

Um Estudo de Sistemas Bimetálicos por Espectroscopias Eletrônicas

por
Alfredo Carlos Peterlevitz
Orientador: Ross Alan Douglas

Tese apresentada ao
Instituto de Física "Gleb Wataghin",
da Universidade Estadual de Campinas,
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do título de Doutor em Ciências

*Este exemplar corresponde a
redação final da tese defendida
pelo aluno e aprovada pela Comissão
Julgadora.
Campinas, 04 de julho de 1991
Ross Alan Douglas*

9107130/15

CAMPINAS - SP
15 de maio de 1991

Aos meus pais Maria e Carlos Alfredo
esta tese dedico, com muito amor

"...filho meu, atenta:
não há limite para fazer livros,
e o muito estudar enfado é da carne.
De tudo o que se tem ouvido, o fim é:
Teme a Deus e guarda os seus mandamentos;
porque este é o dever de todo o homem.
Porque Deus há de trazer a juízo toda a obra,
e até tudo o que está encoberto,
quer seja bom quer seja mau."
Eclesiastes 12:12-14

„...Sargies, mans dēls!
Daudzai grāmatu rakstīšanai nav gala,
un pārmērīga lasīšana nopūlē miesu.
Gala iznākums no visa ir šāds:
Bīsties Dievu un turi Viņa baušļus,
jo tas pienākās katram cilvēkam!
Jo Dievs tai tiesā, kas nāks pār visu apslēpto,
pasludinās savu spriedumu par visu notikušo,
vai tas būtu bijis labs, vai ļauns."
Salamans Mācītājs 12:12-14

Agradecimentos

Ao ilustre e respeitável senhor
Ross Alan Douglas, professor.
Pesquisador com grande fervor,
Conceituado no Brasil e no exterior
Sempre teve, como orientador,
O precioso parecer de avaliador.
E, além de compartilhar o labor
Foi amigo de valor.

Ao professor George Gershon Kleiman
Pelo interesse demonstrado.
Teve seu tempo controlado,
Em boas discussões participado
E valiosas sugestões antecipado
Para o trabalho apresentado.

Ao Richard Landers, professor,
De ações idealizador
E por soluções batalhador.
Pessoa de real valor
Em seu espírito interior.
Seu amigo serei, onde quer que for.

À professora Sandra de Castro
Também por sua participação
Expresso minha gratidão.

Ao professor Gilberto Gualberto e à Clotilde
Por permitirem-me fazer trabalho laboratorial
De transformar puro estanho em monocristal,
Por Bridgman, em forno vertical.

Aos: Rita, Idalício, Teresinha, Roberto, Rosí e Regina-
Da UNICAMP sendo funcionários
Foram colaboradores, quais voluntários.
Verdadeiros colegas, não imaginários.

À FAPESP, pela bolsa e também ao CNPq
Pois senão, eu sobreviveria do que?

Não só a uma e outra instituição,
Também ao professor Bernardo Laks pela avaliação,
Estando a obra em preparação.
Pois, com o leme da pós-graduação
No cargo da coordenação,
Deferiu bolsa para a formação
Da UNICAMP - boa instituição.

À Rosí

Pela gentil disposição

De fazer trabalhosa transcrição

De manuscrito - uma confusão -

Em apresentável impressão.

Receba, porisso, meu obrigadão.

E mais...

Aos inigualáveis meus pais.

Deram-me coragem, como ninguém mais.

Eu os amo demais.

E reconheço... fui-lhes pesado demais

Quando bolsa eu já não tinha mais.

...E, enfim, digo a todos mais:

Viver dias e mais dias horríveis, tais

Que, "*sem ganhar, há meses vais*"

Não quero ter nunca, NUNCA, JAMAIS!

Tenham, sim tenham, muitos dias tais

Os que "*salários, gratificações, ganhais*

Mas trabalhando não vos encontrais."

INDICE

CAPITULO I

1.	Introdução.....	1
2.	Objetivos específicos.....	3

CAPITULO II

	Métodos de investigação.....	4
1.	XPS.....	4
1.1.	Excitação de amostras por raio-X.....	9
2.	Métodos AES.....	11
2.1.	Introdução.....	11
2.2.	Processo Auger.....	15
2.3.	Excitação de amostras com feixe de elétrons.....	21
3.	Coeficiente de atenuação.....	28

CAPITULO III

	Análise por XPS.....	34
1.	Instrumento utilizado.....	34
1.1 .	Partes componentes.....	34
1.2.	Calibração do instrumento.....	43
1.3.	Largura de um pico de fotoelétrons.....	44
2.	Preparação das amostras de Pb.....	44

CAPITULO IV

Redução dos dados - XPS.....	47
1. Fotoelétrons.....	47
1.1. As linhas de dupletos.....	47
1.2. Fundo sob as linhas espectrais.....	49
1.3. Análise dos espectros.....	56
2. Resultados (XPS)-I.....	58
2.1. Erosão do filme de chumbo oxidado.....	58
2.2. Sistemas bimetálicos.....	65
2.2.1. Sistemas Au/Pb.....	66
2.2.2. Sistema Ag/Pb.....	77
2.3. Correlação entre picos componentes.....	84

CAPITULO V

Resultados (XPS)-II.....	87
1. Permanência em vácuo - Sistema Au/Pb.....	87
2. Oxidação e erosão iônica.....	88
3. Distribuição angular das intensidades.....	94
4. Discussão.....	95
4.1. Composição superficial.....	95
4.2. Oxidação.....	98

CAPITULO VI

Análise por AES.....	103
1. Instrumento utilizado.....	103
1.1. Partes componentes.....	103
2. Linhas espectrais utilizadas.....	109
2.1. Determinação das intensidades AES.....	114

CAPITULO VII

Sistemas Al/Sn - Resultados e discussão.....	117
1. Deposição de Al sobre Sn.....	117
2. Fórmulas para cálculo de intensidades.....	123
3. Intensidades calculadas por modelos.....	125
4. Avaliação dos modelos.....	151
5. Resultados II / Discussão.....	152
5.1. Relaxação observada.....	152
5.2. Erosão iônica de um sistema Al/Sn.....	156
5.3. Remoção do óxido de sobre uma amostra de Sn.....	158
5.4. Exposição de amostras Al/Sn a O ₂ puro.....	160
5.5. Estágios iniciais de adsorção de O ₂ pelos sistemas Al/Sn.....	163
5.6. Erosão de uma amostra de Al/Sn que fôra exposta a 55 L de O ₂	167
5.7. Oxidação em vácuo.....	169
6. Conclusão sobre os sistemas Al/Sn.....	172

CAPITULO VIII

Conclusões.....173

APENDICE A : Função de ajuste de curvas.....176

CAPÍTULO I

I.1. INTRODUÇÃO

O avanço da civilização leva a aplicações tecnológicas cada vez mais dependentes das propriedades das superfícies dos materiais.

Há as áreas em que as propriedades de superfície dos materiais são as responsáveis pela manutenção das propriedades físicas da peça. Por exemplo, em muitos dispositivos de microeletrônica são formados filmes finos de óxido, a fim de isolarem eletricamente as diversas partes do dispositivo, além de criarem barreiras contra difusão e, portanto, assegurarem o seu funcionamento [1].

Há, por outro lado, as áreas em que as propriedades de superfície são vitais por interagirem eficientemente com o meio, em geral líquido ou gasoso, como, por exemplo, no caso de catalisadores. Quase todos os produtos químicos produzidos em escala industrial tiveram a interferência de um ou vários catalisadores sólidos [2].

Pela complexidade na interação oxigênio/metál, o desafio científico e a importância tecnológica fazem a ciência de superfície transcender pesquisas restritas apenas à física, química, metalurgia ou engenharia. Tem-se estimado que cerca de 40% da produção anual de aço dos Estados Unidos da América tenha sido empregada apenas na reposição de peças corroídas [1].

Se é complexa a interação entre oxigênio e um metal, é mais complexa ainda a interação entre oxigênio e um sistema bimetálico. O interesse a respeito de sistemas que consistem de camadas finas de materiais - e sua interação com oxigênio - reside, em parte, no fato de que a difusão desempenha um papel de suma importância [3-5].

O processo de formação de um sistema bimetálico, em vácuo, geralmente ocorre através de estágios de nucleação e crescimento, envolvendo processos de adsorção, difusão superficial, ligação química [6-8].

A maior parte do presente trabalho versa sobre sistemas bimetálicos. Pela técnica XPS investigou-se os sistemas Au/Pb e Ag/Pb e pela técnica AES estudou-se sistemas Al/Sn. Cada sistema bimetálico foi formado pela evaporação térmica de um elemento sobre um substrato do outro elemento. Chumbo e estanho foram os elementos dos substratos. Os sistemas bimetálicos também foram expostos a O_2 . Os elementos dos substratos apresentam calores de formação de óxidos de mesma ordem de grandeza.

A exposição dos referidos sistemas bimetálicos a O_2 puro é particularmente interessante pelo fato dos vários elementos depositados apresentarem diferentes afinidades por oxigênio molecular: o ouro é conhecido por sua inércia [9-10], a prata forma alguns óxidos [11-13], mas alumínio é o elemento que apresenta grande afinidade por O_2 [14-18]. Presume-se, portanto, que o Au (nos sistemas Au/Pb) constitua-se num obstáculo para o contato entre átomos de oxigênio e chumbo, dificultando a oxidação

deste. A outra situação extrema espera-se com os sistemas Al/Sn, visto que o Al é um forte concorrente ao estanho para ligar-se ao oxigênio.

Estudou-se também uma amostra de chumbo oxidada, que teve o óxido progressivamente removido através de bombardeamento iônico.

I.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Utilizando-se a técnica XPS, obter informações a respeito do filme de óxido que se formou sobre uma amostra de chumbo metálico, após a mesma ter ficado exposta à atmosfera ambiente durante vários meses. Especificamente: determinar quais os óxidos e a sua distribuição em profundidade.

Nos sistemas bimetálicos investigar: a ocorrência de difusão, e quando acontece; a morfologia dos filmes e o grau de oxidação.

CAPÍTULO II
MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO

Utilizamos as espectroscopias de fotoelétrons (sistemas Pb oxidado, Au/Pb e Ag/Pb) e de elétrons Auger (sistemas Al/Sn).

II.1. MÉTODO XPS

No método de espectroscopia de fotoelétrons, como o próprio nome indica, os fotoelétrons são o objeto de análise. Esta técnica é frequentemente denominada de XPS, derivando de "X-Ray Photoelectron Spectroscopy", ou seja, Espectroscopia de Fotoelétrons por Raio-X.

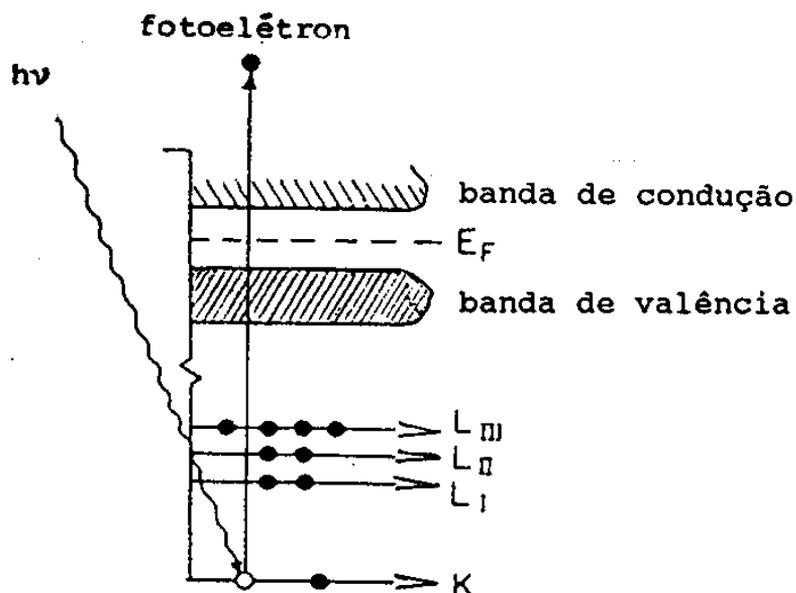


FIGURA II-1:

Processo de fotoemissão mostrando, esquematicamente, os níveis eletrônicos de um isolante: inicialmente, átomo neutro; após fotoemissão, íon com carga +e.

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 arrancar o elétron do átomo (energia de ligação) e para tirá-lo do sólido (função de trabalho); 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 utilizada entre o catodo e o anodo foi de 10 kV. A mais intensa das linhas características do raio-X, a linha $\alpha_{1,2}$, realmente consiste de duas linhas, uma com energia de 1486,7 eV (contribuição de 67%) e a outra com 1486,3 eV (contribuição de 33%), produz, na prática, um feixe de fótons de 1486,6 eV, com largura total da linha a meia altura igual a 0,85 eV [19].

A energia do fóton incidente sendo conhecida e a energia cinética do elétron medida (calibração do instrumento- vide seção III.1.2), pode-se determinar a energia de ligação do elétron no átomo do sólido, pela seguinte relação:

$$E_1^L = h\nu - E_c^{sp} - e\phi^{sp} - r_e \quad (II-1)$$

onde :

E_1^L é a energia de ligação eletrônica;

$h\nu$ é a energia do fóton;

E_c^{sp} é a energia cinética medida no espectrômetro com respeito ao nível de vácuo;

ϕ^{sp} é a função de trabalho do espectrômetro;

r_e é a energia de recuo, devido à ejeção do fotoelétron.

Pela lei da conservação do momento tem-se que a energia cinética de recuo, do íon do qual foi ejetado o fotoelétron, é igual a (M_e/M_i) vezes a energia cinética do fotoelétron, onde M_e é a massa eletrônica e M_i a massa iônica. A energia gasta no recuo é, portanto, inversamente proporcional à massa do íon em consideração. Nas análises que fizemos o elemento detectado de menor massa foi o carbono, para o qual a razão (M_e/M_i) é aproximadamente igual a 5×10^{-5} .

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_f^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 (isto é, o termo r_e na expressão II-1), aparece na forma de energia cinética (E_c) do fotoelétron.

A amostra apresenta uma função de trabalho igual a ϕ^A ; o espectrômetro, ϕ^{SP} (figura II-2); a diferença entre ambos é o chamado *potencial de contato*. Se o potencial de contato apresenta valor não nulo, então a energia cinética eletrônica medida pelo espectrômetro será diferente da energia cinética no vácuo, por um valor igual a $e(\phi^{SP} - \phi^A)$. Entretanto, nas amostras condutoras, como consequência do contato elétrico entre a amostra e o espectrômetro, ocorre que os níveis de Fermi dos mesmos se nivelam prontamente e as energias de ligação podem ser medidas em relação ao nível de Fermi [20]. A calibração do espectrômetro foi feita conforme a linha $4f_{7/2}$ do ouro, que foi utilizado como padrão da energia de ligação, tendo $E^L = 84,0$ eV [21-22].

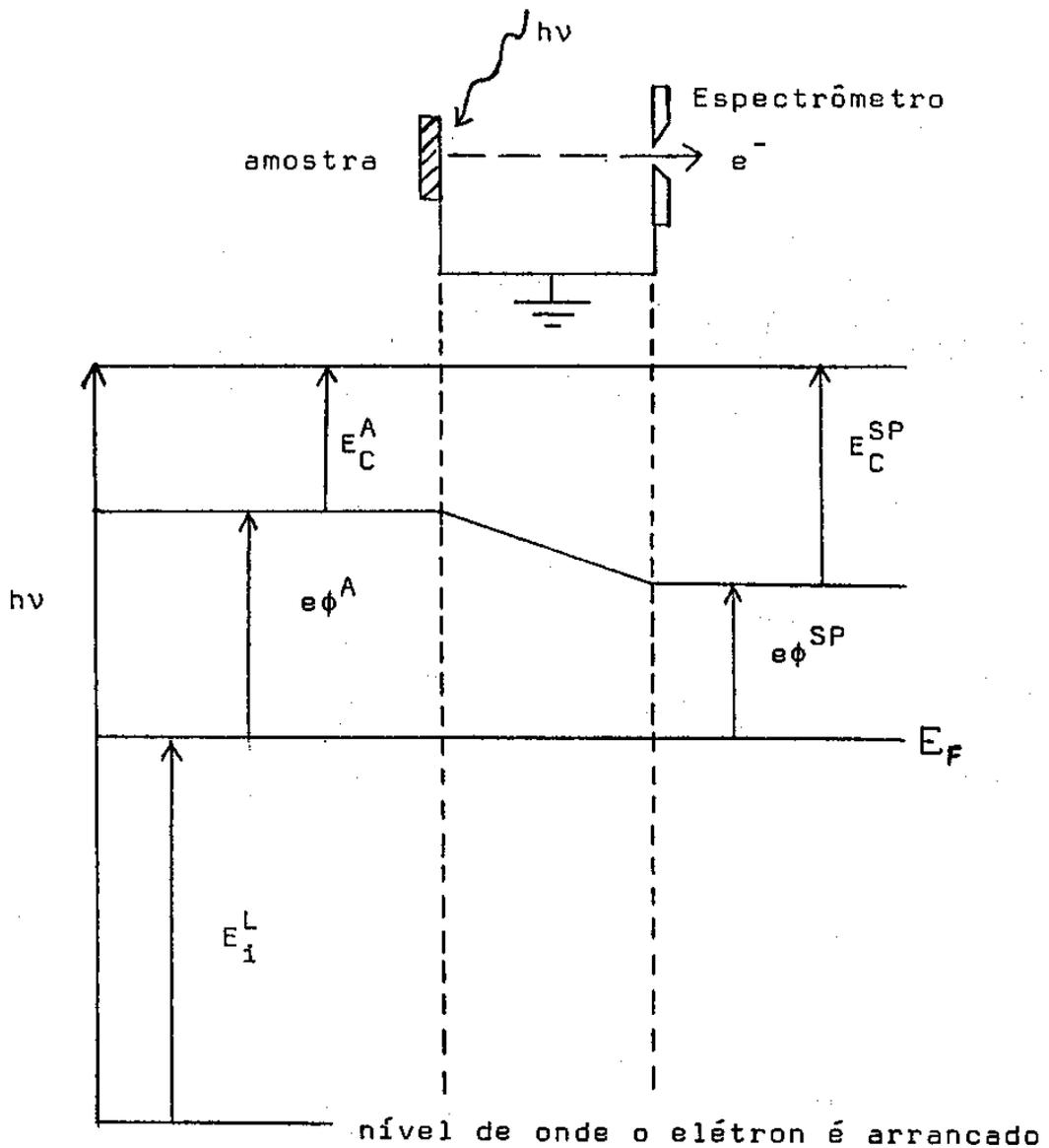


FIGURA II-2:

Relação entre a energia do fóton, $h\nu$, e as energias cinéticas, E_c , e de ligação, E_1^L , do fotoelétron.

E_F : nível de Fermi;

ϕ^A : função de trabalho da amostra;

ϕ^{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.

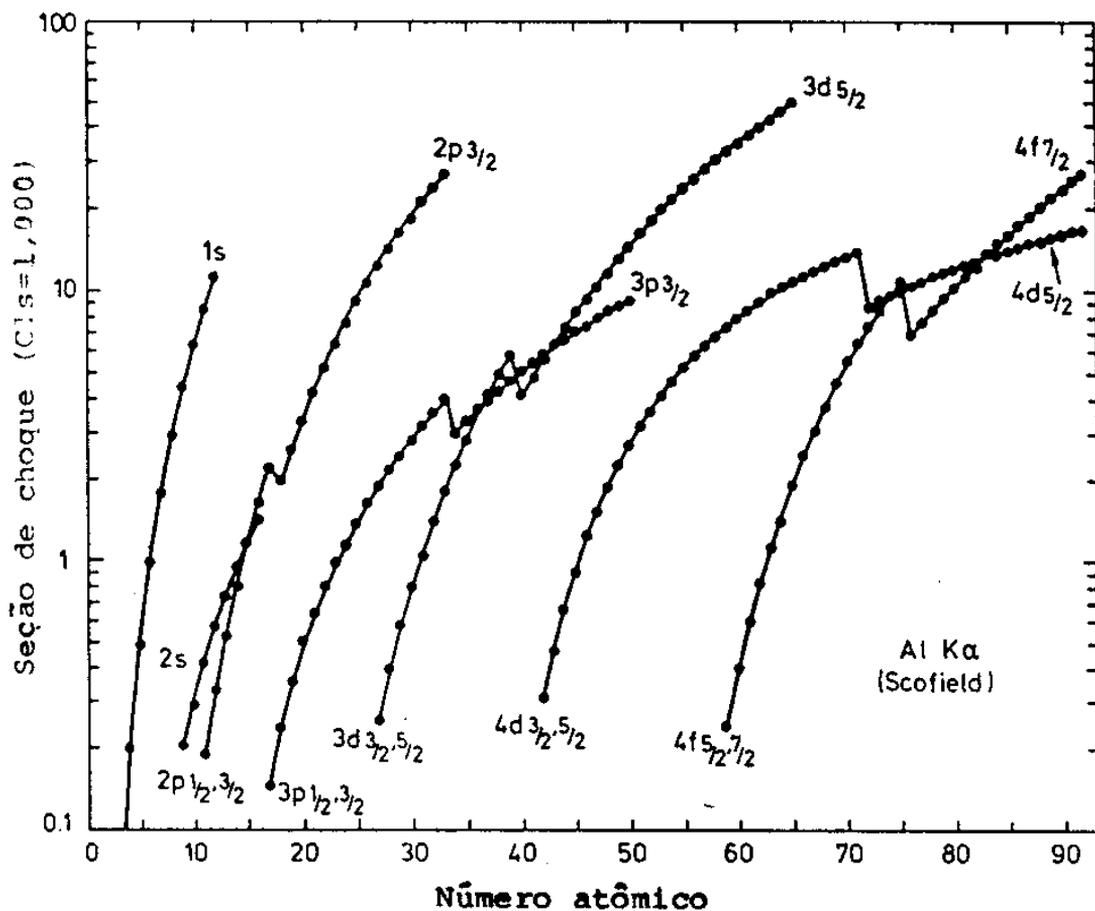


FIGURA II-3:

Seção de choque relativa para fotoemissão de elétrons dos níveis indicados [24].

A energia de ligação do nível i pode, assim, ser expressa por:

$$E_1^L = h\nu - E_c^{sp} - e\phi^{sp} \quad (\text{II-2})$$

Nas amostras isolantes pode ocorrer o carregamento elétrico das mesmas. A coleta de dados destas espécies inicia-se depois de decorrido algum tempo de irradiação da amostra com fótons (cerca de 15 minutos), tempo após o qual o carregamento da amostra ^{normalmente} se apresenta estável. Nestes casos é necessário ter alguma linha espectral que sirva de padrão de energia de ligação. Usualmente a linha $1s_{1/2}$ de carbono é usada como referencial de energia de

ligação [23], com 284,8 eV.

A sensibilidade para identificação da composição elemental depende da eficiência que os elétrons em diversos níveis tem de absorver fótons de determinada energia e da qualidade estatística que os espectros apresentem. A figura II-3 apresenta a seção de choque (normalizada segundo a linha Cls), calculada por Scofield, quando a radiação é $AlK\alpha_{1,2}$. A maioria dos elementos com concentração da ordem de 0,3% at. pode ser detetada, pela técnica XPS, com aquisição de dados durante poucos minutos [25].

II.1.1.1. EXCITAÇÃO DE AMOSTRAS POR RAIÓ-X

A penetrabilidade de raio-X em sólidos descreve-se por uma intensidade que decresce exponencialmente com a profundidade x na amostra, dada pela lei de Beer [26] : $I(x) = I_0 e^{-x/\lambda_{Rx}}$ onde λ_{Rx} é o comprimento de atenuação característica para os fótons de raio-X.

A atenuação da intensidade dos elétrons emitidos pelo sólido, sem terem perdido energia, também é de forma exponencial, com comprimento de atenuação característica entre cerca de 2 a 10 monocamadas atômicas, em espectroscopia XPS (seção II-3) . O comprimento de atenuação característica dos elétrons é algumas ordens de grandeza menor que o dos fótons de raio-X [27], como exemplificado na figura II-4, para o Al.

É razoável admitir-se, portanto, que o fluxo de raio-X, I_0 , seja uniforme na camada da amostra da qual provém a grande maioria dos elétrons que constituem uma linha espectral.

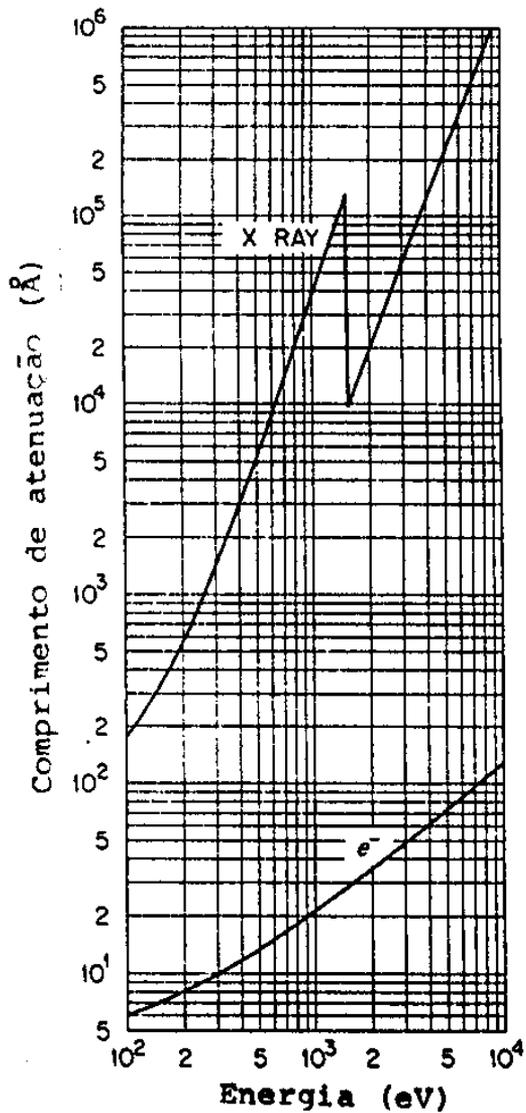


FIGURA II-4:

Comprimentos de atenuação característicos para elétrons e raio-X em Al.

II.2. MÉTODO AES

II.2.1. INTRODUÇÃO

Quando se incide um feixe de elétrons energéticos, sobre um material, observa-se um espectro em energia, de elétrons provenientes da amostra, que são devidos a vários processos.

A figura II-5 mostra [28] um espectro esquemático de distribuição em energia, obtido de um sólido, excitado por um feixe primário de 2 keV.

Pode-se classificar em quatro os principais processos para os elétrons observados. A linha estreita da região I na figura II-5 é devida aos elétrons espalhados elasticamente ou quase elasticamente. Apenas analisadores com resolução igual a alguns milieletronsvolts permitem distinguir nesta linha os componentes com perda de energia devido a excitação de fonons. A região II (na figura II-5) compreende os picos que se apresentam em decorrência das excitações eletrônicas e ionização de níveis, características da amostra; os picos da região III são devidos aos elétrons Auger; a linha tracejada representa os chamados elétrons secundários, que formam o pico na região IV (seção II.2.2).

Os picos devidos aos elétrons Auger- tanto os que utilizamos no estudo dos sistemas Al/Sn, como em geral- são relativamente pouco intensos sobre um fundo bastante intenso (fundo sob as linhas-vide também seção IV-1.2).

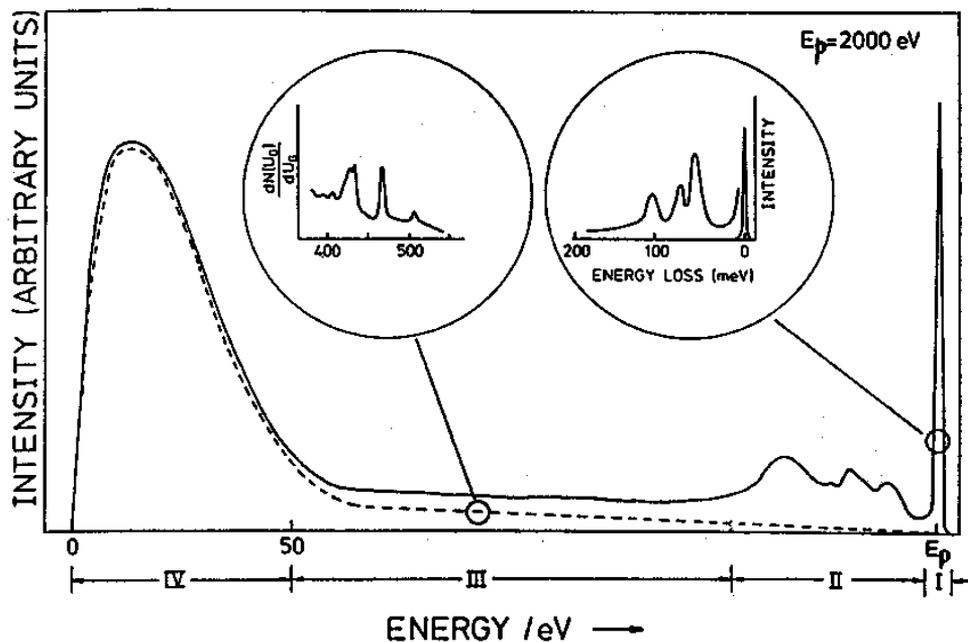


FIGURA II-5:

Espectro típico de distribuição de energia, obtido de um sólido, excitado por um feixe primário de elétrons de 2 keV. Mostra-se os quatro principais processos para os elétrons observados.

A intensidade de um pico de elétrons Auger depende da seção de choque para ionização, da probabilidade da desexcitação ocorrer pelo processo Auger e do fluxo de elétrons energéticos primários, ou espalhados pela amostra, que criam as lacunas iniciais. Este último afeta a intensidade por até algumas dezenas de pontos percentuais (vide seção II.2.3). A figura II-6 apresenta as sensibilidades relativas dos elementos [29].

A sensibilidade para identificação da composição elemental de algum material é aproximadamente igual nas técnicas XPS e AES, estando em torno de 0,3 % da concentração [25].

As vantagens de se usar como fonte de excitação impacto de elétrons ao invés de fótons são: a facilidade de se conseguir feixes de elétrons que apresentam eficiência superior, por até várias ordens de grandeza, do que é possível com fontes de raio-X; e os feixes eletrônicos podem ser focalizados com relativa facilidade sobre uma pequena região, bem distinta, da amostra. A ionização de níveis de caroço por raio-X mole, entretanto, em muitos casos é mais vantajosa no sentido de produzir a razão [intensidade de pico / intensidade de fundo] superior à ionização por impacto eletrônico, além da radiação causar menor dano à amostra.

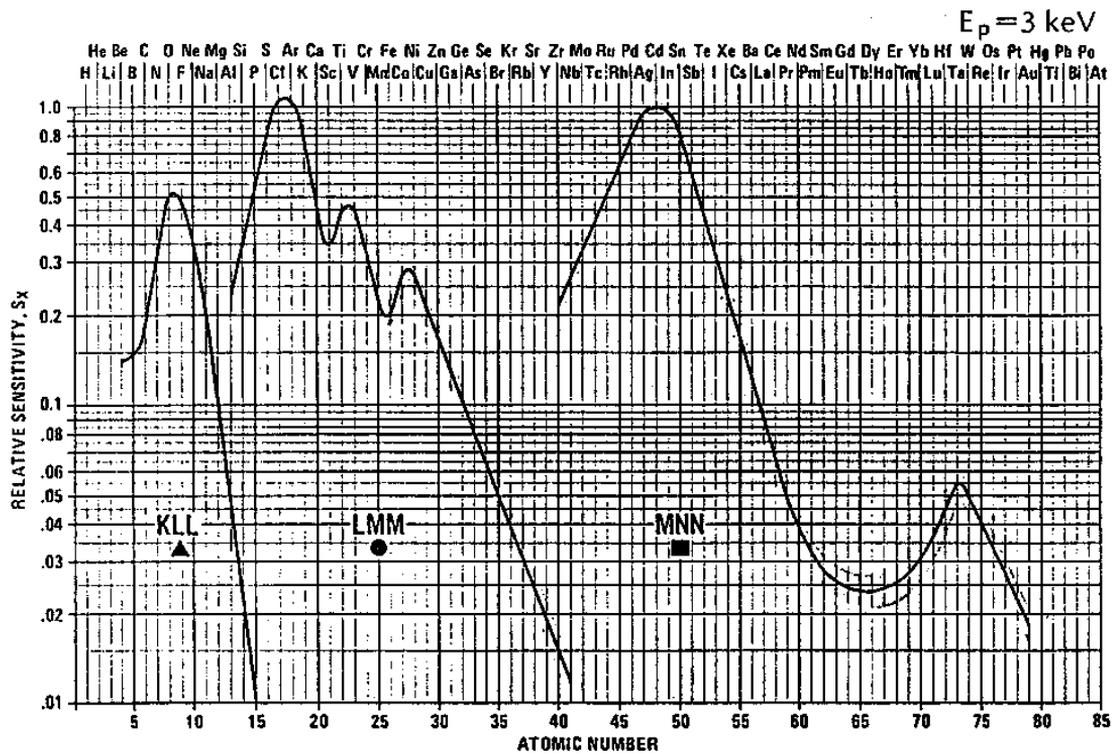


FIGURA II-6:

Sensibilidades relativas dos elementos para ocorrer desexcitação através de processo Auger.

II.2.2. PROCESSO AUGER

Enquanto a fotoionização é um processo de uma só etapa, que resulta da transferência de toda energia de um fóton para um elétron, que é emitido, pode-se considerar o fenômeno Auger como um processo de duas etapas. Primeiramente é formada uma lacuna de elétron em nível interno, deixando o átomo ionizado (figura II-7). Em segundo lugar, na desexcitação, aquela lacuna é preenchida através de um processo radiativo ou não radiativo (figura II-7).

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

Na desexcitação pelo processo Auger, enquanto um elétron de camada mais externa vem preencher a lacuna deixada pelo fotoelétron, um outro elétron, o elétron Auger, é emitido (figura II-7).

Os elétrons originados pelo processo Auger são denotados por três letras: X Y Z (vide figura II-7). A primeira (X) especifica o nível onde foi criada a lacuna inicial ; a segunda (Y), o nível de onde decaiu o elétron para ocupar a lacuna em X; e a terceira letra (Z), o nível do qual é emitido o segundo elétron, que é o elétron Auger . No processo de emissão Auger o estado inicial é de uma lacuna de elétron e no estado final o íon tem a lacuna inicial preenchida com elétron, mas foram criadas duas lacunas de elétrons em outro(s) nível(eis).

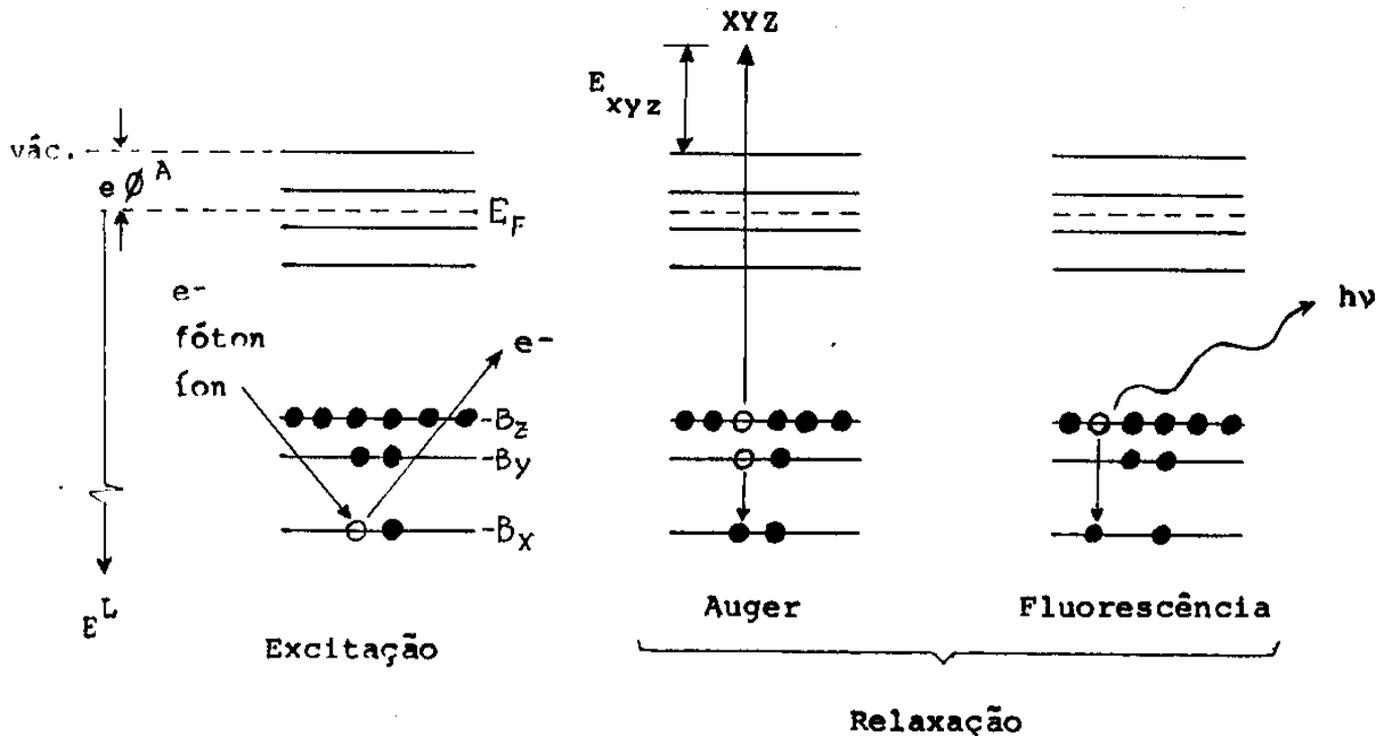


FIGURA II-7:

Excitação e relaxação de um átomo, por processo Auger ou radiativo.

Processo Auger de emissão: Criação de uma lacuna de elétron no nível X, preenchimento desta lacuna por um elétron do nível Y e emissão de elétron Auger, do nível Z.

A energia cinética, relativa ao vácuo, de um elétron Auger depende das energias dos níveis envolvidos no processo, sendo dada por:

$$E_{xyz} = B_x - (B_y + B_z^{(y)}) - e\phi \quad (\text{II-3})$$

onde:

- B_x : é a energia de ligação do elétron no nível X, no átomo neutro;
- $B_y, B_z^{(y)}$: são as energias de ligação eletrônica dos níveis Y e Z, respectivamente; no segundo caso já existe uma lacuna de elétron no nível Y;
- ϕ^A : é a função de trabalho do sólido.

Nos materiais condutores as energias de ligação podem ser referidas em relação ao nível de Fermi, de maneira que, mesmo se o potencial de contato não seja nulo, a energia cinética pode ser bem definida.

A largura observada de uma linha Auger depende das larguras naturais dos níveis (e lacunas) envolvidos no processo Auger (expressão II-3). A largura e a energia cinética de um pico Auger independem do espectro em energia da radiação que produz as lacunas iniciais.

A eficiência relativa de desexcitação pelos processos Auger e radiativo depende da energia de ligação do nível inicialmente ionizado e da energia do nível do qual vem o elétron para preencher a lacuna inicial. A figura II-8 apresenta a eficiência relativa dos dois processos de desexcitação no caso da lacuna inicial estar no nível K [30].

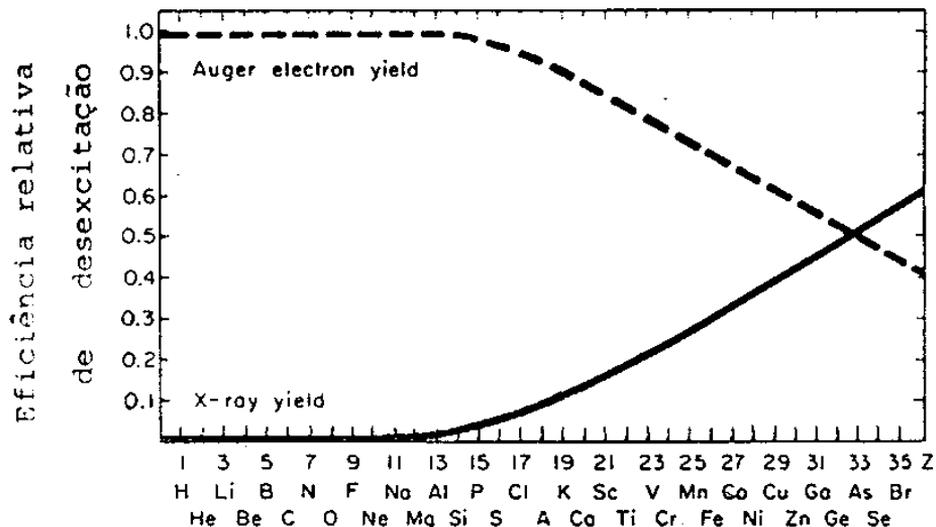


FIGURA II-8:

Eficiência relativa de desexcitação, por processo Auger, ou por fluorescência de raio-X, quando o nível eletrônico K apresenta uma lacuna de elétron.

As regras de seleção para as transições Auger permitem somente as transições tais que o estado final tenha as mesmas simetrias e paridade que no estado inicial [31], isto é:

$$\Delta L = \Delta S = \Delta J = 0 \quad \text{e} \quad \Pi_i = \Pi_f \quad (\text{II-4})$$

O máximo de seção de choque para ionização [32] por impacto eletrônico geralmente ocorre quando a energia do elétron primário é cerca de 4 a 5 vezes maior que a energia de ligação do orbital em questão (figura II-9).

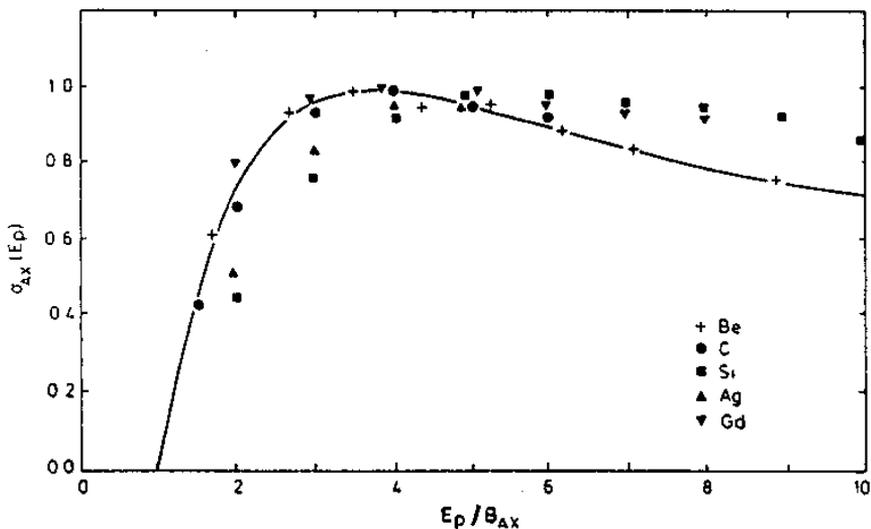


FIGURA II-9:

A seção de choque σ_{AX} para ionização do nível eletrônico x.

E_p : energia do feixe primário;

B_{AX} : energia de ligação eletrônica do nível x, no átomo A.

A curva contínua representa a seção de choque segundo o modelo de Gryzinski [32].

Se o processo Auger tem envolvido apenas níveis de caroço, então ainda existem lacunas em níveis internos que podem também ser preenchidas por processos Auger subsequentes, criando mais ionização, e mesmo uma cascata de lacunas (figura II-10), que produz um pico de elétrons secundários (região IV da figura II-5).

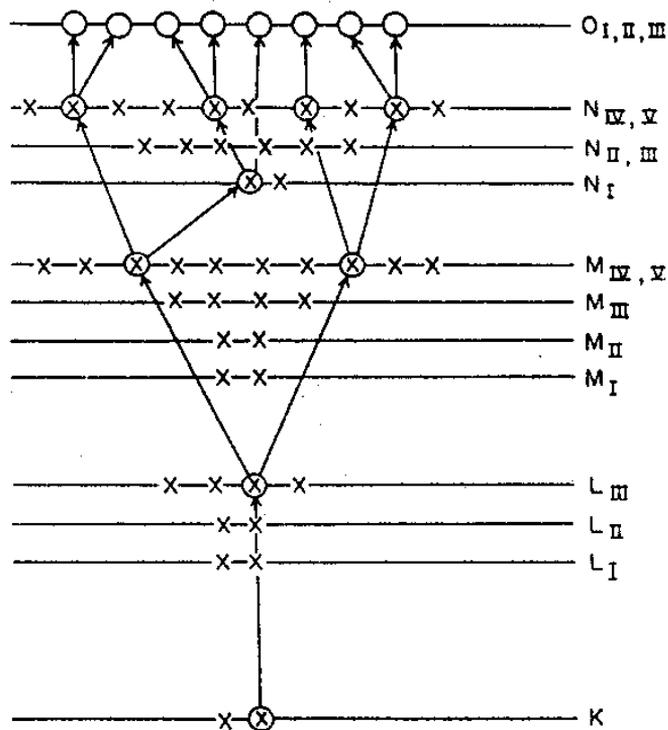


FIGURA II-10:

Representação esquemática de uma cascata de lacunas em Xe [33].

X, elétrons

O, lacunas

⊗, lacunas que foram preenchidas por elétrons por processo Auger.

Este pico (dos elétrons secundários) é constituído pelos elétrons que tem relativamente pouca energia cinética, de até algumas dezenas de elétronvolts. Formam um pico relativamente intenso não só devido à quantidade destes elétrons, mas também

porque o caminho livre médio eletrônico é grande para elétrons de baixa energia cinética (seção II-3, figura II-16). Além dos elétrons Auger produzidos em cascata, também são elétrons secundários os que são excitados devido a colisões, bem como os que, do feixe primário, penetram na amostra, e tendo passado por muitas colisões tiveram, eventualmente, o sentido de propagação invertido e escaparam para fora da amostra.

Das espectroscopias que utilizamos neste trabalho tanto a de fotoelétrons como a de Auger dão informações sobre a energia de ligação de níveis eletrônicos. A primeira fornece a informação de maneira mais direta e simples, pois depende de um só orbital (expressão II-1); a segunda (espectroscopia Auger) requer interpretação mais complexa, pois depende de três níveis (expressão II-3). Como a espectroscopia XPS, também a espectroscopia Auger fornece a identificação elemental, e pode revelar informações sobre o ambiente químico do qual se originou o elétron Auger. Como se verá, os espectros Auger obtidos permitem prontamente distinguir o Sn oxidado do Sn metálico (seção VII.5.3), também o Al oxidado do não oxidado (seção VII.5.4)).

II.2.3. EXCITAÇÃO DE AMOSTRAS COM FEIXE DE ELÉTRONS

Analisamos os sistemas bimetálicos Al/Sn pela técnica de espectroscopia de elétrons Auger. A excitação das amostras (com o objetivo de criar lacunas iniciais de elétrons) fêz-se com feixe eletrônico acelerado por 3 kV. As lacunas de elétrons nos orbitais de um sólido são criadas tanto pelos elétrons incidentes, de 3 kV, como pelos elétrons que tenham sido espalhados pelo meio de propagação e que tenham energia suficiente para criar uma lacuna.

O espalhamento eletrônico depende do material. Uma maneira de observar as diferenças nas contribuições ao sinal Auger que diferentes materiais apresentam, devido diferenças dos mesmos quanto ao espalhamento de elétrons, é pela análise de sistemas bimetalicos [34]. Por exemplo, como a experiência [34] da camada de Si, de 7000 Å de espessura, depositada sobre substrato de W, e que foi progressivamente removida por erosão iônica ou "sputtering" (vide figura II-11). Vê-se, nesta figura, que a intensidade da linha SiLVV aumenta em decorrência da erosão iônica do filme de Si. A espessura à qual a intensidade da linha Si começa a aumentar depende da energia dos elétrons do feixe primário. Para uma dada energia eletrônica do feixe incidente as diferenças nas intensidades observadas da linha SiLVV, em função da espessura do filme, são devidas à diferença na quantidade de lacunas de elétrons, criadas pelos elétrons espalhados pelo Si e pelo W.

A figura II-12 ilustra, esquematicamente, uma amostra que consiste de um substrato e um outro elemento adsorvido sobre ele. Sobre esta amostra incide um feixe eletrônico cujos elétrons são espalhados elástica e inelásticamente, através da amostra, geram uma cascata de elétrons (Figura II-10), chegando, eventualmente, ao repouso, o que ocorre entre cerca de 1 a 2 μm de profundidade [35]. Esta região, na figura II-12, está esboçada pela curva em forma de uma pera.

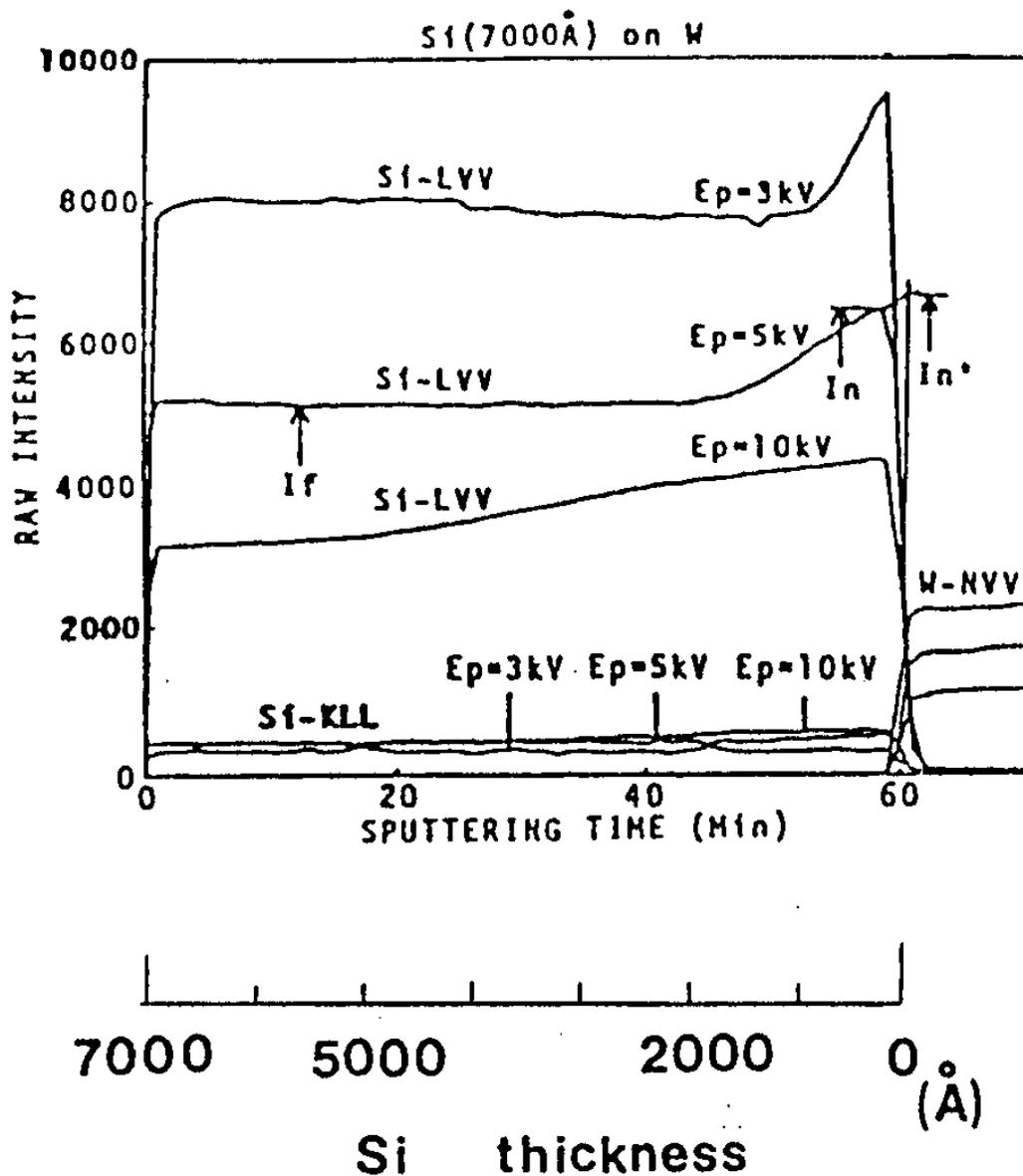


FIGURA II-11:

Sistema Si/W (ref.34):

As intensidades observadas em função do tempo de erosão iônica.

E_p : energia do feixe eletrônico primário.

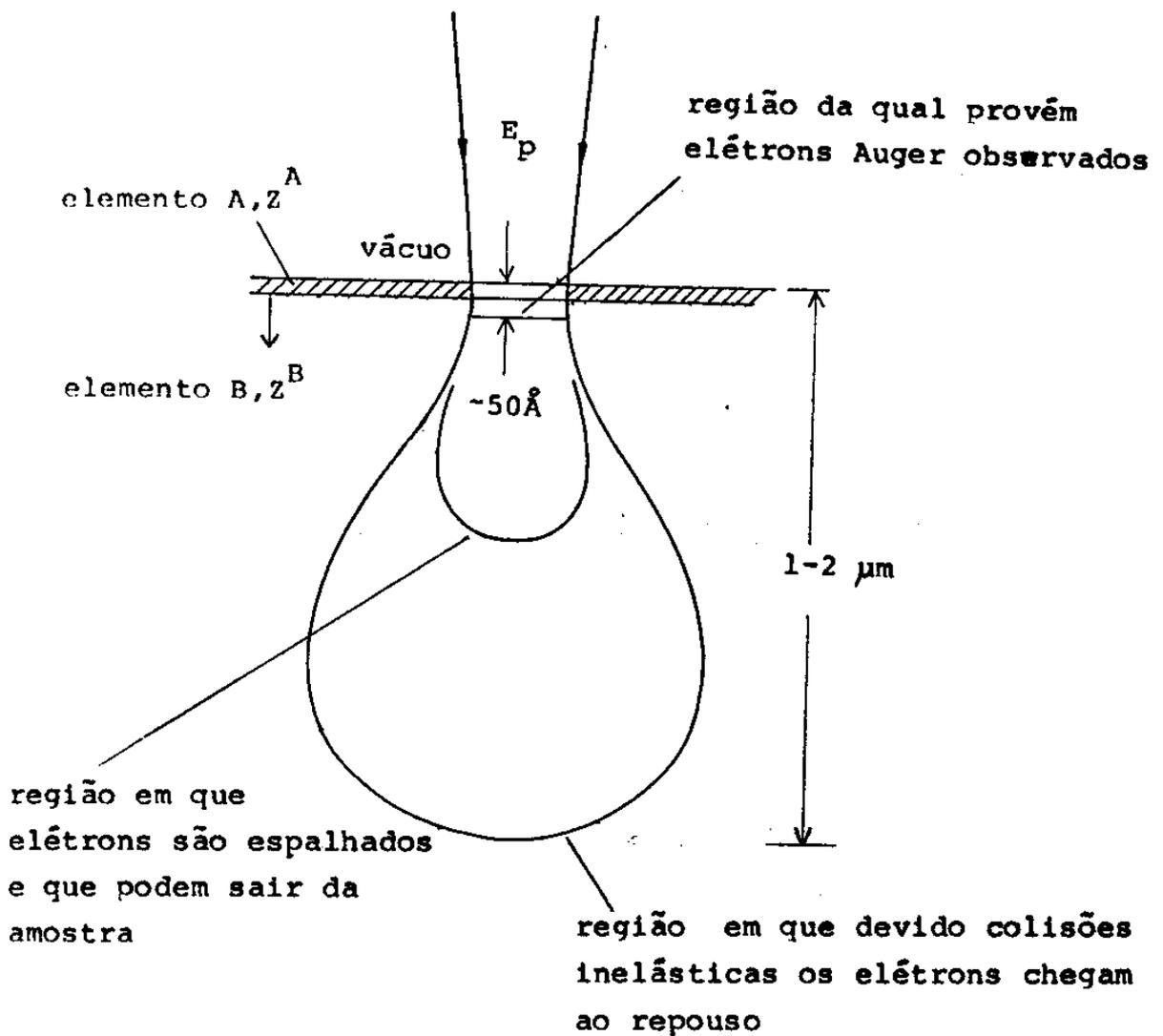


FIGURA II-12:

Esquema de um sistema bimet\u00e1lico A/B, sobre o qual incide um feixe eletr\u00f4nico prim\u00e1rio, com energia E_p . Lacunas de el\u00e9trons, em n\u00edveis de caro\u00e7o dos elementos A e B, s\u00e3o criadas pelos el\u00e9trons prim\u00e1rios e pelos el\u00e9trons espalhados pela amostra.

As características de espalhamento de elétrons pelo substrato influem, portanto, na intensidade observada do sinal Auger do elemento depositado (como visto na figura II-11).

A contribuição à intensidade de um sinal Auger devida às lacunas de elétrons criadas pelo impacto de elétrons espalhados descreve-se [36] pelo fator de espalhamento (S):

$$S = 1 + \frac{I_s}{I_p} \quad (\text{II-5})$$

onde I_p e I_s denotam as intensidades do sinal Auger excitado, respectivamente, pelos elétrons primários e elétrons espalhados pela amostra. Para se calcular as contribuições I_s e I_p é necessário o conhecimento sobre o espalhamento elástico e inelástico que o meio apresenta. No espalhamento do primeiro tipo um elétron muda sua direção de movimento quase sem perda de energia, enquanto no segundo tipo de espalhamento ocorrem alterações na energia e na direção do movimento.

A figura II-13 apresenta, graficamente, resultados obtidos por S. Ichimura [36], através do método de Monte Carlo, para o fator de espalhamento, no caso em que o feixe de elétrons primário é acelerado por 3 kV e incide perpendicularmente sobre uma amostra de uma liga de elementos B e A.

A seguinte expressão descreve [37] o fator de espalhamento para os elétrons A_1 , do elemento A, no caso em que B é o elemento espalhador:

$$S_B^A = 1 + (2,34 - 2,10 Z^{0,14}) \left(\frac{E_p}{B_x} \right)^{-0,35} + 2,58 Z^{0,14} - 2,98 \quad (\text{II-6})$$

onde:

Z : no. atômico do elemento B, o espalhador

E_p : energia dos elétrons primários (3 keV)

B_x : energia de ligação do elétron no nível eletrônico x do elemento A (diluído em B), em que se cria a lacuna inicial para poder ocorrer a desexcitação pelo processo Auger em consideração.

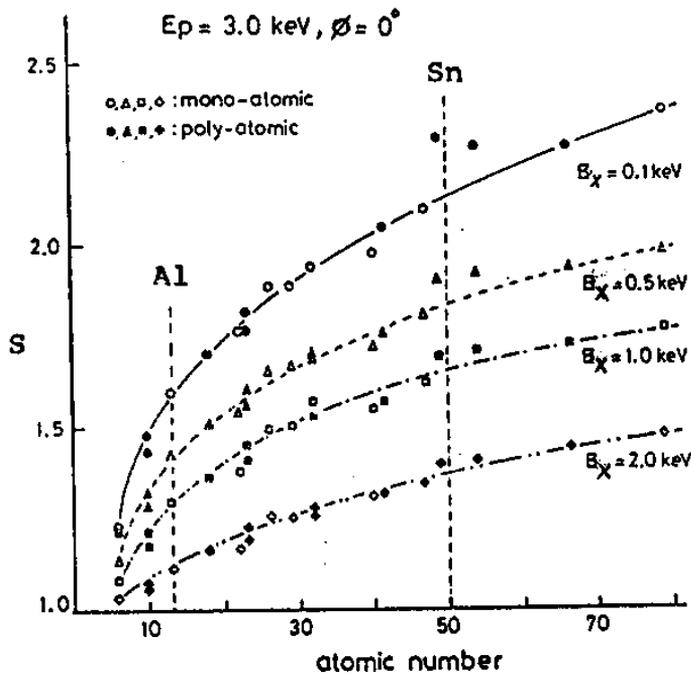


FIGURA II-13:

O fator de espalhamento, S , calculado, em função do no. atômico, Z , para várias energias de ligação, B_x .

E_p : energia do feixe primário-incidência normal.

No caso dos sistemas bimetálicos Al/Sn investigados, as intensidades esperadas para o Al são maiores, porque o substrato é Sn, do que seriam se o substrato fôsse algum elemento com número atômico próximo ao do Al, ou o próprio Al. Como se verá (seção VI-2), o pico mais intenso de elétrons Auger do Sn ocorre com energia cinética de 427 eV. Ele será designado por Sn₄₂₇. E os picos de elétrons Auger devidos ao Al, utilizados na análise, com 66 eV e 1389 eV, de energia, serão designados, respectivamente, por Al₆₆ e Al₁₃₈₉. Usando-se a expressão II-6 para os elementos Al e Sn, com números atômicos iguais, respectivamente, a 13 e 50, obtém-se os fatores de espalhamento constantes da tabela II-1, para as referidas linhas.

TABELA II-1		
linha Auger	S - fatores de espalhamento elemento espalhador	
	Sn	Al
	Al ₁₃₈₉	1,45
Al ₆₆	2,13	1,53
Sn ₄₂₇	1,80	

Admitindo-se que o fator de espalhamento para o Al depositado sobre o cristal de Sn seja o determinado somente pelo elemento do substrato, que é Sn, (mais precisamente, poderia-se considerar o fator de espalhamento para o Al como sendo determinado pelos elementos Sn e Al), tem-se que o aumento esperado para a intensidade da linha Al₁₃₈₉ é de 23% (pois $S_{Sn}^{Al1389} / S_{Al}^{Al1389} = 1,45/1,18 = 1,23$) pelo fato do substrato ser de Sn, não de Al. Pelo mesmo motivo espera-se um aumento de 39% na intensidade da

linha Al⁶⁶ (dado por $S_{Sn}^{Al66} / S_{Al}^{Al66} = 2,13/1,53 = 1,39$) e, na razão de intensidades (Al⁶⁶ / Al¹³⁸⁹), aumento de 13% (pois $1,39/1,23 = 1,13$). Estes aumentos nas intensidades das linhas de Al não seriam, entretanto, esperados se houvesse um número enorme de monocamadas de Al sobre Sn. Neste caso os fatores de espalhamento para as linhas do Al seriam determinadas apenas pelo Al.

II.3. COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO

Consideremos ainda uma amostra que consiste de um elemento B puro, que servirá como substrato sobre o qual se depositará o elemento A. Antes de depositar-se o elemento A a intensidade da radiação observada devida ao substrato B é igual a I_s (vide figura II-14).

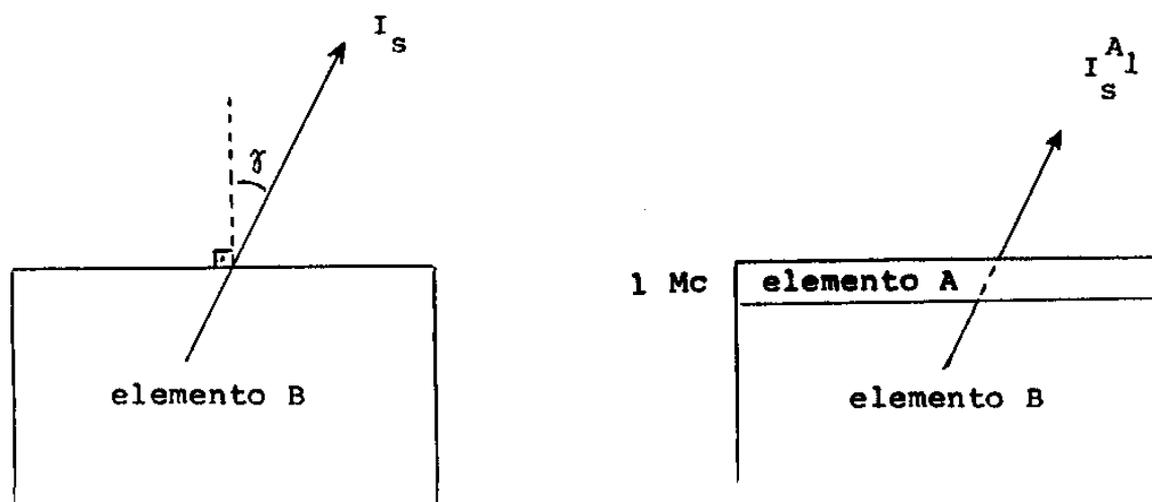


FIGURA II-14:

Esquema de uma amostra

(a) substrato limpo;

(b) há 1 monocamada do elemento A sobre o substrato.

Quando uma monocamada (Mc) do elemento A estiver adsorvida sobre o substrato, então a intensidade da radiação devida ao substrato B será igual a I_S^{A1} (figura II-14).

Define-se o coeficiente de atenuação [38] f , pela seguinte razão de intensidades (quando γ , na figura II-14, é igual a zero):

$$f_{E_c}^A = I_S^{A1} / I_S \quad (\text{II-7})$$

sendo o mesmo função da energia cinética eletrônica, E_c , e do elemento, ou composto, que constitui a monocamada adsorvida, A, sobre o substrato.

Quanto mais perto da superfície tenha sido gerado um fotoelétron, ou elétron Auger, tanto maior probabilidade ele tem de sair da amostra (e ser detetado pelo espectrômetro), antes de ter passado por alguma colisão inelástica. Por isso os picos de fotoelétrons, ou elétrons Auger, são formados por elétrons provenientes principalmente das primeiras monocamadas da superfície.

Os principais mecanismos pelos quais os fotoelétrons, ou elétrons Auger, podem sofrer interações inelásticas são perdas para plasmons, ionização de níveis de caroço, transições interbandas e perdas para fonons (da ordem de dezenas de milielétronvolts).

O comprimento de atenuação (Λ) é a espessura de um sólido capaz de reduzir a intensidade dos elétrons que não perderam energia em processos inelásticos para $1/e$, de um feixe de determinada energia.

O comprimento de atenuação é inversamente proporcional à probabilidade de ocorrência de interações inelásticas entre o fotoelétron, ou elétron Auger, e o meio de propagação. Isto leva a um fator de atenuação exponencial para o número de elétrons que chegam à superfície (sem terem perdido energia cinética), a partir de uma profundidade x , como esquematizado na figura II-15, onde I_{MC} designa a intensidade de uma monocamada atômica.

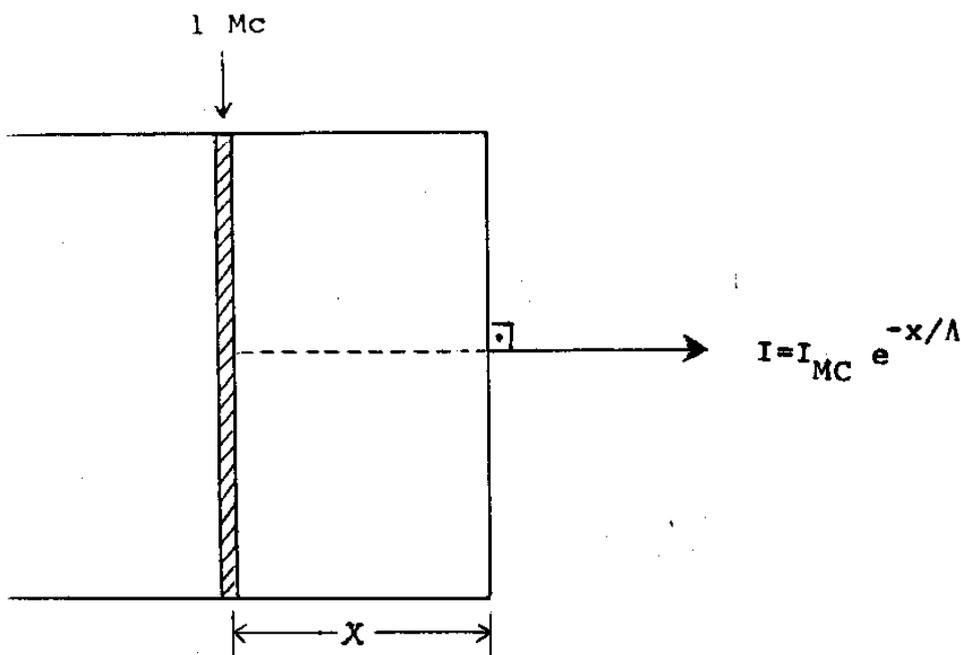


FIGURA II-15:

A intensidade I , devida a uma monocamada atômica, a uma profundidade x na amostra.

Em termos práticos, o coeficiente de atenuação (f) pode ser descrito em função do comprimento de atenuação (Λ). A expressão que relaciona ambos é a seguinte [39].

$$f_{Ec}^{\Lambda} = \exp (-1 / \Lambda_{Ec}^{\Lambda} \cos \gamma) \quad (\text{II-8})$$

onde γ é o ângulo médio de coleta de elétrons em relação à normal à superfície da amostra (figura II-14).

Define-se o denominador do argumento da função exponencial como a profundidade de escape [40-41], isto é:

$$\text{prof. de escape} = \Lambda_{Ec}^{\Lambda} \cos \gamma \quad (\text{II-9})$$

Valores típicos do comprimento de atenuação de fotoelétrons, ou elétrons Auger, em sólidos inorgânicos estão compreendidos entre duas e dez monocamadas atômicas (figura II-16).

Especificamente, o comprimento de atenuação está relacionado à densidade de elétrons no material. Tanto elétrons de caroço dos átomos como elétrons de valência contribuem cumulativamente na determinação do comprimento de atenuação (Λ). Em um dado composto o comprimento de atenuação pode ser expresso por [42]:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_c} + \frac{1}{\Lambda_v} \quad (\text{II-10})$$

onde o termo com Λ_c leva em conta as interações com os elétrons de caroço e Λ_v as interações com os elétrons de valência. Para elétrons apresentando uma mesma energia cinética, o comprimento de atenuação é maior nos materiais isolantes que nos bons condutores

de elétrons [43]. Os primeiros apresentam maior valor de Λ_v que os segundos.

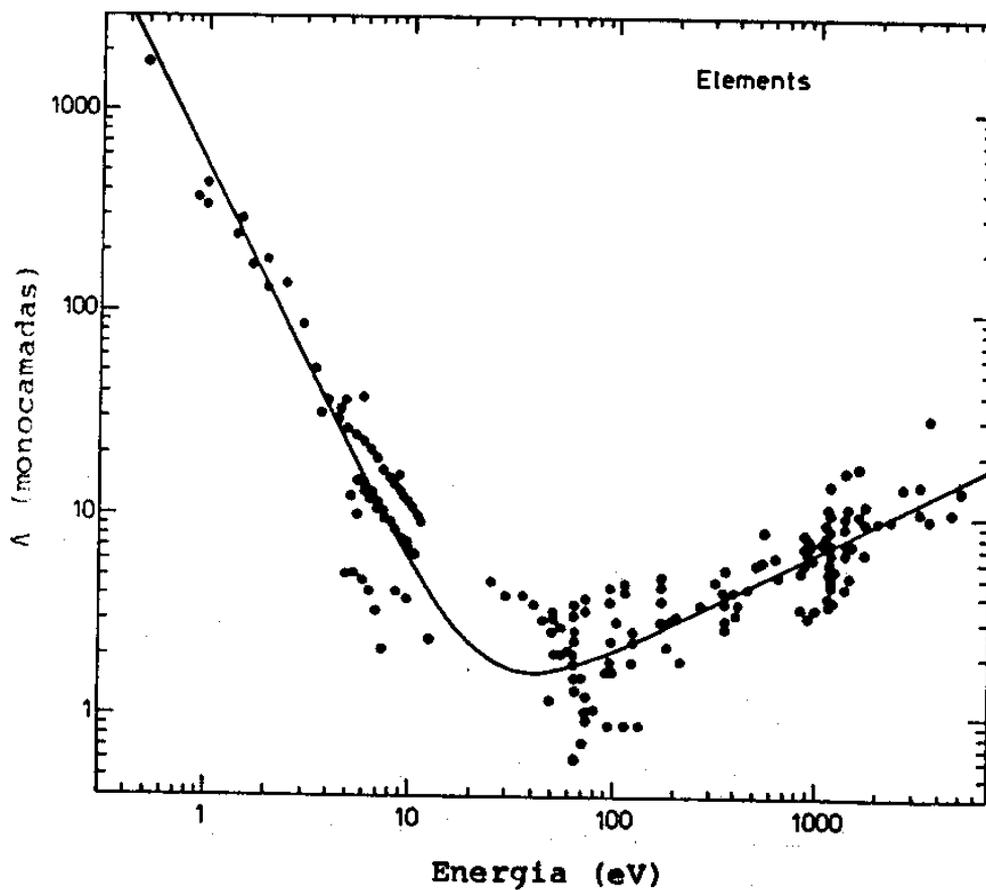


FIGURA II-16:

A dependência do comprimento de atenuação (Λ) para com a energia cinética eletrônica (segundo Seah e Dench [42]).

A determinação do comprimento de atenuação, como função da energia cinética eletrônica e do material, tem sido alvo de pesquisa dos últimos anos [42,44-48], quer do ponto de vista teórico, quer do ponto de vista experimental. Conforme a compilação feita por Seah e Dench [42] o comprimento de atenuação em metais pode ser descrito pela seguinte expressão:

$$\Lambda = \frac{538}{E^2} + 0,41 (aE)^{1/2} \quad (\text{monocamadas}) \quad (\text{II-11})$$

onde:

a: espessura de uma monocamada em nanômetros, derivada da expressão $a^3 = (An / \rho N) \times 10^{27}$, onde A é a massa atômica (Kg.mol^{-1}), n é o número de átomos por molécula, N é o número de Avogadro e ρ é a densidade (Kg.m^{-3}) de átomos.

E: energia cinética dos elétrons (eV).

CAPÍTULO III

ANÁLISE POR XPS

III.1. INSTRUMENTO UTILIZADO

Utilizando o equipamento GCA McPherson ESCA-36, esquematizado na figura III-1, foram feitas as experiências com amostras de Pb, Au/Pb e Ag/Pb.

III.1.1. PARTES COMPONENTES

Câmara de amostras, sistema de vácuo, fonte de radiação (tubo de raio-X), analisador de energia cinética de elétrons, sistema de detecção de elétrons, canhão de íons 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, como esquematizado na figura III-2.

Usou-se um anodo de alumínio, com uma diferença de potencial em relação ao catodo, de 10 kV. Embora o duplete de radiação característica ($K\alpha_{1,2}$) produza fótons de 1486,6 eV, os elétrons devem incidir sobre o anodo com energia em torno de uma ordem de grandeza maior, a fim de ocorrer produção eficiente de raio-X. Usou-se corrente de emissão de elétrons igual a 25 mA.

Entre a amostra e o anodo há uma janela de alumínio, que protege a primeira de elétrons espalhados pela fonte de raio-X

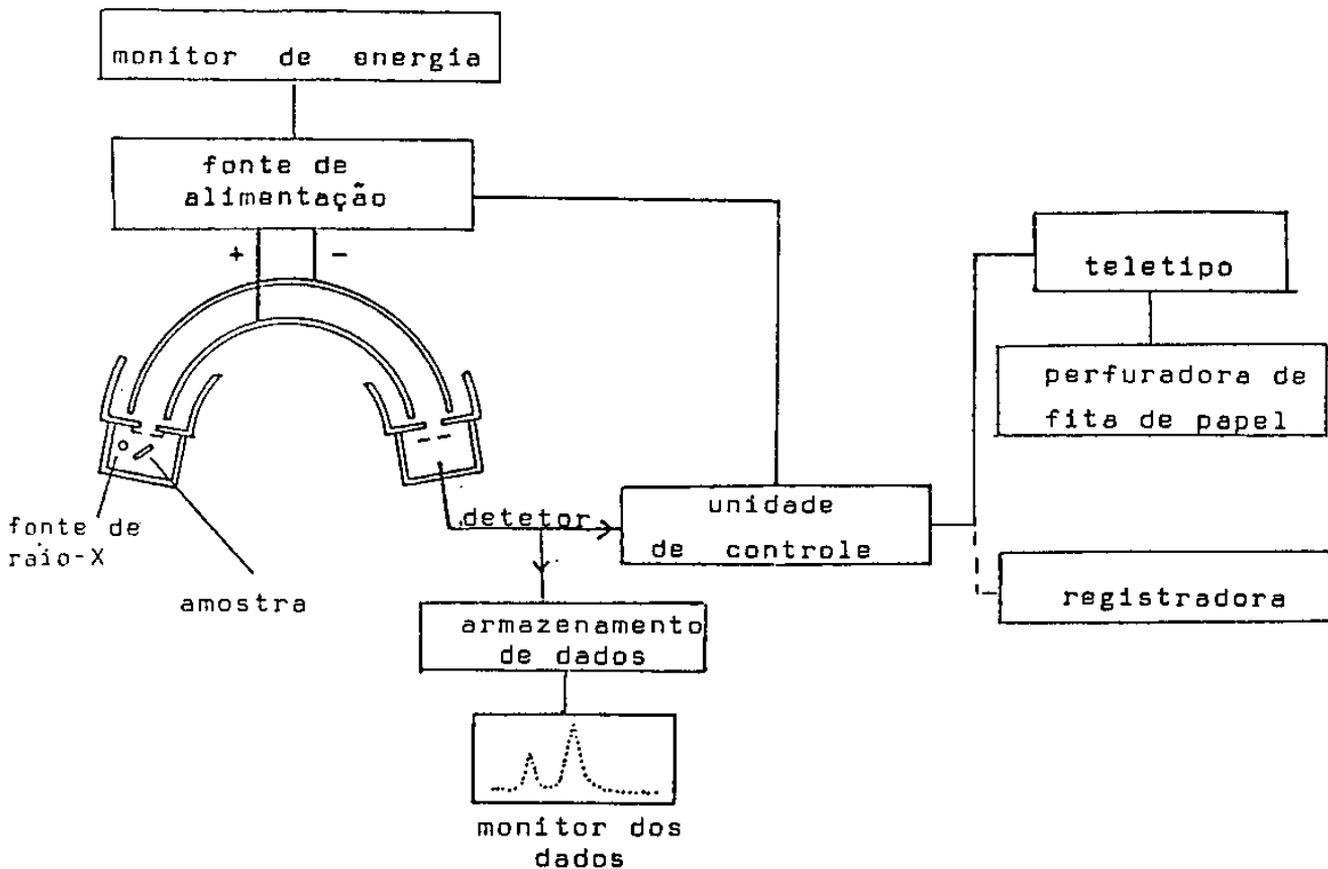


FIGURA III-1:

Esquema do equipamento para análise por XPS.

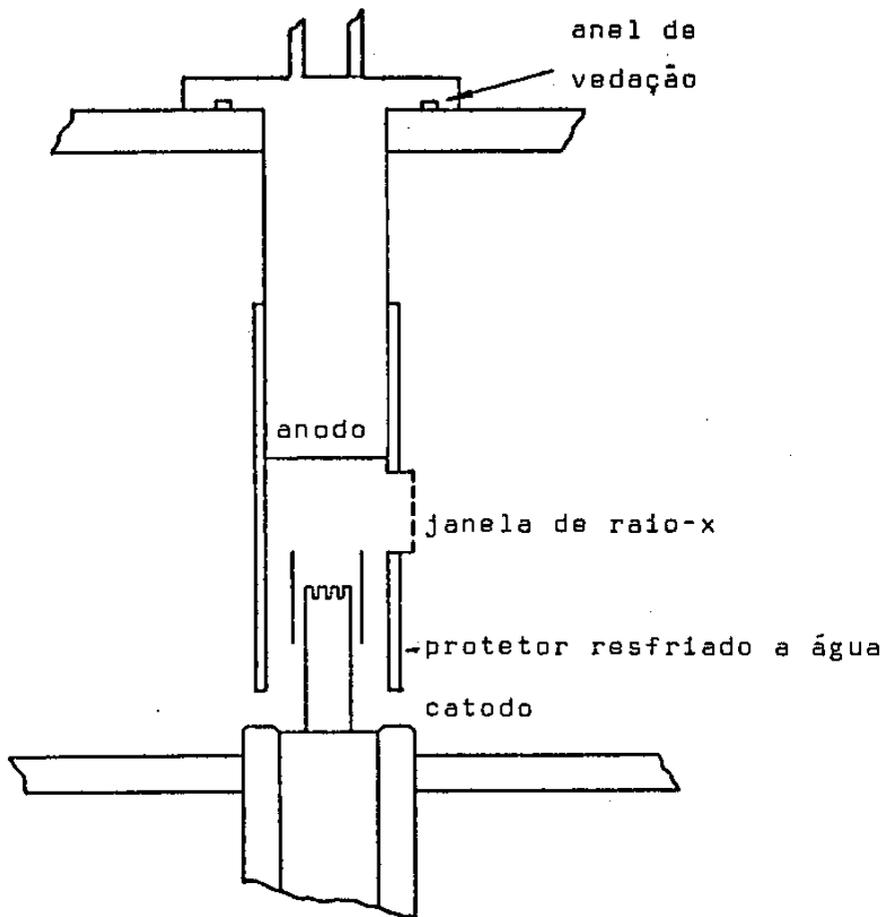


FIGURA III-2:

Fonte de raio-X.

[49]. A janela de Al também purifica o espectro de raio-X, por absorver parte da radiação de Bremsstrahlung acima de cerca de 1600 eV. Quando um feixe de raio-X atravessa uma janela, ele é atenuado por uma quantidade que depende do material e de sua espessura. Janelas de Al de cerca de 2 μm de espessura atenuam a radiação $\text{AlK}\alpha$ por aproximadamente 15%.

Além da radiação característica $\text{AlK}\alpha_{1,2}$ (1486,6 eV) o tubo de raio-X gera também outras linhas, de maior energia, que são chamadas de satélites da radiação característica principal. Na tabela III-1 constam as intensidades destas linhas e das diferenças na energia, relativamente ao duplete de maior intensidade de radiação [50].

TABELA III-1						
	Linhas produzidas pelo tubo de raio-X (anodo de Al)					
	$\alpha_{1,2}$	α_3	α_4	α_5	α_6	β
	Deslocamento (eV)	0	9,8	11,8	20,1	23,4
Intensidade relativa	100	6,4	3,2	0,4	0,3	0,55

As linhas satélites produzem também picos nos espectros de fotoelétrons emitidos da amostra. Os picos causados pelas linhas α_3 e α_4 são subtraídos, por um programa de computador, antes de se proceder ao ajuste de curvas dos espectros.

b)- Câmara de amostras:

A figura III-3 mostra, esquematicamente, uma seção horizontal da câmara de amostras, com o porta-amostra, o canhão de íons e o evaporador térmico instalados. O porta-amostra permite a análise de elétrons emitidos a ângulos médios de 70° , 45° ou 15° em relação à superfície da amostra (figura II-14), sem alteração do vácuo da câmara.

c)- Analisador de energia eletrônica:

É do tipo analisador hemisférico concêntrico, frequentemente denominado de CHA, derivando de "Concentric Hemispherical Analyser". Espectrômetros assim são amplamente usados na técnica XPS [51].

A seção horizontal do CHA está mostrada esquematicamente na figura III-4. Consiste basicamente de duas seções hemisféricas concêntricas, a interna de raio R_1 e a externa de raio R_2 ; o espaçamento entre ambas é de 8 cm, e o raio médio, R_0 , é igual a 36 cm. Um potencial ΔV é aplicado às seções hemisféricas, sendo a externa, negativa; e a interna, positiva. Entre ambas, a superfície equipotencial, de raio R_0 , está com potencial zero em relação a terra; as fendas de entrada e saída do analisador estão centradas a uma distância R_0 do centro de curvatura. A amostra, as fendas do analisador e o detetor permanecem no terra elétrico todo o tempo. A resolução na análise da energia cinética dos elétrons depende das fendas empregadas e pode ser de até 0,02% da energia cinética analisada. A transmissão é inversamente proporcional à energia cinética [51]. O analisador opera num intervalo de energia de zero a 4,4 keV. Para uma dada diferença de potencial $\pm V_1$, aplicada às

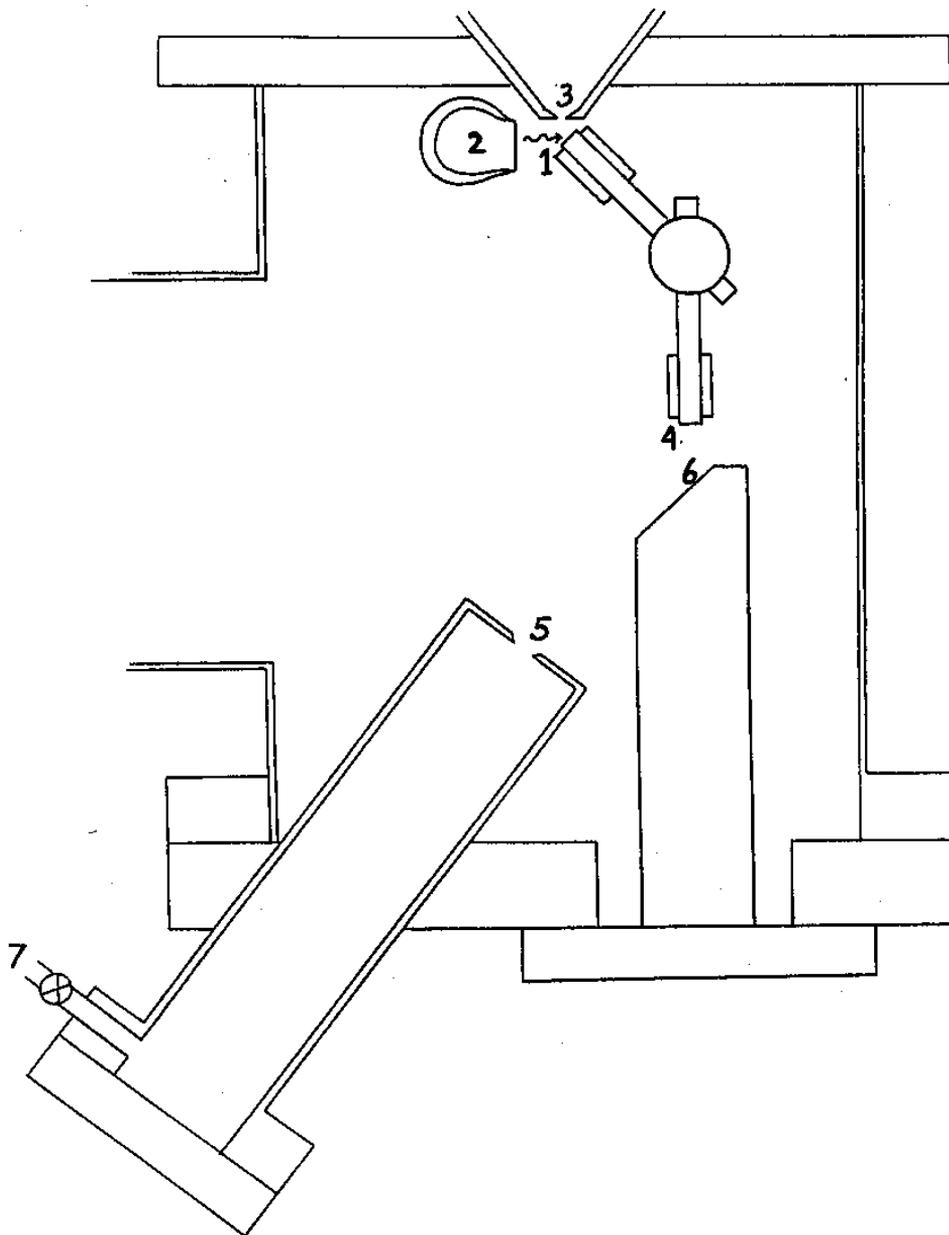


FIGURA III-3:

Vista de cima da câmara de amostras (esquemática).

Mostra-se:

- 1 - Amostra em posição de análise, $\gamma = 45^\circ$;
- 2 - Fonte de raio-X;
- 3 - Fendas de entrada no espectrômetro;
- 4 - Amostra em posição de receber bombardeamento iônico, ou como substrato para evaporação;
- 5 - Canhão de íons;
- 6 - Evaporador;
- 7 - Válvula de fluxo de precisão para entrada de gás (argônio)

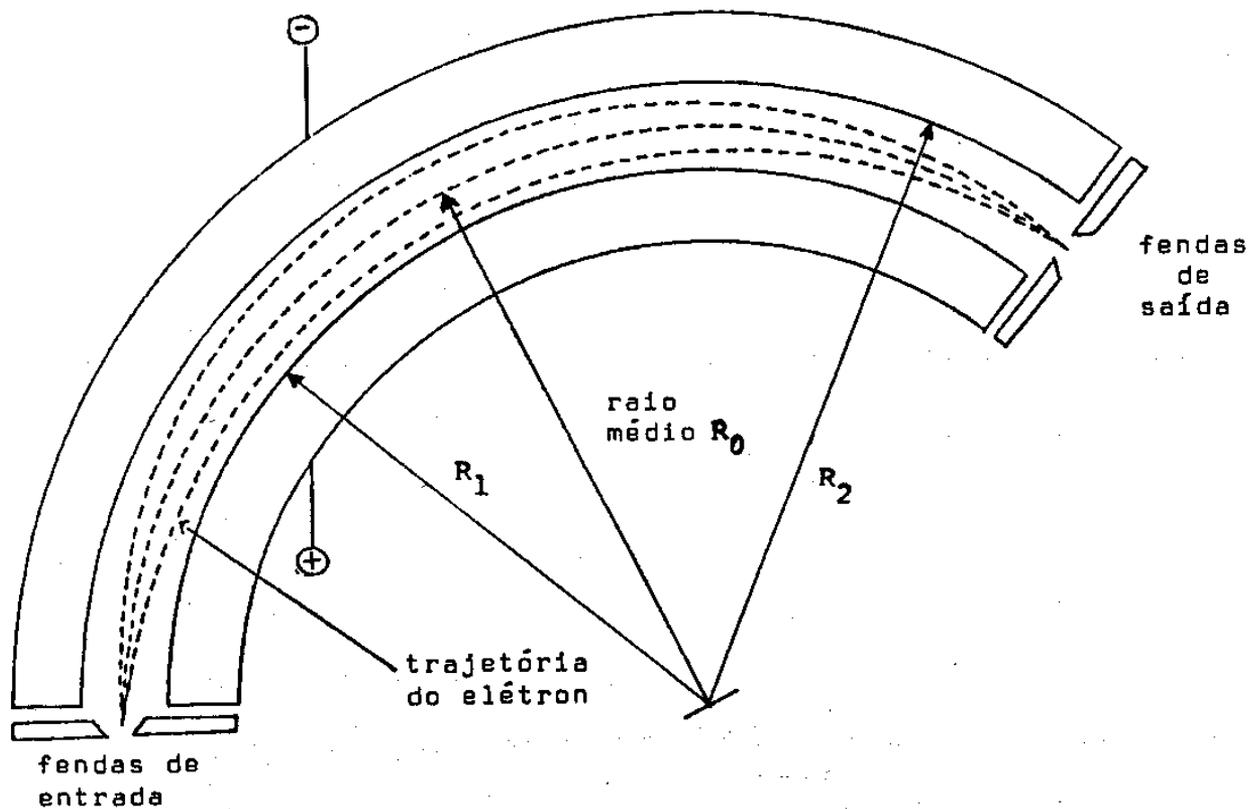


FIGURA III-4:

Esquema do analisador eletrostático CHA.

R_1 , R_2 : raios das hemisféricas.

hemisferas, são transmitidos pelo analisador os elétrons que tem energia $E_i \pm \delta E_i$. O analisador opera com potenciais discretos que são aplicados às hemisferas. O menor passo possível entre V_i e V_{i+1} corresponde a uma diferença em energia entre E_i e E_{i+1} igual a 0,0004 eV. Nas análises feitas utilizou-se passo de 0,08 eV.

d)-Sistema de detecção:

O sistema de detecção dos elétrons transmitidos pelo analisador de energia eletrônica consiste de um detetor tipo "channeltron", um pré-amplificador e um contador de elétrons.

e)- Sistema de coleta de dados:

A análise e a coleta de dados são controladas por meio de um computador PDP8/E.

Os espectros obtém-se pelo registro do número de elétrons observados em cada canal de energia; o i -ésimo canal de um espectro soma o número de elétrons que tenham sido transmitidos pelo analisador, e detetados, com energia $E_i \pm \delta E_i$. Para cada varredura tomou-se o tempo de permanência em análise, em cada canal, igual a um segundo. Ao se fazer uma nova varredura o número de elétrons detetados é somado, cada vez que um dado canal é usado. Cada espectro contendo as linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$, $Au4f_{5/2,7/2}$ ou $Ag3d_{3/2,5/2}$ consiste de 188 canais; 15 eV entre os canais inicial e final e passo de 0,08 eV entre o valor médio da energia cinética de um canal e do próximo. O tempo consumido para se fazer uma varredura em cada um destes espectros é, portanto, de 188 segundos. Na análise destas linhas o número de varreduras (NV) tomado variou de 3 a 20.

Quaisquer dados armazenados podem ser observados, a qualquer momento, em uma tela de osciloscópio. Completadas as medidas, os dados podem ser registrados pelo teletipo, graficados por uma registradora X-Y ou armazenados em fitas de papel para uso posterior.

f)-Canhão de íons:

O sistema está dotado de um canhão de íons, que possibilita remover camadas da superfície da amostra através de erosão iônica (*sputtering*). Ele foi construído com o objetivo de dotar o equipamento com um canhão que funcione a contento, que remova camadas de amostras sem ter que se quebrar o vácuo para troca de filamento. As características principais deste canhão de íons estão descritas na referência [52]. A erosão iônica fêz-se com íons de argônio, acelerados por 1,5 kV, o que causa um desgaste considerável, com relativamente pouca implantação de íons, se é que houve, pois não foi detetado sinal devido ao argônio, após bombardeamento iônico.

g)-Sistema de vácuo:

Consiste de uma bomba turbomolecular (além da bomba primária).

Depois que uma amostra tenha sido instalada na câmara de amostra é feito vácuo diretamente pela bomba turbomolecular. Isto minimiza a possibilidade de retrodifusão de óleo da bomba primária para as câmaras. Durante a análise a câmara de amostras e o analisador são mantidos a uma pressão de $\sim 10^{-6}$ Torr.

O equipamento está dotado de válvulas eletro-pneumáticas, arranjadas para fechamento automático da câmara de amostras e do analisador, em caso de falha na rede elétrica.

III.1.2. CALIBRAÇÃO DO INSTRUMENTO

A definição experimental de energia de ligação (expressão II-2) é:

$$E^L = h\nu - e\phi^{sp} - E_c^{sp} \quad (\text{III-1})$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons do duplete $AlK\alpha_{1,2}$, ϕ^{sp} é a função de trabalho do espectrômetro e E_c^{sp} é a energia cinética medida pelo analisador. A energia cinética dos elétrons transmitidos pelo analisador depende dos potenciais $\pm V$, aplicados às hemisferas, da seguinte maneira:

$$E_c = KV \quad (\text{III-2})$$

onde K é constante do instrumento.

Substituindo a expressão (III-2) na expressão (III-1) tem-se:

$$E^L = h\nu - e\phi^{sp} - KV \quad (\text{III-3})$$

Nesta expressão duas constantes (ϕ^{sp} e K) devem ser fornecidas ao computador para ser estabelecida a relação entre a energia de ligação eletrônica e os potenciais nas hemisferas. A determinação de K foi feita utilizando-se a linha $4f_{7/2}$ do ouro

como padrão [53-54] de energia de ligação, com 84,0 eV. Para $e\phi^{sp}$ utilizou-se o valor de 4,3 eV [53].

III.1.3. LARGURA DE UM PICO DE FOTOELÉTRONS

A largura e a forma de um pico de fotoelétrons dependem de tres fatores:

- 1o. a dispersão em energia do feixe de fótons que causa a fotoemissão. Utilizou-se as linhas de radiação $AlK\alpha_{1,2}$, que apresentam largura total a meia altura igual a 0,85 eV [19];
- 2o. a largura natural do nível de onde o elétron é arrancado;
- 3o. a resolução do espectrômetro, igual a $\sim 0,1\%$ da energia cinética eletrônica.

A forma e a largura de um pico de fotoelétrons dependem da convolução destas três contribuições. A largura total da linha $Au4f_{7/2}$, a meia altura, por exemplo, observou-se ser igual a $1,85 \pm 0,05$ eV.

III.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE Pb.

O chumbo utilizado nas experiências envolvendo as amostras de Pb, Au/Pb e Ag/Pb estava, originalmente, em forma granular (pureza: 99,9999%). Visto que as amostras para análise por XPS devem ter área de aproximadamente (5 por 15) mm^2 obtivemos amostras de chumbo policristalino com dimensões adequadas para

análise, pela fundição, em vácuo, dos grãos de chumbo. Para tanto, o chumbo granular foi lavado alternadamente com uma solução de 25% de ácido nítrico em água destilada e desionizada e com acetona. Então o chumbo foi encapsulado em uma ampola de pyrex de fundo chato, a $\sim 10^{-5}$ Torr, onde foi fundido. As amostras de Pb assim obtidas foram, depois, polidas por processos metalográficos usuais [55-56], tendo sido usado como abrasivo final alumina de grãos $\sim 1/4 \mu\text{m}$.

O óxido que se formou sobre as amostras de Pb após o polimento, até a instalação na câmara de análise, foi removido por meio de bombardeamento iônico *in situ*, com feixe de íons de Argônio, de 1,5 keV. O controle da limpeza de cada amostra de Pb fez-se pela análise periódica das linhas $\text{Pb}4f_{5/2,7/2}$, $\text{O}1s_{1/2}$ e $\text{C}1s_{1/2}$, após cada 15 minutos de bombardeamento iônico.

Foi observado o decréscimo dos picos de elétrons devidos ao chumbo oxidado nas linhas $\text{Pb}4f$ e o aumento das intensidades dos picos de elétrons do metal, nestas linhas. A limpeza das amostras atingiu um estado de saturação, onde a coleta de dados, após mais tempo de erosão iônica, resultou em espectros praticamente idênticos. Não se conseguiu amostras de chumbo com ausência absoluta de sinais devidos ao oxigênio (linha $\text{O}1s_{1/2}$) e carbono (linha $\text{C}1s_{1/2}$). A presença de oxigênio e carbono residuais observados é devida principalmente aos gases residuais ($P_{\text{residual}} \sim 1 \times 10^{-6}$ Torr) existentes na câmara de amostras do equipamento, bem como podem ser devidos às impurezas dissolvidas nas amostras. Concluimos que os espectros $\text{Pb}4f$ assim obtidos (como o da figura III-5) mostram principalmente picos devidos ao chumbo metálico (picos M) com os picos de chumbo devidos ao óxido residual

contribuindo com $\sim 15\%$ da intensidade total das linhas Pb4f. As posições (em energia) dos picos mais intensos (M) sob tais linhas Pb4f concordam com os valores tabelados para o chumbo metálico [54].

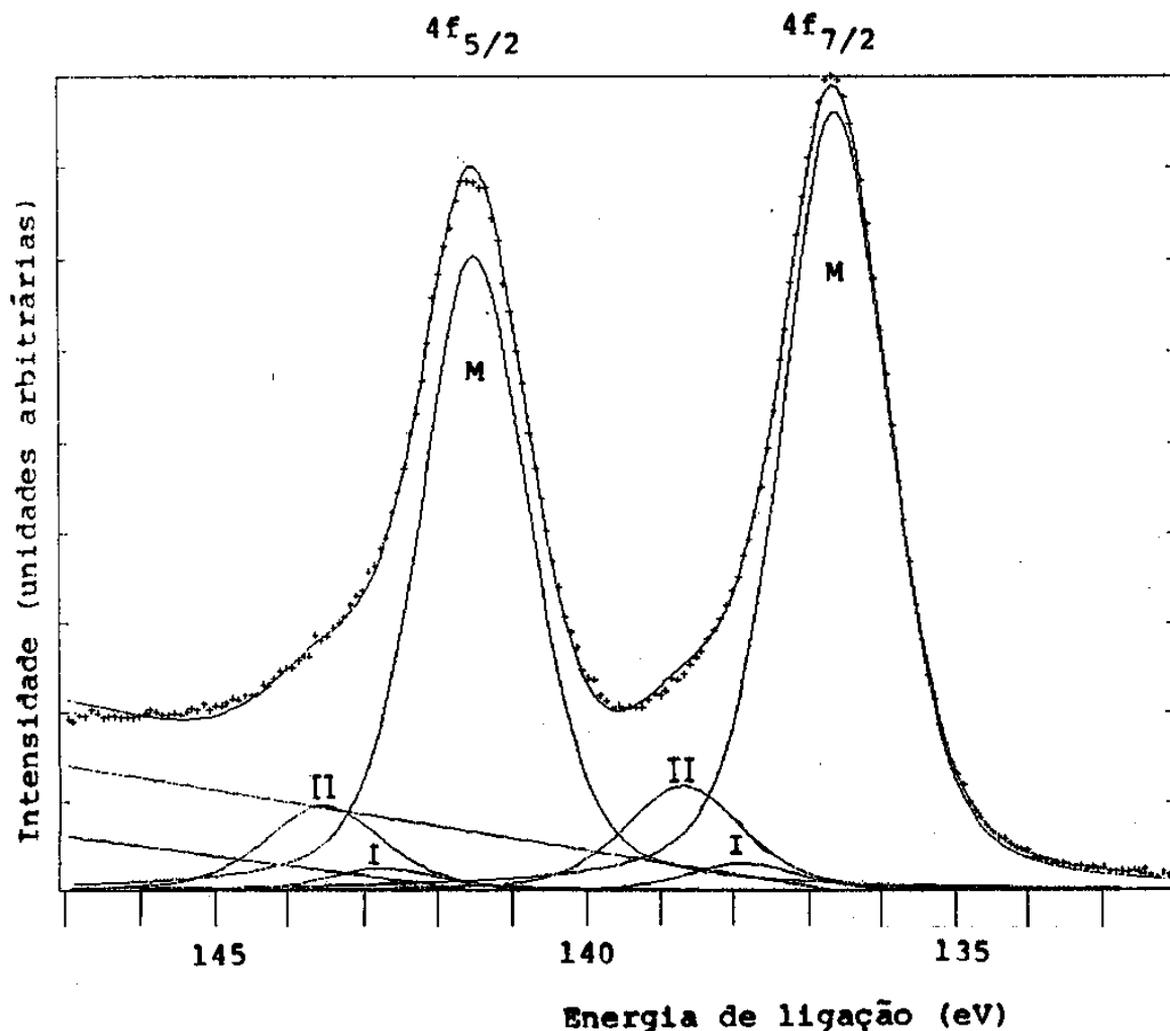


FIGURA III-5:

As linhas Pb4f_{5/2,7/2} de uma amostra de chumbo limpo pelo processo descrito no texto.

M : picos de elétrons do chumbo metálico;

I,II : picos do chumbo oxidado (suposto consistir dos compostos I e II, como no caso de Pb oxidado em atmosfera ambiente).

CAPÍTULO IV
REDUÇÃO DOS DADOS - XPS

IV.1. FOTOELÉTRONS

Os espectros de fotoelétrons, pela técnica XPS, apresentam linhas espectrais, devidas aos elementos químicos constituintes da amostra: um "long-scan" XPS é como uma "impressão digital" da amostra, pois possibilita a identificação dos elementos químicos da mesma (vide figura IV-1).

Uma linha espectral pode ser constituída por um ou vários picos componentes, devidos aos meios químicos e/ou físicos dos quais façam parte os átomos que emitiram os fotoelétrons. Na redução dos dados de XPS a primeira etapa foi o desmembramento dos espectros, ou a decomposição em picos componentes, dos espectros obtidos sob os diferentes ângulos médios de coleta de elétrons e diferentes quantidades de óxido superficial.

IV.1.1. AS LINHAS DE DUBLETOS

Primeiramente trataremos dos espectros das linhas de dubletos: as linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$, as linhas $Ag3d_{3/2,5/2}$ (presentes no sistema Ag/Pb) e as linhas $Au4f_{5/2,7/2}$ (presentes nos sistemas Au/Pb).

Consideremos as características físicas destas linhas. Segundo a descrição quântica da matéria, os elétrons de um elemento, que façam parte de um dubleto, tem em comum o número quântico principal e o número quântico azimutal. Mas distinguem-se

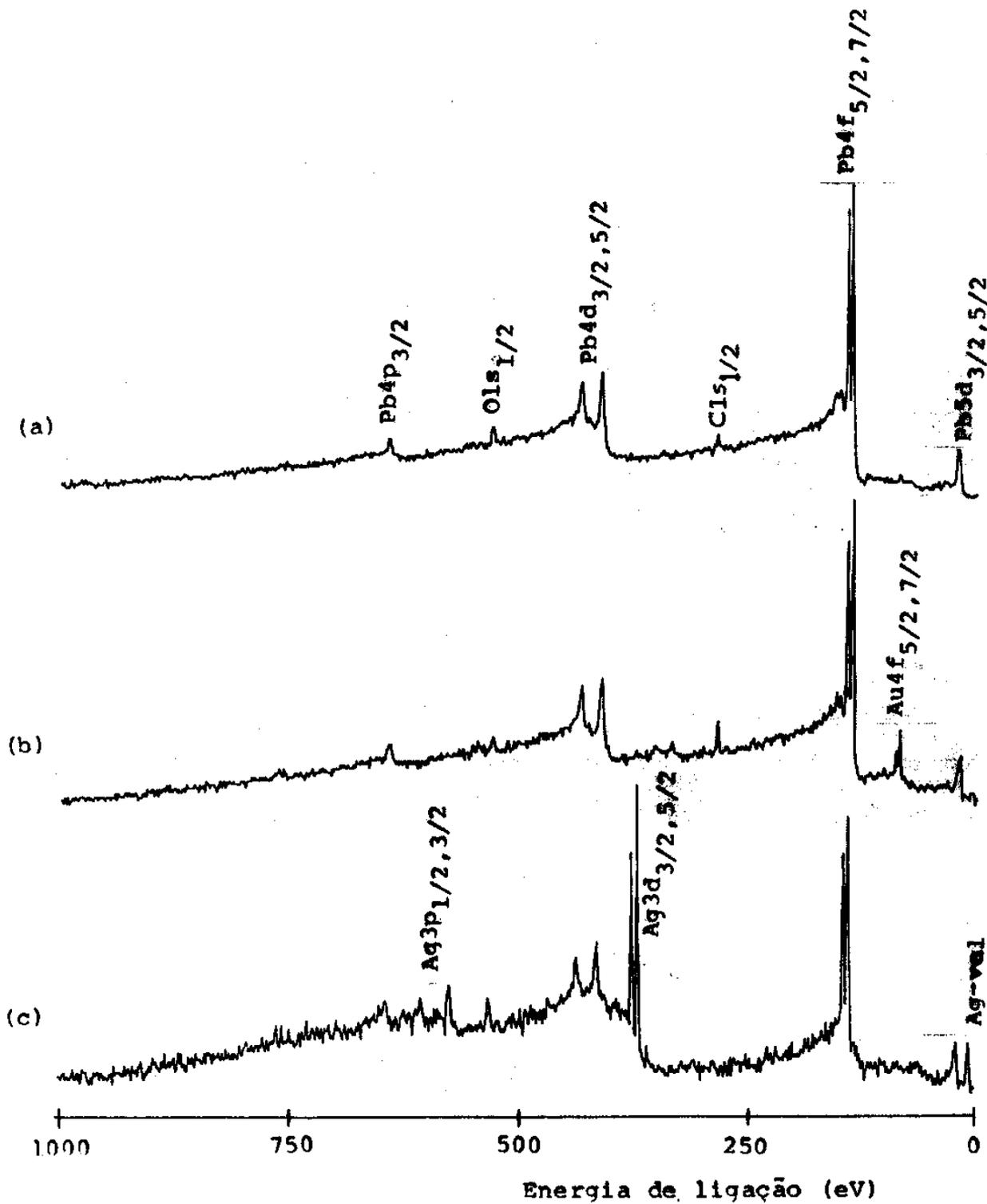


FIGURA IV-1:

- (a) amostra de Pb
- (b) amostra de Au/Pb
- (c) amostra Ag/Pb

pelo acoplamento dos momentos angulares orbital e de spin, fenômeno que imprime aos elétrons de um dubleto energias de ligação diferentes por apenas cerca de 4 eV no caso de $Au4f_{5/2,7/2}$, 5 eV no caso $Pb4f_{5/2,7/2}$ e 6 eV no caso $Ag3d_{3/2,5/2}$.

As intensidades das linhas $Pb4f_{5/2}$ e $Pb4f_{7/2}$ e também das linhas $Au4f_{5/2}$ e $Au_{7/2}$ pela regra de $(2J + 1)$ estão na proporção de 3:4; e na proporção de 2:3 as das linhas $Ag3d_{3/2}$ e $Ag3d_{5/2}$.

Devido à semelhança dos orbitais dos quais provém os elétrons que constituem as linhas de um dubleto, colocamos alguns vínculos nos parâmetros que fazem o ajuste de curvas, para reduzir o número de variáveis no programa de ajuste. Admite-se que ambas as linhas do dubleto de um elemento ($Au4f_{5/2,7/2}$, $Ag3d_{3/2,5/2}$ ou $Pb4f_{5/2,7/2}$) tem a mesma forma e largura, embora difiram em intensidade. E considerando-se que o deslocamento químico observado, no caso dos níveis $Pb4f_{5/2,7/2}$ do chumbo oxidado, em relação aos níveis do chumbo metálico, é de apenas $\sim 1\%$ do valor da energia de ligação destes elétrons, admite-se (para reduzir o número de variáveis de ajuste) que o deslocamento químico apresentado por elétrons das linhas $Pb4f_{5/2}$ e $Pb4f_{7/2}$ seja o mesmo para ambas as linhas do dubleto.

IV.1.2. FUNDO SOB AS LINHAS ESPECTRAIS

A determinação das intensidades dos picos de fotoelétrons deve vir acompanhada da subtração do fundo sob os picos.

Uma contribuição para o fundo sob uma linha espectral XPS vem da própria 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 (de *bremsstrahlung*) , como mostrado [57] na figura IV-2.

A outra contribuição de elétrons para o fundo é daqueles elétrons que, mesmo tendo sido emitidos pela radiação característica, passam por uma, ou algumas (ou mesmo, muitas) colisões inelásticas. Uma fração dos elétrons oriundos de níveis de menor energia de ligação (portanto, com mais energia cinética) que os da linha considerada, tendo perdido parte de sua energia cinética em colisões, podem vir a contribuir para o fundo. Também os elétrons originários do próprio pico, que perderam uma quantidade de energia cinética da ordem da largura do pico, podem acabar contribuindo para o fundo. Tais elétrons intensificam o fundo principalmente 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. Nós verificamos que a intensidade de fundo sob a linha $O1s_{1/2}$, devida a um filme de óxido com espessura de, pelo menos, até algumas dezenas de monocamadas atômicas pode ser descrita como sendo linear em função da energia de ligação, próxima de ser constante, como pode ser visto na figura IV-3a.

Esta linha ($O1s_{1/2}$) é formada por elétrons provenientes quase que exclusivamente do filme superficial de óxido. Também a forma do fundo sob a linha $C1s_{1/2}$ é linear (praticamente constante), em energia, (figura IV-3b). O sinal de carbono observado vem das moléculas adsorvidas, cuja maior concentração está na superfície da amostra, ou também está presente no filme de óxido superficial. Se há contribuições às linhas espectrais $O1s_{1/2}$ e $C1s_{1/2}$ devidas

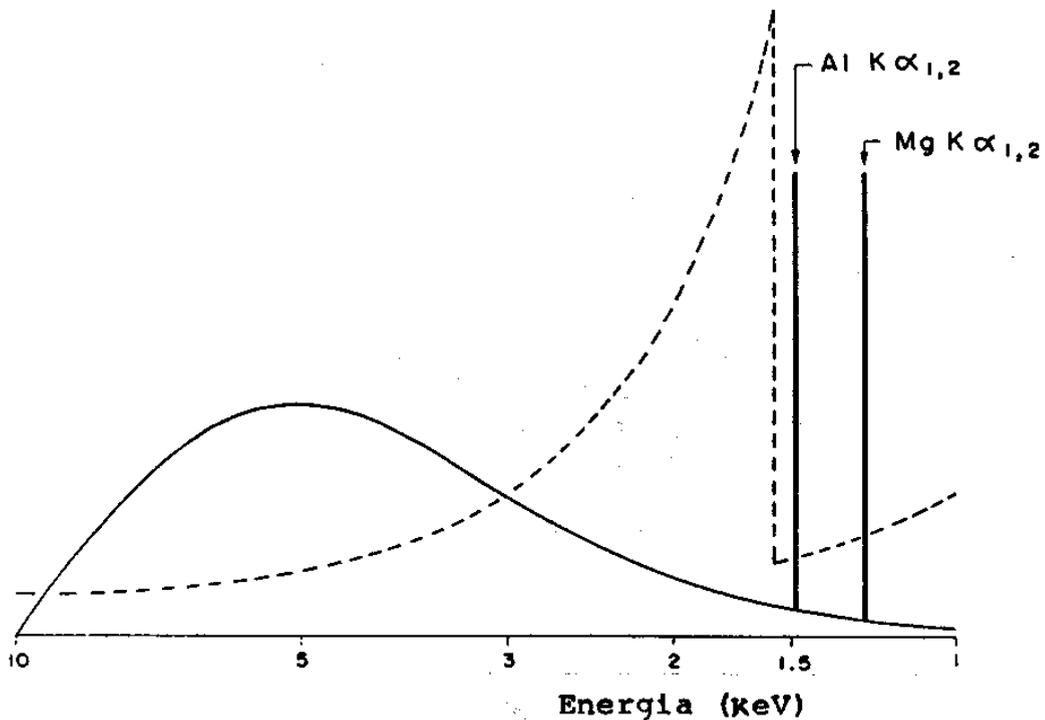


FIGURA IV-2:

As linhas mais intensas da radiação característica do Al e do Mg, produzidas por um tubo de raio-X de 10 kV e a radiação contínua, de *bremsstrahlung*; o coeficiente de absorção de massa, por uma janela de Al, em função da energia (linha tracejada).

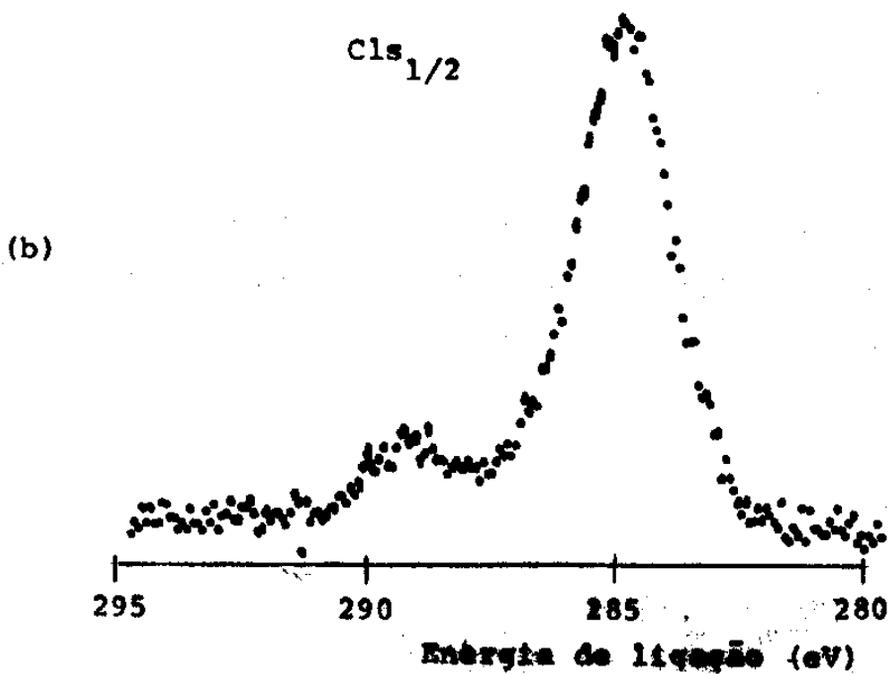
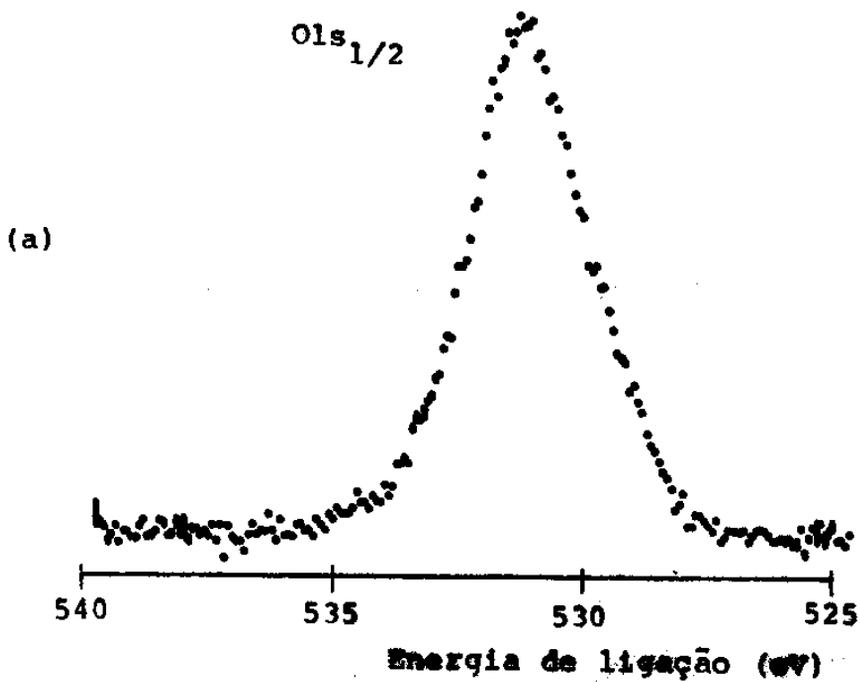


FIGURA IV-3:

As linhas (a) $O1s_{1/2}$ e (b) $Cl s_{1/2}$ de uma amostra de Pb que esteve exposta à atmosfera durante dois anos. O fundo sob as linhas é suposto ser linear.

ao oxigênio e carbono dissolvidos na amostra, estas são desprezíveis em comparação com as contribuições devidas às concentrações de oxigênio e carbono no filme superficial, pois observou-se que o fundo sob estas linhas (figura IV-3) é linear, praticamente constante. No desdobramento de todos os espectros contendo tanto as linhas $O1s_{1/2}$ como $Cl1s_{1/2}$ admitimos que o fundo sob estas linhas seja linear.

O fundo, porém, não é constante sob as linhas espectrais que são devidas ao substrato. A figura IV-4 apresenta um espectro das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$. Estas linhas são constituídas por elétrons oriundos tanto do chumbo oxidado, da superfície, como do chumbo metálico do substrato. Observe-se que a extensão dos espectros (figura IV-4), do ponto inicial ao final de cada espectro, é igual a várias vezes a largura das linhas a meia altura ~ 2 eV. Logo, nos pontos iniciais e finais destes espectros as intensidades apresentadas são devidas principalmente ao fundo, sendo, nos referidos pontos, relativamente pequena a contribuição das intensidades devidas às linhas. Admitimos que as formas do fundo sob os picos constituídos por elétrons (a) do chumbo metálico e (b) do chumbo oxidado sejam como mostrados (esquemáticamente) na figura IV-5. Uma função linear é usada para descrever a contribuição assimétrica ao fundo. Ela é somada ao fundo constante apenas até o centro do pico formado por elétrons do elemento do substrato, que é chumbo metálico.

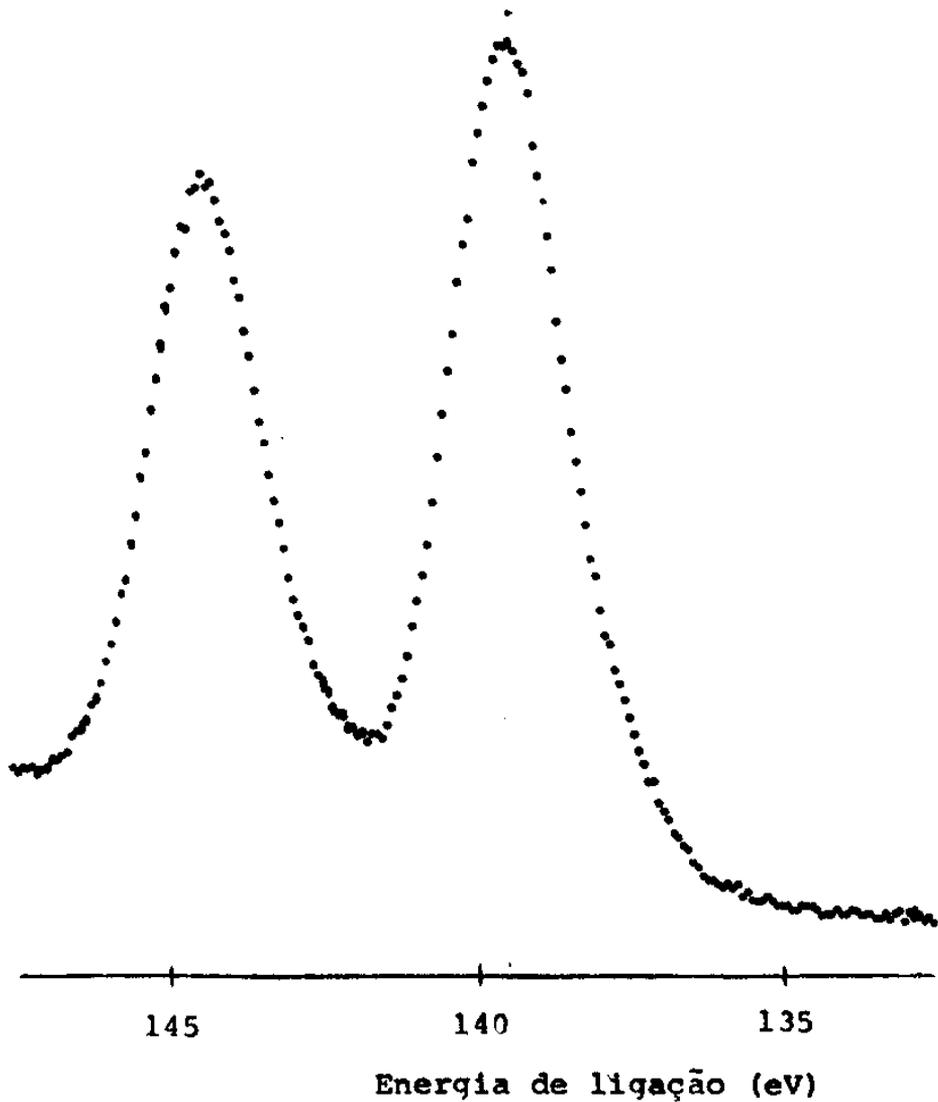


FIGURA IV-4:

As linhas $Pb4f_{5/2, 7/2}$ de uma amostra de chumbo que esteve exposta à atmosfera durante 2 anos.

Esta contribuição representa os elétrons que, se não tivessem perdido energia cinética, fariam parte do pico de chumbo metálico. Os picos formados por elétrons provenientes do chumbo oxidado são admitidos estarem apenas sobre um fundo de intensidade constante.

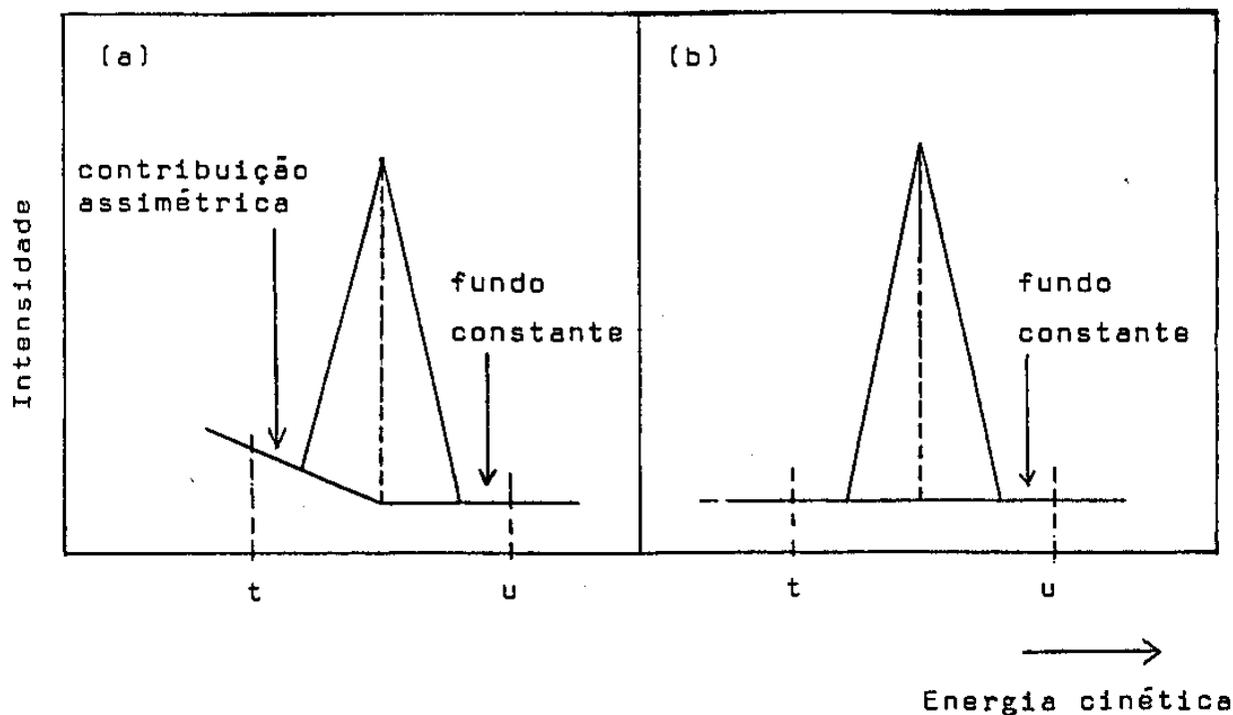


FIGURA IV-5:

(a) Pico (esquemático) de elétrons do chumbo metálico sobre o fundo com contribuição assimétrica;

(b) Pico (esquemático) de elétrons oriundos do chumbo oxidado, sobre um fundo constante;

t,u: intervalo de desdobramento dos espectros em picos componentes (como, por exemplo, na figura IV-7).

A figura IV-6 apresenta os espectros das linhas $Ag3d_{3/2,5/2}$ (sistema Ag/Pb) e $Au4f_{5/2,7/2}$ (sistema Au/Pb). Observou-se que em geral a razão das intensidades do ponto inicial (à esquerda) pelo ponto final (à direita) de cada espectro $Ag3d$ ou $Au4f$ (como os da figura IV-6) apresenta valor intermediário entre o valor que tem sido observado nos espectros $O1s_{1/2}$ (fundo praticamente constante) e o valor observado nos espectros $Pb4f_{5/2,7/2}$. Admitimos no desdobramento de todos os espectros das linhas $Ag3d_{3/2,5/2}$ e $Au4f_{5/2,7/2}$ que o fundo sob estas linhas seja um polinômio de 2º grau.

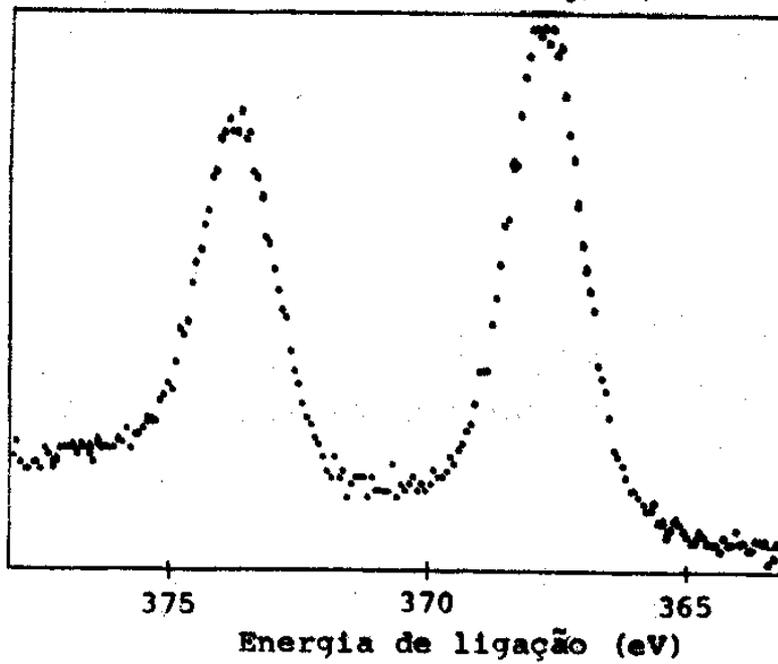
IV.1.3. ANÁLISE DOS ESPECTOS

Os ajustes de curvas foram feitos com o auxílio de um programa de computador, para obter os melhores valores para os parâmetros ajustáveis, conforme o teste de mínimos quadrados.

Supõe-se, no programa, 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 consiste de uma soma de uma função gaussiana com uma laurenciana, sendo coincidentes os centros das funções componentes; a função mista é, portanto, simétrica em relação ao seu centro.

Nem todos os parâmetros variáveis no programa de ajuste de curvas foram deixados livres, com a finalidade de reduzir o número de parâmetros ajustáveis, para procurar evitar ajustes de curvas que, embora possam ser matematicamente satisfatórios, sejam inadmissíveis segundo alguns critérios físicos (como, por exemplo,

Ag3d_{3/2,5/2} (sistema Ag/Pb)



Au4f_{5/2, 7/2} (sistema Au/Pb)

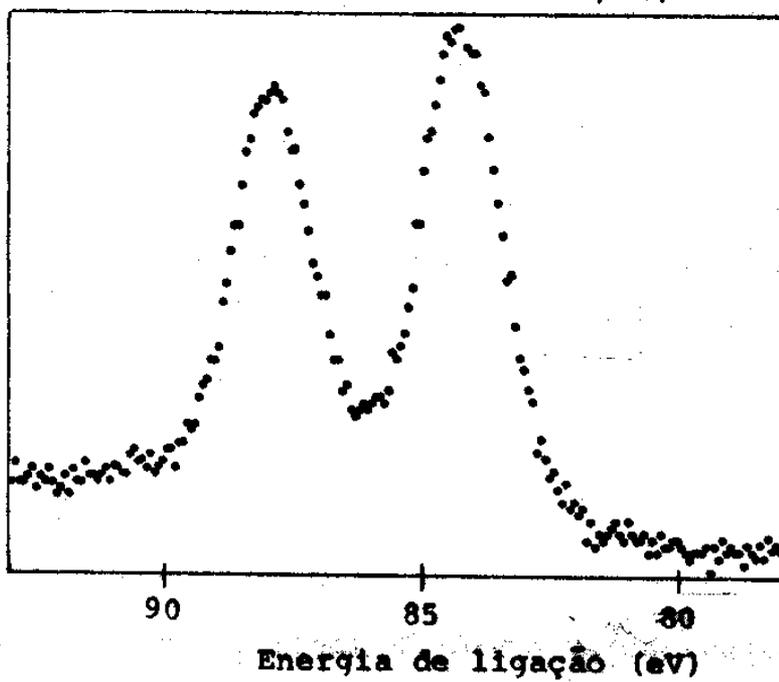


FIGURA IV-6:

As linhas Ag3d e Au4f dos sistemas bimetálicos Ag/Pb e Au/Pb.

largura de pico menor que a largura da linha de raio-X utilizada).

Os ajustes de curvas dos espectros XPS foram feitos pela função de forma mista (gaussiana mais laurenciana), apresentada no apêndice A.

IV.2. RESULTADOS (XPS) - I

IV.2.1. EROSÃO DO FILME DE CHUMBO OXIDADO

Uma amostra de Pb, que fora limpa pelo procedimento descrito na seção III.2, foi oxidada (durante minutos) com oxigênio molecular puro mais vapor de água. Isto se fez fazendo-se fluir o oxigênio por um recipiente com água. Depois a amostra foi mantida em atmosfera ambiente, durante vários meses, tempo suficiente para saturar as intensidades dos compostos de chumbo oxidado. Então esta amostra de Pb oxidado foi bombardeada com íons de Ar, para provocar erosão iônica, e periodicamente caracterizada por espectros contendo as linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$, $O1s_{1/2}$ e $Cl1s_{1/2}$.

A figura IV-7 apresenta espectros contendo as linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ e $O1s_{1/2}$, com óxido relativamente espesso (figura IV-7a) e após a amostra ter sido submetida a bombardeamento iônico, apresentando menor quantidade de óxido (figura IV-7b).

No desdobramento das linhas $Pb4f$ e $O1s$, em seus picos componentes, mostrou-se necessário o uso de um referencial de energia de ligação para corrigir o efeito do carregamento elétrico dos compostos do filme, que possuem baixa condutividade elétrica. Devido ao carregamento, as energias de ligação dos picos, medidas diretamente dos espectros, são deslocados por alguns décimos de elétron-volt, no conjunto de espectros coletados. Quando a

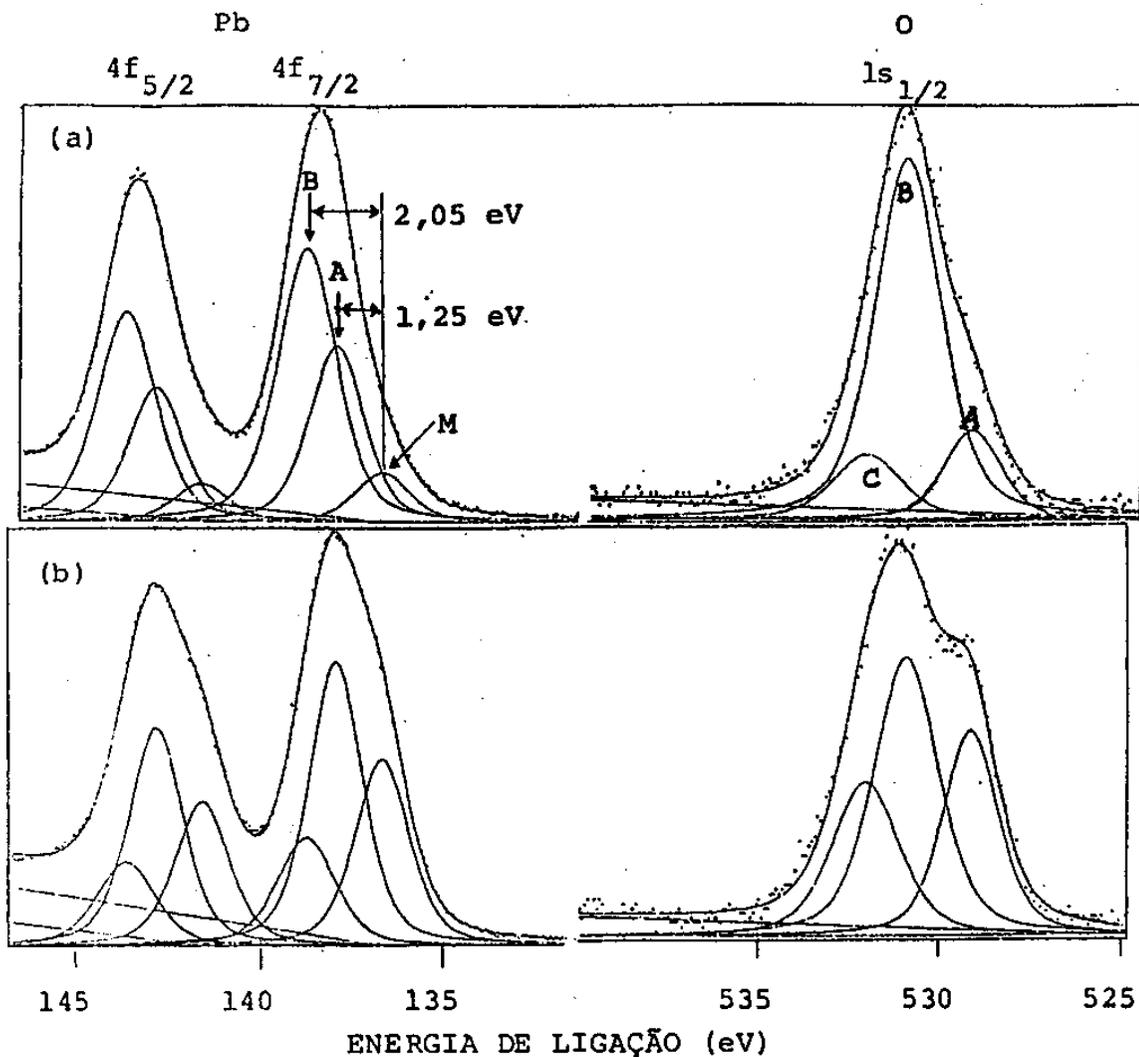


FIGURA IV-7:

Espectros das linhas $4f_{5/2,7/2}$ do chumbo e $1s_{1/2}$ do oxigênio.

(a) Após oxidação da amostra de Pb durante vários meses;

(b) Parte do óxido já foi removido através de bombardeamento iônico;

A , B : picos devidos aos compostos A e B.

M , C : picos devidos ao chumbo metálico e ao oxigênio das moléculas adsorvidas, respectivamente.

intensidade da linha $Cl s_{1/2}$, inicialmente utilizada como referencial, diminuiu significativamente, utilizou-se como um segundo referencial para a energia de ligação os picos de chumbo ($Pb 4f$) devidos ao substrato metálico, que já apresentavam intensidade considerável.

Verificamos que o número mínimo de picos necessário para descrever as linhas $Pb 4f_{5/2,7/2}$ de todos os espectros obtidos foi de 3 picos componentes de cada uma das linhas deste duplete: um devido ao chumbo metálico e dois devidos aos compostos do filme, estes com deslocamentos químicos aproximadamente iguais a 1,25 eV (composto A) e 2,05 eV (composto B), em relação ao pico de chumbo metálico (figura IV-7). O composto apresentando o deslocamento químico maior ($\sim 2,05$ eV) para as linhas $Pb 4f$ mostrou, após os primeiros bombardeamentos, aumento na intensidade, o que pode ser entendido como decorrência da remoção de moléculas adsorvidas na superfície. Com a continuação da aplicação de bombardeamento iônico observou-se diminuição progressiva de sua intensidade acompanhada, simultaneamente, pelo aumento de intensidade do composto de deslocamento químico menor ($\sim 1,25$ eV). Isto mostrou que este último composto está localizado mais profundamente no filme, em relação ao outro composto. Como se vê na figura IV-7, o desdobramento da linha $O 1s_{1/2}$ fêz-se com tres picos componentes, com energias de ligação iguais a 529,1 ; 530,9 e 531,9 eV.

O desdobramento dos espectros $Pb 4f$ e $O 1s$ foi feito admitindo que o número exato de picos constituintes de cada linha espectral não é previamente conhecido, podendo existir um número maior de picos componentes do que os admitidos para cada espectro. O desdobramento feito da maneira como apresentado nas figuras desta

seção corresponde ao menor número de picos sob cada linha espectral, que permitiu o ajuste de curvas de todos os espectros referentes à remoção progressiva dos compostos de sobre a amostra de chumbo. E satisfaz a espectros padrões, obtidos de compostos conhecidos.

A figura IV-8 apresenta um espectro típico contendo a linha $1s_{1/2}$ de carbono. Nos ajustes de curvas desta linha admitiu-se que ela consiste de dois picos componentes, como mostrado na figura IV-8, com uma separação de $3,9 \pm 0,1$ eV entre os picos. O bombardeamento iônico causou rápida diminuição nas intensidades dos picos componentes da linha $C1s_{1/2}$ até os mesmos desaparecerem: primeiro caiu o pico com 284,8 eV e depois o de 288,7 eV de energia de ligação. Identifica-se o primeiro como sendo devido ao carbono superficial, adsorvido sob a forma de hidrocarbonetos ou óxidos de carbono; e o segundo, como devido a carbonatos de chumbo ou complexos de carbonatos e hidróxidos de chumbo [58-59].

Segundo estudos de oxidação do chumbo reportados [59-62], o óxido formado sobre amostras de chumbo metálico de alta pureza é PbO , quando a amostra tenha sido exposta a O_2 puro. Isto quando é pequena a densidade de sítios propícios para acomodar oxigênio em forma adsorvida e desprezível a quantidade de contaminação no ambiente da amostra. Sob estas condições tem-se encontrado que o monóxido de chumbo apresenta desvio químico nos níveis $Pb4f_{5/2,7/2}$ em torno de 1,0 eV, em relação aos picos do chumbo metálico. Nestes casos a linha $O1s_{1/2}$, com energia de ligação em torno de 529 eV, apresenta-se razoavelmente simétrica e identifica-se a mesma como sendo devida ao oxigênio do monóxido de chumbo formado.

Outros artigos [62-64] tem apresentado resultados com interpretações distintas do que foi referido, pois se teria

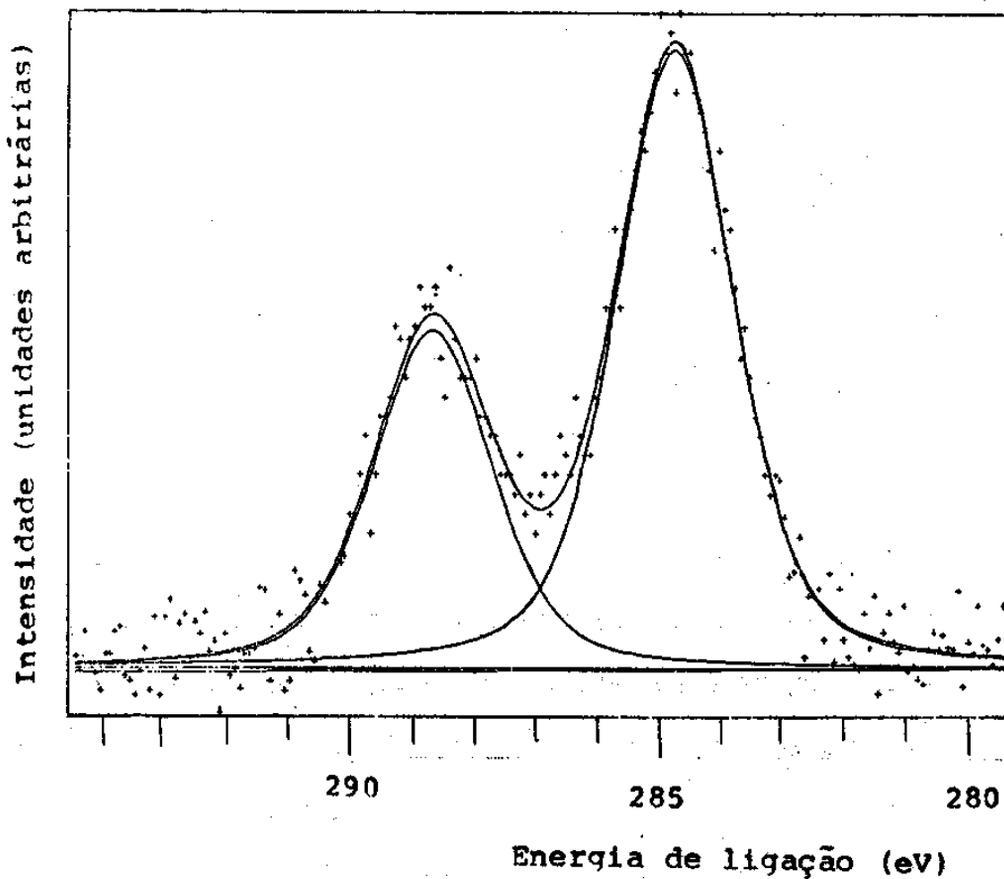


FIGURA IV-8:

A linha $\text{Cl}s_{1/2}$ de uma amostra de chumbo com um filme de óxido. A linha constitui-se de 2 picos, com energias de ligação de 288,7 e 284,8 eV.

observado desvios químicos das linhas Pb4f em torno de 1,5 ou 2 eV. Em geral nestas experiências tem sido detetada a presença de carbono; e a linha O1s_{1/2} tem apresentado uma estrutura de vários picos componentes, com energias de ligação até ~ 531 eV. Energias de ligação da linha O1s_{1/2} em torno deste valor tem sido observadas, entretanto, em carbonatos e hidróxidos de chumbo ou complexos destes [58-59].

A figura IV-9 apresenta graficamente as energias de ligação encontradas para Pb e O em diversos estudos de óxidos de chumbo ou de oxidação do chumbo metálico [59-68].

Não observamos na amostra de chumbo oxidado outros elementos químicos além de Pb, O e C (o H não é detetável pela técnica XPS).

Procuramos identificar os compostos do filme. Isto fêz-se através de um programa de buscas, por computador. Admitiu-se que o filme é constituído de camadas uniformes sobre o substrato. Testou-se uma variedade de combinações estequiométricas e misturas físicas de compostos conhecidos para as camadas A e B do filme (correspondentes aos compostos A e B (vide componentes A e B das linhas Pb4f, na figura IV-7). A melhor correlação entre as intensidades dos picos componentes das linhas Pb4f e dos picos componentes da linha O1s verificou-se existir entre os picos designados pelas mesmas letras, na figura IV-7. Os resultados, entretanto, não seleccionam sem ambiguidade as composições das camadas A (mais profunda) e B (mais superficial) do filme. Admitindo-se que as camadas A e B seriam, respectivamente, PbO_x e PbO(CO₂)_y e deixando-se livres os valores de x e y para serem ajustados pelo critério de mínimos quadrados resultou, para os vários conjuntos de dados, $x = 1,2 \pm 0,2$ e $y = 1,5 \pm 0,3$.

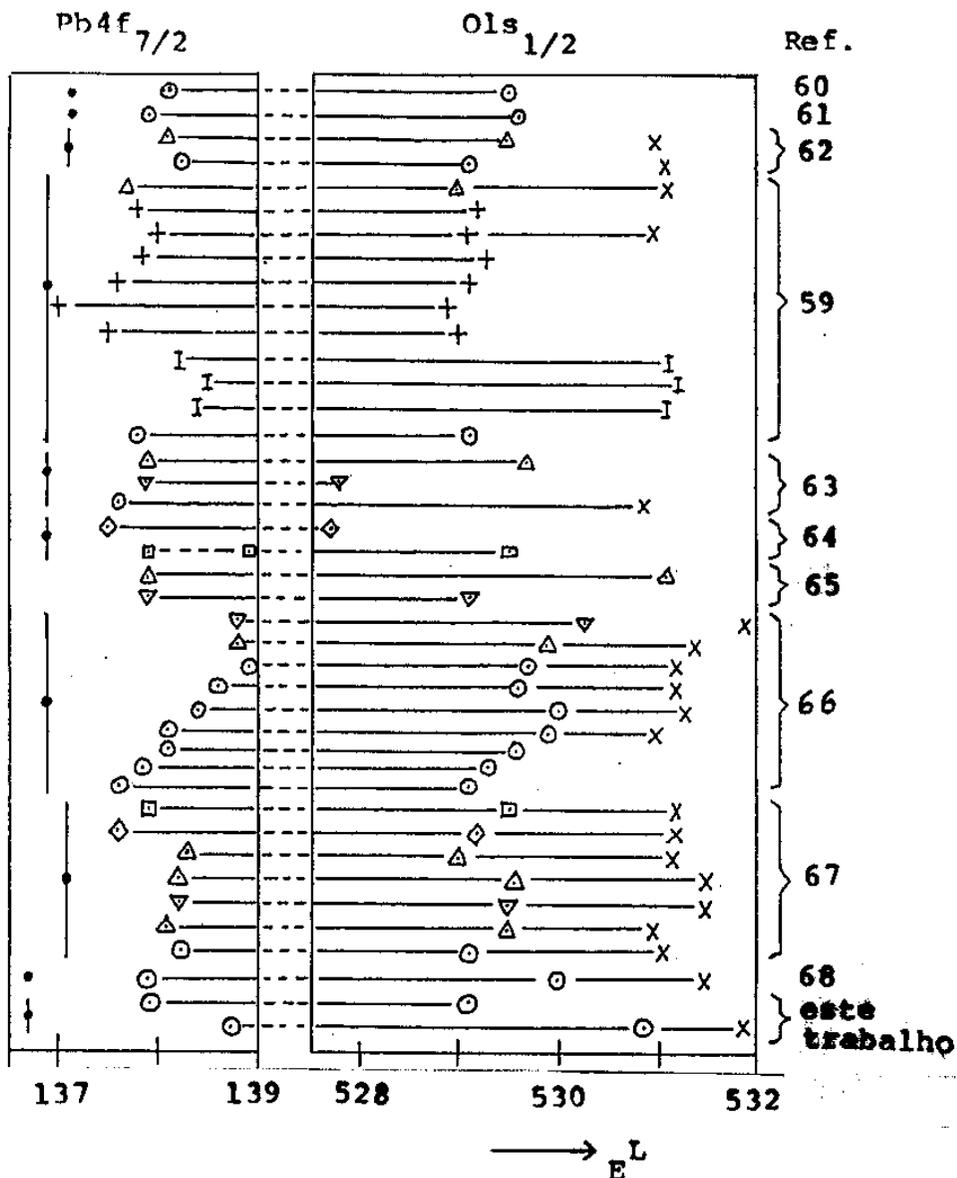


FIGURA IV-9:

Energias de ligação (E^L) em eV, para Pb e O [69]. Os símbolos representam os compostos identificados com:

• - Pb metálico; Δ - PbO rômboico; ∇ - PbO tetragonal;
 \diamond - PbO₂; \square - Pb₃O₄; + - PbO_x, 1,0 ≤ x ≤ 2,2; I - PbC_xO_y, 0,6 ≤ x ≤ 0,8, 2,8 ≤ y ≤ 3,3; \odot - Pb após exposição a O₂; x - Oxigênio adsorvido, carbonato e/ou hidróxido,

Refs. 60 e 62 calibr. Cu2p_{3/2} = 932,8 eV; ref. 61 calibr. Au4f_{7/2} = 83,8 eV; refs. 59, 66 e 67 calibr. Au4f = 84 eV; ref. 65 calibr. Cl1s_{1/2} = 285,0 eV.

Na tabela IV-1 constam as energias de ligação encontradas para os picos de Pb, O e C.

TABELA IV-1 - Energias de Ligação (em eV) para Pb, O e C.

	Pb4f _{7/2}	O1s _{1/2}	C1s _{1/2}
Pb ⁰	136,7		
Camada A (mais interna)	137,95	529,1	
Camada B (mais externa)	138,75	530,9	288,7
Camada de contaminantes		531,9	288,7 284,8

A análise dos dados experimentais e um exame de artigos sobre oxidação do chumbo mostrou que tem sido frequente a presença de carbonatos e/ou hidróxidos de chumbo na região superficial de várias amostras de chumbo, tendo desvios químicos diferentes dos óxidos propriamente ditos, localizados abaixo da camada superficial.

IV-2.2. SISTEMAS BIMETÁLICOS

Nesta seção da redução dos dados dos sistemas Au/Pb e Ag/Pb

será apresentado o que se refere ao desmembramento das linhas espectrais em picos componentes.

Procurou-se descobrir qual é o conjunto de picos que se ajuste a todos os espectros $Pb4f_{5/2,7/2}$ dos sistemas Au/Pb e, semelhantemente também para o sistema Ag/Pb, qual é a melhor descrição para os picos componentes das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ deste sistema bimetálico. Isto é: qual o número de picos que deve compor a linha $Pb4f_{7/2}$, e também a linha $Pb4f_{5/2}$, suas posições (em energia de ligação) e larguras. Analogamente ao tratamento dado aos espectros do chumbo oxidado (seção IV.2.1), buscou-se determinar, para cada um dos sistemas bimetálicos, um conjunto com o menor número de picos que ajuste a todos os espectros daquele sistema bimetálico. Este procedimento permite determinar as intensidades dos picos componentes das linhas. Outras informações obtidas sobre os sistemas bimetálicos serão apresentadas na seção de Resultados (XPS)-II.

IV.2.2.1. SISTEMAS Au/Pb

Após o procedimento de limpeza de uma amostra de Pb (seção III.2) depositou-se ouro, por evaporação térmica, sobre a amostra de Pb, à temperatura ambiente. Depois, procedeu-se à oxidação dos sistemas bimetálicos Au/Pb. A oxidação fêz-se pela exposição das amostras dos sistemas Au/Pb a O_2 puro, tipicamente a uma pressão igual a 1×10^{-4} Torr, durante vários intervalos de tempo de exposição, desde 5 minutos até horas. Após cada exposição a O_2 procedeu-se à coleta de espectros contendo as linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$, $Au4f_{5/2,7/2}$, $O1s_{1/2}$ e $Cl1s_{1/2}$. A coleta de elétrons fêz-se aos

três ângulos médios de coleta de elétrons disponíveis no equipamento ($\gamma = 15^\circ; 45^\circ; 70^\circ$ - figura II-14). As quantidades de Au depositadas em cada caso foram estimadas pela diminuição observada na intensidade das linhas Pb4f, devido à deposição de Au sobre Pb, e pela intensidade das linhas Au4f.

Foram realizadas tres experiências independentes com os sistemas Au/Pb:

Amostra A) deposição de aproximadamente 1,5 monocamadas de Au sobre um substrato de Pb, oxidação e erosão iônica deste sistema;

Amostra B) deposição de aproximadamente 2 monocamadas de Au sobre um substrato de Pb, oxidação deste sistema e depois, sobre este mesmo sistema, deposição de aproximadamente mais 2 monocamadas de Au.

Amostra C) deposição de aproximadamente 5 monocamadas de Au sobre Pb, oxidação e erosão iônica da amostra.

Nas amostras Au/Pb analisadas não foram identificados outros elementos químicos além do chumbo, ouro (depois de depositado), oxigênio e carbono.

A figura IV-10 se refere à amostra B (sistema Au/Pb) e mostra as linhas $4f_{5/2,7/2}$ do ouro (a) após o mesmo ter sido depositado sobre o substrato de Pb, antes de se expor a amostra a oxigênio; (b) as mesmas linhas do ouro, após oxidação da amostra. O fundo sob todas as linhas Au4f, nos sistemas Au/Pb, admitimos ser quadrático. Tal forma de fundo engloba também a linha Pb5p_{3/2'}, que existe no espectro de Pb, sendo uma linha larga, com energia de ligação de aproximadamente 85 eV [54].

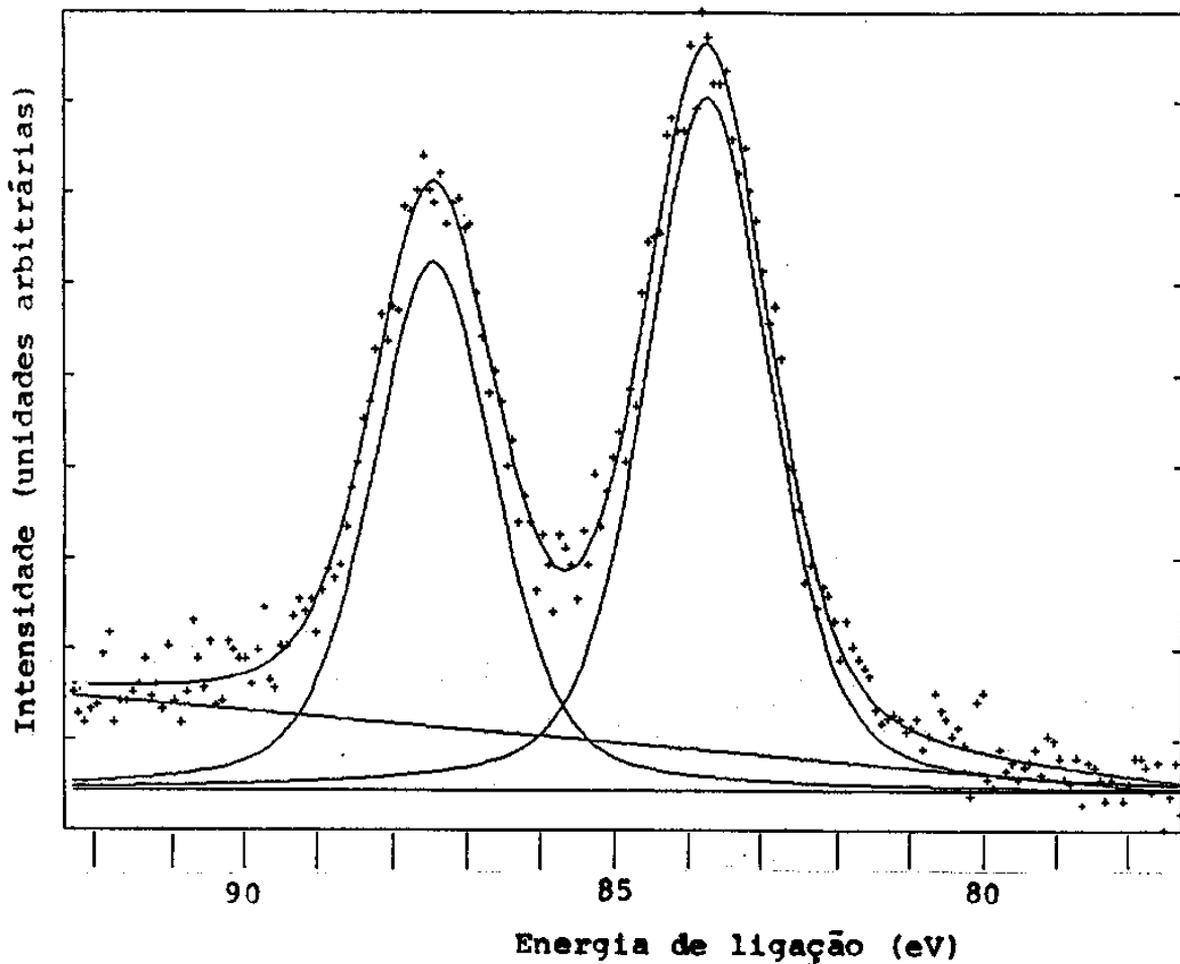


FIGURA IV-10a:

Espectro das linhas $Au4f_{5/2,7/2}$, da amostra B (sistema Au/Pb), após deposição de aproximadamente 2 monocamadas, sobre um substrato de chumbo.

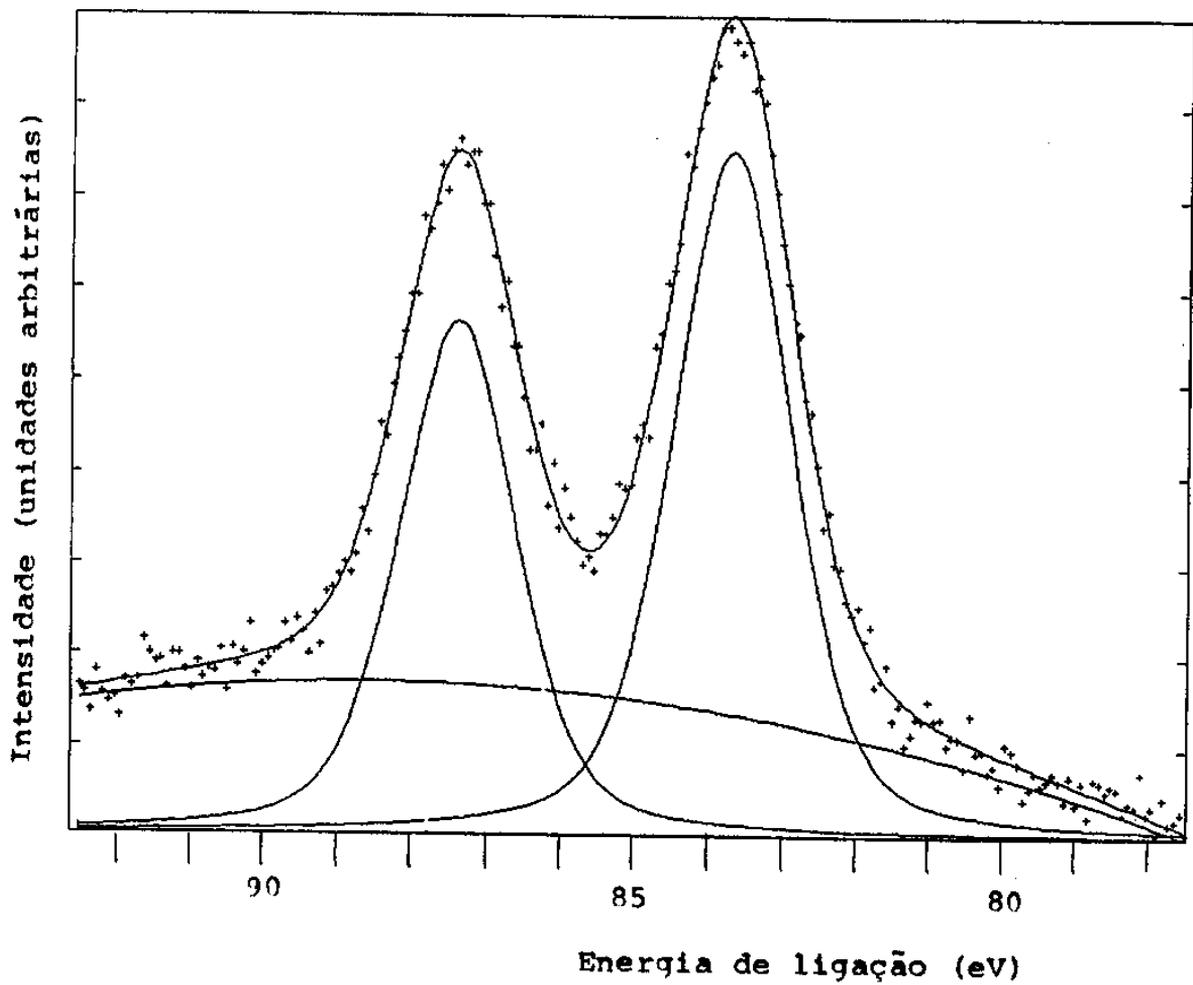


FIGURA IV-10b:

As mesmas linhas da figura IV-10a após 24 horas de exposição a O_2 .

São conhecidos compostos de ouro , cujos níveis $Au4f_{7/2}$ apresentam energias de ligação que dependem do composto, como mostrado na figura IV-11. Entretanto, não encontramos, em nenhum espectro $Au4f$, de todos os espectros obtidos dos sistemas Au/Pb, qualquer evidência de alargamento destas linhas, ou surgimento de algum cotovelo nas mesmas, que pudesse ser interpretado como a existência de mais do que um pico sob cada uma das linhas

$Au4f_{5/2,7/2}$.

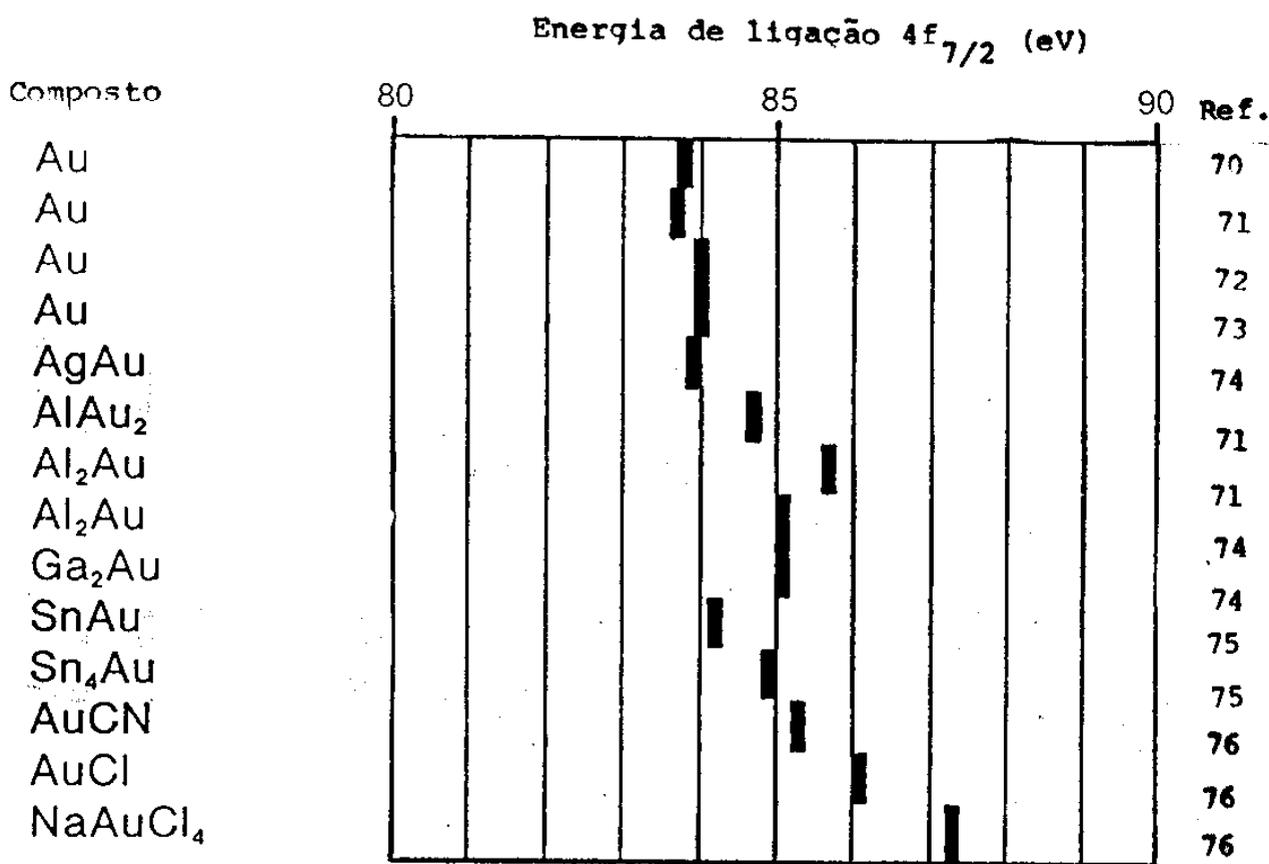


FIGURA IV-11:

Energias de ligação observadas para a linha $4f_{7/2}$ do ouro puro e em compostos.

A figura IV-12 mostra espectros das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ obtidos da amostra A (sistema Au/Pb), sendo (a) dados coletados após 5 minutos de exposição da amostra a O_2 puro e (b) após 12 horas de exposição.

O desdobramento de cada uma das linhas do dubleto $Pb4f_{5/2,7/2}$ em um total de tres picos constituintes mostrou-se satisfatório : um pico devido aos elétrons provenientes do metal (picos M) e dois devidos ao metal oxidado (picos A e B).

Verificamos que os desvios químicos que melhor satisfazem todo o conjunto de espectros $Pb4f_{5/2,7/2}$ dos sistemas Au/Pb investigados, são: $\sim 0,9$ eV (composto A) e $\sim 1,8$ eV (composto B), em relação ao pico de chumbo metálico (M). E que as larguras, a meia altura, que melhor ajustam os picos do chumbo oxidado são: composto A, com largura igual à do pico devido ao chumbo metálico (1,75 eV), enquanto a largura do pico devido ao composto B é cerca de 8% maior.

As posições dos picos sob as linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ foram estabelecidas tomando-se como referencial de energia de ligação a linha $Au4f_{7/2}$. Desta maneira, foram mantidas constantes as separações (em energia) entre cada um dos picos componentes das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ e a linha referencial $Au4f_{7/2}$. Com isto, procurou-se evitar enganos nas posições dos picos componentes, que poderiam ocorrer por causa do programa de ajuste de curvas seguir apenas critério matemático de melhor ajuste.

Os valores dos desvios químicos (0,9 eV e 1,8 eV) encontrados nas linhas $Pb4f$ dos sistemas Au/Pb sugerem que o composto com o menor desvio (0,9 eV) seja de algum óxido de chumbo, enquanto o de maior desvio (1,8 eV) seja devido a algum composto tipo carbonato

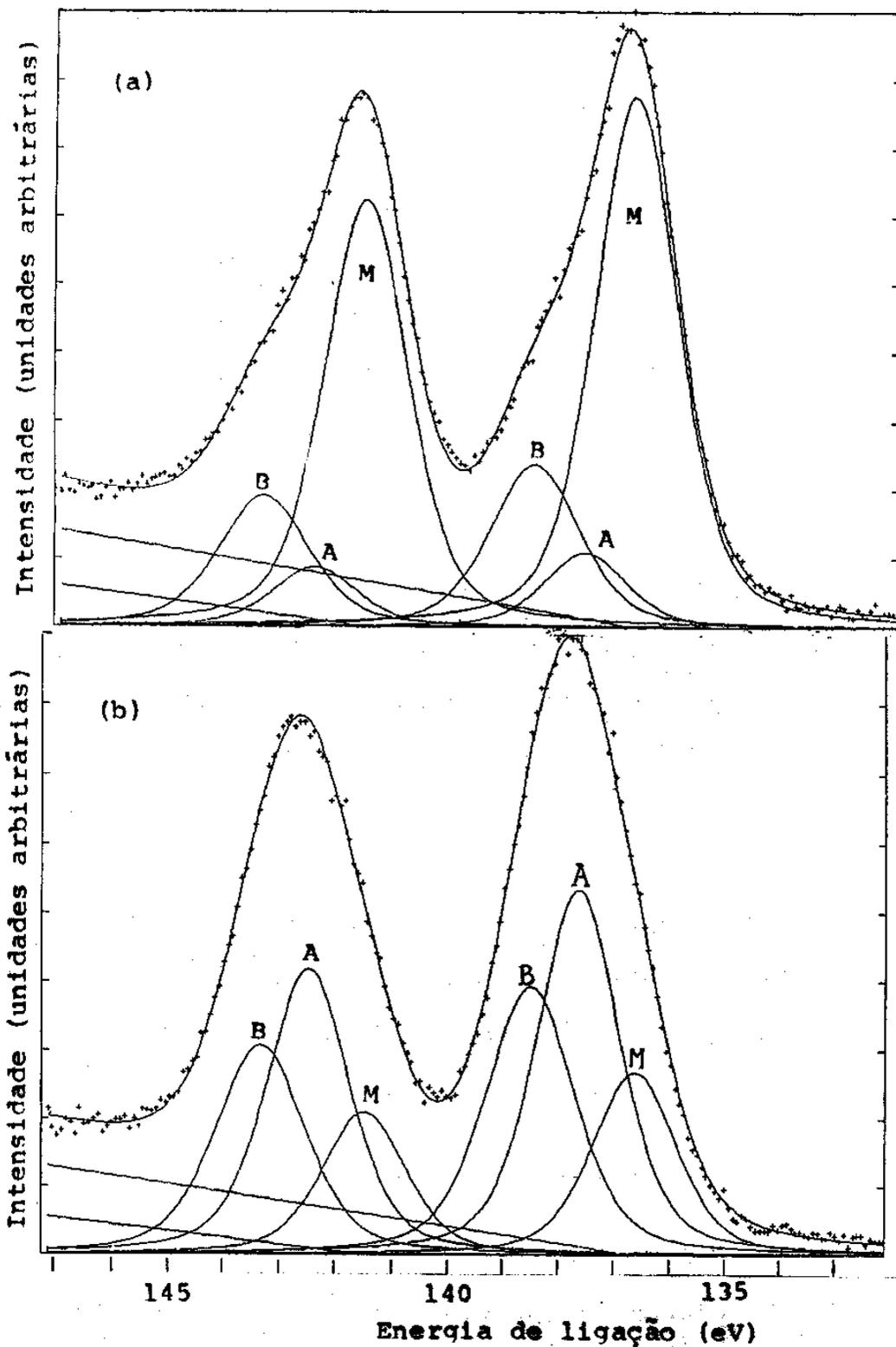


FIGURA IV-12:

(a) : Espectros das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ da amostra A (sistema Au/Pb) após 5 min. de exposição a O_2 puro.

M : picos devidos ao chumbo metálico;

A ,B : picos devidos aos compostos A e B, do chumbo oxidado;

(b) : após 12 hs de exposição.

de chumbo (vide seção IV.2.1). Isto não deve surpreender, pois o gás residual do sistema de vácuo tem sido suficiente para contaminar a superfície das amostras, o que tem sido evidenciado pelos sinais observados devidos ao oxigênio e carbono. Provavelmente o hidrogênio também deve estar presente nas moléculas da superfície das amostras, mas ele não é detetável pela técnica XPS. Estes são os elementos esperados para estarem sobre as amostras, visto que os gases residuais do sistema de vácuo contém, em geral, óxidos de carbono e hidrocarbonetos.

Nada indica, porém, que o número de compostos no filme não seja igual a três, ou mais. O desdobramento dos espectros fêz-se, todavia, com o menor número de picos componentes de cada linha espectral, necessário para ajustar todos os espectros.

A figura IV-13a mostra espectro da linha $O1s_{1/2}$, após exposição da amostra C (sistema Au/Pb) a oxigênio molecular puro, durante 15 hs. O espectro da figura IV-13b obteve-se após exposição durante 15 minutos, à atmosfera ambiente, da amostra B. Ambos mostram as estruturas típicas encontradas nos sistemas Au/Pb. Descreveu-se a linha $O1s_{1/2}$ como consistindo de três picos componentes, como na figura IV-13 (picos K, V e L). Após exposição destes sistemas a O_2 puro, o de menor energia de ligação (528,5 eV - pico L) é o mais intenso, como mostrado na figura IV-13a. É um pico razoavelmente bem resolvido dos demais e o valor de sua largura total a meia altura (1,67 eV) indica que a sua estrutura é de um só pico, não sendo o mesmo constituído de vários picos próximos. Tem-se que em grande parte dos espectros contendo a linha $O1s_{1/2}$ a incerteza na determinação das intensidades do pico L é relativamente pequena. Como se vê ainda na mesma figura

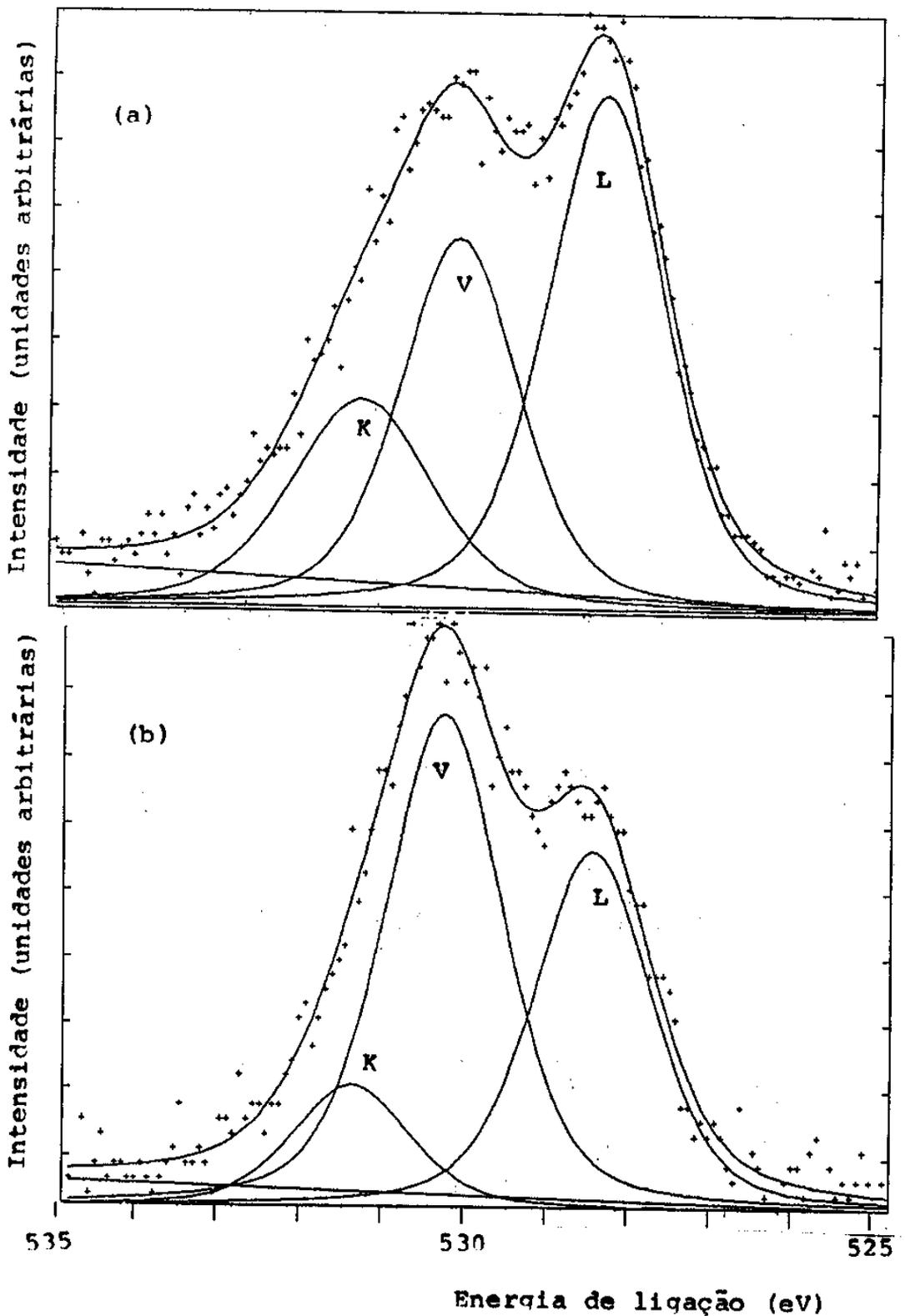


FIGURA IV-13:

- (a) : Espectros da linha $01s_{1/2}$ da amostra C (sistema Au/Pb), após exposição a O_2 puro durante 15 hs;
- (b) : espectros da linha $01s_{1/2}$ da amostra B (sistema Au/Pb) após 15 min. de exposição à atmosfera.

IV-13a, situação distinta verifica-se com a estrutura restante da linha O1s. Pela sua forma que apresenta no conjunto de espectros conclui-se que a mesma compõe-se provavelmente de vários picos com deslocamentos químicos relativamente pequenos. Quanto ao número total de picos constituintes desta linha não há certeza, pois além dos picos esperados para os compostos A e B do filme, são, talvez, várias as formas do oxigênio adsorvido. Tipicamente o pico de menor energia de ligação (pico L) torna-se relativamente menos intenso após o sistema bimetalico ter sido exposto à atmosfera ambiente (como mostrado na figura IV-13b), ou após a amostra ter ficado isolada no sistema de vácuo (válvulas fechadas para a bomba) durante algumas horas.

Não se encontrou justificativa para admitir, no desdobramento dos espectros, que cada linha consiste de mais do que tres picos componentes. As energias de ligação encontradas para os tres picos componentes da linha O1s_{1/2} (figura IV-13) são:

pico L: 528,5 eV

pico V: 530,25 eV

pico K: 531,35 eV

Como discutido na seção IV.2.1, quando uma linha O1s é constituída por vários picos, o de menor energia de ligação provavelmente é devido a óxido, o de maior energia de ligação é devido ao oxigênio em forma adsorvida, enquanto o de energia de ligação intermediária pode ter sua origem em algum carbonato ou complexo de metal. A figura IV-14 apresenta um espectro da linha Cls_{1/2}, típico das amostras Au/Pb investigadas. A linha apresenta um pico principal, com energia de ligação igual a 284,8 eV. Tal pico geralmente é atribuído aos átomos que fazem parte de

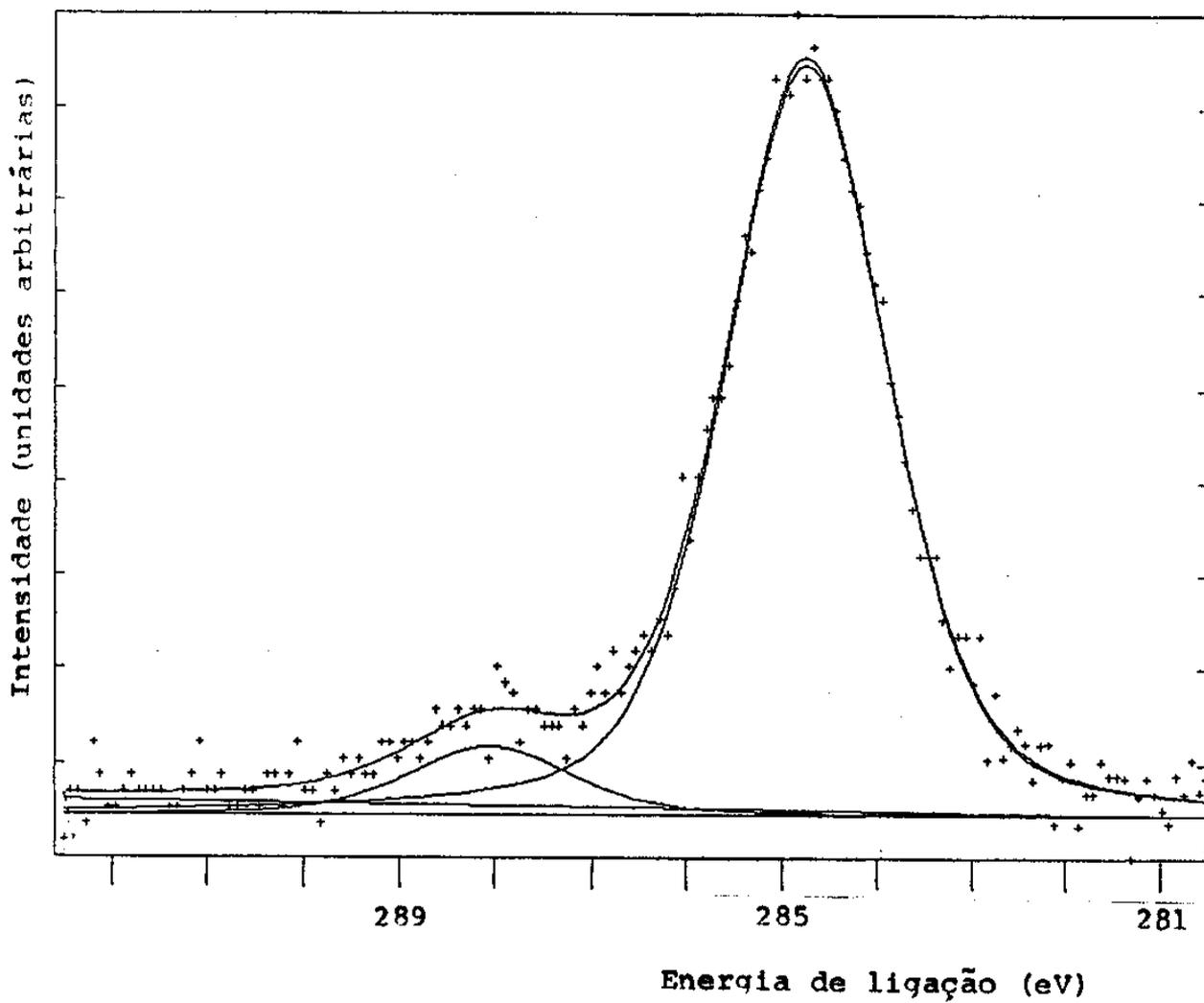


FIGURA IV-14:

A linha $\text{Cl}1s_{1/2}$ obtida da amostra A (sistema Au/Pb).

moléculas contaminantes. Há também um outro pico componente da linha $C1s_{1/2}$, com energia de ligação aproximadamente igual a 289 eV, como se vê na figura IV-14, cuja intensidade típica observada tem sido entre 5 e 15% da intensidade do pico em 284,8 eV. Ele tem sido relacionado a compostos tipo carbonato de chumbo, ou complexo de carbonato e hidróxido de chumbo (vide seção IV.2.1).

IV.2.2.2. SISTEMA Ag/Pb

Após o procedimento de limpeza de uma amostra de Pb, conforme descrito na seção III.2, depositou-se, sobre a mesma, prata, o substrato de Pb estando à temperatura ambiente. A deposição fêz-se por evaporação térmica de Ag de sobre um filamento de tungstênio. Pela diminuição observada na intensidade das linhas Pb4f em consequência da deposição de Ag sobre Pb, e pela intensidade das linhas Ag3d, estima-se que a quantidade de Ag depositada sobre o substrato de Pb foi de aproximadamente 10 monocamadas atômicas. Após a caracterização deste sistema bimetálico por espectros contendo as linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$, $Ag3d_{3/2,5/2}$, $O1s_{1/2}$ e $C1s_{1/2}$, sob três diferentes ângulos médios de coleta de elétrons ($\gamma = 15^\circ$, 45° ou 70°) em relação à normal à superfície da amostra (figura II-14), o sistema Ag/Pb foi exposto a O_2 puro, durante 80 hs, a uma pressão igual a 2×10^{-5} Torr. Depois procedeu-se à erosão iônica deste sistema, intercaladamente com a caracterização do mesmo. Os resultados referentes à erosão estão apresentados na seção V.2.

A figura IV-15 apresenta o espectro das linhas $Ag3d_{3/2,5/2}$,

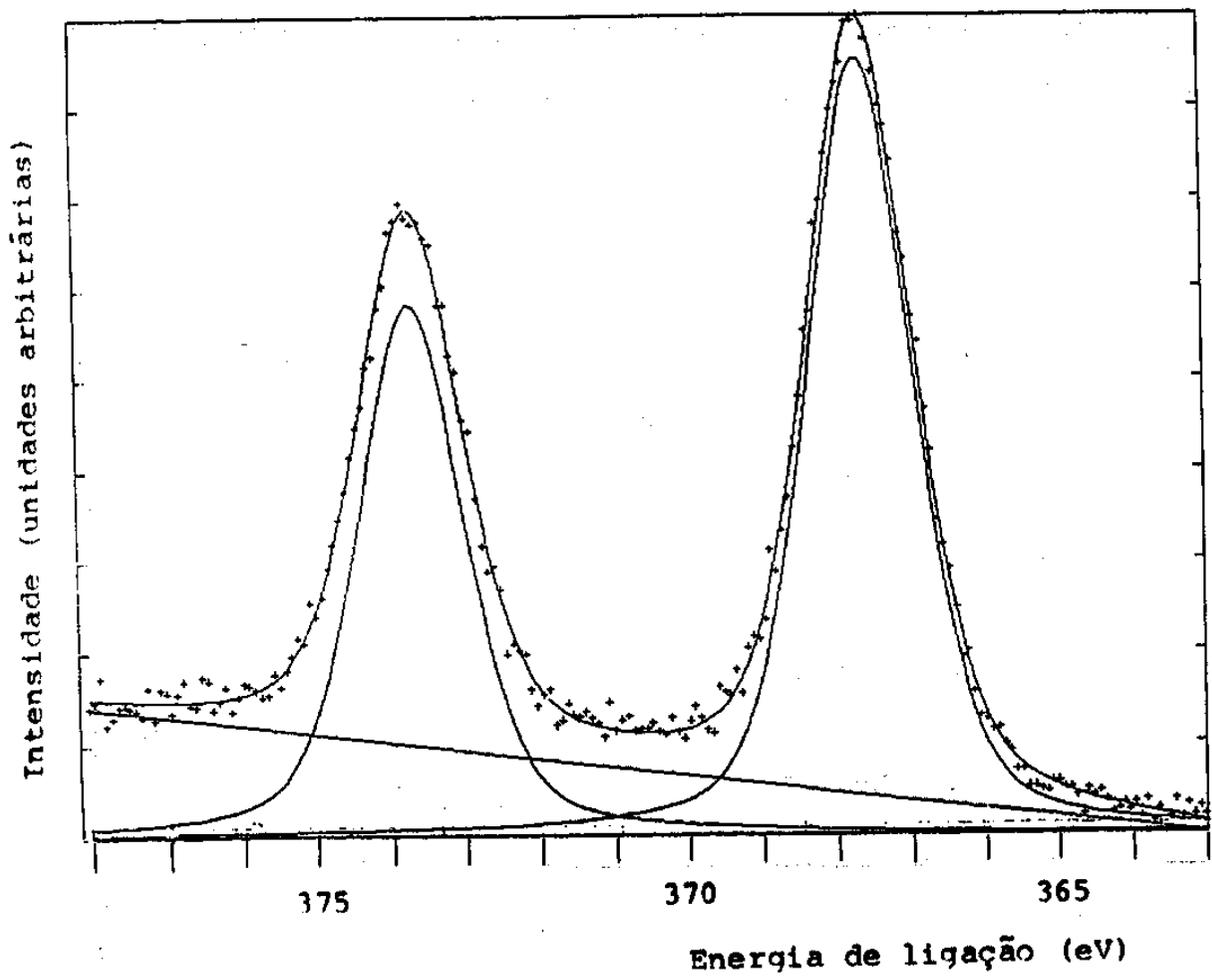


FIGURA IV-15:

Espectro das linhas Ag_{3d}_{3/2,5/2} do sistema Ag/Pb.

tendo sido estes dados tomados logo após a deposição de prata sobre o substrato de chumbo limpo.

Há trabalhos reportados [11-13], segundo os quais tem sido observados óxidos de prata, com deslocamentos químicos de décimos de elétron-volt em relação aos picos devidos à prata metálica, nas linhas $Ag3d_{3/2,5/2}$. Nas experiências que realizamos, após exposição do sistema Ag/Pb a O_2 puro, não encontramos evidência que justificasse admitir, no desdobramento dos espectros $Ag3d_{3/2,5/2}$, mais de um pico constituinte para cada uma destas linhas da prata. Não se encontrou em nosso trabalho, portanto, evidência de oxidação do elemento Ag no sistema Ag/Pb investigado. Na hipótese de que cada linha $Ag3d$ consiste de mais do que um pico, estima-se que a contribuição à intensidade do possível pico não identificado seja inferior a 1/10 da intensidade da linha.

Depois da deposição de Ag, por evaporação, sobre um substrato de chumbo, observou-se que houve alguma oxidação do elemento Pb da amostra, que tenha ocorrido desde, e também durante, a deposição de Ag sobre Pb, até a caracterização da amostra de Ag/Pb. A figura IV-16a mostra o espectro da linha $O1s_{1/2}$, coletado aproximadamente 20 minutos após ter sido feita a deposição de prata sobre o substrato de chumbo. Vê-se que a linha $O1s_{1/2}$ apresenta um pico principal, além de dois outros de menor intensidade. A energia de ligação do pico principal (aproximadamente igual a 528,4 eV) sugere que ele seja devido a monóxido de chumbo [59-62]. Os valores da energia de ligação dos outros componentes da linha $O1s_{1/2}$, semelhantemente ao que foi observado nos sistemas Au/Pb, apresentam incertezas relativamente grandes nas posições (energia de ligação) e intensidades dos

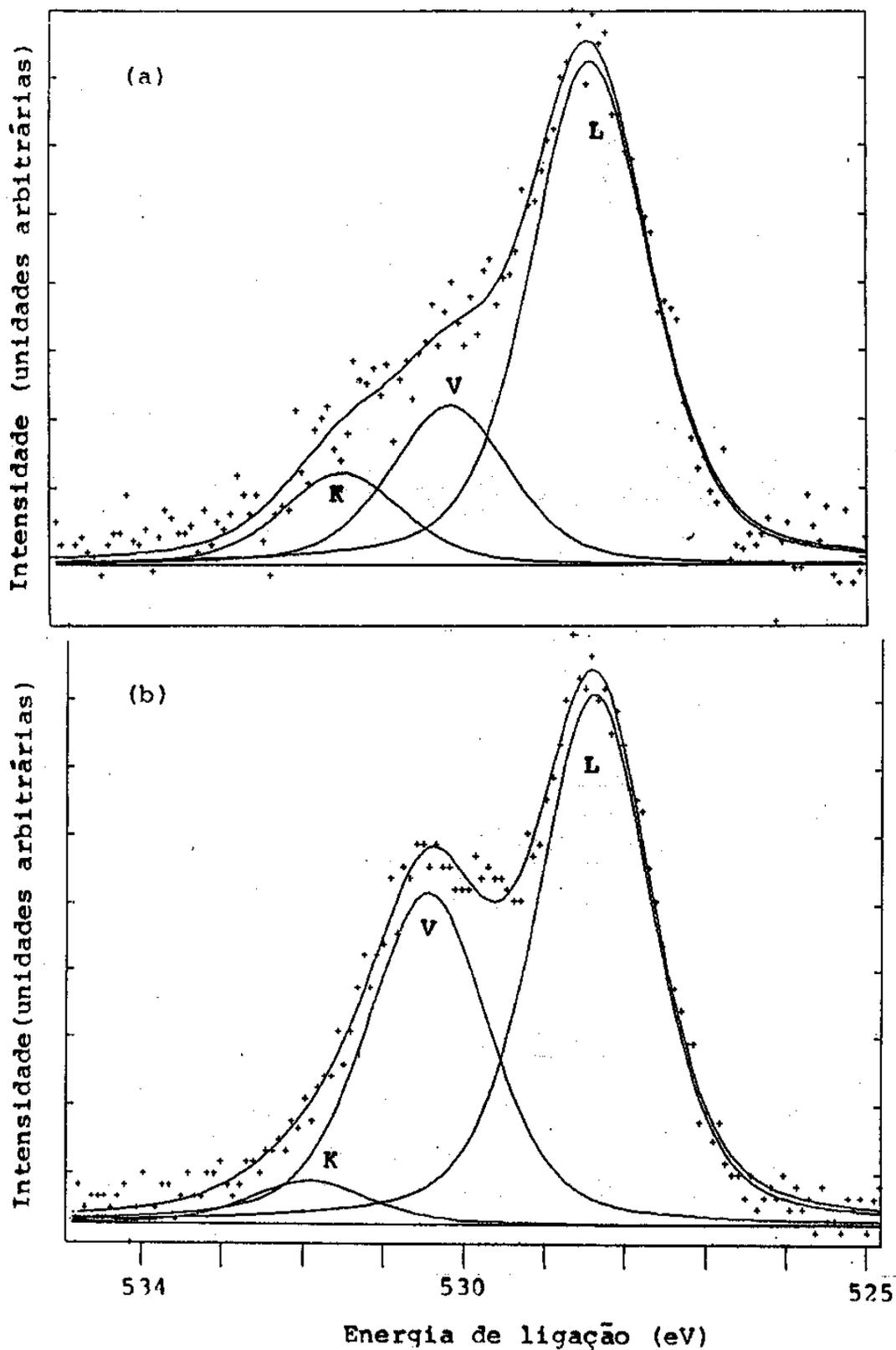


FIGURA IV-16:

Espectros da linha $O1s_{1/2}$ do sistema Ag/Pb:

(a) após a deposição de prata sobre chumbo;

(b) após 80 hs de exposição a O_2 .

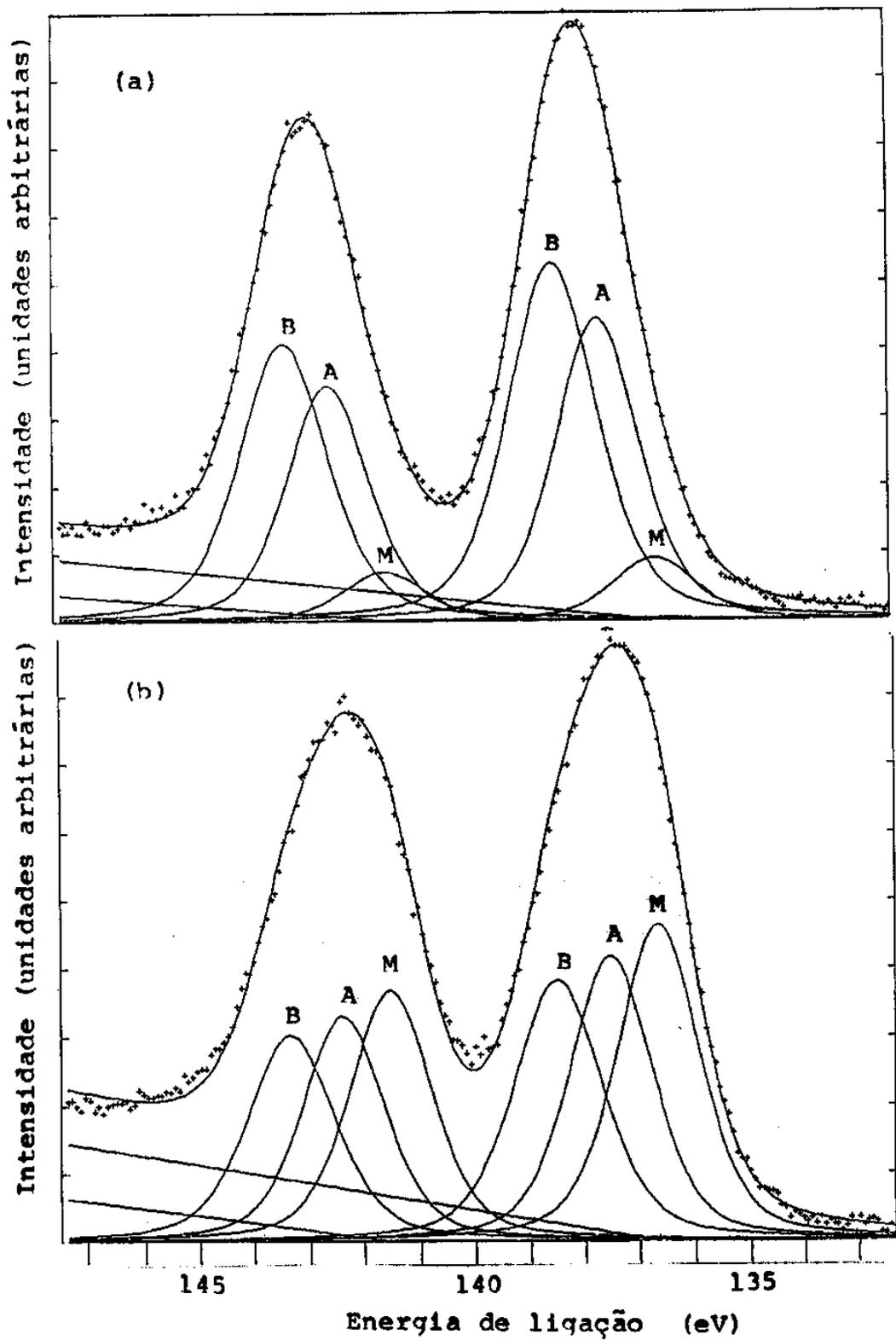


FIGURA IV-17:

Espectros das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ do sistema Ag/Pb:

(a) após 80 hs de exposição a O_2 puro;

(b) após 42 min. de bombardeamento iônico.

M : picos devidos ao chumbo metálico;

A , B : picos devidos aos compostos A e B.

Ângulo γ de coleta de dados = 45° .

mesmos. A sugestão mais razoável é atribuir o pico de maior energia de ligação da linha $O1s_{1/2}$ (pico K) ao oxigênio das moléculas adsorvidas e o pico V a alguma espécie tipo carbonato ou hidróxido de chumbo (conforme discutido na sessão IV.2.1).

Depois da deposição de Ag sobre o substrato de Pb e a caracterização da amostra, a mesma foi exposta a O_2 puro durante 80 hs, a uma pressão igual a 2×10^{-5} Torr. Os espectros das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ e $O1s_{1/2}$ obtidos após a oxidação estão, respectivamente, nas figuras IV-17a e IV-16b. A figura IV-17a mostra o desdobramento de cada uma das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ em um total de três picos: um devido aos elétrons provenientes do chumbo metálico (pico M) e dois devidos ao chumbo oxidado (picos A e B). Os desvios químicos que melhor satisfazem todo o conjunto de espectros $Pb4f$ do sistema Ag/Pb investigado são: $\sim 0,95$ eV (composto A) e $\sim 1,8$ eV (composto B), em relação ao pico de chumbo metálico; e as larguras dos picos : composto A, com largura igual à do pico devido ao chumbo metálico (1,75 eV), enquanto a largura do pico devido ao composto B é cerca de 8% maior. Para determinar as posições dos picos M, A e B, que são os componentes das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$, usou-se como referencial de energia de ligação a linha $Ag3d_{5/2}$. Assim, foram mantidas constantes as separações (em energia) entre cada um dos picos componentes das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ e a linha referencial $Ag3d_{5/2}$, com o objetivo de evitar enganos nas posições dos picos componentes das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$.

Depois da referida oxidação da amostra Ag/Pb procedeu-se à erosão iônica da mesma, intercalada de caracterização do sistema.

A figura IV-17b apresenta o espectro das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ após 42 minutos de bombardeamento iônico. Neste espectro as intensidades dos picos componentes alteraram-se, relativamente aos valores após a oxidação (figura IV-17), da seguinte maneira:

composto A (pico A): - 20%

composto B (pico B): - 40%

Pb composto (pico M): + 330%

Estas variações nas intensidades dos picos componentes das linhas $Pb4f$ são coerentes com a hipótese de que o composto B, provavelmente do tipo carbonato, esteja localizado mais superficialmente na amostra, pois foi o que mais diminuiu com a aplicação de bombardeamento iônico, e, preferencialmente abaixo deste, o óxido de chumbo (composto A), que apresentou uma variação de intensidade menor devido ao bombardeamento iônico aplicado; o sinal do chumbo metálico aumentou, pois os compostos A e B, que o atenuavam, foram parcialmente removidos.

No sistema Ag/Pb investigado a linha $C1s_{1/2}$ apresentou-se essencialmente como nos sistemas Au/Pb.

Semelhantemente à decomposição das linhas espectrais em picos componentes feita nos sistemas Au/Pb, verificamos que o sistema Ag/Pb apresentou a linha $O1s_{1/2}$ tal que pode também ser descrita por três picos componentes. também três picos foram utilizados para compor cada uma das linhas do duplete $Pb4f_{5/2,7/2}$. Verificamos que esta é a descrição com o menor número de picos que ajusta a todos os espectros do sistema Ag/Pb. É coerente com a formação de dois compostos de chumbo oxidado (compostos A e B).

A correlação entre as intensidades dos picos componentes da linha $O1s_{1/2}$ e os picos componentes da linha $Pb4f_{5/2,7/2}$ dos sistemas Au/Pb e Ag/Pb está considerada na seção IV.2.3.

IV.2.3. CORRELAÇÃO ENTRE PICOS COMPONENTES

Procurou-se verificar qual a correlação das intensidades observadas entre os picos componentes do chumbo e os do oxigênio. Utilizou-se, para tanto, um programa que calcula o grau de correlação entre dois quaisquer conjuntos de pontos, desde que ambos tenham igual número de pontos [77-78]: $C \approx 1$ indica boa correlação, $C \approx -1$, boa anticorrelação e $C \approx 0$ ausência de correlação. Aplicou-se este cálculo às intensidades dos sistemas bimetálicos (Au/Pb) e (Ag/Pb) que foram oxidados. A tabela IV-2, abaixo, apresenta os valores de C para as várias combinações que foram testadas na tentativa de identificar os picos K, V e L da linha $O1s$ que estariam correlacionados com os picos A e B das linhas $Pb4f$.

TABELA IV-2

Grau de correlação entre intensidades observadas

Sistemas Au/Pb

Sistema Ag/Pb

$\gamma \downarrow$	Sistemas Au/Pb			Sistema Ag/Pb			
	Pb4f Pico M	Pb4f Pico A	Pb4f Pico B	Pb4f Pico M	Pb4f Pico A	Pb4f Pico B	
Ols Pico L	70°	-0,4	0,7	0,6	-0,7	0,3	0,8
	45°	-0,7	0,6	0,8	-0,7	0,4	0,9
	15°	-0,4	0,9	0,6	-0,9	0,9	0,7
		-	+	+	-	+	+
Ols Pico V	70°	-0,9	-0,1	1	-0,9	-0,5	0,9
	45°	-0,9	-0,3	0,9	-1	-0,2	0,7
	15°	-0,4	0,5	0,9	-0,7	0,8	0,8
		-	0	+	-	0	+
Ols Pico K	70°	-0,9	-0,4	0,3	-0,4	-0,8	0,4
	45°	-0,6	-0,1	0,7	-0,6	-0,4	0,3
	15°	+1	-0,3	0,8	0,8	-0,7	-0,6
		0	-	+	0	-	0

γ : ângulo de coleta de fotoelétrons em relação à normal à superfície da amostra.

A tabela IV-2 apresenta também um resumo sobre a correlação:

+ indica correlação nos três ângulos

- indica anticorrelação nos três ângulos

0 indica correlação em um ângulo, anticorrelação em outro ângulo.

Segundo este resumo, vê-se que ocorre definitivamente correlação entre:

Pb4f (picos A) \leftrightarrow O1s (pico L)

Pb4f (picos B) \leftrightarrow O1s (pico L)

Pb4f (picos B) \leftrightarrow O1s (pico V)

para os sistemas Au/Pb e Ag/Pb.

Anticorrelação existe (tabela IV-2) entre chumbo metálico e os picos L e V da linha O1s_{1/2}:

Pb4f (picos M) \leftrightarrow O1s (pico L)

Pb4f (picos M) \leftrightarrow O1s (pico V)

Isto é coerente com a hipótese apresentada nas seções IV-2.2.1 e IV-2.2.2 de que os picos L e V da linha O1s_{1/2} correspondem a compostos de chumbo (A e B): aumentando a quantidade destes sobre as amostras, o sinal devido ao chumbo metálico (picos M) diminui, pois sofre uma atenuação maior.

A ausência de correlação entre as intensidades devidas ao chumbo metálico (pico M) e O1s_{1/2} (pico K) é coerente com a hipótese de que o pico K da linha O1s_{1/2} é devido ao oxigênio adsorvido sobre as amostras; há os compostos B e A entre o oxigênio adsorvido (pico K) e o chumbo metálico (picos M), de maneira que as intensidades dos picos K e M tem comportamentos independentes.

RESULTADOS (XPS)-II E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentadas informações que foram extraídas dos sistemas bimetálicos Au/Pb e Ag/Pb, obtidas pela técnica XPS. Como poderá ser visto, os resultados apresentam evidências de difusão, com chumbo segregando para a superfície.

V.1. PERMANÊNCIA EM VÁCUO - SISTEMA Au/Pb

Observou-se que nos sistemas Ag/Pb e Au/Pb ocorreu significativa difusão, à temperatura ambiente. Em ambos estes sistemas resultou uma segregação de Pb nas superfícies das amostras. Uma das maneiras de se observar isto é pelas intensidades das linhas espectrais que caracterizam os elementos de uma amostra, intensidades estas medidas a tempos diferentes, depois de se ter feito a deposição de Au (ou Ag) sobre Pb. A tabela V-1 apresenta a razão de intensidades observadas [Após 17 hs em vácuo, à temperatura ambiente / logo após deposição de Au], referente à amostra A (sistema Au/Pb). Estas razões referem-se à coleta de dados tomada sob o ângulo mais rasante em relação à superfície da amostra, que corresponde a $\gamma = 70^\circ$ (figura II-14). Vê-se, pelos valores apresentados na tabela V-1, que houve alteração significativa nas intensidades dos sinais de ouro e de chumbo durante as 17 hs de permanência em vácuo. Houve difusão que resultou no ouro ficar mais para dentro da amostra, enquanto o chumbo segregou à superfície.

TABELA V-1	
	$I_{17 \text{ hs}} / I_{\text{a.d.}}$
Au (4f)	0,47
Pb (4f)	1,81
O (1s)	0,72
C (1s)	0,88

a.d.: logo após deposição de Au sobre Pb

Após as 17 hs de permanência da amostra de Au/Pb em vácuo não se observou qualquer alteração na largura ou na energia de ligação dos picos, exceto nas intensidades dos mesmos, que constam na tabela V-1. Logo, se a difusão que ocorreu durante este intervalo de tempo produziu algum composto em alguma região da amostra, tal composto não chegou a alterar as energias de ligação eletrônicas medidas dos níveis $\text{Pb}4f_{5/2,7/2}$ nem $\text{Au}4f_{5/2,7/2'}$ dentro da sensibilidade do aparelho ($\pm 0,1 \text{ eV}$).

V.2. OXIDAÇÃO E EROSÃO IÔNICA

A aplicação de bombardeamento iônico sobre os sistemas Au/Pb e Ag/Pb, a fim de provocar erosão iônica, e a análise periódica destes sistemas, foi um procedimento que forneceu informações sobre a distribuição em profundidade, de Au e Ag, em cada amostra.

A figura V-1 apresenta as intensidades da linha $\text{Au}4f_{7/2}$ e do pico de chumbo metálico da linha $\text{Pb}4f_{7/2}$ (sistema Au/Pb - amostra A), após os tratamentos dados à amostra, indicados na figura.

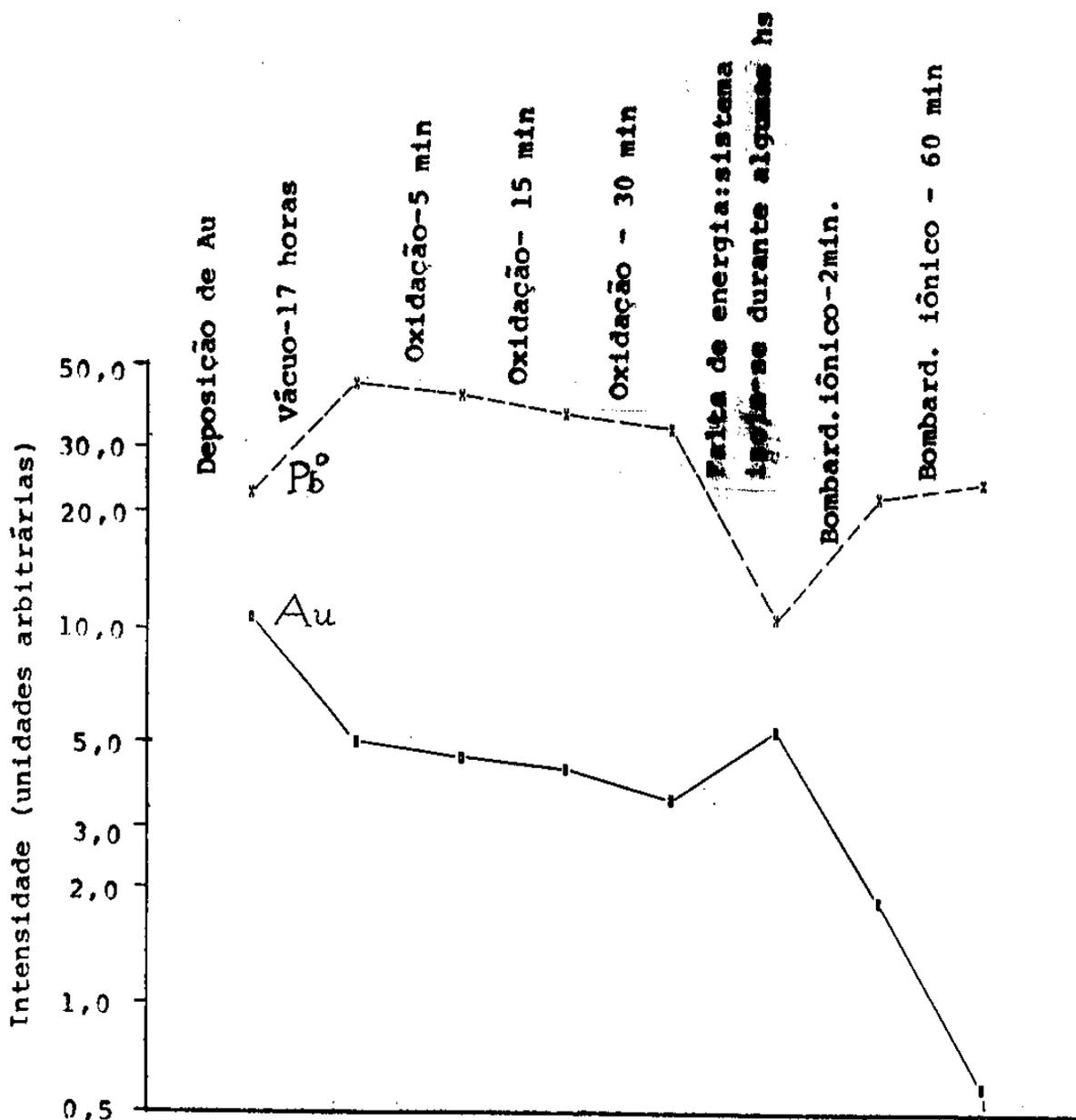


FIGURA V-1:

Intensidades da linha $Au4f_{7/2}$ e do pico de chumbo metálico (Pb^0) da linha $Pb4f_{7/2}$ devidas à amostra A (sistema Au/Pb). Após a deposição de ouro sobre chumbo a amostra foi submetida aos tratamentos indicados na figura. Ângulo de análise, γ , igual a 70° . Note-se que a escala de intensidade é logarítmica.

Vê-se (figura V-1) que após as 17 hs de permanência da amostra em vácuo a intensidade do sinal de ouro caiu à metade e quase dobrou a intensidade do pico devido ao chumbo metálico (Isto evidencia a segregação de chumbo para a superfície). Depois da amostra ter permanecido em vácuo ela foi submetida a várias exposições a oxigênio e ficou também no sistema isolado durante algumas horas (vide figura V-1). Após isto, 2 minutos de erosão iônica provocaram uma redução, no sinal devido ao ouro, a 1/3 da intensidade de antes do bombardeamento e, ao mesmo tempo, a duplicação da intensidade devida ao chumbo metálico. A aplicação de mais 60 minutos de bombardeamento iônico sobre a amostra de Au/Pb reduziu o sinal do ouro a 1/10 do valor inicial e aumentou em apenas 8% a intensidade devida ao chumbo metálico; 30 minutos adicionais de bombardeamento iônico causaram a remoção total do ouro, ou pelo menos uma diminuição na concentração abaixo do nível de sensibilidade de detecção. Conclui-se que neste sistema o ouro estava localizado em uma faixa relativamente superficial da amostra, tendo sido removido durante o tempo de erosão mencionado (figura V-1).

A figura V-2 refere-se ao sistema Ag/Pb. Nela estão apresentados os valores médios, das intensidades coletadas aos três ângulos γ , da linha $Ag3d_{5/2}$ e dos picos de chumbo metálico e de chumbo oxidado (composto A + composto B), após os tratamentos dados à amostra, indicados na figura. A figura V-2 apresenta também as intensidades da linha $Ag3d_{5/2}$, medidas sob os três ângulos γ , após a deposição de Ag sobre o substrato de Pb.

Após a deposição de Ag sobre o substrato de Pb a amostra foi exposta a O_2 . Depois desta exposição observou-se uma redução média

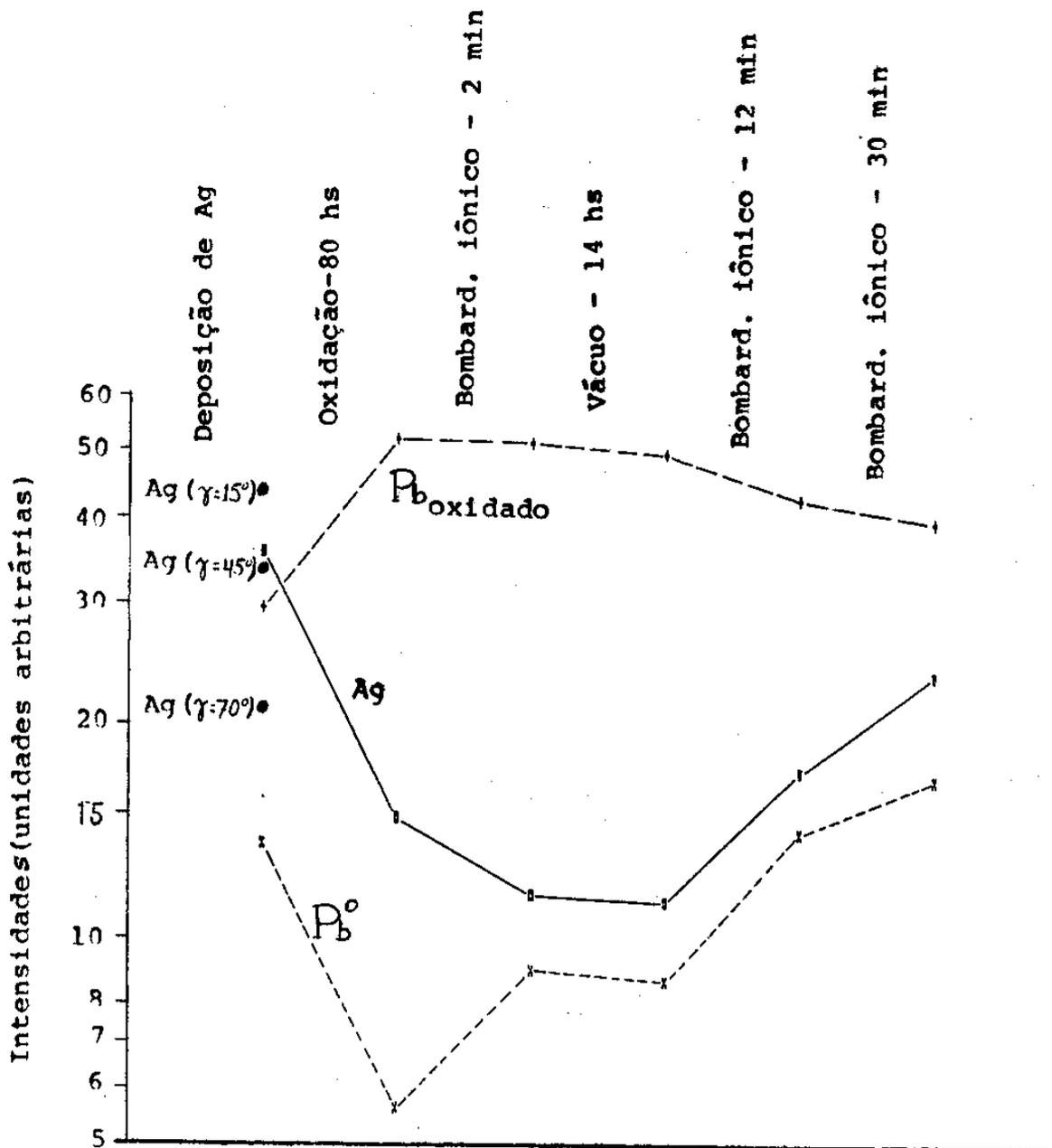


FIGURA V-2:

Intensidades médias, aos três ângulos γ , da linha $Ag3d_{5/2}$ e dos picos de chumbo metálico e de chumbo oxidado da linha $Pb4f_{7/2}$ (pontos conectados pelas linhas) e intensidades da linha $Ag3d_{5/2}$, aos três ângulos γ , depois de depositar-se Ag sobre substrato de Pb. Após a deposição de prata sobre chumbo a amostra foi submetida aos tratamentos indicados na figura.

a cerca de 40% nas intensidades dos picos de chumbo metálico e na linha devida à prata, como se vê na figura V-2. E ocorreu, simultaneamente, aumento das intensidades dos picos devidos ao chumbo oxidado (compostos A e B). A observada diminuição na intensidade do pico de chumbo metálico deve-se à oxidação do chumbo. Quanto à observada diminuição na intensidade da linha $Ag3d_{5/2}$, a causa principal foi a difusão, que resultou na segregação de chumbo para a superfície do filme. Este elemento, segregando para a superfície, e estando, portanto, sobre a prata, quer na forma de chumbo oxidado ou não oxidado, atenua as intensidades da linha $Ag3d$. A diminuição observada nas intensidades da linha $Ag3d$, após exposição a O_2 , evidencia enriquecimento da superfície em chumbo.

Após exposição da amostra a O_2 , aplicou-se bombardeamento iônico, durante 2 minutos. Esta erosão iônica efetuada revela informações sobre a distribuição dos elementos, em profundidade, na amostra. Como se vê na figura V-2, após 2 minutos de bombardeamento iônico observou-se uma redução na intensidade média da linha $Ag3d$ e aumento do pico devido ao chumbo metálico. Esta alteração nas intensidades atesta que, embora a superfície tenha sido enriquecida em chumbo, havia também considerável concentração de prata na região superficial, que foi removida durante apenas 2 minutos de erosão iônica. A remoção da prata da região superficial, que atenuava a intensidade do chumbo metálico, foi o fator responsável para o aumento observado, após os 2 min. de erosão iônica, na intensidade do Pb metálico.

Depois a amostra permaneceu em vácuo durante 14 hs. Observou-se que as intensidades são praticamente as mesmas antes e

após este tempo de permanência em vácuo. Vê-se (figura V-2) que as intensidades da linha Ag3d neste estado da amostra reduziram-se para aproximadamente 1/3 das intensidades observadas logo após a deposição de Ag sobre o substrato. Então, a aplicação de bombardeamento iônico, sobre a amostra, causou aumento nas intensidades devidas à prata e ao chumbo metálico e diminuição nas intensidades devidas aos picos de chumbo oxidado (figura V-2).

Isto evidencia que o elemento Ag, que veio a produzir sinal mais intenso após erosão iônica, estava coberto por algum outro elemento, ou composto. Não tendo sido observados no sistema Ag/Pb outros elementos além de Pb, Ag, O e C, conclui-se que sobre a quantidade de Ag que veio a revelar-se, após a aplicação de bombardeamento iônico, havia uma cobertura de Pb ou algum composto deste elemento.

A comparação entre as figuras V-1 e V-2 mostra que 1 hora de bombardeamento iônico foi suficiente para remover o ouro do sistema Au/Pb, enquanto bombardeamento iônico sobre o sistema Ag/Pb durante 3/4 de hora foi o suficiente apenas para evidenciar que há ainda muita prata na amostra (As taxas de erosão de Ag e de Au são da mesma ordem de grandeza [79]). Deve-se, entretanto, notar que foram diferentes as quantidades dos elementos depositados nos dois sistemas (Au \sim 1,5 monocamadas e Ag \sim 10 monocamadas). Também o tempo de oxidação do sistema Au/Pb (50 min.) foi menor que do sistema Ag/Pb (80 hs), antes de se proceder à erosão iônica.

V.3. DISTRIBUIÇÃO ANGULAR DAS INTENSIDADES

A observação de fotoelétrons a diferentes ângulos, em relação à normal à superfície de uma amostra, permite variar a sensibilidade da análise em função da profundidade na amostra, pois a profundidade de escape eletrônica (expressão II-9) é proporcional a $(\cos \gamma)$ (vide figura II-14).

Vê-se, na figura V-2, que as intensidades devidas ao sinal de prata, coletadas após a deposição de Ag sobre o substrato de Pb, apresentam o maior valor para o caso em que os fotoelétrons foram coletados mais perpendicularmente à amostra ($\gamma = 15^\circ$) e a menor intensidade para o caso em que a coleta de fotoelétrons foi feita mais rasantemente em relação à superfície ($\gamma = 70^\circ$). Esta distribuição angular de intensidades foi a tipicamente observada no sistema Ag/Pb, também após os vários tratamentos dados à amostra, indicados na figura V-2. Tal distribuição de intensidades caracteriza uma situação na qual o elemento que foi depositado (Ag) não está localizado na superfície da amostra, mas principalmente mais profundamente. Logo, a prata estava coberta por chumbo, ou óxidos ou outros compostos de chumbo, que atenuavam o sinal devido à prata.

As maiores atenuações, devidas a uma cobertura, ocorrem para os ângulos mais rasantes, o que fez a intensidade da linha Ag3d ser a menor para $\gamma = 70^\circ$, nos vários estados da amostra, apresentados na figura V-2.

Devido à distribuição angular das intensidades das linhas Ag3d, após a deposição de Ag sobre Pb, conclui-se que no intervalo de tempo transcorrido durante o acúmulo de dados (~ 1 h), e mesmo

durante a própria deposição de Ag sobre Pb, ocorreu difusão, cujo resultado foi de enriquecimento da região superficial em chumbo.

Após o bombardeamento iônico durante 12 min. (figura V-2) observou-se aumento nos sinais de Ag, aos três ângulos. A erosão iônica foi removendo o chumbo, ou compostos deste, de sobre a prata, vindo a aumentar as intensidades deste elemento, mas mantendo semelhante distribuição angular de intensidades, sendo a de menor intensidade a $\gamma = 70^\circ$. O aumento do sinal de Ag, em decorrência da aplicação de bombardeamento iônico, e a distribuição angular das intensidades Ag3d, evidenciam a segregação de Pb à superfície no sistema Ag/Pb.

V.4. DISCUSSÃO

V.4.1. COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL

Assim como nós observamos também há evidências reportadas [80-82] de que quando deposita-se prata sobre chumbo, estando o substrato (Pb) à temperatura ambiente, ocorre difusão intensa, resultando chumbo na superfície.

Rawlings e Dobson [80] depositaram o equivalente a uma camada de ~ 10 nm de Ag sobre um monocristal de Pb(111), a uma taxa de 10 nm/min, à temperatura ambiente. Medidas tomadas quase simultaneamente pelas técnicas LEED, RHEED e AES mostraram que a prata depositada cresceu epitaxialmente em forma de camadas contínuas, tendo na superfície, em equilíbrio, uma monocamada de átomos de Pb. Os autores do trabalho concluíram que o crescimento do filme, decorrente da deposição de Ag sobre Pb, ocorreu

acompanhado da difusão de átomos de chumbo através do filme, que difundiram para a superfície.

Chen e Sansalone [81] fizeram uma investigação usando a técnica AES para análise de uma amostra de Pb(111) sobre a qual foi crescida, epitaxialmente, uma camada de prata, de até 1 μm de espessura, a temperatura ambiente. Verificaram que ocorria difusão constante de chumbo para a superfície até formar-se aproximadamente uma monocamada deste elemento, na interface sólido/vácuo, que foi a composição de equilíbrio apresentada pela amostra. Ao aplicarem bombardeamento iônico sobre o sistema, inicialmente em equilíbrio, o sinal devido ao chumbo diminuía e imediatamente após a suspensão do bombardeamento o sinal de chumbo começava a aumentar novamente. Isto teria ocorrido graças à existência de uma concentração baixa de Pb no filme de Ag e teria sido a fonte do restabelecimento rápido da monocamada de Pb superficial [82].

Os mesmos autores investigaram [81] também a disposição inversa ($\sim 1000 \text{ \AA}$ de Pb sobre substrato de Ag(111)). Aí foi constatado que a superfície consistia de um monocristal de Pb(111), sem apresentar átomos do substrato na superfície. A difusão rápida de átomos de chumbo, no caso em que depositou-se prata sobre chumbo, foi atribuída aos caminhos fáceis através dos contornos dos grãos do filme.

O entendimento teórico de um perfil observado de concentração dos elementos, em função da profundidade, relativo a uma amostra que consiste de um substrato sobre o qual depositou-se outro elemento, requer a consideração de vários aspectos.

A composição de equilíbrio será alcançada, naturalmente, quando os átomos e moléculas atingirem a distribuição de menor energia possível para o sistema. O alcance de tal estado de equilíbrio depende diretamente da difusão que os átomos, ou íons, tenham e da formação de compostos químicos que venham a ocorrer, por exemplo, nas interfaces sólido/vácuo, ou depositado/substrato. A composição da superfície depende fortemente da minimização da energia superficial da amostra [83]. Esta pode ser descrita em termos do calor de sublimação dos elementos [84]. De uma maneira geral, o elemento que apresenta o menor calor de sublimação apresenta a menor energia superficial. A composição esperada para a superfície é, portanto, do elemento que apresenta o menor calor de sublimação.

Observamos que nos sistemas Ag/Pb e Au/Pb houve forte difusão que resultou na segregação de Pb na superfície. Nestes sistemas o chumbo é o elemento que apresenta o menor calor de sublimação (vide tabela V-2), o que teria favorecido a sua presença na superfície destes sistemas bimetálicos, por minimizar a energia superficial.

TABELA V-2	
ELEMENTO	CALOR DE SUBLIMAÇÃO (Kcal/mol)
Au	81,8
Ag	60,7
Pb	42,4

V.4.2. OXIDAÇÃO

A oxidação dos sistemas Au/Pb e Ag/Pb que investigamos apresenta semelhança com a oxidação do chumbo puro. Isto porque a afinidade para o chumbo oxidar é muito maior que a da prata, como pode ser concluído pelos calores de formação dos óxidos (tabela V-3). enquanto o ouro não oxida, à temperatura ambiente, com oxigênio molecular, A presença do elemento depositado (Au ou Ag), sobre o substrato de chumbo, constitui muito mais uma barreira para o contato entre o chumbo e o oxigênio do que um concorrente, no que se refere à oxidação.

Devido a exposição dos sistemas Au/Pb e Ag/Pb a oxigênio molecular puro verificamos que o chumbo oxidou (seções IV.2.2.1 e IV.2.2.2).

Procurando oxidar amostras de ouro, vários grupos tem empregado métodos de oxidação diferentes. Uns [85-86] tem apresentado resultados que, segundo os autores, evidenciariam a oxidação do ouro. Outros [9,10] tem chegado a resultado oposto. É interessante, neste sentido, o trabalho de Canning e colaboradores [9]. Usando as técnicas AES, XPS e TDS eles não detetaram a existência de qualquer oxigênio adsorvido sobre uma amostra de ouro puro, após exposição da mesma a pressões parciais de oxigênio molecular entre 10^{-6} - 10^{-3} Torr durante 1 h, à temperatura ambiente. Eles detetaram cotovelos nas linhas Au4f, com desvio químico em torno de +1,4 eV, em decorrência da exposição de ouro puro a oxigênio, quando a amostra estava à temperatura ambiente, mas próximo à mesma havia um filamento de platina mantido a 1400 K.

TABELA V-3

Os calores de formação ΔH_f° da substância a partir de seus elementos a 25°C, em kcal/g.mol

Composto	ΔH_f°
Au_2O_3	19,3
Ag_2O	-7,31
Ag_2O_2	-6,3
Ag_2CO_3	-120,97
PbO vermelho	-52,50
amarelo	-52,07
PbO_2	-66,12
Pb_2O	-51,2
$Pb(OH)_2$	-123,0
$PbCO_3$	-167,3
$PbCO_2 \cdot PbO$	-220,0
$PbCO_3 \cdot 2PbO$	-273

Explicaram que o desvio químico observado nos níveis Au4f tenha sido devido ao oxigênio atômico que reagiu com ouro e formou um óxido superficial. Segundo os autores, este teria sido um óxido superficial apenas, estabilizado pela superfície, visto que a camada de óxido não crescia além de uma certa quantidade. T. Dickinson e outros [87] tem oxidado ouro por processos eletroquímicos e analisado as amostras pela técnica XPS. As espécies obtidas teriam sido Au_2O_3 , com desvio químico nos níveis Au4f igual a + 1,9 eV, e $Au(OH)_3$. Também espécies de ouro oxidado

tem sido obtidas pela exposição de ouro a oxigênio em descarga com microondas [88], ou por sputtering DC reativo [89-90]. Canning e colaboradores concluíram que o óxido fortemente ligado sobre ouro, reportado por vários pesquisadores [9], deve ser atribuído provavelmente a SiO_2 , a partir do Si residual no ouro, que segrega para a superfície, principalmente quando a amostra é aquecida. Também Pireaux e colaboradores [10] chegaram a resultado semelhante ao exporem ouro a oxigênio molecular puro, as experiências tendo sido feitas a várias temperaturas, entre 100 e 800 K; expuseram as amostras a O_2 puro, a pressões na faixa de 10^{-10} a 10^{-5} Torr, durante aproximadamente 10 minutos; usando as técnicas EELS de alta resolução, AES e XPS concluíram que as superfícies de Au(110) e Au(111) não adsorvem oxigênio, desde que não haja contaminantes (Si é comum) na amostra.

A exposição de prata a oxigênio, em temperatura ambiente, pode produzir um filme de óxido de prata de até ~ 15 angstroms de espessura, mas a partir daí a taxa de crescimento observada tem sido quase nula [91]. Tem sido identificados dois óxidos de prata: Ag_2O e AgO , com energias de ligação do nível $\text{Ag}3d_{5/2}$ como mostrado na figura V-3.

De uma maneira geral a adsorção de oxigênio sobre prata ocorre fracamente. Tem sido identificadas espécies de oxigênio adsorvidas sobre amostras de prata, em função do plano cristalográfico que a superfície apresenta, da temperatura e da pressão de O_2 [92-94 e refs. nestas contidas]. Quando uma superfície de prata exhibe vários planos cristalográficos, a coberturas inferiores a 10^{13} moléc/cm² predomina provavelmente a adsorção sobre defeitos. Com coberturas de oxigênio maiores as

superfícies que vão ficando as últimas para serem cobertas seriam, em sua maior parte, Ag(111), que são menos reativas com O₂ que os planos Ag(110) [93]. Tem sido também observado que átomos de oxigênio podem penetrar através da superfície e formar uma espécie sub-superficial não reativa [94]. Vê-se, portanto, que enquanto o Au é inerte frente a presença de O₂, a prata não é.

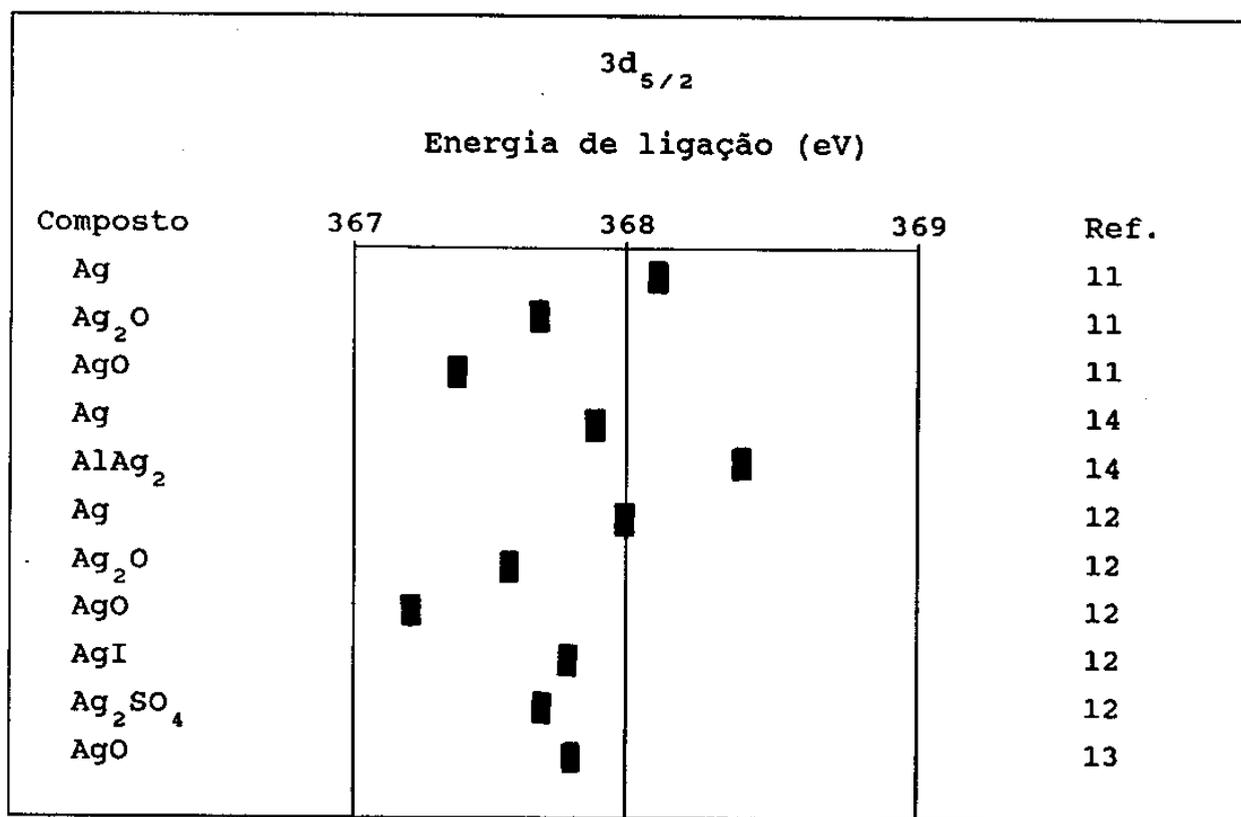


FIGURA V-3:

A energia de ligação da linha Ag3d_{5/2} em diversos compostos de Ag.

Embora possa haver a formação espontânea de óxidos de prata, os óxidos de chumbo são favorecidos por apresentarem calores de formação menores por aproximadamente uma ordem de grandeza (tabela V-3). Os óxidos de prata podem apresentar desvios nos níveis de energia $3d_{3/2,5/2}$ de décimos de elétron-volt, em relação aos níveis da prata não oxidada (figura V-3). Por isso, se uma linha Ag3d é constituída por um pico dominante devido à prata não oxidada e um outro pico relativamente pouco intenso devido ao óxido de prata, tal situação estaria perto do limite de resolução da técnica para identificar o componente minoritário da linha Ag3d. Todavia, a reprodutibilidade que observamos na largura das linhas Ag3d, em todos os espectros obtidos do sistema Ag/Pb, indica que provavelmente o elemento Ag, neste sistema bimetálico, não oxidou; não foi constatado nenhum alargamento das linhas Ag3d, ou algum ombro, que pudesse ser interpretado como sendo devido à prata oxidada.

Finalmente, conclui-se que a oxidação de chumbo no sistema Ag/Pb foi favorecida amplamente por um fator cinético: a acentuada difusão que resultou em a amostra apresentar chumbo na superfície que, em atmosfera oxidante, oxidou.

CAPÍTULO VI
ANÁLISE POR AES

VI.1. INSTRUMENTO UTILIZADO

VI.1.1. Partes componentes

O equipamento utilizado ,de um andar ,dispõe de: câmara de amostras, sistema de vácuo, canhão de elétrons, analisador de energia cinética de elétrons, canhão de íons para fazer erosão iônica das amostras, evaporador térmico, sistema de dosagem de gases puros (CO , O_2 , Ar , H_2O) com alta precisão de fluxo e um espectrômetro de massas quadrupolar (modelo UTI100c) para análise dos gases residuais da câmara .

A figura VI-1 mostra a câmara de amostras, com 65,3 litros de volume. As amostras são montadas sobre um manipulador de alta precisão, que permite movimento nas direções x, y e z, e angular, em torno de z.

a)- sistema de vácuo

O bombeamento do sistema faz-se com uma bomba iônica, com velocidade de bombeamento de 240 l/seg, e uma bomba de sublimação de titânio. O pré-vácuo obtém-se através de uma bomba mecânica, munida de uma armadilha refrigerada com nitrogênio líquido; e uma bomba de criossorção de zeolite.

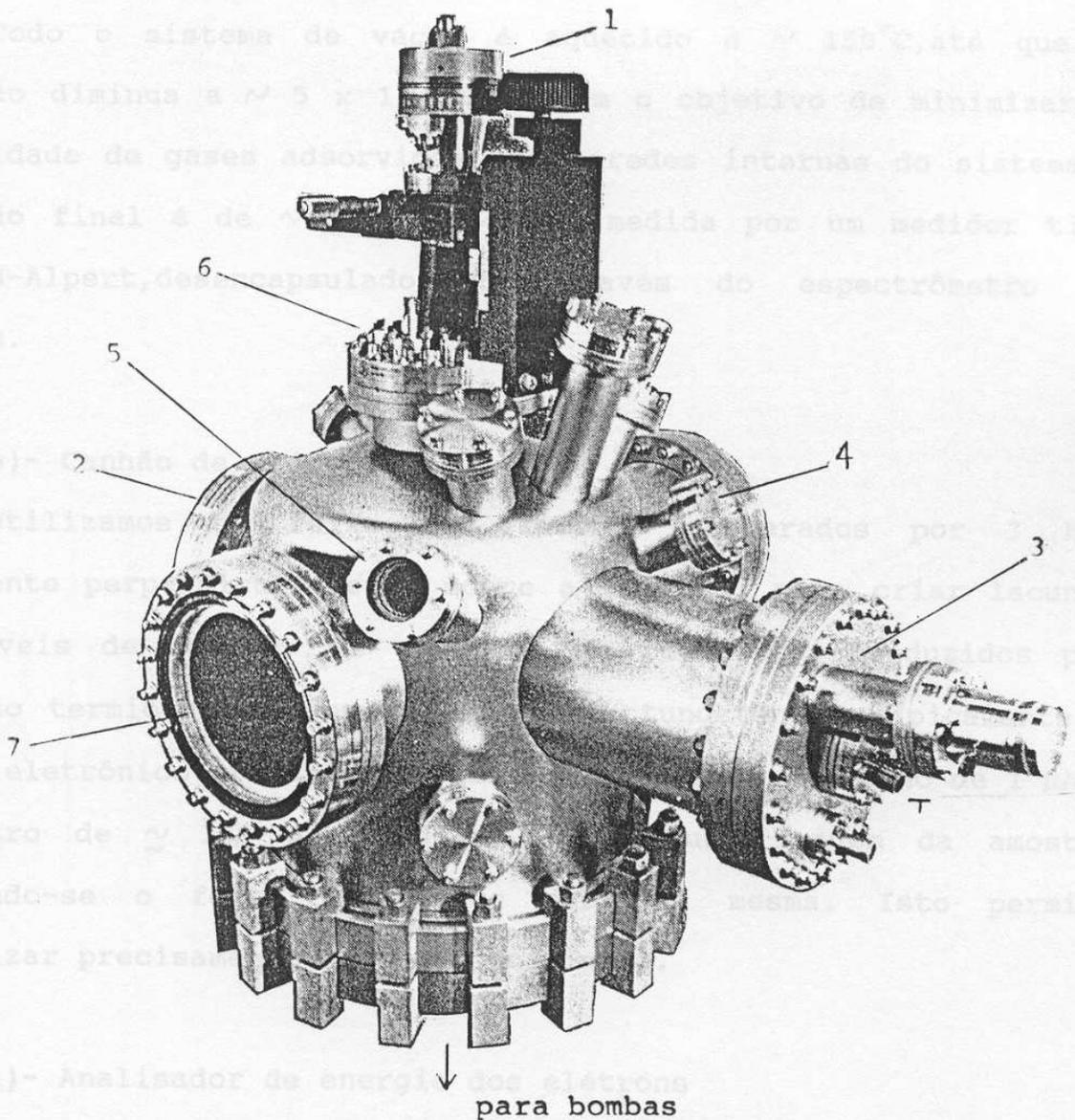


FIGURA VI-1:

A câmara de amostras da técnica AES.

- 1 - manipulador de precisão;
- 2 - flange-suporte do espectrômetro de massas;
- 3 - flange-suporte do canhão de elétrons;
- 4 - janela onde foi instalado canhão de íons;
- 5 - janela onde foi instalado evaporador térmico;
- 6 - passadores p/ aquecimento da amostra e termopar;
- 7 - janela para observação.

Todo o sistema de vácuo é aquecido a $\sim 150^{\circ}\text{C}$, até que a pressão diminua a $\sim 5 \times 10^{-7}$ Torr, com o objetivo de minimizar a quantidade de gases adsorvidos nas paredes internas do sistema. A pressão final é de $\sim 2 \times 10^{-10}$ Torr, medida por um medidor tipo Bayard-Alpert, desencapsulado ou através do espectrômetro de massas.

b)- Canhão de elétrons

Utilizamos um feixe de elétrons acelerados por 3 kV, incidente perpendicularmente sobre a amostra, para criar lacunas em níveis de caroço. Os elétrons do feixe são produzidos por emissão termiônica de um filamento de tungstênio. Tipicamente o feixe eletrônico primário apresenta intensidade em torno de $1 \mu\text{A}$ e diâmetro de $\approx 100 \mu\text{m}$. Pode-se compor uma imagem da amostra varrendo-se o feixe eletrônico sobre a mesma. Isto permite localizar precisamente a região analisada.

c)- Analisador de energia dos elétrons

O analisador é do tipo Espelho Eletrostático Cilíndrico [95], frequentemente denominado de CMA, que deriva de "Cylindrical Mirror Analyser"; está esquematizado na figura VI-2. O cilindro interno, indicado na figura por A, cujo raio é r_a , é mantido aterrado, enquanto ao externo, B, de raio r_b , aplica-se um potencial V, negativo. Para se varrer um intervalo de energia dos elétrons varia-se o potencial V.

O canhão de elétrons e a região de incidência do feixe eletrônico primário sobre a amostra (região 0) são coaxiais com os cilindros A e B.

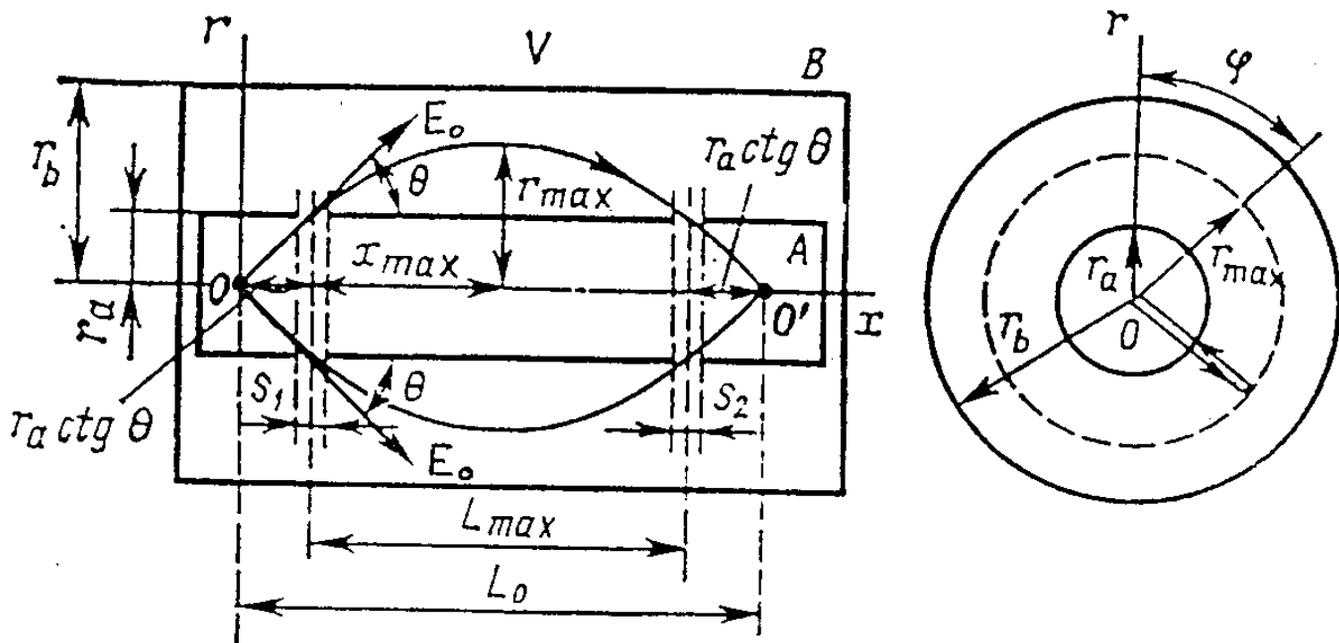


FIGURA VI-2:

Esquema do analisador tipo Espelho Eletrostático Cilíndrico (CMA).

Os elétrons com energia E_0 , que entram no analisador através da fenda S_1 , são focalizados em O' , onde são coletados.

Cada elétron com certa energia cinética E_0 , proveniente da região O da amostra (figura VI-2), que entra no campo elétrico entre os cilindros A e B, descreve uma trajetória curvilínea plana, simétrica em relação ao máximo. Devido à simetria axial existente, todos os ângulos ϕ são equivalentes. Assim, todos os elétrons com determinada energia cinética E_0 e o mesmo ângulo de entrada, θ , são focalizados sobre o eixo x em O', onde serão coletados. Quando $\theta = 42^\circ$ obtém-se focalização de primeira ordem. Entretanto, na prática, o ângulo de aceitação no espectrômetro compreende $36^\circ < \theta < 48^\circ$ e $0 < \phi \leq 2\pi$. Desta maneira o analisador é um filtro passa-banda, permitindo que os elétrons cuja energia esteja dentro de certa faixa alcancem o detetor. A resolução em energia ($\Delta E / E$) é aproximadamente igual a 0,30%. A transmissão é proporcional à energia cinética dos elétrons analisados.

d)- Sistema de detecção de elétrons

Se I_p é a corrente eletrônica do feixe primário, observa-se corrente devida aos elétrons Auger, proveniente de um sólido, tipicamente da ordem de $I_p \times 10^{-5}$ (A corrente de fundo consiste principalmente de elétrons primários que foram espalhados pela amostra, onde passaram por colisões inelásticas). A corrente retroespalhada total, com energia eletrônica acima de 50 eV é tipicamente 30% da corrente do feixe primário.

A coleta dos espectros fez-se na forma derivada ($E \, dI/dE$), onde E denota a energia eletrônica e I a corrente de elétrons transmitidos pelo analisador. Como a corrente de fundo varia lentamente em função da energia e as linhas Auger apresentam

variações abruptas, ao se derivar a intensidade em relação à energia tem-se um sinal mais pronunciado. A diferenciação é feita eletronicamente, aplicando-se uma modulação ao potencial defletor do analisador e utilizando-se um amplificador lock-in, sintonizado na frequência fundamental, como esquematizado na figura VI-3.

A modulação aplicada foi da forma $k \sin wt$. A expansão, em série de Taylor, para a corrente I , medida no detetor, dá que

$$I (V + k \sin wt) = I_0 + k \sin wt \left(\frac{dI}{dV} \right) + \frac{k^2 \sin^2 wt}{2!} \left(\frac{d^2 I}{dV^2} \right) + \dots \quad (\text{VI-1})$$

onde V é o potencial aplicado ao analisador e varia ao varrer um intervalo em energia.

Visto que a energia cinética dos elétrons que são transmitidos pelo analisador é proporcional ao potencial- V , tem-se que a expressão (VI-1) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$I(E) \propto I_0 + \left(\frac{dI}{dE} \right) k \sin wt + \left(\frac{d^2 I}{dE^2} \right) \frac{k^2}{2!} \sin^2 wt + \dots \quad (\text{VI-2})$$

Pela relação trigonométrica

$$\sin^2 wt = \frac{1}{2} \left(1 - \cos 2wt \right) \quad (\text{VI-3})$$

a expressão VI-2 torna-se

$$I(E) \propto I_0 + \Delta I, \text{ sendo}$$

$$\Delta I = \left(\frac{dI}{dE} \right) k \sin wt + \left(\frac{d^2 I}{dE^2} \right) \frac{k^2}{4} + \\ + \frac{d^2 I}{dE^2} \frac{k^2}{4} \cos 2wt + \dots \quad (\text{VI-4})$$

Na prática usa-se um amplificador "lock-in" sintonizado na frequência fundamental w para derivar eletronicamente o sinal.

O sinal com frequência w produz, assim, diretamente a intensidade proporcional a (dI / dE) . O sinal efetivamente observado é proporcional a $(E dI/dE)$ devido a transmissão do analisador ser proporcional à energia dos elétrons. Nas análises onde alta resolução era necessária, por exemplo, para verificação de possível alteração da estrutura da linha, empregou-se modulação igual a 1,1 V pico-a-pico. Nas análises que tiveram o objetivo de quantificar os elementos químicos presentes, aumentou-se a sensibilidade usando-se modulação igual a 2,6 V pico-a-pico.

VI.2. LINHAS ESPECTRAIS UTILIZADAS

A figura VI-4 apresenta espectros Auger, obtidos em forma derivada. Na figura VI.4a o espectro é de um cristal de Sn puro (99,9999%); este elemento apresenta uma região de picos, sendo as excursões mais intensas devidas às transições Auger $M_{5}N_{45}N_{45}'$, denotadas também por Sn₄₂₇ (o número 427 se refere à energia

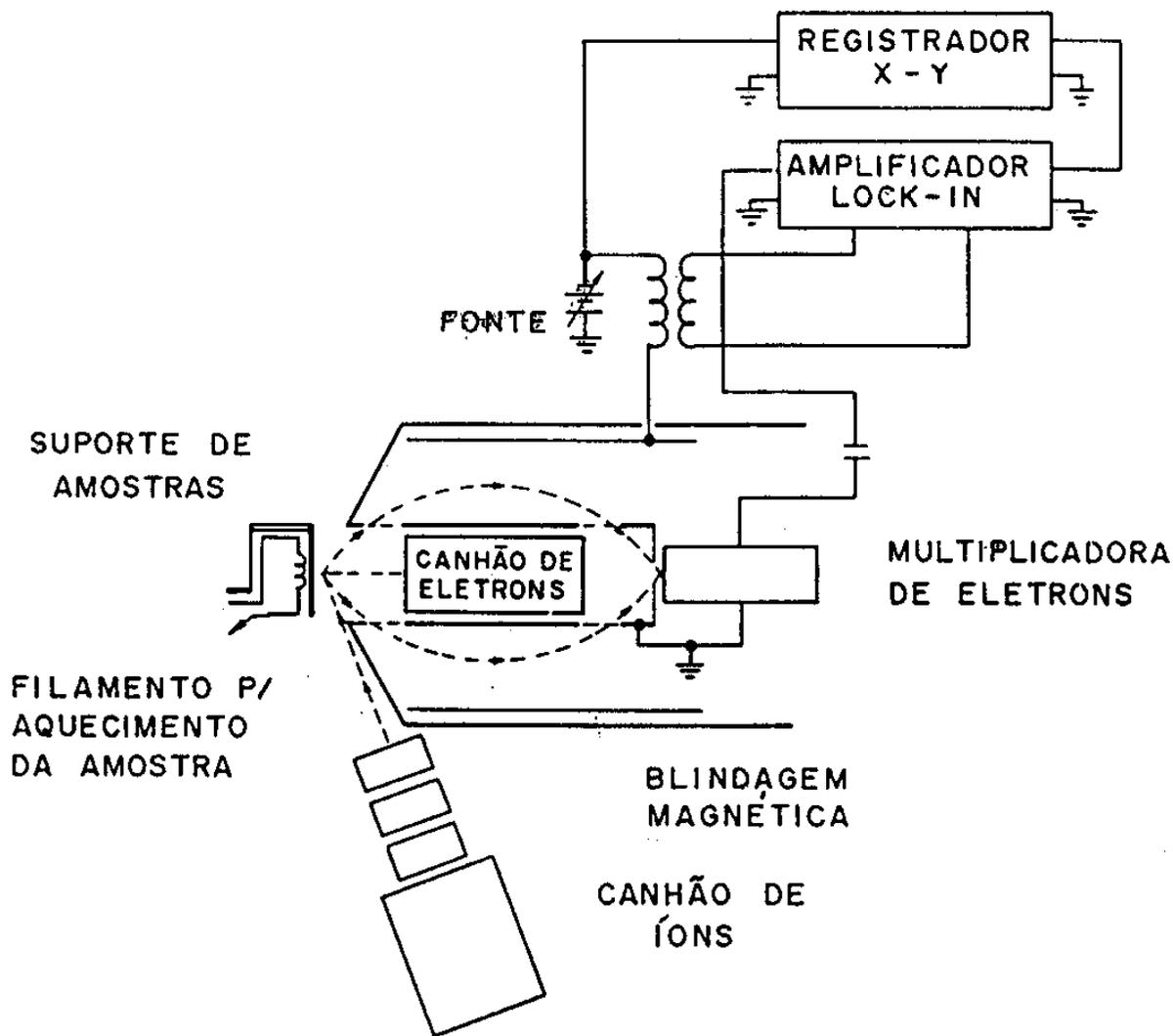


FIGURA VI-3:

Esquema do equipamento para análise por AES.

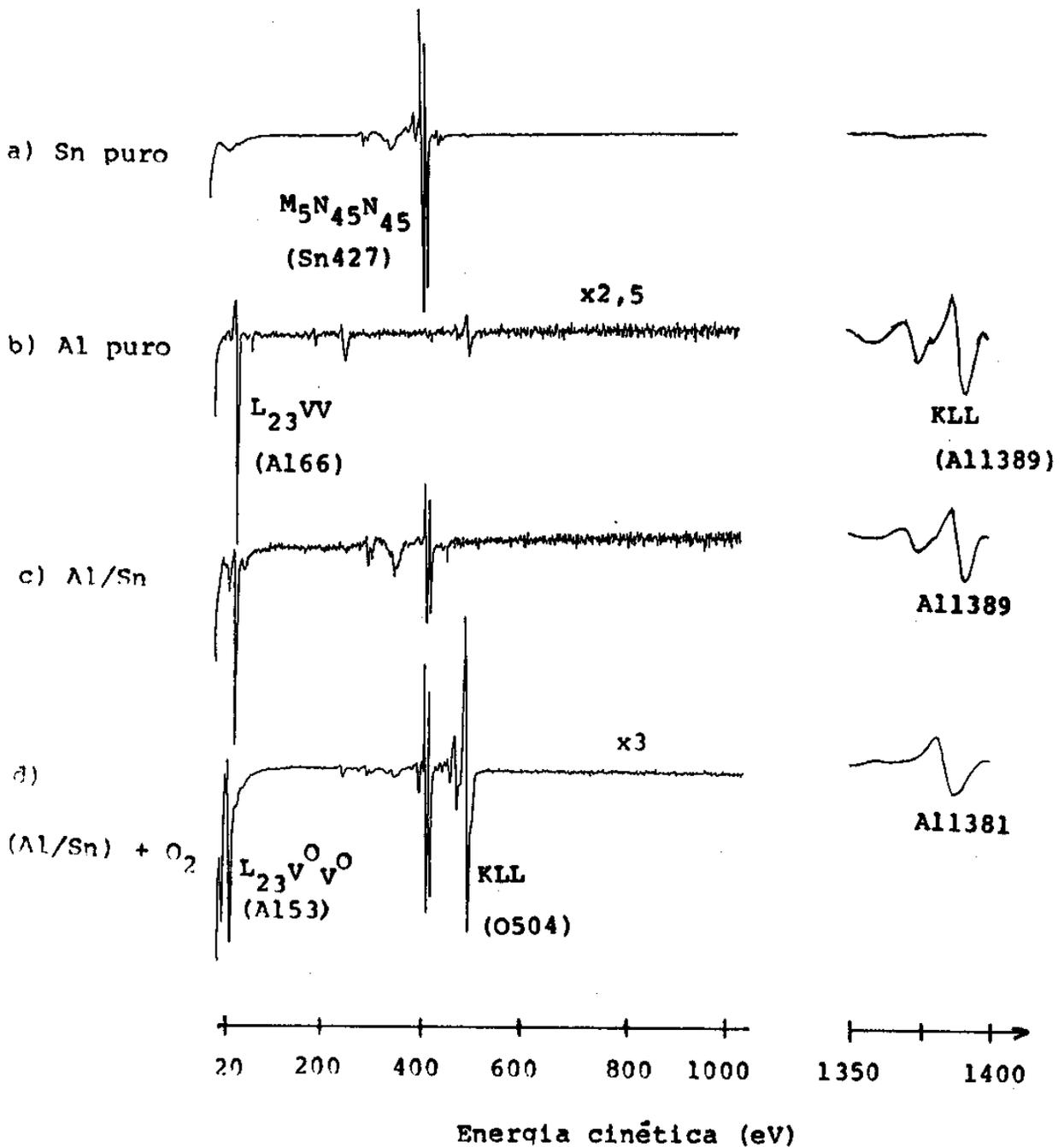


FIGURA VI-4:

Espectros Auger de : (a) Sn puro, (b) Al puro, (c) Al/Sn e (d) (Al/Sn) que foi exposto a O₂ puro. As principais transições Auger, indicadas na figura, foram utilizadas na descrição dos sistemas Al/Sn.

da excursão negativa mais intensa). A figura VI-4b apresenta espectro de uma amostra de Al policristalino puro (99,9%). Este elemento apresenta duas regiões espectrais de interesse, sendo as transições L_3M_{23} M_{23} e $KL_{23}L_{23}$ as mais intensas em cada região e são designadas, respectivamente, de Al₆₆ e Al₁₃₈₉ (pela energia da excursão negativa do pico). A figura VI-4c mostra o espectro de um sistema bimetalico Al/Sn - um cristal de Sn sobre o qual depositou-se Al; a quantidade de Al depositado, medido pela intensidade da linha Al₁₃₈₉ foi tal que $[\text{Al}_{1389} / \text{Al}_{1389} \text{ de "bulk" }] = 0,9$; e a figura VI-4d, após exposição da amostra bimetalica a O₂ puro.

A tabela VI-1 apresenta os valores dos comprimentos de atenuação, Λ (expressão II-11), e dos coeficientes de atenuação, f (expressão II-8), para as linhas Sn₄₂₇, Al₆₆ e Al₁₃₈₉.

TABELA VI-1

Os comprimentos de atenuação (Λ), dados em números de monocamadas atômicas, e os fatores de atenuação (f), para Al e Sn

Λ		f	
Λ_{427}^{Sn}	5,6	f_{427}^{Sn}	0,785
Λ_{427}^{Al}	5,1	f_{427}^{Al}	0,77
Λ_{1389}^{Al}	9,3	f_{1389}^{Al}	0,86
Λ_{1389}^{Sn}	10,0	f_{1389}^{Sn}	0,87
Λ_{66}^{Al}	2,1	f_{66}^{Al}	0,53
Λ_{66}^{Sn}	2,3	f_{66}^{Sn}	0,56

O indice inferior corresponde à energia cinética dos elétrons em consideração, enquanto o superior identifica o material que atenua o feixe dos elétrons.

Como se vê pela Tabela VI-1, os elétrons Al₆₆ e Al₁₃₈₉ apresentam energias cinéticas tais que o comprimento de atenuação dos últimos é aproximadamente quatro vezes maior que dos primeiros. Logo, uma monocamada de Al, ou um número pequeno de monocamadas, apresenta as intensidades Al₆₆ e Al₁₃₈₉ com valores (normalizados em relação às intensidades de "bulk") que são significativamente diferentes entre si, como pode ser visto na tabela VI-2. Esta apresenta a fração do sinal Auger que é devida à primeira, às duas ou às tres monocamadas mais externas de uma amostra, de Al ou Sn, relativamente à intensidade do sinal de "bulk", do mesmo elemento.

TABELA VI-2

m (n ^o de monocamadas)	Amostra de Sn Intens. Sn ₄₂₇	Amostra de Al	
		Intens. Al ₆₆	Intens. Al ₁₃₈₉
1	0,22	0,47	0,14
2	0,38	0,72	0,26
3	0,52	0,85	0,36
m > 3	1,00	1,00	1,00

Assim, as linhas Al₆₆ e Al₁₃₈₉ fornecem informações tanto quanto complementares, por representarem, respectivamente, uma camada mais fina e mais espessa, do Al.

VI.2.1. DETERMINAÇÃO DAS INTENSIDADES AES

Enquanto os sistemas Al/Sn não foram expostos a O_2 , observou-se que as formas dos espectros das linhas Al₆₆, Al₁₃₈₉ e Sn₄₂₇, que foram utilizadas na descrição dos sistemas, mantiveram-se essencialmente inalteradas. As diferentes quantidades de Al depositado sobre o cristal de Sn, nas experiências independentes realizadas, proporcionaram apenas diferentes intensidades das linhas, mas não alteração da forma dos espectros. Isto permitiu tomar as distâncias pico-a-pico como correspondentes às intensidades espectrais (Sn₄₂₇, Al₆₆, ou Al₁₃₈₉).

Consideremos alguns fenômenos que poderiam ter influenciado nas intensidades observadas. Fenômenos estes não decorrentes do método de se determinar as intensidades (distância pico-a-pico, nos espectros em modo derivado), mas que, em tese, poderiam ter afetado as intensidades observadas mesmo se estas tivessem sido tomadas dos espectros em modo integral.

Pode ocorrer espalhamento de elétrons Auger através da amostra, em certas direções [96-97]. Porém, devido ao espectrômetro usado nas experiências - tipo espelho cilíndrico (CMA) - as intensidades observadas resultam dos elétrons coletados sob um ângulo sólido grande, pois compreenderam uma faixa de ângulos $0 < \phi \leq 2\pi$ e $36^\circ < \theta < 48^\circ$ (seção VI.1.1). Assim sendo, observa-se também uma média do espalhamento dos elétrons Auger. Logo, as intensidades observadas correspondem, na prática, ao valor médio das intensidades obtidas sob muitos ângulos de observação.

Poderia ter ocorrido , em algumas experiências, canalização ("channeling") do feixe eletrônico primário [98]?

Por canalização do feixe eletrônico primário entende-se uma maior penetrabilidade do mesmo na amostra, ao longo de certos eixos cristalográficos, onde é menor a densidade eletrônica. Aí é menor a probabilidade de elétrons do feixe primário terem colisões (elásticas ou inelásticas) com elétrons do sólido. Conseqüentemente, a produção de lacunas de elétrons em níveis eletrônicos através da amostra e, portanto, também a intensidade do sinal Auger, dependem do ângulo de incidência do feixe eletrônico primário sobre a amostra. Tem sido reportado[99] que as variações na intensidade do elemento de substrato seriam de poucos pontos percentuais para linha Auger com energia cinética em torno de uma centena de eV, mas até um fator de dois, ou mais, para linhas com energia cinética na faixa de keV; e os elementos da superfície dos materiais teriam apresentado variações de intensidade muito pequenas.

Os resultados que apresentamos referem-se a uma amostra que foi instalada no sistema de vácuo, onde permaneceu durante os meses em que se procedeu à análise da mesma. Visto que não fizemos alterações, provavelmente a canalização do feixe primário foi a mesma em todas as experiências realizadas.

Alteração na seção de choque para produção de elétrons Auger de algumas linhas espectrais, poderia, em princípio, ter ocorrido. Para haver alteração na seção de choque é necessário que haja alteração na densidade de estados eletrônicos envolvidos na produção dos elétrons Auger em questão. Por sua vez, alteração na densidade de estados eletrônicos pode decorrer da formação de um

composto entre elementos. Porém no "bulk" não se espera a formação de composto entre Al e Sn, à temperatura ambiente, segundo o diagrama de fases para estes elementos [100-101]. Todavia, a possibilidade de formação de composto entre Al e Sn em filmes finos, não deixa de ser um assunto aberto para investigação, tanto teórica quanto experimentalmente.

CAPÍTULO VII

SISTEMAS Al/Sn - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados observados sobre os sistemas Al/Sn, que compreendem a deposição, feita por passos, de Al sobre um cristal de Sn (seção VII.1). A seguir são apresentadas fórmulas para cálculo de intensidades (seção VII.2), as quais podem ser aplicadas a modelos, que simulem diversas formas morfológicas, que um sistema bimetálico possa apresentar. Os resultados obtidos com as simulações de modelos (seção VII.3) são comparados com os resultados observados. Com isto, vários modos de crescimento são descartados, e um modelo provável é sugerido (seção VII.4). Nas demais seções deste capítulo são apresentados outros resultados experimentais, com informações complementares sobre a morfologia dos sistemas Al/Sn.

VII.1. DEPOSIÇÃO DE Al SOBRE Sn

a) Procedimento experimental

- 1)- Desgaseificação (aquecimento de todo o sistema)
- 2)- Erosão iônica (Ar^+ , 2 keV) da amostra de Sn (pureza 99,9999%), aquecida ($T=0,9 T_{fusão}$), até a análise apresentar somente sinal devido ao Sn.
- 3)- Aquecimento ($T= 0,9 T_{fusão}$) em vácuo ($\sim 10^{-10}$ Torr) da amostra de Sn durante aproximadamente 40 min, com o objetivo de recrystalizar a superfície, que fôra submetida a bombardeamento iônico.

4)- Deposição de pequena quantidade de Al (pureza 99,9%) sobre a amostra de Sn, à temperatura ambiente.

5)- Caracterização da amostra, pela medida das intensidades de Sn₄₂₇, Al₆₆ e Al₁₃₈₉.

Obs: 1a). a região de análise ($\sim 0,01 \text{ mm}^2$) foi escolhida, através do monitor de imagem da amostra, estar situada sempre sobre um dos grãos da amostra de Sn.

2a.) área superficial de cada grão da amostra de Sn: alguns mm^2 .

6)-Após cerca de 20 passos de deposição de Al sobre Sn e caracterização da amostra (itens 4 e 5), procedeu-se ao início de nova experiência independente, a começar pelo item 1.

b)- Resultados

A figura VII-1 apresenta as intensidades medidas em cada passo de deposição de Al sobre Sn. O primeiro passo de deposição de Al foi suspenso logo que a análise Auger da amostra acusou a presença do elemento Al. Em cada um dos passos de deposição a quantidade de Al acrescentada foi tal que cada acréscimo gerou um aumento nos sinais Al₆₆ e Al₁₃₈₉ da mesma ordem de grandeza que as intensidades do primeiro passo de deposição. Observou-se que após a suspensão de cada passo de deposição de Al sobre Sn ocorre uma relaxação nas intensidades medidas, com constante de tempo de ~ 1 minuto (seção VII.5.1). Entretanto, as intensidades constantes da figura VII-1, após cada passo de deposição, obtiveram-se vários minutos após ter-se interrompido a deposição de Al sobre Sn. Correspondem, portanto, ao estado da amostra após a relaxação, em que as intensidades do elemento depositado e do substrato são

estáveis. As figuras VII-1 apresentam resultados de três experiências de deposição realizadas independentemente. Como indicado na figura , os valores das intensidades Al₆₆ e Al₁₃₈₉ são normalizados pelas intensidades observadas, usando o mesmo equipamento, de uma amostra de Al policristalino (pureza de 99,9%); e as intensidades observadas devidas à linha do Sn (Sn₄₂₇) são normalizadas pela intensidade que a linha Sn₄₂₇ apresentava antes de se proceder à deposição de Al sobre Sn. As intensidades devido ao Al depositado sobre o cristal de Sn foram de 2% até 40% do valor de "bulk", medido pela linha Al₆₆ (figura VII-1a). Segundo a linha Al₁₃₈₉ , as intensidades variaram de 5% a 97% da intensidade da linha Al₁₃₈₉ de "bulk" (figura VII-1b). A intensidade da linha Sn₄₂₇ reduziu-se a 40% do que era antes de ter-se depositado Al.

Observação interessante é a de que em toda a faixa de quantidades de Al depositado (figuras VII-1a ou VII-1b), a razão de intensidades observadas r,

$$r = \frac{I_{Al66} / I_{Al66}^b}{I_{Al1389} / I_{Al1389}^b} \quad (VII-1)$$

após cada passo de deposição, tem um valor aproximadamente constante, que é de $0,435 \pm 0,005$, como se vê na figura VII-1c. Estes resultados são fundamentais no esclarecimento da morfologia do filme que se forma sobre o cristal de Sn, em decorrência da deposição de Al sobre o mesmo.

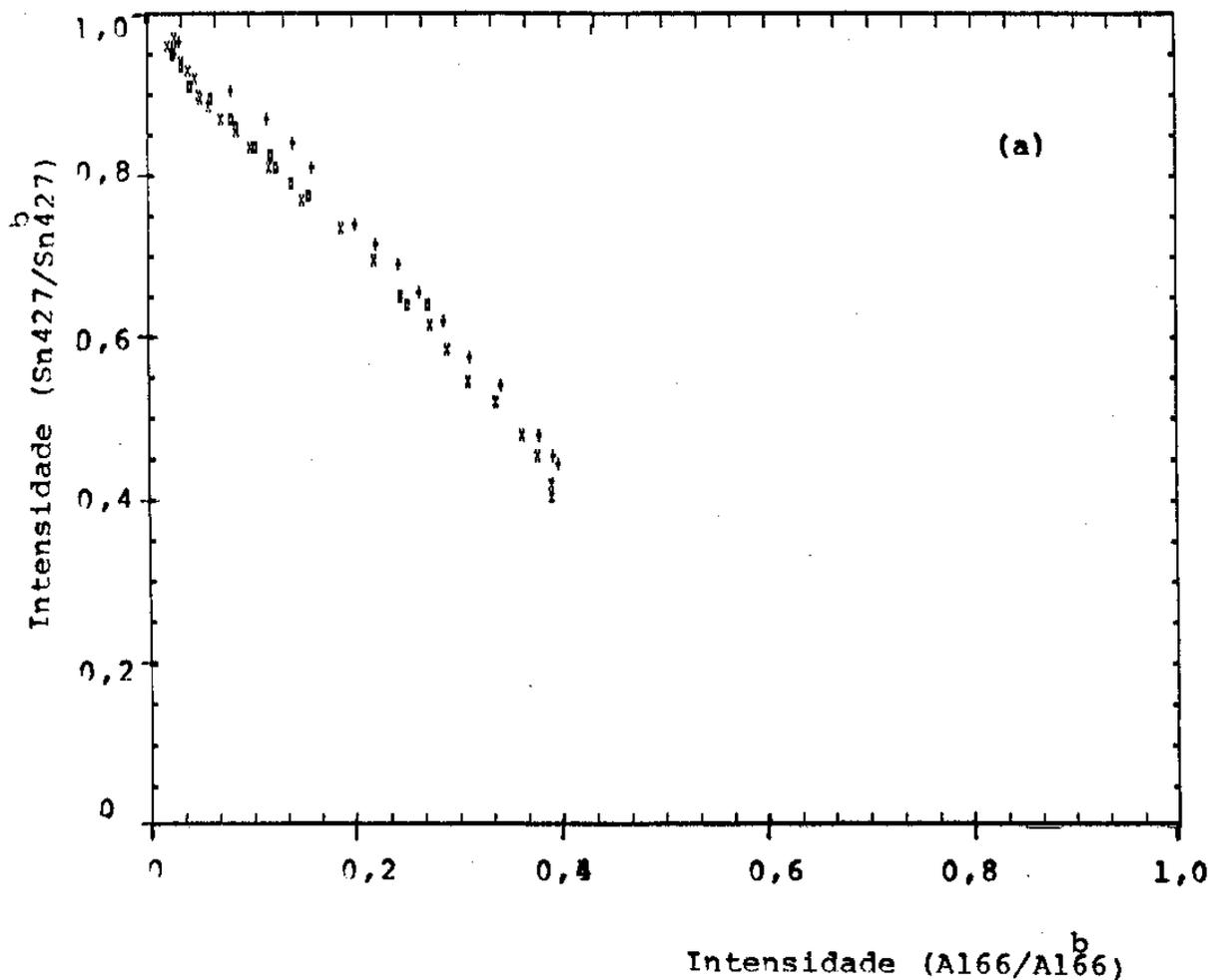


FIGURA VII-1:

Deposição, por passos, de Al sobre Sn.

(a) Intensidades Sn427 vs Al66;

(b) intensidades Sn427 vs Al1389;

(c) Razão $r = \left(\frac{I_{Al66} / I_{Al66}^b}{I_{Al1389} / I_{Al1389}^b} \right)$ vs Al1389.

As intensidades Sn427 estão normalizadas pela intensidade observada do cristal de Sn puro, "bulk". As intensidades Al66 e Al1389 estão normalizadas pelos valores observados de uma amostra de Al puro, "bulk".

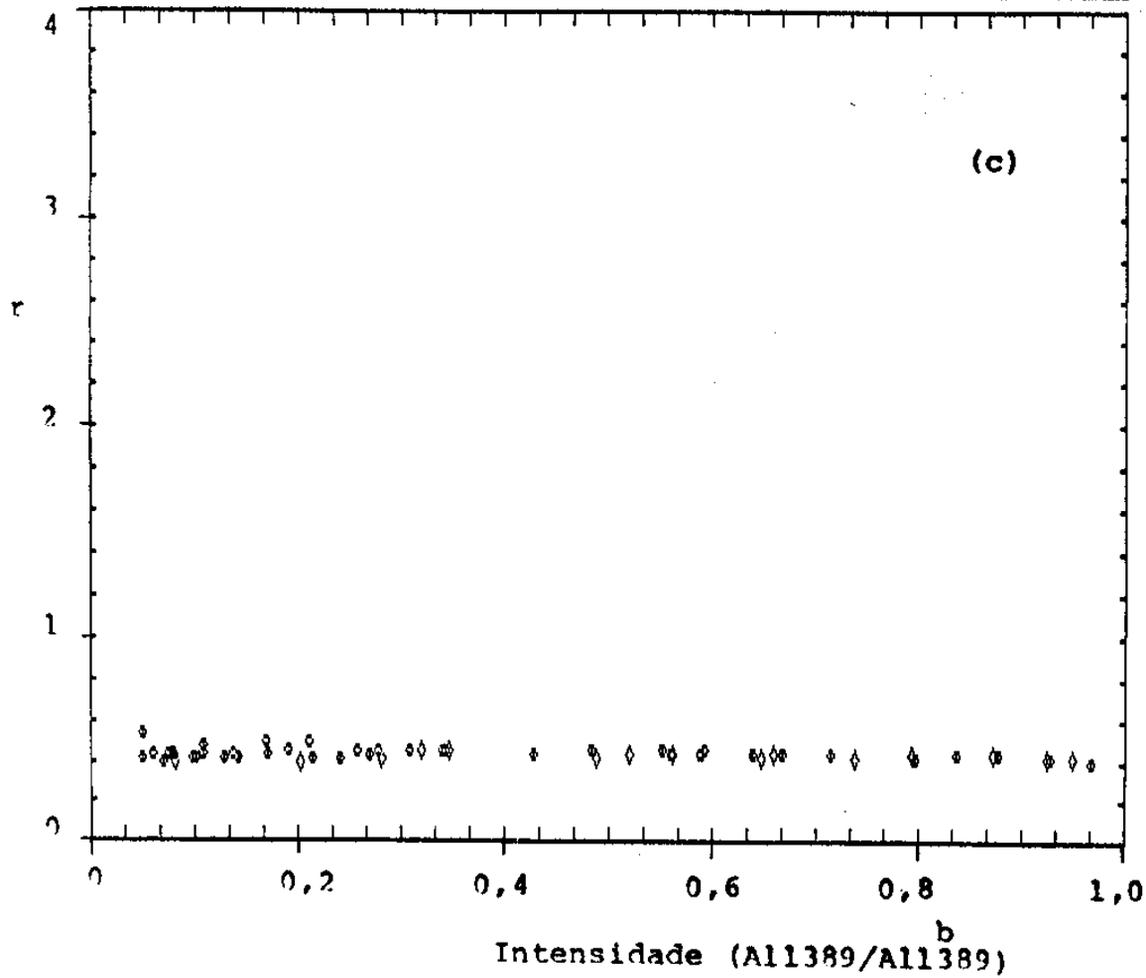
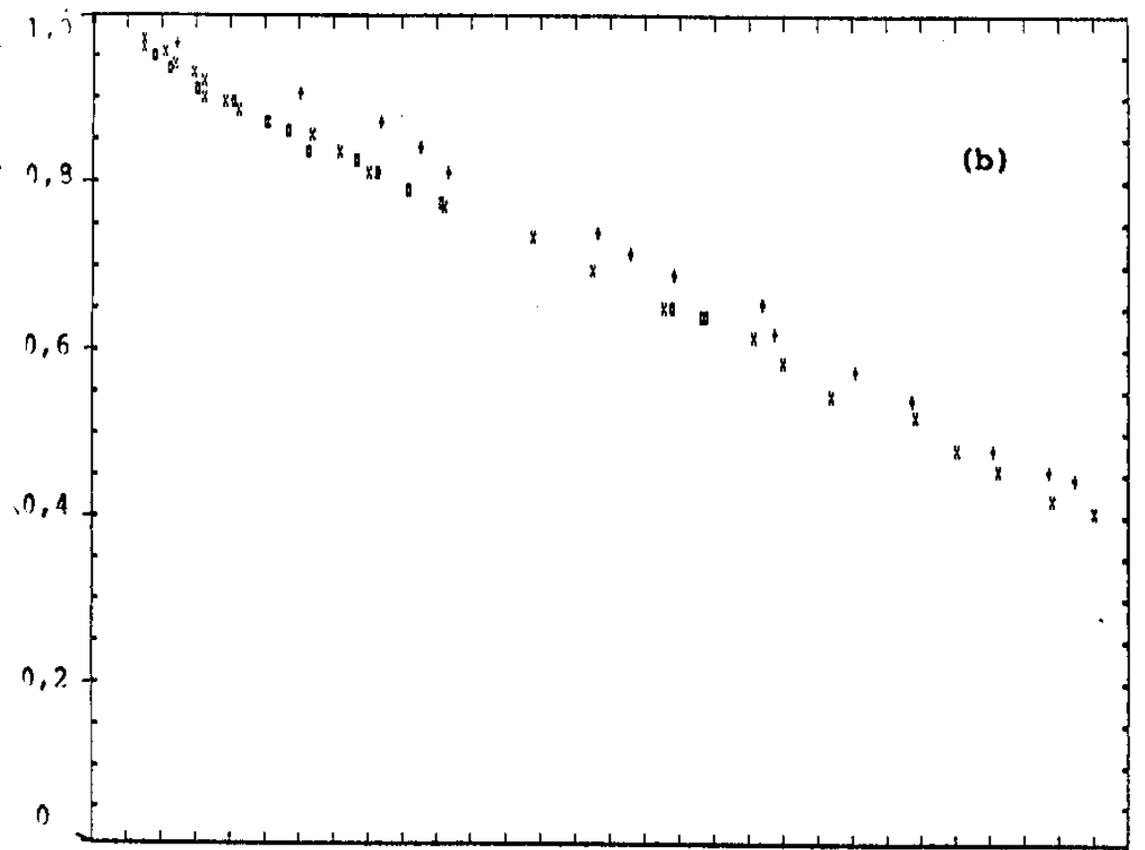


FIGURA VII-1

Na hipótese do Al depositado ter sido coberto por algum outro elemento, ou composto, o valor esperado de r seria diferente do que se o filme não fosse coberto. Para uma dada cobertura do filme de Al, por algum composto, a razão r diminuiria, em relação à razão r que o filme não coberto apresenta, pois a intensidade do sinal Al_{66} sofreria uma atenuação maior que a do sinal Al_{1389} , devido aos diferentes coeficientes de atenuação: 0,56 para Al_{66} e 0,87 para Al_{1389} (supondo as atenuações que os sinais de Al apresentariam ao atravessarem uma monocamada de Sn). Tal monocamada sobre o filme de Al diminuiria a razão das intensidades (Al_{66}/Al_{1389}) para 0,64, em relação à razão de intensidades na ausência da monocamada (suposta de Sn) sobre o filme de Al. Duas monocamadas sobre o filme de Al diminuiriam a razão para 0,41. Vê-se, portanto, que a suposição da cobertura do filme de Al por algum composto altera a razão calculada das intensidades (Al_{66}/Al_{1389}), no sentido de aproximar aos resultados observados. Em particular, a cobertura do filme de Al com duas monocamadas de Sn superficial parece interessante por apresentar a razão de intensidade (Al_{66}/Al_{1389}) igual ao valor observado (0,4).

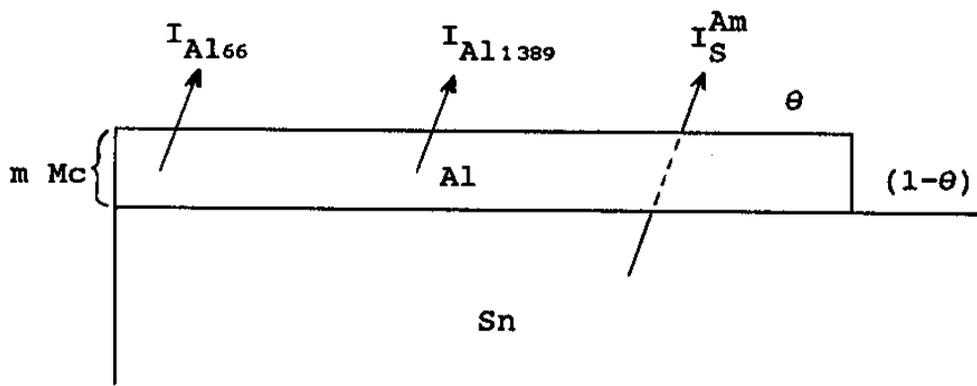
Mas qual elemento, ou composto, poderia estar sobre o filme de Al, uma vez que a análise das amostras Al/Sn apresenta somente a presença dos elementos Al e Sn, e os sinais devidos ao carbono e oxigênio representam quantidades desprezíveis destes elementos? Quais seriam as intensidades esperadas para as linhas Al_{66} , Al_{1389} e Sn_{427} se o Al depositado sobre o Sn tivesse sido coberto por Sn, que teria difundido superficialmente, formando um filme com estrutura tipo sanduíche?

Considerações assim levaram-nos à formulação de modelos

(seção VII.3). Com estes, são calculadas as intensidades e a razão r (expressão VII-1) esperadas em cada caso, e comparados estes resultados com os observados no laboratório, com o objetivo de identificar a morfologia do filme formado pela deposição de Al sobre Sn.

VII.2. FÓRMULAS PARA CÁLCULO DE INTENSIDADES

Sendo conhecidos o coeficiente de atenuação, f (seção II.2.3), e o fator de espalhamento, S (seção II.3), pode-se, logo, calcular as intensidades das linhas de elétrons Auger, no caso de haver um número m de monocamadas (Mc) de Al, que cobre uma fração θ do substrato de Sn, como esquematizado abaixo. Tem-se,



neste caso que:

$$I_S^{Am} = I_S \times \left[(1 - \theta) + \theta (f_{427}^A)^m \right] \quad (\text{VII-2})$$

$$\begin{aligned} I_{Al66} &= \theta \times I_{1Al66} \times \left[1 + f_{66}^A + \dots + (f_{66}^A)^{m-1} \right] \times S_{Sn}^{Al66} \\ &= \theta \times I_{1Al66} \times \left[\sum_{i=0}^{m-1} (f_{66}^A)^i \right] \times S_{Sn}^{Al66} \end{aligned} \quad (\text{VII-3})$$

$$\begin{aligned} I_{Al1389} &= \theta \times I_{1Al1389} \times \left[1 + f_{1389}^A + \dots + (f_{1389}^A)^{m-1} \right] \times S_{Sn}^{Al1389} \\ &= \theta \times I_{1Al1389} \times \left[\sum_{i=0}^{m-1} (f_{1389}^A)^i \right] \times S_{Sn}^{Al1389} \end{aligned} \quad (\text{VII-4})$$

onde

I_S designa a intensidade da linha Sn427 quando o substrato de Sn não está coberto por Al.

I_{Al66} , I_{Al1389} e I_S^{Am} denotam as intensidades das linhas Al66, Al1389 e Sn427, respectivamente, quando há m Mc de Al;

I_{1Al66} $I_{1Al1389}$ designam, respectivamente, as intensidades das linhas Al66 e Al1389 devidas às lacunas criadas pelos elétrons primários em uma monocamada de Al.

$S_{Sn}^{Al66} = 2,13$ e $S_{Sn}^{Al1389} = 1,45$ são os fatores de espalhamento.

Como a expressão VII-2 mostra, a intensidade esperada do sinal do substrato tem duas contribuições. Uma é proporcional à fração da área do substrato não coberta pelo Al, que é igual a

(1- θ). A outra contribuição é da emissão do substrato que tem uma fração θ da superfície coberta com Al. Neste caso, cada uma das n monocamadas de Al atenua a intensidade do sinal Sn₄₂₇ pelo fator f_{427}^A (igual a 0,77).

As intensidades Al₆₆ e Al₁₃₈₉ são proporcionais à fração da área do substrato coberta pelo Al e dependem, naturalmente, do número de monocamadas de Al, como se vê pelas expressões VII-3 e VII-4.

A grandeza S leva em conta os aumentos das intensidades dos sinais Auger devidos às lacunas iniciais criadas pelos elétrons espalhados pela amostra (seção II.2.3). Admitimos que os sinais Auger de todas as monocamadas atômicas que estão sobre o substrato são decorrentes de lacunas criadas em níveis de caroço pelos elétrons primários ou pelos elétrons espalhados pelo cristal de Sn.

VII.3. INTENSIDADES CALCULADAS POR MODELOS

São conhecidos modos de crescimento de filmes tais como [6]:

- Frank-van der Merwe (camadas homogêneas);
- Stranski-Krastanov (formação e crescimento de núcleos após a formação de uma, ou várias, monocamadas);
- Volmer-Weber (formação e crescimento de núcleos sobre o substrato);
- Formação de compostos na superfície;
- Crescimento de multicamadas (um nova monocamada começa a se formar enquanto a anterior ainda não está completa);
- Crescimento de monocamada seguida de multicamadas.

Serão simulados crescimentos de filmes através de vários modelos de filmes e, utilizando as fórmulas fundamentais (seção VII.2) serão calculadas as intensidades das linhas Sn₄₂₇, Al₆₆ e Al₁₃₈₉ e a razão r esperada (expressão VII-1) em cada caso. E desta maneira verificar-se-á qual descrição corresponde melhor aos resultados experimentais. Foi sugerida a hipótese (seção VII-1) de enriquecimento da superfície do filme em Sn, o que poderia produzir a razão r mais próxima do valor observado ($0,435 \pm 0,005$). Serão testados vários modelos, incluindo-se filmes com superfície enriquecida em Sn.

Nos casos em que admite-se a superfície do filme estar coberta por Sn supôs-se que ocorreu a difusão deste elemento para a superfície, mesmo que a deposição de Al sobre a amostra tenha sido feita por passos. De maneira que após ter sido interrompida a deposição de Al sobre a amostra, quando já se observam intensidades das linhas com valores estáveis (passada já a relaxação), o Sn é o elemento que está na superfície do filme.

A seguir, os resultados simulados para vários modelos de filmes.

MODELO 1

a)- Crescimento de camadas homogêneas (modo de Frank-van der Merwe).

A figura VII-2 apresenta as intensidades esperadas para as linhas Al₆₆, Al₁₃₈₉ e Sn₄₂₇ em função do número de monocamadas de Al sobre Sn. As intensidades esperadas das linhas são, cada uma, normalizadas pelas intensidades (calculadas) que o material puro,

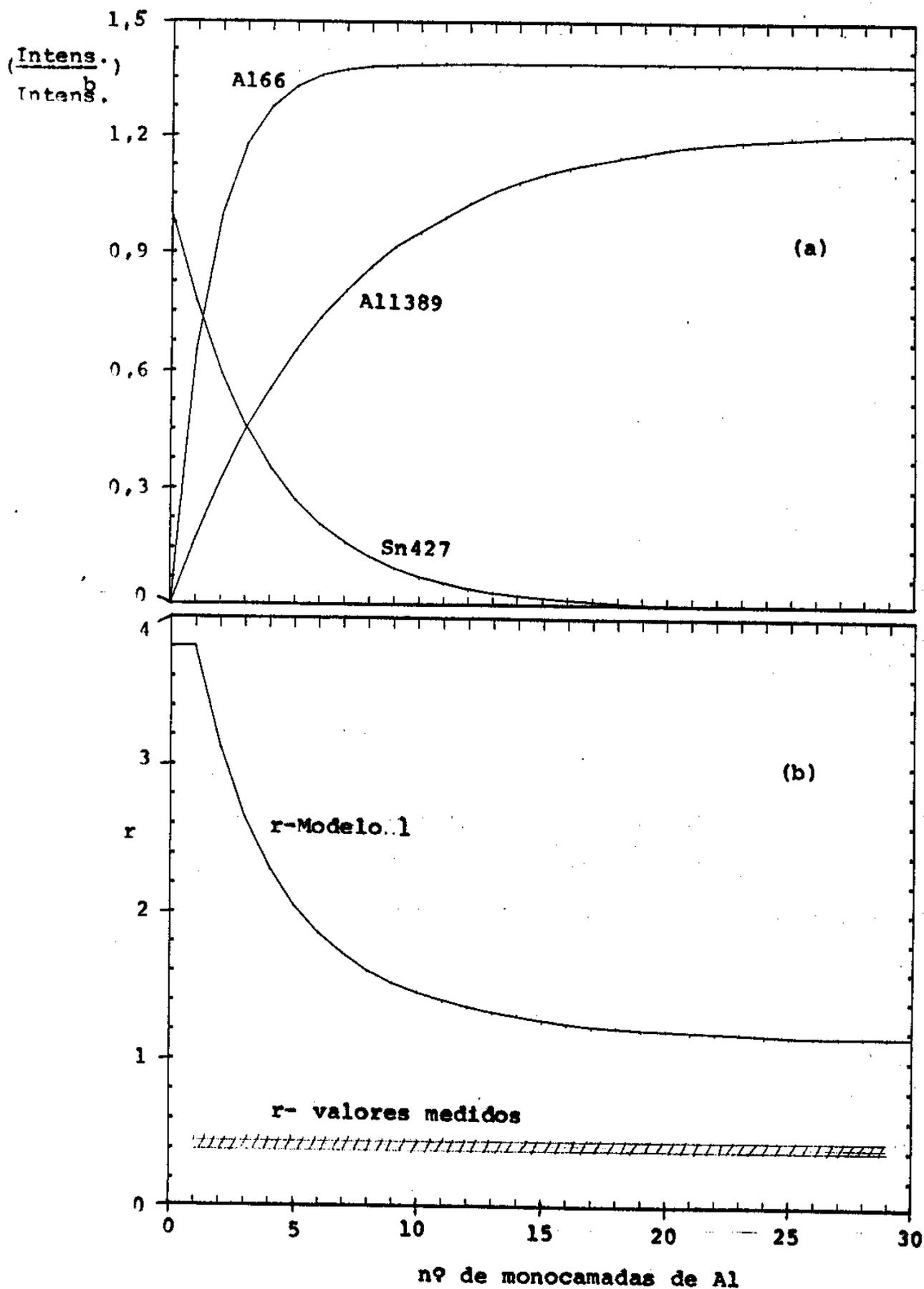


FIGURA VII-2:

Modelo 1

- a)- Intensidades normalizadas para as linhas indicadas na figura, em função do nº de monocamadas de Al sobre Sn;
- b)- A razão r , calculada segundo o modelo, e os valores observados.

"bulk", apresentaria: I_{Al66}^b , I_{Al1389}^b , ou I_{Sn427}^b .

Durante o crescimento de cada monocamada haveria linhas retas nos gráficos das intensidades dos sinais do Sn e do Al. As quebras de inclinação ocorrem entre cada monocamada completa e o início da próxima. A condição para a ocorrência deste modo de crescimento implicaria em que os átomos incidentes que adsorveram sobre uma monocamada do elemento depositado que ainda não esteja completa, difundam até a parte incompleta da monocamada.

Como se vê na figura VII-2a, a intensidade de saturação da linha Al₆₆ ocorre com poucas monocamadas de Al, pois os elétrons Auger desta linha apresentam comprimento de atenuação igual a somente 2 monocamadas atômicas (tabela VI-1); mas para a intensidade da linha Al₁₃₈₉ saturar (figura VII-2b) são necessárias cerca de 15, ou 20, monocamadas atômicas, visto que o comprimento de atenuação dos elétrons desta linha é de 9 monocamadas atômicas. Vê-se ainda na figura que a espessura do filme de Al à qual a linha Sn₄₂₇, devida ao substrato, passa a ter intensidade desprezível, ocorre a um valor intermediário ao de saturação da intensidade das linhas Al₆₆ e Al₁₃₈₉, pois o comprimento de atenuação eletrônico da linha do Sn apresenta o valor intermediário de 5 monocamadas atômicas.

Pela figura VII-2b vê-se que, segundo o modelo de camadas homogêneas, há duas regiões nas quais a razão r tem valor constante. Uma compreende a faixa de cobertura, de Sn por Al, até este completar a primeira monocamada; nesta região tem-se $r = 3,8$; a outra região ocorre quando as intensidades Al₆₆ e Al₁₃₈₉ ambas apresentam valores de saturação (o que acontece para espessuras superiores a cerca de 15 monocamadas de Al). Aí o valor de r está

em torno de 1,1. Para camadas suficiente espessas, de Al sobre Sn, ao ponto do sinal Auger observado ter sido provocado apenas pela desexcitação de lacunas criadas pelos elétrons primários ou pelos elétrons espalhados pelo Al, mas não mais pelos elétrons espalhados pelo substrato (situação não considerada nas equações) então a razão r passa a ter valor igual a 1,0 (como no caso de Al de "bulk"). Assim, segundo o modelo de camadas homogêneas de Al não cobertas com Sn, a razão r esperada pode ter valor entre 1,0 e 3,8, o que não corresponde ao valor observado (figura VII-1b), $0,435 \pm 0,005$, por uma discrepância de 150% ou mais. Portanto, este modelo simples é inadequado.

b) MODELOS 2, 3, 4 e 5

- Crescimento de camadas homogêneas de Al cobertas com Sn.

Admitindo a possibilidade de enriquecimento da superfície do filme em Sn, a figura VII-3 apresenta as intensidades calculadas - e normalizadas pelos valores de "bulk" - de (a) Sn_{427} vs Al_{66} e (b) Sn_{427} vs Al_{1389} e (c) a razão r (expressão VII-1), para os seguintes casos:

Modelo 2): m MC de Al sobre Sn mais 1 MC de Sn superficial;

Modelo 3): m MC de Al sobre Sn mais 2 MC de Sn superficial;

Modelo 4): m MC de Al sobre Sn mais 3 MC de Sn superficial;

Modelo 5) - uma distribuição arbitrária qualquer de composições:

1a. MC, da superfície: Sn;

2a. MC : $\text{Al}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}$;

depois, m MC de $\text{Al}_{0,85}\text{Sn}_{0,15}$.

A figura VII-3 inclui as curvas esperadas segundo o Modelo 1, de filme de m camadas homogêneas de Al, mas sem este estar coberto por Sn.

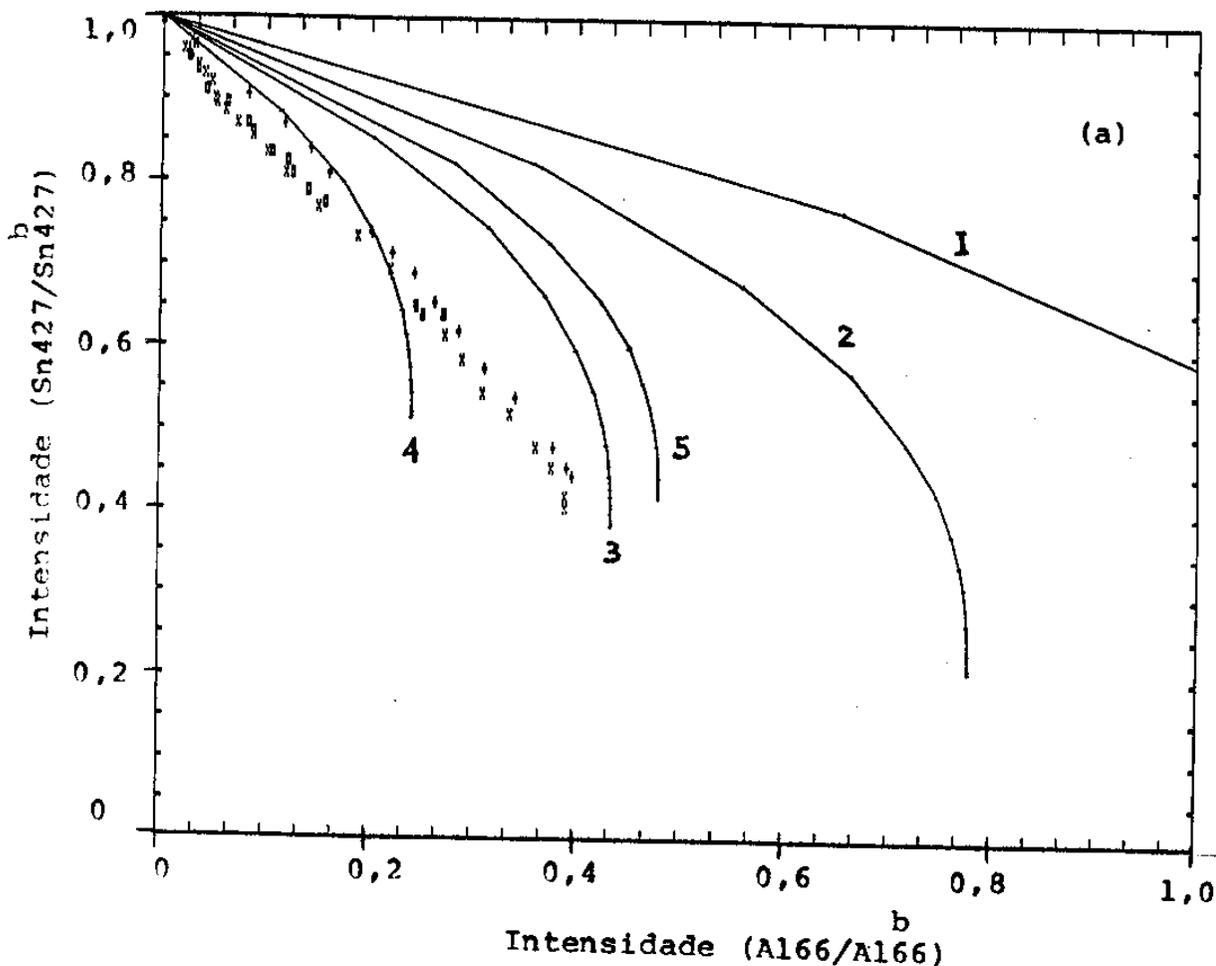


FIGURA VII-3:

Modelo 1 : m monocamadas (Mc) de Al sobre Sn;

Modelo 2 : m Mc de Al sobre Sn mais 1 Mc de Sn superficial;

Modelo 3 : m Mc de Al sobre Sn mais 2 Mc de Sn superficial;

Modelo 4 : m Mc de Al sobre Sn mais 3 Mc de Sn superficial;

Modelo 5 : 1^a Mc, da superfície : Sn;

2^a Mc : Al_{0,85}Sn_{0,15} ; depois, m Mc de

a)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al66;

b)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al1389;

c)- A razão r vs intensidades normalizadas de Al1389.

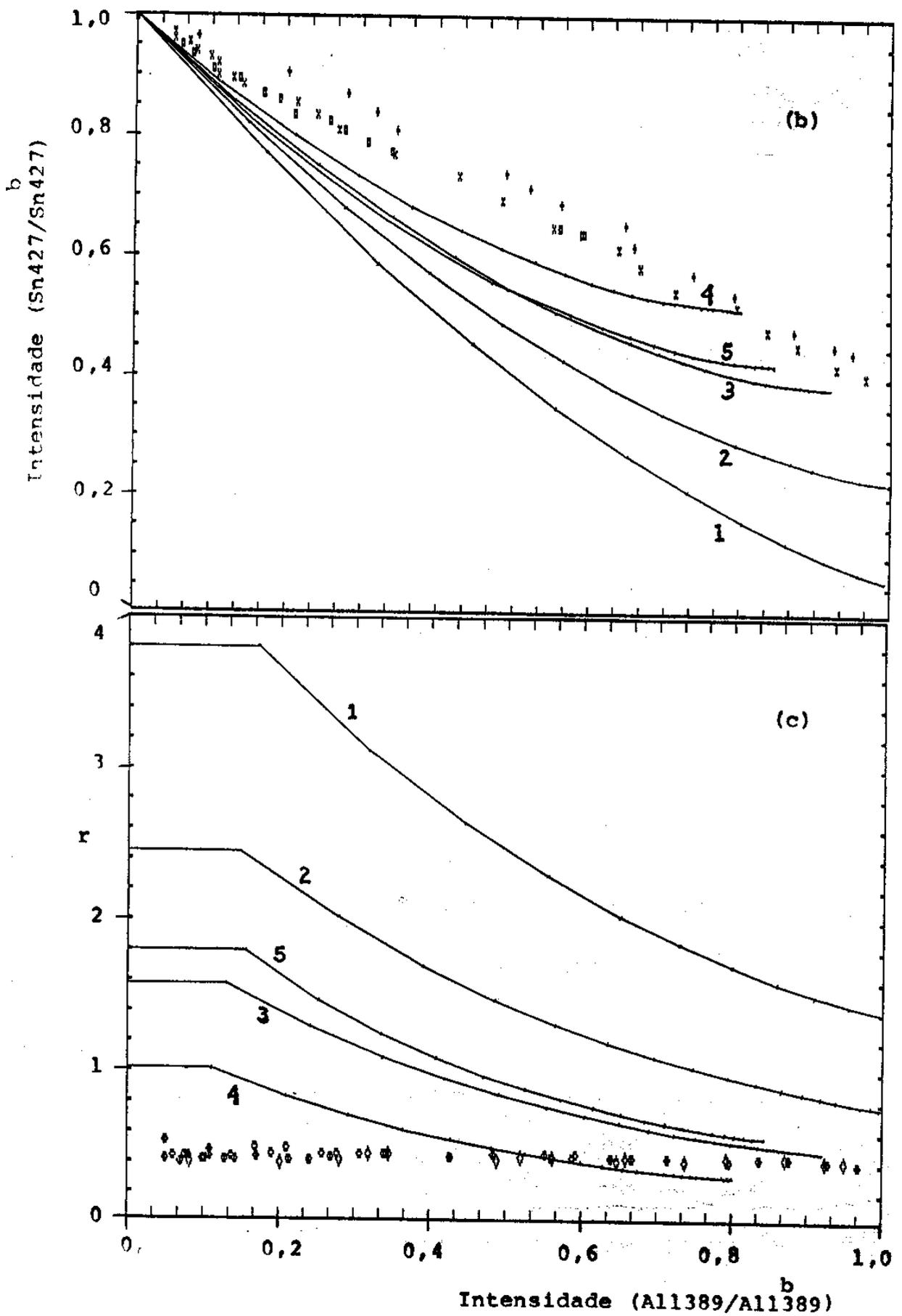


FIGURA VII-3

Vê-se que os dados observados das intensidades Sn₄₂₇ vs Al₆₆ (figura VII-3a) e também Sn₄₂₇ vs Al₁₃₈₉ (figura VII-3b) apresentam um comportamento linear, enquanto as curvas calculadas que mais aproximariam aos dados observados apresentam, no todo, comportamento não linear. Na figura VII-3c a razão r apresenta valor constante, para cada um dos modelos, até ser completada a primeira monocamada do filme. Nesta região de r constante, no melhor dos casos (curva 4), a discrepância entre a curva calculada e os dados observados chega a ser superior a 100%. A comparação das curvas calculadas com os dados experimentais evidencia, portanto, que nenhum destes modelos de filmes de camadas homogêneas, tenha a superfície sido suposta enriquecida, ou não, em Sn, não é adequado para descrever o filme que se formou pela deposição de Al sobre o cristal de Sn.

c)- MODELOS 6 a 11

- cristal de Sn com superfície rugosa

Considerou-se a possibilidade do substrato ter sido rugoso. Supôs-se que o cristal de Sn tenha a forma como esquematizada na figura VII-4, e que o Al depositado tenha se aglomerado nos vales ou nos topos das estruturas; cada passo de crescimento das ilhas está representado pela sequência numerada na figura. Na figura VII-4b, por exemplo, cada número, esquematicamente ocupando um espaço, representa um átomo de Al. Nos casos das figuras VII-4a (modelos 6-8) e VII-4b (modelos 9-11) admitiu-se que com o décimo passo de crescimento das ilhas ocorrido, o cristal de Sn acaba de ser totalmente coberto ($\theta = 1$) pelo Al. Neste estágio tem-se que m máximo é igual a 10 e m mínimo é igual a 1.

Nos cálculos com substratos rugosos (modelos 6-11) admitiu-se que a partir do estágio em que todo o cristal de Sn está coberto com Al o crescimento subsequente do filme ocorre pela adição de camadas homogêneas de Al.

Os modelos 6 , 7 e 8 referem-se aos casos em que o Al depositado forma ilhas que vão preenchendo os vales do substrato. As intensidades calculadas estão apresentadas nas figuras VII-5a e VII-5b e a razão r (expressão VII-1) na figura VII-5c. Considerou-se as hipóteses do Al ter uma cobertura de Sn na

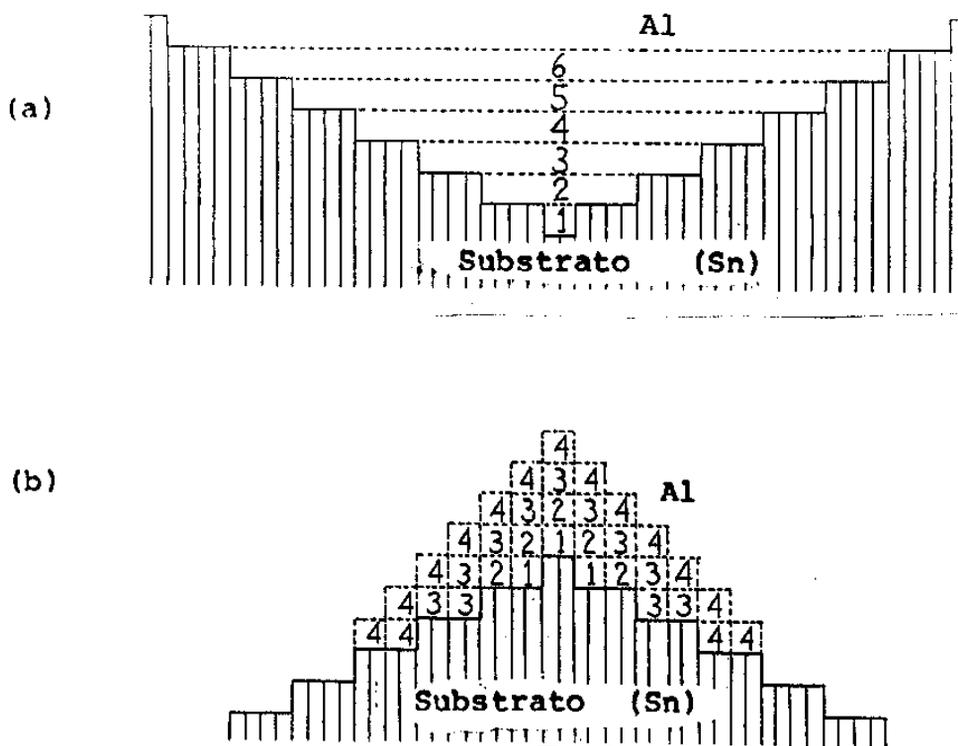


FIGURA VII-4:

Modelos de substratos rugosos esquematizando o Al depositado aglomerar-se (a) nos vales e (b) nos topos das estruturas. Em cada caso está numerada a sequência do crescimento das ilhas.

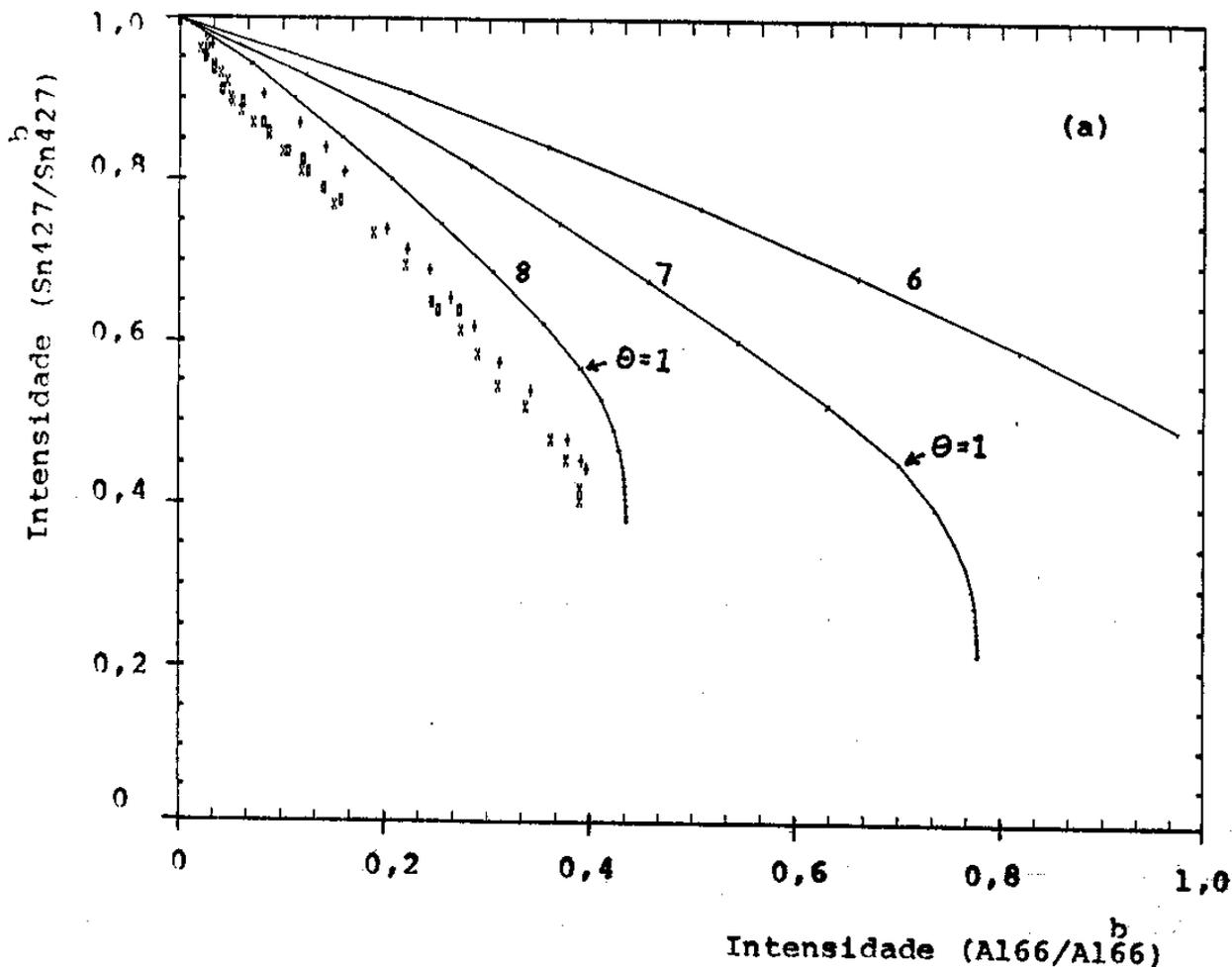


FIGURA VII-5:

Intensidades calculadas para substratos de Sn rugoso, com Al crescendo a partir dos vales, como na figura VII-4a.

Modelo 6 - O Al não está coberto com Sn;

Modelo 7 - O Al está coberto com 1 Mc de Sn;

Modelo 8 - O Al está coberto com 2 Mc de Sn;

a)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al66;

b)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al1389;

c)- A razão r vs intensidades normalizadas de Al1389.

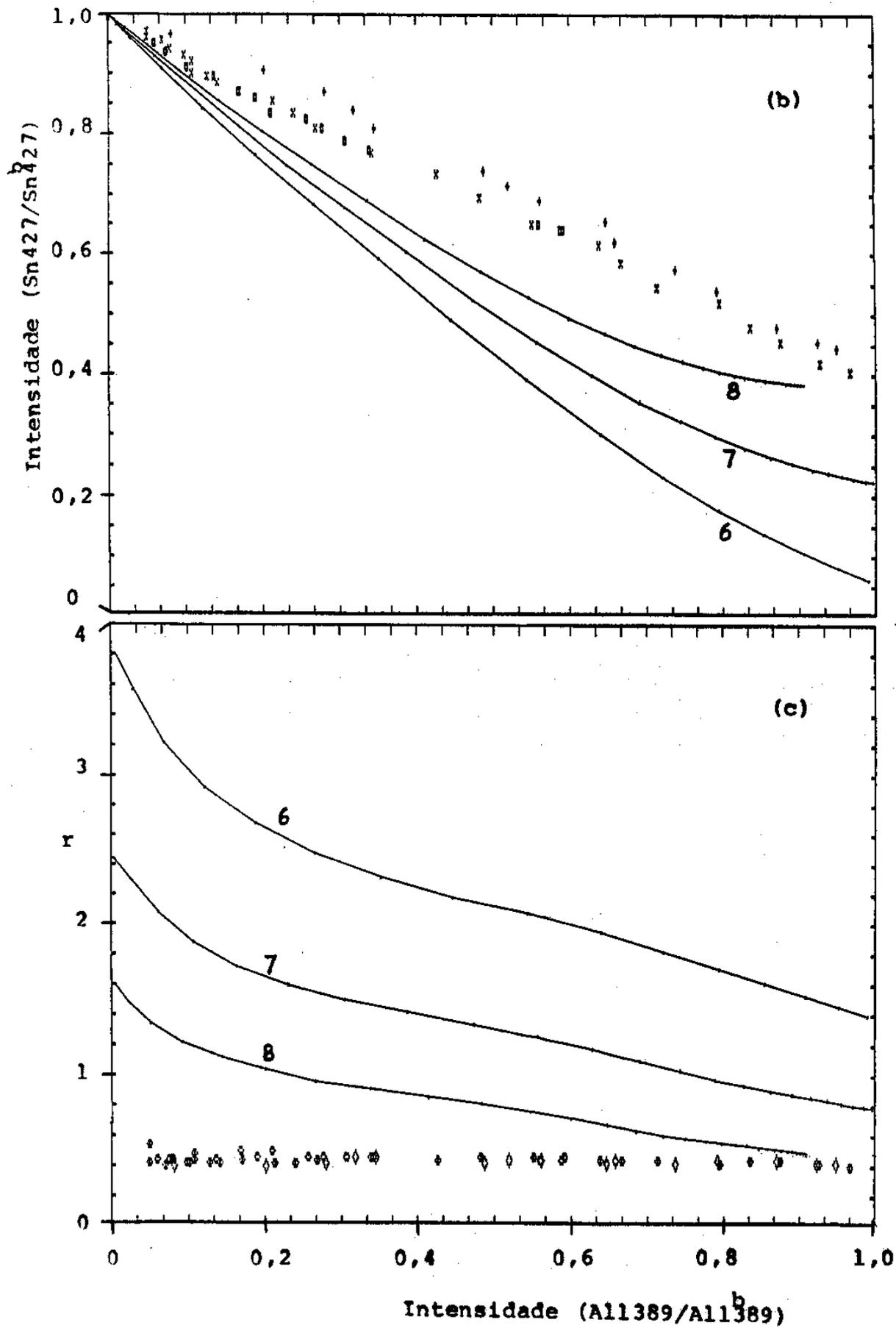


FIGURA VII-5

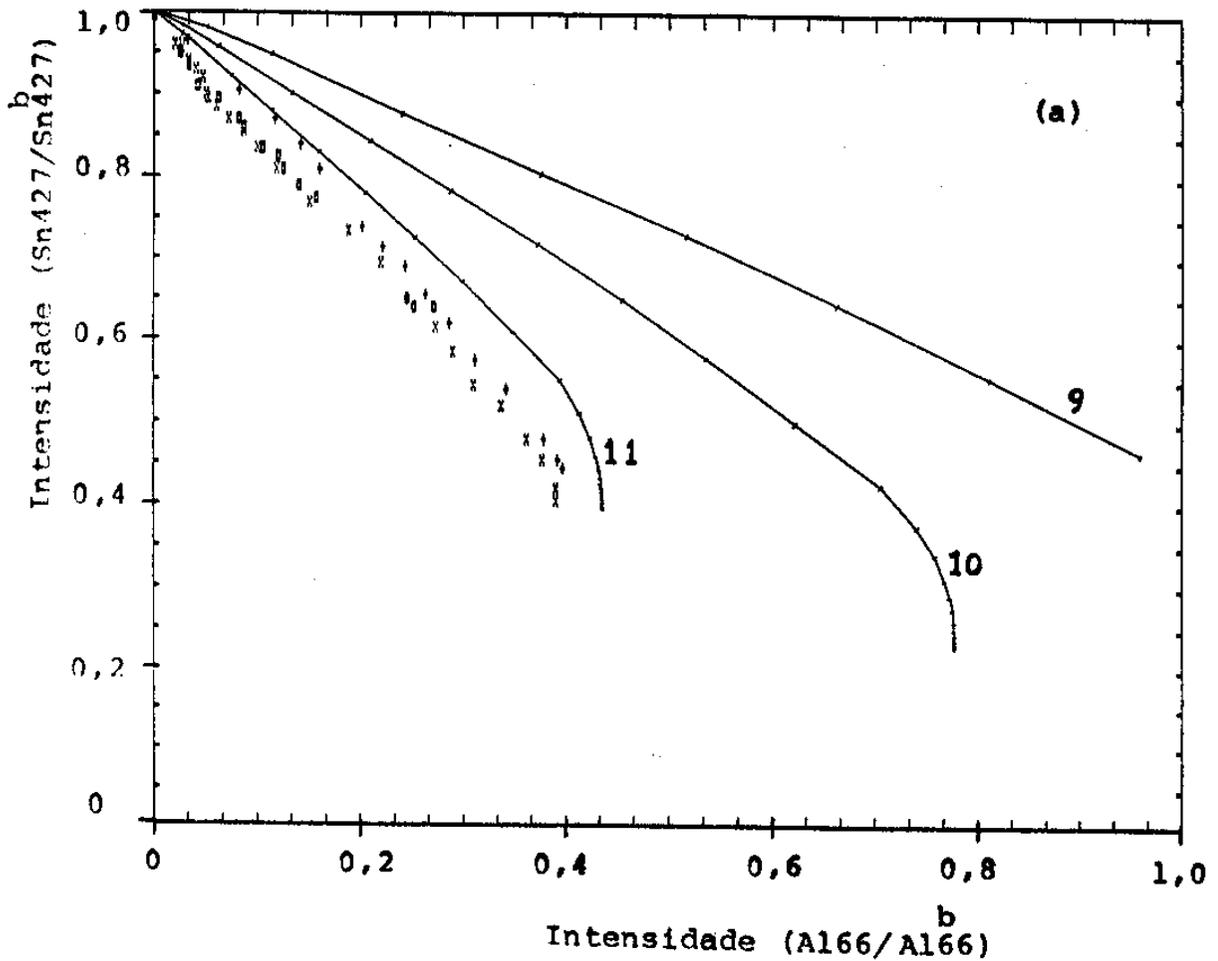


FIGURA VII-6:

Intensidades calculadas para substrato de Sn rugoso, com Al crescendo a partir dos topos, como na figura VII-4b.

Modelo 9 - O Al não está coberto com Sn;

Modelo 10 - O Al está coberto com 1 Mc de Sn;

Modelo 11 - O Al está coberto com 2 Mc de Sn;

a)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al66;

b)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al1389;

c)- A razão r vs intensidades normalizadas de Al1389.

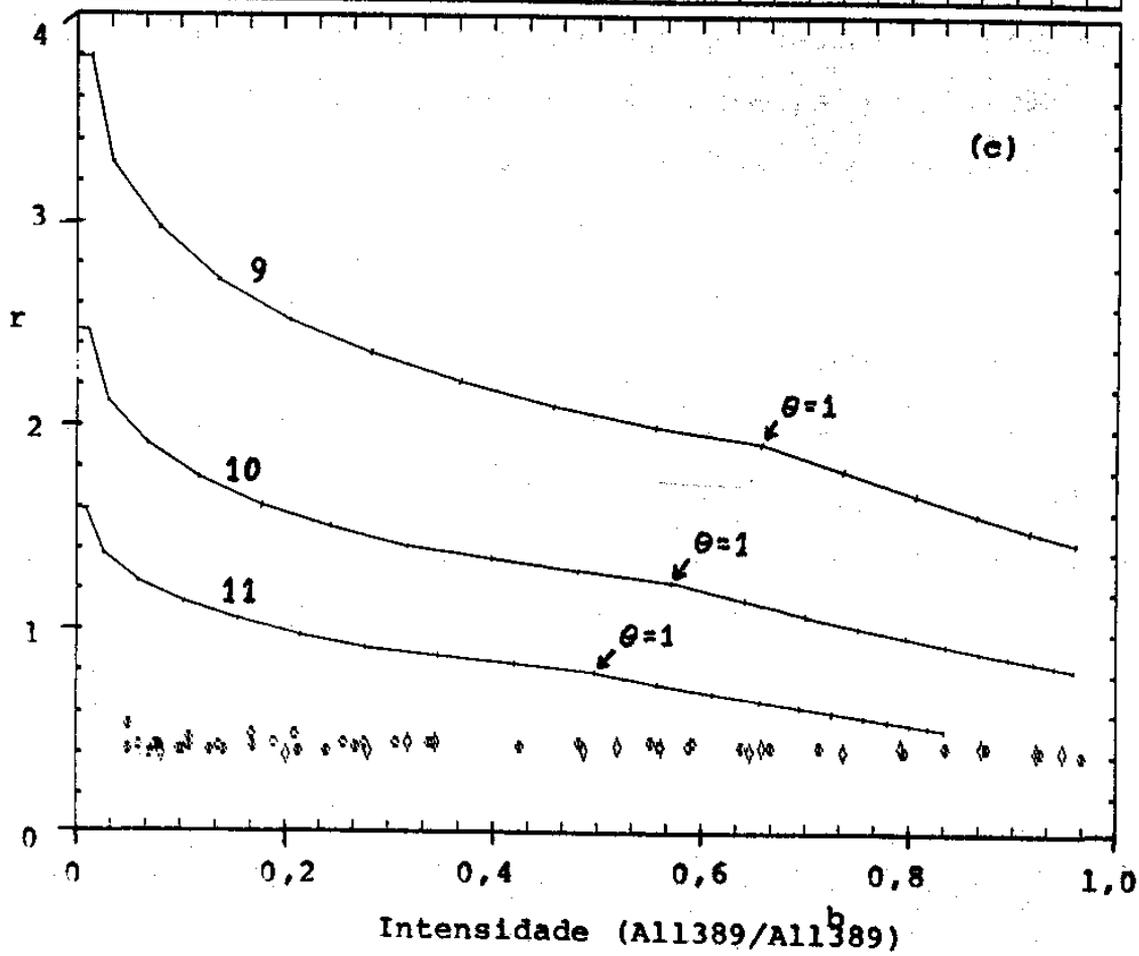
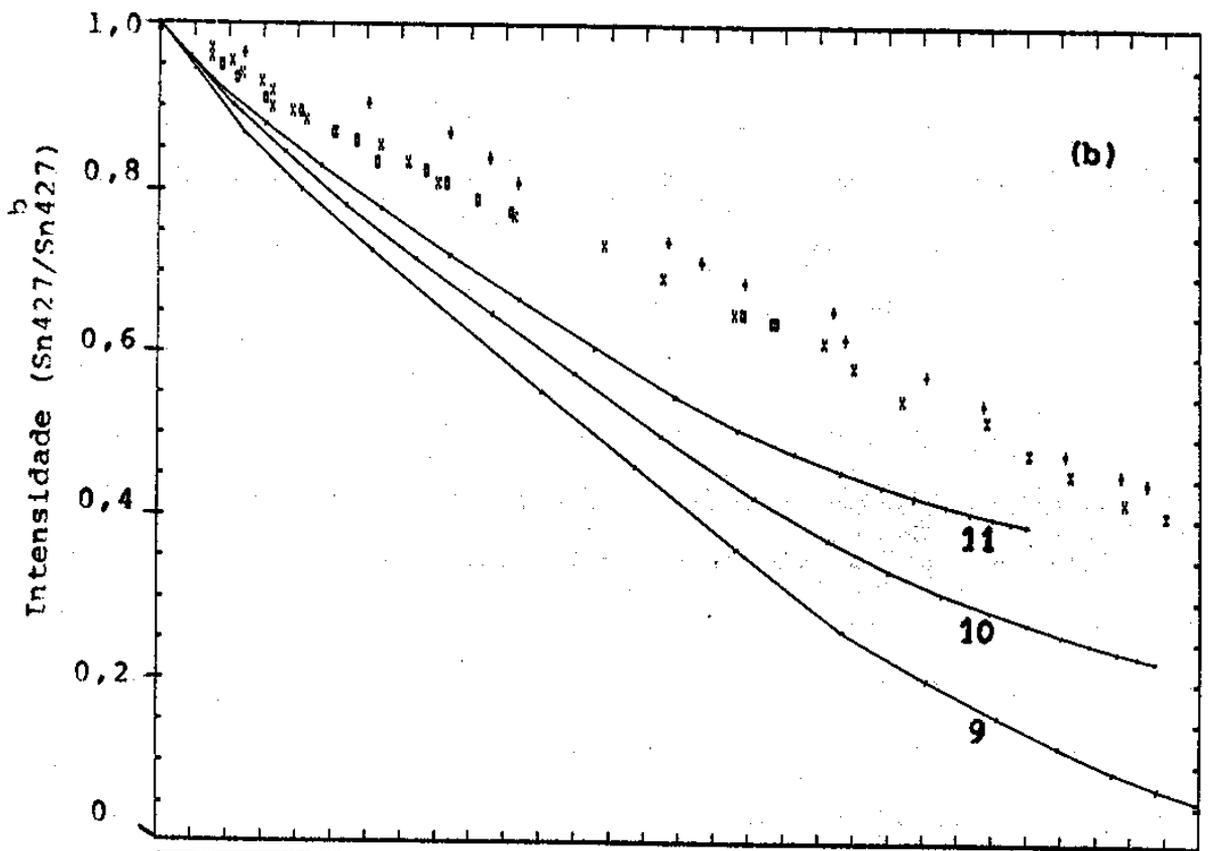


FIGURA VII-6

superfície, bem como não tê-la. As curvas 6 das referidas figuras são do modelo em que supõe-se que o Al não está coberto por Sn. Supõe-se também que o Al está coberto com 1 Mc de Sn (modelo 7), ou com 2 Mc de Sn (modelo 8).

Para comparar os resultados calculados pelos modelos, com os observados, consideremos, por exemplo, a figura VII-5c. Aí, dos três modelos, o de melhor aproximação é o de nº 8. A discrepância da curva calculada para com os dados observados é, entretanto, de $\sim 100\%$ quando na abscissa a razão de intensidades ($I_{Al_{1389}}^a / I_{Al_{1389}}^b$) está em torno de 0,3. Quando a intensidade do sinal devido ao Al é menor, a discrepância aumenta. A figura VII-6 apresenta as intensidades calculadas para substrato de Sn rugoso, com Al crescendo a partir dos topos, como na figura VII-4b. No Modelo 9 supõe-se que o Al não está coberto por Sn, enquanto no Modelo 10 admite-se que 1 Mc de Sn cobre o Al e, no Modelo 11, 2 Mc de Sn cobrem o Al. Fazendo-se a comparação dos modelos com os dados observados, através da razão r (figura VII-6c), por exemplo, vê-se que no melhor dos casos (Modelo 11) a discrepância é maior que 100% para valores da abscissa menores que cerca de 0,3. Conclui-se que estes modelos não descrevem adequadamente a morfologia dos sistemas Al/Sn, quer o Al cresça a partir dos topos, ou dos vales, e esteja a superfície enriquecida, ou não, em Sn.

d) MODELOS 12 a 27

- Crescimento de ilhas (modo de Volmer-Weber)

Calculou-se as intensidades esperadas na hipótese do Al depositado sobre o Sn ter formado ilhas. No estado inicial

Ilhas de Al
não cobertas com Sn

Ilhas de Al
cobertas com Sn

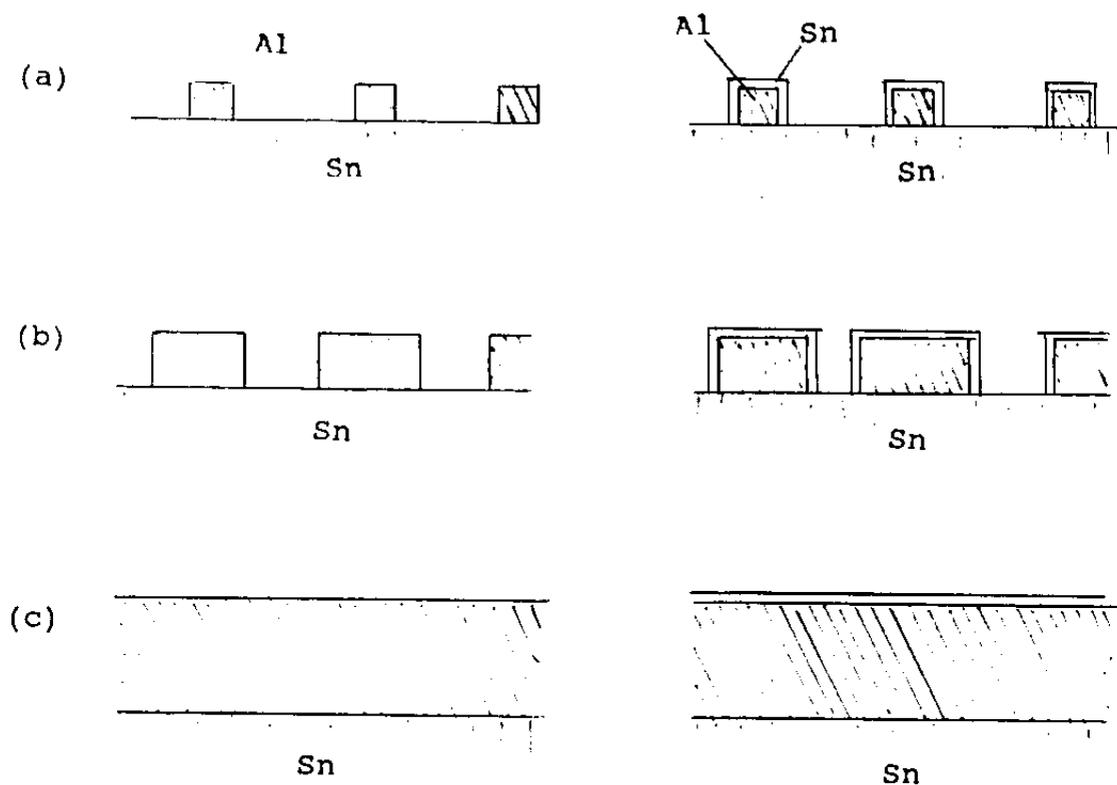


FIGURA VII-7:

Inicialmente (a) ilhas, representadas por cubos, cobrem uma fração θ_{in} da superfície do substrato; (b) as ilhas crescem em todos os lados, exceto na face que está aderida ao substrato; $\theta < 1$; (c) as ilhas cresceram e coalesceram, o filme é homogêneo, $\theta = 1$.

representa-se as ilhas por cubos (mais realisticamente seriam hemisferas), revestidos com Sn. Eles cobrem uma fração θ_{in} da superfície do substrato, como esquematizado na figura VII-7. O crescimento das ilhas representa-se pela adição de mais uma monocamada de Al (vide figura VII-7) sobre cada uma das faces das ilhas, exceto sobre a face que está aderida ao substrato (o Sn que reveste as ilhas de Al sempre admite-se ficar externamente, como referido e apresentando espessura constante).

A figura VII-8 apresenta as intensidades esperadas e a razão r (expressão VII-1) para quatro modelos:

Modelo 12- Ilhas, que no estado inicial tem empilhamento de três átomos de Al ($m = 3$), isto é, cubos de $3 \times 3 \times 3$ átomos de Al, não revestidos com Sn.

Modelo 13- As ilhas são revestidas com 1 Mc de Sn.

Modelo 14- As ilhas são revestidas com 2 Mc de Sn.

Modelo 15- As ilhas são revestidas com 3 Mc de Sn.

A fração da superfície inicialmente coberta pelas ilhas de Al, nestes casos, é $\theta_{in} = 0,0533$ (com este valor de θ_{in} tem-se que $\theta = 1,0$ quando $m = 8$). Supõe-se que a coberturas inferiores as ilhas apresentam as mesmas dimensões que quando a cobertura é igual a θ_{in} , porém o número de ilhas sobre o substrato é menor que quando $\theta = \theta_{in}$. As intensidades dos sinais devidos ao Al são pequenas, o sinal do Sn é pouco atenuado quando $\theta < \theta_{in}$. Representa-se o filme neste estágio de crescimento por uma linha tracejada, como se pode ver, por exemplo, na figura VII-8a.

Como se vê nos gráficos da figura VII-8, o modelo de ilhas não cobertas com Sn (Modelo 12) é o que está mais longe de aproximar aos dados experimentais. Pela figura VII-8c a

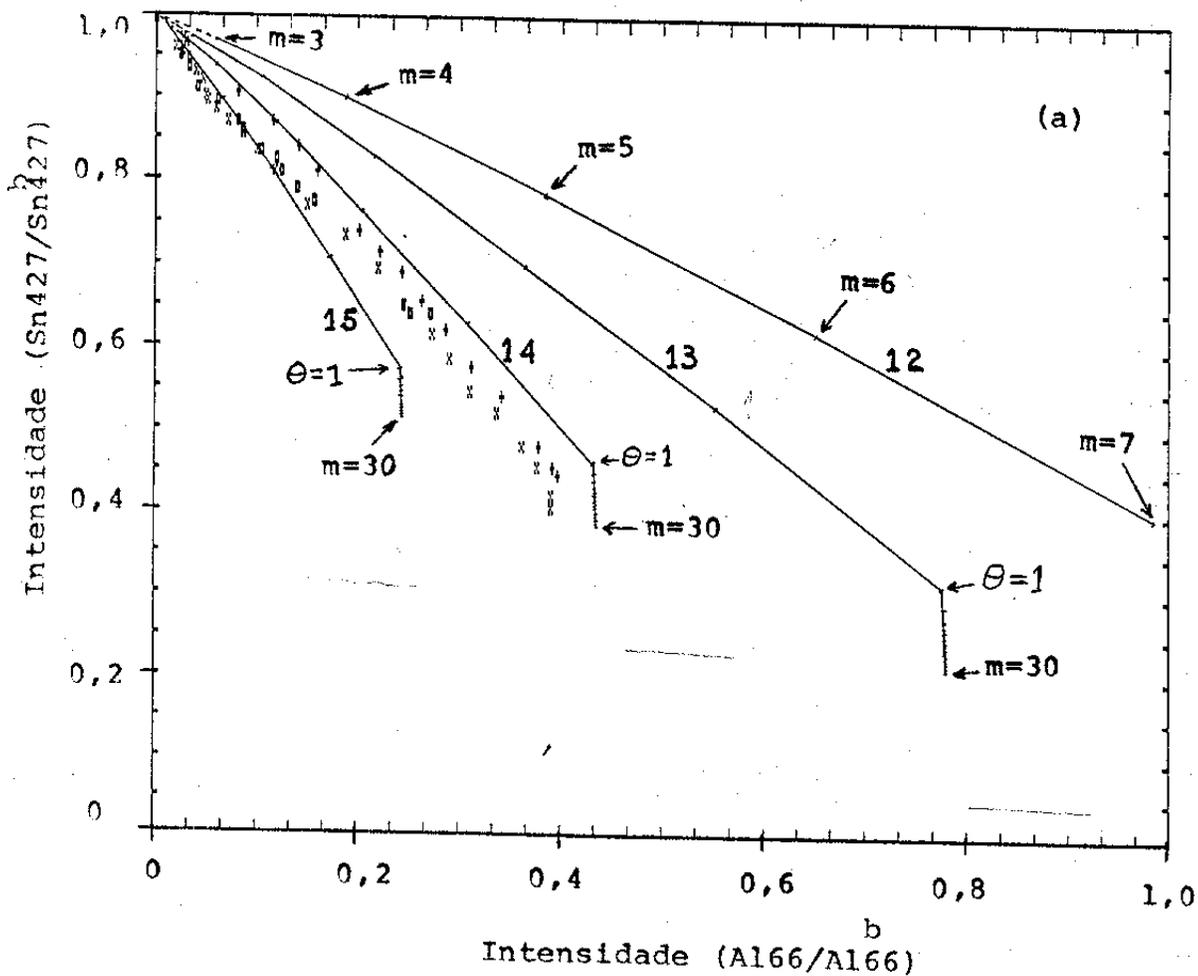


FIGURA VII-8:

Intensidades calculadas para filmes de ilhas sobre substrato de Sn (de superfície plana).

Modelo 12 - Ilhas, que no estado inicial tem empilhamento de três átomos de Al, não revestidas com Sn; $\theta_{in} = 0,05333$;

Modelo 13 - As ilhas são revestidas com 1 Mc de Sn;

Modelo 14 - As ilhas são revestidas com 2 Mc de Sn;

Modelo 15 - As ilhas são revestidas com 3 Mc de Sn.

a)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al66;

b)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al1389;

c)- A razão r vs intensidades normalizadas de Al1389.

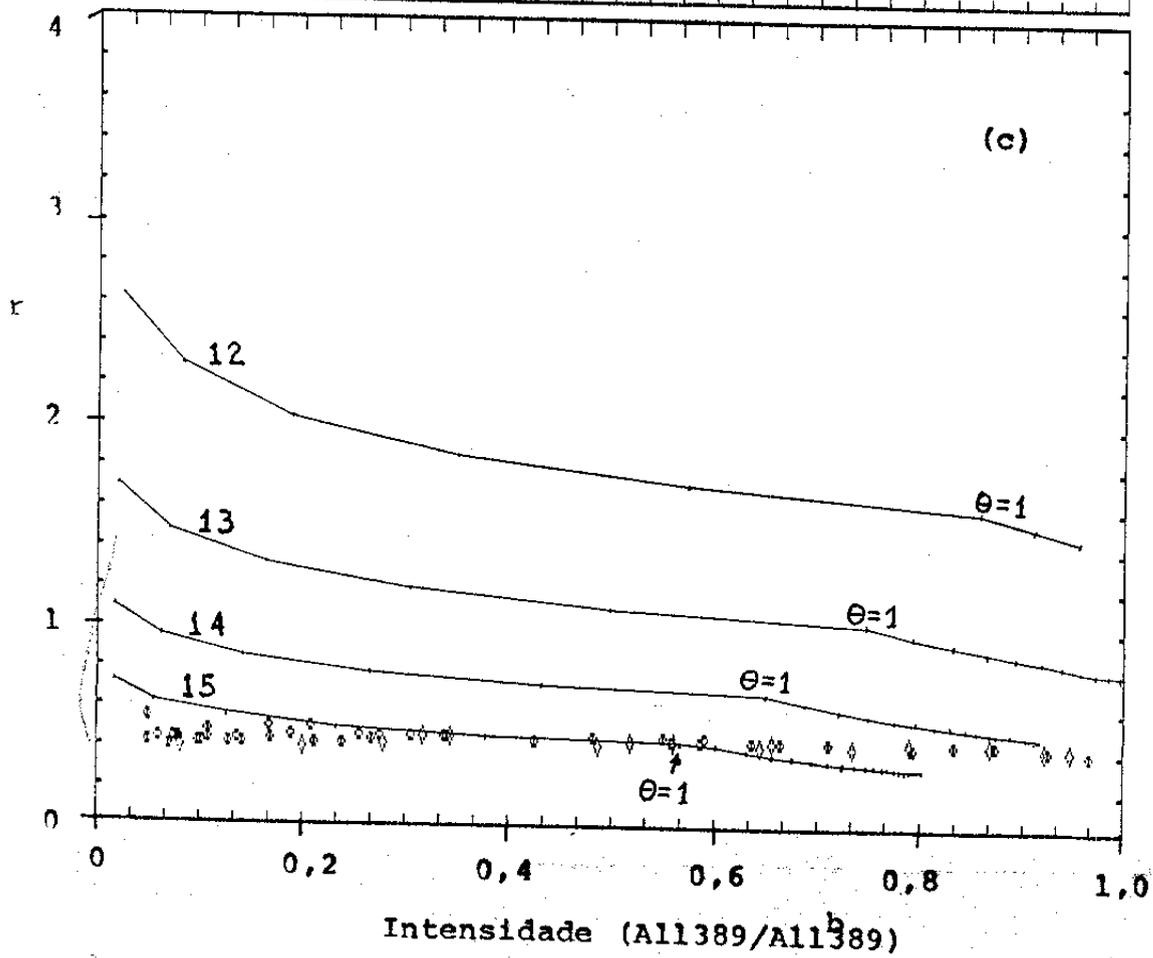
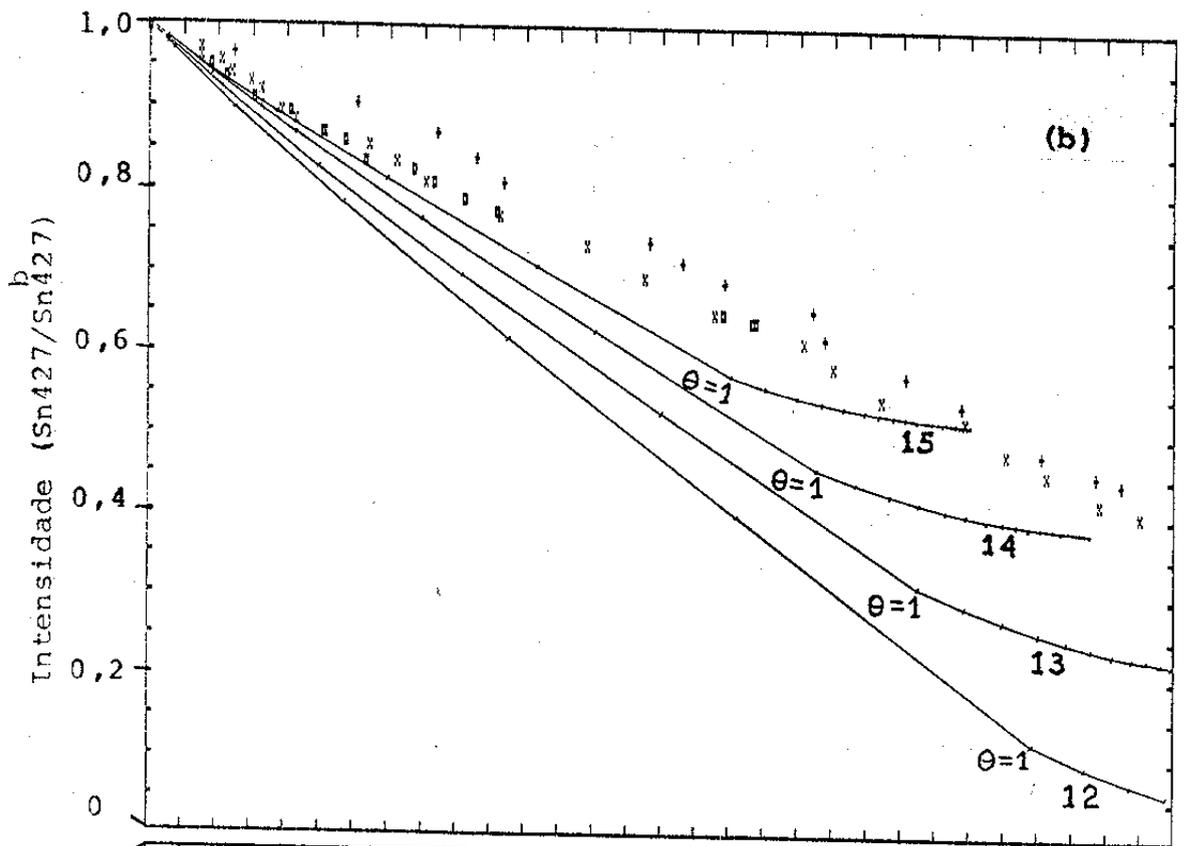


FIGURA VII-8

discrepância é de 250%, ou mais. Pela figura VII-8b vê-se que os modelos de ilhas cobertas com Sn que apresentam menor discrepância relativamente aos dados observados, como os Modelos 14 ou 15, mostram, entretanto, um comportamento não linear, enquanto o dos dados seria melhor representado por linear.

A figura VII-9 apresenta gráficos obtidos pela formulação dos seguintes modelos:

Modelo 16- Ilhas, que no estado inicial tem empilhamento de 10 átomos de Al; $\theta_{in} = 0,0977$ (com este valor de θ_{in} tem-se que $\theta = 1,0$ quando $m = 21$);

Modelo 17- As ilhas são revestidas com 1 Mc de Sn;

Modelo 18- As ilhas são revestidas com 2 Mc de Sn;

Modelo 19- As ilhas são revestidas com 3 Mc de Sn.

Os gráficos da figura VII-9 são calculados por modelos de filmes de ilhas com empilhamento inicial de átomos ($m = 10$) maior que nos modelos da figura VII-8 ($m=3$). Vê-se que modelos de ilhas mais altas, cobertas com Sn, aproximam melhor aos dados experimentais. Os gráficos de intensidades calculadas de Sn vs Al apresentam comportamento mais linear e a razão r apresenta variações menores; não superiores a 21%, no caso do Modelo 18 (figura VII-9c).

O crescimento do filme a partir de ilhas ainda maiores ($m=15$) está simulado nos gráficos da figura VII-10. Embora a altura mínima das ilhas supostas nesta formulação seja 50% maior que nos modelos da figura VII-9, as diferenças nas intensidades dos sinais Auger e da razão r são relativamente pequenos. Verifica-se isto comparando-se os Modelos 16 e 20, 17 com 21, 18 com 22 e 19 com 23. Vê-se que ocorre uma aproximação ligeiramente melhor aos dados experimentais com os modelos de ilhas de Al mais altas, e cobertas

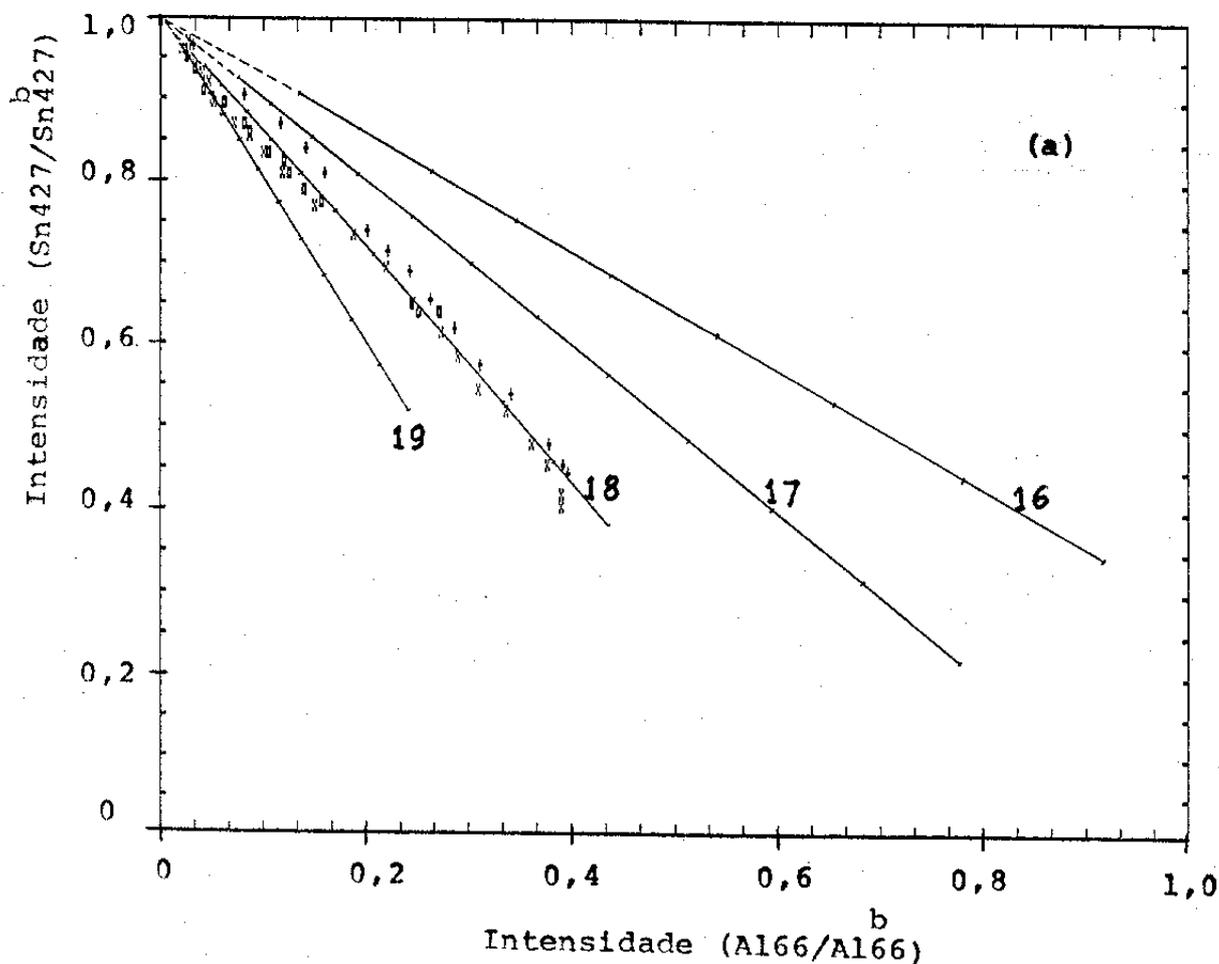


FIGURA VII-9:

Intensidades calculadas para filmes de ilhas sobre substrato de Sn.

Modelo 16 - Ilhas, que no estado inicial tem empilhamento de 10 átomos de Al;
 $\theta_{in} = 0,0977$;

Modelo 17 - As ilhas são revestidas com 1 Mc de Sn;

Modelo 18 - As ilhas são revestidas com 2 Mc de Sn;

Modelo 19 - As ilhas são revestidas com 3 Mc de Sn.

a)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al66;

b)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al1389;

c)- A razão r vs intensidades normalizadas de Al1389.

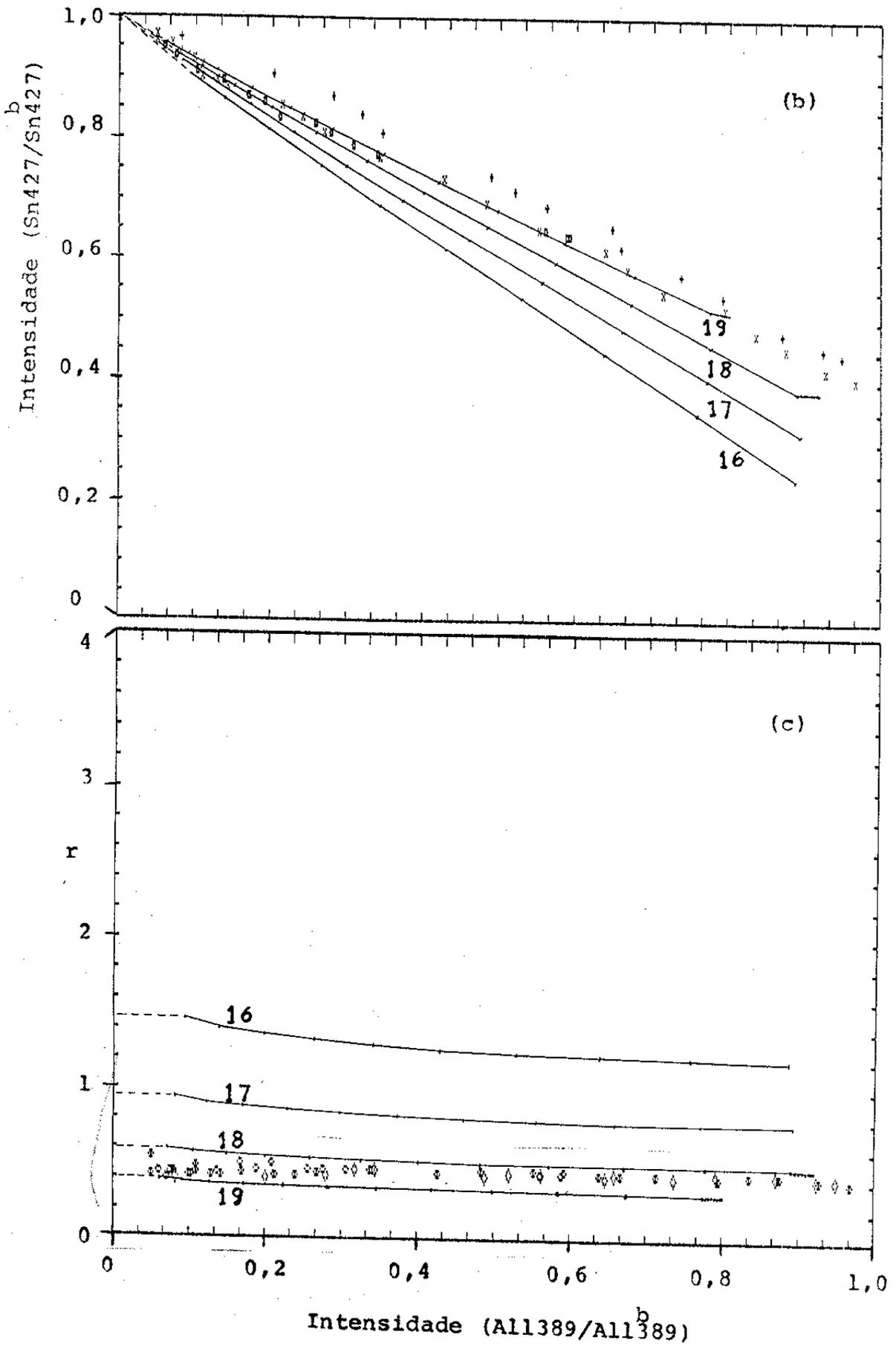


FIGURA VII-9

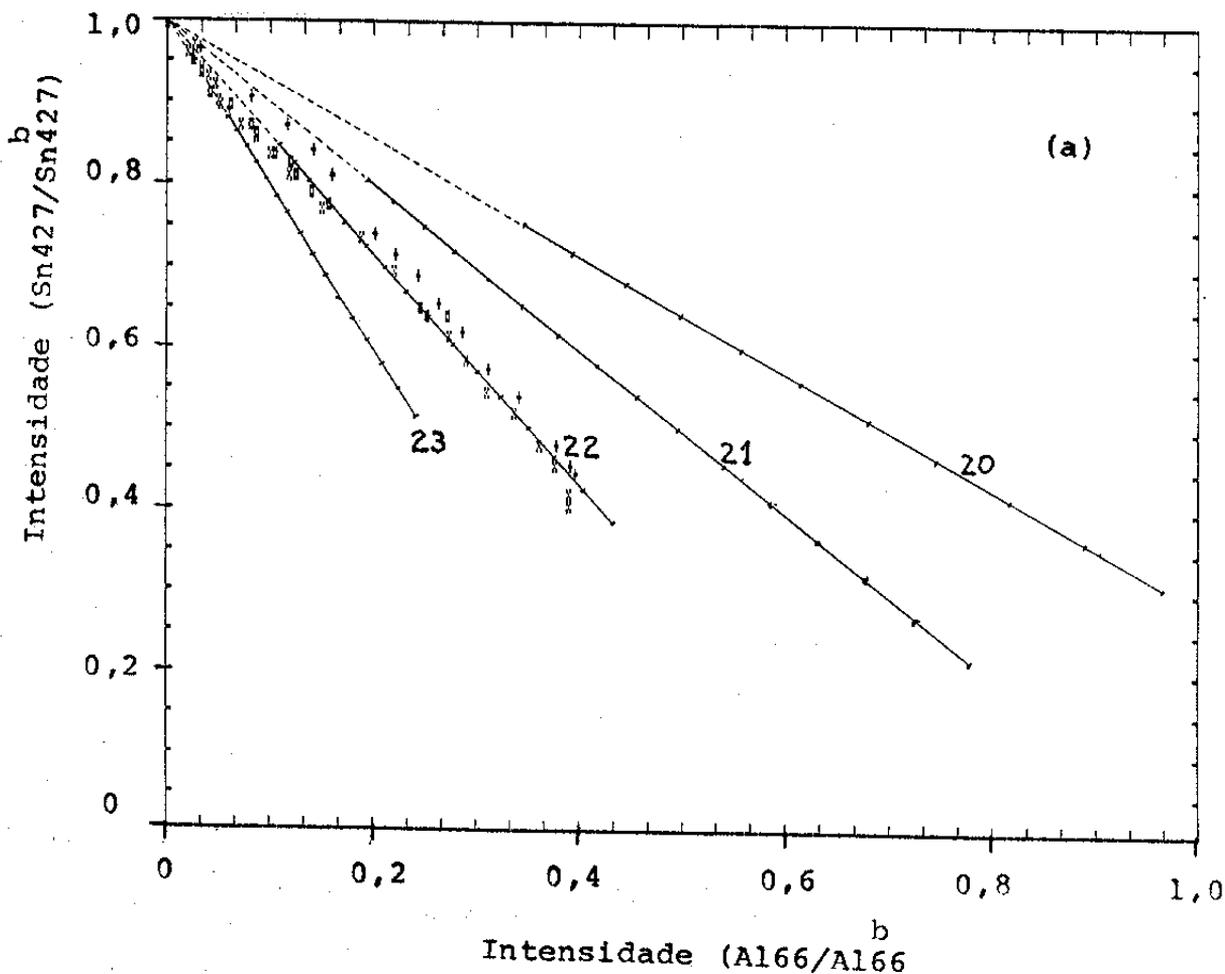


FIGURA VII-10:

Intensidades calculadas para filmes de ilhas sobre substrato de Sn.

Modelo 20 - Ilhas, que no estado inicial tem empilhamento de 15 átomos de Al; $\theta_{in} = 0,25$.

Modelo 21 - As ilhas são revestidas com 1 Mc de Sn;

Modelo 22 - As ilhas são revestidas com 2 Mc de Sn.

Modelo 23 - As ilhas são revestidas com 3 Mc de Sn.

a)- Intensidade normalizadas de Sn427 vs Al66;

b)- Intensidades normalizadas de Sn427 vs Al1389

c)- A razão r vs intensidades normalizadas de Al1389.

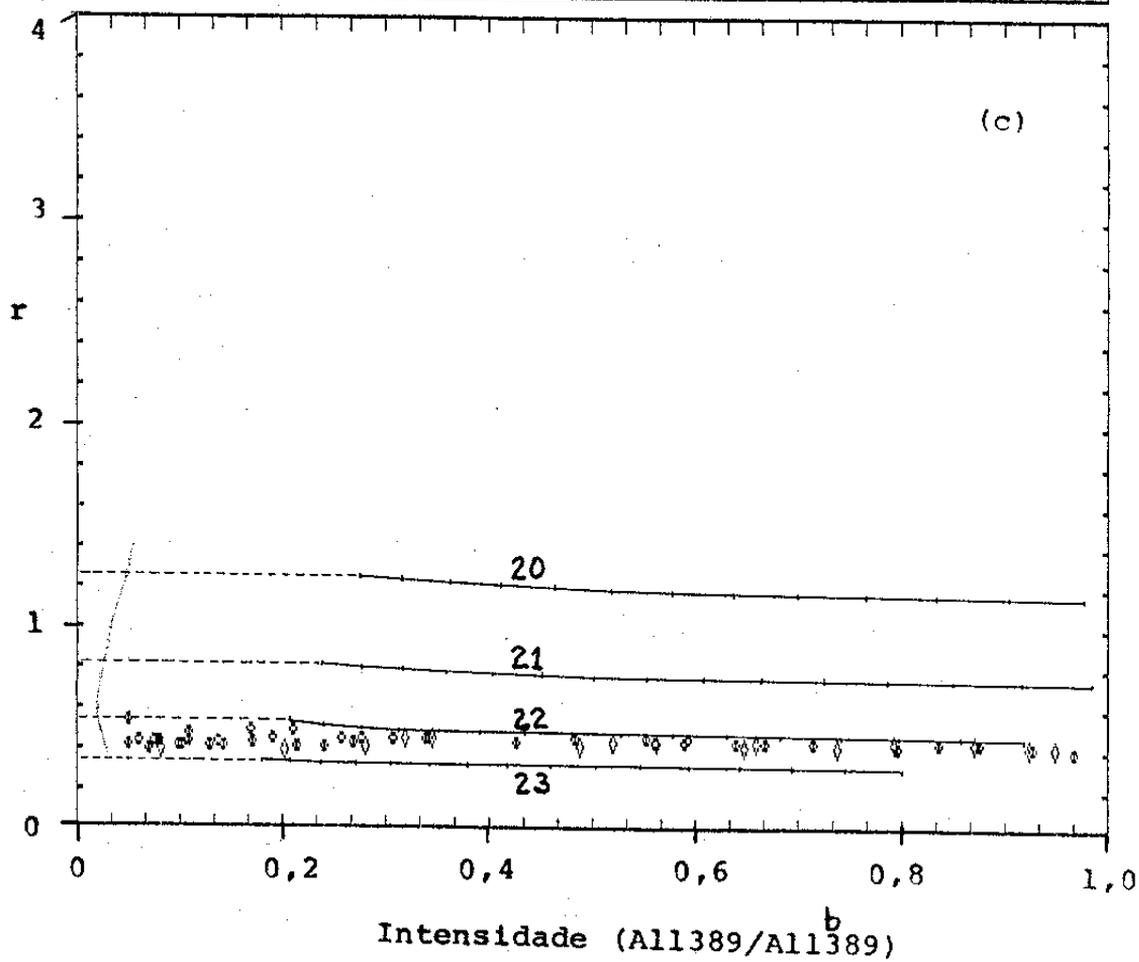
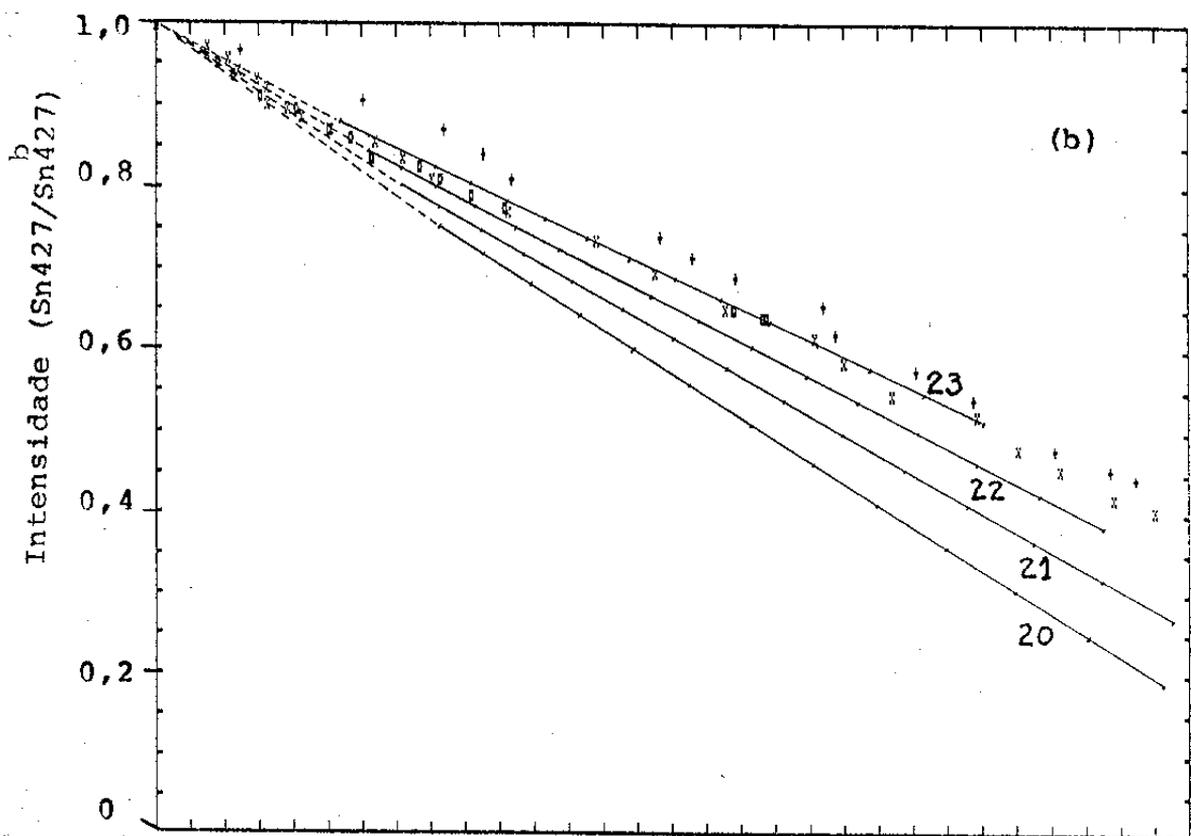


FIGURA VII-10

com cerca de 2 monocamadas de Sn.

A formulação de filmes constituídos por ilhas que tenham altura mínima de 20 , 25 ou mais átomos, leva a resultados quase idênticos. A intensidade do sinal Sn₄₂₇ passa a ser quase exclusivamente devida à parte do substrato incoberta pelas ilhas, bem como ao Sn que reveste as ilhas. Estes atenuam praticamente toda a intensidade do sinal do substrato que está sob as ilhas. Também as intensidades dos sinais de Al₆₆ e Al₁₃₈₉ não permitem identificar as espessuras das ilhas a partir de cerca de 15 monocamadas de Al, uma vez que ambas as linhas de Al apresentam intensidades de saturação para tais espessuras. Assim, modelos de ilhas com altura mínima de 15 ou mais monocamadas de Al apresentam intensidades praticamente idênticas indistintamente se admite-se, por exemplo, apenas crescimento lateral para as ilhas, ou supõe-se crescimento tridimensional das mesmas.

A figura VII-11 apresenta gráficos devidos a formulação dos seguintes modelos:

Modelo 24- Ilhas, que tem empilhamento de 20 átomos de Al, e as mesmas crescem lateralmente;

Modelo 25- As ilhas são cobertas com 1 Mc de Sn;

Modelo 26- As ilhas são cobertas com 2 Mc de Sn;

Modelo 27- As ilhas são cobertas com 3 Mc de Sn;

Estes modelos apresentam as intensidades Sn vs Al com comportamento linear (figura VII-11a e VII-11b), que é o comportamento que os dados parecem apresentar. Consideremos o Modelo 26: dentro da precisão experimental dos dados observados das intensidades Sn₄₂₇ vs Al₆₆ (figura VII-11a), a curva calculada ajusta-se satisfatoriamente aos dados. As intensidades Sn₄₂₇ vs

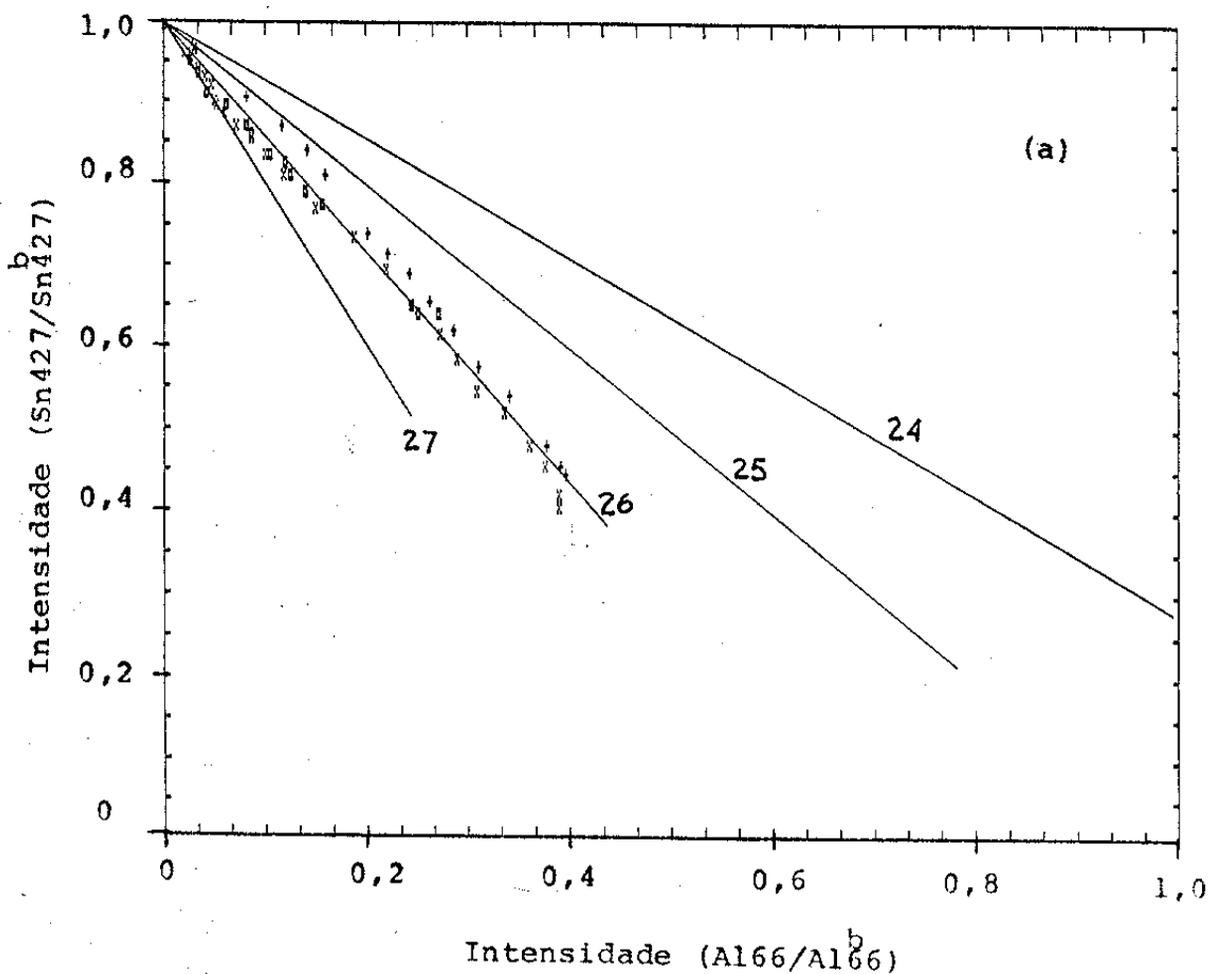


FIGURA VII-11:

Intensidades calculadas para filmes de ilhas, que tem empilhamento de 20 átomos de Al, sobre substrato de Sn.

Modelo 24 - As ilhas de Al não são revestidas com Sn;

Modelo 25 - As ilhas são revestidas com 1 Mc de Sn;

Modelo 26 - As ilhas são revestidas com 2 Mc de Sn;

Modelo 27 - As ilhas são revestidas com 3 Mc de Sn.

a)- Intensidades normalizadas de Sn₄₂₇ vs Al₆₆;

b)- Intensidades normalizadas de Sn₄₂₇ vs Al₁₃₈₉;

c)- A razão r vs intensidades normalizadas de Al₁₃₈₉.

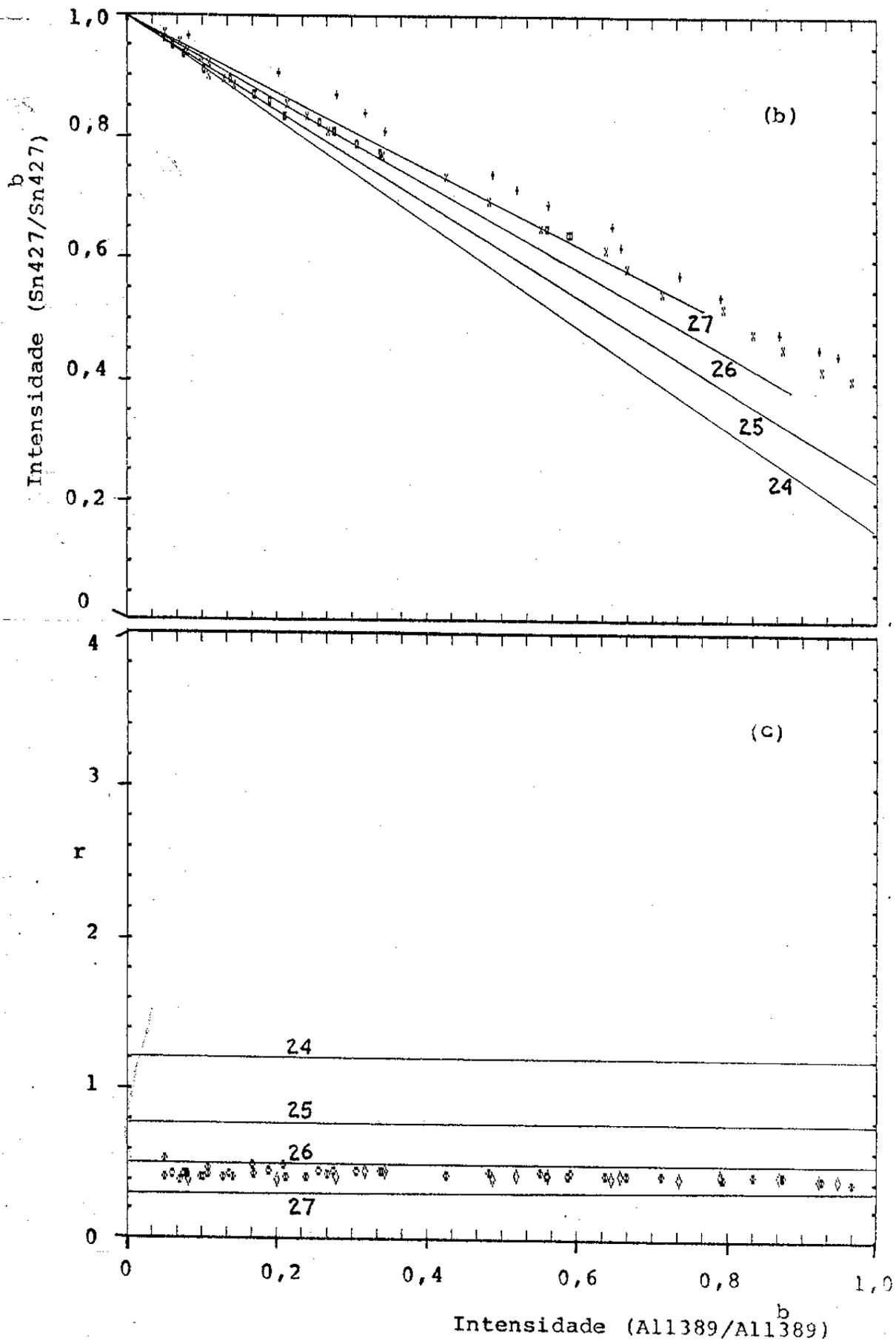


FIGURA VII-11

Al₁₃₈₉ calculadas (figura VII-11b) apresentam discrepância, em relação aos dados observados, não superior a 20%, o mesmo acontecendo com as razões r , calculadas segundo o Modelo 26 (figura VII-11c).

VII.4. AVALIAÇÃO DOS MODELOS

Fica descartada a possibilidade dos filmes, formados pela deposição de Al sobre Sn, terem crescido através de camadas homogêneas de Al sobre Sn, indistintamente se o Al tenha sido coberto, ou não, por Sn (Modelos 1 a 4).

Também os modelos de substrato rugoso, com as suposições do Al depositado ter-se aglomerado nos vales (Modelos 6 a 8) ou nos topos (Modelos 9 a 11), não aproximaram aos dados observados.

A melhor descrição da morfologia do filme formado pela deposição de Al sobre Sn é em termos de ilhas. Quanto à altura destas, pode-se concluir que a altura mínima tenha sido de cerca de 15 monocamadas de Al. A altura das ilhas provavelmente não foi inferior que isto, como pode ser visto pela aproximação das curvas calculadas aos dados experimentais (figura VII-8 a VII-11), Não foi possível determinar qual teria sido a altura máxima das ilhas, ou mesmo se elas apresentaram crescimento tridimensional, ou predominantemente lateral. Esta é uma limitação inerente à técnica de análise empregada. A observação dos sinais de Al₆₆ e Al₁₃₈₉ foi fundamental para o esclarecimento da morfologia do filme, pois a razão r (exp. VII-1), observada apresentar valor constante, tinha que ser satisfeita na descrição do sistema Al/Sn por meio de modelo. E valores constantes de r foram obtidos pela descrição do

filme em termos de ilhas. Cogitou-se (seção VII-1) que os valores observados para a razão r , $0,435 \pm 0,005$, poderiam ser devidos à cobertura das ilhas de Al por algum composto. Por exclusão concluiu-se que o revestimento seria de Sn.

Concluiu-se, portanto, que o crescimento do filme, devido à deposição de Al sobre o cristal de Sn, ocorreu pelo modo de Volmer-Weber, com ilhas apresentando altura mínima em torno de 15 monocamadas de Al, e cuja superfície é enriquecida em Sn, com aproximadamente 2 monocamadas. Os modelos testados não tem, entretanto, sensibilidade suficiente para identificar, com precisão, a composição das ilhas e da superfície das mesmas.

VII.5. RESULTADOS II / DISCUSSÃO

A seguir são apresentados outros resultados experimentais, independentes, sobre os sistemas Al/Sn. Estes serão comparados com a primeira parte dos resultados (as deposições de Al sobre Sn, feitas por passos) e a hipótese sugerida para a morfologia do filme, que é de ilhas, com superfície enriquecida em Sn.

VII.5.1. RELAXAÇÃO OBSERVADA

a) Procedimento experimental

- 1)- Erosão iônica (Ar^+ , 2 keV) da amostra de Sn aquecida ($T=0,9 T_{\text{fusão}}$), até a análise apresentar somente sinal devido ao Sn.
- 2)- Aquecimento ($T=0,9 T_{\text{fusão}}$) em vácuo ($\sim 10^{-10}$ Torr) da amostra de Sn durante cerca de 40 minutos, com o objetivo de recristalizar a superfície da amostra.

- 3)- Deposição de Al sobre o cristal de Sn, à temperatura ambiente, e então interrupção da deposição.
- 4)- Após suspensão da deposição, caracterização da amostra, pela coleta dos sinais Auger devidos ao Al, durante alguns minutos.
- 5)- Início de nova experiência independente, a começar pelo item 1.

b)- Resultados e discussão

A figura VII-12a apresenta os valores da intensidade da linha Al₆₆ medidos após uma deposição (de Al sobre Sn) que durou aproximadamente 10 segundos. Vê-se que ocorreu uma relaxação, após a qual a intensidade observada devida ao Al diminuiu. A figura VII-12b apresenta uma sequência das intensidades das linhas Al₆₆ e Sn₄₂₇, medidas alternadamente, após uma deposição, de Al sobre Sn, que durou dois minutos. Nota-se que ocorreu uma relaxação, tendo a intensidade da linha Al₆₆ diminuído e a da linha Sn₄₂₇ aumentado em função do tempo após a suspensão da deposição de Al sobre Sn.

Em todas as experiências de deposição de Al sobre Sn, realizadas independentemente, constatou-se a existência de uma relaxação, que consiste na diminuição da intensidade dos sinais devidos ao Al (linhas Al₆₆ e Al₁₃₈₉) e aumento na intensidade da linha Sn₄₂₇.

Observou-se que a constante de tempo da relaxação é aproximadamente igual a um minuto.

Verificou-se que o efeito de relaxação é mais pronunciado, isto é, a variação nas intensidades observadas devidas ao Al e Sn é tanto maior, quanto menor tenha sido o tempo gasto na deposição de Al sobre o cristal de Sn. Se o tempo gasto na deposição de Al tenha sido pequeno em comparação com a constante de tempo de

relaxação, então, já após a suspensão da deposição, as intensidades observadas correspondem à amostra que está somente começando a relaxar. Se, porém, o tempo empregado na deposição de Al sobre Sn tenha sido da mesma ordem de grandeza que da constante de tempo de relaxação, então a relaxação observada é relativamente menor. A diferença nas variações relativas das intensidades observadas entre os casos (a) e (b) da figura V-12 está diretamente relacionada com os tempos gastos nas deposições de Al sobre Sn.

As seguintes possibilidades podem ter sido as causas da relaxação observada:

a) se o elemento depositado (Al) sobre o substrato de Sn inicialmente (isto é, durante ou já após a suspensão da deposição de Al sobre Sn) se apresenta em uma distribuição dispersa e passa a formar ilhas;

b) se o elemento depositado inicialmente está em forma de ilhas não cobertas por Sn, mas após a relaxação o Sn tenha difundido e venha estar na superfície das ilhas.

As possibilidades (a) e (b) provavelmente acontecem simultaneamente, tanto durante como após a deposição. Sugerem que após a relaxação a intensidade dos sinais devidos ao Al diminui e a intensidade devida do Sn aumenta, em relação às intensidades medidas antes da relaxação. Conclui-se portanto, que a relaxação observada é coerente tanto com a formação de ilhas, bem como com enriquecimento da superfície das ilhas em Sn.

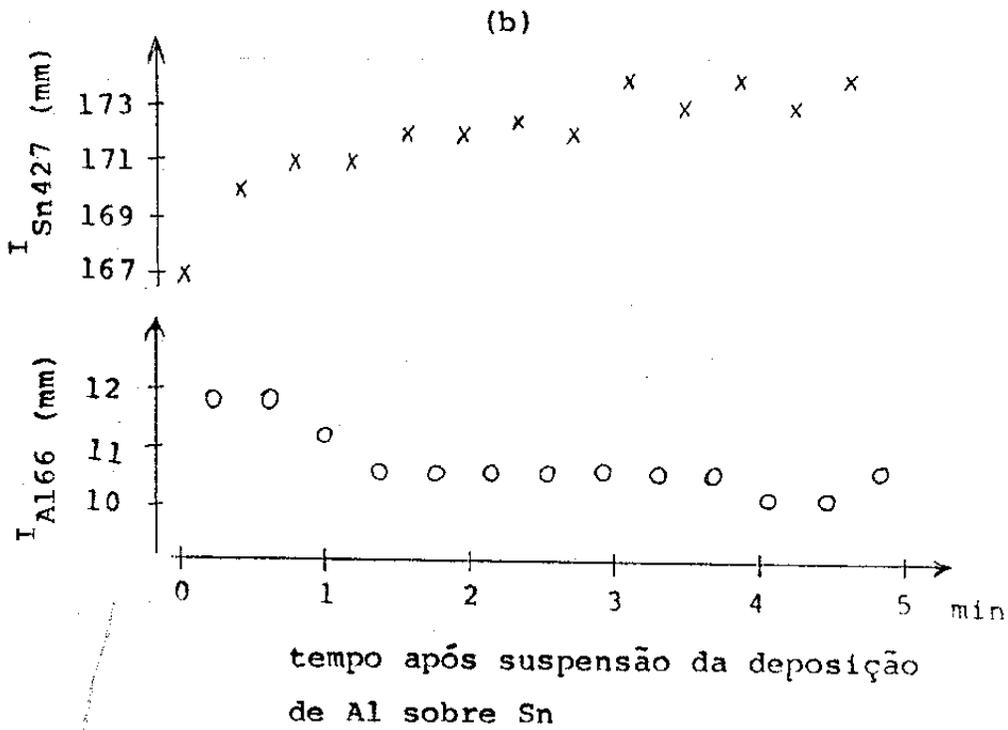
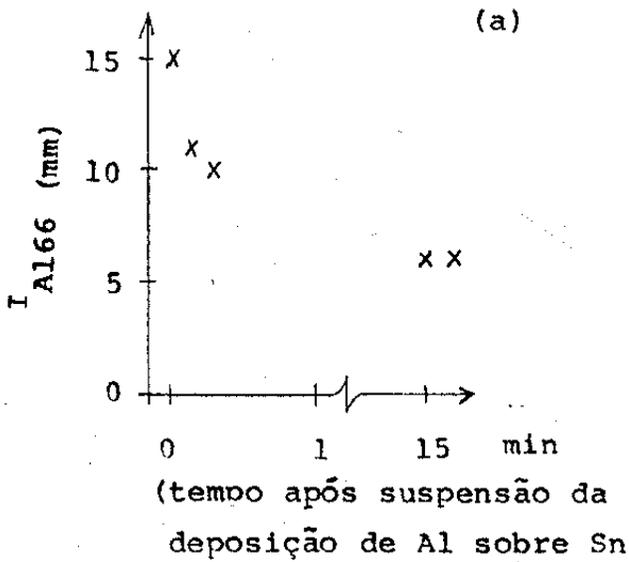


FIGURA VII-12:

Relaxação observada após deposição de Al sobre cristal de Sn: diminui sinal de Sn e aumenta o de Al.

(a) - depositou-se Al durante ~ 10 seg;

(b) - depositou-se Al durante ~ 2 min.

VII.5.2. EROSÃO IÔNICA DE UM SISTEMA Al/Sn

a)- Procedimento experimental

- 1)- Erosão iônica (Ar^+ , 2 keV) de uma amostra de Sn aquecida ($T = 0,9 T_{\text{fusão}}$), até a análise apresentar somente sinal de Sn.
- 2)- Aquecimento ($T = 0,9 T_{\text{fusão}}$) em vácuo ($\sim 10^{-10}$ Torr) da amostra de Sn durante cerca de 40 minutos, com o objetivo de recristalizar a superfície da amostra.
- 3)- Deposição de Al sobre a amostra de Sn, à temperatura ambiente.
Após ter ocorrido relaxação da amostra:
- 4)- Erosão (Ar^+ , 2 keV) da amostra Al/Sn
- 5)- Caracterização da amostra (depois mais erosão, novamente caracterização, e assim por diante).

b)- Resultados e discussão

Os resultados da medida das intensidades (normalizadas) da linha Sn₄₂₇ vs a intensidade da linha Al₆₆ estão na figura VII-13. Com a aplicação de bombardeamento iônico, após uma limpeza inicial, as intensidades observadas seguiram de A para A' (figura VII-13). Observou-se, portanto, um comportamento monotônico em que diminui a intensidade do sinal devido ao Al e aumenta a intensidade do sinal do Sn.

Este comportamento pode ser entendido se se considerar que o sistema tenha apresentado um comportamento dinâmico: o bombardeamento iônico tenha provocado a erosão iônica de átomos de Sn e de Al do filme, mas ocorreu reconstrução rápida da superfície, durante e após o bombardeamento iônico, com enriquecimento superficial em Sn. Também é esperado comportamento

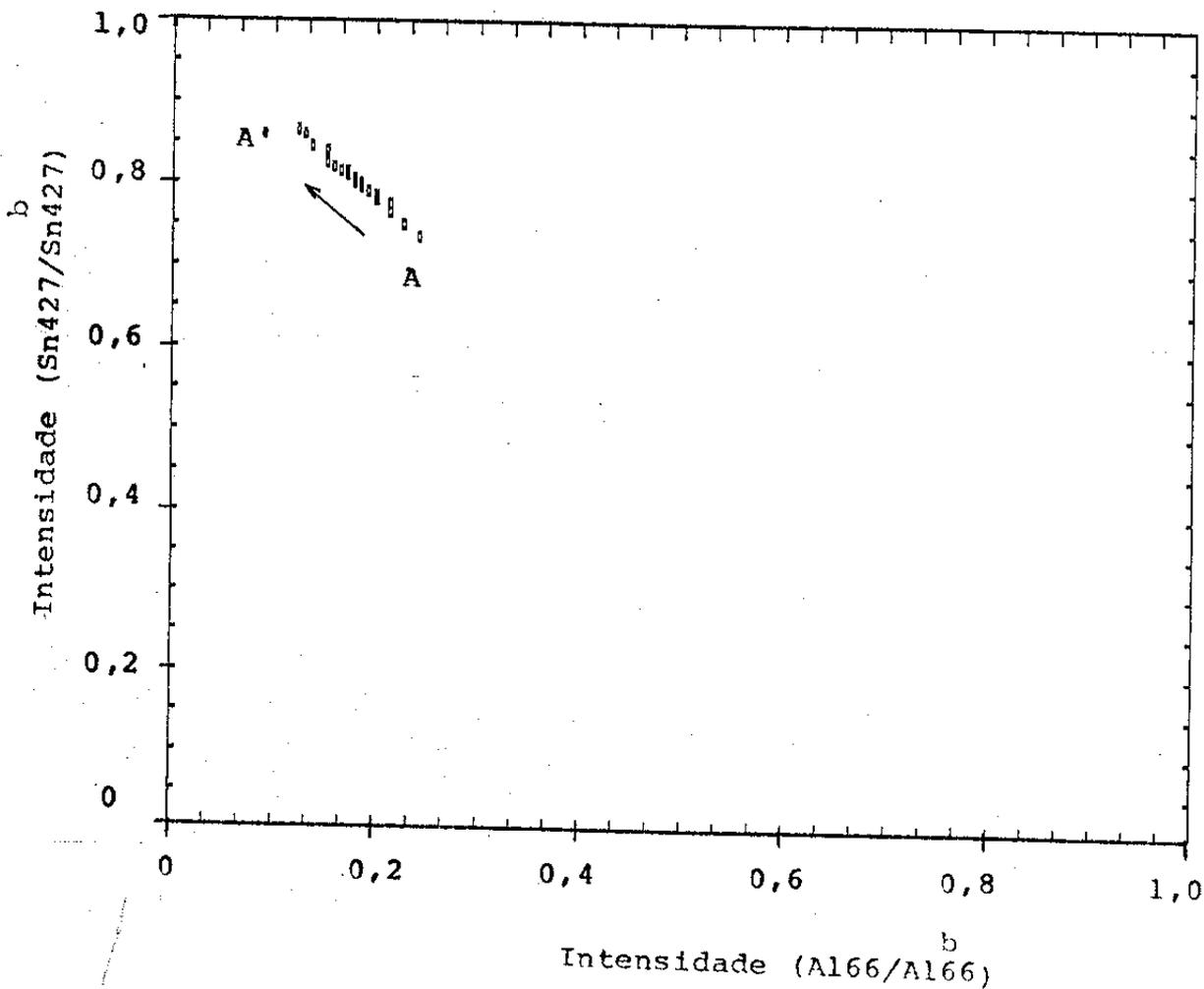


FIGURA VII-13:

Erosão iônica de sistema Al/Sn.

A aplicação de bombardeamento iônico fez as intensidades observadas seguirem de A para A'.

monotônico, como o observado (figura VII-13), se as ilhas apresentam uma distribuição em tamanhos e em cada período de bombardeamento iônico removeu-se uma fração do número de ilhas.

A consideração destas duas possibilidades mostra que as observações experimentais sobre a erosão iônica não são conflitantes com a hipótese de enriquecimento superficial do filme em Sn, antes são coerentes.

VII.5.3. REMOÇÃO DO ÓXIDO SOBRE UMA AMOSTRA DE Sn

As seções seguintes tratam da exposição de amostras de sistemas Al/Sn a O_2 puro. Os resultados trarão informações que serão consideradas sob a perspectiva da morfologia de um filme de ilhas de Al, com superfície enriquecida em Sn.

O objetivo nesta seção, com a remoção do óxido de sobre uma amostra de Sn, e a caracterização periódica da mesma, é mostrar que pode ser feita pronta distinção entre um espectro devido ao Sn oxidado e Sn não oxidado. E poderá, portanto, ser verificado se o Sn dos sistemas Al/Sn oxidou, ou não oxidou, em decorrência da exposição destes sistemas bimetálicos a O_2 .

A figura VII-14 apresenta espectros do Sn como instalado (amostra oxidada), bem como após vários intervalos de tempo de bombardeamento iônico e, finalmente, o espectro de Sn metálico puro. Como se vê pelos espectros da figura VII-14, existe uma nítida distinção entre os espectros devidos ao Sn oxidado e o Sn não oxidado, tanto pela estrutura como pela energia que os picos apresentam (deslocados por ~ 5 eV).

Sn - Transições MNN

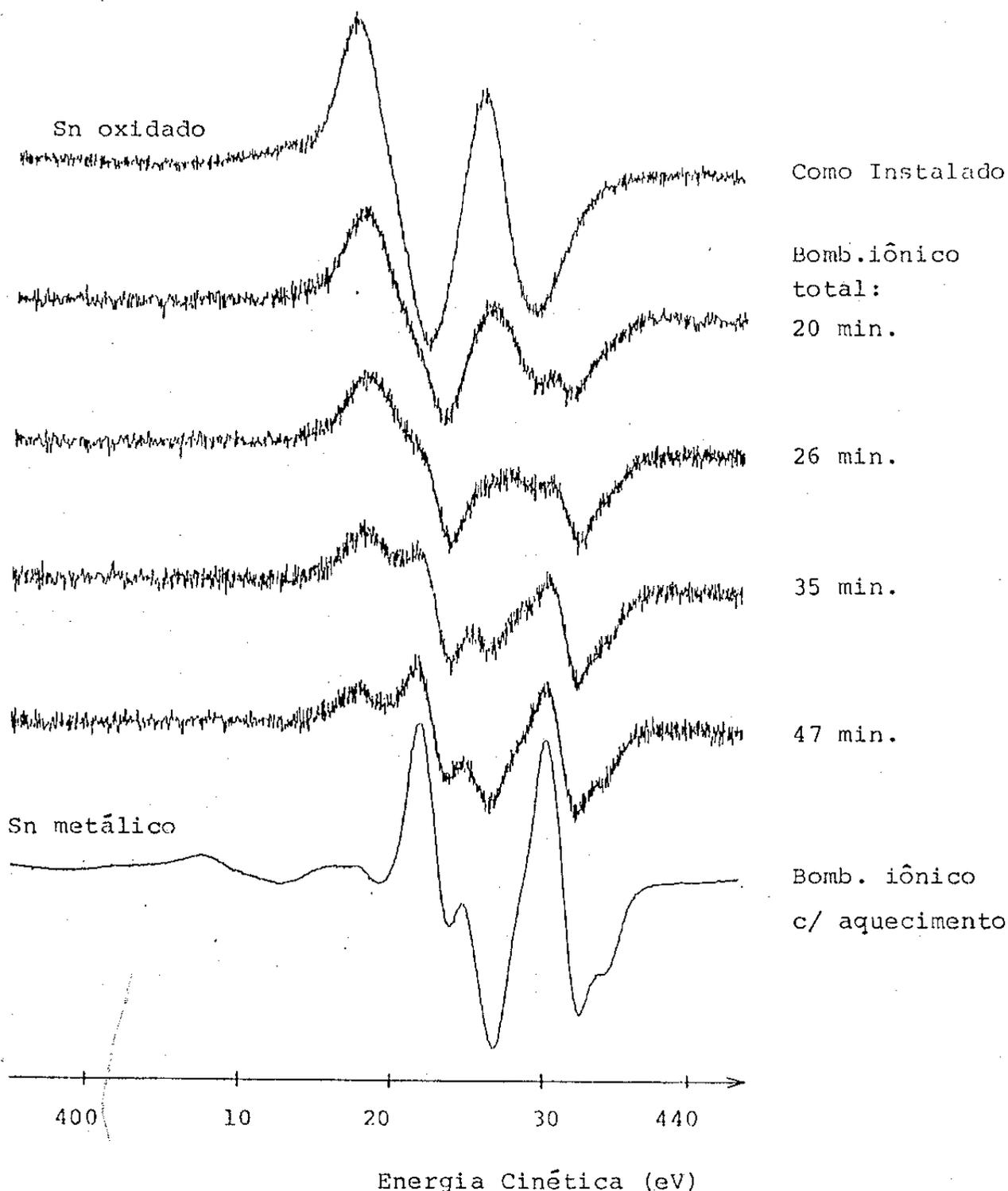


FIGURA VII-14:

Remoção do óxido de Sn de sobre a amostra de Sn. A duração dos bombardeamentos iônicos está indicada na figura.

VII.5.4. EXPOSIÇÃO DE AMOSTRAS Al/Sn A O₂ PURO.

a)- Procedimento experimental

- 1)- Erosão iônica (Ar⁺, 2 keV) da amostra de Sn aquecida (T= 0,9 T_{fusão}), até a análise apresentar somente sinal devido ao Sn metálico.
- 2)- Amostra de Sn aquecida (T= 0,9 T_{fusão}) em vácuo ($\sim 10^{-10}$ Torr) durante cerca de 40 minutos, com o objetivo de recristalizar a superfície da amostra.
- 3)- Deposição de Al sobre o cristal de Sn, à temperatura ambiente.
- 4)- Exposição do sistema Al/Sn a O₂ puro.
- 5)- Caracterização do sistema (e depois novamente exposição a O₂, caracterização, e assim por diante).
- 6)-Início de nova experiência independente, a começar pelo item 1.

b) Resultados e discussão

A exposição dos sistemas bimetálicos Al/Sn a O₂ puro levou à oxidação do Al. Vê-se isto pelos espectros típicos da figura VII-15: o pico em 66 eV, devido ao Al não oxidado, vai desaparecendo e surge outra estrutura espectral, com pico em 53 eV; o pico em 1389 eV, devido ao Al não oxidado, vai desaparecendo e uma nova estrutura, com pico em 1381 eV se estabelece, devido ao Al oxidado. A figura VII-16 apresenta espectros devidos ao Sn, de amostra de Sn puro, de "bulk", e de um sistema Al/Sn típico. Vê-se que, mesmo após grandes doses de exposição do sistema Al/Sn a O₂ (figura VII-16), os espectros com as linhas do Sn não apresentam alterações nos espectros que evidenciassem a oxidação deste elemento (comp. os espectros das figuras VII-16 e VII-14). A

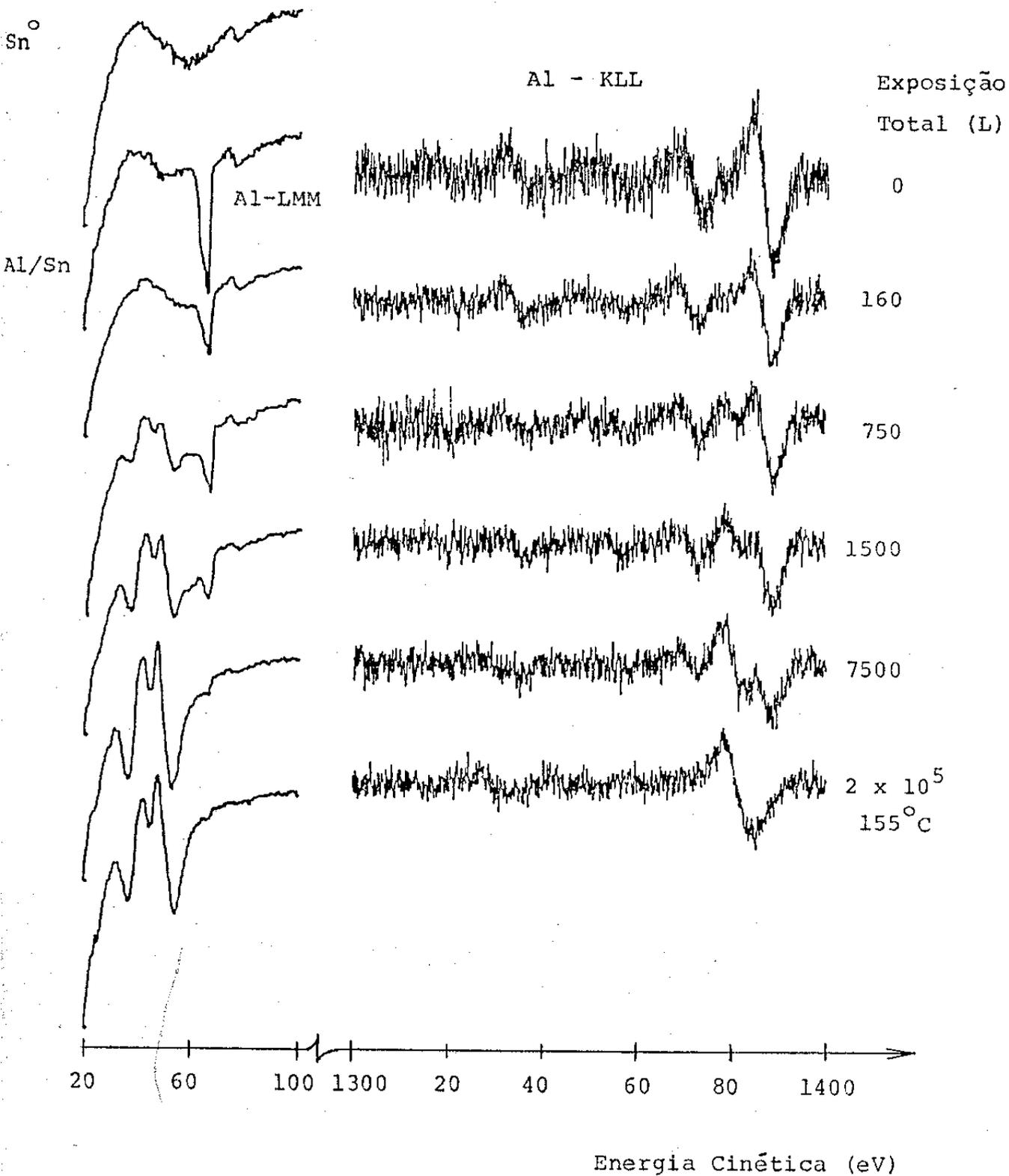


FIGURA VII-15:

Espectros mostrando as linhas do Al de um sistema Al/Sn, após as doses de exposição a O₂ indicadas na figura, medidas em Langmuir (1 L = 1 x 10⁻⁶ Torr.s).

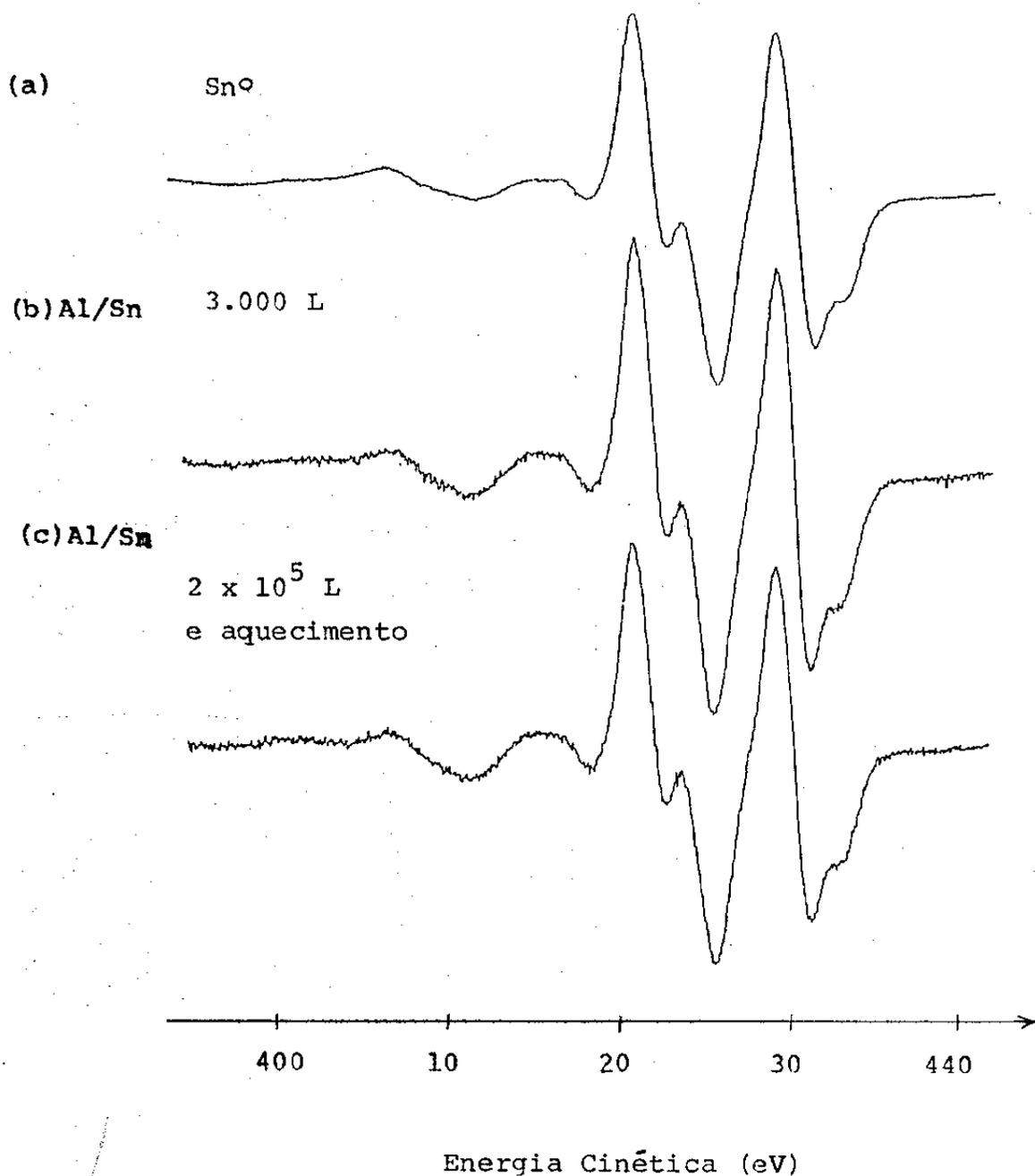


FIGURA VII-16:

Espectros mostrando as linhas do Sn:

(a): de uma amostra de Sn puro;

(b), (c): de um sistema Al/Sn, onde a quantidade de Al depositado foi tal que a razão de intensidades (Al_{1389} / Al_{1389}^b) = 0,7.

As doses de exposição a O₂ estão indicadas na figura.

exposição dos sistemas Al/Sn a O₂ puro provocou apenas a oxidação do Al das amostras.

VII.5.5. ESTÁGIOS INICIAIS DE ADSORÇÃO DE O₂ PELOS SISTEMAS Al/Sn.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura VII-17 apresenta o comportamento geral observado quanto à adsorção de O₂ puro pelos sistemas Al/Sn. Observou-se, nos estágios iniciais de adsorção de O₂, uma taxa linear, com coeficiente angular inicial igual a α_1 e, posteriormente, uma taxa de adsorção com coeficiente angular igual a α_2 (figura VII-17).

A figura VII-18 mostra os valores do coeficiente α_1 apresentados pelos sistemas Al/Sn investigados. Cada valor experimental do coeficiente α_1 , constante da figura VII-18, foi obtido em experiência independente (seção VII.5.4a).

Quanto à pressão de O₂ durante as exposições, verificou-se, em análises preliminares, que existe uma dependência da taxa de adsorção de O₂ puro, em relação à pressão. Passou-se, então, a se usar uma única pressão de exposição a O₂, igual a $1,0 \times 10^{-9}$ Torr, para se tomar as taxas de adsorção de O₂ apresentadas na figura VII-18.

Quanto à quantidade de Al depositado sobre o cristal de Sn, em cada experiência, para depois medir-se a adsorção de O₂ pela amostra, tem-se que as amostras tiveram uma ampla faixa de quantidades de Al depositado. Isto pode ser visto pelas intensidades (normalizadas) da linha Al₁₃₈₉, na abcissa da figura VII-18, que varre duas ordens de grandeza.

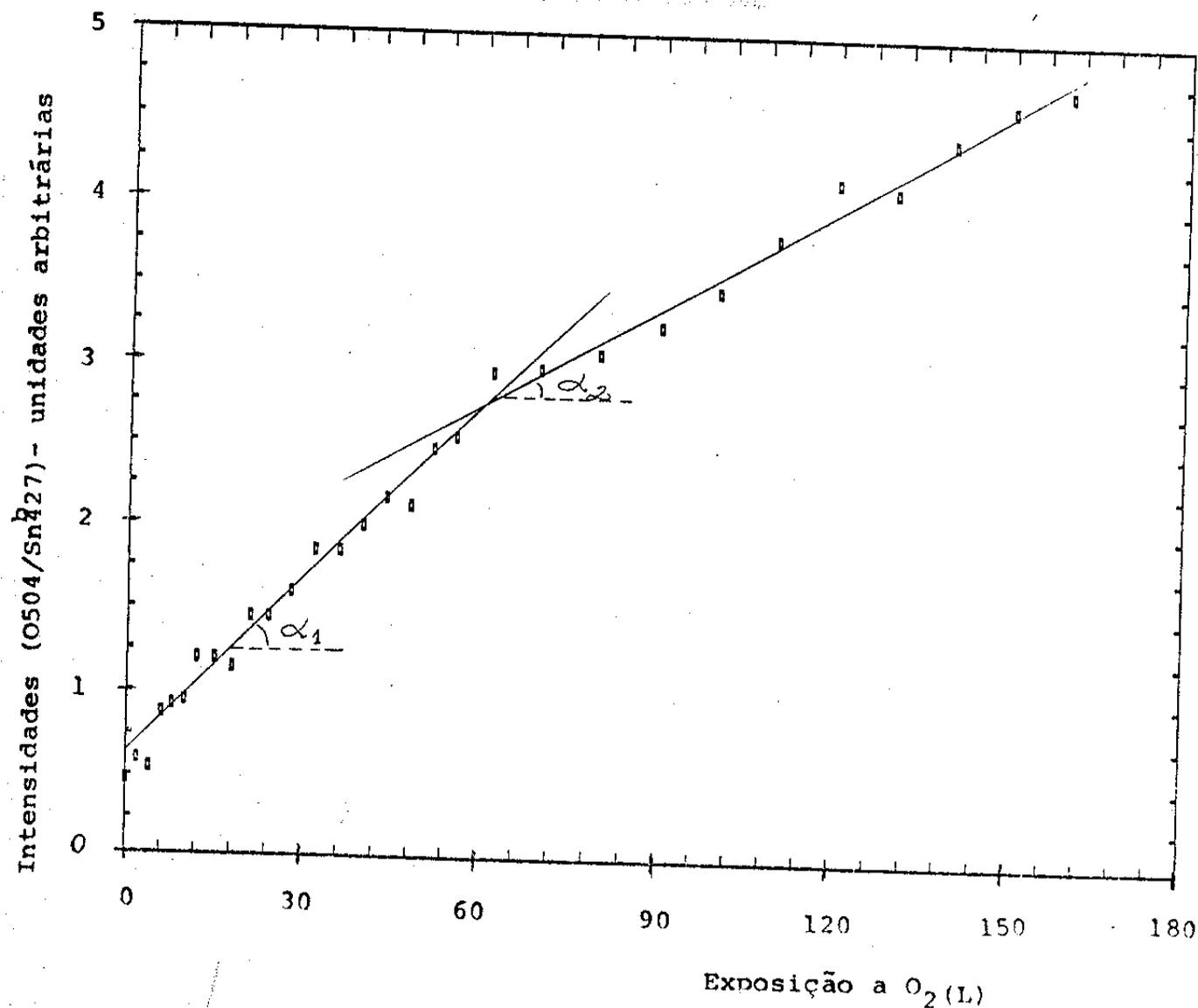


FIGURA VII-17:

Intensidade da linha O504, em função da dose de exposição a O₂, de um sistema Al/Sn típico.

A coeficiente α_1 indica a taxa inicial de adsorção de O₂. A intensidade Sn⁴²⁷ é a observada antes de se proceder às exposições a O₂.

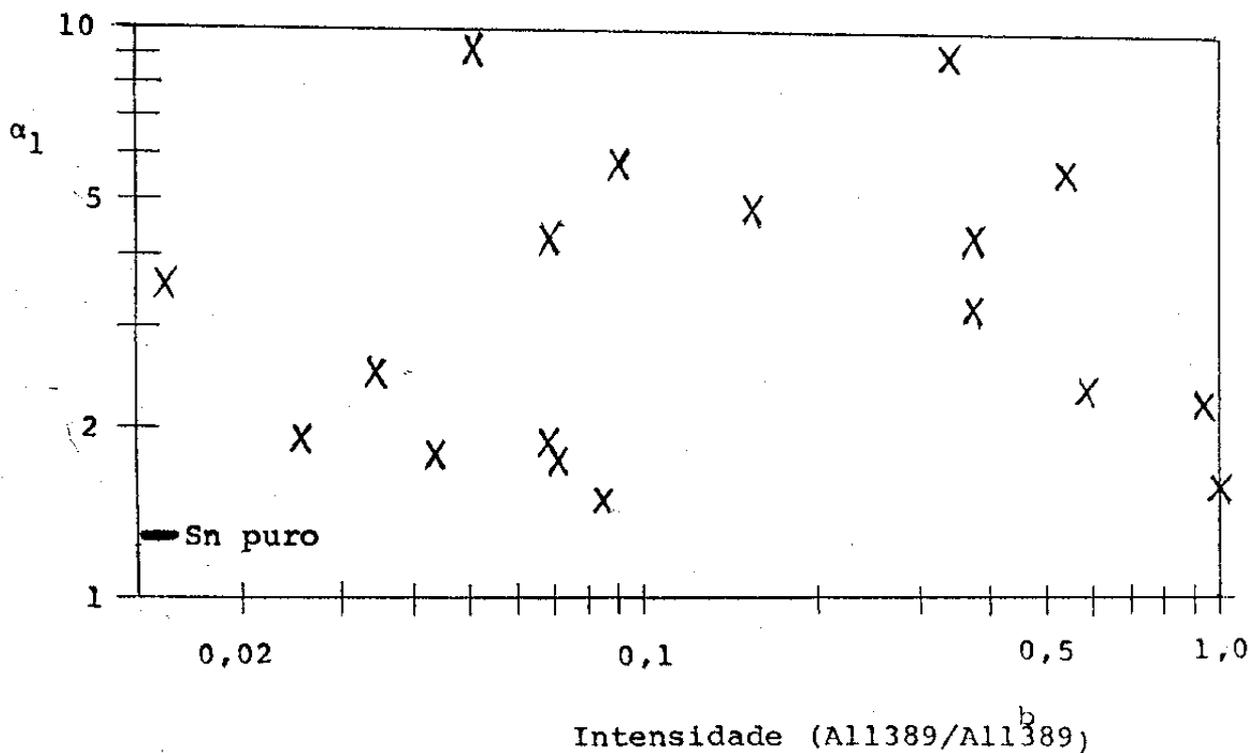


FIGURA VII-18:

O coeficiente α_1 em função da intensidade de Al depositado sobre Sn.

A figura VII-18 revela a informação de que o coeficiente α_1 , que mede a taxa inicial de adsorção de O_2 puro pelos sistemas Al/Sn, independe, dentro da dispersão apresentada, da quantidade de Al depositado sobre o cristal de Sn.

A taxa medida de adsorção de O_2 puro, pelo cristal de Sn (sem Al) utilizado nas experiências, também está indicada na figura VII-18 e tem valor de α_1 igual a $1,30 \pm 0,05$. Esta taxa, por nós observada, concorda dentro de 30% com uma outra [102], de coeficiente $\alpha_1 = 1,0$, onde utilizou-se uma amostra de Sn policristalino, mas o mesmo tipo de espectrômetro que o por nós empregado. Tem sido observado [103] que a taxa de adsorção de O_2 puro por uma amostra de Al policristalino é cerca de 35 vezes maior que do Sn.

Observamos que a taxa inicial média $\bar{\alpha}_{1Al/Sn}$ (medida pelos coeficientes α_1) de adsorção de O_2 puro pelos sistemas Al/Sn é $2,7 \pm 0,4$ vezes maior que a taxa de adsorção de O_2 puro pelo cristal de Sn e apenas (14%) da taxa de adsorção de O_2 puro pela amostra de Al puro. A taxa $\bar{\alpha}_1$ apresenta, portanto, valor intermediário às taxas de adsorção de O_2 pelo Al puro e pelo Sn puro, sendo mais próximo da última. A observação de tal taxa $\bar{\alpha}_1$ é coerente com a descrição sugerida para a morfologia dos filmes dos sistemas Al/Sn, de ilhas de Al cobertas por Sn (seções VII.3 e VII.4).

A hipótese de que o Al depositado sobre o cristal de Sn não tenha sido coberto, na superfície, por átomos de Sn, levaria à conclusão de que a taxa de adsorção de O_2 pelos sistemas Al/Sn deva ser proporcional à quantidade de Al em cada amostra. Quando a quantidade de Al depositado fôsse tal que houvesse coberto todo o

Sn, então a taxa de adsorção viria estabelecer-se em valor de saturação (com valor α_{1Al} , cerca de 35 vezes maior que α_{1Sn}). A distribuição dos valores de α_1 observados, em função da quantidade de Al depositado sobre Sn (figura VII-18), não apresenta, porém, comportamento deste tipo.

Os resultados da figura VII-18 são coerentes com a hipótese de enriquecimento da superfície dos filmes dos sistemas Al/Sn em Sn.

VII.5.6. EROSAO DE UMA AMOSTRA DE Al/Sn QUE FÔRA EXPOSTA A 55 % DE O₂.

a)- Procedimento experimental

1)- Erosão iônica (Ar⁺, 2 keV) da amostra de Sn aquecida (T=0,9 T_{fusão}), até a análise apresentar somente sinal devido ao Sn.

2)- Aquecimento (T=0,9 T_{fusão}) em vácuo ($\sim 10^{-10}$ Torr) da amostra de Sn durante cerca de 40 minutos, com o objetivo de recristalizar a superfície da amostra.

3)- Deposição de Al sobre o cristal de Sn, à temperatura ambiente.

Quantidade de Al depositado:

$$\frac{I_{Al1389}}{I_{Al1389}^b} = 0,55$$

4)- Exposição da amostra Al/Sn a O₂ puro (P=1,0 x 10⁻⁹ Torr) e caracterização periódica, até que a exposição acumulada atingiu 55 %.

5)- Erosão (Ar⁺, 2 keV) da amostra, intercalada de caracterização.

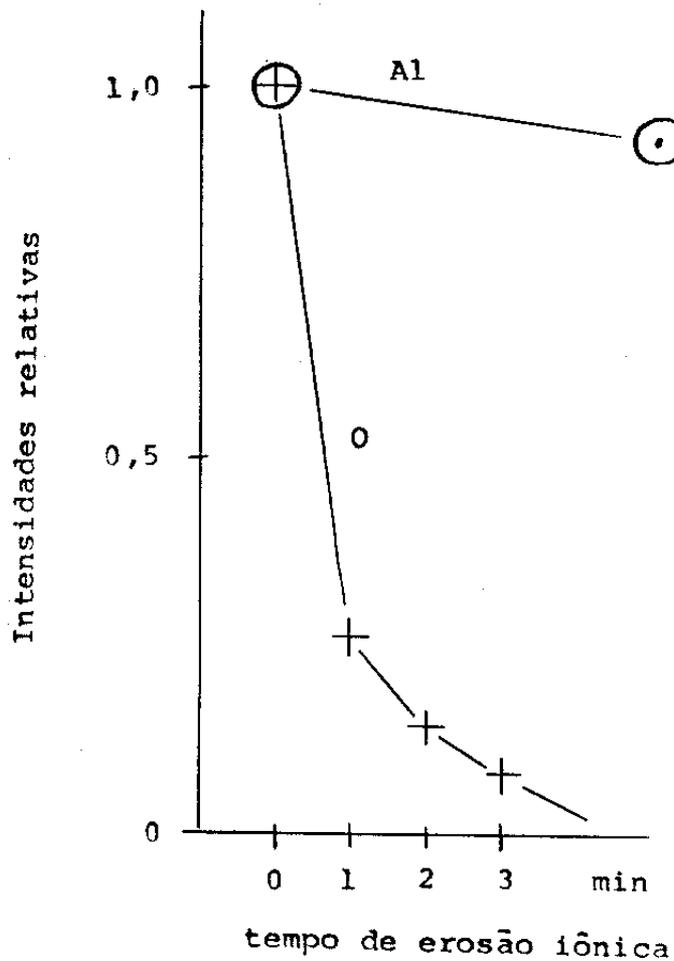


FIGURA VII-19:

Variações nas intensidades observadas do Al e do O em função do tempo de erosão iônica aplicada a um sistema Al/Sn, que fôra exposto a O_2 .

b)- Resultados e discussão

A figura VII-19 apresenta as intensidades medidas das linhas de Al e O do sistema Al/Sn, em função do tempo de erosão iônica (item 5 do procedimento experimental). Como se vê pela figura, o oxigênio foi removido muito mais rapidamente que o Al. (As taxas de erosão de O e Al diferem por menos que 10% [79]). O oxigênio adsorvido durante o estágio de adsorção inicial, pelo sistema Al/Sn tem sido, portanto, bastante superficial. Seguramente o oxigênio não estava, neste estágio de adsorção, localizado abaixo do Al.

VII.5.7. OXIDAÇÃO EM VÁCUO

a) Procedimento experimental

- 1)- Erosão iônica (Ar^+ , 2 keV) da amostra de Sn aquecida ($T=0,9 T_{\text{fusão}}$), até a análise apresentar somente sinal devido ao Sn.
- 2)- Aquecimento ($T=0,9 T_{\text{fusão}}$) em vácuo ($\sim 10^{-10}$ Torr) da amostra de Sn durante cerca de 40 minutos, com o objetivo de recristalizar a superfície da amostra.
- 3)- Deposição de Al sobre o cristal de Sn, à temperatura ambiente.
Quantidade de Al depositado:

$$\frac{I_{Al1389}}{I_{Al1389}^b} = 0,25$$

- 4)- Exposição do sistema Al/Sn a O_2 puro, procedendo-se periodicamente à caracterização da amostra.

5)- Permanência do sistema a pressão residual de $\sim 10^{-10}$ Torr a temperatura ambiente durante 14,5 hs.

6)- Exposição do sistema Al/Sn a O_2 puro, procedendo-se periodicamente à caracterização da amostra.

b) Resultados e discussão

A figura VII-20 apresenta o comportamento da oxidação do sistema Al/Sn referido.

Nota-se, pela figura, que durante o tempo de permanência do sistema bimetalico em vácuo ocorreu uma forte oxidação. Considerando a hipótese da superfície do filme ter sido enriquecida em Sn, o fator determinante para ter ocorrido esta oxidação (durante as 14,5 hs) teria sido o tempo de permanência em vácuo, não a dose de exposição devida à pressão residual ($\sim 10^{-10}$ Torr) do ambiente da amostra. O Sn da superfície das ilhas teria se constituído numa barreira para o contato direto entre os átomos de Al e o oxigênio adsorvido sobre o Sn devido as exposições, impossibilitando a oxidação imediata do Al. Durante o tempo de permanência em vácuo a barreira teria sido vencida por meio da mobilidade dos átomos, de maneira que o Al e o oxigênio teriam reagido, e causado a oxidação que foi observada após as 14,5 hs.

Esta experiência de oxidação em vácuo (após o sistema Al/Sn ter sido exposta a O_2 é, portanto, coerente com a hipótese da superfície do filme ter sido coberta com Sn.

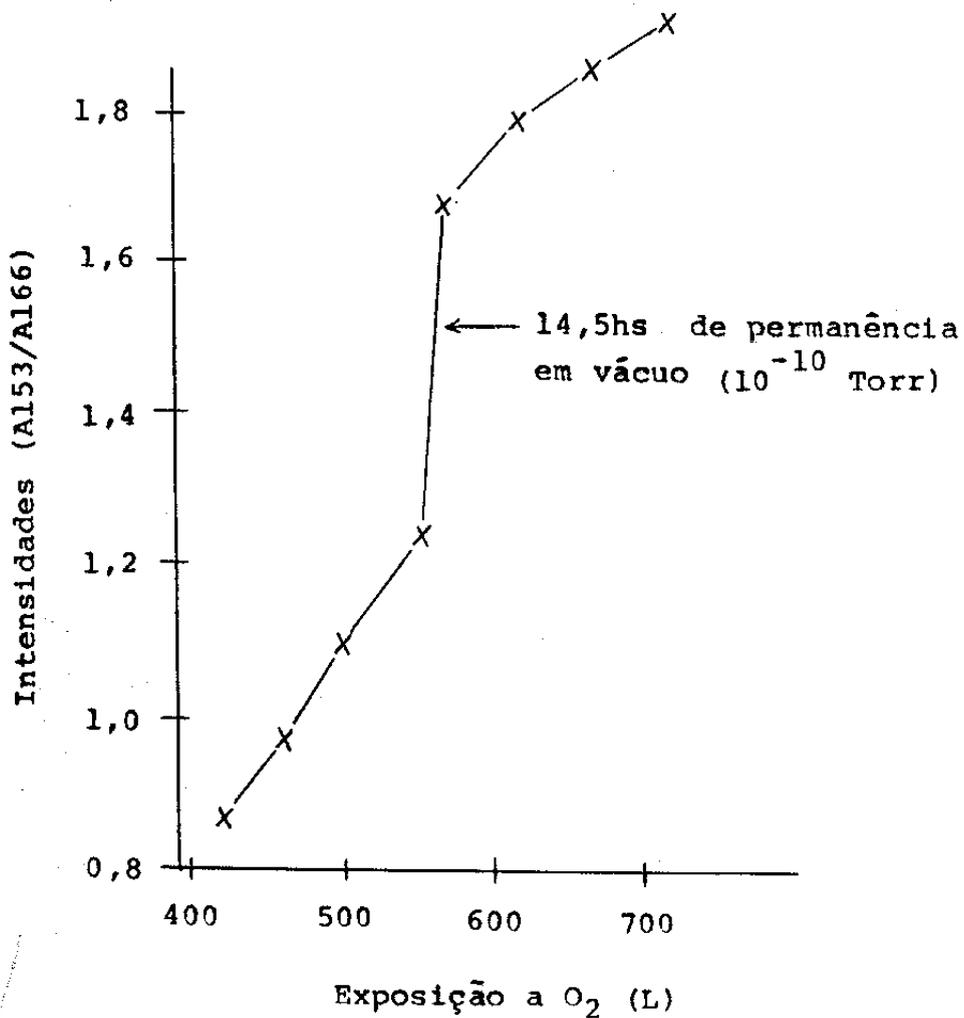


FIGURA VII-20:

A oxidação de uma amostra Al/Sn, medida pela razão de intensidades (Al53/Al66), em função da dose de exposição a O_2 .

VII.6. CONCLUSÃO SOBRE OS SISTEMAS Al/Sn

Na seção VII.1 apresentou-se as intensidades das linhas devidas ao Al e ao Sn, obtidas das experiências de deposição de Al sobre Sn. Estabeleceu-se fórmulas para cálculo de intensidades de Al e Sn (seção VII.2) e calculou-se as intensidades esperadas para uma variedade de modelos de filmes supostos (seção VII.3). Concluiu-se então (seção VII.4) que o crescimento do filme, devido à deposição de Al sobre o cristal de Sn, ocorreu pelo modo de Volmer-Weber, com ilhas apresentando altura mínima em torno de 15 monocamadas de Al, e cuja superfície é enriquecida em Sn, com aproximadamente 2 monocamadas.

Apresentou-se, depois (seção VII.5), resultados das seguintes experiências independentes realizadas: Relaxação observada nos sistemas Al/Sn, Erosão iônica de um sistema Al/Sn, Exposição de amostras Al/Sn a O_2 puro, Estágios iniciais de adsorção de O_2 pelos sistemas Al/Sn, Erosão de uma amostra Al/Sn que fôra exposta a O_2 puro e Oxidação em vácuo. Todas estas experiências apresentaram resultados coerentes com que o crescimento do filme, pela deposição de Al sobre Sn, tenha seguido o modo de Volmer-Weber, com superfície enriquecida de Sn.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES

Utilizando a técnica XPS investigou-se os sistemas Au/Pb e Ag/Pb e uma amostra de Pb oxidado.

A remoção progressiva do óxido de sobre uma amostra de chumbo, que havia sido exposta à atmosfera ambiente durante vários meses, revelou que a descrição dos componentes das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ pôde ser feita através de dois compostos, com desvios químicos de 1,25 eV (localizado mais profundamente) e 2,05 eV (mais superficialmente), em relação aos picos de chumbo metálico. Identificou-se o último como sendo devido a compostos tipo carbonato, ou complexos. O composto com o desvio químico menor apresenta, provavelmente, uma estequiometria mais próxima de óxido, ou hidróxido de chumbo.

Verificou-se que os sistemas Au/Pb e Ag/Pb apresentam semelhanças, quanto à difusão e oxidação.

Observou-se nestes sistemas uma difusão acentuada, que provocou alteração no perfil de concentrações, em função da profundidade na amostra e do tempo decorrido após a suspensão da deposição. Isto pôde ser claramente evidenciado por três procedimentos independentes: pela análise das amostras sob diferentes ângulos de observação, pela variação das intensidades dos sinais devidos ao substrato e ao depositado, em função do tempo após a deposição, e pela erosão iônica.

A exposição dos sistemas Au/Pb e Ag/Pb a oxigênio provocou a oxidação do elemento do substrato (Pb). A oxidação destes sistemas

também pôde ser descrita em termos de dois compostos, além do chumbo metálico. Verificamos que os desvios químicos que melhor satisfazem todo o conjunto de espectros das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ dos sistemas Au/Pb são: $\sim 0,9$ eV e $\sim 1,8$ eV, em relação ao pico de Pb metálico. E que as linhas $Pb4f$ devidas ao sistema Ag/Pb podem ser descritas por compostos com desvios químicos de $\sim 0,95$ eV e $\sim 1,8$ eV, em relação ao pico devido ao chumbo metálico. Verificou-se a existência de uma correlação entre as intensidades dos picos componentes das linhas $Pb4f$ e os picos componentes da linha $O1s_{1/2}$.

Os sistemas Al/Sn estudamos pela técnica AES; as experiências foram feitas sobre um grão de Sn. Realizou-se experiências independentes com quantidades diferentes de Al depositado sobre o cristal de Sn; as intensidades das linhas devidas ao Al abrangeram duas ordens de grandeza.

Observou-se que a razão r , das intensidades das linhas (Al_{66}/Al_{1389}), apresenta um valor constante, independente da quantidade de Al que tenha sido depositada sobre o cristal de Sn. Este fato foi fundamental para o esclarecimento da morfologia dos filmes que tenham se formado pela deposição de Al sobre o cristal de Sn. Estabeleceu-se modelos com os quais formulou-se intensidades esperadas para várias morfologias simuladas. Através deste procedimento descartou-se as possibilidades dos sistemas Al/Sn serem descritos por modos de crescimento que envolvam camadas homogêneas (Frank-van der Merwe), bem como os modos Stranski-Krastanov, ou monocamada seguida de multicamadas. E verificou-se que os sistemas Al/Sn podem ser descritos pelo modo

de Volmer-Weber, com altura mínima das ilhas em torno de 15 monocamadas atômicas. O valor observado para a razão r igual a $0,435 \pm 0,005$ levou a sugerir que o filme de Al deva estar coberto por algum composto. Por exclusão concluiu-se que Sn é o elemento que cobre, com aproximadamente duas monocamadas, as ilhas.

A morfologia proposta para os sistemas Al/Sn mostrou-se coerente com outras experiências independentes realizadas com estes sistemas, especialmente as que envolveram a exposição a O_2 . Notável foi a observação de que a taxa inicial de adsorção de O_2 pelas amostras de Al/Sn mostrou-se independente da quantidade de Al depositado e cuja taxa apresenta ser relativamente próxima à taxa inicial de adsorção de O_2 pelo Sn puro (sem Al). Fato este que está em plena coerência de que o Sn tenha migrado para cima das ilhas. A relaxação observada nas intensidades dos sinais de Al e Sn, após a suspensão da deposição do primeiro elemento sobre o segundo, a erosão iônica de um sistema Al/Sn, a erosão iônica de uma amostra Al/Sn que fôra exposta a O_2 puro, bem como a observada oxidação durante permanência de sistemas Al/Sn em vácuo, foram experiências independentes que mostraram seus resultados serem coerentes com a hipótese dos filmes formados pela deposição de Al sobre Sn terem sido constituídos por ilhas com superfície enriquecida em Sn.

A exposição dos sistemas Al/Sn a O_2 provocou apenas a oxidação do Al.

Os ajustes de curvas dos espectros XPS foram feitos pela seguinte função:

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

onde :

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

NU = número do canal final;

NP = número de picos sob uma linha espectral;

AMP_i = amplitude do i-ésimo pico;

$$G_i = e^{-\left[\frac{x - x_i}{\gamma} \right]^2}$$

(contribuição gaussiana, com centro em x_i para o i-ésimo pico);

γ_i : meia largura a 63% da altura, da contribuição gaussiana para o i-ésimo pico

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

(contribuição laurenciana , com centro em x_i para o i-ésimo pico);

$\beta\gamma_1$: meia largura a meia altura, da contribuição laurenciana para o i-ésimo pico;

α : é a razão da contribuição laurenciana pela contribuição gaussiana

$\alpha = 0 \Rightarrow$ pico resultante é gaussiano

$\alpha \gg 1 \Rightarrow$ pico resultante \rightarrow laurenciano;

FA : contribuição assimétrica para o fundo sob o pico de metal com centro em x_1 , sob a linha $Pb4f_{7/2}$ (vide figura IV-4a);

FA = $X_a (x - x_1)$, sendo:

$X_a = 0$ se $x > x_1$, se o pico for de elétrons do metal, sob a linha $Pb4f_{7/2}$;

$X_a = 0$ para todo valor de x , se o pico não for de elétrons do metal, sob a linha $Pb4f_{7/2}$.

RD = [amplitude de uma linha do duplete/amplitude da outra linha do duplete];

$$\tilde{G}_1 = e^{-\left[\frac{x - (x_1 - SD)}{\gamma_1} \right]^2} \quad \text{(contribuição gaussiana para o pico com centro em } (x_1 - SD)$$

SD: separação das linhas do duplete;

$$\tilde{L}_1 = \frac{1}{1 + \left[\frac{x - (x_1 - SD)}{\beta \gamma_1} \right]^2} \quad \text{(contribuição laurenciana para o pico com centro em } (x_1 - SD)\text{);}$$

$\tilde{F}A$: contribuição assimétrica para o fundo sob o pico de metal com centro em $(x_1 - SD)$, sob a linha $Pb4f_{5/2}$ (como FA contribui para o pico de metal da linha $Pb4f_{7/2}$, assim $\tilde{F}A$ contribui para o pico de metal da linha $Pb4f_{5/2}$);

$FN = A + Bx + Cx^2$ (fundo quadrático);

Pela expressão A-1 vê-se que descrevemos a forma de um pico (uma linha espectral pode ser constituída por vários picos - vide seção IV-1) em termos (i) do parâmetro α , que dá as contribuições relativas das funções gaussiana e laurenciana e (ii) do parâmetro β , que dá a largura da função laurenciana em termos da largura da função gaussiana. Um pico fica caracterizado, portanto, com uma amplitude, uma posição e uma largura, além dos parâmetros α e β . A função A-1 foi utilizada para os ajustes de curvas das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$, $Ag3d_{3/2,5/2}$ (sistema Ag/Pb) e $Au4f_{5/2,7/2}$ (sistemas Au/Pb).

Nos ajustes de curvas quaisquer parâmetros da expressão A-1 podem ser fixados como dados de entrada ou deixados livres para serem variados pelo programa de busca do computador. Entretanto, devido às características físicas semelhantes das linhas de um dubleto (seção IV-1.1) admite-se que ambas tem a mesma forma e largura, mas diferem no valor de suas intensidades. Os vínculos

para isto estão presentes na expressão A-1 : ambas as linhas de um dubleto são descritas por uma mesma função (diferem em energia por uma separação SD), sendo a amplitude de uma linha do dubleto igual a RD vezes a amplitude da outra linha.

Utilizando um espectro contendo as linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ de uma amostra de chumbo limpo (seção III-2) determinou-se os valores dos parâmetros α e β para o ajuste destas linhas [104]. O melhor ajuste (menor χ^2) das linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ obteve-se com os seguintes valores para os parâmetros α, β e γ_H :

$$\alpha = 0,65$$

$$\beta = 0,85$$

$$\gamma_H = 1,04 \text{ eV}$$

A largura total a meia altura (Γ_H) do pico de elétrons do chumbo metálico resultou ser igual a 1,75 eV ($\gamma_H = 1,04 \text{ eV}$). Os referidos valores de α , β e Γ_H foram fixados no desdobramento de todos os demais espectros $Pb4f_{5/2,7/2}$.

Verificou-se que os valores de α (= 0,65) e β (= 0,85) obtidos primeiramente para as linhas $Pb4f_{5/2,7/2}$ são também os que ajustam melhor as linhas $Ag3d_{3/2,5/2}$ e $Au4f_{5/2,7/2}$. Estes valores de α e β foram fixados no desdobramento de todos os espectros $Au4f_{5/2,7/2}$ e $Ag3d_{3/2,5/2}$.

Observou-se que, devido à exposição das amostras a O_2 puro, o chumbo oxidou, resultando então que cada uma das linhas $Pb4f_{5/2}$ e $Pb4f_{7/2}$ apresentaram o crescimento de picos devidos ao chumbo oxidado e a diminuição da intensidade dos picos devidos ao chumbo metálico. Como pode ser visto na expressão A-1, a cada pico componente da linha $Pb4f_{7/2}$ existe um pico componente da linha

$Pb4f_{5/2}$, separado por uma distância SD ; admite-se que estes picos (componentes das linhas) apresentam a mesma forma e largura; suas intensidades estão também relacionadas pela grandeza RD , que vincula as intensidades relativas das duas linhas do dubleto.

REFERÊNCIAS

- [1] Wandelt, K., Surf. Sci. Reports 2, 1 (1982).
- [2] Norskov, J.K. , Rep. Prog. Phys. 53 (10) 1255 (1990).
- [3] Gupta, D., Defect and Diffusion Forum 59, 137 (1988).
- [4] Polak, M. e Schiffmann, B., J. Vac. Sci. Technol. A5 (4) 590 (1987).
- [5] Ossi, P. M., Surface Sci. 201, L519 (1988).
- [6] Venables, J. A. et alii., Rep. Prog. Phys. 47, 399 (1984).
- [7] Venables, J. A. et alii., Surface Sci. 95, 411 (1980).
- [8] Rhead, G.E., Contemp. Phys. 24 (6), 535 (1983).
- [9] Canning, N.D.S. et alii., Surface Sci. 141, 240 (1984).
- [10] Pireaux, J.J. et alii., Surface Sci. 141, 211 (1984).
- [11] Schön, G., Acta Chem. Scand. 27, 2623 (1973).
- [12] Gaarenstroom, S.W. e Winograd, N., J. Chem. Phys. 67, 3500 (1977).
- [13] Wagner, C.D. et alii., Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Eden Prairie, Perkin-Elmer Corp., p.172 (1978).
- [14] Pashutski, A. et alii., Surface Sci. 208, L91 (1989).
- [15] Pacchioni, G. e Fantucci, P., Surface Sci. 204, 587 (1988).
- [16] Memmert, U. e Norton, P.R., Surface Sci. 203, L689 (1988).
- [17] Hoffman, A. et alii., Surface Sci. 182, 56 (1987).
- [18] Batra, I. P. e Kleinman, L., J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 33, 175 (1984).
- [19] J.C. Rivière em Practical Surface Analysis (Eds. D. Briggs e M.P. Seah), Chichester, John Wiley & Sons, p.50 (1983).

- [20] Carlson, T.A., Photoelectron and Auger Spectroscopy, New York, Plenum Press, p.349 (1975).
- [21] Manual de instruções - GCA/McPherson Instrument.
- [22] Wagner, C.D. et alii. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Eden Prairie, Perkin-Elmer Corp., p.185 (1978).
- [23] Carlson, T.A., Photoelectron and Auger Spectroscopy, New York, Plenum Press, p. 195 (1975).
- [24] Scofield, J.H., J. Electron Spectrosc. Related Phenomena 8, 129 (1976).
- [25] Seah, M. P. e Briggs, D. em Practical Surface Analysis, Chichester, John Wiley & Sons, p.12 (1983).
- [26] Somorjai, G. A. Principles of Surface Chemistry. New Jersey, Prentice-Hall, p.158 (1972).
- [27] Carlson, T. A., Photoelectron and Auger Spectroscopy, New York, Plenum Press, p. 260 (1975).
- [28] Ibach, H., Electron Spectroscopy for Surface Analysis, Berlin, Springer-Verlag, p. 9 (1977).
- [29] Davis, L. E., Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Eden Prairie, Physical Electronics Industries, p. 13 (1976).
- [30] Somorjai, G.A., Principles of Surface Chemistry, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, p. 177 (1972).
- [31] Carlson, T. A., Photoelectron and Auger Spectroscopy, New York, Plenum Press, p. 283 (1975).
- [32] M.P. Seah em Practical Surface Analysis (Eds. D. Briggs e M.P. Seah), Chichester, John Wiley & Sons, p. 184 (1983).
- [33] Carlson, T. A. , Photoelectron and Auger Spectroscopy, New York, Plenum Press, p. 285 (1975).

- [34] Ichimura, S., et alii., Surf. Interface Anal. 13, 149 (1988).
- [35] M.P. Seah em Practical Surface Analysis (Eds. D. Briggs e M.P. Seah), Chichester, John Wiley & Sons, p. 182 (1983).
- [36] Ichimura, S. e Shimizu, R. Surface Sci. 112, 386 (1981).
- [37] Shimizu, R., Japan. J. Appl. Phys. 22, 1631 (1983).
- [38] Biberian, J. P. e Somorjai, G. A., Applic. Surf. Science 2, 352 (1979).
- [39] Seah, M. P., Surface Sci. 32, 703 (1972).
- [40] Tanuma, S. et alii., J. Vac. Sci. Technol. A8, 2213 (1990).
- [41] Tanuma, S. et alii., Surf. Interface Anal., 11, 577 (1988).
- [42] Seah, M.P. e Dench, W.A., Surf. Interface Anal. 1, 2 (1979).
- [43] W.M. Riggs e M. J. Parker em Methods of Surface Analysis (Ed. A. W. Czanderna), Amsterdam, Elsevier, p.109 (1975).
- [44] Penn, D. R., J. Electron Spectrosc. Related Phenomena, 9, 29 (1976).
- [45] Szajman, J. & Leckey, C. G., J. Electron Spectrosc. Related Phenomena, 23, 83 (1981).
- [46] Ashley, J. C. e Tung, C. J., Surf. Interface Anal., 4, 52 (1982).
- [47] Powell, C. J., Surf. Interface Anal., 10, 349 (1987).
- [48] Cladwick, D. et alii., Surf. Interface Anal., 11, 144 (1988).
- [49] Riggs, W.M. e Parker, M. J. em Methods of Surface Analysis (Ed. A. Czanderna), Amsterdam, Elsevier, p. 126 (1975).

- [50] Wagner, C. D., et alii., Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Eden Prairie, Perkin-Elmer Corp., p.4 (1978).
- [51] Rivière, J. C. em Practical Surface Analysis (Eds. D. Briggs e M. P. Seah), Chichester, John Wiley & Sons, p. 80 (1983).
- [52] Peterlevitz, A. C. e Douglas, R. A., Rev. Brasil. Apl. Vac. 6, 323 (1986).
- [53] Manual de Instruções - GCA/McPherson Instrument.
- [54] Wagner, C. D., et alii., Metals Handbook 8 Metals Park, American Society for Metals, p. 132 (1973).
- [55] Lyman, T. et alii., Metals Handbook I London, Butterworths, p. 351 (1967).
- [56] Smithells, C. J., Metals Reference Book I London, Butterworths, p.351 (1967).
- [57] W. M. Riggs e M. J. Parker em Methods of Surface Analysis (Ed. A. W. Czanderna), Amsterdam, Elsevier, p.125 (1975).
- [58] Pederson, L. R., J. Electron Spectrosc. Related Phenomena, 28, 203 (1982).
- [59] Taylor, J. A. e Perry, D. L., J. Vac. Sci. Technol. A, 2, 771 (1984).
- [60] Chadwick, D. e Christie, A. B., J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 76, 267 (1980).
- [61] Hewitt, R. W. e Winograd, N., Surface Sci. 78, 1 (1978).
- [62] Joyner, R. W. et alii., Proc. R. Soc. Lond. A, 358, 223 (1977).
- [63] Kim, K. S. e Winograd, N., Chem. Phys. Letters, 19, 209 (1973).

- [64] Evans, S. e Thomas, J. M., J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 71, 313 (1975).
- [65] Kim, K.S. et alii., Anal. Chem., 45, 2214 (1973).
- [66] Zingg, D.S. e Hercules, D.M., J. Phys. Chem., 82, 1992 (1978).
- [67] Thomas, J.M. e Tricker, M.J., J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 71, 329 (1975).
- [68] Hewitt, R. W. et alii., Anal. Chem., 50, 1286 (1978).
- [69] Peterlevitz, A.C. et alii., Rev. Brasil. Apl. Vac. 5, 24 (1985).
- [70] Johansson, G. et alii., J. Electron Spectrosc. Related Phenomena, 2, 295 (1973).
- [71] Fuggle, J.C. et alii., Phys. Rev. B16, 750 (1977).
- [72] McFeely, F.R. et alii., Phys. Rev. B7, 5228 (1973).
- [73] Lindau, L., et alii., Phys. Rev. B13, 492 (1976).
- [74] Watson, R.E. et alii., Phys. Rev. B4, 4139 (1971).
- [75] Friedman, R. M. et alii., Phys. Rev. B8, 2434 (1973).
- [76] Kishi, K. & Lkeda, S., J. Phys. Chem. 78, 107 (1974).
- [77] Bevington, P.R., Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, New York, McGraw-Hill, P.119 (1969).
- [78] Paradine, C.G. & Rivett, B.H., Métodos Estatísticos para Tecnologistas, São Paulo, Polígono e Universidade de São Paulo, p.233 (1974).
- [79] Seah, M.P., Thin Solid Films 81, 279 (1981).
- [80] Rawlings, K.J. e Dobson, P.J., Thin Solid Films 67, 171 (1980).
- [81] Chen, C.H. e Sansalone, F.J., Surface Sci. 163, L688 (1985).

- [82] Chen, C.H. e Sansalone, F.J., Appl. Phys. Lett. 48, 1072 (1986).
- [83] Rolland, A. e Aufray, B., Surface Sci. 162, 530 (1985).
- [84] Nelson, G.C. e Borders, J.A., J. Vac. Sci. Technol. 20 (4) 939 (1982).
- [85] Schrader, M.E., J. Colloid Interface Sci. 59, 456 (1977).
- [86] Chesters, M.A. e Somorjai, G.A. , Surface Sci. 52, 21 (1975).
- [87] Dickinson, T. et alii., JCS Faraday Trans.I, 71, 298 (1975).
- [88] Evans, S. et alii., Faraday Trans. Chem. Soc. 97 (1974).
- [89] Hecq, M. et alii., J. Appl. Phys. 49, 6176 (1978).
- [90] Pireaux, J. J. et alii., Surface Sci., 141, 221 (1984).
- [91] Oudar, J., Physics and Chemistry of Surface, Glasgow, Blackie, p. 84 (1975).
- [92] Campbell, C. T., Surface Sci., 173, L641 (1986).
- [93] Campbell, C.T., Surface Sci., 157, 43 (1985).
- [94] Campbell, C.T. e Paffett, M.T., Surface Sci., 143, 517 (1984).
- [95] J.C. Rivière em Practical Surface Analysis (Eds. D. Briggs e M.P. Seah), Chichester, John Wiley & Sons, p.75 (1983).
- [96] Tong, S.Y. et alii., Phys. Rev. B32, 2096 (1985).
- [97] Egelhoff, Jr., W.F., J. Vac. Sci. Technol. A4, 1684 (1987).
- [98] Doern, F.E. Surf. Interface Anal. 6, 282 (1984).
- [99] Bishop, H.E. Surf. Interface Anal. 15, 27 (1990).
- [100] Hansen, M. Constitution of Binary Alloys, New York, McGraw-Hill, p. 135 (1958).

- [101] Elliott, R.P. Constitution of Binary Alloys-First Supplement, New York, McGraw-Hill, p.56 (1965).
- [102] Powell, R.A., Applications of Surface Sci. 2, 397 (1979).
- [103] Stucki, F. et alii., Appl. Surface Sci. 27, 393 (1987).
- [104] Peterlevitz, A.C., Tese de Mestrado, p. 41-46.