

Ciência de Superfícies: Aplicações na Cristalografia de Filmes Ultra-Finos

Pedro Augusto de Paula Nascente

Departamento de Física Aplicada
Instituto de Física "Gleb Wataghin"
Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6165
13081 Campinas - SP

Resumo

Este artigo descreve sucintamente algumas técnicas baseadas na difração de elétrons, as quais são sensíveis à estrutura de superfícies e interfaces. São apresentados alguns exemplos recentes da caracterização cristalográfica de filmes metálicos ultra-finos depositados em substratos de metais monocristalinos.

1 Introdução

A compreensão das propriedades físicas e químicas das superfícies e interfaces de filmes ultra-finos de metais crescidos em substratos metálicos monocristalinos é de grande interesse científico e tecnológico, principalmente em catálise heterogênea e novos materiais (filmes magneto-óticos, passivantes, estruturais, etc). A determinação estrutural em escala atômica é um dos aspectos mais importantes para fabricar-se superfícies bimetalicas com propriedades reativas desejáveis [1,2].

A difração de elétrons de baixa energia ("low-energy electron diffraction" - LEED) [3-5] pode determinar precisamente a localização

atômica tanto da sobrecamada quanto da superfície do substrato e produz a maior parte das informações sobre a estrutura superficial comparando dados experimentais com cálculos teóricos [5-7]. Entretanto, a sensibilidade estrutural de LEED diminui rapidamente em função da profundidade abaixo da superfície [2]. A difração de elétrons de Auger ("Auger electron diffraction" - AED) e a difração de fotoelétrons excitados por raio-X ("X-ray photoelectron diffraction" - XPD) permitem a identificação elemental e possuem profundidade de escape da ordem de várias dezenas de Å quando alta energia cinética for empregada [8], sendo assim adequadas para investigar filmes epitaxiais de multicamadas [2].

2 Métodos Experimentais

Ultra-alto vácuo ("ultra-high vacuum" - UHV) é necessário para obter-se uma superfície que esteja livre de gases adsorvidos. Uma única câmara de UHV pode incorporar várias técnicas complementares para estudos de Ciência de Superfícies. Câmaras convencionais de UHV atingem rotineiramente pressões

de 10^{-10} Torr ou menos, permitindo a preparação de superfícies bimetálicas monocristalinas bem caracterizadas.

A espectroscopia de elétrons de Auger ("Auger electron spectroscopy" - AES) e a espectroscopia de elétrons excitados por raio-X ("X-ray photoelectron spectroscopy" - XPS) são, de longe, as técnicas analíticas de superfície mais empregadas [9-11]. Em AES, um elétron é ejetado de uma camada interna de um átomo por elétrons incidentes (raios-X também podem ser usados, como no caso de XAES) e o buraco resultante é então preenchido por um elétron mais externo junto com liberação de energia. O excesso de energia pode ser transferido a outro elétron, que pode escapar da superfície da amostra com uma energia cinética característica do átomo emissor [9-11].

Em XPS, um feixe de fótons monoenergéticos incide sobre uma amostra e causa a fotoemissão de elétrons dos níveis de caroço. Os elétrons são detectados em função da energia ($\sim 100-1000$ eV), permitindo a identificação de uma espécie elemental particular na superfície da amostra. As variações nas energias dos níveis de caroço informam sobre o estado químico de um elemento [9-11].

Em LEED, elétrons de energia e direção de propagação bem definidas difratam de um cristal. Os elétrons são espalhados essencialmente pelos caroços atômicos individuais da superfície e produzem, devido à natureza quântica dos elétrons, interferências de onda que dependem fortemente das posições atômicas relativas da superfície investigada [3,5,12]. O experimento de LEED é feito do seguinte modo: um feixe de elétrons monoenergéticos, com resolução em torno de 0,2 eV no intervalo de 10 a 500 eV, incide sobre um monocristal. Aproximadamente de 1 a 5 % dos elétrons que chegam são espalhados elasticamente e esta fração é acelerada em direção a uma tela fluorescente. Se a superfície do cristal estiver bem ordenada, o padrão de difração

constituído por manchas brilhantes e bem definidas será exposto na tela. A nitidez e intensidade das manchas estão relacionadas ao grau de ordenamento na superfície. A gravação em video-teipe ou em disco-rígido das imagens obtidas por etapas para energias até ~ 300 eV é usada na análise de intensidade versus voltagem (I-V) para comparação aos cálculos cristalográficos de LEED [5].

Em XPD, as medidas das intensidades dos níveis de caroço, excitados por raio-X, podem ser efetuadas em função da emissão ou da energia do fóton [8,13]. No primeiro caso, um manipulador de amostra que possua movimentos giratórios é necessário para permitir medidas azimutais e/ou polares da amostra [8]. No segundo caso, uma fonte de luz síncrotron com energia variando de ~ 50 eV a poucos keV é empregada [14]. Informações a respeito das posições atômicas são obtidas por XPD devido aos efeitos de interferência fotoelétrica [13].

Em AED, a dependência angular dos elétrons de Auger com energia relativamente alta (500-1000 eV) é medida [15,16], da mesma forma que o primeiro caso mencionado no parágrafo anterior para XPD. Também como em XPD, AED é sensível ao elemento químico, permitindo a investigação do ambiente estrutural de diferentes espécies atômicas em sobrecamadas constituídas por vários componentes [16].

A focalização frontal ("forward focussing") de elétrons (tanto fotoelétrons como elétrons de Auger) permite a determinação direta da estrutura das últimas camadas atômicas em superfícies e interfaces [17-21]. Os núcleos atômicos agem como lentes eletrostáticas convergentes sobre os elétrons passantes [18]. Assim, os elétrons emitidos de um sítio atômico em um sólido são focalizados frontalmente por qualquer átomo próximo na direção do emissor ao átomo próximo [18,21]. Uma varredura angular resolvida desta emissão produz um pico nessa direção [17,19,20]. A informação assim obtida é muito útil para [22]: (1) determinar

se uma monocamada depositada está aplanada sobre a superfície, aglomera-se em "clusters" ou se difunde no substrato; (2) examinar a estrutura que se encontra imediatamente abaixo de uma superfície (observar, por exemplo, contração ou expansão dos espaçamentos entre as camadas); (3) distinguir entre as várias possibilidades da estrutura cristalina de um filme epitaxial com certa simetria superficial (fcc, bcc, hcp, etc); (4) investigar as variações estruturais que ocorrem na superfície perante exposição a gases. Apesar da focalização frontal ser muito útil para determinar as direções de ligações, ela não é, em geral, sensível às distâncias de ligações [2].

3 Crescimento de Filmes Ultra-Finos

A evaporação de um metal sobre a superfície monocristalina de um segundo metal é o método mais usado para fabricar-se filmes metálicos ultra-finos [1]. A superfície do substrato precisa ser plana, sem arranhões e sem danos, com vários milímetros quadrados, e estar orientada na direção cristalográfica desejada. A superfície de uma amostra está geralmente coberta por uma camada de depósito carbonado quando é colocada na câmara de UHV, ou então impurezas do volume podem difundir para a superfície depois do aquecimento e lá ficarem segregadas. Tratamentos químicos podem ser usados aquecendo-se a amostra a uma pressão parcial de oxigênio ou hidrogênio, de forma que uma taxa significativa de reações tipo sólido-gás ocorra sem danificar a amostra. Bombardeamento ("sputtering") da superfície com íons de gases inertes (argônio é o mais usado) e recozimento ("annealing") são feitos alternadamente até que a superfície monocristalina fique limpa e bem ordenada [23]. Tanto AES como XPS podem ser usadas para verificar-se o estado de limpeza

da superfície, enquanto que LEED pode ser empregada para verificar-se a cristalinidade da superfície.

O modo de crescimento de um filme ultra-fino vai depender (a) da interação entre o metal adsorvido e o substrato [1] e (b) das diferenças estruturas entre o filme e o substrato monocristalino [24]. Podem ser distinguidos basicamente três mecanismos de crescimento [1,25]: (1) o crescimento camada-por-camada ideal, ou tipo Frank-van der Merwe (FM); (2) o crescimento tipo Stanski-Krastanov (SK), por meio do qual ilhas cristalinas tridimensionais do metal adsorvido começam a aglomerar-se após a formação de uma ou poucas monocamadas lisas; (3) o crescimento tipo Volmer-Weber (VW), por meio do qual ilhas tridimensionais do metal adsorvido são formadas antes mesmo que uma monocamada esteja completada. Para evitar-se a formação de compostos de superfície, deve-se usar metais imiscíveis ou então manter a temperatura do substrato suficientemente baixa para prevenir qualquer inserção do metal depositado abaixo da superfície do substrato [1].

4 Interfaces Metal/Metal

4.1 Au/Ag(111)

O sistema Ag-Au foi incluído aqui como exemplo devido à sua simplicidade: é um sistema fácil de trabalhar-se experimentalmente, os parâmetros de rede são quase iguais e o crescimento do filme é perfeitamente epitaxial [26]. A superfície de Ag(111) fica atômica-mente plana (distância média entre os degraus = $1-2 \times 10^{-7}$ m) após o tratamento de limpeza (bombardeamento seguido de recozimento). Ouro evaporado sobre este substrato cresce camada-por-camada via nucleação bidimensional, difusão e coalescência das ilhas bidimensionais, a temperaturas acima de 150°C

[26]. A temperaturas abaixo de 150°C, a microscopia de elétrons de transmissão ("transmission electron microscopy" - TEM) revelou que ilhas bidimensionais são formadas no topo de outras ilhas que estão abaixo, antes mesmo que estas últimas possam coalescer, resultando na formação de morros com degrais atômicos.

4.2 Cu/Ni(100)

Chambers et al. [2,16,27] fizeram a primeira determinação experimental, por meio de AED, da distorção tetragonal de sobrecamadas de cobre crescidas em Ni(100). As constantes de rede de Cu e Ni são 3,61 e 3,52 Å, respectivamente. Assim, para crescer epitaxialmente o cobre precisa sofrer compressão no plano da interface, o que resultaria em um deslocamento positivo de $\sim 1-2''$ para o pico de focalização frontal de Cu $L_3M_{4.5}M_{4.5}$ em $\theta \sim 45''$ no plano azimutal (010). A figura 1 mostra as distribuições angulares para o sistema Cu/Ni(100) em função da cobertura. De fato, observa-se um deslocamento positivo $\Delta\theta = 1,3''$ na posição do pico de focalização frontal de Cu $L_3M_{4.5}M_{4.5}$ (916 eV) para coberturas até ~ 14 Å (equivalente a $\sim 7,6$ camadas). O decréscimo monotônico de $\Delta\theta$ acima desta cobertura indica que a sobrecamada começa a relaxar [2,16,27].

A constante de rede perpendicular à interface, c , pode ser determinada através da comparação das distribuições angulares medidas com aquelas calculadas por meio da teoria de monoespalhamento [19]. A parte de baixo da figura 1 mostra os resultados para coberturas de 6 Å e 10 Å, com $c = 3,80$ Å e 3,71 Å, respectivamente [16,27].

4.3 Cu/Pd(100) e Pd/Cu(100)

A deposição em UHV de cobre em Pd(100) forma uma nova fase cristalina de Cu com estrutura tetragonal de corpo centrado ("body-

centered-tetragonal" - bct) bem ordenada até ~ 10 camadas [28]. Análise por LEED revelou que os parâmetros de rede de um filme com 6 camadas são $a = 2,75$ Å e $c = 3,24$ Å, com pequena relaxação das camadas superficiais [28]. Por outro lado, a deposição de átomos de Pd sobre Cu(100) à temperatura ambiente produziu uma liga superficial ordenada com mistura de 50 % - 50 % de átomos de Pd e Cu [29]. LEED mostrou que a fase superficial Cu(100)-c(2X2)-Pd é quase planar na última camada, com os átomos de Pd localizados externamente (0,02 Å) em relação aos átomos de Cu, e que a distância entre os átomos superficiais de Cu e a segunda camada (100 % Cu) é igual ao espaçamento de volume (1,87 Å) [29,30].

4.4 Mn/Ag(100) e Mn/Cu(100)

Os filmes epitaxiais de materiais magnéticos depositados sobre substratos não-magnéticos são importantes devido à possibilidade de modificar-se as propriedades magnéticas do material pela imposição de estruturas artificiais [2]. Mn elemental tem volume atômico mediano entre Cu e Ag, assim a estrutura esperada de um filme de Mn crescido epitaxialmente sobre Ag e Cu seria tetragonalmente distorcida. Egelhoff et al. [31], usando a focalização frontal de XPD e AED, recentemente demonstraram que filmes de Mn crescidos sobre Cu(100) expandem-se, enquanto que sobre Ag(100) eles contraem-se. A figura 2 mostra sensíveis deslocamentos no pico que estaria em $\theta = 45''$ para uma estrutura fcc como a de volume. Na parte de cima desta figura, os picos fotoelétricos Mn $2p_{3/2}$ (612 eV) para várias espessuras de Mn sobre Ag(100) em $\theta = 48''$ e $51''$ indicam que o filme epitaxial de Mn está contraído verticalmente. Na parte de baixo desta mesma figura, os picos em $\theta = 34-40''$ indicam que o filme epitaxial de Mn está expandido verticalmente sobre o substrato de Cu(100).

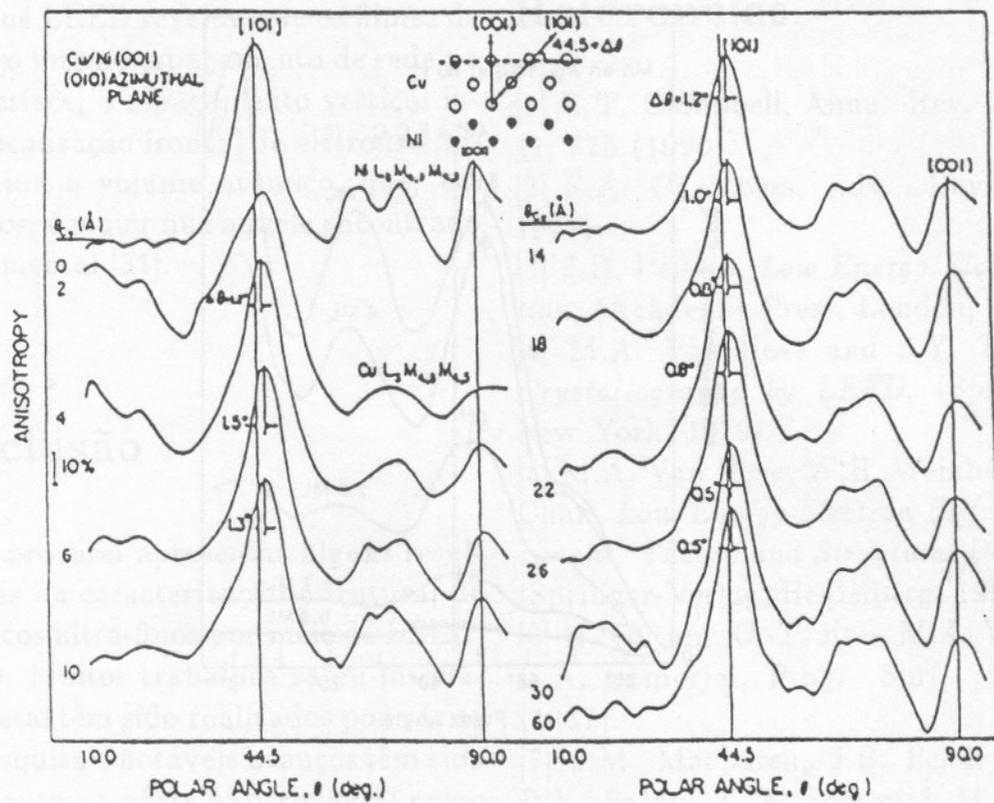


Figura 1: emissão de Auger Cu LMM de camadas de cobre sobre Ni(100).

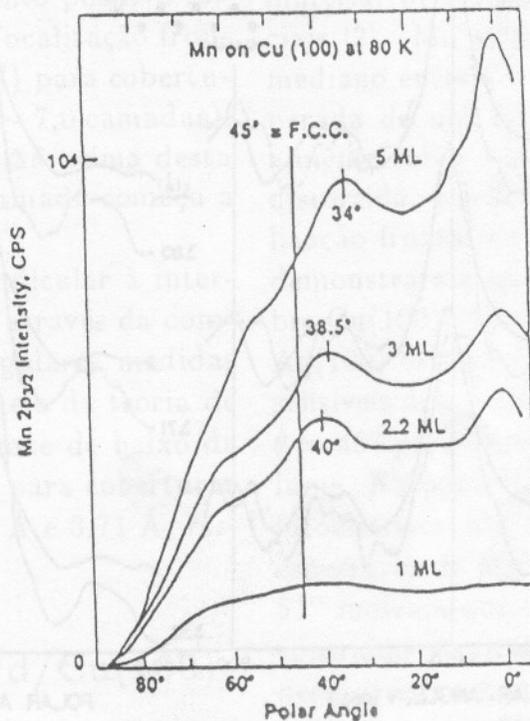
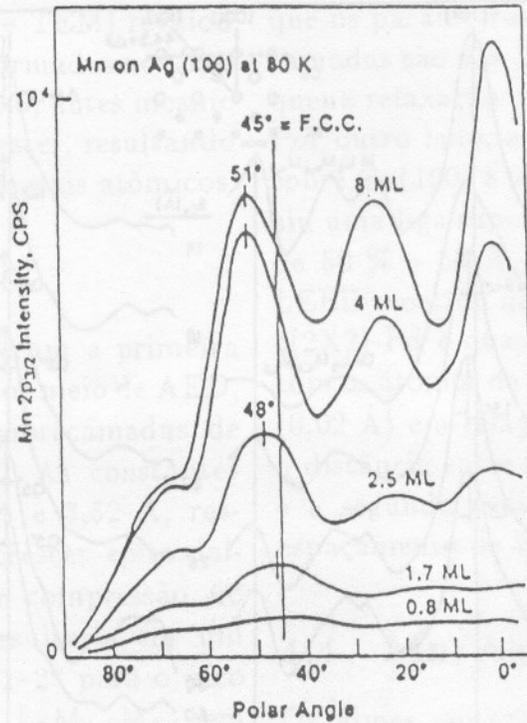


Figura 2: fotoemissão Mn $2p_{3/2}$ de camadas de Mn sobre Ag(100) (em cima) e Cu(100) (em baixo).

Uma vez que LEED revelou que os filmes de Mn possuem o mesmo espaçamento de rede no plano da interface, o espaçamento vertical inferido pela focalização frontal de elétrons emitidos determina o volume atômico, que, em ambos os casos, é maior que aquele encontrado em α -Mn elemental [31].

5 Conclusão

Neste artigo procurei apresentar alguns resultados recentes da caracterização estrutural de filmes metálicos ultra-finos por meio de LEED, AED e XPD. Muitos trabalhos sobre interfaces metal/metal têm sido realizados por vários grupos de pesquisa e notáveis avanços têm sido observados tanto na parte experimental como no modelamento teórico. Pode-se esperar que a crescente compreensão das propriedades de superfícies e interfaces bimetálicas levará a um grande desenvolvimento de suas aplicações em um futuro próximo.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Dr. Michel A. Van Hove (Lawrence Berkeley Laboratory, University of California), de quem muito aprendi sobre este assunto. Agradeço também ao Prof. Ross A. Douglas, por ter sugerido-me este tema e indicado-me como palestrante no XII CBRAVIC. Gostaria de manifestar meu reconhecimento aos membros do Grupo de Física de Superfícies da Unicamp, professores George G. Kleiman, Ross A. Douglas, Richard Landers e Sandra G.C. de Castro. Contei com suporte financeiro do Fundo de Apoio ao Ensino e a Pesquisa (FAEP) da Unicamp.

Referências

- [1] C.T. Campbell, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 775 (1990).
- [2] S.A. Chambers, *Adv. Phys.* (in press, 1991).
- [3] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, (Academic Press, London, 1974).
- [4] M.A. Van Hove and S.Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED*, (Springer-Verlag, New York, 1979).
- [5] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg and C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction: Experiment, Theory and Structural Determination*, (Springer-Verlag, Heidelberg, 1986).
- [6] H. Ohtani, C.-T. Kao, M.A. Van Hove and G.A. Somorjai, *Prog. Surf. Sci.* **23**, 155 (1987).
- [7] J.M. MacLaren, J.B. Pendry, P.J. Rous, D.K. Saldin, G.A. Somorjai, M.A. Van Hove and D.D. Vvedenski, *Surface Crystallographic Information Service: A Handbook of Surface Structures*, (Reidel, Dordrecht, 1987).
- [8] C.S. Fadley, *Phys. Scripta T* **17**, 39 (1987).
- [9] D. Briggs and M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, (Wiley, New York, 1983).
- [10] G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electron and Surface Chemistry*, (VCH, Weinheim, 1985).
- [11] D.P. Woodruff and T.A. Delchar, *Modern Techniques of Surface Science*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- [12] G.A. Somorjai and M.A. Van Hove, *Adsorbed Monolayers on Solid Surfaces, Structure and Bonding* **38**, 1 (1978).
- [13] J. Osterwalder, E.A. Stewart, D. Cyr, C.S. Fadley, J. Mustre de Leon and J.J. Rehr, *Phys. Rev. B* **35**, 9859 (1987).
- [14] J.J. Barton, S.W. Robey, C.C. Bahr and D.A. Shirley, in *The Structure of Surfaces*, edited by M.A. Van Hove and S.Y. Tong, (Springer-Verlag, Berlin, 1985).
- [15] S.A. Chambers, T.R. Greenlee, C.P. Smith and J.H. Weaver, *Phys. Rev. B* **32**,

- 4245 (1985).
- [16] S.A. Chambers, I.M. Vitorimov, S.B. Anderson, H.W. Chen, T.E. Wagener and J.H. Weaver, *Superlattices and Microstructures* 3, 563 (1987).
- [17] W.F. Egelhoff, Jr, *Phys. Rev. B* 30, 1052 (1984).
- [18] H.C. Poon and S.Y. Tong, *Phys. Rev. B* 30, 6211 (1984).
- [19] E.L. Bullock and C.S. Fadley, *Phys. Rev. B* 31, 1212 (1985).
- [20] W.F. Egelhoff, Jr, *Phys. Rev. Letters* 59, 559 (1987).
- [21] M.-L. Xu and M.A. Van Hove, *Surf. Sci.* 207, 215 (1989).
- [22] W.F. Egelhoff, Jr, *Bull. Am. Phys. Soc.* 35, 325 (1990).
- [23] R.G. Musket, W. McLean, C.A. Colmenares, D.M. Makowiecki and W.J. Siekhaus, *Appl. Surf. Sci.* 10, 143 (1982).
- [24] I. Markov and S. Stoyanov, *Contemp. Phys.* 28, 267 (1987).
- [25] G.E. Rhead, *J. Vac. Sci. Technol.* 13, 603 (1976).
- [26] K. Meinel, M. Klava and H. Bethge, *J. Crystal Growth* 89, 447 (1988).
- [27] S.A. Chambers, H.W. Chen, I.M. Vitorimov, S.B. Anderson and J.H. Weaver, *Phys. Rev. B* 33, 8810 (1986).
- [28] H. Li, S.C. Wu, D. Tian, J. Quinn, Y.S. Li, F. Jona and P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* 40, 5841 (1989).
- [29] S.h. Lu, Z.Q. Wang, S.C. Wu, C.K.C. Lok, J. Quinn, Y.S. Li, D. Tian, F. Jona and P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* 37, 4296 (1988).
- [30] S.C. Wu, S.H. Lu, Z.Q. Wang, C.K.C. Lok, J. Quinn, Y.S. Li, D. Tian, F. Jona and P.M. Marcus, *Phys. Rev. B* 38, 5363 (1988).
- [31] W.F. Egelhoff, Jr, I. Jacob, J.M. Rudd, J.F. Cochran and B. Heirich, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8, 1582 (1990).