

UM ESTUDO DE CRESCIMENTO DE ÓXIDO SOBRE CHUMBO COM FOTOELÉTRONS E ELÉTRONS AUGER

Ross A. Douglas, John D. Rogers e Alfredo C. Peterlevitz

Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP  
C.P. 6165, Campinas - SP.

O crescimento de uma camada de óxido sobre chumbo foi estudado, com a técnica ESCA, observando-se fotoelétrons  $4f_{5/2,7/2}$  e elétrons Auger  $M_{4N_{67}}N_{67}$  e  $M_{5N_{67}}N_{67}$ .

Os elétrons secundários foram observados a  $20^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $75^\circ$  em relação ao plano da superfície da amostra. Os dados de  $20^\circ$  são mais sensíveis à composição química da superfície, enquanto os de  $75^\circ$  tem maior sensibilidade a profundidades maiores.

Os elétrons mais energéticos (Auger) possuem um caminho livre médio maior que os menos energéticos (fotoelétrons). Portanto, aqueles permitem a medida de camadas mais espessas que estes.

ESCA, óxido de chumbo, espessura

1. INTRODUÇÃO

O chumbo é muito importante tecnologicamente. Devido as suas propriedades elétricas e químicas e pela maleabilidade e flexibilidade que apresenta, ele tem inúmeras aplicações.

A técnica ESCA, não destrutiva, analisa a energia cinética de elétrons originados na amostra.

Os fotoelétrons apresentam energia cinética:

$$E_c = hv - E_1^L - \phi$$

onde:  $hv$  = energia dos fótons da radiação característica da fonte de Raio-X utilizada;

$E_1^L$  = energia de ligação do elétron da camada  $i$  no átomo;

$\phi$  = valor da função de trabalho do sólido.

O valor da energia de ligação  $E_1^L$  de um elétron em um átomo do chumbo oxidado é maior do que em um átomo do chumbo metálico. Este deslocamento químico permite distinguir as intensidades dos picos formados pelos fotoelétrons provenientes do metal e do metal oxidado.

Os elétrons Auger apresentam energia cinética:

$$E_A \approx E_i - E_j - E_k'$$

onde  $E_i$  é a energia de ligação do elétron da camada  $i$  no átomo neutro; analogamente para  $E_j$ ;  $E_k'$  é a energia de ligação do elétron da camada  $k$  de um íon tendo uma lacuna na camada  $j$  ou  $k$ <sup>(1)</sup>. No nosso caso a lacuna da camada  $i$  é provocada por radiação de bremsstrahlung.

Observou-se que os elétrons Auger  $M_{4N_{67}N_{67}}$  e  $M_{5N_{67}N_{67}}$  apresentam energias cinéticas diferentes quando os mesmos provêm do chumbo metálico ou do chumbo oxidado. Devido a este deslocamento apresentado ( $\sim 5$  eV) é possível determinar as intensidades dos picos formados pelos elétrons originados no metal e no metal oxidado. Apresentaremos sua utilização no estudo do crescimento de óxido sobre chumbo.

## 2. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA

O cálculo da espessura da camada de óxido sobre o metal utiliza as intensidades dos picos dos elétrons do metal e do metal oxidado<sup>(2)</sup>. A figura 1 mostra dois óxidos de espessuras (b-a) e (c-b) superpostos sobre o substrato metálico, com uma camada de contaminação na superfície de espessura  $a$ .

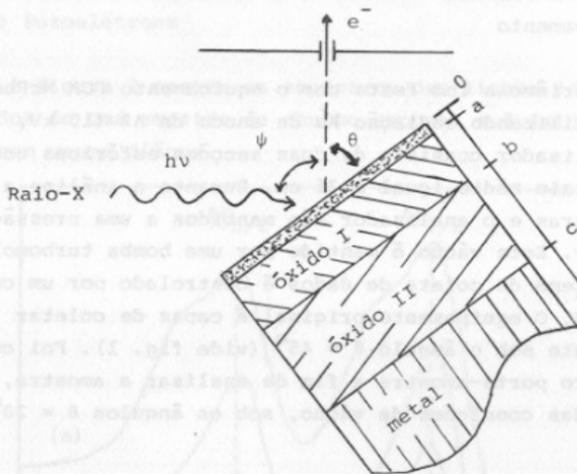


Fig. 1: Amostra com duas camadas de Óxido mais a de contaminação superficial.

$\theta$ : ângulo de coleta de elétrons secundários.

$\psi=90^\circ$  (constante para qualquer valor de  $\theta$ ).

As intensidades dos elétrons nos picos são:

$$I_I = N \Lambda_O \left( e^{-\frac{a}{\Lambda_O \sin \theta}} - e^{-\frac{b}{\Lambda_O \sin \theta}} \right)$$

$$I_{II} = N \Lambda_O \left( e^{-\frac{b}{\Lambda_O \sin \theta}} - e^{-\frac{c}{\Lambda_O \sin \theta}} \right)$$

$$I_M = N \Lambda_M \left( e^{-\frac{c}{\Lambda_O \sin \theta}} \right)$$

onde  $\Lambda_M$ : caminho livre médio dos elétrons no metal;

$\Lambda_O$ : caminho livre médio dos elétrons no óxido;

$N$ : fator de normalização.

A análise com  $\theta=20^\circ$  é mais sensível à composição química da superfície, enquanto  $\theta=75^\circ$  aumenta a sensibilidade a profundidades maiores.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### a) Equipamento

A experiência foi feita com o equipamento GCA McPherson ESCA-36, utilizando radiação  $K\alpha$  de anodo de Al (10 kV, 25 mA). O analisador consiste de duas seções esféricas concêntricas de raio médio igual a 36 cm. Durante a análise a câmara de amostras e o analisador são mantidos a uma pressão  $\sim 10^{-7}$  Torr. Este vácuo é mantido por uma bomba turbomolecular. O sistema de coleta de dados é controlado por um computador PDP-8. O equipamento original é capaz de coletar elétrons somente sob o ângulo  $\theta = 45^\circ$  (vide fig. 1). Foi construído outro porta-amostra a fim de analisar a amostra, sem alteração das condições de vácuo, sob os ângulos  $\theta = 20^\circ, 45^\circ$  ou  $75^\circ$ .

#### b) Procedimento experimental

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

A amostra foi exposta a um ambiente de oxigênio mais vapor d'água com pressão e tempo de exposição controlados.

## 4. RESULTADOS

## a) Fotoelétrons

A figura 2 mostra os espectros das linhas  $4f_{5/2}$  e  $4f_{7/2}$  tomados de uma amostra de chumbo exposta a  $3,4 \times 10^5 L$  de oxigênio com vapor d'água.

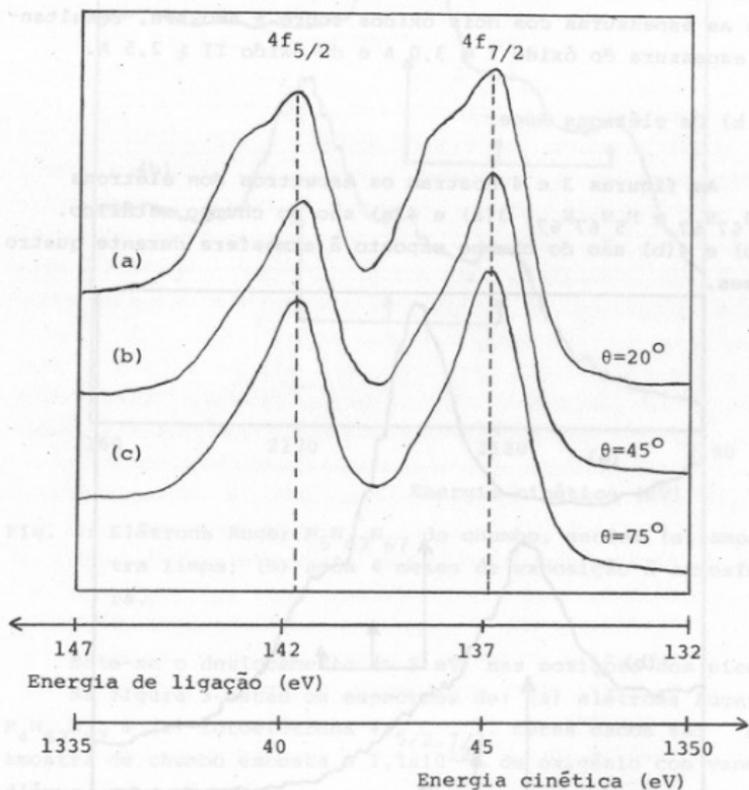


Fig. 2: Fotoelétrons  $4f_{5/2,7/2}$  de uma amostra de chumbo exposta a  $3,4 \times 10^5 L$  de oxigênio com vapor d'água.

(a)  $\theta = 20^\circ$ ; (b)  $\theta = 45^\circ$ ; (c)  $\theta = 75^\circ$ .

As linhas tracejadas indicam o centro dos picos de metal. Do lado de maior energia de ligação destes picos de me

tal estão em forma de cotovelos os picos constituídos pelos elétrons originados no metal oxidado. Estes espectros foram desconvoluídos admitindo-se que o metal oxidado é formado por dois óxidos. Os picos foram considerados gaussianos simétricos; a desconvolução seguiu o critério de mínimos quadrados. Também por método de mínimos quadrados foram determinadas as espessuras dos dois óxidos sobre a amostra, resultando espessura do óxido I  $\approx 3,0 \text{ \AA}$  e do óxido II  $\approx 2,5 \text{ \AA}$ .

#### b) Os elétrons Auger

As figuras 3 e 4 mostram os espectros dos elétrons  $M_4N_{67}N_{67}$  e  $M_5N_{67}N_{67}$ . 3(a) e 4(a) são do chumbo metálico. 3(b) e 4(b) são do chumbo exposto à atmosfera durante quatro meses.

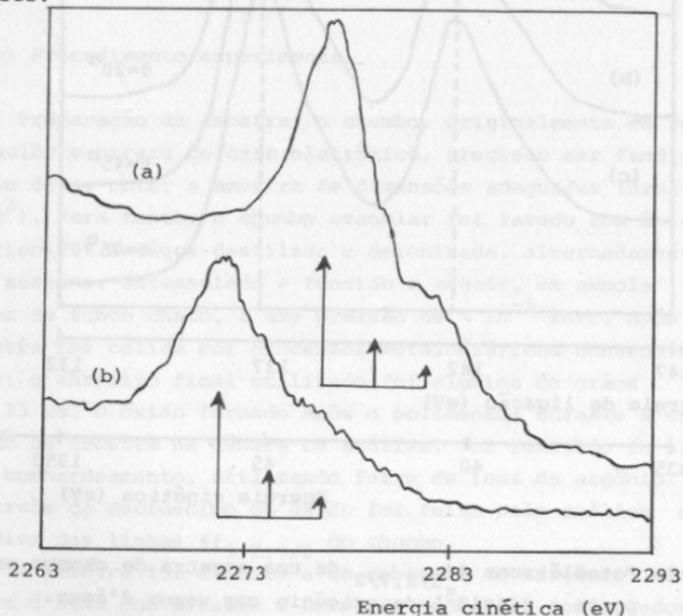


Fig. 3: Elétrons Auger  $M_4N_{67}N_{67}$  do chumbo, sendo: (a) amostra limpa; (b) após 4 meses de exposição à atmosfera.

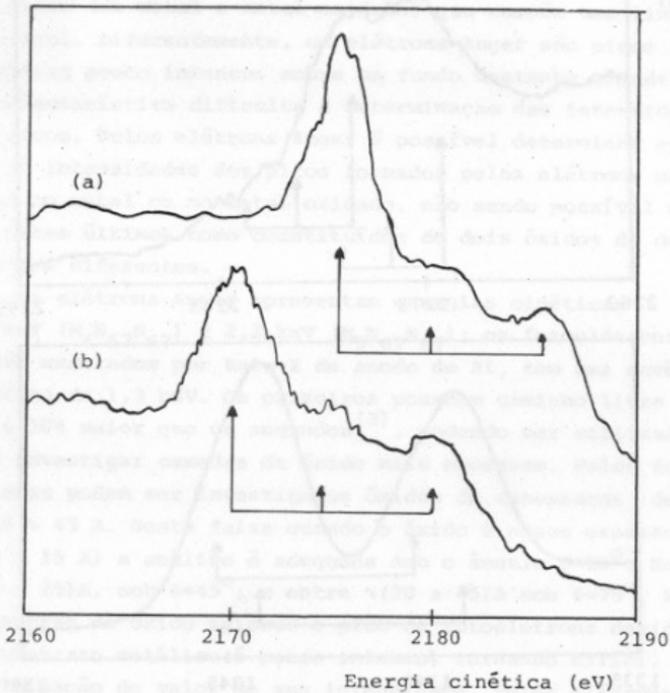


Fig. 4: Elétrons Auger  $M_{5}N_{67}N_{67}$  do chumbo, sendo: (a) amostra limpa; (b) após 4 meses de exposição à atmosfera.

Note-se o deslocamento ( $\sim 5$  eV) nas posições dos picos.

Na figura 5 estão os espectros de: (a) elétrons Auger  $M_{4}N_{67}N_{67}$  e (b) fotoelétrons  $4f_{5/2,7/2}$ . Estes dados são da amostra de chumbo exposta a  $1,1 \times 10^{12}$  L de oxigênio com vapor d'água.

Enquanto os fotoelétrons apresentam os picos de metal relativamente pouco intensos, nos elétrons Auger o pico dos elétrons do substrato metálico é nítido.

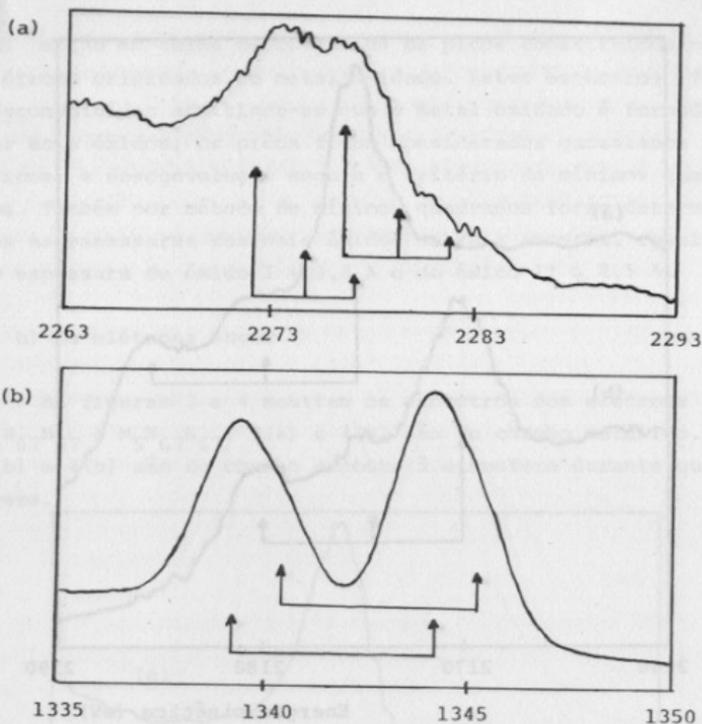


Fig. 5: Chumbo exposto a  $1,1 \times 10^{12}$  L de oxigênio com vapor d'água, sendo: (a) elétrons Auger  $M_{4}N_{67}-N_{67}$ ; (b) fotoelétrons  $4f_{5/2,7/2}$ . As setas indicam as posições dos picos de metal e de metal oxidado. Na escala horizontal estão os valores das energias cinéticas dos elétrons.  $\theta=75^{\circ}$  para ambos os espectros. Pela análise dos fotoelétrons a espessura do óxido I é  $\approx 12,0$  Å e do óxido II  $\approx 18,0$  Å com uma camada de contaminação de  $\approx 9,5$  Å na superfície.

## 5. CONCLUSÃO

Os fotoelétrons são picos relativamente intensos sobre um fundo pouco intenso. Isto permite determinar com precisão relativamente boa ( $\sim 1\%$  de incerteza) as intensidades

dos picos (de metal e metal oxidado) que compõe uma linha espectral. Diferentemente, os elétrons Auger são picos relativamente pouco intensos sobre um fundo bastante grande. Esta característica dificulta a determinação das intensidades dos picos. Pelos elétrons Auger é possível determinar apenas as intensidades dos picos formados pelos elétrons originados no metal ou no metal oxidado, não sendo possível separar estes últimos como constituídos de dois óxidos de deslocamentos diferentes.

Os elétrons Auger apresentam energias cinéticas de 2,3 keV ( $M_{4N_{67}N_{67}}$ ) e 2,2 keV ( $M_{5N_{67}N_{67}}$ ); os fotoelétrons, quando excitados por Raio-X de anodo de Al, tem uma energia cinética de 1,3 keV. Os primeiros possuem caminho livre médio  $\approx$  50% maior que os segundos<sup>(3)</sup>, podendo ser utilizados para investigar camadas de óxido mais espessas. Pelos fotoelétrons podem ser investigados óxidos de espessuras desde 0 até  $\sim$  45 Å. Nesta faixa quando o óxido é pouco espesso (até  $\sim$  15 Å) a análise é adequada sob o ângulo  $\theta=20^\circ$ . Entre  $\sim$ (10 a 25)Å, sob  $\theta=45^\circ$ ; e entre  $\sim$ (20 a 45)Å sob  $\theta=75^\circ$ . Para espessuras de óxido maiores o pico de fotoelétrons devido ao substrato metálico é pouco intenso, tornando difícil a determinação do valor de sua intensidade. Pelos elétrons Auger os picos de metal e metal oxidado são nítidos na faixa de  $\sim$ (30 a 70)Å se a análise é feita sob  $\theta=75^\circ$ .

#### AGRADECIMENTOS

O trabalho foi feito com a colaboração do CNPq, FAPESP, FINEP e CAPES.

#### REFERÊNCIAS

1. T.A. Carlson, "Photoelectron and Auger Spectroscopy", Plenum Press, New York, (1975), p. 280.
2. C.S. Fadley, J. Electron. Spectrosc., 5 (1974) 725.
3. D.R. Penn, J. Electron. Spectrosc., 9 (1976) 29.