



“Construção de um anodo duplo de raios X Zr/Al para experimentos de difração de fotoelétrons com baixa energia cinética”

Aluno: Diego Molina Sanches Silva – RA 215026

Orientador: Prof. Abner de Siervo

Co-Orientador: Prof. Richard Landers

Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física “Gleb Wataghin” – UNICAMP

Resumo

A técnica de difração de fotoelétrons excitados por raios X (XPD) é baseada na fotoemissão de elétrons excitados por raios X (XPS) sendo estas extremamente poderosas para realizar a determinação química e estrutural de superfícies, pois além de ser naturalmente sensível à superfície devido ao pequeno livre caminho médio dos elétrons (IMFP), apresenta especificidade elementar e química. No caso de materiais bidimensionais (*2D materials*) tais como o grafeno, o nitreto de boro hexagonal (h-BN), e os dicalcogenetos de metais de transição (TMD), XPD tem a sensibilidade à estrutura de superfície aumentada quando a energia cinética dos fotoelétrons emitidos é baixa (menor que 200 eV). Os anodos convencionais de raios X (Al/Mg $K\alpha$) produzem fótons “quasi-monocromáticos” de 1486.6 eV e 1253.6 eV, respectivamente, o que é dez vezes o valor desejado. Tal fato nos faz buscar fontes de fótons, como em aceleradores sincrotron, de baixa energia. Neste projeto de Iniciação Científica iremos construir um anodo duplo de Zr/Al que permitirá produzir fótons de baixa energia cinética do Zr $M\zeta=151.4$ eV com largura total da linha à meia altura (FWHM) $\Gamma = 0.77$ eV, sem a necessidade de recorrer à um acelerador, para ser usado em experimentos de XPS e XPD sobre materiais bidimensionais.

Introdução e Objetivo

No estudo de materiais existem inúmeras técnicas para determinação de sua estrutura química e cristalografia¹. O método em estudo neste trabalho são as técnicas que utilizam emissão de fotoelétrons excitados por raios X. Fótons de raios X são importantes, pois apresentam uma penetrabilidade alta, seu comprimento de onda contém tamanho próximo das ligações dos átomos em um material, desta forma eles funcionam como uma sonda para várias camadas da estrutura cristalina do material. Entretanto, ao se estudar a superfície de materiais, a utilização dos raios X deve se concentrar em apenas algumas camadas do material, ou seja, que seja pouco penetrável. Fazer isto é muito complicado,

pois exigiria uma fonte com dimensões muito pequenas e que incida de forma rasante à superfície.

Este trabalho de Iniciação Científica tem como motivação a poderosa ferramenta de estudo da estrutura de materiais que são os experimentos de XPD (*X-Ray photoelectron diffraction*)^{1,9}. O XPD usa como partícula de interação com a matéria fótons, este produzirá fotoelétrons (elétrons ejetados) como descrito pelo efeito fotoelétrico. Para amostras monocristalinas, ao medir a distribuição angular dos fotoelétrons emitidos, girando a amostra em frente ao analisador de elétrons, é possível obter um padrão de difração de fotoelétrons que traz informação a respeito da estrutura cristalográfica das primeiras camadas do material com sensibilidade química e elementar.

O objetivo deste trabalho é que possamos utilizar a técnica de XPD em laboratório sem a necessidade de recorrer a um acelerador sincrotron (outro tipo de fonte de fótons de baixa energia⁷). A produção de raios X convencional advém de anodos de raios X, seu funcionamento basicamente se concentra na emissão de elétrons por um filamento que são então acelerados sobre um substrato de Cu refrigerado contendo um filme fino do material do qual se deseja produzir os raios-X característicos. O processo de produção de raios X ocorre de duas maneiras: 1) pela desaceleração dos elétrons que bombardeiam o material, produzindo um contínuo de emissão de raios X. Este efeito é conhecido como *Bremmstrahlung*, onde a maior energia de raios X produzido é igual à energia do elétron que bombardeia a superfície. 2) O segundo canal, que nos interessa aqui, é a produção de linhas de raios X características do material. Durante o bombardeamento do anodo com elétrons de alta energia (alguns KeV) elétrons ligados do material são ejetados de suas órbitas (estes não são fotoelétrons) a vacância deixada pela falta de um elétron em uma determinada camada induz um processo de recombinação pelo decaimento de um elétron de um nível eletrônico menos energético do átomo. A diferença de energia é transferida à emissão de um fóton de raios X com energia $h\nu$ igual à diferença do nível de energia do elétron ejetado e do que decaiu. Exemplos de decaimentos estão representados na Figura 1 abaixo.

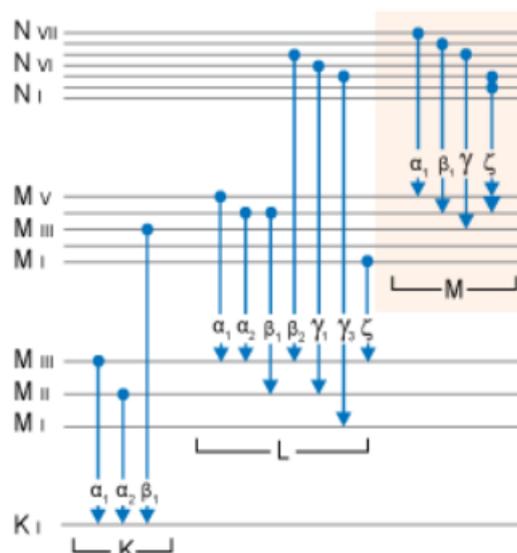


Figura 1 – Tipos de decaimentos na produção de raios X. As linhas de fluorescências mais tipicamente utilizadas em anodos de Al/Mg é o decaimento do tipo K, já os de baixa energia, como o de Zr, ocorre do tipo M.

Este processo de emissão de fótons com energia característica é conhecido como fluorescência de raios X. Escolhemos o anodo de Zr, porque a linha M ζ (que envolve o

decaimento de elétrons da camada $N_{2,3} \rightarrow M_4$) apresenta baixa energia $h\nu = 151.4$ eV. Um esquema de um anodo está representado na Figura 2.

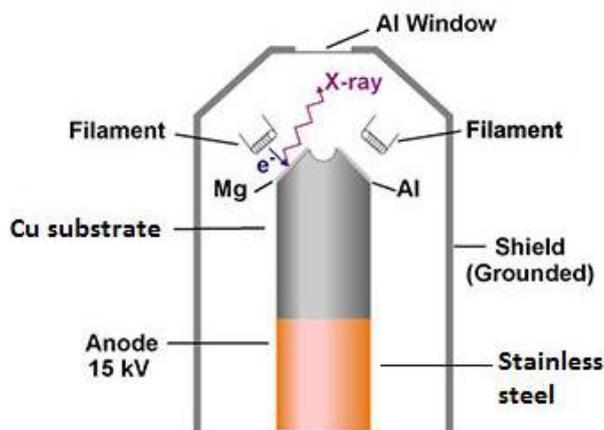


Figura 2 – Produção de raios X por um anodo convencional duplo Mg/Al.

Este projeto se concentra na produção de um anodo diferente dos convencionais, pois sua produção seria de baixa energia cinética, já que anodos convencionais de Al ou Mg contêm um $K\alpha = 1486.6$ eV e $K\alpha = 1253.6$ eV, respectivamente, de energia muito elevado. O anodo que será produzido neste trabalho será o de Al/Zr, isto porque o Zr emite não só uma linha de emissão alta ($K\alpha = 2042.4$ eV⁸) mas também a linha $M\zeta = 151,4$ eV com largura total da linha à meia altura de $\Gamma = 0.77$ eV⁷, o que se enquadra no tipo de energia desejado para os raios X que estudam a superfície dos materiais ou materiais 2D como grafeno e filmes ultrafinos.

Mesmo pelo seu ponto de fusão elevado, o Zircônio foi considerado para os experimentos pelo Grupo de Física de Superfícies (GFS) do Departamento de Física Aplicada da UNICAMP conter o aparato necessário para desenvolver o instrumento, sendo que o anodo de Al já foi feito com o mesmo equipamento anteriormente que foi bem sucedido. Para atestar a eficiência do instrumento seriam feitos experimentos de XPS e XPD sobre materiais já bem documentados pelo grupo para efeito de análise da qualidade da produção dos dados pelo novo anodo e em comparação também com a base teórica de outros artigos. Assim feito os últimos testes poderemos testar o anodo em materiais novos em estudo pelo grupo como o TMD HfS_2 .

Metodologia

Na produção do instrumento foi utilizado todo o aparato do grupo de superfícies do DFA – IFGW que já foi utilizado em outro trabalho no passado conforme descrito na dissertação de mestrado de Abner de Siervo⁴. Naquela oportunidade, utilizou-se a instrumentação para a confecção de um anodo duplo de Al/Ti. A instrumentação representada na figura 3 mostra a câmara de vácuo (região de evaporação) na qual foi acoplada a uma bomba difusora. Durante a evaporação do Zr 99,9999% foi utilizado um elétron-beam para atingir o ponto de evaporação do metal e para o Al foi realizada por efeito joule conectado a alta tensão por um filamento de W. O anodo em posicionado como na figura demonstra que após a evaporação o metal forma filmes finos na região de produção de raios X do anodo.

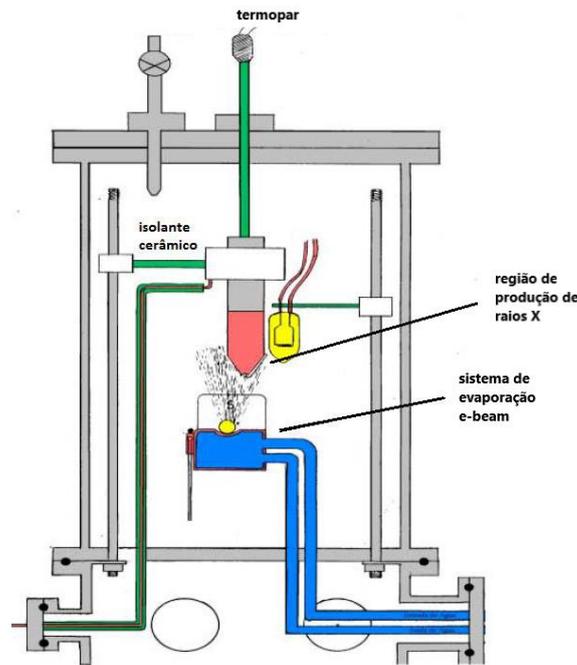


Figura 3 – Desenho do sistema de evaporação dos filmes diretamente no anodo com a câmara de vácuo (adaptado da referência 4).

Após a evaporação foram realizados experimentos de XPS para teste da composição do material depositado e usando um perfilômetro para teste da espessura do filme. Por fim seriam realizados testes experimentais de XPD do próprio anodo para que possa ser possível atestar sua eficiência na padronização da superfície de materiais 2D.

Resultados

O primeiro teste de 10 minutos obteve um resultado inicial de evaporação insatisfatório, pelo fato de o filme formado ter sido muito fino e sem possibilidade de caracterização. O segundo de 40 minutos (Figura 5 a esquerda) obtivemos uma espessura de $(0,154 \pm 0,5) \mu\text{m}$. Os dois a 5 cm de distância do cadinho.

A ideia para o último teste era ver o que iria ocorrer se aumentasse muito o tempo de evaporação. O teste foi feito em 70 minutos na mesma distância dos anteriores, porém não foi possível ter sido caracterizado, pois foi encontrado um problema de aquecimento na região da câmara que danificou a amostra formando um padrão de craqueamento.

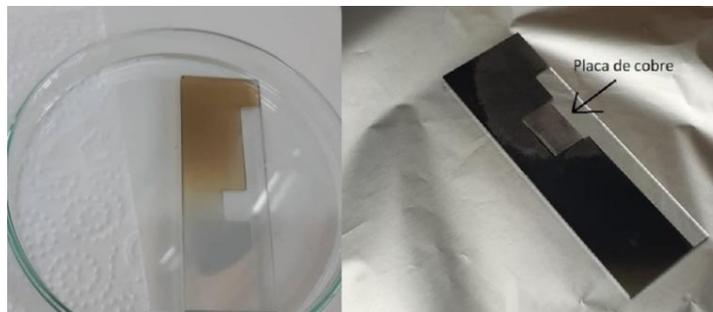


Figura 4 – Teste de 40 minutos e a direita e o último (amostra 2) teste feito de 8 minutos após o concerto do sistema de alta tensão. É possível ver o craqueamento mencionado anteriormente.

Os dois últimos testes foram feitos com uma placa de vidro e de cobre, o primeiro (amostra 1) preliminar de 2 minutos com espessura de $(0,085 \pm 0,003) \mu\text{m}$, mas a uma

altura do cadinho de 7,2 cm, e outro (amostra 2) com 8 minutos na mesma altura, que formou uma espessura de $(0,30 \pm 0,02) \mu\text{m}$.

Colocados no sistema de XPS para análise da superfície do material depositado, no primeiro teste o gráfico do XPS mostrou que a superfície do filme estava totalmente oxidada (Figura 5 – amostra 1) sem sinal de Zr metálico. O teste da amostra 2 mostrou que a placa continha o *shift* anteriormente mencionado dos óxidos de zircônio (pico em 182,4 eV) mas contendo um pico de Zr metálico (em 179,3 eV) pouco expressivo. Ao fim dos 2 *sputtering*, não houve mudanças significativas nas assinaturas espectrais. Infelizmente nossos experimentos pararam na parte final devido a paralisação pela pandemia COVID-19.

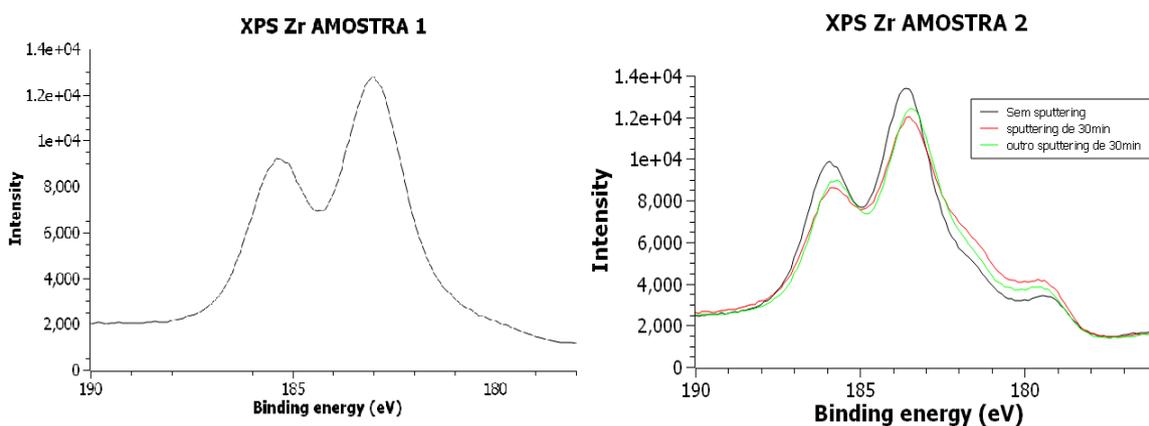


Figura 5 – Gráficos do espectro de raios – X característico do Zr. O pico da esquerda demonstra o *shift* no espectro do Zr que significa que temos um filme quase que totalmente oxidado.

Bibliografia

- ¹ Surface Physics: An Introduction, Written and published by Philip Hofmann
- ² Notas de aula de FI216/F015 - Topico2-Introdução a Tecnologia UHV
- ³ John T. Yates, Jr. “Experimental Innovations in Surface Science – A Guide to Practical Laboratory Methods and Instruments” Springer (1997).
- ⁴ A. de Siervo, “Estudo de níveis de caroço de metais do 5º período por espectroscopia de elétrons (XPS/Auger)”. Dissertação de mestrado, Abner de Siervo (1998).
- ⁵ John F. Moulder. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data
- ⁶ L.H. de Lima et al., *Phys. Rev. B* 87, 081403(R) (2013).
- ⁷ M. Bermudez, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 73 (1995) 249-259
- ⁸ Daniel F. Allgeyer and Earl H. Pratz, *Surface and Interface Analysis* 18, 465-474 (1992)
- ⁹ Photoelectron Spectroscopy – Principles and Applications, Stefan Hüfner, 2nd Edition, Springer
- ¹⁰ M.O. Krause, *Chem. Phys. Lett.*, 10 (1971) 65; *Phys. Lett.*
- ¹¹ Lei Fu et al., *Advanced Materials* 29, 1700439 (2017).