

Comissão Nacional de Energia Nuclear  
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DE ENERGIA NUCLEAR  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das  
Radiações, Minerais e Materiais.

**IMPLEMENTAÇÃO DE ESPECTROSCOPIA DE  
FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RADIAÇÃO  
ULTRAVIOLETA E ESTUDOS *IN-SITU* DA OXIDAÇÃO DE  
FILMES DE Ni**

**Renato de Mendonça**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Waldemar A. A. Macedo

Co-orientador: Prof. Dr. Maximiliano D. Martins

Belo Horizonte - MG  
2005

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



**MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DAS  
RADIAÇÕES, MINERAIS E MATERIAIS**

A presente dissertação de mestrado, intitulada *“Implementação de espectroscopia de fotoelétrons excitados por radiação ultravioleta e estudos in-situ da oxidação de filmes de Ni”*, de autoria de **RENATO DE MENDONÇA**, foi defendida e aprovada em 26 de agosto de 2005 pela Banca Examinadora abaixo assinada.

Belo Horizonte, 26 de agosto de 2005

Prof. Dr. Waldemar Augusto de Almeida Macedo  
CDTN – Orientador

Prof. Dr. Wagner Nunes Rodrigues  
Departamento de Física da UFMG

Prof. Dr. José Domingos Ardisson  
CDTN

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente agradeço a Deus por tudo. Agradeço a meus pais e meus irmãos, pelo apoio que me deram durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao Dr. Waldemar A. A. Macedo pela orientação e pelas condições de trabalho que me foram oferecidas.

Agradeço ao Dr. Maximiliano D. Martins pela co-orientação, disposição constante e paciência.

Agradeço ao Pedro L. Gastelois pelas “pequenas ajudinhas” e pelo trabalho inicial na montagem da lâmpada.

Agradeço ao Eng. Éden C. Costa pelo apoio na parte de instrumentação eletrônica deste trabalho.

Agradeço ao Dr. José Domingos Ardisson e à Dra. Adriana Silva de Albuquerque pelo coleguismo e pequenos conselhos durante o trabalho.

Agradeço também ao CDTN pela oportunidade, aos colegas de laboratório, aos colegas de curso e aos funcionários que direta ou indiretamente participaram da realização deste trabalho. Incluo aqui meus sinceros agradecimentos aos serviços prestados pelo pessoal da Biblioteca, da Vigilância, da Oficina Mecânica e etc...

Agradeço à CAPES pela bolsa. Sem esse apoio não haveria dissertação.

Agradeço, por último, à você que esta lendo este trabalho. Obrigado pelo prestígio e espero que ele lhe seja útil.

*“Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco, à medida que vamos adquirindo conhecimentos, instala-se a dúvida.”*

**Johann Wolfgang Von Goethe**  
(1749-1832)

IMPLEMENTAÇÃO DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR  
RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E ESTUDOS *IN-SITU* DA OXIDAÇÃO DE FILMES DE Ni

Renato de Mendonça

**RESUMO**

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por radiação ultravioleta (*UPS – Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica de análise tipicamente de superfícies, particularmente relevante para estudos onde se deseja obter informações sobre os níveis de valência de átomos situados na superfície de um material. Esta técnica tem importantes aplicações em áreas em que reações de superfícies são fundamentais, como, por exemplo, estudos de corrosão, oxidação e de catálise. Neste trabalho, descreve-se a implantação de *UPS* no Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – LFA/CDTN. Para a produção de fótons na região do ultravioleta é utilizada uma lâmpada de He, que emite fótons com energias de 40,8 e 21,2 eV. Essa instrumentação, construída em nosso laboratório, foi instalada em uma câmara de ultra-alto vácuo (*UHV*) e testada em medidas da banda de valência de monocristais. Para comprovar a funcionalidade da técnica, testes foram conduzidos em monocristais de Cu (100), Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> (100) e Cu<sub>3</sub>Au (100), sendo que os resultados aqui apresentados, mostram o bom desempenho da instrumentação desenvolvida. A oxidação *in-situ*, em *UHV*, de filmes finos de Ni foi também investigada por *XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)*, na tentativa de se observar a influência da pressão parcial de oxigênio e da temperatura na preparação de bicamadas Ni/NiO por oxidação *in-situ*. Nossos resultados mostram que para exposição do Ni a 10<sup>3</sup> L de O<sub>2</sub> a temperaturas de até 523 K ocorre a formação de no máximo 10 Å de óxidos de níquel.

IMPLEMENTAÇÃO DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR  
RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E ESTUDOS *IN-SITU* DA OXIDAÇÃO DE FILMES DE Ni

Renato de Mendonça

**ABSTRACT**

The Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) is an important surface analysis technique used in surface valence band studies. This technique has been applied to fundamental research on areas like corrosion, oxidation, and catalysis. In this work, a He lamp for UPS was constructed, installed and tested in the Laboratório de Física Aplicada at Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear LFA/CDTN. The Helium discharge lamp has photon emission of 40,8 eV and 21,2 eV energy. The instrumentation built in our laboratory was installed in an Ultra High Vacuum (UHV) chamber and the obtained UPS results confirm the good performance of the instrument. The surface analysis tests were carried out on Cu (100), Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> (100) and Cu<sub>3</sub>Au (100) surfaces. Furthermore, the preparation of NiO/Ni bilayer by *in-situ* oxidation of nickel films was also investigated by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The influence of oxygen partial pressure and the temperature changes in the growth of NiO during the *in-situ* oxidation of Ni were studied. For Ni exposure to 10<sup>3</sup> L O<sub>2</sub> from room temperature up to 523 K, we observe the formation of, at most, 10 Å Ni oxides.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>09</b>
<b>2. FOTOEMIÇÃO, XPS E UPS.....</b>	<b>13</b>
2.1 Descargas Elétricas.....	13
2.2 Visão Semi-Clássica do Átomo de Hélio.....	15
2.3 Princípios da Fotoemissão.....	18
2.4 Espectroscopia de Elétrons Excitados por Radiação Ultravioleta .....	23
2.4.1 Adsorvidos Eletronegativos em Metais.....	25
2.4.2 Adsorvidos Eletropositivos em Metais.....	26
<b>3. ESTUDOS PRELIMINARES: UPS em Cu e <u>Cu</u>Au &amp; BICAMADAS NiO/Ni.....</b>	<b>28</b>
3.1 UPS em Superfícies de Cu e ligas <u>Cu</u> Au.....	28
3.2 Bicamadas NiO/Ni.....	29
<b>4. IMPLEMENTAÇÃO DE UPS E O SISTEMA DE UHV DO LFA.....</b>	<b>32</b>
4.1 Lâmpada de Hélio.....	32
4.2 Câmara UHV#2.....	37
4.3 Implementação de Sistema de Injeção de Gases.....	42
<b>5. ASPECTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>44</b>
5.1 Montagem e Testes Iniciais da Lâmpada de He.....	44
5.2 Preparação das Amostras.....	45
<b>6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>48</b>
6.1 Estudo dos Monocristais de Cu, Cu <sub>90</sub> Au <sub>10</sub> e Cu <sub>3</sub> Au.....	48
6.2 Estudo da Formação de Bicamadas Ni/NiO.....	53
6.2.1 XPS na oxidação de Ni.....	54
6.2.2 Oxidação de filmes Ni.....	56

**7. CONCLUSÕES ..... 64**

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Embora a lei fundamental do efeito fotoelétrico tenha sido formada em 1905, os primeiros trabalhos em espectroscopia de elétrons surgiram de fato na década de 1950, graças aos avanços ocorridos nos ramos de tecnologia de ultra alto vácuo (*UHV - Ultra High Vacuum* - pressões inferiores a  $10^{-8}$  mbar). Os primeiros trabalhos nesta área foram realizados utilizando a infraestrutura já construída para a pesquisa em dispositivos semicondutores, pois as necessidades tecnológicas das áreas eram semelhantes [1-3].

Em 1967, Siegbahn desenvolveu, na Suécia, a Espectroscopia de Elétrons para Análise Química, técnica que ficou conhecida como *ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, e que logo foi rebatizada, pois haviam novas técnicas baseadas também na espectroscopia de elétrons, passando a se chamar então *XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy* ou Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X. Segundo Pruton [2], três anos depois, Spicer publicou resultados em que se utilizavam emissões de hélio para excitar fotoelétrons. Foi criada então, uma nova técnica de análise, a Espectroscopia de Elétrons Excitados por Radiação Ultravioleta ou *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy UPS* [2,3].

Essas espectroscopias de fotoelétrons de baixas energias são técnicas de análise de superfícies, uma vez que a distância que um elétron percorre dentro do sólido, depois de ser arrancado de algum átomo, até sofrer um choque inelástico (livre caminho médio) é da ordem de poucos Angstroms. Fótons incidentes em sólidos possuem grande capacidade de penetração, porque a seção de choque dos mesmos com elétrons é relativamente pequena, se comparada com a seção de choque elétron-elétron. Elétrons possuem carga e massa, o que resulta em maior interação, implicando em um livre caminho médio pequeno nos sólidos. O livre caminho médio que um elétron percorre, dentro de um meio qualquer, varia de acordo com a sua própria energia cinética. Para fotoelétrons com energias entre 10 e 2.000 eV, o livre caminho médio consiste de apenas algumas monocamadas atômicas, como pode ser visto na Figura 1.1 [1,4,5].

A aplicação dessas espectroscopias de fotoelétrons (*XPS* e *UPS*) como poderosas ferramentas na investigação de propriedades físicas e químicas de superfícies resultou em significativos avanços nas áreas de catálise, corrosão, metalurgia, eletrônica, entre outras [3]. Entretanto, ainda hoje observamos constantes progressos na pesquisa e em tecnologias relacionadas com ultra alto vácuo e espectroscopia de fotoelétrons para a análise de superfícies.

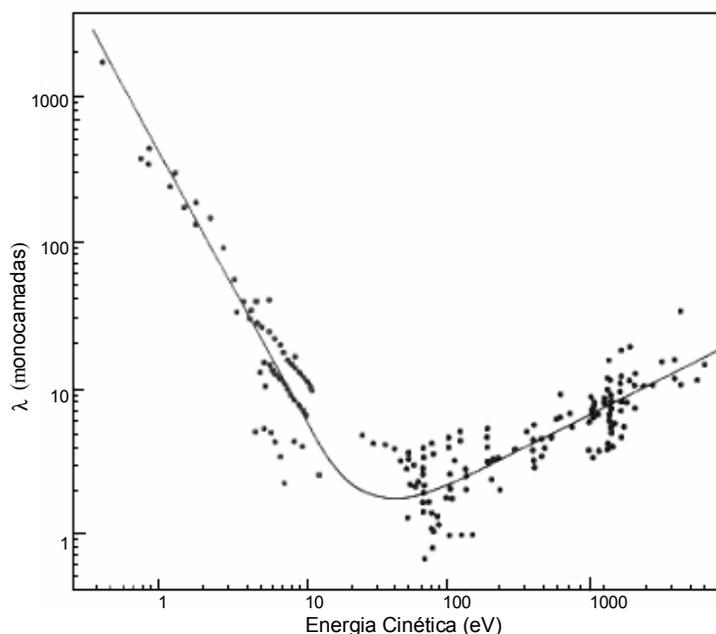


Figura 1.1 - Curva relacionando a variação do livre caminho médio dos elétrons com sua energia cinética. Os pontos correspondem ao livre caminho médio de elétrons com energias cinéticas dadas no eixo das abscissas para uma grande variedade de fotoelétrons e elétrons Auger, em diferentes materiais [2].

Enquanto que em *XPS* são utilizados tubos de raios X como fontes de excitação, em *UPS* a radiação ultravioleta é obtida, em geral, via descargas elétricas em gás hélio à baixa pressão. Dependendo das condições experimentais, em uma lâmpada de He são emitidos fótons com energias principalmente de 40,8 eV (linha denominada He II) e 21,22 eV (He I) [1,2]. Estas radiações são comumente utilizadas para excitar elétrons de níveis de baixa energia e da banda de valência, cujas energias são menores que 10 eV, na superfície de um sólido. Uma vantagem da *UPS*, quando comparado com a *XPS*, é a maior resolução espectral, em razão da menor largura de linha das emissões no gás He, se comparada às emissões de raios X. A largura a meia altura em medidas de *UPS* pode chegar a 0,1 eV, enquanto que em medidas de *XPS* este valor é tipicamente da ordem de 1 eV [2].

Portanto, *UPS* é uma ferramenta de grande utilidade para a investigação da estrutura eletrônica de superfícies, mais especificamente, para estudos da estrutura de bandas de superfícies limpas e de camadas de átomos adsorvidos em uma superfície. Por exemplo, estudos por *UPS* da reatividade de superfícies mostram que a alta reatividade catalítica é caracterizada por alta densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, nível ocupado de maior energia na banda de valência. Então, metais como Cu, Ag e Au, os quais têm a banda *d* preenchida, não são

muito reativos e formam fracas ligações químicas com adsorvidos, enquanto que metais de banda  $d$  incompleta, tais como Pd ou Pt, são bons catalisadores [6].

*UPS* é também uma técnica muito apropriada ao estudo da variação da função trabalho, energia mínima necessária para um elétron atravessar a barreira de potencial da superfície de um sólido e escapar às forças atrativas que ligam o elétron ao sólido [6,7]. A variação da função trabalho, como será discutido mais à frente, indica transferência de carga entre adsorvido e substrato. O aumento da função trabalho, em geral, mostra a adsorção de elementos eletronegativos, enquanto que a diminuição da função trabalho mostra a adsorção de elementos eletropositivos em relação ao substrato. Devido à excitação de orbitais em diferentes ângulos de incidência da luz, é possível utilizar *UPS* também para determinar a forma como moléculas orgânicas se ligam a uma superfície [6].

À época do início deste trabalho, o LFA dispunha de dois sistemas de ultra alto vácuo, sendo o primeiro sistema (*UHV#1*) formado por duas câmaras acopladas, e equipadas com *XPS*, *AES* – *Auger Electron Spectroscopy*, *LEED* – *Low Energy Electron Diffraction* e *RHEED* – *Reflection High-Energy Electron Diffraction*, entre outras técnicas. Outro sistema (*UHV#2*), menos completo, encontrava-se equipado com *XPS* e *AES*. Dada à importância das aplicações de *UPS* na análise de superfícies e à infra-estrutura já existente no LFA (Laboratório de Física Aplicada) do CDTN, **o objetivo deste trabalho foi construir, montar, instalar e testar uma fonte de radiação ultravioleta (lâmpada de He), e assim implantar *UPS* como mais uma técnica operacional no LFA.** Após a construção e montagem da nova instrumentação, foram realizadas análises da superfície (100) de monocristais de Cu, Cu<sub>3</sub>Au e Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>.

Além dos desenvolvimentos acima citados, **foram também realizados estudos preliminares, por *XPS*, para a obtenção de bicamadas NiO/Ni a partir da oxidação controlada de filmes finos de Ni.** Estas bicamadas são tradicionalmente conhecidas por apresentar propriedades magnéticas de interesse da indústria de gravação magnética, pois a interface Ni/NiO exibe um fenômeno conhecido como *exchange bias*, o qual se reflete no desvio da curva de histerese de seu eixo central de magnetização.

Tendo em vista os objetivos desta dissertação, o próximo capítulo trata de processos que envolvem a produção de radiação ultravioleta utilizada em *UPS* e também de conceitos básicos necessários para a interpretação de resultados de banda de valência. O terceiro capítulo descreve brevemente os estudos preliminares aqui realizados. O quarto capítulo é dedicado à descrição da

construção e montagem da lâmpada de hélio, fornecendo informação suficiente para que tal instrumentação possa ser construída em outros laboratórios. Por fim, são apresentados e discutidos os resultados obtidos, seguidos de suas conclusões.

## 2. FOTOEMISSÃO, XPS e UPS

Uma revisão teórica de processos e fenômenos relevantes para fontes de radiação ultravioleta é mostrado neste capítulo. Inicialmente, é descrito o processo de descarga em gases. Segue-se, então, uma seção dedicada às emissões do He, que é a fonte de radiação aqui usada. O processo de fotoemissão é também descrito brevemente, pois é a base física da espectroscopia de fotoelétrons. Para finalizar a discussão teórica, uma seção trata da interpretação de espectros de banda de valência.

### 2.1 Descargas Elétricas

Henrich Geissler realizou, em 1859, os primeiros experimentos com descargas elétricas em gases. Notou que quando é produzida a descarga elétrica no interior de um tubo de vidro com gás sob baixa pressão, aparecia no tubo uma luz cuja cor dependia do tipo de gás, da pressão do gás e da tensão aplicada. Em 1875, Willian Crookes aperfeiçoou os estudos iniciais de Geissler, quando aplicou descargas de alta tensão em pressões mais baixas, e então constatou fenômenos bastante diferentes dos até então encontrados. Ao contrário do tubo de Geissler, não havia luminosidade em todo o tubo, mas aparecia sempre uma mancha luminosa em frente ao catodo [8,9]. O sistema da ampola de Crookes foi modificado por Eugen Goldstein (1886) que descobriu os raios anódicos. Esses raios são formados pelas moléculas ou íons do gás que aparecem após terem seus elétrons arrancados por uma descarga elétrica [8,9].

O processo de produção de radiação em lâmpadas de gás é complexo, antigo e teve como principal motivação suas aplicações em iluminação de ambientes. Esse processo tem início quando uma corrente elétrica passa através de um gás, produzindo ionização e formação de plasma, em função do arco elétrico que surge devido à diferença de potencial aplicada ao gás, que muda de isolante para condutor. No início da condução elétrica no gás, os elétrons primários do catodo da lâmpada devem possuir energia suficiente para ionizar os átomos do gás. Esses elétrons criam pares adicionais de elétron-íon, gerando uma avalanche, que produz quantidade suficiente de elétrons que leva à corrente no circuito da lâmpada [9].

Esses processos seguidos de avalanche que ocorrem em uma lâmpada de gás podem ser esquematizados na Figura 2.1, que exemplifica o que ocorre em uma lâmpada de hélio. Um

elétron primário colide com um átomo de hélio no estado fundamental, transferindo energia, e podendo causar ionização ou excitação do hélio. O íon de He e os elétrons resultantes deste choque são acelerados e colidem com outros átomos, podendo causar novas ionizações ou excitações, dando início ao processo de avalanche. Na Tabela 2.1 estão exemplificados outros processos que podem ocorrer entre os átomos de He, átomos de He com alta energia cinética  $He_f$ , elétrons ( $e^-$ ) e íons de He ( $He^+$ ) [10].

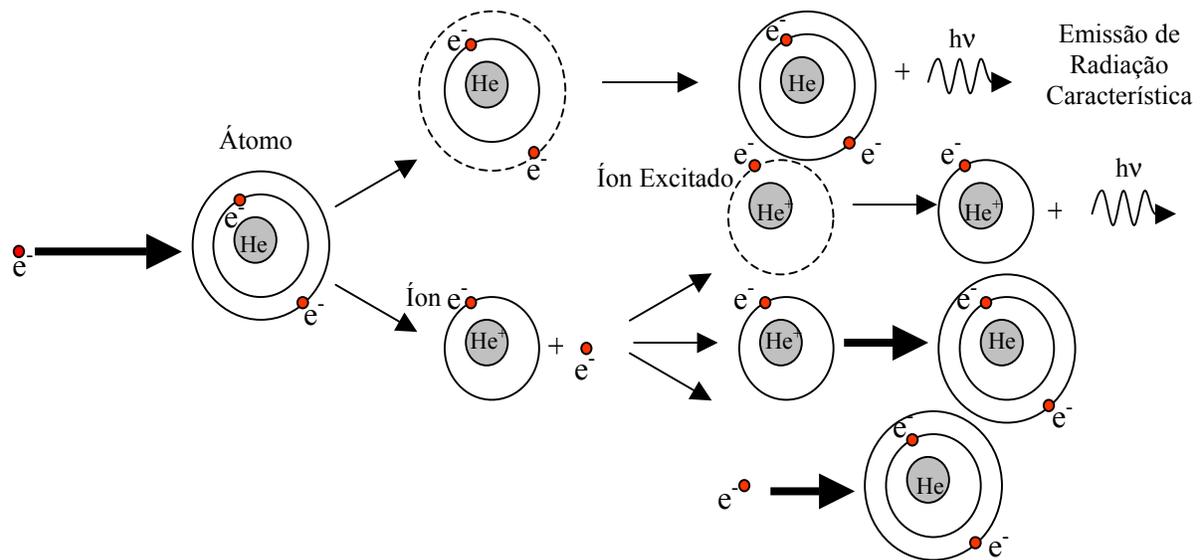


Figura 2.1 – Esquema do processo de avalanche em gás de hélio contido em uma lâmpada.

Os espalhamentos inelásticos entre elétrons e átomos são considerados como principais fenômenos responsáveis pelas excitações dos átomos [11]. No processo de choque, parte da energia cinética do elétron é transferida ao átomo, de forma que a energia cinética ( $E'_C$ ) após a colisão é dada por:

$$E'_C = E_C - E_{\text{excitação}}, \quad (01)$$

onde  $E_C$  é a energia cinética do elétron antes da colisão e  $E_{\text{excitação}}$  é a energia gasta para causar a excitação no átomo.

Caso a energia do elétron não seja suficiente para a excitação, após o choque o elétron pode sofrer contínuas colisões elásticas até que ganhe energia para provocar novas excitações, ou até que seja absorvido pelos íons do gás [11].

A excitação mais comum dos átomos de He é causada por colisões com elétrons, as quais causam a transferência de elétrons do nível 1s para o 2p, o que produz fótons de 21,2 eV na desexcitação. Outra transição de interesse em *UPS* é aquela que gera fótons de 40,8 eV, as quais são obtidas quando os íons de  $\text{He}^+(2p^1)$  excitados, decaem para  $\text{He}^+(1s^1)$ . Para isso, é necessária a transferência de energia superior à soma da energia de ionização, 24,587 eV, com a energia do fóton posteriormente emitido pelo hélio, dado que o elétron se desliga do átomo com uma energia cinética adicional qualquer [10,12].

A produção de radiação, como mostrada, é a forma principal de dissipação da potência da lâmpada, mas parte se perde na condução de calor, na aceleração de íons e na difusão de partículas provenientes da descarga [9].

Tabela 2.1 - Processos envolvidos durante o estabelecimento da descarga elétrica no gás de He [10].

Identificação do Processo	Processo	Fenômeno
1	$e^- + \text{He} \rightarrow e^- + \text{He}$	Espalhamento elástico
2	$e^- + \text{He} \rightarrow e^- + \text{He}^*$	Excitação
3	$e^- + \text{He} \rightarrow 2e^- + \text{He}^+$	Ionização
4	$\text{He}^+ + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{He}$	Espalhamento elástico (incluindo transferência de carga)
5	$\text{He}^+ + \text{He} \rightarrow \text{He}_f + \text{He}^+$	Transferência de carga
6	$\text{He}^+ + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{He}^*$	Excitação $2^1P$
7	$\text{He}^+ + \text{He} \rightarrow \text{He}^+ + \text{He}^+ + e^-$	Ionização
8	$\text{He}_f + \text{He} \rightarrow \text{He}_f + \text{He}_{(f)}$	Espalhamento elástico
9	$\text{He}_f + \text{He} \rightarrow \text{He}_f + \text{He}^*$	Excitação $2^1P$
10	$\text{He}_f + \text{He} \rightarrow \text{He}_f + \text{He}^+ + e^-$	Ionização

## 2.2 Visão Semi-Clássica do Átomo de Hélio

O átomo de He é o segundo átomo mais simples para estudo, mas a presença de um elétron a mais em relação ao átomo de hidrogênio torna difícil um conjunto de cálculos que concordem inteiramente com os resultados experimentais. Logo, para se chegar a um resultado aproximado dos níveis de energia do hélio, deve se considerar o resultado de Bohr para o átomo de hidrogênio [13], dado na página seguinte.

$$E_n = -\frac{13,6Z^2}{n^2} eV \quad (02)$$

Na equação 02,  $Z$  é o número atômico do elemento,  $n$  é o nível e  $E_n$  é a energia do nível. A equação 02 é aplicada aos átomos de um elétron, chamados hidrogenoídes, tais como  $\text{He}^+$  e  $\text{Li}^{++}$ .

Existem também os átomos helioides, com apenas dois elétrons, cuja energia potencial ( $E_p$ ) compreende a interação atrativa de cada elétron com o núcleo e a interação repulsiva entre os dois elétrons, a qual pode ser escrita como [11]:

$$E_p = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}, \quad (03)$$

onde  $r_1$  e  $r_2$  são as distâncias entre cada um dos elétrons e o núcleo,  $r_{12}$  é a distância entre os elétrons,  $e$  é a carga do elétron e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo.

Portanto, o sistema possui uma nova situação que é a ligação do movimento dos dois elétrons através da sua interação mútua. Suponha que a interação é ignorada, pode-se então supor que os elétrons se movem independentemente um do outro. Calcula-se a energia de cada elétron mediante a equação de Bohr para o átomo de hidrogênio (equação 02). Considerando-se então, cada elétron do átomo de hélio no estado  $n = 1$ , a energia do átomo de hélio ( $Z = 2$ ) no estado fundamental será:

$$E_{He} = 2Z^2 E_H = 2 \times 4 \times (-13,6) eV = -108,8 eV \quad (04)$$

O valor experimental, no entanto, é de  $E_{He} = -78,98$  eV. Assim, a aproximação feita dá uma energia demasiadamente negativa porque ignora-se a repulsão dos dois elétrons, que tende a aumentar a energia do átomo.

Uma forma de aperfeiçoar o cálculo é considerar que cada elétron projeta uma quantidade  $\Delta$  no núcleo, que resulta numa redução do número atômico efetivo do núcleo. A energia do átomo pode então ser escrita como:

$$E = 2(Z-\Delta)^2 E_H \quad (05)$$

Comparando o valor teórico com o valor experimental do estado fundamental de He, obtém-se  $\Delta = 0,30$ . Isto é, o efeito nuclear de blindagem de um elétron sobre o outro é cerca de um terço da carga eletrônica [11].

Complementando os resultados da equação 05, seguem tabelas mostrando as transições e emissões que ocorrem no átomo de hélio e no íon de hélio (Tabela 2.2 e Tabela 2.3). Nessas tabelas estão indicadas as emissões utilizadas em *UPS*.

Tabela 2.2 - Principais emissões do hélio excitado durante o decaimento [12].

Configuração	Energia (eV)	Comprimento de Onda (Å)
1s <sup>2</sup>	0	0
1s2s	20,61577	601
1s2p	21,21802	584
1s3s	22,71846	546
1s3p	23,08702	537
1s3d	23,07365	537
1s4p	23,74207	522

Tabela 2.3 – Principais emissões do íon de hélio excitado durante o decaimento [12].

Configuração	Energia (eV)	Comprimento de Onda (Å)
1s	0	0
2p	40,81303	304
2s	40,81308	304
3p	48,37129	256
3s	48,37131	256
3d	48,37151	256
4p	51,01666	243
4s	51,01666	243
4d	51,01675	243
4f	51,01678	243

As emissões de uma lâmpada de He dependem principalmente de duas condições experimentais, da pressão e da tensão aplicada no gás. A diferença de potencial aplicada no gás altera as emissões modificando a energia cinética com que as partículas colidem no gás. A pressão no gás é tão importante quanto a tensão aplicada, Poole et al.[14] mostra a dependência entre a pressão e as emissões mais intensas (21,2 eV, 23,1 eV e 40,8 eV) de uma lâmpada de He (Fig. 2.2). As emissões de 40,8 eV são as mais difíceis, pois são necessários um gás de alta pureza e uma pressão baixa, de aproximadamente 0,1 Torr na lâmpada, para a predominância dessas emissões. As outras duas emissões são encontradas a pressões entre 0,5 e 10 Torr, como pode ser visto nos estudos realizados por Poole et. al. [14].

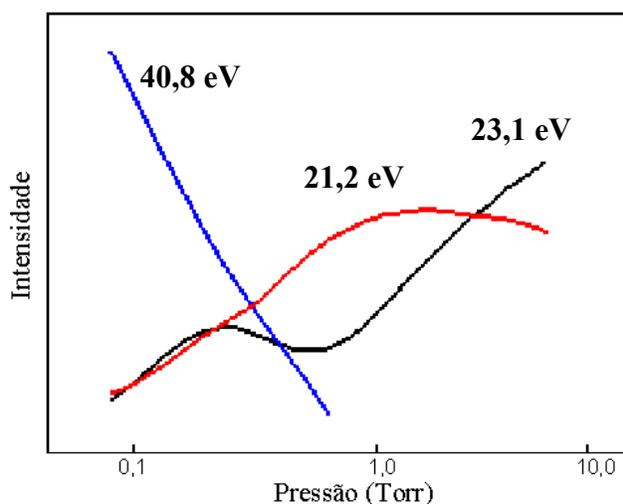


Figura 2. 2 – Curvas obtidas por Poole e colaboradores [14], as quais relacionam as intensidades das linhas e as pressões em uma lâmpada de He.

### 2.3 Princípios da Fotoemissão

Entre 1886 e 1887 Heinrich Hertz realizou experimento em que descobriu que uma descarga elétrica entre dois eletrodos ocorre mais facilmente quando se faz incidir sobre um deles luz ultravioleta. Lenard mostrou, logo em seguida que a luz ultravioleta facilita a descarga, ao fazer com que elétrons sejam emitidos da superfície do catodo. Esta emissão de elétrons de uma superfície devida à incidência de luz recebeu o nome de efeito fotoelétrico. Pela teoria clássica, é evidente que se a taxa de incidência da luz sobre a superfície metálica aumentasse, aumentaria a energia cinética máxima dos elétrons emitidos. Isso, porém, não acontece. Em 1905, Einstein introduziu conceitos de Física Quântica para explicar o efeito fotoelétrico. Quando se faz incidir

luz sobre uma superfície metálica, há emissão de elétrons e a energia cinética máxima dos elétrons arrancados de uma placa não depende da intensidade da luz incidente. A energia cinética máxima dos elétrons emitidos depende do comprimento de onda da luz incidente [7].

No modelo proposto, a interação da luz com a superfície metálica é o conjunto de colisões entre os fótons e os elétrons. Nessas colisões, cada fóton desaparece e cede sua energia para um elétron. Assim, o elétron emitido pela superfície metálica exposta à luz recebe a energia de um único fóton. Quando a intensidade da luz aumenta, maior número de fótons incide sobre a superfície por unidade de tempo e mais elétrons são arrancados do metal. Porém, cada fóton continua a ter a mesma energia  $h\nu$  (onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência do fóton) e a energia absorvida por um elétron continua a ser a mesma que antes.

Se  $\phi$  for a energia mínima necessária para remover um elétron da superfície do metal, a energia cinética máxima dos elétrons emitidos é dada por [7]:

$$E_{C, \text{máx}} = (1/2 mv^2)_{\text{máx}} = h\nu - \phi, \quad (06)$$

Expressão conhecida como a equação de Einstein para o efeito fotoelétrico.

Como em espectroscopia de fotoelétrons faixas variadas de energias são sondadas, a equação de Einstein para o efeito fotoelétrico sofre modificações com o incremento da energia de ligação ( $E_L$ ) do fotoelétron no sólido. A equação 06 fica então da seguinte maneira:

$$E_C = h\nu - E_L - \phi \quad (07)$$

Em geral, o alumínio ou o magnésio são as fontes de raios X mais utilizadas em XPS, isto é porque as emissões Al  $K\alpha$  e Mg  $K\alpha$  são as mais adequadas devido as menores larguras de linha, como visto na Tabela 2.4 [3].

No processo de fotoemissão com raios X, o átomo é ionizado pela produção de um buraco de caroço, o íon perde parte de sua energia potencial no preenchimento do buraco de caroço com um elétron de um nível externo. Esta energia perdida poderia aparecer na emissão de um fóton ou na emissão de um elétron ligado. Ocorre um processo de competição entre os dois fenômenos, que é dominado pela emissão de fótons quando o buraco inicial está em um nível mais profundo que 10 keV. Caso contrário, dá-se a emissão de um elétron com energia cinética dada pela

energia de ligação do nível de caroço em que foi criado o buraco subtraída das energias de ligação dos níveis de onde provém o elétron que preenche o nível de caroço e do nível de onde é ejetado o elétron mais externo envolvido, ou elétron Auger [1].

Tabela 2.4 - Energias e larguras de algumas linhas de raios X [3].

Linha	Energia (eV)	Largura (eV)
Ti L $\alpha$	395,3	3,0
Cr L $\alpha$	572,8	3,0
Ni L $\alpha$	851,5	2,5
Cu L $\alpha$	929,7	3,8
Mg K $\alpha$	1253,6	0,7
Al K $\alpha$	1486,6	0,85
Si K $\alpha$	1739,5	1,0
Y L $\alpha$	1922,6	1,5
Zr L $\alpha$	2042,4	1,7

A largura natural de linha do fotopico de caroço é relacionada com o tempo de vida do foto-buraco, através do princípio da incerteza, de acordo com a equação 08:

$$\Gamma \cong \frac{h}{\tau} \cong \frac{4,1 \times 10^{-15}}{\tau} eV \quad (08)$$

onde  $\Gamma$  é a largura total a meia altura,  $h$  é a constante de Planck expressa em eV/s, e  $\tau$  o tempo de vida do foto-buraco, dado em segundos.

Experimentalmente, a forma de linha em um espectro de fotoemissão é a convolução matemática de três funções. Uma função Gaussiana devido ao alargamento de linha introduzido pelo instrumento de medida, uma função Lorentziana proveniente da fonte excitadora e uma função espectral referente à linha natural do fotoelétron [3,5].

As duas técnicas de fotoemissão (*XPS* e *UPS*) podem ser melhor entendidas pela análise da Figura 2.2, que se segue. Como indicado, o *UPS* sonda a banda de valência e os níveis rasos de caroço, enquanto o *XPS* é capaz de sondar níveis profundos de caroço e a banda de valência.

O processo de fotoemissão pode ser dividido em três passos, em um modelo chamado *three step model*. No primeiro, a interação do fóton com o átomo, fornecendo energia suficiente para que um elétron seja arrancado. O segundo trata do transporte desse fotoelétron através do material, até atingir o nível de vácuo. Nesta etapa, o fotoelétron interage elasticamente e inelasticamente com o cristal, produzindo uma contribuição de fundo aos espectros formados. No terceiro, a superação do nível de vácuo pelo fotoelétron, até sua detecção [1,7].

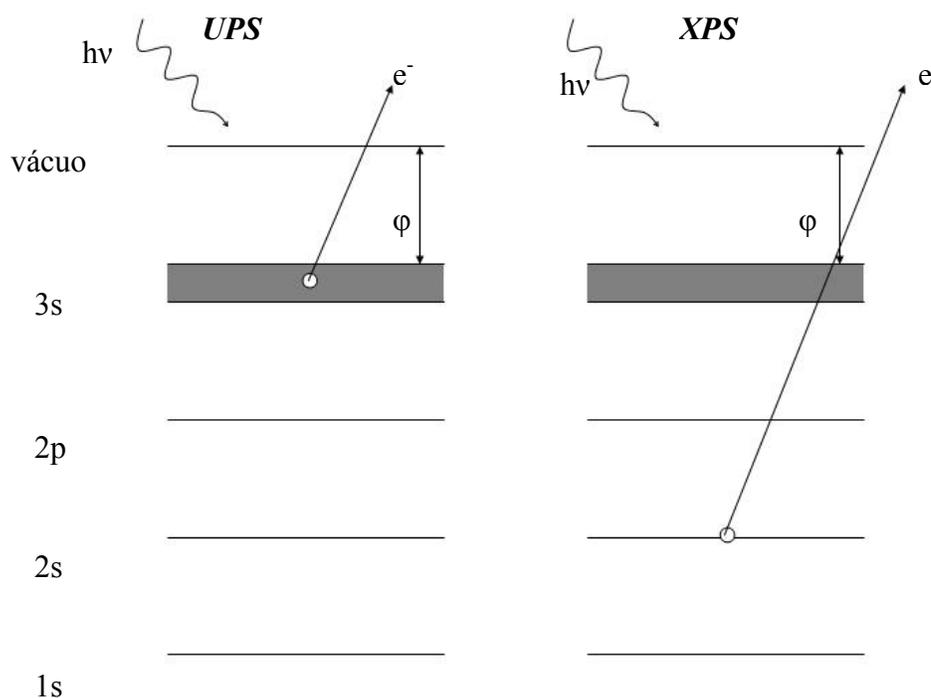


Figura 3.2 – Diagrama mostrando a interação dos elétrons com os fótons em XPS e UPS [2].

Embora sejam muitos os átomos excitados pelos fótons, nem todos os fotoelétrons superam o nível de vácuo, indo do passo 2 para o 3. Um elétron com energia entre 5 e 2000 eV pode perder energia por variadas maneiras. Se for negligenciado o espalhamento por fônons, então o processo envolve plasmons, excitação de elétrons envolvendo elétrons de condução. Os espalhamentos elásticos são considerados na análise do livre caminho médio, pois eles aumentam as perdas efetivas de fluxo de elétrons. Se os elétrons fossem espalhados somente elasticamente, o número de emissões eventuais de um sólido a uma dada energia seria igual ao número de elétrons criados no sólido, independente dos eventos de espalhamentos. Contudo, o espalhamento

elástico tem o efeito de aumentar o caminho médio que um elétron deve fazer para alcançar a superfície e, na presença de espalhamentos inelásticos, isto aumenta a probabilidade de perda de elétrons. Por esta razão, é usual referir-se à distância que caracteriza a profundidade amostrada por uma técnica espectroscópica como o comprimento de atenuação de elétrons, que é uma quantidade que ainda caracteriza a taxa exponencial de perda de fluxo com a distância percorrida, mas que é menor que o livre caminho médio de elétrons, anteriormente descrito [1].

A Figura 1.1 exhibe, para o livre caminho médio de elétrons em sólidos, uma curva média sobre vários dados experimentais, coletados de diversos materiais, e pode não ser muito significativa se o interesse está em informações precisas da origem dos fotoelétrons. A idéia do livre caminho é formada na teoria do gás de elétrons livres que, de maneira geral, leva em conta a densidade de elétrons ou a distância média entre eles, que é considerada aproximadamente igual para todos os materiais, como pode ser observado pelo comportamento da própria curva. O mínimo apresentado na curva da Figura 1.1 revela uma região de energia onde o processo de perda se dá mais fortemente.

Seah e Dench ajustaram uma curva empírica aos dados experimentais para o livre caminho médio,  $\lambda$ . Os resultados podem ser expressos em uma equação que depende da energia do elétron ( $E$ ) e da espessura de uma monocamada  $a$  (nm) do sólido [4]:

$$\lambda = \frac{538}{E^2} + 0,41a\sqrt{aE} \quad (09)$$

A determinação da espessura de camadas amostradas, utilizando o livre caminho médio, é difícil quando se usa fótons de baixa energia. Não existe razão para esperar que o comprimento de atenuação a alguma energia seja independente do material. Então, um grande espalhamento dos dados pode ser visto na Figura 1.1, que é devido às diferenças de cada material. O grau exato da sensibilidade superficial da *UPS* é difícil de se estabelecer, pois as energias dos elétrons emergentes caem em uma região de inclinação acentuada na curva do comprimento de atenuação *versus* energia, com variações dependentes da energia e do material. Portanto, a especificidade da *UPS* é dominada pelo espalhamento inelástico de elétrons. Variações significantes na sensibilidade superficial poderiam existir em *UPS* para diferentes materiais e para diferentes níveis de energias de ligação ou para variadas energias do fóton utilizado [1].

Através da análise de casos específicos, é possível se determinar a profundidade amostrada por *UPS*. Pervan et al. [15] cresceu filmes de vanádio sobre Cu (100), acompanhando a espessura por *LEED* e *UPS* (He I). Foi observado em seus resultados que a 3,5 ML de vanádio (aproximadamente 5,25 Å) desaparece o sinal do Cu no espectro *UPS*. Em outro trabalho [16], medidas no Cu<sub>3</sub>Au (100) ordenado, foram feitas com fótons de diferentes energias na região do ultravioleta (energia variando entre 30 e 150 eV) e foi observado resultado semelhante, isto é, uma profundidade amostrada de 5 Å.

## 2.4 Espectroscopia de Elétrons Excitados por Radiação Ultravioleta - Conceitos Básicos

Para compreender o efeito de se ter um grande número de átomos próximos em um sólido, deve se considerar primeiro dois átomos somente, que estão inicialmente distantes. Quando os átomos estão bem afastados, os dois tipos distintos de autofunções têm a mesma energia, mas quando os átomos são aproximados, as energias se alteram. Conseqüentemente, um dado nível de energia do sistema é desdobrado em dois níveis de energia distintos quando começa a haver a superposição, e a separação entre os níveis aumenta à medida que diminui a distância entre os átomos [7].

Se tivéssemos começado com três átomos isolados, teríamos tido uma tripla degenerescência dos níveis de energia. Quando os átomos são colocados juntos numa rede linear uniforme, cada um dos níveis se desdobra em três níveis distintos. A Figura 2.3 ilustra isto esquematicamente para um nível de energia típico de um sistema de seis átomos. O desdobramento começa quando a separação entre os centros dos átomos,  $R$ , torna-se suficientemente pequena para que os átomos comecem a se superpor.

Quando se considera um sistema de  $N$  átomos de uma dada espécie, cada nível de um desses átomos dá origem a um nível do sistema  $N$  vezes degenerado, quando os átomos estão bem separados. Quando a separação diminui, cada um desses níveis se desdobra num conjunto de  $N$  níveis. A diferença de energia entre o nível mais baixo e mais alto de um conjunto particular depende da distância de separação  $R$ , já que  $R$  especifica a intensidade da superposição que provoca o desdobramento. Mas essa diferença não depende significativamente do número de átomos do sistema, se for mantida a mesma separação  $R$ . Assim, quanto maior for o número de átomos acrescentado ao sistema, maior será o número de subníveis contido no mesmo conjunto

desdobrado, cobrindo aproximadamente o mesmo intervalo de energia para um dado valor  $R$ . Para valores de  $R$  encontrados num sólido, alguns Angstroms, o alargamento em energia é da ordem de alguns elétrons-volt. Se for considerado que um sólido contém  $10^{23}$  átomos/mol, nota-se que os níveis de cada conjunto num sólido estão de tal forma próximos, que na verdade constituem praticamente uma banda contínua de energia [7].

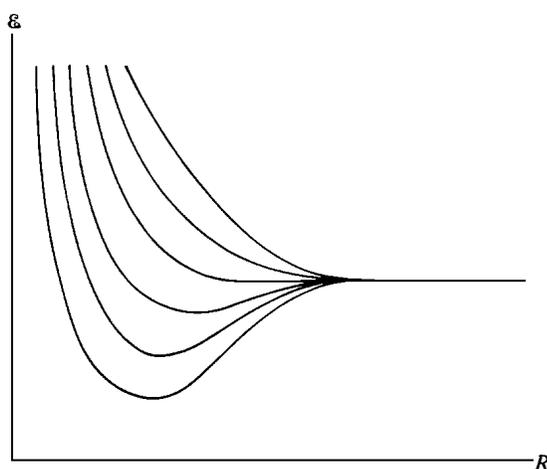


Figura 2.3 – Diagrama mostrando o desdobramento de um nível de energia num sistema de seis átomos em função da separação  $R$  [7].

O processo descrito acima aparece representado na Figura 2.4. Pode se ver na Figura 2.4 que os níveis de energia mais baixos são menos atingidos pelo desdobramento. A razão disso é que os elétrons dos níveis mais baixos são elétrons das camadas mais internas dos átomos, pouco influenciados pela presença dos átomos vizinhos. Tais elétrons se localizam nos átomos individuais, mesmo quando  $R$  é pequeno, já que para eles a barreira de potencial entre os átomos é relativamente elevada e larga. Os elétrons de valência, por outro lado, são totalmente delocalizados para valores pequenos de  $R$ , e são compartilhados no sistema. A superposição de suas funções de onda provoca um alargamento de seus níveis de energia. O nível  $s$  de um átomo individual dá origem a uma banda de  $N$  níveis, como no caso do nível  $2s$ , cada um deles podendo acomodar dois elétrons de spin oposto. Mas o nível  $2p$  é triplamente degenerado através do número quântico magnético ( $m_l$ ) do átomo isolado,  $m_l$  podendo assumir qualquer um de três valores. Assim o nível  $2p$  no átomo dá origem a  $3N$  níveis no sólido [7].

Uma vez que, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, cada orbital de energia pode acomodar dois elétrons, um com spin para cima e outro com spin para baixo, uma banda de

energia correspondente a um dado nível atômico que pode acomodar um máximo de  $2N$  elétrons, ou dois elétrons por íon. As bandas designam-se s,p,d, etc., de acordo com o valor do momento angular do estado atômico com que se relacionam [11].

Para metais, os elétrons preenchem os subníveis da banda de condução de acordo com o princípio de exclusão, até um nível máximo de energia, conhecida como energia de Fermi ( $E_F$ ). À temperaturas muito baixas, todos os níveis, até  $E_F$ , estão ocupados, e os que estão acima daquele valor estão vazios. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, alguns elétrons são excitados termicamente a energias superiores à de Fermi. A fração de elétrons termicamente excitados é da ordem de  $kT/E_F$ , onde  $kT$  é a energia térmica média. Apenas os elétrons que se encontram num intervalo de energias da ordem de  $kT$  à volta da energia de Fermi participam na condução elétrica dos metais, porque podem ser excitados termicamente para os estados vazios próximos [11].

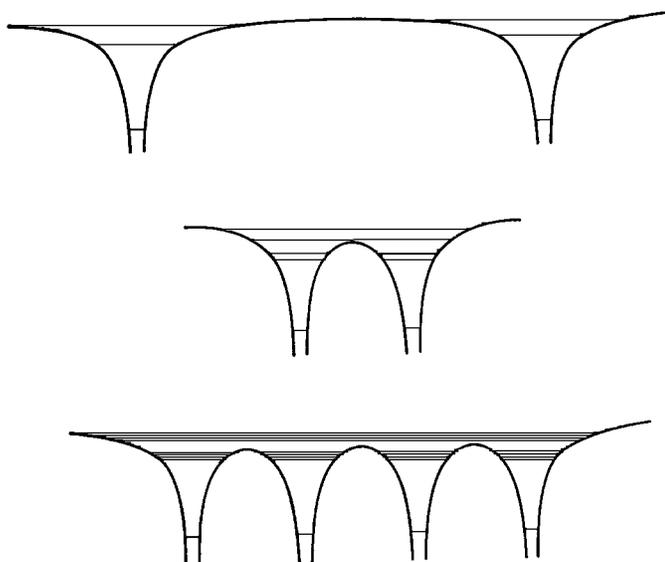


Figura 2.4 – Em cima: Esquema de níveis de energia para dois átomos isolados. No meio: Esquema de níveis de energia para os mesmos dois átomos numa molécula diatômica. Em baixo: Esquema de níveis de energia para quatro átomos do mesmo tipo num cristal unidimensional [7].

#### 2.4.1 Adsorvidos Eletronegativos em Metais [6]

Adsorvidos eletronegativos possuem, em geral, um subnível não preenchido inteiramente. Neste caso, quando ocorre a adsorção há transferência de carga do substrato para o adsorvido,

formando uma carga positiva virtual no substrato, ao contrário do que ocorre na adsorção de metais alcalinos, o que pode ser visto na Figura 2.5 (esquerda). Conseqüentemente, na adsorção de átomos eletronegativos, uma camada dipolar é formada, com a camada externa sendo negativa, esta com o dipolo na mesma direção do dipolo da superfície limpa, Figura 2.5 (direita). Portanto, o dipolo superficial aumenta com a adsorção de elementos eletronegativos, levando a um aumento na função trabalho, que pode ser considerada como consistindo de duas contribuições, uma associada com as propriedades eletrônicas do sólido e a segunda com o dipolo superficial.

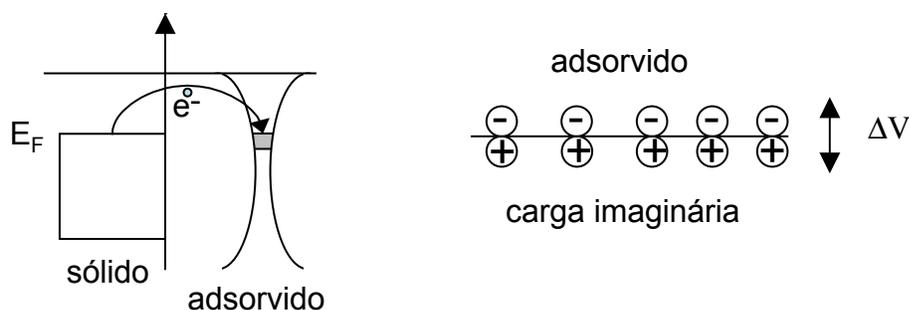


Figura 2.5 – (Esquerda) Esquema onde um elétron é doado do sólido para o adsorvido - (Direita) Dipolo elétrico estabelecido na superfície com o adsorvido [6].

Um importante aspecto das medidas da função trabalho é que a mudança na direção do dipolo superficial dependerá se o adsorvido permanece acima da superfície ou move-se em sítios sub-superficiais, isto é, embora um adsorvido eletronegativo fosse esperado aumentar o valor de  $\phi$ , se o adsorvido ocupa sítios sub-superficiais, o dipolo superficial induzido obviamente é na direção oposta, levando a uma diminuição de  $\phi$ . Portanto, medidas de função trabalho oferecem informações sobre o rearranjo eletrônico que ocorre na formação das ligações químicas.

#### 2.4.2 Adsorvidos Eletropositivos em Metais [6]

Metais alcalinos possuem baixa energia de ionização e quando são adsorvidos em uma superfície sólida, tendem a transferir carga elétrica da camada externa para o substrato. Este processo de transferência eletrônica acaba quando a energia de Fermi dos elétrons do substrato é igual ao estado de energia mais alto ocupado da banda de valência do adsorvido. Como o adsorvido transfere carga elétrica para o substrato, um dipolo é formado de maneira que uma rede de carga positiva reside no adsorvido, induzindo uma carga imaginária de módulo igual, à mesma

distância do plano da interface entre o substrato e o adsorvido, porém com sinal oposto. Observa-se que o dipolo está na direção oposta ao dipolo da superfície limpa. Portanto, a diminuição da função trabalho é esperada, desde que o dipolo superficial seja reduzido.

Embora neste trabalho não sejam tratadas medidas de função trabalho, das discussões desta seção, fica evidente, mais uma vez, a aplicação e importância de *UPS* em análise de adsorvidos em superfícies, fornecendo até mesmo, informações estruturais da superfície.

### 3. ESTUDOS PRELIMINARES: *UPS* em Cu e CuAu & BICAMADAS NiO/Ni

#### 3.1 *UPS* em superfícies de Cu e ligas de CuAu

O cobre é um metal nobre de estrutura cfc (cúbica de face centrada), tem o parâmetro de rede igual a 3,61 Å. O Au é também um metal nobre de estrutura cfc e parâmetro de rede 4,07 Å. Ao formar as ligas Cu<sub>3</sub>Au e Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>, os parâmetros de rede alteram-se respectivamente para, 3,75 Å e 3,66 Å, mantendo a estrutura cfc [16,18].

A liga Cu<sub>x</sub>Au<sub>x-1</sub> atrai a atenção por diferentes razões práticas e acadêmicas, mais especificamente, na investigação da estrutura eletrônica e cristalina das ligas [19,20]. A liga Cu<sub>3</sub>Au é estudada por apresentar uma transição ordem-desordem, e também devido à busca de materiais que possuam melhores propriedades eletrônicas, para aplicações em áreas como catálise, recobrimentos e dispositivos para altas temperaturas [21].

Estudos anteriores estabelecem que no Cu<sub>3</sub>Au existe a mistura de estados na banda de valência do Cu e do Au, com o Au dominando o fundo da banda *d* e o Cu, o topo [22]. Por causa da mistura dos estados do Cu e do Au, nenhum dos estados é puro. Assim, os átomos de Cu e Au compartilham as bandas *sp* e *d*. Embora o caráter atômico dos estados das bandas não seja puro, ele é contudo significativo para distinguir entre as semelhanças com a banda de valência do Au, entre 5 e 7 eV acima do nível de Fermi, e com a banda de valência do Cu, com energias entre 1,5 e 4 eV. A mistura de estados é acentuada na região entre 4 e 5 eV. A estrutura de bandas atribuída ao Cu é bastante complexa devido à redução do parâmetro de rede da estrutura cristalina do cobre puro para o parâmetro de rede do Cu<sub>3</sub>Au. Esta mudança é fundamental na estrutura de bandas, pois a forma real da curva de densidade de estados depende da posição da banda e da estrutura da rede. Além disso, para o caso de monocristais de Cu puro, a emissão da banda *sp* cortada pelo nível de Fermi é fraca [22].

A banda de valência do Cu (100) é constituída da banda *d*, que compreende a faixa de energia entre 1,5 e 4 eV, e da banda *sp*, parcialmente preenchida e então cortada pelo nível de Fermi [22]. Para o Cu (111), os resultados de *UPS* obtidos por Johnston et al. [23] utilizando He I indicam emissões da banda *d* entre 2,2 e 4,4 eV. Pervan et al. [15] obteve curvas *UPS* (He I) de Cu (100) e mostra energias de ligação entre 2 e 4 eV para a banda *d* do Cu.

A análise da banda de valência das ligas  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  e  $\text{Cu}_3\text{Au}$  é semelhante à do Cu no que se refere à banda  $3d$ , preenchida com alta densidade de estados e estreita em energia, por ser formada por um nível interno ao nível  $4s$ , e a banda  $sp$  sendo cortada pelo nível de Fermi, com baixa densidade de estados. A diferença para o caso das ligas  $\text{CuAu}$ , existe na contribuição da banda  $5d$  do Au aos espectros. Cörths et al. [22] mostraram em seus resultados teóricos e experimentais obtidos por *UPS*, que ocorre a sobreposição da banda  $d$  do Au com a  $sp$  do Cu e da banda  $d$  do Cu com a banda  $sp$  do Au. A contribuição do Au ao espectro da banda de valência está compreendida em energias mais altas quando comparada a espectros do Au puro. A contribuição da banda  $5d$  do Au está entre 5 e 7 eV, e o espectro possui uma região de mistura de estados entre as bandas  $d$  do Au e  $d$  do Cu, que se situa entre 4 e 5 eV acima do nível de Fermi.

Essa discussão das bandas de valência continua no capítulo 06, onde os testes da instrumentação para *UPS* baseados em medidas de fotoemissão excitada por radiação ultravioleta em superfícies (100) de monocristais de Cu,  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  e  $\text{Cu}_3\text{Au}$  são apresentados.

### 3.2 Bicamadas NiO/Ni

O Ni é um metal de transição ferromagnético (F) com estrutura cristalina cfc e com parâmetro de rede igual a 3,52 Å. O óxido de Níquel (NiO) é antiferromagnético (AF), possui a estrutura análoga ao NaCl e parâmetro de rede de 4,18 Å. Ambos materiais são de grande interesse nas áreas de filmes finos magnéticos e ciência dos materiais [24-28].

O Ni é conhecido por ser elemento de liga em aços, dando propriedades físicas e químicas especiais aos mesmos. Dessas propriedades, as mais importantes são o aumento da ductilidade e resistência à corrosão em diferentes ambientes químicos [24]. Outras aplicações do Ni e do NiO estão associadas às suas propriedades catalíticas. O Ni é estudado extensamente devido à sua importância em processos de isomerização e quebra de reações [29-31].

Bicamadas de materiais ferromagnéticos (F) e antiferromagnéticos (AF) apresentam grande interesse atual para dispositivos magnéticos e magneto-eletrônicos baseados no efeito de *exchange bias (EB)* [25]. *EB* é refletido no deslocamento da curva de histerese do sistema AF/F, ao longo do eixo do campo magnético, após procedimentos adequados de resfriamento [25, 26]. O sistema F/AF formado por Ni/NiO é particularmente interessante por ser NiO uma fase AF de alta temperatura de Néel, temperatura de transição de um material antiferromagnético para

paramagnético. Entretanto, uma vez que *EB* é inerentemente um efeito de interface, e que, embora conhecido a mais de 50 anos, ainda não está completamente entendido [25], a investigação da influência da estrutura da interface em *EB*, entre outros efeitos, é ainda um problema atual e tema de investigação do grupo do LFA [32-34]. Bicamadas Ni/NiO obtidas por oxidação de filmes monocristalinos de Ni pode ser uma alternativa para o estudo da influência da cristalinidade da interface no *exchange bias*.

A preparação de filmes de óxido para estudos de magnetismo de filmes finos pode ser realizada de diferentes maneiras. O óxido pode ser depositado diretamente sobre a superfície por *sputtering*. Neste método, o NiO é arrancado de um substrato a altas temperaturas e assim depositado sobre uma superfície. Outra alternativa é a evaporação de Ni em atmosfera oxidante, sendo composta principalmente por O<sub>2</sub> [27, 31, 35, 36]. Neste trabalho, optamos pela realização da oxidação de filmes de Ni *in-situ*, em *UHV*, por ser uma técnica limpa e pouco explorada para se construir interfaces F/AF. Estes filmes foram analisados por *XPS* para verificar a formação do óxido de níquel.

Para o caso a ser estudado, sabe-se que as ligações entre o oxigênio e o níquel acontecem pela formação de íons de Ni<sup>+</sup> e O<sup>-</sup>. Quando as moléculas de oxigênio se encontram nas proximidades da superfície, elas são adsorvidas fisicamente, ou seja, ocorrem fracas interações (como de Wan der Waals) e imediatamente acontece a dissociação do O<sub>2</sub> em íons O<sup>-</sup> que se ligam por atração iônica à superfície. O crescimento do filme óxido é motivado por interações coulombianas, devido ao campo elétrico e ao gradiente de potencial químico que se estabelece entre as interfaces Ni/NiO e NiO/atmosfera [2].

Outra consideração é a importância dos defeitos superficiais na cinética de reação de gases com superfícies. Defeitos como degraus, quinas, linhas de discordâncias, lacunas e átomos fora do plano da superfície levam ao processo de adsorção química dos átomos do adsorvido. A descontinuidade de ligações químicas nos defeitos é mais acentuada, o que faz deles sítios de adsorção preferencial pelos átomos, que difundem superficialmente [37, 38]. Sendo assim, para o Ni, se tem a formação de ilhas de NiO, que coalescem, formando algumas (3 a 5) monocamadas de óxido [30].

Finalmente, convém discutir a influência da temperatura, da exposição e do tipo de superfície analisada. Para diferentes óxidos, observa-se que diferentes faces cristalinas apresentam variadas cinéticas de oxidação e que à medida que, para uma exposição constante, se

aumenta a temperatura de oxidação, a quantidade de óxido formado aumenta. Também, para diferentes temperaturas, nota-se que a partir de uma determinada exposição, o aumento da espessura do filme óxido é muito lenta [24-26].

Os primeiros trabalhos de oxidação de monocristais Ni mostram a formação de poucas monocamadas (de 1 a 2) de NiO para experimentos realizados em temperatura ambiente [39]. Segundo Holloway e Hudson [39, 40], ocorre, neste processo, adsorção química do oxigênio na superfície. Este fenômeno é seguido por um período de rápida oxidação e outro de lenta oxidação, quando ocorre a saturação de oxigênio. Para o NiO sobre Ni(100), o crescimento se dá com a nucleação e crescimento lateral de ilhas, que é lento até 1,8 monocamadas e alcança a saturação em 2,0 monocamadas [39-40].

Portanto, visando estudos futuros sobre *EB* em Ni/NiO, além de realizar as montagens experimentais necessárias para a injeção controlada de gases no sistema de *UHV* (câmara#2), descrevemos aqui nossos estudos preliminares sobre a oxidação controlada (*in-situ*, em *UHV*) de filmes epitaxiais de Ni crescidos sobre  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}(100)$ , baseados em medidas de *XPS*.

## 4. A IMPLEMENTAÇÃO DE *UPS* E O SISTEMA DE *UHV#2* DO LFA

Enquanto que para medidas de *XPS* são utilizados tubos convencionais de raios X, instrumentação que exige vácuo e, portanto, é compatível com *UHV*, ou ainda janelas de Be (metal transparente a raios X), não há janelas adequadas de *UHV* para fontes de *UPS*. Portanto, a técnica de *UPS* usa fontes/lâmpadas de ressonância com gases inertes, baseadas em ionização e descarga em gases acopladas diretamente aos sistemas de *UHV*, sem o uso freqüente de janelas [14].

Este capítulo trata da construção e montagem da fonte de radiação UV (lâmpada de He) e outros dispositivos necessários à implantação de *UPS* no LFA. Tal lâmpada foi baseada em instrumentação projetada por W. N. Rodrigues durante seu doutorado na Universidade de Duisburg, Alemanha [41]. Encontram-se aqui detalhes da construção da lâmpada de He, e são tratadas as funções de cada um de seus componentes. O sistema de *UHV#2* também é descrito, com o objetivo de se esclarecer o ambiente em que são realizados os experimentos, mostrando os equipamentos que a câmara possui para a preparação, tratamento e caracterização de amostras. Por fim, é mostrado o sistema de inserção de gases construído para a operação da lâmpada de *UPS* e para viabilizar estudos *in-situ* (em *UHV*) de reações de superfícies.

### 4.1 Lâmpada de Hélio

A implementação do sistema *UPS* pode ser dividida em 3 partes, a começar pela construção e montagem da lâmpada propriamente dita, seguida pela construção da fonte de tensão e da instalação do sistema de bombeamento diferencial e do sistema de inserção de He. Na fig. 4.1 são ilustrados, esquematicamente, diversos componentes da lâmpada de He para *UPS*, acoplada à câmara *UHV#2*: bombas mecânicas e turbomolecular, o ventilador (*cooler*) na parte de trás da lâmpada, o sistema de inserção de hélio, e a unidade de ignição e controle.

A ignição da lâmpada é feita por uma fonte de alta tensão (projeto no anexo 02 e Fig. 4.2). Essa fonte é capaz de estabelecer uma diferença de potencial da ordem de 1500 V no gás, no instante do acendimento da lâmpada. Após a ignição, a tensão cai imediatamente para valores selecionados no ajuste de potência da lâmpada, tipicamente 400 V.

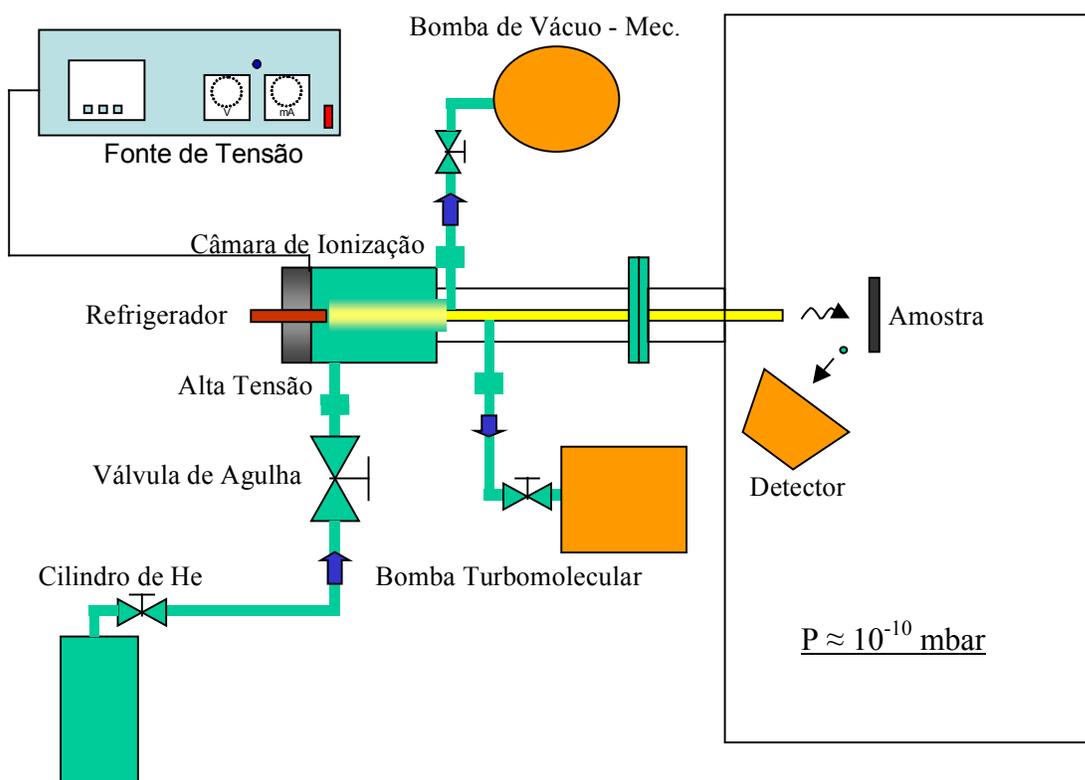


Figura 4.1 - Esquema ilustrativo do sistema *UPS* montado no LFA.

Durante a operação da lâmpada de He, é utilizado o bombeamento diferencial, para manter a baixa pressão na câmara de *UHV* e para permitir que a radiação ultravioleta chegue à amostra, conduzida pelo capilar [14,42]. O primeiro bombeamento é realizado por uma bomba mecânica. O segundo estágio de bombeamento, onde é utilizada a bomba turbomolecular, é realizado em seguida ao bombeamento de baixo vácuo e permite a manutenção de pressões da ordem de  $10^{-9}$  mbar na câmara de *UHV*. O bombeamento mecânico pode ser dispensado, usando apenas a bomba turbomolecular, mas o desempenho da lâmpada é inferior se comparado quando o bombeamento diferencial é usado. Este procedimento de usar apenas uma bomba é refletido na diminuição da contagem de elétrons no analisador.

Na montagem da lâmpada, a região da câmara de ionização do gás é separada e vedada por o-ring de 6,5 mm de diâmetro interno, o qual é fixado por uma chapa de aço inoxidável (2 mm de espessura) com três furos, como indicado no projeto (anexo 01). A chapa circular deve ser de 38 mm de diâmetro com furo interno para o capilar, e é fixada ao corpo da lâmpada por parafusos M3. O mesmo é realizado entre o bombeamento da turbomolecular e o bombeamento

da bomba de baixo vácuo com chapa circular de 28 mm de diâmetro com furo interno de 6,5 mm de diâmetro, cujo desenho esta no anexo 01.

O tubo capilar de 6,5 mm de diâmetro externo e 700 mm de comprimento é colocado no centro da lâmpada, recoberto com grafite coloidal, para a absorção de elétrons criados na ionização do gás. Este capilar é a única ligação entre a câmara de ionização e a região de *UHV*. Por isto, deve ter diâmetro interno pequeno e possui dois furos na região onde é realizado o bombeamento diferencial.



Figura 4.2 - Foto da fonte de tensão da lâmpada de He instalada juntamente com a unidade de controle da bomba turbomolecular.

O controle do gás injetado na lâmpada é realizado por uma válvula de agulha (Balzers, *UDV 040*). As válvulas acopladas às linhas de bombeamento diferencial são idênticas (Balzers, *UHV 016*), e adequadas para ultra alto vácuo.

Outra consideração experimental é a respeito de se utilizar uma mesma bomba de baixo vácuo para realizar o bombeamento na bomba turbomolecular e na lâmpada de He, optou-se em utilizar uma bomba em cada linha. Entretanto, pode ser vista configuração onde se usa uma mesma bomba na lâmpada e no pré-vácuo da bomba turbomolecular [14,45].

A lâmpada foi construída na Oficina Mecânica do CDTN e montada no LFA. As partes metálicas da lâmpada foram construídas em aço inoxidável austenítico (AISI 304) e como já dito, seu projeto pode ser visto no anexo 01. A Figura 4.3 apresenta o conjunto das peças da lâmpada. Da esquerda para direita, pode se visualizar a penetração elétrica para alta tensão (A), seguida por uma peça cerâmica (B), FRIALIT, um flange de rotação (C) para prender a peça anterior ao corpo da lâmpada. O tubo capilar de quartzo (F), à frente da montagem, é inserido na 4ª peça (D), sendo que na extremidade direita dessa peça, deve existir uma chapa e um o-ring, como descrito

anteriormente, presos por parafusos, que serve para isolar a câmara de ionização do bombeamento da turbomolecular.

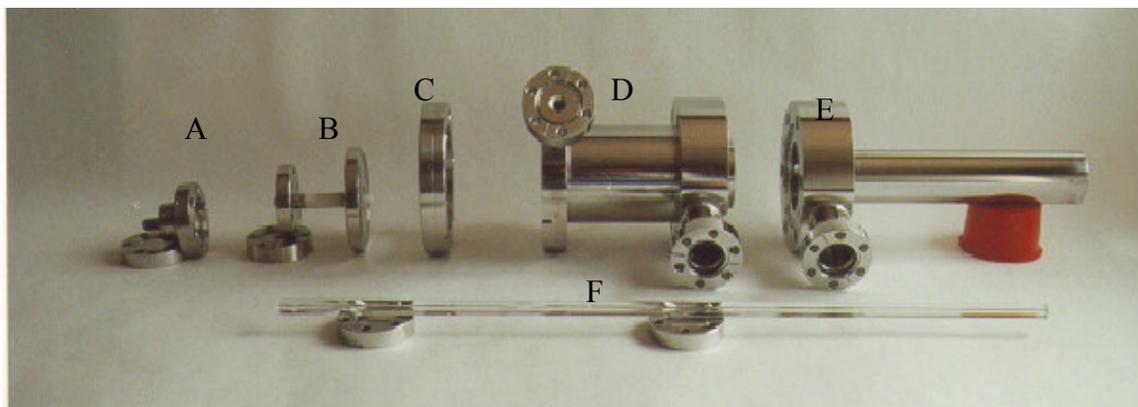


Figura 4.3 – Conjunto de peças da lâmpada de hélio

A foto seguinte (Figura 4.4) mostra a lâmpada já conectada a um tubo flexível sobre a peça E, que é ajustável por meio de parafusos, porcas e contraporcas. Tal tubo é necessário para que seja possível o alinhamento da lâmpada de hélio em relação à amostra, após a conexão ao sistema de *UHV*.

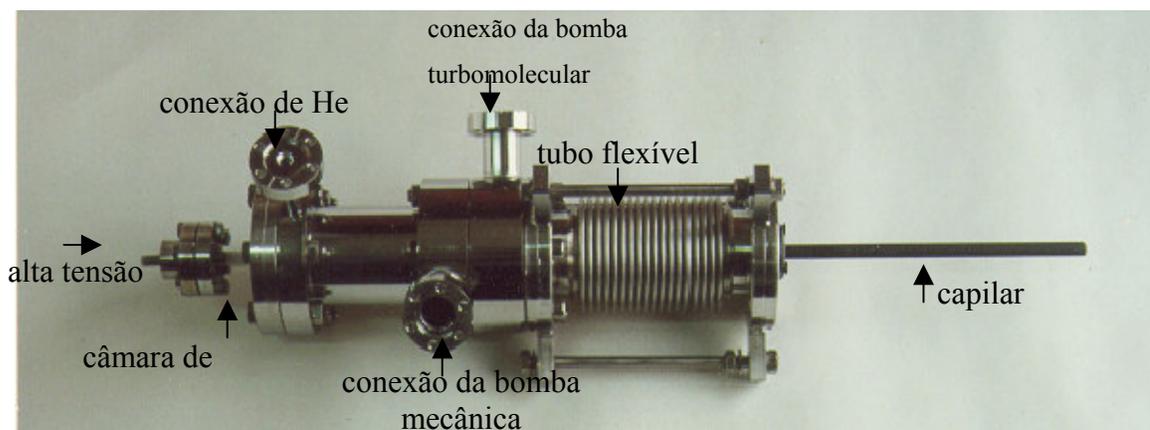


Figura 4.4 - Foto da lâmpada de hélio já montada

A Figura 4.5 mostra a lâmpada de He instalada na câmara#2, onde podem ser vistas a ligação entre a válvula de agulha (*leak valve*) e a lâmpada, as duas válvulas juntas ao bombeamento diferencial (bombas mecânica e turbomolecular) e também uma caixa metálica, onde fica o ventilador e a conexão de alta tensão.

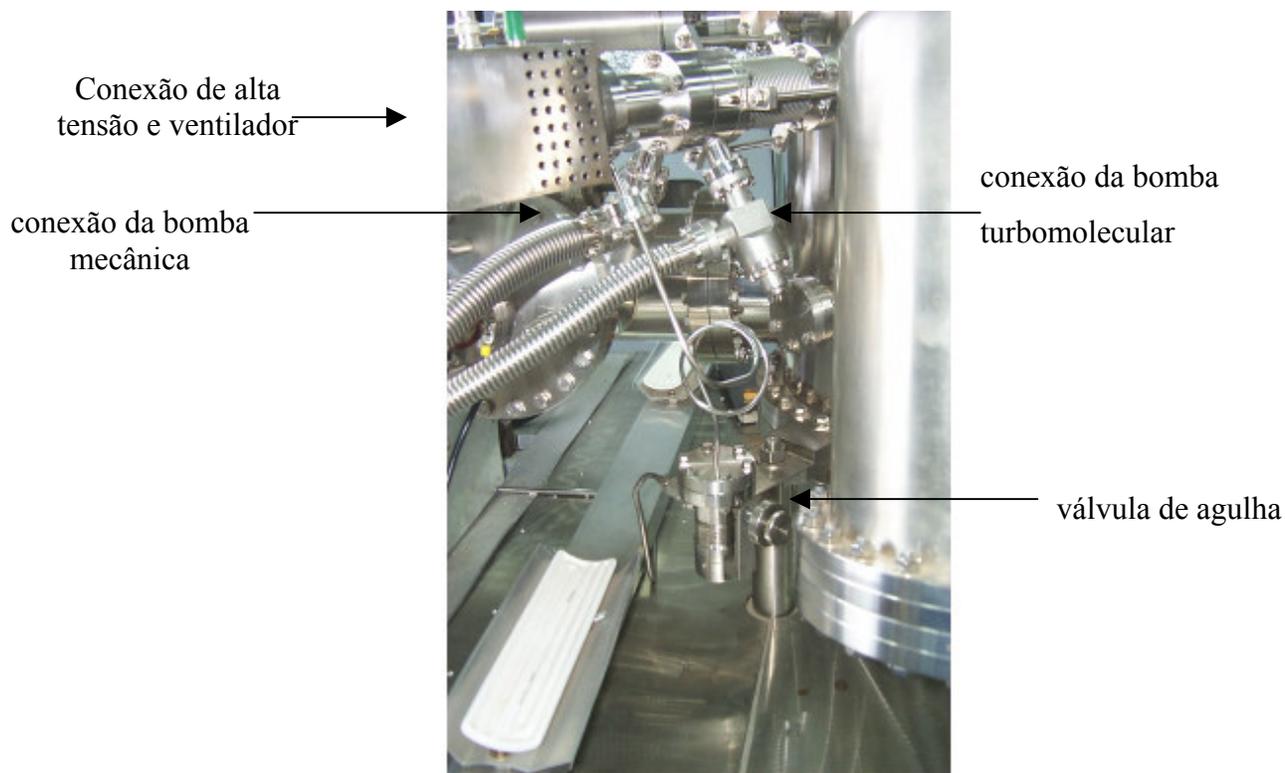


Figura 4.5 - Foto da lâmpada de He instalada na câmara#2 do LFA.

Durante a construção, especial importância deve ser dada às facas dos flanges, cujo desenho é destacado no projeto e a soldagem dos componentes da lâmpada, já que as soldas podem ser fontes de entrada de gás e que facas defeituosas comprometem o vácuo. Faz-se então necessário, uma discussão da função dos componentes da lâmpada. A região do catodo é fabricada em material cerâmico devido à necessidade de se ter uma região de alta resistividade elétrica, onde ocorre a ionização do gás. Outra função é possibilitar a visualização do acendimento da lâmpada, através do brilho da cerâmica. Para a refrigeração, diferentemente das primeiras lâmpadas que usavam um mecanismo a água [14], a lâmpada do LFA usa um ventilador (Batvent, modelo BAT-080B) acoplado junto à região da descarga elétrica (desenho no anexo 03).

## 4.2 Câmara UHV#2

O sistema de UHV#2 do LFA (Figura 4.6) pode ser dividido em 4 planos que são considerados nas figuras que se seguem (Figs. 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10). O primeiro plano é destinado à preparação de filmes e visualização do interior da câmara. O segundo plano é utilizado para a introdução de amostras da câmara de pré-vácuo para o ambiente de UHV. O terceiro plano é usado nas análises por espectroscopia de fotoelétrons e na limpeza das superfícies das amostras, contendo, portanto, um canhão de argônio, canhão de raios X, canhão de elétrons, a lâmpada de He e o analisador de elétrons. O quarto plano é onde se encontram os sensores de pressão e é destinado à implementação de um sistema para *MOKE – Magneto-Optical Kerr Effect*.

A pressão de base do sistema ( $< 5,0 \times 10^{-10}$  mbar) é conseguida e mantida pelo emprego de um conjunto de bombas. A bomba turbomolecular diminui a pressão após aquecimento para desorção de gases na câmara, *baking*, até a pressão de  $1,0 \times 10^{-9}$  mbar, a temperatura ambiente. Este tratamento consiste no aquecimento da câmara a  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  por tempo variando entre 12 e 15 horas. Para conseguir pressões menores são usadas a bomba iônica e a bomba de sublimação de titânio (*TSP -Titanium Sublimation Pump*).

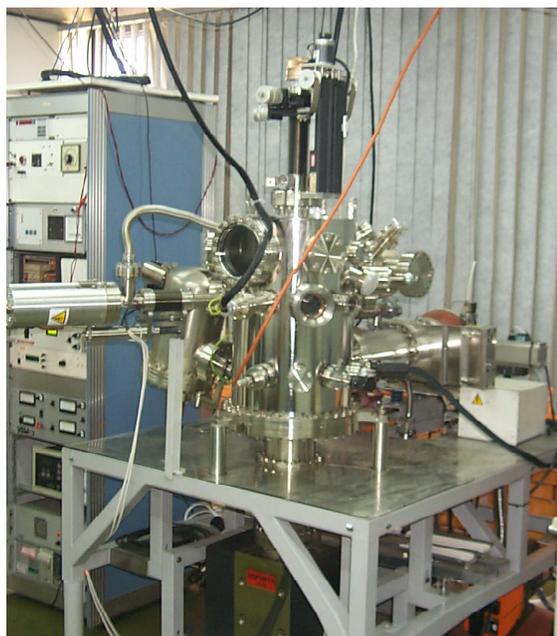
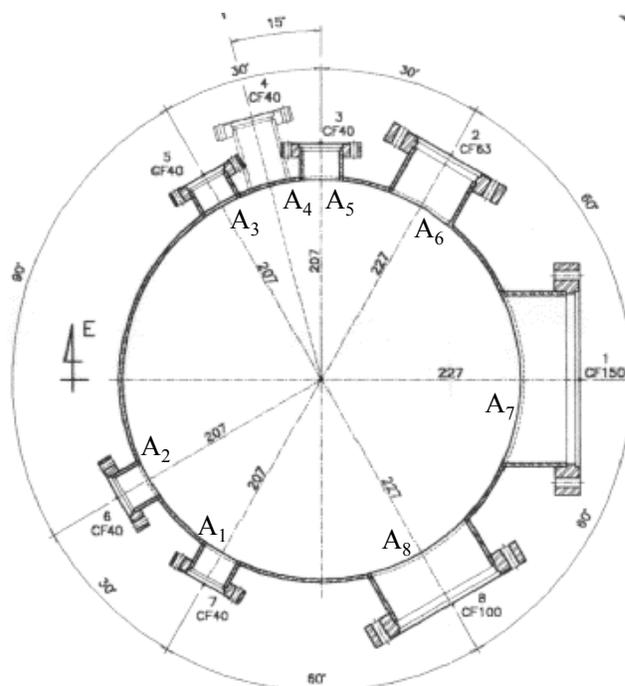


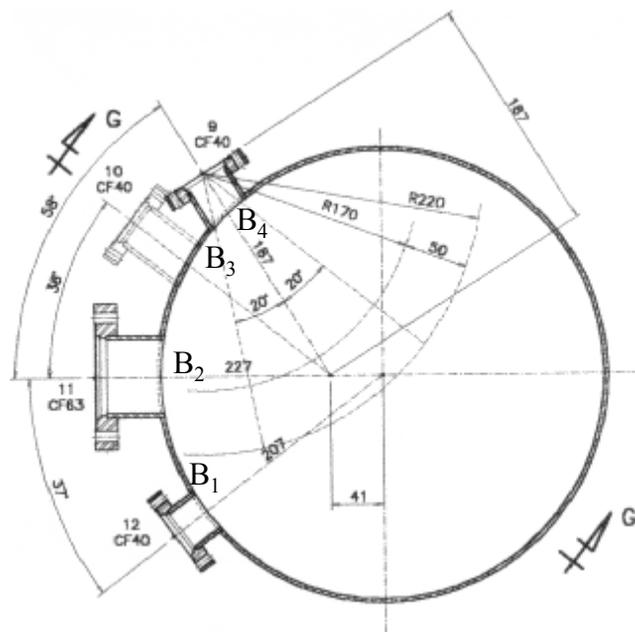
Figura 4.6 – Câmara de UHV#2.



### Legenda

- A<sub>1</sub> - Flange cego
- A<sub>2</sub> - Flange cego
- A<sub>3</sub> - Janela
- A<sub>4</sub> - Forno evaporador
- A<sub>5</sub> - Forno evaporador
- A<sub>6</sub> - Forno evaporador
- A<sub>7</sub> - Janela

Figura 4.7 – Corte do plano A da câmara de UHV#2.



### Legenda

- B<sub>1</sub> - Flange cego
- B<sub>2</sub> - Ligação à câmara de pré-vácuo
- B<sub>3</sub> - Janela
- B<sub>4</sub> - Garra para transporte de amostras

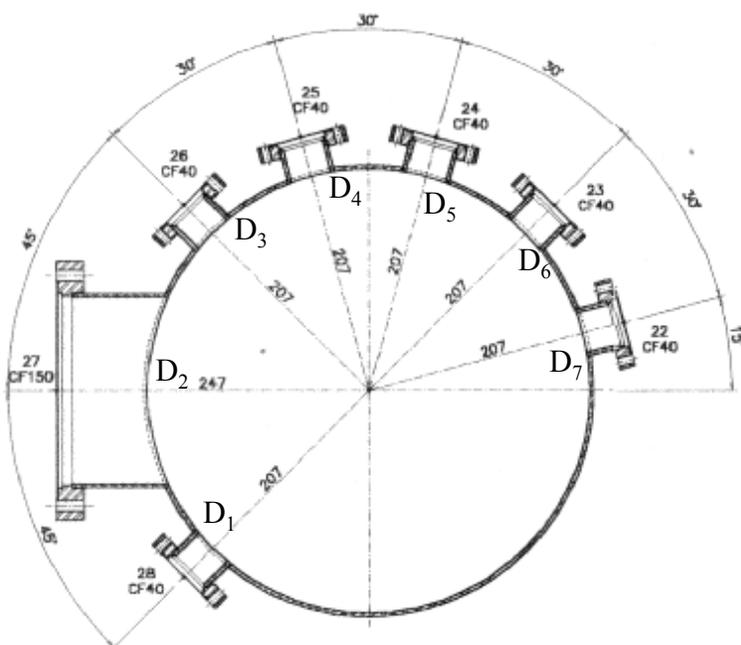
Figura 4.8 – Corte do plano B da câmara de UHV#2.



### Legenda

- C<sub>1</sub> - Janela
- C<sub>2</sub> - Janela
- C<sub>3</sub> - Canhão de Argônio
- C<sub>4</sub> - Canhão de raio X
- C<sub>5</sub> - Janela
- C<sub>6</sub> - Analisador
- C<sub>7</sub> - Lâmpada de He**
- C<sub>8</sub> - Canhão de elétrons
- C<sub>9</sub> - Flange cego

Figura 4.9 – Corte do plano C da câmara de UHV#2.



### Legenda

- D<sub>1</sub> - Flange cego
- D<sub>2</sub> - B. turbomolecular
- D<sub>3</sub> - Janela
- D<sub>4</sub> - Forno evaporador
- D<sub>5</sub> - Sensor de vácuo
- D<sub>6</sub> - Flange cego
- D<sub>7</sub> - Sensor de vácuo

Figura 4.10 – Corte do plano D da câmara de UHV#2.

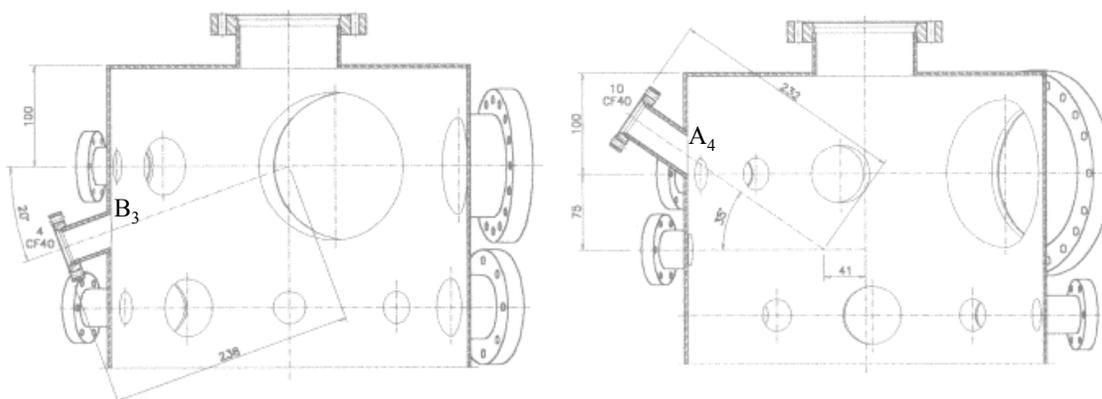


Figura 4.11 - Corte transversal da câmara mostrando os flanges inclinados A<sub>4</sub> e B<sub>3</sub>.

No plano A, que é mostrado na Figura 4.7 é onde são montados os evaporadores. O tipo de evaporador utilizado, construído no próprio LFA, é mostrado esquematicamente na Figura 4.12. Tal evaporador resistivo, refrigerado a água, mostra grande estabilidade para taxas de evaporação da ordem de poucos Å/min, para metais de transição (Fe, Ni), com pressão de base menor que  $5 \times 10^{-9}$  mbar no sistema *UHV* utilizado [4]. O forno apresenta o inconveniente de não poder ser instalado na horizontal. Dada esta necessidade, o forno foi instalado no flange B<sub>3</sub>, pois o mesmo apresenta um ângulo de 20° com a horizontal, como mostrado na Figura 4.11. A câmara possui outro flange inclinado, fazendo 35° com a horizontal, mostrado também na Figura 4.11 (direita).

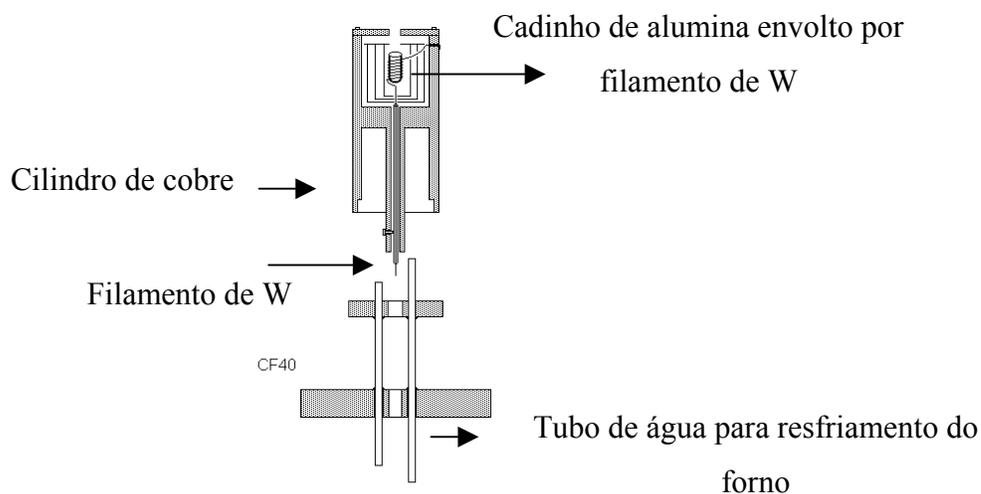


Figura 4.12 - Corte longitudinal do evaporador construído no LFA, e utilizado para crescimento dos filmes de metais 3d [4].

O analisador de elétrons utilizado é um modelo *VG-CLAM 2 (Vacuum Generator – Combined Electron Lens Analyser Module)*. Este analisador é um Analisador de Hemisfério Concêntrico (*CHA – Concentric Hemispheric Analyser*), de  $150^\circ$ , com raio ótico de 100 mm e resolução em energia de 0,8 eV (Ag, 3d), e está mostrado esquematicamente na Figura 4.13.

Em tal instrumento, os elétrons emitidos da amostra entram no analisador e passam por um conjunto de lentes que direcionam os elétrons para a fenda de entrada  $S_1$ . Após passar por  $S_1$  e entrar no analisador, o qual consiste em dois hemisférios concêntricos de raio  $R_1$  (interno) e  $R_2$  (externo). O potencial  $-V_1$  e  $-V_2$  é aplicado nos hemisférios interno e externo, respectivamente, com  $V_2$  maior que  $V_1$ . A superfície equipotencial média entre os hemisférios tem raio  $R_0$  e potencial  $-V_0$ , cujo o valor é dado por [3]:

$$V_0 = \frac{V_1 R_1 + V_2 R_2}{2R_0} \quad (10)$$

Se elétrons de energia  $E = eV_0$  são injetados tangencialmente à superfície de raio  $R_0$ , eles descreverão órbitas circulares de raio  $R_0$ . Estes elétrons de energia  $E$  são focados na fenda de saída  $S_2$ . Variando-se o potencial  $V_0$ , um espectro, isto é, o número de elétrons emitidos pela amostra, em função da energia cinética dos mesmos [3].

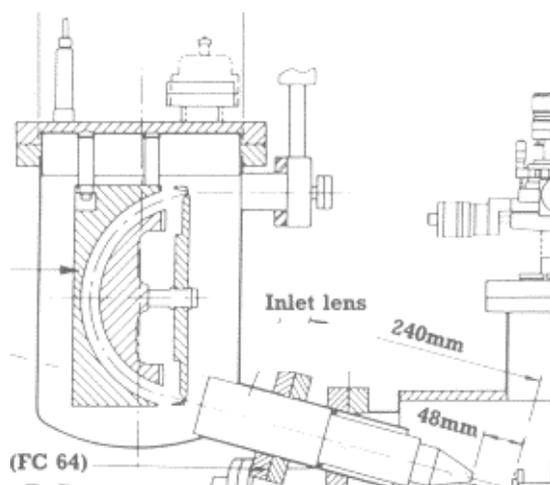


Figura 4.13 - Desenho esquemático do analisador de elétrons do LFA.

### 4.3 Implementação de Sistema de Injeção de Gases

Tanto para a alimentação da lâmpada de *UPS*, como para a realização de estudos de reações de superfícies, foi necessária a implementação de dois sistemas de gases, um para inserção de hélio na lâmpada e outro para inserção de oxigênio (ou outro gás) diretamente na câmara de *UHV* (vide Fig. 4.14). Estes sistemas foram construídos em tubo de aço inoxidável com válvulas (Nupro - SS4BG/TSW) e conexões apropriadas para uso em alto vácuo, nas quais são usadas vedação com anéis de teflon que são esmagados durante a utilização. Para o sistema de inserção de hélio, foi construída uma armadilha fria em tubo de cobre de  $\frac{1}{4}$  de polegada, com forma de caracol, para possibilitar o resfriamento da linha de He com nitrogênio líquido, o que é feito para uma maior purificação/remoção de traços de  $H_2O$  do gás.

A maior parte da tubulação é construída em aço inox de  $\frac{1}{4}$  de polegada, com exceção das ligações que saem da bomba turbomolecular e se ligam à pré-câmara e também as ligações da lâmpada às bombas que é feita com *belows* de 23 mm de diâmetro externo. As tubulações entre as válvulas de agulha e o sistema de inserção são de tubo capilar de aço inox de 4 mm de diâmetro externo, pois o menor diâmetro possibilita menor fluxo de gás na inserção.

A bomba turbomolecular utilizada no sistema possui 3 funções. A primeira é bombear todo o sistema de inserção de gases, possibilitado assim, que os gases inseridos na lâmpada de He ou na câmara mantenham ao máximo seu grau de pureza. A bomba turbomolecular é também utilizada no bombeamento da pré-câmara (câmara de troca de amostras) e também no bombeamento diferencial da lâmpada de He.

A bomba turbomolecular do sistema é uma bomba Edwards EXT 250, a bomba mecânica é Edwards de dois estágios e o hélio utilizado é 5.0 Analítico, enquanto que o oxigênio é 6.0. Na Figura 4.14 está o desenho do sistema sem as válvulas e manômetros que fazem parte da saída dos cilindros de gás.

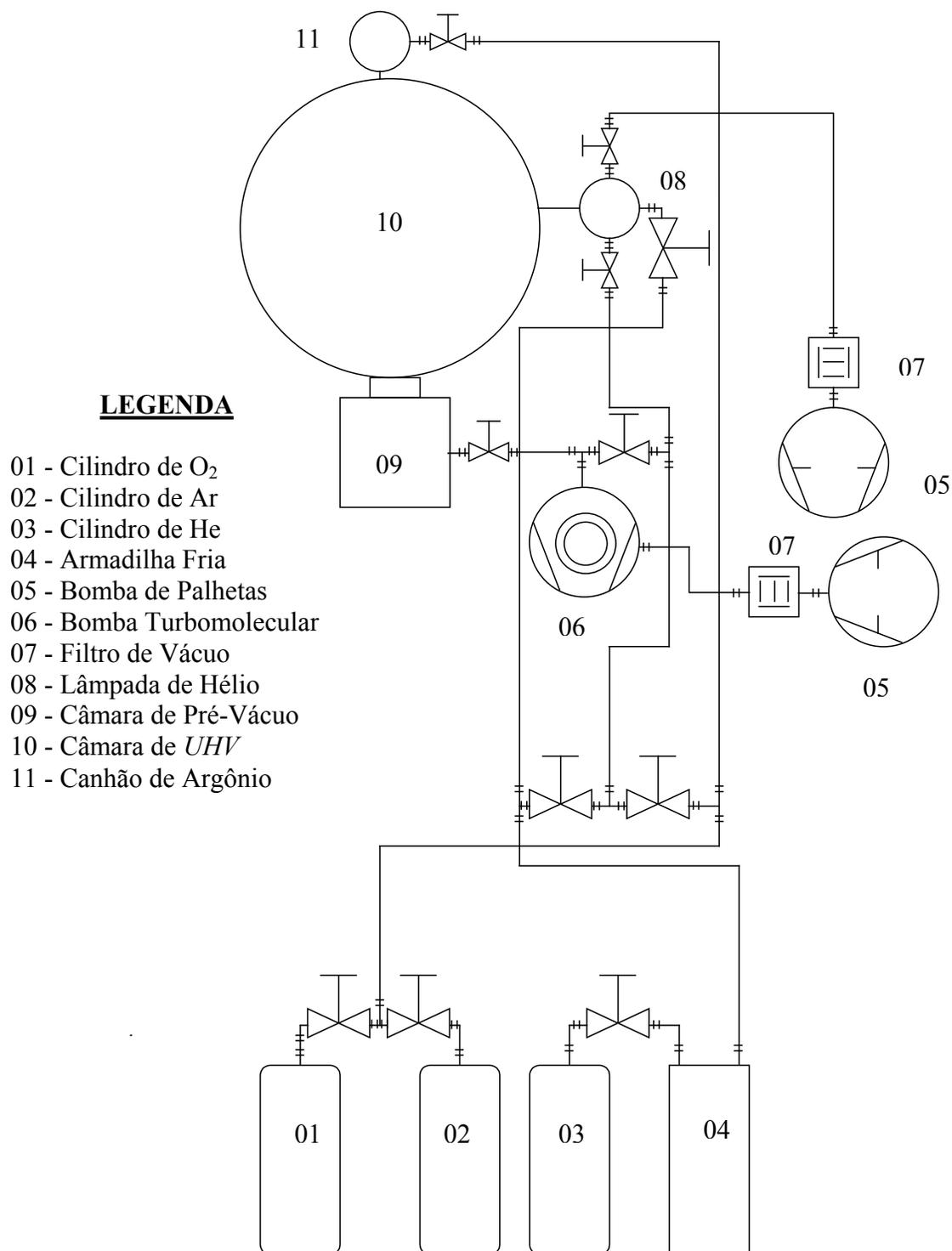


Figura 4.14- Sistema de inserção de oxigênio na câmara e sistema de inserção de hélio na lâmpada para *UPS*.

## 5. ASPECTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são tratados os aspectos experimentais relativos à montagem da lâmpada de He e demais componentes para *UPS*, bem como é descrita a preparação das amostras aqui investigadas.

### 5.1 Montagem e Testes Iniciais da Lâmpada de He

Todos os componentes da lâmpada de He propriamente dita se encontravam disponíveis no LFA, no início deste trabalho, embora ainda não montados, e muito menos testados. Após a construção e montagem das linhas de gás, grande esforço foi despendido com a montagem da lâmpada e seu adequado acoplamento ao sistema de *UHV*, testes de vácuo e de operação do conjunto.

Inicialmente, houve grande dificuldade em se atingir uma adequada pressão de base no sistema, devido a pequenas fugas nas linhas de gás e válvulas de agulha, e também devido ao bombeamento insuficiente para a nova configuração do sistema, com a lâmpada de He.

Verificamos a necessidade de remoção do eletroímã inicialmente instalado no sistema, para medidas magnéticas por *MOKE*, uma vez que em tal montagem é empregada grande quantidade de fios de Cu encapados com kapton, o que aumentava significativamente a pressão de base do sistema. Para resolver esse problema foi adquirida uma nova bomba iônica, de 500 l/s, ainda por ser instalada no sistema, em substituição à bomba hoje em uso, de 240 l/s.

A fonte de alimentação da lâmpada de He também deu alguns problemas no início dos trabalhos, uma vez que apresentava um aquecimento fora do comum durante o funcionamento prolongado. Esse problema foi resolvido com a troca do transformador, componente eletrônico inicialmente subdimensionado.

Vencidos os problemas com a pressão de base da câmara de *UHV*, que apresenta hoje um valor típico de  $5 \times 10^{-10}$  mbar, e com a eletrônica de controle, foram iniciados os testes de operação do *UPS*, e determinamos as condições ideais de funcionamento da mesma. A lâmpada desenvolvida apresenta estabilidade, acendendo em He I a uma pressão de base de  $9,5 \times 10^{-9}$  mbar no sistema, e foi utilizada para medidas de Cu e em ligas de CuAu, como já comentado.

## 5.2 Preparação das Amostras: CuAu e NiO/Ni

Para os testes de *UPS*, foram utilizadas amostras monocristalinas de Cu (100), Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> (100) e Cu<sub>3</sub>Au (100). Antes das medidas, as amostras foram submetidas a ciclos de *sputtering* com feixe de íons de argônio com energia de 1,5 keV, com a câmara em pressões médias de  $5 \times 10^{-7}$  mbar seguidos de recozimento. O *sputtering* foi realizado em tempos variados, até a total limpeza das amostras, isto é, ausência de traços de C e O, como monitorado por medidas de *XPS*. Os tratamentos térmicos para reconstrução das superfícies foram realizados à temperatura de 600 K durante 20 minutos, condição suficiente, conforme determinado em trabalhos anteriores no LFA.

Tais medidas foram realizadas à temperatura ambiente, pois a variação da temperatura altera o parâmetro de rede do cristal e, conseqüentemente, o espectro da banda de valência, conforme mostrado por Pervan et al. [15] para filmes de vanádio (4 ML) sobre Cu (100).

Para os estudos de oxidação, filmes de Ni de 100 Å de espessura foram crescidos sobre Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>(100), utilizando o evaporador descrito no capítulo anterior, abastecido com Ni (99,9945%).

Uma vez que a balança de quartzo instalada no manipulador de amostras apresentou problemas, antes do crescimento dos filmes foi necessário o estabelecimento da taxa de deposição do Ni. Para tanto, foram utilizadas por medidas *XPS*, com incidência normal, quantificadas utilizando-se a seguinte equação [4,30]:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\lambda}{d}\right), \quad (11)$$

onde  $I$  é a intensidade do pico  $2p_{3/2}$  do Cu (substrato) com cobertura,  $I_0$  é a intensidade do mesmo pico sem cobertura,  $\lambda$  é o livre caminho médio dos elétrons  $2p_{3/2}$ , e  $d$  é a espessura da cobertura depositada. A partir de pequenas deposições de Ni sobre Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>, onde ainda era possível se observar picos de *XPS* relativos ao substrato (Fig. 5.1), determinou-se a espessura das camadas em diferentes tempos de deposição e fez-se um gráfico de cobertura *versus* tempo, como mostrado na Figura 5.2. A taxa de deposição de Ni é dada pelo coeficiente angular da reta estabelecida. A partir desse resultado, filmes de diferentes espessuras foram crescidos, mantidas as condições de operação do evaporador.

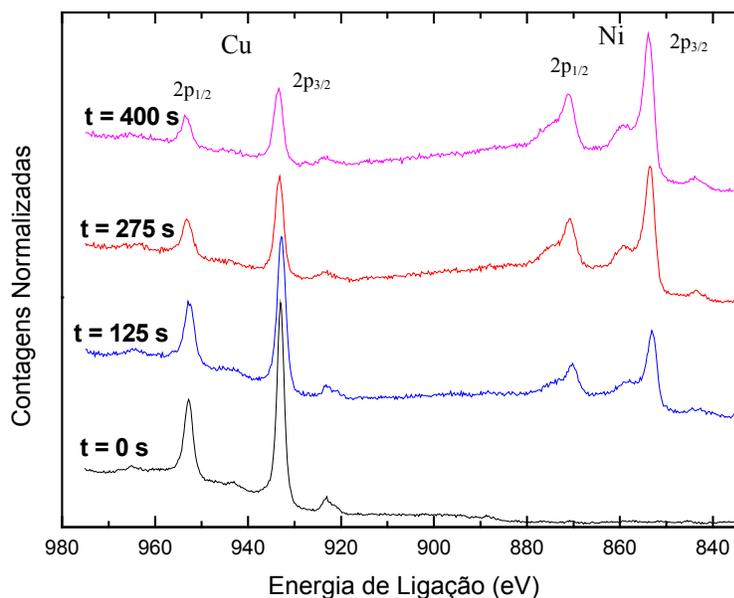


Figura 5.1 – Espectros *XPS* utilizados para o cálculo da taxa de deposição dos filmes de Ni sobre Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>(100).

Após o crescimento dos filmes, os mesmos foram então expostos a  $10^3$  L (*Langmuir*) de oxigênio a 300, 423 e 523 K para investigação da espessura e estrutura da camada de óxido(s) de Ni formada. Além disso, para as exposições de  $10^4$  L a 300 K foi estudada a influência da pressão de oxigênio, à exposição constante de  $10^4$  L, na taxa de oxidação do Ni.

Os experimentos para exposições à  $10^4$  L de O<sub>2</sub> foram realizados à pressões de  $1 \times 10^{-4}$  mbar,  $1 \times 10^{-5}$  mbar e  $1 \times 10^{-6}$  mbar. As exposições a  $10^3$  L foram realizadas à pressão de  $5,0 \times 10^{-6}$  mbar nas temperaturas já citadas. Medidas de *XPS* foram realizadas antes e após a oxidação dos filmes de Ni.

O *Langmuir* é a unidade de exposição utilizada, sendo 1L equivalente a  $1 \times 10^{-6}$  Torr.s. Para uma exposição de 1L, o número de átomos ou moléculas que chega à superfície ( $r$ ) depende da massa molecular ( $M$ ) das espécies gasosas, da temperatura ( $T$ ) e da pressão ( $P$ ) e é dado por [1]:

$$r(\text{átomos}/\text{cm}^2\text{s}) = \frac{3,51 \times 10^{22} P(\text{Torr})}{T(\text{K})M}, \quad (12)$$

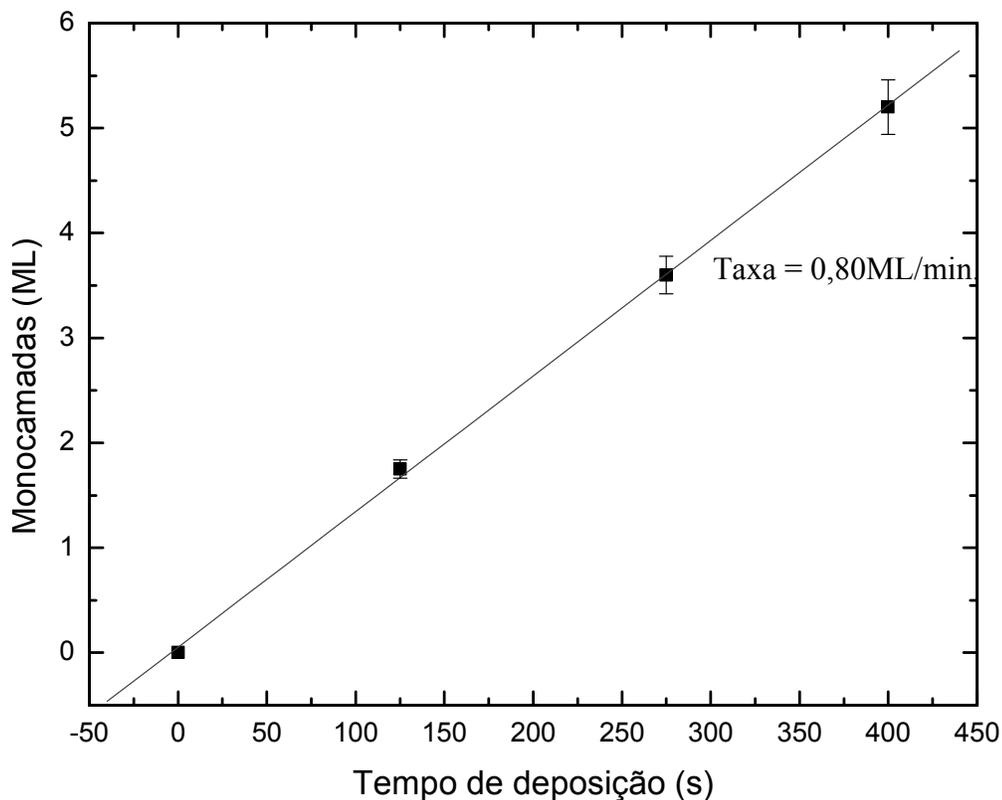


Figura 5.2 - Ajuste linear dos resultados de cobertura versus tempo obtidos através dos espectros de *XPS* mostrados na Figura 5.2 e utilizados para a obtenção da taxa de deposição de Ni sobre  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  (100).

Apesar do *Langmuir* não pertencer ao Sistema Internacional de Unidades, o uso de tal unidade é bastante conveniente em experimentos realizados em ambientes equipados com sensores de vácuo, onde haja a necessidade de se caracterizar exposições a que uma dada superfície foi submetida. 1 L corresponde a coberturas da ordem de 1 monocamada, se todas as moléculas aderem a superfície. Woodruff [1] considera que os dois principais inconvenientes para exposições em *Langmuir* são baseadas na calibração dos sensores e na leitura da pressão total dos sensores de pressão, e não da pressão na região mais próxima à amostra. Por estas razões deve ser observado que exposições realizadas de maneira semelhante em diferentes sistemas de *UHV* podem levar à dispersão de resultados [1].

## 6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados dos testes da lâmpada de He montada no LFA. São mostradas as medidas de banda de valência das superfícies (100) de monocristais de Cu, Cu<sub>3</sub>Au e Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>, bem como os resultados de estudos preliminares da oxidação *in-situ* de filmes de Ni sobre Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>(100), realizados por XPS.

### 6.1 Medidas de UPS em Cu(100), Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>(100) e Cu<sub>3</sub>Au(100)

A banda de valência do Cu (100) é constituída da banda *d*, que compreende a faixa de energia entre 1,5 e 4 eV, e da banda *sp*, parcialmente preenchida e então cortada pelo nível de Fermi [22]. Para o Cu (111), os resultados de UPS obtidos por Johnston et al. [23] utilizando He I indicam emissões da banda *d* entre 2,2 e 4,4 eV. A banda *sp* é formada por elétrons do nível 4s do Cu, a qual constitui uma banda mais larga e com menor densidade de estados [7].

A análise da banda de valência das ligas Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> e Cu<sub>3</sub>Au é semelhante à do Cu no que se refere à banda *3d*, preenchida com alta densidade de estados e estreita em energia, por ser formada por um nível interno ao nível 4s, e a banda *sp* sendo cortada pelo nível de Fermi, com baixa densidade de estados. A diferença para o caso das ligas CuAu, existe na contribuição da banda *5d* do Au aos espectros. Cörths et al. [22] mostraram em seus resultados teóricos e experimentais obtidos por UPS, que ocorre a sobreposição da banda *d* do Au com a *sp* do Cu e da banda *d* do Cu com a banda *sp* do Au. A contribuição do Au no espectro da banda de valência está compreendida em energias mais altas quando comparada a espectros do Au puro. A contribuição da banda *5d* do Au está entre 5 e 7 eV, e o espectro possui uma região de mistura de estados entre as bandas *d* do Au e *d* do Cu, que se situa entre 4 – 5 eV acima do nível de Fermi.

Para a realização dos experimentos, as superfícies dos monocristais foram preparadas de acordo com procedimentos já estabelecidos no grupo do LFA. Foram realizados ciclos de limpeza com *sputtering* de íons de argônio e tratamento térmico de reconstrução, sendo que na Figura 6.1 é mostrada a superfície típica obtida para o Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>(100). Embora tal figura de difração LEED tenha sido obtida em outra câmara de UHV, representa a qualidade da superfície após a preparação típica por nós utilizada após tal procedimento.

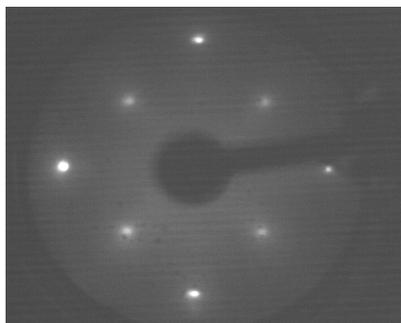


Figura 6.1 – Padrão *LEED* a 126 eV do  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  (100) após tratamento térmico a 600 K durante 20 minutos.

Para o Cu (100), as medidas de *UPS* foram realizadas apenas com coleta de elétrons em ângulo de emissão normal à superfície do monocristal. Para o  $\text{Cu}_3\text{Au}$  foi também explorada a influência do ângulo de detecção nos espectros *UPS*. Foram realizadas medidas de *XPS* para verificar a composição química e a ausência de contaminantes (carbono e oxigênio) na superfície das amostras antes da realização das medidas por *UPS*. Tais resultados são mostrados na fig. 6.2.

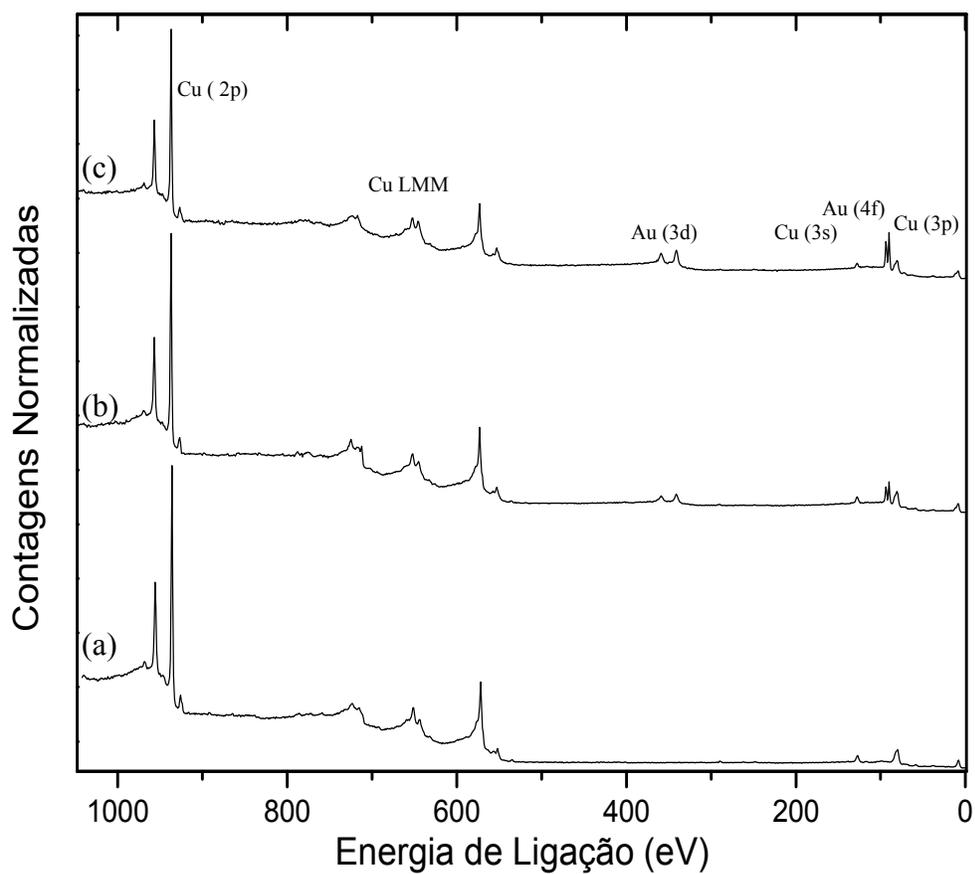


Figura 6.2 – Espectros *XPS* das superfícies (100) do (a) Cu, (b)  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}$  e (c)  $\text{Cu}_3\text{Au}$ . Todas as medidas foram realizadas com fonte de Al  $K\alpha$ . Pode ser observada a ausência de contaminantes como C e O em todas as amostras.

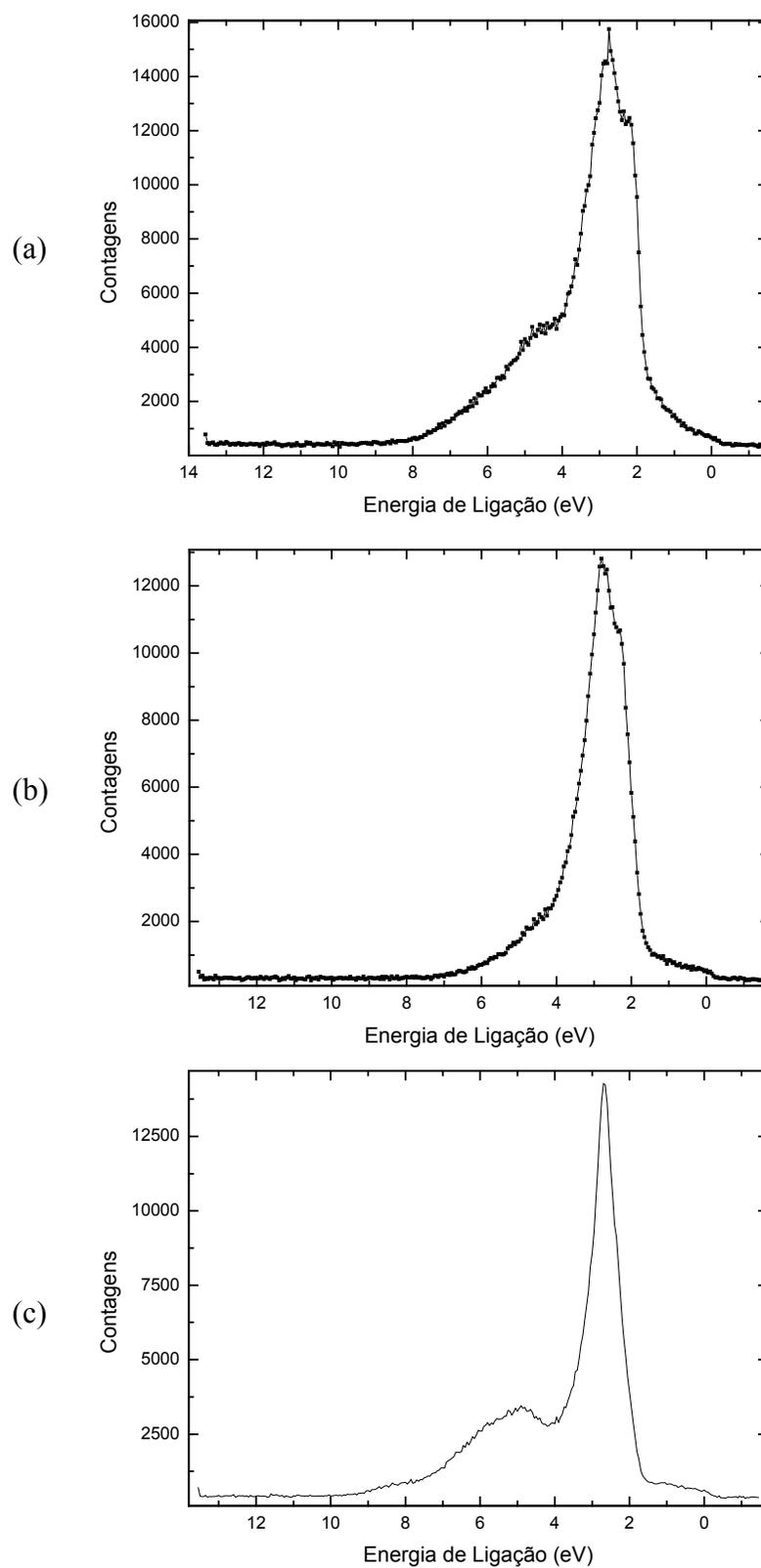


Figura 6.3 – Espectros de *UPS* do (a) Cu (100), (b) Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> e (c) Cu<sub>3</sub>Au(100), obtidos com radiação He I.

As medidas *UPS* para o Cu (100), Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> e Cu<sub>3</sub>Au são apresentadas na Figuras 6.3 (a), (b) e (c), respectivamente. A estrutura entre 4 -7 eV não é esperada para *UPS* ( HeI ) da superfície do Cu (100). Essa estrutura pode ser considerada como sendo resultante de uma emissão de aproximadamente 23,1 eV da lâmpada de hélio, a qual causa um pico satélite a aproximadamente 1,8 eV da banda d do Cu (veja tab. 2.3).

Da comparação dos espectros de *UPS* para Cu e Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> (figs. 6.3 (a) e (b)), pode se ver o aumento da densidade de estados entre 4 e 6 eV para o Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>(100), decorrente da contribuição 5d do Au. Vale ressaltar que, dentro de nosso conhecimento, esta medida representa a primeira determinação por *UPS* da banda de valência dessa superfície (Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> (100)).

Entretanto, um novo aumento da densidade de estados 5d não pode ser observado quando comparamos os espectros de *UPS* do Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> e do Cu<sub>3</sub>Au (figs. 6.3 (b) e (c)). Tal discrepância pode ser atribuída a uma preparação inadequada da superfície do Cu<sub>3</sub>Au, isto é, à ausência de reconstrução c(2x2) típica da superfície (100) dessa fase ordenada, uma vez que a inexistência de uma ótica *LEED* no sistema de *UHV#2* não permitiu um controle da qualidade estrutural dessa superfície. Deve-se notar que o processo de *sputtering* da superfície de ligas de CuAu resulta em enriquecimento das mesmas em Cu [44], e um recozimento insuficiente poderia explicar tais resultados. Para efeito de comparação, um espectro de *UPS* da superfície (100) limpa e reconstruída da fase ordenada Cu<sub>3</sub>Au, medida com um analisador Riber Mac III e He I é mostrado na Figura 6.4 [44]. Observa-se que tal estrutura é rica em estruturas entre 4 e 8 eV, devida ao caráter 5d do Au.

A dependência angular dos espectros de *UPS* foi testada em medidas para o Cu<sub>3</sub>Au(100), como mostrado na Fig. 6.5. Notamos que pequenas variações na geometria da medida resulta em variações significativas nos espectros.

Para testar a resolução de nossas medidas de *UPS* com relação àquelas obtidas por *XPS* para espectros de fotoemissão de bandas de valência, foram realizadas medidas da banda de valência do Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> (100) utilizando as duas técnicas, e com o analisador de elétrons ajustado exatamente nas mesmas condições de operação. Da Figura 6.6, pela superposição dos espectros de *XPS* e *UPS*, embora o espectro de *XPS* esteja com uma estatística bastante pobre, é evidente a maior resolução da medida de *UPS*. Uma relação entre as larguras a meia altura pode ser calculada, e é da ordem de 3,1 para  $\Gamma_{XPS}/\Gamma_{UPS}$ .

Deve ser notado ainda que, devido as maiores energias das fontes de excitação utilizadas em *XPS*, essas medidas fornecem mais informações das camadas mais profundas do sólido, ou seja, a banda de valência medida por *XPS* tem significativa contribuição de estados mais ligados da rede cristalina do sólido, e não apenas estados de superfície. Wertheim [16] e Cörths [22] mostraram a influência da variação da energia do fóton no espectro do  $\text{Cu}_3\text{Au}$  e verificaram que a seção de choque da banda *d* do ouro varia para medidas com fótons de diferentes energias. Então, deve-se lembrar que as diferentes seções de choque de fotoemissão para o Au e o Cu devem ser levadas em consideração na análise destes resultados.

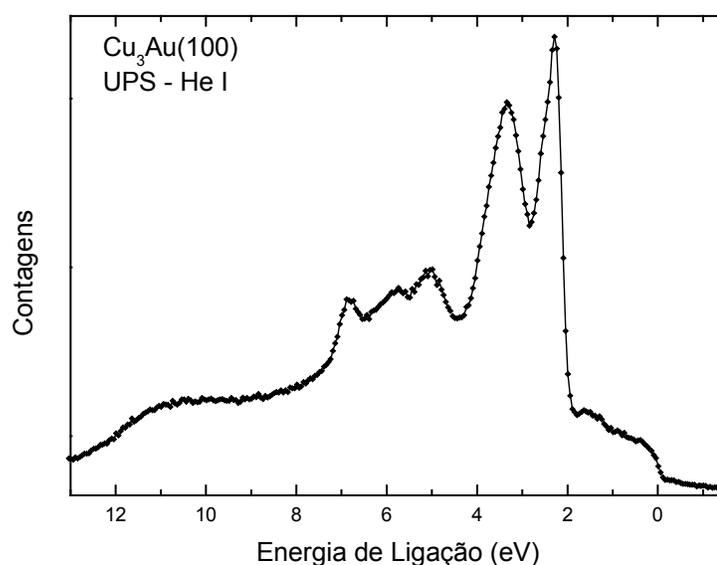


Figura 6.4 – Espectro *UPS* da superfície limpa e reconstruída do  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (100), obtido com He I, [Macedo, W.A.A., resultados não publicados].

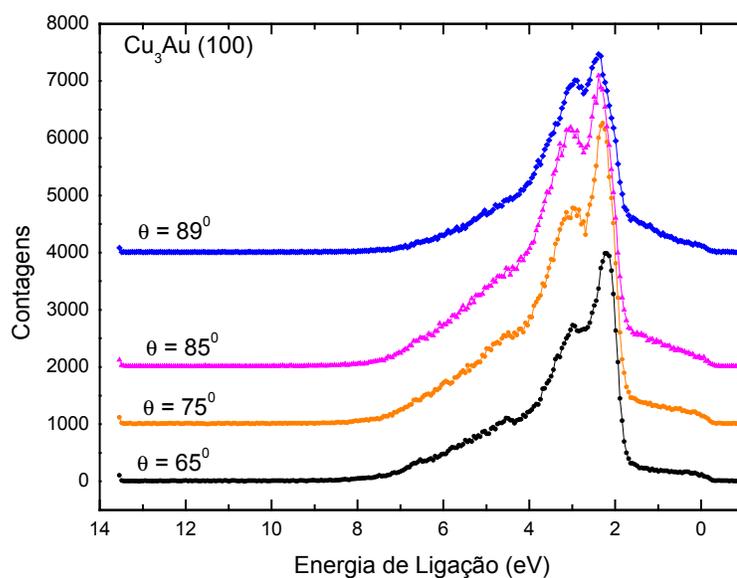


Figura 6.5 – Espectros *UPS* do  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (100) obtidos em diferentes ângulos de emissão.

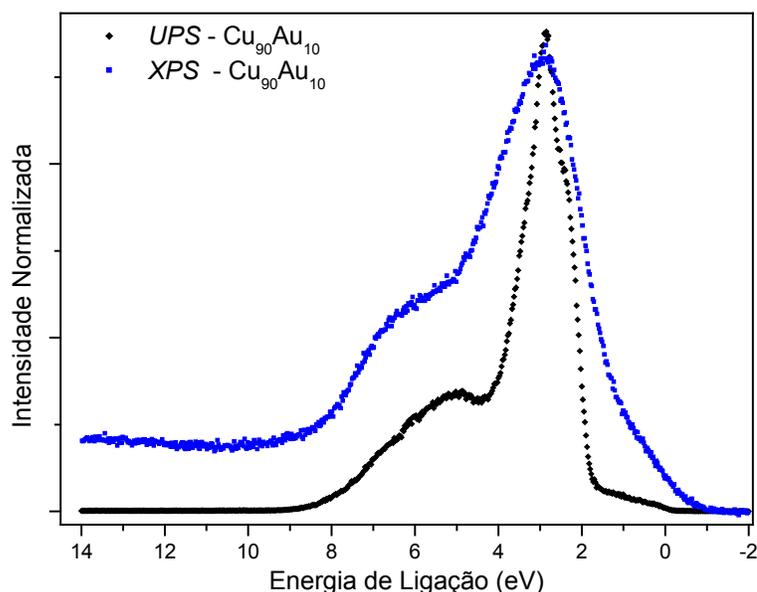


Figura 6.6 – Espectro de *UPS* ( $E = 21,2$  eV) e *XPS* ( $E = 1253,6$  eV), onde pode ser observada a diferença de resolução entre as duas técnicas.

Logo, dos resultados apresentados, fica claro que contamos agora, no LFA, com a técnica de *UPS* plenamente operacional. Foi demonstrado o bom funcionamento da lâmpada de He montada, a melhor resolução dessa técnica para medidas de fotoemissão para banda de valência, quando comparada à nossa instrumentação para *XPS*, e que cuidados precisam ser observados quando da realização de medidas, devido à sensibilidade dos espectros de *UPS* à geometria de detecção.

## 6.2 Estudo da Formação de bicamadas Ni/NiO

Como já discutido, bicamadas de materiais ferromagnéticos (F) e antiferromagnéticos (AF) apresentam grande interesse atual para dispositivos magnéticos e magneto-eletrônicos baseados no efeito de *exchange bias* [25]. O sistema F/AF formado por Ni/NiO é particularmente interessante por ser o NiO uma fase AF de alta temperatura de Néel. A investigação da influência da estrutura da interface em *EB*, entre outros efeitos, é ainda um problema atual e tema de investigação do grupo do LFA [32-34]. Portanto, visando estudos futuros sobre *EB* em Ni/NiO, investigamos, por *XPS*, a oxidação controlada (*in-situ*, em *UHV*) de filmes epitaxiais de Ni crescidos sobre  $\text{Cu}_{90}\text{Au}_{10}(100)$ .

### 6.2.1 XPS na oxidação de Ni

Em um sólido, uma mudança de ambiente químico envolve um rearranjo eletrônico, em consequência de um diferente potencial criado pelas cargas eletrônicas e nucleares, levando, portanto, a mudanças na energia de ligação dos elétrons [5]. A variação da energia de ligação dos níveis de caroço (desvio químico) é muito utilizada na interpretação de resultados de oxidação de superfícies metálicas, [48-51].

Os desvios da energia de ligação que normalmente resultam de diferentes estados de oxidação podem ser tratados por um modelo relativamente simples, usado com muito sucesso – o modelo do potencial de carga [3].

Visando a interpretação dos nossos resultados de XPS, é pertinente uma discussão da estrutura eletrônica do Ni, inclusive a causa do aparecimento de picos satélites *shake up* nos espectros de fotoemissão desse elemento.

A banda *d* e *sp* do Ni apresentam estados desocupados. Quando estes estados são ocupados por elétrons de condução do metal, diz-se que ocorre a blindagem. Quando um buraco é criado em um nível de caroço do Ni, devido à fotoionização, a banda *d* é deslocada, por ser atraída por este buraco de carga positiva. Então, um elétron de condução ocupa os estados vazios da banda *d*, causando a neutralidade do átomo. O que ocorre com a banda *d* também acontece na banda *sp*. Então, os dois processos de blindagem ocorrem, um devido à banda *d*, e outro devido à banda *sp*. O pico *shake up* ocorre por causa da interação dos elétrons com a banda *sp* enquanto que os elétrons do orbital  $2p_{3/2}$  interagem com a banda *d* [5,50].

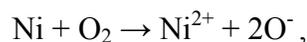
Outra particularidade do Ni é a formação de um desdobramento de multipletto (*multiplet splitting*) nos picos  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ . O *multiplet splitting* é a interação entre os elétrons desemparelhados dos níveis internos e os elétrons desemparelhados da banda de valência. No caso do Ni, a interação se dá com a banda *d*. Em muitos casos, o acoplamento entre o nível desemparelhado interno e os elétrons da banda de valência é fraca, resultando em estruturas de baixa resolução, mas o *multiplet splitting* influenciará a forma do pico interno e sua energia de ligação. Para o Ni, tem-se que a separação dos picos  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  é de aproximadamente 17,25 eV e para o NiO a separação é de 18,16 eV [51].

O pico mais comumente estudado em um espectro de Ni, após oxidação, é o  $2p_{3/2}$ , mas o oxigênio 1s é utilizado também na interpretação dos resultados [45,53]. Este pico possui

diferentes energias de ligação, variando graças as diferentes formas de ligação possíveis. O  $O^-$  e o  $Ni^{2+}$  são inicialmente formados na superfície do Ni na interação inicial com o oxigênio, enquanto que o  $Ni^{3+}$  é formado principalmente a altas exposições de oxigênio [45,48].

Na análise da energia de ligação do O (1s), o pico em 529,6 eV é característico do  $O^{2-}$ , enquanto o pico em 531,5 eV é do  $O^{1-}$ , o pico em 533 eV é atribuído ao  $O_2^-$  ou a  $H_2O$  adsorvida quimicamente. Estes valores citados estão com boa concordância com as energias de ligação encontradas em Kim et al. [49] onde a energia de 533,5 eV é atribuída ao oxigênio adsorvido e a energia a 529,9 eV é dada ao NiO e finalmente a energia a 531,7 eV pode ser atribuída tanto ao  $Ni_2O_3$  quanto ao NiOOH [48,49].

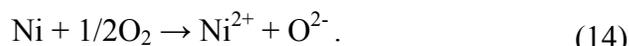
Baseado nos óxidos formados no Ni, Rao et al. [53] sugere as seguintes reações de formação:



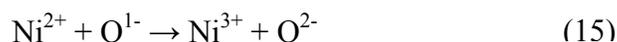
seguida pela formação de  $Ni^{3+}$  pela reação:



À exposições moderadas de oxigênio, tem-se a seguinte reação:



A transferência de carga pode ocorrer resultando em  $Ni^{3+}$ :



Quando uma superfície de Ni é exposta a  $O_2$ , o oxigênio adsorvido nucleia formando ilhas de NiO, que eventualmente coalescem e produzem poucas monocamadas de NiO (de 3 a 4 monocamadas) [30]. Este filme de  $\sim 3-4$  ML's pode crescer rapidamente à temperatura ambiente, mas uma oxidação adicional é muito lenta e necessita condições mais extremas, como aquecimento e novas exposições [43, 45, 48].

Como pode ser observado na literatura [26,30,39] os resultados da investigação da oxidação de superfícies são freqüentemente expressos em monocamadas ou Angstroms de filmes óxidos formados. O XPS pode também ser utilizado na determinação de monocamadas de óxido formada após exposição. Kitakatsu et al. [48] usa o modelo da atenuação da intensidade (*Attenuation Intensity Model*) para estimar a espessura (d) de um filme óxido. Este modelo pode ser utilizado com os resultados dos ajustes de curvas teóricas ao pico  $2p_{3/2}$  do Ni. O modelo da atenuação da intensidade pode ser expresso pela equação seguinte:

$$d = \lambda_O^{NiO} \sin\theta \ln \left[ 1 + \frac{D_{Ni} \lambda_{Ni}^{Ni} I_{Ni(ox)}}{D_{NiO} \lambda_{Ni}^{NiO} I_{Ni(met)}} \right] \quad (16)$$

Onde:

$\lambda_O^{NiO}$  é o livre caminho médio dos elétrons do oxigênio (1s) no NiO (12,1 Å);

$\lambda_{Ni}^{Ni}$  é o livre caminho médio dos elétrons do Ni (2p<sub>3/2</sub>) no Ni (7,6 Å);

$\lambda_{Ni}^{NiO}$  é o livre caminho médio dos elétrons do Ni no NiO (9,9 Å);

$\theta$  é o ângulo entre o analisador e a superfície da amostra;

$D_{Ni}$  (0,092 mol cm<sup>-3</sup>) e  $D_{NiO}$  (0,152 mol cm<sup>-3</sup>) são as densidades do Ni e do NiO, respectivamente;

$I_{Ni(ox)}$  e  $I_{Ni(met)}$  são as intensidades relativas dos ajustes do Ni metálico e do Ni formando NiO.

No cálculo da espessura dos filmes óxidos devem ser feitas duas considerações. A primeira é que os valores de livre caminho médio são obtidos utilizando-se a equação 09, e a segunda é que é importante observar que a espessura do filme óxido depende principalmente do valor do livre caminho médio dos elétrons do oxigênio (1s) no NiO, o que é natural, e dá credibilidade ao modelo descrito, pois é considerado que a última camada formada na interface NiO/Ni é composta de íons de oxigênio.

## 6.2.2 Oxidação de filmes de Ni

Para o crescimento dos filmes de Ni sobre Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>(100), embora não tenha sido possível controlar a estrutura do substrato após sua preparação (inexistência de ótica de *LEED*), utilizamos sempre o procedimento já amplamente testado no grupo para a limpeza e reconstrução das ligas Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> (100), e para a epitaxia do Ni sobre tal superfície, isto é, ciclos de bombardeamento com íons Ar<sup>+</sup> a 1,5 keV, seguido de recozimento a aproximadamente 600 K por 20 minutos.

Após limpeza e reconstrução, a ausência de contaminação da superfície do Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>(100) foi sempre verificada por *XPS*, como já mostrado na Fig. 6.2. Foram crescidos filmes de Ni de aproximadamente 100 Å de espessura, depositados à temperatura ambiente, a uma taxa de 0,8 ML/min. Foi investigada a influência da temperatura (300, 423 e 523 K) a exposições de 10<sup>3</sup>L e da pressão parcial de O<sub>2</sub> (10<sup>-4</sup>, 10<sup>-5</sup> e 10<sup>-6</sup> mbar) a exposições de 10<sup>4</sup>L na oxidação *in-situ*.

Como mostrado na Fig. 6.7(a), o espectro *XPS* característico para o Ni é composto dos picos 2s, 2p<sub>1/2</sub>, 2p<sub>3/2</sub>, 3s e 3p, e aparecem também os elétrons Auger compreendidos entre 600 e

800 eV (série LMM). Sendo o pico  $2p_{3/2}$  o mais intenso. Este foi o pico utilizado para o acompanhamento da oxidação. As medidas *XPS* mostradas foram obtidas com radiação de  $Al K\alpha$ .

As modificações no espectro *XPS* amplo do Ni após oxidação são vistas na Figura 6.7(b). As alterações no espectro após a oxidação dos filmes são o aparecimento do pico relativo ao oxigênio 1s e também o aparecimento dos picos dos elétrons Auger (KLL) do oxigênio entre 1012 e 976 eV [52]. O desvio na energia de ligação do Ni  $2p_{3/2}$  é observado apenas para a oxidação mais intensa. Indicativos da oxidação estão na alteração da energia de ligação do pico de *shake up* associado ao Ni  $2p_{3/2}$  e também no aumento da largura desse pico, o que sugere uma convolução dos picos do Ni metálico e do Ni oxidado.

A Figura 6.8 apresenta o pico Ni  $2p_{3/2}$  após exposição à temperatura ambiente em diferentes pressões de oxidação, como já indicado para exposição a  $10^4 L$ . Pode-se verificar que a pressão de oxigênio não alterou de maneira conclusiva a oxidação dos filmes de Ni a temperatura ambiente. Apesar de não ter ocorrido mudança na energia de ligação do pico, é fato que o pico satélite associado ao pico  $2p_{3/2}$  tem a energia alterada de 2,54 eV, resultado que está de acordo com os resultados de Nesbitt et al.[50], que indicam uma mudança de 2,3 eV no satélite associado ao  $Ni^0$  quando transformado em NiO. Deve-se ressaltar o fato de que a estrutura do satélite *shake up* é mais sensível à oxidação que o pico principal ( $2p_{3/2}$ ), visto que a energia de ligação do pico principal não se altera, sendo igual à energia de ligação do  $Ni^0 2p_{3/2}$  e a energia de ligação do satélite *shake up* muda para um valor de energia de ligação típica do satélite *shake up* do pico  $2p_{3/2}$  do NiO.

Portanto, os filmes de Ni expostos à temperatura ambiente ao  $O_2$  apresentaram fraca oxidação, independentemente da pressão parcial de oxigênio. Estes resultados são semelhantes ao de outros autores [30,47,49], mas contrariam resultados de Gruyters [26] para filmes de Ni expostos a  $10^4 L$  de  $O_2$ . O mesmo estima uma espessura da ordem de 28 Å para NiO formado em experimentos em condições análogas.

A influência da temperatura na oxidação dos filmes de Ni é mostrada na Fig. 6.9, onde se pode observar claras mudanças no espectro do Ni  $2p_{3/2}$  com o aumento da temperatura. Os resultados obtidos mostram a maior sensibilidade do pico *shake up* associado ao pico  $2p_{3/2}$  à oxidação, pois se observa a mudança da energia de ligação do satélite *shake up* a exposições à  $10^3 L$ , à 423 K, o que não é visto para o pico  $2p_{3/2}$ . A estimativa do desvio da energia de ligação

do *shake up* do NiO é de 2,5 eV se comparado a energia de ligação do *shake up* do níquel metálico (Fig. 6.15). A variação da energia de ligação do pico  $2p_{3/2}$  é da ordem de 1,4 eV.

Os espectros que se encontram nesta dissertação foram ajustados utilizando o programa *XI\_SDP32* versão 3.0 e o *background* do tipo *Shirley*, considerando-se duas linhas (principal e satélite) para o Ni<sup>0</sup> e para o Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e três linhas (dubleto e satélite) para o NiO em acordo com Kitakatsu et al.[47]. Os ajustes para o Ni  $2p_{3/2}$  são mostrados nas Figs. 6.10, 6.12 e 6.14 e os ajustes para o O 1s são mostrados nas figs. 6.11, 6.13 e 6.15.

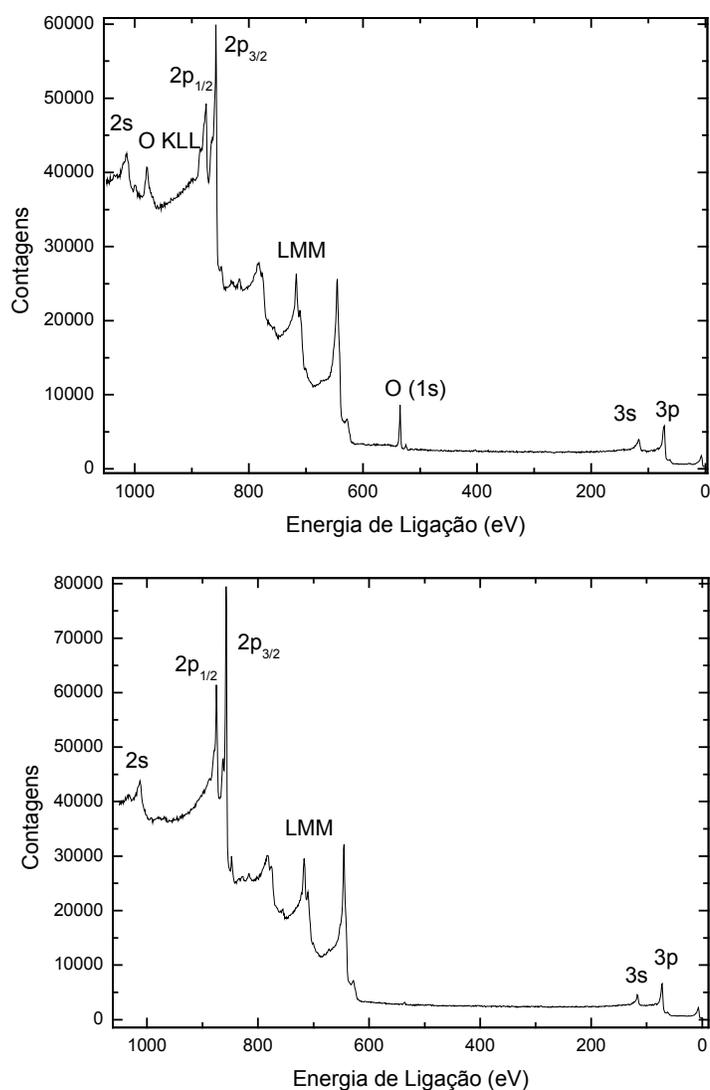


Figura 6.7 - Espectros amplo de XPS (Al K $\alpha$ ) para um filme de Ni após exposição a 10<sup>4</sup> L de O<sub>2</sub> (a). Estão indicados no espectro os picos do oxigênio.

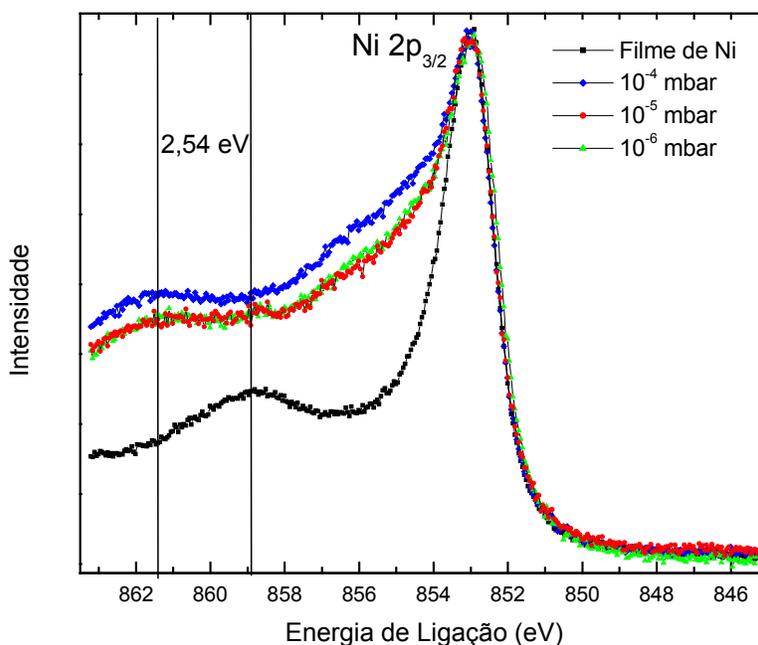


Figura 6.8 - Pico do Ni 2p<sub>3/2</sub> para filmes de Ni antes e após exposição a 10<sup>4</sup> L e comparação entre as exposições a diferentes pressões parciais de O<sub>2</sub>, a temperatura ambiente.

Dos ajustes do pico 2p<sub>3/2</sub> (Fig. 6.9), observa-se a pouca formação de NiO e menor formação de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados concordam com os resultados de Holloway e Hudson [39,40] para temperatura ambiente, que indicam a formação de aproximadamente 2 ML de óxido. O ajuste teórico realizado indica a formação de 44 % de NiO (curvas B – 854,15 eV, C – 855,65 eV e E – 861,35 eV) e 11 % de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (curva F - 857,15 eV e G – 864,05 eV) e 45 % de Ni metálico (curva A – 852,8 eV e D – 858,75 eV). Neste filme, os cálculos indicam a formação de 4,5 Å de filme óxido, o que dá aproximadamente 2,15 ML. Para os diferentes filmes, o ajuste do pico 1s do oxigênio oferece boa concordância, razão NiO/Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com os resultados obtidos pela análise do Ni 2p<sub>3/2</sub>, além de indicar ainda a presença de uma pequena quantidade de oxigênio adsorvido sobre a superfície das amostras (curva C na Fig. 6.10).

Os resultados obtidos para oxidação do Ni a temperatura de 423 K (Figs. 6.11 e 6.12) também mostram a oxidação parcial do filme, sendo estimado um filme óxido de 5,2 Å. Ocorre a formação de 48,4 % de NiO (B - 854,2 eV, C - 855,85 eV e E – 861,4 eV) e 9,2 % Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ( F - 857,2 eV e G – 864,0 eV) e permanece 42,4% de Ni (A – 852,65 eV e 858,7 eV) o que sugere aumento da cinética de reação da superfície com o aumento da temperatura. A temperatura influencia diretamente as reações do estado sólido, principalmente devido ao aumento da difusividade de íons no material, o que explica satisfatoriamente o aumento da quantidade de

NiO. Para o caso do NiO, o íon que mais contribui para a difusão é o  $\text{Ni}^{2+}$ , pois ele tem o raio iônico menor que o  $\text{O}^{2-}$  o que favorece a difusividade e formação do óxido após a primeira monocamada.

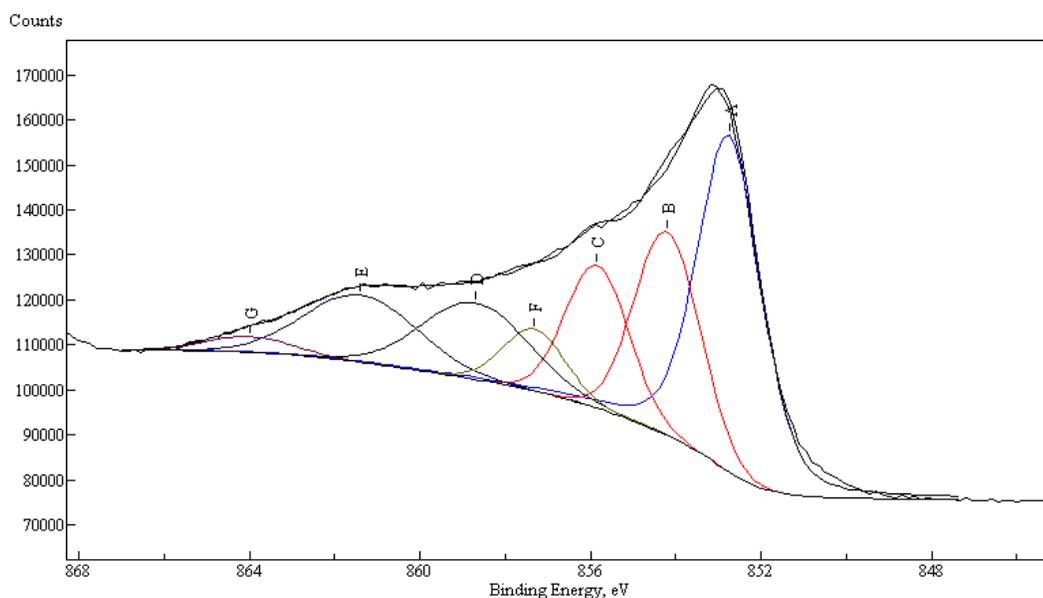


Figura 6.9 - Ajuste do fotopico Ni 2p<sub>3/2</sub> após oxidação a 300 K, 10<sup>3</sup> L.

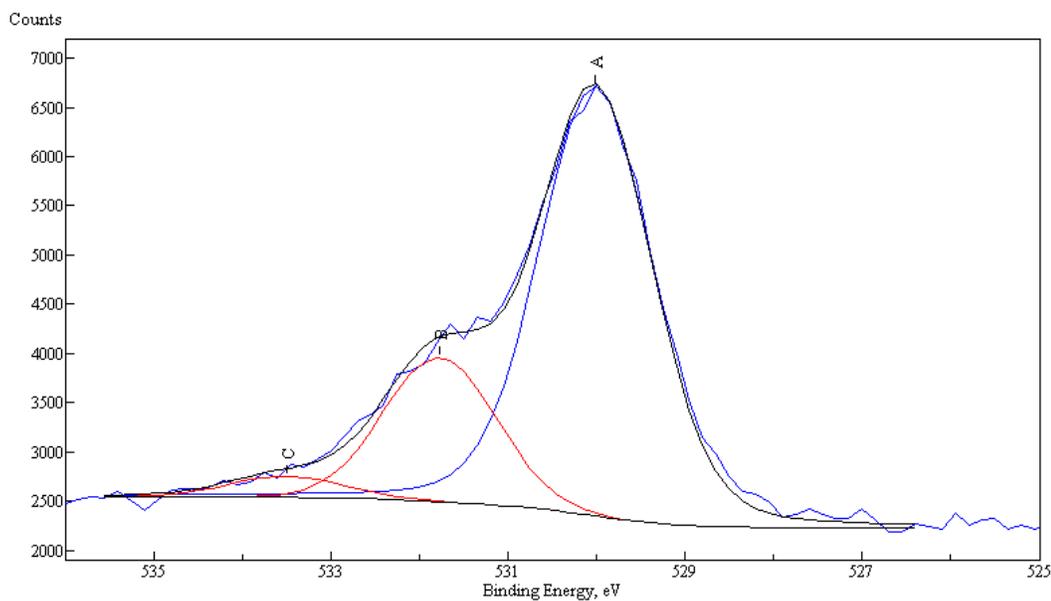


Figura 6.10 - Ajuste do fotopico O 1s após oxidação a 300 K, 10<sup>3</sup> L.

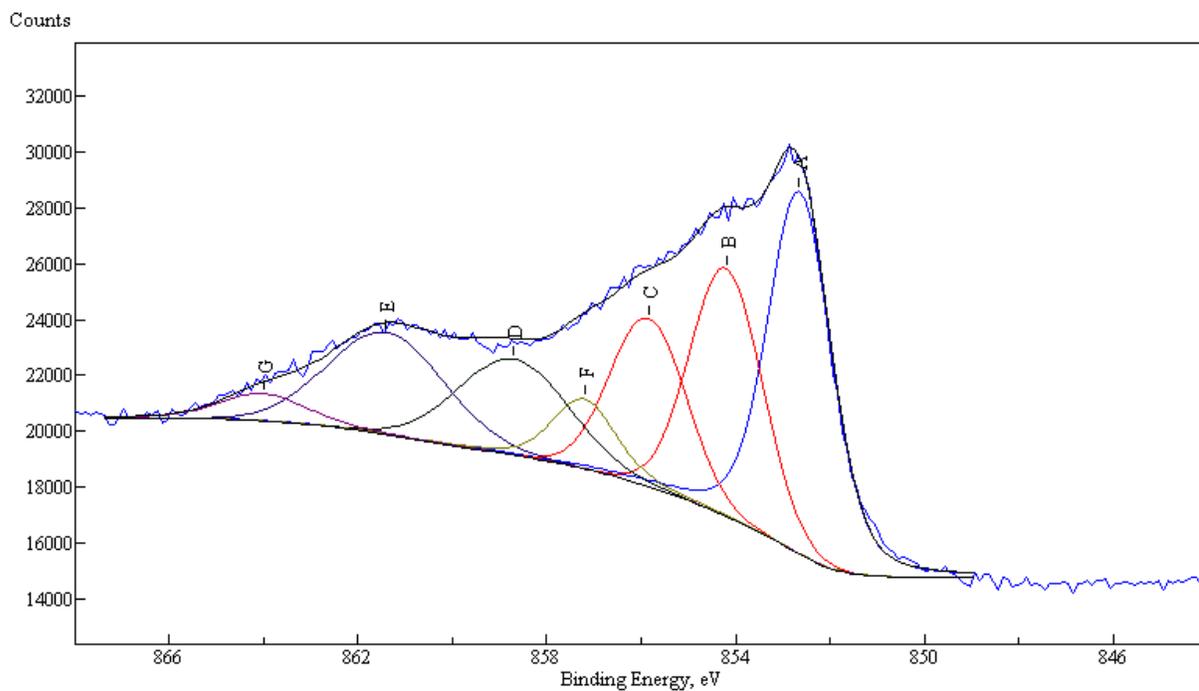


Figura 6.13 – Ajuste do fotopico Ni 2p<sub>3/2</sub> após a oxidação a 523 K, 10<sup>3</sup> L.

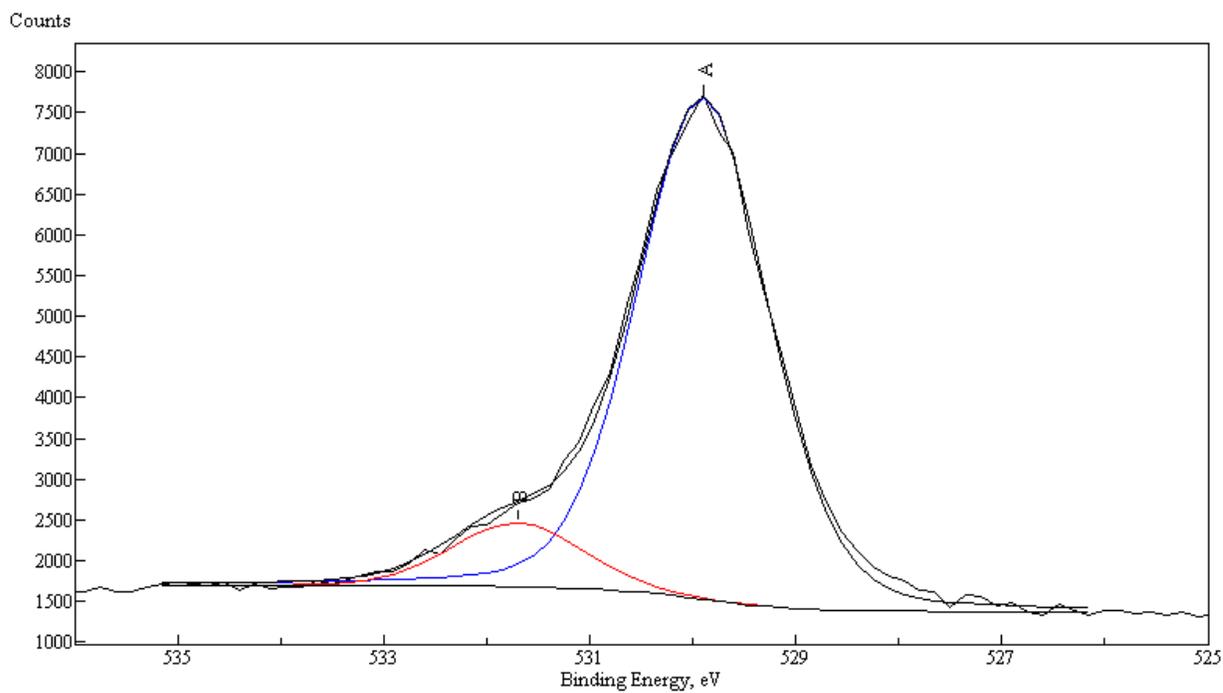


Figura 6.12 - Ajuste do fotopico O 1s após oxidação a 423 K, 10<sup>3</sup> L.

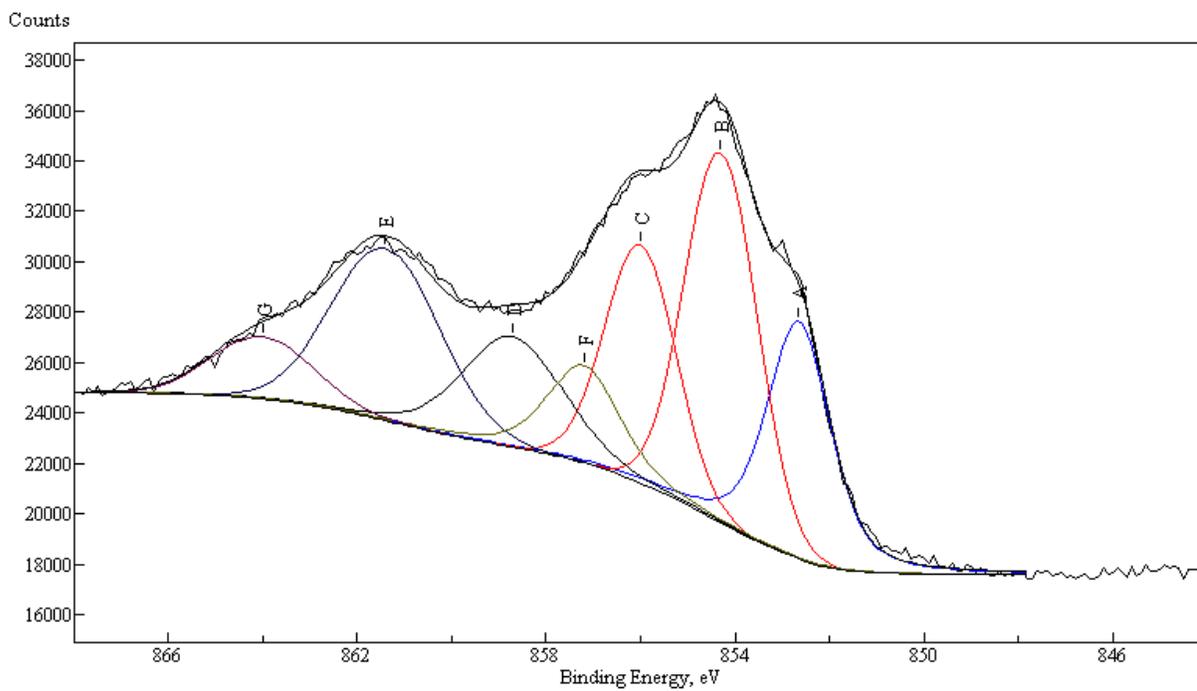


Figura 6.13 – Ajuste do fotopico Ni 2p<sub>3/2</sub> após a oxidação a 523 K, 10<sup>3</sup> L.

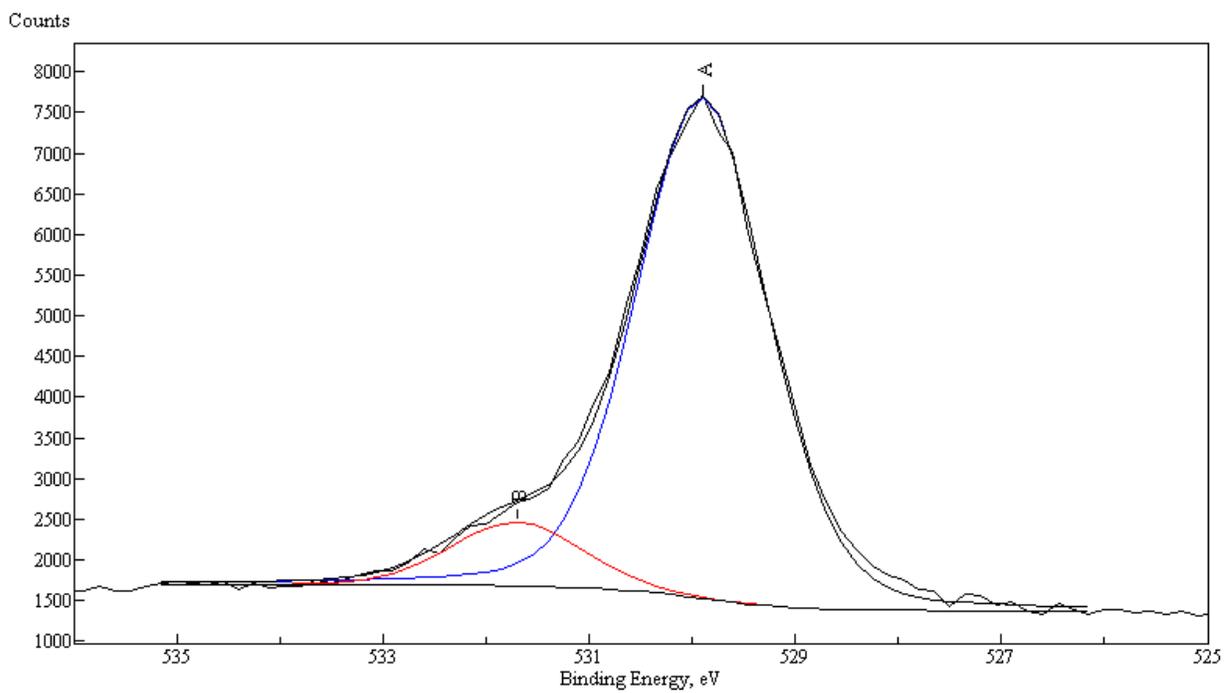


Figura 6.14 – Ajuste do fotopico O 1s após oxidação a 523 K, 10<sup>3</sup> L.

Os resultados para oxidação a temperatura de 523 K são mostrados nas Figuras 6.13 e 6.14. Estes resultados indicam a formação de uma camada mais espessa de NiO, da ordem de 9,15 Å, com alteração da energia de ligação do fotopico do Ni  $2p_{3/2}$  de 1,4 eV e do Ni  $2p_{1/2}$  de 2,8 eV como pode ser observado na Fig. 6.15, onde é também verificada a maior sensibilidade da energia de ligação do pico *shake up* associado ao pico  $2p_{3/2}$  à oxidação. Estima-se para a última exposição a formação de aproximadamente 62 % de NiO (B - 854,3 eV, C - 856,0 eV e 861,5 eV), 12,2 % de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (F - 857,2 eV e G - 864,0 eV) e 25,8% de Ni (A - 852,8 e D - 858,8 eV), resultado do ajuste. O ajuste destes espectros foi realizado considerando os resultados de energia de ligação obtidos para amostras monocristalinas. Observa-se neste ajuste que a largura a meia altura dos picos *shake up* é variável. Devido à falta de trabalhos que possam orientar o ajuste dos picos *shake up*, o ajuste dos mesmos foi realizado de modo a fixar apenas a energia de ligação. Observa-se que a largura a meia altura e a intensidade do *shake up* do Ni ( $2p_{3/2}$ ) oxidado é maior, isto se deve ao fato do ruído (*background*) aumentar no NiO, quando comparado ao Ni. Pode-se perceber ao analisar as Fig. 6.13 e 6.15 que após o pico  $2p_{3/2}$  o *background* aumenta para os filmes expostos a oxigênio.

A comparação do pico 1s do oxigênio para as temperaturas de 300 K e 423 K mostra a diminuição de Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o aumento da temperatura de oxidação. Este resultado era previsto, dado que o NiO é termodinamicamente favorecido com o aumento da temperatura. A diferença entre o O (1s) a 423 K e O (1s) a 523 K é pequena, isto indica que a variação de 100 K não foi suficiente para reduzir a quantidade Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formada a 423 K.

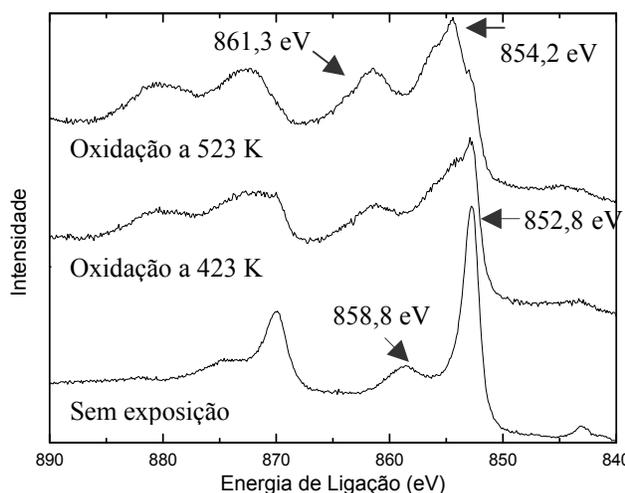


Figura 6.15 – Comparação dos picos  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  a oxidação em  $10^3$  L de O<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

## 7.0 CONCLUSÕES

Como parte deste trabalho de mestrado, uma lâmpada de He para *UPS* foi construída, montada e testada, e encontra-se plenamente operacional para uso no LFA/CDTN. Os primeiros testes de *UPS* foram aqui realizados em monocristais de Cu (100), Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>(100) e Cu<sub>3</sub>Au (100), e os resultados para Cu e Cu<sub>3</sub>Au foram comparados com resultados da literatura [15, 22]. As medidas de *UPS* para Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub>(100) parecem ser inéditas. A discussão destes resultados é feita considerando-se a interpretação de trabalhos publicados [18-22] para o Cu<sub>3</sub>Au.

Visto que textos completos sobre construção desenvolvimento de lâmpadas de *UPS* são dificilmente encontrados na literatura, uma documentação capaz de possibilitar a montagem de outras lâmpadas de hélio foi desenvolvida por meio desta dissertação.

O estudo da oxidação de filmes de Ni foi realizado por *XPS*, e os resultados mostraram pouca oxidação à temperatura de 300 K às exposições de 10<sup>3</sup> L e 10<sup>4</sup> L. Os resultados da influência da exposição não demonstraram dependência com a pressão parcial de oxigênio para as exposições de 10<sup>4</sup> L. A exposição realizada a 10<sup>4</sup> L e 10<sup>-4</sup> mbar de O<sub>2</sub> mostrou a formação de maior quantidade de óxido, que pode ser Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou NiOOH, porém a quantidade é pequena. A estimativa da espessura dos filmes óxidos pelo modelo da atenuação da intensidade indica que os filmes óxidos são menores que 10 Å, em claro desacordo com resultados obtidos por Gruyters [26].

A espessura dos filmes óxidos formados foi determinada utilizando o modelo da atenuação da intensidade e foi observado que os picos *shake up* tem suas energias de ligação mais sensíveis à oxidação, tendo sua energia de ligação alterada antes do pico 2p<sub>3/2</sub>. As energias de ligação dos *shake up* do Ni (2p<sub>3/2</sub>) são alteradas de aproximadamente 2,5 eV nos experimentos realizados à exposições de 10<sup>4</sup>L e à exposição de 10<sup>3</sup>L à 423 K.

Os resultados *XPS* para a formação de bicamadas Ni/NiO a diferentes temperaturas de oxidação demonstram que, na espessura amostrada por *XPS*, a oxidação do filme de Ni é parcial, com a formação de poucas monocamadas de NiO na faixa de temperatura entre 300 e 530 K. Uma clara variação da energia de ligação do pico Ni 2p<sub>3/2</sub> só foi observada para oxidação do filme a 523 K, e da ordem de 1,4 eV, como registrado em trabalhos anteriores [47-51]. A maior espessura do filme de óxido formado é encontrada nesta temperatura (523 K), sendo estimada, para os óxidos, uma espessura de 9 Å.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WOODRUFF, D.P. e DELCHAR, T.A. **Modern techniques of surface science – second edition**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [2] PRUTTON, M. **Introduction to surface physics**. Nova York: Oxford Science Press, 1995.
- [3] BRIGGS, D. e SEAH, M.P. **Practical surface analysis. volume1: Auger and x-ray photoelectron spectroscopy**. Chichester: Wiley, 1990.
- [4] MARTINS, M.D. **Estudo do crescimento epitaxial e do magnetismo de filmes ultrafinos de Fe sobre Cu<sub>84</sub>Al<sub>16</sub>(100)**. 2001 Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte
- [5] BARBIERI, P. F. **Estudo da estrutura eletrônica de ligas NiCu por espectroscopia de elétrons excitados por raio-X** (2002) Instituto de Física Gleb Wataglin. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- [6] ATTARD G. e BARNES C. **Spectroscopic techniques for probing solid surfaces**. Oxford Science Publications, 1998.
- [7] EISBERG, R. RESNICK, R. **Física Quântica**. São Paulo. Editora Campus, 1979.
- [8] RUSSEL, J.B. **Química Geral**. Makron Books do Brasil: São Paulo, 1994.
- [9] LISTER, G.G. LAWLER, J.E. LAPATOVICH, W.P. et al. The physics of discharge lamps. **Reviews of Modern Physics**. v.76, 541, 2004.
- [10] HARTMANN, P. DONKO, Z. BÁNÓ G. et al. Effect of different elementary processes on the breakdown in low-pressure helium gas. **Plasma Sources Sci. Technol**. v.9, 183, 2000.
- [11] ALONSO, M. e FINN, E.J. **Física**. São Paulo. Addison Wesley Longman do Brasil Ltda, 1992.
- [12] NIST – National Institute of Standards and Technology. Atomic Spectra Database. Disponível em: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/tables/.heliumtable2.htm> . Acessado em: 18/07/2005.
- [13] TURNER, J.E. **Atoms, radiation, and radiation protection – second edition**, New York. John Wiley and Sons, 1995.
- [14] POOLE, R.T. LIESEGANG, J. LECKEY, R.C.G. et al. A high intensity u.v. source for photoelectron spectroscopy. **J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** v.5, 773, 1974.

- [15] PERVAN, P. VALLA, T. MILUN, M. Structural and electronic properties of vanadium ultra-thin films on Cu (100). **Surface Science**. v.397, 270, 1998.
- [16] WERTHEIM, G. K. Partial densities of states of alloys: Cu<sub>3</sub>Au. **Physical Review B**. v.36 4432, 1987.
- [17] ASHCROFT, N. W. MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Saunders College, 1976.
- [18] KANG, S.S. KUCH, W. e KISCHNER, J. Structural and magnetic properties of Fe thin films on Cu<sub>90</sub>Au<sub>10</sub> (001) **Physical Review B**, v.63, 0204401-1, 2000.
- [19] WERTHEIM, G.K. MATTHEISS, L.F. e BUCHANAN, D.N.E. Partial densities of states of ordered Cu<sub>3</sub>Au **Physical Review B**, v.38, 5988,1988.
- [20] EBERHARDT, W. WU, S.C. et al. Core-level shifts and the electronic structure of Cu<sub>3</sub>Au **Physical Review B**, v.31, 8285, 1985.
- [21] LEKKA, C.E., BERNSTEIN, N., et al. Eletronic structure of the Cu<sub>3</sub>Au(111) surface **Surface Science**, v.219, 158, 2003.
- [22] CÖUTHRS, R., LOBUS, S. et al. Eletronic band structure of ordered Cu<sub>3</sub>Au: Na angle-resolved photoemission study along the [001] direction. **Physical Review B**. v.60, 8055, 2003.
- [23] JOHNSTON, S.M. MULLIGAN, A. DHANAK, V. et al. The bonding of acetone on Cu (111). **Surface Science** v.548, 5, 2004.
- [24] ATKINSON, A. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. **Reviews of Moderns Physics** , American Physical Society, v.2, 437, 1985.
- [25] NOGUÉS, J., SCHULLER I.K., Exchange Bias. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.192, 203, 1999.
- [26] GRUYTERS, M. Structural and magnetic properties of transition metal oxide/bilayers prepared by in situ oxidation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v.248, 248, 2003.
- [27] CAFFIO, M. CORTIGIANI, B. ROVIDA , G. et al. Ultrathin nickel oxide films grown on Ag (001): a study by XPS, LEIS and LEED intensity analysis. **Surface Science**. v.531, 368, 2003.
- [28] SAMBI, M. SENDOLO, R. et al. Growth of NiO utltrathin films on Pd (100) by post-oxidation of Ni films: the effect of pre-adsorved oxygen. **Surface Science**. v.537, 36, 2003.
- [29] GOUTTEBARON, R. BOURGEOIS, S. PERDEREAU, M. Study by static SIMS, XPS and UPS of adsortion of cyanogen on (100) Ni surfaces. **Surface Science**. v.458, 239,(2000).

- [30] JESÚS, J. C. PEREIRA, P. CARRAZZA, J. et al. Influence of argon ion bombardment on the oxidation of nickel surfaces. **Surface Science**. v.369, 217, 1996.
- [31] GRUYTERS, M. and RIEGEL D. Optimized exchange biasing by controlled *in situ* oxidation. **Journal of Applied Physics**. v.88, 6610, 2000.
- [32] ENGBRETSON, D.M. MACEDO, W.A.A. SHULLER, I.K. Time domain dynamics of the asymmetric magnetization reversal in exchange biased bilayers. **Physical Review B** v.71, 184412-1, 2005.
- [33] EISENMENGER, J. LI, Z.P. MACEDO, W.A.A. et al. Exchange bias and asymmetric reversal in nanostructured dot arrays. **Physical Review Letters** v.94, 057203-1, 2005.
- [34] MACEDO, W.A.A. SAHOO, B. KUNCSEK, V. et al. Changes in ferromagnetic spin structure induced by exchange bias in Fe/MnF<sub>2</sub> films. **Physical Review B** v.70, 224414-1, 2004.
- [35] LUCHES, P. LIBERATI, M. VALERI, S. Oxidation-reduction reactions at as-grown Fe/NiO interface. **Surface Science**. v.532, 409, 2003.
- [36] GRUYTERS, M. and RIEGEL D. Strong exchange bias by a single layer of independent antiferromagnetic grains: The CoO model system. **Physical Review B**. v.63, 052401-1, 2000.
- [37] KEANE, M.A. Ceramics for Catalysis. **Journal of Materials Science**, v.38, 466, 2003.
- [38] SOMORJAI, G.A. **Surface chemistry and Catalysis**. John Wiley and Sons: New York, 1993.
- [39] HOLLOWAY, P. H. and HUDSON, J. B. Kinetics of the reactions of oxygen with clean nickel single crystal surfaces. I Ni (100) surface. **Surface Science**. v.43, 123, 1974.
- [40] HOLLOWAY, P. H. and HUDSON, J. B. Kinetics of the reactions of oxygen with clean nickel single crystal surfaces. I Ni (111) surface. **Surface Science**. v.43, 141, 1974.
- [41] RODRIGUES, W.N. **Diadsorption von Galium auf III-V Verbindungen**. (1987). Dissertation. Universität-GH-Duisburg.
- [42] DURAKIEWICZ, T. ARKO, A. JOYCE, J.J. MOORE D.P. et al. He discharge lamp for photoemission experiments with radioactive materials. **Review of Scientific Instruments** v.73, 3750, 2002.
- [43] ZAFEIRATOS, S. KENNOU S. The interaction of oxygen with ultrathin Ni deposits on yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub>(100). **Surface Science** v.482, 266, 2001.
- [44] MACEDO, W.A.A., Comunicação pessoal. CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear.

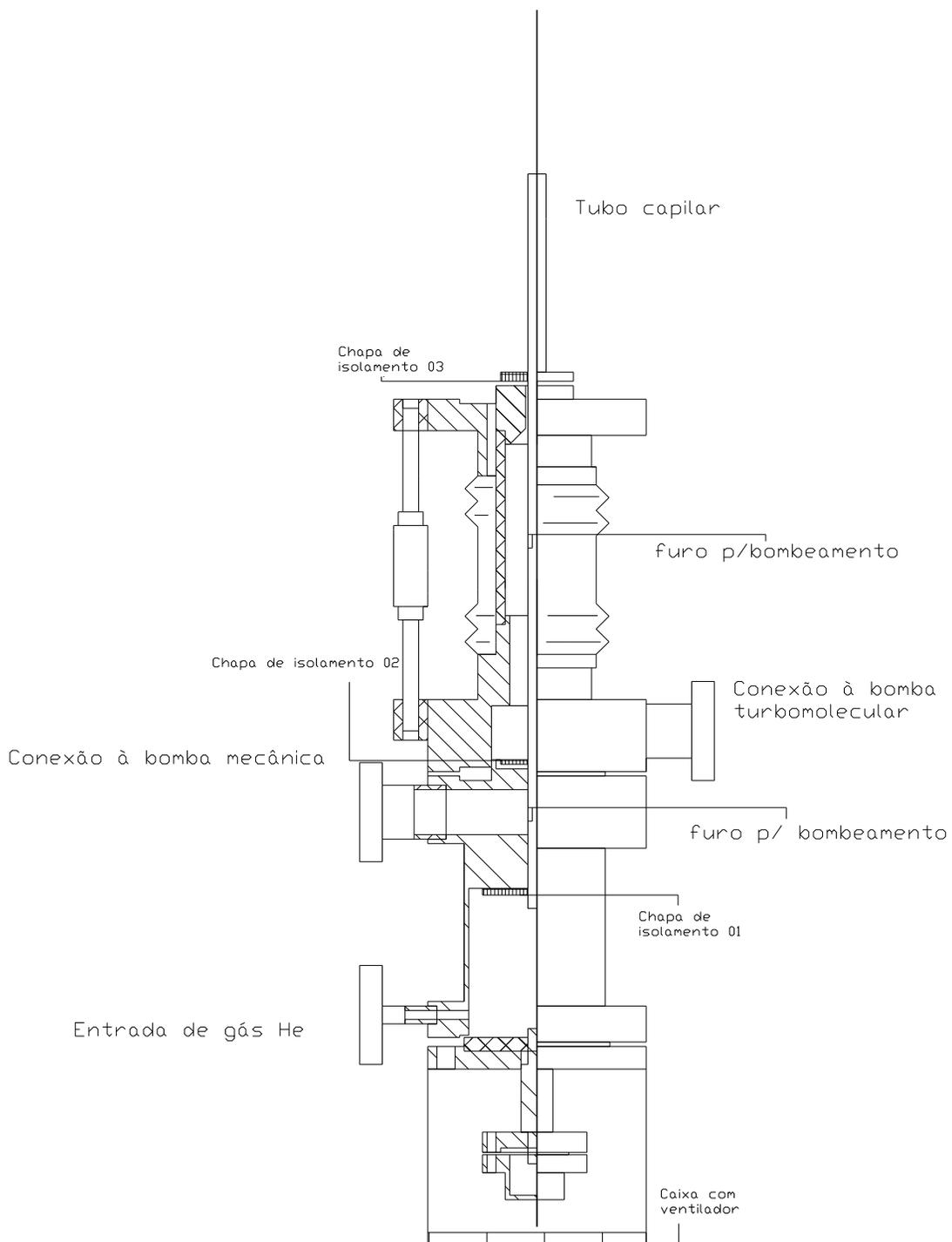
- [45] RAJUMON, M.K. PRABHAKARAM, K. e RAO, C.N. Adsorption of oxygen on (100), (110) and (111) surfaces of Ag, Cu and Ni: an electron spectroscopic study. **Surface Science Letters**. v.233, L237,1990.
- [46] SPECS, (Produtos para *UHV*) Disponível em: <http://www.specs.de/products/ESCA/sources/uv-Sources/uvs1035/uvs1035.htm>. Acessado em 18/07/2005.
- [47] TYULIEV, G. T. e KOSTOV, K. L. XPS/ HREELS study of NiO grown on Ni(111). **Physical Review B** v.60, 2900,1999.
- [48] KITAKATSU, N. MAURICE, V. HINNEN, C. et al. Surface hydroxylation and local structure of NiO thin films formed on Ni (111). **Surface Science**. v.407, 36, 1998.
- [49] KIM, K. S. e WINOGRAD, N. X-Ray photoelectron spectroscopic studies of nickel-oxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment. **Surface Science** v.43, 625,1974.
- [50] NESBITT, H.W. LEGRAND, D. BANCROFT G.M Interpretation of Ni2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators. **Phys. Chem. Minerals** v.27, 357, 2000.
- [51] EGELHOFF, W.F.JR. Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids. **Surface Science Reports** v.6, 253,1987.
- [52] MOULDER, J.F. STICKLE W.F. et al. **Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy**: Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [53] RAO, C.N.R. VIJAYAKRISHNAN, V. KULKARNI, G.U. et al. A comparative study of the interaction of oxygen with clusters and single-crystal surfaces of nickel. **Applied Surface Science** v.84, 285,1995.

## Anexos

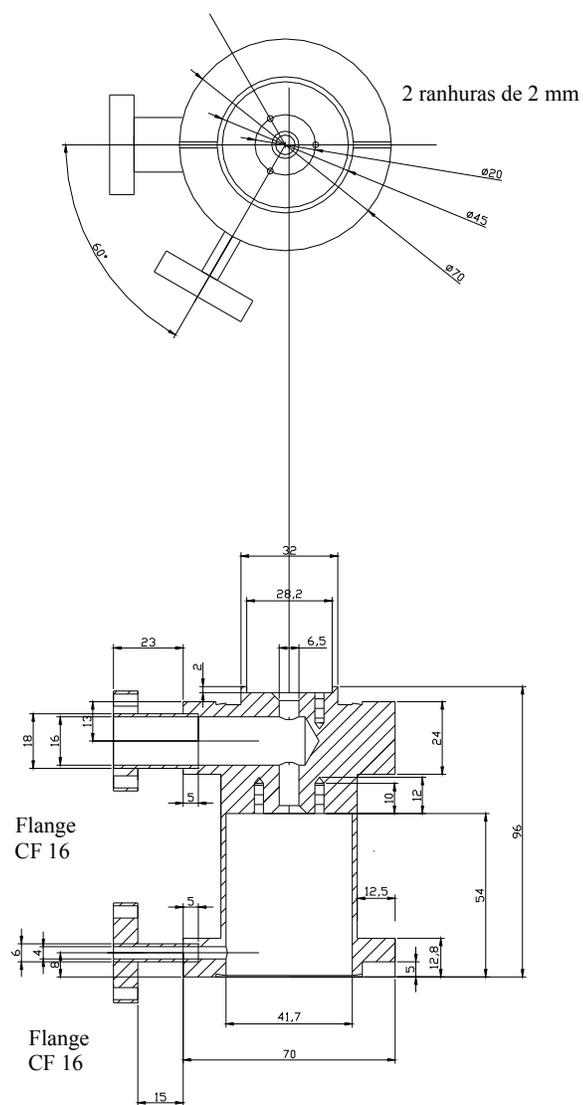
Projeto da lâmpada de hélio

Projeto da fonte de tensão da lâmpada

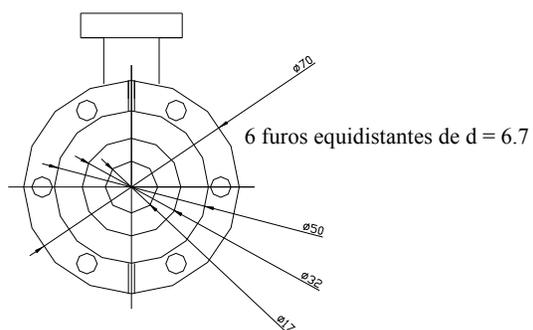
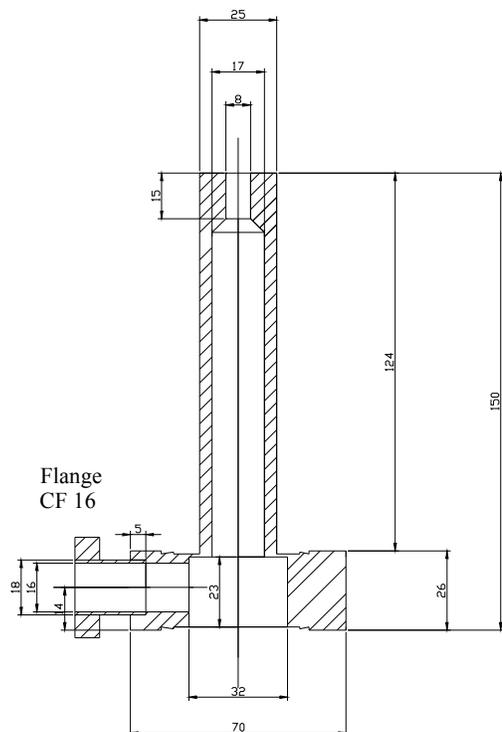
Título: Lâmpada de He  
Descrição: Ilustração para montagem das peças



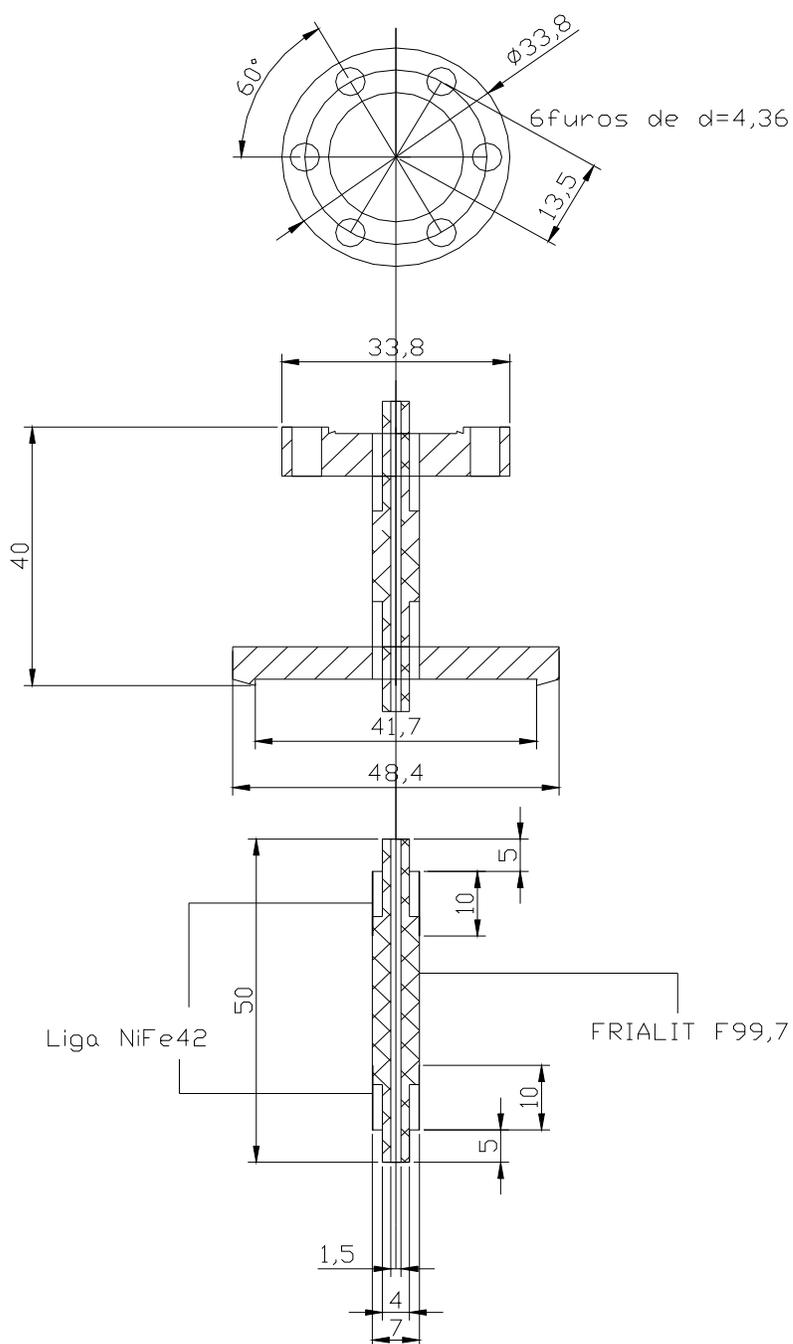
Projeto: Lâmpada de He  
Descrição: Peça em aço inox 304  
Observação: Todas as medidas em milímetros (mm)



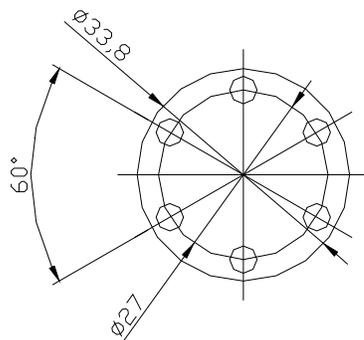
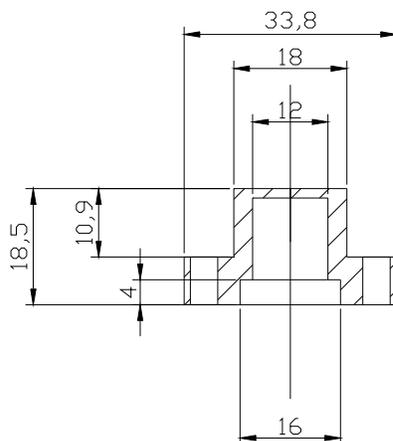
Projeto: Lâmpada de He  
Descrição: Peça em aço inox 304  
Observação: Todas as medidas em milímetros (mm)



Projeto: Lâmpada de He  
Descrição: Peça em aço inox 304  
Observação: Todas as medidas em milímetros (mm)

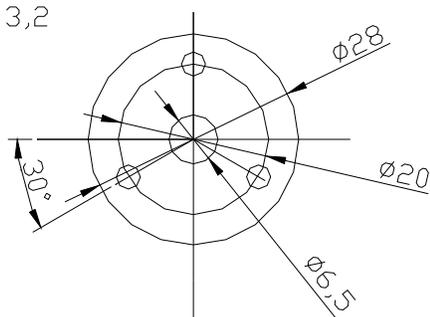


Projeto: Lâmpada de He  
Descrição: Peça em aço inox 304  
Observação: Todas as medidas em milímetros (mm)

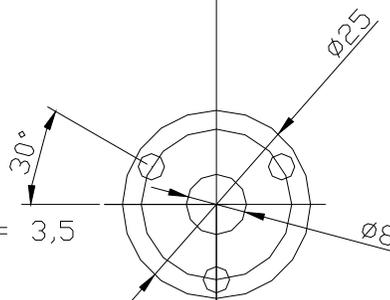


Projeto: Lâmpada de He  
Descrição: Peça em aço inox 304  
Observação: Todas as medidas em milímetros (mm)

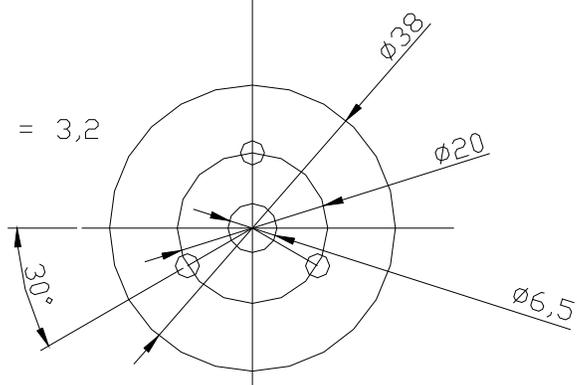
Obs.: 3 furos de  $d = 3,2$   
com rosca M3



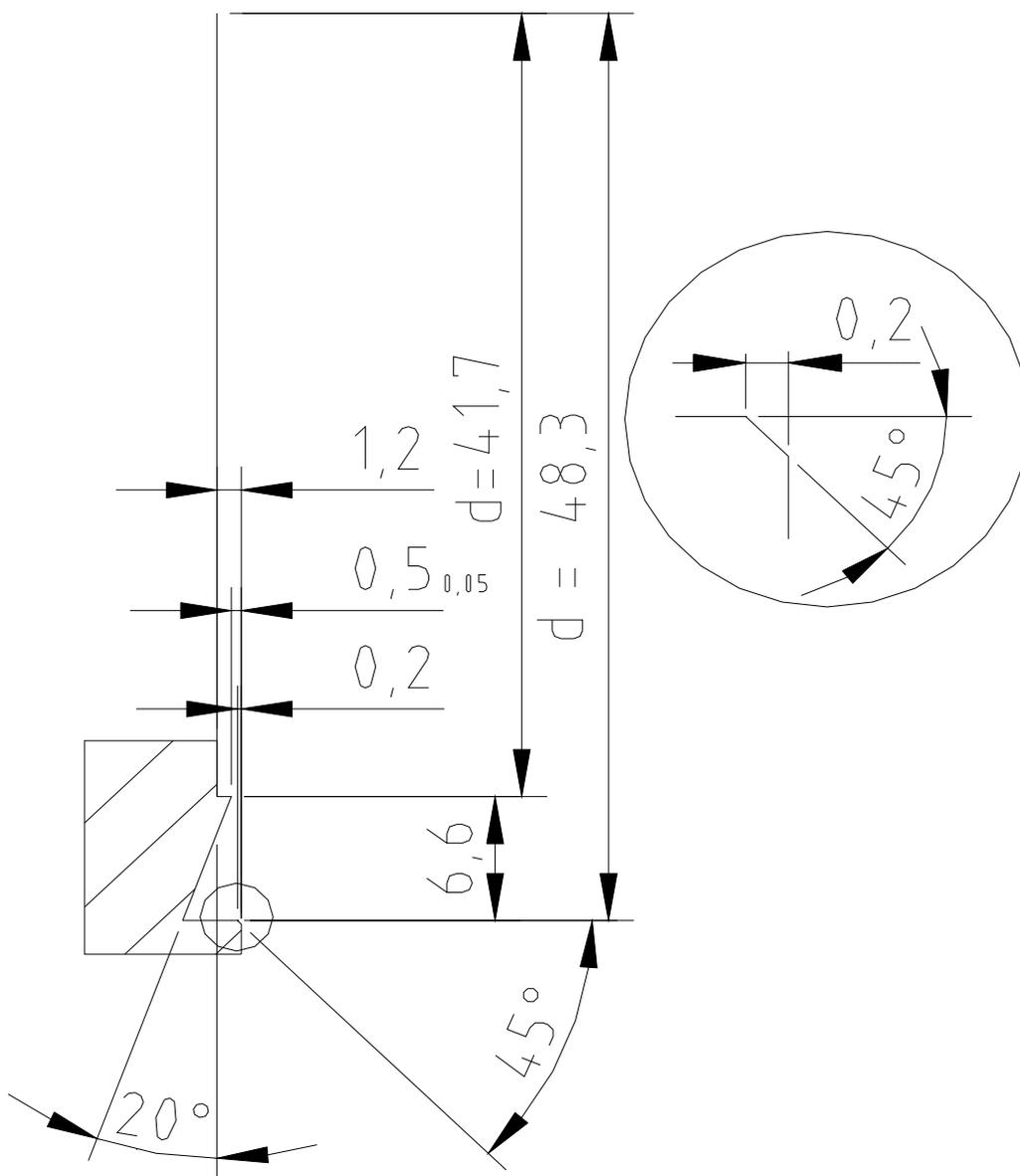
Obs.: 3 furos de  $d = 3,5$



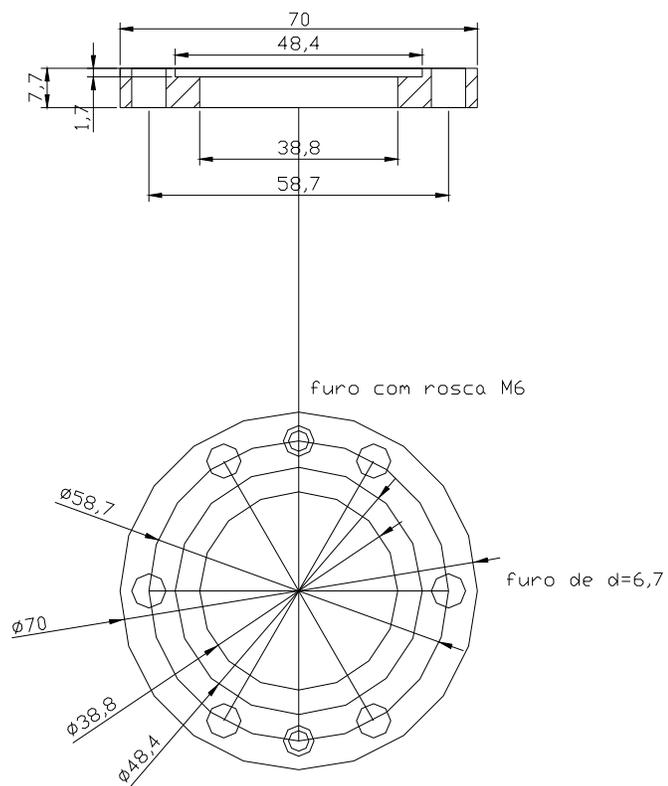
Obs.: 3 furos de  $d = 3,2$   
com rosca M3



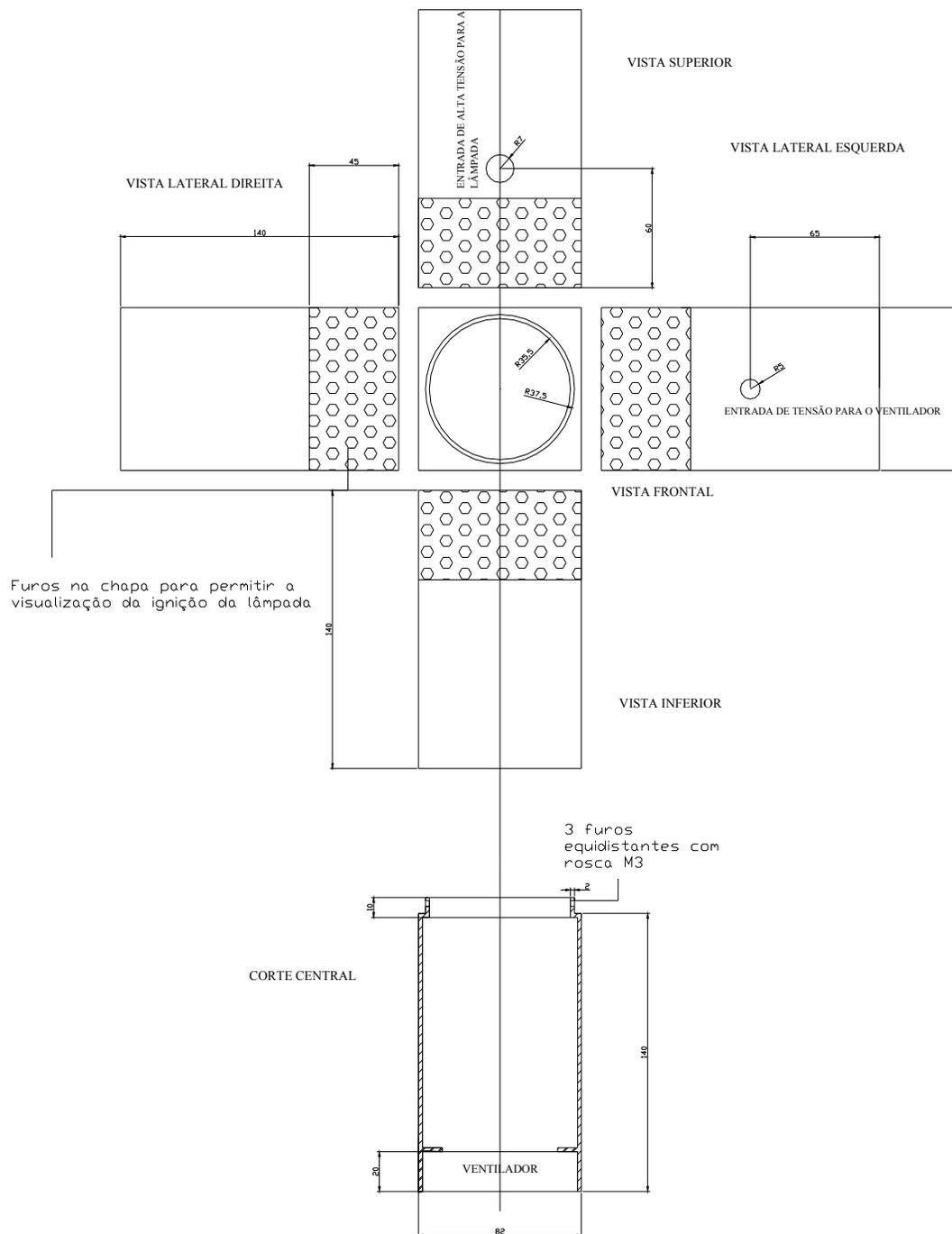
Projeto: Lâmpada de He  
Descrição: Peça em aço inox 304  
Observação: Todas as medidas em milímetros (mm)

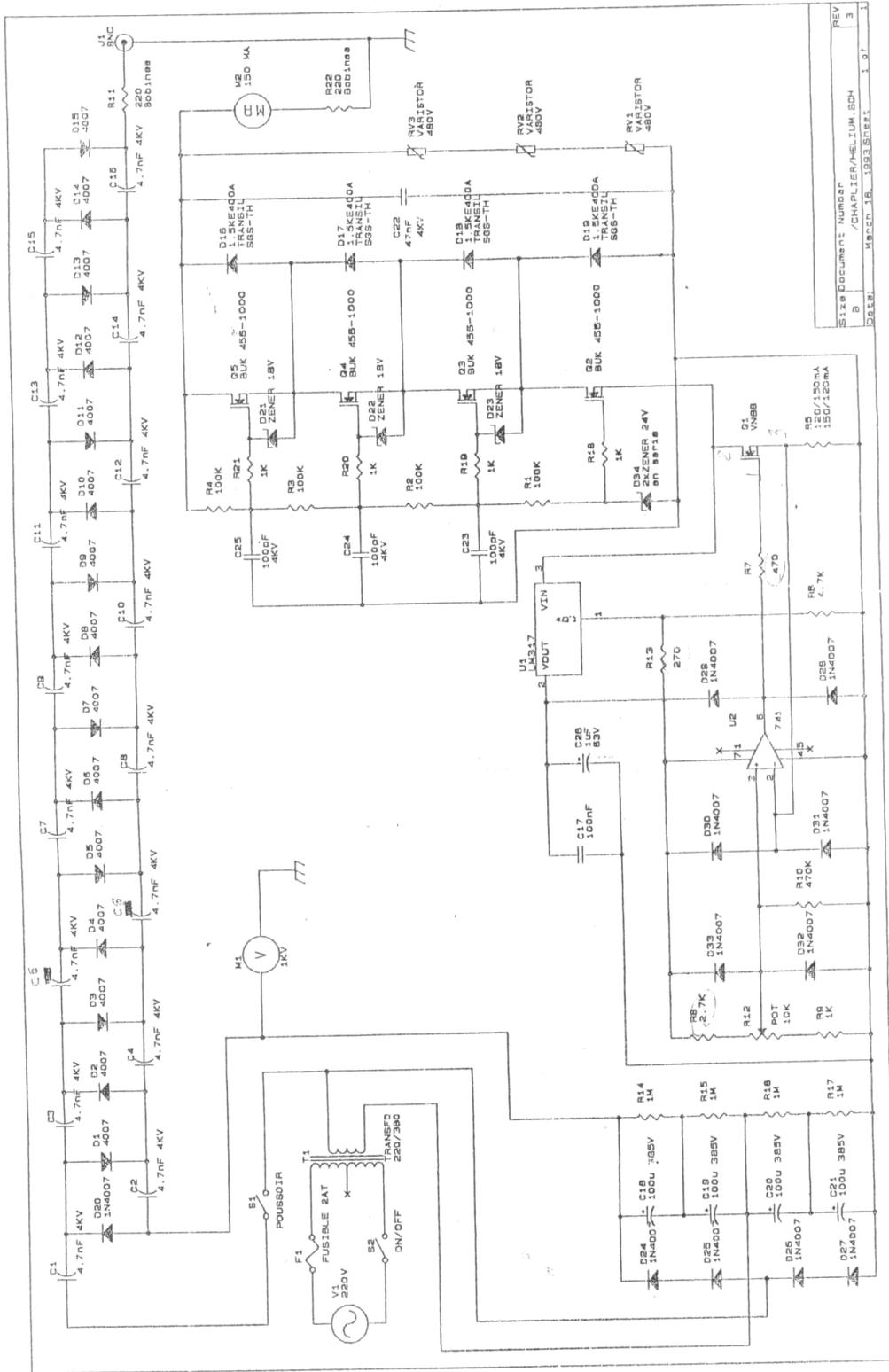


Projeto: Lâmpada de He  
Descrição: Peça em aço inox 304  
Observação: Todas as medidas em milímetros (mm)



Projeto: Lâmpada de He  
Descrição: Peça em aço inox 304  
Observação: Todas as medidas em milímetros (mm)





# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)