

ANÁLISE DAS TRANSIÇÕES AUGER Si ($L_{2,3}VV$) e Pd ($M_{4,5}VV$)
NAS INTERFACES Pd/Si

Ricardo G. Pereira, W. Losch

Laboratório de Estudos de Superfícies e Interfaces
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
COPPE/UF RJ

A Espectroscopia de Eletrons Auger (EEA) em conjunto com "sputtering" por íons de Ar^+ é um dos métodos mais usados na análise das interfaces em filmes finos. Em certos casos, porém, a reação química dos elementos na interface provoca perturbações ("chemical shifts") nas transições Auger, o que torna difícil a análise semi-quantitativa da composição.

No caso da interface Pd/Si, a formação de um siliceto Pd_xSi_y modifica a transição Auger Si ($L_{2,3}VV$) em 89 eV, característica do silício elementar, surgindo três novos picos nas energias de 79, 84 e 94 eV. Uma análise detalhada destes novos picos fica prejudicada pelo prolongamento do pico de 89 eV e pela presença de uma transição Auger de Pd em 78 eV.

Baseado no trabalho de Ho et al ⁽¹⁾ apresenta-se um método de decomposição de transição Auger Si ($L_{2,3}VV$) relativamente simples e rápido, que pode permitir a determinação semi-quantitativa da interface Pd/Si por EEA.

AUGER, SILICETO, INTERFACES

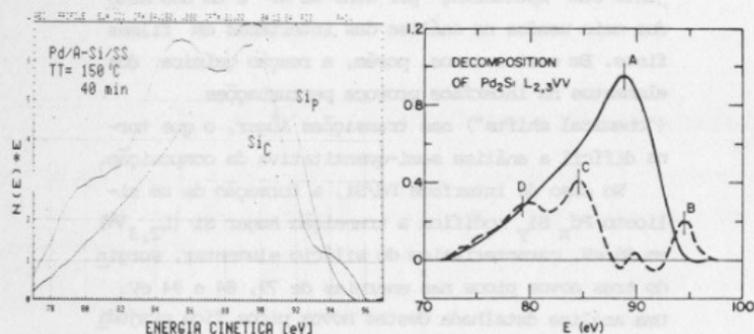
1. INTRODUÇÃO

Espectroscopia de Eletrons Auger (EEA) em conjunto com "sputtering" (pulverização) por íons de Ar^+ é muito usado na análise das interfaces em filmes finos. Perfis de profundidade fornecem informações sobre a va-

riação da composição em função da profundidade. A forma e a posição das transições Auger também fornecem informações sobre a formação de compostos.

Trabalhos recentes (1-5) mostram que Si em contato com metais de transição (Pd, Pt, Ni) forma silicetos. Em certos casos, a formação destes compostos modifica sensivelmente as características estrutural e química da interface metal de transição/silício.

No caso da interface Pd/Si, a reação química entre Pd e Si provoca modificações na transição Auger Si ($L_{2,3}VV$) em 89 eV, característica do Si elementar, surgindo tres novos picos nas energias de 79, 84 eV e 94 eV. A figura 1.a mostra a transições Auger Si ($L_{2,3}W$) do Si elementar e do Si



1.a

1.b

Figura 1.a - transição Si ($L_{2,3}VV$) do silício puro Si_p(1) e do siliceto Si_c; 1.b - decomposição da transição Si ($L_{2,3}VV$) em Pd₂Si.

em siliceto, onde podemos observar o desdobramento da transição Auger devido a formação do siliceto. Este comportamento pode ser interpretado como uma indicação das mudanças ocorridas na densidade de estados de valência do Si causadas pela ligação metal de transição/semicondutor.

Feibelman (6) mostrou que o pico principal em 89 eV é dominado por transições envolvendo dois níveis 3p enquanto que o pico em 84 eV tem contribuições iguais das transições envolvendo configurações p-p e s-p. Contribuições das outras transições são consideravelmente menores e podem ser desprezadas.

Comportamento diferente ocorre com a transição Auger Pd ($M_{4,5}W$). Es

ta sofre apenas um deslocamento ("chemical shift") de 324 eV, característica de Pd elementar, para 322,5 eV, não sendo verificado nenhuma alteração na forma da transição. Isto sugere que a densidade de carga local permanece quase a mesma, havendo apenas uma pequena transferência de carga associada com o nível 4d.

O desdobramento ocorrido na transição Si $L_{2,3}W$, além da presença de um pico de Pd em 78 eV, dificulta uma análise detalhada dos elementos. Até o momento poucos trabalhos, em EEA, foram publicados abordando este tema (1,2). Ho (1) mostra, figura 1.b, que decompondo a transição Auger Si ($L_{2,3}W$), devido ao siliceto, em relação ao Si elementar obtêm-se a sua forma real. Nesta figura observam-se duas contribuições, uma indicando o siliceto (79,84 e 94 eV) e uma representando Si elementar (89 eV). Observa-se que os picos de siliceto sofrem uma superposição devido a extensão do pico em 89 eV enquanto que a contribuição do siliceto em 89 eV é desprezível.

Roth (2) apresenta perfis de profundidade (fração atômica versus profundidade) deduzidos pela decomposição de cada espectro numa superposição linear dos espectros do Si puro, Pd puro e siliceto puro. Infelizmente Roth não apresenta maiores detalhes de como foi feito.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um método simples que forneça informações sobre as características da interface, levando em consideração as modificações ocorridas na transição Auger Si ($L_{2,3}W$).

2. EXPERIMENTAL

As análises por EEA foram obtidas num espectrômetro Auger SAM 590 equipado com um canhão de ions diferencial e com um sistema de aquisição de dados computadorizado. As características da interface foram estudadas através de perfis de profundidade obtidos da forma semi-contínua por ciclos de "sputtering" (pulverização). Este processo consiste na obtenção de dados, informações sobre as transições, após um determinado período de "sputtering". Em todas as análises foi utilizado uma taxa de 10 ciclos/minuto.

Os principais parâmetros utilizados nas análises foram os seguintes:

- energia do feixe de eletrons = 3.0 KeV
- corrente do feixe de eletrons = 1.0 nA
- energia do feixe de ions de Ar^+ = 2.0 keV.

As transições Auger foram monitoradas num intervalo de energia maior do

que o necessário, visto que estas sofrem modificações devido a formação do siliceto. Para a transição Auger Si ($L_{2,3}VV$), que ocorre em 89 eV, foi feito um controle entre 77 e 97 eV. Enquanto que para a transição Auger Pd ($M_{4,5}VV$), em 324 eV, foi feito entre 315 e 335 eV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de se verificar a variação composicional na interface, perfis de profundidade, figuras 2 e 3, foram plotadas usando as intensidades re

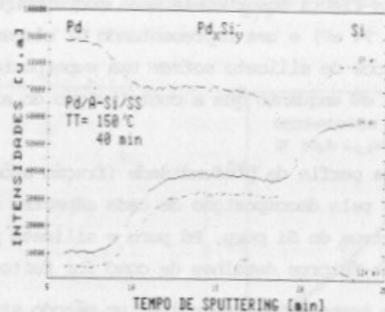


Figura 2 - Perfis de profundidade
TT= 150°C. 40 min.

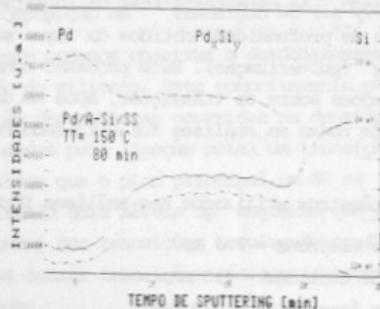


Figura 3 - Perfis de profundidade
TT= 150°C. 80 min.

lativas das transições Auger Si ($L_{2,3}VV$) em 84 e 89 eV e Pd ($M_{4,5}VV$) em 324 eV em função do tempo de sputtering. Deve-se mencionar que nestes perfis o efeito de fundo ("background") foi eliminado visto que o nosso sistema de aquisição de dados normaliza as intensidades em relação ao pico principal, no caso do Si ($L_{2,3}VV$) em 89 eV.

Através destes perfis, foi possível definir uma camada, a partir de onde tem-se a presença de siliceto. O critério utilizado foi que esta camada começa a partir do aparecimento do pico em 84 eV e termina quando este alcança o valor do Si elementar.

Neste trabalho mencionamos o siliceto como Pd_xSi_y , provavelmente Pd_2Si , porque no momento, ainda estamos em fase de caracterização química dos compostos. Outros métodos, ex. microscopia eletrônica de transmissão, estão sendo utilizados, visto que a análise por EEA não fornece informações absolutas, em termos quantitativos, sobre os compostos.

Baseado no trabalho de Ho⁽¹⁾, onde observa-se que o pico em 84 eV é o que melhor apresenta o siliceto, foi feito um estudo comparativo, em termos de diferença, entre as intensidades dos picos de 84 e 89 eV, sendo o último característico do Si elementar. Os picos em 79 e 94 eV não foram utilizados devido estes serem pouco intensos. Como fora mencionado anteriormente, o pico em 84 eV é uma superposição de contribuições do siliceto e Si elementar. Então, para obter a contribuição do siliceto temos, somente, que subtrair a intensidade do Si, ou seja $I(84)-I(89)$, obtendo assim uma intensidade relativa, mesmo negativa, representando o siliceto. As figuras 4 e 5 mostram a diferença entre as intensidades $[I(84)-I(89)]$ em função do tempo de "sputtering". Através destas curvas podemos definir três regiões distintas na camada onde tem-se a presença de siliceto. Inicialmente, a partir do patamar em Pd, temos uma região I onde a diferença entre as intensidades apresenta um crescimento. A seguir, temos uma região onde a diferença se mantém quase que constante, região II. E, finalmente a região III que ocorre a partir do decréscimo da diferença até esta ficar novamente constante, valor característico do Si elementar.

Comparando-se estes resultados com os perfis de profundidade, podemos constatar que a região I é formada de cristalitos de siliceto em Pd, apesar do decréscimo do Pd ($M_{4,5}VV$). Na região II temos somente siliceto, visto que os sinais Si ($L_{2,3}VV$) e Pd ($M_{4,5}VV$) se mantêm constantes. Finalmente, a região III formada de cristalitos de siliceto em Si. Nesta região, os efeitos de difusão de Pd em Si não existem, visto que todo Pd

disponível deve reagir com Si para formar siliceto.

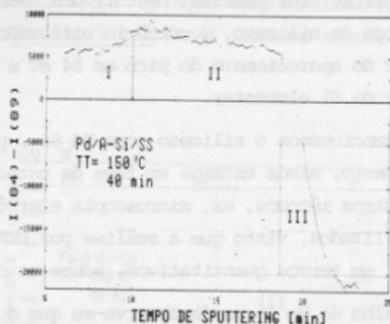


Figura 4 - Diferença entre as intensidades de transição Si(L_{2,3}VV) em 84 e 89 eV. TT= 150°C. 40 min.

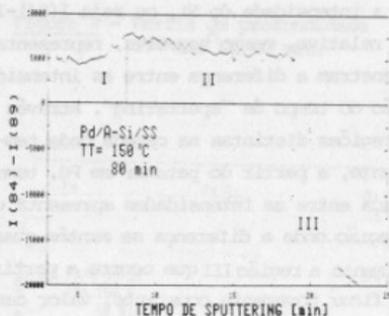


Figura 5 - Diferença entre as intensidades da transição Si(L_{2,3}VV) em 84 e 89 eV. TT = 150°C. 80 min.

CONCLUSÃO

Os resultados são bem razoáveis, permitindo uma caracterização semi-quantitativa dos compostos.

