

Wagner Alexandre Picolo

Licenciado em Física - UNICAMP - 1987

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica da UNICAMP como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA.

ANÁLISE DA OXIDAÇÃO TÉRMICA DE FILMES DE AU-Nb
POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X (XPS)
E ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER (AES).

Este exemplar cumpre a condição final da tese
defendida por Wagner Alexandre Picolo
Julgadora em 05 03 92
Orientador

ORIENTADOR: Prof. Dr. Vitor Baranauskas
Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Elétrica
Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica

FEVEREIRO DE 1992.

9410239

AGRADECIMENTOS

A Perkin-Elmer Ind. e Com. Ltda. por conceder-me tempo para realização dos créditos e oportunidade de viajar aos Estados Unidos e fazer as análises.

A Physical Electronics Division, em particular a Peter E. Sobol que operou o sistema XPS/Auger.

A Fundação Tecnologia Industrial (FTI) de Lorena /SP que doou um alvo de nióbio para deposição.

Ao Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) que fez deposição de nióbio sobre silício por bombardeamento de íons.

Ao Dr. Alfredo Peterlevitz, pelas sugestões e discussões na interpretação dos espectros.

A esposa, que além da revisão ortográfica, tomou conta de nosso filho quando tive que trabalhar em casa nos finais de semana.

RESUMO

O estudo de filmes de Nb e de seus óxidos deve-se sobretudo às suas aplicações em dispositivos e fios supercondutores.

O Nb nativo oxida-se rapidamente no ar formando-se uma superfície rugosa de "dentes" de Nb_2O_5 , que é um dielétrico, o que degrada as propriedades do material para aplicações em supercondutividade.

Neste trabalho estudamos a possibilidade da utilização de um filme passivamente superior de Au, com o objetivo de transformar a fase Nb_2O_5 em óxidos de menor estequiometria como o Nb_2O e o NbO , que são supercondutores.

As amostras foram recozidas em atmosfera ambiente na faixa de temperatura de 300-800°C e em tempos de 15-45 min. Através das técnicas de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-x (XPS) e Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) pode-se observar que o filme de Au atua como barreira à oxidação até a temperatura de 500°C, ocorrendo nestes processos a redistribuição de oxigênio no Nb. Até esta temperatura o filme mantém sua estrutura de camadas. Em 800°C, ocorre a ruptura de barreira e rápida oxidação do Nb, com a destruição da estrutura de camadas.

A medida de resistividade mostra que os filmes recozidos a esta temperatura são dielétricos, provavelmente de Nb_2O_5 .

CONTEÚDO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1. A IMPORTÂNCIA DO NIÓBIO	1-1
2. ÓXIDOS DE NIÓBIO	1-3
3. SILICETOS DE NIÓBIO	1-6
4. OBJETIVO DA PRESENTE TESE	1-10
<i>Referências</i>	1-11

CAPÍTULO II - MÉTODOS E MATERIAIS EMPREGADOS, PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. MÉTODOS DE ANÁLISE	2-1
1.1. INTRODUÇÃO:	2-1
1.2. PRINCÍPIOS DA ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X (XPS)	2-5
1.3. PRINCÍPIOS DA ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER (OU AES)	2-11
2. INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA	2-17
2.1. SISTEMA DE UHV	2-17
2.2. FONTE DE RAIO-X	2-18
2.3. ANALISADOR	2-18
2.4. CANHÃO DE ELÉTRONS	2-19
2.5. CANHÃO DE ÍONS	2-19
2.6. CONTROLE	2-19
3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	2-21
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	2-23
4.1. VARREDURA DE BUSCA	2-23
4.2. VARREDURA MULTIPLEXADA	2-23
4.3. PERFIL DE PROFUNDIDADE	2-23
4.4. ROTAÇÃO ZALAR	2-24
<i>Referências</i>	2-25

CONTEÚDO (continuação)

CAPÍTULO III - MODELOS DE OXIDAÇÃO

1. INTRODUÇÃO:	3-1
2. MODELOS DE OXIDAÇÃO DE LIGAS	3-1
3. OXIDAÇÃO DE METAIS	3-6
3.1. ADSORÇÃO E INCORPORAÇÃO	3-6
3.2. FORMAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDOS	3-7
4. MODELOS DE OXIDAÇÃO DE FILMES	3-10
4.1. MODELOS PARA FILMES FINOS	3-10
4.1.1. LEI DE TAXAS PARABÓLICAS	3-10
4.1.2. LEI DE TAXAS CÚBICAS	3-10
4.1.3. LEI DE TAXAS LINEARES	3-11
4.1.4. LEI DE TAXAS LOGARÍTMICAS	3-11
4.2. MODELOS PARA FILMES EXPOSSOS	3-11
4.2.1 OXIDAÇÃO PARABÓLICA	3-12
5. OXIDAÇÃO DO NIÓBIO	3-14
6. CONCLUSÕES	3-16
<i>Referências</i>	3-17

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. MEDIDAS DE XPS	4-1
2. MEDIDAS AUGER (AES)	4-1
3. REDISTRIBUIÇÃO DO OXIGÊNIO	4-2
4. RESISTIVIDADE ELÉTRICA	4-3
5. POSSÍVEIS ESPÉCIES DE ÓXIDOS	4-3
6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS	4-4
<i>Referências</i>	4-19

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. A IMPORTÂNCIA DO NIÓBIO

As ligas e compostos de nióbio são conhecidas por suas propriedades elétricas peculiares. O Nióbio metálico foi um dos primeiros supercondutores encontrados e seu famoso composto Nb₃Ge gerou grande avanço científico por ter sido o primeiro supercondutor encontrado com T_c acima do ponto de ebulição do hidrogênio, permitindo a utilização do hidrogênio líquido como meio refrigerante (ao invés de hélio líquido).

Hoje em dia, a demanda para nióbio é significativa. São previstas cerca de 500-1000 toneladas para serem usadas nos próximos dez anos nas seis maiores categorias de aplicação:

1. Uso comercial e industrial: NMR, girotons MRI, separadores magnéticos, etc.;
2. Dispositivos e máquinas: tais como linha de colisão de feixe de alta energia e magnetos detetores;
3. Aplicações relacionadas à energia: como geradores supercondutores, fusão magnética, etc.;
4. Transporte;
5. Computadores supercondutores;
6. Instrumentação.

O estudo de filmes de Nb tem despertado interesse, sobretudo pela sua propriedade supercondutora^[1,2]. A possibilidade de seu uso em interconexões para circuitos integrados^[3], dielétricos, interconexões em multiníveis^[4] trilhas supercondutoras ou condutoras^[5,6], magnetômetros^[7] e ou-

tras funções⁽⁸⁾, tem levado ao estudo de junções metal/metal/silício. Faz parte deste estudo a análise de superfície de filmes finos metálicos intercalados e submetidos a oxidação térmica.

Um importante composto para estas aplicações é o Nb_3Si , devido suas excelentes propriedades supercondutoras tais como alta densidade de corrente e alto campo magnético crítico. Nióbio e silício são também usados em dispositivos de microeletrônica tais como junções Josephson formadas por camadas de Nb-Si-Nb.

Compostos de nióbio são também usados como substrato para várias cerâmicas supercondutoras de alta T_c . Foi observado que filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ depositados sobre substratos de LiNbO_3 produzem boas propriedades supercondutoras. A deposição de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sobre substrato de silício mostra deterioração das propriedades supercondutoras (T_c da fase supercondutora era 46K ao invés de 90K), pois as camadas reagem para produzir uma fina camada de óxido de silício, que destrói as propriedades supercondutoras.

A tecnologia dos processos de microeletrônica tais como deposição, implantação e corrosão iônica aplicados a materiais do tipo Au, Al e Si tem sido bem estudada. Usando estes mesmos materiais e processos e, integrando a este conjunto o Nb com suas características supercondutoras, poderemos obter dispositivos com novas aplicações.

2. ÓXIDOS DE NIÓBIO

Como mencionado acima, nióbio e seus compostos são de grande importância em supercondutividade devido suas ótimas propriedades elétricas, estabilidade contra ciclos térmicos e suas estabilidades contra manuseios ao ar⁽⁹⁾. Porém, experimentos mostram que as propriedades supercondutoras deterioram-se ao oxidarem-se com o tempo. Este fato e a formação de óxidos a baixas temperaturas ($T < 400\text{ K}$) sugerem a possibilidade de várias aplicações na indústria de semicondutores tais como de filmes passivadores, camadas isolantes para dispositivos de multi-níveis, dielétricos, etc.

A cinética de formação de óxidos de nióbio pode ser entendida pelo diagrama de equilíbrio de Nb-O mostrado na figura 1.⁽¹⁰⁾

1. Três óxidos exibindo congruentes pontos de fusão:

NbO (1945°C), NbO_2 (1915°C) e Nb_2O_5 (1945°C).

2. Uma reação eutética ocorrendo a 1915°C ;

$(\text{L}) > \text{Nb} + \text{NbO}$.

3. Uma reação eutética ocorrendo a 1810°C ;

$(\text{L}) > \text{Nb} + \text{NbO}_2$.

4. Uma reação peritética ocorrendo a 1510°C ;

$(\text{L} + \text{NbO}_2) > \text{Nb}_2\text{O}_5$

A figura 2⁽⁹⁾ mostra a oxidação de Nb puro a 300 K .

A oxidação de um filme de Nb-O sobre vários substratos pode ser feita principalmente de duas maneiras:

1. Sublimação de um alvo de Nb_2O_5 e deposição sobre um substrato.
2. Sublimação de um alvo de Nb sob atmosfera de O_2 na câmara de reação química a vácuo e deposição sobre o substrato.

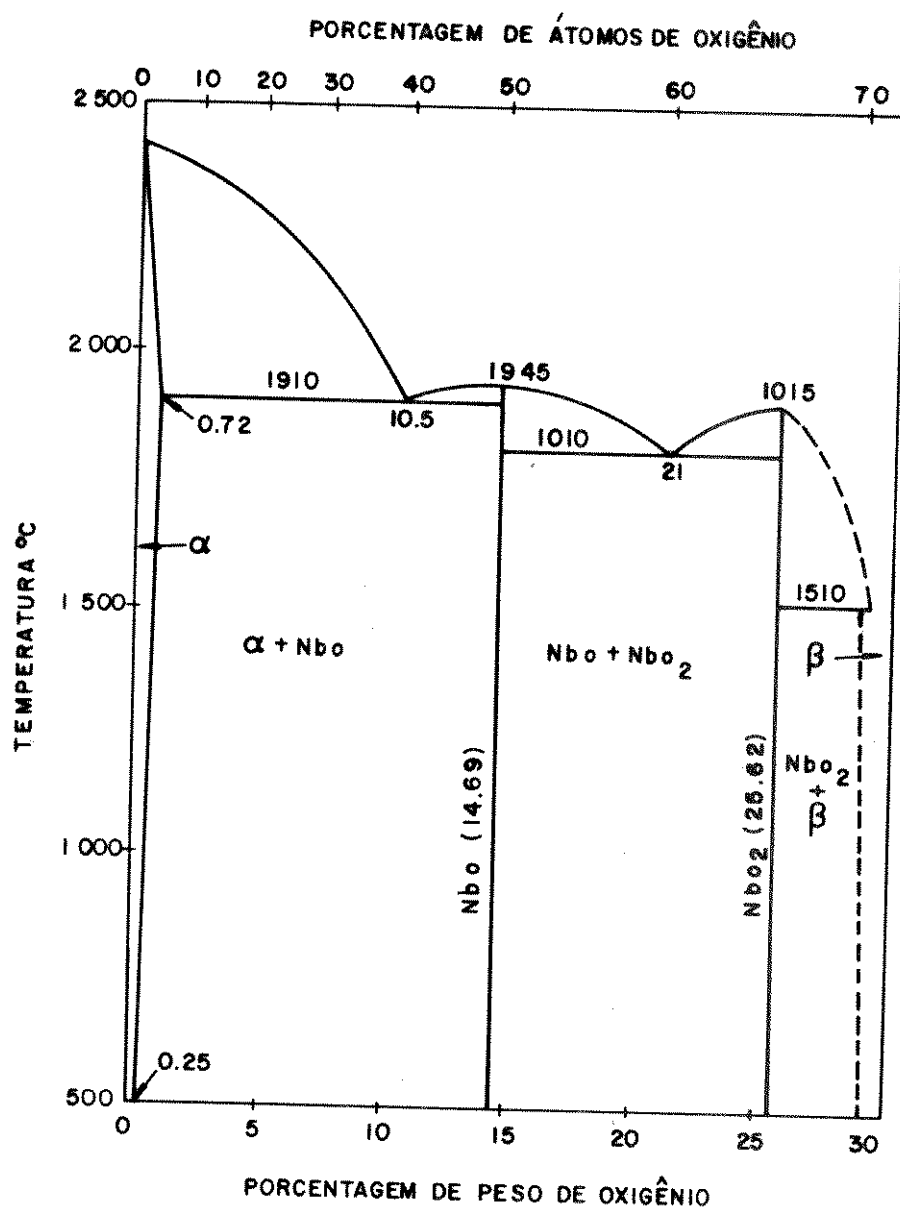


Figura 1. Diagrama de equilíbrio Nióbio-Oxigênio.

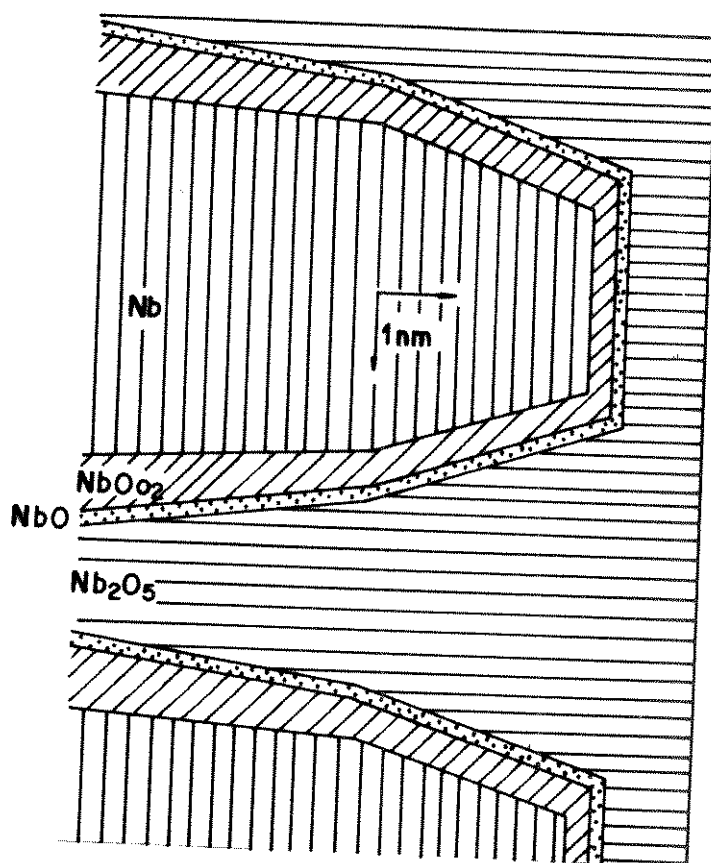


Figura 2. Oxidação de nióbio no ar a 300 K.

3. SILICETOS DE NIÓBIO

Antes da descoberta dos novos óxidos supercondutores, o recorde de temperatura crítica supercondutora estava com a família de compostos A-15, como por exemplo o V_3Si (17,1 K), Nb_3Al (18,9 K), Nb_3Ga (20,3 K), Nb_3Ge (23 K) e outros. Estes compostos foram descobertos experimentalmente por Hulm e Mathias,^[11] pois até o momento não havia indícios teóricos exatos para prever quais compostos deveriam ser supercondutores ou em qual temperatura alcançariam este estado. Eles concluíram que a T_c está relacionada com a concentração média de elétrons por átomos (e/a). A figura 3 ilustra suas descobertas. Aparentemente valores (e/a) entre 4,7 e 6,4 são favoráveis, mas não garantem altos valores de T_c . O siliceto de nióbio A-15 (Nb_3Si) tem o mesmo valor (e/a) do Nb_3Ge e Nb_3Al ($e/a = 4,7$), indicando uma forte probabilidade para alta T_c . Para nosso conhecimento, este siliceto não foi sintetizado por Mathias-Hulm, pois deve ser preparado por processo de não-equilíbrio térmico.

A teoria microscópica de Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) para supercondutividade dos compostos A-15^[12] ajudou a encontrar várias expressões matemáticas, para prever a T_c máxima de vários compostos. Em particular o modelo de Dew-Hughes Rivlin^[13] sugere que para compostos A-15, nos quais o elemento A é do grupo V A e o elemento B é do grupo IV B:

$$T_c = 27,5 (T_A - 2) M_B^{-1/2} \quad 1-1$$

onde T_A é a temperatura crítica de A puro. Este resultado prevê para Nb_3Si a temperatura teórica $T_c = 38$ K.

Um exame de todos os compostos A-15 existentes sugere, para um dado elemento A, que a T_c aumenta, conforme

o tamanho e a massa do segundo elemento (B) diminui, e os resultados experimentais parecem ajustarem-se à relação^[14]:

$$T_c = \frac{19,6}{(M)^{1/2}} \frac{T_A V_o(A)}{V_o(A-15)} \quad 1-2$$

onde $V_o A$ e $V_o (A-15)$ são volumes atômicos de A puro e do composto A-15, e M é a massa atômica média do composto. A dependência de massa atômica é explicada teoricamente pelo fator fônon pré-exponencial BCS.

A figura 4 apresenta a temperatura crítica juntamente com a expressão [1-2]. Esta figura mostra que para um composto A-15 ter uma T_c maior que a do Nb_3Ge (23K) deve estar baseado Nb e ter o elemento B mais leve que o Ge. O Nb_3Si é o único possível candidato. Entretanto, a razão do raio atômico r_{Nb}/r_{Si} está fora do limite da fase estável A-15.

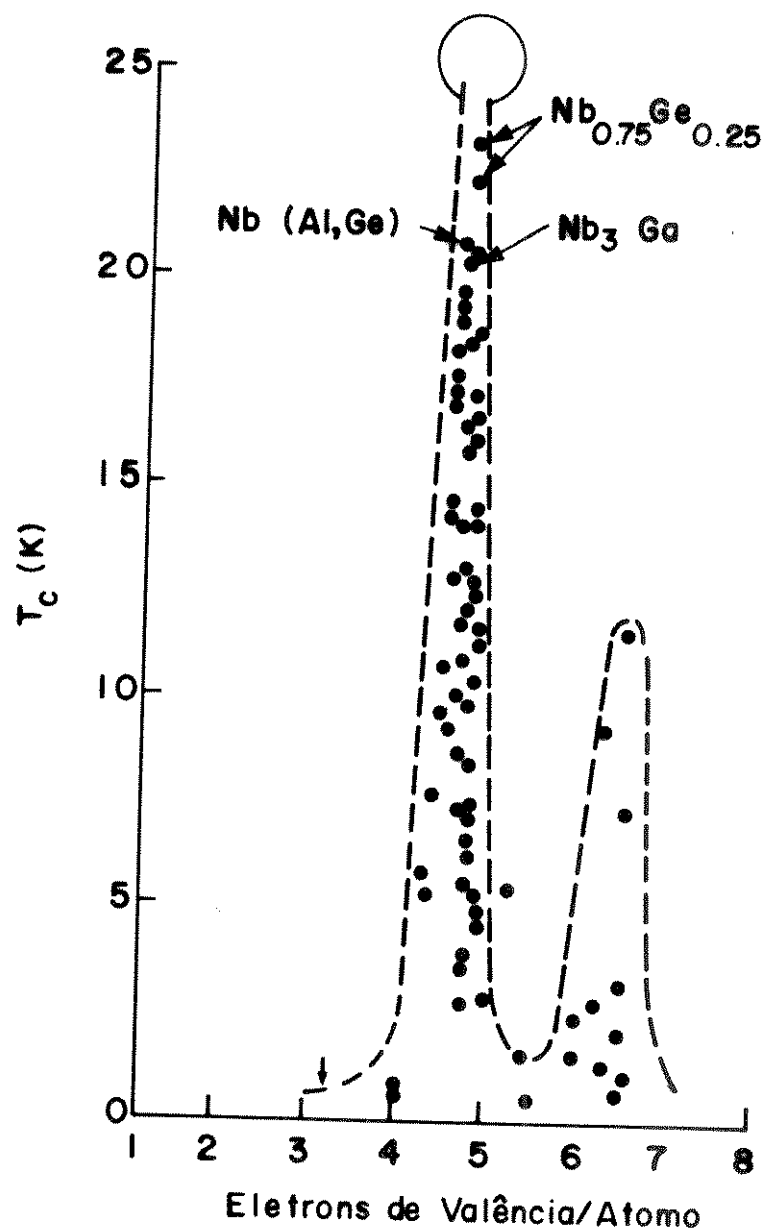


Figura 3. Temperatura crítica em função da razão elétron/átomo para compostos supercondutores A-15

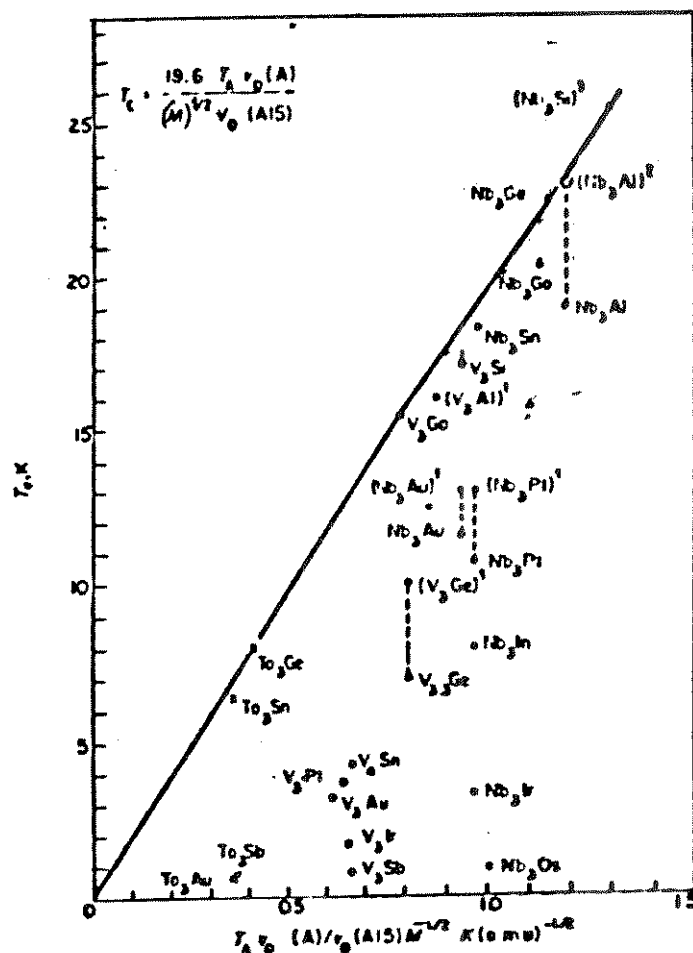


Figura 4. Temperatura crítica plotada em função da temperatura crítica do elemento A (T_A), da mudança fracional em volume atômico entre o elemento A e o composto ($V_0(A)/V_0(A-15)$) e da massa atômica média no composto para os supercondutores A-15 baseados no V, Nb e Ta.

4. OBJETIVO DA PRESENTE TESE

Dada a abrangência e diversidade do estudo da cinética de formação, morfologia, propriedades estruturais, propriedades eletrônicas e demais propriedades dos filmes de nióbio e seus compostos metálicos, restringimos o presente trabalho ao estudo da oxidação de camadas de filmes de Nb e Au sobre Si, visando estudar as transformações químicas neste sistema.

Os filmes de Nb foram depositados sobre substrato de Si monocristalino (111) por *sputtering DC* e os filmes de Au evaporados sobre o Nb.

A fim de se conhecer a cinética da formação dos filmes de óxidos sobre esta estrutura, as amostras foram submetidas a recozimento em pressão atmosférica com diferentes temperaturas e tempos. As amostras assim preparadas foram analisadas pelas técnicas de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X e Espectroscopia de Elétrons Auger (conhecidas respectivamente pelas siglas em inglês - XPS e AES), as quais são capazes de fornecer informações relevantes sobre as interfaces dos filmes.

O XPS foi empregado por fornecer informações de natureza química e possibilitar análise de perfil. AES possibilitou identificar defeitos com dimensões submicrométricas na superfície das amostras.

Referências

- [1] Hein Robert, A.; "Superconducting Intermetallic Compounds - The A15 Story", in *The Science and Technology of Superconductivity*, Volumes 1, Editor Gregory, W.D.; Matheus Jr., W.N.; Edelsech, E.A.; Plenum Press, New York, London, 333-372, 1973.
- [2] Koonce, C.S.; "Theory of Superconducting Semiconductors", in *The Science and Technology of Superconductivity*, Volumes 1, Editor Gregory, W.D.; Matheus Jr., W.N.; Edelsech, E.A.; Plenum Press, New York, London, 373-387, 1973.
- [3] Schooley, J.F.; "Enhancement Effects", Proceedings of Summer Course Held August 13-26, 1971 at Georgetown University, Washington, D.C., in *The Science and Technology of Superconductivity*, Volumes 1 e 2, Editor Gregory, W.D.; Matheus Jr., W.N.; Edelsech, E.A.; Plenum Press, New York, London, 405-428, 1973.
- [4] Deaver Jr., B.S.; "Physics of Superconducting Devices", Proceedings of Summer Course Held August 13-26, 1971 at Georgetown University, Washington, D.C., em *The Science and Technology of Superconductivity*, Volumes 1 e 2, Editor Gregory, W.D.; Matheus Jr. W.N.; Edelsech, E.A.; Plenum Press, New York, London, 539-564, 1973.
- [5] Golovashkin et al; "High Tc Superconducting Thin-Film WeakLinks: Josephson Effect and Macroscopic Quantum Interference at 4K and 77K", em *Progress in High Temperature Superconductivity*, Vol 11, Ed. Larkin, A.I. e Zavaritsky, N.V., World Scientific, 300-308, 1989.
- [6] Matisoo, J.; "Superconductive Computer Devices", Proceedings of Summer Course Held August 13-26, 1971 at

- Georgetown University, Washington, D.C., in *The Science and Technology of Superconductivity*, Editor Gregory, W.D.; W.N. Matheus Jr.; Edelsech, E.A.; Plenum Press, New York, London, 607-623, 1973.
- [7] Webb, Watt W.; "Magnetometers and Interference Divices", in *The Science and Technology of Superconductivity*, Volumes 1 e 2, Editor Gregory, W.D.; Matheus Jr., W.N.; Edelsech, E.A.; Plenum Press, New York, London, 653-677, 1973.
- [8] Proceedings of High-Tc Superconductors: Magnetic Interactions, 11-13 October 1988, Gaithersburg, Maryland, USA, in Progress in High Temperature Superconductivity, Vol. 17, Ed. L.H. Bennett, Y. Flom, G.C. Vizzoli, 382-384.
- [9] Halbritter, J.; "Low Temperature Oxidation of Nb and of Nb-Compounds in relation to superconducting application", *J. of the Less Common Metals*, 139, pp. 133-148, 1988.
- [10] Ponsel, J.; "The Science and Technology of Selected Refractory Metals", pp. 185-187.
- [11] Hulm, J.K.; Matthias, B.T.; "High-fields, High-current Superconductors", *Science*, vol 208, 23, May, 1980.
- [12] Weber, M.; *Review of Modern Physics*, 36, (1964), 175.
- [13] Dew-Hughes, D.; Rivlin, V.G.; *Nature*, 250 (1974), 723.
- [14] Dew-Hughes, "Superconducting A-15 Compounds: A Review", *Cryogenics*, August, 441, 1975.

CAPÍTULO II

MÉTODOS E MATERIAIS EMPREGADOS, PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. MÉTODOS DE ANÁLISE

1.1. INTRODUÇÃO

Todas as técnicas de análise de superfícies em vácuo têm como princípio básico a detecção de espécies secundárias, que deixam a amostra como resultado da excitação da superfície por um feixe incidente de fótons ou partículas.

As técnicas mais utilizadas são a Espectroscopia de Elétrons Auger (AES - Auger Electron Spectroscopy), a Espectroscopia de Fotoelétrons de Raio-X (XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy), também conhecida como Espectroscopia de Elétrons para Análises Químicas (ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), e a Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS - Secondary Ion Mass Spectrometry).

Cada uma destas técnicas utiliza um tipo particular de fonte de excitação e analisa determinadas espécies secundárias, criando métodos exclusivos para obter informações sobre a amostra.

Estas técnicas podem detectar todos os elementos químicos presentes em uma vasta variedade de amostras (com excessão dos mais leves H, He), sendo que, praticamente, a única restrição da amostra é ser necessariamente compatível com ultra-alto vácuo (UHV).

Estas técnicas são de análise de superfície, pois os fotoelétrons de raio-x (normalmente produzidos por anodos de magnésio ou alumínio) possuem energia cinética na faixa

de 100 a 1400 eV e os elétrons Auger entre 50 e 2500 eV, as quais são consideradas geralmente consistentes com uma alta seção reta de espalhamento nos sólidos. Assim, os elétrons nestas faixas de energia devem ser originados próximos da superfície para poderem deixá-la, ou terão alta probabilidade de perder energia.^[1]

A figura 1 mostra uma curva do caminho livre médio para espalhamento inelástico em sólidos em função da energia dos elétrons. Esta curva, também chamada "curva universal", exibe uma região de mínimo na faixa de 10-500 eV, correspondendo a um caminho livre médio entre 0,4 e 2 nm.^[2]

Deve ser notado, entretanto, que o espalhamento de elétrons é dependente tanto da densidade de elétrons do material sólido, como de sua energia cinética.

O caminho livre médio, em combinação com a orientação da emissão (em relação à normal à superfície) dá origem à chamada "profundidade de escape" na ordem de 2-10 monocamadas atômicas (figura 2.2). Este importante fenômeno faz da AES e XPS técnicas sensíveis à superfície.^[3]

Grças à complexidade do cálculo da profundidade de escape, a AES e XPS apresentam quantificação de aproximadamente 50%^[4] e limite de detecção de 0,1%, devido ao mascaramento provocado pelo espectro de fundo.^[5]

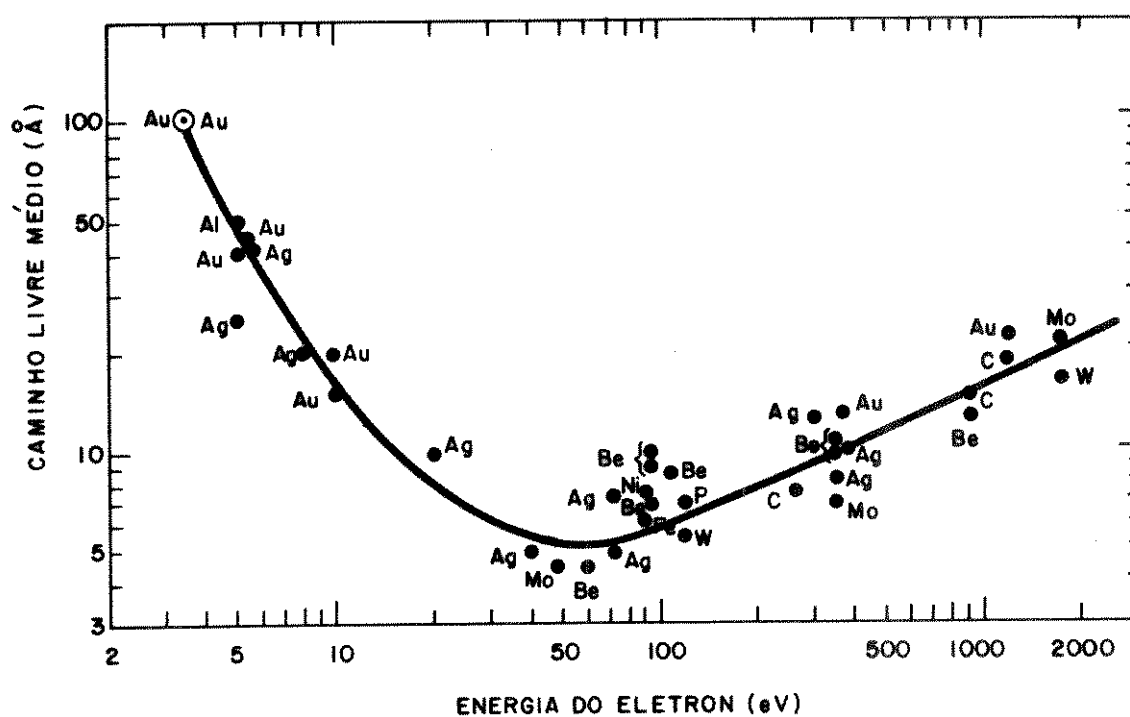


Figura 1. "Curva Universal" para o caminho livre médio em função da energia cinética dos elétrons. Os pontos indicam medidas individuais.

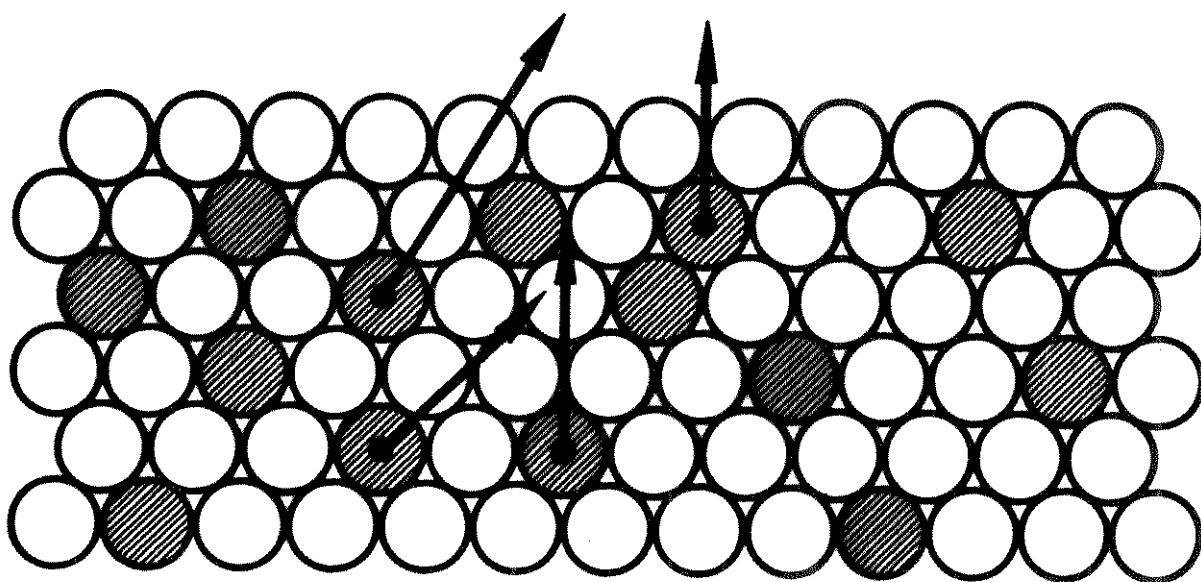


Figura 2. Superfície fictícia mostrando as primeiras monocamadas atômicas e a dependência da profundidade de escape com a direção dos elétrons emitidos.

1.2. PRINCÍPIOS DA ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X (XPS)

Na técnica básica de XPS, um feixe de raio-x mole (de baixa energia), geralmente produzido pela linha K α de um anodo de alumínio ou magnésio (respectivamente 1486,6 eV e 1253,6 eV), ilumina a superfície da amostra.

A absorção destes raios-x resultam em imediata emissão de fotoelétrons dos orbitais elétricos, cujas energias de ligação sejam menores do que as energias dos fótons de raio-x incidentes (figura 3).

Levando-se em conta a energia total $h\nu$ do fóton de raio-x, podemos, numa primeira aproximação, dividi-la em três componentes. Um componente é a energia necessária para remover o elétron do átomo que absorve o fóton de raio-x, ou seja, a energia de ligação E_L do elétron (podendo ser considerada como a energia de ionização da camada envolvida). A energia excedente à E_L aparece como energia cinética E_K do elétron, quando o elétron deixa o átomo mais a função trabalho ϕ do analisador.

Esta energia total é a energia cinética que o espectrômetro irá medir. Uma vez que a energia do fóton de raio-x é conhecida, subtraindo-se dela a energia cinética, obtém-se a energia de ligação.

$$E_L = h\nu - E_K - \phi \quad 2-1$$

Nos espectrômetros de elétrons comerciais esta subtração é feita eletronicamente de maneira a fazer uma leitura direta da energia de ligação, que pode ser interpretada simplesmente em termos da composição elemental da superfície, visto que a estrutura atômica de cada elemento é única.

A figura 4 ilustra um espectro típico de XPS, salientando sua habilidade de análise qualitativa. Este espectro mostra picos provenientes de todos os elementos do composto, bem como o oxigênio presente como impureza. Podemos notar que as interferências por superposição de picos são insignificantes, pois os picos tendem a ser largamente separados, mesmo no caso de elementos adjacentes na tabela periódica como o carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor.

Como foi discutido na seção anterior, XPS é uma técnica sensível à superfície pelo fato dos fotoelétrons terem de deixar a amostra sem serem absorvidos pela mesma. Se são espalhados e perdem energia no sólido antes de escaparem para o espectômetro, eles aparecerão no espectro de fundo de menor energia cinética à esquerda do espectro e haverá perda em termos de informação química.

Uma vez que os elétrons não podem atravessar grandes distâncias nos sólidos sem submeterem-se a espalhamento e perderem energia, apenas aqueles originados próximos da superfície deixarão a amostra com sua cota de energia completa e aparecerão como parte do espectro de XPS.

A profundidade de escape varia como função da energia cinética do elétron e do tipo do material que está sendo observado. Fica normalmente na faixa de 0,5 - 1,5 nm para metais, 1,5 - 2,5 nm para compostos inorgânicos, e 5 - 10 nm para materiais orgânicos.

Além da composição elemental, o que torna XPS uma técnica bastante atrativa, é as informações químicas devido ao chamado "deslocamento químico". A oxidação na maioria dos metais, por exemplo, muda seus picos para energias de ligação mais altas.

Isto é ilustrado para o caso do alumínio, na figura 5. Este espectro foi obtido a partir de uma peça de alumínio limpa no laboratório, seguida pela exposição à atmos-

fera para formação de uma camada passivadora.^[6] O pico à esquerda é devido à camada de óxido sobre a superfície do metal, enquanto o pico à direita é devido ao próprio metal do substrato.

O deslocamento químico entre estes picos de aproximadamente 3 elétron-volts (eV) é típico para a maioria dos estados de oxidação +3 metálico. Como regra geral, deslocamentos químicos de cerca de 1eV ocorrem para mudanças de uma unidade de estado de oxidação.

Entretanto, outras informações estão presentes no espectro fotoelétrico que permitem fácil determinação dos estados de oxidação. Por estar além dos objetivos desta discussão, um maior aprofundamento pode ser encontrado no Handbook de XPS.^[7]

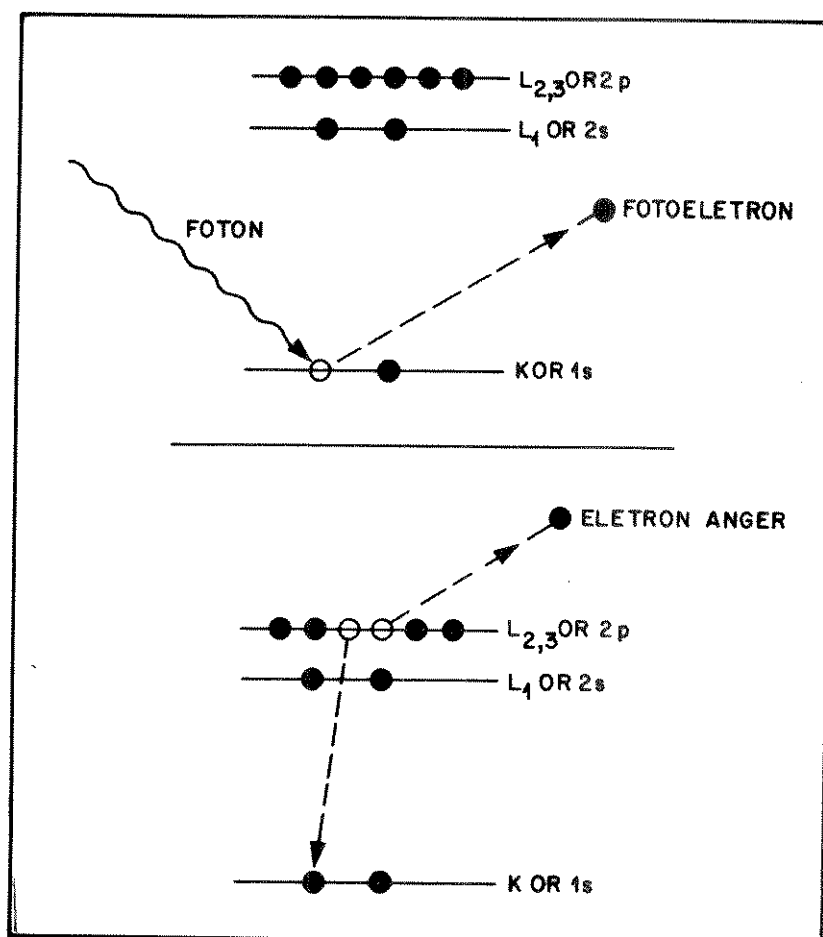


Figura 3. Diagrama do processo fotoelétrico (topo) e processo Auger (abaixo).

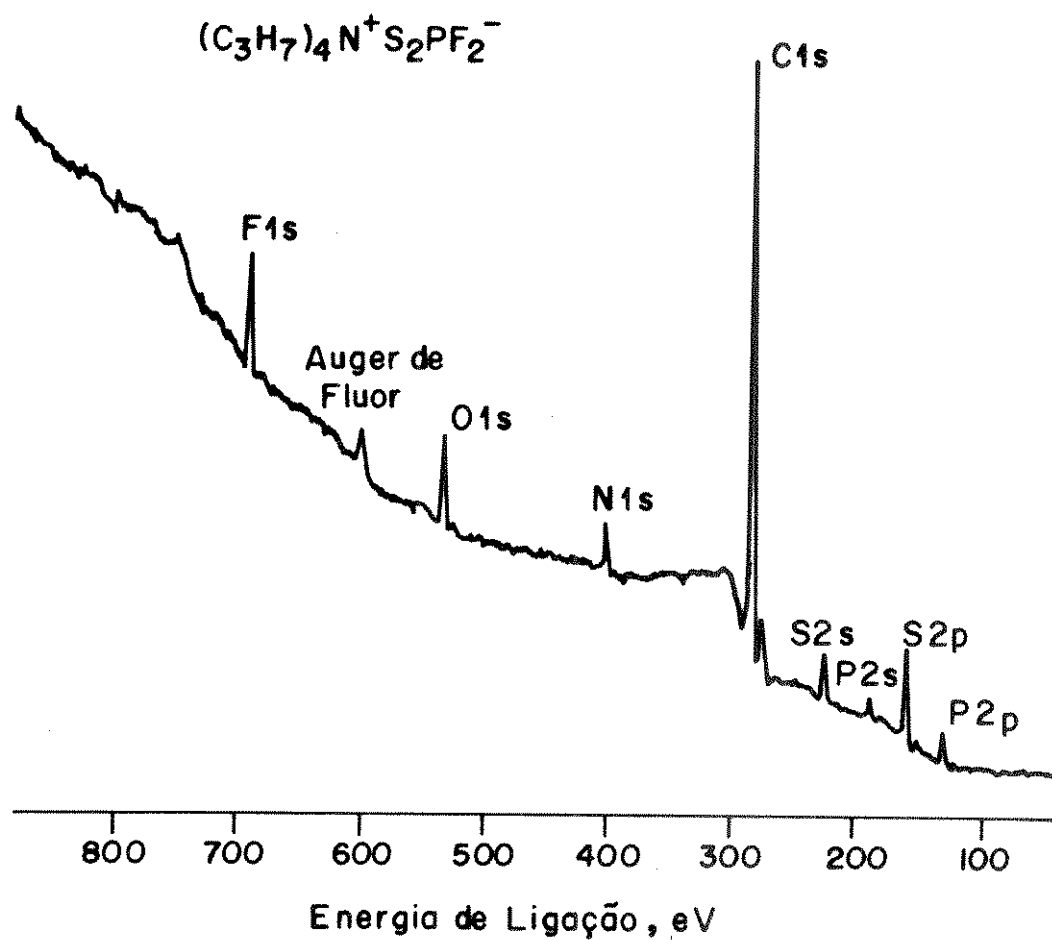


Figura 4. Espectro de busca do difluoroditiofosfato tetra-propilamonio, destancado sua poderosa análise elemental.

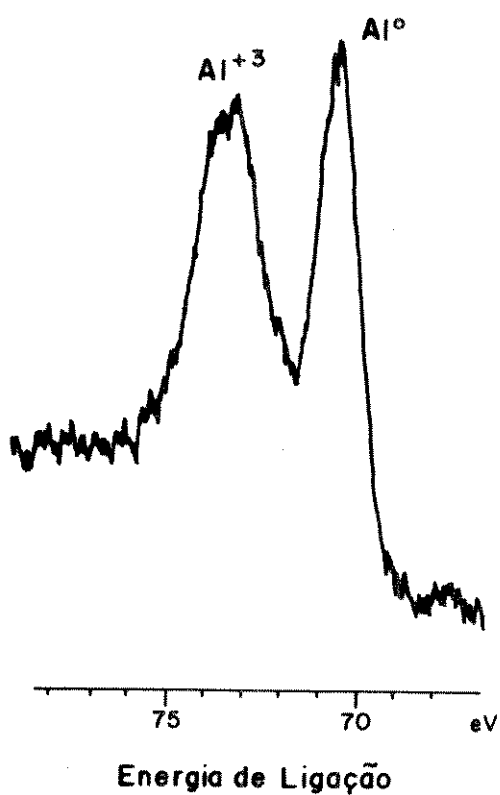


Figura 5. Espectro do alumínio 2p mostrando a camada passivadora de óxido.

1.3. PRINCÍPIOS DA ESPECTROSCOPIA DE ELÉTRONS AUGER (OU AES)

O lado esquerdo da figura 6 mostra esquematicamente o diagrama de níveis de energia de um sólido, sendo o valor da energia medido para baixo a partir de um zero de energia originado no nível de Fermi. Formalmente, o zero deveria ser tomado no nível de vácuo a uma distância infinita, mas em XPS e AES é comum medirem-se energias de ligação com respeito ao nível de Fermi.

No centro da mesma figura é mostrada a sequência de eventos seguintes à ionização de um nível eletrônico interno. Neste exemplo, o nível K é mostrado como sendo ionizado por um elétron incidente, cuja energia E_p deve ser obviamente maior que a energia de ligação E_K de um elétron em K. Devido ao fato de que a seção reta de ionização depende de E_p , é de fato necessário, na prática, que E_p seja maior que cerca de $5E_K$ para uma ionização eficiente.

Segue a criação da lacuna via uma transição de um nível mais externo (no exemplo, L_1). Como resultado desta transição, a diferença de energia ($E_K - E_{L_1}$) torna-se disponível como energia cinética excedente e este excesso de energia pode ser usado de duas maneiras pelo átomo: pode aparecer como um fóton de raio-x característico daquela energia ou, pode ser dada a outro elétron do mesmo nível ou de um nível mais externo, ejectando-o.

O primeiro processo é a fluorescência de raio-x, o segundo é a emissão Auger. É claro que ambos não podem ocorrer a partir de uma mesma lacuna inicial, de maneira que eles competem em probabilidade. Entretanto, como indica a figura 7, para uma ionização da camada K, a probabilidade de relaxação por emissão Auger é fortemente favorecida sobre a fluorescência de raio-x para níveis energéticos mais rasos,

isto é, com energia de ligação menor que cerca de 2 keV.

O mesmo é verdade para os níveis atômicos L, M, N, etc. Se não fosse por isso, os sinais efetivos em AES deveriam ser bem menores e então não seria uma técnica útil como de fato o é.

Seguindo-se convencionalmente a nomenclatura de acoplamento $j-j$, a transição Auger, descrita na figura 6 denomina-se $KL_1L_{2,3}$. Na mesma notação, outras transições são possíveis para o átomo descrito na figura, por exemplo, KL_1L_1 , $KL_{2,3}L_{2,3}$, $L_1L_{2,3}L_{2,3}$, etc. Os elétrons que tomam parte no processo Auger podem também originar-se na banda de valência do sólido, neste caso, convencionou-se escrever, por exemplo, $KL_{2,3}V$ se um elétron vem da banda de valência e, por exemplo, KVV se ambos vêm.

A energia do elétron Auger ejectado no exemplo da figura 6 será⁽⁸⁾

$$E_{KL_1L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}^* \quad 2-2$$

onde E_L é a energia de ligação do iésimo nível atômico de energia. $E_{L_{2,3}}^*$ está com asterístico porque é a energia de ligação do nível $L_{2,3}$ na presença da lacuna no nível L_1 e é, desta forma, diferente de $E_{L_{2,3}}$. Note que a energia Auger expressa pela equação acima é uma função apenas de níveis atômicos de energia, de modo que, para cada elemento da Tabela Periódica, haverá um único conjunto de energias Auger.

Assim, a análise Auger leva imediatamente à identificação elemental. Mesmo quando um único ou ambos elétrons do processo Auger originam-se na banda de valência, a análise fornece indentificação elemental, pois o termo dominante da equação acima é sempre a energia de ligação do nível ionizado.

Fica claro, porém, que para elétrons primários de uma dada energia, os números possíveis de transições Auger para elementos pesados torna-se muito grande conforme proliferam-se os níveis atômicos. Felizmente para AES, as probabilidades de transição favorecem apenas algumas, de modo que mesmo para os mais pesados elementos o problema não é intratável.

Os elétrons Auger manifestam-se como picos pequenos na função $N(E)$ de distribuição total de energia (figura 8).⁽⁹⁾ Os picos Auger são evidentes na função $N(E)$, mas tornam-se mais pronunciados por diferenciação eletrônica que remove o grande espectro de fundo constituído principalmente dos elétrons primários retroespalhados e elétrons Auger inelásticamente espalhados. A função $N(E)$ também inclui um pico de baixa energia, correspondente aos elétrons ejetados da rede, um pico pronunciado de 1 keV dos elétrons primários refletidos elasticamente e de vários pequenos picos correspondentes a perdas de energia características de elétrons primários refletidos.

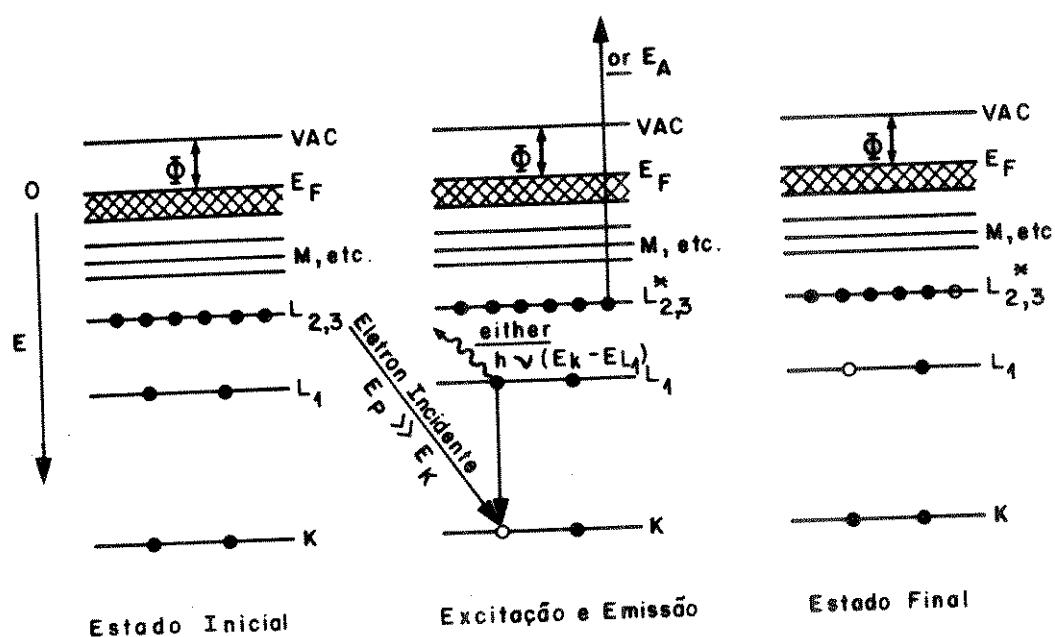


Figura 6. Diagrama esquemático do processo de emissão Auger num sólido. O estado fundamental do sistema é mostrado à esquerda. No centro, um elétron incidente de energia E criou uma lacuna na camada K por ionização.

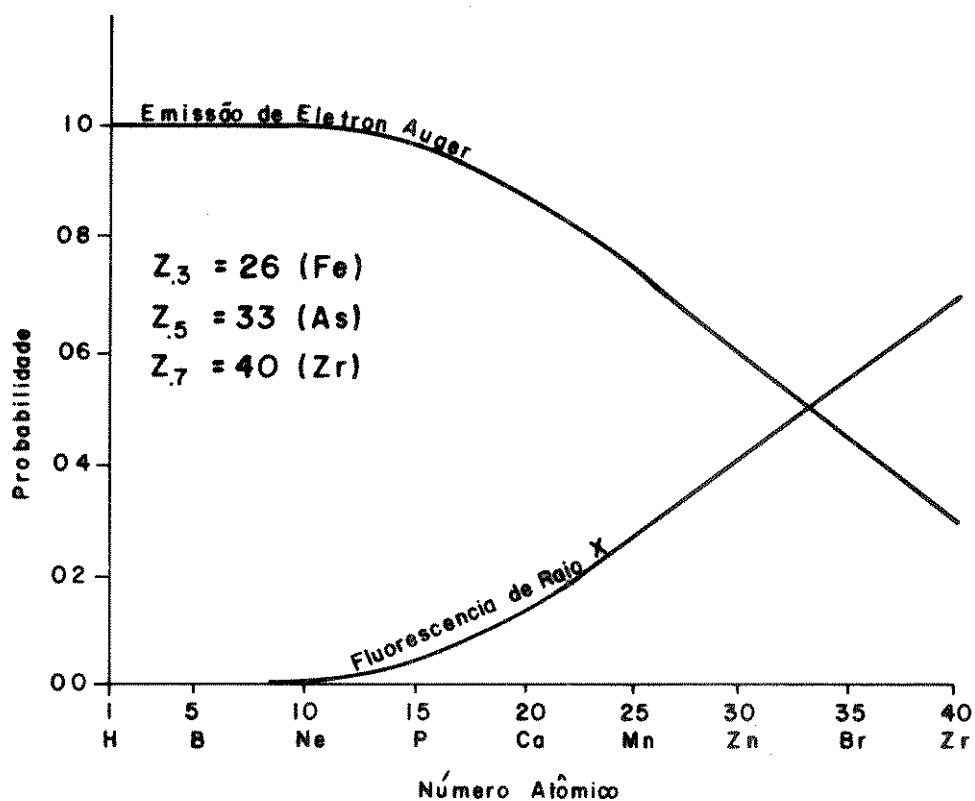


Figura 7. Probabilidade relativa da relaxação por emissão de um elétron Auger e pela emissão de um fóton de raio-x de energia característica, seguindo a criação de uma lacuna na camada K.

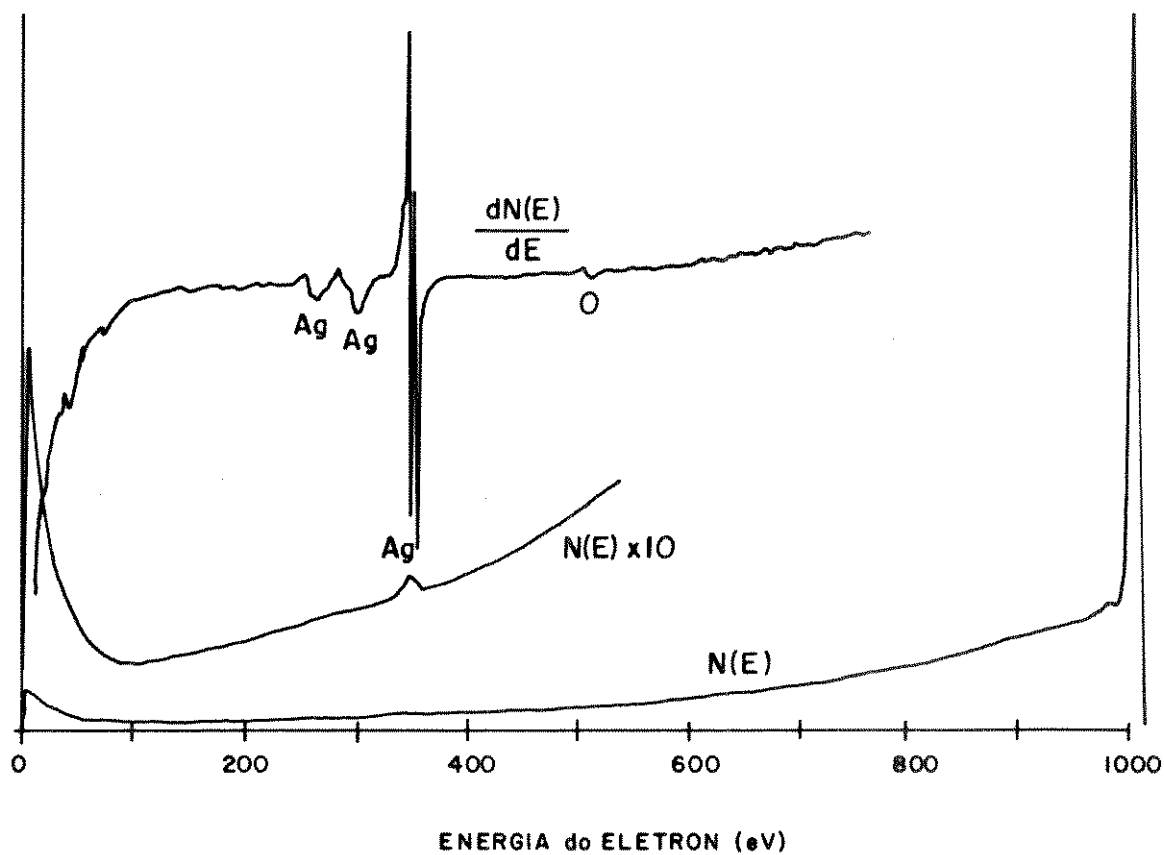


Figura 8. Distribuição de energia $N(E)$ e dN/dE para um alvo de prata com feixe primário de energia de 1000 eV.

2. INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA

As análises XPS e Auger foram realizadas com o modelo 5500 Multi-Tech nique, que é um sistema conjugado XPS/SAM baseado no Analisador de Capacitor Esférico (SCA) no "Analytical Laboratory" da Perkin-Elmer, "Physical Electronics Division" em Eden Prairie, MN - EUA.

Este tipo de espectrômetro é sempre constituído por um sistema de bombeamento de UHV, câmara de testes, sistema de manipulação de amostras, fontes de excitação (íons, elétrons, radiação, etc.); analisadores; controladores.

A seguir fazemos uma descrição detalhada das principais partes de um espectrômetro, dando ênfase ao equipamento utilizado (figura 9).

2.1. SISTEMA DE UHV

As análises de superfície a que nos referimos devem ser realizadas sob UHV, entre outros motivos, com a finalidade de:

- a) minimizar a contaminação da superfície ativa das amostras;
- b) permitir um maior "caminho livre médio" dos fotoelétrons no analisador;
- c) aumentar a vida útil das ópticas de raio-x e elétron.

Sendo assim, a pressão básica que um espectrômetro deve alcançar é de 10^{-10} torr (10^{-8} Pa). O bombeamento deve ser limpo, livre de óleo ou graxa. A câmara e os componentes devem permitir que seja feito *baking* (elevação da temperatura a cerca de 200°C durante aproximadamente 6 horas com a finalidade de degaseificação do sistema).

O sistema de bombeamento de vácuo do equipamento utilizado constituía-se de:

- câmara de testes:
 - em aço inoxidável tipo 304;
 - sêlos metálicos (Cu ou Al);
- bombas de UHV:
 - bomba iônica diferencial de 120 ou 220 l/s;
 - bomba sublimadora de Ti;
 - armadilha criogênica;
- bombas de pré-vácuo:
 - bomba turbomolecular de 50-150 l/s;
- medidores (gauges)
 - termopar na câmara de introdução de amostras;
 - gauge de ionização termiônica nú, na câmara de testes.
- pressão de trabalho
 - 10^{-9} torr.

2.2. FONTE DE RAIOS-X

Características importantes na fonte de raios-x são numeradas a seguir:

- alto fluxo de raios-x sobre a amostra;
- largura de linha (de raios-x) estreita;
- uso de múltiplos anodos;
- capacidade da fonte mover-se nas direções X, Y e Z;
- filamento com bom "tempo de vida".

Foi utilizada uma fonte de 500W de potência com monocromador de raios-x e anodo de Al. O monocromador permite produção de linhas de emissão mais estreitas e a eliminação de linhas "fantasmas".

2.3. ANALISADOR

Tipo esférico (SCA - Spherical Capacitor Analyzer) e diâmetro central de 279,4 mm. Fenda de entrada de 4X10mm.

O analisador utilizava-se ainda de um sistema de lentes denominado Omni Focus III e detector de multicanais.

2.4. CANHÃO DE ELÉTRONS

A fim de produzir imagens microscópicas (SAM - Microscopia Auger de Varredura), o sistema conta com canhão com fonte de elétrons de LaB_6 e sistema de lentes eletrostáticas (condensadoras e objetivas) para varredura e a instrumentação eletrônica necessária.

O feixe utilizado foi de 10 kV e 10 μA , produzindo um diâmetro inferior a 100 nm.

2.5. CANHÃO DE ÍONS

Canhão de íons com potência variável até 5 kV para corrosão iônica utilizando-se do gás Argônio a 2 kV. Deflexão mecânica e elétrica do feixe.

2.6. CONTROLE

O computador Apollo[®] Domain[®] Series Personal Workstation[™] de 32-bit, controla os instrumentos, adquire e processa os dados, apresenta graficamente os dados, processa imagens, etc.

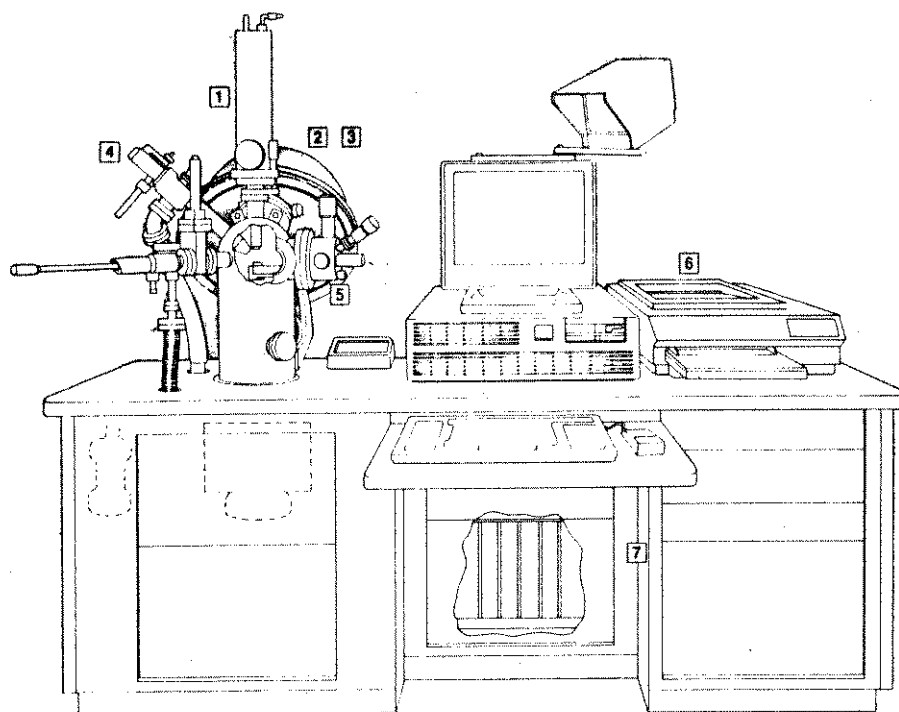


Figura 9. Esquema de um sistema XPS, mostrando: 1) fonte de raio-x; 2) analisador e detector; 3) eletromultiplicadora; 4) canhão de íons; 5) estágio de amostras; 6) impressora; 7) eletrônica de controle.

3. PREPARAÇÃO DA AMOSTRAS

A obtenção dos filmes bimetalicos oxidados foi feita em três etapas:

Primeiro foi depositado nióbio sobre um substrato de silício. O processo de deposição empregado foi *sputtering* DC, crescendo um filme de Nb com espessura de 500 nm a taxas de aproximadamente 3,3 nm/min em pressões entre 0,5 e 0,95 Pa.

A seguir as lâminas foram transferidas à um evaporador térmico para o depósito de um filme de 300 nm de Au (pressão de 133 Pa). O transporte do *sputtering* à evaporadora não ocorreu em ambiente inerte. A estrutura final dos filmes é apresentada esquematicamente na figura 10.

Para minimização da dispersão associada as espessuras nas diferentes lâminas, optou-se pela utilização do corte de uma única lâmina em amostras de aproximadamente 8x8 mm².

Por último a oxidação destas amostras foi realizada com um forno térmico à pressão atmosférica, na faixa de temperatura de 573-1073 K durante tempos entre 900 e 2700 s.

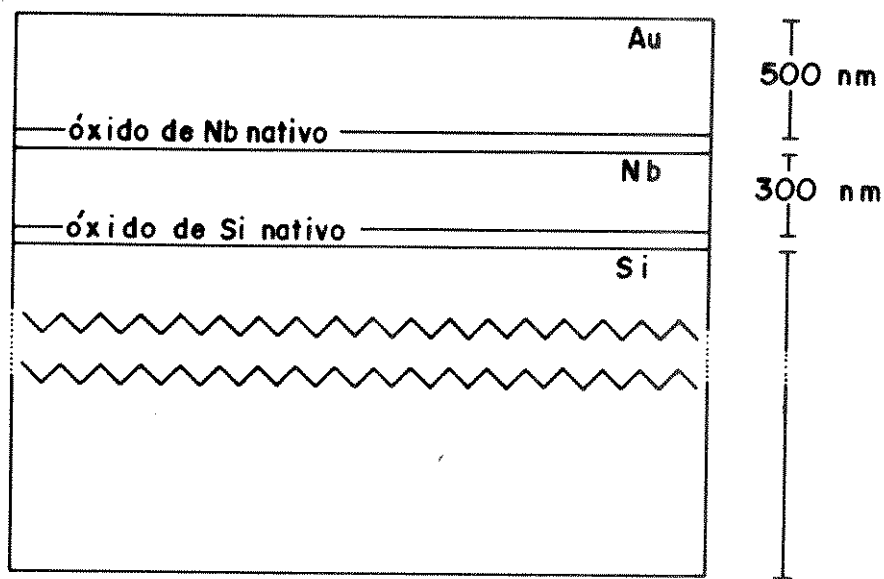


Figura 10. Estrutura das amostras antes da oxidação.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O equipamento utilizado permitiu os seguintes modos de análise: varredura de busca (*survey scan*), varredura multiplexada (*multiplex scan*), perfil de profundidade (*sputter depth profile*) e rotação Zalar (*Zalar RotationTM*).

4.1. VARREDURA DE BUSCA

O primeiro modo de análise a ser realizado foi a varredura de busca (*survey scan*), que consiste na varredura de uma larga faixa de energia do analisador (geralmente de 0-1000 eV) com a finalidade de se conhecer de maneira rápida e eficiente quais os elementos presentes, quer seja na superfície da amostra, nas interfaces, ou em outro local.

4.2. VARREDURA MULTIPLEXADA

Este nome é dado quando se faz uma varredura numa faixa estreita (~20 eV) do espectro de energia no analisador com objetivo de se obter os dados com maior eficiência, envolvendo resolução em energia, sensibilidade, relação sinal/ruído, ou todos os três em um determinado pico ou grupo de picos. É usado quando se deseja informação do *shift* químico (alta resolução); procura-se traço de elementos (alta sensibilidade); ou precisa-se de quantificação (melhor sinal/ruído).

4.3. PERFIL DE PROFUNDIDADE

Fazendo-se uma série de Multiplex e tomando-os em função do tempo de sputtering, obtemos um mapeamento da composição em função da profundidade, o que nos permite carac-

terizar estruturas de filme-fino. Usa-se o *sputter depth profile* sempre que se deseja conhecer a espessura de uma camada ou a distribuição em função da profundidade (relativos).

4.4. ROTAÇÃO ZALAR

A corrosão iônica pode ser auxiliada por um sistema de rotação de amostras controlado pelo computador (Zalar RotationTM). Normalmente a corrosão iônica deixa rugosidades na região que está sendo analisada. Esta rugosidade tende a alargar a forma do perfil que está sendo traçado, alterando as intensidades medidas. A rotação da amostra sobre seu eixo normal, durante a corrosão iônica⁽¹⁰⁾, permite obter uniformidade na região analisada, e conseqüentemente um perfil de profundidade mais realístico.

Referências

- [1] DAVIS, L.E.; "Modern Surface Analysis - Metallurgical Applications of Auger Electron Spectroscopy (AES) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)", A TMS AIME Short Course, Perkin-Elmer Corporation, Las Vegas, Nevada, Feb. 23-24, 1980.
- [2] SOMORJAI, Gabor A.; "Chemistry in Two Dimensions - Surfaces", Cornell University Press, London, 1981.
- [3] SEAH, M.P.; "Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Edited by D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley & Sons, Ltd., 1983.
- [4] REUTER, W.; "Techniques for the Compositional and Chemical State Analysis of Surface and Thin Films", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, North - Holland, Amsterdam, 218, 391-399, 1983.
- [5] BARANAUSKAS, Vitor; "Técnicas Instrumentais de Caracterização de Semicondutores", Editora da UNICAMP, 1989.
- [6] RIGGS, William M.; BEIMER, Robert G.; "How ESCA Pays its Way", *Chemical Technology*, Vol. 5, November, 652-659, 1975.
- [7] WAGNER, C.D.; et. al.; "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1978.
- [8] Briggs, D.; Rivière, J.C.; "Spectral Interpretation", in *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Edited by D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley & Sons, Ltda; 87-139; 1983.
- [9] JOSHI, A.; DAVIS, L.E.; PALMBERG, P.W; Auger Electron Spectroscopy, in *Methods of Surface Analysis*, edited by A.W. Czanderna, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 159-222; 1985.
- [10] ZALAR, A.; *Thin Solid Films*; 124; 223-230; 1985.

CAPÍTULO III

MODELOS DE OXIDAÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A maioria dos metais tendem a formar óxidos em atmosferas oxidantes, tendência esta que aumenta com a temperatura. As taxas de reação, na maioria dos casos, são afetadas pelas formas, nas quais os produtos são produzidos. Numerosos estudos destas taxas de reação são feitos medindo-se continuamente a taxa de oxigênio fixada, a qual é então relacionada com uma equação particular como logarítmica, cúbica, parabólica e linear, assumindo-se que todo oxigênio é convertido em óxido. Isto tem levado a uma grande perda de esforços, argumentando-se sobre a equação adotada. Na verdade, isto leva a postulados teóricos sobre os mecanismos envolvidos nas diferentes leis de taxas, que são fundamentalmente incorretas. Por estas razões, equações de taxa de reação devem apenas ser usadas para medidas comparativas de reações ou para verificar um modelo fundamental sugerido pelo exame físico da amostra.^[1]

2. MODELOS DE OXIDAÇÃO DE LIGAS

Quando uma liga é oxidada, os óxidos dos componentes podem produzir uma solução oxigênio-sólido ou eles podem estar completamente ou parcialmente imiscíveis, produzindo escalas simples ou multi-fases^[2]. No caso de óxidos parcialmente ou completamente imiscíveis, pode-se categorizar uma serie de ligas AB, na qual B é o mais nobre e A o menos nobre:

a) Uma composição relativamente baixa de B, onde é produzido

quase exclusivamente BO.

- b) Uma composição relativamente alta de A, onde é produzido quase que exclusivamente AO.
- c) Uma composição intermediária, onde são produzidos BO e AO.

Em composições como as descritas em a) e b) é possível dopar o óxido de maior concentração por um elemento com valência diferente, mudando-se a estrutura de seu defeito e, assim, sua taxa de crescimento, podendo-se classificar da seguinte forma:

CLASSE I

A) A é um elemento minoritário, que pode oxidar-se das seguintes maneiras:

- a) internamente, produzindo partículas AO numa matriz de elemento B, por exemplo, liga Ag-Si diluídas em silício, produzindo partículas de SiO_2 numa matriz de prata (figura 1(a)). A pressão do oxigênio na atmosfera é menor que a pressão de dissociação de equilíbrio do BO.
- b) exclusivamente interno, dando uma única camada de AO sobre uma matriz da liga produzida de A, por exemplo, liga Ag-Si rica em silício, produzindo uma camada externa de SiO_2 (figura 1(b)). A pressão do oxigênio na atmosfera é, como no caso anterior, geralmente menor que a pressão de dissociação do BO. Um caso especial, entretanto, existe quando ambos elementos da liga podem oxidar-se, mas as condições permitem à A ter alta selectibilidade à oxidação, por exemplo, ligas Fe-Cr e Ni-Cr ricas em cromo produzem essencialmente Cr_2O_3 , especialmente quando oxidados a baixas pressões parciais de oxigênio. Na prática, pequenas quantidades de ferro ou níquel entram na fase Cr_2O_3 , produzindo soluções sólidas e efeitos de dopagem.

B) O elemento A é agora elemento majoritário e oxida exclusivamente:

- a) deixando o metal B não-oxidável disperso em AO, e.g. a liga Cu-Au rica em cobre (figura 1(c)).
- b) deixando o metal B não-oxidável em uma zona B-enriquecida além da fase AO, e.g. ligas Ni-Pt (figura 1(d)). Ligas Fe-Cr mais ricas em cromo que aquelas da classe I(a)(ii) estão nesta categoria, assim como ligas de Fe-Ni sob condições apropriadas.

Classe II

Ambos os elementos da liga oxidam simultaneamente para produzir AO e BO, a pressão do oxigênio na atmosfera é maior que as pressões de equilíbrio das dissociações de ambos óxidos.

A) AO e BO reagem para dar um composto.

- a) AO e BO dão uma solução sólida simples (A,B)O, e.g. ligas Ni-Co (figura 1(e)). Na prática são encontrados na liga alguns (A,B)O internos mais ricos em A que os da superfície.
- b) É formado um óxido duplo, frequentemente, como uma espinha, que pode formar uma camada superficial de composição variável (figura 1(e)), tanto para certas ligas Fe-Cr ou partículas incorporadas numa matriz de BO se a reação é incompleta, como para certas ligas Ni-Cr (figura 1(f)).

B) AO e BO são virtualmente insolúveis um no outro.

- a) O metal menos nobre A é o componente minoritário. Um óxido interno de AO fica incrustado a uma mistura de camadas de AO e BO, e.g. certas ligas de Cu-Ni, Cu-Zn, Cu-Al

e muitos outros exemplos (figura 1(g)).

- b) O metal menos nobre é o de maior presença de tal modo que não se observa oxidação interna (figura 1(h)). Na prática, a segunda fase na figura 1(g) pode não estar presente nas outras regiões, porque BO pode crescer rapidamente para produzir outra região exclusivamente deste óxido. A outra região pode ser oxidada por altos óxidos, por exemplo, uma camada de CuO é encontrada por fora do Cu_2O numa liga de Cu-Si. Pode-se desenvolver condições tais que, as partículas do óxido interno liguem-se reformando completamente uma camada de AO na base. Isto aplica-se a ligas que começam a formar-se como na figura 1(g).

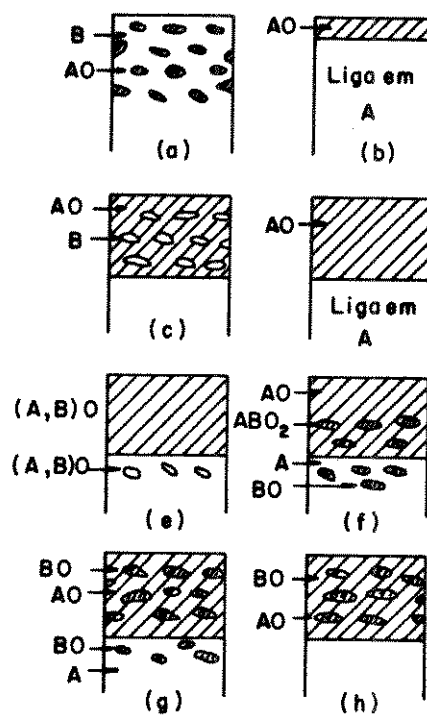


Figura 1. Representação esquemática dos modos de oxidação da liga AB de composição variável, onde A é o metal menos nobre.

3. OXIDAÇÃO DE METAIS

3.1. ADSORÇÃO E INCORPORAÇÃO

A oxidação de metais depende de uma maneira complexa das propriedades físicas, químicas e estruturais do metal e do óxido formado, bem como das condições específicas de oxidação.

Os estágios iniciais do processo de oxidação claramente envolvem adsorção, seguidos pela incorporação de oxigênio. O mecanismo detalhado envolvido na quimissorção e incorporação ainda estão sujeitos a muitas controvérsias. Para muitos metais a quimissorção ocorre rapidamente com a necessidade de pouca ou nenhuma energia de ativação, mas não é certo que este fato seja absolutamente verdadeiro. A natureza das espécies adsorvidas não é definitivamente conhecida na maioria dos casos e o grau do caráter iônico da ligação da quimissorção não é muito bem conhecido. A teoria ainda não está refinada o suficiente para predizer o poder de ligação da adsorção, ou tão pouco a natureza de que estas ligações são feitas. A impressão que se tem é que a incorporação do oxigênio no metal ou óxido acontece por um processo de troca, embora não se tenha os detalhes deste mecanismo.

A formação do óxido verdadeiro acontece por um mecanismo envolvendo nucleação e crescimento. A baixas pressões de oxigênio, forma-se o núcleo do óxido isolado em posição aleatória na superfície do metal e expande-se primeiramente por crescimento lateral até que a superfície esteja coberta. A superfície do metal entre os núcleos é aparentemente coberta por uma estrutura de adsorção metal-oxigênio. A densidade de núcleos de óxido na superfície aumenta com o aumento da pressão, de tal modo que um núcleo isolado geral-

mente não é observado a pressões atmosféricas. Têm sido propostos vários modelos diferentes para descrever os processos de nucleação e crescimento, mas são necessárias evidências experimentais adicionais para confirmação das teorias propostas. A solução de oxigênio em metais tem um papel importante na oxidação de muitos metais a temperaturas elevadas e a formação de óxidos pode ocorrer por um processo de precipitação⁽¹³⁾.

3.2. FORMAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDOS

Assim que um filme fino e contínuo de óxido é formado sobre a superfície do metal, o metal e os reagentes gasosos são separados por uma barreira e a reação pode continuar apenas se cátions, ânions ou ambos e elétrons difundirem-se através da camada de óxido. O fator determinante da taxa de reação da oxidação pode ser o transporte de massa ou carga através de uma das interfaces ou de um processo associado com a quimisorção do oxigênio⁽¹⁴⁾. Isto é mostrado esquematicamente na figura 2.

Um número de teorias tem sido proposto para explicar o crescimento de filmes finos de óxido a temperaturas baixas ou intermediárias. Estas teorias estão baseadas em diferentes processos de taxa-limite como:

- a) transferência de elétrons à interface metal-óxido ou óxido-gás,
- b) migração de íons ou elétrons do óxido sob influência do gradiente de potencial elétrico ou gradientes de potencial químico e ainda com ou sem efeitos de espaço-carga,
- c) transferência de íons na interface óxido-metal ou óxido-gás.

Estas teorias levam às equações inversa ou direta

logarítmica, parabólica, cúbica, quádrupla ou linear para crescimento de óxido. Infelizmente, escolhas diferentes podem levar ao mesmo tipo de lei de crescimento e dados cinéticos isolados não são suficientes para determinar o mecanismo envolvido na reação de oxidação. Presume-se que muitas das teorias de oxidação são válidas apenas numa faixa de espessura de óxido bem limitada e apenas um pequeno esforço tem sido empregado numa teoria mais geral, ou seja, são estudados filmes bem finos, filmes finos, filmes espessos e etapas. Uma avaliação conjunta destas teorias é difícil de se fazer devido à sensibilidade da reação aos traços de impurezas e superfície do metal ou heterogeneidades do óxido e aos poucos testes que se têm feito. A influência da orientação cristalográfica ainda não tem sido tratada adequadamente em nenhuma das teorias propostas.

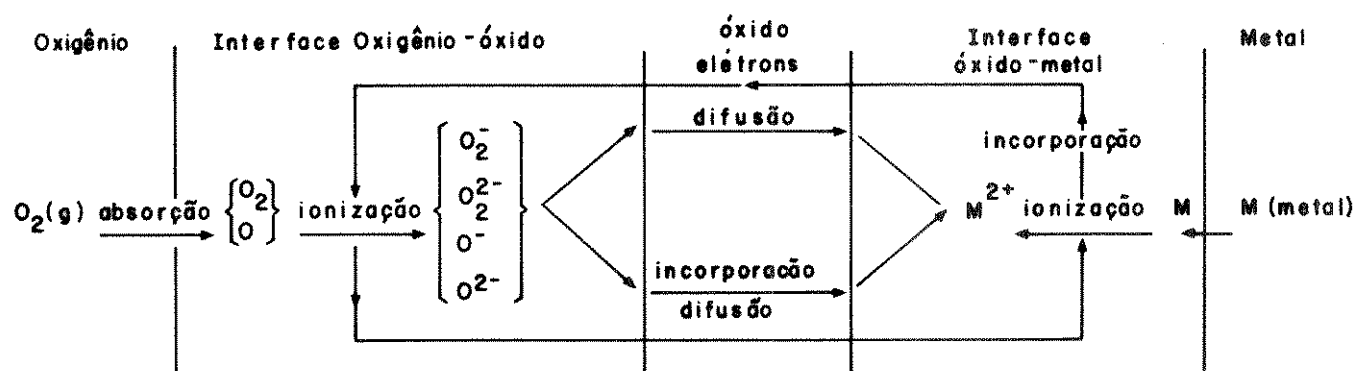


Figura 2. Diagrama esquemático dos possíveis caminhos de reação.

4. MODELOS DE OXIDAÇÃO DE FILMES

4.1. MODELOS PARA FILMES FINOS

Considera-se que um filme de óxido fino tem sua espessura na faixa de alguns milhares de angstroms e são formados, na maioria das vezes, a temperaturas intermediárias, isto é 200-800 °C. Muitas leis descrevem a oxidação de filmes nesta faixa como, por exemplo, a logarítmica, linear, parabólica, cúbica, quártica e outras intermediárias. Todas estas leis não podem ser discutidas em detalhe, mas as principais idéias envolvidas serão aqui resumidas.

4.1.1 LEI DE TAXAS PARABÓLICAS (Cabrera e Mott)⁽⁵⁾

Este modelo considera a formação dos filmes finos de óxido em termos de migração de íons, sob a influência de um campo. A velocidade do transporte de carga é proporcional a este campo, integrando-se diretamente na lei de crescimento parabólico. É válida para filmes tipo-n com baixa concentração de elétrons livres e cátions intersticiais ou lacunas de íons. Considera-se também que a concentração dos defeitos através da camada de óxido é constante e de baixa concentração. Aplica-se a filmes finos de cerca de 100 a 2000 Å.

4.1.2. LEI DE TAXAS CÚBICAS (Cabrera e Mott)⁽⁵⁾

Neste caso, a corrente migratória de íons depende da concentração de lacunas de cátions, as quais assumem-se ser proporcionais ao número de íons de oxigênio absorvido na superfície do óxido.

4.1.3. LEI DE TAXAS LINEARES (Deal e Grove)^[6]

Este modelo leva em consideração as seguintes bases:

- a) a incorporação das moléculas de oxigênio na interface óxido-oxigênio;
- b) o transporte de oxigênio através do óxido;
- c) reação direta.

4.1.4. LEI DE TAXAS LOGARÍTMICAS (Davies et al)^[7]

Este modelo baseia-se na distribuição aleatória de poros no filme de óxido, que são mutuamente bloqueados pela força de compressão conforme o óxido cresce. Os poros são considerados bordas de grãos ou deslocamentos, nos quais o transporte de íons ou átomos pode ocorrer a temperaturas baixas para o transporte através do volume.

4.2. MODELOS PARA FILMES EXPESSOS

Filmes de óxidos maiores do que aproximadamente 6000 Å de espessura são considerados aqui Filmes Expessos. Tais filmes óxidos são normalmente formados a temperaturas elevadas e, conforme o óxido cresce para região considerada anteriormente como Filme Fino, a lei de crescimento mais observada é a parabólica.

O mecanismo de oxidação a elevadas temperaturas deve depender primeiramente da natureza detalhada do óxido formado. Um óxido sólido normalmente conterá uma variedade de vetores de defeitos. Estes defeitos podem ter a forma de defeitos pontuais, tais como vacâncias ou interstícios; defeitos lineares tais como deslocamento; e defeitos planares

tais como *stacking faults* ou borda-de-grão. Estes defeitos são responsáveis pelo transporte de material através do óxido, desempenhando assim papel importante no processo de oxidação.

Defeitos macroscópicos na forma de poros, trincas e bolhas são encontrados frequentemente em escalas de óxidos e o transporte de material não é mais limitador da taxa. Neste caso, a reação pode ser controlada pela borda e levar a uma lei de taxa de oxidação linear.

4.2.1 OXIDAÇÃO PARABÓLICA

Assumem-se que cátions, ânions e elétrons são as espécies difusoras com os íons, movendo-se através do óxido via defeitos de rede (interstícios ou vacâncias) sob a influência de um gradiente de potencial eletroquímico. Considera-se que existe um equilíbrio termodinâmico entre metal e óxido na interface metal-óxido e entre óxido e gás oxigênio na interface óxido-oxigênio. Presume-se que os íons e elétrons migram independentemente um do outro e o efeito do transporte de campo elétrico é considerado desprezível. Assume-se uma neutralidade de carga para cada elemento de volume do óxido e um transporte de carga nulo através do óxido com base no estado estacionário. Reações na borda da fase são consideradas rápidas com respeito ao processo de difusão determinante de taxa.

Considerando alguns detalhes da oxidação em um número de metais (entre eles o Nb), para os quais solução de oxigênio desempenha um papel importante, propõe-se um modelo de oxidação baseado na formação de um óxido compacto pela difusão para dentro com a dissolução simultânea de oxigênio na interface metal-óxido. Este modelo assume um gradiente

linear para a concentração de oxigênio que cai através do óxido e uma função de erro para o gradiente no metal, como mostrado na figura 3.

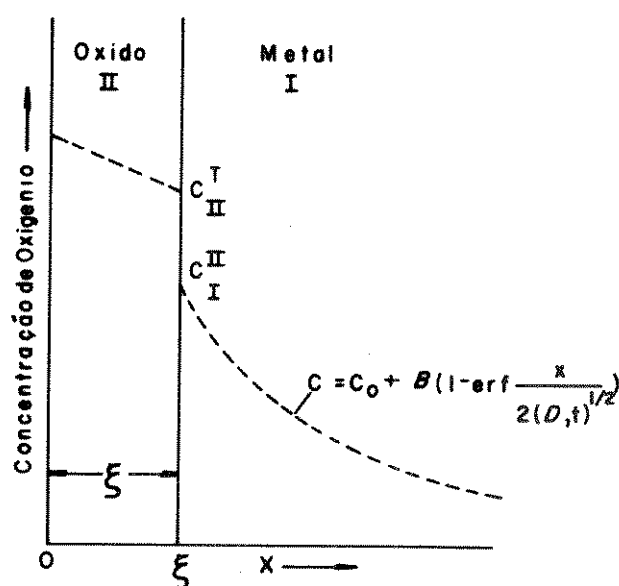


Figura 3. Modelo para oxidação de um metal envolvendo simultaneamente solução de oxigênio no metal e formação de um filme de óxido protetor.

5. OXIDAÇÃO DO NIÓBIO

A oxidação do Nb é um processo bastante complexo pois envolve a estrutura de diferentes estequiometrias e os procesos de difusão do nióbio e do oxigênio. De acordo com Halbritter^[8], as superfícies de nióbio são oxidadas em um primeiro passo para NbO_x ($x \approx 1$) com espessura de 2 a 5 nm. Este óxido causa um efeito de rugosidade na superfície do Nb, em forma de dentes, causando o efeito precursor para a nucleação do Nb_2O_5 . Este óxido além de formar a camada mais externa da amostra, provoca seu cisalhamento e oxidação profunda em alguns pontos.

A taxa de crescimento do Nb_2O_5 no ar úmido ou seco, na temperatura ambiente é apresentado na figura 4.

Como pode ser observado o crescimento é proporcional ao logaritmo do tempo até por volta da espessura de ~ 2 nm em todos os casos, conforme previsto pela teoria de Cabrera-Mott, porém com a curvatura côncava saturando-se próximo da espessura de 6 nm de Nb_2O_5 . O acesso de oxigênio ao Nb é vedado na superfície pelo Nb_2O_5 . Para a continuidade do processo, deve-se recorrer a um aumento de temperatura.

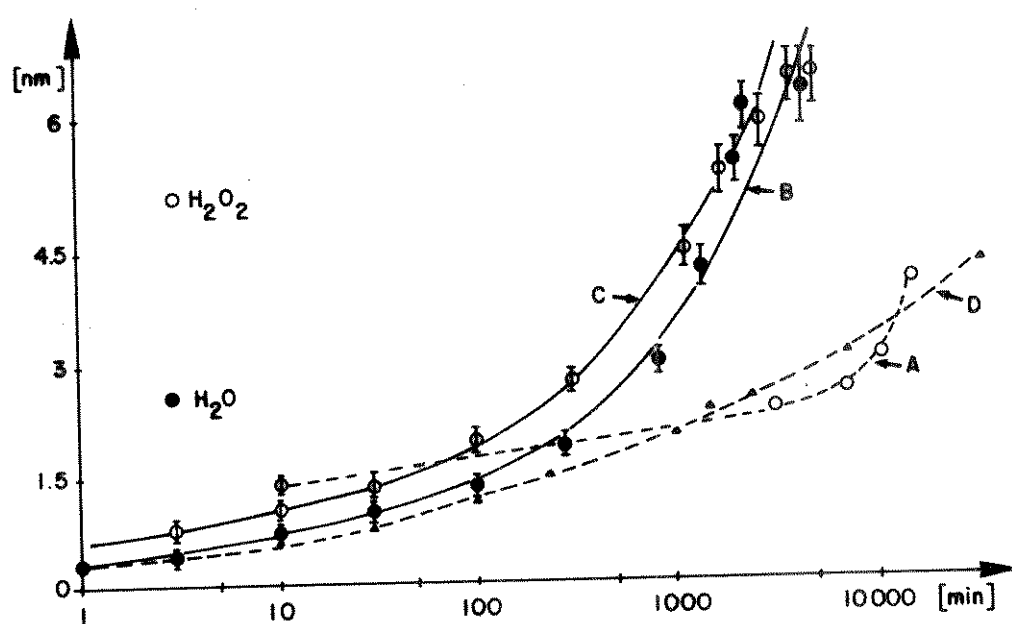


Figura 4. Taxa de crescimento do Nb_2O_5 no ar úmido ou seco, na temperatura ambiente

6. CONCLUSÕES

Os mecanismos envolvidos nos processos de oxidação ainda constituem um mistério, que deve ser modelado para cada caso em particular. Os fenômenos de oxidação de metais ou semi-condutores puros já estão bastante desenvolvidos. Entretanto, no que se refere à oxidação de ligas, a variabilidade das composições e a matriz dos elementos utilizados torna a variabilidade dos mesmos muito maior. São necessários os esforços para o desenvolvimento e aprimoramento dos modelos existentes e desenvolvimento de modelos a nível microscópico. Para tanto necessita-se conhecer melhor as reações destes componentes no estado sólido. Neste sentido o estudo da oxidação com as técnicas de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) e Espectroscopia de Elétrons Auger (AES) poderá certamente contribuir para um futuro avanço neste entendimento.

Referências

- [1] WOOD, G.C.; *J. Oxidation Metals*, 2, 11, 1970.
- [2] WALLWORK, G.R.; "The Oxidation of Alloys", *Rep. Prog. Phys.*, 39, 401-485, 1976.
- [3] LAWLESS, Kenneth R.; "The Oxidation of Metals", *Rep. Prog. Phys.*, 37, 231-316, 1974.
- [4] RITCHIE, I.M.; *Surface Science*, 23, 443, 1970.
- [5] CABRERA, N.; MOTT, N.F.; *Rep. Prog. Phys.*, 12, 163, 1948-49.
- [6] DEAL, B.E.; GROVE, A.S.; *J. Appl. Phys.*, 36, 3770, 1965.
- [7] DAVIES, D.; IVANS, U.; AGAR, J.; *Proc. R. Soc.*, A225, 443, 1954.
- [8] HALBRITTER, J. ; "On the Oxidation and on the Superconductivity of Niobium"; *Applied Physics A*, 431, 1, 28, 1987.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. MEDIDAS DE XPS

Os filmes foram oxidados no ar por 30 dias antes da evaporação da camada superior de Au. Portanto, de acordo com as observações de Halbritter^[1], deve existir uma camada relativamente uniforme da ordem de 6 nm de espessura, constituída por Nb_2O_5 . Também deve ocorrer a presença de microcanais nos defeitos mecânicos presentes no filme de Nb (como os devidos a presença de impurezas, ou, por exemplo, as regiões riscadas durante o manuseio da amostra). Estes microcanais, por terem diâmetros da ordem de alguns nm, são de difícil observação em microscópios.

A deposição de uma camada protetora de Au sobre a superfície pode manter estes defeitos, porém, se esta camada impedir a difusão de oxigênio externo, os defeitos tenderão a diminuir na concentração de oxigênio devido à auto-difusão no próprio Nb. Ainda, pelo fato da fase de Nb_2O_5 ser a mais estável, este efeito de depleção provavelmente pode ser minimizado. Resta saber se o filme de Au pode realmente funcionar como uma barreira à oxidação.

As figuras 1, 2, 3 e 4 apresentam os perfis atômicos das amostras aquecidas à 300 ou 500 °C. Como podemos observar, estes perfis são semelhantes, mostrando a composição do filme em camadas, com o Au na superfície, Nb e oxigênio no interior e o substrato de silício.

2. MEDIDAS AUGER (AES)

Para nos certificarmos da presença desta barreira,

realizamos a espectroscopia de elétrons Auger em regiões do interior e do exterior de um dos riscos, conforme ilustra a micrografia da figura 5. A figura 6 mostra os espectros Auger tomados nas regiões 1 e 2 (risco), indicadas na figura 5. Como pode-se observar, na região 1, correspondente ao filme de Au, 300°C/15min, não foi detectado sinal de oxigênio ou nióbio, enquanto que na região 2, correspondente ao interior do risco, os sinais de oxigênio e Nb são intensos.

Esta observação confirma que o Au atua como uma barreira protetora. A figura 5 mostra também alguns microcanaís, provavelmente da fase de Nb_2O_5 , mas além destes não se evidencia a existência de diferentes fases cristalográficas no filme de cobertura (Au), pelo menos segundo a ampliação observada.

3. REDISTRIBUIÇÃO DO OXIGÊNIO

O oxigênio apresenta maiores concentrações em duas regiões (figuras 1 - 4): na superfície, como elemento constituinte das moléculas adsorvidas, e na camada rica em nióbio, principalmente na interface Au/Nb. Isto indica que realmente ocorreu uma redistribuição do oxigênio por difusão, sem a distribuição da estrutura lamelar. Por outro lado, aumentando-se a temperatura de recosimento para 800°C (figura 7), fica evidente uma significativa inter-difusão das espécies. As micrografias da figura 8 são da amostra que foi tratada a 800°C. Nitidamente vê-se diferentes fases cristalográficas. A figura 9 apresenta os espectros Auger obtidos nas regiões 1 e 2 indicadas na micrografia (figura 8). A comparação destes espectros revela que enquanto uma fase é rica em ouro, a outra não é.

4. RESISTIVIDADE ELÉTRICA

A medida da resistividade pelo método das quatro pontas apresenta um comportamento como o ilustrado na figura 10). Como pode-se observar, na amostra sem tratamento térmico, a resistividade tem um valor um pouco maior que a resistividade da amostra coberta e tratada em temperatura média (300 e 500°C). Basicamente, devido à fragilidade mecânica do filme de coberura de Nb_2O_5 , ao medirmos a resistividade da amostra não tratada termicamente, estamos na realidade medindo a resistividade de Nb em temperaturas médias, conforme vimos pelas análises de XPS e Auger. Não temos a destruição do filme em camadas e portanto a resistência medida deve-se à camada superior de Au.

Já na amostra tratada à 800°C, ocorre a ruptura da camada, o que deve provocar uma imediata oxidação de toda a camada de Nb para a fase de Nb_2O_5 . Como sabemos, este óxido é um excelente dielétrico, o que explica perfeitamente o aumento drástico da resistividade.

5. POSSÍVEIS ESPÉCIES DE ÓXIDOS

Quanto aos óxidos de Nb, são comuns os compostos NbO , NbO_2 e Nb_2O_5 ^[2]. Os espectros XPS das linhas $Nb3d_{5/2,5/2}$ da amostra tratada a 500°C estão na figura 11, em função do tempo de erosão iônica. Vê-se que o sinal devido ao nióbio surge apenas algum tempo depois de iniciado o bombardeamento iônico, tornando-se um sinal intenso e que a linha $Nb3d_{5/2}$, apresentando energia de ligação igual a aproximadamente 202,0 eV, corresponde ao nióbio puro^[9-5]. Nota-se, entretanto, que inicialmente a linha $Nb3d_{5/2}$ apresenta um deslocamento, na escala de energia de ligação, para valo-

res maiores e as linhas são mais largas. Isto mostra que a região superficial da camada de Nb estava oxidada. Pelo deslocamento das linhas deduz-se que a composição provável tenha sido $\text{NbO}^{(9-5)}$.

Os espectros XPS da amostra tratada a 800°C estão na figura 12. As linhas $\text{Nb}3d_{5/2,3/2}$ resultam da presença de vários compostos de Nb na amostra. Vê-se que no início, a soma dos componentes produziu apenas um pico largo com ombro e com seu máximo de intensidade em aproximadamente 207,2 eV. Com a erosão iônica progressiva, o composto que constituía o ombro tornou-se resolvido, apresentando energia de ligação igual a 204,2 eV. Não se observou nenhum componente nestes espectros, que apresentasse valores menores de energia de ligação (Nb puro apresenta pico em $\approx 202,0$ eV). Conclui-se, portanto, que nesta amostra o Nb estava todo oxidado. Os picos com energia de ligação de 204,2 eV seriam do NbO , enquanto os demais seriam de NbO_2 ou Nb_2O_5 . Isto é coerente com a concentração atômica para Nb e O, na figura 7, onde Nb:O está aproximadamente na proporção de 2:3.

Levantou-se também o perfil de concentrações em função da profundidade pelo método conhecido como *Zalar Rotation*, com rotação da amostra (figura 13). O mesmo mostrou-se semelhante aos perfis que foram obtidos sem o movimento de rotação (figuras 1-4). Conclui-se, portanto, que a erosão iônica aplicada sem a rotação não provocou rugosidades que tivessem alterado significativamente as intensidades medidas.

6. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA FUTUROS TRABALHOS

Através da erosão iônica, XPS e AES demonstraram que a cobertura de ouro pode ser efetiva como uma proteção

antioxidante do Nb até temperaturas de 500°C, mantendo a estrutura de camadas de Au/Nb/Si. O filme de Au também manteve-se uniforme, cobrindo toda a superfície de Nb.

Já o tratamento térmico a 800°C, provavelmente devido as tensões entre o Nb e o Au, causou a formação de diversas fases, ou diversas ilhas, onde o Au está presente ou não. A ruptura do filme de Au, expondo o Nb, causou sua rápida oxidação na fase Nb₂O₅ e a difusão entre estes dois elementos. Entretanto o Si do substrato não difundiu-se para o filme.

Como proposta, este trabalho sugere medidas de resistividade destes filmes em temperaturas criogênicas, o que não foi oportuno realizar devido à falta de um sistema de "Quatro Pontas" acoplado a um criostato. A oportunidade de medir a temperatura crítica T_c destes filmes enriqueceria sua indentificação.

Como o Au mostrou-se um excelente protetor anti-oxidante, poderia ser tratada termicamente uma composição adequada de Nb e O no filme interno, para a obtenção de diferentes composições de Nb/O.

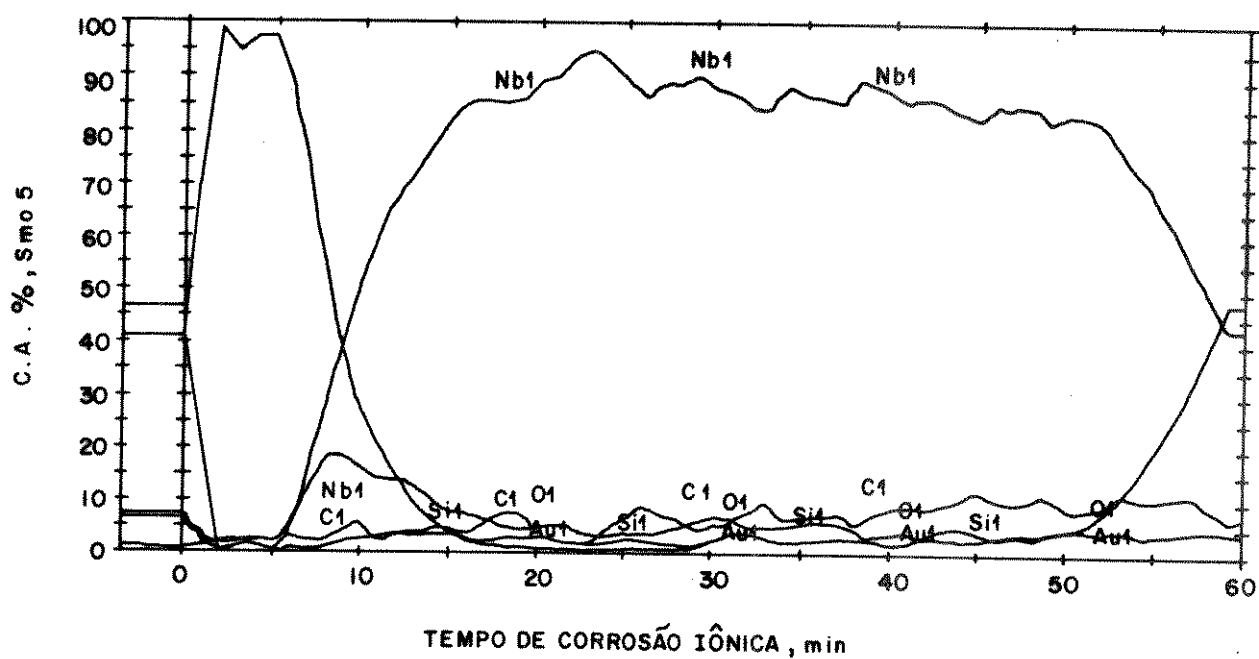


Figura 1. Perfil de profundidade XPS para a amostra 300°C/15min

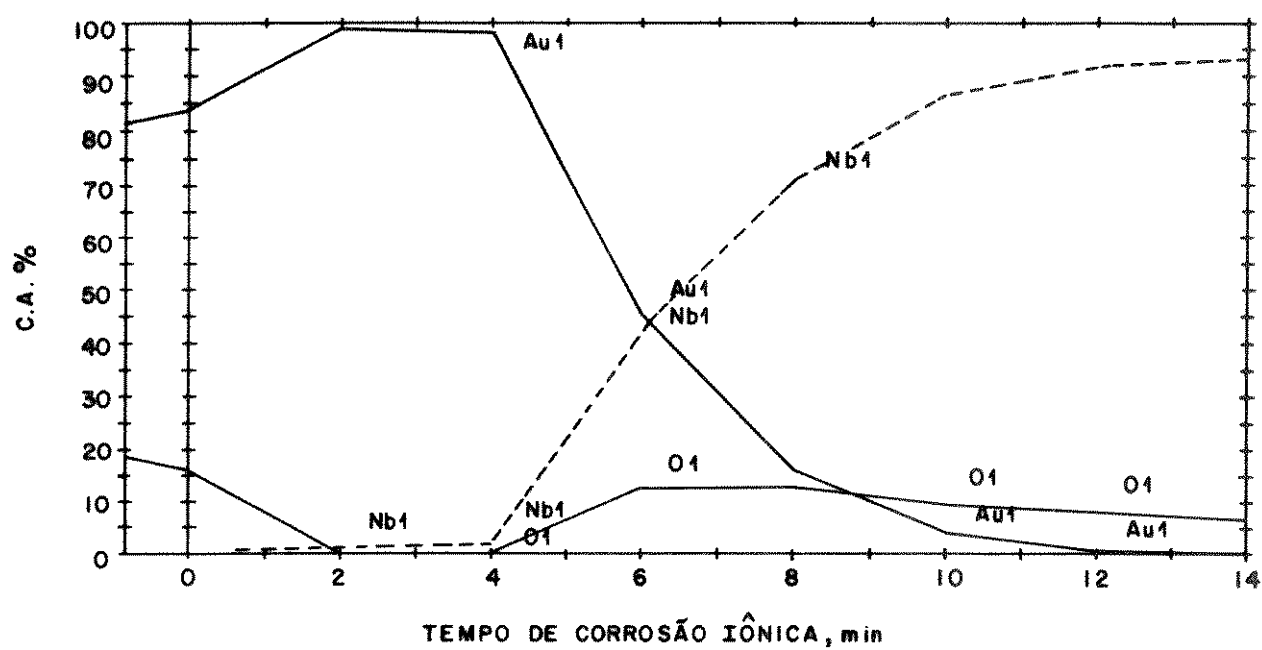


Figura 2. Perfil de profundidade XPS para a amostra 300°C/45min

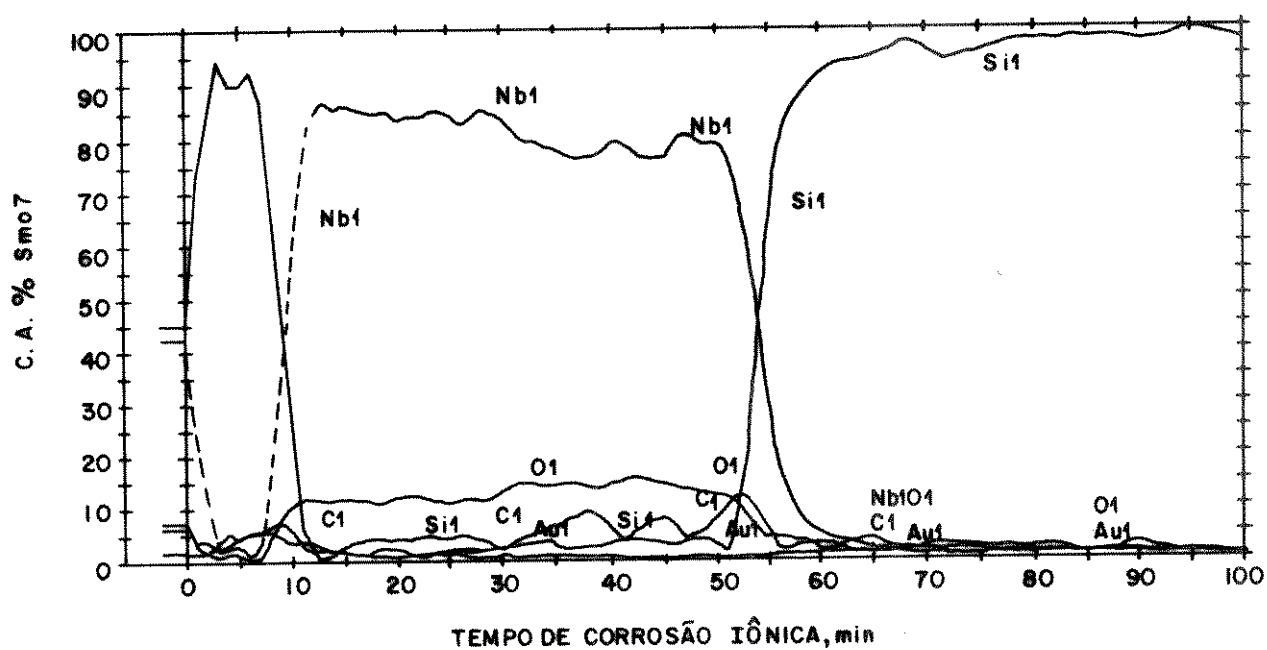


Figura 3. Perfil de profundidade XPS para a amostra 500°C/15min

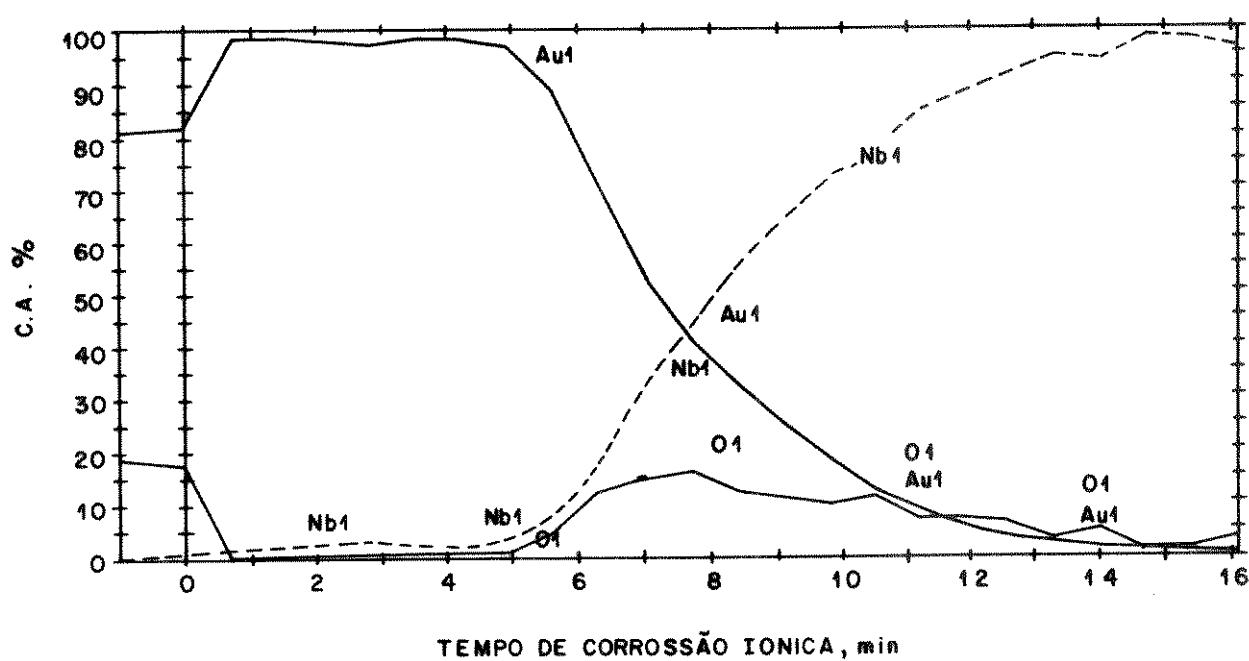


Figura 4. Perfil de profundidade XPS para a amostra 500°C/45min



Figura 5. Micrografia da amostra 300°C/45min.

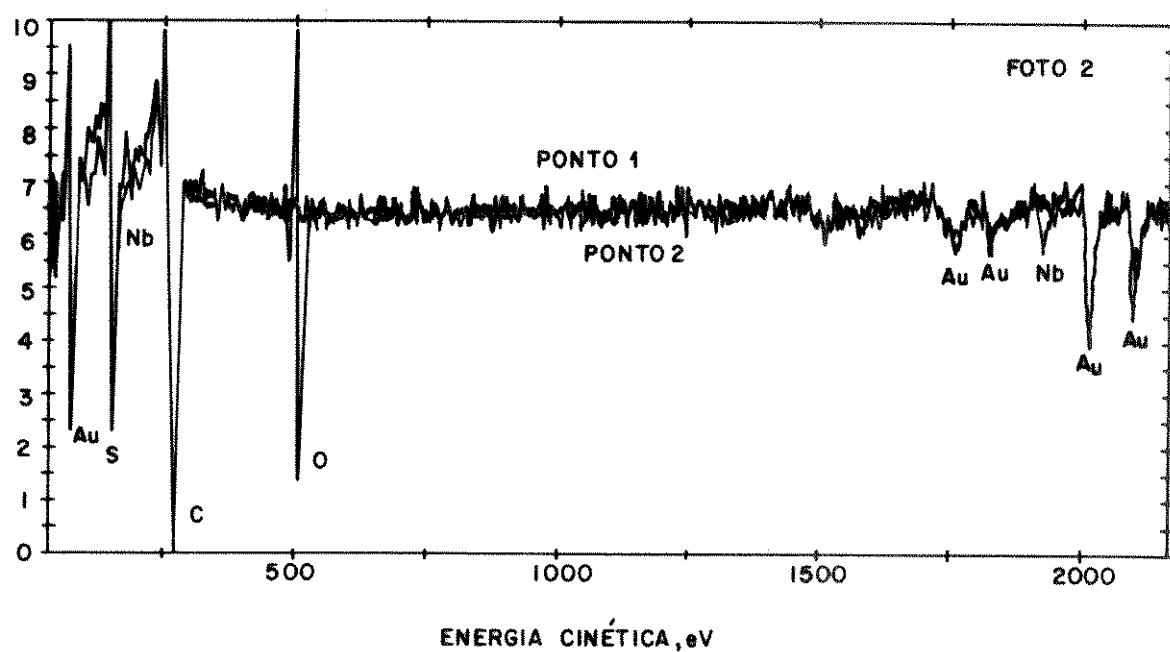


Figura 6. Varreduras de busca AES feitas nas regiões externa (1) e interna (2) ao risco da figura 5.

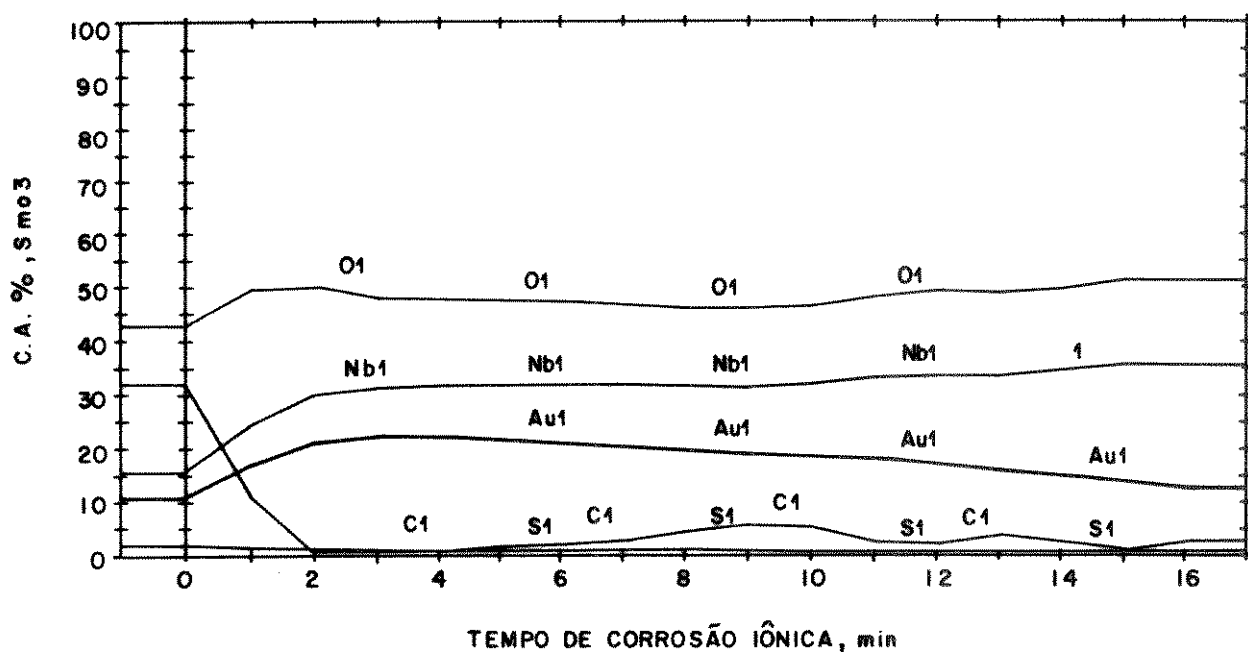


Figura 7. Perfil de profundidade XPS para a amostra 800°C/15min

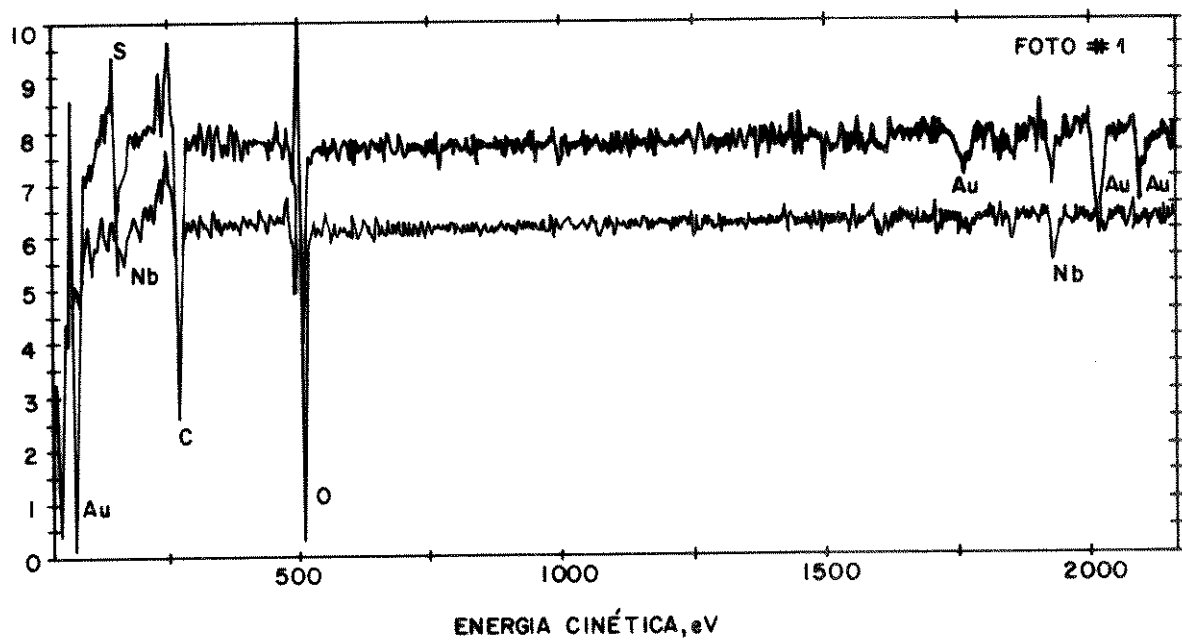


Figura 9. Varreduras de busca AES feitas nas regiões 1 e 2 indicadas na figura 8.

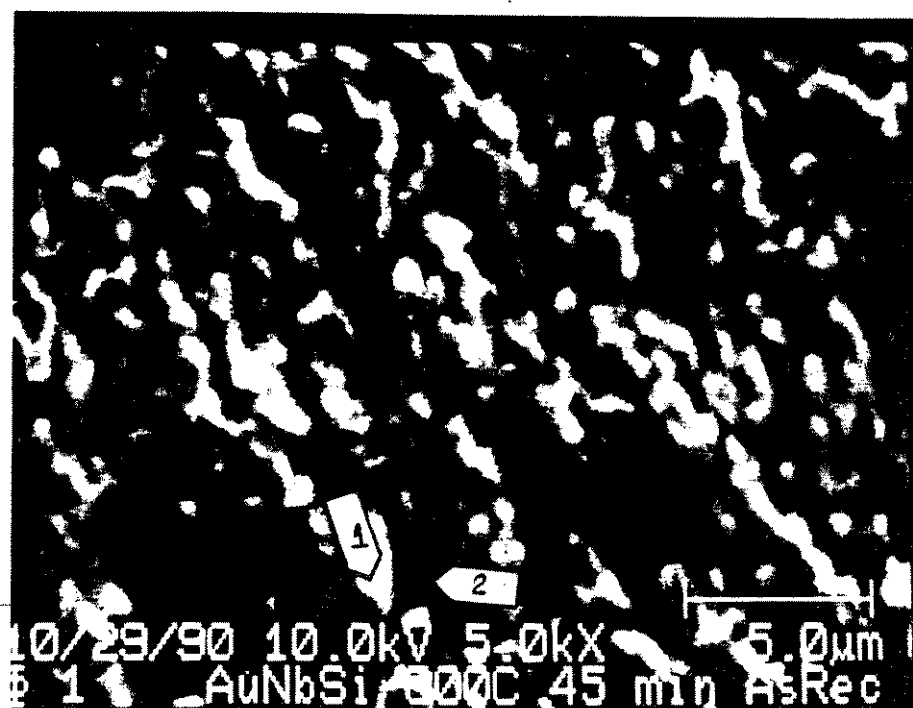


Figura 8. Micrografia da amostra 800°C/45min.

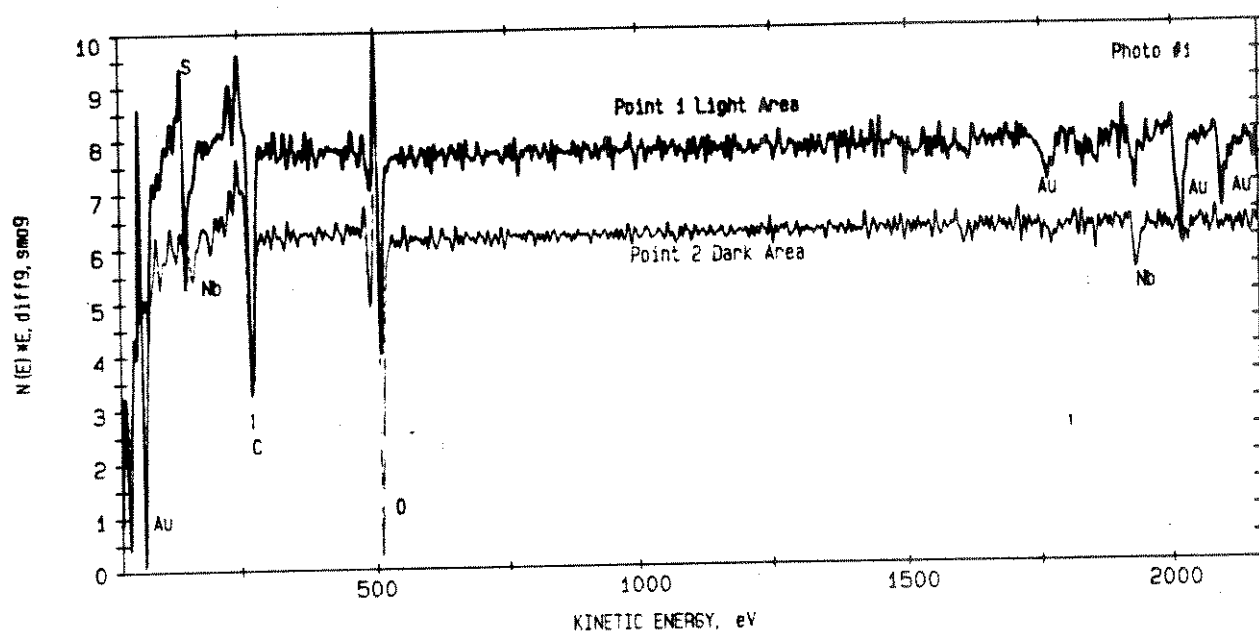


Figura 9. Varreduras de busca AES feitas nas regiões 1 e 2 indicadas na figura 8.

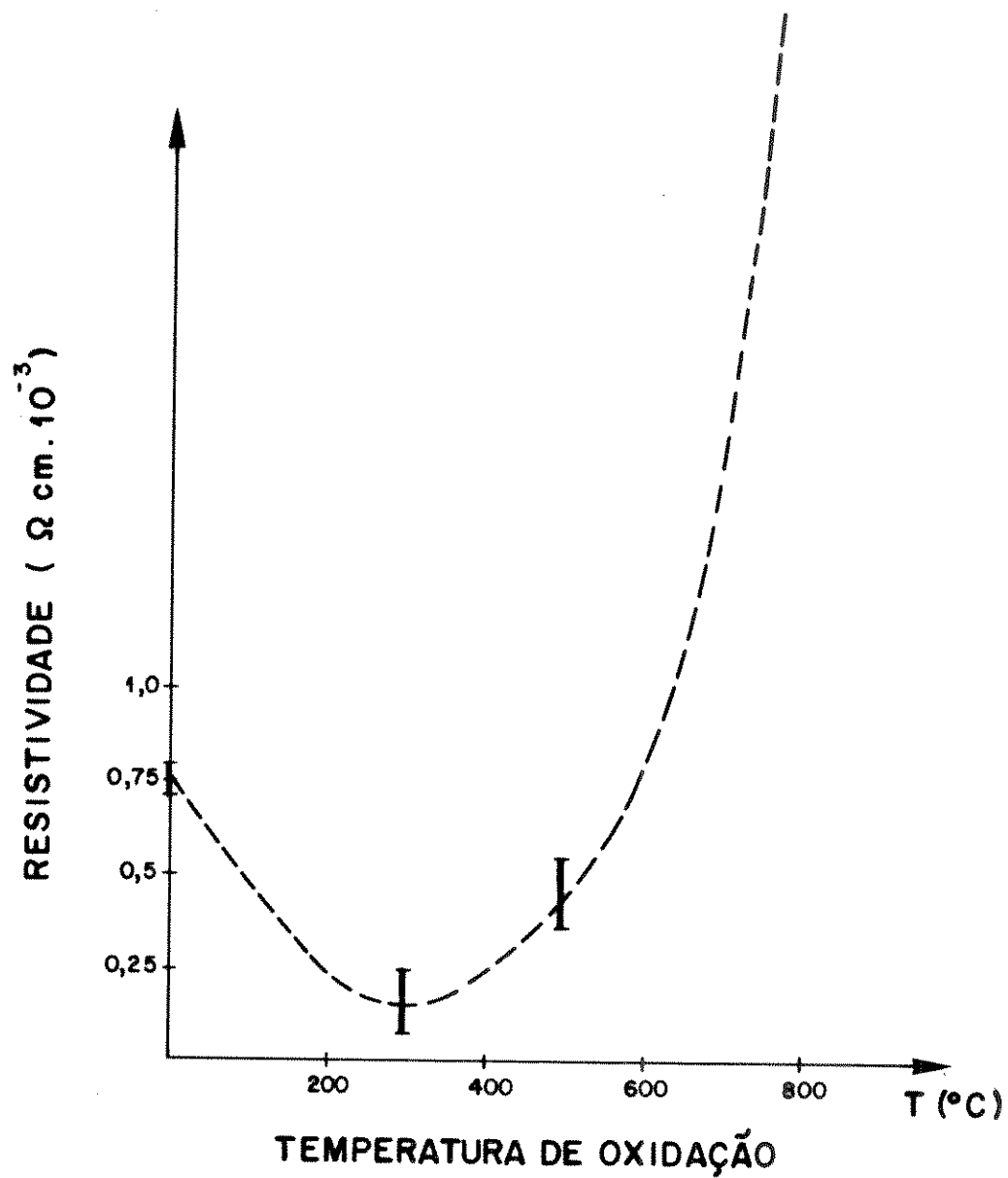


Figura 10. Medida da resistividade elétrica.

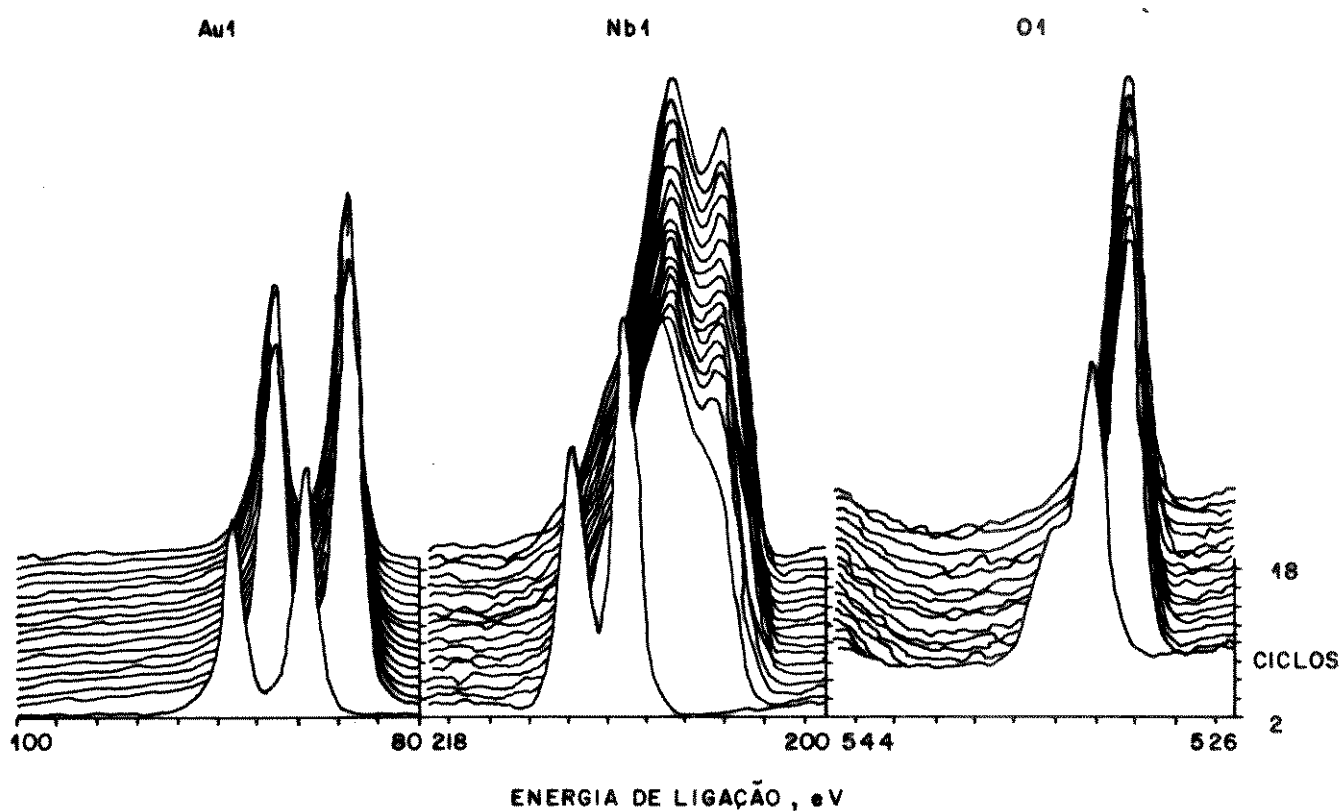


Figura 11. Variação gráfica do perfil de profundidade XPS, mostrando possíveis deslocamentos dos picos (deslocamentos químicos) da amostra 800°C/45min.

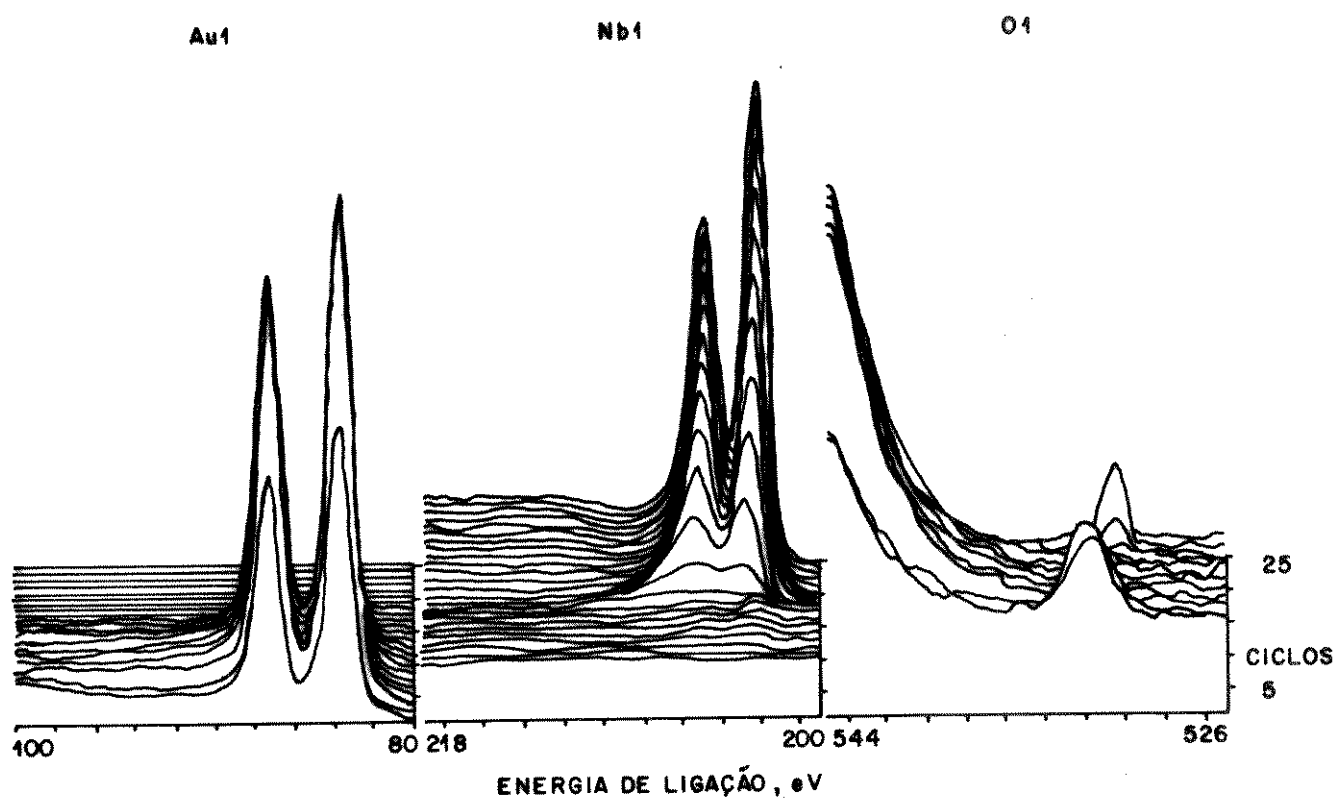


Figura 12. Variação gráfica do perfil de profundidade XPS, mostrando possíveis deslocamentos dos picos (deslocamentos químicos) da amostra 500°C/45min.

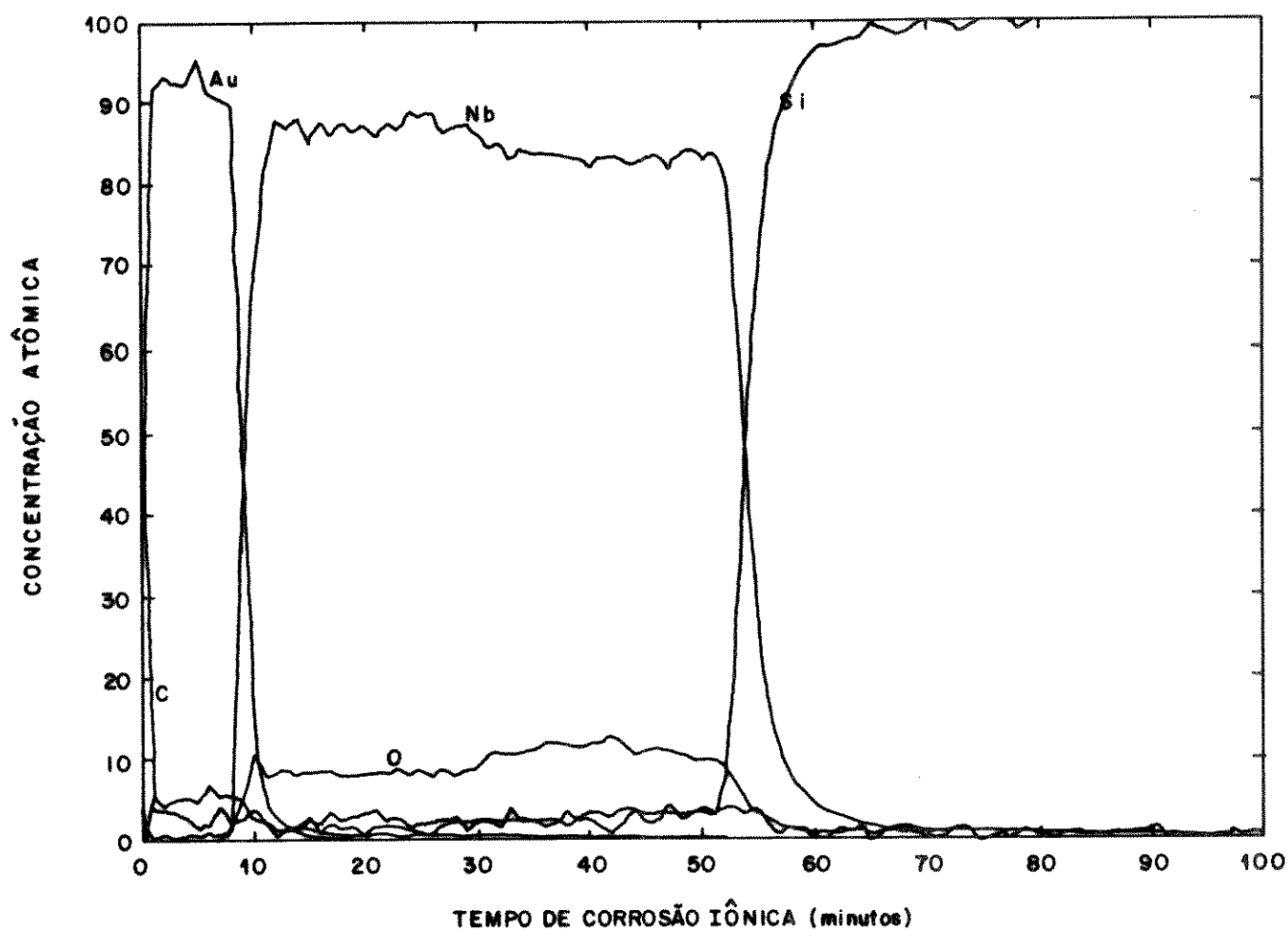


Figura 13. Perfil de profundidade XPS da amostra 500°C/15min, acompanhado de rotação Zalar.

Referências

- [1] HALBRITTER, J. ; "On the Oxidation and on the Superconductivity of Niobium", *Applied Physics A*, 431, 1, 28, 1987.
- [2] WAGNER, C.D.; et. al., "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, 1978.
- [3] SIMON, D.; PERRIN, C.; BAILIF, C.R.; *Academic Science of Paris*, C 241, 283, 1976.
- [4] FONTAINE, R.; CAILLAT, R.; FEVE, L.; GUITTET, M.J.; *Journal of Electron Spectroscopy*, 10, 349, 1977.
- [5] MC GUIRE, G.E.; SCHWEITZER, G.K.; CARLSON, T.A.; *Inorganic Chemistry*, 12, 2451, 1973.