

EFEITO DE RUGOSIDADE EM ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Alfredo Carlos Peterlevitz* e Ross Alan Douglas**

Considera-se um modelo em que há uma produção uniforme de elétrons através da amostra e uma absorção finita dos mesmos, determinada pela profundidade de escape. A superfície da amostra sendo rugosa afeta a intensidade dos elétrons observados em função do ângulo de emissão. Apresenta-se os resultados de cálculos que permitem a aplicação de fatores de correção em relação aos obtidos com superfícies planas. Discute-se a aplicação do modelo ao sistema de oxidação de chumbo na presença de uma camada fina de ouro.

Espectroscopia, Amostra rugosa.

1. INTRODUÇÃO

Analisou-se, usando a técnica ESCA, uma amostra cujo substrato era chumbo policristalino, sobre o qual depositou-se ouro. Antes da amostra ser montada na câmara de análise ela foi polida mecanicamente e, quando colocada em seu lugar na câmara de vácuo, foi bombardeada com íons de argônio para eliminar, tanto quanto possível, o óxido existente sobre a amostra, formado após o polimento. Depois foi depositado ouro. Por vezes seguidas a amostra foi então oxidada com oxigênio molecular puro, tipicamente a uma pressão igual a $1,3 \times 10^{-2}$ Pa durante 12 horas em cada exposição. Após cada exposição procedeu-se à coleta de espectros contendo linhas de chumbo, ouro, oxigênio e carbono. A coleta de fotoelétrons foi feita a três ângulos diferentes em relação ao plano da superfície da amostra.

A análise dos dados indicou a formação de dois compostos de chumbo. A distribuição angular das intensidades dos picos de chumbo e de oxigênio indicou que um deles encontra-se localizado na região mais interna enquanto outro encontra-se mais externamente. Um modelo em que a região superficial consiste de camadas planas⁽¹⁾ não permitiu, entretanto, uma interpretação coerente dos dados.

* bolsista da Fapesp (doutorado - IFGW - UNICAMP)

** Prof. titular IFGW, UNICAMP.

2. RUGOSIDADE

As causas principais para a superfície da amostra ser rugosa são: a erosão provocada pelo bombardeamento iônico, o polimento mecânico e a própria estrutura policristalina da amostra.

Para descrever a superfície admitimos uma função harmônica, de período L e altura da rugosidade igual a a , como esquematizado na figura 1. A linha pontilhada indica a superfície macroscópica. A amostra foi girada a fim de obter ângulos θ iguais a 20° , 45° e 75° . O ângulo formado entre o feixe de fótons do Raio-X e o feixe de elétrons secundários, que serão analisados, é sempre reto, independente de qual seja o valor de θ .

3. INTENSIDADES RELATIVAS

A figura 1 evidencia, em cada gráfico, um volume diferencial, designado por A e localizado arbitrariamente, na camada mostrada. Este volume, que tem uma densidade n de átomos e através do qual passa um fluxo N de fótons de Raio-X, contribuiu com uma intensidade ΔI de fotoelétrons:

$$\Delta I = nN \frac{d\sigma_n \ell}{d\Omega} \Omega_0 D (1 - e^{-s/\Lambda}) e^{-s/\Lambda} \quad (1)$$

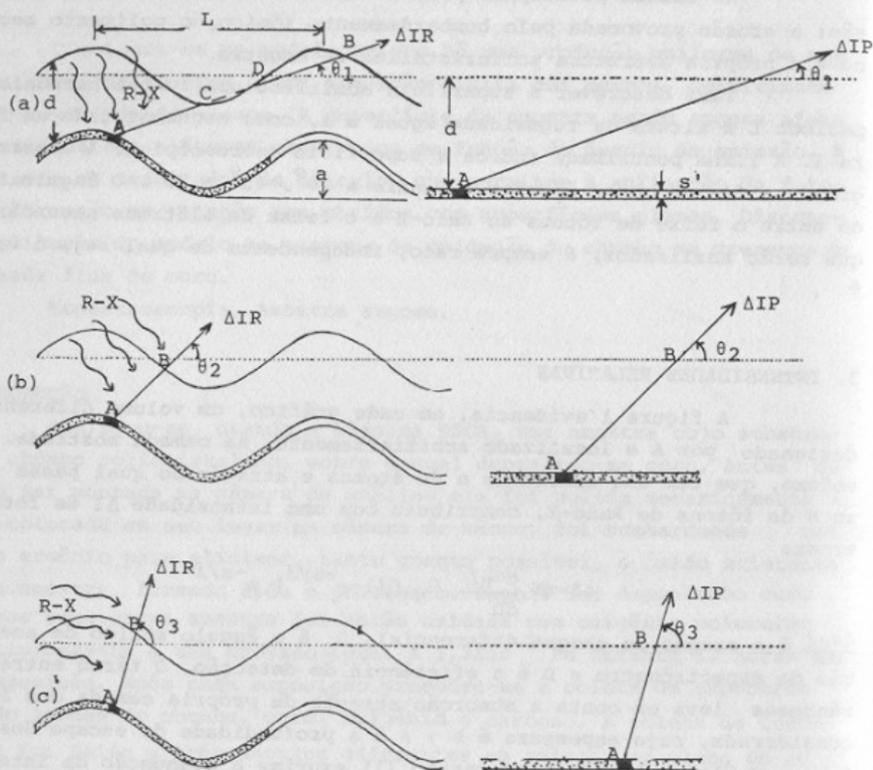
$\frac{d\sigma_n \ell}{d\Omega}$ é a seção de choque diferencial, Ω_0 é o ângulo sólido de aceitação do espectrômetro e D é a eficiência de detecção. O termo entre parênteses leva em conta a absorção através da própria camada dos átomos considerada, cuja espessura é s ; Λ é a profundidade de escape dos elétrons. O último termo da expressão (1) exprime a atenuação da intensidade do feixe eletrônico devido a sua transmissão através do meio material da amostra, de comprimento s .

Designamos por R a seguinte razão:

$$R = I^R / I^P \quad (2)$$

que é a razão das intensidades calculadas através do modelo com rugosidade em relação ao plano. Obtém-se a intensidade I^R ao somar as intensidades ΔI^R dos volumes diferenciais, devidos a um período L .

A figura 2 mostra, para quatro profundidades, os valores da razão R , sendo $L = \text{constante} = 48 \text{ \AA}$, enquanto a altura da rugosidade, a , está indicada na abscissa. Para valores de a pequenos tem-se $R=1$, a superfície é quase plana. Aumentando-se a altura da rugosidade ocorre um desvio da intensidade em relação à da amostra plana. O desvio é função da altura a , da profundidade da camada d e do ângulo de observação θ .



Figural: Modelo de superfície harmônica (à esquerda) e modelo de amostra plana (à direita);

L : período da função sinusoidal;

a : altura da rugosidade;

d : profundidade da camada em destaque;

s' : espessura desta camada;

s : distância AB, exceto no 1º caso, onde $s = AB - CD$;

Δ : volume diferencial arbitrário da camada;

$\theta_1, \theta_2, \theta_3$: $20^\circ, 45^\circ, 75^\circ$, respectivamente.

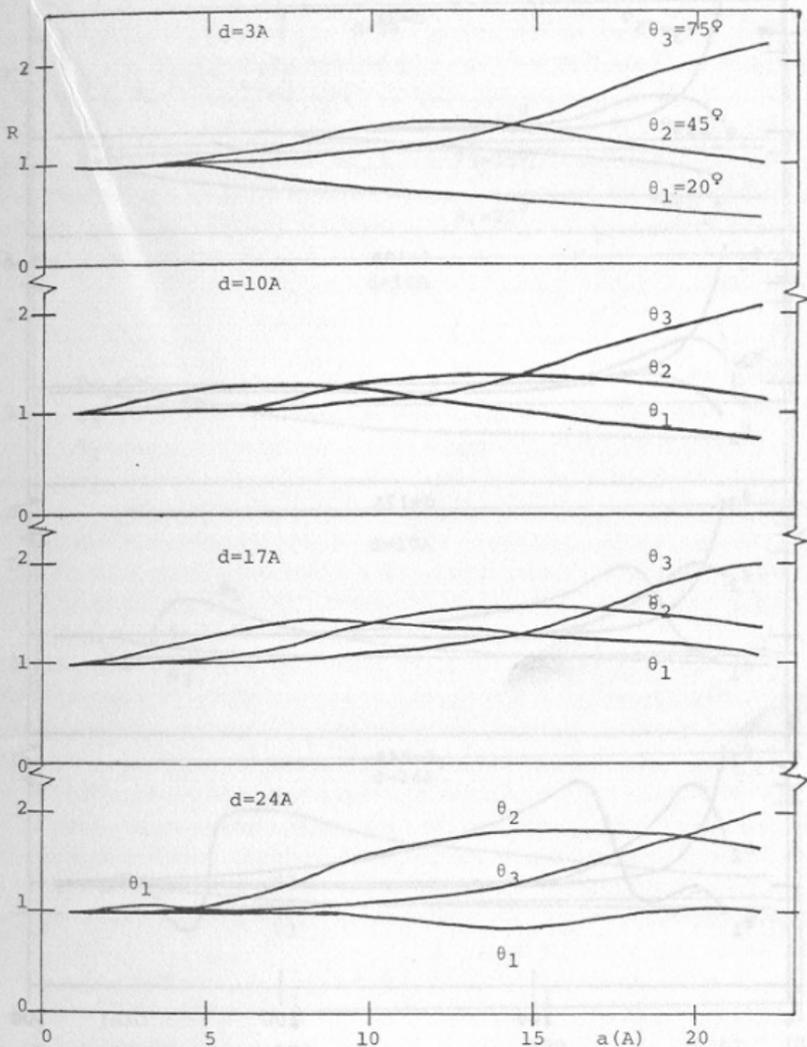


Figura 2: A razão $R(a, \theta)$ para $d=3, 10, 17$ e 24Å ;
 $\Lambda=24\text{Å}$; $L=48\text{Å}$

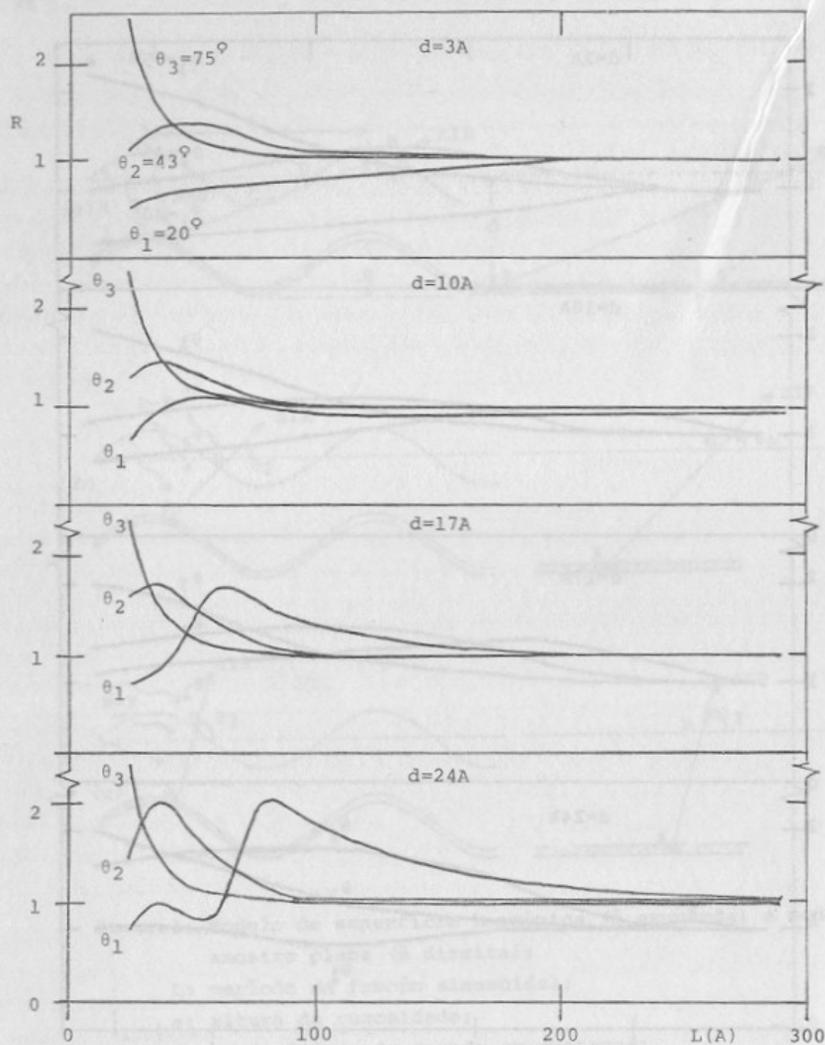


Figura 3: A razão $R(L, \theta)$ para $d=3, 10, 17$ e 24\AA ; $\Lambda=24\text{\AA}$; $a=12\text{\AA}$.

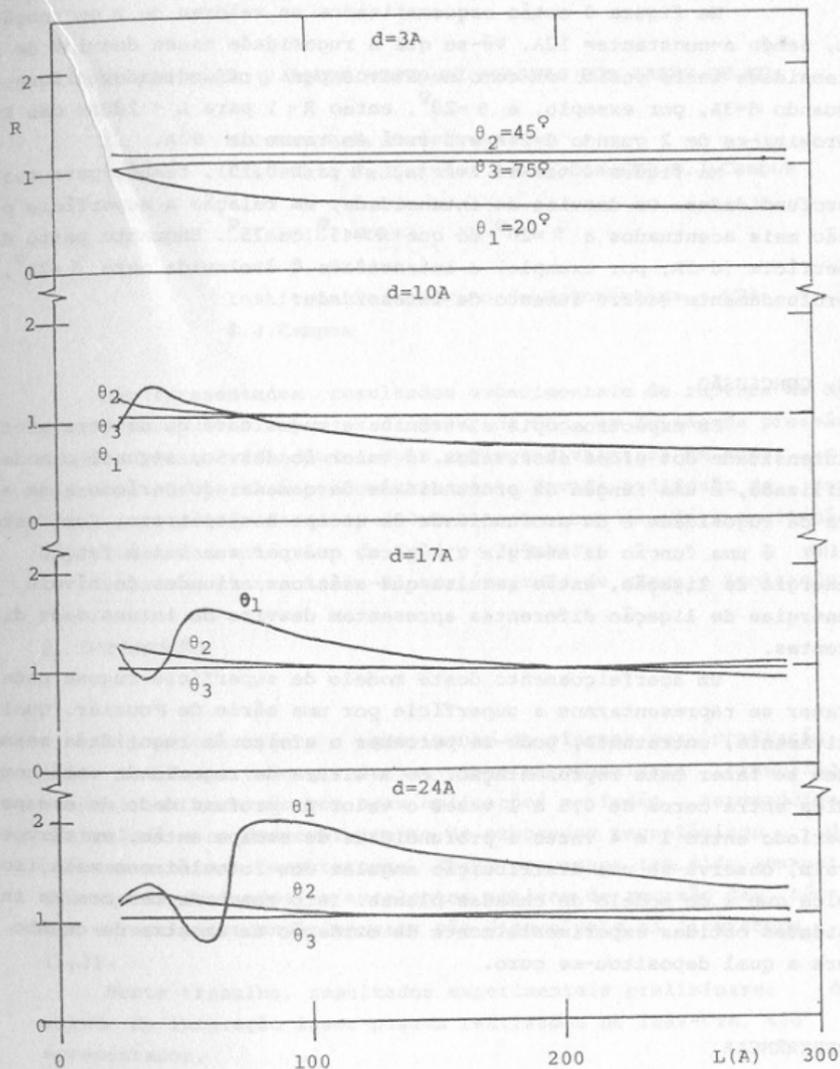


Figura 4: A razão $R(a, L, \theta; a/L=0,15)$ para $d=3,10,17$ e 24Λ ; $\Lambda=24\Lambda$

Na figura 3 estão esquematizados os valores de R em função de L, sendo $a = \text{constante} = 12A$. Vê-se que a rugosidade causa desvios de intensidade tanto positivos como negativos para profundidades diferentes. Quando $d=3A$, por exemplo, e $\theta = 20^\circ$, então $R < 1$ para $L < 200A$; mas R aproxima-se de 2 quando $d=24A$ e L está em torno de 90A.

Na figura 4 tem-se $R=R(a, L, \theta; a/L=0,15)$, também para quatro profundidades. Os desvios de intensidade, em relação a superfície plana, são mais acentuados a $\theta = 20^\circ$ do que $\theta = 45^\circ$ ou 75° . Enquanto perto da superfície ($d=3A$, por exemplo) a intensidade é diminuída para $\theta = 20^\circ$, mais profundamente ocorre aumento de intensidade.

4. CONCLUSÃO

Em espectroscopia eletrônica a rugosidade da amostra afeta a intensidade dos picos observados. O valor do desvio, segundo o modelo utilizado, é uma função da profundidade da camada, do período e da altura da rugosidade e da profundidade de escape dos elétrons. Como esta última é uma função da energia cinética, que por sua vez é função da energia de ligação, então resulta que elétrons oriundos de níveis com energias de ligação diferentes apresentam desvios de intensidade diferentes.

Um aperfeiçoamento deste modelo de superfície rugosa pode-se fazer se representarmos a superfície por uma série de Fourier. Qualitativamente, entretanto, pode-se perceber o efeito da rugosidade mesmo sem se fazer esta representação. Se a altura da rugosidade está compreendida entre cerca de 0,5 a 1 vezes o valor da profundidade de escape e o período entre 1 e 4 vezes a profundidade de escape então, em termos gerais, observa-se uma distribuição angular dos fotoelétrons mais isotrópica que a do modelo de camadas planas. Isto concorda bem com as intensidades obtidas experimentalmente da oxidação da amostra de chumbo sobre a qual depositou-se ouro.

REFERÊNCIA

1. Douglas, R.A., Rogers, J.D. e Peterlevitz, A.C.; Rev. Brasil. Apl. Vav., 3 (1983), 79-85.