

n° de arquivo

“copyright”

Hugo Emanuel Pedroso Marques

Caracterização do crescimento de filmes
ultra-finos e nano-estruturas em superfícies

Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Física, especialidade de Engenharia de Superfícies, pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia

Lisboa, 2009

“Knowledge can be conveyed, but not wisdom.”

Herman Hesse, Siddhartha

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, o Professor Orlando Teodoro, pelo seu apoio ao longo destes anos. Dado o meu pessimismo natural, por mais de uma vez foi necessária a sua ajuda para dissipar uma ou outra nuvem negra que apareceram ao longo deste caminho.

Um agradecimento muito especial para a Ana Rita Canário, pois foi ela que me acompanhou nos primeiros meses e explicou o funcionamento do Multitécnica. Não posso deixar de salientar que desde logo teve a percepção que seria a água a causadora das nossas dificuldades na medida da função de trabalho.

Ao Professor Moutinho pela sua amabilidade e disponibilidade, que desde sempre acompanhou e discutiu todas as experiências e resultados obtidos. Fica-me na memória a sua paciência em acompanhar a aquisição de dados para a comunicação de Salamanca que durou toda a noite, prolongando-se pela madrugada.

À Professora Ana Rego por tudo aquilo que me ensinou sobre XPS¹ e em particular sobre a calibração do espectrómetro.

Ao Doutor Yuri Nunes pela sua ajuda na resolução dos mais variados problemas, sem deixar de referir toda a sua imprescindível ajuda com o Latex, e pelos momentos de boa disposição.

Às senhoras Maria Helena Cunha, Fátima Silva, Paula Correia e Ana Cruz dos secretariados do Departamento de Física e do CEFITEC², pelo importante apoio permanente nas mais diversas tarefas.

¹XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy

²CEFITEC – Centro de Física e Investigação Tecnológica

Agradeço ao Dr. João Antunes pelo apoio prestado na elaboração desta tese, em particular pela revisão do estilo de escrita.

A todos os amigos e colegas que me acompanharam ao longo destes anos agradeço o seu apoio e ajuda.

À Ana agradeço por tudo aquilo que me ensinou, pelo seu apoio e por pacientemente ter esperado.

Por fim agradeço à minha família, em particular aos meus pais, pois deve-se ao seu esforço a possibilidade de chegar até aqui.

Sumário

O trabalho enquadra-se no estudo de sistemas de catálise heterogénea constituídos por agregados de metais nobres suportados em superfícies de dióxido de titânio. A evaporação de metais nobres sobre a superfície do dióxido de titânio leva à formação de nano-estruturas que conferem as propriedades catalíticas ao sistema. Resultados recentes demonstraram uma forte actividade catalítica, mesmo a baixas temperaturas, de nano partículas de ouro suportadas em dióxido de titânio na reacção de oxidação do monóxido de carbono. Na indústria, os catalisadores dos automóveis recorrem muitas vezes a materiais como a platina e o paládio. Face ao elevado custo desses materiais tem-se procurado a sua substituição, começando a surgir vários exemplos de catalisadores que recorrem à prata suportada em superfícies de óxidos. Assim, a presente dissertação explora a preparação e caracterização de sistemas modelo constituídos por agregados de prata suportados numa superfície de dióxido de titânio.

Os trabalhos foram executados no grupo de Ciências e Engenharia de Superfícies, Linha 1 do CEFITEC, recorrendo ao aparelho de ultra-alto vácuo Multitécnica. Foi necessário requalificar o Multitécnica para as necessidades específicas deste trabalho. Apresentam-se as modificações introduzidas ao nível da instrumentação e do sistema de controlo e aquisição de dados. Desenvolveram-se e instalaram-se novos evaporadores de metais, bem como, um novo porta amostras. Em simultâneo com as modificações introduzidas no sistema de controlo e aquisição, desenvolveram-se novos programas de controlo.

Foca-se o crescimento de agregados, através da evaporação de prata na superfície de um cristal de TiO_2 , e a estabilidade destes agregados em função da temperatura da superfície.

Foi possível observar modos de crescimento distintos, bem como, modificar a forma dos agregados através do aquecimento da superfície. Estudaram-se as modificações induzidas na função de trabalho da superfície de acordo com as dimensões e forma dos agregados. Foi verificado que os diferentes tipos de crescimento produzem variações distintas na função de trabalho.

Finalmente, descreve-se a interação da água com a superfície do TiO_2 , ao nível da variação da função de trabalho, resultante da hidroxilação da superfície. Os resultados obtidos demonstram que, para baixas pressões parciais de água, os grupos OH que se ligam à superfície originam uma descida significativa da função de trabalho, não sendo possível detectar a hidroxilação da superfície por XPS ou LEIS.

Abstract

The work reported here is inserted in the study of heterogeneous catalysis systems composed of noble metal clusters supported on titanium oxide surfaces. The evaporation of noble metals over the titanium oxide surface leads to the formation of nanostructures that allow for the system catalytic properties. Recent results show a strong catalytic activity of gold nano clusters supported on titanium oxide for the oxidation of carbon monoxide, even at low temperatures. In the industry, automobiles catalysts usually resort to materials like platinum and palladium. Due to the high cost of these materials researchers have been looking for alternative solutions and studies of silver based catalysts have been reported. As such, in this thesis it is explored the production and characterization of model systems composed of silver clusters supported on titanium oxide surfaces.

The experiments that are reported were carried in a ultra-high vacuum surface analysis system, Multitécnica, at the Surface Science and Engineering group, Line 1, of CEFITEC. It was necessary to update he Multitécnica system to the specific needs of this work. New metal evaporators were developed and installed as well as a new sample holder. It is discussed the changes introduced to the system instrumentation as well as to the data acquisition and control systems. In line with the changes in the control and acquisition systems, there was the need to develop new control software.

It was focused the growth of clusters, obtained by evaporating silver on the surface of a TiO_2 crystal, and the stability of these clusters, concerning the surface temperature and the interaction with the probing beam. It was possible to distinguish different growth modes and to promote a reordering of these clusters by heating up the sample. It was

verified that the different growth modes lead to distinct work function changes and that the differences are related to the size and shape of the clusters.

Finally, it was followed the interaction of the TiO_2 surface with water injected in the analysis system through changes on the surface work function. The results show that for low partial pressures of water, even though it is not possible to detect hydroxylation by XPS and LEIS, the OH groups that bind to the surface lead to a pronounced work function decrease.

Acrónimos

ADC	Analog to Digital Converter
AES	Auger Electron Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
ARXPS	Angle Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy
DAC	Digital to Analog Converter
DIET	Desorption Induced by Electronic Transitions
ESD	Electron Stimulated Desorption
FAT	Fixed Analyser Transmission
FM	Frank van der Merwe
FRR	Fixed Retarding Ratio
HAL	Hardware Abstraction Layer
HCA	Hemispherical Concentric Analyser
ISA	Industry Standard Architecture
ISS	Ion Scattering Spectroscopy
KPFM	Kelvin Probe Force Microscopy

LEIS	Low Energy Ion Spectroscopy
PCI	Peripheral Component Interconnect
PHP	PHP: Hypertext Preprocessor
PID	Proportional Integral Derivative
PSD	Photon Stimulated Desorption
QCM	Quartz Crystal Microbalance
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy
RGA	Residual Gas Analyser
SAM	Scanning Auger Microscopy
SEM	Secondary Electron Microscopy
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy
SK	Stranski-Krastanov
SMSI	Strong Metal Support Interaction
STM	Scanning Tunneling Spectroscopy
TDS	Temperature Desorption Spectroscopy
TPD	Temperature Programed Desorption
UPS	Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy
VAMAS	Versailles Project on Advanced Materials and Standards
VW	Volmer-Weber
WF	Work Function
WFS	Work Function Spectroscopy
WWW	World Wide Web

XPS X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Índice de matérias

. Agradecimentos	v
. Sumário	vii
. Abstract	ix
. Acrónimos	xi
. Índice de matérias	xv
. Índice de figuras	xix

1. Introdução	1
----------------------	----------

2. Enquadramento Teórico	7
2.1. Superfície do TiO ₂	9
2.2. Crescimento de filmes	10
2.3. Deposição de agregados	14
2.4. Função de trabalho	15

3. Actualização do sistema Multitécnica	19
3.1. Sobre o Multitécnica	20
3.2. Sistema de aquisição de dados	20
3.2.1. Placa VSW PA5216	22
3.2.2. Placa NI PCI-6230	24
3.2.3. Placa DT3000	25
3.2.4. Portas série	26

3.3. Analisador de energia	27
3.4. Evaporador de prata	28
3.5. Evaporador EBE4	30
3.6. Porta amostras	32
3.7. Calibração dos evaporadores	35
3.7.1. Identificação do ponto de <i>break</i>	35
3.8. Caracterização do feixe de iões	36

4. Software de controlo e aquisição no Multitécnica 39

4.1. Modelo de programação	40
4.2. Placas de comunicação	42
4.2.1. Placa VSW PA5216	44
4.2.2. Placa NI PCI-6230	45
4.2.3. Placa DT3000	47
4.2.4. Outras portas de comunicação	47
4.3. Medidor de espessuras	49
4.4. Porta amostras	51
4.5. Formato VAMAS	52
4.6. Programa AES3	52
4.6.1. Linearização da escala de energia	54
4.7. Programa IMAGEM2B	55
4.8. Perfis de profundidade	58
4.9. Serviços de Internet	59
4.9.1. Esquema de implementação	61
4.10. Conclusão	61

5. Técnicas de Análise de Superfícies 63

5.1. LEIS	63
5.2. SIMS	66
5.3. XPS	68
5.4. AES	71

5.5. WFS	76
5.6. ESD	80
<hr/>	
6. Crescimento de filmes ultra-finos de Ag em Au	85
6.1. Calibração do evaporador	86
6.2. Resultados de LEIS e função de trabalho.	87
6.3. Superfície (111) do Ouro	89
6.4. Método de Tougaard	89
6.5. Dados de XPS e modelos de ajuste	93
6.6. Conclusão	96
<hr/>	
7. Crescimento de agregados de prata em TiO₂(110)	97
7.1. Caracterização do crescimento	98
7.2. Parâmetros de evaporação	101
7.3. Estabilidade dos agregados	102
7.4. Discussão	105
7.5. Conclusão	106
<hr/>	
8. Variação da função de trabalho do TiO₂(110)	109
8.1. Resultados	110
8.2. Mudança 2D-3D	112
8.3. Efeito local ou global	114
8.4. Conclusão	115
<hr/>	
9. Adsorção de hidróxilos no TiO₂	119
9.1. Enquadramento teórico	120
9.2. Resultados obtidos	121
9.3. Conclusão	128
<hr/>	
10. Conclusões	129
10.1. Síntese e conclusões	129
10.2. Perspectivas de trabalho futuro	132

Índice de figuras

1.1. Acumulado de compras de PGM por parte da indústria automóvel.	2
1.2. Catalisador de partículas metálicas suportadas: real e modelo.	4
2.1. Evolução do número anual de publicações sobre TiO_2	8
2.2. Dependência da capacidade catalítica com o tamanho médio de agregados de ouro.	9
2.3. Modelo da superfície do TiO_2	10
2.4. Principais modos de nucleação e crescimento de um filme sobre o substrato: Frank-van der Merwe (FM), Volmer-Weber (VW), e Stranski-Krastanov (SK).	12
2.5. Esquema de alguns processos elementares de difusão de átomos numa superfície.	13
2.6. Esquema de um sistema de deposição de agregados.	14
2.7. Distribuição dos tamanhos dos agregados depositados na superfície.	15
3.1. Fotografia do sistema de análise de superfícies Multitécnica.	21
3.2. Placa VSW PA5216.	22
3.3. Sequência de comunicação com o analisador de energia.	23
3.4. Correção do erro de projecto da placa VSW.	23
3.5. Placa de aquisição NI PCI-6230.	24
3.6. Placa de aquisição Data Translation DT3000.	25
3.7. Placa de comunicações Advantech PCI-1612 e tabela de configurações das portas.	26

3.8. Esquema de ligações do analisador de energia ao sistema de controlo e aquisição.	27
3.9. Esquema e vista de montagem do evaporador de prata.	29
3.10. Medida da frequência da balança ao longo de 240 segundos de deposição. A taxa de deposição calculada é de 0,035 ML/min.	29
3.11. Imagem do evaporador SPECS EBE-4. Este instrumento têm quatro câmaras de evaporação independentes envoltas num escudo térmico arrefecido a água.	30
3.12. Cabeça do medidor de espessuras. Foi construída uma nova cabeça sem a linha de água.	31
3.13. Esquema do porta amostras.	33
3.14. Alvo secundário montado no porta amostras.	33
3.15. Modificações na peça de suporte da amostra.	34
3.16. Porta amostras modificado para receber uma segunda amostra.	34
3.17. Determinação do ponto de <i>break</i>	36
3.18. Histograma da posição do ponto de <i>break</i>	37
3.19. Imagem do porta amostras com duas fitas de tungsténio.	38
3.20. Perfil da corrente na amostra ao longo da deflexão do feixe.	38
4.1. Modelo de programação no LabVIEW.	41
4.2. Algoritmo de uma máquina de estados.	42
4.3. Diagrama da terceira versão da máquina de estados.	43
4.4. Exemplo um programa LabVIEW para a placa VSW PA5216.	45
4.5. Diagrama de blocos da programação da placa NI PCI-6230 para obtenção de espectros de energia.	46
4.6. Programa de configuração dos canais da DT3000.	48
4.7. Programa de controlo do medidor de espessuras.	50
4.8. Programa de controlo e monitorização da temperatura no porta amostras.	51
4.9. Biblioteca VAMAS e exemplo de leitura de um ficheiro VAMAS.	53
4.10. Painel de controlo do Programa AES3.	54
4.11. Definição das das opções de aquisição dos espectros.	55

4.12. Painel de controlo do programa para a calibração da escala de energia.	56
4.13. Painel do controlo do programa IMAGEM2B.	57
4.14. Posicionamento da amostra sob a região de análise.	58
4.15. Painel de controlo do programa de <i>depth profiling</i>	60
4.16. Dados disponíveis <i>on-line</i>	60
4.17. Esquema de implementação da comunicação entre o Multitécnica e a Internet.	61
5.1. Esquema da colisão do ião com a superfície em LEIS.	64
5.2. Espectro de LEIS do dióxido de titânio.	64
5.3. Determinação de modos de crescimento com LEIS.	65
5.4. Esquema dos processos atómicos no SIMS.	66
5.5. Formação da cratera durante a pulverização da amostra.	67
5.6. Perfil de profundidade dos filmes AlTi e (AlTi)N.	68
5.7. Perfil de profundidade obtido por XPS num filme de (TiAl)N.	72
5.8. Relação entre a probabilidade de emissão Auger e emissão de raios-X.	72
5.9. Análise da amostra de ZnO.	73
5.10. Composição relativa da amostra de ZnO.	74
5.11. Comparação dos sinais de oxigénio e zinco na amostra de ZnO.	74
5.12. Pulverização de um filme de prata numa amostra de ouro.	74
5.13. Escrita com o feixe de iões.	75
5.14. Relação da posição do limiar de emissão com a função de trabalho.	77
5.15. Determinação da variação da função de trabalho.	78
5.16. Imagem da função de trabalho da superfície.	79
5.17. Esquema do modelo Menzel-Gomer-Redhead.	81
5.18. Esquema do modelo Knotek-Feibelman.	82
5.19. Espectro de energia de iões emitidos por ESD.	83
5.20. Espectro de massa de ESD.	83
5.21. Seguimento da hidroxilação do TiO ₂ por ESD.	84
6.1. Mínimo local a cerca de 50% da monocamada.	86
6.2. Evolução dos sinais de LEIS do substrato e do filme em função do filme depositado.	87

6.3.	Normalização das áreas dos picos de LEIS.	88
6.4.	Variação da função de trabalho com a deposição de prata.	88
6.5.	Reconstrução da superfície (111) do ouro.	89
6.6.	Atenuação dos electrões ao longo de um filme.	90
6.7.	Intensidades de pico no XPS para diferentes morfologias.	91
6.8.	Modelos de composição em profundidade utilizados no QUASES.	92
6.9.	Comparação de um espectro de referência contra espectros gerados a partir de três modelos de composição.	93
6.10.	Diferenças obtidas na região das colisões inelásticas do duplete 4f do ouro.	94
6.11.	Modelo de ilhas e modelo exponencial testados.	94
6.12.	Imagem de STM da superfície (111) do ouro com 0,25 ML de prata.	96
7.1.	Reoxidação da superfície de TiO ₂ verificada por XPS e por LEIS.	99
7.2.	Seguimento da deposição de prata na superfície de TiO ₂ por a) LEIS e b) AES. As linhas representam a tendência inicial.	100
7.3.	Influência da taxa de deposição no tamanho dos agregados.	102
7.4.	Intensidades relativas do sinal da prata depositada e do substrato.	103
7.5.	Variação da posição dos picos da prata ao longo da deposição.	103
7.6.	Resultados de LEIS e XPS obtidos durante o ensaio de <i>annealing</i>	104
7.7.	Efeito do feixe de iões na amostra seguido por LEIS e XPS.	105
8.1.	Distribuições da emissão de electrões secundários em função da quantidade de material depositado.	111
8.2.	Efeito da temperatura do substrato na variação da função de trabalho. . .	112
8.3.	Variação da função de trabalho em função da temperatura de aquecimento da superfície.	113
8.4.	Conjunto completo das distribuições de electrões secundários obtidas a 100 K.	115
8.5.	Comparação da variação da função de trabalho para a deposição de prata e ouro no TiO ₂ (temperatura ambiente).	116
9.1.	Variação da posição do limiar de emissão em função da temperatura e do tempo.	120

9.2. Esquema do enfraquecimento do dipolo de superfície devida à acção de OH e H ₂ O.	122
9.3. Espectros de emissão secundária e posição do limiar da emissão durante a absorção de água.	124
9.4. Variação da função de trabalho da amostra quando exposta a várias pressões parciais de água.	125
9.5. Efeito da introdução de oxigénio na função de trabalho.	126
9.6. Resultados de XPS na região do pico 1s do oxigénio durante a adsorção de água.	126
9.7. Resultados de LEIS na região do pico 1s do oxigénio durante a adsorção de água.	127

Introdução

Em 1974, com a saída da linha de produção do primeiro carro equipado com um conversor catalítico (platina-ródio), iniciou-se uma nova etapa para indústria automóvel. Nas décadas que se seguiram estes dispositivos foram responsáveis por melhorias da qualidade do ar e pelo desenvolvimento da indústria dos metais do grupo da platina (platina, paládio, ródio, etc.) colectivamente designados por PGM — *Platinum Group Metals*, figura 1.1.

Os principais poluentes resultantes das emissões automóveis são: hidrocarbonetos (HC) ou compostos orgânicos voláteis (VOCs) formados pela combustão incompleta do combustível que abrangem uma larga gama de compostos orgânicos; monóxido de carbono (CO); e óxidos de azoto (NO_x). Os limites para a emissão destas substâncias são previstos pela legislação sendo o objectivo dos catalisadores manter os valores das emissões dentro dos limites legislados.

A maioria dos carros modernos é equipada com catalisadores de três vias. O termo "três vias" refere-se aos três grupos de substâncias em que estes catalisadores actuam - CO, VOCs e moléculas de NO_x . O dispositivo a que se chama catalisador é na realidade composto por dois tipos diferentes de catalisadores: um de redução e outro de oxidação. As tarefas que executam são: redução dos óxidos de nitrogénio em azoto e oxigénio molecular — equação 1.1; oxidação do monóxido de carbono em dióxido de carbono — equação 1.2; oxidação dos hidrocarbonetos em dióxido de carbono e água — equação 1.3.



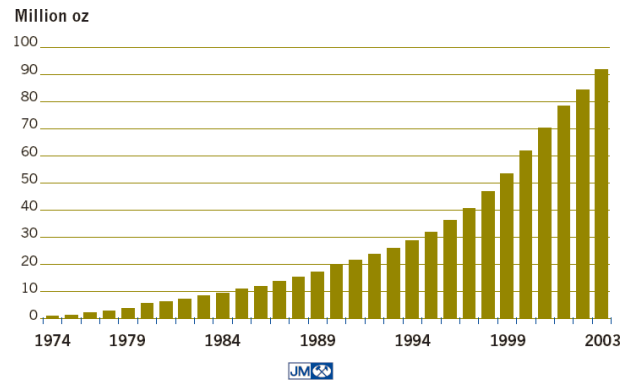
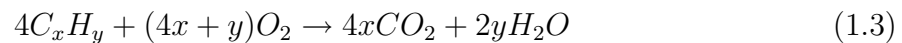


Figura 1.1: Acumulado de compras de PGM por parte da indústria automóvel.
Fonte: Platinum Today.



No arranque do motor, os gases emitidos aquecem gradualmente o catalisador até que este esteja suficientemente quente para iniciar a sua actividade catalítica. Cerca de 80% da poluição causada por automóveis a gasolina acontece após o arranque a frio, visto que os catalisadores convencionais de três vias não funcionam abaixo do 200 °C [1]. Tipicamente a operação do catalisador inicia-se com a oxidação de CO, seguida da oxidação de hidrocarbonetos e finalmente a redução de NO_x. A activação dos catalisadores a baixas temperaturas permanece uma área onde se procura a melhoria do desempenho destes dispositivos.

Apesar dos catalisadores baseados em PGM são muito bem sucedidos, o seu fraco desempenho a baixas temperaturas e factores económicos (são materiais muito pouco abundantes e o mercado onde se transaccionam é muito instável) têm pressionado a indústria a procurar outras soluções.

É conhecida a capacidade catalítica da prata para a oxidação selectiva de metano e para a epoxidação de etileno. Nos últimos anos, os catalisadores à base de prata têm sido extensamente estudados com o propósito da redução de NO_x das emissões automóveis [2–4]. A empresa japonesa Mitsui Mining & Smelting Co., anunciou em 2008 [5], a introdução no mercado de um catalisador em que a platina foi totalmente substituída por partículas

de prata. Na produção de catalisadores o uso deste material reduz os custos com metais preciosos em mais de 90%.

Catalisadores baseados em nano partículas de ouro, suportadas em óxidos metálicos, fornecem uma potencial solução [6]. Ueda e Haruta [7] mostraram que sistemas como Au/NiFe₂O₄ e Au/MnFe₂O₄ promovem a redução catalítica de NO em atmosfera de azoto a temperaturas tão baixas como 100 °C. Waters *et al.* [8] confirmaram a capacidade do sistema Au/Co₃O₄ oxidar metano a 250 °C, sendo este um sistema mais activo que Pd/Al₂O₃.

Uma possibilidade para a resolução do problema do arranque a frio de um motor é a combinação da tecnologia actual com catalisadores baseados em partículas de ouro. Catalisadores com ouro podem também ser usados para oxidações parciais sem solventes, sendo mais ecológicos do que os processos de oxidação baseados em cloro e mais baratos do que os baseados em peróxidos orgânicos.

A complexidade destes catalisadores, bem como as condições de pressão e a temperatura em que operam, fazem com que a investigação dos mecanismos das reacções de catálise seja muito complexa, optando-se normalmente pela utilização de modelos simplificados. O recurso a modelos de catalisadores reais, permite realizar estudos em condições bem definidas e controladas. É possível isolar e investigar fenómenos específicos sem interferências de outros processos a decorrer em simultâneo. O modelo mais simples de um catalisador é uma superfície ordenada de um cristal de um material com propriedades catalíticas. No entanto, as superfícies de metais cristalinos não conseguem reproduzir duas importantes características destes catalisadores: o tamanho finito das partículas metálicas e o efeito do material de suporte. Assim, é necessário recorrer a outro tipo de modelo: o modelo do catalisador suportado, representado no figura 1.2. É constituído por pequenas partículas metálicas suportadas em superfícies planas passíveis de serem caracterizadas como se de uma superfície única se tratasse. O sistema modelo pode ser produzido através do crescimento, ou da deposição, em ultra-alto vácuo, de agregados metálicos num suporte. Por sua vez, para o suporte pode-se recorrer a um cristal de um óxido, ou a um filme fino de um óxido, produzido epitaxialmente a partir de um metal (para detalhes sobre a preparação e caracterização destes modelos consultar a referência [9] e seguintes).

Neste trabalho pretende-se investigar a actividade catalítica de nano partículas de

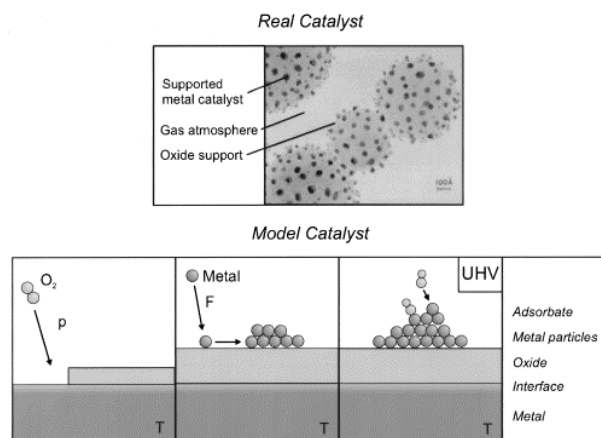


Figura 1.2: Catalisador de partículas metálicas suportadas: real e modelo. T é a temperatura do substrato metálico, p a pressão parcial durante a oxidação do substrato e F o fluxo de metal para a produção dos agregados [10].

metais nobres, como a prata e o ouro, produzidas sobre superfícies de TiO_2 . O principal objectivo é compreender como projectar novos materiais de interesse catalítico. Para esse fim, é necessário conhecer os processos físicos subjacentes ao crescimento das nano partículas (agregados) e da activação das reacções químicas. Apesar de outras superfícies já terem sido estudadas, a superfície (110) do TiO_2 é a mais promissora. Atribuiu-se particular ênfase ao estudo do crescimento dos agregados e à variação da função de trabalho do conjunto metal/superfície em função de parâmetros como o tamanho dos agregados e a energia disponível.

A presente dissertação insere-se nos estudos em desenvolvimento no Grupo de Ciência e Engenharia de Superfícies (GCES), do Centro de Física e Investigação Tecnológica (CeFITec), da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Pretende-se aumentar o conhecimento relativo ao sistema Ag/TiO_2 de forma a compreender como projectar novos materiais de interesse catalítico. Assim, foi necessário conhecer os processos físicos inerentes ao crescimento das nano-partículas e da activação das reacções químicas.

Estrutura da tese

Os trabalhos realizados para esta tese tiveram duas vertentes distintas. Por um lado foram desenvolvidos vários trabalhos de carácter tecnológico, relacionados com a

instrumentação e as técnicas de análise. Por outro, existiu uma vertente puramente de investigação, recorrendo a capacidades de análise implementadas especificamente para esse propósito.

Inicia-se a tese com uma breve introdução onde se apresenta uma perspectiva da catálise e o seu estudo recorrendo a sistemas modelo. No Capítulo 2 descreve-se a superfície do TiO_2 e das questões associadas à produção de agregados.

Nos capítulos seguintes apresenta-se o sistema de análise de superfícies Multitécnica, em particular as modificações introduzidas (Capítulo 3) e os programas de controlo desenvolvidos (capítulo 4). No capítulo 5 são apresentadas as técnicas de análise utilizadas, algumas das quais, desenvolvidas para este trabalho.

Dedicou-se algum tempo ao estudo do crescimento de filmes ultra-finos de prata sobre superfícies de ouro. Este estudo foi motivado pela necessidade de calibrar a medida do fluxo do evaporador de metais. No Capítulo 6 explora-se a técnica de análise de dados de XPS desenvolvida por Tougaard. Esta técnica foi aplicada ao estudo do crescimento de filmes ultra-finos de na superfície (111) do ouro.

Nos capítulos 7 e 8 apresentam-se questões associadas ao crescimento de agregados de prata sobre TiO_2 . Caracteriza-se o crescimento em função da dimensão e da forma dos agregados, sendo o capítulo 8 dedicado ao estudo da função de trabalho da superfície modificada com agregados e ao modo como a geometria destes afecta a função de trabalho.

Por fim, no capítulo 9, devido problemas observados no estudo da função de trabalho durante o arrefecimento da amostra a temperaturas criogénicas, estuda-se a adsorção de hidróxilos na superfície de TiO_2 .

Enquadramento Teórico

Os óxidos metálicos apresentam inúmeras aplicações, podendo-se comportar como materiais condutores, semicondutores, ou isoladores. Heinrich e Cox [11], na obra de referência sobre as superfícies de óxidos metálicos, destacam a importância destes materiais na área da catálise. A maioria dos catalisadores comerciais são compostos por partículas metálicas dispersas num óxido metálico, normalmente em forma de pó, para ter a maior área de superfície possível.

A dispersão de partículas metálicas na superfície de óxidos de metais de transição, sendo o óxido passível de ser reduzido, origina a possibilidade de interações fortes (SMSI — Strong Metal Support Interaction) entre metal e óxido. Estas alteram as propriedades catalíticas do sistema e resultam, em parte, do encapsulamento do metal disperso, que muitas vezes é interpretado como migração da espécie TiO_{2-x} para a superfície do metal. O efeito SMSI tem sido também atribuído a um mecanismo de transferência de carga do suporte para o metal disperso. Haller e Resasco [12] apresentam uma revisão sobre este tema.

Os óxidos de metais podem isoladamente ser catalisadores de várias reacções com interesse comercial. Um desenvolvimento importante no estudo das superfícies de óxidos de metais de transição ocorreu, em 1972, quando Fujishima e Honda [13] apresentaram um estudo da foto-catálise de água em H_2 e O_2 na superfície de dióxido de titânio. Após a publicação deste estudo, o número de publicações relacionadas com o TiO_2 tem aumentado de ano para ano. Diebold [14], no seu artigo de revisão sobre o TiO_2 , apresenta um gráfico da evolução do número de publicações relacionadas com este material, figura 2.1. Em 2000,

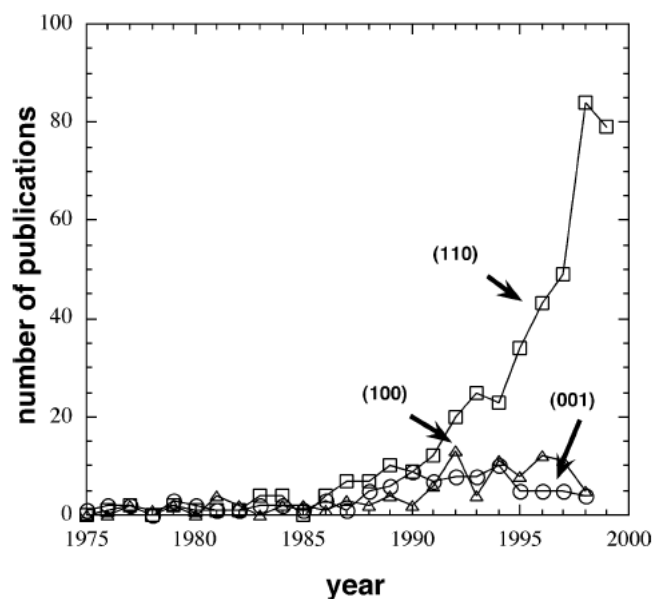


Figura 2.1: Evolução do número anual de publicações sobre TiO_2 [14].

o último ano registado, foram publicados mais de 70 artigos. Em 2008 publicaram-se mais de 200 artigos resultantes de estudos relacionados apenas com a superfície (110) do TiO_2 .

A popularidade da superfície de dióxido de titânio pode ser explicada por este ser um material muito adequado para uso numa variedade de técnicas experimentais, encontrando-se facilmente no mercado cristais com superfícies polidas de alta qualidade. É também um material que se reduz com facilidade, tipicamente por aquecimento, evitando problemas de acumulação de carga. Diebold discute o efeito de “auto-promoção”: por se encontrar bem caracterizado, sobretudo a face (110) que sendo mais estável, é preferida no estudos de novos fenómenos. Assim, o TiO_2 é *de facto* o sistema modelo para os óxidos metálicos.

Dos vários sistemas metal/ TiO_2 , a deposição de metais nobres em óxidos metálicos encontra importantes aplicações no campo da catálise heterogénea. A descoberta por Haruta [15], em 1997, da capacidade de agregados de ouro catalisar a oxidação do CO a baixas temperaturas, tornou o sistema Au/ TiO_2 num dos mais estudados. A capacidade catalítica de superfícies Au/ TiO_2 é discutida por Campbell [16] e nas referências seguintes. Demonstrou-se também que agregados de prata, suportados em TiO_2 , promovem capacidade catalítica da superfície [17–19]. A prata, depositada em superfícies de TiO_2 , agrega-se em pequenas ilhas com dimensões na ordem de alguns nanómetros, dependendo o seu modo de crescimento da temperatura do substrato [20–23]. Estas superfícies nano-

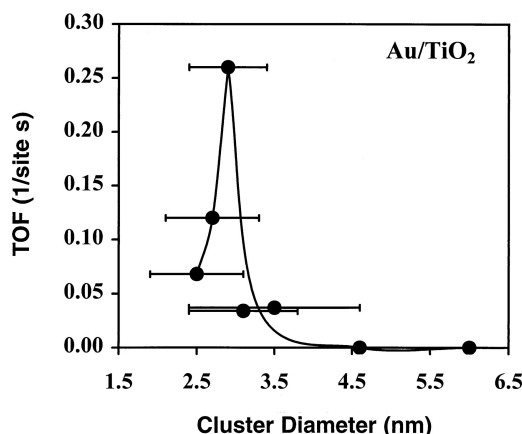


Figura 2.2: Acção catalítica, TOF (turn over frequency), para a oxidação do CO a 300K em função do tamanho médio de agregados de ouro suportados em TiO₂ [25].

estruturadas adquirem novas características, deixando de se comportar como óxido ou como metal. O tamanho dos agregados é um parâmetro essencial para a actividade catalítica da superfície. Vários autores encontraram relações claras entre o número de átomos do agregado e a capacidade da superfície catalisar certas reacções [24–26]. Na figura 2.2 apresenta-se um resultado obtido por Valden *et al.* [25] para a oxidação de CO por agregados de ouro suportados em TiO₂ à temperatura ambiente. Observa-se que o máximo de actividade ocorre para um tamanho de agregado bem definido.

No capítulo 7, explora-se a influência de parâmetros como a taxa de deposição e a temperatura do substrato no modo de crescimento dos agregados de prata na superfície de TiO₂.

2.1 Superfície do TiO₂

A anatase e o rutilo são as formas cristalinas do TiO₂ que encontraram aplicações tecnológicas. Neste trabalho foi utilizada a superfície (110) do TiO₂, a face mais estável do rutilo. A anatase é uma fase meta-estável TiO₂ que se transforma para rutilo, mesmo a baixas temperaturas, sendo a menos estudada.

A superfície (110) não é plana ao nível atómico, figura 2.3. Acima do plano principal encontram-se filas de átomos de oxigénio (*bridging oxygen rows*) localizadas sobre catiões de titânio com coordenação 6. O plano principal contém, entre as filas de oxigénio, igual número de catiões com coordenação 5 e 6.

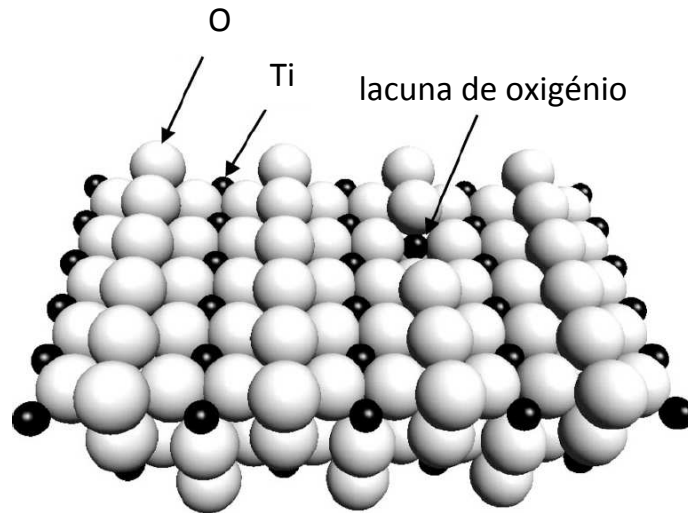


Figura 2.3: Modelo da superfície do TiO₂ onde se destaca o de oxigênio de ligação e o titânio de coordenação 5. Sob a lacuna de oxigênio encontra-se o Ti 6c [28].

Reduz-se facilmente o TiO₂ aquecendo a amostra em vácuo. A redução reflecte-se na mudança da aparência do cristal, inicialmente transparente, para uma cor azul, eventualmente azul escuro. Os defeitos criados por redução da amostra resultam numa dopagem tipo n do cristal e conferem-lhe uma elevada condutividade. A boa condutividade dos cristais de TiO₂ é uma das propriedades responsáveis pela sua escolha para estudos experimentais.

Podem encontrar-se vários tipos de defeitos numa superfície de TiO₂(110). Os defeitos mais estudados são as lacunas de oxigênio [27, 28], que reduzem parcialmente os iões titânio para Ti³⁺ e introduzem estados 0.8 eV abaixo do máximo da banda de condução. Produzem-se lacunas de oxigênio por aquecimento em vácuo, pulverização com iões, bombardeamento com electrões ou irradiação com luz UV [14].

Aquecendo a superfície do TiO₂ em vácuo observam-se reconstruções em condições de oxidação e de redução. Em condições de redução, as reconstruções mais observadas são respectivamente (1×1) e (1×2).

2.2 Crescimento de filmes

Encontram-se na literatura vários artigos de revisão que discutem a interacção e o crescimento de filmes metálicos em superfícies de óxidos, destacando-se os trabalhos de

Campbel [29], Diebold [14] e Fu e Wagner [30].

Tem-se estudado a deposição de uma grande variedade de elementos em superfícies cristalinas de TiO_2 , desde alcalinos a metais nobres. Os modos de crescimento, as interações com o substrato e a estrutura do material depositado sobre o TiO_2 revelam tendências claras ao longo da tabela periódica. A reactividade do material depositado em relação ao oxigénio tem sido apontada como factor para prever o modo de crescimento do filme sobre a superfície. Em geral, para metais com grande reactividade em relação ao oxigénio, que interagem fortemente com o substrato, é esperado que o metal “molhe” a superfície e se forme uma monocamada. Metais menos reactivos com o oxigénio aglomeram em agregados tridimensionais que mostram uma fraca interação com o substrato. Este tipo de considerações termodinâmicas sobre o crescimento de filmes em óxidos foi discutido por Campbel [29] e, especificamente para metais em TiO_2 , por Hu *et al.* [31].

O crescimento de filmes é geralmente classificado em três tipos: Frank-van der Merwe (FM), Volmer-Weber (VW), e Stranski-Krastanov (SK) representados figura 2.4. No crescimento Frank-van der Merwe, ou camada-por-camada, o filme molha completamente o substrato, formando-se uma nova camada ao ser completada a anterior. No crescimento Volmer-Weber, também designado por crescimento 3D, ocorre a nucleação de pequenos agregados, ou ilhas, directamente sobre a superfície do substrato. No crescimento designado por Stranski-Krastanov existe uma combinação entre estes dois, em que, primeiro forma-se uma ou duas monocamadas atómicas com crescimento 2D seguido de um crescimento 3D.

O modo de crescimento em condições de equilíbrio é determinado pelo balanço energético entre a energia livre da interface metal-óxido, $\gamma_{\text{metal}/\text{óxido}}$, e a diferença entre energia livre da superfície do metal limpo em vácuo, γ_{metal} , e o óxido limpo, $\gamma_{\text{óxido}}$:

$$\Delta\gamma = \gamma_{\text{metal}/\text{óxido}} + \gamma_{\text{metal}} - \gamma_{\text{óxido}}. \quad (2.1)$$

Se $\Delta\gamma > 0$, formam-se ilhas 3D. Caso contrário o filme deverá molhar a superfície ocorrendo crescimento 2D. O crescimento SK é um modo intermédio, onde o balanço de energias muda de sinal ao chegar a uma cobertura crítica provocando uma transição de crescimento 2D para 3D.

A evaporação em ultra-alto vácuo é o método mais utilizado para depositar metais em

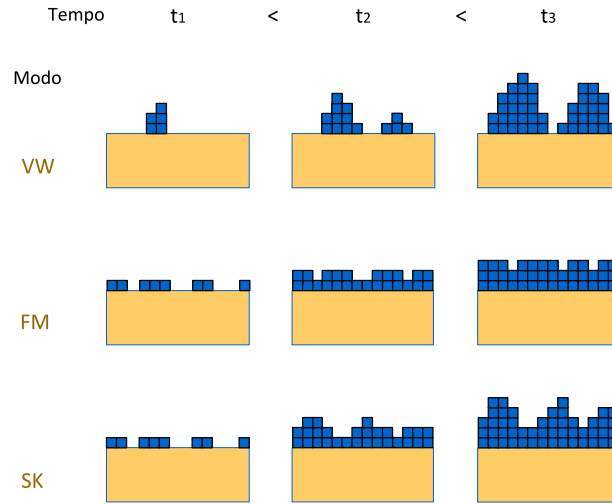


Figura 2.4: Principais modos de nucleação e crescimento de um filme sobre o substrato: Frank-van der Merwe (FM), Volmer-Weber (VW), e Stranski-Krastanov (SK).

superfícies de óxidos. Durante a evaporação de um metal sobre um material de suporte podem ocorrer vários processos atômicos na superfície deste. Na figura 2.5 apresenta-se um diagrama dos processos atômicos elementares, e das correspondentes energias características para átomos metálicos em superfícies de óxidos [30, 32, 33].

Ao chegar a uma superfície, um átomo pode aí permanecer durante um certo período de tempo antes de retornar ao vácuo. Este período é conhecido como tempo de residência τ_a . O tempo de residência é determinado pela energia de adsorção E_a ,

$$\tau_a^{-1} = v_a \exp(-E_a/kT), \quad (2.2)$$

onde v_a é a frequência atômica de vibração. Espera-se que temperaturas mais elevadas induzam a re-evaporação (dessorção) de alguns dos átomos depositados na superfície, resultando em tempos de residência mais curtos. À temperatura ambiente, para muitos dos óxidos de metais de transição, como o TiO_2 , o factor de adesão é ~ 1 [10, 14], indicando que a esta temperatura não há energia suficiente para levar à dessorção de partículas da superfície.

Os átomos adsorvidos podem movimentar-se sobre a superfície. Este processo de difusão depende da energia de activação de difusão, E_d . Um átomo ao difundir pode ficar retido em defeitos da superfície (degraus, lacunas, terraços, etc.), formando um centro de nucleação para o crescimento posterior. Este processo é conhecido por nucleação

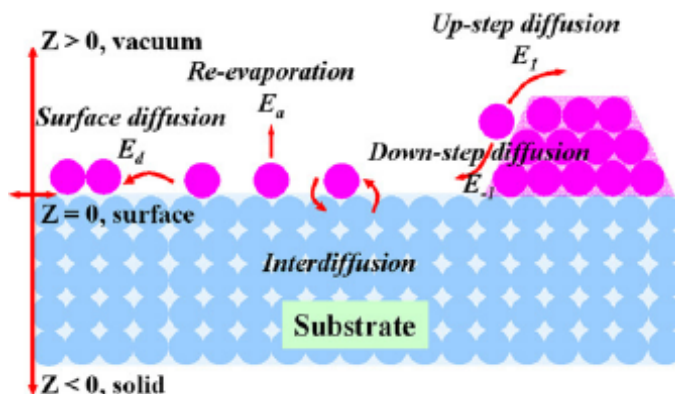


Figura 2.5: Esquema de alguns processos elementares da difusão de átomos envolvidos na formação de agregados numa superfície [30].

heterogénea. Na nucleação homogénea, um centro de nucleação é formado pela agregação de vários átomos ($n > 1$) em pontos da superfície sem defeito. Estes centros de nucleação necessitam de um número mínimo de átomos para garantir a sua estabilidade. Ao agregar átomos adicionais estes núcleos crescem, no entanto, aqueles que não tenham um número mínimo de átomos, poderão desagregar-se.

Ao atingir-se uma certa densidade de núcleos, a fase de nucleação termina, e a deposição adicional de metal leva ao crescimento das ilhas. Prosseguindo a deposição de metal origina-se o coalescimento das ilhas (aquecendo o substrato também pode levar à coalescência) e finalmente a formação de um filme contínuo. Durante o crescimento e coalescência, poderá existir difusão entre a ilha e o substrato. O processo de difusão de átomos da ilha para o substrato tem o nome *down-step diffusion*, enquanto a difusão do substrato para a ilha tem o nome *up-step diffusion*. Estes processos necessitam de uma energia mínima de activação, respectivamente, E_{-1} e E_1 . Na figura 2.5 esquematizam-se os vários processos envolvidos na difusão de átomos sobre a superfície.

As energias indicadas na figura 2.5 são características de cada sistema metal/óxido, dependendo da interacção entre metal e óxido. Por exemplo, de uma interacção metal-óxido forte resultam elevadas energias de activação E_a , E_d , e E_1 . Assim, espera-se um factor de adesão elevado, nucleação homogénea e crescimento camada-por-camada. Estudos das fases iniciais da deposição de metais podem permitir a determinação destas energias e a compreensão da magnitude da interacção.

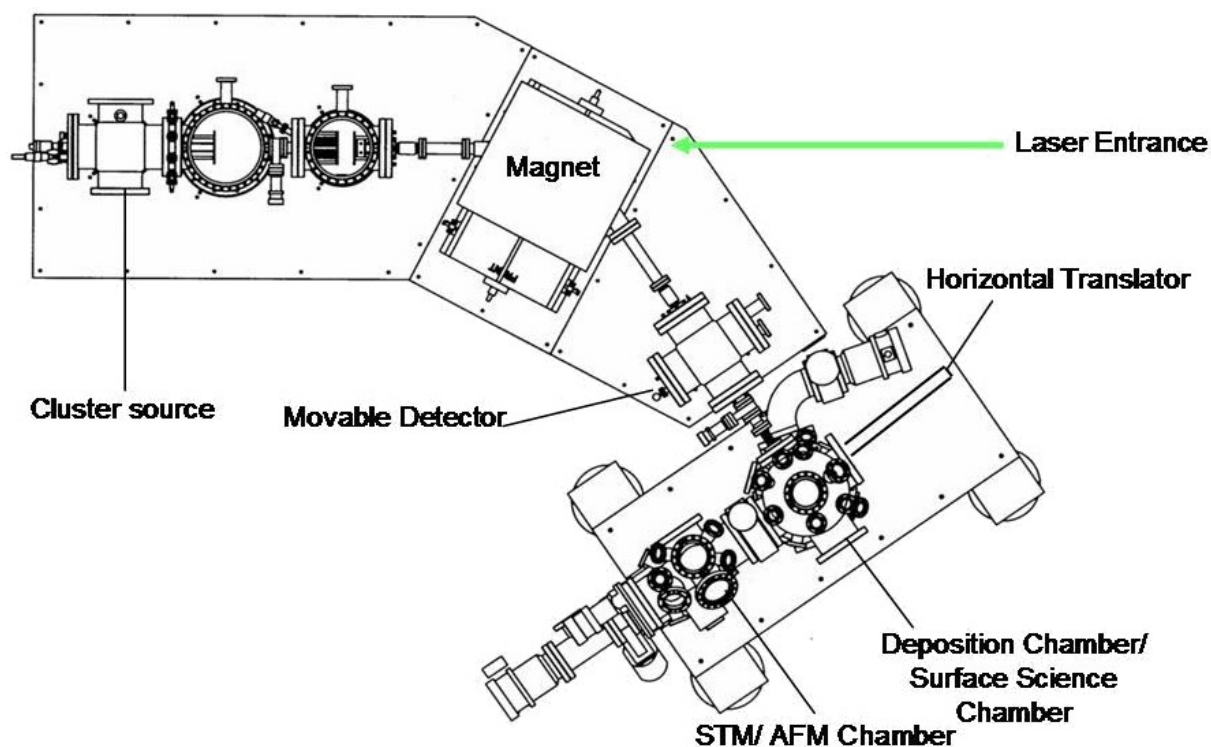


Figura 2.6: Esquema do sistema de deposição de agregados usado no grupo de S.K. Buratto [38].

2.3 Deposição de agregados

Um método muito elegante de depositar agregados em superfícies de óxidos recorre às técnicas de feixes moleculares. Este método, tem sido utilizado com sucesso por alguns grupos [34–37] que pretendem criar modelos de catalisadores com agregados metálicos de tamanho bem definido. O número de átomos de um agregado suportado num óxido metálico parece ser um parâmetro determinante para a existência de actividade catalítica.

O processo começa com a produção de um feixe de agregados utilizando a técnicas como a ablação laser, a pulverização iónica ou mesmo a evaporação térmica. O feixe de agregados é conduzido através de um sistema de quadrupolos e lentes electrostáticas, onde são seleccionados em massa e em energia. Os agregados são então depositados com baixa energia cinética (*softlanding*) na superfície do óxido em condições de ultra-alto vácuo. A redução da energia cinética do agregado evita a sua fragmentação no embate com a superfície. Este método permite a produção de agregados suportados em óxidos com uma dispersão de tamanhos muito reduzida.

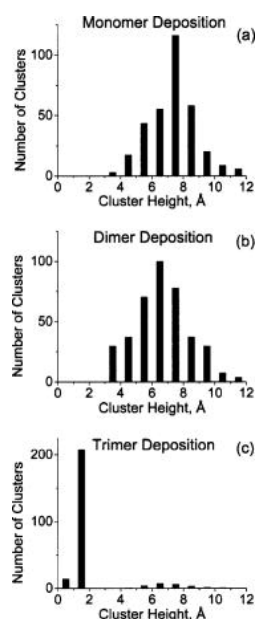


Figura 2.7: Distribuição dos tamanhos dos agregados na superfície quando se depositam agregados com um, dois e três átomos de prata [37].

Recorrendo ao equipamento da figura 2.6, o grupo de S.K. Buratto apresentou um estudo, de deposição de agregados de prata em superfícies de TiO_2 [37], onde se demonstra que a distribuição final do tamanho dos agregados na superfície depende fortemente do número de átomos do agregado depositado. Um dos resultados deste estudo, apresentado na figura 2.7, permite concluir que os monómeros e dímeros apresentam uma mobilidade elevada na superfície, nucleando principalmente nos degraus da superfície. Os trímeros apresentam mobilidade muito limitada e permanecem nessa forma, nucleando predominantemente em terraços.

Num estudo por Judai *et al.* [36], foi analisada a capacidade de agregados de paládio, suportados numa superfície de óxido de magnésio, promoverem a oxidação de CO através de NO. Determinou-se que só apresentam actividade catalítica os agregados compostos por 5 ou mais átomos.

2.4 Função de trabalho

A deposição de agregados metálicos (*filmes metálicos ultra-finos*) representa um modo importante de ajustar as propriedades electrónicas [14, 29, 39] da superfície do TiO_2 . Uma das propriedades fundamentais de uma superfície é a função de trabalho. Esta propriedade,

devido aos processos de troca de carga envolvidos nos mecanismos de reacção, é um parâmetro importante no estudo de superfícies com propriedades catalíticas [40, 41].

A função de trabalho de uma superfície é definida, de acordo com Heinrich e Cox [11], como a energia mínima necessária para levar um electrão, a partir do nível de Fermi, para um ponto além do qual o seu potencial já não se altera ao ser afastado da superfície. Para óxidos metálicos, a função de trabalho é extremamente sensível às condições da superfície. Diferenças entre tipos de terminação da superfície, reconstruções, densidades de defeitos, quantidades residuais de materiais adsorvidos e mesmo impurezas abaixo da superfície podem originar alterações significativas no valor final da função de trabalho [42]. Por exemplo, de acordo com Onda *et al.* [28], um valor elevado de função de trabalho no TiO_2 correlaciona-se com um valor baixo de densidade de defeitos. No entanto, o valor absoluto da função de trabalho, por depender de múltiplos factores e sendo de difícil reprodução, pode ser considerado como tendo pouca importância [11].

Os electrões, para deixarem uma superfície, têm de ultrapassar uma combinação de potenciais electrostáticos, entre os quais, o potencial de superfície que desempenha um papel fundamental para o valor final da função de trabalho. O potencial de superfície é criado por electrões em que, apesar de se encontrarem ligados aos átomos da superfície, a amplitude das suas funções de onda tem um valor não nulo no exterior do sólido. A carga negativa destes electrões nas imediações da superfície é compensada pela carga global positiva que permanece no sólido. Esta distribuição de cargas está na origem do dipolo de superfície. No dipolo de superfície encontra-se a explicação para a grande sensibilidade da função de trabalho às condições da superfície, por exemplo, as diferentes faces de um cristal apresentam diferentes valores de função de trabalho [43]. Esta característica foi verificada recentemente para o TiO_2 [44], encontrando-se uma diferença de 0.07 eV entre as faces (100) e (110).

Estão publicados os seguintes valores para a função de trabalho do $\text{TiO}_2(110)$: Imanishi *et al.* 4.2 eV (SAM) [44]; Schierbaum *et al.* 5.2 eV (STM) [45]; Onishi *et al.* 5.3 eV (UPS) [46]; Chung *et al.* 5.5 eV (UPS) [47]. Recentemente, mediu-se por espectroscopia de dois fótons a função de trabalho das superfícies de $\text{TiO}_2(110)$ com diferentes preparações [28]: quase perfeita, irradiada por electrões, pulverizada por iões, e reduzida em vácuo. O estudo indicou valores entre 5.5 e 5.8 eV para a superfície quase perfeita. Esta distribuição de

valores foi atribuída a incertezas no procedimento de preparação das superfícies, pois a incerteza experimental associada à medida é muito menor que a variação observada da função de trabalho. Para a superfície reduzida em vácuo, para a superfície pulverizada com Ar^+ e para a superfície irradiada com electrões obtiveram-se respectivamente os valores 4.8 eV, 4.4 eV e 5.2 eV. Para o valor surpreendentemente baixo obtido por Imanishi contribuem dois motivos: a superfície foi pré-tratada com HF e reduzida em vácuo a 600 °C; a técnica utilizada recorre à análise da emissão estimulada por um feixe primário de electrões que introduz defeitos na superfície.

Prevê-se que as dimensões e a estrutura dos agregados influenciem profundamente a definição da função de trabalho da superfície. No capítulo 8 descrevem-se as alterações induzidas pela deposição de prata na função de trabalho da superfície do TiO_2 , comparando os resultados obtidos a diferentes temperaturas da amostra. Verifica-se também a possibilidade de alterar a estrutura dos agregados 2D para estruturas 3D através do aquecimento da superfície e conseqüente alteração da função de trabalho.

Actualização do sistema Multitécnica

O sistema de análise de superfícies utilizado neste trabalho é designado por Multitécnica. O seu nome deve-se ao facto de permitir realizar várias técnicas de análise e estar equipado com uma grande variedade de instrumentação científica. O Multitécnica é um sistema em evolução constante, que teve várias alterações até atingir a sua forma actual. Estas alterações foram sendo motivadas por factores como a disponibilidade, ou avaria, de componentes ou pela reconfiguração do sistema para uma medida específica. No seu conjunto, estas modificações têm permitido melhorar e ampliar as capacidades científicas do sistema.

A análise de superfícies recorre à interacção de feixes de partículas com a superfície. Dessa interacção resulta a estimulação de emissão secundária ou a reflexão do feixe primário (*backscattering*). Da análise das características da emissão secundária, ou da parte reflectida do feixe primário, é possível caracterizar uma superfície. Entre a instrumentação instalada, destacam-se as fontes de partículas — electrões, iões e raios-X — bem como os principais detectores — o analisador de energias e o quadrupolo. Conjugando estes instrumentos é possível realizar técnicas como a espectroscopia de electrões, espectroscopia por dispersão de iões ou ainda a espectroscopia de massa de iões secundários. Estas, e outras técnicas, foram exploradas nesta dissertação e serão descritas no capítulo 5.

Neste capítulo começa-se por apresentar brevemente o sistema Multitécnica. Em seguida descrevem-se as modificações feitas ao sistema de aquisição de dados que melhoraram, e simplificaram, o uso do analisador de energias. Depois são apresentados os evaporadores de metais que foram utilizados e o porta amostras desenvolvido. Este capítulo finaliza

com a descrição dos procedimentos de calibração dos evaporadores e com a caracterização do perfil do feixe de iões.

O alargamento das capacidades do Multitécnica foi também permitido pelo desenvolvimento de novo *software* de controlo e aquisição de dados, que será descrito no capítulo 4.

3.1 Sobre o Multitécnica

O sistema de análise de superfícies Multitécnica, apresentado na figura 3.1, foi projectado para estudos de interacção ião-superfície. As principais técnicas de análise disponíveis neste aparelho são espectroscopia de foto-electrões de raios-X (XPS), espectroscopia de dispersão de iões (LEIS), espectroscopia de electrões Auger (AES) e espectrometria de massa de iões secundários (SIMS). Adicionalmente é possível fazer estudos de emissão estimulada por electrões (ESD) e obter medidas da função de trabalho da superfície. Através do controlo por computador da deflexão do feixe de iões e do feixe de electrões é também possível realizar SIMS e AES em modo imagem, bem como obter o mapeamento da função de trabalho da superfície.

Após o evacuamento da câmara de análise pode-se atingir uma pressão base na ordem de 10^{-10} mbar. O sistema de bombeamento combina três bombas de ultra-alto vácuo: uma bomba iónica (220 l.s^{-1}), uma bomba criogénica (1800 l.s^{-1}) e uma bomba de sublimação de titânio. Isolada da câmara principal por uma válvula de gaveta encontra-se uma câmara para introdução rápida de amostras. Esta câmara auxiliar é bombeada por uma bomba turbo-molecular, apoiada por uma bomba de diafragma. O bombeamento inicial da câmara principal é também levado a cabo por este sistema.

Uma descrição mais detalhada do sistema Multitécnica poderá ser encontrada nas referências [48, 49].

3.2 Sistema de aquisição de dados

Para responder ao avanço da tecnologia, e dos sistemas informáticos, foi necessário modificar o sistema de aquisição de dados do Multitécnica. Em particular, as placas

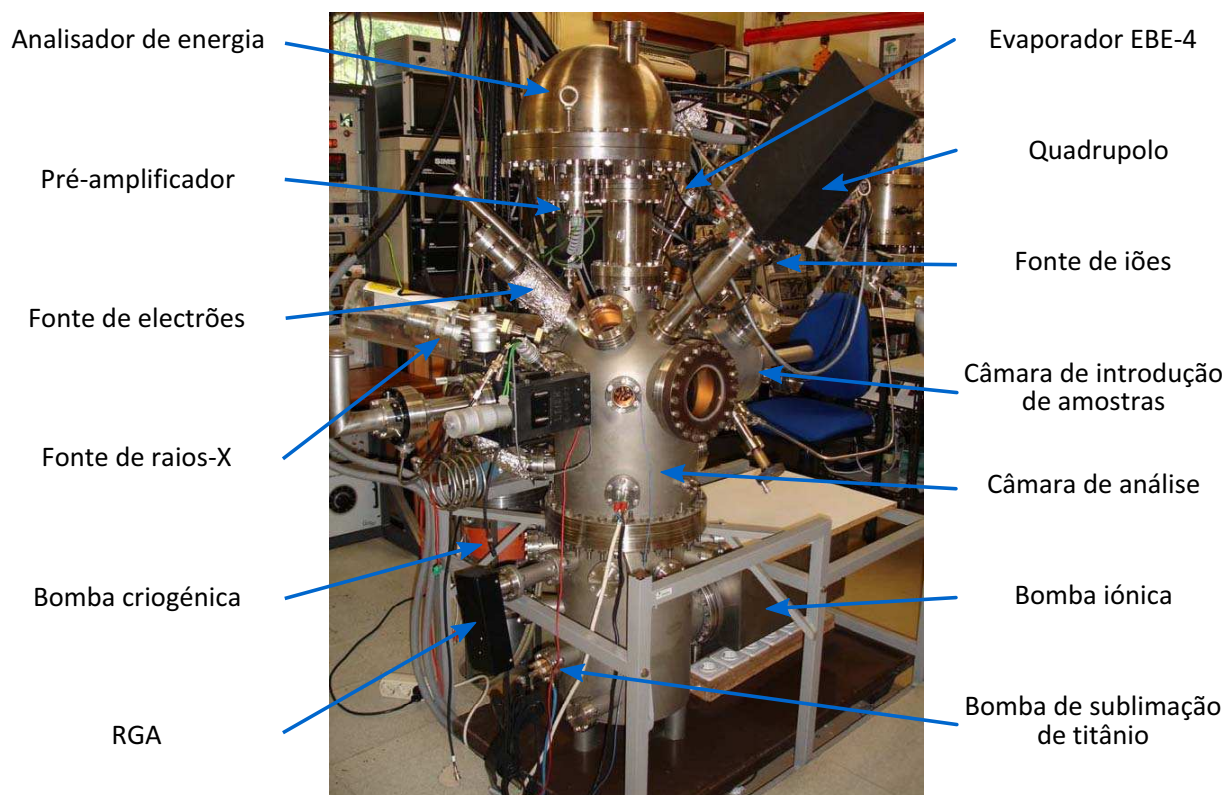


Figura 3.1: Fotografia do sistema de análise de superfícies Multitécnica.

de interface entre o computador e a instrumentação ficaram desactualizadas, à medida que as tecnologias em que se baseiam ficaram obsoletas. O passar do tempo aumenta a probabilidade de avaria, quer por parte do computador, quer por parte das placas de controlo. Se não houver possibilidade de substituir estes componentes, corre-se o risco de todo o sistema ficar imobilizado. No caso do Multitécnica, as placas de *interface* comunicavam com o computador através de um barramento (*bus*) ISA. O barramento ISA foi introduzido pela IBM em 1981 e ficou obsoleto no fim do século XX. Na especificação PC 97, um guia de especificações para o desenho de computadores publicado pela Microsoft e Intel, é desaconselhada a utilização do barramento ISA para os computadores construídos a partir de 1997¹. Assim, todo o sistema de análise de superfícies ficou dependente de um computador obsoleto e, como tal, de difícil substituição.

Para obviar este problema optou-se por uma solução em duas fases. Na primeira fase, continuou-se a utilizar o computador e as placas existentes, mas desenvolveram-se novos programas de controlo e aquisição, tendo o cuidado de possibilitar a independência entre

¹PC System Design Guide, <http://www.microsoft.com/whdc/archive/pcguides.msp>

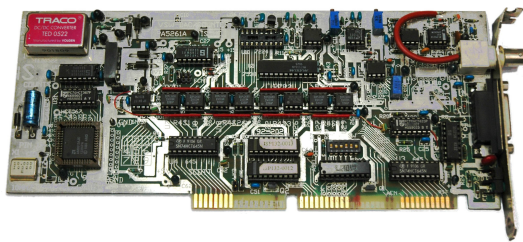


Figura 3.2: A placa VSW PA5216 permite a contagem do número de partículas detectadas e a sintonização do analisador numa dada energia. Fornece ainda a tensão de alimentação ao pré-amplificador.

software e placas de aquisição. Este software implementa um nível de abstracção para o *hardware* (HAL — Hardware Abstraction Layer). Na segunda fase, tendo assegurada a independência de *hardware* específico substituíram-se os componentes obsoletos. O analisador de energia e as unidades de deflexão de feixes estavam dependentes de placas ISA que foram substituídas por placas PCI. Existem tecnologias sucessoras do PCI, mas prevê-se que este barramento tenha uma longevidade pelo menos tão extensa como o anterior barramento ISA.

3.2.1 Placa VSW PA5216

O controlo por computador do analisador de energias é possibilitado através de uma placa de interface especializada, modelo VSW PA5216 — figura 3.2. Esta placa permite ao computador sintonizar, remotamente, o analisador numa dada energia e fazer a contagem do número de partículas detectadas. Para fazer a contagem de impulsos no sinal, a placa recorre a dois circuitos integrados: o AM9513AJC da AMD, que contém 5 contadores independentes de 16 bit, e o 74F191 que é um contador de 4 bit .

No ano de 2003, o sistema para aquisição de um espectro de energia podia ser representado pelo diagrama da figura 3.3 a). Neste diagrama observa-se que o computador controla o analisador de energia através da placa VSW e recebe o sinal do analisador por intermédio de um *ratemeter* e um ADC. Este caminho de aquisição de dados é altamente ineficiente pois começa com um sinal digital (na saída do pré-amplificador ligado ao analisador de energia — não representado na figura), que é transformado num sinal analógico, por intermédio do *ratemeter*, e novamente digitalizado pelo ADC antes de chegar ao computador.

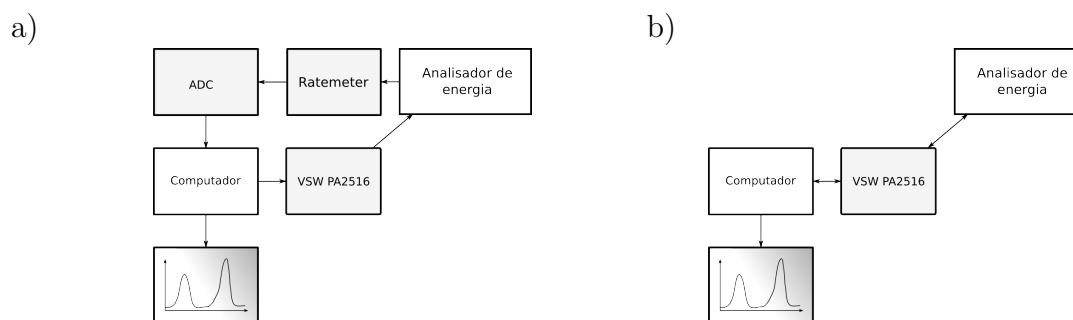


Figura 3.3: Em a) o sinal proveniente do analisador passa por desnecessárias conversões digital-analógico-digital. Com a correcta programação da comunicação com a placa VSW passou a utilizar-se a seqüência descrita em b).

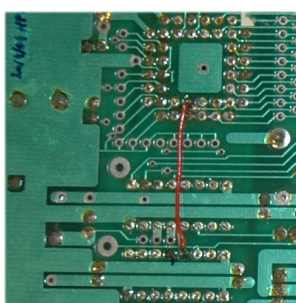
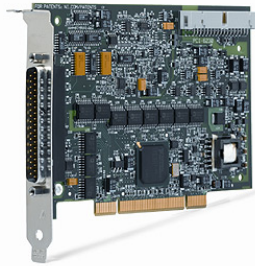


Figura 3.4: Correção do erro de projecto da placa VSW. Foi cortada uma pista (não visível na imagem) e feita uma nova ligação para encadear correctamente os dois contadores da placa.

A utilização de equipamento adicional resulta do não aproveitamento de todas as capacidades da placa VSW, quando o actual *software* do Multitécnica foi desenvolvido. Ao explorar detalhadamente a placa VSW, foi possível programar o contador integrado para receber o sinal do analisador. Assim, o sistema de aquisição de dados foi actualizado conforme o representado na figura 3.3b). Esta configuração permitiu melhorar a qualidade do sinal adquirido, deixando de haver conversões intermédias.

A análise do funcionamento da placa permitiu ainda descobrir um erro no desenho do seu circuito electrónico. A entrada do contador principal estava ligada ao pino de saída do bit mais significativo do contador de 4 bit, quando deveria estar ligada ao pino *terminal count*. Esta problema foi rectificado cortando uma pista do circuito e criando uma nova ligação entre os dois pinos correctos — figura 3.4.

No entanto, por recorrer ao *interface* ISA, a placa VSW foi identificada como um possível problema para o futuro. Assim, foi decidida a substituição desta placa por uma



Sub-sistema	Canal	Aplicação
DAC	AO 0	kinetic energy
DAC	AO 1	e-gun xx
DAC	AO 2	e-gun yy
DAC	AO 3	-
COUNTER	CTR 0	gate signal
COUNTER	CTR 1	timmed counter
ADC	AI 0	image signal

Figura 3.5: Placa de aquisição NI PCI-6230.

placa de aquisição de dados genérica com um barramento PCI.

3.2.2 Placa NI PCI-6230

Para substituir a placa VSW PA5216 foi escolhida a placa NI PCI-6230 da National Instruments, figura 3.5. Eliminou-se assim a dependência de interfaces ISA, o que permite maior liberdade na actualização do computador de controlo do Multitécnica. Esta placa dispõe de quatro saídas analógicas (DAC) de 16bit, face à DAC de 14 bit da PA52156. Devido ao maior número de canais de entrada e saída, a nova placa possibilita maior flexibilidade nas opções de controlo e aquisição. Graças aos seus dois contadores internos de 32bit e a um *clock* interno de 80MHz, é possível controlar, por *hardware*, os *timings* do processo de aquisição. Tipicamente o primeiro contador é configurado de modo a fornecer o sinal de *gate* para o segundo contador. Esta configuração permite fazer a contagem de eventos num intervalo de tempo controlado por *hardware*.

A saída analógica AO 0 foi reservada para o controlo do analisador de energia. Este canal controla a energia de passe do analisador através de um sinal de 0 a 10 V, sendo agora o único parâmetro controlado remotamente.

Os canais AO 1 e AO 2 estão reservados para o controlo da deflexão do feixe de electrões.



Sub-sistema	Canal	Aplicação
DAC	0	ion gun xx
DAC	1	ion gun yy
COUNTER	0	-
ADC	0	image signal
DI	0	beam blanking

Figura 3.6: Placa de aquisição Data Translation DT3000.

Quando utilizados em conjunto com uma entrada analógica da mesma placa, é possível obter imagens usando, por exemplo, a medida da corrente de electrões secundários como sinal de vídeo. A velocidade de aquisição é limitada pelos canais de entrada, que estão certificados para 250 kS/s (quilo amostras / segundo), sendo possível adquirir uma imagem de 100×100 pixels a uma frequência de 5 Hz.

3.2.3 Placa DT3000

A DT3000 é uma placa de aquisição de dados com barramento PCI da Data Translation, apresentada na figura 3.6. Esta placa tem duas saídas analógicas de 12 bit com velocidade máxima de 200 kS/s, 16 entradas analógicas (8 se forem configuradas em modo diferencial) com 12 bit de resolução e uma taxa de amostragem de 330 kS/s. Dispõe ainda de 8 linhas de entrada e saída digitais.

Devido à baixa resolução dos canais de saída, estes não são passíveis de serem utilizados com o analisador de energia. Admitindo a operação do analisador de energia numa janela de 1000 eV, os 12 bit do canal de controlo permitiriam 4096 passos que corresponderia a um passo de ~ 250 meV.

Na sua configuração habitual, as duas DAC de saída são utilizadas no controlo da deflexão no feixe de iões, onde a baixa resolução do canal não é um factor muito determinante.



	Protocolo	Porta	Instrumento
P1	RS-485	COM3	Controlador Temperatura
P2	RS-232	COM4	SIMS
P3	RS-232	COM5	RGA
P4	RS-232	COM6	—

Figura 3.7: Placa de comunicações Advantech PCI-1612 e tabela de configurações das portas.

Para a obtenção de imagem recorre-se a uma entrada analógica para o sinal de vídeo. As fontes de sinal de vídeo mais utilizadas são a amostragem da corrente induzida pelo feixe na amostra ou a corrente de electrões secundários. Existe adicionalmente uma linha digital para activar a supressão do feixe de iões — *beam blanking*.

O contador interno desta placa não é utilizado.

3.2.4 Portas série

Uma grande variedade de instrumentos recorre ainda a portas de comunicação série RS-232 para *interface* com o computador de controlo. Na instrumentação do Multitécnica existe adicionalmente um controlador de temperatura que recorre ao protocolo industrial RS-485. Para a comunicação com estes instrumentos usaram-se as portas série do computador e uma placa Advantech PCI-1612, apresentada na figura 3.7. Esta placa adiciona quatro portas configuráveis de forma independente com os protocolos RS-232/422/485. As quatro portas de comunicação foram registadas no sistema de a COM3 a COM6.

Instrumentos série: Quadrupolo Hiden (SIMS), quadrupolo Spectramass (RGA), controlador da balança de quartzo Sycon, unidade de medida de pressão AML, unidade de medida de pressão Wenzel, controlador de temperatura Omron.

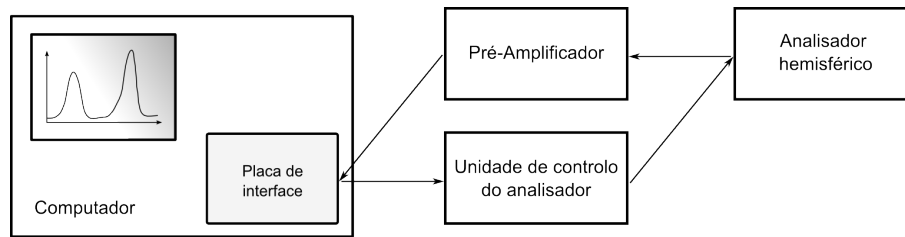


Figura 3.8: Esquema de ligações do analisador de energia ao sistema de controlo e aquisição.

3.3 Analisador de energia

O analisador de energia do Multitécnica é um analisador hemisférico (HCA — Hemispherical Concentric Analyser) de 10 centímetros de raio. Este analisador permite trabalhar com iões e com electrões. Tem disponíveis os modos de transmissão: energia constante (FAT — Fixed Analyser Transmission) e factor de atraso constante (FRR — Fixed Retarding Ratio) que, em combinação com as fendas de entrada e saída, *slits*, definem a sua resolução em energia. As partículas são focadas através de uma coluna óptica de vários elementos e colectadas num detector tipo *channeltron*. Na figura 3.8 apresenta-se um esquema das ligações do sistema de controlo ao analisador de energia. Resumidamente, o *channeltron* do analisador está ligado a um pré-amplificador que, por sua vez, liga ao computador através do contador da placa de interface. O computador selecciona a energia a ser analisada através de uma saída analógica da placa de aquisição, que está ligada à unidade de controlo do analisador. Por sua vez a unidade de controlo aplica todos os potenciais necessários para ajustar os campos electrostáticos no analisador e seleccionar as partículas com a energia cinética pretendida.

A electrónica do analisador de energia tem cerca de 15 anos e demonstra claros sinais de fadiga. Assim, foi iniciado o desenvolvimento de um projecto com o objectivo de substituir a unidade de controlo do analisador. Para este efeito, mapeou-se a resposta da unidade em função da energia seleccionada, para os vários modos de funcionamento do analisador. Com esta informação, torna-se possível construir uma nova unidade de controlo, recorrendo a módulos genéricos de alta tensão. No entanto, este trabalho não foi concluído.

3.4 Evaporador de prata

Na sua versão original, o evaporador de metais do Multitécnica encontrava-se montado num plano tangencial à superfície da amostra. Entre cada medição tornava-se necessário rodar o manipulador 90° , para alinhar o eixo da amostra com o evaporador, o que implicava o desalinhamento da amostra em relação aos instrumentos de análise. Esta rotação levava também à perda de azoto líquido pelo reservatório frio do porta amostras. Outra dificuldade prendia-se com a inexistência de um anteparo (*shutter*) para definir claramente o início e o fim da deposição. Este evaporador foi construído de modo a que as distâncias da fonte de vapor à amostra e da fonte de vapor ao medidor de espessuras fossem praticamente iguais. Com essa geometria obtinha-se a quantidade de material depositado na amostra por leitura directa no medidor de espessuras (admitindo factores de adesão semelhantes).

Para fazer a deposição de quantidades precisas de filmes de prata, sem alterar a orientação da amostra, foi desenvolvido um novo evaporador de metais [50]. Este evaporador permite uma medida em tempo-real do fluxo de metal durante a deposição e a definição precisa do intervalo de tempo em que a amostra está exposta a fluxo de vapor. A medida da taxa de deposição (ou da espessura do filme) é obtida através de uma micro-balança de quartzo (QCM — Quartz Crystal Microbalance), instalada no interior da câmara de evaporação. Na figura 3.9 apresenta-se um esquema desta fonte. Um anteparo mecânico, montado numa segunda entrada da câmara, possibilita o doseamento preciso do fluxo. A geometria deste evaporador foi escolhida de modo a que a quantidade de prata depositada na amostra seja apenas um décimo da prata depositada no sensor da balança.

O evaporador pode operar com taxas tão baixas como 0,02 monocamadas por minuto sem comprometer a qualidade da medida. Estas taxas de evaporação permitem um controlo do filme depositado com uma resolução efectiva de sub-monocamada — figura 3.10.

O evaporador foi testado e calibrado para filmes de prata. O processo de calibração será descrito na secção 3.7. Foi usado, com bons resultados, no estudo de agregados de prata em superfícies de TiO_2 [23,51]. Contudo, este desenho revelou-se um pouco limitado porque apenas permite trabalhar com um metal. A mudança de metal a evaporar implica a substituição do filamento e a abertura da câmara de vácuo.

Com este evaporador seria possível, em princípio, usar outros tipos de metais. No

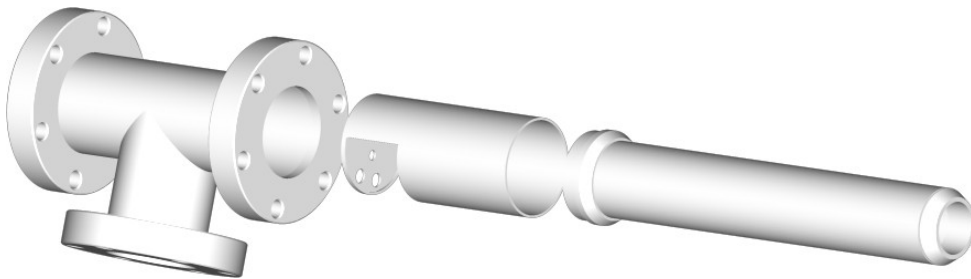
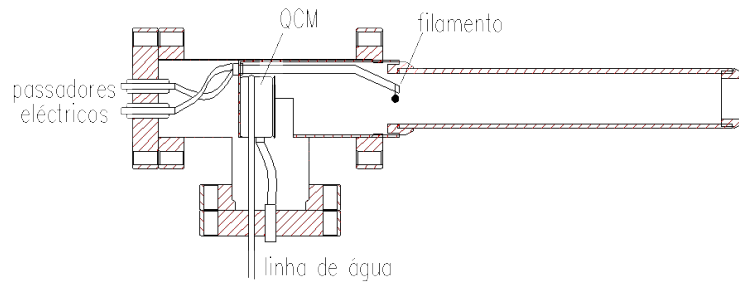


Figura 3.9: Esquema e vista de montagem do evaporador de prata. O metal é evaporado a partir de um filamento de tungstênio, sendo que parte do fluxo é depositado na amostra e outra parte é depositado na micro-balança de quartzo (QCM).

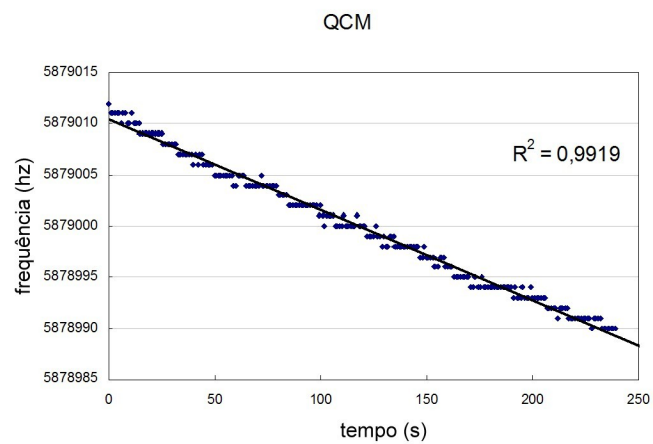


Figura 3.10: Medida da frequência da balança ao longo de 240 segundos de deposição. A taxa de deposição calculada é de 0,035 ML/min.

entanto revelou-se difícil evaporar ouro, pois este metal tem tendência a pingar do filamento. Revelou-se também impossível usar níquel neste evaporador. O níquel forma uma liga eutética com o filamento de tungsténio o que faz com que esta parta assim que se começa a evaporar.

3.5 Evaporador EBE4

Algumas das dificuldades encontradas com o evaporador anterior foram ultrapassadas com a aquisição de um evaporador comercial, modelo EBE4 da SPECS GmbH apresentado na figura 3.11. Este modelo tem quatro câmaras de evaporação independentes, duas delas configuradas para evaporar a partir de varetas de metal e as restantes a partir de cadinhos. Os materiais a evaporar são aquecidos por bombardeamento de electrões podendo atingir temperaturas superiores a 3000 K. As câmaras podem ser utilizadas individualmente ou em combinação possibilitando a co-evaporação.

Este evaporador tem algumas vantagens em relação ao modelo anterior, mas apresenta também algumas desvantagens. Entre as vantagens, destaca-se a possibilidade de evaporar uma grande variedade de metais, aliada à simplicidade da sua montagem, nas câmaras de evaporação. Uma desvantagem prende-se com a dificuldade de medida em tempo real do fluxo depositado. Este evaporador tem uma dispersão de feixe muito baixa e não possibilita a deposição, em simultâneo, na amostra e no medidor de espessuras. Cada câmara tem um eléctrodo que permite medir a corrente da fracção de vapor ionizada pelo

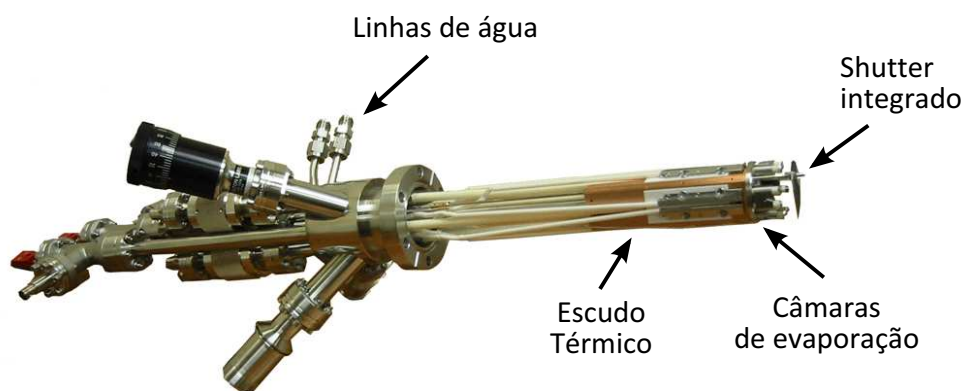


Figura 3.11: Imagem do evaporador SPECS EBE-4. Este instrumento tem quatro câmaras de evaporação independentes envoltas num escudo térmico arrefecido a água.

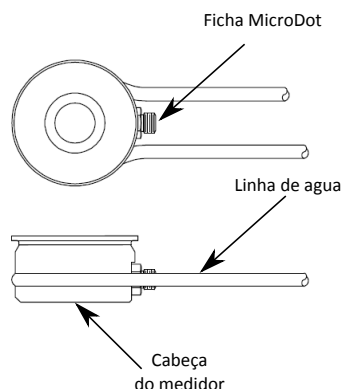


Figura 3.12: Cabeça do medidor de espessuras. Foi construída uma nova cabeça sem a linha de água.

feixe de electrões. Apesar de ser possível relacionar esta corrente com o fluxo total, para as taxas de deposição habitualmente usadas, o valor de corrente é inferior aos limites de detecção do instrumento.

Para resolver o problema da medida da espessura, montou-se o medidor de espessuras num segundo *shutter* apesar deste evaporador ter um *shutter* integrado. Assim, antes de iniciar uma deposição, é determinado o valor médio do fluxo de vapor num intervalo de tempo representativo do tempo de deposição.

O evaporador foi montado na câmara do Multitécnica a apontar para baixo. Esta montagem apresenta uma dificuldade adicional devido a alguns metais serem de difícil sublimação. O ouro revelou-se praticamente impossível de evaporar a partir de uma vareta devido a ter o ponto de sublimação muito próximo do ponto de fusão. Quando se começa a produzir vapor assiste-se à falha mecânica da vareta. No entanto, ao evaporar ouro a partir de um cadinho, é importante que o aquecimento seja lento para não permitir que o ouro escoe.

Para montar o medidor de espessuras no segundo *shutter*, foi necessário remover a linha de água — figura 3.12. A linha de água foi projectada para um sistema estático que impede o livre movimento do *shutter*. A parte quente do evaporador está envolvida num escudo térmico e julgou-se que o calor irradiado para o sensor de quartzo não seria um problema. No entanto, verificou-se que o cristal aquece durante a evaporação, influenciando significativamente a medida. Assim, antes de se obter uma medida estável do fluxo, é necessário que todo o sistema estabilize termicamente.

Este evaporador foi testado e calibrado para filmes de prata e de ouro. O processo de calibração é semelhante para ambos os evaporadores descritos e será apresentado na secção 3.7.

3.6 Porta amostras

Nos estudos de superfícies, a capacidade de alterar a temperatura de uma amostra é um requisito comum. Produzir rampas de temperatura, ou simplesmente manter a amostra numa temperatura extrema, exige um porta amostras especialmente preparado para o efeito.

No âmbito da disciplina de Projecto e Estágio, da Licenciatura em Engenharia Física, David Alves apresentou um protótipo de um porta amostras para TDS — Temperature Desorption Spectroscopy, pensado para resolver algumas limitações do anterior modelo [52].

Dado que a preparação das superfícies de TiO_2 requerer temperaturas elevadas, este protótipo foi instalado e desenvolvido para utilização no Multitécnica [53]. Este porta amostras permite um aquecimento e um arrefecimento ultra-rápido da amostra. Os limites de utilização são impostos pela temperatura da fonte fria e pela temperatura em que os materiais do porta amostras começam entrar no regime de deformação plástica. Usando azoto líquido, para arrefecer o porta amostras, é possível trabalhar na gama de temperaturas de $-180\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Não sendo necessário arrefecer muito a amostra, pode ser usada água como fonte fria.

Neste porta amostras, representado na figura 3.13, a amostra é colocada num suporte de molibdénio que, por sua vez, é fixado na base de cobre através de safiras. O aquecimento é conseguido através de bombardeamento por electrões, provenientes de um filamento colocado sob a peça de molibdénio e isolado electricamente através de um bloco de cerâmica.

Ao projecto original foi acrescentado um alvo metálico secundário que, no caso da amostra principal não ser suficientemente condutora, permite fazer o diagnóstico dos parâmetros do feixe. O alvo metálico, representado na figura 3.14, foi colocado entre a amostra e o reservatório de frio.

O desenho do suporte da amostra foi revisto por duas vezes. O corte vertical, projectado para dar flexibilidade à peça, permitia um caminho directo para que os electrões, vindos do

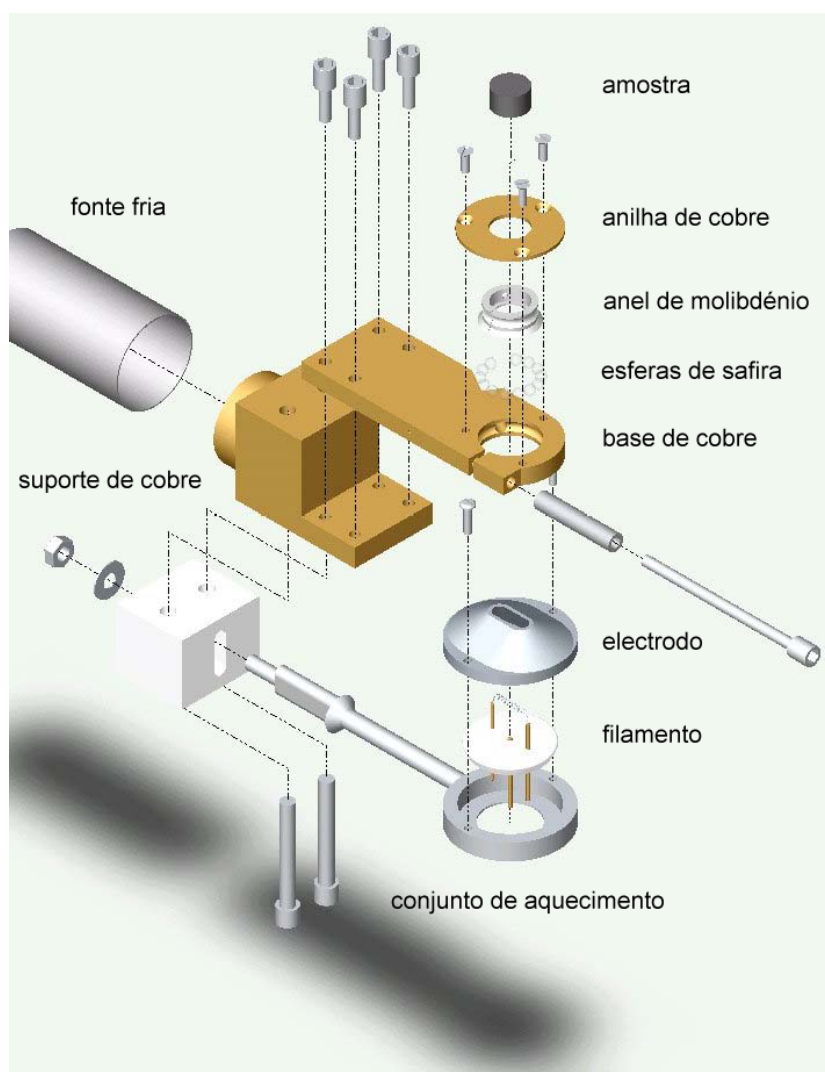


Figura 3.13: Esquema do porta amostras.

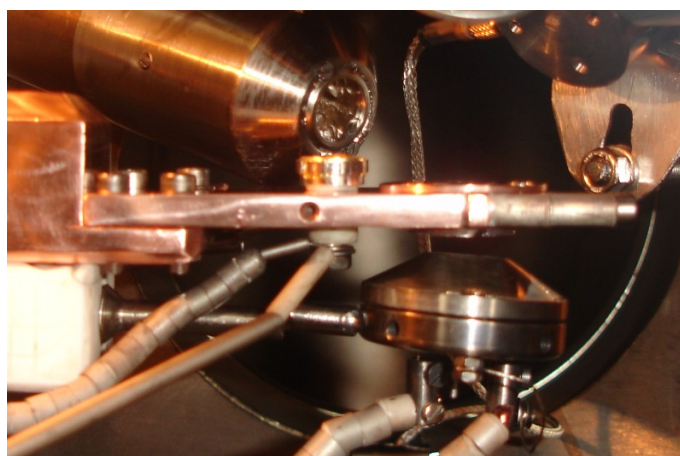


Figura 3.14: Foi montado um alvo secundário no porta amostras do Multitécnica. Este alvo, uma superfície de ouro, permite determinar as características do feixe de análise de um modo fiável e reproduzível.

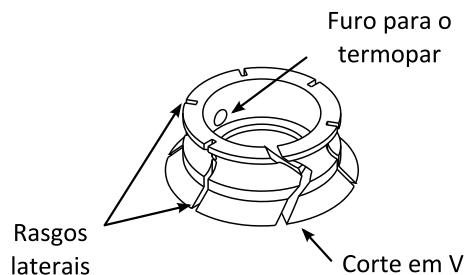


Figura 3.15: Modificações na peça de suporte da amostra.

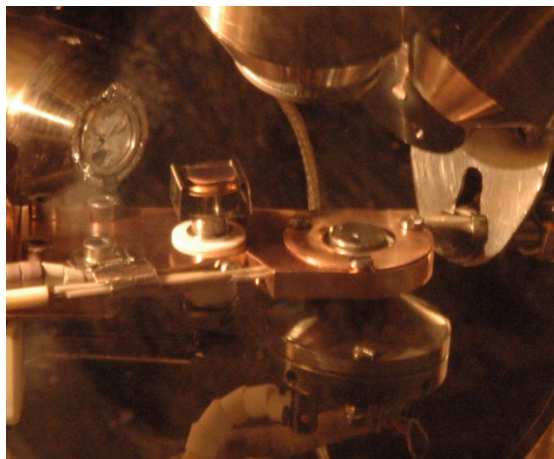


Figura 3.16: Porta amostras modificado para receber uma segunda amostra.

sistema de aquecimento, chegassem aos detectores, interferindo com as técnicas de análise. Actualizou-se por isso o desenho corte vertical para um desenho em 'V'. Apesar deste modificação, a peça ainda apresentava uma grande rigidez, pelo que foram adicionados cinco rasgos laterais para aumentar a sua flexibilidade. Na figura 3.15 apresenta-se um esquema das modificações introduzidas.

Este porta-amostras tem o grande inconveniente de não permitir mudar de amostra sem a perda total do vácuo. Foi feita uma modificação adicional para analisar amostras onde não é necessário controlar a temperatura. Prescindiu-se do alvo metálico e, no seu lugar, foi instalado um encaixe para montar uma segunda amostra. Esta recorre aos suportes de amostra já existentes no laboratório e é substituível em qualquer momento recorrendo ao garfo de transferência de amostras (*wobble stick*). Na figura 3.16 apresenta-se o porta amostras modificado com uma segunda amostra instalada.

Na sua configuração actual, este porta amostras é uma grande mais valia para o Multitécnica. Permite estudar a amostra principal numa gama de temperaturas de 100 a 1300 K, sendo que se conseguem taxas de aquecimento da ordem dos 50 K/s. Como o

volume aquecido é muito pequeno, apresenta uma inercia térmica muito baixa e os tempos de arrefecimento são também bastante reduzidos. A possibilidade de analisar uma amostra secundária torna possível conduzir outros estudos em paralelo ao da amostra principal. Este porta amostras foi utilizado em todos os trabalhos com superfícies de TiO_2 realizados no Multitécnica.

3.7 Calibração dos evaporadores

Os evaporadores referidos nas secções 3.4 e 3.5 necessitam de ser calibrados em relação a uma referência. A calibração pode ser efectuada de várias formas, tendo sempre como objectivo relacionar a indicação do medidor de espessuras (micro-balança de quartzo) com a espessura do filme depositado na amostra. Contudo, a dedução da taxa de evaporação através da medida da micro-balança, e do conhecimento das geometrias envolvidas, não permite cálculos com uma incerteza suficientemente baixa nos regimes de sub-monocamada utilizados neste trabalho.

Ao seguir o crescimento de um filme através das técnicas AES ou XPS, traça-se um gráfico da evolução do sinal do filme em função do tempo de deposição — figura 3.17. Se o crescimento for do tipo camada-por-camada, ou Frank-van der Merwe, este tipo de gráfico apresenta uma mudança de declive no ponto em que se completa a primeira monocamada e se inicia o crescimento da segunda. Ao ponto onde se dá esta mudança chama-se o ponto de *break*.

Conhecendo o ponto de *break* e a espessura de uma monocamada, pode-se relacionar a medida obtida através da micro-balança com a espessura de filme depositado e calcular um factor de calibração.

3.7.1 Identificação do ponto de *break*

A presença e localização do ponto de *break*, num gráfico do tipo da figura 3.17, é algo que não deve depender da capacidade de observação, tão pouco da imaginação do analista.

Para eliminar a ambiguidade na determinação destes pontos foi implementado o método descrito por Argile e Rhead [54]. Neste método assume-se que os dados contêm apenas um *break* (que corresponde a um dos pontos do gráfico). Assim, calcula-se a soma do

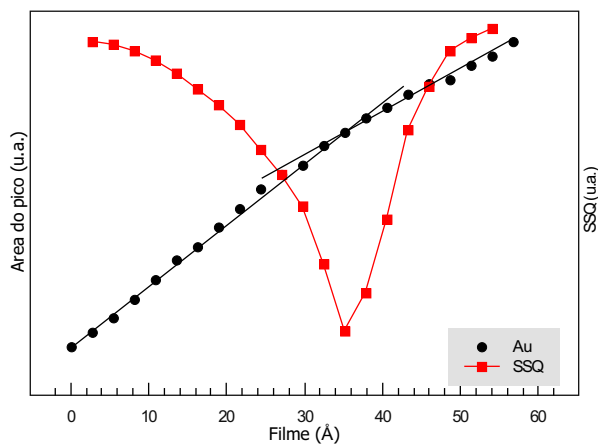


Figura 3.17: Área do pico obtida por XPS em função da espessura do filme de ouro depositado. Assumindo cada um dos pontos como o ponto de *break*, calcula-se a o erro do ajuste do modelo (SSQ). Seguiu-se o duplete 4f do ouro.

quadrado dos erros entre cada ponto do gráfico e um modelo de duas rectas, onde se assume que o *break* é cada um desses pontos. Calculando a soma dos erros de ajuste do modelo, assumindo um *break* em cada um dos pontos do gráfico, obtém-se a linha SSQ, do gráfico da figura 3.17, cujo mínimo corresponde à localização do *break*. Na terminologia dos autores do método a abreviatura SSQ significa *sum of squares of errors*.

Uma vez conhecida a localização do ponto testa-se a qualidade do modelo. É necessário determinar se a localização determinada é a correcta ou se depende apenas do nível de ruído dos dados. Assim, foi implementado um método de Monte Carlo que, em cada iteração, introduz aleatoriamente ruído nos dados e repete o processo de localização do *break*. O nível de ruído a ser introduzido é estimado por comparação dos dados originais com o modelo de ajuste determinado pelo primeiro método.

Com os resultados da simulação constrói-se um histograma, como o da figura 3.18, que permite rapidamente determinar se há, ou não, outras localizações possíveis para o *break*, bem como determinar um intervalo de confiança para a posição deste ponto.

3.8 Caracterização do feixe de iões

Para poder aferir da influência do feixe de iões sobre a superfície analisada é necessário conhecer as suas características, nomeadamente a corrente incidente na amostra e a geometria do feixe.

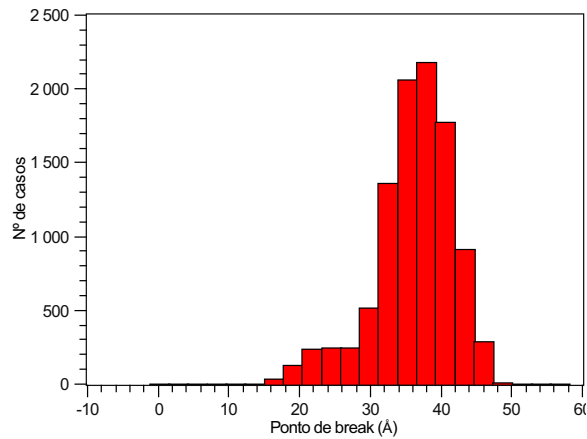


Figura 3.18: Histograma da posição do ponto de *break*. Dados obtidos pelo método de Monte Carlo recorrendo a 10000 simulações.

Um método para determinar a geometria do feixe consiste em obter uma imagem de uma estrutura de dimensões conhecidas — figura 3.19. Usando a cor de um *pixel* da imagem como medida de corrente na amostra, obtém-se um perfil em função de um parâmetro de deflexão do feixe.

A largura do feixe, d , é dada pela equação

$$d = d_0 \cdot \frac{d_2 - d_1}{d_3 - d_4}, \quad (3.1)$$

onde d_0 é a dimensão da estrutura conhecida, d_1 , d_2 , d_3 e d_4 são os pontos assinalados na figura 3.20. Através dos dados obtidos para a melhor focagem do feixe de iões de 1 keV calcula-se uma largura de feixe de $\sim 200 \mu\text{m}$.

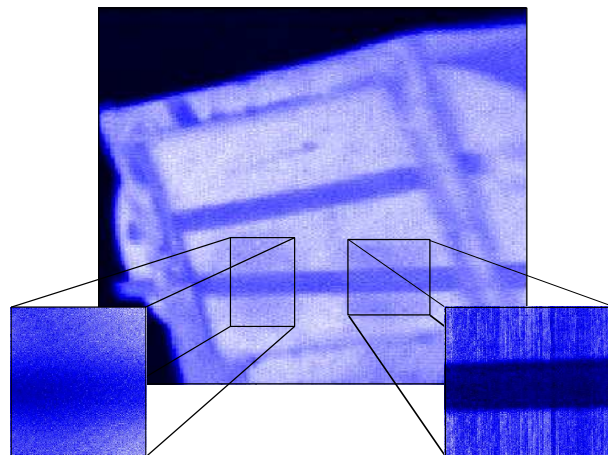


Figura 3.19: Imagem do porta amostras com duas fitas de tungsténio (1 mm). Imagem da corrente na amostra obtida com o feixe de iões 1 keV. As imagens inseridas em caixa correspondem a dois varrimentos detalhados da fita com diferentes parâmetros de focagem.

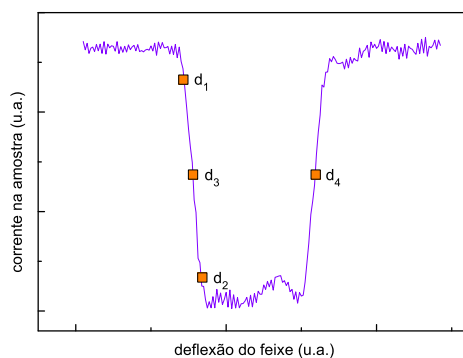


Figura 3.20: Perfil da corrente ao longo da deflexão do feixe sobre a fita de tungsténio. Assinalam-se os pontos usados para a determinação da largura do feixe de iões.

Software de controlo e aquisição no Multitécnica

O desenvolvimento de *software* de controlo e aquisição para o Multitécnica é uma tarefa de grande importância. A possibilidade de utilizar um *software* especializado poderá ser essencial para a realização de uma experiência. Num contexto de investigação, o *software* tem por finalidade resolver um determinado problema, não sendo em si mesmo um objectivo. Por exemplo, para a obtenção da composição em profundidade de uma amostra com recurso a XPS é necessário alternar, em etapas sucessivas a análise da superfície com a sua pulverização. Um programa especializado para automatizar todo o processo possibilita a análise de amostras de maior espessura pois, ao dispensar a intervenção de um operador, é possível realizar o ensaio durante um intervalo de tempo mais alargado.

O tempo aplicado no desenvolvimento de um programa será, necessariamente, um compromisso entre a sua funcionalidade e a disponibilidade do programador. Alguns programas desenvolvidos para o Multitécnica foram desenhados para resolver um problema muito específico, necessitando de modificações para qualquer outro uso. Outros, repetidamente utilizados, foram desenvolvidos durante mais tempo, o suficiente para serem bastante robustos. O Multitécnica é um equipamento de investigação que se encontra em constante evolução. Assim, os programas que o controlam também têm de ser constantemente desenvolvidos. Entre os vários programas desenvolvidos para o Multitécnica, poucos são os que se podem considerar finalizados, encontrando-se muitos ainda em fase de desenvolvimento, enquanto outros estão apenas na etapa de protótipos.

Até ao ano 2003, todo o *software* para aquisição e controlo da instrumentação do sistema Multitécnica foi desenvolvido recorrendo ao ambiente de programação QuickBASIC¹ 4.5 lançado pela Microsoft em 1988. Para suceder ao QuickBASIC, tendo em atenção as soluções existentes no mercado de plataformas para desenvolvimento rápido de aplicações, foi seleccionado o ambiente de programação LabVIEW². Assim, foi necessário desenvolver de raiz novas aplicações para controlar e adquirir dados da instrumentação do Multitécnica.

As metodologias de programação do LabVIEW sugerem a fragmentação de um programa numa série de blocos básicos, sendo que combinação destes blocos resulta em aplicações progressivamente mais complexas. Na programação do *software* do Multitécnica, a primeira etapa foi estabelecer os canais de comunicação com os vários instrumentos. Alguns instrumentos recorrem a placas de comunicação específicas, outros recorrem a portas de comunicação padrão e outros ainda, por não terem um *interface* específico de comunicação com o computador, são controlados através de placas genéricas de aquisição de dados.

Uma vez estabelecidos os canais de comunicação, é possível trocar mensagens entre o computador e os instrumentos. Para cada instrumento do Multitécnica, passível de ser controlado por computador, foi construído um pequeno bloco de código que implementa o protocolo de comunicações. Para alguns dos instrumentos mais recentes, estes programas foram fornecidos pelo fabricante. Estes blocos são depois integrados em programas que processam a comunicação entre o computador e os instrumentos. Por fim, estes programas são usados em aplicações que, através da combinação de vários instrumentos, permitem realizar tarefas complexas. Por exemplo, a obtenção de um perfil em profundidade da amostra ou a aquisição de um espectro de energia.

4.1 Modelo de programação

Em LabVIEW, muitos dos programas — na nomenclatura da National Instruments, Virtual Instruments (VI) — recorrem ao chamado modelo de caixa preta (*black box*). Neste modelo, as entradas são usadas como parâmetros numa função, ou estrutura lógica, responsável por calcular os parâmetros de saída. Na figura 4.1 representa-se em esquema

¹Microsoft QuickBasic, <http://www.microsoft.com>

²National Instruments Labview, <http://www.ni.com/labview/>

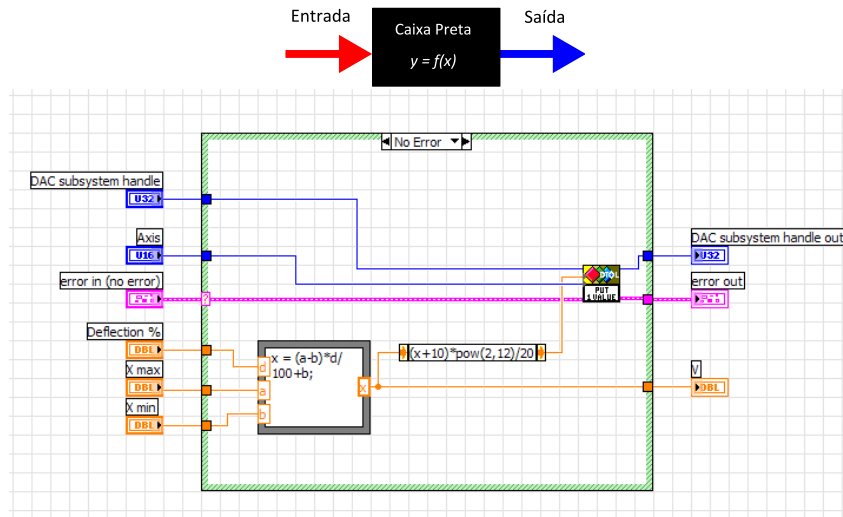


Figura 4.1: O modelo de caixa preta (em cima). Aplicação do modelo no VI que controla a deflexão do feixe de iões (em baixo).

o modelo de caixa preta e apresenta-se um exemplo de programa. Este modelo adequa-se perfeitamente a pequenos programas, que podem ser combinados em níveis de complexidade crescente, mas não é um modelo praticável para aplicações de alto nível.

Na literatura sobre o LabVIEW identificaram-se vários outros modelos recorrentes como, por exemplo, os modelos “Produtor/Consumidor”, “Master/Slave” ou a “Máquina de estados”. Ao longo do desenvolvimento do *software* para o Multitécnica, estes modelos foram avaliados, testados e implementados entre as sucessivas versões dos programas desenvolvidos. Por exemplo, o programa de imagem usa um modelo do tipo produtor/consumidor, enquanto o programa da espectroscopia recorre a uma máquina de estados que foi sendo melhorada em cada nova versão.

O modelo mais utilizado foi o da máquina de estados. Uma máquina de estados é um modelo de comportamento para um sistema com entradas e saídas, no qual as saídas dependem, não só dos sinais de entrada actuais, mas também, do estado em que o sistema se encontra. No exemplo do algoritmo da figura 4.2, o programa começa por executar os procedimentos de inicialização, passando em seguida para um estado onde aguarda acções do utilizador. Ao ser desencadeada uma acção, o programa prossegue passando para o estado definido no algoritmo.

Com o acumular de experiências, foi desenvolvida uma primeira versão da máquina de estados, que resulta da combinação de ideias de outros modelos testados anteriormente. Esta

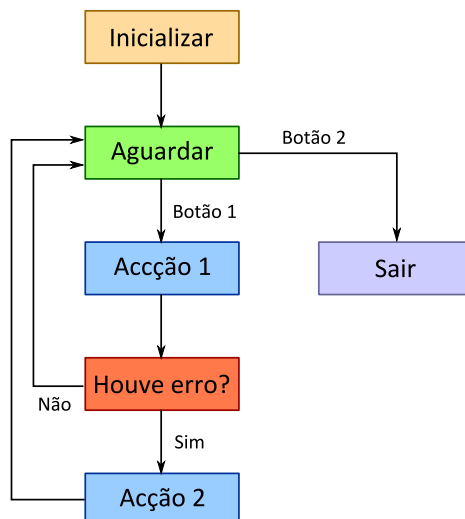


Figura 4.2: Algoritmo de uma máquina de estados.

versão funde a ideia básica da máquina de estados com os modelos produtor/consumidor, acrescentando ainda algumas ideias do modelo de resposta a eventos.

A versão seguinte, desenvolvida por José Semedo no seu trabalho de Projecto e Estágio, acrescenta a possibilidade de definir uma fila de estados. A terceira versão resulta de uma optimização das ideias introduzidas anteriormente, para o modo de implementação da fila de estados. A este modelo foi dado o nome “Máquina de estados com fila de estados”, na figura 4.3 apresenta-se a sua implementação em LabVIEW. É, na sua essência, uma máquina de estados à qual foi acrescentada a possibilidade de processar uma sequência de estados, em que o estado seguinte é independente do anterior. Em paralelo com o programa principal corre um segundo bloco, que dá resposta aos eventos gerados pelo utilizador através de acções no painel de controlo.

4.2 Placas de comunicação

Para a comunicação com alguns instrumentos, o sistema Multitécnica recorre a placas de aquisição de dados. O analisador de energia foi fornecido com uma placa dedicada, VSW PA5216, que foi substituída por uma placa de aquisição de dados genérica. Actualmente recorre-se a duas destas placas, as NI PCI-6230 e a DT3000, não só para o controlo do analisador de energia, mas também para outras tarefas como o controlo dos feixes de partículas.

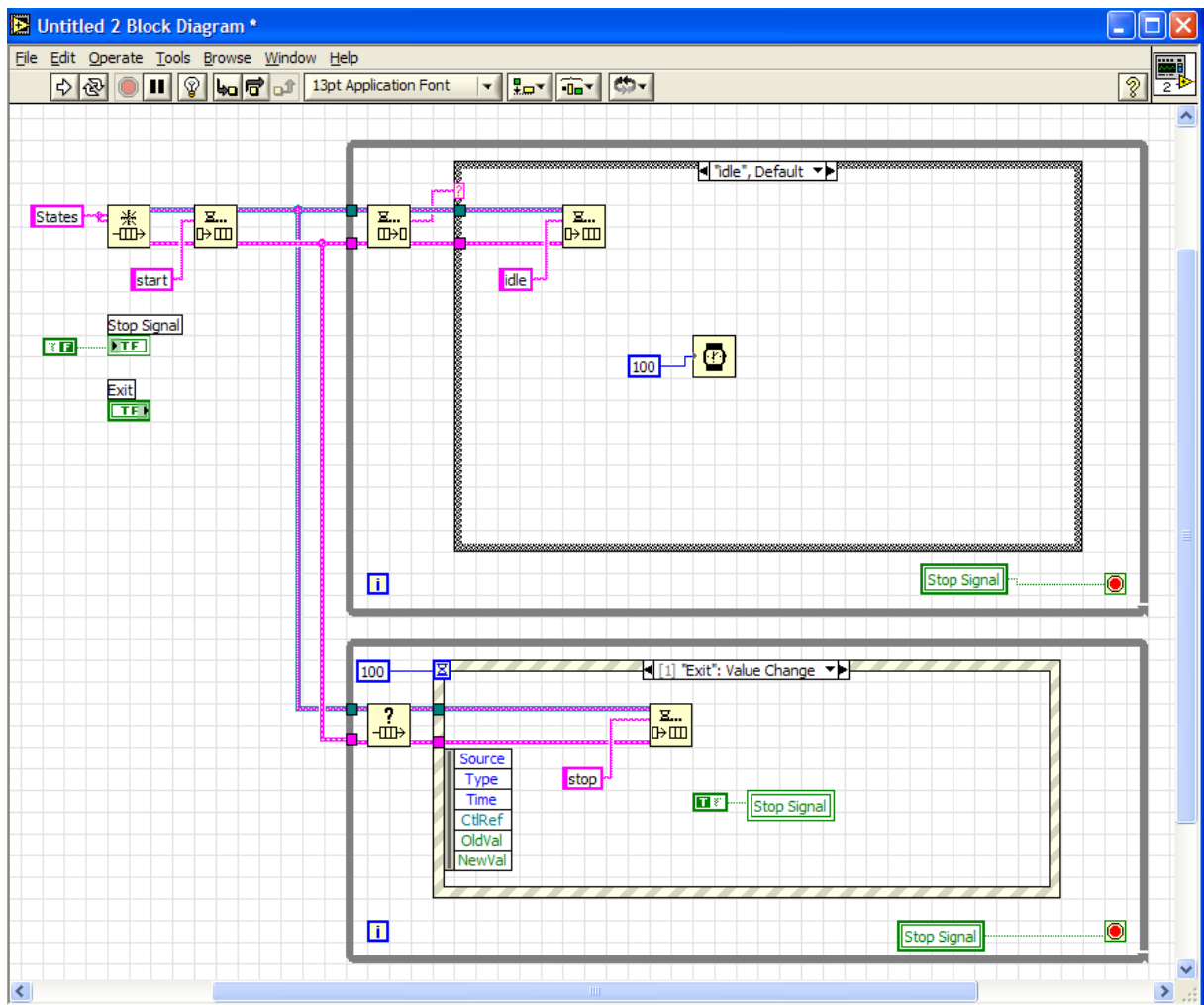


Figura 4.3: Diagrama da terceira versão da máquina de estados. Aliado ao ciclo principal corre em paralelo um segundo ciclo, onde é manipulada a fila de estados de acordo com os eventos gerados no painel de controlo.

4.2.1 Placa VSW PA5216

A versão anterior do software do Multitécnica utilizava uma configuração diferente do sistema de aquisição, pois não tinha sido possível escrever em QuickBasic uma rotina de comunicação para esta placa, conforme descrito na secção 3.2. A placa VSW PA5216, pelas suas características técnicas, representa uma mais valia, tendo sido decidido investir mais algum tempo na sua programação. Não existindo documentação sobre a programação dos seus subsistemas, interceptou-se a comunicação no barramento da placa, para determinar as mensagens trocadas entre esta e o programa de controlo fornecido pelo fabricante. Após a análise desta informação, escreveram-se rotinas de baixo nível que permitiram programar os seus subsistemas.

Energia de análise

A energia de análise é seleccionada enviando um sinal eléctrico de 0 a 10 V à unidade de controlo do instrumento. Este sinal sintoniza o analisador na energia correspondente entre o zero (*first energy*) e o fim da escala (*span*). Para este efeito a placa tem uma DAC de 14 bit acessível através do endereço de memória 0x268h. Ao escrever nessa posição de memória um valor entre 0 e 2^{14} a placa envia o correspondente sinal em tensão de 0 a 10 V.

Contador

Comparando a documentação do circuito integrado da AMD com os dados recolhidos, foi possível determinar que são usados três dos cinco contadores. Dois são ligados em série, funcionando como um único contador de 32 bit e o terceiro fornece o sinal de *gate* que define o tempo de contagem. O contador de 4 bit recebe o sinal do detector e tem a sua saída ligada à entrada do contador principal — pino *count up* .

Para controlar o analisador foram desenvolvidos três VI's para inicializar o contador, fazer uma contagem e definir a energia de análise. Na figura 4.4 apresenta-se um exemplo de utilização.

Mais tarde, substituiu-se a placa VSW PA5216 porque, devido ao envelhecimento dos seus componentes, começou a introduzir ruído no sinal. Adicionalmente recorria ao desactualizado barramento ISA, que é disponibilizado apenas em computadores industriais

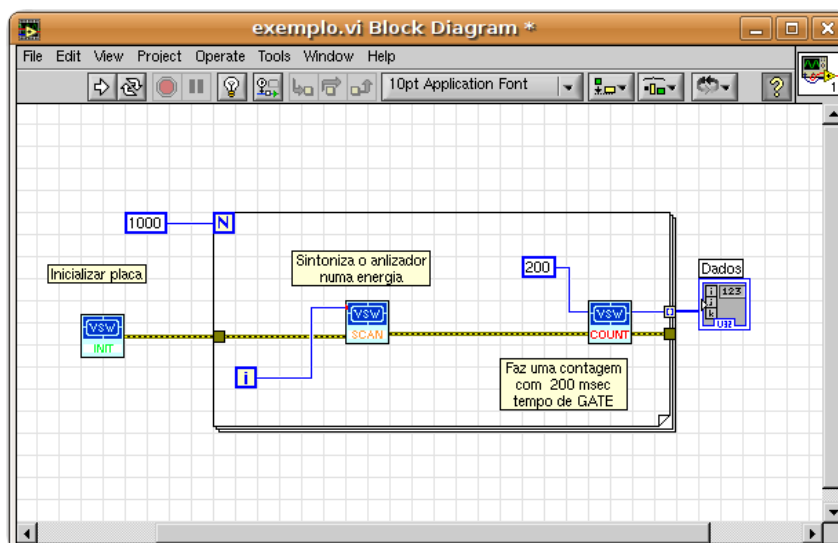


Figura 4.4: Exemplo de um programa que usa os três VI's desenvolvidos para a placa VSW PA5216

especializados.

4.2.2 Placa NI PCI-6230

Para substituir a placa VSW PA5216 seleccionou-se a placa PCI-6230 da National Instruments. Esta é uma placa genérica de aquisição de dados que suporta o mais recente *software* de controlo DAQmx da National Instruments. Este *software* é uma camada de abstracção para a plataforma LabVIEW, que possibilita aos programadores desenvolverem *software* independente de placas de aquisição específicas.

O DAQmx pretende simplificar a tarefa da programação da placa, introduzindo uma biblioteca de funções de alto-nível. No entanto, revelou-se complicado explorar as potencialidades desta placa de modo a ter uma funcionalidade equivalente à sua antecessora, em particular na aquisição com temporização por *hardware*. Na figura 4.5 detalha-se o bloco do programa, que recorrendo às funções do DAQmx, é usado para aquisição de espectros de energia.

O parâmetro de entrada do programa é um *cluster* — estrutura de dados do LabVIEW que agrega um conjunto variáveis — com as janelas de energia a adquirir. A todos os valores de energia são ajustados com os factores de calibração do analisador de energia. O contador 1 é configurado para gerar a temporização, de acordo com o tempo definido

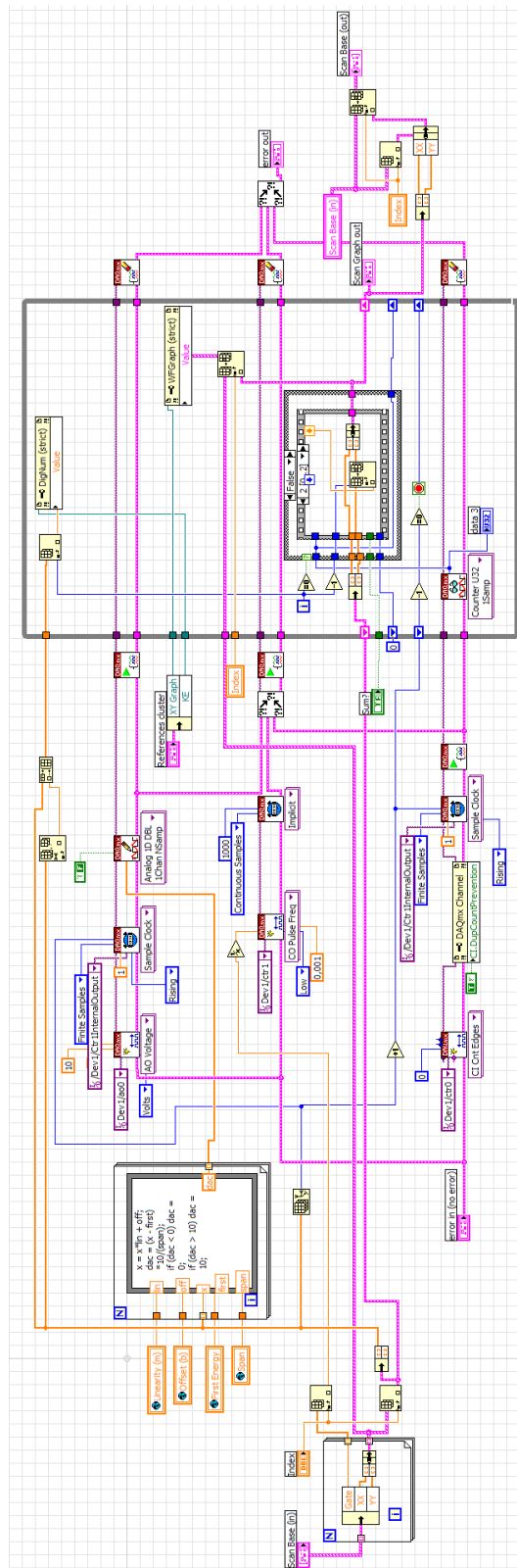


Figura 4.5: Diagrama de blocos da programação da placa NI PCI-6230 para obtenção de espectros de energia.

na variável *gate*. A saída deste contador é redireccionada para o contador 0 e para uma linha DAC. O contador 0 é configurado e armado para contar o número de impulsos recebidos entre dois flancos consecutivos do contador 1. A linha DAC AO 0 é configurada e armada para escrever as tensões correspondentes aos pontos da janela de energia quando, recebe um flanco ascendente do contador 1. Ao armar o contador 1 inicia-se o processo de aquisição, entrando o programa num ciclo para ler os valores do contador 0.

A NI PCI-6230 é também usada para controlar a deflexão do feixe de electrões. Usando o DAQmx, foi possível construir um programa para aquisição de imagens através do sinal de electrões secundários. Este explora toda a velocidade do sistema permitindo obter várias imagens por segundo. O número exacto de imagens é fixado em função do número de pontos seleccionado para a deflexão. Apesar de bem sucedido, não foi muito usado, pois o programa geral de aquisição de imagens permite um maior número de funcionalidades.

4.2.3 Placa DT3000

Para comunicar com a placa DT3000 da Data Translation recorreu-se ao *software* LV-Link fornecido pelo fabricante. O LV-Link é uma colecção de programas que estabelece o canal de comunicação entre o LabVIEW e os sistemas da placa de aquisição. Porém, é necessário configurar cada subsistema da placa antes do seu uso, tendo-se construído o programa “SET DT3000.vi”, representado na figura 4.6, com esta finalidade. Este inicializa o microprocessador da placa, ou seja coloca-o num estado conhecido, e configurar os subsistemas DAC e ADC. Ambos os sistemas são configurados para o máximo da resolução do canal, 12 bit, e o sistema ADC é colocado no modo diferencial. Os pontos de entrada dos subsistemas (*subsystem handle*) são guardados em variáveis globais, de modo a serem facilmente referenciados pelos outros programas que recorrem às funções da placa.

4.2.4 Outras portas de comunicação

A comunicação com portas COM, USB e GPIB, devido ao seu uso generalizado, são suportadas nativamente pelo LabVIEW. Salienta-se que, independentemente de os protocolos de comunicação serem normalizados, cada instrumento utiliza o seu próprio conjunto de mensagens. Assim, é necessário criar um conjunto de VI's que implemente

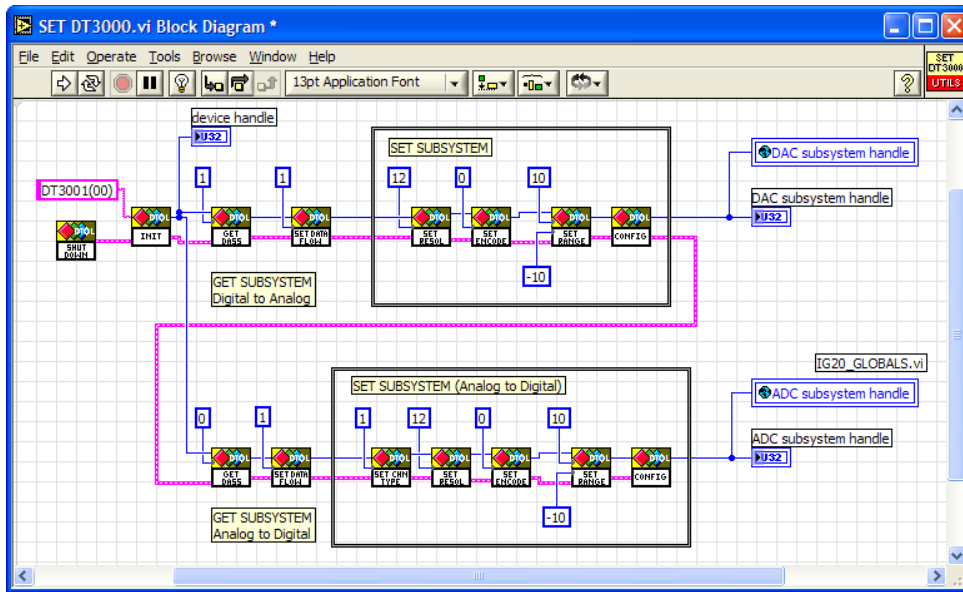


Figura 4.6: Programa de configuração dos canais da DT3000.

a troca de mensagens, no caso deste não ser fornecido pelo fabricante do instrumento. Por exemplo, a unidade do medidor de pressão AML PGC2D envia continuamente uma sequência de caracteres ASCII (American Standard Code for Information Interchange) com todos os parâmetros registados. Os primeiros caracteres desta sequência têm o formato “::: 3.0E-09”. Uma vez que o instrumento transmite informação em contínuo não é necessário enviar um comando para a obter, estabelece-se apenas um canal de leitura. Assim, para obter um valor de pressão foi apenas necessário construir um VI que lê os caracteres das posições 6 a 12 da sequência recebida e os converte num valor numérico.

Foi também implementado o sistema de troca de mensagens para os seguintes instrumentos:

Marca	Instrumento	Tipo de porta
DataQuad	Quadrupolo RGA	RS232
Hiden	Quadrupolo SIMS	RS232
Philips	PM6666 Contador	GPIB
AML	PGC2D Pressure Gauge	RS232

4.3 Medidor de espessuras

A produção de filmes finos exige um controlo preciso das variáveis do processo, sendo que a taxa de deposição é uma das variáveis mais importantes. A medida da espessura de filmes, produzidos no Multitécnica, é obtida através de uma balança de quartzo (QCM). Neste dispositivo, a frequência de ressonância de um cristal de quartzo exposto ao fluxo de material determina a espessura depositada na sua superfície. Conhecendo a variação de frequência do cristal, devido à massa acumulada, a espessura do filme é determinada através da equação

$$A_f = \left[\frac{N_q \times D_q}{\pi \times D_f \times Z \times F_c} \right] \times \arctan \left[Z \times \tan \left[\frac{\pi \times (F_q - F_c)}{F_q} \right] \right], \quad (4.1)$$

onde os termos usados na equação são definidos como:

- A_f Espessura do filme em Angstroms;
- N_q Constante de frequência do Cristal, $1,668 \times 10^{13} \text{ Hz} \cdot \text{Å}$;
- D_q Densidade do Quartzo, $2,648 \text{ g / cm}^3$;
- D_f Densidade do material do filme em g / cm^3 ;
- Z $\sqrt{(D_q \cdot U_q) \div (D_f \cdot U_f)}$, onde D_q e D_f são densidades e U_q e U_f são o módulo de rigidez do cristal de quartzo e do filme;
- F_q Frequência do cristal antes da deposição de material;
- F_c Frequência do cristal com filme.

A unidade de controlo do medidor de espessuras, Sycon STM-100/MF, permite medir taxas de deposição tão pequenas como 1 Å/s . Admitindo 4 Å para a espessura de uma monocamada (no caso do ouro é $\sim 2,5 \text{ Å}$), a taxa de deposição mais baixa possível de medir seria de $1/4$ de monocamada por segundo (ML/s). Pois, admitindo que as distâncias da balança ao evaporador e da amostra ao evaporador, são tais que apenas 10% do valor medido é depositado na amostra, a taxa de deposição efectiva é de $0,025 \text{ ML/s}$. A escala do medidor revela-se insuficiente para estudar a formação da primeira monocamada. Pois, admitindo um tempo de deposição de 10 segundos, seria possível apenas medir 4 pontos antes da formação da monocamada. Devido à necessidade de minimizar incertezas

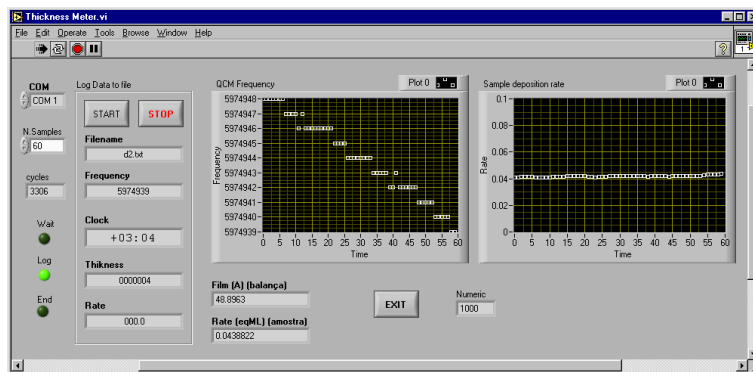


Figura 4.7: Programa de controlo do medidor de espessuras.

resultantes do tempo de abertura e fecho do anteparo, é desejável ter tempos de deposição mais longos e taxas de deposição mais baixas. Como tal, foi desenvolvido um programa de aquisição para estender as capacidades do medidor de espessuras além do definido pelo fabricante — figura 4.7.

O programa lê, em intervalos de 1 segundo, a frequência actual do cristal. Aplicando a equação 4.1, torna-se possível determinar a espessura do filme depositado, bem como a taxa de deposição, para a janela de tempo definida. Como parâmetros de entrada, o programa necessita da janela de tempo, definida pelo número de amostras, e da indicação do metal que se está a depositar.

O programa foi inicialmente desenvolvido para ser usado com o evaporador descrito na secção 3.4. Este evaporador, devido à sua construção, permitia o acompanhamento, em tempo real, da deposição. Como tal, no painel de controlo há a opção para guardar num ficheiro a variação da frequência ao longo da deposição. A análise posterior dos dados possibilitava determinar, com exactidão, a espessura de filme, ainda que existissem flutuações da taxa de deposição ao longo da evaporação.

Para a utilização do novo evaporador, foi necessário mudar o local de montagem do medidor de espessuras — secção 3.5 — deixando de ser possível fazer o registo da sua frequência durante a deposição. Passou-se a registar apenas o valor médio da taxa de deposição, obtido num intervalo de tempo pré-definido, antes do início da deposição na amostra.

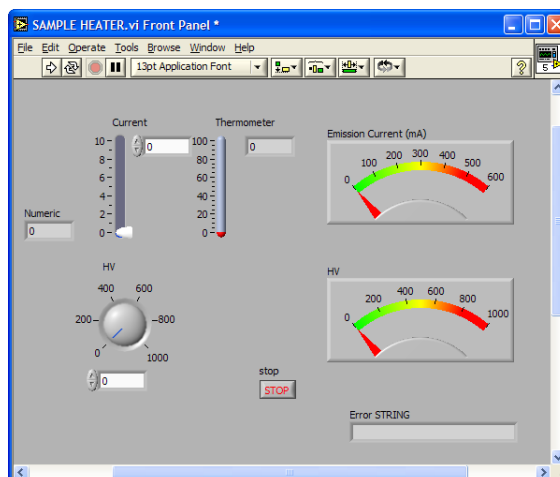


Figura 4.8: Programa de controlo e monitorização da temperatura no porta amostras.

4.4 Porta amostras

A unidade de aquecimento do porta amostras foi construída de modo a proporcionar o controlo e monitorização da temperatura por computador. A comunicação é efectuada através da placa de aquisição de dados DT3000. O porta amostras é descrito detalhadamente na secção 3.6. Resumidamente, o aquecimento é feito por bombardeamento de electrões. Os electrões são extraídos de um filamento de tungsténio, aquecido resistivamente, e acelerados contra a base do suporte da amostra. São usados cinco canais da placa de aquisição, dois DAC para controlar a corrente no filamento e a alta tensão, e três ADC para monitorizar a temperatura na amostra, a corrente de emissão e o valor efectivo da alta tensão. No painel de controlo da aplicação desenvolvida, apresentado na figura 4.8, observam-se os controlos e os indicadores dos cinco canais usados.

Fizeram-se algumas tentativas, sem sucesso, de desenvolvimento deste programa com o objectivo de produzir uma aplicação de TPD — Temperature Programmed Desorption. A afinação dos parâmetros do controlador de temperatura PID exigiria montar no Multitécnica uma amostra para testes, já que em caso de erro no programa, poder-se-ia assistir a um aquecimento (ou arrefecimento) demasiado rápido da amostra. O cristal de TiO_2 , nas condições em que é montado no porta amostras, não suporta variações bruscas de temperatura. De facto, variações na ordem dos 50°C/s fazem com que o cristal parta.

4.5 Formato VAMAS

Um sistema de análise de superfícies como o Multitécnica gera uma grande quantidade de dados. Sendo a aquisição de dados feita por computador, será em suporte digital que os mesmos são armazenados. Analisaram-se vários formatos de dados, tendo-se optado pelo formato VAMAS. Este formato foi desenvolvido pelo grupo de trabalho de Análise Química de Superfícies do projecto VAMAS — Versailles Project on Advanced Materials and Standards e é descrito pela norma ISO 14976:1998. A especificação VAMAS é muito geral e permite guardar espectros, mapas de composição, perfis de profundidade ou outras seqüências de dados resultantes das técnicas de análise de superfícies AES, EDX, ISS, SIMS, SNMS, UPS, XPS, XRF. Sendo uma norma específica para o domínio da análise de superfícies, decidiu-se pela sua implementação em detrimento de outros formatos tecnicamente mais avançados, como o XML (eXtensible Markup Language).

Os ficheiros VAMAS têm um formato bastante complexo, pois permitem guardar inúmeras informações sobre as condições de aquisição dos dados. Para simplificar a criação e a leitura de ficheiros neste formato foi criada uma biblioteca LabVIEW que contém diversos programas com este propósito — figura 4.9. No entanto, por ser uma norma internacional, os programas de análise de superfícies existentes no mercado — por exemplo o CasaXPS³, abrem directamente estes ficheiros sem necessitarem de conversões de dados adicionais.

4.6 Programa AES3

O AES3, é o desenvolvimento mais recente do programa de aquisição de espectros de energia, obtidos por XPS, AES ou ISS. Foi o primeiro programa a receber a versão 3 da máquina de estados e, no global, é o programa com mais horas de desenvolvimento.

O painel de controlo é dominado pelo gráfico onde são representados os espectros adquiridos, representado na figura 4.10. As opções de aquisição são definidas pressionando o botão “Setup”, que lança o sub-programa mostrado no figura 4.11. É possível definir uma ou mais regiões de um espectro, com parâmetros de aquisição independentes: *GATE*

³CasaXPS, Neal Farley, <http://www.casaxps.com>

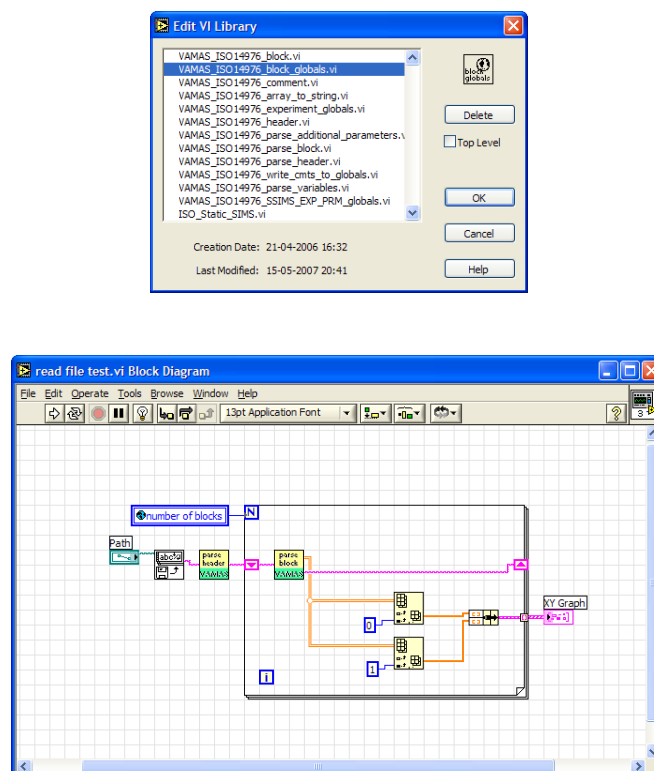


Figura 4.9: Biblioteca VAMAS (em cima) e exemplo de leitura de um ficheiro no formato VAMAS (em baixo)

- tempo de contagem em cada ponto; *STEP* - intervalo de energia entre cada ponto; tipo de análise - AES, ISS, XPS (Al) com ânodo de alumínio ou XPS (Mg) com ânodo de magnésio. Os limites das regiões são definidos em valores de energia cinética, com exceção da análise por XPS em que são definidos em valores de energia de ligação.

A escolha entre cada um dos tipos de análise define automaticamente os parâmetros que são guardados no ficheiro, de acordo com a especificação do formato VAMAS. Os parâmetros associados à geometria do sistema são preenchidos pelo programa, ficando a cargo do utilizador definir apenas os parâmetros que caracterizam o feixe, como a energia e a corrente na amostra.

O programa tem um modo de gravação automática que dispensa a intervenção do utilizador. Neste modo os ficheiros são guardados na pasta definida em “Path”, com o nome de ficheiro definido em “Dataset”. Ao nome de ficheiro é acrescentado um sufixo do tipo “_XXX” em que o XXX é substituído pelo número do “Scan Counter”.

Sempre que é guardado um ficheiro, recorrendo ou não à gravação automática, todos os dados obtidos são também armazenados numa base de dados.

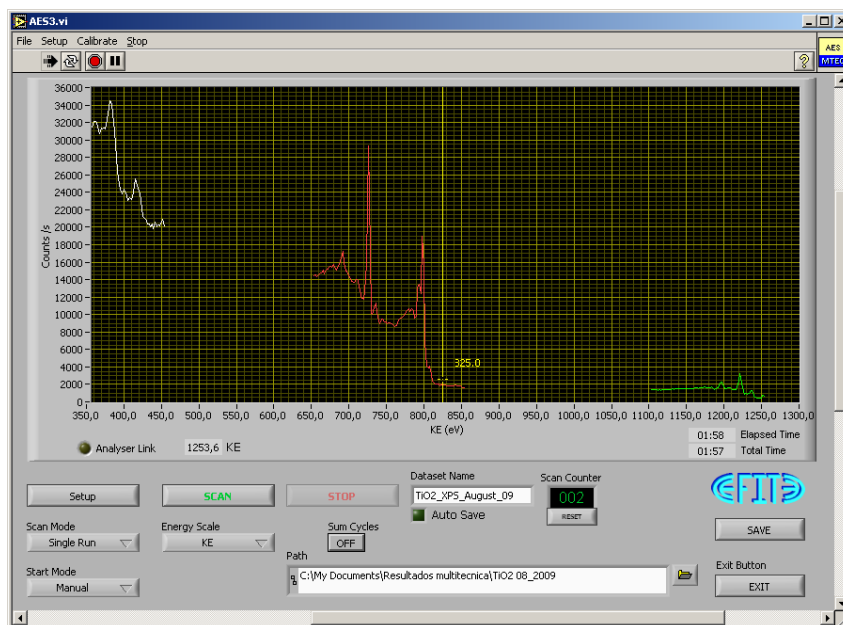


Figura 4.10: Painel de controlo do Programa AES3. A partir deste programa é possível obter espectros de energia.

O programa permite fazer aquisições únicas ou em séries e definir um modo de início de aquisição manual ou automático. Foi também implementado o modo de início “*trigger*”, no qual o programa fica à espera de uma mensagem de início, vinda de um programa externo.

4.6.1 Linearização da escala de energia

Em algumas técnicas de análise, como o XPS, é possível deduzir importantes características da amostra através da posição dos picos no espectro de energias. Contudo, para a determinação destas posições ser fiável é necessário garantir que a escala de energia do analisador é linear e que o seu zero está bem ajustado.

Para calcular os parâmetros de linearização da escala de energia, foi construído um VI que permite determinar os factores de correcção, a serem introduzidos no programa AES3. Uma vez efectuado o procedimento de calibração, os parâmetros obtidos são automaticamente introduzidos nos algoritmos de controlo do analisador de energia — secção 4.2.2.

Este programa recebe, como parâmetro de entrada, o último espectro obtido pelo AES3. Usando uma amostra de referência, por exemplo o ouro, compara-se a posição

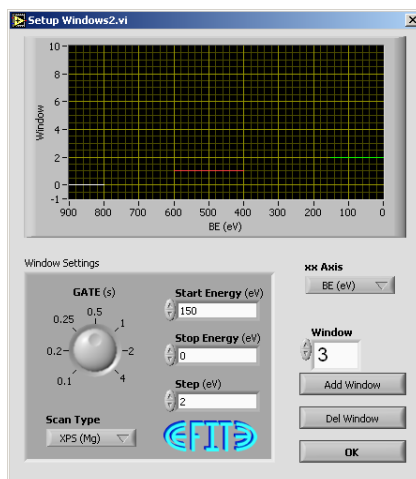


Figura 4.11: Definição das opções de aquisição dos espectros. É possível definir várias regiões independentes com diferentes parâmetros de aquisição.

dos vários picos obtidos no gráfico com os valores tabelados. Se for usado apenas um ponto para comparação, o factor de escala (*linearity*) é mantido a 1 e é apenas ajustado o zero (*offset*). Preenchendo a tabela com dois ou mais pontos, ambos os factores são determinados.

Este procedimento garante a linearidade do analisador no momento em que foi feito o ajuste. No entanto, o utilizador deverá periodicamente verificar a linearidade da escala. A periodicidade deverá ser determinada com base no comportamento histórico do instrumento.

4.7 Programa Imagem2b

O programa IMAGEM2B é um elemento essencial para a operação do Multitécnica. Permite apontar e focar os feixes de iões e electrões na superfície da amostra. O colocação da amostra sobre a região de análise dos detectores (detector de electrões secundários, analisador de energia e quadrupolo) é em larga medida facilitada por este programa. O feixe de iões permite varrer toda a superfície da amostra e constitui uma ferramenta fundamental para analisar superfícies, pois permite a limpeza da amostra através de pulverização iónica (*sputtering*).

Para adquirir uma imagem deflece-se o feixe de excitação, usando os pontos de uma matriz XY definida sobre a superfície da amostra. Para cada ponto, regista-se o valor da grandeza física obtida a partir da interacção do feixe com a amostra. A imagem

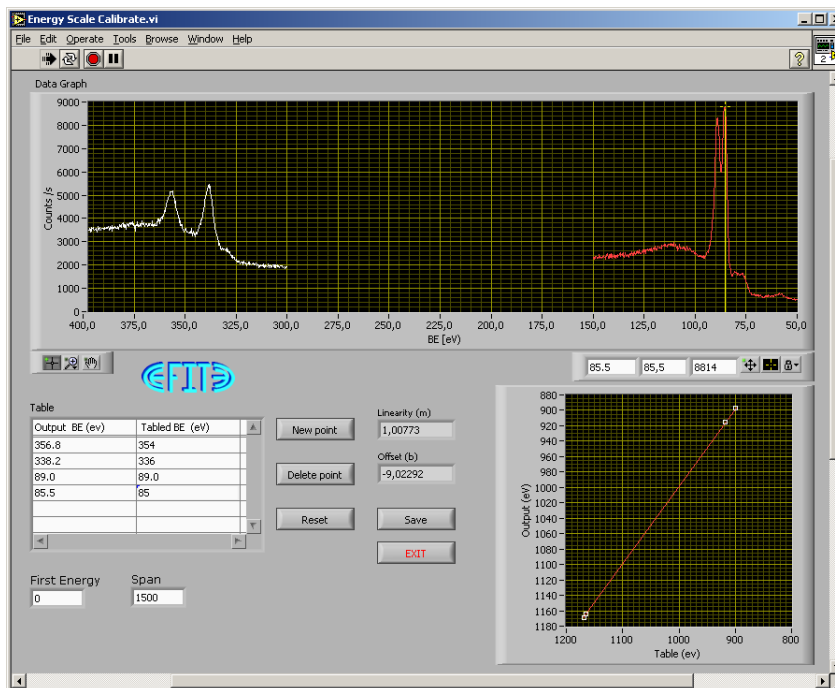


Figura 4.12: Painel de controlo do programa para a calibração da escala de energia.

mais comum é obtida pelo registo da medida da corrente induzida na amostra em função da deflexão do feixe. É também possível obter imagens recorrendo a qualquer detector de partículas do Multitécnica: o analisador de energia, o quadrupolo ou o detector de electrões secundários. A obtenção destes tipos de imagens têm, respectivamente, os nomes de microscopia Auger (SAM), SIMS em modo imagem e microscopia de electrões secundários (SEM). Através de uma versão especial do programa é possível fazer SEM nos limites da velocidade de amostragem da placa de aquisição, possibilitando a obtenção várias imagens por segundo — especialmente útil para focar o feixe. Todas estas técnicas estão limitadas pela resolução lateral dos feixes de análise.

Para implementação da microscopia Auger foi necessário desenvolver um sistema de troca de mensagens, entre o programa IMAGEM2B e o programa AES3. Neste modo de funcionamento, o programa IMAGEM2B coordenada o processo de aquisição. O o IMAGEM2B varre ponto-a-ponto a amostra, enquanto o AES3 é colocado em modo de espera (*trigger*). Após a deflexão do feixe, para cada posição, é enviado o comando para início de aquisição ao AES3. O programa IMAGEM2B aguarda pela mensagem do fim de aquisição do AES3. O processo é repetido sucessivamente para cada ponto. O resultado final é uma colecção de espectros que tem de ser tratada à parte para se produzir uma

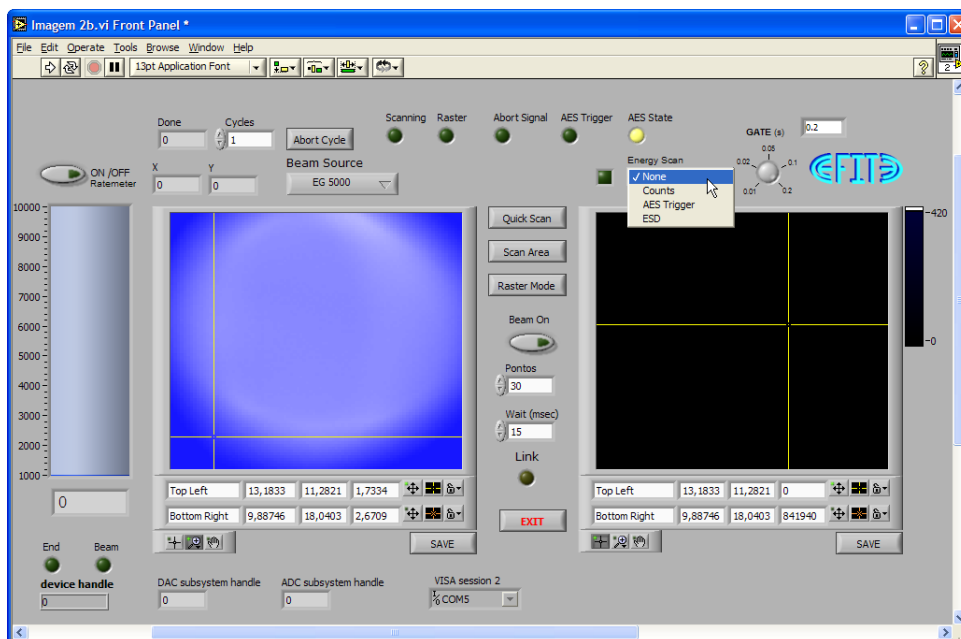


Figura 4.13: Painel de controlo do programa IMAGEM2B. Este programa controla a deflexão das fontes de electrões e de iões. Cada ponto da imagem corresponde ao valor da grandeza física obtida da interacção do feixe com a amostra.

imagem. Esta técnica será explorada no capítulo seguinte.

No modo SIMS imagem, o comando para início da aquisição pelo quadrupolo é enviado directamente do programa IMAGEM2B, não tendo complexidade do modo SAM. O quadrupolo segue a evolução do sinal de uma única massa durante a deflexão do feixe iões. Assim, a imagem é exibida à medida que a aquisição progride, pois não é necessário processar os dados.

Para posicionar a amostra sobre a região de colecção do analisador de energia foi construído um novo modo de imagem. A grandeza seguida é o número de contagens obtidas pelo analisador, que para uma dada energia tem um máximo na região correspondente ao seu eixo. Comparando a imagem da corrente, com a imagem do número de contagens, é possível alinhar a posição da amostra com o eixo do analisador, conforme o representado figura 4.14. É também necessário que o feixe primário incida na região de análise, tendo-se implementado um *cursor* nos controlos de imagem, cuja posição define o ponto de deflexão do feixe.

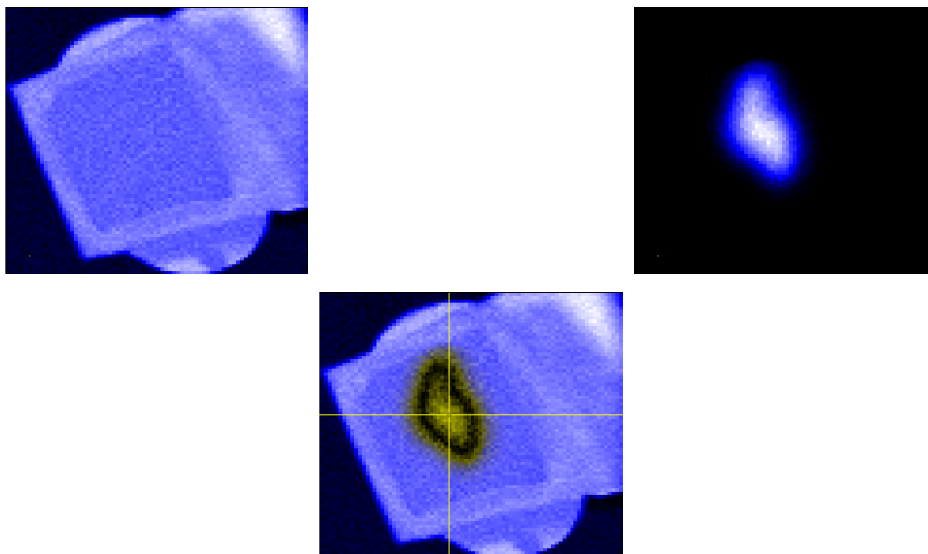


Figura 4.14: Posicionamento a amostra sobre a região de análise. Em cima (esquerda) imagem de corrente na amostra e (direita) sinal obtido no analisador de energia. Estando a amostra posicionada sobre a região de análise, aponta-se o feixe de partículas para o centro da região de forma a maximizar o sinal obtido. Foram usados iões de 1 keV de He^+ e o analisador de energia foi sintonizado para 930 eV em modo FAT.

4.8 Perfis de profundidade

Para analisar filmes finos, com composição em gradiente [55], foi desenvolvido um programa específico para *depth profiling* — DEPTHPROFILE2.VI. Este programa tem por objectivo único a obtenção de perfis de profundidade. A primeira versão teve por objectivo medir a composição do perfil da amostra por AES, enquanto a segunda versão permite obter a mesma medida por SIMS.

A medida SIMS, no Multitécnica, tem a particularidade de o feixe de análise também pulverizar a superfície, aumentando a complexidade do programa. Assim, o procedimento de análise inicia-se com a definição da região de pulverização na amostra. Dentro da região de pulverização é definida a região de análise (na secção 5.2 descreve-se detalhadamente a técnica). Para manter a uniformidade da profundidade em toda a cratera, é também necessário pulverizar a região compreendida entre os limites de cratera e da região de análise.

Este programa de *depth profiling* foi o primeiro em que foi implementada uma lista para alimentar a máquina de estados. Esta implementação nasceu da necessidade de repetir

várias vezes o mesmo estado, dentro de uma sequência de estados. O programa inicia-se com a definição da zona onde será feita a cratera na amostra — controlo de imagem do lado esquerdo do painel de controlo na figura 4.15. A partir desse momento pode-se obter uma imagem da zona da cratera pressionado o botão “Scan Crater”. O controlo de imagem do lado direito do painel permite seleccionar a região de análise dentro da cratera, sendo que o botão “Scan Region” varre o feixe sobre a região de análise. O programa permite controlar o tempo de pulverização da cratera e o tempo em que o feixe varre a região de análise, através da indicação do tempo de permanência do feixe em cada ponto da imagem bem como da escolha do número de ciclos de pulverização da cratera e da região de análise. O número de repetições pulverização/análise é indicado no controlo “Steps”. Ao accionar o botão “Go” a lista de estados é preenchida, com a sequência de passos determinada definições escolhidas pelo utilizador, e a análise começa.

Este programa, apesar de funcional, não se encontra suficientemente desenvolvido para uma utilização sistemática. A comunicação com o quadrupolo resume-se ao envio do comando para iniciar a aquisição do espectro. Todo o procedimento de configuração do quadrupolo tem de ser feito manualmente e o utilizador tem que se certificar que o tempo de obtenção do espectro não excede o tempo de permanência do feixe sobre a região de análise. Por limitações temporais não foi possível continuar o desenvolvimento deste programa.

4.9 Serviços de Internet

Ao actualizar os sistemas informáticos associados ao Multitécnica, decidiu-se implementar a capacidade de monitorizar remotamente o estado do sistema. Esta capacidade revela-se importante quando o sistema está a executar uma tarefa longa, pois é possível detectar à distância problemas no decurso das experiências.

Foram implementados dois serviços Web, um para monitorização remota do estado do Multitécnica e outro para controlo do registo dos dados. Os gráficos da figura 4.16 são construídos em tempo real, através de programas em LabVIEW, que enviam os dados dos instrumentos para a base de dados MySQL.

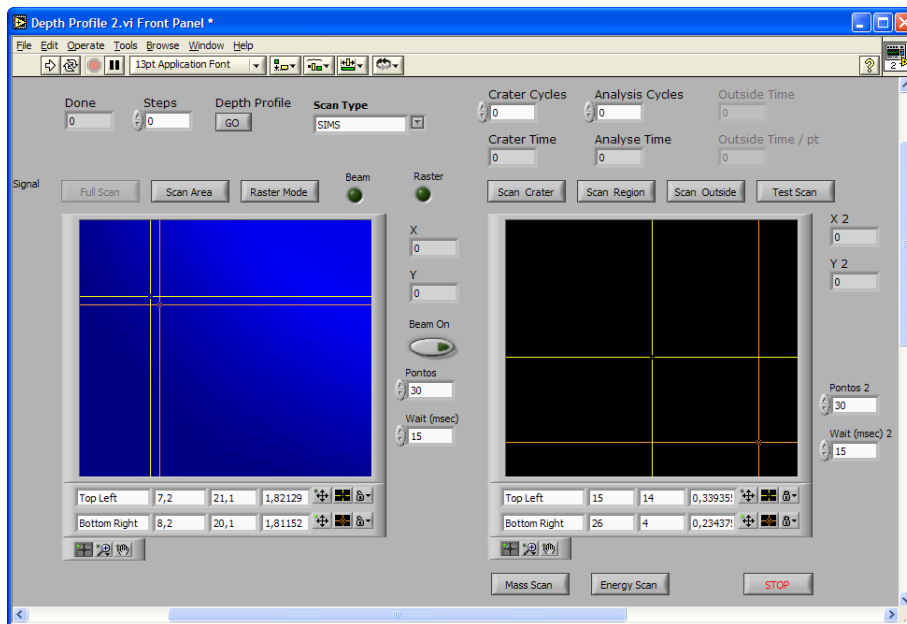


Figura 4.15: Painel de controlo do programa de *depth profiling*. O controlo da esquerda permite seleccionar a região da amostra que irá ser pulverizada, e o controlo do lado direito permite definir a região de análise dentro da área pulverizada.

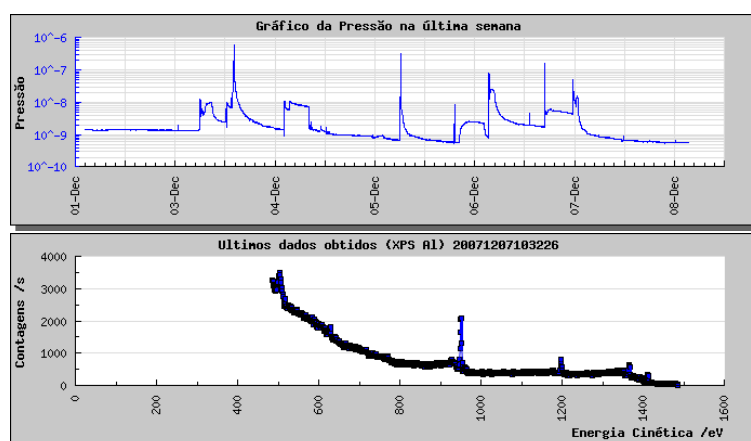


Figura 4.16: Dados disponíveis *on-line*.

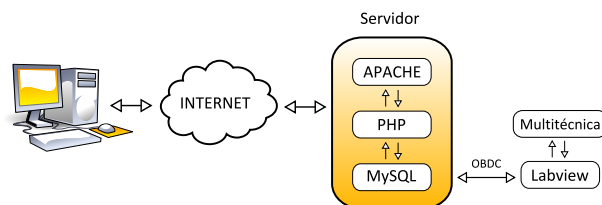


Figura 4.17: Esquema de implementação da comunicação entre o Multitécnica e a Internet.

4.9.1 Esquema de implementação

Quando um *browser* faz um pedido através da Internet ao computador que corre o servidor WWW, neste caso o Apache, este executa um *script* em PHP que por sua vez comunica com a base de dados, respondendo assim ao pedido inicial. O computador, a correr o LabVIEW, interage com o Multitécnica e, através de uma ligação ODBC, comunica com a base de dados. O esquema de comunicações é ilustrado na figura 4.17.

Na realidade foram usados, em simultâneo, dois computadores a comunicarem com a instrumentação do Multitécnica. O primeiro corre em permanência o programa de registo dos parâmetros do sistema, tipicamente valores dos medidores de pressão, e o segundo é usado para o controlo do Multitécnica e registo dos dados obtidos.

O servidor WWW também é usado para enviar *snapshots*, das *webcams* do laboratório, para a Internet.

4.10 Conclusão

Todos os programas foram desenvolvidos tendo em atenção a funcionalidade pretendida e o tempo de disponível. Tendo em conta esta consideração, há programas que apesar de terem pouco tempo de desenvolvimento, atingem o objectivo definido, por exemplo o programa de *depth profiling*. No entanto estes não são tão robustos como os programas AES3 e IMAGEM2B, nos quais foram investidos centenas de horas de trabalho.

Poderá ser argumentada a fusão dos programas AES3 e IMAGEM2B centralizando, assim, o controlo do Multitécnica. No entanto, estes programas, apesar de complementares, servem propósitos diferentes e a sua fusão aumentaria a ainda mais a sua complexidade, sem vantagens a curto prazo.

Devido às características do Multitécnica, como sistema em constante evolução, nenhum

destes programas pode ser considerado acabado. De facto, alguns deles ainda estão na fase de protótipo. A alternância da atenção, entre o desenvolvimento de *software* e a obtenção de resultados experimentais, leva a que os programas sejam desenvolvidos exactamente até ao ponto em que permitem a obtenção desses resultados. Na verdade, estes programas apresentam uma complexidade elevada pelo que o seu desenvolvimento, por si só, poderia ser considerado como um projecto.

Técnicas de Análise de Superfícies

O estudo da interacção de partículas (iões, electrões e fótons) com superfícies levou ao desenvolvimento de uma série de técnicas para investigar a composição e a estrutura de superfícies. As principais técnicas de análise de superfícies disponíveis no sistema Multitécnica são: LEIS, SIMS, XPS, AES e WFS. A estas técnicas junta-se ainda o estudo da emissão estimulada por electrões, ESD, que pela primeira vez foi observada no Multitécnica. Neste capítulo explora-se a utilização destas técnicas no contexto da produção e caracterização de filmes ultra-finos e nano-estruturas. Optou-se por focar as contribuições que este trabalho trouxe para o desenvolvimento do Multitécnica, apresentando-se alguns exemplos de aplicação.

5.1 LEIS

A espectroscopia de dispersão iões de baixa energia, LEIS — Low Energy Ion Scattering Spectroscopy, é uma técnica de análise de superfícies que permite analisar a composição da última camada atómica da superfície. Esta técnica também é referida como ISS — Ion Scattering Spectroscopy e partilha algumas semelhanças com o RBS — Rutherford Backscattering Spectroscopy. No LEIS faz-se incidir na amostra um feixe de iões, tipicamente iões de gases nobres (He, Ne ou Ar), e analisam-se as energias da fracção de iões reflectida. Uma vez que a probabilidade de neutralização dos iões que chegam à segunda camada é muito elevada, a fracção de iões reflectidos contém praticamente apenas os que interagiram com a primeira camada. Se, por um lado, é uma técnica muito selectiva, por outro,

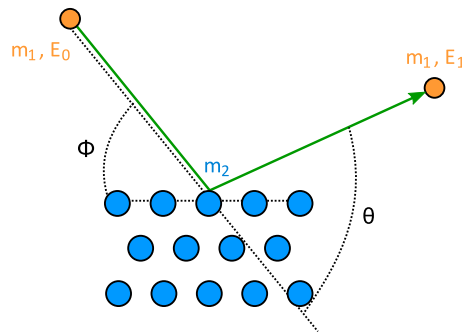


Figura 5.1: Esquema da colisão do íon com a superfície em LEIS. Um projectil de massa m_1 e energia E_0 colide com um átomo da superfície de massa m_2 . A transferência de energia é função do ângulo de dispersão θ e das massas envolvidas.

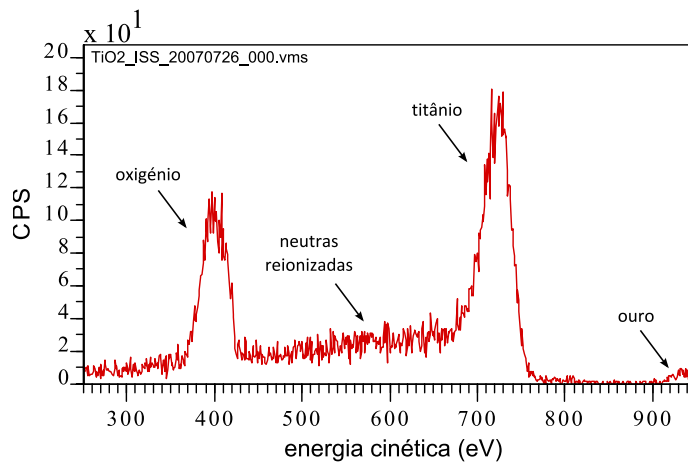


Figura 5.2: Espectro de LEIS de uma mostra de dióxido de titânio com vestígios de ouro.

lado há uma grande dificuldade de produzir análises quantitativas. A quantificação das concentrações de cada espécie é dificultada pelo desconhecimento da taxa de neutralização do feixe incidente, que pode ser afectada por vários factores.

Na colisão binária elástica de um projectil, de massa m_1 e energia E_0 , com um átomo, de massa m_2 em repouso, representada em esquema na figura 5.1, a transferência de energia depende apenas do ângulo de dispersão θ . A relação entre a energia inicial E_0 e a energia final do projectil é deduzida através das expressões da conservação de energia e de momento linear da qual resulta a seguinte expressão:

$$E_f = \left(\frac{\cos \theta \pm \sqrt{\left(\frac{m_2}{m_1}\right)^2 - \sin^2 \theta}}{1 + \frac{m_2}{m_1}} \right)^2 \cdot E_0, \quad (5.1)$$

onde o sinal positivo se aplica quando $m_2/m_1 \geq 1$, o que ocorre quando o feixe primário é

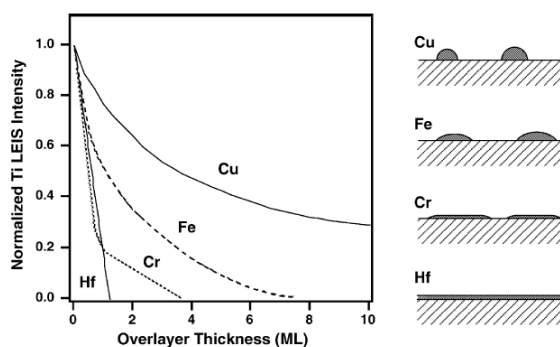


Figura 5.3: Determinação de modos de crescimento com LEIS. Ao serem depositados diferentes materiais sobre um substrato de TiO_2 a atenuação do sinal do substrato (Ti) é característica do modo de crescimento. Representa-se um esquema da fase inicial de crescimento para cada um dos materiais: cobre (agregados 3D), ferro (ilhas 2D seguidas de crescimento 3D), crómio (ilhas 2D planas) e háfnio (crescimento em monocamadas) [14].

de iões de hélio. A equação 5.1, para razões $m_2/m_1 < 1$, não tem solução para ângulos superiores a 90° (ou seja, não há *backscattering*), conseqüentemente o hidrogénio é o único elemento que não é detectável directamente [56].

O LEIS é implementado recorrendo à fonte de iões e ao analisador de energia. Na análise usa-se tipicamente um feixe de iões de hélio, sendo também por vezes usados iões de árgon. No entanto, deve-se ter em atenção que a pulverização da superfície induzida pelo feixe de iões árgon é muito superior, devido à sua massa mais elevada. A gama de energias, habitual para o feixe de iões, situa-se entre 500 eV a 1500 keV, sendo que quanto maior é a energia, melhor é a razão sinal ruído, mas mais evidente se torna o efeito de pulverização. Na figura 5.2 apresenta-se um espectro típico obtido na análise da superfície do dióxido de titânio.

O LEIS é particularmente útil no estudo de filmes ultra-finos, dada a sua sensibilidade à primeira camada atómica da superfície. Se o filme “molhar” o substrato, e apresentar um crescimento 2D, o sinal LEIS do substrato deve decrescer linearmente com a quantidade de material depositado e aproximar-se de zero na formação da primeira monocamada. No crescimento 3D, o sinal do substrato deverá permanecer visível após a deposição de material suficiente para formar uma monocamada. Estes modos de crescimento são representados, em esquema, na figura 5.3.

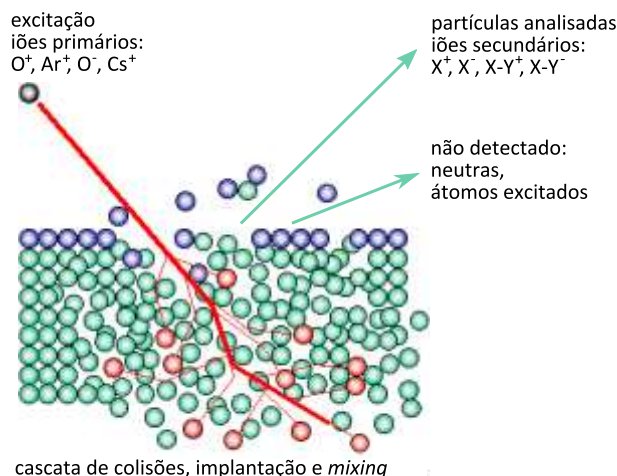


Figura 5.4: Esquema dos processos atômicos no SIMS.

5.2 SIMS

A espectrometria de massa de íons secundários, habitualmente designada por SIMS, é uma técnica de análise de superfícies que está disponível desde a concepção do sistema Multitécnica. Após a reformulação do sistema de aquisição de dados, as possibilidades de aplicação da técnica foram aumentadas. É agora possível seleccionar uma área bem definida da amostra para aí obter um mapa da sua composição.

A técnica SIMS recorre a um feixe primário de íons para pulverizar a superfície de uma amostra. O impacto das partículas primárias desencadeia uma série de acontecimentos que levam à emissão de um grande número de partículas secundárias onde se incluem íons, electrões e neutrões, figura 5.4. De entre as partículas pulverizadas apenas uma pequena fracção é recolhida para análise — os íons positivos ou negativos.

O SIMS, no Multitécnica, recorre a uma fonte de íons de gás para produzir o feixe primário e a um quadrupolo para a análise dos íons secundários. O feixe primário “ilumina” a superfície da amostra com uma baixa densidade de corrente de íons. Por este motivo, o feixe tem uma taxa de pulverização bastante baixa — a situação pretendida para o SIMS estático. Nas condições de SIMS estático, apenas uma fracção muito reduzida da superfície é pulverizada, sendo a informação sobre a sua composição obtida essencialmente da primeira monocamada. O programa IMAGEM2B permite seleccionar uma área da amostra para realizar SIMS estático. No entanto, a baixa densidade de corrente leva a que

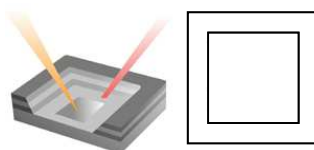


Figura 5.5: Formação da cratera durante a pulverização de uma região da amostra. A aquisição de dados é limitada a uma região no interior da cratera. O objectivo é evitar que o feixe interaja com as paredes da cratera levando à introdução de incertezas adicionais.

para obter perfis em profundidade, um processo também designado por SIMS dinâmico, seja necessário um tempo de análise mais elevado. Este tempo pode chegar mesmo a algumas dezenas de horas dependendo da profundidade desejada e das dimensões da área de análise. A possibilidade de controlar por computador, simultaneamente, a deflexão do feixe de íões e a aquisição de dados do quadrupolo, permite automatizar todo o processo. Assim, desenvolveu-se um *software* específico a aquisição de perfis em profundidade — programa DEPTHPROFILE2.

A ideia de base do programa é simples: pretende-se pulverizar continuamente uma área da superfície e obter periodicamente espectros de massa dos íões secundários ejectados. Uma vez tendo todos os espectros, traça-se a evolução das massas seleccionadas em função do tempo. Assumindo uma taxa de pulverização constante, considera-se que o eixo do tempo deste gráfico é proporcional à profundidade. Recorrendo a amostras de referência com perfis de composição conhecidos, e assumindo taxas de pulverização comparáveis, é possível converter o eixo do tempo numa indicação de profundidade.

Ao pulverizar continuamente uma região da superfície forma-se uma cratera. As dimensões das paredes da cratera dependem do perfil de intensidade do feixe, sendo que fontes de íões com elevada resolução lateral produzem crateras mais bem definidas. Tendo em atenção que o feixe de análise não atinge perpendicularmente a superfície, é de esperar uma interacção não uniforme com as paredes da cratera. Para evitar a interacção do feixe de análise com as paredes da cratera define-se, no interior da área pulverizada, uma região de menor dimensão onde se faz a aquisição dos espectros de massa — figura 5.5.

Recorrendo ao programa DEPTHPROFILE2 foi implementada a técnica de SIMS dinâmico para o estudo de filmes compostos por e alumínio e titânio. Estes filmes, produzidos no CEFITEC, são obtidos por um processo de co-deposição através de uma descarga

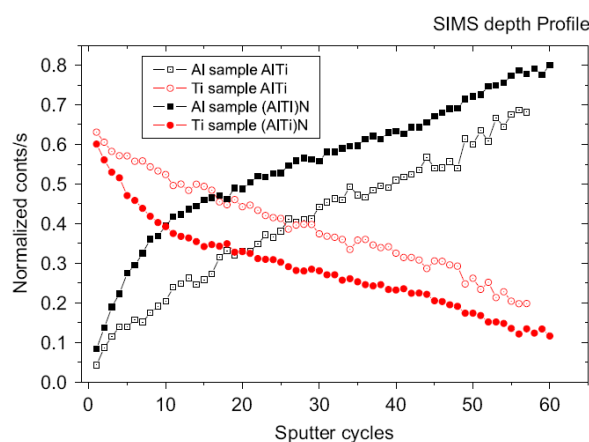


Figura 5.6: Perfil de profundidade dos filmes AlTi e (AlTi)N [55]

de magnetron em dois cátodos independentes. A taxa de deposição de cada cátodo é variada linearmente de 0 a 100% produzindo filmes com composição em gradiente — AlTi e TiAl. Os resultados da análise de SIMS deste estudo são apresentados na figura 5.6 [55]. Verificou-se que o método de co-deposição é eficaz na produção dos filmes com o perfil pretendido. Adicionalmente, os resultados de SIMS permitiram concluir que a deposição destes filmes, em atmosfera de azoto, não leva à incorporação de nitretos no filme.

5.3 XPS

A espectroscopia de foto-electrões de raios-X ou XPS — X-ray Photoelectron Spectroscopy, é uma técnica de análise de superfícies com um vasto campo de aplicações. Ao contrário das técnicas de SIMS e LEIS, possibilita a quantificação da concentração dos elementos da superfície. Adicionalmente, permite obter informação sobre a composição em profundidade da amostra, de um modo não destrutivo, variando o ângulo de análise da amostra — Angle Resolved XPS (ARXPS). À semelhança do SIMS, é também possível obter perfis de composição em profundidade pulverizando a superfície da amostra.

O XPS no Multitécnica é possibilitado por dois instrumentos, a fonte de raios-X e o analisador de energia. A fonte de raios-X é uma fonte não-monocromada de ânodo duplo, alumínio e magnésio. O analisador de energia, apresentado na secção 3.3, é operado no modo FAT e, mantendo uma boa razão sinal/ruído, pode-se alcançar uma resolução ($\Delta E/E$) de 0.8 eV — esta resolução obtém-se através do modo FAT 22 e a fenda de 2 mm.

Dedicou-se especial atenção à calibração do XPS. Entende-se por calibração o ajuste dos parâmetros do instrumento de modo a minimizar o desvio entre o valor medido e o valor considerado verdadeiro. Deixou-se de parte um estudo sistemático que, comparando os resultados do aparelho com um padrão de referência, permitiria determinar a incerteza associada à medida. Um estudo deste tipo poderia levar à certificação do espectrómetro de acordo com as seguintes normas ISO:

- ISO 15472:2001 — Surface Chemical Analysis - XPS - Calibration of energy scales
- ISO 21270:2004 — Surface Chemical Analysis - XPS and AES - Linearity of intensity scale
- ISO 24237:2005 — Surface Chemical Analysis - XPS - Repeatability and constancy of intensity scale

A análise de materiais de referência permite calibrar duas propriedades do espectrómetro: a linearidade da escala de energia e a transmissão ao longo da escala de energia.

A linearidade da escala de energia determina-se através do espectro de uma amostra de referência, comparando a posição dos picos de foto-emissão com os seus valores tabelados. No Multitécnica, usa-se habitualmente uma amostra de ouro policristalino para referência, pois o seu espectro de XPS apresenta picos em posições que abrangem mais de metade da escala de energia. Antes da aquisição de um espectro para calibração, a superfície da amostra é limpa por *sputtering*. Recorrendo ao procedimento descrito na secção 4.6.1, determinam-se os factores de ajuste a aplicar ao instrumento.

Determinar a transmissão do espectrómetro é uma tarefa cuja dificuldade depende unicamente dos meios à disposição. Idealmente, é um serviço que se adquire a um laboratório de calibração. Usando um conjunto de amostras de referência, através da relação entre os espectros obtidos num espectrómetro já calibrado, e os espectros obtidos pelo instrumento a calibrar, obtém-se a função de transmissão [57]. Não sendo possível obter este serviço, pode-se determinar a função de transmissão recorrendo à expressão para a intensidade (I) de um elemento:

$$I = j\rho\sigma T(E)\lambda \quad (5.2)$$

onde j é o fluxo de fotões, ρ a concentração do átomo ou ião no sólido, σ é a secção eficaz de ionização, $T(E)$ é um termo que engloba todos os factores experimentais, incluindo a função de transmissão, e λ é a distância de atenuação (Attenuation Length). A distância de atenuação, definida pela espessura de material através da qual atravessam electrões com probabilidade de $1/e$ de não sofrer colisões inelásticas, está relacionada com o livre percurso médio (Inelastic mean free path — IMFP). O IMFP representa a média das distâncias que um electrão percorre entre colisões inelásticas, enquanto que λ representa a distância média percorrida pelo electrão. O parâmetro λ é cerca de 20% inferior ao IMFP.

A função de transmissão de um espectrómetro pode ser descrita por um dos vários modelos:

$$T(E) = PE \left[\frac{a^2}{a^2 + \left(\frac{E}{PE}\right)^2} \right]^b, \quad (5.3)$$

$$T(E) = aE^{-b}, \quad (5.4)$$

$$T(E) = \frac{(a_0 + a_1y + a_2y^2 + a_3y^3 + a_4y^4)}{(b_0 + b_1y + b_2y^2 + b_3y^3 + b_4y^4)}, \quad (5.5)$$

onde $y = (E - 1000)/1000$ e PE é a energia de passagem. Nestas equações a e b são os parâmetros de ajuste. As equações 5.3 e 5.4 são propostas, respectivamente, pelos fabricantes de equipamentos de análise PHI Electronics e SPECS. A equação 5.5 é a utilizada no NPL — National Physics Laboratory, o Instituto Nacional de Metrologia do Reino Unido.

Foram realizados ensaios preliminares para obter a função de transmissão usando o modelo da equação 5.4. Este estudo exige obter colecções de espectros de vários elementos para cada modo de análise do espectrómetro. Os resultados obtidos apontam para a função de transmissão $T(E) \propto E^{-0,4}$. Não sendo possível reunir uma colecção de amostras de referência suficientemente abrangente o estudo foi descontinuado.

A falta de conhecimento da função de transmissão do espectrómetro foi considerada ao efectuar análises quantitativas. Tendo em atenção que a transmissão é função da energia, para a quantificação, será preferível recorrer a transições de energias semelhantes entre os

vários elementos da amostra. Por outro lado, é possível efectuar uma quantificação relativa do mesmo elemento entre várias amostras, pois o factor de transmissão será sempre igual.

No Multitécnica, as tarefas habitualmente executadas recorrendo ao XPS são mais de carácter qualitativo do que quantitativo. Estas tarefas incluem a identificação da composição de superfícies, dos seus contaminantes, e a verificação do estado de oxidação de superfícies. Em diversas ocasiões, foram também realizados ensaios para determinar perfis de profundidade, recorrendo a *sputtering* e à variação do ângulo da amostra. Adicionalmente foi testado o método de análise da região de baixas energias dos picos de XPS, conforme descrito por Sven Tougaard [58]. Este método será explorado mais adiante no capítulo 6.

À semelhança do SIMS dinâmico, é também possível por XPS obter perfis de profundidade de uma amostra pulverizando a sua superfície. O programa de controlo da fonte de iões (programa IMAGEM2B) foi modificado para incluir uma opção que permite obter um espectro após cada ciclo de pulverização. Este modo foi aplicado no estudo dos filmes de alumínio-titânio com composição em gradiente abordado na secção anterior. No XPS a região de análise não é tão bem definida como no SIMS. Assim, para este estudo, definiu-se uma área pulverizada cerca de 20 a 30 vezes maior que no SIMS, garantindo que esta região englobe completamente a área analisada. Pulverizar uma região maior, mantendo a mesma densidade de corrente, leva a um aumento do tempo total de pulverização. Realizou-se este ensaio durante 72 horas numa amostra de (TiAl)N. Não foi possível analisar o filme em toda a sua profundidade pois exigiria tempos de pulverização ainda maiores. Contudo, foi possível verificar que o filme apresenta uma variação aproximadamente linear da concentração de alumínio e titânio com a profundidade — resultados da figura 5.7.

5.4 AES

A técnica de espectroscopia por emissão Auger, conhecida por AES — Auger Electron Spectroscopy, complementa as capacidades de análise de superfícies do Multitécnica. Ao contrário do SIMS, é uma técnica essencialmente não destrutiva, e ao contrário do XPS permite fazer análises com elevada resolução lateral (apesar de haver instrumentos de XPS micro-área, como o PHI Quantera). À semelhança do XPS, a espectroscopia Auger permite quantificar a composição de uma superfície bem como obter perfis de profundidade

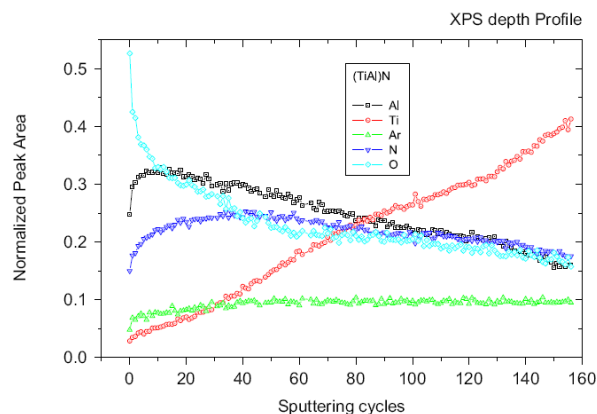


Figura 5.7: Perfil de profundidade obtido por XPS num filme de (TiAl)N [55].

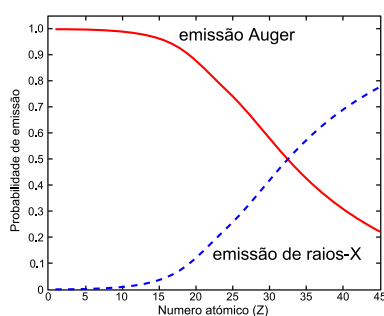


Figura 5.8: Relação entre a probabilidade de emissão Auger e emissão de raios-X.

de modo semelhante ao SIMS.

Uma vez que a emissão Auger é um processo que requer 3 electrões, o elemento de menor número atómico que é possível detectar é o lítio ($Z = 3$). É interessante notar que quando uma superfície é bombardeada com electrões, além da emissão Auger, há a probabilidade de produção de raios-X. Ambos os processos nascem do relaxamento atómico em que o *core-hole* produzido pela radiação incidente é aniquilado. Traçando as probabilidades de produção de raios-X e da emissão Auger em função do número atómico obtém-se um gráfico semelhante ao da figura 5.8. Neste gráfico observa-se que a técnica de AES é mais sensível para elementos de baixo número atómico enquanto que as técnicas de espectroscopia por fluorescência de raios-X, XRF — X-Ray Fluorescence, encontram dificuldades em detectar estes elementos. Tipicamente as técnicas de fluorescência detectam elementos com $Z \geq 11$.

Uma importante aplicação desta técnica é a microscopia Auger, SAM — Scanning Auger Microscopy, que permite a obtenção de mapas da composição da superfície. Para construir o mapa, o feixe de electrões é deflectido ao longo de uma grelha de pontos e, em cada um desses pontos, é registada a emissão Auger. A análise de todos os espectros

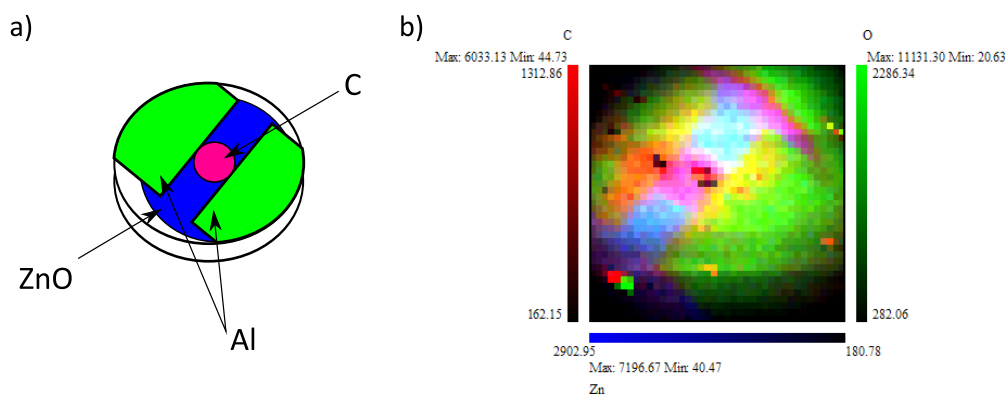


Figura 5.9: a) Esquema da amostra. b) Imagem de cor falsa com as intensidades dos três componentes analisados.

obtidos permite construir uma imagem da superfície contendo informação sobre a sua composição.

A microscopia Auger foi utilizada na análise de amostras de óxido de zinco. Estas amostras foram previamente analisadas por RBS, tendo sido observada a modificação da região de análise por parte do feixe de prótons. Para determinar a natureza desta alteração, foi escolhida a microscopia Auger em detrimento do SIMS, para minimizar a pulverização da amostra.

A amostra de óxido de zinco, representada em esquema na figura 5.9 a), consiste num substrato de silício onde foi depositado óxido de zinco pelo processo de ablação laser. Sobre o óxido de zinco, depositou-se um filme de alumínio com o objectivo de criar dois pontos de contacto para medidas de condutividade. O esquema apresenta ainda a área de análise do RBS representada pelo círculo entre os contactos de alumínio. A composição das intensidades do sinal dos três elementos que foram seguidos — zinco, oxigénio e carbono — permite criar a imagem de cor falsa da figura 5.9 b).

Tendo em conta apenas a intensidade do sinal para cada elemento, sem contabilizar factores de sensibilidade e efeitos de matriz, produziram-se as imagens da figura 5.10. Através destas imagens é possível observar que a zona de incidência do feixe de prótons contém uma elevada concentração de carbono.

Para determinar se ocorreu modificação da estequiometria do filme de óxido de zinco, por acção do feixe de prótons, foram produzidas as imagens da figura 5.11. Os dados obtidos sugerem que, apesar de haver depósito de carbono, a relação O/Zn permanece

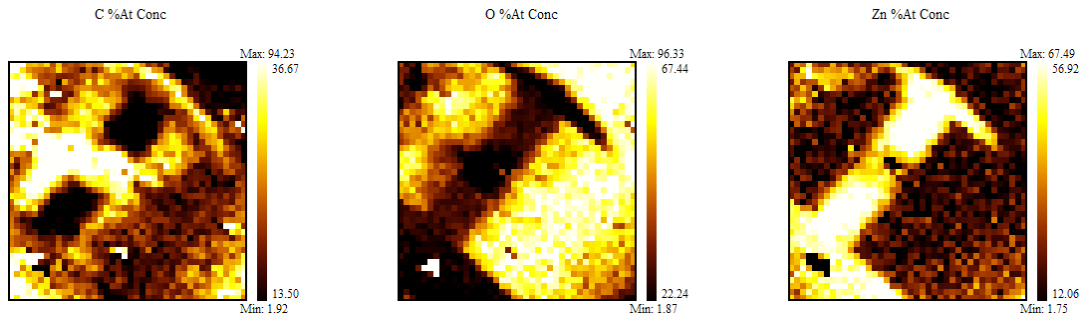


Figura 5.10: Percentagens relativas do sinal obtido de cada um dos elementos analisados: carbono, oxigênio e zinco.

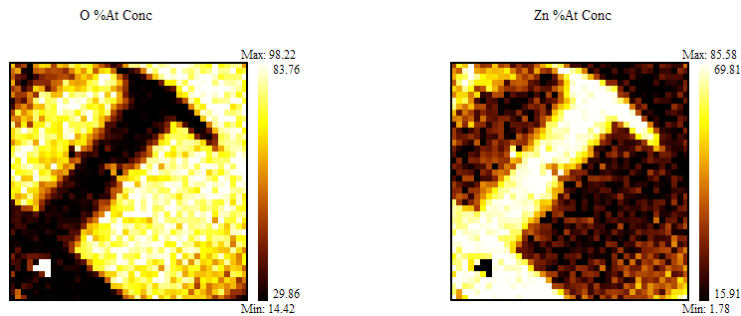


Figura 5.11: Comparação entre a intensidade do sinal do oxigênio e do sinal do zinco.

inalterada na região de análise do RBS.

Como exercício exploratório, tentou-se a micro-maquinação de superfícies recorrendo ao feixe de iões recorrendo-se à microscopia Auger para averiguar o resultado do procedimento.

Num cristal de ouro foram depositadas cerca de duas monocamadas de prata. Usando o feixe de iões, pulverizou-se uma região de cerca de 1 mm^2 , tornando visível o substrato. Na figura 5.12 apresentam-se imagens das concentrações relativas de ouro e prata, obtidas a partir de uma matriz de 75×75 pontos.

Os resultados deste ensaio permitem verificar que, conforme discutido na secção 5.2,

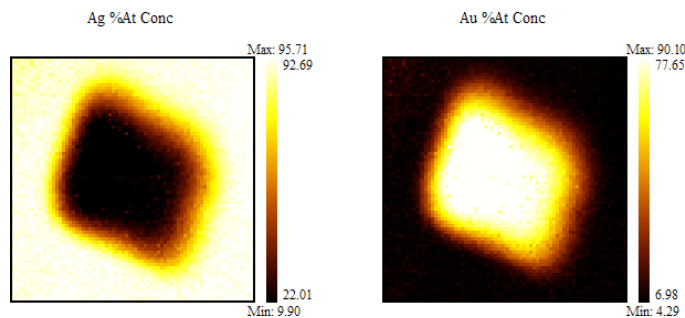


Figura 5.12: Foi depositado um filme de prata numa amostra de ouro e pulverizou-se uma região de 1 mm^2 no filme de prata.

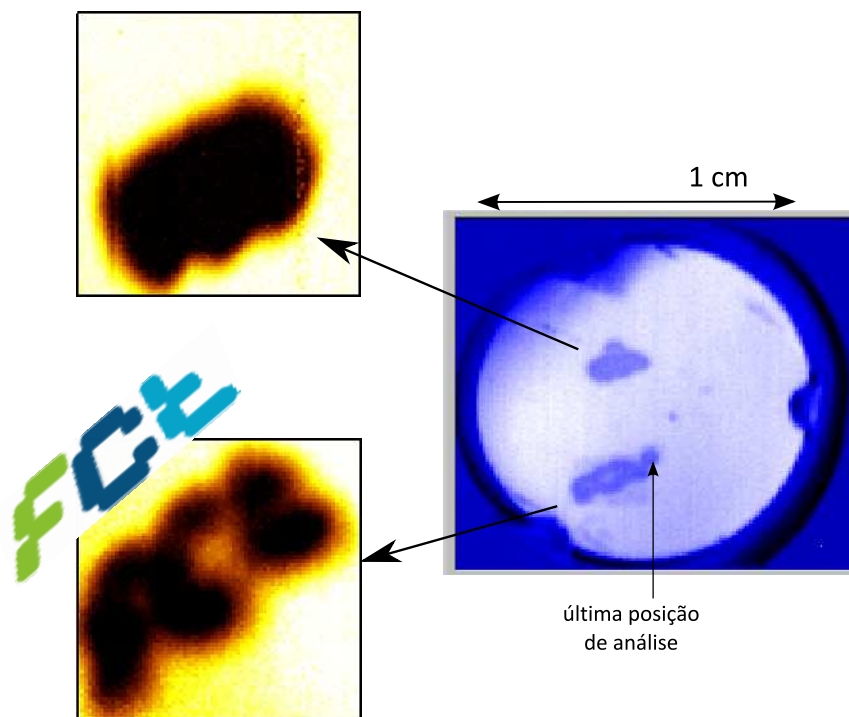


Figura 5.13: Escrita com o feixe de iões num filme de prata sobre uma amostra de ouro. À direita, em azul, imagem de electrões secundários. À esquerda imagens da composição de prata nas zonas modificadas da amostra.

as paredes da cratera produzidas pelo feixe de iões se estendem numa área significativa. O sucesso da produção e obtenção da imagem da cratera, motivou a produção de uma segunda superfície com um padrão mais complexo. Usando a mesma amostra com um novo filme de prata, tentou-se desenhar as letras FCT. Na figura 5.13 apresentam-se as imagens obtidas das duas superfícies produzidas. Na primeira superfície não foi possível distinguir qualquer letra, mas na segunda, onde se produziu o mesmo padrão sobre uma área maior, obtiveram-se melhores resultados. Após a aquisição dos dados Auger obteve-se, através da corrente de electrões secundários, uma imagem da superfície. É interessante notar que, na posição onde o feixe de electrões parou após a aquisição do sinal Auger, ocorreram modificações das propriedades de emissão secundária da superfície. Este detalhe será explorado na secção 5.5 sobre a função de trabalho.

5.5 WFS

O valor da função de trabalho resulta de duas contribuições: uma relacionada com as propriedades electrónicas do sólido e outra relacionada com o dipolo superficial que origina da descontinuidade do sólido. O potencial de superfície é criado por electrões onde, apesar de se encontrarem ligados aos átomos da superfície, as amplitudes das suas funções de onda têm um valor não nulo no exterior do sólido. O excesso de carga negativa nas imediações da superfície é compensada pela carga global positiva que fica no sólido. Esta distribuição de cargas está na origem do dipolo de superfície. É essa camada eléctrica dipolar que explica a grande sensibilidade da função de trabalho às condições da superfície. Por exemplo, as diferentes faces de um cristal apresentam diferentes valores de função de trabalho [43].

O valor da função de trabalho de uma superfície pode ser medido por uma variedade de técnicas [60]. Recorre-se frequentemente à sonda Kelvin devido à sua grande sensibilidade e baixo custo. Podem-se também detectar alterações na função de trabalho através da análise dos espectros da emissão de electrões secundários, WFS — Work Function Spectroscopy, estimulados pela interacção da superfície com feixes de partículas incidentes tais como fotões, iões, electrões ou átomos meta-estáveis [61]. Nestes espectros, a energia a partir da qual há emissão — *onset energy* — pode ser relacionada com a função de trabalho. Na figura 5.14 apresenta-se um esquema desta relação, onde ϕ é a função de trabalho, χ a electroafinidade e I a energia de ionização. Este esquema é uma versão simplificada da figura que se encontra na referência [59]. Ao polarizar negativamente a amostra, assegura-se que o seu nível de vácuo, E_{vac} , fica acima do nível de vácuo do analisador, E_{vac}^a , de modo a que a função de trabalho deste não esconda a variação da função de trabalho da amostra.

Ao contrário de técnicas que medem o potencial de contacto, onde se obtém um valor médio da área analisada, as técnicas de análise baseadas no limiar da emissão secundária permitem obter o valor mínimo da função de trabalho dentro da área de análise. Assim, as técnicas de emissão secundária são sensíveis a modificações da superfície que localmente diminuem a função de trabalho. Neste caso, haverá uma segunda contribuição para o espectro de emissão secundária que aparece para valores de energia mais baixos.

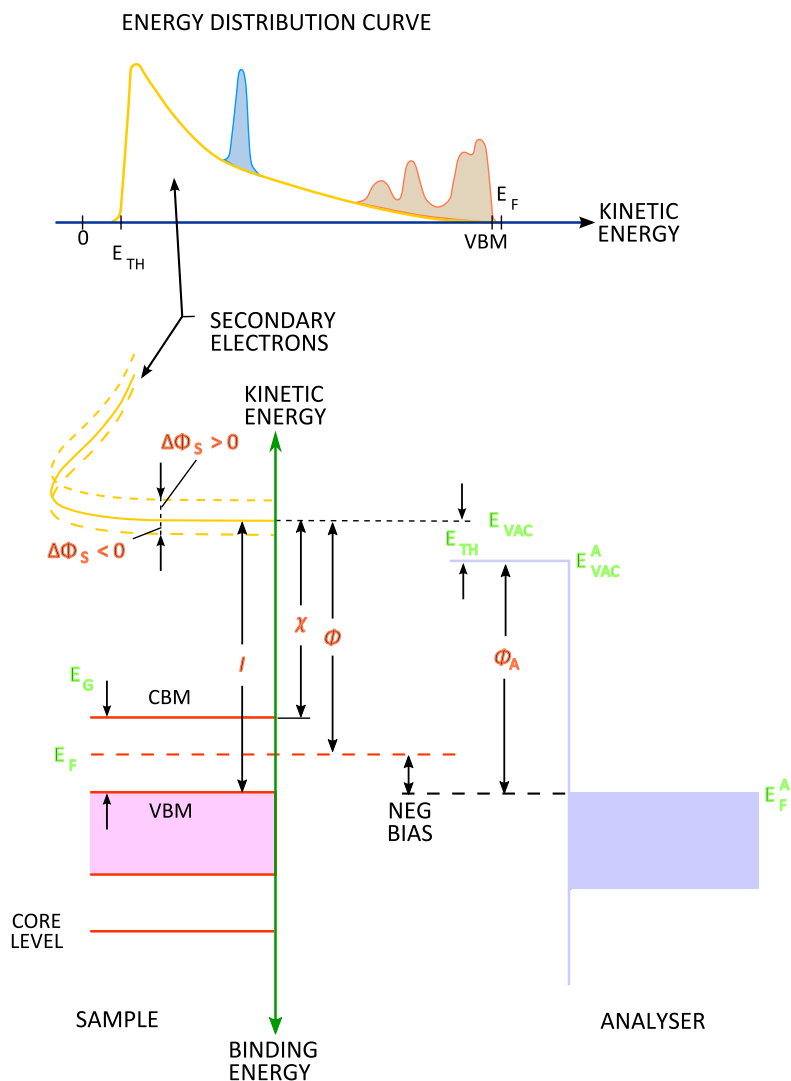


Figura 5.14: Relação da posição do limiar de emissão com a função de trabalho [59]. Em cima: esquema da distribuição de energias da emissão primária (transições e banda de valência) sobreposta na distribuição de electrões secundários. Em baixo: relaciona-se a energia de aparecimento, E_{TH} , com a variação da função de trabalho.

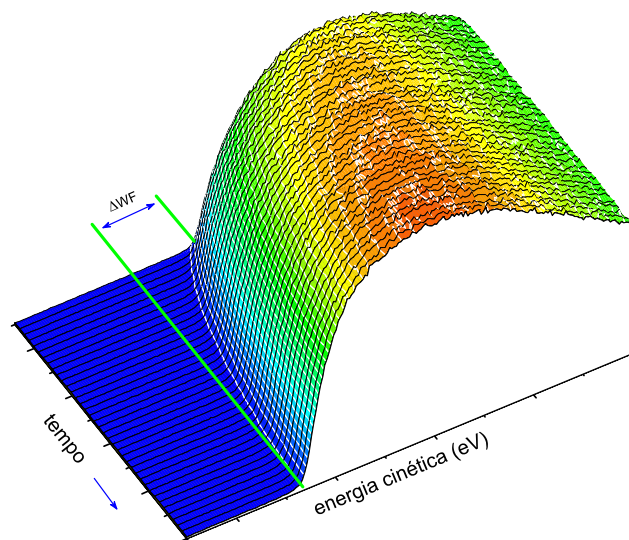


Figura 5.15: Seguindo a posição do flanco da emissão secundária em função do tempo é possível determinar a variação da função de trabalho ΔWF .

Modificações locais, que fazem subir a função de trabalho, serão ocultadas pela contribuição da superfície.

No Multitécnica são realizadas medidas da função de trabalho pelo método de análise da emissão estimulada, por electrões ou por fotões. É igualmente possível recorrer à fonte de iões para estimular a emissão secundária, mas é inevitável existir pulverização da superfície. Dada a extrema sensibilidade da função de trabalho às condições da superfície, não se tem optado por este método.

Nos estudos da variação da função de trabalho obtêm-se um conjunto de espectros de emissão secundária em função da variação do parâmetro estudado. Por exemplo, no estudo da adsorção de hidróxilos pela superfície de dióxido de titânio o parâmetro seguido foi o tempo de exposição. Ao agrupar os sucessivos espectros obtém-se um gráfico semelhante ao da figura 5.15 onde se torna clara a variação da função de trabalho.

Devido à possibilidade de deflectir o feixe incidente de modo controlado, é possível obter-se imagens da função de trabalho da superfície recorrendo à fonte de electrões para estimular a emissão secundária. O procedimento é semelhante ao da microscopia Auger, em que para cada ponto da imagem se obtém um espectro de emissão. Uma rotina de

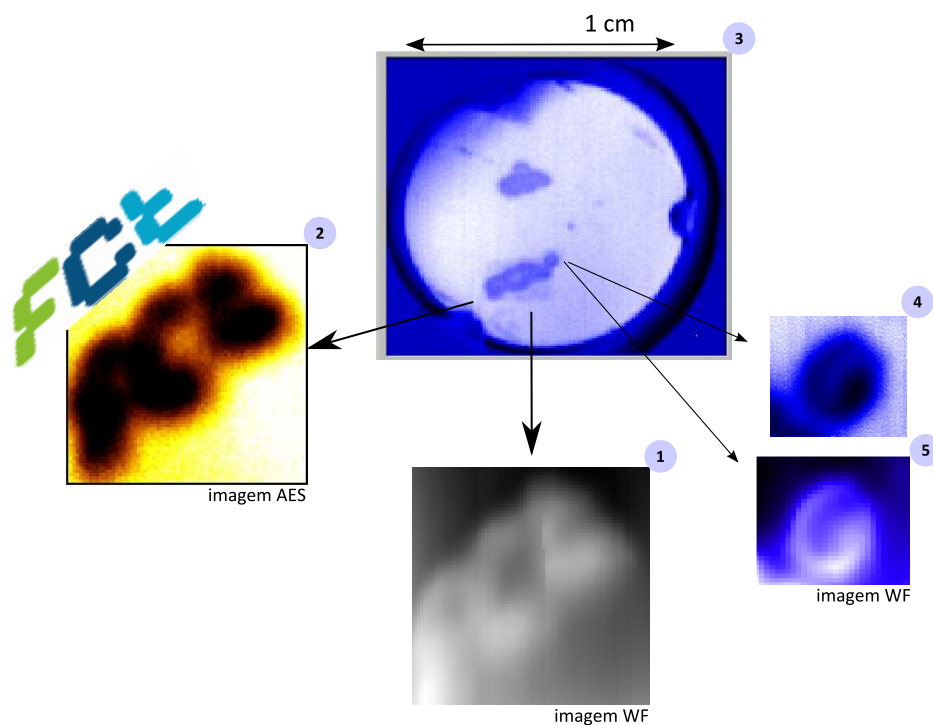


Figura 5.16: Imagem da função de trabalho da superfície. (1) Imagem da função de trabalho; (2) imagem Auger; (3) Imagem da corrente na amostra; Detalhe da zona correspondente à última posição de análise, imagem da corrente (4) e da função de trabalho (5).

análise automática do flanco da emissão permite determinar a energia de limiar em cada espectro. Esta técnica foi aplicada nas amostras produzidas para testar a microscopia Auger — secção 5.4. Apresenta-se um exemplo dos resultados na figura 5.16, onde se indica a ordem cronológica pelo qual foram adquiridas as várias imagens. A imagem da função de trabalho (1) foi obtida numa matriz de 75×75 pontos num período de 14 horas. Ao contrário da imagem Auger (2), que é normalizada com o sinal de dois elementos, a imagem da função de trabalho é sensível à flutuação da corrente da fonte de electrões, apresentando um nível de ruído superior. Após a aquisição da imagem (1), o feixe de electrões ficou parado 8 horas no ponto correspondente ao canto superior direito da imagem. Observa-se no ponto correspondente à última posição de análise (4, 5) uma modificação local da função de trabalho enquanto que na imagem Auger (2) não é possível observar qualquer modificação.

5.6 ESD

Pode-se promover a dessorção de átomos e moléculas, fornecendo energia suficiente para superar a barreira de potencial que os mantêm ligados à superfície. Irradiar uma superfície com electrões, numa gama de energias desde ~ 10 eV a mais de 1000 eV, causa uma série de excitações electrónicas nos átomos e moléculas superficiais, sejam estes espécies adsorvidas ou as camadas terminais do próprio substrato. Estas excitações podem resultar na dessorção de iões e de partículas neutras, no seu estado fundamental ou em estados excitados electrónicos e vibracionais. Este efeito é designado por dessorção estimulada por electrões, ESD — Electron Stimulated Desorption. Sendo a dessorção promovida por transições electrónicas e não por transferência de momento, não só electrões, mas também a irradiação da superfície com fotões pode desencadear o processo. A dessorção estimulada por fotões, é conhecida pelo acrónimo PSD — Photon Stimulated Desorption. O grupo mais alargado que engloba todos estes processos é conhecido pelo termo DIET — Desorption Induced by Electronic Transitions. Em algumas circunstâncias, o bombardeamento com iões, que geralmente causa a dessorção por transferência de momento, pode causar DIET [62].

Um dos primeiros modelos usados para descrever este tipo de dessorção foi proposto separadamente por Menzel e Gomer [63] e por Readhead [64], e descreve excitações possíveis num sistema adsorvido (A) – sobre um substrato metálico (M). Este modelo, representado figura 5.17, é conhecido pela designação MGR.

O modelo MGR, como explicado no artigo de revisão de Yates [65], assume que o sistema se encontra num estado fundamental ($M + A$) em relação a uma coordenada (z), normalmente interpretada como a distância à superfície. A interacção com um electrão incidente inicia uma transição de Franck-Condon do estado ($M + A$) para um estado excitado, anti-ligante ($M + A$)^a, meta-estável ($M + A$)^{*} ou iónico ($M^- + A^+$). A dessorção só é possível se a excitação tiver um tempo de vida longo, ou seja, que permita ao núcleo do adsorvido mover-se antes de o sistema relaxar para o estado fundamental. Ao não especificar a natureza da excitação electrónica, o modelo não consegue fazer previsões acerca do estado excitado inicial, nem sobre os requisitos necessários para a ocorrência da dessorção. Por outro lado, a ideia fundamental do modelo, uma excitação de Franck-

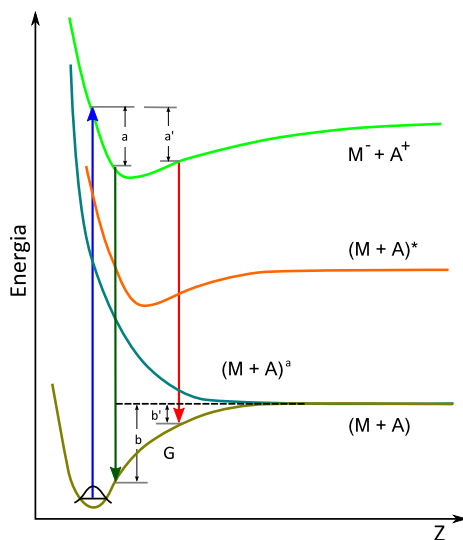


Figura 5.17: Esquema do modelo Menzel-Gomer-Redhead [62] onde se apresentam as curvas de potencial relevantes para ESD. A abcissa representa a distância entre o adsorvido e o substrato; G o estado fundamental; $(M + A)^a$ estado anti-ligante; $(M + A)^*$ estado excitado; $(M^- + A^+)$ estado ionizado. Estão apenas representadas as transições relativas à excitação iónica. Dependendo da distância em que ocorre a desexcitação, pode levar à recaptura do adsorvido no estado fundamental ($b > a$) ou à dessorção como partícula neutra ($b' < a'$).

Condon para um estado repulsivo, é suficientemente abrangente para englobar os modelos mais específicos que o seguiram.

Knotek e Feibelman (K-F) propuseram um novo mecanismo para explicar a dessorção de O^+ de superfícies de TiO_2 [66]. Este mecanismo baseia-se na observação de que a energia mínima para se obter a dessorção estimulada por electrões de O^+ corresponder à energia de ionização do nível 3p do titânio. Neste modelo, representado na figura 5.18, a dessorção é iniciada com a criação de uma lacuna num átomo de titânio por parte de um electrão incidente. O processo continua com uma transição Auger inter-atómica de um electrão do nível O 2p para a lacuna Ti 3p. O excesso de energia, neste processo, leva à ejeção de dois electrões da banda de valência do O para o vácuo, deixando assim na superfície duas espécies iónicas, Ti^{4+} e O^+ . Finalmente, devido a uma interacção repulsiva de Coulomb, o ião O^+ é ejectado da superfície.

O Multitécnica apresenta uma grande versatilidade para estudar este tipo de dessorção, uma vez que é possível obter resultados de ESD, bom como de PSD, recorrendo, respectivamente, à fonte de electrões ou à fonte de raios-X. É possível medir a massa (m/z) e a

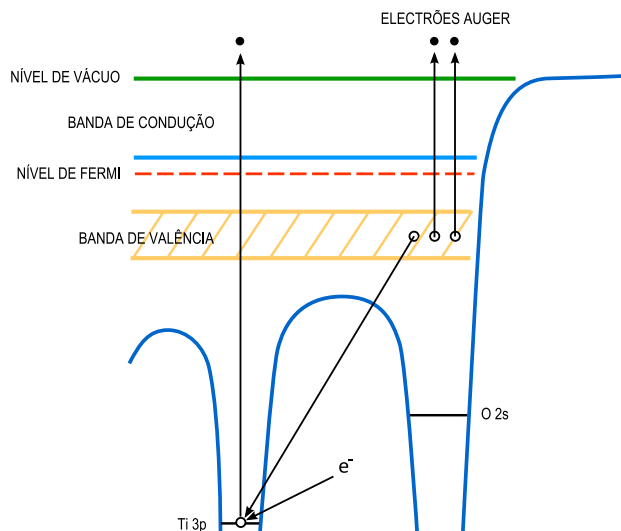


Figura 5.18: Esquema do modelo Knotek-Feibelman [66] de desorção estimulada por decaimento Auger. A formação de uma lacuna no nível 3p do titânio é seguida de um decaimento Auger inter-atômico levando à formação e desorção de um íon O^+ .

distribuição de energia dos íões desorvidos, recorrendo ao quadrupolo e ao analisador de energia (este apenas para íões positivos). No primeiro ensaio, usou-se a fonte de electrões e o analisador de energia para determinar a distribuição de energia dos íões desorvidos. A amostra de TiO_2 foi polarizada com ~ 98 eV e obtiveram-se os resultados da figura 5.19. Em resultados publicados para este tipo de ensaio [67, 68], o espectro da energia dos íões desorvidos foi decomposto em duas componentes nas posições 4 e 7 eV, associadas, respectivamente, aos átomos de oxigénio no plano e aos átomos de oxigénio nas filas de ligação. Neste trabalho, observa-se que o espectro obtido pode ser decomposto em duas contribuições, separadas por 3 eV. Deverá ter-se em atenção que o zero da escala de energia do analisador não se encontra calibrado apresentando-se todo o espectro desviado para baixas energias. Este problema foi apenas detectado posteriormente, durante a análise de dados, não tendo sido possível repetir o ensaio. No entanto, à excepção desse factor, os dados obtidos estão de acordo com os resultados publicados.

É bem conhecido que a superfície do TiO_2 interage com a água. Para averiguar se a técnica de ESD permitiria detectar adsorção de água na superfície do TiO_2 foi introduzido vapor de água na câmara. Combinando o uso da fonte de electrões e do quadrupolo analisou-se da massa dos íões desorvidos pela acção dos electrões tendo-se obtido os dados da figura 5.20 a). Neste espectro, o elemento dominante é O^+ , cuja massa é 16 dalton.

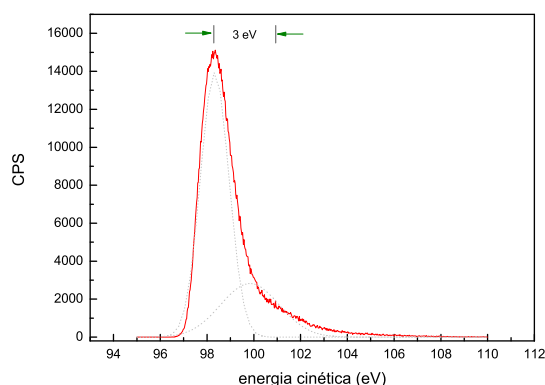
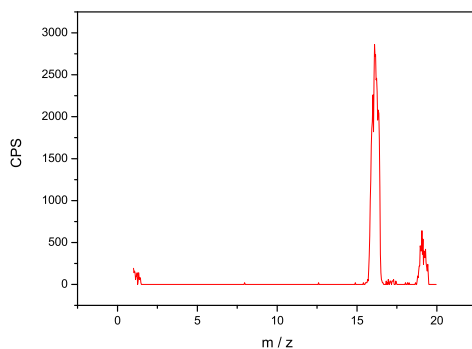


Figura 5.19: Espectro de energia de iões emitidos por ESD. A amostra foi polarizada com ~ 98 V.

a)



b)

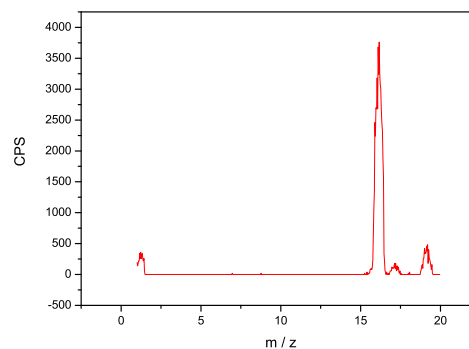


Figura 5.20: Espectro de massa de ESD, em a) superfície após os habituais procedimentos de preparação, b) a introdução de água leva ao aparecimento do grupos OH (massa 17).

Observa-se nos dados da figura 5.20 b) que a introdução de água leva ao aumento do sinal das espécies O^+ e H^+ e ainda ao aparecimento da espécie OH^+ .

Todos os espectros de massa obtidos por ESD indicam a presença da massa 19, correspondente ao flúor. Inicialmente, julgou-se que a detecção de F^+ seria motivada pela grande sensibilidade da técnica em relação a este elemento [69]. No entanto, posteriores análises por ToF-SIMS também revelaram a presença de flúor indicando tratar-se de uma contaminação. Não foi possível determinar a origem desta contaminação. Testou-se, também, a possibilidade de a massa 19 corresponder à espécie H_3O^+ , tendo-se injectado-se D_2O no sistema. Não tendo sido observadas as massas 20, 21 e 22 que seriam espectáveis, dada a presença de deutério, rejeitou-se esta hipótese.

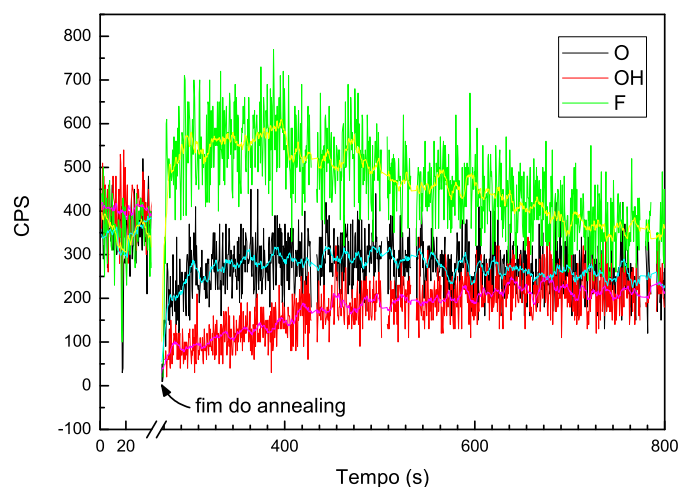


Figura 5.21: Seguimento da hidroxilação do TiO_2 por ESD.

No último ensaio realizado, seguiu-se a evolução da hidroxilação da superfície no tempo. Recorreu-se a uma amostra de TiO_2 , exposta a uma pressão parcial de 2×10^{-9} mbar de água. Depois, usando a técnica ESD, registou-se a evolução temporal das espécies O^+ , F^+ e OH^+ . Apresentam-se os dados obtidos na figura 5.21. Após o início da aquisição, fez-se um tratamento térmico (*annealing*) da amostra com o objectivo de promover a dessorção dos grupos hidróxilos. Por conveniência de representação, eliminou-se a parte dos dados relativa ao tempo de aquecimento e arrefecimento. Com o aquecimento, é clara a redução do sinal de OH^+ , observando-se uma imediata re-hidroxilação da superfície. Esta análise não seria possível de realizar por SIMS, pois o feixe de iões pulveriza todo o material adsorvido. No entanto, o feixe de electrões é mais inócuo para a superfície, permitindo seguir a evolução das espécies adsorvidas.

Os testes realizados confirmaram a possibilidade da utilização da técnica ESD com o Multitécnica. Os resultados obtidos mostram existir sensibilidade à estrutura da superfície, o que permite obter informações adicionais sobre os modos de crescimento e pontos preferenciais de adsorção de átomos numa superfície. Nestes testes, não foram apresentados resultados de PSD, mas também se confirmou a capacidade de observar emissão estimulada por fotões. A introdução destas técnicas irá complementar as capacidades de análise de superfícies do Multitécnica.

Crescimento de filmes ultra-finos de Ag em Au

O ouro e a prata compõem uma das mais antigas ligas conhecidas pelo Homem. Esta liga ocorre naturalmente sendo conhecida pelo nome de Electrum. Estes metais são completamente miscíveis devido a apresentarem propriedades físicas e químicas semelhantes, como as dimensões atómicas, a estrutura cristalina e a fraca reactividade para outros elementos.

A deposição de prata sobre superfícies de ouro, e de ouro sobre superfícies de prata, tem sido extensivamente estudada [70–76]. O seu modo de crescimento é normalmente descrito como camada-por-camada, ou crescimento de Frank-van der Merwe. Em particular para as deposições de ouro sobre prata, são descritos mecanismos de crescimento que apontam para a difusão do ouro para o interior da superfície, no entanto, para a deposição de prata sobre ouro, não se encontram estudos publicados que mencionem processos de difusão. Neste capítulo, estuda-se o crescimento de prata sobre a superfície (111) de um cristal de ouro para a calibração dos evaporadores de metais, processo descrito na secção 3.7. Neste estudo pretendeu-se também validar o método de Tougaard para a análise de espectros de XPS. Testaram-se dois modelos de crescimento: um modelo de ilhas e um modelo de perfil exponencial de profundidade. Comparando as previsões do modelo com medidas de LEIS e com medidas da função de trabalho, determinou-se a existência de modos distintos de crescimento durante a formação das primeiras monocamadas.

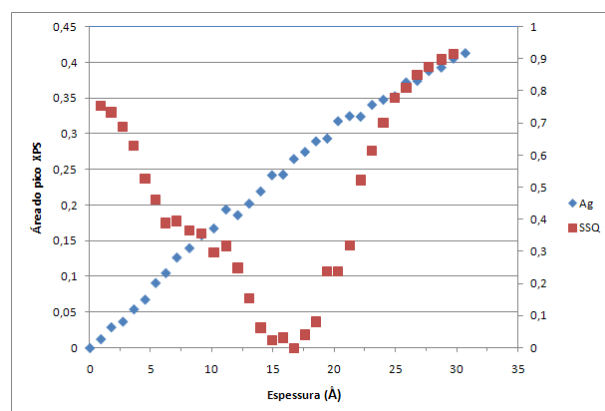


Figura 6.1: Resultados da deposição de prata. No eixo principal representa-se a variação do sinal da prata (duplete 3d) em função do valor registado no medidor de espessuras.

6.1 Calibração do evaporador

Neste trabalho recorreu-se ao crescimento de um filme de prata sobre a superfície (111) de um cristal de ouro para calibrar o evaporador. Iniciou-se a preparação do cristal limpando a sua superfície com um feixe de 3 keV iões de árgon. Nas últimas fases da limpeza, aplicou-se um ângulo de incidência rasante, 80-95° com a normal da superfície, para minimizar a rugosidade do cristal. Após a limpeza efectuou-se um *annealing*, ~850K durante 10 min, para garantir o relaxamento da superfície para a sua configuração de mais baixa energia.

Recorrendo ao evaporador EBE4 depositou-se prata com a taxa de deposição ~0,01 ML/min (este valor foi determinado após a calibração) e em intervalos de tempo de 4 min. Após cada deposição, adquiriu-se um espectro de XPS. Utilizou-se o analisador no modo FAT com 90 eV de energia de passagem e o ânodo de magnésio da fonte de raios-X a 120 W.

No ensaio de calibração obtiveram-se os resultados da figura 6.1. A análise dos dados, de acordo com o descrito na secção 3.7, permite relacionar a medida da balança de quartzo com o material depositado na amostra. O mínimo da curva da soma dos erros de ajuste (SSQ) indica a posição da monocamada. Observa-se um mínimo local sensivelmente a metade da monocamada. No entanto, na curva da soma do erros do ajuste, sensivelmente a meio da monocamada, parece haver um mínimo local.

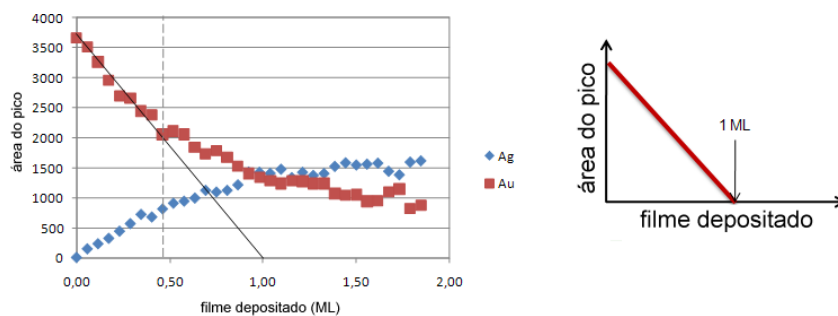


Figura 6.2: Evolução dos sinais de LEIS do substrato e do filme em função do filme depositado.

6.2 Resultados de LEIS e função de trabalho.

Testou-se o crescimento com LEIS, verificando-se na evolução do filme um desvio do crescimento camada-por-camada. Para o LEIS, a fonte de iões foi operada a 1 keV com uma corrente típica de 20 nA de He^+ .

No gráfico da evolução das áreas da camada e do substrato em função da quantidade de material depositada, representado na figura 6.2, observa-se que o crescimento começa com um comportamento linear, indicando um crescimento camada-por-camada. Neste modo de crescimento, os átomos incidentes tapam o substrato o mais rapidamente possível, assistindo-se a uma diminuição linear do sinal substrato que desaparece na formação da primeira mono-camada. No entanto, ao atingir-se a meia monocamada o crescimento desvia-se deste comportamento, passando a ser mais lento. Normalizando as áreas dos picos do substrato e do filme, obtém-se o gráfico da figura 6.3. Neste gráfico observa-se um comportamento global compatível com os resultados anteriores de XPS. É aparente a existência de dois pontos onde existe uma subtil variação de comportamento. Estes pontos, a variação principal na monocamada, as duas variações secundárias em $\sim 0,5$ ML e $\sim 1,5$ ML, observam-se também no gráfico da variação da função de trabalho em função da deposição, apresentado na figura 6.4. Dada a razão sinal/ruído do gráfico, conclui-se existirem particularidades distintas associadas ao crescimento nestes pontos, não se tratando de artefactos resultantes da aquisição de dados.

Os dados obtidos nestes ensaios, são suficientes para a calibração da medida do fluxo do evaporador. Em particular, as medidas por XPS foram várias vezes repetidas obtendo-se resultados semelhantes a cada repetição. No entanto, o modo de crescimento do filme parece

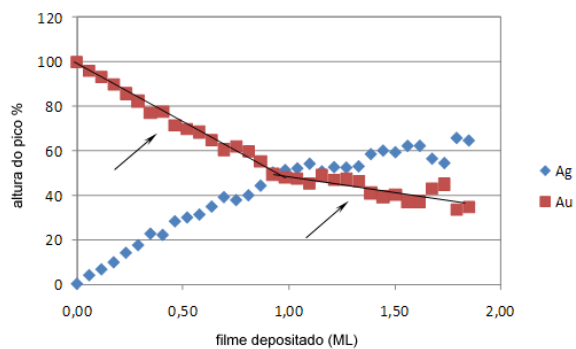


Figura 6.3: Normalização das áreas dos picos de LEIS.

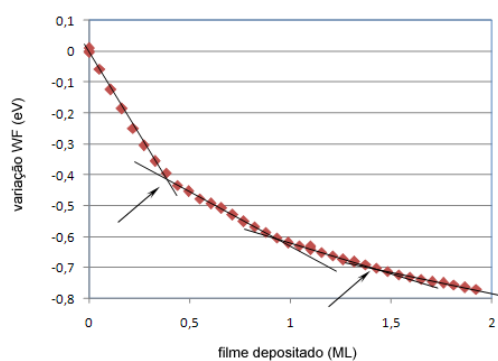


Figura 6.4: Variação da função de trabalho com a deposição de prata.

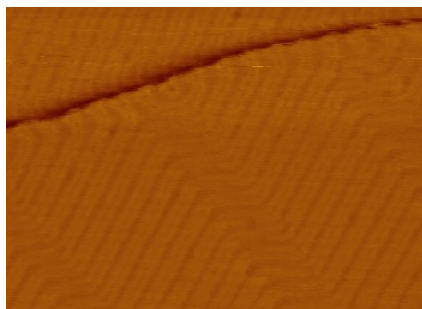


Figura 6.5: A reconstrução da superfície (111) do ouro apresenta padrão *herringbone* [77].

ter algumas particularidades. O desvio do modo camada-por-camada e as distintas etapas da variação da função de trabalho sugerem a possibilidade de existir uma combinação de modos de crescimento.

Nas secções seguintes, exploram-se algumas características da superfície do cristal de ouro e da aplicação do método de Tougaard ao crescimento da prata sobre o ouro.

6.3 Superfície (111) do Ouro

A superfície (111) do ouro apresenta uma reconstrução característica conhecida pelo nome *herringbone*. Num cristal, os átomos da superfície têm um número de coordenação menor do que os átomos do interior e, para compensar este desequilíbrio, algumas superfícies reconstróem-se. O ouro distingue-se de todos os outros metais com estrutura *fcc*, porque é o único que apresenta reconstrução da sua superfície (111). Nesta superfície os átomos aproximam-se, de tal modo que na camada superficial há cerca de mais 4% de átomos do que nas camadas interiores. Este reordenamento é uma reconstrução rectangular ($p \times \sqrt{3}$), com $p = 22 - 23$, que apresenta interações de longa-ordem e que faz com que a superfície apresente um padrão em zig-zag — representado na figura 6.5 — do qual deriva o nome *herringbone*.

6.4 Método de Tougaard

Sven Tougaard desenvolveu um método de análise de superfícies nano estruturadas [78, 79] distinto da tradicional análise da intensidade dos picos de XPS. Neste método, considera-se não só a intensidade registada para cada pico, mas também as alterações

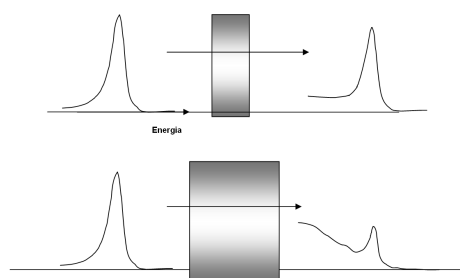


Figura 6.6: Os electrões que percorrerem um caminho maior para a superfície têm uma maior probabilidade de perder energia.

à forma da sua região de baixa energia. Entende-se por baixa energia a região de 50 a 100 eV, antes do máximo do pico, medida em termos de energia cinética. A forma dos picos é influenciada pela morfologia da superfície. Os foto-electrões ao deslocarem-se do interior do substrato para a superfície podem sofrer colisões e perder energia. Na figura 6.6 ilustra-se o tipo de distorção da forma dos picos nos espectros de XPS quando os electrões atravessam filmes finos, de diferentes espessuras, para chegar à superfície. Os electrões que atravessam uma grande espessura de material, têm probabilidade elevada de perderem energia cinética em colisões e de não contribuírem para a intensidade do pico principal. Estes electrões vão aparecer na cauda de baixas energias alterando assim a forma final do espectro.

As fórmulas tradicionais de quantificação do XPS assumem que, em média, a concentração de um elemento na região de análise é directamente proporcional à intensidade dos picos observados. Tougaard ilustra o problema fundamental deste pressuposto considerando diferentes morfologias de cobre num substrato de ouro. No seu exemplo, figura 6.7, as intensidades do pico Cu 2p são iguais para todas as amostras, mas correspondem a morfologias completamente diferentes. Assim, a quantificação baseada apenas nas intensidades será incapaz de distinguir os efeitos das várias estruturas, já que em c) há cerca de 10 vezes mais cobre do que em a), levando a grandes incertezas nos resultados.

A análise dos espectros da figura 6.7 mostra que a região de ~ 100 eV antes do pico depende fortemente da distribuição em profundidade dos elementos no substrato. Um tipo de análise quantitativa que leve em conta a informação de profundidade contida nesta região poderá produzir resultados com maior exactidão. Este tipo de análise quantitativa

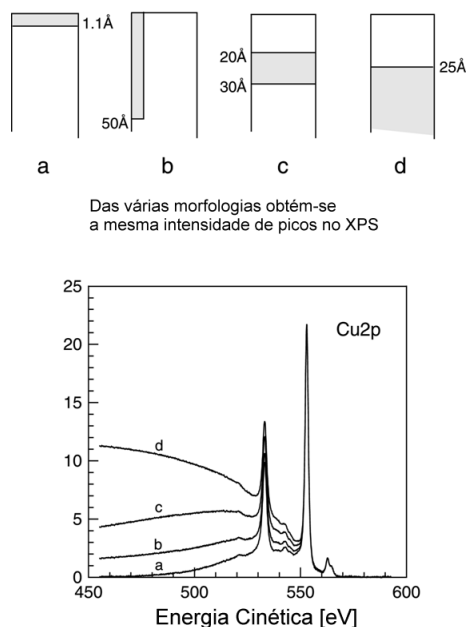


Figura 6.7: Diferentes morfologias de cobre apresentam a mesma intensidade de picos no XPS [80].

foi implementada num pacote de *software* conhecido por QUASES¹. Os dois programas principais são o QUASES-ANALYZE, que permite quantificar a composição da superfície pela análise da distorção da forma dos picos e da linha de fundo devido a colisões inelásticas dos electrões, e o programa QUASES-GENERATE que permite calcular um modelo do espectro para uma dada morfologia da superfície. Neste programa, por comparação do modelo gerado com um espectro medido é possível determinar a composição em profundidade de uma amostra com composição desconhecida.

É possível analisar cinco classes de composições em profundidade: camada enterrada, ilhas (substrato passivo), ilhas (substrato activo), perfil exponencial e múltiplas camadas enterradas — figura 6.8.

Esta técnica tem sido aplicada no estudo de mecanismos de crescimento de filmes finos e em estudos de interdifusão em interfaces. Num estudo realizado para demonstrar a validade da técnica [58], encontra-se o exemplo da figura 6.9. Neste exemplo, a comparação entre os espectros gerados e o espectro de referência, demonstra que o modelo de camada enterrada é o que melhor descreve a composição da amostra.

¹QUASES, Sven Tougaard, <http://www.quases.com>

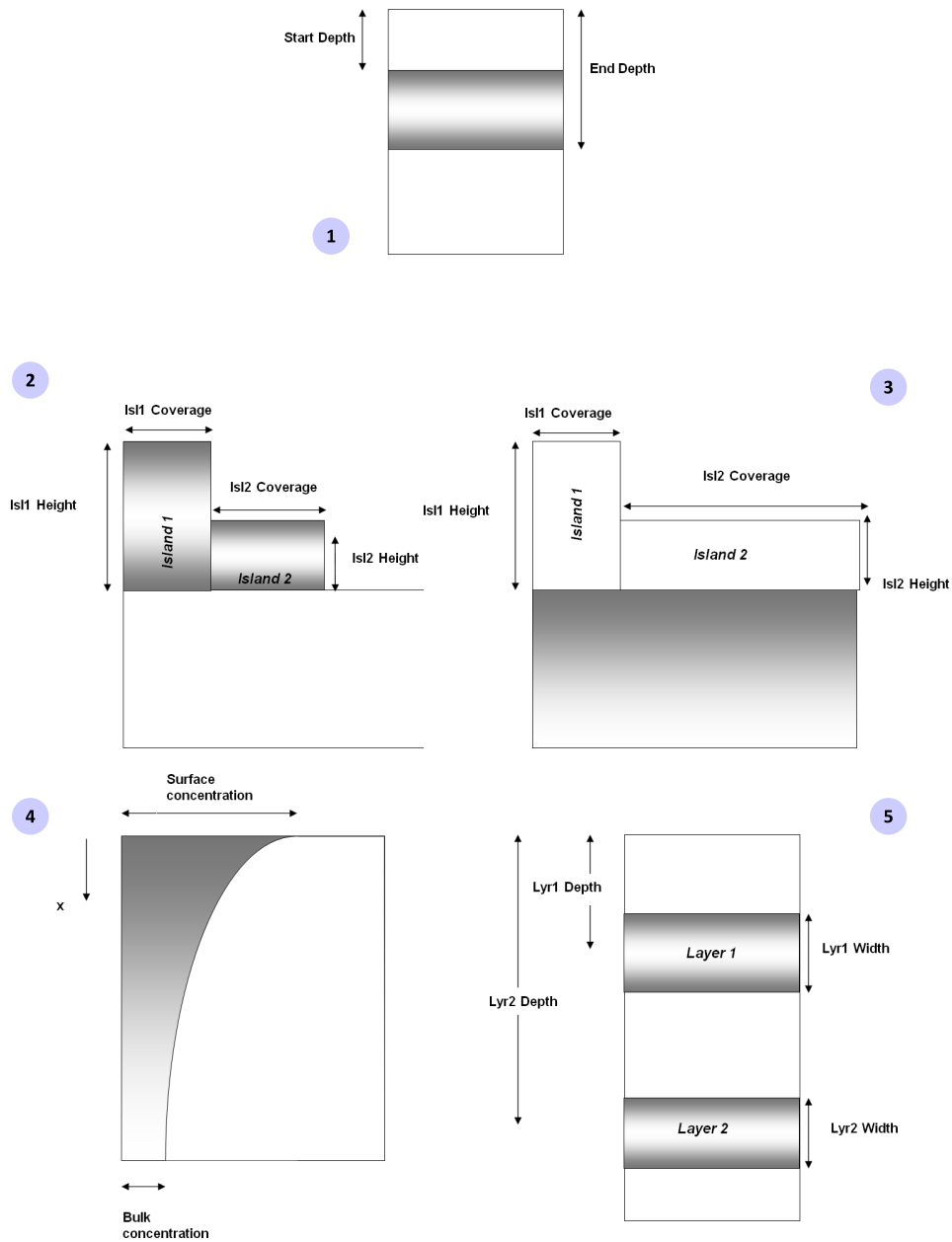


Figura 6.8: Modelos de composição em profundidade utilizados no QUASES: (1) camada enterrada, (2) ilhas (substrato passivo), (3) ilhas (substrato activo), (4) perfil exponencial e (5) múltiplas camadas enterradas. Fonte: QUASES User Manual.

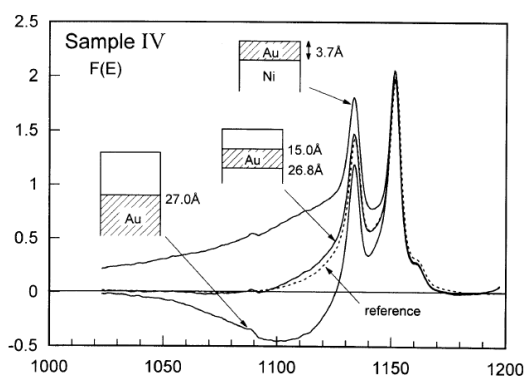


Figura 6.9: Um espectro de uma amostra de referência é comparado contra os espectros gerados para três modelos de composição. A análise demonstra que a composição da amostra é apenas descrita adequadamente pelo modelo da camada enterrada [58].

Este estudo conclui ainda que, se as profundidades analisadas estiveram dentro dos limites técnica (inferior a cinco vezes o percurso livre médio dos electrões), a incerteza associada aos resultados é na ordem de $\sim 5\text{-}10\%$ para a quantificação da composição e para a determinação dos parâmetros da morfologia da superfície.

6.5 Dados de XPS e modelos de ajuste

Os espectros de XPS foram obtidos com o ânodo de magnésio da fonte de raios-X, estando a amostra num plano perpendicular ao eixo do analisador. Para analisar as colisões inelásticas que os electrões ejectados do ouro sofrem ao atravessar a camada de prata, escolheu-se a região em torno do duplete 4f do ouro, evitando assim sobreposições com os picos da prata. Na figura 6.10 apresenta-se a região de análise com todos os espectros obtidos. As setas assinalam as diferenças obtidas entre os vários espectros que irão servir de base à análise.

Para a análise dos resultados obtidos por XPS considerou-se um modelo de ilhas e um modelo de perfil exponencial de profundidade representados na figura 6.11. O modelo de ilhas tem como parâmetros: concentração à superfície e altura da ilha. O modelo de perfil exponencial tem os parâmetros: concentração à superfície e profundidade do perfil. Para ambos os modelos, recorreu-se aos dados de LEIS para obter o parâmetro da cobertura ou concentração à superfície.

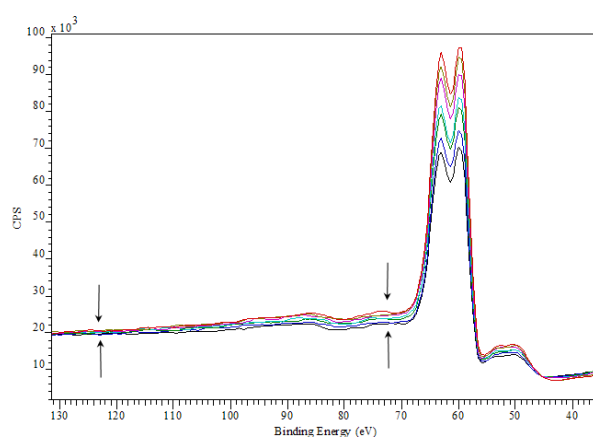


Figura 6.10: Diferenças obtidas na região das colisões inelásticas do duplete 4f do ouro.

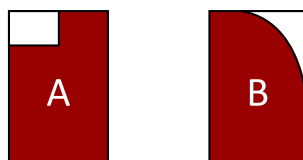


Figura 6.11: Modelos usados no ajuste de dados. A - modelo de ilhas; B - modelo de perfil exponencial.

Para o modelo A, a quantidade de material depositada é calculada multiplicando a cobertura à superfície pela altura das ilhas. Para o modelo B, simplificou-se o perfil exponencial assumindo uma forma triangular, sendo a quantidade de material depositada determinada por *profundidade* \times *concentração à superfície* / 2. Nos cálculos da quantidade de material depositado é considerado um valor aproximado de 2,5 Å para a espessura da monocamada de prata.

Nas tabelas 6.1 e 6.2 apresentam-se os resultados obtidos. Tendo-se calculado uma cobertura final de 2,74 ML, verifica-se que, para o modelo A ser válido, seria necessário

Tabela 6.1: Resultados para o Modelo A – Ilhas

Filme Depositado (ML)	Altura (Å)	Cobertura (%)	Filme Calculado (ML)
0,29	3	25	0,30
0,58	4	41	0,66
0,87	5,5	56	1,23
1,16	6	63	1,51
1,44	8	70	2,24
1,73	9	76	2,74

Tabela 6.2: Resultados para o Modelo B – Perfil exponencial

Filme Depositado (ML)	Profundidade (Å)	Concentração à superfície (%)	Filme Calculado (ML)
0,29	3	25	0,15
0,58	4	41	0,33
0,87	6,5	56	0,73
1,16	7,3	63	0,92
1,44	10	70	1,40
1,73	12	76	1,82

existir uma quantidade maior de material depositado. O modelo B prevê quantidades de material exageradas para as fases iniciais do crescimento. No entanto, verifica-se uma boa previsão do crescimento até $\sim 0,5$ ML pelo modelo A, correspondendo às duas primeiras linhas da tabela 6.1. O modelo B tem um bom ajuste com os dados a partir de $\sim 1,5$ ML, o que corresponde às duas últimas linhas da tabela 6.2. Nota-se que estas regiões, onde cada um dos modelos é válido, corresponderem a distintas etapas do crescimento, tal como observado por LEIS e pelas medidas da função de trabalho.

Num estudo anterior sobre o crescimento de prata sobre o ouro [74], recorrendo a imagens de STM — figura 6.12, descreve na fase inicial do crescimento, $\sim 0,5$ ML, a formação de ilhas que se estendem ao longo do padrão da superfície. A partir desse ponto, assiste-se ao coalescimento entre ilhas. Ao completar-se a primeira monocamada de prata, deixa de ser possível observar o padrão *herringbone* na superfície. O crescimento prossegue com a prata a depositar-se principalmente nas ilhas já existentes. Os autores desse estudo observaram uma discrepância entre a cobertura aparente e a cobertura nominal. A fracção de superfície coberta apresenta um valor inferior ao previsto para a quantidade de material depositado. Esta diferença foi atribuída a dificuldades de quantificação nas extremidades dos terraços da superfície. Com base nos resultados do ajuste do modelo B aos dados experimentais, também se poderá considerar a possibilidade de existir interdifusão entre o ouro e a prata.



Figura 6.12: Imagem de STM da superfície (111) do ouro com 0,25 ML de prata [74].

6.6 Conclusão

Os dados obtidos para a deposição de prata na superfície Au(111) apontam para um tipo de crescimento complexo. Nas fases iniciais, são formadas ilhas que se estendem ao longo do padrão formado pela reconstrução da superfície. O crescimento desvia-se do modelo camada-por-camada ao ser depositado material equivalente a meia monocamada de prata. Os valores da função de trabalho variam gradualmente do valor do ouro (5,3 eV) para o valor da prata (4,7 eV). Na curva de variação da função de trabalho podem ser identificadas etapas distintas correspondentes aos segmentos em que a variação é linear com a deposição. Ambos os modelos analisados pelo método de Tougaard, são incapazes de fornecer uma boa descrição para a totalidade dos resultados experimentais. No entanto, o modelo de ilhas simples é mais compatível com os dados obtidos para coberturas inferiores à monocamada, enquanto o modelo exponencial ajusta-se melhor aos dados obtidos após a deposição da monocamada. O ajuste do modelo exponencial dá algum suporte à possibilidade da interdifusão do ouro e da prata.

Verificou-se que a caracterização do crescimento de prata sobre a superfície (111) do ouro é um processo adequado para a calibração da medida do filme evaporado. O método de análise de superfícies de Tougaard revela-se muito eficiente para a análise não destrutiva de superfícies nano-estruturadas. A sua utilização é um complemento importante à técnica de XPS no Multitécnica.

Crescimento de agregados de prata em $\text{TiO}_2(110)$

Apesar de estarem disponíveis na literatura um grande número de estudos sobre a deposição de metais sobre $\text{TiO}_2(110)$, poucos investigadores focam os efeitos da taxa de deposição e da temperatura do substrato no modo de crescimento do sistema Ag/TiO_2 . A estabilidade dos agregados e a sua morfologia a diferentes temperaturas revelam-se factores muito importantes, indirectamente determinando a capacidade catalítica do sistema.

Neste estudo, investigou-se a influência da taxa de deposição e da temperatura do substrato no modo de crescimento dos agregados de prata, na superfície de TiO_2 . Em função destes factores, o crescimento de agregados foi caracterizado *in situ* através de LEIS e XPS, no sistema Multitécnica, e *ex situ* por SEM recorrendo a amostras produzidas no sistema Andrómeda do Laboratório de Colisões Atómicas e Moleculares (LCAM) da Universidade Paris Sud, Orsay. Os ensaios realizados no sistema Andrómeda foram executados por A. R. Canário, sendo parte dos trabalhos do seu programa de doutoramento [81]. Investigou-se ainda a estabilidade dos agregados 2D em função da energia disponível.

O crescimento de agregados de prata em superfícies de $\text{TiO}_2(110)$, à temperatura ambiente, é um crescimento em ilhas 3D [14, 20–22, 37, 82–86]. A baixas temperaturas, tendo por base medidas de LEIS [20], o crescimento foi identificado como um crescimento quase-2D. De acordo com este último estudo, quando o substrato é mantido a 125 K, o crescimento de prata sobre TiO_2 inicia-se no modo 2D e alterna para 3D ao atingir uma cobertura de 0.8 ML de prata. Este tipo de crescimento é descrito em detalhe por

Campbell [29]. O crescimento começa em 2D por a prata não ter mobilidade suficiente na superfície do TiO_2 . A partir de uma cobertura crítica, consegue formar estruturas 3D sobre as ilhas entretanto formadas. Através de imagens de STM, verifica-se que a nucleação dos agregados ocorre preferencialmente nas extremidades dos terraços, indicado que há facilidade de difusão dos átomos de prata sobre a superfície do TiO_2 .

7.1 Caracterização do crescimento

Nesta secção descreve-se o procedimento de preparação das amostras e apresentam-se os resultados da sua caracterização no sistema Multitécnica através de LEIS, AES e XPS.

Um cristal de TiO_2 com a forma de um disco, com diâmetro de 10 mm e 5 mm de altura, foi montado num porta-amostras com controlo de temperatura, este, descrito em detalhe na secção 3.6. Antes de se iniciar a deposição, a superfície do cristal necessita de ser limpa, da inevitável contaminação de carbono na primeira utilização, ou de material depositado em ensaios anteriores. O procedimento de limpeza inicia-se com a pulverização iónica da superfície — *sputtering* — que remove as camadas mais superficiais da amostra mas introduz um certo número de defeitos. Em parte, estes defeitos são produzidos, pela pulverização preferencial de oxigénio (por ser de menor massa que o titânio) mas também pelo deslocamento de alguns átomos das suas posições de energia mínima na rede cristalina. A pulverização preferencial leva a uma deficiência de oxigénio na superfície e ao aparecimento de espécies reduzidas do titânio, Ti_2O_3 e TiO . O aquecimento da superfície — *annealing* — remove estes dois tipos de defeitos, relaxando as tensões da rede cristalina e promovendo a reoxidação da superfície. O mecanismo exacto de reoxidação continua a gerar discussão [87–90], mas considera-se que há difusão de oxigénio para a superfície e de titânio intersticial para o interior do cristal. O oxigénio difunde para a superfície pelo preenchimento de lacunas de oxigénio que aparentemente se deslocam para o interior.

O cristal foi submetido a ciclos de pulverização com iões de 2 keV Ar^+ em ângulos de incidência rasante (80 - 95° com a normal da superfície), e aquecimento a $\sim 850\text{K}$ durante 10 min. O procedimento foi repetido até a análise de LEIS revelar apenas os picos correspondentes ao oxigénio e ao titânio. Após o *annealing*, a ausência de componentes secundários do duplo Ti 2p no espectro de XPS, apresentado na figura 7.1, indica a

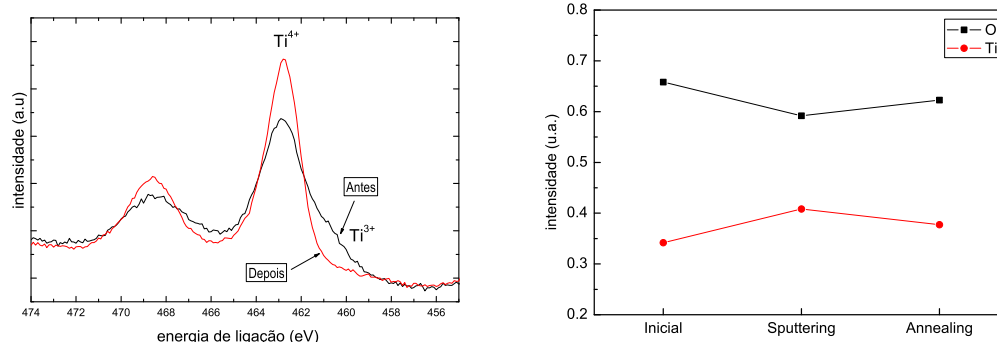


Figura 7.1: Reoxidação da superfície de TiO_2 verificada por XPS e por LEIS.

inexistência de Ti_2O_3 e de TiO , assumindo-se então que o cristal estaria devidamente preparado.

Para a deposição de prata foi usada a fonte descrita na secção 3.4, seguindo-se a taxa de deposição em tempo real com uma micro-balança de quartzo.

Em experiências anteriores, verificou-se que o feixe de iões de hélio modificava a superfície durante o período da aquisição. É possível que o crescimento de ilhas seja estimulado pelo feixe incidente. O impacto de iões de hélio na superfície pode fornecer a energia suficiente para que os átomos adsorvidos ultrapassem o potencial que os mantém no lugar, podendo modificar a sua posição no agregado, ou mesmo, difundir para um agregado vizinho. Assim, para minimizar a interacção do feixe com a superfície, o tempo de aquisição de um espectro de LEIS foi reduzido, dos habituais 4 min, para cerca de 40 s. Com o objectivo de diminuir a densidade de corrente do feixe durante a aquisição, varreu-se o feixe de iões sobre uma área de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ na superfície da amostra. Introduziram-se estes procedimentos para tornar a técnica LEIS o mais suave possível [91], permitindo analisar a amostra com o mínimo de perturbação da sua superfície.

Para o LEIS, a fonte de iões (Hiden IG20) foi operada a 1 keV com uma corrente típica de 20 nA de He^+ . O feixe de iões tem um ângulo de incidência de 45° e o eixo do analisador de energia é normal à superfície da amostra, tendo um ângulo de dispersão de 135° . Obtiveram-se as medidas de XPS utilizando o ânodo de magnésio da fonte de raios-X (VSW TA10) não monocromada, a uma potência de 120 W. Para as medidas de AES a emissão Auger foi estimulada por electrões de 3 keV. Configurou-se o analisador de energia (VSW Class 100) para LEIS e para XPS no modo FAT, com uma energia de passagem

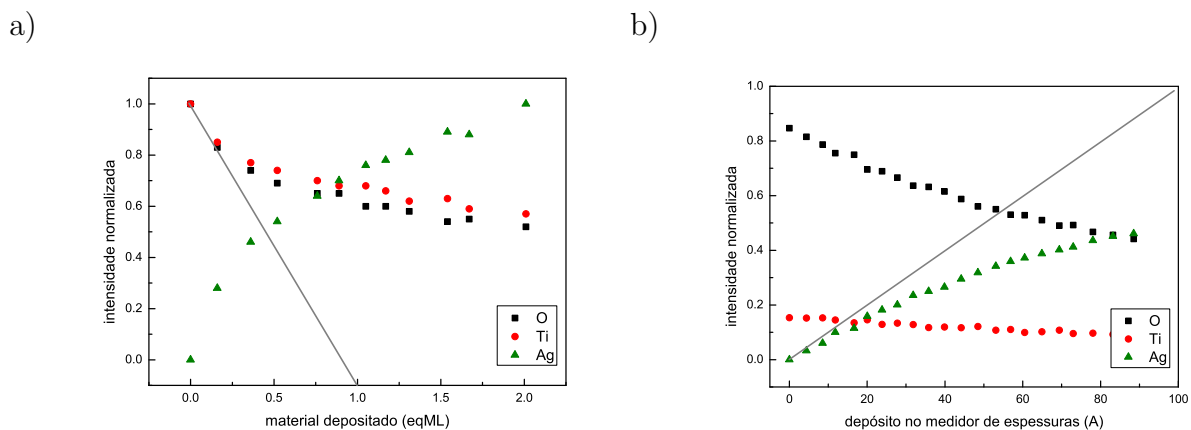


Figura 7.2: Seguimento da deposição de prata na superfície de TiO_2 por a) LEIS e b) AES. As linhas representam a tendência inicial.

constante de 90 eV. Para a espectroscopia Auger operou-se o analisador em modo FRR 5.

Seguiu-se a evaporação de prata e o crescimento dos agregados por LEIS e AES em ensaios separados. Para ambas as técnicas obteve-se a esperada [54,92] variação exponencial dos sinais do adsorvido e do substrato de acordo com o modelo de crescimento VW — figura 7.2.

No LEIS, a intensidade de cada elemento pode definir-se através da área ou da altura do respectivo pico. Os dados obtidos são habitualmente normalizados através do valor máximo de cada componente. Com esta normalização, observa-se que, para um crescimento camada-por-camada, o sinal do substrato varia linearmente iniciando no seu valor máximo e atingindo o zero com a formação da primeira monocamada. No caso de o adsorvido agregar, o sinal do substrato desvia-se desta linha, apresentando um comportamento exponencial.

Na espectroscopia Auger pode-se determinar o modo de crescimento através da evolução do sinal do adsorvido [54]. Para o crescimento camada-por-camada espera-se uma variação linear do sinal até à formação da primeira monocamada. Ao completar a monocamada, o aumento da intensidade do sinal do adsorvido é mais lento uma vez que as camadas formadas atenuam os electrões emitidos do substrato. Assim, a cada camada esta atenuação origina um ponto de mudança de declive, designado na literatura por *break*. Um crescimento em ilhas é assinalado pela variação exponencial das intensidades do substrato e do adsorvido, não apresentando pontos de *break*.

7.2 Parâmetros de evaporação

Nos ensaios de evaporação realizados no sistema Andrómeda, seguiu-se o crescimento de agregados de prata por LEIS. Posteriormente, analisaram-se as amostras produzidas, *ex situ*, num SEM (Philips, Modelo XL 30S) com uma resolução de cerca de 3 nm.

Primeiro, testou-se o efeito da quantidade de metal depositado a uma taxa de evaporação fixa [81]. Depositando quantidades crescentes de prata, 0,6, 1,2 e 2,4 eqML, a uma taxa fixa de 0,02 eqML/min foram produzidos agregados com diâmetros de 11 a 15 nm. Define-se monocamada equivalente, eqML, como a quantidade de prata necessária para formar uma monocamada num cristal de ouro. A distribuição do tamanho dos agregados apresenta um máximo para ~ 11 nm levando o aumento da quantidade de material depositado a alargar a cauda da distribuição para agregados. O depósito de uma maior quantidade de prata origina sobretudo a nucleação de mais ilhas, aumentando a probabilidade do aparecimento de ilhas de dimensões maiores. Verifica-se que o fluxo total não é um parâmetro crucial para a determinação das dimensões finais dos agregados, na condição de existirem átomos suficientes para alimentar o crescimento.

Segundo, testou-se a influência da taxa de evaporação na produção de agregados de prata [81], recorrendo a imagens SEM das amostras obtidas para duas taxas — figura 7.3. Obtiveram-se agregados de grandes dimensões, relativamente isolados, para as taxas de deposição mais baixas, enquanto que para taxas de deposição mais elevadas se obteve agregados de menores dimensões. É de notar que no SEM, devido às dimensões do feixe de análise, cerca de 3 nm, o tamanho dos agregados é ligeiramente sobre-estimado. Estes tamanhos estão de acordo com os resultados obtidos por Lai *et al.* [83] para taxas de evaporação elevadas.

No Multitécnica, o crescimento dos agregados de prata foi estudado por LEIS e XPS, com a amostra arrefecida por azoto líquido (LN_2). Na figura 7.4 apresentam-se os resultados obtidos em função da cobertura para ambas as técnicas. A baixas temperaturas a evolução das intensidades aproxima-se de um comportamento linear característico do crescimento 2D. Estes resultados confirmam que a deposição a baixas temperaturas origina um modo de crescimento diferente daquele obtido à temperatura ambiente, crescimento 3D. Para tapar uma fracção maior do substrato com a mesma quantidade de prata, os agregados

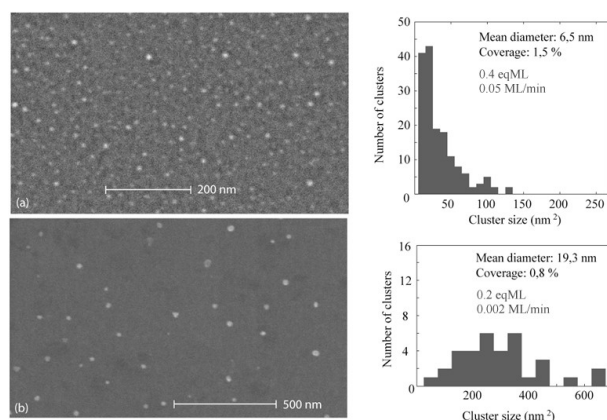


Figura 7.3: Influência da taxa de deposição no tamanho dos agregados. Taxas menores de deposição permitem que os átomos tenham um tempo maior de difusão na superfície resultando uma probabilidade menor de formação de pontos de nucleação. Assim, as menores taxas de deposição resultam num menor número de agregados à superfície, mas de maiores dimensões.

produzidos são maiores em diâmetro, mas mais baixos em altura. Ao atingir uma cobertura crítica, neste caso $\sim 0,7$ eqML, o crescimento desvia-se de 2D passando a 3D.

É interessante notar que nas deposições seguidas por XPS se observa um desvio (*shift*) da posição dos picos da prata, figura 7.5. No XPS, estes desvios podem ser atribuídos a efeitos de estado inicial (*initial state effect*) ou final (*final state effect*). Nos efeitos de estado inicial incluem-se: reacções químicas, diferenças da energia de ligação com átomos da superfície e do interior ou nucleação dos agregados em diferentes tipos de defeitos da superfície. Os efeitos de estado final são originados por reajustes no níveis electrónicos (*screening* da lacuna resultante da foto-emissão), resultando na emissão de electrões de maior energia cinética. Para agregados suficientemente pequenos, o efeito de *screening* é baixo mas, com o avançar do crescimento, o efeito torna-se mais pronunciado desviando-se a posição dos picos para menores energias de ligação. No caso da deposição de prata sobre TiO₂, identifica-se o desvio como resultante de um efeito final [22].

7.3 Estabilidade dos agregados

Foram realizados ensaios adicionais para determinar a estabilidade dos agregados depositados à temperatura do LN₂. Estes ensaios tiveram como objectivo determinar a partir de que temperaturas se fornece energia suficiente para modificar a forma dos

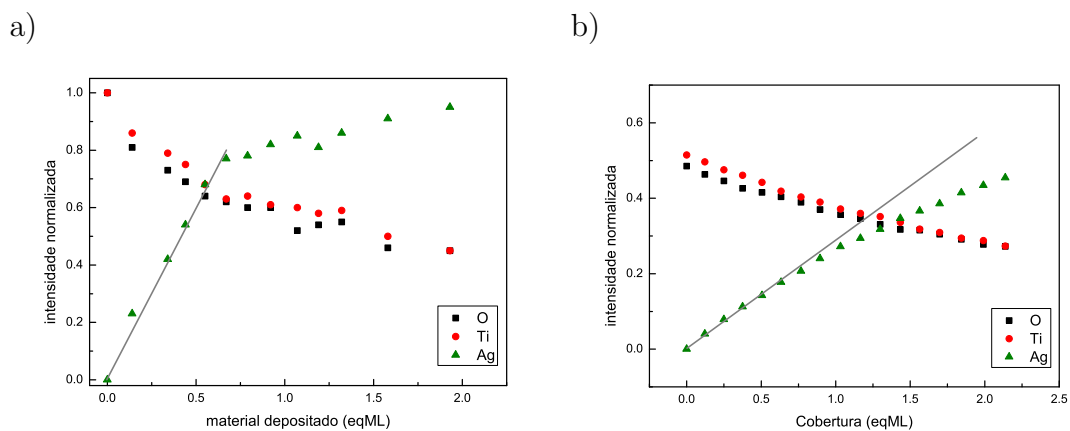


Figura 7.4: Intensidades relativas do sinal da prata depositada e do substrato, adquiridas à temperatura do azoto líquido por a) LEIS e b) XPS. Verifica-se que, para temperaturas, mais baixas o substrato é mais rapidamente tapado pela prata depositada.

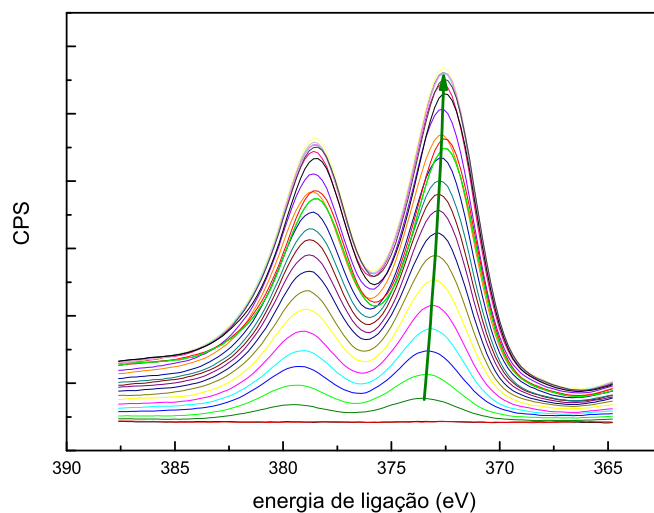


Figura 7.5: Ao longo da deposição de prata a posição dos picos Ag 3d desloca-se para um valor mais baixos de energias de ligação.

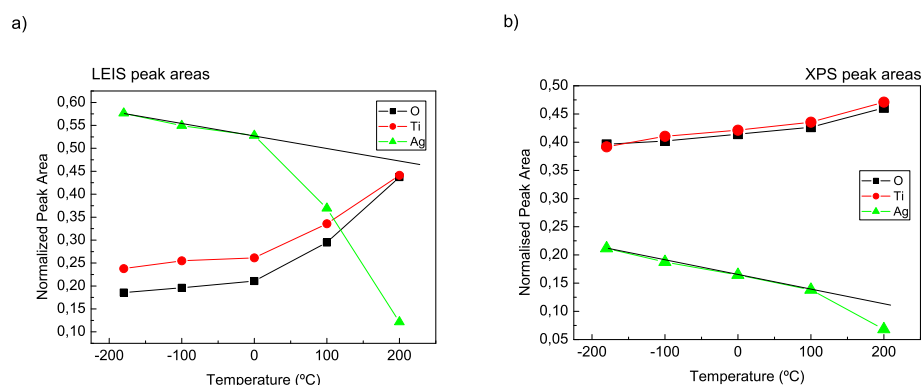


Figura 7.6: Resultados de LEIS (a) e XPS (b) obtidos durante o ensaio de *annealing* realizado após a deposição de uma monocamada de prata à temperatura de LN2. Quando a amostra é aquecida a uma temperatura acima dos 0 °C dá-se uma mudança da morfologia dos agregados.

agregados. Por existir mais energia disponível, é de esperar que os átomos dos agregados se rearranjem, de modo a adquirirem a forma esperada para o seu crescimento se este fosse realizado a uma temperatura mais elevada. Tendo como ponto de partida um cristal onde foi depositado 1 eqML de prata a baixas temperaturas, aqueceu-se a amostra durante 5 minutos. Após o tempo de aquecimento, a amostra foi de novo arrefecida à temperatura do LN2. Entre cada ciclo, de aquecimento e arrefecimento, aguardou-se o tempo necessário para a temperatura estabilizar. Obtiveram-se espectros de XPS e LEIS após cada aquecimento. Na figura 7.6 apresentam-se os resultados do ensaio.

O comportamento inicial de descida do sinal de prata, e consequente aumento do sinal do substrato, ocorre devido à pulverização dos agregados por parte do feixe de hélio. Quando a temperatura de *annealing* é superior a 0 °C, os dados de LEIS mostram um desvio claro desta tendência indicando que a superfície do substrato fica menos coberta de prata. Para estas temperaturas não parece existir dessorção de prata, pois os dados de XPS mostram que a tendência inicial se mantém. A dessorção estará presente apenas para temperaturas superiores a 100 °C, já que tanto nos dados de XPS como nos de LEIS há um aumento da variação do sinal de prata. À semelhança dos dados de LEIS, nos dados de XPS também se atribui o declive negativo inicial à pulverização iónica.

Para avaliar a taxa de pulverização induzida pelo feixe de iões nas análises de LEIS, realizou-se um teste em que, à temperatura do LN2, se depositou uma monocamada de prata

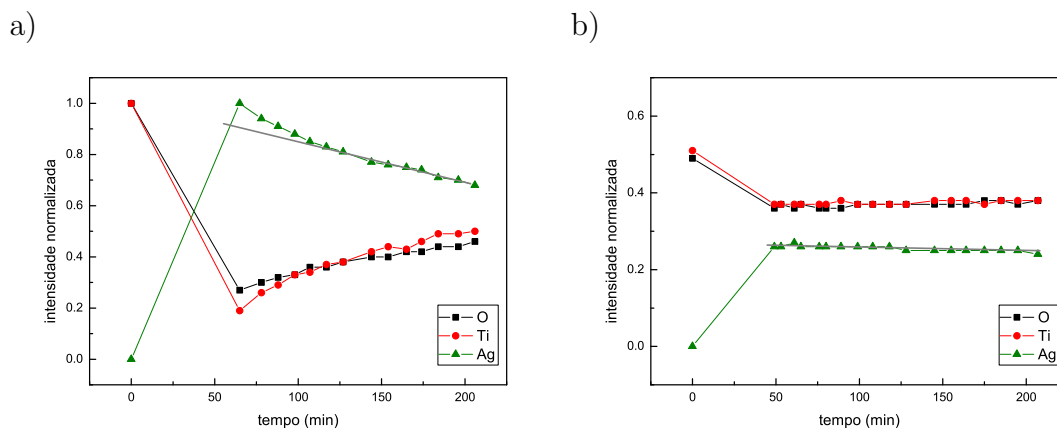


Figura 7.7: Efeito da pulverização contínua do feixe de iões na amostra seguido por a) LEIS e b) XPS.

num cristal de TiO_2 . Mantendo a temperatura constante realizaram-se alternadamente análises de LEIS e XPS. Como anteriormente descrito, o feixe de hélio foi varrido sobre a superfície. Na figura 7.7 apresentam-se os resultados obtidos. Após a deposição, o sinal da prata atinge o seu valor máximo. Com a pulverização da superfície, verifica-se uma grande variação no sinal de LEIS (30%) enquanto o sinal de XPS permanece razoavelmente constante. Os resultados de XPS parecem indicar que o efeito de pulverização é baixo. Mas, ao fornecer energia aos agregados, através da energia cinética do feixe de iões, estes reordenam-se, deixando uma fracção maior da superfície do TiO_2 descoberta.

7.4 Discussão

Os diferentes tamanhos médios de agregados observados em função da taxa de evaporação — figura 7.3 — resultam da conjugação da variação do fluxo de átomos de prata, com a energia disponível para a difusão destes na superfície do cristal. O compromisso entre a mobilidade dos átomos de prata e a sua taxa de deposição, determina a densidade e o tamanho dos agregados formados na superfície. Se o fluxo de vapor for muito baixo, a probabilidade de um átomo de prata ser capturado por um agregado já existente é maior do que a probabilidade de colidir com um segundo átomo de prata, formando assim um novo ponto de nucleação. Nestas condições, é mais provável o crescimento de agregados de grandes dimensões. A densidade de partículas com movimento na superfície aumenta para

taxas de deposição elevadas, originando o aparecimento de um maior número de pontos de nucleação e um menor tamanho médio dos agregados. De acordo com a teoria de nucleação de Brune [93], a densidade de agregados estáveis será proporcional à razão entre o fluxo de partículas incidentes e o coeficiente de difusão elevado a um expoente χ , sendo $\chi = i/(i+2)$, onde i é o tamanho crítico do agregado. Finalmente, Benz *et al.* [37] indica $i = 2$ para o tamanho crítico do agregado à temperatura ambiente, ou seja, o trímero é o mais pequeno dos agregados estáveis.

Em condições de temperaturas mais baixas, poderá ser energeticamente mais favorável que os átomos, recém chegados ao agregado, se mantenham junto à superfície do que formarem uma estrutura em altura. Verificando-se um crescimento em duas dimensões, os agregados aumentam a sua área até atingirem um valor crítico de cobertura da superfície, tal como previsto por Campbell [29]. Após este ponto crítico, inicia-se o crescimento sobre os agregados 2D já existentes. Este modo de crescimento é conhecido como pseudo camada-por-camada, ou crescimento em quase-2D, e é bastante semelhante ao modo camada-por-camada observado em deposição de metais sobre metais, sendo a principal diferença o facto de a superfície não ser completamente coberta.

Os agregados 2D não são termodinamicamente estáveis e a sua forma pode ser modificada fornecendo-lhes energia. Ao aquecer o cristal, a temperaturas progressivamente mais elevadas, estimula-se o crescimento 3D, permitindo que os átomos de prata difundam para as camadas superiores do agregado — processo conhecido como *upstepping*.

7.5 Conclusão

Verificou-se que o tamanho dos agregados é controlado, em grande parte, pela taxa e pelo tempo de deposição. Taxas mais baixas e tempos de deposição prolongados originam agregados maiores. A forma dos agregados depende também da mobilidade dos átomos de prata na superfície do cristal. À temperatura ambiente, os átomos de prata apresentam uma mobilidade elevada e foram estruturas 3D ao agregarem. A temperaturas baixas, a mobilidade é reduzida, favorecendo o crescimento a duas dimensões, até ser atingindo um tamanho crítico.

A forma dos agregados pode ser forçada a mudar de 2D para 3D, se for fornecida

energia suficiente aos agregados já formados. A comparação dos resultados de LEIS e XPS, obtidos durante o aquecimento da amostra, desde a temperatura de azoto líquido até aos 200 °C, mostra que a energia cinética adicional promove a mobilidade dos átomos de prata. Estando mais móveis, estes átomos reorganizam-se numa estrutura termodinamicamente mais estável, passando de 2D para 3D.

Variação da função de trabalho do $\text{TiO}_2(110)$

A deposição de filmes metálicos ultra-finos representa um modo importante de ajustar as propriedades electrónicas de uma superfície [14, 29, 39]. Neste capítulo descrevem-se as alterações produzidas na função de trabalho, através da deposição de prata na superfície do TiO_2 [51]. A variação da função de trabalho foi seguida em função da deposição das primeiras monocamadas de prata para várias temperaturas de substrato. Sabe-se que a variação da temperatura do substrato modifica o tipo de crescimento. A deposição de prata, à temperatura do azoto líquido, forma agregados planos (2D), enquanto à temperatura ambiente é favorecido o crescimento em altura, formando-se agregados 3D. Os resultados obtidos da variação de função de trabalho são comparados para os diferentes tipos de crescimento esperado.

A variação da função de trabalho mediu-se através da emissão secundária induzida por um feixe primário, conforme a técnica descrita na secção 5.5. Inicialmente, recorreu-se ao feixe de electrões, como fonte primária, para obter as primeiras medidas da função de trabalho. No entanto, sabe-se que o bombardeamento por electrões produz lacunas de oxigénio na superfície, tendo-se verificado que introduz incerteza adicional na medida. As medidas de ESD e PSD demonstram que a emissão de iões da superfície é menor para os raios-X do que para os electrões, estando as respectivas fontes a operar com os parâmetros habituais usados para outras técnicas de análise. Assim, as medidas mais recentes da função de trabalho foram efectuadas recorrendo à estimulação da superfície com raios-X.

Valores publicados para a função de trabalho da prata apresentam um valor médio de 4,3 eV [94], enquanto para a função de trabalho da superfície de TiO_2 apresentam um valor

médio de 4,8 eV. Estes valores são afectados por uma incerteza elevada, pois dependem da preparação da superfície e da própria técnica de medida. No entanto, tendo o TiO_2 uma função de trabalho mais elevada que a da prata, é de esperar uma descida da função de trabalho da superfície com a deposição do metal.

Neste estudo utilizaram-se os procedimentos de preparação da superfície e deposição de prata descritos no capítulo anterior.

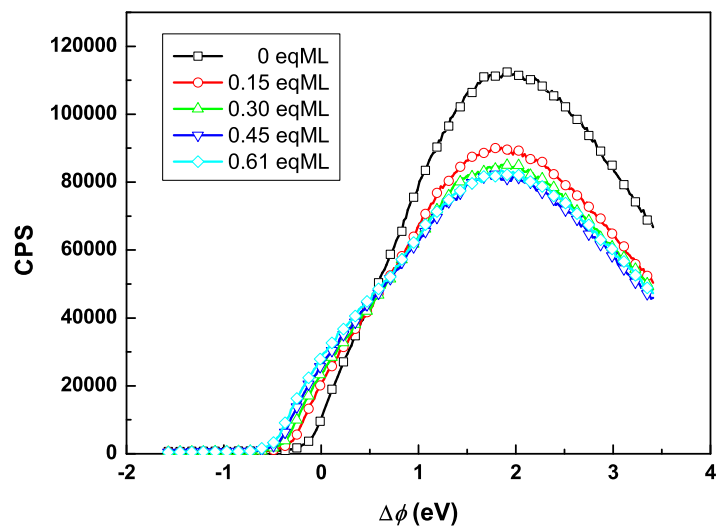
8.1 Resultados

Na figura 8.1 apresentam-se os espectros de emissão secundária obtidos, em função da cobertura, para as temperaturas de superfície de 300 K (a) e 100 K (b). Para ambos os casos, a posição do limiar de aparecimento dos electrões secundários desvia-se para valores de energias mais baixos, com a deposição de prata. Ou seja, verifica-se a diminuição esperada da função de trabalho.

Representando a variação da função de trabalho, em função da quantidade de metal depositado, observa-se que, qualquer que seja a temperatura da superfície, há um decréscimo do valor da função de trabalho — figura 8.2. Quando a superfície se encontra a 100 K, a tendência geral é a de uma variação mais rápida, atingindo um valor final mais baixo de função de trabalho. No entanto, entre cada repetição, observaram-se diferenças na posição inicial do limiar, na variação total e ainda na taxa de variação. Estas diferenças podem ser relacionadas com a história do cristal, com o procedimento de limpeza e com efeitos da radiação incidente na superfície e agregados.

Os diferentes comportamentos observados, nos resultados da variação da função de trabalho obtidos a 100 K e a 300 K, são atribuídas aos diferentes modos de crescimento da prata. Estes modos de crescimento implicam que, em cada caso, os agregados terão diferentes formas e tamanhos. A 100 K, os átomos de prata têm uma mobilidade limitada e não dispõem de energia suficiente para se ordenarem nas estruturas termodinamicamente mais estáveis — agregados 3D, resultantes de um crescimento do tipo Volmer-Weber. Sabe-se também que a distância de difusão de um átomo diminui com a temperatura [37], promovendo a nucleação de um maior número de agregados. Da combinação destes dois factores espera-se que, para a mesma quantidade de material depositado, a 100 K exista

a)



b)

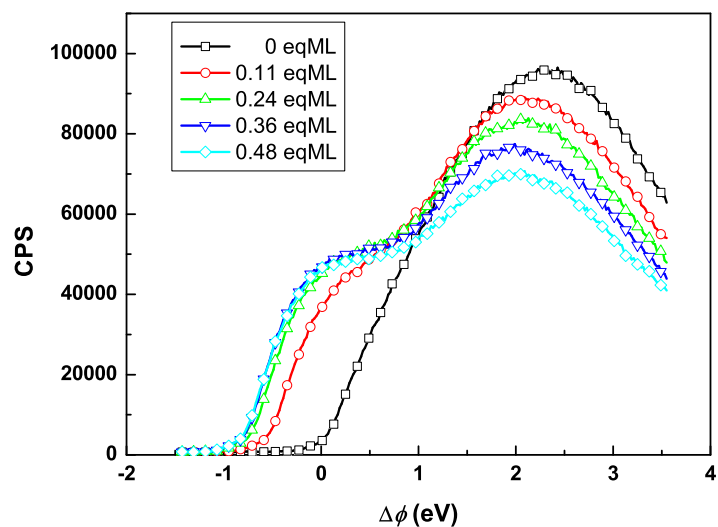


Figura 8.1: Distribuições da emissão de electrões secundários em função da quantidade material de depositado. a) dados obtidos com o substrato à temperatura ambiente; b) substrato à temperatura de azoto líquido. Nos gráficos o zero do eixo das abcissas é definido pela energia do limiar de emissão da amostra limpa. Apenas se representam os 5 primeiros espectros obtidos em cada experiência. A totalidade dos dados obtidos em b) é apresentado na figura 8.4.

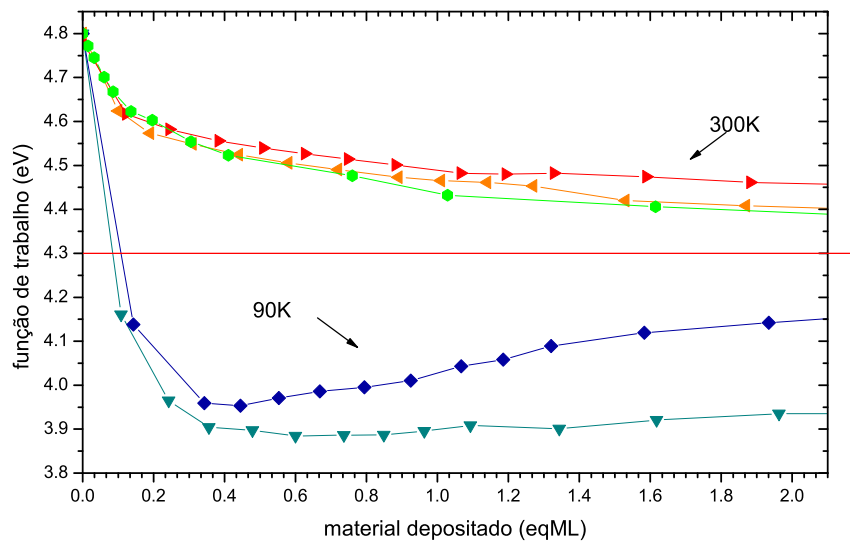


Figura 8.2: Efeito da temperatura do substrato na variação da função de trabalho em função da quantidade de material depositado. Obtiveram-se resultados à temperatura ambiente e à temperatura do azoto líquido.

um número maior de agregados cobrindo uma fracção maior da superfície. Num estudo de variação da função de trabalho, Sasahara *et al.* [95] mostra que a amplitude da variação é proporcional à área da superfície ocupada pelo agregado.

O comportamento global de descida da função de trabalho indica que, nestas condições, a prata comporta-se como um dador de electrões, transferindo parte da sua carga para o substrato. Esta transferência, cria um dipolo que se opõe ao dipolo de superfície originando a diminuição da função de trabalho. No crescimento 3D, existe um menor número de átomos em contacto com o substrato resultando numa menor transferência de carga para este. Assim, os agregados 2D originam um dipolo mais forte resultando numa maior variação da função de trabalho.

8.2 Mudança 2D-3D

No capítulo anterior foi estudada a estabilidade dos agregados em função da energia disponível. Em particular, aqueceram-se agregados 2D, depositados a 100 K, com o objectivo de lhes fornecer energia suficiente para reestruturarem na sua forma mais estável,

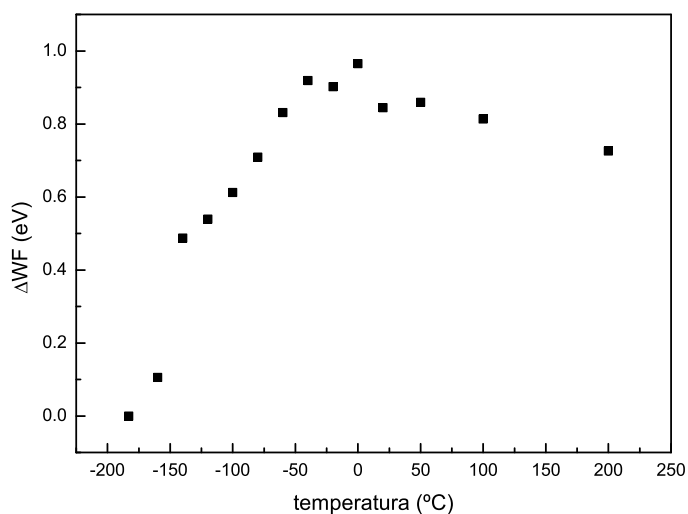


Figura 8.3: Variação da função de trabalho em função da temperatura de aquecimento da superfície.

3D. As diferenças observadas na função de trabalho, resultantes do crescimento de agregados a 2D e a 3D, motivaram a realização do mesmo tipo de ensaio de aquecimento, seguindo a função de trabalho da superfície. Ao fornecer energia à superfície, prevê-se o aumento da função de trabalho, reflectindo a mudança de forma de 2D para 3D.

Começou-se por arrefecer o cristal à temperatura do azoto líquido e, então, depositou-se o equivalente a uma monocamada na superfície do TiO_2 . Depois, submeteu-se a amostra a várias etapas de aquecimento, a temperaturas sucessivamente mais elevadas. Na impossibilidade de aquecer a amostra e, simultaneamente medir a emissão secundária, a amostra foi novamente arrefecida até à temperatura do azoto líquido após cada aquecimento. Assim, as várias medidas foram realizadas em condições semelhantes. Na figura 8.3 apresentam-se os resultados deste procedimento.

Nos resultados obtidos podem-se observar duas tendências, primeiro, um aumento da função de trabalho até cerca dos 0°C , seguido de uma descida pouco acentuada. Este comportamento parece estar de acordo com a hipótese inicial: à medida que é fornecida energia, as ilhas 2D sofrem rearranjos voltando a agregar na estrutura mais estável que é a 3D.

Na fase final, para as temperaturas mais elevadas, a diminuição da função de trabalho pode ser explicada pela combinação de dois factores: por um lado, o aumento da tempe-

ratura promove a dessorção da prata e, por outro, o aquecimento em vácuo promove a redução da amostra. Ambos os factores, através da diminuição do tamanho dos agregados e da perda de oxigénio, promovem o decréscimo da função de trabalho.

Os resultados obtidos neste ensaio não são inteiramente compatíveis com os resultados obtidos anteriormente por XPS e LEIS. A variação da função de trabalho sugere que a transição 2D-3D se inicia quando se começa a aquecer a superfície, tendo a maioria dos agregados reestruturado em 3D ao atingir a temperatura de 0 °C. Os dados de XPS e LEIS indicam ser esta a temperatura a partir da qual existe energia suficiente para a transição.

Após a publicação deste estudo, detectou-se um factor que poderá ter influenciado os dados da função de trabalho. Tendo-se trabalhado a baixas temperaturas, e ainda que em condições de ultra-alto vácuo, a água do gás residual poderá ter interagido com a superfície originando uma distorção na medida. No capítulo seguinte será explorada a interacção da água com o TiO_2 , em particular, as modificações originadas na função de trabalho da superfície.

8.3 Efeito local ou global

Ao analisar a forma dos espectros de emissão secundária das figuras 8.1 a) e 8.1 b), encontram-se duas contribuições para a sua forma final: uma proveniente da superfície do substrato e outra relacionada com a crescente quantidade de prata depositada.

Na figura 8.4 apresenta-se o conjunto completo de espectros de emissão secundária obtidos durante a deposição de prata a 100 K. Nesta figura é possível observar a evolução das duas contribuições, uma associada à superfície do TiO_2 e outra à deposição de prata. Esta evolução parece sugerir um efeito local para a variação da função de trabalho.

Num estudo da variação local da função de trabalho por KPFM — Kelvin Probe Force Microscopy, Sasahara *et al.* [95] mostra que a variação da função de trabalho, induzida por agregados de platina na superfície do TiO_2 , está confinada à área abrangida pelas dimensões do agregado.

A técnica da posição do limiar permite determinar apenas o valor mínimo da função de trabalho na área analisada. Ao depositar-se um material com uma função de trabalho mais elevada, espera-se que a contribuição da superfície para o espectro de emissão total

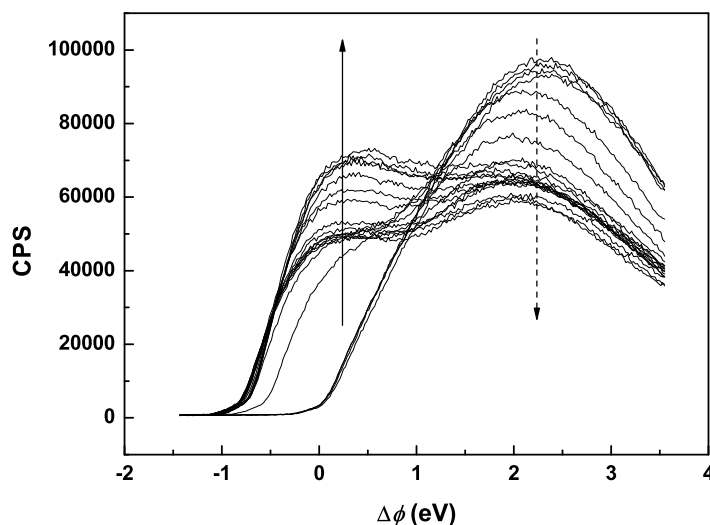


Figura 8.4: Conjunto completo das distribuições de electrões secundários obtidas a 100 K. A seta a tracejado indica a evolução da contribuição relacionada com o TiO_2 e a seta a cheio indica a evolução da prata. No total, depositou-se cerca de 2,2 eqML.

defina a posição do limiar de emissão, não permitindo a detecção de uma variação local para valores superiores ao da superfície. O ouro tem um valor de função de trabalho superior ao do TiO_2 ($\sim 5,3$ eV). Quando depositado numa superfície de TiO_2 observa-se um deslocamento do limiar de emissão, e da função de trabalho, para valores de energia mais elevados — figura 8.5. Estes resultados parecem contrariar a observação de Sasahara.

Uma possível explicação para esta aparente inconsistência, é a nucleação preferencial do ouro em pontos de defeito da superfície. Ao tapar os defeitos pontuais do TiO_2 , que contribuem para o mínimo da função de trabalho da superfície, a deposição de ouro leva ao aumento da média da função de trabalho da região não coberta. Assim, efeitos locais são combinados para promover um efeito global.

8.4 Conclusão

A deposição de agregados pode alterar drasticamente as propriedades de uma superfície, entre as quais, a função de trabalho. As alterações produzidas por estes agregados parecem ter um efeito apenas local na superfície. No caso de materiais que diminuem a função de trabalho da superfície, a técnica do limiar de emissão é capaz de distinguir as contribuições

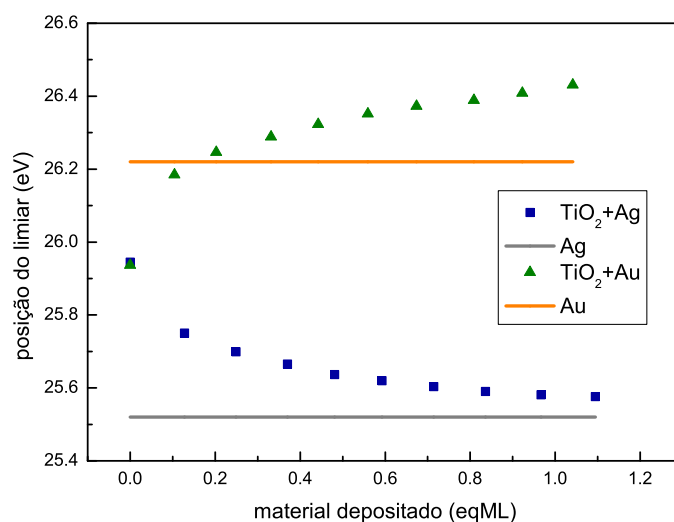


Figura 8.5: Comparação da variação da função de trabalho para a deposição de prata e ouro no TiO₂ (temperatura ambiente).

locais dos agregados da componente de fundo da superfície. Para materiais como o ouro, que aumentam o valor da função de trabalho, este efeito local poderá ser observável.

Os resultados obtidos mostram que os agregados de prata, depositados sobre a superfície do TiO₂, transferem carga para a superfície e baixam a sua função de trabalho. É conhecido que diferentes temperaturas de substrato promovem diferentes modos de crescimento de agregados. À temperatura ambiente, a prata depositada numa superfície de TiO₂ forma agregados 3D, enquanto que à temperatura do azoto líquido apresenta um modo de crescimento 2D. As diferenças obtidas nos gráficos da variação de trabalho estão relacionadas com a forma das estruturas produzidas pelos diferentes modos de crescimento.

As curvas da variação da função de trabalho, embora de difícil reprodutibilidade, podem ser agrupadas de acordo com o seu comportamento global. A tendência geral é que, para baixas temperaturas de substrato, o valor da função de trabalho varie mais rapidamente e atinja um valor mais baixo. A redução do valor da função de trabalho é atribuída à transferência de carga enfraquecendo o dipolo de superfície. Nos momentos iniciais da deposição, a variação mais rápida da função de trabalho pode ser explicada através das características da difusão de átomos na superfície. A baixas temperaturas, existindo menos energia disponível, a distância de difusão dos átomos de prata na superfície é reduzida. Assim, para a mesma quantidade de material depositado, forma-se um maior número de

dipolos do que à temperatura ambiente. Ao fornecer energia à superfície com agregados 2D, o aumento da função de trabalho indica o rearranjo dos agregados em estruturas 3D.

Adsorção de hidróxilos no TiO₂

Na sua obra de referência sobre as superfícies de óxidos metálicos, Heinrich e Cox [11] afirmam que o valor da função de trabalho destes óxidos é de difícil reprodutibilidade por depender de um grande número de factores. Muitos destes factores não são possíveis de controlar. No entanto, a repetição dos ensaios em condições semelhantes, permite obter resultados que revelam tendências sistemáticas. Encontrou-se este tipo de dificuldades no estudo da variação da função de trabalho da superfície do TiO₂, discutido no capítulo anterior.

Num dos ensaios, seguiu-se a função de trabalho durante o arrefecimento do cristal tendo-se obtido os resultados da figura 9.1. Devido à expansão térmica dos materiais, e a vibrações atómicas, espera-se a variação da função de trabalho com a alteração da sua temperatura [96, 97], prevendo-se coeficientes de expansão da ordem dos 10^{-3} eV/°C. No entanto, nos resultados da figura 9.1 a) observa-se uma variação superior a 1 eV. Representando os resultados obtidos em função do tempo, 9.1 b) observa-se um comportamento que sugere uma evolução exponencial. Este comportamento é compatível com a adsorção de gases residuais, evoluindo para um limite de saturação. A análise do gás residual do sistema de análise, determinou ser a água o componente dominante durante a aquisição dos dados.

Estas observações motivaram um estudo sistemático com o propósito de avaliar a influência que a adsorção de água tem na função de trabalho do TiO₂ [98]. Este estudo é apresentado nas secções seguintes deste capítulo.

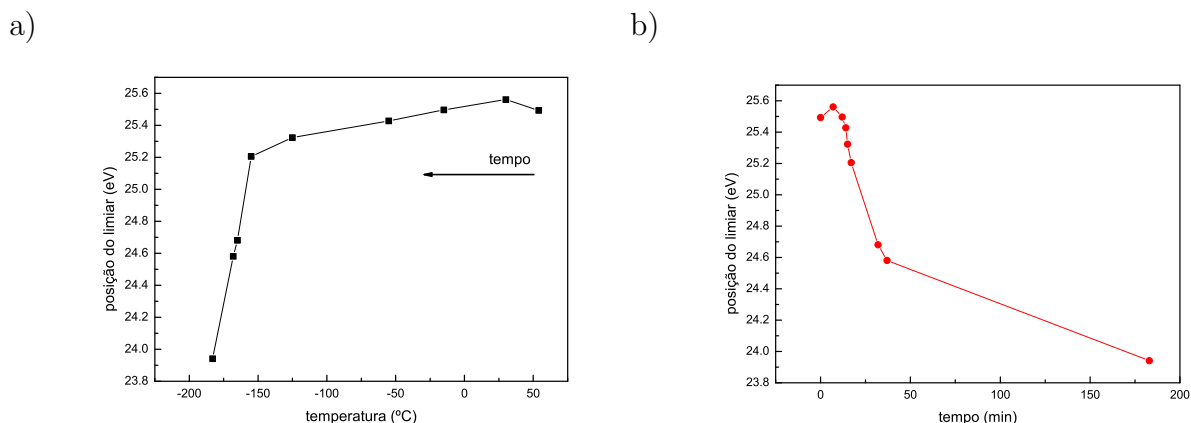


Figura 9.1: Variação da posição do limiar de emissão a) em função da temperatura da amostra, b) ao longo do tempo de arrefecimento da amostra. Polarizou-se a amostra com -26 V .

9.1 Enquadramento teórico

Para realizar ensaios com a superfície do TiO_2 é normalmente necessário fazer uma preparação prévia do cristal. A superfície é limpa por pulverização iónica e aquecida, ou em vácuo ou em atmosfera de O_2 [14]. Deste procedimento resultam superfícies que apresentam um certo número de defeitos. Estes defeitos, tipicamente lacunas de oxigénio — referidas na literatura como *bridge bonding oxygen vacancies*, podem ser quantificados a partir de medidas de XPS. Ao ser removido do cristal um ião de oxigénio, fica exposto um ião Ti com um número de oxidação mais baixo. Assim, é habitualmente usada a componente Ti^{3+} do pico de foto-emissão da transição 2p do titânio para quantificar o número de lacunas de oxigénio [99]. A superfície é caracterizada como quase-perfeita quando não se detecta a componente Ti^{3+} . Nestas superfícies quase-perfeitas, persiste um número não negligível de defeitos que, sendo inferior ao limite de detecção do XPS, se traduz em superfícies com diferentes características de emissão secundária e diferentes valores de função de trabalho.

Os defeitos na superfície do TiO_2 revelam-se de grande importância para o estudo das suas propriedades químicas. É conhecido que a água adsorve dissociativamente em lacunas de oxigénio, separando-se em dois grupos OH que permanecem na superfície [100, 101].

Através de imagens de STM, Wendt *et al.* [102] mostraram que a formação de hidróxilos por dissociação de H_2O a partir do gás residual, ocorre mesmo em condições de ultra-alto vácuo. No seu sistema, a uma pressão de 3×10^{-11} Torr, uma amostra de TiO_2 , contendo 5% de lacunas de oxigénio após preparação, fica completamente hidroxilada à temperatura ambiente decorridos 30 a 60 minutos. O contraste nas imagens STM do TiO_2 é principalmente dominado pelas características eléctricas da superfície. Os hidróxilos, em particular, aparecem na imagem como pontos muito brilhantes, o que sugere um valor baixo para a função de trabalho local.

Espera-se, então, a descida do valor da função de trabalho com a hidroxilação da superfície. As moléculas de água adsorvem nas filas de átomos de Ti, difundindo ao longo destas até encontrarem uma lacuna de oxigénio [103]. Na lacuna, a molécula de água dissocia transferindo um dos seus iões H^+ para um oxigénio vizinho. Deste processo resultam dois grupos OH que permanecem na superfície. Expondo uma superfície de TiO_2 a hidrogénio gasoso, Rocker *et al.* [104] observou uma descida da função de trabalho. Esta variação foi explicada pela doação de carga do hidrogénio adsorvido para a superfície. Do ponto de vista do dipolo de superfície, prevê-se que os grupos OH se comportem como os iões H^+ adsorvidos nas filas de oxigénio. Estes, comportam-se como adsorvidos electropositivos, dando existência a um dipolo que se opõe ao dipolo de superfície — na figura 9.2 apresenta-se um esquema da distribuição de cargas. As moléculas de água, que não encontram lacunas e não dissociam, também contribuem para a descida do dipolo, já que adsorvem através do oxigénio e as suas ligações O–H orientam-se para fora da superfície [105].

9.2 Resultados obtidos

Analisou-se a emissão secundária da face (110) de um cristal de TiO_2 para estudar a adsorção de água na superfície, proveniente do gás residual da câmara de vácuo. Seguiu-se a evolução temporal do espectro de emissão secundária expondo a superfície a várias pressões parciais de água. A amostra foi montada num porta amostras que permite ciclos

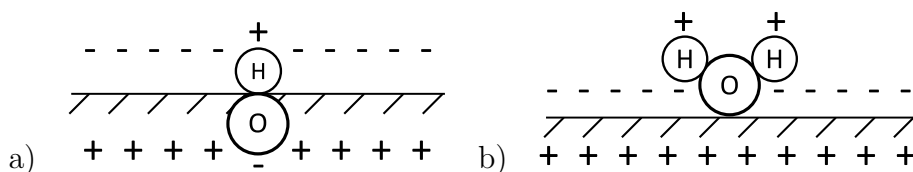


Figura 9.2: Esquema do enfraquecimento do dipolo de superfície devida à acção de a) um grupo OH em que o átomo de oxigênio preenche uma lacuna e b) H_2O com as ligações O–H a apontar para fora da superfície. Em ambos os casos, ocorre uma descida do valor da função de trabalho por enfraquecimento do dipolo de superfície, sendo que em a) o efeito é mais acentuado que em b).

rápidos de aquecimento e arrefecimento. Este porta-amostra é descrito em detalhe na secção 3.6. A emissão secundária foi estimulada pelo ânodo de magnésio da fonte de raios-X, habitualmente usada para XPS. As amostras foram polarizadas com -26 V para que a função de trabalho do analisador não oculte a variação de função de trabalho da amostra. Ao polarizar negativamente a amostra, assegura-se que o seu nível de vácuo fica acima do nível de vácuo do analisador — secção 5.5.

Nesta experiência, foram utilizados dois cristais. Um cristal novo, preparado em vácuo pela primeira vez, e um cristal usado anteriormente em outras experiências. Estes cristais são referidos como o cristal “novo” e o cristal “reduzido”. O cristal reduzido, por ter sido usado em outras experiências, tem uma história de vários ciclos de limpeza e aquecimento, apresentando uma cor azul escura. O cristal novo apresenta um tom ténue de azul. A cor do cristal é indicadora da concentração de defeitos: quanto mais escuro se apresentar mais defeitos terá.

Num estudo de adsorção de água em TiO_2 , Brinkley *et al.* [106] determinaram uma cobertura de saturação de cerca de 0,01 ML para uma superfície quase perfeita, tendo Pan *et al.* [107] determinado uma cobertura de 0,08 ML para uma superfície deficiente em oxigénio. Para uma superfície muito deficiente, com 0,4 ML de lacunas de oxigénio, Pan *et al.* [107] encontraram uma cobertura de saturação de 0,15 ML. Admite-se para as amostras aqui utilizadas uma cobertura de saturação dentro destes valores, cerca 0,01 ML para o cristal “novo” e 0,08-0,15 ML para o cristal “reduzido”.

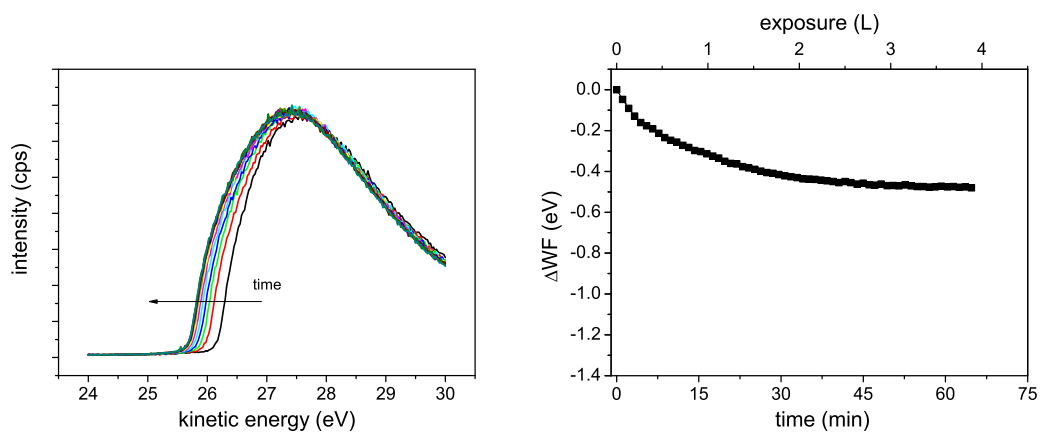
Hugenschmidt *et al.* [108] observaram que num espectro de TPD — *Temperature Programed Desorption*, todos os picos relacionados com a água desaparecem após aquecer o cristal de TiO_2 até 700 K. Assim, imediatamente antes do início da aquisição de dados,

os cristais foram rapidamente aquecidos a 700 K (acima de 850 K a produção de defeitos começa a ser significativa [14]) e rapidamente arrefecidos (~ 2 min) de volta à temperatura ambiente. A pressão parcial de água mediu-se através de um analisador de gases residuais não calibrado (os valores medidos estão afectados de uma incerteza desconhecida, mas comparável entre cada medida). A análise do espectro do gás residual da câmara indicou ser a massa 18, correspondente à água, o elemento dominante, com uma pressão parcial de 1×10^{-9} mbar. Na figura 9.3, apresentam-se os espectros de emissão secundária obtidos para cada amostra durante a exposição ao gás residual da câmara. No lado esquerdo da figura encontram-se os gráficos dos espectros de emissão secundária, lado direito está representada a variação da posição do limiar de aparecimento em função do tempo de exposição.

Para ambas as amostras, os espectros de emissão de electrões secundários apresentam um comportamento semelhante — o limiar de aparecimento desloca-se para baixas energias com a adsorção de água. Nos espectros do cristal “reduzido” observa-se também o aparecimento de uma “bossa”. Esta é atribuída ao efeito do preenchimento das lacunas de oxigénio por parte dos grupos OH, que localmente fazem diminuir a função de trabalho. A redução da função de trabalho é mais evidente nas superfícies reduzidas, por conterem uma grande concentração de defeitos. Para amostras novas, onde é esperado que existam poucas lacunas de oxigénio, é pouco provável que a adsorção seja dissociativa. Esta característica do espectro foi claramente identificada por Onda *et al.* [28], nos resultados obtidos durante a adsorção de água. No entanto, os autores decidiram não a considerar por ser de difícil reprodução. Ainda na figura 9.3, nos gráficos da variação da função de trabalho com a exposição, o comportamento linear inicial reflecte o preenchimento das lacunas com grupos OH, seguindo-se uma variação não linear associada à adsorção na superfície restante.

Para confirmar que a adsorção de água origina o aparecimento das características anteriormente descritas, as medidas foram repetidas para pressões parciais de água mais elevadas. No gráfico da posição do limiar, figura 9.4 a), é possível observar dois comportamentos distintos. Inicialmente, a posição do limiar diminui rapidamente no tempo, com uma taxa de variação que depende da pressão parcial de água. Segue-se uma segunda fase, em que a taxa de variação parece convergir para um valor, independente da pressão parcial de água. O comportamento inicial é mais uma vez atribuído ao preenchimento das lacunas

a)



b)

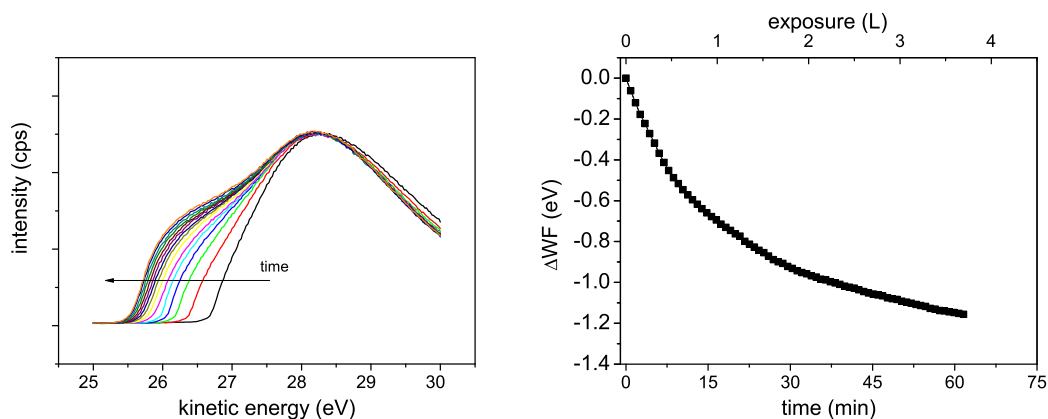


Figura 9.3: Espectros de emissão secundária (esquerda) e variação da função de trabalho (direita) durante a adsorção de água para a) cristal “novo” e b) cristal “reduzido”. O limiar de emissão move-se para energias mais baixas durante a adsorção de água. A variação da função de trabalho é mais rápida para o cristal “reduzido” devido à dissociação de água em hidróxilos. São representados apenas 1/5 dos espectros de emissão secundária.

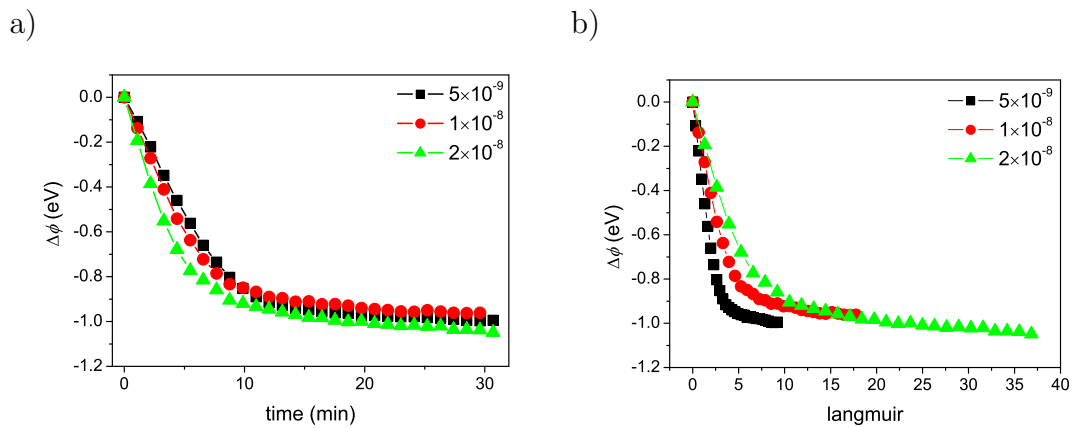


Figura 9.4: a) Variação da função de trabalho da amostra reduzida quando exposta a várias pressões parciais de água. b) Variação da função de trabalho com a exposição na escala de Langmuir. Os valores de pressão estão em unidades de milibar.

de oxigénio, por grupos OH. Com o preenchimento da maioria das lacunas, a adsorção de água continua em toda a restante superfície, produzindo um efeito menos pronunciado na função de trabalho. No gráfico da função de trabalho em função da cobertura, figura 9.4 b), observa-se na região onde a variação está relacionada com o preenchimento de lacunas que, para pressões parciais de água mais baixas, é necessária uma menor adsorção de água para produzir a mesma variação de função de trabalho. À medida que o número de moléculas adsorvidas na superfície da amostra aumenta, as filas de Ti tornam-se mais populadas e o processo de difusão é dificultado. Se a adsorção for lenta, as moléculas de água têm tempo suficiente de difundir até encontrarem lacunas, sendo a variação da função de trabalho mais rápida.

Wendt *et al.* [87] descreveram que a exposição de uma superfície de TiO_2 com hidróxilos a 4 L (Langmuir) de O_2 promove a recuperação da estrutura original da superfície, removendo das imagens de STM os pontos brilhantes associados aos grupos OH. Ao retornar a superfície para o seu estado inicial, prevê-se uma subida do valor da função de trabalho. Para testar esta hipótese, expôs-se uma superfície previamente hidroxilada a O_2 . Na figura 9.5 apresentam-se os resultados obtidos para a variação da função de trabalho. Na presença de oxigénio, o limiar de aparecimento da emissão secundária desloca-se para energias mais altas, devido à remoção do ião H^+ , o que confirma a presença de grupos OH na superfície.

Em contraste com as medidas da emissão de electrões secundários, através das técnicas

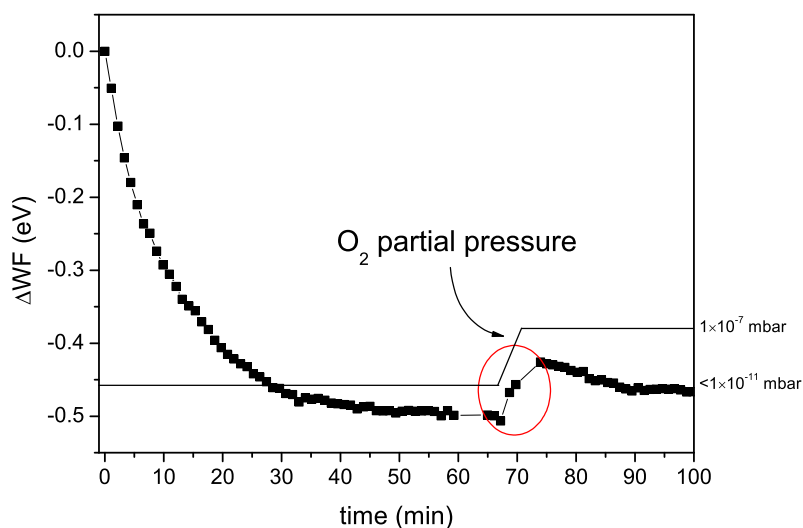


Figura 9.5: O limiar move-se para energias mais altas na presença de O_2 . As moléculas de oxigénio removem o hidrogénio dos grupos OH. Esta experiência foi realizada com o cristal “novo”.

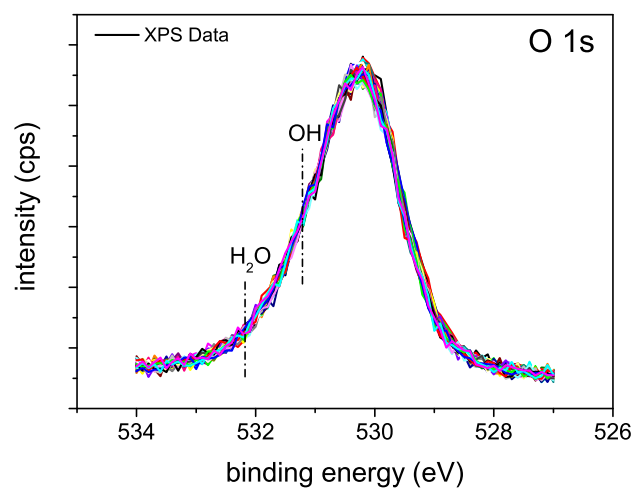


Figura 9.6: Sobreposição dos resultados de XPS na região do pico 1s do oxigénio obtidos durante a exposição de 1 hora da amostra “reduzida” ao gás residual — $\sim 1 \times 10^{-9}$ mbar de pressão parcial de H_2O . Seria esperado o aparecimento de componentes secundárias na cauda das altas energias do pico. Todos os gráficos se sobrepõem, dentro do nível de ruído, sugerindo que a adsorção de água nestas pressões parciais, está abaixo do nível de detecção.

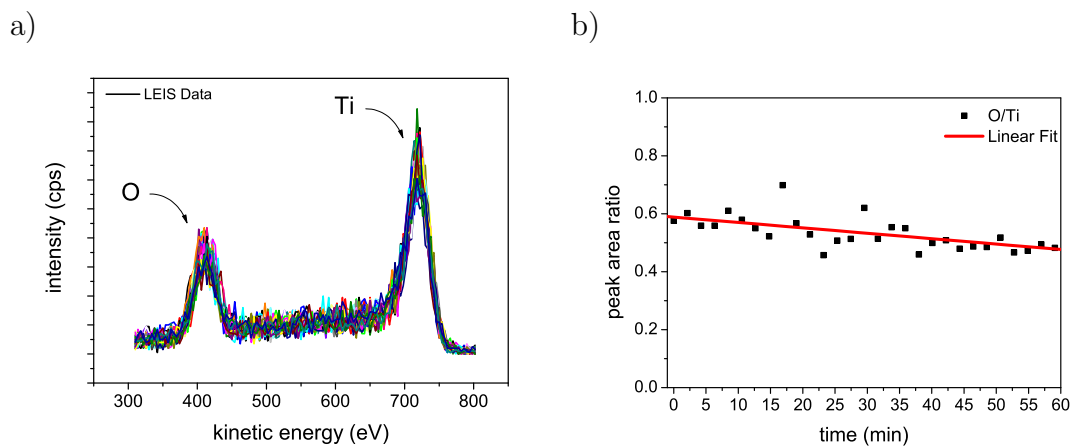


Figura 9.7: Sobreposição dos resultados de LEIS obtidos durante a exposição de 1 hora da amostra “reduzida” ao gás residual — $\sim 1 \times 10^{-9}$ mbar de pressão parcial de H_2O . A evolução da razão das áreas O/Ti é resultante da pulverização preferencial do oxigênio. A pulverização induzida pelo feixe de análise é inevitável e impõe um limite para a mínima taxa de adsorção detectável.

XPS e LEIS, não foi possível detectar a hidroxilação da superfície nestas condições. Recorrendo à amostra “reduzida”, seguiu-se por XPS o sinal do pico 1s do oxigênio durante a exposição ao gás residual. Numa outra experiência, seguiram-se por LEIS os picos do oxigênio e do titânio, recorrendo a um feixe de 1000 eV de He^+ . Ambas as experiências foram realizadas expondo a amostra durante uma hora à pressão parcial de água de 1×10^{-9} mbar. Nas figuras 9.6 e 9.7 apresentam-se os resultados destes ensaios.

Para os espectros de fotoemissão, Hugenschmidt *et al.* [108] mostraram que a adsorção de água no TiO_2 resulta no alargamento da cauda do pico 1s do oxigênio para energias de ligação mais altas. Esta alteração resulta da contribuição de mais duas componentes para o pico do oxigênio. Os grupos OH surgem ~ 1 eV acima da componente principal do oxigênio e $\sim 1,5$ - $3,5$ eV, acima deste, aparece a componente associada à água. Nos resultados obtidos todos os espectros de XPS se sobrepõem, dentro do nível de erro, o que sugere que a adsorção de água, nestas pressões parciais, ocorre abaixo do nível de detecção do XPS.

De igual modo, nos dados de LEIS, todos os gráficos também se sobrepõem dentro do nível de ruído mas, ao traçar um gráfico da razão de oxigênio para titânio, revela-se uma tendência. À medida que a água adsorve na superfície seria de esperar um aumento da razão O/Ti. No entanto obtêm-se um decréscimo — figura 9.7 b). Esta tendência

resulta da pulverização preferencial de oxigénio por parte do feixe de iões de hélio, já que os elementos mais leves são preferencialmente pulverizados. Sendo o LEIS essencialmente sensível à camada atómica mais superficial, a pulverização induzida pelo feixe de iões limita o uso desta técnica para a análise de quantidades tão reduzidas de material adsorvido [91].

9.3 Conclusão

Os resultados obtidos permitem concluir que a superfície de $\text{TiO}_2(110)$ é muito reactiva com a água, mesmo quando exposta a pressões parciais muito reduzidas. A preparação da superfície, e em particular os tempos envolvidos no tratamento térmico, pode introduzir condições desconhecidas. Após o tratamento térmico, a pressão parcial de água e o tempo de arrefecimento determinam a extensão da adsorção de hidróxilos na superfície. Um porta amostras, que permita ciclos rápidos de aquecimento e arrefecimento, e uma pressão parcial de água muito reduzida, pode proporcionar uma janela de tempo na qual a hidroxilação da superfície seja negligível.

A adsorção de água, para estas pressões parciais, é inferior dos limites de detecção do XPS e do LEIS. No entanto, o espectro de emissão de electrões secundários mostra uma notável sensibilidade às condições da superfície e à adsorção de água. Durante a adsorção de água, a posição do limiar da emissão secundária desloca-se para energias mais baixas e a própria forma do espectro altera-se, apresentando uma “bossa”. Não sendo visível, na amostra com baixa concentração de defeitos de oxigénio, atribuiu-se esta característica à adsorção dissociativa da água. No início da adsorção de água, a função de trabalho tem uma variação rápida originada pela dissociação em grupos OH. Posteriormente, quando as lacunas de oxigénio deixam de estar disponíveis, a função de trabalho varia de um modo mais lento, devido à adsorção de água na restante superfície. A exposição de uma superfície hidroxilada a um fluxo de oxigénio molecular, resulta num aumento da função de trabalho através da remoção do ião hidrogénio do grupo hidróxilo.

Em conclusão, a análise da emissão secundária demonstrou ser uma excelente técnica para estudar a adsorção de água na superfície de TiO_2 .

10.1 Síntese e conclusões

Os trabalhos descritos nesta tese permitiram desenvolver as capacidades de produção e caracterização de superfícies de filmes ultra-finos do sistema Multitécnica. Estas capacidades aplicaram-se ao estudo de superfícies de TiO_2 , tendo-se contribuído para uma maior compreensão deste tipo de superfícies.

Foram desenvolvidos e instalados novos instrumentos. Desenvolveu-se um novo evaporador de metais que permite a monitorização do fluxo de metal em tempo real. Este instrumento foi utilizado nos primeiros estudos sobre a produção de agregados de prata no TiO_2 , tendo sido substituído por um evaporador comercial que permite a utilização simultânea de vários materiais. Construiu-se um porta-amostras que, sendo inicialmente projectado para aplicações de TPD, revelou-se fundamental na preparação das superfícies de TiO_2 , pois permite um excelente controlo da temperatura da amostra.

Reformulou-se o sistema de aquisição de dados e todo o *software* de controlo foi modernizado. Lançaram-se fundações que permitem um desenvolvimento rápido de aplicações, recorrendo ao ambiente de programação LabVIEW. Este, é uma referência *de facto* em aplicações industriais e científicas. O Multitécnica é controlado por dois programas chave: o programa de controlo do analisador de energia (AES3) e o programa de obtenção de imagens da amostra (IMAGEM2B).

A dessorção estimulada por electrões, ESD, apresenta potencialidades interessantes nas

áreas da produção de superfícies nano-estruturadas e na análise de sistemas catalíticos. Através da dessorção selectiva de oxigénio da superfície de TiO_2 , este processo permite produzir superfícies nano-estruturadas com lacunas de oxigénio ordenadas em filas [109]. O ESD utiliza-se, também, com sucesso no estudo de sistemas catalíticos, por exemplo, na decomposição de NO em Rh (1 0 0) [110]. No Multitécnica implementou-se, pela primeira vez, a técnica de análise da emissão estimulada por electrões. O sucesso da aplicação desta técnica no estudo da superfície do TiO_2 foi confirmado pela obtenção de resultados semelhantes aos encontrados na literatura [67].

O método de análise de superfícies, desenvolvido por Tougaard, recorre à análise da região de baixas energias dos picos de XPS. Esta região contém informação sobre a interacção dos electrões com a amostra, desde a profundidade em que foram emitidos até à superfície. Um crescente número de publicações indica que a análise de espectros de XPS pelo método de Tougaard é uma técnica promissora. Os resultados obtidos no estudo do crescimento de prata sobre ouro parecem indicar uma combinação de modos de crescimento. No entanto, seria necessário um estudo recorrendo a uma técnica de microscopia como o STM para se obter uma resposta conclusiva. A aplicação do método de análise de Tougaard a sistemas bem caracterizados será essencial para a sua validação no Multitécnica.

O estudo sistemático do crescimento da prata sobre o TiO_2 permitiu desenvolver o Multitécnica, os seus instrumentos, o software de controlo e até os procedimentos usados, assegurando as suas capacidade não só de análise mas também de modificação de superfícies. Este estudo gerou um grande conjunto de dados e permitiu observar novos fenómenos, como o envelhecimento da superfície e a perturbação do crescimento através dos feixes de análise.

Nos ensaios de crescimento de agregados de prata no TiO_2 , estudaram-se três parâmetros: a taxa de deposição, o tempo de deposição e a temperatura do substrato. Verifica-se que a temperatura do substrato é o parâmetro mais importante para induzir diferentes modos de crescimento. A formação de agregados 3D é o modo de crescimento mais estável. No entanto, não existindo energia suficiente disponível que permita aos átomos difundirem para as posições mais favoráveis, o crescimento inicia-se em ilhas 2D, até estas atingirem um tamanho crítico. Ao fornecer energia aos agregados é possível promover a

sua reestruturação para a forma termodinamicamente mais estável, agregados 3D.

A técnica LEIS revela-se fundamental para a identificação correcta destes modos de crescimento. No entanto, deverá existir o cuidado de minimizar a pulverização da superfície através do feixe de iões.

A espectroscopia da função de trabalho também permite obter resultados importantes no estudo do crescimento de filmes em superfícies. É uma técnica que permite confirmar a existência e posição de pontos de *break* durante o crescimento de um filme. Esta medida, por recorrer a raios-X, é menos destrutiva que o LEIS.

A função de trabalho do TiO₂ pode ser ajustada através da deposição de materiais na sua superfície. Materiais com função de trabalho mais elevada, como o ouro, produzem um aumento, e materiais como a prata, de função de trabalho mais baixa, originam um decréscimo da função de trabalho da superfície. No entanto, estes materiais formam agregados e apresentam sítios de ancoragem preferenciais, podendo assistir-se a variações que não convergem para o valor da função de trabalho do material depositado. É o caso da deposição de ouro à temperatura ambiente.

Sendo as curvas da variação da função de trabalho do TiO₂ de difícil reprodutibilidade, podem agrupar-se em tendências gerais. Observaram-se dois tipos distintos de variação entre deposições a diferentes temperaturas de substrato. Constatou-se que a temperatura do substrato promove diferentes modos de crescimento. Concluindo-se, assim, que existe uma sólida relação da variação da função de trabalho com a forma dos agregados depositados na superfície.

Um dos factores que contribui para a difícil reprodutibilidade da medida da função de trabalho é o estado inicial da superfície. Para a definição do estado inicial da superfície, do ponto de vista da função de trabalho, contribuem: os defeitos, tanto à superfície como no interior; a estrutura e átomos de terminação; a reconstrução da superfície; e possíveis contaminantes. Após o procedimento de preparação, a superfície poderá conter um número de defeitos inferior ao limite de detecção mas suficientemente elevado para influenciar o valor da função de trabalho. A estes defeitos acresce ainda a possível hidroxilação da superfície.

A adsorção de água na superfície do TiO₂ é profundamente estudada [105]. Em estudos recentes [100, 101], recorrendo a técnicas de microscopia, é possível observar a dissociação

da água em grupos hidróxilos. Esta hidroxilação ocorre mesmo para baixas pressões parciais de água e, apesar de inferior aos limites de detecção do XPS e LEIS, tem uma influência significativa na função de trabalho.

Determinou-se a técnica da espectroscopia da função de trabalho como uma ferramenta eficaz para o seguimento da hidroxilação da superfície. Assim, através desta técnica é possível avaliar a extensão da hidroxilação no decorrer de uma experiência e, para as condições da câmara de vácuo, definir um intervalo de tempo a partir do qual a hidroxilação terá de ser considerada.

10.2 Perspectivas de trabalho futuro

No decurso deste estudo identificaram-se alguns problemas e possíveis melhorias ao sistema Multitécnica.

Destaca-se a substituição da unidade de controlo do analisador de energia. A avaria desta unidade poderá comprometer a operacionalidade do Multitécnica, ficando apenas disponível a técnica de SIMS. Será importante prosseguir o desenvolvimento de uma unidade de substituição, prevendo-se, no projecto da nova unidade, um controlo total por computador.

A calibração e certificação do sistema de XPS seria uma mais valia não só para o Multitécnica, mas também para o CEFITEC.

Poderá ser melhorada a operação do medidor de espessuras através da instalação um sistema de arrefecimento. A variação de temperatura do cristal, provocada pela radiação do evaporador, introduz instabilidades na medida. Contornou-se este problema através da exposição do medidor à radiação do evaporador, aguardando pela estabilidade térmica de todo o conjunto. Esta solução origina o desperdício de metal e aumenta desnecessariamente a duração das experiências.

Realça-se que se poderá continuar o desenvolvimento de todo o *software* do Multitécnica. Estes programas apresentam uma complexidade elevada que justificam constituir, por si só, novos projectos de desenvolvimento.

Uma linha de investigação a explorar será a influência dos feixes de análise no crescimento dos agregados. Os três feixes de análise disponíveis no Multitécnica — electrões,

iões e raios-X — provocam modificações na superfície. Os raios-X e os electrões originam a dessorção estimulada de oxigénio, enquanto que o feixe de iões pulveriza a superfície. Assim, sabendo que os agregados nucleiam preferencialmente perto de defeitos, durante a análise da superfície, será de esperar uma contínua produção de defeitos que irá perturbar o crescimento dos agregados. O feixe de iões poderá, ainda, fornecer energia aos átomos já depositados, promovendo a dissociação de aglomerados menos estáveis e a difusão dos seus átomos para outros agregados. Esta hipótese foi considerada na secção 7.3.

A continuação da investigação sobre sistemas catalíticos beneficiaria da aquisição de uma técnica de microscopia *in situ*, para o Multitécnica. A tendência actual é recorrer a STM ou AFM para determinar com precisão as características da superfície e os pontos de ancoragem das várias espécies que interagem com o sistema. Ambas as técnicas permitem ainda a medida local da função de trabalho.

Verifica-se que o Multitécnica é um sistema adequado para análise, preparação e produção de superfícies. É possível analisar a superfície de amostras por quatro técnicas de análise bem estabelecidas, AES, LEIS, XPS e SIMS. A produção de superfícies nanoestruturadas é alcançada pela evaporação de materiais ou pela interacção dos feixes de partículas com a amostra. No entanto, o Multitécnica não está equipado para analisar o desempenho catalítico destes sistemas. Para este propósito está planeada a construção de uma câmara de reacção. Estas capacidades revelam-se eficazes para a produção e caracterização de sistemas catalisadores modelo.

Referências

- [1] L.F. Liotta, G. Di Carlo, A. Longo, G. Pantaleo, and A.M. Venezia. Support effect on the catalytic performance of Au/Co₃O₄-CeO₂ catalysts for CO and CH₄ oxidation. *Catalysis Today*, 139(3):174–179, December 2008.
- [2] K. Masuda, K. Tsujimura, K. Shinoda, and T. Kato. Silver-promoted catalyst for removal of nitrogen oxides from emission of diesel engines. *Applied Catalysis B: Environmental*, 8(1):33–40, February 1996.
- [3] F. C. Meunier, V. Zuzaniuk, J. P. Breen, M. Olsson, and J. R. H. Ross. Mechanistic differences in the selective reduction of no by propene over cobalt- and silver-promoted alumina catalysts: kinetic and in situ drifts study. *Catalysis Today*, 59(3-4):287–304, June 2000.
- [4] T. N. Angelidis and N. Kruse. Promotional effect of SO₂ on the selective catalytic reduction of NO_x with propane/propene over Ag/γ-Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 34(3):201–212, November 2001.
- [5] Silver-based catalyst efficiently purifies exhaust at low cost. *Focus on Catalysts*, 2008(7):7, 2008.
- [6] G. Pattrick, E. van der Lingen, C.W. Corti, R.J. Holliday, and D.T. Thompson. The potential for use of gold in automotive pollution control technologies: A short review. *Topics in Catalysis*, 30-31(1):273–279, July 2004.

- [7] A. Ueda and M. Haruta. Nitric oxide reduction with hydrogen, carbon monoxide, and hydrocarbons over gold catalysts. *Gold Bulletin*, 32(1):3, 1999.
- [8] R. D. Waters, J. J. Weimer, and J. E. Smith. An investigation of the activity of coprecipitated gold catalysts for methane oxidation. *Catalysis Letters*, 30(1):181–188, March 1994.
- [9] Claude R. Henry. Surface studies of supported model catalysts. *Surface Science Reports*, 31(7-8):231–325, 1998.
- [10] M. Bäumer and H.-J. Freund. Metal deposits on well-ordered oxide films. *Progress in Surface Science*, 61(7-8):127–198, August 1999.
- [11] Victor R. Heinrich and P. A. Cox. *The Surface Science of Metal Oxides*. Cambridge University Press, 1994.
- [12] Gary L. Haller and Daniel E. Resasco. *Metal-Support Interaction: Group VIII Metals and Reducible Oxides*, volume Volume 36. Academic Press, 1989.
- [13] Akira Fujishima and Kenichi Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358):37–38, July 1972.
- [14] Ulrike Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48(5-8):53–229, January 2003.
- [15] M. Haruta. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36(1):153–166, April 1997.
- [16] Charles T. Campbell. Physics: The active site in nanoparticle gold catalysis. *Science*, 306(5694):234–235, 2004.
- [17] . He, Y. Yu, X. Hu, and A. Larbot. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. *Applied Surface Science*, 200(1-4):239–247, November 2002.
- [18] C. Su, C.-H. Liao, J.-D. Wang, C.-M. Chiu, and B.-J. Chen. The adsorption and reactions of methyl iodide on powdered Ag/TiO₂. *Catalysis Today*, 97(1):71–79, October 2004.

- [19] A. R. Malagutti, H. A.J.L. Mourão, J. R. Garbin, and C. Ribeiro. Deposition of TiO_2 and $\text{Ag}:\text{TiO}_2$ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90(1-2):205 – 212, 2009.
- [20] C. Su, J. C. Yeh, J. L. Lin, and J. C. Lin. The growth of ag films on a $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 1)$ surface. *Applied Surface Science*, 169-170:366–370, January 2001.
- [21] D. Martin, F. Creuzet, J. Jupille, Y. Borensztein, and P. Gadenne. 2D and 3D silver adlayers on $\text{TiO}_2(110)$ surfaces. *Surface Science*, 377-379:958–962, April 1997.
- [22] K. Luo, T. P. St. Clair, X. Lai, and D. W. Goodman. Silver growth on $\text{TiO}_2(110)$ (1×1) and (1×2). *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(14):3050–3057, 2000.
- [23] H.P. Marques, A.R. Canário, A.M.C. Moutinho, and O.M.N.D. Teodoro. Shaping Ag clusters on Titania. *Journal of Physics: Conference Series*, 61:775–779, 2007.
- [24] C. R. Henry, C. Chapon, S. Giorgio, and C. Goyhenex. *Chemisorption and Reactivity on Supported Clusters and Thin Films*, chapter Size effects in heterogeneous catalysis: A Surface Science approach, page 117. Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [25] M. Valden, X. Lai, and D. W. Goodman. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. *Science*, 281(5383):1647–1650, September 1998.
- [26] F. Cosandey and Theodore E. Madey. Growth, morphology, interfacial effects and catalytic properties of au on tio_2 . *Surface Review and Letters*, 8(1/2):73 – 93, 2001.
- [27] P. W. Murray, N. G. Condon, and G. Thornton. Effect of stoichiometry on the structure of $\text{TiO}_2(110)$. *Phys. Rev. B*, 51(16):10989–, April 1995.
- [28] K. Onda, B. Li, and H. Petek. Two-photon photoemission spectroscopy of TiO_2 (110) surfaces modified by defects and O_2 or H_2O adsorbates. *Phys. Rev. B*, 70(4):045415, Jul 2004.

- [29] Charles T. Campbell. Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties. *Surface Science Reports*, 27(1-3):1–111, 1997.
- [30] Q. Fu and T. Wagner. Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces. *Surface Science Reports*, 62(11):431–498, November 2007.
- [31] M. Hu, S. Noda, and H. Komiyama. A new insight into the growth mode of metals on $\text{TiO}_2(1\ 1\ 0)$. *Surface Science*, 513(3):530–538, August 2002.
- [32] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbucken. Nucleation and growth of thin films. *Reports on Progress in Physics*, 47(4):399–459, 1984.
- [33] J. A. Venables. Atomic processes in crystal growth. *Surface Science*, 299-300:798–817, January 1994.
- [34] C. Binns. Nanoclusters deposited on surfaces. *Surface Science Reports*, 44(1-2):1–49, October 2001.
- [35] M. Aizawa, S. Lee, and S. L. Anderson. Deposition dynamics and chemical properties of size-selected ir clusters on TiO_2 . *Surface Science*, 542(3):253–275, September 2003.
- [36] K. Judai, S. Abbet, A. S. Worz, U. Heiz, and C. R. Henry. Low-temperature cluster catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 126(9):2732–2737, 2004.
- [37] L. Benz, X. Tong, P. Kemper, Y. Lilach, A. Kolmakov, H. Metiu, M. T. Bowers, and S. K. Buratto. Landing of size-selected Ag_n^+ clusters on single crystal $\text{TiO}_2(110)$ -(1 x 1) surfaces at room temperature. *J. Chem. Phys.*, 122(8):081102–4, February 2005.
- [38] P. Kemper, A. Kolmakov, X. Tong, Y. Lilach, L. Benz, M. Manard, H. Metiu, S. K. Buratto, and M. T. Bowers. Formation, deposition and examination of size selected metal clusters on semiconductor surfaces: An experimental setup. *International Journal of Mass Spectrometry*, 254(3):202–209, August 2006.
- [39] Bruce C. Gates and Helmut Knozinger, editors. *Impact of surface science on catalysis*. Academic Press, 2001.

- [40] J. Nowotny, T. Bak, L. R. Sheppard, and M. K. Nowotny. Reactivity of titanium dioxide with oxygen at room temperature and the related charge transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 130(30):9984–9993, 2008.
- [41] T. Bak, J. Nowotny, M. Nowotny, and L. Sheppard. Reactivity at the oxygen/titania interface and the related charge transfer. *Ionics*, 12(4):247–251, December 2006.
- [42] M. Batzill, E. L. D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, and U. Diebold. Influence of subsurface, charged impurities on the adsorption of chlorine at $\text{TiO}_2(110)$. *Chemical Physics Letters*, 367(3-4):319–323, January 2003.
- [43] R. Smoluchowski. Anisotropy of the electronic work function of metals. *Phys. Rev.*, 60(9):661, November 1941.
- [44] A. Imanishi, E. Tsuji, and Y. Nakato. Dependence of the work function of TiO_2 (rutile) on crystal faces, studied by a scanning auger microprobe. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(5):2128–2132, 2007.
- [45] K.-D. Schierbaum, S. Fischer, P. Wincott, P. Hardman, V. Dhanak, G. Jones, and G. Thornton. Electronic structure of Pt overlayers on (1×3) reconstructed $\text{TiO}_2(100)$ surfaces. *Surface Science*, 391(1-3):196–203, November 1997.
- [46] H. Onishi and Y. Iwasawa. Reconstruction of $\text{TiO}_2(110)$ surface: STM study with atomic-scale resolution. *Surface Science*, 313(1-2):L783–L789, June 1994.
- [47] Y. W. Chung, W. J. Lo, and G. A. Somorjai. Low energy electron diffraction and electron spectroscopy studies of the clean (110) and (100) titanium dioxide (rutile) crystal surfaces. *Surface Science*, 64(2):588–602, May 1977.
- [48] O. M. N. D. Teodoro, J. A. M. C. Silva, and A. M. C. Moutinho. Multitechnique surface analysis system: apparatus description. *Vacuum*, 46(8-10):1205–1209, 1995.
- [49] O. M. N. D. Teodoro. Tese de doutoramento, FCT – UNL, 1998.
- [50] H.P. Marques, A.R. Canário, O.M.N.D. Teodoro, and A.M.C. Moutinho. Metal vapour source with real-time sub-monolayer control. *Vacuum*, 81(11-12):1529–1531, August 2007.

- [51] H.P. Marques, A.R. Canário, A.M.C. Moutinho, and O.M.N.D. Teodoro. Work function changes in the Ag deposition on TiO₂ (110). *Vacuum*, 82(12):1425–1427, August 2008.
- [52] C. M. M. Leitão, T. A. Gasche, G. Bonfait, O. M. N. D. Teodoro, and A. M. C. Moutinho. UHV sample holder for fast heating and cooling cycles. *Vacuum*, 52(1-2):23–26, January 1999.
- [53] H.P. Marques, A.R. Canário, A.M.C. Moutinho, and O.M.N.D. Teodoro. High performance temperature controlled UHV sample holder. *Rev. Sci. Instrum.*, 78(3):035103–3, March 2007.
- [54] C. Argile and G. E. Rhead. Adsorbed layer and thin-film growth modes monitored by auger-electron spectroscopy. *Surface Science Reports*, 10(6-7):277–356, 1989.
- [55] Y. Nunes, A. Wemans, H.P. Marques, C. Marques, Q. Ferreira, O.M.N.D. Teodoro, E. Alves, and M.J.P. Maneira. Dual DC magnetron cathode co-deposition of (Al,Ti) and (Al,Ti,N) thin films with controlled depth composition. *Vacuum*, 81(11-12):1503–1506, August 2007.
- [56] H.H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, and P. Bauer. Surface composition analysis by low-energy ion scattering. *Surface Science Reports*, 62(3):63–109, March 2007.
- [57] P. J. Cumpson, M. P. Seah, and S. J. Spencer. Calibration of Auger and X-ray photoelectron spectrometers for valid analytical measurements. *Spectroscopy Europe*, 10/3:2, 1998.
- [58] S. Tougaard. Accuracy of the non-destructive surface nanostructure quantification technique based on analysis of the XPS or AES peak shape. *Surface and Interface Analysis*, 26(4):249–269, 1998.
- [59] P. Zurcher and R. S. Bauer. Photoemission determination of dipole layer and VB-discontinuity formation during the MBE growth of GaAs on Ge(110). *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1(2):695–700, April 1983.

- [60] D. P. Woodruff and T. A. Delchar. *Modern techniques of surface science – 2nd Edition*. Cambridge University Press, 1994.
- [61] H. Brenten, H. Müller, and V. Kempter. Electron emission in slow collisions of K^+ ions with alkalated (K, Cs) W(110) surfaces. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 21(1):11–18, March 1991.
- [62] T. E. Madey. History of desorption induced by electronic transitions. *Surface Science*, 299-300:824–836, January 1994.
- [63] D. Menzel and R. Gomer. Desorption from metal surfaces by low-energy electrons. *The Journal of Chemical Physics*, 41(11):3311–3328, 1964.
- [64] P. A. Redhead. Interaction of slow electrons with chemisorbed oxygen. *Canadian Journal Of Physics*, 42(5):886, 1964.
- [65] R. D. Ramsier and J. T. Yates. Electron-stimulated desorption: Principles and applications. *Surface Science Reports*, 12(6-8):246–378, 1991.
- [66] M. L. Knotek and Peter J. Feibelman. Ion desorption by core-hole auger decay. *Phys. Rev. Lett.*, 40(14):964–967, April 1978.
- [67] K. D. Schierbaum, S. Fischer, M. C. Torquemada, J. L. de Segovia, E. Román, and J. A. Martín-Gago. The interaction of Pt with $TiO_2(110)$ surfaces: a comparative XPS, UPS, ISS, and ESD study. *Surface Science*, 345(3):261–273, January 1996.
- [68] S. Fischer, K.-D. Schierbaum, and W. Göpel. Surface defects and platinum overlayers on $TiO_2(110)$ surfaces: STM and photoemission studies. *Vacuum*, 48(7-9):601–605, September 1997.
- [69] M. de Moraes and D. Lichtman. Fluorine detection sensitivity in electron stimulated desorption. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2(4):1595–1596, October 1984.
- [70] H. Tokutaka, K. Nishimori, and K. Takashima. A quantitative AES method for the study of a monolayer over-growth of thin film. *Surface Science*, 86:54–61, July 1979.

- [71] R. J. Culbertson, L. C. Feldman, P. J. Silverman, and H. Boehm. Epitaxy of Au on Ag(111) studied by high-energy ion scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 47(9):657, August 1981.
- [72] R. Siuda. The changes of the Auger line shape during formation of Ag film on polycrystalline Au. *Surface Science Letters*, 123(1):L667–L673, December 1982.
- [73] A. Morgante, K.C. Prince, G. Paolucci, and E. Tosatti. Switching of the Au(110) reconstruction by Ag deposition and alloying. *Surface Science*, 189-190:620–627, October 1987.
- [74] M. M. Dovek, C. A. Lang, J. Nogami, and C. F. Quate. Epitaxial growth of Ag on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 40(17):11973, December 1989.
- [75] P. Fenter and T. Gustafsson. Bilayer growth in a metallic system: Au on Ag(110). *Phys. Rev. Lett.*, 64(10):1142, March 1990.
- [76] S. Rousset, S. Chiang, D. E. Fowler, and D. D. Chambliss. Intermixing and three-dimensional islands in the epitaxial growth of Au on Ag(110). *Phys. Rev. Lett.*, 69(22):3200, November 1992.
- [77] B. Lüssem, S. Karthäuser, H. Haselier, and R. Waser. The origin of faceting of ultraflat gold films epitaxially grown on mica. *Applied Surface Science*, 249(1-4):197–202, August 2005.
- [78] Sven Tougaard. Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, 11(9):453–472, 1988.
- [79] S. Tougaard and H. S. Hansen. Non-destructive depth profiling through quantitative analysis of surface electron spectra. *Surface and Interface Analysis*, 14(11):730–738, 1989.
- [80] David Briggs and John T. Grant, editors. *Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IMPublications, 2003.
- [81] A. R. Canário. Tese de doutoramento, FCT – UNL, 2005.

- [82] D. Martin, J. Jupille, and Y. Borensztein. Silver particle sizes and shapes as determined during a deposit by in situ surface differential reflectance. *Surface Science*, 402-404:433–436, May 1998.
- [83] X. Lai, T. P. St. Clair, M. Valden, and D. W. Goodman. Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO₂ (110): Morphology and electronic structure. *Progress in Surface Science*, 59(1-4):25–52, 1998.
- [84] X. Lai and D. W. Goodman. Structure-reactivity correlations for oxide-supported metal catalysts: new perspectives from STM. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162(1-2):33–50, November 2000.
- [85] M. S. Chen and D. W. Goodman. The structure of catalytically active gold on titania. *Science*, 306(5694):252–255, 2004.
- [86] A. R. Canário, E. A. Sanchez, Yu. Bandurin, and V. A. Esaulov. Growth of Ag nanostructures on TiO₂(1 1 0). *Surface Science*, 547(3):L887–L894, December 2003.
- [87] S. Wendt, P. T. Sprunger, E. Lira, G. K. H. Madsen, Z. Li, J. O. Hansen, J. Matthiesen, A. Blekinge-Rasmussen, E. Laegsgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher. The role of interstitial sites in the Ti3d defect state in the band gap of titania. *Science*, 320(5884):1755–1759, 2008.
- [88] H. Iddir, S. Ogut, P. Zapol, and N. D. Browning. Diffusion mechanisms of native point defects in rutile TiO₂: Ab initio total-energy calculations. *Phys. Rev. B*, 75(7):073203–4, February 2007.
- [89] K. T. Park, M. Pan, V. Meunier, and E. W. Plummer. Reoxidation of TiO₂(110) via Ti interstitials and line defects. *Phys. Rev. B*, 75(24):245415, 2007.
- [90] Michael A. Henderson. A surface perspective on self-diffusion in rutile TiO₂. *Surface Science*, 419(2-3):174–187, January 1999.
- [91] O. M. N. D. Teodoro and A. M. C. Moutinho. How non-destructive is ISS? *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 222(3-4):609–618, August 2004.

- [92] U. Diebold, J.-M. Pan, and T. E. Madey. Ultrathin metal film growth on $\text{TiO}_2(110)$: an overview. *Surface Science*, 331-333(Part 2):845–854, July 1995.
- [93] H. Brune. Microscopic view of epitaxial metal growth: Nucleation and aggregation. *Surface Science Reports*, 31(3-4):125–229, May 1998.
- [94] David R. Lide, editor. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press LLC, 85th edition, 2004.
- [95] A. Sasahara, C. L. Pang, and H. Onishi. Local work function of Pt clusters vacuum-deposited on a TiO_2 surface. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(35):17584–17588, 2006.
- [96] T. Durakiewicz, A. J. Arko, J. J. Joyce, D. P. Moore, and S. Halas. Thermal work function shifts for polycrystalline metal surfaces. *Surface Science*, 478(1-2):72–82, May 2001.
- [97] A. R. Shul'man and T. S. Kirsanova. Temperature dependence of the effective work function for the BaO - W system. *Russian Physics Journal*, 14(9):1214–1217, September 1971.
- [98] H.P. Marques, A.R. Canário, A.M.C. Moutinho, and O.M.N.D. Teodoro. Tracking hydroxyl adsorption on $\text{TiO}_2(110)$ through secondary emission changes. *Applied Surface Science*, 255(16):7389–7393, May 2009.
- [99] W. Göpel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schäfer, and G. Rucker. Surface defects of $\text{TiO}_2(110)$: A combined XPS, XAES AND ELS study. *Surface Science*, 139(2-3):333–346, April 1984.
- [100] R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, and F. Besenbacher. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile $\text{TiO}_2(110)$. *Phys. Rev. Lett.*, 87(26):266104–, December 2001.
- [101] I. M. Brookes, C. A. Muryn, and G. Thornton. Imaging water dissociation on $\text{TiO}_2(110)$. *Phys. Rev. Lett.*, 87(26):266103–, December 2001.

- [102] S. Wendt, R. Schaub, J. Matthiesen, E.K. Vestergaard, E. Wahlström, M.D. Rasmussen, P. Thostrup, L.M. Molina, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher. Oxygen vacancies on $\text{TiO}_2(1\ 1\ 0)$ and their interaction with H_2O and O_2 : A combined high-resolution STM and DFT study. *Surface Science*, 598(1-3):226–245, December 2005.
- [103] S. Wendt, J. Matthiesen, R. Schaub, E. K. Vestergaard, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, and B. Hammer. Formation and splitting of paired hydroxyl groups on reduced $\text{TiO}_2(110)$. *Phys. Rev. Lett.*, 96(6):066107–4, February 2006.
- [104] G. Rocker and W. Göpel. Chemisorption of H_2 and CO on stoichiometric and defective $\text{TiO}_2(110)$. *Surface Science*, 175(1):L675–L680, September 1986.
- [105] Michael A. Henderson. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited. *Surface Science Reports*, 46(1-8):1–308, May 2002.
- [106] D. Brinkley, M. Dietrich, T. Engel, P. Farrall, G. Gantner, A. Schafer, and A. Szu-chmacher. A modulated molecular beam study of the extent of H_2O dissociation on $\text{TiO}_2(110)$. *Surface Science*, 395(2-3):292–306, January 1998.
- [107] J.-M. Pan, B. L. Maschhoff, U. Diebold, and T. E. Madey. Interaction of water, oxygen, and hydrogen with $\text{TiO}_2(110)$ surfaces having different defect densities. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10(4):2470–2476, July 1992.
- [108] M. B. Hugen Schmidt, L. Gamble, and C. T. Campbell. The interaction of H_2O with a $\text{TiO}_2(110)$ surface. *Surface Science*, 302(3):329–340, February 1994.
- [109] O. Dulub, M. Batzilln, S. Solovev, El. Loginova, A. Alchagirov, T. E. Madey, and U. Diebold. Electron-induced oxygen desorption from the $\text{TiO}_2(011)-2\times 1$ surface leads to self-organized vacancies. *Science*, 317(5841):1052–1056, 2007.
- [110] M. Ishii, T. Hayashi, and S. Matsumoto. Adsorption, desorption and decomposition of nitrogen monoxide on $\text{Rh}(1\ 0\ 0)$ studied by electron-stimulated desorption, Auger electron spectroscopy and temperature-programmed desorption. *Applied Catalysis A: General*, 225(1-2):207–213, February 2002.

Faculdade de Ciências e Tecnologia, 06 de Dezembro de 2009

HUGO EMANUEL PEDROSO MARQUES