ESD EM ÓXIDOS E CAMADAS DE OXIGÊNIO ADSORVIDO

H. Niehus*, W. Losch

COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro,

Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Rio de Janeiro

Brasil C.P. 68505 - ZC-00

Endereço Permanente:
Institut für Grenzflächenforschung und
Vakuumphysik der KFA
D-517 - Jülich, Alemanha

O processo de desorção estimulado pelo impacto de elétrons (electron stimulated desorption (ESD) pode perturbar bastante as informações obtidas pela espectroscopia de elétrons Auger. Por outro lado ESD tornou-se, nos últimos anos, um método próprio para estudos de superfícies: Foi estudado a desorção de 0 tem óxidos de W, Ta, Mo, Fe, Ni, Cu e também de camadas de oxigênio adsorvido em Fe e Ni.

Os resultados mostram que ESD de certo modo é capaz de distinguir os diversos compostos o que indica evidência para a existência de diferentes mecanismos de desorção.

Palavras chaves: Desorção, óxidos, ESD.

1. INTRODUÇÃO

Existe atualmente certa controvérsia sobre os mecanismos de de sorção estimulados por elétrons.

Um primeiro modelo foi desenvolvido por Redhead [1] e Menzel, Gomer [2] (RMG). O mecanismo deste modelo está esquematizado na Fi

gura l. Um átomo adsorvido na superfície encontra-se na distância r $_{\rm O}$ num máximo de energia de ligação E $_{\rm b}$. Os elétrons incidentes provocam

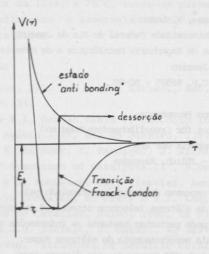


Fig. 1 - Esquema de processo ESD segundo Redhead, Menzel, Gomer.

uma excitação da "molécula" resultando numa transição tipo Franck-Condon para o estado "antibonding" de onde o átomo pode desadsorver.

Este modelo porém falha na explicação de 2 fatos: a formação do fon $\hbox{0}^+$ e a alta energia necessária (~40eV) para iniciar a desorção.

Assim, foi sugerido um outro mecanismo por Knotek, Feibelmann (KF) [3]. Tendo em vista que a produção de 0^+ necessita grande transfe rência de carga ($0^{2-} + 0^+ + 3e^-$) eles partiram considerando óxidos de máxima valência tais como:

$$\text{Ti}^{4+}0_2^{2-} \text{ com Ti} \dots 3\text{d}^24\text{s}^2$$
 $v_2^{5+}0_5^{2-} \text{ com V} \dots 3\text{d}^34\text{s}^2$
 $v_3^{6+}0_3^{2-} \text{ com W} \dots 4\text{d}^46\text{s}^2$

Nota-se que nestes óxidos iônicos os (4, 5, 6) elétrons mais externos, respectivamente, do átomo metálico são transferidos para os

ions de 02-.

Um elétron primário desta maneira somente pode criar uma vaga no
nível 3p do Ti (ver Fig. 2), deixando a única possibilidade de rela
xação através de uma transição Auger Interatômica do oxigênio. 0

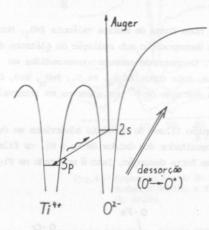


Fig.2 - Esquema do processo ESD segundo Knotek, Feibelmann

processo envolve bastante energia, já que possibilita ionisar 0° para 0^{+} .

Em caso de óxidos de não máxima valência tais como

$$\mathrm{Ni}^{2+}0^2$$
 com Ni ... $\mathrm{3d}^84\mathrm{s}^2$ $\mathrm{Cr}_2^{3+}0_3^{2-}$ com Cr $\mathrm{3d}^54\mathrm{s}^1$

a transição <u>intra</u> atômica Auger é mais provável evitando assim a ionização do oxigênio.

Este modelo de Knotek e Feibelmann, contundo, ainda não explica bem todos os fatos, o que levou Antoniewicz (A) [4] a sugerir um modelo modificado que, no entanto não é discutido aqui.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As experiências foram realizadas num sistema de ultra alto vácuo

(~3.10⁻¹⁰ torr), onde temos disponível Espectroscopia Auger com "sputering". Para ESD num canhão de elétrons foi montado com ângulo de incidência de 50[°] relativo à normal à superfície. Os ions positivos foram identificados por um analisador de massa, tipo quadruplo.

3. RESULTADOS

Óxidos existentes numa forma de máxima valência (W0 $_3$, Mo0 $_3$,V $_2$ 0 $_5$, Ti0 $_2$, Al $_2$ 0 $_3$) mostram decomposição sob radiação de elétrons dando su porte ao modelo de KF. Correspondentemente nossas medidas em óxidos de não máxima valência, tais como: Fe $_3$ 0 $_4$, Fe $_2$ 0 $_3$, Fe0 $_n$, Ni0, Cu0,Cu0 $_2$ não mostraram nenhuma desorção de 0 $^+$ por elétrons no intervalo de energia 0-700 eV.

Foram estudados então filmes de oxigênio adsorvidos em Fe e Ni. E, em contraste aos resultados dos óxidos de Fe e Ni, os filmes de O em Fe e Ni mostraram forte desorção. Isto é mostrado na Fig. 3 on

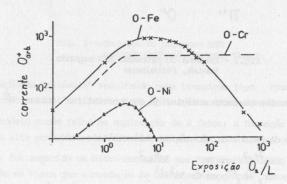


Fig. 3 - Corrente 0^+ em função da exposição à 0_2 .

de a corrente de 0 $^+$ cresce em função da 0 $_2$ - exposição até valores de 5-10 Langmuirs. Porém, passando para maiores valores de adsorção a decomposição cai e desaparece depois de alta exposição em 0 $_2$. Si multaneamente o espectro Auger (ver Fig. 4) mostra mudanças drásticas. Estas mudanças de acordo com Holloway, Hudson [5] indicam o início dos óxidos dos materiais Fe e Ni.

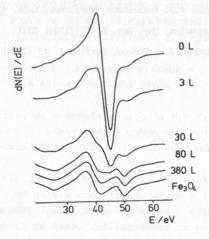


Fig.4 - Espectro Auger do Fe e sua mudança devido a formação do ácido.

Temos assim a seguinte situação: quando camadas finas de 0_2 são adsorvidas em Fe ou Ni (<10L) observa—se desorção de 0^+ ; maior exposição ao 0_2 resulta na formação dos óxidos de não máxima valência e a desorção desaparece de acordo com o modelo de KF. Porém este mode lo não é capaz de explicar a desorção de 0^+ para o início da adsorção. Concluímos, então que existem diferentes mecanismos de ESD. Parece que o mecanismo KF é válido para compostos iônicos, enquanto o modelo A (or RMG) é mais adequado para filmes adsorvidos na base ∞ valente.

AGRADECIMENTOS:

Este trabalho foi financiado em parte pelo Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) e pelo Ministério Federal para Pesquisa e Tecnologia da Alemanha.

BIBLIOGRAFIA:

- 1. P.A. Redhead, Can. J. Phys. 42 (1964) 886.
- 2. D. Menzel, R. Gomer, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3311.

- 3. M.L. Knotek, P.J. Feibelmann, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 964.
- 4. P.R. Antoniewicz, Phy. Rev. B. 21 (1980) 3811.
- 5. P.H. Holloway, J.B. Hudson, Surf. Sci. 43 (1974) 123.