

ESTUDO DE DEPOSIÇÃO DE Al SOBRE Sn

A.C. Peterlevitz - IFGW/FEE
R.A. Douglas e R. Landers- IFGW

RESUMO

Estudou-se filmes finos de alumínio, depositados por evaporação térmica sobre um substrato de estanho, empregando-se Espectroscopia de Elétrons Auger para análise. A observação das linhas Auger devidas ao alumínio com 66 e 1389 eV, as quais tem sensibilidades muito diferentes à superfície, possibilitou formar uma visão a respeito da morfologia. Todas as intensidades foram normalizadas pelos valores respectivos de filmes espessos de Al e Sn. Observou-se que a razão das intensidades normalizadas de Al 66 por Al 1389 é constante e igual a $0,43 \pm 0,04$ embora a intensidade normalizada de Al 1389 variou de 0,05 a 0,95. Estes resultados são coerentes com o crescimento de um filme composto de ilhas de alumínio cuja superfície exposta seja enriquecida em estanho, através de processo de difusão. Determinações independentes da taxa de adsorção de oxigênio por estes filmes mostraram-se coerentes com este modelo.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos é grande o número de trabalhos reportados que tratam de filmes ultrafinos sobre substratos metálicos (1-3). De importância primordial é a reatividade química de tais sistemas devido às aplicações tecnológicas em áreas como corrosão e catálise (4). A deposição de um metal sobre um substrato metálico pode originar

processos envolvendo difusão e/ou segregação na região superficial do material, determinando as propriedades químicas da nova superfície.

Neste trabalho tratamos (i) da morfologia de filmes finos de alumínio sobre um substrato de estanho e (ii) da adsorção de oxigênio por estas estruturas. Os filmes foram investigados pela observação de elétrons Auger durante a deposição. Interrompeu-se periodicamente a deposição, o que possibilitou observar efeitos de relaxação, bem como caracterizar o estado de equilíbrio. O estudo da adsorção inicial de oxigênio pelos sistemas Al/Sn e a comparação com as taxas de adsorção inicial pelos metais Al e Sn puros levou a um melhor entendimento da composição superficial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As experiências foram desenvolvidas numa câmara de UHV, munida de um analisador tipo CMA, um canhão de íons para limpeza e um evaporador térmico para deposição de Al (vide esquema na fig.1). A pressão de base era em torno de 2×10^{-10} Torr.

O monocristal de Sn (pureza: 99,9999%) foi limpo através de erosão iônica (*sputtering*), usando-se gás inerte (Ar) e mantendo-se a amostra à temperatura de cerca de 175°C. Após a limpeza a superfície foi recristalizada

aquecendo-se a amostra à mesma temperatura, durante cerca de 40 minutos.

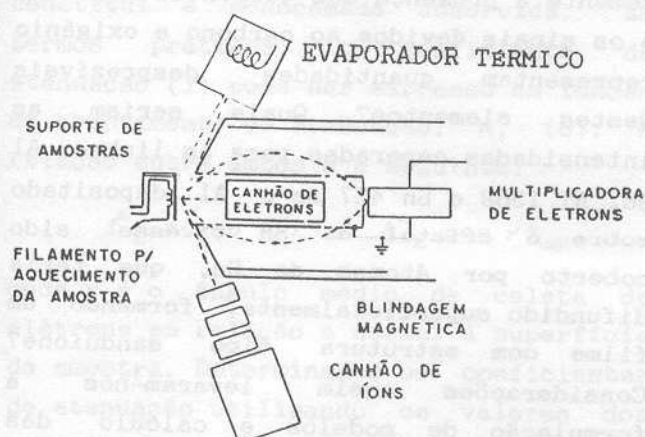


FIGURA 1. Esquema do equipamento para análise pela técnica Auger.

O arranjo experimental permite a observação contínua do filme, pela coleta de espectros Auger, durante a deposição do Al, a partir de um filamento de W aquecido. Assim, pode-se observar a atenuação progressiva da linha Auger do Sn, e o crescimento dos picos do Al, que ia sendo depositado por passos. O primeiro passo de deposição do Al foi suspenso logo que a análise acusou a presença da linha Al 66. Após cada passo de deposição deixou-se passar alguns minutos para ocorrer a relaxação da amostra, para então se coletar as intensidades no estado de equilíbrio das linhas do Sn (427 eV) e do Al (66 e 1389 eV).

3. RESULTADOS DE DEPOSIÇÕES

A figura 2 apresenta as intensidades medidas ao se depositar, em vácuo, Al sobre Sn. Os valores das intensidades das linhas Auger do Al - uma com pico em 66 eV de energia cinética (linha Al 66) e outra em 1389 eV (linha Al 1389) - são

normalizados pelas intensidades que foram observadas, usando-se o mesmo equipamento, de uma amostra espessa de Al policristalino (pureza: 99,9%). As intensidades devidas à linha do Sn - com pico em 427 eV de energia (linha Sn 427) - são normalizadas pela intensidade que esta linha apresentava antes de iniciar-se a deposição de Al sobre o cristal de Sn.

O sistema Al/Sn é particularmente interessante pelo fato do Al apresentar duas linhas Auger com energias bem diferentes (uma em 66 eV e outra em 1389 eV). Devido às diferentes energias cinéticas dos elétrons destas duas linhas, elas trazem informações sobre diferentes espessuras da amostra. Os elétrons de baixa energia sofrem maior atenuação no filme e, portanto, dão informações a respeito de uma região mais fina que os mais energéticos.

A figura 2 apresenta resultados de três experiências de deposição realizadas independentemente. A figura 3 mostra a razão de intensidades, r , entre Al 66 e Al 1389, em função da intensidade normalizada de Al 1389. Vê-se que a razão r é constante e com valor de $0,43 \pm 0,04$ para todas as quantidades de Al depositado, desde 5 até 95% da intensidade de Al 1389 de uma amostra espessa. Um filme de Al espesso apresenta razão r igual a 1,0 (pois as intensidades são normalizadas). O valor de r observado durante o crescimento do filme sendo tão abaixo do valor de um filme espesso,

exige explicações. Valores de r menores que 1,0 podem ser entendidos se há uma camada de outro material sobre o Al, o que causaria maior atenuação na intensidade do sinal dos elétrons Al 66 em relação ao sinal de Al 1389, devido ao menor comprimento de atenuação dos primeiros que dos segundos. Mas qual

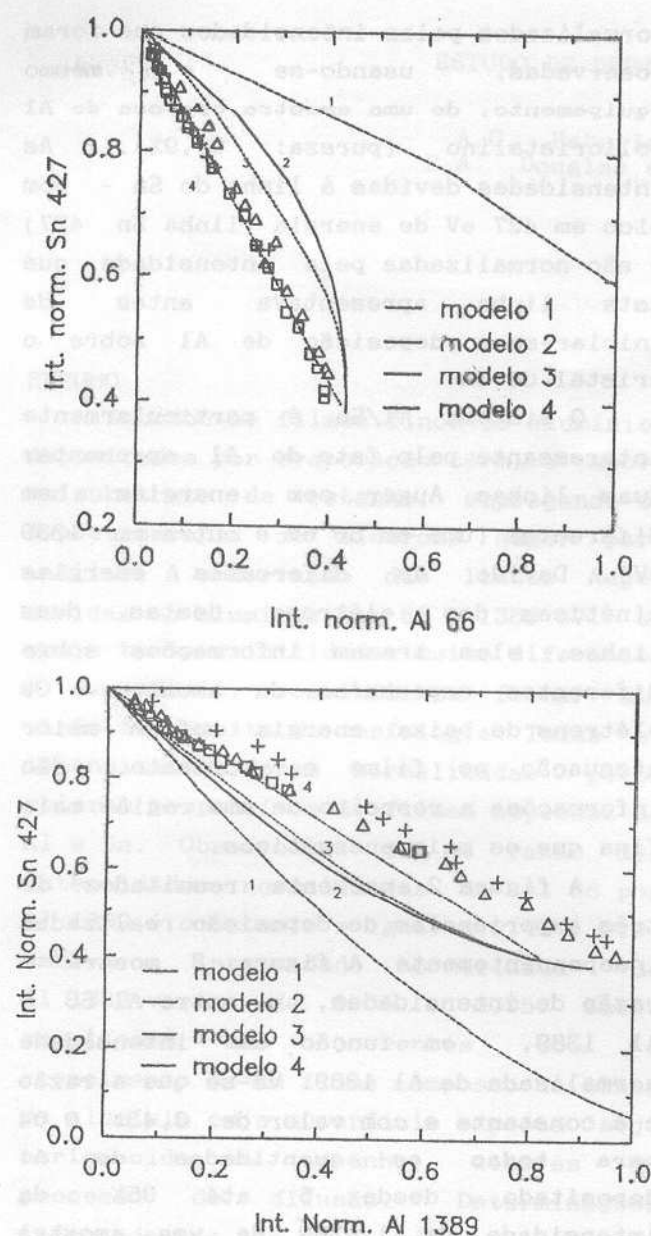


FIGURA 2. Intensidade normalizada de Sn 427 em função (a) da intensidade normalizada de Al 66 e (b) da intensidade normalizada de Al 1389. As curvas referem-se a cálculos baseados nos seguintes modelos:

1. Crescimento do filme de alumínio camada por camada (modelo Frank-van der Merwe) supondo-se que não há difusão de átomos de alumínio ou estanho.
2. Modelo Frank-van der Merwe com o alumínio coberto por duas monocamadas de estanho.
3. Supondo-se que o substrato tenha superfície rugosa.
4. Supondo-se a formação de ilhas de alumínio cobertas com duas monocamadas de estanho.

elemento, ou composto, poderia estar sobre o filme de Al, uma vez que a análise das amostras Al/Sn apresenta somente a presença dos elementos Al e Sn, e os sinais devidos ao carbono e oxigênio representam quantidades desprezíveis destes elementos? Quais seriam as intensidades esperadas para as linhas Al 66, Al 1389 e Sn 427 se o Al depositado sobre o cristal de Sn tivesse sido coberto por átomos de Sn, que teria difundido superficialmente, formando um filme com estrutura tipo sanduiche? Considerações assim levaram-nos à formulação de modelos e cálculo das intensidades e da razão r esperada para várias morfologias, e comparação destes resultados com as intensidades observadas em laboratório, com o objetivo de identificar a morfologia do filme.

4. RESULTADOS CALCULADOS

O princípio necessário para se calcular as intensidades esperadas consiste, primeiramente, em se determinar o coeficiente de atenuação, f , que pode ser definido pela seguinte expressão(5):

$$f_B^A(E) = I_B^{A1} / I_B^O$$

onde I_B^O designa a intensidade de um sinal Auger proveniente de uma amostra espessa que consiste de um elemento, ou composto, B, antes de se depositar sobre o mesmo um outro elemento; e I_B^{A1} designa a intensidade de B quando sobre este existe adsorvida uma monocamada do elemento, ou composto, A; o ângulo de observação das intensidades é normal à superfície.

O coeficiente de atenuação, f , é função da energia cinética eletrônica, E , e do elemento, ou composto, A , que constitui a monocamada adsorvida. Em termos práticos, o coeficiente de atenuação (f) pode ser expresso em função do comprimento de atenuação, Λ , (6). A relação entre ambos é a seguinte:

$$f_e = \exp(-1 / \Lambda_e \cos \gamma)$$

onde γ é o ângulo médio de coleta de elétrons em relação à normal à superfície da amostra. Determinamos os coeficientes de atenuação utilizando os valores dos comprimentos de atenuação propostos por Seah e Dench (7). Admitimos, em todos os modelos, que o fator de retroespalhamento (8) para o Al depositado sobre o cristal de Sn seja o determinado somente pelo elemento do substrato, que é Sn. A figura 2 mostra também o comportamento esperado supondo-se que o crescimento do filme sobre o substrato de Sn ocorre pelo modo (9) de Franck-van der Merwe (camadas homogêneas), supondo-se que não haja difusão de átomos de Al ou Sn (curva 1). Admitindo-se a possibilidade de enriquecimento da superfície do filme em Sn, as figuras 2 e 3 apresentam resultados calculados também para modelos com superfície enriquecida em Sn. Vê-se, pela figura 2, que os dados observados das intensidades Sn 427 vs Al 66 e também Sn 427 vs Al 1389 apresentam comportamento aproximadamente linear, enquanto as curvas calculadas que mais aproximariam aos dados observados apresentam, no todo, comportamento não linear. Na figura 3 a razão r apresenta valor constante, para os modelos que supõe crescimento por camadas homogêneas, até ser completada a primeira monocamada do filme. Nesta região de r constante, no melhor dos casos (curva 2), a discrepância entre a curva calculada e os

dados observados chega a ser superior a 100%. A comparação das curvas calculadas com os dados experimentais evidencia que os modelos de filmes de camadas homogêneas, tenha a superfície sido suposta enriquecida, ou não, em Sn, não é adequado para descrever o filme que se formou pela deposição de Al sobre o cristal de Sn.

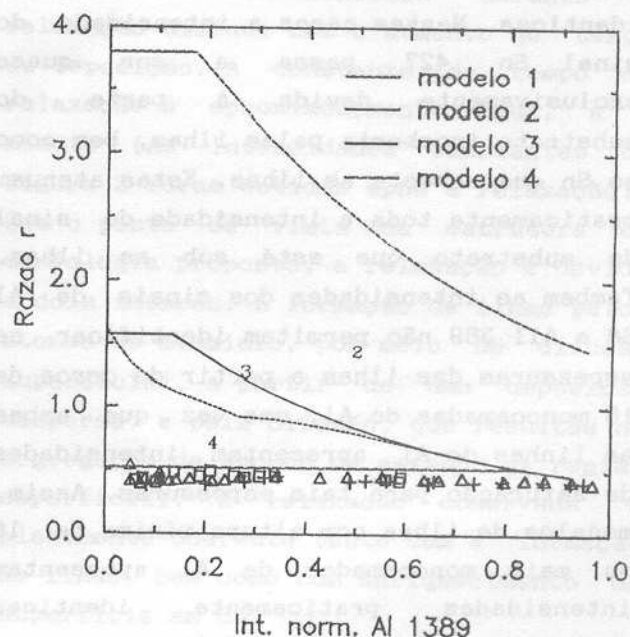


FIGURA 3. Razão das intensidades normalizadas de Al 66 para Al 1389, em função da intensidade normalizada de Al 1389. as curvas numeradas referem-se aos mesmos modelos indicados na fig. 2.

Considerou-se, por outro lado, a hipótese do Al depositado sobre o Sn ter migrado sobre a superfície e formado ilhas, com ou sem enriquecimento da superfície em estanho. Nos modelos em que supusemos o Al estar revestido com Sn, sempre admitiu-se que este fica externamente às ilhas e apresentando espessura constante. As figuras 2 e 3 apresentam, respectivamente, as intensidades esperadas, e a razão r , para ilhas com altura constante e igual a 15

monocamadas de Al (curva 4). Dentre os muitos modelos testados, verificou-se que ocorre uma aproximação melhor aos dados experimentais com os modelos de ilhas de Al mais altas, com altura mínima em torno de 13 a 15 monocamadas, e cobertas com cerca de 2 monocamadas de Sn. A formulação de filmes constituídos por ilhas que tenham altura mínima de 20, 25 ou mais átomos, leva a resultados quase idênticos. Nestes casos a intensidade do sinal Sn 427 passa a ser quase exclusivamente devida à parte do substrato incoberta pelas ilhas, bem como ao Sn que reveste as ilhas. Estas atenuam praticamente toda a intensidade do sinal do substrato que está sob as ilhas. Também as intensidades dos sinais de Al 66 e Al 1389 não permitem identificar as espessuras das ilhas a partir de cerca de 15 monocamadas de Al, uma vez que ambas as linhas de Al apresentam intensidades de saturação para tais espessuras. Assim, modelos de ilhas com altura mínima de 15 ou mais monocamadas de Al apresentam intensidades praticamente idênticas indistintamente se admite-se, por exemplo, apenas crescimento lateral para as ilhas, ou supõe-se crescimento tridimensional das mesmas.

Testamos também modelos com substrato rugoso, quer supondo-se o Al depositado ter-se aglomerado nos vales (vide curva 3 nas figuras 2 e 3), quer nos topos das rugosidades; os resultados calculados apresentaram uma aproximação aos dados experimentais inferior à obtida pelos modelos de ilhas.

Enfim, dentre os modelos testados, verificamos que a melhor descrição da morfologia do filme formado pela deposição de Al sobre Sn é em termos de ilhas. Consideremos o modelo 4 (figuras 2 e 3): dentro da precisão experimental dos dados observados, as curvas

calculadas ajustam-se a eles com uma discrepância não superior a 20%. Quanto à altura das ilhas do filme, pode-se concluir que a altura mínima tenha sido de cerca de 13 a 15 monocamadas de Al. Não foi possível determinar qual teria sido a altura máxima das ilhas, ou mesmo se elas apresentaram crescimento tridimensional, ou predominantemente lateral. Esta é uma limitação inerente a técnica de análise empregada. Os modelos testados não tem sensibilidade suficiente para identificar, com precisão, a composição das ilhas e da superfície das mesmas.

5. OUTRAS OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS

Para verificar os modelos de filmes foram efetuadas também outras experiências, independentes, como a medida da taxa de adsorção de O_2 puro, em função do tempo de exposição das amostras de Al/Sn ao oxigênio, à pressão de 1×10^{-9} Torr. A figura 4 ilustra o comportamento típico observado quanto à taxa de adsorção de oxigênio por estes sistemas bimetálicos. Estas experiências mostraram que durante as primeiras cerca de 5 dezenas de Langmuir ($1L = 1 \times 10^{-6}$ Torr.s) de exposição a O_2 a taxa de adsorção é linear, com coeficiente igual a α_1 .

Na figura 5 estão graficados os valores das taxas de adsorção de oxigênio em função da quantidade de Al depositado, para valores de até 95% da intensidade de Al 1389 de uma amostra espessa. A figura apresenta também os valores das taxas de adsorção de oxigênio por amostras espessas de Al puro (10) e de Sn puro (mesmo cristal das amostras Al/Sn). Se as ilhas de Al não tivessem sido cobertas por outro material (Sn) esperar-se-ia que a taxa de adsorção de O_2 pelo sistema Al/Sn fosse proporcional à quantidade de

Al depositado. Nota-se (figura 4), porém, que a taxa de adsorção apresentou-se independente da quantidade de alumínio depositado, sendo, em média, igual a $2,5 \pm 1,5$ vezes a taxa do Sn puro. A taxa de adsorção de oxigênio pelo alumínio puro é igual a 35 ± 5 . Este conjunto de experiências indica, portanto, que a superfície que interage com o oxigênio é constituída basicamente de átomos de Sn.

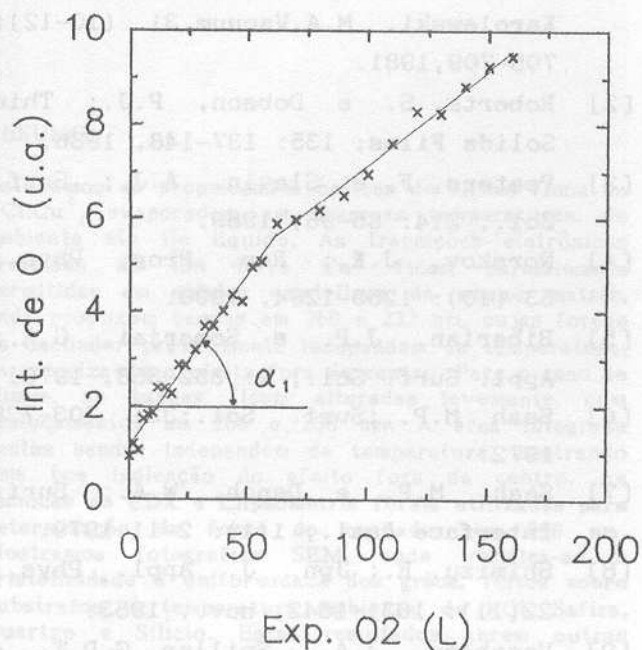


FIGURA 4. A intensidade observada do oxigênio adsorvido em função da dose de oxigênio em Langmuirs. A inclinação inicial (α_1) foi utilizada.

Isto é coerente com a morfologia proposta de que as ilhas tem superfície enriquecida em Sn.

O modelo também é consistente com a observação de um processo de relaxação, durante e imediatamente após a interrupção de deposição de alumínio. A relaxação consiste na diminuição da intensidade do sinal devido ao Al e aumento na intensidade da linha devida ao Sn. Para um tempo de evaporação de dois minutos, sobre o substrato de estanho

inicialmente limpo, o sinal de Al 66 decresceu 20%, enquanto o sinal de Sn 427 aumentou 5%. Em uma outra experiência após uma deposição de Al durante ~ 10 segundos foi observada uma relaxação de 60% no sinal de Al 66. Infelizmente a variação correspondente no sinal de Sn 427 não foi registrada nesta experiência. Assim, observamos que a magnitude da mudança de intensidades durante a relaxação diminui com o aumento do tempo de deposição. A constante de tempo da relaxação é aproximadamente igual a 1 minuto (As intensidades constantes da figura 2 foram obtidas após a relaxação). Sob o ponto de vista da estrutura da morfologia proposta, a relaxação é devida a dois fatores: à formação de ilhas pelos átomos de alumínio, por meio de difusão superficial, a partir de uma deposição dispersa; e pela difusão, que resultou na segregação de átomos de estanho na região superficial. A relaxação observada é plenamente coerente tanto com a formação de ilhas, bem como com enriquecimento da superfície em Sn.

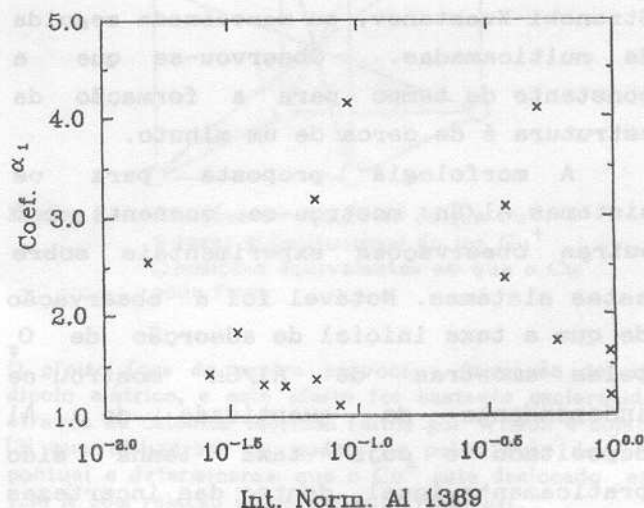


FIGURA 5. O coeficiente α_1 em função da intensidade em função da intensidade de Al depositado sobre Sn.

Verificou-se, também, que após a relaxação as intensidades medidas são estáveis, mesmo depois de horas. A possibilidade de ter ocorrido difusão progressiva de Al para dentro do Sn é descartada.

6. CONCLUSÃO

Estudou-se a morfologia de filmes finos de alumínio depositado sobre um substrato de estanho, por meio de análise Auger. Empregando-se a mesma técnica investigou-se a adsorção de oxigênio por amostras do sistema Al/Sn, variando-se a quantidade de alumínio depositado. Estabeleceu-se modelos com os quais formulou-se intensidades esperadas para várias morfologias simuladas. Os resultados observados mostraram-se consistentes com a formação de ilhas de átomos de alumínio, cuja altura inicial tenha sido de no mínimo 13 a 15 monocamadas e com a superfície enriquecida em estanho (cerca de duas monocamadas). Descartou-se as possibilidades dos sistemas Al/Sn serem descritos por modos de crescimento que envolvam camadas homogêneas (Franck-van der Merwe), bem como os modos Stranski-Krastanov, ou monocamada seguida de multicamadas. Observou-se que a constante de tempo para a formação da estrutura é de cerca de um minuto.

A morfologia proposta para os sistemas Al/Sn mostrou-se coerente com outras observações experimentais sobre estes sistemas. Notável foi a observação de que a taxa inicial de adsorção de O_2 pelas amostras de Al/Sn mostrou-se independente da quantidade de Al depositado e cuja taxa tenha sido praticamente igual, dentro das incertezas experimentais, à taxa de adsorção de oxigênio pelo Sn puro. Fato este que está em plena coerência com a segregação de Sn

para a região superficial das ilhas de Al.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer Rosi F. Suarez, Teresinha Ap. Fazan pelo apoio técnico. Agradecemos o apoio financeiro do CNPq e FINEP.

REFERÊNCIAS

- [1] Chadwick, D.; Christie, A.B. e Karolewski. M.A.Vacuum,31 (10-12): 705-709,1981.
- [2] Roberts, S. e Dobson, P.J.; Thin Solids Films; 135: 137-148, 1986.
- [3] Peeters, F. e Slavin, A.J.; Surf. Sci., 214: 85-96, 1989.
- [4] Norskov, J.K.; Rep. Prog. Phys.; 53 (10): 1255-1294, 1990.
- [5] Biberian, J.P. e Somorjai, G.A.; Appl. Surf. Sci.; 2: 352-358, 1979.
- [6] Seah M.P.; Surf. Sci.;32: 703-728 1972.
- [7] Seah, M.P. e Dench, W.A.; Surf. Interface Anal.; 1(1): 2-11,1979.
- [8] Shimizu, R.; Jpn. J. Appl. Phys.; 22(11): 1631-1642, nov., 1983.
- [9] Venables, J.A., Spiller G.D.T. e Hanbücken, M.; Rep. Prog. Phys.;47: 399-459, 1984.
- [10] Stucki, Erbudak, M. e Kostorz, G.: Appl. Surf. Sci.;27(4): 393-400, 1987.