determinar um valor único de  $N$  que permitisse um ajuste aceitável para todos os conjuntos de dados.

### III.1.6.3. Resultados desta Análise

O conhecimento dos valores das concentrações de átomos de chumbo e de oxigênio nas várias camadas do filme seria, em princípio, suficiente para se determinar as composições estequiométricas dos óxidos em cada uma das camadas. Os resultados obtidos, todavia, não permitiram a identificação estequiométrica dos compostos presentes.

A tabela III-4 dá os valores de algumas das grandezas físicas referentes a vários compostos de chumbo [11].



O valor da concentração de átomos de chumbo no substrato metálico foi obtido a partir da densidade do chumbo metálico.

Tabela III-4

|                                | $\rho$ | C<br>$\times 10^{-22}$ | V<br>$\times 10^{23}$ |
|--------------------------------|--------|------------------------|-----------------------|
| Pb                             | 11,34  | 3,30                   | 3,03                  |
| PbO <sub>romb.</sub>           | 8,0    | 2,16                   | 4,6                   |
| PbO <sub>tetr.</sub>           | 9,53   | 2,57                   | 3,89                  |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 9,1    | 2,40                   | 12,5                  |
| PbO <sub>2</sub>               | 9,375  | 2,36                   | 4,24                  |
| 2PbO.H <sub>2</sub> O          | 7,592  | 1,97                   | 10,16                 |
| PbCO <sub>3</sub>              | 6,6    | 1,49                   | 6,7                   |

onde:  $\rho$  = densidade (g/cm<sup>3</sup>)

C = concentração de átomos de chumbo na substância pura (átomos/cm<sup>3</sup>)

V = volume molecular (cm<sup>3</sup>/molécula)

Foram testadas diversas combinações para os compostos I e II. Uma das possibilidades para o composto I seria carbonato de chumbo (PbCO<sub>3</sub>), já que o deslocamento químico relativo de 0,8 eV, apresentado pelos picos 4f<sub>7/2</sub> do chumbo entre os compostos I e II, coincidia com o deslocamento químico entre PbCO<sub>3</sub> e PbO, reportado por Jorgensen [27].

Procurou-se verificar se o pico de carbono com energia de ligação de  $\sim 287,3$  eV (vide fig. III-10) seria devido aos elétrons provenientes dos átomos de carbono do carbonato de chumbo. Os resultados, entretanto, não selecionam sem ambiguidade as composições indicadas.

A tabela III-5 fornece os deslocamentos químicos apresentados pela linha  $4f_{7/2}$  do chumbo em vários compostos deste elemento.

Tabela III-5

| Composto   | Energia de ligação $4f_{7/2}$ | Referência |
|--|-------------------------------|------------|
| Pb   | 136,6                         | 25         |
| PbO  | 137,5                         | 25         |
| PbO (rômbico)                                      | 137,4                         | 2          |
| PbO (tetragonal)                                   | 137,4                         | 2          |
| PbO  | 137,7                         | 26         |
| PbO  | 139,3                         | 27         |
| PbO (rômbico)                                      | 137,8                         | 4          |
| PbO (tetragonal)                                   | 137,8                         | 4          |
| PbO  | 137,7                         | 28         |
| PbO <sub>2</sub>                                   | 137,0                         | 2          |
| PbO <sub>2</sub>                                   | 137,4                         | 26         |
| PbO <sub>2</sub>                                   | 137,2                         | 4          |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Pb <sup>2+</sup> ) | 138,4                         | 2          |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Pb <sup>4+</sup> ) | 137,4                         | 2          |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                     | 137,8                         | 26         |
| Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                     | 137,5                         | 4          |
| PbCO <sub>3</sub>                                  | 140,1                         | 27         |

Há informações na literatura de que o óxido que se forma sobre o chumbo metálico, pela exposição da amostra a oxigênio molecular ( $O_2$ ) é o  $PbO$ . Há, contudo, ligeiras diferenças quanto ao valor do deslocamento químico que o monóxido de chumbo apresentaria em relação ao chumbo metálico, estando os valores obtidos na literatura em torno de  $\approx 1,0$  eV. No nosso trabalho, entretanto, encontramos um deslocamento de 1,25 eV para a camada mais profunda.

Considerando que na nossa amostra o filme de óxido se formou pela oxidação do chumbo com oxigênio mais vapor d'água, testamos a possibilidade do composto II ser o óxido hidratado  $2PbO.H_2O$ . Esta hipótese, quando comparada à hipótese de  $PbO$ , ajusta-se melhor na determinação das profundidades das interfaces, principalmente quando no ajuste consideram-se também as intensidades experimentais da linha  $1s_{1/2}$  do oxigênio, além das intensidades dos picos componentes das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo. Os ajustes obtidos desta maneira representam os dados experimentais do oxigênio com uma precisão de aproximadamente 10%.

Foi necessário admitir a existência de uma camada fina de "metal" superficial de  $\sim 2A$  de espessura. Sem esta hipótese, foi observada a impossibilidade de se ajustar as intensidades dos picos devido ao chumbo metálico, indiferentemente das composições estequiométricas admitidas para os compostos I e II.

Há muito poucas informações sobre a camada superficial de chumbo "metálico", além do fato experimental de que o deslocamento químico dos níveis  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo

nesta camada, se ele existe, é da ordem de, no máximo, alguns décimos de elétron-volt. Deve-se notar que esta camada de "metal" não é necessariamente de chumbo metálico. É mais provável que seja uma camada de chumbo ligado fisicamente aos gases residuais da câmara de vácuo, os quais foram adsorvidos pela amostra, tais como hidrocarbonetos ou óxidos de carbono. As ligações que os átomos de chumbo fariam com essas moléculas adsorvidas seriam fracas, no sentido de que não haveria a formação de cargas consideráveis nos átomos de chumbo resultando, então, que não seria possível, praticamente, distinguir os elétrons provenientes destas moléculas dos provenientes do chumbo metálico.

A figura III-13 mostra os ajustes das intensidades dos picos componentes das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo, na determinação das profundidades das interfaces. Admitiu-se que os compostos I e II seriam, respectivamente,  $PbO_2$  e  $2PbO.H_2O$ .

A figura III-14 mostra as profundidades das interfaces em função da exposição a oxigênio mais vapor d'água, determinadas a partir dos desdobramentos dos espectros e da aplicação do modelo de camadas descrito na figura III-11.

Figura III-13: Intensidades das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo, na determinação das profundidades das interfaces, após as seguintes exposições a oxigênio mais vapor d'água:

- (a)  $3,4 \times 10^5$  L;  
 (b)  $9,3 \times 10^8$  L;  
 (c)  $1,1 \times 10^{12}$  L.

Intensidades obtidas do desdobramento dos espectros para os picos de:

- ① - metal;  
 ② - composto I;  
 ③ - composto II.

\_\_\_\_\_ intensidades calculadas pelo modelo do filme de quatro camadas.

N: número de elétrons

Espessuras (em angstroms) determinadas para as camadas:

|     | CS   | "M"S | I   | II   |
|-----|------|------|-----|------|
| (a) | 11,7 | 3,9  | 4,0 | 8,1  |
| (b) | 14,9 | 2,3  | 5,0 | 19,3 |
| (c) | 14,9 | 1,6  | 8,6 | 36,8 |

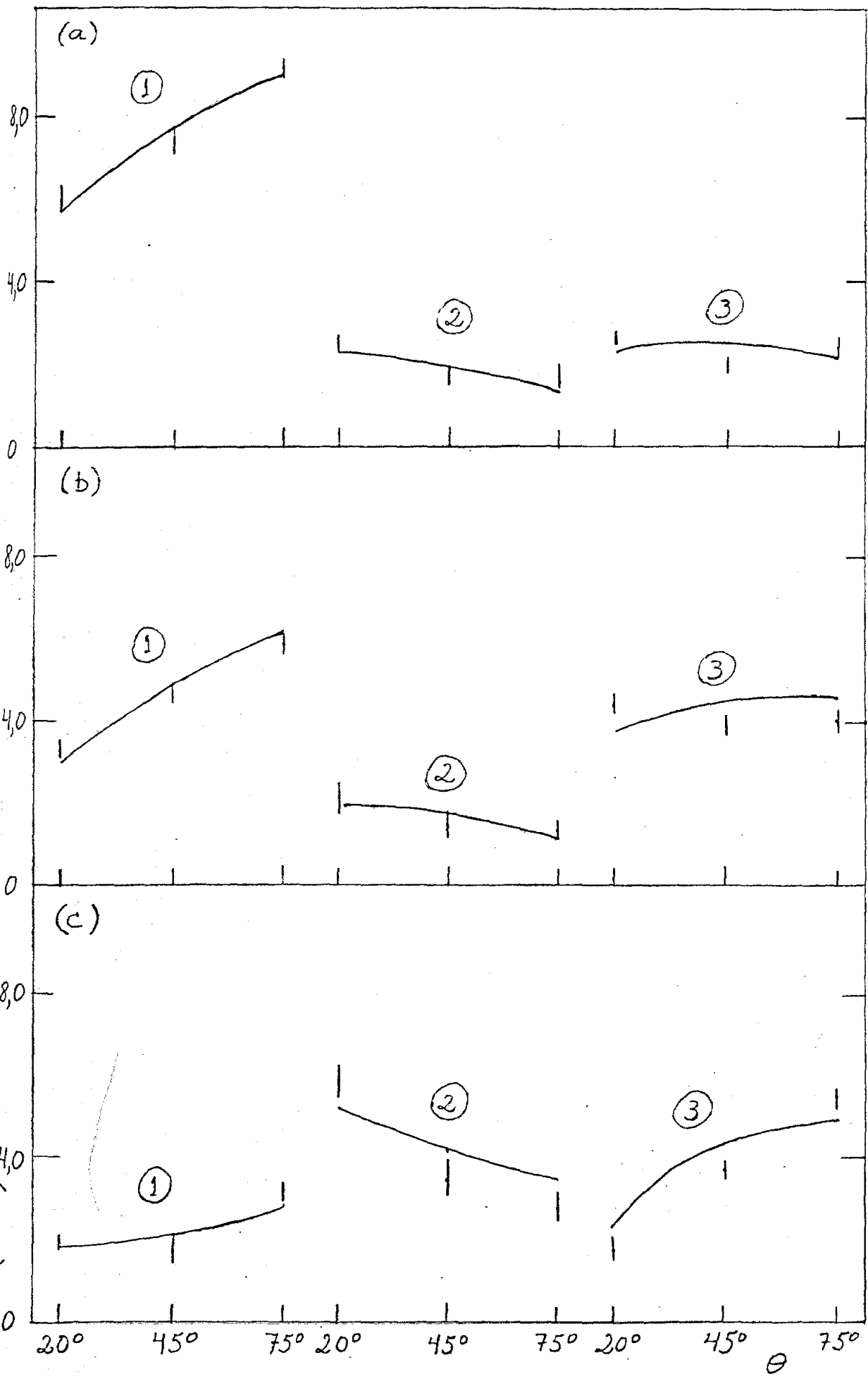
onde CS: contaminação superficial

"M"S: "metal" superficial

I: composto I

II: composto II.

Figure III-13



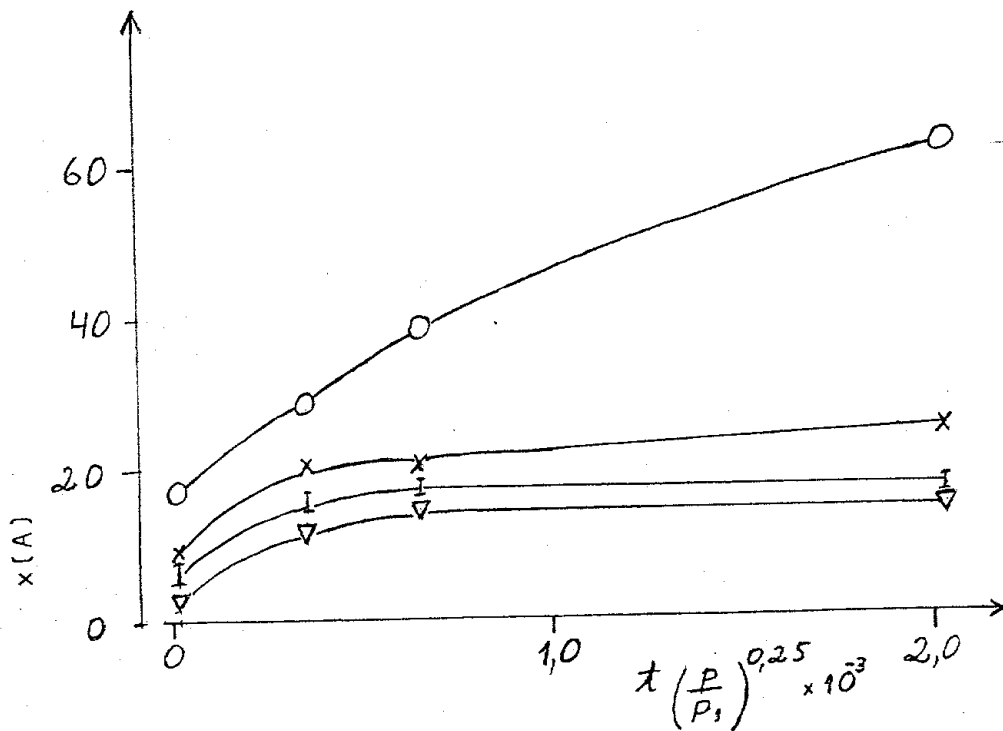


Figura III-14: Profundidades das interfaces x exposição a oxigênio mais vapor d'água. As profundidades estão denotadas por:

∇: entre a camada de contaminação e o "metal" da superfície;

I: entre o "metal" superficial e o composto I;

x: entre o composto I e o composto II;

o: entre o composto II e o substrato metálico.

Estima-se que as incertezas sejam do tamanho dos símbolos utilizados.

## III.2. Elétrons Auger

### III.2.1. Deslocamento Químico

As figuras III-15 e III-16 mostram espectros energéticos dos elétrons Auger  $M_{4}N_{67}N_{67}$  e  $M_{5}N_{67}N_{67}$ , de uma amostra de chumbo, após a mesma ter sido limpa por bombardeamento iônico (figs. III-15(a) e III-16(a)) e após ter sido exposta à atmosfera durante quatro meses (figs. III-15(b) e III-16(b)), respectivamente. São elétrons Auger mais energéticos ( $\sim 2,2$  e  $2,3$  keV) e apresentando maior profundidade de escape que os fotoelétrons  $4f_{5/2,7/2}$ .

Os picos dos espectros da amostra limpa são devidos aos elétrons do chumbo metálico. Nos espectros da amostra oxidada durante quatro meses os picos são devidos aos elétrons provenientes quase que exclusivamente do chumbo oxidado. Os picos dos elétrons  $M_{4}N_{67}N_{67}$  e os dos  $M_{5}N_{67}N_{67}$  da amostra oxidada durante quatro meses (espectros (b)) têm formatos semelhantes aos correspondentes da amostra limpa (espectros (a)), mas estão deslocados na escala de energia cinética por  $\approx 4,5$  eV. Observou-se que este deslocamento é devido principalmente ao deslocamento real apresentado pelos picos devidos aos elétrons oriundos do chumbo oxidado, já que o efeito do carregamento elétrico da amostra oxidada contribui com apenas  $\sim \pm 0,3$  eV.

As figuras III-17 e III-18 mostram, respectivamente, espectros devidos aos elétrons  $M_{4}N_{67}N_{67}$  e  $M_{5}N_{67}N_{67}$  após diversas doses de exposição ao oxigênio.



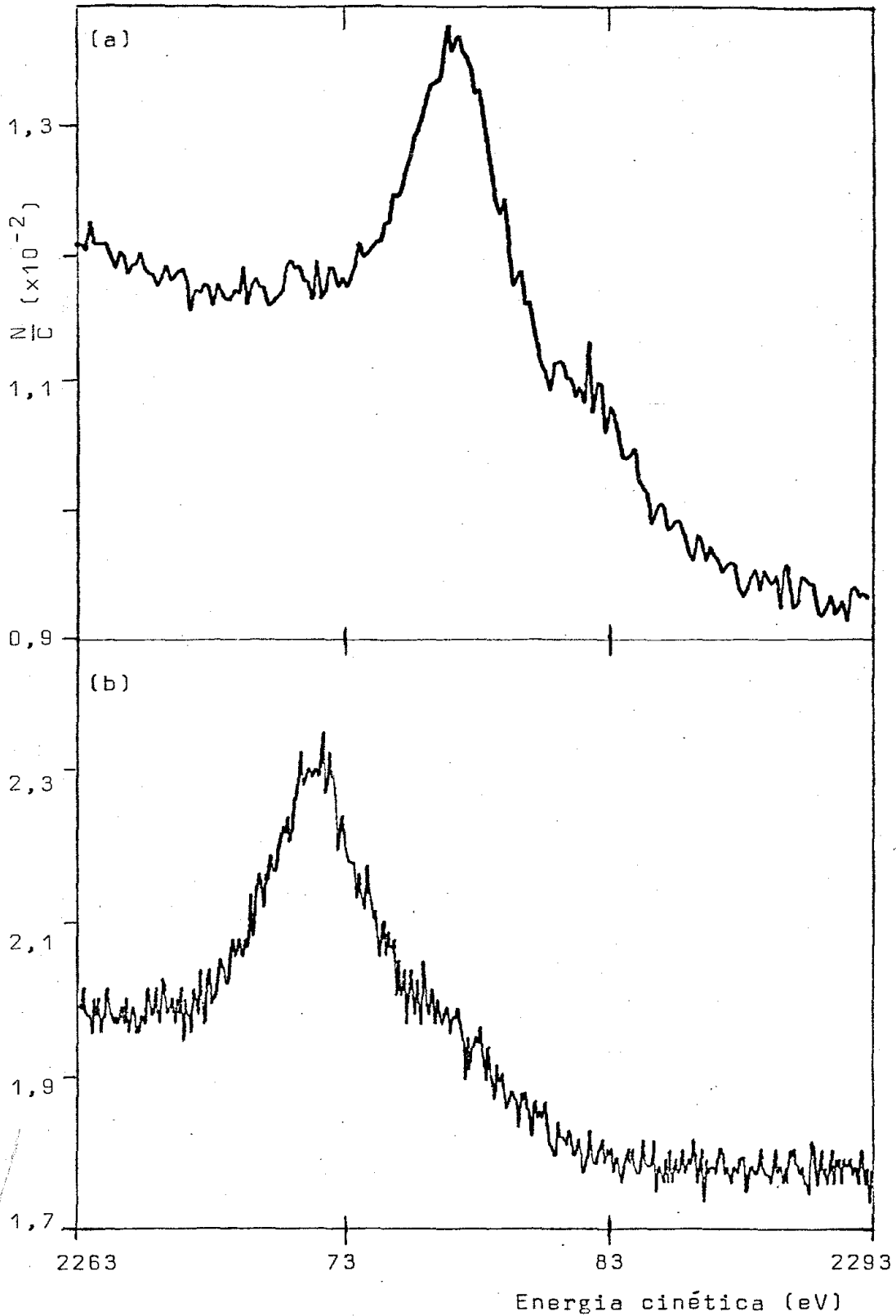


Figura III-15: Elétrons Auger  $M_4 N_{67} N_{67}$  de uma amostra de chumbo.

(a) Espectro energético dos elétrons após a amostra ter sido limpa através de bombardeamento iônico;

(b) Espectro energético dos elétrons após exposição à atmosfera durante quatro meses.

$\frac{N}{C}$  = número de elétrons detetados por canal.

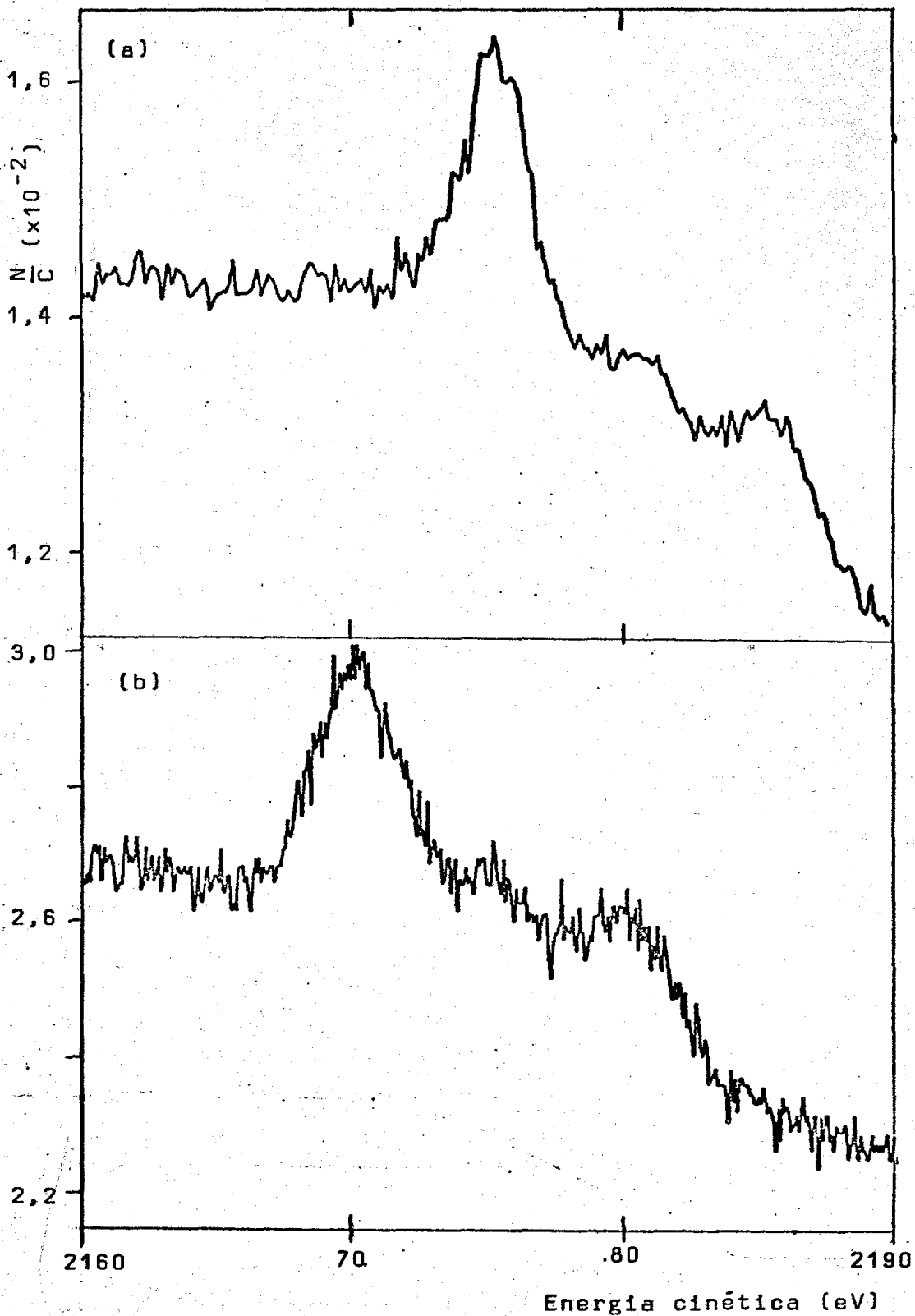


Figura III-16: Elétrons Auger  $M_{5}N_{67}N_{67}$  de uma amostra de chumbo.

(a) Espectro energético dos elétrons após a amostra ter sido limpa através de bombardeamento iônico;

(b) Espectro energético dos elétrons após exposição à atmosfera durante quatro meses.

$\frac{N}{C}$  = número de elétrons detetado por canal.

Figura III-17: Espectros Auger  $M_{4N_{67}}N_{67}$  de uma amostra de chumbo.

Espectros tomados:

(a) após exposição de  $1,9 \times 10^3$  L ao oxigênio;  
 $\theta = 20^\circ$ ,

(b) após exposição de  $3,4 \times 10^5$  L;  $\theta = 20^\circ$ ;

(c) após exposição de  $1,1 \times 10^{12}$  L;  $\theta = 75^\circ$ ;

$R = \frac{[\text{intensidade dos picos devidos aos elétrons provenientes do chumbo oxidado}]}{[\text{intensidade dos provenientes do chumbo metálico}]}$ .

$\frac{N}{C}$  = número de elétrons detetados por canal.

Os picos devido ao metal estão indicados por M.

Figura III-17

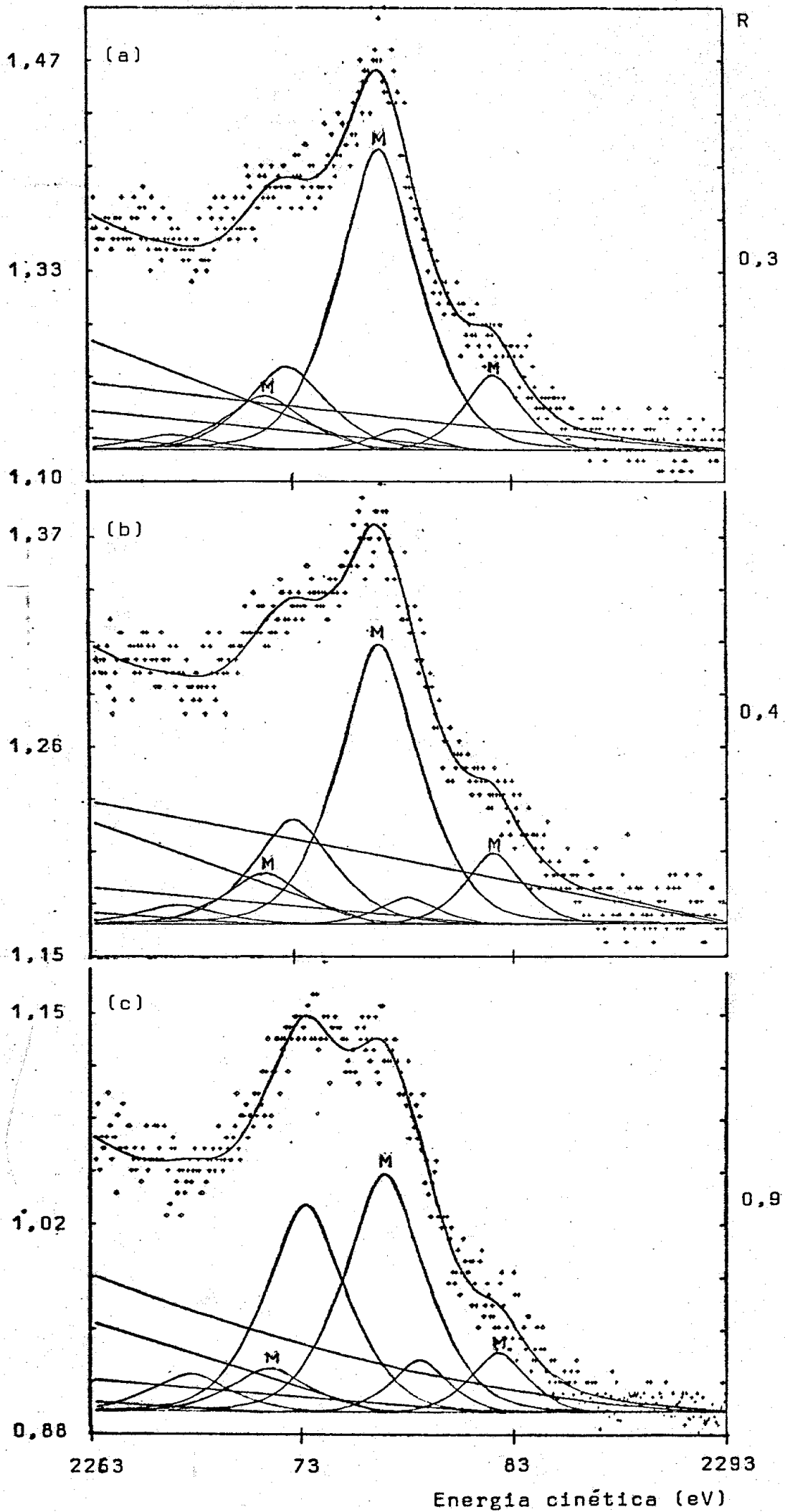
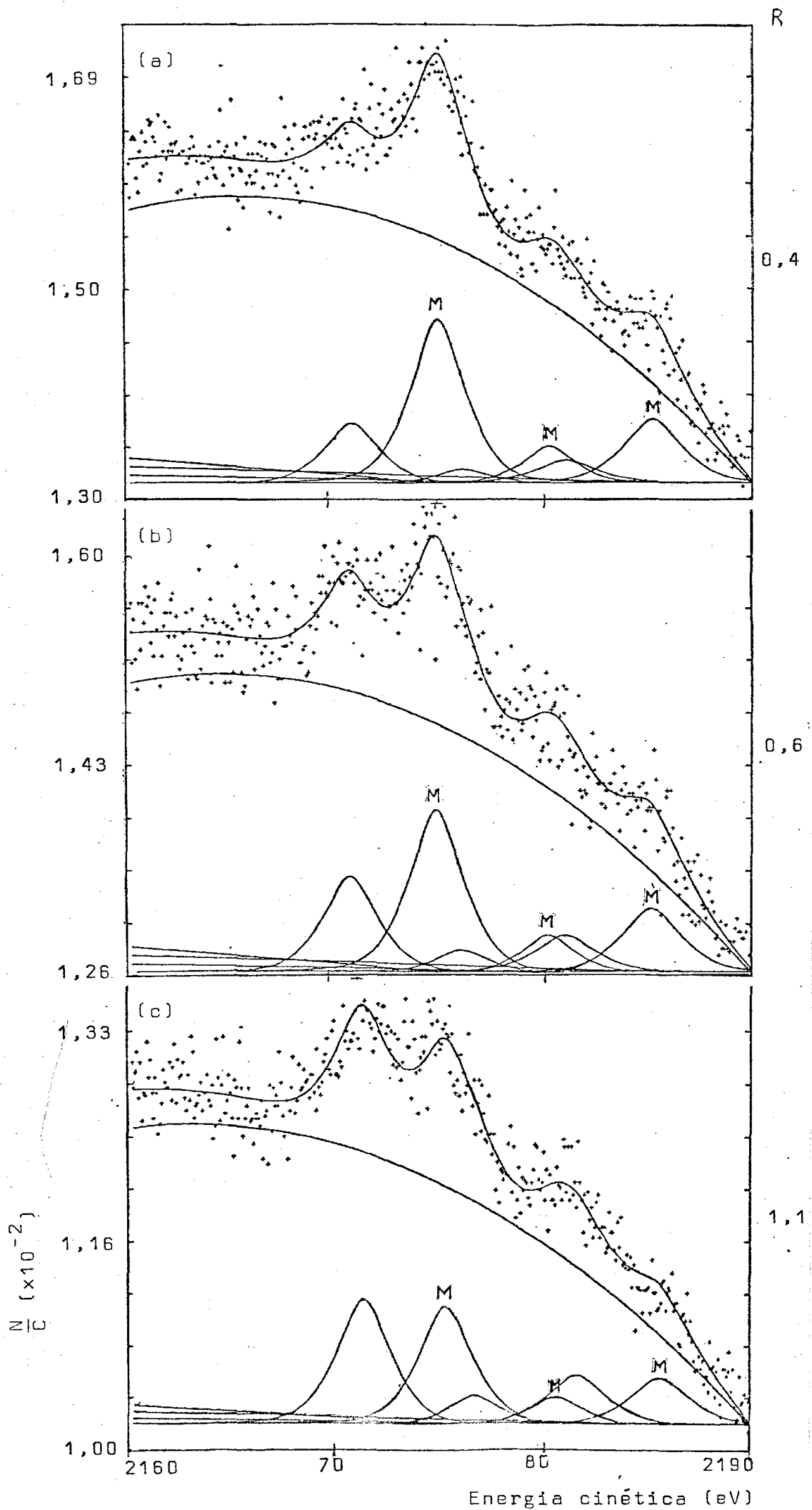


Figura III-18: Espectros Auger  $M_{5}N_{67}N_{67}$  de uma amostra de chumbo.

A definição dos símbolos, as doses de exposição da amostra ao oxigênio e o ângulo  $\theta$  de coleta de dados estão descritos na legenda da fig. III-17.

Figura III-18



No desmembramento dos espectros Auger praticamente não foi possível distinguir dois compostos, como no caso dos fotoelétrons  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo. Admitiu-se, então, que cada espectro consistia de dois conjuntos de picos, com 3 picos cada, sendo um dos conjuntos devido aos elétrons provenientes do metal e, o outro conjunto, deslocado por  $\sim 4,0$  eV na escala de energia cinética, representando os elétrons provenientes do chumbo oxidado. Os dois conjuntos foram admitidos serem semelhantes, no sentido de que os picos do conjunto referente ao metal oxidado tenham as mesmas amplitudes relativas que no conjunto devido aos elétrons do metal.

### III.2.2. Ajuste de Curvas

O procedimento seguido no desdobramento, utilizando-se a equação III-1, foi o mesmo nas duas regiões analisadas, e consiste do seguinte:

- Os picos localizados em  $x_i$  ( $i=1-3$ ) são picos de elétrons do chumbo metálico. Os picos localizados em  $(x_i - SD)$  são devido aos elétrons do chumbo oxidado.
- Admitimos que o fundo sob os picos seja descrito por uma função quadrática e que os picos devido aos elétrons do chumbo metálico estejam ainda sobre uma contribuição assimétrica, como no caso de espectros de fotoelétrons.
- Os valores obtidos dos espectros da amostra mais limpa (figs. III-15(a) e III-16(a)) para as posições e larguras,

dem como a contribuição assimétrica e os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , foram fixados no desdobramento de todos os demais espectros.

- Para manter constantes, no desdobramento de todos os espectros, os valores relativos das intensidades dos picos de elétrons do metal (e também do metal oxidado), foram fixados os valores das amplitudes obtidas dos espectros mais limpos, deixando-se, porém, livre o parâmetro FAT.
- Foram deixados livres, em cada ajuste, os seguintes parâmetros:  $\delta$  (ligeiro deslocamento de todo espectro na escala x), SD (deslocamento apresentado pelos picos devido ao metal oxidado, com respeito aos do metal), R (razão da intensidade dos picos do metal oxidado pela intensidade dos picos do metal) e os coeficientes A, B e C do fundo quadrático.

Os valores da razão R estão indicados ao lado dos espectros nas figuras III-17 e III-18.

Vê-se (pelas figuras III-17 e III-18) que os espectros Auger constituem-se de picos pouco intensos sobre um fundo bastante forte. Para se melhorar a qualidade dos dados seria necessário, em princípio, a coleta de elétrons durante um intervalo de tempo maior. Praticamente, porém, aumentar o tempo de análise não seria adequado pois, devido aos gases residuais existentes na câmara de análise ( $\sim 1 \times 10^{-6}$  Torr), a amostra poderia ter o filme superficial alterado em suas características. O espectro da figura III-17(a), por exemplo, foi obtido após análise ininterrupta



da amostra durante 11,4 hs.

Além disso, poderia não ser, também, tão imediata a identificação de dois compostos com deslocamentos químicos significativamente diferentes, no caso de elétrons Auger, uma vez que o deslocamento químico que eles apresentam resulta dos valores dos deslocamentos químicos dos três níveis de energia envolvidos no processo Auger de emissão.

A determinação de um ou de vários deslocamentos químicos que seriam apresentados pelos elétrons Auger, provenientes do chumbo oxidado, seria obtida a partir da expressão (II-2):

$$\Delta E_c = \Delta E_x^L - \Delta E_y^L - \Delta E_z^L \quad (\text{III-3})$$

Sob o ponto de vista experimental, porém, o tubo de raio-X utilizado não produz linha de fótons com energia suficiente para provocar a fotoemissão de elétrons da camada X (que é a camada  $M_4$  ou  $M_5$ ) e por conseguinte  $\Delta E_x^L$  não pode ser observado diretamente. Também não é possível, pela técnica ESCA, determinar nem  $\Delta E_y^L$ , nem  $\Delta E_z^L$ , que são os deslocamentos químicos apresentados pelos níveis  $M_6$  e  $M_7$  respectivamente, quando já há uma lacuna na camada  $M_4$  ou  $M_5$ .

### III.3. Comparação dos Resultados Utilizando Fotoelétrons e Elétrons Auger

Após uma dada exposição da amostra ao oxigênio obteve-se os espectros das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  para os três va

lores do ângulo  $\theta$  ( $20^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $75^\circ$ ) em relação ao plano da superfície da amostra.

Os espectros contendo as linhas Auger, entretanto, foram obtidos, após a amostra ter sido exposta a alguma dose de oxigênio, para somente um ângulo  $\theta$  de coleta de elétrons secundários.

A confrontação dos resultados devidos a fotoelétrons e elétrons Auger, de uma amostra com um filme superficial, foi feita pela determinação das profundidades das interfaces das camadas, a partir dos dados obtidos dos espectros de fotoelétrons. É feito, então, para este filme, o cálculo de qual seria a razão das intensidades dos picos formados por elétrons originados no chumbo oxidado (tanto do composto I como do composto II) e no chumbo metálico, se os elétrons tivessem a profundidade de escape dos elétrons Auger. As razões assim calculadas podem ser comparadas com as razões experimentais, obtidas do desdobramento dos espectros Auger. Estas razões, referentes aos espectros das figuras III-17 e III-18, estão na tabela III-6.

Tabela III-6

| Exposição<br>acumulada (L) | Ângulo de<br>análise<br>( $\theta$ ) | $M_{467}N_{67}$ |            | $M_{567}N_{67}$ |            |
|----------------------------|--------------------------------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
|                            |                                      | $R_{exp}$       | $R_{calc}$ | $R_{exp}$       | $R_{calc}$ |
| $1,9 \times 10^3$          | $20^\circ$                           | 0,3             | 0,6        | 0,4             | 0,6        |
| $3,4 \times 10^5$          | $20^\circ$                           | 0,4             | 0,7        | 0,6             | 0,7        |
| $1,1 \times 10^{12}$       | $75^\circ$                           | 0,9             | 1,4        | 1,1             | 1,4        |

$R_{exp}$ : razão experimental da [intensidade dos picos devidos aos elétrons oriundos do metal oxidado/intensidade dos picos devidos aos elétrons oriundos do metal];

$R_{calc}$ : valor calculado para a razão a partir do modelo determinado pelos dados de fotoelétrons.

As incertezas nos valores para as profundidades de escape, certamente podem ser uma das causas para a não concordância entre as razões calculadas e as experimentais para os elétrons Auger.

Outras fontes de incertezas serão discutidas no capítulo V.

## CAPÍTULO IV

## RELAXAÇÃO DO FILME

Foram observadas modificações, em função do tempo de permanência no vácuo, do filme sobre a amostra metálica. Uma comparação dos espectros  $4f_{5/2,7/2}$  obtidos logo após a exposição da amostra ao oxigênio, com outros espectros, obtidos sob os mesmos ângulos, porém após várias horas de permanência da amostra em vácuo ( $\sim 1 \times 10^{-6}$  Torr), mostra diferenças.

A figura IV-1 mostra os espectros, sob os três ângulos  $\theta$ , da amostra de chumbo após exposição de  $1,4 \times 10^3$  L a oxigênio com vapor d'água.

Os espectros indicados por  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  são os da coleta de dados feita aproximadamente meia hora após a exposição. Os espectros indicados por  $b_1$ ,  $b_2$  e  $b_3$  foram tomados após a amostra permanecer 17 hs em vácuo.

A tabela IV-1 apresenta as intensidades experimentais, determinadas pelo desdobramento dos espectros dos picos componentes das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo, referentes aos dois conjuntos de dados. Determinou-se que as camadas componentes do filme têm as espessuras mostradas na figura IV-2.

Como se vê pela figura IV-2, após a amostra permanecer em vácuo durante várias horas, aumenta a espessura da camada de "metal" superficial e do composto I e diminui a espessura do composto II.

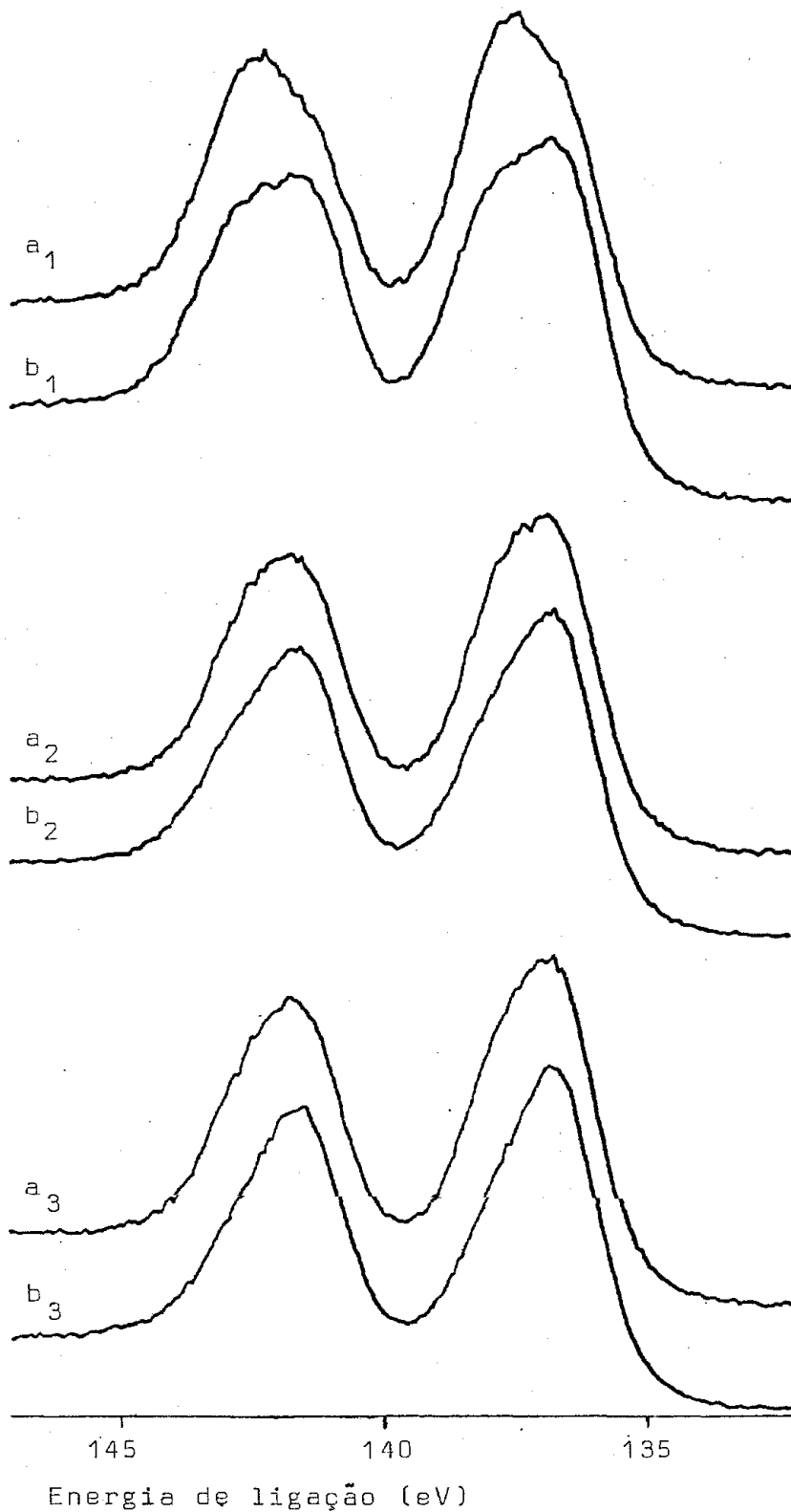


Figura IV-1: Amostra de chumbo após exposição de  $1,4 \times 10^3$  L a oxigênio com vapor d'água.  
 $a_1, a_2, a_3$ : coleta de dados sob  $\theta = 20^\circ, 45^\circ$  e  $75^\circ$ , respectivamente; logo após exposição da amostra.  
 $b_1, b_2, b_3$ : coleta de dados sob  $\theta = 20^\circ, 45^\circ$  e  $75^\circ$ , respectivamente; após 17 hs. de permanência em vácuo.

Tabela IV-1

Intensidades ( $\times 10^{-3}$ )

|       | $M_{20}$ | $I_{20}$ | $II_{20}$ |
|-------|----------|----------|-----------|
| $a_1$ | 60       | 23       | 70        |
| $b_1$ | 72       | 28       | 45        |
|       | $M_{45}$ | $I_{45}$ | $II_{45}$ |
| $a_2$ | 70       | 8        | 50        |
| $b_2$ | 82       | 16       | 38        |
|       | $M_{75}$ | $I_{75}$ | $II_{75}$ |
| $a_3$ | 90       | 9        | 51        |
| $b_3$ | 100      | 15       | 38        |

onde:  $M_{\theta}$ ,  $I_{\theta}$  e  $II_{\theta}$  representam, respectivamente, as intensidades dos picos de metal, composto I e composto II para um dado  $\theta$ , referentes aos espectros da fig. IV-1.

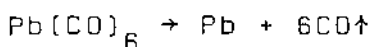
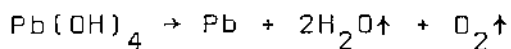
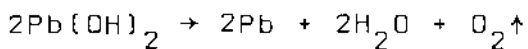
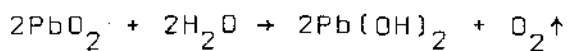
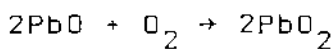
a (logo após exposição)      b (após 17 hs)



Figura IV-2: As profundidades das interfaces das camadas, referentes aos dados da tabela IV-1.

Deve-se notar que em todos estes experimentos houve um intervalo de tempo entre a exposição da amostra ao oxigênio e o início da coleta de dados, tempo este necessário para se fazer vácuo na câmara. Os espectros foram toma-

dos, portanto, sob condições diferentes das do processo de oxidação da amostra. Pode ser até que a camada de "metal" superficial não exista durante a exposição da amostra ao oxigênio, tendo sido originada com a queda de pressão na câmara de amostras, após a exposição. Como a amostra foi exposta a oxigênio com vapor d'água, é provável que a camada de contaminação contenha moléculas do tipo  $Pb(OH)_m$  ou  $Pb(CO)_n$ , onde os valores prováveis de m seriam m = 2 ou 4 e um valor comum para n seria n = 6. Com a diminuição de pressão da câmara, um número considerável de ligações poderia ser rompido. Não está excluída, portanto, a possibilidade da existência de chumbo, misturado com contaminantes, na camada superficial, já que poderiam ocorrer as seguintes reações químicas:



O deslocamento químico aproximadamente nulo de uma das camadas do filme superficial não é um fato novo. Resultado semelhante foi observado por O. Johnson [31] para os deslocamentos químicos de óxidos de metais (o elemento Ag apresenta deslocamento químico negativo nos óxidos  $Ag_2O$  (-0,4 eV) e  $AgO$  (-0,7 eV), sendo este fato atribuído à va-

riação da densidade de elétrons ao redor dos íons de prata, que seria maior na prata oxidada que na prata em estado metálico).

#### LEI DE FICK

Se o óxido do composto II é  $PbO$ , espera-se, então, que o óxido do composto I seja  $Pb_xO_y$ , onde  $y \geq x$ , o que é previsto pela primeira lei de Fick para difusão:

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Segundo esta lei, a difusão resultante de uma espécie ocorre no sentido em que a concentração da espécie seja menor. Podemos tomar como uma espécie os átomos de chumbo, que tem uma certa concentração no substrato metálico, uma concentração menor na camada sobre o substrato (composto II) e ainda menor no composto I. Também os átomos de oxigênio podem ser tomados como espécie; tem uma concentração maior no composto I (mais superficial) que no composto II (mais profundo).

A camada de "metal" superficial não necessariamente se constitui em uma incoerência com a primeira lei de Fick para difusão, uma vez que há uma possibilidade de que ela se formou como resultado do processo de diminuição da pressão na câmara e a conseqüente desgaseificação da amostra.



## CAPÍTULO V

## AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Vários fatores podem influir nas incertezas dos resultados.

- (i) Incerteza na subtração dos picos produzidos por linhas satélites do tubo de raio-X

Esta subtração é feita antes de se proceder ao desdobramento dos espectros em picos formados por elétrons provenientes do metal e do metal oxidado. Logo, a incerteza passa a ser nos valores das intensidades dos pontos que constituem os espectros XPS.

As linhas  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$  do chumbo apresentam uma separação, na escala de energia, de  $\sim 4,85$  eV, ao passo que a linha satélite mais próxima e mais intensa encontra-se separada da linha de radiação característica por  $\sim 9,8$  eV. Portanto, como esta última separação apresenta um valor relativamente grande, a incerteza na subtração dos picos de satélites nos espectros contendo as linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo é relativamente pequena.

- (ii) Incerteza no formato dos picos

Isto se deve principalmente ao fato de que os elétrons dos níveis  $4f_{5/2,7/2}$ , provenientes do chumbo oxidado

do, não constituem picos resolvidos dos do chumbo metálico. A incerteza quanto à forma admitida para estes picos, no desdobramento dos espectros, pode não ser desprezível. Embora admitindo-se larguras diferentes para os picos de elétrons provenientes do metal e do metal oxidado, e também fundos de formas diferentes sob estes picos, considerou-se que todos os picos apresentam uma mesma proporção das funções gaussianas e laurenciana, o que é dado pelo parâmetro  $\alpha$ . Admitiu-se também que as larguras das duas contribuições (gaussiana e laurenciana) estejam na mesma proporção para todos os picos, o que é dado pelo parâmetro  $\beta$ . Foram feitas estas aproximações para se desmembrar os espectros com um menor número de parâmetros ajustáveis.

Pela descrição utilizada, os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  foram determinados a partir do próprio desdobramento dos espectros das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo, tendo-se encontrado um mínimo de  $\chi^2$  bastante pronunciado (fig. III-4). As formas admitidas para o fundo sob os picos resultaram de uma análise bastante clara dos espectros das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo e  $1s_{1/2}$  do oxigênio (fig. III-1).

### (iii) Incerteza na precisão do desdobramento

A precisão do desdobramento dos espectros das linhas  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo, pode também ser afetada por picos devidos aos plasmons.

Os espectros da amostra relativamente pouco oxidada têm, do lado de menor energia cinética da linha  $4f_{5/2}$ ,

um ajuste da curva calculada aos dados experimentais que não é perfeito. Isto provavelmente é devido à influência do pico dos elétrons (originalmente oriundos do estado  $4f_{7/2}$ ) que perderam  $\sim 9,5$  eV [32] de energia cinética para excitação de um plasmon. A incerteza causada por este pico, no desmembramento dos espectros, deve-se refletir nos parâmetros R e SD. Estes parâmetros são úteis na estimativa desta incerteza por relacionarem a linha  $4f_{5/2}$ , a mais próxima aos picos devidos aos plasmons, com a linha  $4f_{7/2}$ , a mais distante dos picos devidos aos plasmons.

O parâmetro R é igual à razão entre as intensidades da linha  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$ . Dos desmembramentos dos espectros que apresentam os picos de elétrons do metal como sendo mais intensos que os do metal oxidado, o valor de R resultou ser igual a  $0,80 \pm 0,01$ ; nestes casos a amostra tem uma camada relativamente fina de óxido e os picos devidos aos plasmons estão presentes. Nos espectros com os picos do metal oxidado tendo aproximadamente a mesma intensidade (ou maior) que os picos de elétrons do metal, o valor de R resultou ser igual a  $0,79 \pm 0,01$ ; nestes casos o filme de óxido é mais espesso e os picos devidos aos plasmons apresentam intensidades desprezíveis.

O valor de SD, que é igual à separação das linhas do duplete  $4f_{5/2,7/2}$ , em todos os ajustes resultou ser igual a  $(4,84 \pm 0,02)$  eV.

Portanto, a constância dos valores, tanto de R como de SD, encontrada no desdobramento de todos os espectros  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo, indicam que os picos devidos aos

plasmons devem introduzir uma incerteza relativamente pequena no desmembramento dos espectros.

(iv) Incerteza no modelo do filme

Quanto ao modelo do filme superficial de quatro camadas, admitiu-se que haja transição abrupta de uma camada para outra, aproximando-se as interfaces entre as camadas por *superfícies*.

Em uma representação mais realística as interfaces deveriam ser regiões de transição gradual entre as camadas. A admissão, porém, destas regiões de transição entre as camadas, introduziria um maior número de parâmetros (como a espessura de cada região de interface e os perfis de concentrações nestas regiões) e seria impossível, dos dados coletados, extrair informações que permitissem determinar tais parâmetros.

(v) Incerteza sobre o começo da formação do óxido

O início da formação de óxidos sobre substratos metálicos é relativamente pouco conhecido. Resultados experimentais têm indicado tanto a inexistência de ilhas, ou núcleos de óxido, em alguns casos, bem como a sua existência em outros casos [33]. Cálculos teóricos para estimar as dimensões de tais ilhas são imperfeitos, pois este efeito pode depender fortemente de uma série de fatores: da estrutura da superfície em estudo, das impurezas existentes, da fa

ce cristalina oxidante, dos contornos dos grãos e também da pressão, temperatura e mesmo da solubilidade do oxigênio na região superficial da amostra.

Uma indicação positiva que permite desprezar ou não um possível ilhamento do óxido, anteriormente à formação de um filme contínuo, é dada pelo estudo do comportamento da taxa de oxidação  $dx/dt$  (aumento da espessura em função da exposição a oxigênio).

Verificou-se, porém, que antes mesmo de se introduzir oxigênio na câmara de amostras, havia sobre a amostra um óxido *residual* que provavelmente se formou depois do bombardeamento iônico, durante o processo de redução da pressão na câmara, antes do início da coleta de dados. A espessura deste óxido residual foi determinada como sendo de  $\sim 6A$ .

Independentemente do processo da formação deste óxido residual, porém, observou-se que o óxido formado sobre o metal pelas exposições ao oxigênio, apresentava uma taxa de crescimento  $dx/dt$  decrescente. Este comportamento é típico de filmes de óxido contínuos, e difere do período inicial de oxidação, onde a taxa  $dx/dt$  é relativamente constante.

(vi) Incerteza sobre a rugosidade

Uma outra fonte de incertezas é a influência da rugosidade da superfície da amostra. Têm sido apresentados vários modelos de superfícies rugosas e calculados di-

versos efeitos, tais como o sombreamento do fluxo de raio-X ou de elétrons secundários [34,35]. As incertezas na aplicação de algum modelo para a rugosidade seriam, porém, muito grandes.

Os efeitos da rugosidade são mais importantes para ângulos rasantes na coleta de elétrons secundários. Nos experimentos realizados, o menor ângulo  $\theta$ , de coleta de elétrons secundários (vide figura II-6), foi de  $20^{\circ}$  e, conforme vários trabalhos [35,36], nesse caso a rugosidade não deve influir fortemente no estudo de camadas superficiais.

## CAPÍTULO VI

## MECANISMO DE OXIDAÇÃO

Quando um metal entra em contato com o oxigênio geralmente ocorre a oxidação. Normalmente o estágio inicial da oxidação ocorre a uma taxa extremamente elevada se comparada com a taxa posterior. Isto é devido ao contato direto existente entre os reagentes. Mesmo ocorrendo ilhas, ou núcleos, de óxido, estes não alteram drasticamente a taxa de oxidação desde que haja contato direto entre o metal e o oxigênio. No instante em que se forma um filme de óxido contínuo, porém, quer devido ao crescimento dos núcleos que se uniram, ou simplesmente pelo motivo do óxido passar a formar espontaneamente um filme contínuo sem mesmo ter ocorrido nucleação, a taxa de crescimento do óxido reduz-se muito. Isto sucede devido ao fato do filme contínuo constituir-se em uma barreira que impede o contato direto entre as partes reagentes. Se o filme de óxido que cobre uma superfície metálica não apresenta rachaduras ou poros, então a continuação da reação química de oxidação necessariamente depende da difusão de íons ou átomos de metal ou oxigênio através da camada de óxido. A taxa de oxidação, conseqüentemente, depende dos mecanismos que limitam a difusão de átomos, de íons, de elétrons, ou de lacunas, através do filme.

Dentre as muitas leis que dão a taxa de crescimento do filme de óxido, ou a espessura do filme em função do tempo de exposição, algumas têm sido largamente aplica-

das na descrição da oxidação de muitos elementos químicos. Com  $x$  denotando a espessura do filme de óxido;  $t$ , o tempo de exposição da amostra; e  $k_i$ , parâmetros, tem-se as seguintes leis [33,37,38], que dão a espessura do filme em função do tempo de exposição da amostra:

$$x = k_1 t \quad (\text{lei linear}) \quad (\text{VI-1})$$

$$x^2 = k_2 t \quad (\text{lei parabólica}) \quad (\text{VI-2})$$

$$x^3 = k_3 t \quad (\text{lei cúbica}) \quad (\text{VI-3})$$

$$x = k_4 \ln (At+1) \quad (\text{lei logaritmica}) \quad (\text{VI-4})$$

$$\frac{1}{x} = B - k_5 \ln t \quad (\text{lei inversa logaritmica}) \quad (\text{VI-5})$$

Verificamos que o crescimento do óxido sobre a amostra de chumbo é bem descrito pela lei inversa logaritmica, deduzida por Cabrera e Mott [37].

Das condições admitidas na dedução desta lei, resulta que sua aplicação se limita a filmes com espessura de até algumas dezenas de angstroms. As hipóteses feitas na dedução da lei são as seguintes:

1<sup>a</sup>) Uma camada de oxigênio atômico é adsorvida sobre o filme de óxido. Admite-se que elétrons atravessam o filme,



quer por emissão termoiônica do metal aos níveis de condução do óxido, ou pelo efeito de tunelamento, isto ocorrendo muito mais rapidamente do que a difusão dos íons através do filme. Uma parte dos átomos de oxigênio adsorvido é convertido em íons  $O^-$ , estabelecendo-se um campo elétrico através do filme de óxido, até que seja atingido um estado de quase-equilíbrio entre o metal e o oxigênio adsorvido. A figura VI-1(a) mostra um diagrama dos níveis eletrônicos quando o oxigênio já está adsorvido, porém sem ter ocorrido transferência de carga através do óxido; VI-2(b) mostra o estado quase estacionário.

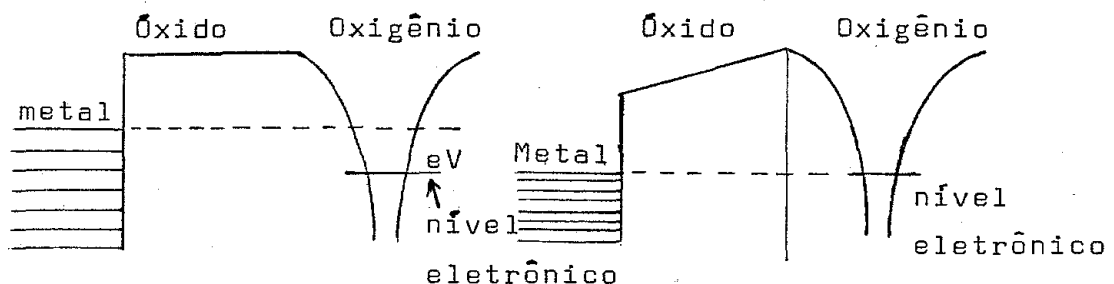


Figura VI-1: Níveis eletrônicos no metal, no óxido e no oxigênio adsorvido: (a) quando o oxigênio já está adsorvido, porém sem ter ocorrido transferência de carga através do óxido; (b) o estado é quase estacionário.

2º) O estabelecimento de um campo elétrico uniforme e intenso ( $\sim 10^7$  V/cm), no óxido e na interface metal-óxido diminui a barreira de energia e facilita o movimento iônico. Mesmo que a temperatura seja tão baixa que difusão usual seja desprezível, o abaixamento da barreira é suficiente para ocorrer uma difusão iônica considerável. A figura VI-2 mostra um diagrama esquemático das barreiras de energia potencial perto da interface metal-óxido nos casos de ausência e de presença do campo elétrico.

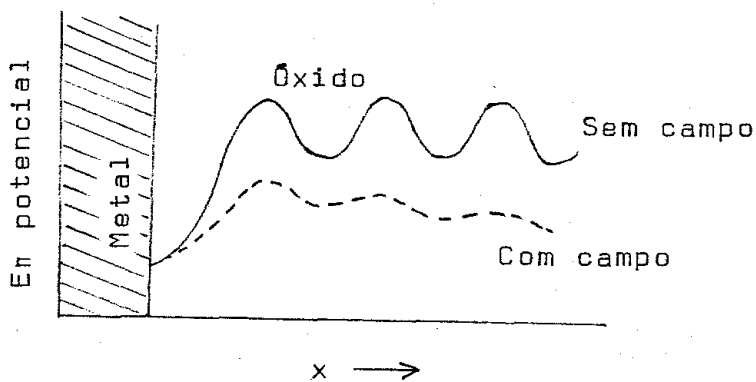


Figura VI-2: Diagrama esquemático das barreiras de energia potencial perto da interface metal-óxido nos casos de ausência e presença do campo elétrico.

Os íons que escapam do metal penetram no filme e a recombinação é desprezível, resultando que a taxa de crescimento do óxido seja limitada somente pela taxa à qual os íons escapam do metal.

A presença da camada de "metal" superficial também sugere que os íons que difundem predominantemente através do filme de óxido sejam ânions.

Na aplicação da lei de crescimento do óxido deve-se levar em conta o fato de que a amostra de chumbo não foi oxidada a uma mesma pressão todas as vezes que foi exposta a oxigênio com vapor d'água. Por conseguinte, faz-se necessária a utilização de um tempo *efetivo* de exposição. O tempo efetivo de exposição foi calculado como sendo igual a:

$$t_j^{ef} = \sum_{i=1}^j t_i \left( \frac{p_i}{p_1} \right)^n$$

onde:

$t_j^{ef}$  : é o tempo efetivo acumulado de exposição, após a j-ésima exposição a oxigênio;

$t_i$  : é o tempo real durante o qual a amostra foi submetida à i-ésima exposição;

$p_i$  : é a pressão à qual a amostra foi submetida durante a i-ésima exposição;

$p_1$  : é a pressão durante a primeira exposição;

$n$  : é o parâmetro que dá a dependência da taxa de oxidação para com a pressão.

Foi utilizado o valor de  $n = 0,25$ , que é o previsto por Mott e Gurney [39] para o caso em que o óxido sobre a amostra é  $PbO$ .

A figura VI-3 mostra a soma das espessuras determinadas para os compostos I e II, e também as suas espessuras separadamente, em função da exposição da amostra a oxigênio com vapor d'água; também são mostradas as curvas para as leis de crescimento de óxido dadas pelas eqs. VI-1 a 5, ajustadas conforme o método de mínimos quadrados.

Nas figs. VI-3(b) e VI-3(c) estão mostradas apenas as curvas da lei inversa logarítmica (eq. VI-5), uma vez que o comportamento das outras leis (eqs. VI-1 a 4) é semelhante ao comportamento que elas apresentam nas figs. VI-3(a<sub>1</sub>) e VI-3(a<sub>2</sub>).

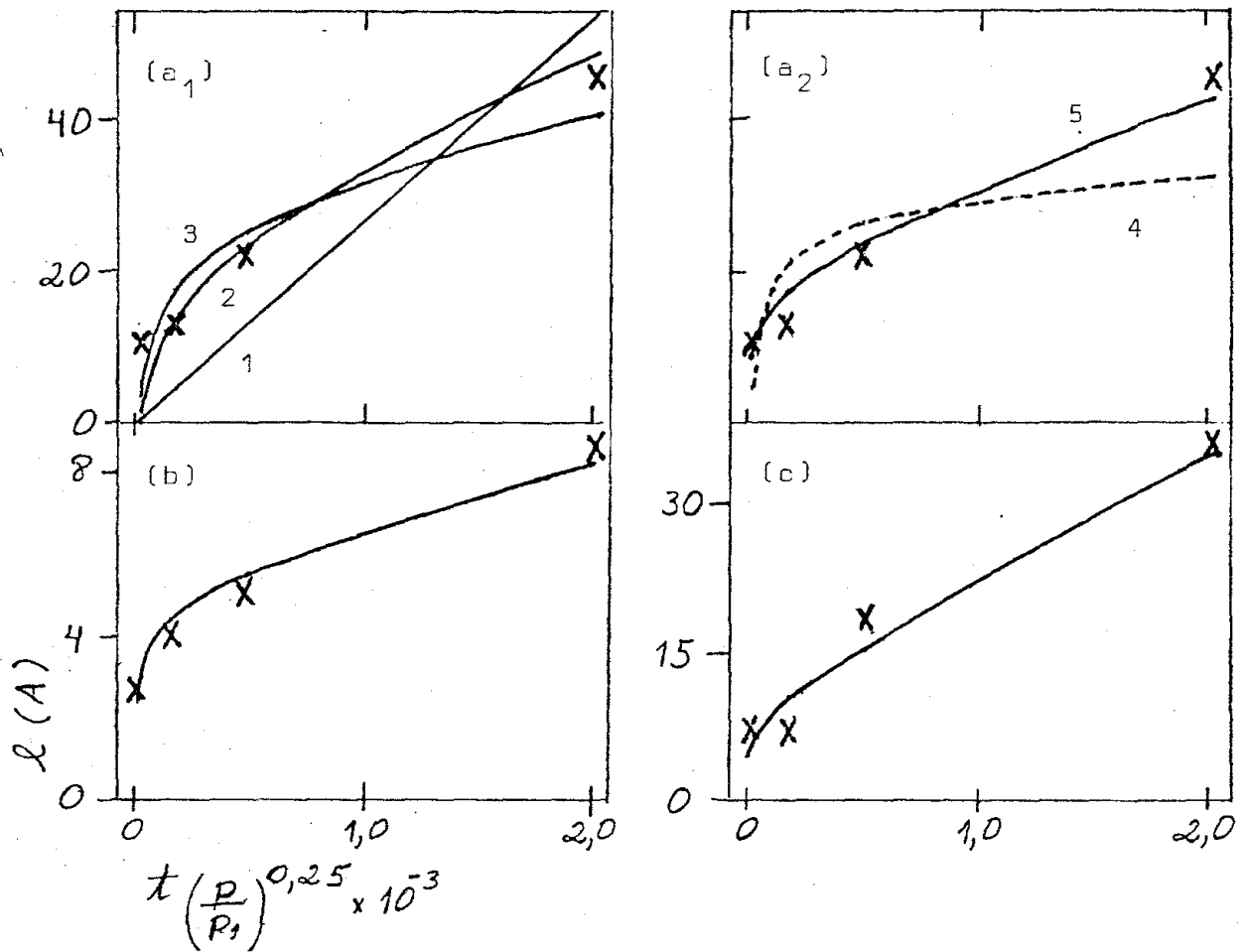


Figura VI-3: As espessuras ( $l$ ) dos compostos em função da exposição da amostra a oxigênio mais vapor d'água:

(a<sub>1</sub>): os compostos I + II e as curvas:

- 1 (linear, eq. VI-1);
- 2 (parabólica, eq. VI-2);
- 3 (cúbica, eq. VI-3).

(a<sub>2</sub>): as mesmas espessuras (compostos I + II) e as curvas:

- 4 (logarítmica, eq. VI-4);
- 5 (inversa logarítmica, eq. VI-5)

(b) : o composto I e a curva inversa logarítmica [eq. VI-3];

(c) : o composto II e a curva inversa logarítmica [eq. VI-5].

$p_1$  : pressão de referência.

## CAPÍTULO VII

## CONCLUSÃO

Tendo sido projetado e construído um porta-amostras com capacidade para coleta de dados a três ângulos diferentes em relação ao plano da superfície da amostra, obtiveram-se resultados que possibilitaram caracterizar melhor o filme de óxido formado sobre chumbo metálico.

Concluimos que o filme consistia de quatro camadas: 1<sup>a</sup>) sobre o substrato de chumbo metálico, uma camada cujos estados  $4f_{5/2,7/2}$  do chumbo apresentavam um deslocamento químico igual a 1,25 eV em relação ao chumbo metálico; 2<sup>a</sup>) sobre a camada anterior, uma outra apresentando um deslocamento de 2,05 eV; 3<sup>a</sup>) uma camada com deslocamento químico aproximadamente nulo e tendo espessura de  $\sim 2$  angstroms, para várias doses de exposição a oxigênio com vapor d'água; 4<sup>a</sup>) uma camada constituída por moléculas contaminantes, na interface amostra-vácuo.

A coleta de dados, após exposição da amostra ao oxigênio e após diferentes intervalos de tempo de sua permanência em vácuo ( $\sim 1 \times 10^{-6}$  Torr), permitiu verificar alterações nas espessuras das camadas do filme.

Foi feita uma estimativa das composições estequiométricas dos vários compostos do filme.

Para se determinar mais precisamente os principais processos envolvidos no mecanismo de oxidação da amostra de chumbo, seria útil uma maior quantidade de dados ex-

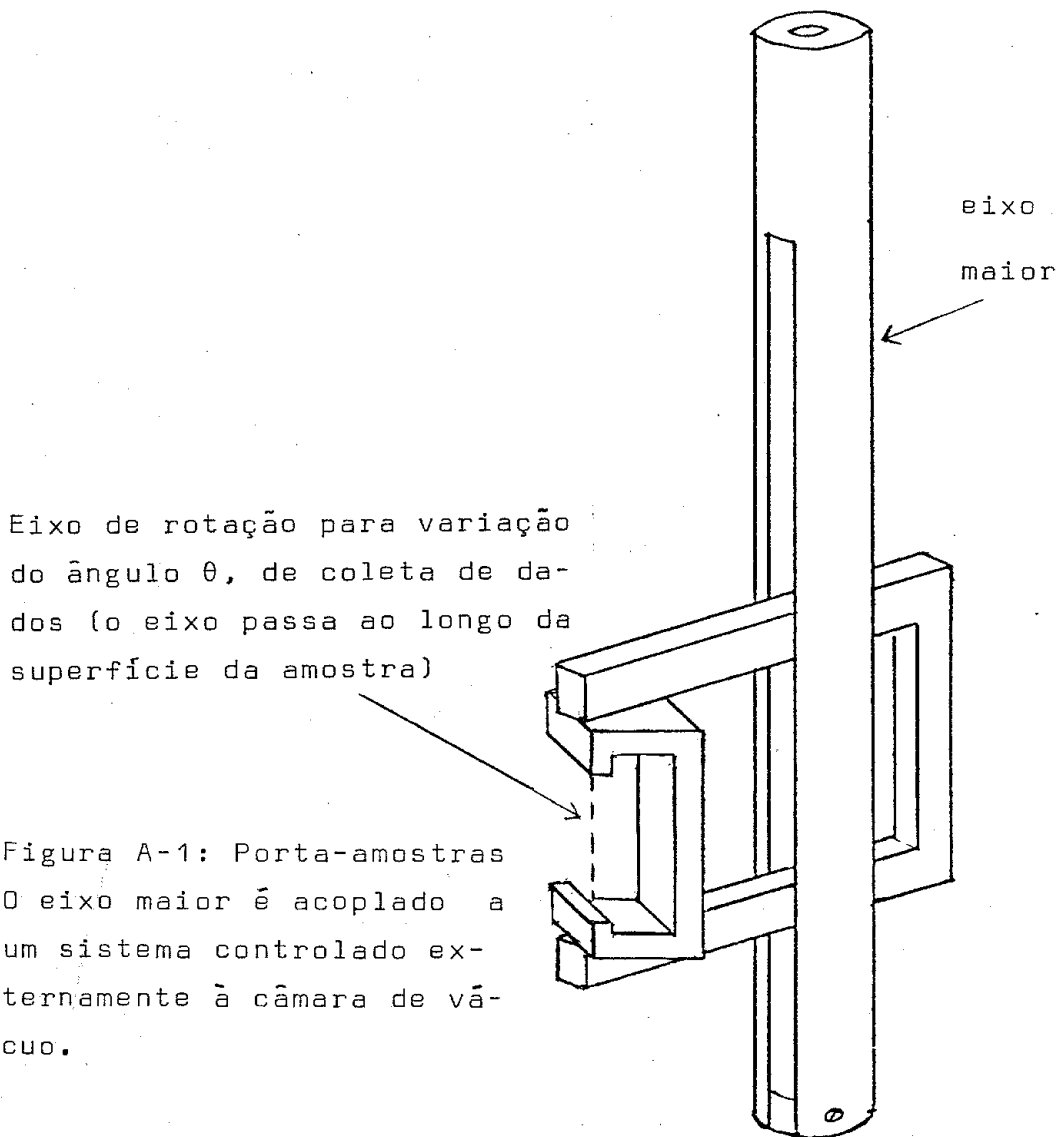
perimentais.

O procedimento desenvolvido neste trabalho é aplicável a estudos de outros elementos químicos e ligas de elementos.

## APÊNDICE A

A figura A-1 abaixo é o esquema do porta-amostra que foi desenhado e construído para análise de chumbo. Pode-se analisar a amostra sob  $\theta = 20^\circ$ ,  $45^\circ$  ou  $75^\circ$  (vide fig. II-6), sem alteração das condições de vácuo.

O eixo maior é de duralumínio e as demais peças são de aço inox. O esquema está em tamanho real.



Eixo de rotação para variação do ângulo  $\theta$ , de coleta de dados (o eixo passa ao longo da superfície da amostra)

Figura A-1: Porta-amostras  
O eixo maior é acoplado a um sistema controlado externamente à câmara de vácuo.



Em detalhe, na figura A-2 está a amostra a ser analisada sob diferentes ângulos  $\theta$  (vide fig. II-6).

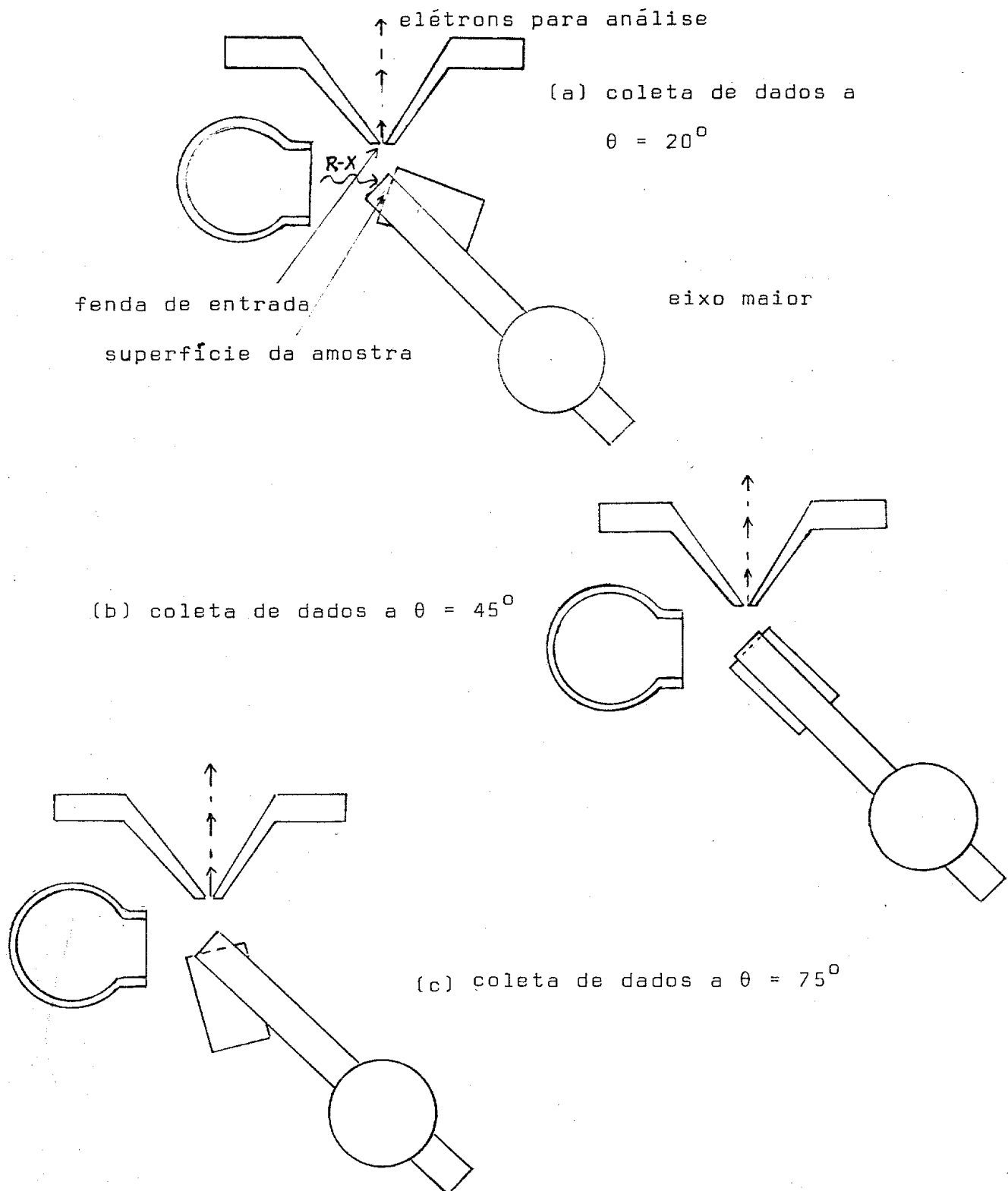


Figura A-2: Vista de cima

## REFERÊNCIAS

- [1] KIM, K.S. & WINOGRAD, N. Chem. Phys. Letters 19, 209 (1973).
- [2] KIM, K.S., O'LEARY, T.J. & WINOGRAD, N. Anal. Chem. 45, 2214 (1973).
- [3] EVANS, S. & THOMAS, J.M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 71, 313 (1975).
- [4] THOMAS, J.M. & TRICKER, M.J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 71, 329 (1975).
- [5] HEWITT, R.W. & WINOGRAD, N. Surface Sci. 78, 1 (1978).
- [6] WAGNER, C.D., et alii. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie, Perkin-Elmer Corp., p. 4 (1978).
- [7] Manual de Instruções - GCA/McPherson Instrument.
- [8] WAGNER, C.D., et alii. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie, Perkin-Elmer Corp., p. 185 (1978).
- [9] SOMORJAI, G.A. Principles of Surface Chemistry. New Jersey, Prentice-Hall, p. 158 (1972).
- [10] AZAROFF, L.V. Elements of X-Ray Crystallography. New York, McGraw-Hill (1968).
- [11] WEAST, R.C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Boca Raton, CRC Press, B-110 (1981).
- [12] SEAH, M.P. & DENCH, W.A. Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979).
- [13] SZAJMAN, J. & LECKER, R.C.G. J. Electron. Spectrosc. Related Phenomena 23, 83 (1981).

- [14] SZAJMAN, J., LIESEGANG, J., JENKIN, J.G. & LECKEY, R.C.G.  
J. Electron. Spectrosc. Related Phenomena 23, 97 (1981).
- [15] ASHLEY, J.C. & TUNG, C.J. Surf. Interface Anal. 4, 52  
(1982).
- [16] PENN, D.R. J. Electron. Spectrosc. Related Phenomena  
9, 29 (1976).
- [17] PENN, D.R. Phys. Rev. B13, 5248 (1976).
- [18] Manual do Instrumento - GCA/McPherson Instrument.
- [19] CARLSON, T.A. Photoelectron and Auger Spectroscopy.  
New York, Plenum Press, p. 21 (1975).
- [20] LYMAN, T. et alii. Metals Handbook 8 (Metals Park,  
American Society for Metals, 1973), p. 132.
- [21] SMITHELLS, C.J. Metals Reference Book I (London,  
Butterworths, 1967), p. 351.
- [22] SCOFIELD, J.H. J. Electron. Spectrosc. Related  
Phenomena 8, 129 (1976).
- [23] CARLSON, T.A. Photoelectron and Auger Spectroscopy.  
New York, Plenum Press, p. 39 (1975).
- [24] EBEL, M.F. & EBEL, H. J. Electron Spectrosc. Related  
Phenomena 3, 169 (1974).
- [25] WAGNER, C.D. et alii. Handbook of X-Ray Photoelectron  
Spectroscopy. Eden Prairie, Perkin-Elmer Corp. (1979).
- [26] MORGAN, W.E. & VAN WAZER, J.R. J. Phys. Chem. 77, 964  
(1973).
- [27] JORGENSEN, C.K. Theor. Chim. Acta 24, 241 (1972).
- [28] ZINGG, D.S. & HERCULES, D.M. J. Phys. Chem. 82, 1992  
(1978).

- [29] DAVIS, L.E. et alii. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. Eden Prairie, Physical Electronics Ind., p. 239 (1976).
- [30] CARLSON, T.A. Photoelectron and Auger Spectroscopy. New York, Plenum Press, p. 262 (1975).
- [31] JOHNSON, O. Chem. Scr. 8, 162 (1975).
- [32] NILSSON, P.O. Solid State Physics 29, 223 (New York, Academic Press, 1974).
- [33] LAWLESS, K.R. Rep. Prog. Phys. 37, 231 (1974).
- [34] EBEL, M.F. & WERNISH, J. Surf. Interface Anal. 3, 191 (1981).
- [35] EBEL, M.F. Surf. Interface Anal. 3, 173 (1981).
- [36] EBEL, M.F. Surf. Interface Anal. 3, 149 (1981).
- [37] CABRERA, N. & MOTT, N.F. Rep. Prog. Phys. 12, 163 (1948-49).
- [38] OUDAR, J. Physics and Chemistry of Surfaces. London, Blackie, p. 84 (1975).
- [39] MOTT, N.F. & GURNEY, R.W. Electronic Processes in Ionic Crystals. New York, Dover Publ., p. 260 (1948).