

UM ESTUDO DA OXIDAÇÃO DOS SISTEMAS Au/Pb e Ag/Pb

Alfredo Carlos Peterlevitz e Ross Alan Douglas

Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP

C.P. 6165, Cep 13081, Campinas, SP

O crescimento de óxido sobre os sistemas bimetálicos Au/Pb e Ag/Pb foi observado pela técnica ESCA. Em vácuo depositou-se o equivalente a ~ 2 monocamadas de Au sobre substratos de Pb e o equivalente a ~10 monocamadas de Ag sobre substrato de Pb. A exposição das amostras a O₂ puro provocou a oxidação do chumbo. A erosão iônica e a caracterização das amostras pela coleta de fotoelétrons a três ângulos diferentes possibilitaram constatar os efeitos da difusão e estimar o perfil de distribuição, em profundidade, dos elementos, ou compostos, das amostras.

1. INTRODUÇÃO E MÉTODOS DE ANÁLISE

A importância de materiais que apresentem boa resistência à oxidação é de relevância incalculável, tanto mais quanto vão diminuindo as dimensões dos dispositivos eletrônicos. Também há necessidades significativas em outras áreas tecnológicas. Os dispositivos são feitos de camadas que frequentemente tem a espessura de apenas algumas mono camadas atômicas. Daí o tratamento superficial é de importância vital para aumentar o tempo de vida útil do dispositivo, e para garantir o próprio funcionamento.

Neste trabalho descreve-se alguns resultados, obtidos pela técnica ESCA, referentes à oxidação dos sistemas bimetálicos Au/Pb e Ag/Pb. Nos dois casos o substrato foi chumbo policristalino, enquanto o outro elemento (Au, Ag) foi depositado sobre o substrato através de evaporação. Procurou-se fazer as deposições sobre os substratos tão limpos quanto possível. Para tanto, antes da deposição do outro elemento sobre o substrato, este foi bombardeado com íons de argônio na câmara de análise para remoção do óxido residual, após ter sido polido por processos metalográficos convencionais. Depositou-se uma quantidade de ouro equivalente a ~ 2 monocamadas atômicas e de prata o equivalente a ~ 10 monocamadas. Estas amostras foram depois oxidadas com oxigênio molecular puro, com pressões de até 10⁻⁴ Torr.

Procedeu-se à caracterização das amostras pela análise dos espectros de fotoemissão com tendo linhas devidas ao chumbo, ao elemento depositado, ao oxigênio e carbono. A sensibilidade à superfície é determinada pela profundidade de escape

dos elétrons secundários e pelo ângulo médio, em relação ao plano da superfície da amostra, em que os elétrons são coletados. Coletou-se os elétrons a três ângulos ($\theta = 20^\circ, 45^\circ$ e 75°) em relação ao plano da superfície da amostra. A sensibilidade à superfície é maior (menor) quando o ângulo é menor (maior).

A oxidação foi medida pelas intensidades dos sinais devidos ao oxigênio e aos picos Pb(4f 5/2, 7/2) devidos ao chumbo oxidado. Estes apresentam relativamente aos elétrons originários do chumbo metálico, uma diferença de ~ 1 eV na energia de ligação (o desvio químico) sendo, por isso, possível determinar as intensidades do sinal de chumbo devido ao estado metálico e ao oxidado.

2. RESULTADOS

Observou-se que ocorreu importante difusão à temperatura ambiente, resultando numa segregação de chumbo na superfície e do elemento depositado no interior do substrato de chumbo.

As figuras 1a e 2a mostram, respectivamente, espectros de fotoemissão contendo as linhas 4f_{5/2, 7/2} devidas ao chumbo e as linhas 4f_{5/2, 7/2} devidas ao ouro; estes espectros foram coletados logo após a deposição de ouro sobre chumbo. A amostra permaneceu então 17 hs em vácuo, depois fez-se outra coleta de dados e após expôs-se a mesma a oxigênio, várias vezes. Depois de cada exposição procedeu-se à caracterização da amostra. As figuras 1b e 2b mostram as mesmas linhas das partes 1a e 2a, respectivamente, mas com a diferença que os espectros foram coletados após oxidação da amostra durante 4 dias. Vê-se que as linhas Pb(4f_{5/2, 7/2}) na figura 1b apresentam desvio químico de ~ 1 eV devido aos fotoelétrons constituíntes das linhas terem se originado, em sua maioria, do chumbo oxidado. Em todo o conjunto de espectros coletados as linhas devidas ao ouro mantiveram-se com forma e largura constantes, apenas variando a intensidade, devido a difusão ocorrida. A incerteza na reprodutibilidade da posição, na escala de energia de ligação, nesta experiência foi, como tem sido nas outras, de ± 0,1 eV.

A tabela 1, abaixo, apresenta a razão das intensidades observadas, após a amostra permanecer 17 horas em vácuo depois da deposição de Au sobre Pb, e após oxidação durante 4 dias desta

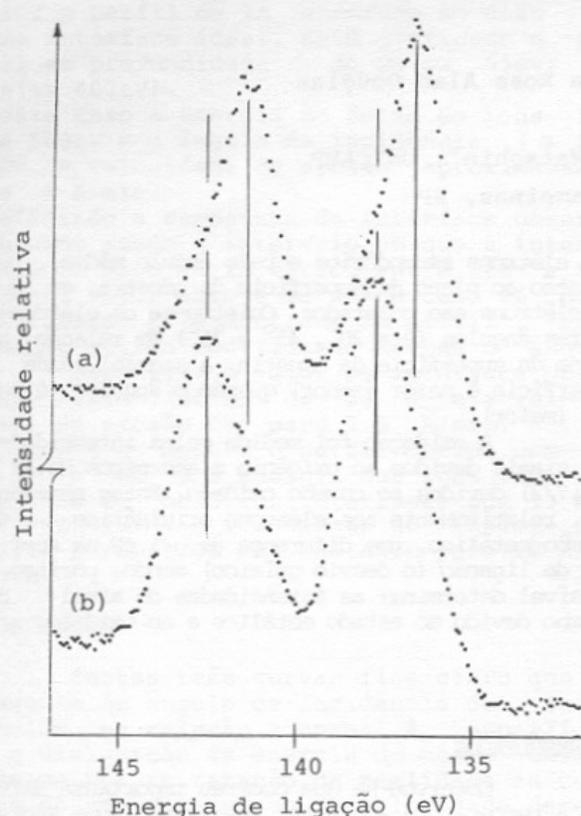


Figura 1: Espectros das linhas Pb ($4f_{5/2,7/2}$) (a) após deposição do equivalente a ~ 2 monocamadas de ouro sobre chumbo. (b) as mesmas linhas após 4 dias de oxidação ($P = 10^{-5}$ Torr).

amostra (figuras 1b e 2b) relativamente às intensidades observadas logo após a deposição de Au sobre Pb (figuras 1a e 2a).

TABELA 1 - Razão de intensidades observadas

	$I_{17 \text{ hs}}$	I_{ox}
	$I_{\text{a.d.}}$	$I_{\text{a.d}}$
Au(4f)	0,47	0,50
Pb(4f)	1,81	1,44
O(1s)	0,72	1,45
C(1s)	0,88	1,22

a.d.: após deposição de Au sobre Pb.
ox.: após oxidação durante 4 dias.

Os dados da tabela 1 referem-se à coleta de dados sob o ângulo mais rasante ao plano da superfície da amostra ($\theta = 20^\circ$), dos três ângulos disponíveis no equipamento. Dados coletados nos outros

ângulos de observação são coerentes com estes, indicando a segregação de chumbo para a superfície e de ouro para o interior da amostra.

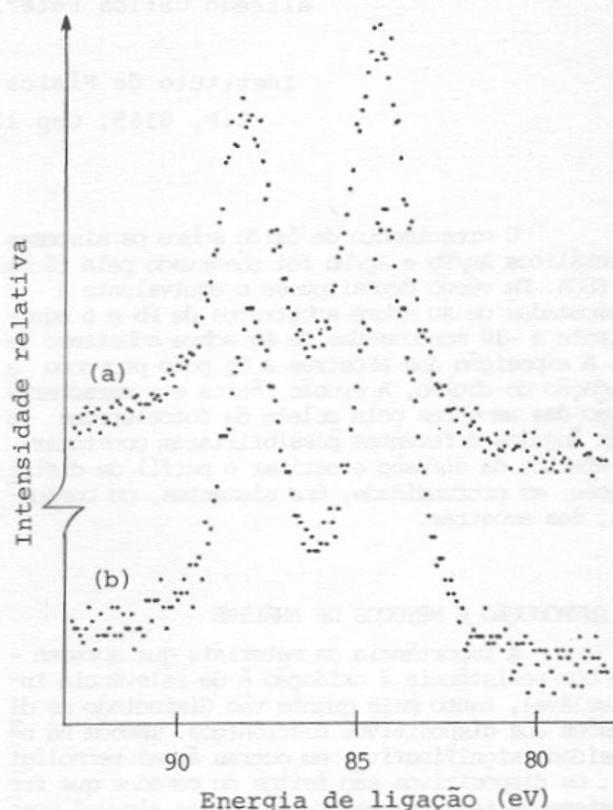


Figura 2: Espectros das linhas Au ($4f_{5/2,7/2}$) (a) após deposição do equivalente a ~ 2 monocamadas de ouro sobre chumbo (b) as mesmas linhas após 4 dias de oxidação ($P = 10^{-5}$ Torr).

A aplicação de bombardeamento iônico sobre as amostras possibilitou extrair informações sobre a distribuição, em profundidade, dos metais depositados, ouro e prata, nos sistemas bimetálicos Au/Pb e Ag/Pb investigados.

Além da difusão que segregou chumbo na superfície em ambos os sistemas, há um ponto em comum: uma fração do metal depositado ficou, mesmo após a oxidação das amostras, localizada bem próxima à superfície. Cerca de 2 minutos de bombardeamento iônico aplicado provocaram uma redução de 60% no sinal de ouro na amostra Au/Pb (vide figura 3) e também uma redução de 60% no sinal devido à prata na amostra Ag/Pb no caso em que $\theta = 20^\circ$ (vide figura 4). Dos três ângulos disponíveis, este ($\theta = 20^\circ$) é o mais sensível para a observação das camadas mais externas.

A aplicação de mais 60 minutos de bombardeamento iônico (além dos 2 minutos) sobre o sistema Au/Pb removeu quase totalmente o elemento Au (vide figura 3). E 30 minutos adicionais de bombardeamento causaram a remoção total do ouro, ou

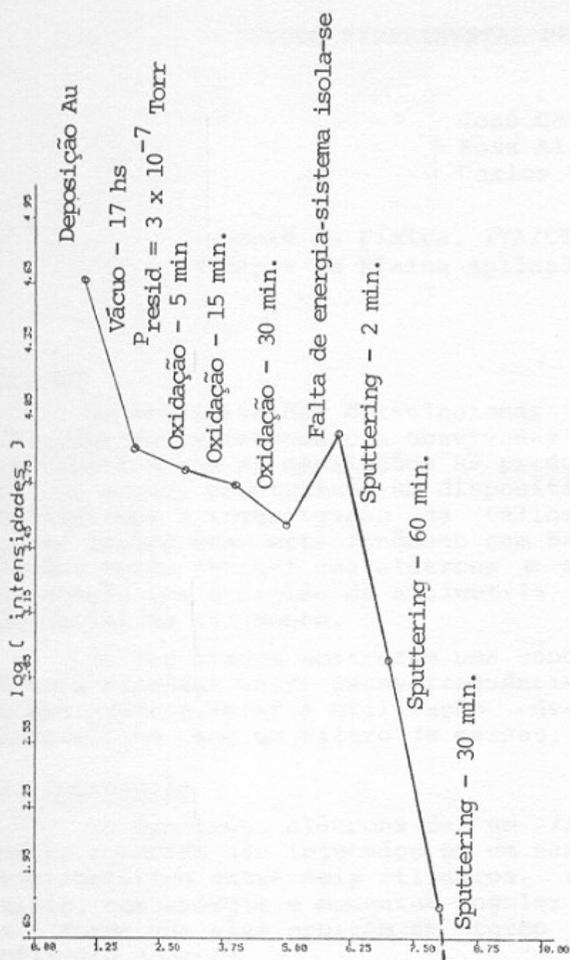


Figura 3: Log(intensidade) da linha 4f7,2 devida ao ouro, que fôra depositado sobre chumbo. Subsequentemente a amostra foi submetida aos tratamentos indicados na figura. Ângulo de análise, θ , igual a 20° .

pele menos uma diminuição na concentração abaixo do nível de sensibilidade de detecção. Conclui-se, portanto, que o ouro estava localizado em uma faixa superficial da amostra de cerca de duas dezenas de angstroms de espessura, que foi facilmente removida por erosão iônica. Tendo no sistema Ag/Pb uma fração da prata depositada ficado perto da superfície, que foi erodida por apenas 2 minutos de bombardeamento iônico, vê-se que outra parte da prata depositada difundiu-se dezenas de angstroms mais para o interior da amostra, pois vários bombardeamentos iônicos aplicados (vide figura 4) removeram as camadas dos compostos mais superficiais e tornaram mais intenso o sinal devido à prata, que no caso de $\theta = 20^\circ$, quase atingiu a intensidade que fôra registrada logo após a deposição de prata sobre chumbo.

A difusão no sistema Ag/Pb pode ser tam-

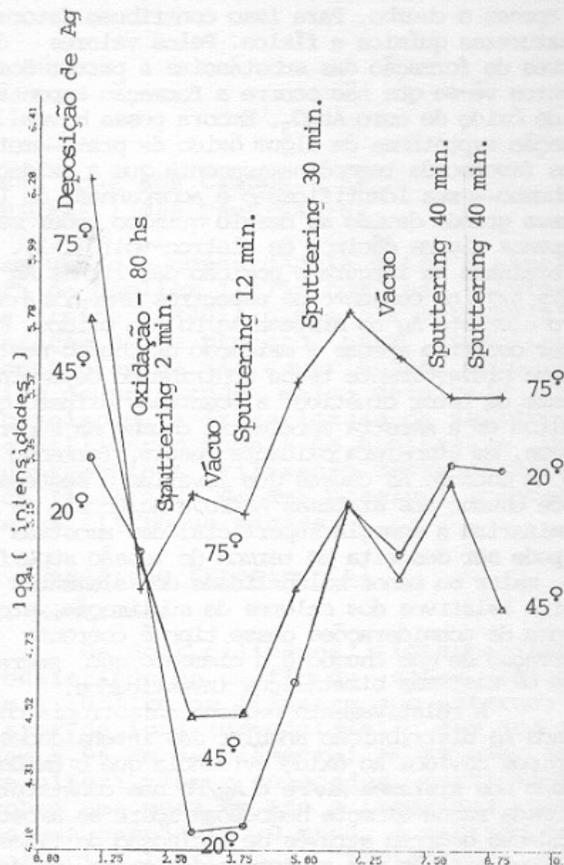


Figura 4: Log(intensidade) da ilha 3d5/2 devida a prata, que fôra depositada sobre chumbo. Subsequentemente a amostra foi submetida aos tratamentos indicados na figura.

bém verificada através dos valores relativos das intensidades observadas aos 3 ângulos (vide figura 4). Vê-se que as intensidades devidas ao sinal de prata, coletadas após a deposição de Ag sobre Pb metálico, apresentam valores maiores nos casos em que os elétrons secundários foram coletados mais perpendicularmente ao plano da superfície da amostra ($\theta = 45^\circ$ e 75°). Isto ocorre tipicamente quando o elemento em questão não está localizado bem externamente à amostra, mas sim mais profundamente. Conclui-se, portanto, que no intervalo de tempo transcorrido durante o acúmulo de dados, e mesmo durante a própria deposição do filme de prata, houve difusão bastante intensa.

3. CONCLUSÃO

A amostra que teve ouro depositado sobre chumbo apresentou uma taxa de oxidação muito menor que a do chumbo puro.

A análise dos espectros indica que dos elementos metálicos nos sistemas Au/Pb e Ag/Pb oxidou-se apenas o chumbo. Para isso contribuem fatores de naturezas química e física. Pelos valores dos calores de formação das substâncias a partir dos elementos vê-se que não ocorre a formação espontânea do óxido de ouro Au_2O_3 . Embora possa haver a formação espontânea de algum óxido de prata—muito menos favorecida termodinamicamente que a oxidação do chumbo—sua identificação é acompanhada de incerteza grande devido ao desvio químico poder ser de apenas alguns décimos de elétron-volt (1-3). A uniformidade na largura e posição das linhas Ag ($3d_{3/2,5/2}$) no conjunto de espectros leva-nos a crer que o elemento Ag no sistema Ag/Pb não oxidou. Para ter ocorrido apenas a oxidação de chumbo neste sistema provavelmente tenha contribuído determinadamente um fator cinético: a acentuada difusão que resultou em a amostra apresentar chumbo na superfície que, em atmosfera oxidante reagiu, formando óxido de chumbo. As causas que levariam à segregação de chumbo nos sistemas Au/Pb e Ag/Pb são as que minimizariam a energia superficial das amostras, que pode ser descrita em termos de tensão superficial, maior ou menor solubilidade dos elementos, valores relativos dos calores de sublimação, etc. Na base de considerações desse tipo é coerente a observação de que chumbo é o elemento que segrega ambos os sistemas bimetálicos investigados.

A relativamente pequena anisotropia observada na distribuição angular das intensidades dos picos devidos ao óxido evidencia que o óxido formado nos sistemas Au/Pb e Ag/Pb não constitui uma camada razoavelmente homogênea sobre as amostras. A oxidação ocorreu através de nucleação de ilhas de óxido, ou através dos contornos dos grãos, ou devido a ambos estes processos.

AGRADECIMENTOS

O trabalho foi feito com a colaboração da FAPESP e do CNPq.

REFERÊNCIAS

1. S.W. Gaarenstroom e N. Winograd, J. Chem. Phys. 67, 3500 (1977).
2. G. Schön, Acta Chem. Scand. 27, 2623 (1973).
3. O. Johnson, Chem. Scr. 8, 162 (1975).