

ESTUDO XPS/AES DE SISTEMAS Au/Nb/Si

A.C.Peterlevitz, W.A.Picolo, L.Doi e V.Baranauskas

Dept. de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica

Faculdade de Engenharia Elétrica - FEE

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

13081-970 - Campinas - SP - BRASIL

RESUMO:

Amostras de Au/Nb depositadas sobre substratos de Si foram submetidas a tratamentos térmicos entre 300-800°C e analisadas pelas Espectroscopias de Fotoelétrons de Raio-X e de Elétrons Auger. Observou-se com a erosão iônica (sputtering) progressiva das amostras que a estrutura de camadas do filme manteve-se inalterada após os tratamentos em 300°C e 500°C, mas não após 800°C. O recozimento a temperatura mais elevada levou a formação de fases cristalográficas distintas, uma rica em Au e outra não, conforme mostrou a análise Auger de cada fase. Para temperaturas médias o Au constitui uma excelente camada protetora contra a oxidação do Nb. Este oxidou somente com a ruptura da camada de Au no tratamento a 800°C. A interface filme/substrato manteve-se bem definida em todas as amostras.

1. INTRODUÇÃO

O nióbio é um elemento reconhecido principalmente por suas propriedades de supercondutividade. O estudo de filmes de nióbio deve-se sobretudo às potencialidades de aplicações tecnológicas, como em cavidades supercondutoras de RF, junções de tunelamento Josephson, interconexões para circuitos integrados, dielétricos, trilhas condutoras e supercondutoras, magnetômetros, etc.[1-3]. Entretanto, as aplicações do Nb em supercondutividade tem o problema da oxidação deste elemento: quando exposto ao ar o Nb forma principalmente o composto NbO, que é um dielétrico com banda proibida de energia de 3.5 eV [4]. O óxido isolante, por induzir imperfeições no corpo do material, degrada suas propriedades supercondutoras.

O presente trabalho trata de um processo tentativo para preservar da oxidação a camada de nióbio do sistema Nb/Si, pela deposição de uma camada de ouro em sua superfície, formando um sanduíche de camadas de Au/Nb/Si. Após estas amostras terem sido submetidas a tratamentos térmicos diversos investigou-se parâmetros como a estrutura do filme e composição em função da profundidade e oxidação.

A análise das amostras se fez pela Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS), acompanhada de erosão iônica, e Espectroscopia de Elétrons Auger (AES).

2. PARTE EXPERIMENTAL

As amostras foram preparadas pela deposição de nióbio sobre um substrato de silício pelo processo de sputtering DC. Sobre este sistema depositou-se por evaporação térmica, depois de 30 dias, um filme de ouro. As espessuras das camadas de Nb e de Au depositado foram, respectivamente, de aproximadamente 500 e 300 nm.

As amostras usadas nos diferentes tratamentos térmicos foram obtidas pelo corte de uma única amostra, maior, em várias outras de dimensões menores, de 8x8 mm cada. Cada uma destas amostras foi submetida a um tratamento térmico diferente: com aquecimento a cerca de 300, 500 e 800°C, durante tempo mínimo de 15 min. e máximo de 45 min.

A caracterização das amostras após o tratamento térmico se fez pelas técnicas XPS e AES com o equipamento da Physical Electronics, modelo 5500 Multi-Technique, que é um sistema conjugado XPS/SAM, composto por um analisador de energia eletrônica do tipo Capacitor Esférico, detector de multicanais e Raio-X monocromatizado. A pressão de base foi de 10^{-10} Torr.

Nas análises por AES foi utilizado feixe eletrônico primário acelerado a 10 KV e corrente eletrônica de 10 μ A. A área transversal abrangida pelo feixe de elétrons foi de aproximadamente 100 nm de diâmetro, permitindo analisar grãos pequenos. Os filmes das amostras foram progressivamente removidos por erosão iônica, ou "sputtering", usando-se íons de Ar de 2 KV. Intercalada à erosão procedeu-se a caracterização periódica das amostras por meio da técnica XPS, até a remoção total do filme.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 mostra o perfil de composições em função da profundidade obtido pela técnica XPS. Os resultados da análise indicam que o filme aquecido a 500°C durante 15 min consiste nitidamente de camadas superpostas: na superfície, Au; no meio, principalmente Nb e O; e na camada inferior o substrato de Si. Comportamento semelhante foi observado nas amostras aquecidas a 300°C, bem como na amostra não submetida a tratamento térmico. A figura 2 apresenta os espectros XPS das linhas Nb3d da amostra tratada a 500°C, em função do tempo de erosão iônica.

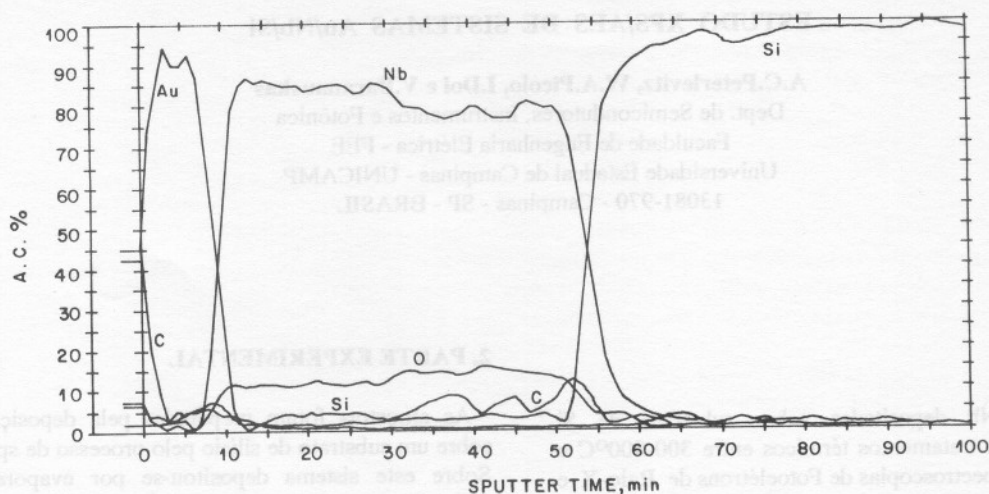


Fig. 1 Perfil de composições em função da profundidade da amostra aquecida a 500°C durante 15 min, mostrando as camadas superpostas do filme.

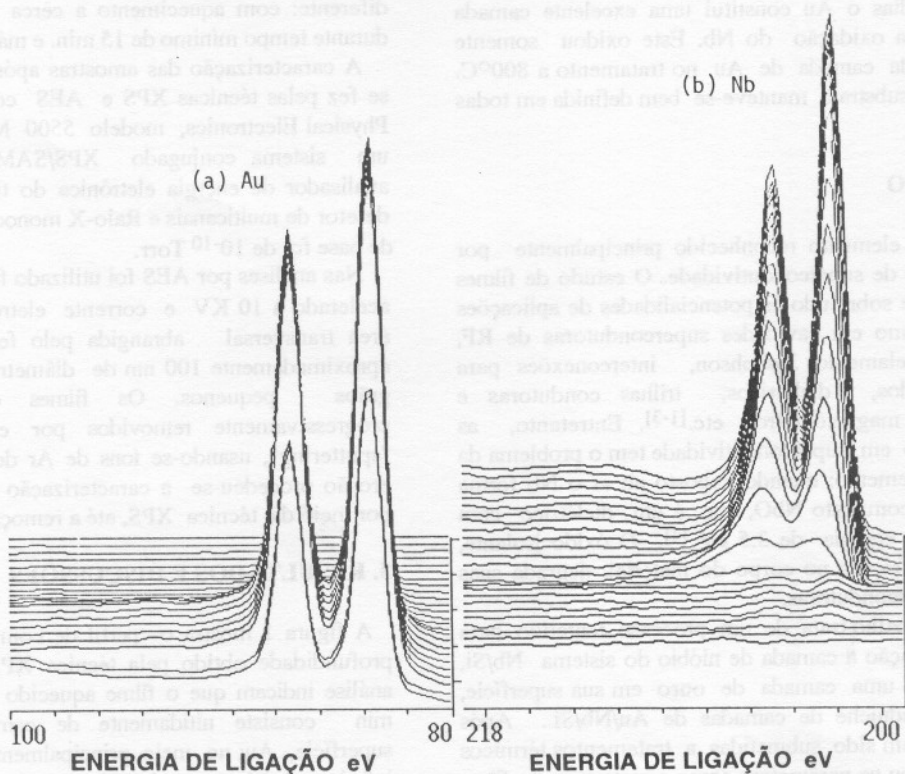


Fig. 2 (a) Espectros das linhas do Au e (b) do Nb da amostra cujo perfil é apresentado na Fig. 1. As energias de ligação das linhas do Nb evidenciam a não oxidação do Nb devido à proteção da camada de Au

Como se observa nesta figura, as linhas devidas ao nióbio são observadas apenas após determinado tempo de erosão iônica, ou seja, quando a camada de Au que o cobria tornara-se fina o suficiente (da ordem do caminho livre médio eletrônico) ao ponto de permitir a passagem dos elétrons emitidos pelo Nb, em quantidade para formar linha espectral. Observando-se a sequência dos espectros nota-se que as linhas do Nb tornam-se intensas, sendo que a energia de ligação da linha Nb3d é igual a aproximadamente 202.2 eV, correspondente ao nióbio metálico, portanto indicando não estar a camada de nióbio oxidada [5]. Nota-se, entretanto, que quando as linhas Nb3d começam a ser observadas, apresentam um deslocamento, na energia de ligação, para valores maiores, e são mais largas. Isto mostra que havia algum óxido na região superficial da camada de Nb. Na amostra tratada a 300°C durante 15 min fez-se uma remoção parcial do filme de uma área arbitrária da amostra e depois analisou-se pela técnica de Espectroscopia de Elétrons Auger a área onde se fez a remoção bem como a área onde não se fez. Nesta última detetou-se ouro enquanto que na região onde parte da camada do filme fora removida observou-se sinais intensos devidos ao oxigênio e nióbio. Esta observação evidencia que a camada de Au atuou eficientemente como barreira física contra a oxidação.

Estas experiências revelaram, portanto, que as amostras submetidas a tratamentos térmicos de até 500°C durante 15 min. mantiveram os filmes constituídos por camadas como tinham sido originalmente depositadas. Nestes filmes não se observou difusão significativa de oxigênio através da camada de ouro para dentro da amostra.

O tratamento térmico à temperatura mais elevada causou alterações na estrutura do filme. A amostra aquecida a 800°C apresentou um perfil de composições do filme (figura 3) que não corresponde mais a uma estrutura de camadas distintas. A micrografia apresentada na figura 4, referente a esta amostra, evidencia nitidamente a formação de diferentes fases cristalográficas. A análise Auger efetuada em cada uma destas fases revelou a existência de uma fase rica em Au e a outra não.

A ruptura da camada uniforme do filme de Au favoreceu neste caso a oxidação do Nb, o que pôde ser verificado pelos valores da energia de ligação das linhas espectrais 3d devidas ao Nb, bem como na figura 3 pelo sinal devido ao oxigênio.

4. CONCLUSÃO

Pelo procedimento da erosão iônica e análises por XPS e AES verificou-se que as amostras com estrutura de camadas (Au/Nb/Si) mantiveram-se inalteradas mesmo após tratamento térmico a 500°C. Até esta temperatura não houve a formação de fases cristalográficas diferentes, ligas, etc.. O filme de Au manteve-se uniforme sobre a superfície sem a ocorrência de difusão significativa de oxigênio através da camada de Au para dentro das amostras, assim como não houve difusão do Au nem do Nb para o interior do Si. O tratamento térmico a 800°C levou formação de fases cristalográficas distintas, uma rica em Au e a outra não, causando a oxidação do Nb. Os resultados observados mostram, portanto, que a camada de Au atuou eficientemente

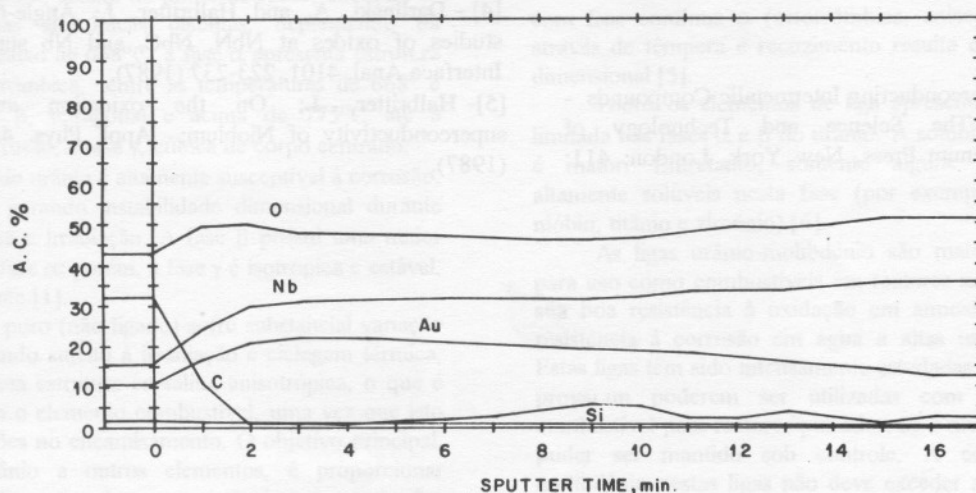


Fig. 3 Perfil de composições em função da profundidade da amostra aquecida a 800°C, mostrando que a esta temperatura o filme sobre o substrato não se apresenta em camadas.

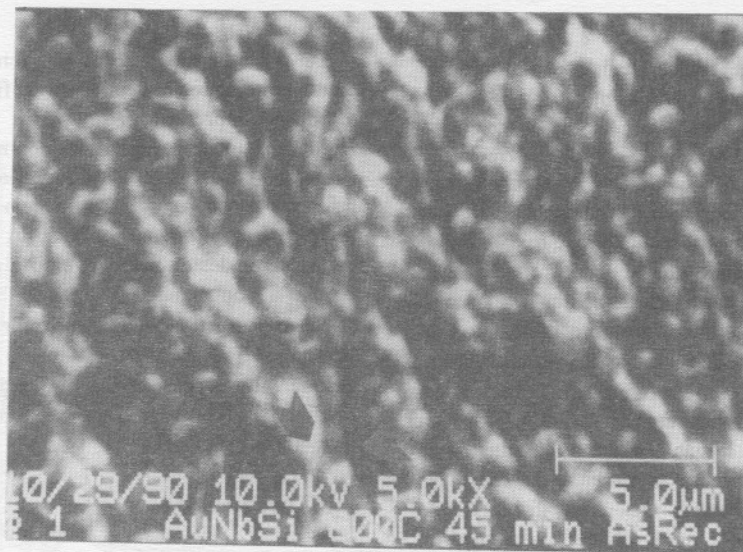


Fig. 4 Microfotografia da amostra tratada a 800°C. A análise Auger nas regiões 1 e 2 indicadas pelas setas revelou uma fase rica em Au e outra não.

como proteção antioxidante até cerca de 500°C. Em nenhuma amostra se observou a ocorrência de difusão significativa do Si do substrato para o filme.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, Perkin-Elmer Co. e a FAEP/UNICAMP pelo apoio financeiro à execução deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

[1] - Hein, R.A.; "Superconducting Intermetallic Compounds - The A15 Story", The Science and Technology of Superconductivity, Plenum Press, New York, London; 411: 333-372 (1973).

[2] - Schooley, J.F.; "Enhancement Effects", Proceedings of Summer Course at Georgetown University in "The Science and Technology of Superconductivity"; Plenum Press, New York, London; 41,21: 405-428 (1973).

[3] - Golovashkin et alii; "High T Superconducting Thin-Film Weak Links: Josephson Effect and Macroscopic Quantum Interference at 4 K and 77 K" em "Progress in High Temperature Superconductivity"; Larkin, 4111: 300-308 (1989).

[4] - Darlinski, A. and Halbritter, J.; Angle-resolved XPS studies of oxides at NbN, NbC, and Nb surfaces; Surf. Interface Anal. 4101, 223-237 (1987).

[5] - Halbritter, J.; On the oxidation and on the superconductivity of Niobium; Appl. Phys. 4A 431, 1-28 (1987).