



Universidad del País Vasco Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA FAKULTATEA  
FACULTAD DE QUÍMICA

**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea**

**Facultad de Química/Kimika Fakultatea**

*Grado en Química*

TRABAJO FIN DE GRADO

*"Síntesis físico-química de un material bidimensional y su caracterización estequiométrica:  
PbBr<sub>2</sub> sobre HOPG"*

**Autor/a:** Xabier Guerrero

**Dirigido por:** Dra. Lucia Vitali

San Sebastián, 21 Febrero de 2023



## ÍNDICE:

1- RESUMEN .....	pág.3
2- OBJETIVO .....	pág.5
3- INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES 2D Y A SUS SÍNTESIS EN MONOCAPAS .....	pág.6
4- TÉCNICA UTILIZADA. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE AUGER - FUNDAMENTO TEÓRICO .....	pág.8
5- EQUIPO DE MEDIDAS .....	pág.16
5.1- LA CAMPANA DE ULTRA ALTO VACÍO .....	pág.16
5.2- ULTRA ALTO VACÍO Y COMO ALCANZARLO .....	pág.19
5.3.- EL ESPECTRÓMETRO ELECTRÓNICO AUGER .....	pág.21
5.3.1- EL CAÑÓN DE ELECTRONES .....	pág.23
5.3.2- EL ANALIZADOR DE ELECTRONES .....	pág.24
5.4- EL EVAPORADOR .....	pág.25
6- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	pág.27
6.1- $PbBr_2$ EN POLVO .....	pág.27
6.2- $PbBr_2$ /HOPG .....	pág.28
7- ESPECTROS AUGER Y ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS DATOS .....	pág.32
7.1- ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA MUESTRA DE $PbBr_2$ EN POLVO .....	pág.33
7.2- ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA MUESTRA DE $PbBr_2$ EVAPORADO .....	pág.38
8- CONCLUSIONES .....	pág.42
9- OBSERVACIONES Y PROPUESTAS PARA LA CONTINUACIÓN DEL PROYECTO .....	pág.43
10- BIBLIOGRAFÍA .....	pág.44

## 1.- SUMMARY

Two-dimensional materials are arousing intense fundamental and applied research aiming to understand their properties and develop new technologies. The future development of photosensors, optoelectronic devices, relates to the understanding of superconductivity, magnetism, electron transport, and their manipulation at the nanometric scale.

As the atomic monolayer has been reached, the electronic properties of materials change completely. The interfaces of these two-dimensional materials are determining factors in the physicochemical properties of a material. Since two-dimensional materials are only a few atoms thick and, thanks to that, they are sensitive to small perturbations in their environment, this allows easier control of their optoelectronic properties than in 3D materials. In this context, one of the challenges to be solved is the controlled and easy synthesis of materials and interfaces enabling mass production.

This project fits into this field of research and is focused on the synthesis and characterization of monolayers of a two-dimensional material,  $\text{PbBr}_2$ . These layers have been synthesized by Ultra High Vacuum Vapor Deposition on a chemically inert support substrate such as graphite. These layers have been characterized by the Auger Electron Spectroscopy technique. Its stoichiometric composition is compared using the same technique with a  $\text{PbBr}_2$  powder sample, confirming that the sample maintains its stoichiometric composition during UHV deposition.

In addition, our analysis has allowed us to identify the brittleness of  $\text{PbBr}_2$  since the intensity and shape of the emitted AES spectra change as a function of the measurement time.

---

## 1.- RESUMEN

Los materiales bidimensionales están en auge en una intensa investigación fundamental y aplicada con el objetivo de comprender sus propiedades y desarrollar nuevas tecnologías. El desarrollo futuro de fotosensores, dispositivos optoelectrónicos se relaciona con la comprensión de la superconductividad, el magnetismo, el transporte de electrones y su manipulación a nivel nanométrico.

A medida que se alcanza la monocapa atómica, las propiedades electrónicas de los materiales cambian significativamente. Las interfaces de estos materiales bidimensionales son factores determinantes en las propiedades fisicoquímicas de un material. Dado que los materiales bidimensionales tienen solo unos pocos átomos de espesor y, gracias a eso, son sensibles a pequeñas perturbaciones en su entorno, permite tener un control más sencillo de sus propiedades optoelectrónicas que en los materiales 3D. En este contexto, uno de los retos a resolver es la síntesis controlada y sencilla de materiales e interfaces que permitan la producción en masa.



Este proyecto encaja en este campo de investigación y está enfocado a la sintetización y caracterización de monocapas de un material bidimensional,  $\text{PbBr}_2$ . Estas capas se han sintetizado por deposición de vapor en Ultra Alto Vacío sobre un sustrato de soporte químicamente inerte como el grafito. Estas capas se han caracterizado mediante la técnica de Espectroscopía Electrónica de Auger. Su composición estequiométrica es comparada mediante la misma técnica con una muestra de polvo de  $\text{PbBr}_2$  confirmando que la muestra mantiene su composición estequiométrica durante la deposición en UHV.

Además, nuestro análisis nos sugiere una posible fragilidad del  $\text{PbBr}_2$  ya que la intensidad y forma de los espectros AES emitidos cambian en función del tiempo de medición.

## 2.- OBJETIVO

Este proyecto tiene como objetivo averiguar si la técnica de evaporación es válida para la formación de monocapas de  $\text{PbBr}_2$ . Para este fin se ha depositado  $\text{PbBr}_2$  sobre grafito-HOPG que es un soporte químicamente inerte.

Para alcanzar nuestro objetivo procederemos a realizar un análisis estequiométrico del  $\text{PbBr}_2$  evaporado y lo compararemos con una muestra del mismo material en forma de polvo.

Para ello contamos con un sistema de ultra alto vacío (UHV) junto a un sistema de análisis químico como la espectroscopía electrónica de Auger (AES, por su nombre en inglés Auger Electron Spectroscopy). La energía de los electrones AES proporciona información química específica de los átomos presentes en la superficie de la muestra y permite cuantificar las especies químicas presentes en ella.

Esto es así porque la técnica se basa en la medición de las emisiones de electrones específicos de cada átomo.

Las emisiones de electrones AES provienen de los distintos niveles electrónicos K, L, M, N..., dichas emisiones se producen tras la excitación de electrones de esos niveles energéticos por lo que estas emisiones son características de cada átomo y dependen del entorno que le rodea. <sup>[2]</sup>

Dicho de otro modo, la energía del electrón emitido es función única de los niveles energéticos atómicos implicados en la transición Auger, por lo que resultan característicos del átomo del que proceden.

Por lo tanto con el análisis de los espectros producidos por esas emisiones podemos determinar la composición y estequiometría de la superficie analizada y averiguar si la técnica de evaporación es apta para el  $\text{PbBr}_2$ .

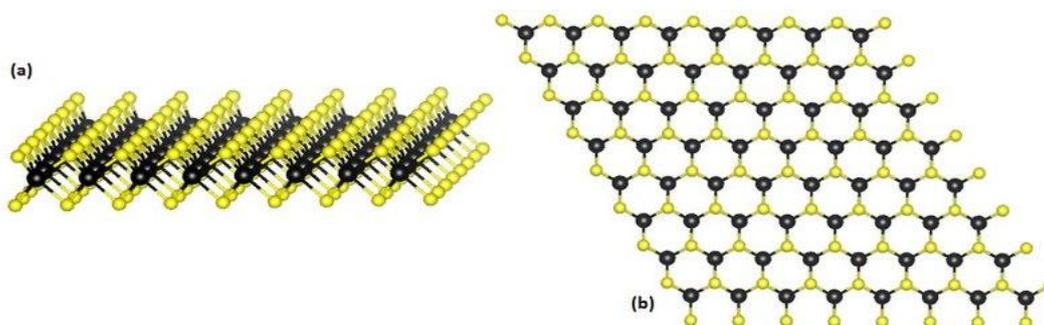
Además trataremos de realizar una comparación de las propiedades fisicoquímicas del material bidimensional de  $\text{PbBr}_2$  evaporado frente a la versión en polvo y comprobar si la técnica AES produce algún deterioro en las sustancias analizadas.

### 3.- INTRODUCCIÓN A LOS MATERIALES 2D Y A SUS SÍNTESIS EN MONOCAPAS

Los materiales 2D son una clase de materiales cuyas propiedades están definidas por el espesor de sus monocapas. Las fuerzas que actúan entre monocapas son de van der Waals, haciendo sencilla la separación de esas monocapas y la formación de interfaces con casi cualquier otro material.

La investigación de estos materiales bidimensionales comenzó con el descubrimiento del grafeno y actualmente hay múltiples familias de compuestos bidimensionales.

$MX_2$  es una fórmula que engloba un amplio abanico de estos materiales, donde M es un átomo metálico y X un átomo de calcógeno o halógeno. Aunque estos materiales no tienen estrictamente un átomo de espesor porque los átomos X están ligeramente desplazados del plano de la capa del metal como vemos en la figura 1.



**Figura 1.** a) Representación de monocapa de  $MX_2$  vista perfil y b) Representación de monocapa de  $MX_2$  vista alzado.

Estos materiales son semiconductores y seleccionando especies atómicas somos capaces de elegir su carácter electrónico con unas propiedades físicas diferentes y únicas.

Las técnicas exploradas hasta ahora con grafeno se llaman técnicas top-down (de arriba hacia abajo) que son procedimientos como exfoliación química o la exfoliación con cinta adhesiva. Por otro lado, las llamadas técnicas bottom-up (de abajo hacia arriba), como la deposición química, que consiste en la evaporación de precursores que reaccionan químicamente, o la deposición física que consiste en la evaporación directa y controlada de los materiales bidimensionales, el cual esta técnica puede integrarse fácilmente en la tecnología de fabricación de semiconductores.

Nuestro objetivo es explorar si la deposición física de vapor de un compuesto comercial es adecuada para la evaporación, es decir, si la capa formada sobre un sustrato de soporte tiene la estequiometría correcta.

En detalle, se evaporará  $PbBr_2$  en una capa inerte como el grafito en un entorno de ultra alto vacío para evitar la contaminación de la muestra.



El  $\text{PbBr}_2$  es un material bidimensional cuya estructura pertenece a esta clase de materiales. Así también es un semiconductor con un gap electrónico adecuado para absorber luz visible y, por tanto, se usa en fotosensores.

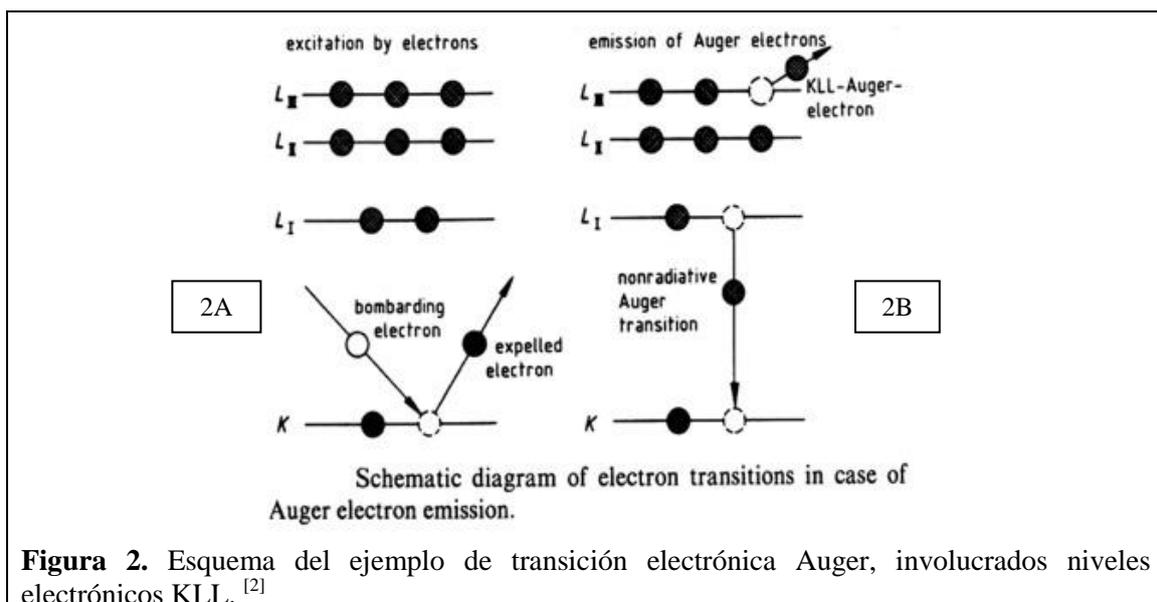
A demás de lo citado, se ha propuesto su evaporación por su interés en la síntesis de monocapas para perovskitas, de las cuales es uno de los dos componentes.

## 4.-TÉCNICA UTILIZADA. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE AUGER - FUNDAMENTO TEÓRICO

La emisión electrónica Auger es un fenómeno físico que se produce tras irradiar con un haz de electrones o fotones la superficie de la muestra. La energía que la muestra absorbe provoca una serie de transiciones energéticas, resumidas en la figura 2, con la emisión de electrones. En la figura 2 se pueden visualizar los tres pasos que caracterizan la emisión de electrones Auger:

- 1- La irradiación de la muestra con el haz de electrones imparte la suficiente energía al electrón de una capa interna del átomo que la adsorbe. Si su excitación energética es suficiente, dicho electrón es emitido. En el esquema de la figura 2 el electrón se extrae del nivel electrónico identificado con la letra K y tendrá una energía  $E_x$ . Por lo tanto se produce una vacante en el nivel K.
- 2- Esta configuración electrónica con una vacante en el nivel K es energéticamente inestable y permite la transición electrónica de un segundo electrón desde el orbital  $L_I$  hacia el nivel K. Aquí llamamos  $E_y$  a la diferencia energética entre el orbital  $L_I$  y el nivel K, que corresponde a la energía “ganada” por este proceso de relajación.
- 3- El tercer paso describe la emisión del electrón Auger, que es el que recibe la energía  $E_y$ . En la figura 2 es el electrón del nivel  $L_{III}$  y su energía corresponde con la suma de energías del proceso descrita con:

$$E_a = E_z + E_y - E_x \quad [2]$$



En resumen, en la figura 2 se muestra un ejemplo de transición electrónica KLL Auger. En el esquema de la izquierda (2A) se ve la excitación y la extracción del electrón del nivel

electrónico K, en el esquema de la derecha (2B) se puede ver la ocupación de la vacante de la capa K por el electrón del nivel electrónico  $L_I$  y la extracción del electrón del nivel electrónico  $L_{III}$ .<sup>[2]</sup>

Cada emisión Auger está identificada con el nombre de los tres niveles electrónicos involucrados y se suelen indicar con las letras que identifican los orbitales electrónicos involucrados.

En la tabla 1 se resume la relación entre letras y orbitales. También hemos estudiado otras transiciones como LMM, MNN, NOO...<sup>[1]</sup> ya que los electrones Auger del Plomo ( $Z=92$ ) tienen transiciones del tipo MNN y NOO y el Bromo ( $Z=35$ ) transiciones LMM y MNN.

Excitación primaria de la capa	Nº electrones en esa capa	Orbitales en esa capa	Z de Elementos que se extrae en esa capa
K	2	s	3 (Li) hasta 13 (Al)
L	8	sp	11 (Na) hasta 35 (Br)
M	18	spd	19 (K) hasta 70 (Yb)
N	32	spdf	39 (Y) hasta 94 (Pu)
O	32	spdf	>95 (Am)

**Tabla 1.** Tipos de transición observadas a rangos de baja energía ( $< 2$  KeV), dependen de Z. También vemos la relación que tiene cada capa con los orbitales y nº de electrones.

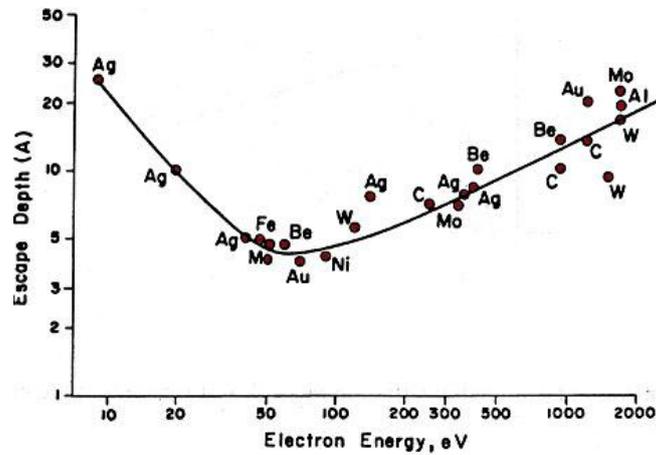
Estas transiciones electrónicas de los electrones expulsados tienen energías características para cada átomo, por lo tanto en la espectroscopia AES, se pueden identificar la composición química de la muestra analizada por medio de la energía cinética de los electrones Auger emitidos<sup>[1]</sup>. La intensidad de la señal de cada emisión, refleja su composición estequiométrica según la probabilidad de dicha transición Auger, tal como se detalla más adelante.

Las transiciones Auger de todos los elementos de la tabla periódica se encuentran en el rango energético entre 0 y 2 KeV, exceptuando el Hidrogeno y el Helio, que debido a su reducido número de electrones, no puede realizar las transiciones electrónicas anteriores.<sup>[2]</sup>

En este rango de energías los electrones provienen de las primeras capas superficiales del material analizado. De hecho la probabilidad de emitir un electrón de una capa superficial distinta varía con su energía. Como se ve en la figura 3, en el rango energético indicado los electrones provienen de las primeras 5-6 capas atómicas (considerando una altura de 3 Å por capa).

Se definiría como el camino libre medio ( $\lambda$ ) de un electrón a la distancia media que recorre entre dos eventos de dispersión consecutivos.

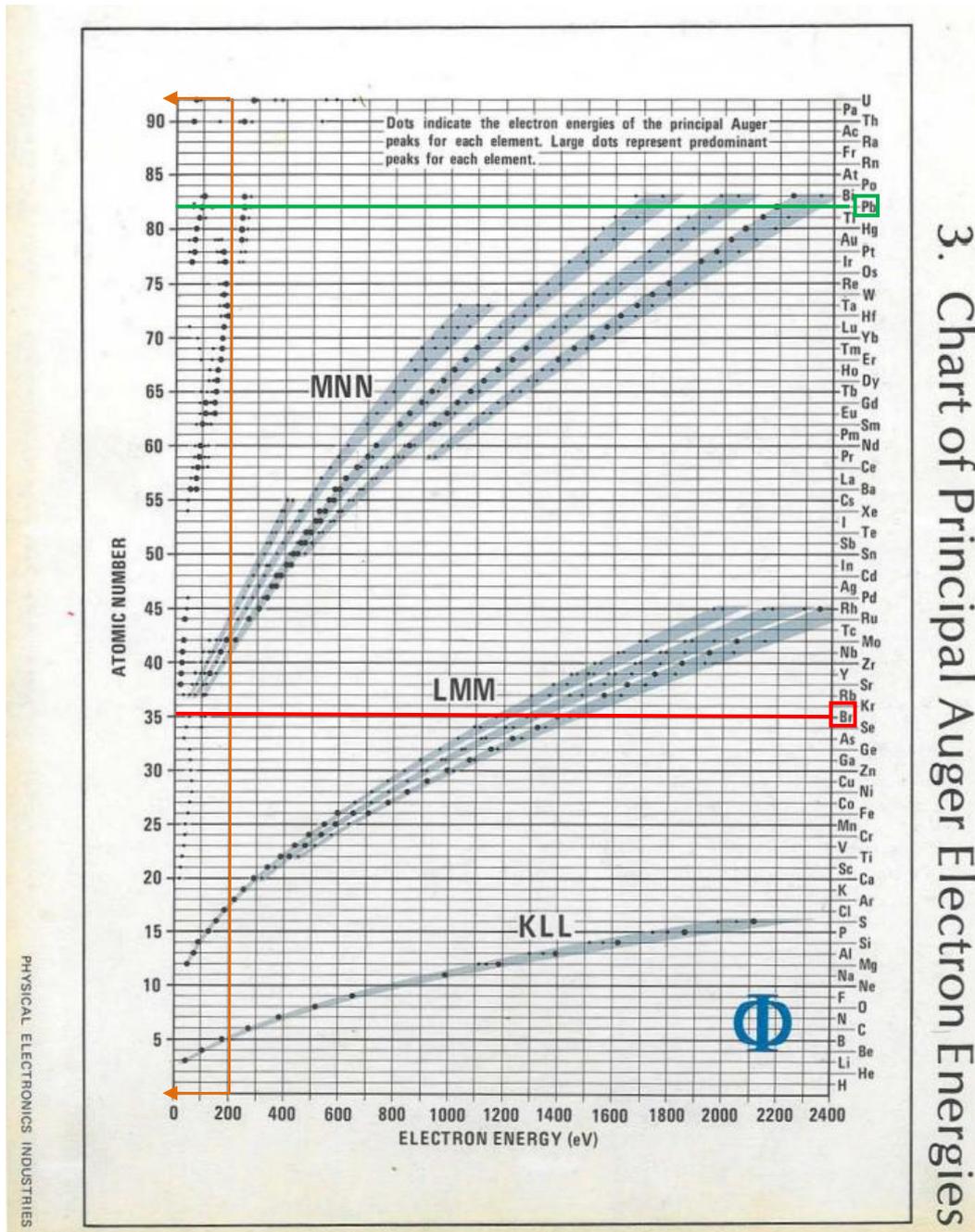
Por ello esta técnica es idónea para determinar la composición química de la superficie ya que, por ejemplo, el camino libre medio del silicio a 3 KeV no profundiza más de 50 Å.<sup>[11]</sup>



**Figura 3.** Trayectoria libre media del electrón inelástico (Å) VS Energía Cinética inicial (eV)  
[11]

En la figura 4, se resumen las principales transiciones AES por cada elemento de la tabla periódica. Esta figura nos ayuda a identificar a qué energía se esperan las principales emisiones de cada especie química.

En nuestro caso el Bromo (línea roja en la figura 4) tiene transiciones Auger LMM en el rango de 1100 a 1500 eV y otras involucrando los niveles MNN por debajo de 200 eV.



**Figura 4.** Transiciones Electronicas Auger KLL, LMM y MNN de los elementos químicos. Resaltados los elementos Bromo y Plomo. <sup>[10]</sup>

Por otro lado el Plomo (línea verde en la figura 4) tiene transiciones Auger MNN en el rango de 1600 a 2400 eV y otras transiciones por debajo de 200 eV.

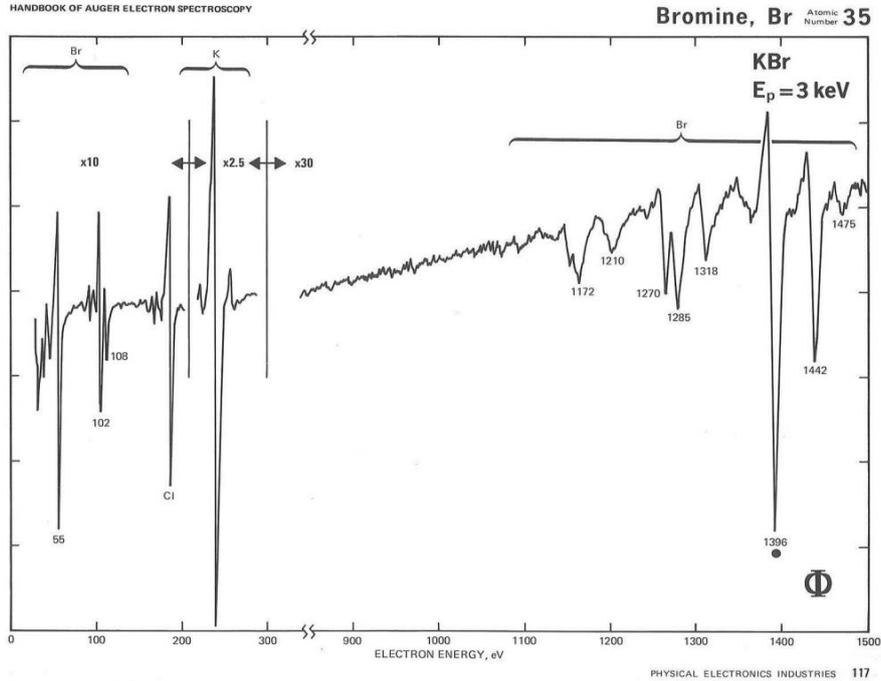
Las emisiones Auger de cada elemento también son conocidas y recogidas en tablas como las de las figuras 5 y 6.



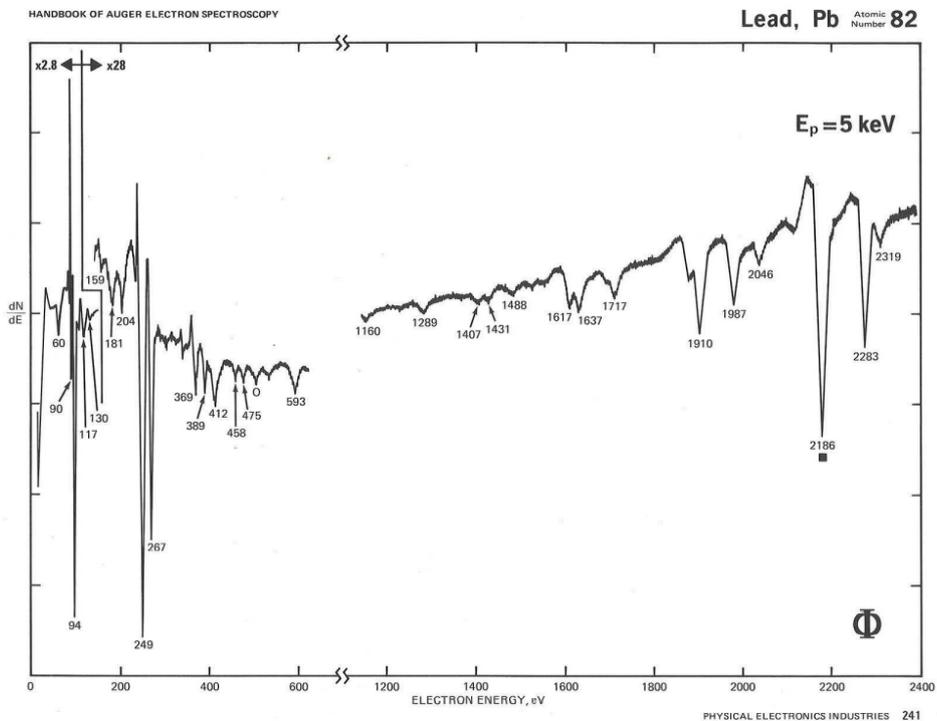
En los espectros expuestos en estas tablas <sup>[10]</sup> vemos que cada elemento puede realizar varias transiciones AES que ocurren a distintas energías. La intensidad de estas transiciones puede variar con la energía del haz de electrones utilizado para su emisión. Esto se debe a que como la técnica AES extrae los electrones más internos de los átomos, la probabilidad de extraer electrones de elementos más pesados es menor que en elementos menos pesados, por la profundidad de sus capas y la dispersión inelástica que sufren los electrones antes de llegar a la superficie.

Un átomo excitado puede perder energía de varias formas, nosotros estudiamos las emisiones de electrones Auger. El proceso Auger se ve favorecido en elementos ligeros ( $Z < 30$ ) aunque mantiene su sensibilidad constante cuando se utilizan las transiciones Auger entre capas más externas (MNN).

Los espectros de cada elemento de las tablas <sup>[10]</sup> están medidos a dos valores de 3 y 5 Kev como vemos en las figuras 5 y 6. Vemos más adelante los espectros característicos Auger del Plomo y Bromo.



**Figura 5.** Espectro Auger del elemento Bromo. Medido a 3KeV. Pico tabulado de 1396 eV utilizado para cálculo del factor de sensibilidad. <sup>[10]</sup>



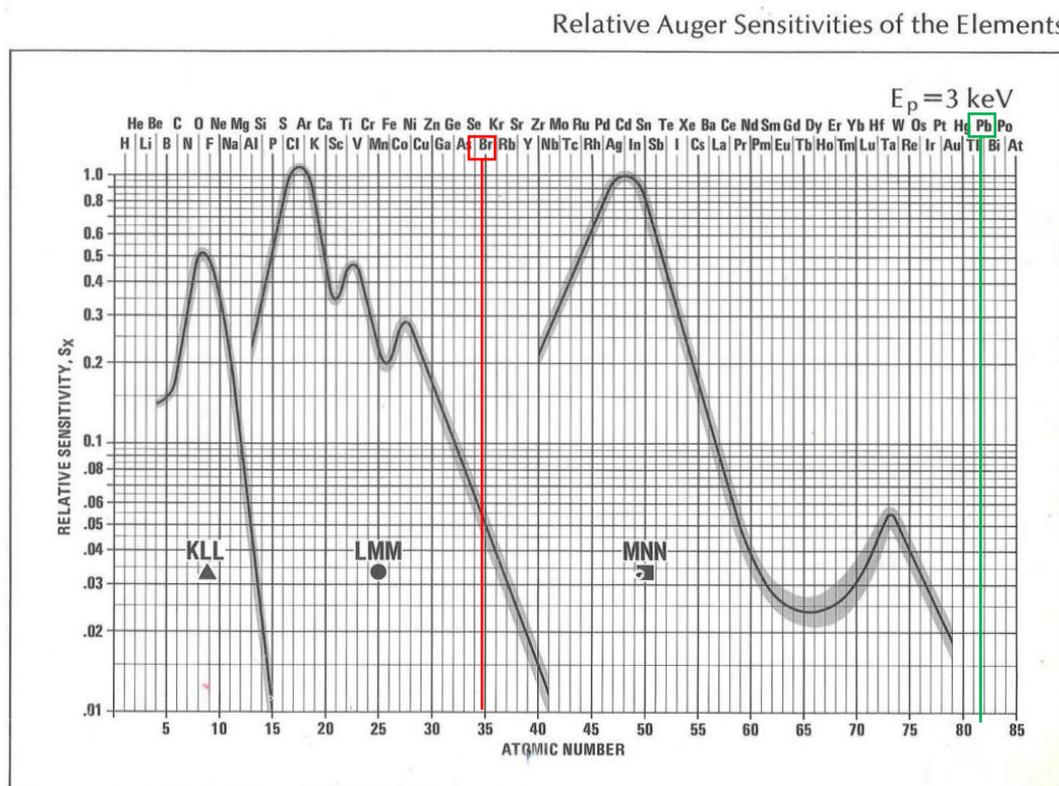
**Figura 6.** Espectro Auger del elemento Plomo. Medido a 5 KeV. Pico tabulado de 2186 eV utilizado para cálculo del factor de sensibilidad. <sup>[10]</sup>

En las tablas de las figuras 5 y 6 se puede observar como la altura de los picos AES de cada elemento varía, la intensidad de estas emisiones refleja la probabilidad de la transición energética que la dictamina.

En la figura 7 se muestran los valores correspondientes a una excitación con electrones a 3 KeV. Aunque también hay tablas a mayor energía como 5 KeV y 10KeV. <sup>[10]</sup>

La probabilidad de una emisión AES se describe con un factor de sensibilidad S, cuanto mayor es el factor de sensibilidad, mayor será la probabilidad de observar las emisiones AES correspondientes.

A fin de poder realizar un análisis cuantitativo, existen tablas como las de la figura 7 donde se recogen los factores de sensibilidad de las principales emisiones AES de cada elemento. Las transiciones indicadas en la tabla corresponden a la identificada por los símbolos (▲-●-■) en las tablas de las figuras 5 y 6.



**Figura 7.** Sensibilidades relativas de las transiciones electrónicas Auger KLL, LMM y MNN de los elementos químicos. Medidas extraídas a 3KeV. <sup>[10]</sup>

Estos factores de sensibilidad son muy importantes en el cálculo de la concentración atómica de cada elemento presente en la muestra analizada.

El método que utilizaremos para determinar la concentración atómica de los elementos presentes en la muestra es utilizar las intensidades de los picos producidos por la absorción de energía de las transiciones electrónicas. <sup>[5]</sup>

Para ello expresaremos la concentración del elemento “x” como:

$$Cx = \frac{(I_x/S_x)}{\sum_a(I_a/S_a)}$$

Donde  $I_x$  es la intensidad de la emisión secundaria de la transición Auger electrónica (altura del pico) del elemento “x” y  $S_x$  es el factor de sensibilidad del elemento “x”.  $I_a$  es la intensidad del pico de cualquier elemento de la muestra y  $S_a$  el factor de sensibilidad del pico de cualquier elemento de la muestra, así el factor de sensibilidad lo obtenemos de las tablas [10].

En el curso de este trabajo, hemos tenido que caracterizar las muestras utilizando energías distintas a las indicadas con el símbolo en las tablas, tal como se explicara más adelante. Eso significa que los valores de sensibilidad indicados en la figura 8 deben ser adaptados a las transiciones AES medidas.

Para averiguar el factor de sensibilidad para los picos que nosotros queríamos medir hemos utilizado un método de relación de picos e intensidades.

Para eso comenzamos relacionando las intensidades de los picos tabulados indicados con el símbolo ● y ■ en las figuras 5 y 6 respectivamente, con las intensidades de los picos que queríamos medir (55 eV para el Br y 94 eV para el Pb) y utilizando los valores de sensibilidad relativa obtenidos de la tabla de la figura 7 relacionamos el pico no tabulado que queremos medir con su factor de sensibilidad nuevo.

Esta relación tomada de las tablas de las figuras 5, 6 y 7 nos da unos valores de 0.169 para el factor de sensibilidad del pico del Bromo a 55 eV y 0.1414 para el factor de sensibilidad del pico del Plomo a 94 eV. Estos valores fueron los que utilizamos en nuestros análisis. De datos.

Cabe subrayar que este método puede darnos pequeñas variaciones debido a que la técnica utilizada para estimar ese valor es gráfica. Además, la intensidad de las transiciones AES pueden tener una variación relativa al ser emitida tras una excitación con electrones a 3 KeV o 1 KeV. Sin embargo, la comparativa de tablas medidas a 3 KeV o a 5KeV nos sugiere que el cambio no será muy significativo.

A pesar de que las intensidades de las señales de Pb y Br sean idóneas para estos cálculos, tal y como se explicará más adelante hemos tenido que trabajar a baja energía, a 1KeV.

## 5.- EQUIPO DE MEDIDAS

Las partes utilizadas en nuestro Sistema Auger son:

Una fuente de emisión de electrones, que será la fuente de excitación primaria; un analizador que es el encargado detectar los electrones Auger emitidos por la muestra, la emisión secundaria; además para la prueba necesitamos también un evaporador, que lo utilizaremos en la segunda parte del experimento para crecer monocapas de  $\text{PbBr}_2$  sobre grafito –HOPG.

Este sistema debe ir dentro de una campana de ultra alto vacío (UHV) de la cual hablamos en el capítulo siguiente.

Hay que dejar claro que el vacío es extremadamente importante en el estudio de materiales y estructuras a nivel nanométrico, ya que nos permite un entorno sin contaminantes el trabajar a presiones de ultra alto vacío de  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  mBar. <sup>[7]</sup>

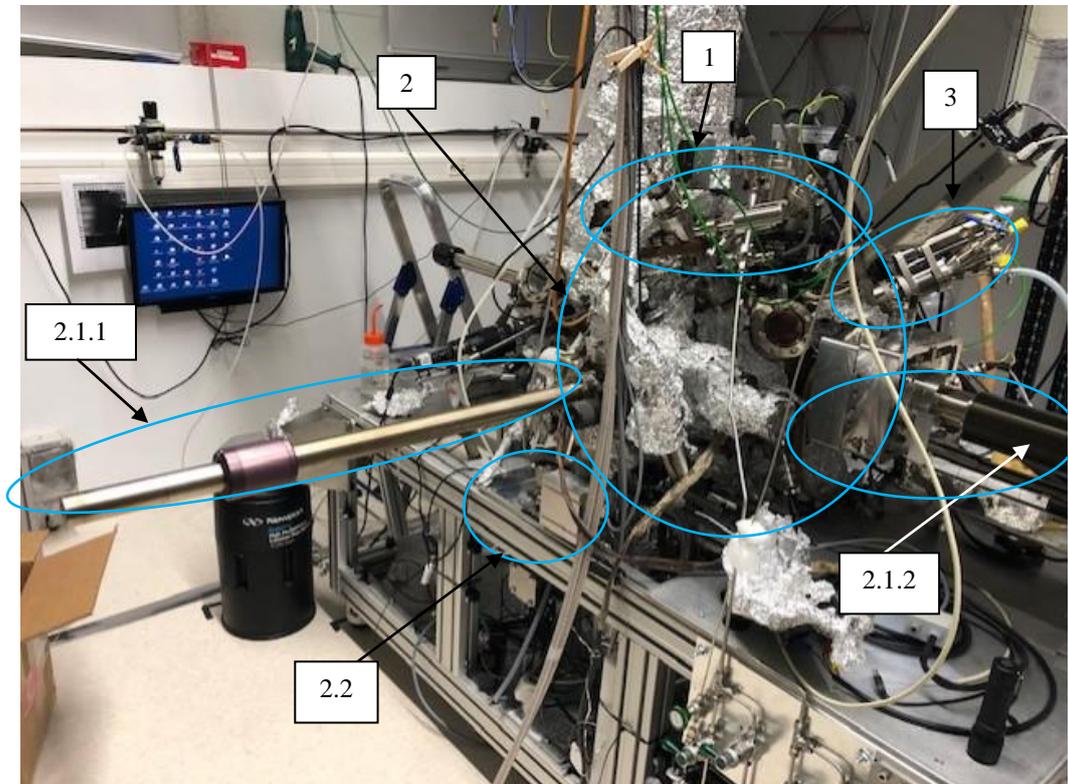
Este vacío se logra dentro de una cámara de ultra alto vacío, que habitualmente son cámaras cilíndricas de acero inoxidable que presentan bridas para interconectar los dispositivos. El UHV lo conseguiremos conectando una serie de bombas de membrana, turbomoleculares e iónicas que tienen su función como explicamos más adelante.

El sistema se ha mantenido en condiciones de UHV durante el transcurso experimental de toda la tesis. Gracias a una campana independiente e interconectada que nos ha permitido mediante la barra de transferencia introducir y sacar muestras a lo largo de toda la tesis.

### 5.1.- LA CAMPANA DE ULTRA ALTO VACIO

En la figura 8 vemos el sistema que hemos utilizado en los análisis. El sistema está compuesto por la campana de preparación y análisis AES y constan de las siguientes partes:

- 1- Sistema Auger.
  - 1.1 Cañón de electrones.
  - 1.2 Analizador.
- 2- Sistema de UHV.
  - 2.1 Campana de preparación.
    - 2.1.1 Campana rápida que en su interior alberga la barra de transferencia.
    - 2.1.2 Manipulador de muestras con este utensilio somos capaces de mover la muestra. en el interior de la cámara de UHV.
  - 2.2 Bombas de membrana, bombas turbomoleculares y bomba iónica.
- 3- Evaporador.



**Figura 8.** Sistema de UHV con AES. Situado en el laboratorio de la Dra Lucia Vitali en el Centro de Física de Materiales (CSIC-UPV/EHU).

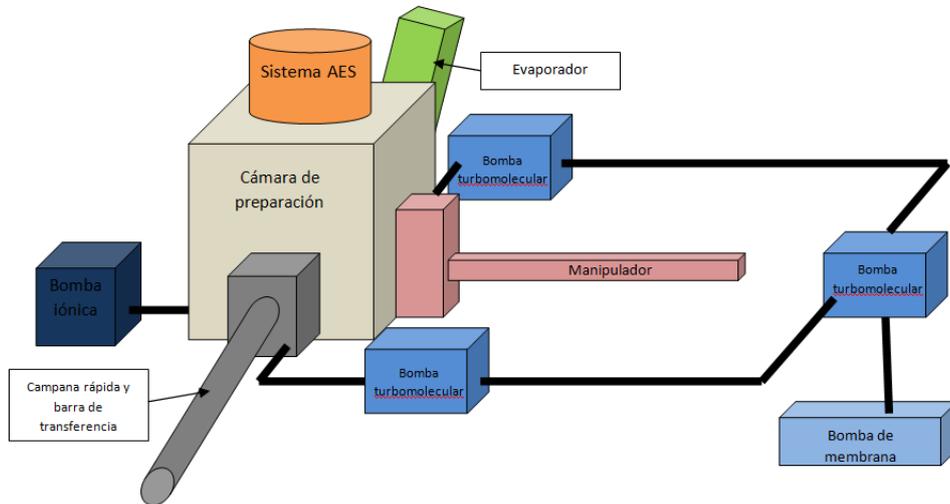
En la figura 8 también podemos ver la campana rápida (2.1.1) que contiene en su interior de barra de transferencia que utilizaremos para introducir las muestras en interior de la campana de preparación.

En este cilindro se pueden alcanzar presiones de hasta  $10^{-9}$  mBar y debido a su pequeño volumen es sencillo romper el UHV en esa sección y volver a presiones cercanas a las de la cámara de preparación.

En el evaporador introduciremos una porción de  $\text{PbBr}_2$  en polvo y la calentaremos para la evaporación.

La bomba turbomolecular es parte de una cadena de bombas, llega a alcanzar presiones de  $10^{-12}$  mBar. Explicaremos en el siguiente capítulo como alcanzarlo.

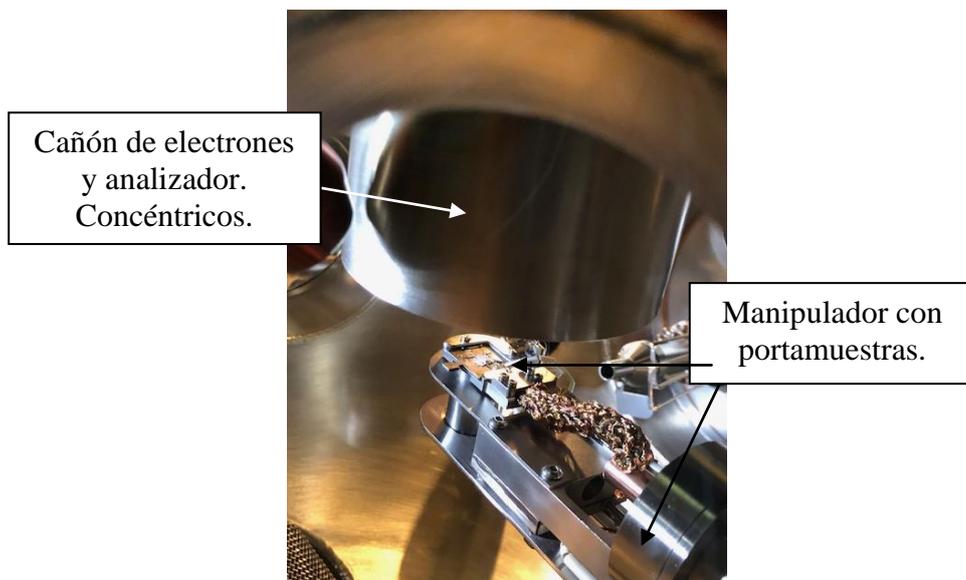
En la figura 9 vemos un esquema en el que se ve la cadena de bombas.



**Figura 9.** Esquema de Sistema de UHV / AES del laboratorio de la Dra Lucia Vitali en el Centro de Física de Materiales (CSIC-UPV/EHU). Se muestran en azul el sistema de bombas, en gris las cámaras de UHV, en naranja el sistema AES, en verde el evaporador y en rosa el manipulador.

A lo largo de todo el proceso que ha durado la realización de este trabajo se ha mantenido el sistema en condiciones de UHV gracias a este sistema.

En la figura 10 vemos el interior de la cámara de UHV podemos ver el Sistema AES y el manipulador con el portamuestras en posición para análisis.



**Figura 10.** Interior de la cámara de preparación. Se ve el Sistema AES y el manipulador con el portamuestras.

## 5.2.- ULTRA ALTO VACÍO Y COMO ALCANZARLO

Es necesario alcanzar ultra alto vacío (UHV) para evitar cualquier partícula que interfiera entre la muestra y analizador. Además en condiciones de UHV aseguramos que la muestra no tiene humedad y evitamos la presencia de contaminantes externos que interfieran en el análisis. [7, 8]

Aunque el Pascal [N/m<sup>2</sup>] sea la unidad de medida en el SI, muchos de los aparatos de medición del sistema de vacío funcionan en unidades de bar o Torr, al igual que muchas publicaciones. Así que recordamos:

$$1 \text{ Pa} = 1 \times 10^{-2} \text{ mbar} = 0.75 \times 10^{-2} \text{ Torr} = 133.3 \text{ Pa} = 1.333 \text{ mbar}$$

Según la Teoría Cinética de los Gases, la presión define la trayectoria libre de colisión entre moléculas  $L_{coll}$  como:

$$L_{coll} = \frac{kT}{1.414 p \sigma_{coll}}$$

Donde  $k$  es la constante de Boltzman  $k = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K,  $T$ (K) temperatura absoluta,  $p$  (Pa) es la presión y  $\sigma_{coll}$  (m<sup>2</sup>) es la sección transversal para la colisión. [5]

Vacuum notations	Pressure $p$ (Pa)	Pressure $p$ (mbar)	Mean free path $L_{coll}$ (m)	Maximum Contamination $t_m$ (s/ML)	Pressure $p$ (Torr)
Atmosphere	101300	1013	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-9}$	760
Coarse	133	1.33	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-6}$	1
Fine (medium)	0.133	$1.33 \times 10^{-3}$	0.1	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-3}$
High (HV)	$1.33 \times 10^{-4}$	$1.33 \times 10^{-6}$	100	1	$1 \times 10^{-6}$
Ultrahigh (UHV)	$1.33 \times 10^{-8}$	$1.33 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^4$	$1 \times 10^{-10}$

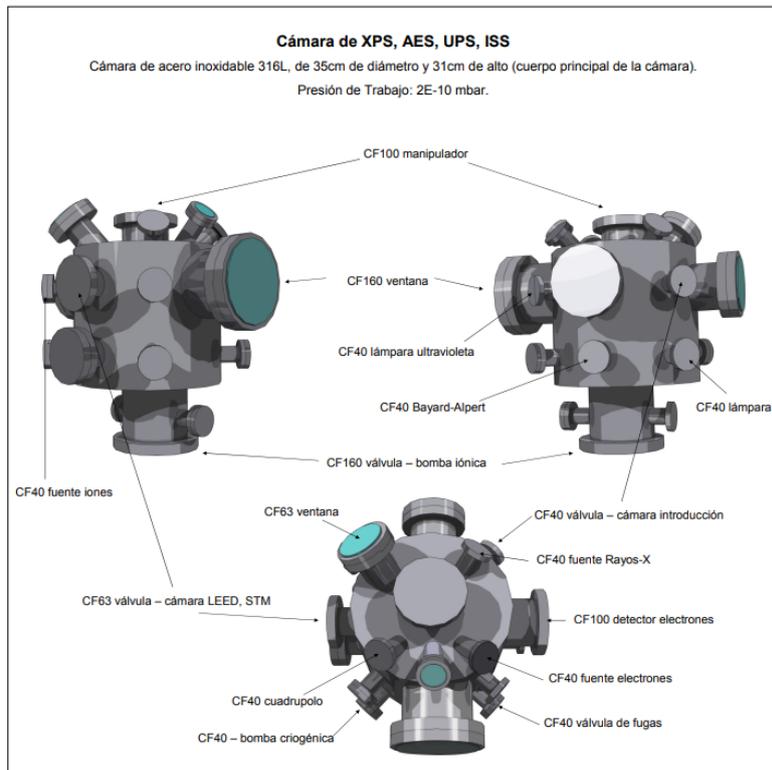
Note that for hydrogen, the mean free path is about 1.5 times higher, and for argon, about 0.6 times lower than for nitrogen. Maximum contamination layer buildup in seconds necessary for one monolayer is  $t_m$  (s/ML) (Expression 2.3)

**Tabla 2.** Diferentes condiciones de presión con valores de pascales (Pa), bares (mbar) y  $p$  (Torr) y valores de trayectoria libres de colisión de moléculas ( $L_{coll}$ ), en orden descendente de presión se observa un valor mayor de  $L_{coll}$ . [5]

En la tabla 2 vemos como aumenta la  $L_{coll}$  a medida que bajamos la presión, la diferencia entre el alto vacío (HV) y el ultra alto vacío (UHV) es del orden de  $10^4$  veces mayor para el UHV. Los datos de la tabla son de moléculas de Nitrógeno. Aumentaría en 1.5 veces en el caso de Hidrógeno y sería 0.6 veces menor para el caso del Argón. [5]

El ultra alto vacío es considerado al sistema que trabaja a presiones inferiores a  $10^{-7}$  Torr. Estas cámaras son necesarias para trabajar con técnicas como AES. [5] Cuanto más elevado es

el grado de vacío menor es la presión, porque hay menos materia residual que pueda ejercer fuerza sobre la superficie interna del recipiente.



**Figura 11.** Ejemplo de campana de UHV de un fabricante. Estas campanas son utilizadas para otras técnicas debido a su versatilidad a la hora de añadir instrumentos en la campana. Los materiales utilizados como el Acero Inoxidable 316L son de alta calidad.

Para alcanzar UHV utilizaremos tres tipos de bombas que las combinaremos en serie para alcanzar la presión deseada:

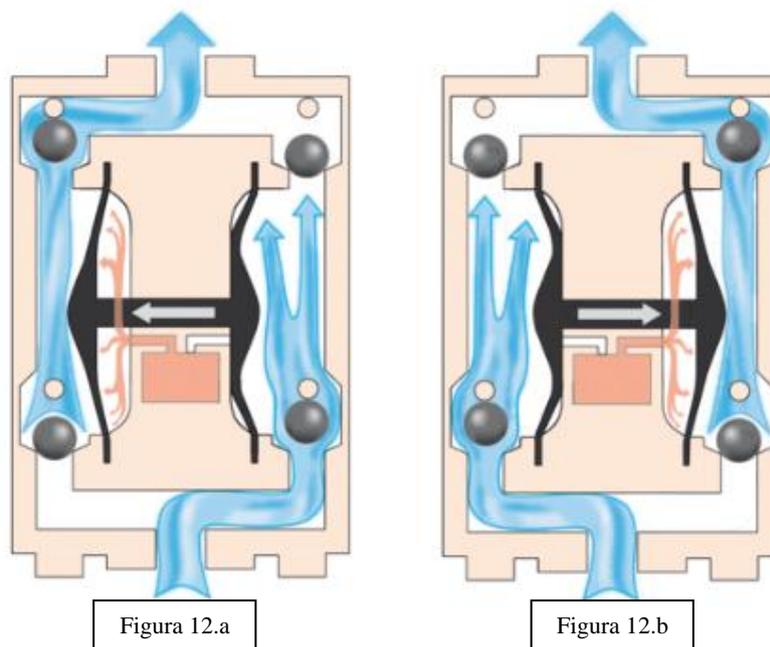
La bomba de membrana será la encargada de llevar la presión atmosférica hasta un pre-vacío.

La bomba turbomolecular, encargada de continuar bajando la presión desde el pre-vacío hasta UHV alcanzando valores de  $10^{-10}$  mBar. <sup>[12]</sup>

Y por último bombas iónicas que son las encargadas de mantener el UHV a valores por debajo de  $10^{-7}$  mBar hasta  $10^{-12}$  mBar. <sup>[13]</sup>

### 5.2.1.- BOMBAS DE MEMBRANA

Hablemos de las bombas de membrana: son sencillas, se encargan de comenzar el pre-vacío, el constan de un par de cámaras unidas con una membrana que modifica el volumen del interior generando un vacío en cada fase. Esa membrana alterna de una cámara a otra evacuando constantemente el gas que pasa a través de ella como se ve en la figura 12. Considerándose que alterna dos fases, una de aspiración y otra de descarga.



**Figura 12.** Esquema del funcionamiento de una bomba de membrana. En la Figura 12.a) se puede ver la cámara de evacuación a la izquierda y la cámara de admisión a la derecha. En la Figura 12.b) se puede ver la fase opuesta en la que la cámara de admisión se encuentra en el lado izquierdo y la de evacuación en el lado derecho. <sup>[14]</sup>

### 5.2.2.- BOMBAS TURBOMOLECULARES

Las bombas turbomoleculares necesitan arrancarse junto con una bomba de respaldo, en nuestro caso será la membrana. Es necesario para reducir cualquier reflujo de aceite desde la bomba de respaldo hasta la cámara de UHV. Son capaces de alcanzar y mantener presiones de  $10^{-11}$  mBar.

Este tipo de bombas tienen como ventaja la alta capacidad de eliminar contaminantes y la mayoría necesitan aceite o grasa de lubricación sin embargo, actualmente existen bombas que sustituyen esa lubricación por una suspensión magnética. Generalmente tienen un bajo mantenimiento y son capaces de colocarse en cualquier orientación. <sup>[7,12]</sup>

La eficiencia con elementos de bajo peso molecular disminuye y elementos como el Hidrogeno o el Helio se extraen con mayor dificultad, este es su principal inconveniente.

En la figura 13, se conecta a la campana de UHV por la brida de entrada de alto vacío (1), en esa zona tiene una turbina que gira a alrededor de 60000 rpm gracias un motor trifásico (10) y recoge las moléculas hacia el paquete de estator (2), las moléculas van rotando y pasando hacia el interior de la bomba.

Por la brida de vacío previo (4) conectamos con la bomba de membrana como hemos contado anteriormente.

Este tipo de bombas tiene un sistema de refrigeración que puede ser líquida, aplicada por la conexión (9).

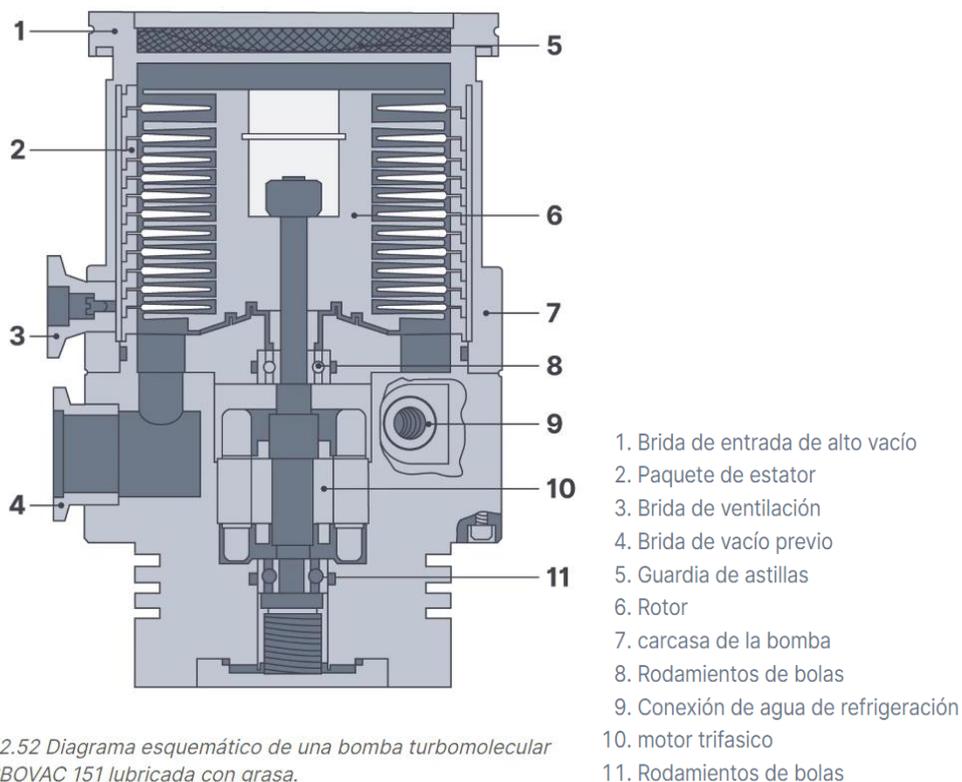


Fig. 2.52 Diagrama esquemático de una bomba turbomolecular TURBOVAC 151 lubricada con grasa.

**Figura 13.** Ejemplo de bomba turbomolecular. <sup>[12]</sup>

### 5.2.3.- BOMBAS IONICAS

Las bombas iónicas catódicas necesitan un bajo vacío previo por lo que este tipo de bombas trabajan desde presiones de  $10^{-7}$  mBar hasta  $10^{-11}$  mBar.

La acción de bombeo de este tipo de bombas se basa en procesos de sorción que se inicia con partículas de gas ionizado, esos iones inciden sobre el cátodo del sistema de electrodos del

cátodo de Titanio y lo ionizan, este Titanio actúa como absorbente y adsorbe partículas de gases reactivos e incluso gases nobles. <sup>[13]</sup>

La principal desventaja es que hay elementos que al ser bombeados podrían incurrir en la desintegración del cátodo pero en contraposición las bombas iónicas no utilizan refrigeración líquida, no utilizan lubricantes, se pueden conectar a la cámara de UHV y no requieren de mucha potencia. <sup>[7]</sup>

### 5.3.- EL ESPECTRÓMETRO ELECTRÓNICO DE AUGER

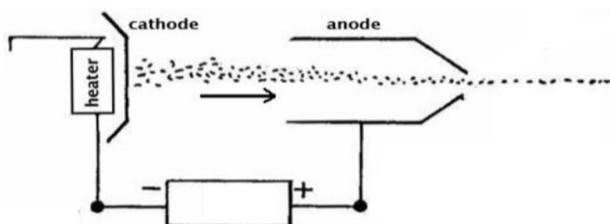
Un Espectrómetro Electrónico de Auger consta de dos partes principales: el cañón de electrones, que es la fuente de excitación de la transición Auger y un analizador que permita la lectura de esas energías emitidas.

En el equipo usado en este experimento el cañón de electrones es coaxial al analizador cilíndrico. Esta geometría hace que el sistema sea compacto.

#### 5.3.1.- CAÑÓN DE ELECTRONES

El cañón de electrones es el elemento encargado de generar un haz de electrones lo más estable y colimado posible en energía.

Su funcionamiento termoiónico se basa en el calentamiento de una placa metálica mediante un filamento, de tungsteno en nuestro caso, que actúa como emisor. Al calentarse el metal emite electrones hacia el vacío que son acelerados por una diferencia de potencial hacia de un ánodo. Ese ánodo tiene una apertura que permite la salida de un haz estable energéticamente dirigido hacia la muestra. <sup>[9]</sup>



**Figura 14.** Esquema de funcionamiento de cañón de electrones <sup>[9]</sup>

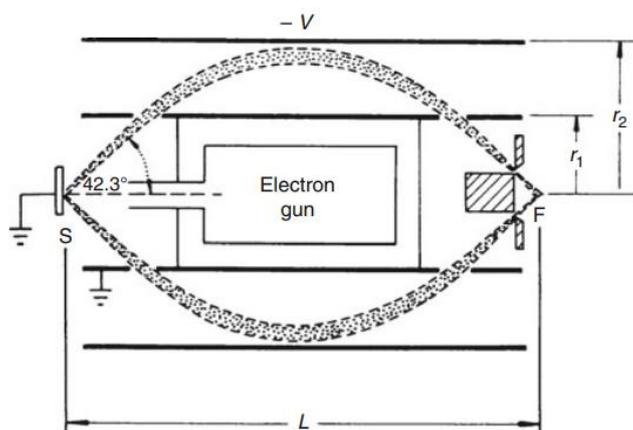
Una alta energía es importante para obtener mayor sensibilidad pero hay que tener cuidado con no dañar la muestra, sobretodo en casos como el nuestro, que la muestra no es buena conductora y necesitaremos trabajar a energías inferiores (1KeV). <sup>[5]</sup>

Previo a su uso es necesario que tras encenderlo se estabilice el filamento en la energía de emisión seleccionada.

### 5.3.2.- ANALIZADOR DE ELECTRONES

El analizador de los electrones emitidos es la parte más importante para un espectrómetro electrónico de Auger, estos son analizadores electrostáticos y los hay de tres tipos:

Analizador de campo retardante (RFA), Analizador de espejo cilíndrico (CMA), Analizador hemisférico concéntrico (CHA) o analizador hemisférico (HSA). La diferencia principal entre ellos es que el RFA es un filtro que deja pasar electrones por encima de cierta energía, mientras que el CHA y CMA son analizadores por deflexión que abren una pequeña ventana en el filtro para una pequeña banda de energía a una energía dada. En los segundos casos se mejora mucho la relación señal-ruido y se obtiene mayor sensibilidad y son los que se utilizan en la actualidad siendo que el CMA se ha vuelto más usado en los instrumentos AES.



Schematic cross section of a cylindrical mirror analyzer (CMA) with concentric electron gun and two coaxial cylinders with radii  $r_1$  and  $r_2$ . Electrons with energy  $E_0$  emitted from the sample  $S$  with an azimuthal angle (with rotational symmetry) of  $42.3^\circ$  ( $\pm \Delta\alpha_e$ , the aperture half-angle) enter the space between both cylinders and are focused in  $F$ . An adjustable slit improves the resolution. The inner cylinder has ground potential, whereas the outer cylinder is at the negative potential  $-V$ . The relation between  $V$ ,  $r_1$ , and  $r_2$  is given in (2.7) (Reproduced from J.C. Riviere [2.6], with permission of Oxford University Press)

**Figura 15.** Esquema de un analizador CMA y su funcionamiento. <sup>[5]</sup>

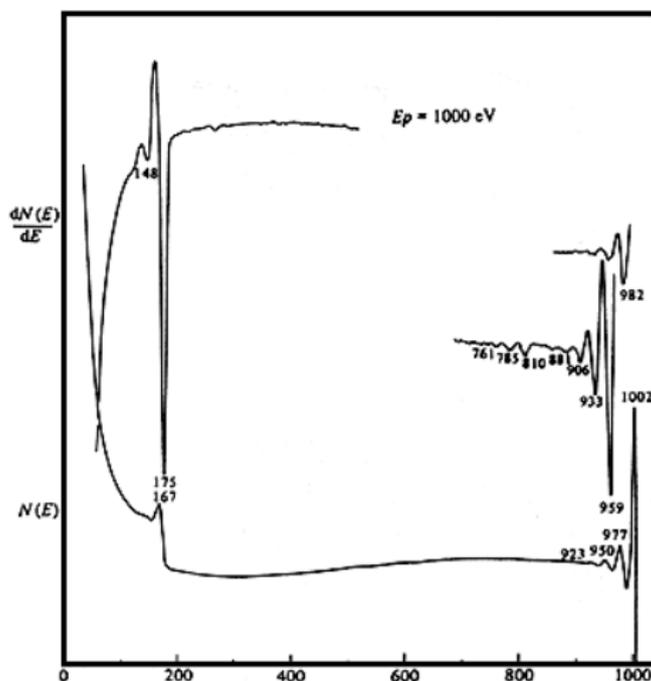
El CMA consiste (Figura 16) en dos cilindros concéntricos de radio  $r_1$  y  $r_2$ , el primero, el cilindro interior es el potencial de tierra y tiene dos aperturas radiales con rejillas. El cilindro exterior con radio  $r_2$  es el potencial negativo causante de la deflexión de los electrones detectados. Los electrones emitidos por la muestra (S) se cuelan en el espacio entre los dos cilindros, entrando una parte de ellos a través de una apertura al comienzo del cilindro interior, esos electrones llegarán al final del cilindro hasta la rejilla de salida, donde la señal será detectada en el punto F y pasarán por un canal multiplicador de electrones que manda la señal amplificada a un software que nos representa la señal recogida en el ordenador en forma de gráfico que representaremos en forma  $dN(E)/dE$  <sup>[5]</sup> tal como se ha mostrado en las figuras 5 y 6.

Los datos se pueden recoger como  $N(E)$  o como  $dN/d(E)$ , De recogiendo los datos en forma de derivada podemos ver los picos con mayor claridad a bajas energías y medir la señal pico a pico, <sup>[1]</sup> como vemos en la figura 16:

Con las alturas de picos del espectro diferencial podemos medir las intensidades del pico.

Además, la contribución del fondo es nula, excepto a energías muy bajas ( $>200$  eV).

Los picos del espectro diferencial son más agudos, esto hace que sea más fácil evitar la superposición de picos.



**Figura 16.** Comparación de Espectros Auger, curva inferior ( $N(E)$ ) y curva superior ( $dN(E)/dE$ ) su derivada. <sup>[15]</sup>

## 5.4.- EL EVAPORADOR

El evaporador consta de una capsula de acero inoxidable que está conectada a la campana de UHV, esta capsula tiene un sistema de calefacción progresivo que puede elevar la temperatura hasta temperaturas de fusión del material que se quiere evaporar.



**Figura 17.** Ejemplo de evaporador o celda de efusión. Imagen tomada del catalogo de MBE KOMPONENTEN.

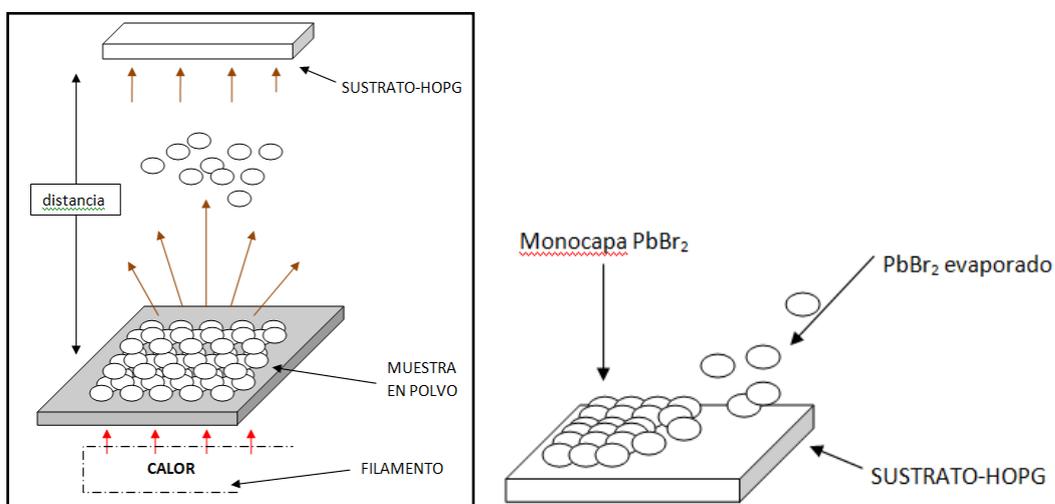
En cualquier evaporación física en UHV el objetivo es conseguir una transferencia de átomos controlada desde una fuente calentada (sólido o líquido) hasta un sustrato colocado a una distancia suficiente que permita el crecimiento de capas del material evaporado sobre esa superficie.

Generalmente estos evaporadores están espacialmente dirigidos en la campana de vacío en dirección a la muestra situada al final del manipulador.

El evaporador utilizado en estas pruebas, contiene dos crisoles para poder introducir dos muestras diferentes, un filamento encargado del calentamiento de la muestra en polvo, suelen tener un sistema de refrigeración por agua o una cubierta de enfriamiento y un obturador que se mantiene abierto durante la evaporación.

El flujo de corriente se aplica al filamento a través de una fuente de alimentación y se controla la temperatura mediante un termopar.

Cuando la muestra alcanza una temperatura determinada el compuesto empieza a evaporar se coloca la muestra en posición de la salida de gases del evaporador siguiendo el esquema de la figura 18.



**Figura 18.** Esquema de evaporación molecular de PbBr<sub>2</sub> en polvo y crecimiento de monocapas de PbBr<sub>2</sub> evaporado.

## 6.- PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

En primer lugar partimos de una muestra de Bromuro de Plomo (II) ( $\text{PbBr}_2$ ) en polvo.

En este proyecto se ha utilizado  $\text{PbBr}_2$  de ultra alta pureza (99.999%), comercializado por el laboratorio Sigma-Aldrich con el número CAS 10031-22-8.

Esta muestra se ha preparado espolvoreando una capa sobre el portamuestras con el objetivo de conocer la estequiometría de la muestra y si es viable hacer análisis sobre ella.

En segundo lugar, tras realizar los análisis y obtener resultados, realizamos una evaporación de otra fracción de la muestra en polvo de  $\text{PbBr}_2$  para conseguir una muestra de  $\text{PbBr}_2$  evaporado sobre el grafito-HOPG. El objetivo de esta segunda parte es confirmar que la evaporación de  $\text{PbBr}_2$  en polvo es efectiva y analizar con la técnica Auger la estequiometría de las monocapas formadas.

### 6.1.- $\text{PbBr}_2$ EN POLVO

La caracterización de un compuesto en forma de polvo no es sencilla si se utilizan técnicas electrónicas de análisis de superficies en ultra alto vacío.

Por un lado hay que asegurar un buen contacto eléctrico que permita mantener el compuesto en una forma eléctricamente neutra durante las mediciones.

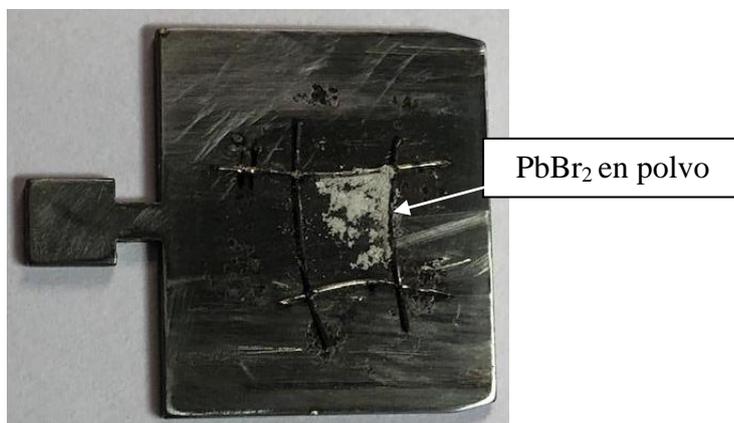
Por otro lado ha de colocarse sobre un sustrato que sea compatible con las condiciones de ultra alto vacío y no produzca reacciones o contaminantes en el compuesto que se quiere caracterizar.

Respetar estas limitaciones ha impuesto condiciones en nuestro experimento. Por ejemplo, en condiciones de alto vacío se podrían utilizar cintas de carbono para sujetar el polvo, son conductoras eléctricas pero no son aptas para el ultra alto vacío en el que operamos.

También hemos querido evitar el contacto del  $\text{PbBr}_2$  con metales blandos como el Indio o la pasta de Plata ya que podrían reaccionar con compuestos orgánicos funcionalizados con halógenos, como en nuestro caso, separando el halógeno. Esto provocaría la alteración de la composición química del  $\text{PbBr}_2$  comercial.

Nuestra solución fue adaptar a un portamuestras de Molibdeno, modificado añadiendo unas finas tiras de Tántalo construyendo un pequeño cubículo (figura 19) que podía contener el polvo dentro de la campana de UHV y ayudar a que haya mejor conductividad en la zona.

Previamente limpiaremos el portamuestras de Molibdeno con acetona o alcohol para eliminar restos de manipulaciones anteriores. Evitaremos tocarlo con las manos para evitar contaminaciones.



**Figura 19.** Foto de portamuestras de Molibdeno con tiras de Tántalo, en el interior del recuadro una porción dispersa de  $\text{PbBr}_2$  en polvo.

Una vez acondicionado el portamuestras, espolvoreamos el polvo de  $\text{PbBr}_2$  sobre el recuadro formado por el Tántalo, como vemos en la figura 19.

Se hicieron pruebas comprimiendo el polvo con una espátula contra el fondo del cubículo construido de Tántalo pero desafortunadamente en ese formato prensado no permite el contacto eléctrico ideal y el  $\text{PbBr}_2$  se ve cargado muy rápidamente bajo los electrones del sistema de medida Auger (Figuras 30-33). Determinamos así que el espesor de la muestra no debe ser muy alto para permitir su análisis. También decidimos trabajar a energía baja (1KeV) para evitar deterioro en la muestra.

Por último introduciremos el portamuestras en la campana rápida y haremos un Bake out durante 12 horas a  $80^\circ\text{C}$  y a presiones de  $10^{-9}$  mbar, que es una técnica de calentamiento en HV eliminando gases y otros contaminantes.

Pasado ese tiempo, mediante una secuencia de apertura y cierre de válvulas, se introduce en la campana de UHV y se deposita en el manipulador. Ahí se esperará hasta que la presión sea inferior a  $10^{-10}$  mbar para realizar los análisis.

## 6.2.- $\text{PbBr}_2$ / HOPG

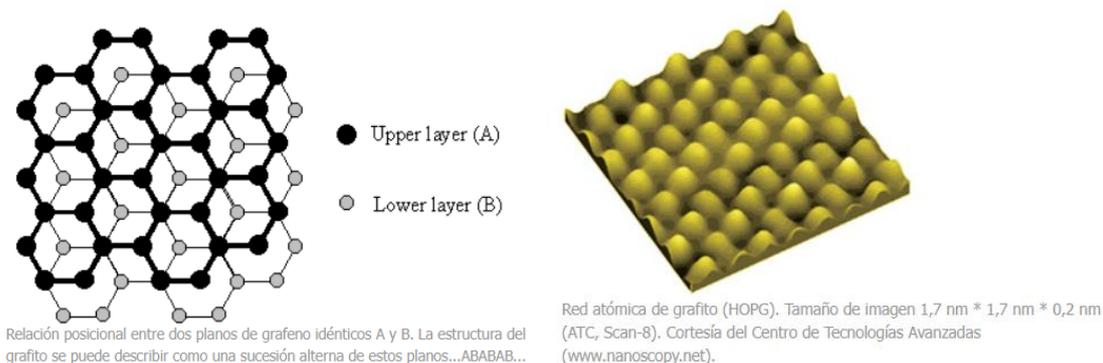
En esta segunda fase tenemos dos partes.

La primera se realizara fuera de la campana. Tenemos que preparar el portamuestras con una lámina cristal de grafito (o HOPG por su nombre en inglés *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*).

El grafito pirolítico altamente orientado es un compuesto realizado a base de grafito elevándolo a alta temperatura ( $3000^\circ\text{C}$ ) haciendo un recocido a alta presión. Esto hace que la estructura se reorganice y forme láminas sucesivas de grafeno compactadas en forma ABABAB.

Así se consigue una estructura en capas que permite una división fácil de capas muy delgadas y poder renovar la superficie muchas veces con facilidad mediante exfoliación.

Este material es químicamente inerte y, como el  $\text{PbBr}_2$ , es un material bidimensional y no presenta enlaces insaturados en su superficie.



**Figura 20.** Imágenes sacadas del catalogo de NanoAndMore muestra la estructura que adopta el grafito-HOPG.

Cortaremos una lámina de HOPG y la colocaremos en el portamuestras limpio como vemos en la figura 21, la sujetamos con las tiras de Tántalo y le realizamos una exfoliación con cinta adhesiva.



**Figura 21.** Foto de portamuestras de Molibdeno con una fracción de 0.5mm x 0.4 mm de grafito-HOPG sujeta con tiras de Tántalo tras realizarle una limpieza superficial mediante la técnica exfoliado.

Cuando ya hemos exfoliado el grafito-HOPG lo introducimos en la campana rápida. Ahí realizamos un Bake out durante 12 horas a  $100^\circ\text{C}$  a presiones del orden de  $10^{-9}$  mbar donde desgasificamos y eliminamos posibles contaminantes como humedad o restos orgánicos. Pasado ese tiempo, se transfiere el portamuestras a la campana de preparación.

La segunda parte de la preparación es en el interior de la campana y esperamos a que la presión sea cercana a los  $10^{-10}$  mbar y realizamos unos análisis a la superficie del grafito-HOPG para confirmar que se encuentra limpio y tener unos espectros de la base en el que creceremos las monocapas del  $\text{PbBr}_2$  evaporado.

En la figura 22 se ve un espectro medido en el rango de 50 a 120 eV sobre grafito-HOPG medido a 1 KeV. Este rango energético no es normal para el carbono como podemos ver en la figura 23.

Necesitábamos descartar que fuera algún tipo de contaminación, así que sacamos la muestra y comenzamos de nuevo la preparación de la muestra teniendo especial cuidado en la preservación de la limpieza en la muestra.

Finalmente el pico a 60 eV volvió a aparecer por lo que lo tomamos como un pico intrínseco del grafito-HOPG que vamos a usar como sustrato.

Una vez analizado el espectro del HOPG vemos el pico claro a 60 eV. Este pico tendremos en cuenta porque se encuentra en el rango de 50 eV- 120 eV y en ese rango queremos analizar en la muestra evaporada, debido a que observamos picos claros del Plomo y del Bromo.

Una vez terminados los análisis colocamos el grafito-HOPG fuera del rango del evaporador, para tener en cuenta el tiempo de evaporación sobre el sustrato.

Comenzamos a calentar el evaporador hasta  $335^\circ\text{C}$  poco a poco en el periodo de 90 minutos. Tras ese periodo colocamos el grafito-HOPG en posición para la evaporación y comenzamos a durante otros 90 minutos controlando que la temperatura del grafito-HOPG no supere los  $29\text{-}30^\circ\text{C}$  para evitar la descomposición de la muestra y favorecer el crecimiento.

Terminado ese tiempo detenemos la evaporación y retiramos el portamuestras del rango del evaporador y esperamos a que la presión se estabilice por debajo de  $10^{-10}$  mbar y comenzamos con los análisis del  $\text{PbBr}_2$  evaporado sobre grafito-HOPG.

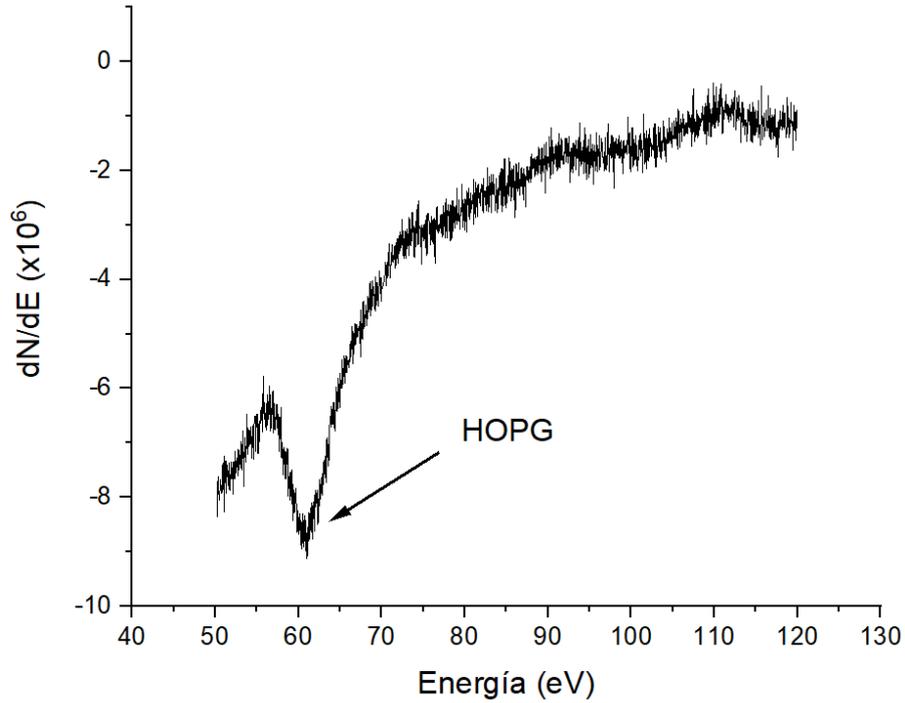


Figura 22. Espectro de grafito-HOPG en el rango de estudio de 50 - 120 eV.

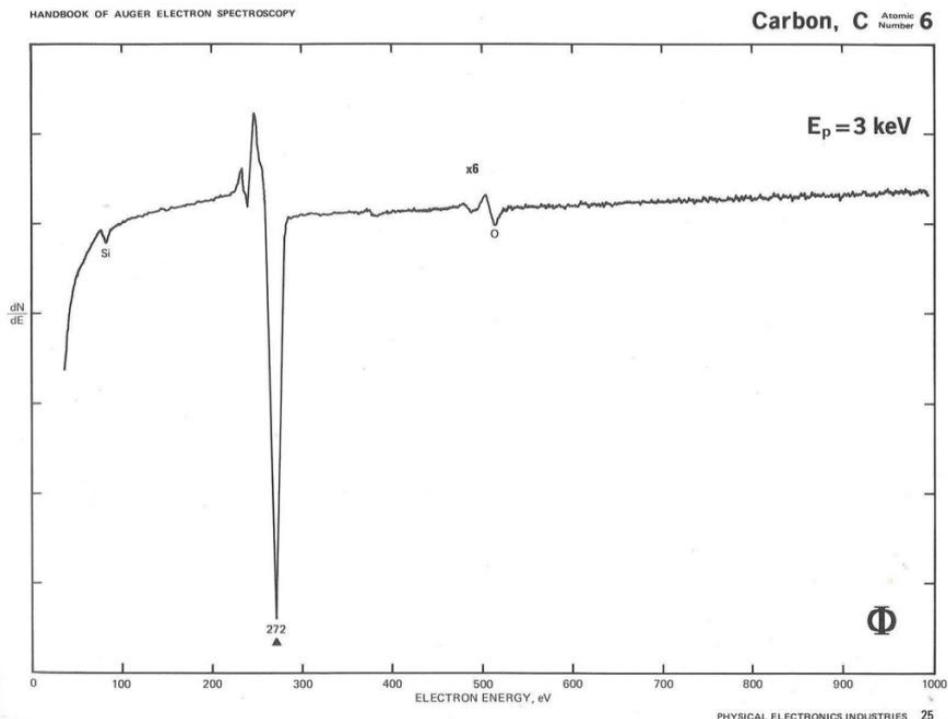


Figura 23. Espectro Auger del elemento Carbono. Medido a 3 KeV. Pico tabulado de 272 eV utilizado para cálculo del factor de sensibilidad. <sup>[10]</sup>

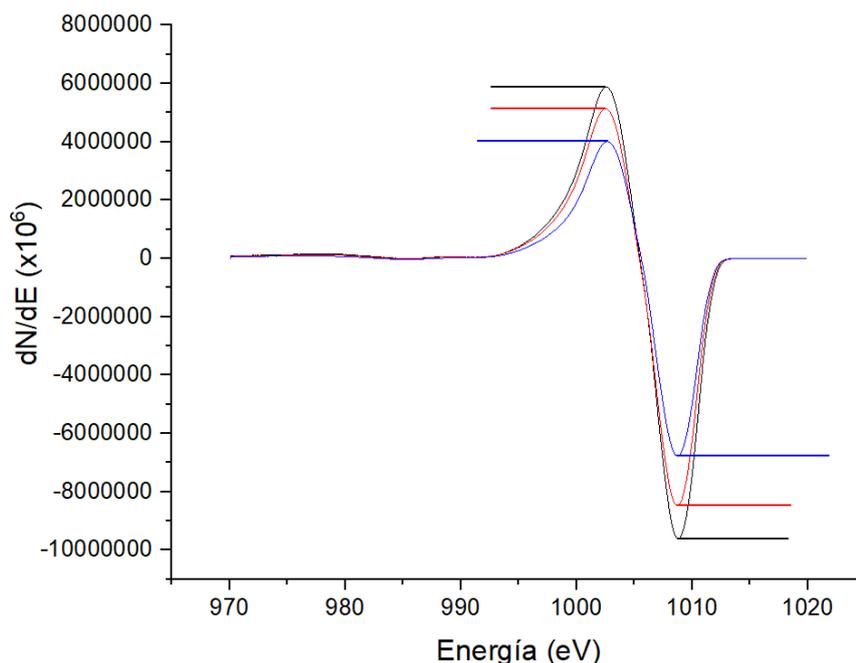
## 7.- ESPECTROS AUGER Y ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LOS DATOS

Con el análisis, en la versión en polvo y en la versión evaporada, de la muestra de  $\text{PbBr}_2$  en polvo del que hemos hablado en el Capítulo 6 esperamos obtener resultados próximos al valor teórico del 33.3% de concentración en Plomo.

Veremos entonces si la evaporación es correcta y podemos crecer monocapas de  $\text{PbBr}_2$  sobre un sustrato inerte como el grafito-HOPG.

Para poder comparar un espectro con otro, y poder comparar la intensidad de las emisiones AES en distintos espectros es importante averiguar que la posición de la muestra frente al analizador y la intensidad de la fuente de excitación recibida por la muestra sean la misma. Con esta finalidad se mide un espectro elástico cuya intensidad refleja estos parámetros y nos permite conseguir una referencia para normalizar los espectros y poder compararlos correctamente.

Vemos un ejemplo en la figura siguiente donde se comparan la intensidad de picos elásticos:

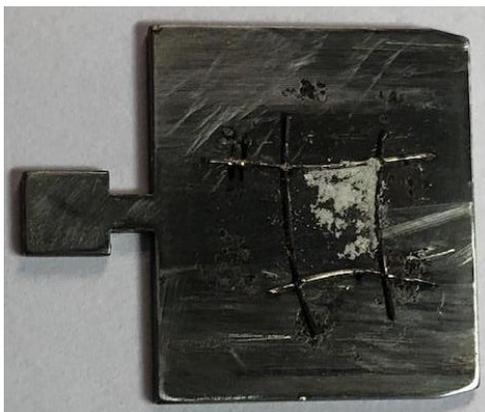


**Figura 24.** Espectros elásticos de tres análisis consecutivos de  $\text{PbBr}_2$  evaporado. (1KeV)

La relación de las intensidades de picos elásticos de la figura 24 nos permite para relacionar unos espectros con otros.

## 7.1.- ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA MUESTRA DE $\text{PbBr}_2$ EN POLVO.

En primer lugar realizamos los espectros correspondientes a la muestra de  $\text{PbBr}_2$ -Polvo de ultra pureza descrito anteriormente. Los resultados que se ven a continuación se realizaron sobre la muestra que se ve en la fotografía siguiente:



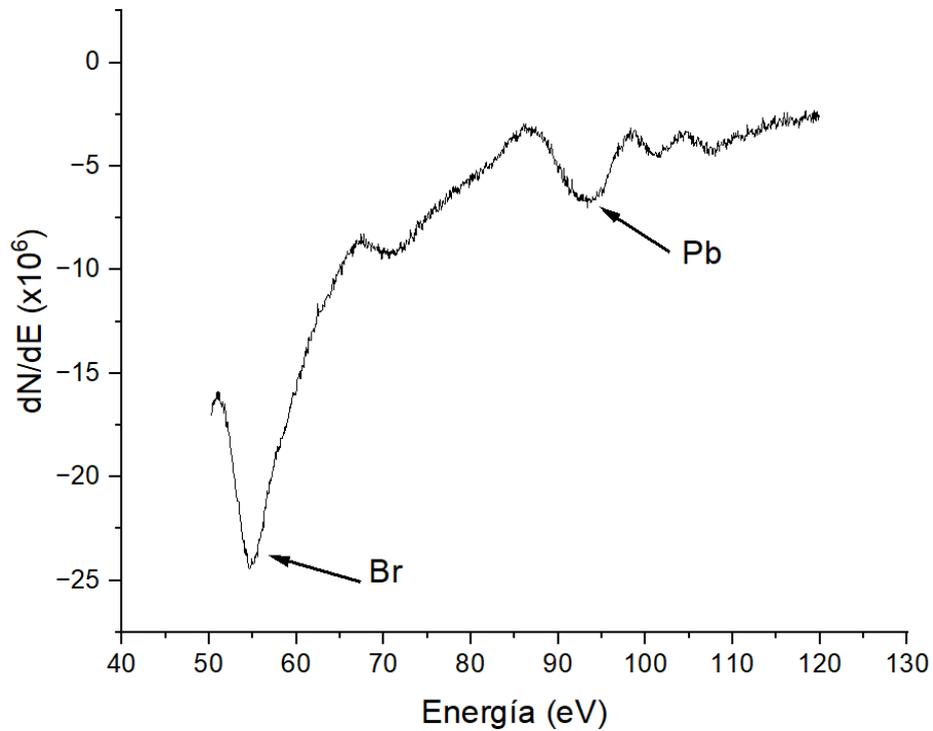
**Figura 25.** Foto de portamuestras de Molibdeno con tiras de Tántalo haciendo un recuadro, en su interior una porción dispersa de  $\text{PbBr}_2$  en polvo.

En la figura 26 vemos un espectro representativo de los análisis realizados a la muestra de  $\text{PbBr}_2$  en polvo. Todos los espectros se realizaron en la misma posición a una energía de emisión de 1KeV.

Se ve que los espectros caen en 55 eV, transición MNN característica del Bromo y también se aprecia un pico significativo a 94 eV, transición NOO característica del Plomo.

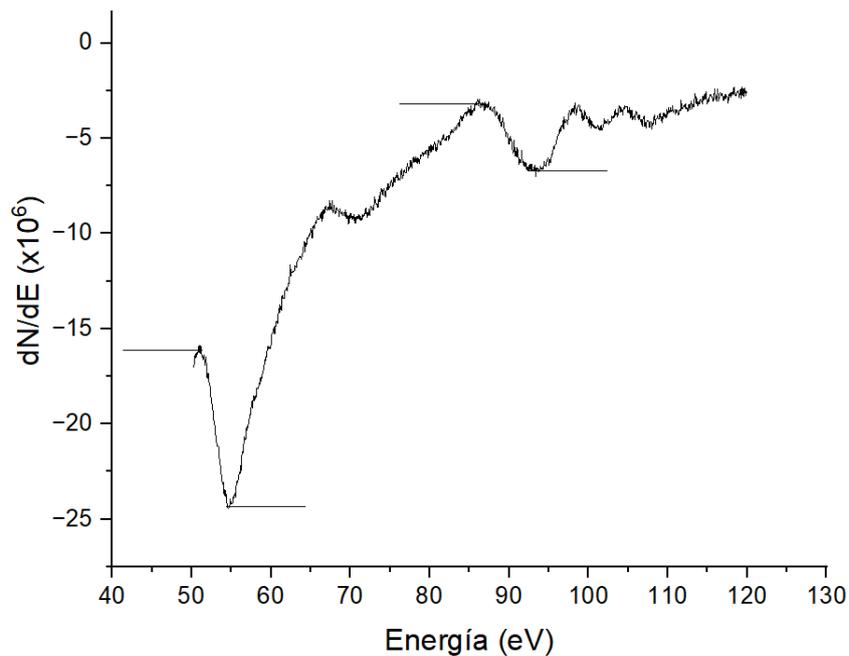
Los espectros se realizaron en un rango desde 50 eV hasta 120 eV, en esta ventana podemos observar el pico estrecho a 55 eV del Bromo, el pico ancho a 94 eV, debido a que solapa con otro de 90 eV también del plomo y menos intenso.

Tras estos dos picos aparecen otros dos a 105 y 108 eV que son característicos del Bromo también y menos intensas.



**Figura 26.** Espectro Auger realizado sobre  $PbBr_2$  en polvo a 1 KeV. Picos de Br a 55 eV y de Pb a 94 eV.

Si analizamos el anterior espectro podemos obtener la concentración de plomo en la muestra de  $PbBr_2$  con el método descrito en el Capítulo 4.



**Figura 27.** Espectro Auger realizado sobre  $PbBr_2$  en polvo a 1 KeV. Señaladas alturas de los picos para el cálculo de la concentración de Pb en la muestra de  $PbBr_2$  en polvo.



Aquí podemos ver la Tabla 3 en la que hemos recogido todos los datos necesarios para el cálculo de la concentración de una muestra representativa de espectros realizados a la muestra en la misma posición.

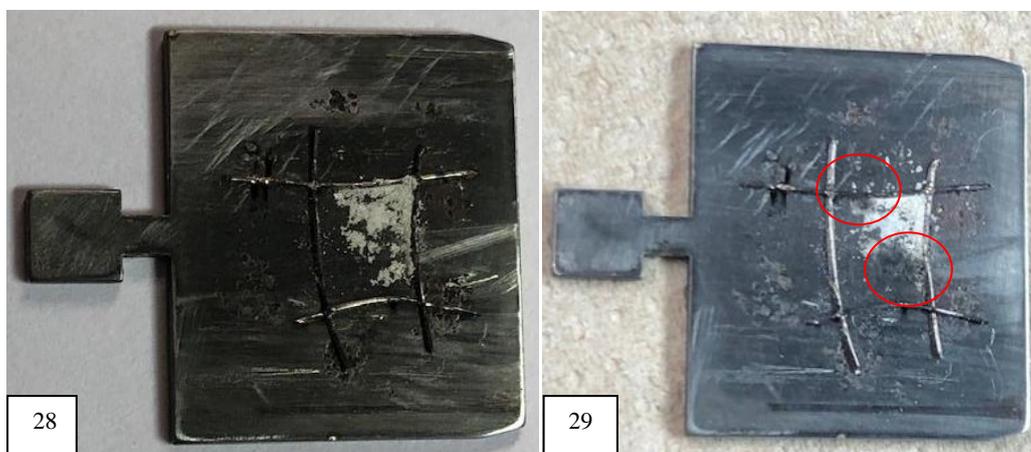
	Tiempo entre espectros	ALTURA PICO 55 eV (Br)	ALTURA PICO 94 eV (Pb)	Fs pico 55 eV	Fs pico 94 eV	% Pb en muestra de PbBr <sub>2</sub>
Espectro 1	0	8,41	3,52	0,169	0,1414	33,34
Espectro 2	0:08:00	8,16	3,57	0,169	0,1414	34,34
Espectro 3	0:17:00	8,11	3,52	0,169	0,1414	34,16
Espectro 4	0:28:00	7,82	3,6	0,169	0,1414	35,49
Espectro 5	1:07:00	8,3	3,37	0,169	0,1414	32,67
Media						34.00%
Desviación estandar						± 1,06%

**Tabla 3.** Tabla resumen de espectros realizados sobre PbBr<sub>2</sub> en polvo a 1 KeV.

Estos cinco espectros consecutivos y realizados en la misma posición sobre la muestra nos dan los resultados de la Tabla 3. Con una desviación estándar de  $\pm 1.06\%$  en estos análisis podemos decir que los primeros tres espectros proporcionan datos fiables muy próximos al valor esperado del 33.3%.

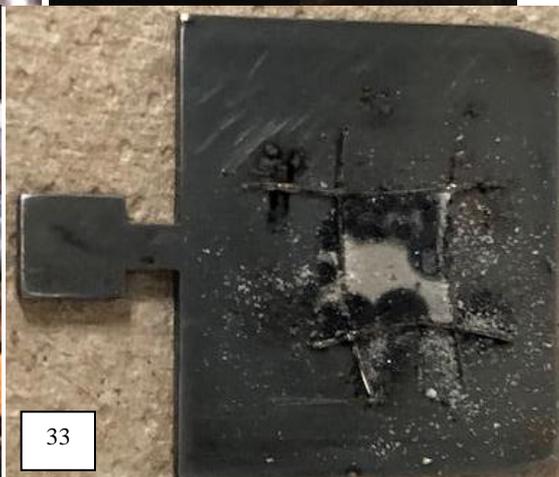
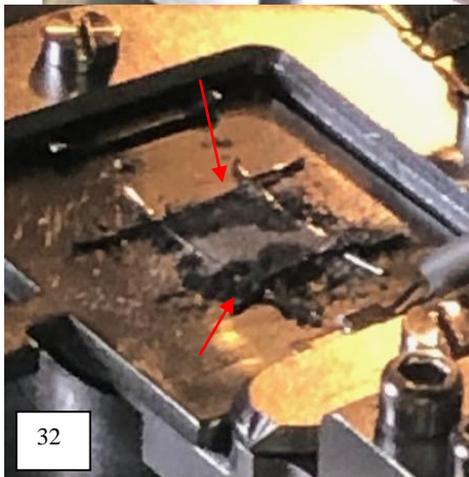
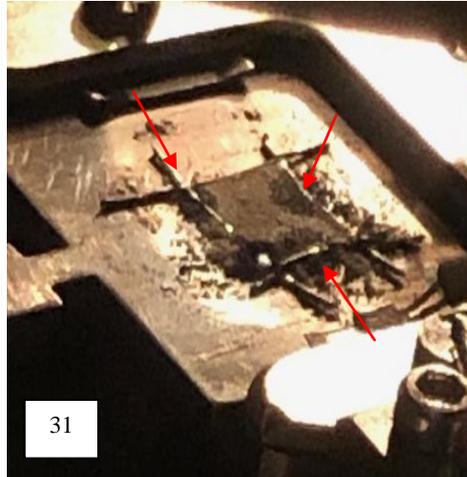
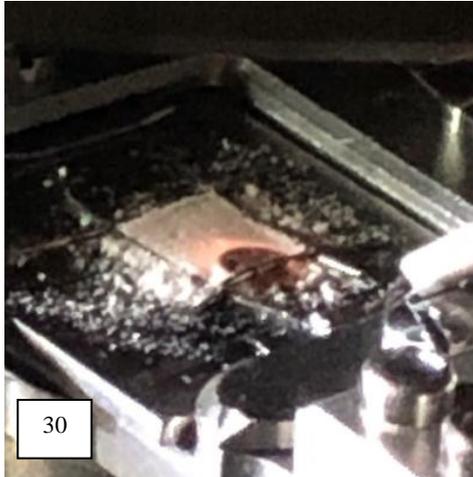
También vemos que tras trabajar con la muestra continuamente sobre la misma posición detectamos datos menos fiables junto con un aumento de la corriente en la muestra y deterioro visual claro en la muestra.

Tras casi media hora de análisis en la misma posición, los resultados no se repiten ni siguen un patrón sino que varían las mediciones. Posteriormente no pudimos realizar más espectros en la misma posición debido a un deterioro claro en la muestra, como se ve en la figura siguiente de espectros medidos a 1KeV.



**Figura 28 y 29.** Comparación del antes y después del ensayo a 1KeV con la muestra de  $\text{PbBr}_2$ -polvo. Se observa que en las zonas donde se han realizado los espectros hay cambios de color y textura de la muestra.

En los primeros ensayos a energía de 3KeV y 5KeV también pudimos observar un deterioro en el material de forma más clara. Porque en caso de que la muestra no sea buena conductora de la electricidad habrá más posibilidades de que se cargue eléctricamente con el haz de electrones de emisión primaria y veamos un deterioro en la muestra, como podemos ver en las Figuras 30-31-32 y 33. <sup>[2]</sup>

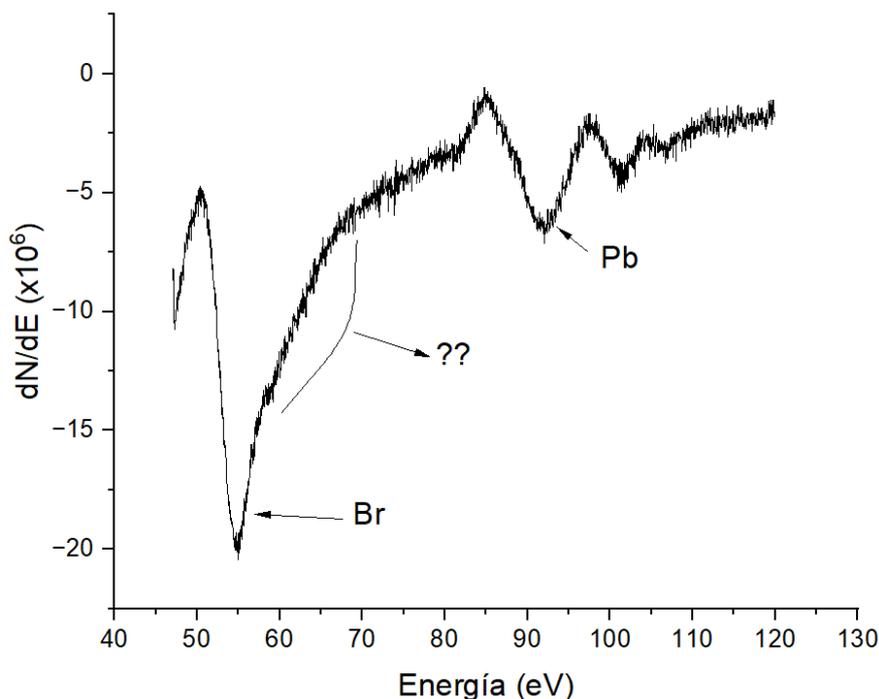


**Figuras 30, 31, 32 y 33.** Secuencia de daños realizados a la muestra de  $\text{PbBr}_2$  en polvo a 3 KeV.

## 7.2.- ANÁLISIS CUANTITATIVO DE LA MUESTRA DE $\text{PbBr}_2$ EVAPORADO.

Los resultados que se ven a continuación se realizaron, evaporando polvo de  $\text{PbBr}_2$  sobre grafito-HOPG descritos anteriormente.

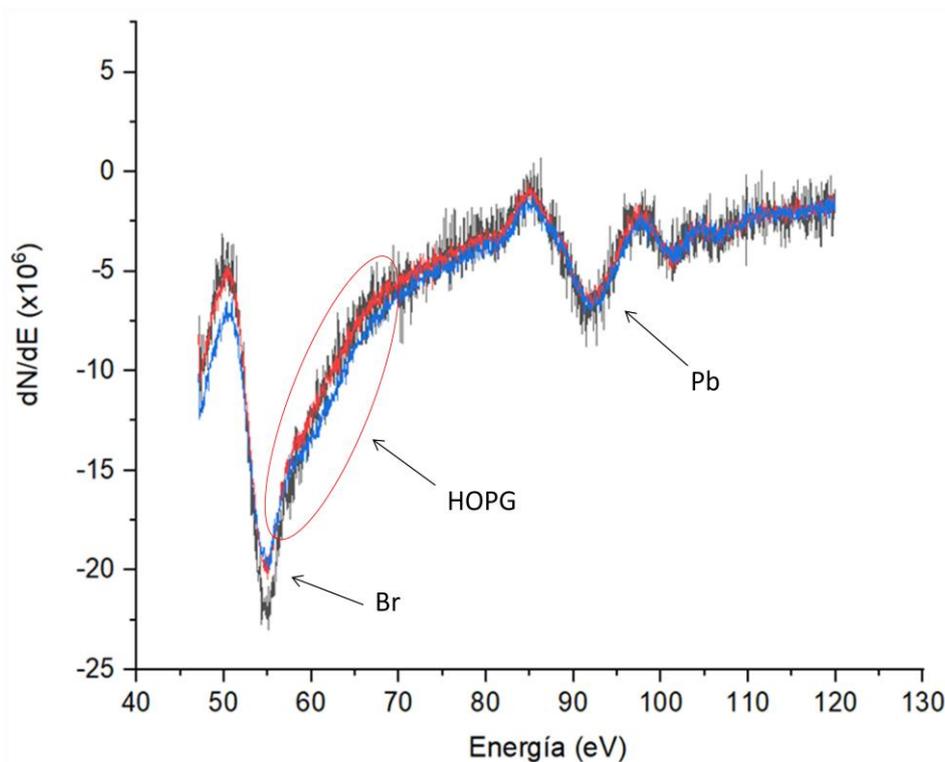
Terminada la evaporación analizamos de nuevo el grafito-HOPG obteniendo la figura 34:



**Figura 34.** Espectro Auger realizado sobre  $\text{PbBr}_2$  evaporado a 1 KeV.

Como vemos, se ven muy marcados los picos característicos del Bromo y del Plomo. Pero también se ve un hombro que no habíamos visto en los espectros del  $\text{PbBr}_2$  en polvo cercano a 60 eV.

Este pico se va apareciendo a medida que analizamos la muestra evaporada como muestra la Figura 35, cuyos espectros son consecutivos y realizados sobre la misma posición.



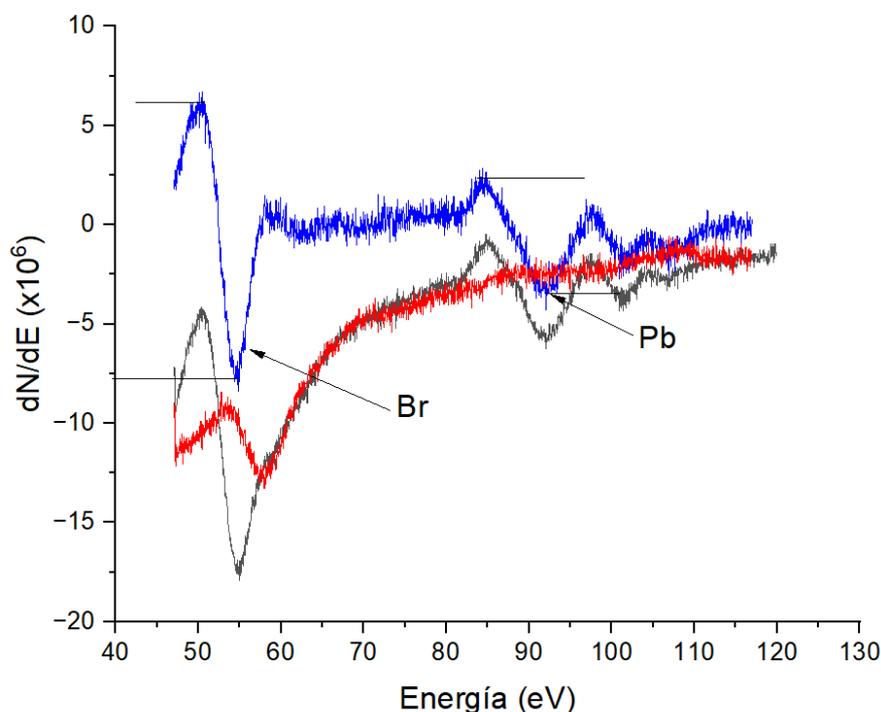
**Figura 35.** Espectros Auger consecutivos de  $\text{PbBr}_2$  evaporado a 1 KeV. Se observa el hombro a 60 eV.

En la Figura 35 podemos ver que el hombro de HOPG va creciendo en intensidad en el tiempo, a la vez que disminuyen los demás picos.

Este hombro entorno a 60 eV como recordamos en la figura 22 procede del HOPG por lo que restaremos la curva de la figura 22 con los espectros que obtengamos del  $\text{PbBr}_2$  evaporado.

En la figura siguiente vemos un ejemplo de la sustracción del fondo de grafito-HOPG en un Espectro Auger de  $\text{PbBr}_2$  realizado tras la evaporación. Previamente a esta sustracción los espectros se han normalizado considerando la altura de los picos elásticos, lo que quiere decir, a la intensidad de los electrones que inciden en la muestra.

Como hemos dicho en el Capítulo 5.3.2 la obtención de datos del espectro diferencial nos permite realizar sustracciones de curvas y medir las alturas de los picos más claramente.



**Figura 36.** Espectro Auger realizado sobre  $\text{PbBr}_2$  evaporado a 1 KeV. Señaladas alturas de los picos para el cálculo de la concentración de Pb en la muestra de  $\text{PbBr}_2$  evaporada. Vemos la sustracción de Espectros Auger de  $\text{PbBr}_2$  evaporado / HOPG (línea negra) y HOPG solo (línea roja). La curva resultante es del  $\text{PbBr}_2$  evaporado (línea azul).

En la figura 36 tenemos el espectro del  $\text{PbBr}_2$  evaporado (en azul) sin la señal de HOPG y como vemos ya no se observa el pico a 60 eV. También observamos con más claridad la señal del Bromo a 55eV y la señal del Plomo a 94 eV.

Analizamos las alturas de estas señales para el cálculo de la concentración de Pb en la muestra evaporada, recordamos que los valores esperados son cercanos al 33.3%.

En la Tabla 4 y con una desviación estándar de  $\pm 1\%$  podemos ver que la concentración se mantiene en valores próximos al 33.3% como esperábamos.

	Tiempo	ALTURA PICO 55 eV (Br)	ALTURA PICO 94 eV (Pb)	Fs pico 55 eV	Fs pico 94 eV	% Pb en muestra de $\text{PbBr}_2$ evaporado
Espectro 1	0	18,24	7,56	0,169	0,1414	33.13
Espectro 2	1:16:00	13,9	5,81	0,169	0,1414	33.31
Espectro 3	3:15:00	9,34	4,2	0,169	0,1414	34.96
Media						33,8%
Desviación estandar						$\pm 1\%$

**Tabla 4.** Tabla resumen de espectros realizados sobre  $\text{PbBr}_2$  evaporado a 1 KeV.

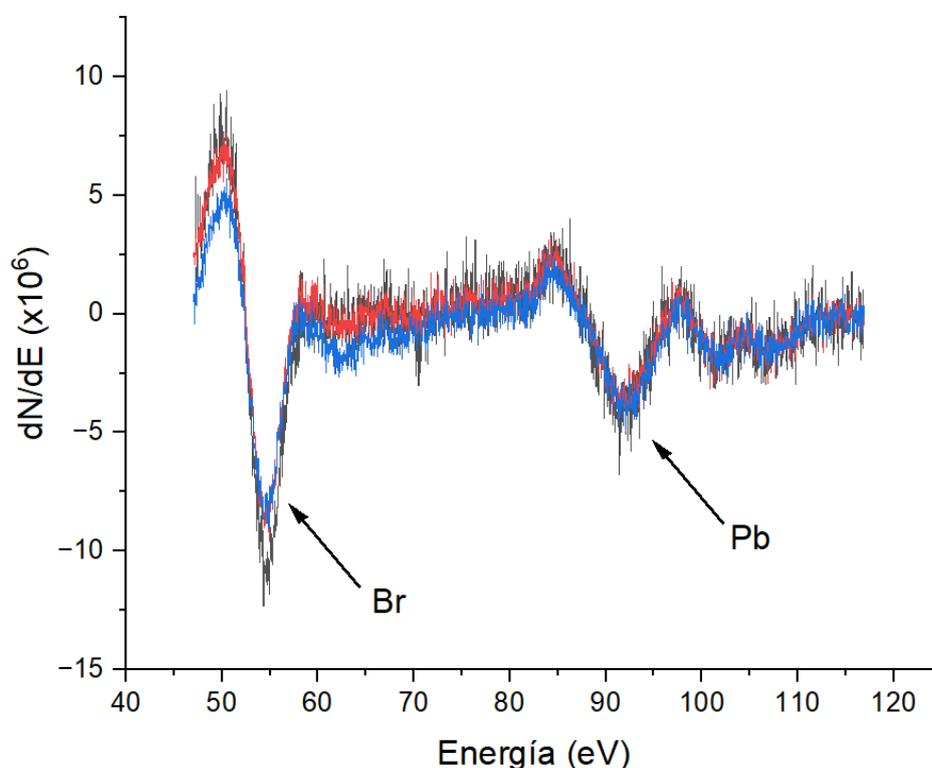
Además, vemos que el crecimiento de monocapas de  $\text{PbBr}_2$  ha sido un éxito, manteniéndose la concentración en valores cercanos a lo estequiométricamente esperado después de más de tres horas de análisis sobre el mismo punto. Ha sido posible debido a la heterointerfaz formada entre el  $\text{PbBr}_2$  y el grafito-HOPG ya que ha ayudado a mejorar la conductividad eléctrica y ha permitido el análisis estable eléctricamente, como vemos en la corriente de la muestra.

A pesar de eso en la tabla 4 y en la figura 37 se observa una disminución progresiva de la intensidad de los picos que no se puede relacionar con una variación de la intensidad del número de electrones que llegan a la muestra, es decir, comparando con la intensidad de los picos elásticos relacionados de cada medida.

Aun así, la composición estequiométrica se mantiene dentro de un posible error sistemático dentro de su estimación en valores comparables a lo esperado para el  $\text{PbBr}_2$  evaporado y comparables con los medidos en el polvo.

En este momento no podemos asegurar con precisión lo que le ocurre a la capa depositada. Se podría especular con que el material sufra una desorción, pero en ese caso debería evaporar tanto el Plomo como el Bromo.

Otra posible hipótesis es que el  $\text{PbBr}_2$  pase de ser una capa de dos dimensiones a la formación de islas en tres dimensiones. Esto explicaría también porqué la señal AES del carbono a 60 eV va progresivamente aumentando con el tiempo de medida (figura 35).



**Figura 37.** Comparación de espectros realizados sobre  $\text{PbBr}_2$  evaporado a 1 KeV. Consecutivos y en la misma posición.

## 8.- CONCLUSIONES

Las conclusiones de este proyecto son las siguientes:

En primer lugar hemos podido confirmar la composición química del  $\text{PbBr}_2$  en polvo y del compuesto de  $\text{PbBr}_2$  evaporado.

Por consiguiente hemos confirmado que la técnica de evaporación del compuesto de  $\text{PbBr}_2$  en polvo sobre grafito-HOPG es efectiva y a pesar de los problemas de degradación de la muestra en polvo a la hora de analizarla, sobre el sustrato de grafito-HOPG no hemos tenido tanto problema a pesar de que los ensayos fueron mucho más duraderos.

Segundo, la imposibilidad de realizar ensayos repetitivos o más lentos sobre una misma posición a energías de 3KeV o 5KeV como decimos en el Capítulo 6. Nos ha impedido utilizar los valores tabulados para la sensibilidad relativa de los elementos. Teniendo que trabajar a valores más bajos de energía tuvimos que identificar una regla y usar un método el cual nos permitió obtener el factor de sensibilidad de los picos que íbamos a analizar a 1 KeV desde las tablas de 3 KeV y 5KeV.

Sin embargo, cabe subrayar que se requieren una mayor cantidad de ensayos para seguir afinando los resultados obtenidos debido a la dificultad de analizar esos picos de tan baja energía.

Esto puede explicar las ligeras diferencias que tenemos con la media real del 33.3%.

Por último, aunque hayamos podido analizar la versión de  $\text{PbBr}_2$  evaporada más tiempo, también hemos observado una disminución en la intensidad de la señal a lo largo de las mediciones como hemos visto en la figura 37. Esto nos hace pensar que el análisis sigue provocando un deterioro en la muestra y cada vez tenemos un cambio en el espesor de monocapas evaporadas sobre el grafito-HOPG, la figura 35 puede confirmar esta conclusión observándose un leve crecimiento del hombro de HOPG en el tiempo mientras que las intensidades de los picos del plomo y bromo disminuyen.



## **9.- OBSERVACIONES Y PROPUESTAS PARA LA CONTINUACIÓN DEL PROYECTO**

Para continuar con la técnica de evaporación, resultaría interesante controlar la evaporación y conocer la cantidad de monocapas formadas en un periodo de tiempo.

Y tras realizar los análisis, poder determinar el grado de degradación que sufre la muestra.

Con la finalidad de mejorar los ensayos se podrían realizar estudios de cómo solventar esa degradación.

También sería interesante continuar con evaporaciones sobre sustratos que no sean inertes como el Au (111) y comparar la degradación producida en este material.

## 10.- BIBLIOGRAFÍA:

[1] Ertl, G.; Küppers J; Küppers J; Ertl, G. Low Energy Electrons and Surface Chemistry, 2nd completely rev.; VCH: Weinheim, Alemania, 1985

[2] Briggs, D.; Briggs, D.; Seah, M. P.; Seah, M. P. Practical Surface Analysis, 2<sup>a</sup> ed.; John Wiley & Sons: Chichester, West Sussex, etc., 1990; Vol. V. 1 /.

[3] Baer, D. R. Improving Surface-Analysis Methods for Characterization of Advanced Materials by Development of Standards, Reference Data, and Interlaboratory Comparisons. Surface and Interface Analysis 2007, 39 (4), 283–293 DOI: 10.1002/sia.2508.

[4] Hofmann, S. Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science : A User-Oriented Guide; Springer Series in Surface Sciences, 49; Springer: Berlin, 2013. [4.01] pág. 67.

[6] [http://www.uhv.es/sites/milka/doc/poster\\_uhv\\_camaras\\_vacio\\_1.pdf](http://www.uhv.es/sites/milka/doc/poster_uhv_camaras_vacio_1.pdf)

[5] McGuire, G. E. Auger Electron Spectroscopy Reference Manual: A Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data; Springer US: Boston, MA, 1979.

[7] Yoshimura, N. Vacuum Technology : Practice for Scientific Instruments; Springer: Berlin, 2008. [7.01] pág. 35.

[8] <http://electronvoltio.com/>

[9] <https://spark.iop.org/electron-guns>

[10] HANDBOOK OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data SECOND EDITION By Lawrence E. Davis Noel C. MacDonald Paul W. Palmberg Gerald E. Riach Roland E. Weber Published by Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation 6509 Flying Cloud Drive Eden Prairie. Minnesota 55343

[11] Transmission EELS Attachment for SEM, Tao Luo and Anjam Khursheed, IEEE TRANSACTIONS ON DEVICE AND MATERIALS RELIABILITY, VOL. 6, NO. 2, (2006) 182.

[12] <https://www.leybold.com/en/knowledge/vacuum-fundamentals/vacuum-generation/how-does-a-turbomolecular-pump-work>

[13] <https://www.leybold.com/en/knowledge/vacuum-fundamentals/vacuum-generation/pump-typeshow-do-ion-pumps-work>

[14] [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pompe\\_pneumatique\\_membrane\\_tapflo.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pompe_pneumatique_membrane_tapflo.png)

---

Yuanbo Zhang; Angel Rubio; Guy Le Lay. Emergent Elemental Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. Journal of Physics D: Applied Physics 2017, 50 (5) DOI: 10.1088/1361-6463/aa4e8b.

Practical Materials Characterization; Sardela, M., Ed.; Springer: New York, NY, 2014.

Czanderna, A. W.; Hercules, D. M. Ion Spectroscopies for Surface Analysis; Methods of Surface Characterization, 2; Springer US: Boston, MA, 1991.

[http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/111/htm/sec\\_16.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/111/htm/sec_16.htm)

<https://www.mbe-komponenten.de/products/mbe-components/effusion-cells/wez.php>

<https://cfm.ehu.es/atomic-spectroscopy/>

---