

NUCLEAÇÃO DE PRATA SOBRE A SUPERFÍCIE (100) DE
DIÓXIDO DE LÍCIO.

CARLOS ALBERTO PELA

ORIENTADOR

PROFA. DRA. ZORAIDE P. ARGUELLO.

Tese apresentada no Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da/
Universidade Estadual de Cam-
pinas, para a obtenção do tí
tulo de Mestre em Ciências.

JULHO, 1974

AGRADECIMENTOS

A prof^a. Dra. Zoraide P. Argüello, pelo apoio e dedicação com que me orientou neste trabalho.

Ao Richard Landers, pela troca de idéias.

A Maria Del Rosário, Francisco Prince, Masahiro Tomiyama e -
outros, que colaboraram no exaustivo trabalho de contagem -
nas fotografias.

A todos do laboratório de crescimento de cristais e filmes -
finos, que ajudaram de maneira direta ou indireta, na realização
deste trabalho.

Os agradecimentos a UNICAMP, FAPESP, CNPq.

Pelá

À Anete

Í N D I C E

	página
Lista de símbolos	1
Introdução	3
<u>Capítulo I (Parte Teórica)</u>	
1) Introdução	6
2) Formação de filmes finos (Nucleação)	
a) Aspectos Gerais	7
b) Condensação a partir da fase de vapor	8
c) Acomodação térmica no substrato	9
3) Teorias de Nucleação	
a) Modelo de Capilaridade	11
a1) Razão de nucleação	14
b) Modelo Atomístico	15
c) Nucleação preferencial	16
d) Coeficiente de Absorção	17
<u>Capítulo II (Parte Experimental)</u>	
1) Procedimento	21
2) Geometria de evaporação	21
3) Clivador	23
4) Monitor de Quartzo - Medida de espessura e Razão de chegada dos átomos	23
5 - Sequência de operações (evaporação)	28
6 - Tratamento térmico	28
7 - Evaporação de carbono	29
8 - Amostras para observação no Microscópio Ele- trônico	30
9 - Microscópio eletrônico de Transmissão - Generalidades	31
10- Observação das fotos e obtenção dos dados	32

Capítulo III (Resultados Experimentais)

1) Características das amostras e do substrato	34
2) Regiões densas	
a) Dependência com espessura e razão de chegada dos átomos	37
b) Análise qualitativa da forma da curva de distribuição dos núcleos	37
c) Coeficiente de absorção e área de captura	31
d) Distância média percorrida por um átomo e cálculo de $(\Delta E_x - \Delta E_d)$	53
3) Regiões entre degraus	
a) Razão de nucleação	55
b) Curva de distribuição dos núcleos	58
4) Tratamento térmico	62
5) Orientação dos filmes e epitaxialidade	67
Trabalhos futuros	70
Bibliografia	71

LISTA DE SÍMBOLOS

- a - Separação entre centros de adsorção
 A_c - Área de captura
 d - Distância efetiva percorrida por um ad-átomo antes de reevaporar.
 D - Coeficiente de difusão superficial dos ad-átomos.
 ΔE_{ad} - Energia adicional de ligação de um núcleo alojado em um defeito com relação a um centro normal de nucleação.
 ΔE_d - Energia de ativação para difusão superficial de um ad-átomo.
 $\Delta E_R, \Delta E_R'$ - Energia de ativação para reevaporação de átomo alojado respectivamente em um centro normal de nucleação e em um defeito.
 ΔG^* - Variação de energia livre para formação de um núcleo crítico.
 ΔG_d - Energia livre de ativação para difusão superficial
 ΔG_R - Energia livre de ativação para reevaporação de um ad-átomo.
 ΔG_V - Energia livre de condensação por unidade de volume
 E - Espessura média do filme
 E_{n^*} - Energia de dissociação de um núcleo crítico com n^* átomos.
 $F(t)$ - Fração de superfície do substrato ocupada por núcleos e suas respectivas áreas de captura no instante t
 I, I' - Razão de nucleação fora e em defeitos respectivamente por unidade de superfície
 f, f_{n^*} - Frequência com que os núcleos críticos recebem um ad-átomo.
 k - Constante de Boltzman
 $m, m(t)$ - Massa condensada de filme no substrato por unidade de superfície

- \dot{m} - Razão de chegada de massa por unidade de superfície
 \bar{M} - Coeficiente de absorção médio
 $M(t)$ - Coeficiente de absorção no instante t
 n^* - Número de átomos de compõe o núcleo crítico
 N_0 - Número de centros de adsorção por unidade de superfície
 N_1 - População de ad-átomos por unidade de superfície
 N_x - Densidade de saturação de núcleos
 N_R - Razão de ad-átomos que reevaporam por unidade de superfície
 N^* - Número de núcleos críticos por unidade de superfície.
 N_d - Número de defeitos por unidade de superfície
 N_s - Número médio de centros de adsorção que o ad-átomo percorre antes de reevaporar.
 N_{n^*}, N_{n^*}' - Número de núcleos críticos com n^* átomos, alojados fora e em defeitos respectivamente, por unidade de superfície.
 $N, N(t)$ - Número de núcleos por unidade de superfície
 ν - Frequência de vibração atômica característica
 ν' - Frequência de vibração da rede do substrato
 r, r^* - Raio e raio crítico do agregado
 r_{ac} - Raio da área de captura
 R_c - Razão de chegada dos átomos por unidade de superfície
 σ - Relativo as energias livres de superfície e interfacial de um agregado
 σ_{v-c} - Energia superficial do agregado com relação a fase de vapor.
 t - tempo
 T - Temperatura
 τ_a - Tempo médio de permanência de um ad-átomo na superfície do substrato.
 V_c - Volume correspondente aos núcleos depositados no substrato.

I N T R O D U Ç Ã O

O processo de formação de filmes sobre substratos a partir da fase de vapor apresenta tres etapas bastante bem diferenciadas: nucleação, coalescência e crescimentos propria - mente dito.

Este trabalho apresenta uma análise experimental geral da primeira dessas etapas para o caso específico da nucleação de prata sobre LiF monocristalino.

Esforços tem sido internacional e gradualmente intensificados nas últimas décadas com o objetivo de, através da análise de nucleação de metais sobre substratos não metálicos, se estabelecerem quais as condições que propiciam a epitaxialidade, isto é, formação de filmes monocristalinos.

Entretanto, apesar do relativo sucesso conseguido - por alguns autores, existem ainda sérias dúvidas, tanto quanto aos mecanismos teóricos que conduzem ao fenômeno, como -- quanto à importância real de cada um dos parâmetros envolvidos.

Como se procurará deixar claro nos capítulos seguintes, essas dificuldades advêm tanto de uma necessidade de - maiores esforços dirigidos no aprimoramento dos modelos teóricos existentes, como de que uma interpretação de resultados nesse tipo de problema só será confiável se baseada em um número estatisticamente elevado de experiências.

Na escolha das condições de trabalho foram levados em consideração os seguintes aspectos.

O primeiro é que estudos de nucleação são em geral realizados a ultra vácuo, ou seja pressão de 10^{-9} torr, desde que, efeitos da atmosfera residual não são explicitados - pelas teorias existentes.

Este trabalho foi realizado a pressões de 10^{-7} torr. Essa escolha foi determinada pela opção adotada de tentar estudar o processo em condições análogas às utilizadas em apli

cações industriais onde, a sofisticação relativa a ultra vácuo torna em geral sua aplicação economicamente desaconselhável.

Desta forma um dos objetivos foi verificar a aplicabilidade das teorias existentes em nucleações efetivadas em presença de atmosfera residual da ordem do 10^{-7} torr.

O segundo é a escolha dos materiais empregados, isto é, prata sobre LiF.

O LiF apresenta a vantagem como substrato para estudos de nucleação, de ser muito pouco higroscópico. Apesar disso, sua utilização tem sido limitada devido à dificuldade de obtenção de boas superfícies de clivagem, a qual é acentuada em estudos relativos a nucleação pela imposição de clivagem a vácuo.

Essa dificuldade, embora não completamente eliminada, foi pelo menos razoavelmente atenuada pela construção de um clivador especial (1), que tornou viável a utilização do LiF como substrato (ver. cap. II).

Uma vez determinado o substrato, o emprego de prata justifica-se pois, como se mostrará no decorrer do trabalho, possibilita comparação de resultados com trabalhos similares existentes na literatura, nas quais, se empregam substratos semelhantes ao LiF, isto é, NaCl, KCl, etc., e pressões mais baixas, isto é, menores que 10^{-7} torr.

Uma vez estabelecidas essas condições experimentais *foi também* objetivo deste trabalho estudar a formação e orientação dos núcleos em função da espessura do filme e razão com que os átomos chegam ao substrato.

Os resultados são analisados em termos do modelo Atômico de Rhodin e Walton. Com base neste modelo procura-se inferir as influências, tanto do substrato como da atmosfera residual da câmara de evaporação, na razão de formação dos núcleos.

Após a evaporação de Ag. foi feito tratamento térmico

co em algumas amostras para observar a movimentação dos núcleos, sua variação de forma e orientação.

Tendo por base o modelo revisto por Neugebauer⁽²⁾ - de área de captura constante, foi calculada uma expressão para a distribuição de núcleos em função do seu diâmetro, sendo encontrada uma concordância razoável com a experiência.

Alguns valores, como de razão de nucleação, área de captura e $(\Delta E_R - \Delta E_d)$, diferença entre energia de adsorção e difusão superficial, foram determinados e comparados com os valores normalmente encontrados nesse tipo de experiência em ultra alto vácuo.

Apesar dos resultados mencionados, este trabalho - não pretende encerrar o problema, senão que possibilitar a base necessária à sugestão de uma série de pesquisas a serem realizadas com o objetivo de sua maior compreensão.

CAPÍTULO I

P A R T E T E Ó R I C A

1) INTRODUÇÃO

Neste capítulo será feita uma breve revisão sobre a fundamentação teórica relativa a formação de filmes a partir da fase vapor^(2,3,4,5), ou seja, a sua etapa de nucleação.

O problema é analisado considerando a acomodação térmica e condições de equilíbrio dos átomos na superfície do substrato, dando origem a núcleos estáveis sobre a mesma.

A existência e razão de formação dos núcleos são discutidos em termos tanto do modelo de capilaridade de Hirth e Pound⁽⁶⁾ como do modelo atomístico de Rhodin e Walton⁽⁷⁾.

O modelo de capilaridade, tal como será exposto, --- (Pound 1954), aplicado a nucleação em superfícies é uma extensão do modelo clássico de nucleação em volume (nucleação espontânea) proposto por Volmer e Weber⁽⁸⁾ (1925), e Becker e Doring⁽⁹⁾ (1935). Formula o processo de nucleação em termos de uma calota esférica sobre uma superfície lisa, plana e livre de defeitos.

No modelo atomístico (1962) é evidenciado o caráter atômico na formação dos núcleos, ao contrário do anterior que estabelece formas esféricas e contínuas.

Nucleação pode ocorrer ou não em defeitos, sendo mais provável no último caso, como foi proposto inicialmente por Basset⁽¹⁰⁾ (1958). Estudos mais recentes, prevendo a existência de defeitos na superfície foram feitos por Rhodin⁽¹¹⁾ -- (1964) e Pande⁽¹²⁾ (1973), sendo também considerados neste capítulo.

Finalmente é apresentado o modelo, tal como é revisto por Neugebauer⁽²⁾, que propicia a dinâmica de formação dos núcleos, isto é, relaciona sua formação com o tempo. Para isso utiliza-se o conceito de área de captura, região em torno do

núcleo, na qual, todo átomo pertencente a ela seria capturado pelo mesmo núcleo.

Nessa mesma revisão, conhecidas através destes modelos a razão de formação de núcleos sobre o substrato e suas respectivas áreas de captura, determina-se a quantidade de material condensado da fase vapor em função do tempo, isto é, a razão de deposição.

Serão introduzidos previamente neste capítulo, alguns conceitos gerais relativos ao fenômeno de nucleação, visando facilitar a explanação dos modelos citados.

2) FORMAÇÃO DE FILMES FINOS (NUCLEAÇÃO)

a) Aspectos gerais

Vários são os métodos de preparação de filmes, sendo que a aplicabilidade de cada um deles dependerá tanto das propriedades dos materiais envolvidos, como da finalidade a qual o filme se destina, havendo extensa literatura sobre o assunto (2,3,4,5).

Devido a geometria de um filme, isto é, ao maior valor da relação superfície-volume por este apresentada, os efeitos de superfície se tornam não desprezíveis.

Paralelamente é sabido que suas propriedades são também fortemente dependentes da particular técnica seguida em sua preparação.

Neste trabalho todas as amostras estudadas foram preparadas por evaporação, e subsequente condensação a partir da fase de vapor.

Este método é muito utilizado na preparação de filmes para estudo de nucleação, crescimento ou propriedades de superfície em geral, o que fornece um grande número de referências para comparação dos dados obtidos.

O método propriamente dito, consiste em obter a fase de vapor aquecendo um material em uma câmara de vácuo até sua

evaporação. Quanto menor a pressão residual na câmara de vácuo, menor será a contaminação do filme.

O aquecimento do material, necessário a sua evaporação, pode ser obtido pela passagem de corrente elétrica através de filamentos ou botes, pela incidência de um feixe de elétrons concentrado, etc.

b) Condensação a partir da fase de vapor

A formação de filmes sobre um substrato, a partir da fase de vapor, depende essencialmente das condições termodinâmicas relativas entre fase de vapor e fase sólida. O problema consiste portanto em analisar como os átomos se condensam no substrato ou seja sua passagem para a fase sólida.

Condensação normalmente ocorre quando a pressão da fase gasosa é igual ou maior do que a pressão de vapor permitida àquele material a uma dada temperatura. Entretanto isso é essencialmente válido apenas para nucleação homogênea, que envolve sólido e vapor de um mesmo material.

Para nucleação heterogênea as relações filme e substrato podem variar desde pura adsorção até reações químicas,

Tendo em mente os materiais utilizadas no procedimento experimental, a teoria exposta a seguir implica nucleação heterogênea em sistemas núcleo X substrato de baixa atividade química.

Considere-se o processo de condensação em seu estágio inicial: os átomos (no caso é a menor partícula que mantém as características da substância da fase vapor) que chegam a superfície são nela adsorvidos. Embora vinculados com a mesma, podem no entanto se mover ou mesmo reevaporar.

Nesse sentido os átomos adsorvidos na superfície constituem uma fase intermediária entre vapor e sólido. A interação de tais átomos pode resultar em agregados ainda não estáveis do ponto de vista de dissociações denominados embriões. Novos átomos se juntando aos embriões provocarão o seu crescimento e estabilidade quanto a dissociação. A esses agregados

dá-se o nome de núcleos.

Continuando o fluxo de átomos ao substrato os núcleos crescem e começam a se juntar num processo que se denomina coalescência.

Respeitadas as condições de vínculo, a coalescência - se deve a tres tipos de mecanismos: junção por crescimento de núcleos fixos, choque consequente de movimentos de núcleos sobre o substrato, e uma combinação desses dois casos.

Em linhas gerais essa é a forma pela qual se obtém um filme através da deposição a partir da fase de vapor.

c) Acomodação térmica no substrato

A população de ad-átomos, isto é, átomos adsorvidos, - constitue a chave para a determinação da razão de formação - de núcleos (fase sólida estável). O primeiro passo na compreensão do fenômeno é conhecer como a fase nutriente (no caso o vapor) supre de átomos a fase adsorvida, ou seja a fase intermediária.

Um átomo vindo da fase de vapor e se chocando com o - substrato pode ser adsorvido na superfície (acomodação completa) ou reevaporar devido a acomodação incompleta, perdendo -- parte ou não de sua energia cinética.

Goodman⁽¹³⁾ calculou para uma rede tridimensional que a acomodação térmica é praticamente completa só se a energia - com que o átomo chega não supera sua energia de reevaporação.

Além disso, se a energia de reevaporação de um certo- átomo com relação a uma superfície é 0,5 eV, o mesmo pode chegar com uma temperatura equivalente, da ordem de 6 000 °K e - ser completamente adsorvido.

Em geral os átomos chegam com energias menores do que 0,5 eV. Um gás a temperatura T, segundo a distribuição de Maxwell - Boltzman apresenta energia média da ordem de $3/2 kT$.

Se considerarmos um gás com temperaturas em torno de 2 500 °K (evaporação normal de metal) uma pequena parcela dos átomos apresentam energias maiores do que 0,5 eV.

Mc Fee⁽¹⁴⁾ e Lennard-Jones⁽¹⁵⁾ calcularam que o tempo necessário para um átomo perder sua energia cinética excedente e se acomodar termicamente com o substrato é da ordem de $2/\nu'$, onde ν' é a frequência de vibração da rede do substrato.

Conclue-se que os átomos que chegam ao substrato são praticamente adsorvidos, equilibrando-se termicamente com o mesmo com poucas oscilações da rede.

Os átomos provenientes da fase de vapor que se chocam com o substrato passam a fazer parte da fase intermediária e ^{esta} ao mesmo tempo que recebe átomos, também os emite de volta, - num processo de reevaporação.

A expressão que associa a razão dos átomos que reevaporam com a população adsorvida por unidade de superfície é dada⁽¹⁶⁾ por:

$$N_R = N_i \nu \exp(-\Delta G_R/kT) \quad (1)$$

onde

N_R — Razão de átomos que reevaporam por unidade de superfície.

N_i — População de átomos por unidade de superfície

ν — Frequência de vibração característica dos átomos

ΔG_R — Energia livre para reevaporação

O produto $\nu \exp(-\Delta G_R/kT)$ é a probabilidade de um átomo reevaporar por unidade de tempo, onde ΔG_R pode ser interpretado como a barreira de energia que caracteriza o processo.

A população máxima de ad-átomos sobre uma superfície, para uma condição de equilíbrio onde ainda não exista nucleação, ocorre quando a razão de chegada dos átomos da fase de vapor (R_c) é igual à razão de evaporação.

Substituindo $N_R = R_c$ na equação (1) resulta

$$N_i = \frac{R_c}{\nu} \exp(\Delta G_R/kT) \quad (2)$$

Os átomos da fase intermediária se juntando, criam - maior número de vínculos, o que diminue sua probabilidade de reevaporação, originando a fase sólida. A seguir será visto co-

mo isso se processa, entrando-se nos modelos de nucleação propriamente ditos, referidos na introdução.

3) TEORIAS DE NUCLEAÇÃO

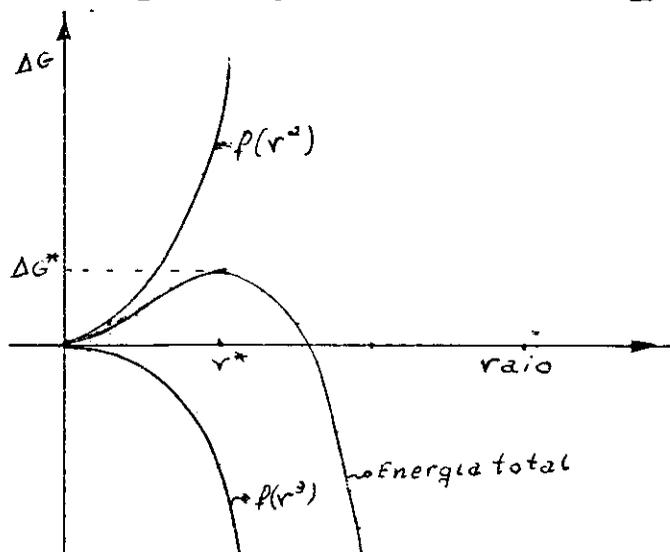
a) Modelo de Capilaridade

O Modelo de Capilaridade, além de nucleação espontânea, pode ser usado também para descrever a formação de núcleos em presença de um substrato. Admite que os mesmos tenham forma de uma calota esférica e variem continuamente de volume sem se preocupar com o caráter atômico da matéria. A existência dos núcleos se baseia no equilíbrio das tensões na sua superfície (daí a origem do nome "capilaridade") e sua estabilidade depende de como variam relativamente as energias livres de Gibbs de superfície e de volume em função de seus tamanhos.

O Modelo de Capilaridade foi desenvolvido inicialmente por Volmer e Weber⁽⁸⁾, e Becker e Doring⁽⁹⁾ para nucleação espontânea, considerando isotropia nas tensões superficiais dos núcleos, daí sua forma esférica. Mais tarde, Hirth e POUND⁽⁵⁾ estenderam o modelo levando em conta a presença de uma superfície onde a nucleação deveria ocorrer (Nucleação estimulada).

Inicialmente será desenvolvido aqui o caráter geral do modelo, levando-se em conta a seguir a presença de um substrato.

No gráfico ao lado - pode-se ver qualitativamente a forma das contribuições das energias livres de superfície e de volume na variação da energia livre total para formação dos agregados esféricos.



A energia livre de superfície é uma função de r^2 e tem contribuição positiva na energia total. A energia de volume é função de r^3 e sua contribuição é negativa.

Como a estabilidade termodinâmica de um sistema aumenta com o decréscimo de sua energia livre, conclue-se pelo gráfico anterior que agregados com raios menores do que r^* (raio crítico) se criados tendem a redissolver espontaneamente e os maiores do que r^* tendem a crescer. Isto explica a existência de agregados instáveis quanto a dissociação (embriões) e estáveis (núcleos), o que já foi referido anteriormente.

Segundo essa descrição, que considera homogeneidade - de grandezas termodinâmicas o sistema nunca deveria mudar de fase. Realmente existe uma inércia própria do sistema a que - isto aconteça. Entretanto, devido as flutuações térmicas locais, existe uma probabilidade de formação diferente de zero associada a cada tamanho de embrião.

Uma vez formados agregados com raios maiores do que r^* eles deverão crescer espontaneamente. Isto equivale a existência de uma barreira energética que deve ser ultrapassada para que os embriões atinjam o estágio de núcleos estáveis.

O Modelo de Capilaridade desenvolvido por Volmer considera que se o núcleo crítico receber um átomo ele deverá -- continuar crescendo e o contrário ocorrerá se perder um átomo. O modelo de Becker e Doring admite uma probabilidade do núcleo voltar a redissolver quaisquer que sejam os tamanhos dos agregados.

Para nucleação espontânea a diferença entre os dois - modelos ⁽¹⁷⁾ é a indicada no gráfico a seguir, onde se tem: densidade de núcleos x raio do agregado.

Quantitativamente a variação de energia livre de um agregado de raio r é dado por

$$\Delta G = a_2 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \sigma \quad (3)$$

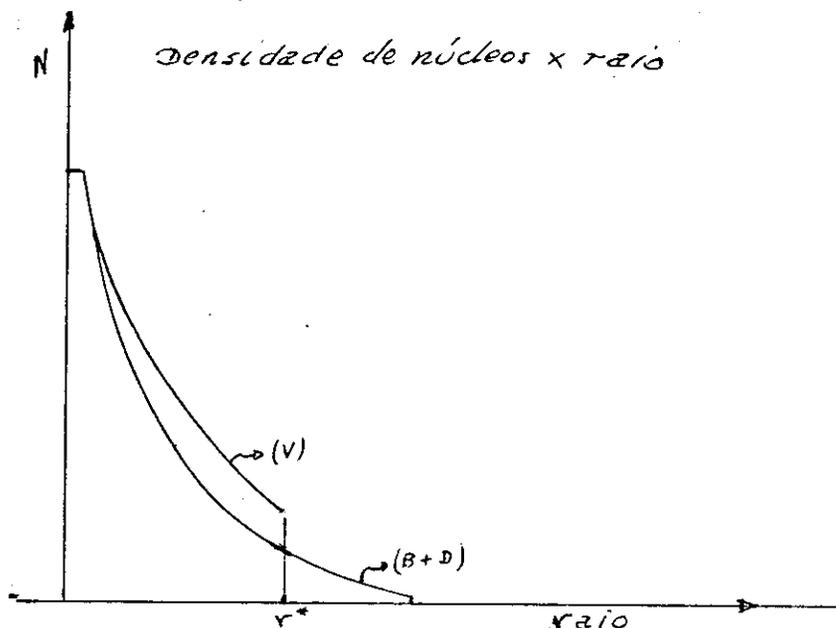
onde

ΔG_v = energia livre de condensação por unidade de volume-

(positivo)

\bar{G} = energia livre por unidade de superfície (negativo)

$a_1 a_2$ = constantes que dependem dos materiais envolvidos



Considerando-se agora a presença de um substrato pode-se calcular⁽⁶⁾ o valor de r^* que corresponde a um máximo de energia livre para o agregado. Supondo o núcleo de formato de uma calota esférica, cuja tangente, onde toca a superfície, - faz um ângulo θ com a mesma (ver figura abaixo), Hirth e - Pound encontraram que

$$r^* = \frac{-2\sigma_{v-c}}{\Delta G_v} \quad (4)$$

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma_{v-c}^3}{3\Delta G_v^2} (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (5)$$



onde

σ_{v-c} = energia superficial do agregado com relação a fase - vapor

Estabelecida a existência e dimensões do núcleo crítico e, como se processa a passagem da fase intermediária para

a fase sólida (formação do núcleo crítico) resta finalmente a analisar em termos quantitativos a razão de formação de núcleos.

a₁) Razão de nucleação

O modelo de Hirth e Pound considera como condição necessária à formação de um núcleo estável, simplesmente que um núcleo crítico receba mais um átomo. A razão de formação de núcleos será dada, considerando-se a população de núcleos críticos e a frequência com que os mesmos recebem um átomo.

Núcleos críticos e ad-átomos estão em equilíbrio meta-estável de acordo com a equação:

$$N^* = N_T \exp(-\Delta E^*/kT) \quad (6)$$

Novos átomos podem ser incorporados aos núcleos críticos através de choque direto de átomos provenientes da fase de vapor ou pelo processo de difusão superficial de ad-átomos. Devido as pequenas dimensões dos núcleos o segundo processo é mais provável. A frequência com que os átomos são capturados é dada por

$$f = C N_1 \nu \exp(-\Delta G_d/kT) \quad (7) \quad \text{onde}$$

C = constante que depende de fatores geométrico como tamanho de núcleo, separação entre núcleos e outros

ΔG_d = energia livre necessária para um átomo difundir na superfície

Das equações (2) e (7)

$$f = R_c C \exp\{(\Delta E_c - \Delta G_d)/kT\} \quad (8)$$

A razão de nucleação (I) será dada pelo produto da concentração de núcleos críticos pela frequência com que novos átomos se adicionam a estes

$$I = f \cdot N^* \quad (9)$$

Considerando as equações 6,8,e 9 Hirth e Pound encontraram a seguinte expressão para a razão de nucleação:

$$I = C_1 R_c \exp\left(\frac{\Delta G_c - \Delta G_a - \Delta G^*}{kT}\right) \quad (10)$$

A constante C_1 , devido a considerações geométricas - relativas ao formato de um núcleo (calota esférica) admite o seguinte valor:

$$C_1 = \sqrt{\frac{\Delta G^*}{3kT n^*}} \alpha^2 \pi \sigma_{v-c} \sin \theta N_0$$

Onde

n^* - número de átomos que compõe o núcleo crítico

α - separação entre centros de adsorção

Calculando o tamanho de núcleos críticos⁽¹²⁾ (eq 4) - para condições similares a estudada neste trabalho (condições de supersaturação da fase de vapor) usando-se o modelo de capilaridade obtém-se raios críticos da ordem 5 Å envolvendo poucos átomos.

Rhodin e Walton⁽⁷⁾, não concordando com a aplicação dos conceitos de energia superficial macroscópicos (em volume) para núcleos constituídos de poucos átomos, propuseram o modelo conhecido como modelo atomístico, que será visto a seguir.

b) Modelo Atomístico

A diferença fundamental entre o modelo de capilaridade e atomístico está no fato de que o último considera arranjos discretos de átomos para os embriões, enquanto que o outro admite formas idealizadas e contínuas (isotropia na tensão superficial) que para pequenos embriões afastam-se da realidade.

O desenvolvimento teórico do modelo atomístico que conduz a expressão da razão de formação de núcleos pode ser seguido de modo semelhante ao do modelo de capilaridade, excessão feita no que se refere a formação de núcleos críticos em equilíbrio com ad-átomos (equação 6).

O modelo atomístico trata este problema considerando a função de partição de um gás adsorvido na superfície do substrato, composto de embriões com diferentes números de átomos.

Calcula a distribuição de embriões mais provável e --
chega a expressão que relaciona o número de núcleos críticos
composto de n^* átomos em equilíbrio com N_1 ad-átomos.

$$N_{n^*} = N_0 \left(\frac{N_1}{N_0} \right)^{n^*} \exp\left(-\frac{E_{n^*}}{kT}\right) \quad (11)$$

E_{n^*} - energia de formação de um núcleo crítico com n^*
átomos

Da mesma maneira que para o modelo de capilaridade, a
razão de nucleação será o produto da concentração de núcleos
críticos pela frequência de adsorção de novos átomos, que pa-
ra pequenos embriões é dado por.

$$J_{n^*} = a^2 N_1 v \exp(-\frac{\Delta E_d}{kT}) \quad (12)$$

onde

ΔE_d - Energia de ativação para difusão superficial.

$$I = N_{n^*} J_{n^*} \quad (13)$$

Na equação 2 considerando-se simplesmente a energia-
de ativação para reevaporação (ΔE_r) em vez da energia livre -
(ΔG_r), o número de ad-átomos é dado por

$$N_1 = \frac{R_c}{v} \exp(\frac{\Delta E_r}{kT}) \quad (14)$$

Das equações 11, 12, 13, 14 tem-se a expressão final
para a razão de nucleação por unidade de superfície.

$$I = a^2 N_0 R_c \left(\frac{R_c}{v N_0} \right)^{n^*} \exp\left\{ \frac{(n^*+1) \Delta E_r - \Delta E_d + E_{n^*}}{kT} \right\}$$

A seguir será analisado o problema de nucleação quan-
do o substrato apresenta defeitos pontuais na superfície.

c) Nucleação Preferencial

Os dois modelos anteriores tratam do problema de nu-
cleação em uma superfície atômica plana e livre de defei-
tos. Entretanto, toda superfície real apresenta defeitos, co-
mo: impurezas, deslocamentos, etc., os quais, em geral aumentam
a probabilidade de nucleação.

Se N_d representa a densidade de defeitos ⁽¹²⁾ pontuais

na superfície (de um tipo) por unidade de área e - - - - -
 $N'_{n^*} \ll N_n \ll N_c$ onde N'_{n^*} é o número de núcleos por unidade de área alojados em defeitos, para uma situação de equilíbrio tem-se

$$\frac{N'_{n^*}}{N_d} = \left(\frac{N_{n^*}}{N_0} \right) \exp(\Delta E_{ad}/kT) \quad (16)$$

onde

$-\Delta E_{ad}$ - Energia adicional de ligação de um núcleo com n^* átomos em um defeito, com respeito a um centro normal de nucleação.

De maneira análoga as anteriores pode-se expressar a razão de nucleação em defeitos por unidade de superfície como:

$$I' = N'_{n^*} f_{n^*} \quad (17)$$

Das equações 13, 16 e 17

$$I' = I \left(\frac{N_d}{N_0} \right) \exp(\Delta E_{ad}/kT) \quad (18) \text{ e}$$

substituindo (15) em 18

$$I' = R_c a^2 N_d \left(\frac{R_c}{V N_0} \right)^{n^*} \exp \left\{ \frac{(n^*+1)\Delta E_R - \Delta E_d + E_{n^*} + \Delta E_{ad}}{kT} \right\} \quad (19)$$

Considerando que em defeitos um núcleo constituído somente ^{de} um átomo é estável⁽¹¹⁾ então:

$$I' = R_c a^2 N_d \exp \left(\frac{\Delta E_R - \Delta E_d + \Delta E_{ad}}{kT} \right) \quad (20)$$

sendo que $\Delta E'_R = \Delta E_R + \Delta E_{ad}$, onde

$\Delta E'_R$ - energia necessária a reevaporação de um ad-átomo alojado em um defeito.

temos:

$$I' = R_c a^2 N_d \exp \left(\frac{\Delta E'_R - \Delta E_d}{kT} \right) \quad (21)$$

Esta é a expressão encontrada por Robins⁽¹¹⁾ para nucleação de defeitos.

d) Coefficiente de adsorção

De acordo com a revisão de Neugebauer, conhecida a ra

ção de formação de núcleos por unidade de superfície e a maneira como os átomos são capturados pelos núcleos estáveis, é possível prever o desenvolvimento do filme nessa etapa (nucleação). Pode-se determinar o número de núcleos e a massa depositada em função do tempo e além disso a densidade de núcleos máxima permitida.

Os átomos sendo adsorvidos na superfície podem se agrupar dando origem aos embriões e posteriormente aos núcleos ou reevaporar. Sua permanência na superfície do substrato está então condicionada a probabilidade de encontrarem uma posição estável onde se fixarem.

Torna-se viável supor, considerados seus movimentos na superfície, que em média estes átomos adsorvidos em uma região de raio r_{ac} em torno de um núcleo, são capturados. A essa região dá-se o nome de área de captura (A_c) e a ocorrência de novas nucleações nesta é muito pouco provável.

O raio da área de captura segundo Sigsbee e Pound⁽²⁾, é dado por

$$r_{ac} \approx \sqrt{D\tau_a} \quad (22)$$

D - coeficiente de difusão superficial dos ad-átomos

τ_a - tempo médio de permanência de ad-átomo no substrato antes de reevaporar.

A fração de superfície $f(t)$ coberta por núcleos e suas respectivas áreas de captura no instante t é dada aproximadamente por

$$f(t) = N(t) A_c \quad (23)$$

onde $N(t)$ é a densidade de núcleos por unidade de área e t é o tempo contado a partir do início da evaporação.

Novas nucleações deverão ocorrer fora das áreas de captura então a razão de formação de novos núcleos será dada por

$$\frac{dN(t)}{dt} = I \{1 - f(t)\} \quad (24)$$

Das equações (23) e (24)

$$F(t) = 1 - \exp(-IAc t) \quad (25)$$

$$N(t) = \frac{1}{Ac} \{1 - \exp(-IAc t)\} \quad (26)$$

Para t relativamente grandes ou seja quando $t \rightarrow \infty$

$$N_{\infty} = \frac{1}{Ac} \quad (27)$$

que corresponde a densidade máxima de núcleos.

Com relação ao modelo proposto pode-se avaliar a quantidade de massa depositada no substrato em função de tempo.

Define-se então as seguintes grandezas:

coeficiente de absorção médio (\bar{M}) a razão entre número de átomos absorvidos pelos que chegaram na superfície, e coeficiente de absorção instantâneo ($M(t)$) a relação $R_A(t)/R_C$ onde

$R_A(t)$ - Razão de absorção de átomos por unidade de área, que é uma função do tempo

Considerando o coeficiente de absorção ^{instantâneo} expresso em termos da massa dos átomos e que este é aproximadamente igual $F(t)$, tem-se

$$M(t) = F(t) = \frac{dm(t)/dt}{\dot{m}} = 1 - \exp(-IAc t) \quad (28)$$

onde

$dm(t)/dt$ - variação de massa por unidade de área do substrato

\dot{m} - Razão de chegada de massa por unidade de área

Resolvendo a diferencial 28 tem-se

$$m(t) = \dot{m} \left(t + \frac{\exp(-IAc t) - 1}{IAc} \right) \quad (29)$$

Para tempos relativamente grandes

$$m(t) = \dot{m} \left(t - \frac{1}{IAc} \right) \quad (30)$$

Obtem-se uma variação linear de massa ou seja depois de um certo tempo de evaporação toda a massa que chega no substrato é absorvida.

Quando isso ocorre, já está ultrapassada a fase de nu
cleação.

CAPÍTULO II

P A R T E E X P E R I M E N T A L

1) Procedimento

Os filmes foram preparados usando-se um sistema de vácuo convencional (fig.1) com difusora a óleo e "baffle" refrigerado a nitrogênio líquido.

As evaporações foram feitas a pressão de aproximadamente $5 \cdot 10^{-7}$ Torr e a temperatura de $\sim 25^\circ\text{C}$.

Prata de alta pureza (99,999) foi evaporada de um bote de tungstênio e o cristal LiF (substrato) é de procedência da Harshaw Chemical Company

Evaporou-se prata sobre a superfície (100) do LiF clivado a alto vácuo, controlando-se a espessura dos filmes e a razão de chegada dos átomos. Posteriormente a evaporação algumas das amostras foram submetidas a tratamento térmico em atmosfera de argônio.

Os filmes obtidos, dado a etapa em estudo, isto é, a fase de nucleação, são praticamente descontínuos. Sua observação no microscópio eletrônico de transmissão implica a deposição por evaporação de uma camada adicional de carbono. Esta camada é quem dá rigidez, ao mesmo tempo que serve de suporte do filme de prata. Após ser cuidadosamente descolada do substrato, constitui a amostra pronta para observação.

Este é o procedimento geral seguido na preparação das amostras, cujas etapas se detalharão a seguir.

2) Geometria de evaporação

O clivador e o sensor do medidor de espessuras (monitor de quartzo) foram colocados na câmara de vácuo de tal maneira que as superfícies do cristal de LiF e de quartzo do monitor, tivessem uma geometria idêntica com relação a fonte de evaporação. (fig.1)

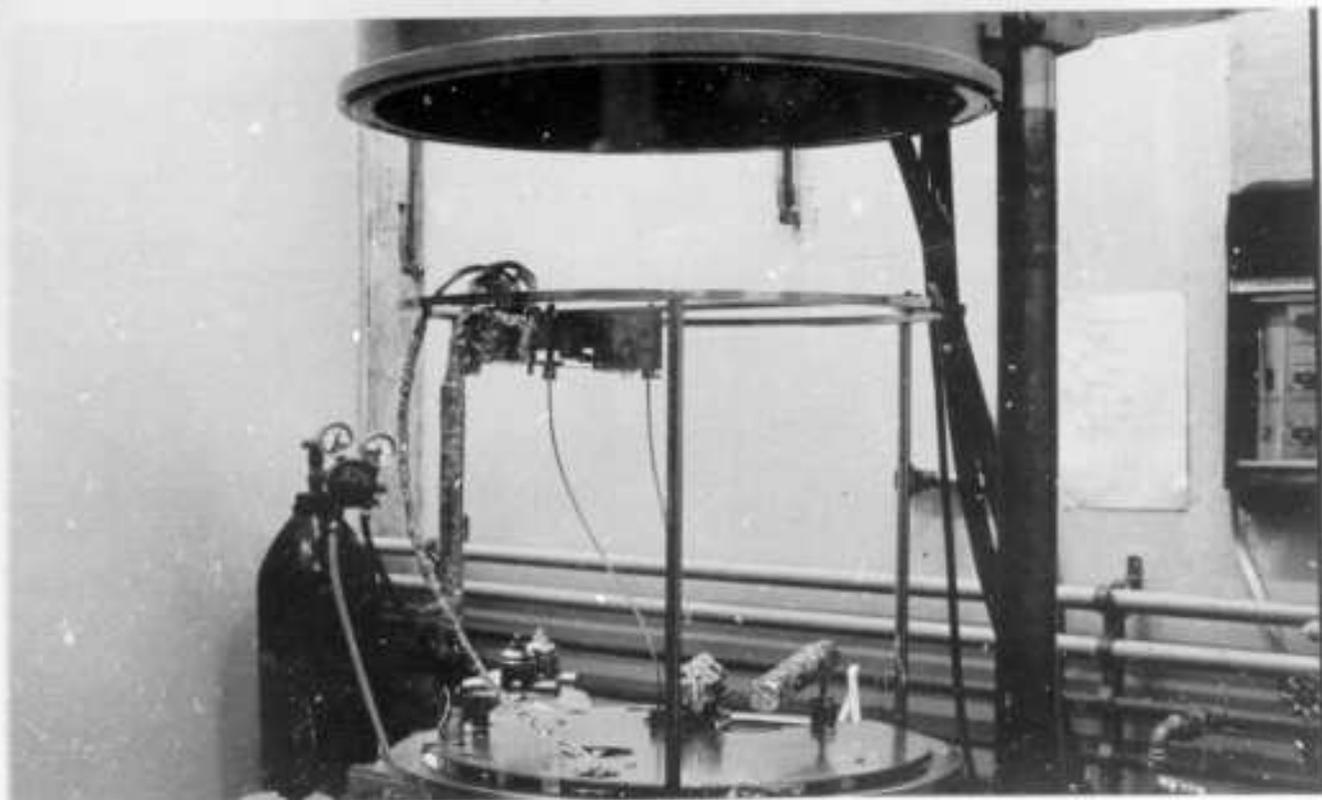
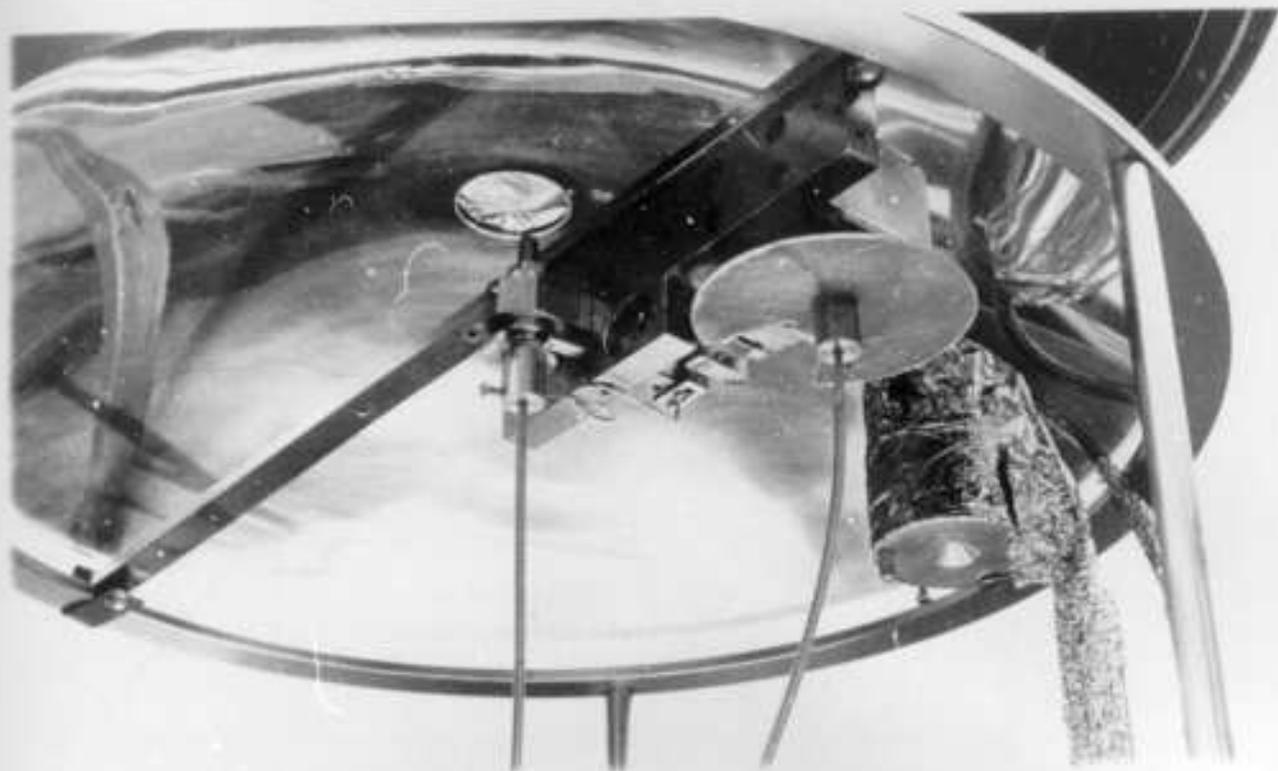


Fig. 1 - Montagem na câmara de evaporação.

A fonte ficou a uma distância de 26 cm. do substrato, o qual era atingido pelos átomos de prata sob um ângulo de incidência de aproximadamente 80° .

3) Clivador

Afim de, senão eliminar completamente, pelos menos reduzir ao máximo a contaminação da superfície do cristal anteriormente a deposição do filme, a clivagem foi realizada a vácuo, dentro da câmara de evaporação.

Sendo o LiF um cristal que apresenta relativa dificuldade quanto a clivagem com respeito aos demais cristais iônicos, construiu-se um dispositivo⁽¹⁾ especial para tal fim (fig. 2).

Essencialmente consta de um suporte para prender um cristal de aproximadamente $4 \times 4 \times 15$ mm., um anteparo, para bloquear o feixe de evaporação, colocado no próprio corpo do clivador e um excêntrico que dispara um martetele sobre a lâmina de clivagem. Ambos são movidos de fora da câmara utilizando-se passantes giratórios e cabos flexíveis.

Cuidados especiais foram tomados com relação a mola que movimenta o martetele, e com o ângulo de corte da lâmina de clivagem.

A constante elástica da mola foi ajustada a um mínimo que permitisse a eficiência do aparelho em praticamente 100% das tentativas de clivagens.

O ângulo de corte da lâmina, em forma de cunha, para um dado impacto do martetele, mostrou-se mais eficiente para ângulos menores até o ponto em que a lâmina se rompia prejudicando a clivagem. O melhor ângulo encontrado foi de aproximadamente 30° .

Lâminas confeccionadas com um tipo de aço mais resistente e com ângulos de corte menores, talvez propiciem melhores clivagens.

4) Monitor de quartzo - Medida de espessura e razão de chega-



FIG 2 - CLIVADOR

da dos átomos.

A medida de espessura de filmes finos, quer seja realizada direta ou indiretamente, é em geral obtida por técnicas bastante discutíveis⁽²⁾.

No presente trabalho usou-se um método de medida indireto. Um cristal de quartzo (monitor de quartzo) colocado na mesma geometria que o cristal de LiF é usado como sensor. A espessura do filme depositado sobre este serve de referencial para a determinação relativa da espessura do filme de prata em estudo.

Como foi visto no capítulo I, o coeficiente de absorção, para a fase vapor, está na dependência dos materiais envolvidos e do estágio do filme no instante considerado. Para o monitor de quartzo o coeficiente de absorção é praticamente igual a unidade, porque a deposição se processa sobre um filme de prata preexistente, que serve de contato elétrico. Isto torna a probabilidade de reevaporação praticamente nula.

Entretanto para o filme de prata sobre LiF, o coeficiente de absorção é inicialmente diferente da unidade, se aproximando deste valor conforme o filme cresce.

Pode-se concluir destas considerações anteriores que a espessura (toda vez que se mencionar espessura de um filme, esta não será a real, mas a medida no monitor de quartzo por ocasião da preparação do dado filme) do filme sobre LiF é sempre menor do que a depositada sobre o cristal do monitor, porém a razão de chegada dos átomos medida será a real e idêntica para os dois cristais. Este último parâmetro é da maior importância para comparação dos resultados obtidos frente aos modelos apresentados.

O monitor de quartzo funciona basicamente da seguinte maneira: o cristal de quartzo acima referido possui uma frequência característica de oscilação e que está relacionada com sua espessura.

É válida a seguinte relação:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{-\Delta d}{d} = \frac{\Delta m}{\rho s d}$$

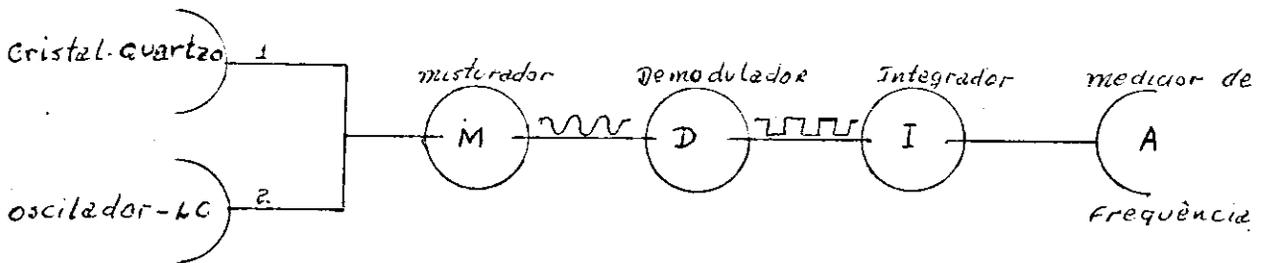
onde

- f - frequência característica do cristal de quartzo
 d - espessura do cristal
 ρ - densidade do cristal
 S - área do cristal
 Δm - variação de massa que cobre uniformemente a superfície S do cristal.

A variação de frequência vai depender da massa que se deposita sobre o cristal, portanto da densidade do material do filme. Uma vez que a massa depositada certamente não estará uniformemente distribuída, o que o medidor acusará será uma espessura média.

No caso da prata, para o sistema utilizado, cada variação de 5% na frequência de oscilação, corresponde a uma variação de espessura de 1 \AA em média.

A detecção da variação de frequência pode ser entendida, analisando-se o diagrama de bloco do circuito:

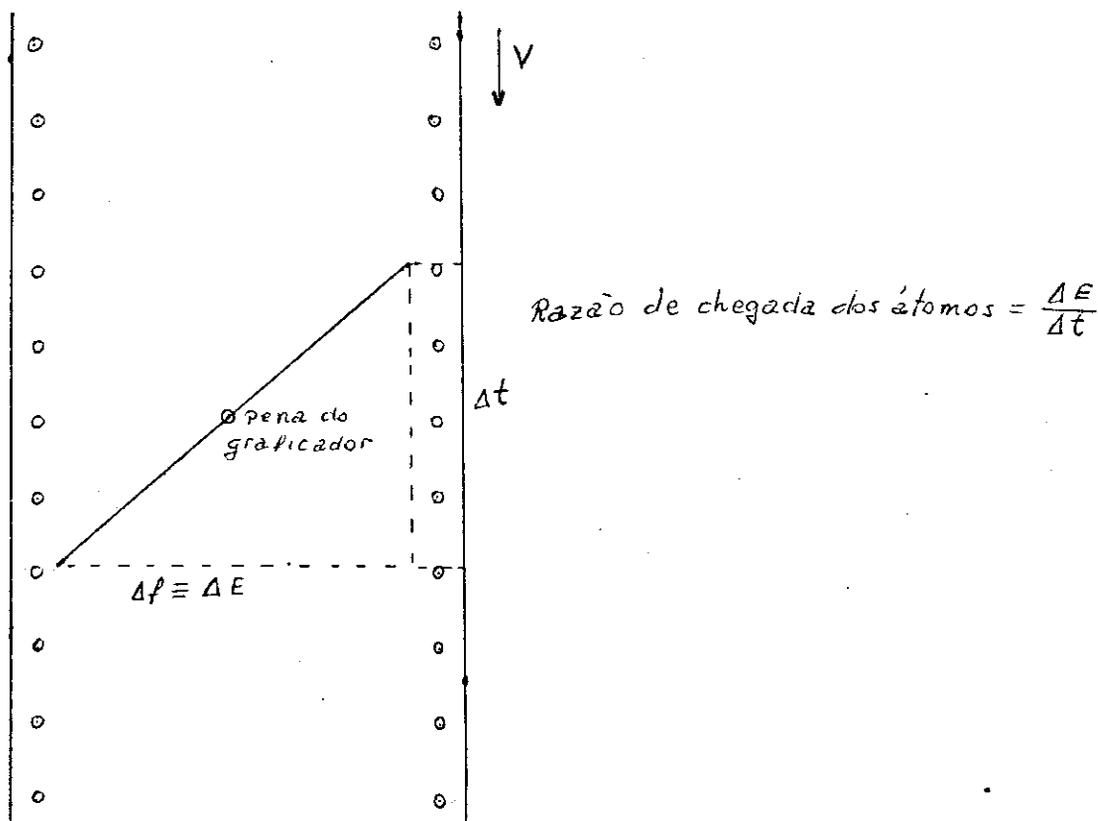


A frequência do cristal ($\approx 5 \times 10^7 \text{ Hz}$), oscilador 1, mistura-se com a frequência gerada pelo oscilador 2, variável, tipo LC, no misturador M. O sinal de baixa frequência é convertido em onda quadrada no demodulador D, passa pelo integrador I resultando uma voltagem direta, proporcional a frequência. O medidor A indicará então a diferença de frequência entre os dois osciladores. Pode-se então ter a espessura do filme que

se depositou sobre o cristal.

O controle da razão de chegada foi feita manualmente. O sinal da saída do monitor de quartzo foi lançado a um graficador, cujo papel se desloca com velocidade constante e conhecida.

Previamente foi traçada no papel do graficador uma reta a qual correspondesse a uma razão de chegada dos átomos de sejada. Controlando-se manualmente a corrente que aquece a -- fonte de evaporação, variou-se a quantidade de prata evaporada de modo que a pena do graficador seguisse a reta já referida. O gráfico a seguir ilustra melhor tal procedimento.



O procedimento se torna tanto mais difícil quanto mais rápida a razão de chegada dos átomos, devido a inércia em perceber e controlar as variações que ocorrem.

Observando-se posteriormente os trajetos seguidos admite-se erros de no máximo 10% para as razões de chegada de átomos mais intensas. Para as menores o erro é praticamente -

desprezível.

5) Sequência de operações (evaporação)

O aquecimento da fonte de evaporação se inicia no momento em que a pressão na câmara é da ordem de $5 \cdot 10^{-4}$ Torr. Quando o material começa a evaporar, variações manuais da corrente de aquecimento da fonte permitem estabelecer o ponto -- correspondente a razão de chegada dos átomos pré-determinada. Neste momento cliva-se o cristal, expondo a superfície recém clivada ao feixe evaporado. Interrupção instantânea da evaporação sobre o cristal é obtida pela interposição de um anteparo entre este e a fonte de evaporação.

Normalmente durante a evaporação são necessárias ligeiras correções na corrente da fonte para manter a razão de chegada dos átomos constante.

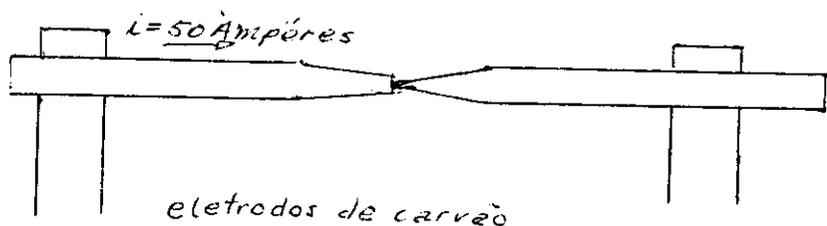
Monitorando os tempos de evaporação simultaneamente -- com o cronômetro, se encontra concordância com aqueles medidos no graficador.

Desse modo foram preparadas amostras (algumas amostras se perderam devido ao manuseio, que entretanto não foram preparadas novamente por se julgar desnecessárias aos presentes resultados) cujas espessuras indicadas no monitor de quartzo são de 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 Å. Para cada espessura as razões de chegada dos átomos foram de 0.2, 1, 2, 4, 6 Å /seg. Algumas das amostras foram repetidas para serem submetidas a posterior tratamento térmico.

6) Tratamento térmico

Com a finalidade de estudar como modificam, ou eventualmente se movimentam os núcleos depositados na superfície do cristal, algumas amostras foram submetidas a tratamento térmico. Como a prata se oxida facilmente em atmosfera de oxigênio, os filmes foram aquecidos em atmosfera de argônio.

O diagrama a seguir ilustra o procedimento seguido.



Fazendo passar uma corrente relativamente alta pelos eletrodos (até 50 A) e devido ao mau contato nas extremidades deste, provoca-se sua evaporação. Este sistema de evaporação por alta corrente não é o ideal, porque forma uma película com granulação relativamente grande que pode comprometer tanto a resolução (observação ao microscópio eletrônico) para pequenos núcleos, como sua fixação.

8) Amostras para observação no microscópio eletrônico

Um dos grandes problemas e limitações ao uso do microscópio eletrônico de transmissão, neste tipo de estudo, é a preparação de amostras.

Normalmente o valor máximo de espessura permitido para observação é de algumas centenas de angstroms, o que representam amostras mecanicamente frágeis, de difícil preparação e manuseio.

Soltar o filme de prata mais carbono do LiF simplesmente submergindo a amostra na água, como se usa para outros cristais iônicos semelhantes ao LiF (NaCl, KCl etc.) mostrou-se insatisfatória dada a insolubilidade do LiF em água. Entretanto esse procedimento se tornou possível mediante sua imersão em uma solução de ácido fluorídrico 40% (soluções de menor concentração também são eficientes). Essa solução agindo como solvente do LiF tem a vantagem de praticamente não atacar nem a prata, nem a película de carbono.

Com uma pinça segura-se o cristal mergulhando-o na so

lução de ácido fluorídrico, tendo o cuidado de não submergir o filme. A solução por tensão superficial deverá subir até este, penetrando por baixo do mesmo ainda sem soltá-lo visualmente. A seguir retira-se a amostra da solução e se submerge o cristal em água destilada de tal maneira que a superfície do filme forme um pequeno ângulo com a superfície da água.

O filme começa a descolar conforme se submerge o cristal e após desprender-se flutua na superfície da água (figura abaixo).



A amostra é então recolhida em uma rede para microscópio (mesh 200). Deve-se ter o cuidado de eliminar a gota de água que pode permanecer sobre a rede e destruir o filme por tensão superficial.

Depois de seca, a amostra está preparada para observação no microscópio eletrônico.

9) Microscópio Eletrônico de transmissão - Generalidades

O microscópio eletrônico utilizado para observação das amostras foi um HU-12, por transmissão (Hitachi).

O microscópio opera com potenciais aceleradores de 25 até 125 KV. Neste trabalho limitou-se a usar um potencial de 75 KV.

Utilizou-se durante todas as observações refrigeração a nitrogênio líquido no "baffle", e no dedo frio que é uma pequena abertura com a finalidade de condensar os vapores residuais da coluna e diminuir a contaminação sobre a amostra.

Em funcionamento normal a pressão na coluna se mantém em torno de 10^{-5} Torr.

Os resultados obtidos advém da análise de imagens formadas por transmissão do feixe através da amostra ou difração por uma área selecionada. É possível a obtenção de imagens on

de partículas de 40 Å em diâmetro são facilmente resolvidas, usando-se para isso aumentos da ordem de 50 000 vezes na fotografia.

Difração por uma área selecionada é uma técnica que permite selecionar e analisar a estrutura e orientação de pequenas áreas da amostra da ordem de 4 000 Å de diâmetro no mínimo. Nas amostras observadas essa área já é grande com relação ao tamanho dos núcleos, não permitindo isolá-los, na maioria das vezes, para análise.

10) Observação das fotos e obtenção dos dados

As características principais das amostras observadas foram registradas fotograficamente no sistema próprio do microscópio eletrônico para posterior análise e seleção de dados. Ao todo foram tiradas cerca de 500 fotografias, das quais foram posteriormente selecionadas 60 para execução deste trabalho.

Propôs-se analisar como variavam as densidades e tamanhos de núcleos sob a influência da espessura e razão de chegada dos átomos, afim de poder comparar os resultados com as previsões teóricas indicadas no capítulo I. Sobre as fotos selecionadas marcou-se áreas de 100 cm² (aumento de 150.000 vezes) para as contagens.

As densidades e a distribuição de núcleos por tamanho foram obtidas por contagem direta das fotos escolhidas.

As áreas de cada núcleo foram calculadas superpondo uma rede milimetrada sobre estas e contado o número de quadros tomados.

A cada área fez-se corresponder uma diâmetro aproximando o núcleo real por núcleos circulares, e construiu-se as curvas de distribuição destes para cada amostra (número de núcleos por tamanho).

Algumas das regiões escolhidas para contagens foram divididas ao meio encontrando-se uma curva de distribuição praticamente igual, tanto de um lado como do outro.

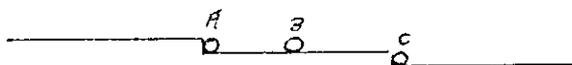
CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

1) Características das amostras e do substrato

Conforme o trabalho de Basset⁽¹⁰⁾ e Robins⁽¹⁹⁾ filmes descontínuos, ultra finos, preparados por evaporação podem ser usados para revelar defeitos em superfícies de cristais recém-clivados.

Nos processos normais de clivagem, a superfície apresenta degraus da ordem de poucos parâmetros de rede que separam regiões atômicamente planas. Nos degraus (posições A e C da figura abaixo), dado o maior número de vínculos, nucleação se torna mais provável.



A figura 3 indica nitidamente os degraus decorados, podendo se ter uma visão geral do estado do substrato. Ocorre que a densidade de degraus pode variar, aparecendo em grande densidade (figura 5) e chegando a um extremo onde as linhas decoradas não poderão ser mais distinguíveis (figura 6). Esta última caracteriza um dos tipos de região escolhidas para estudo e será denominada "região densa". O outro tipo a ser estudado serão regiões com baixa densidade de núcleos, entre degraus, suposta atômicamente plana^(20,21,22). Tais regiões são demarcadas na figura 3, sendo denominadas regiões "entre degraus".

Na figura 4 pode-se observar uma região densa ao lado de uma entre degraus.

Os resultados obtidos serão analisados agora em função dos dois tipos de regiões escolhidas. Várias medidas foram efetuadas a partir das micrografias das amostras, entre e

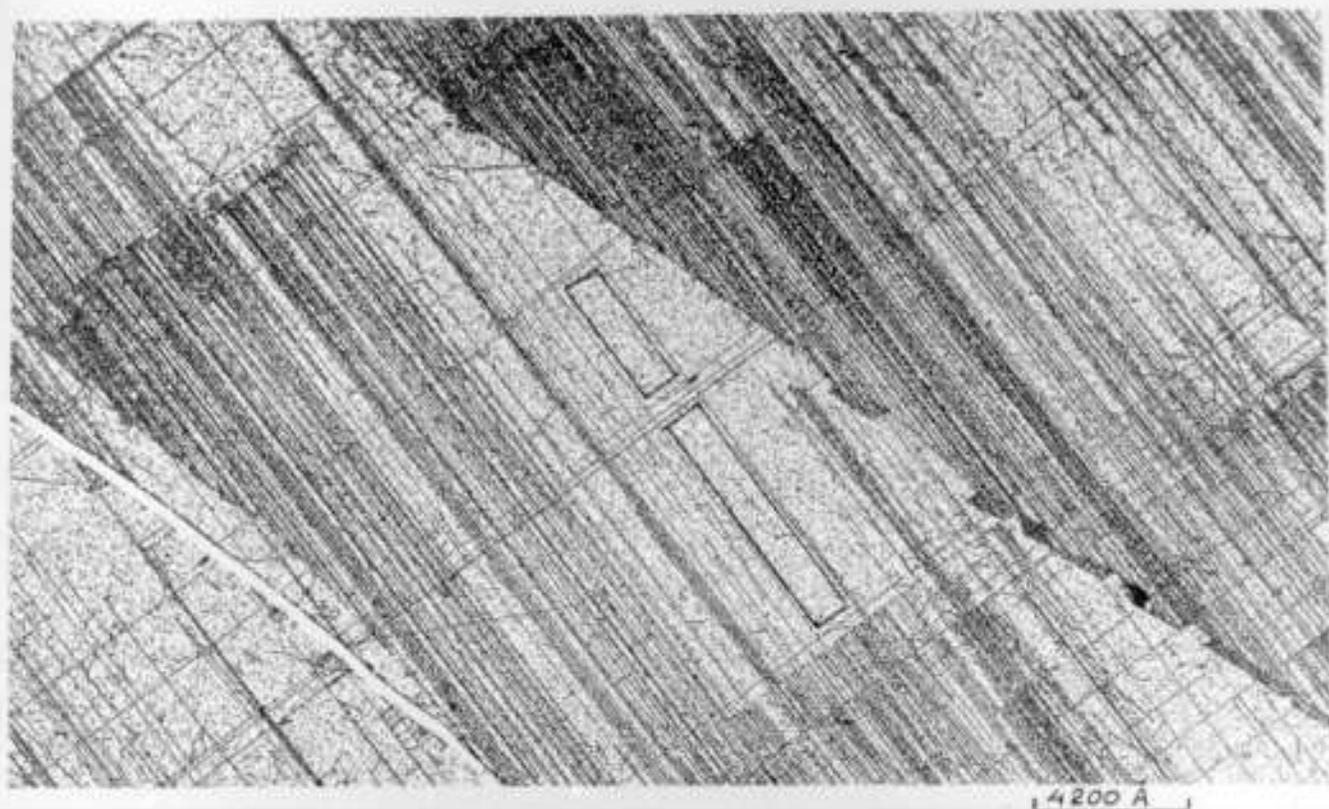


Fig. 3 - Degraus na superfície 100 do LiF - Região entre de--
graus demarcada

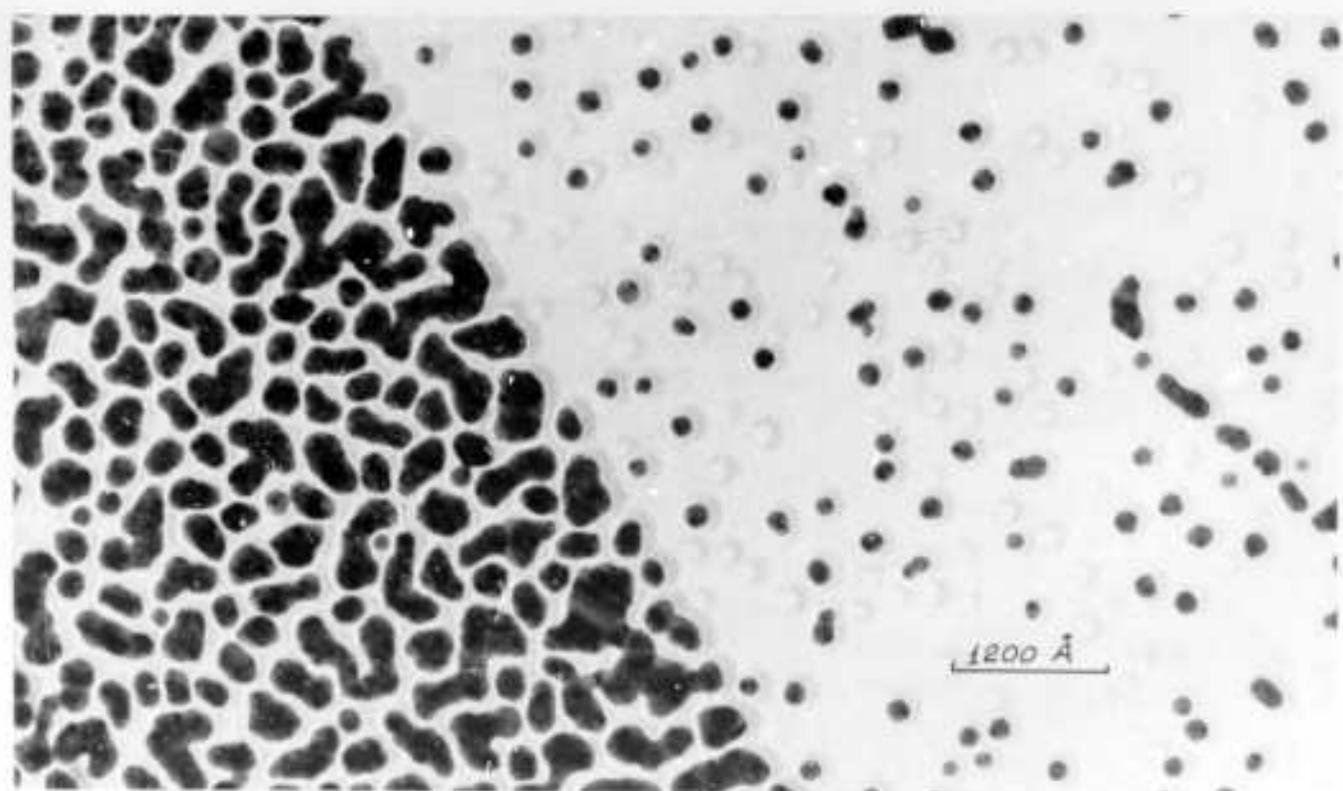


Fig. 4 - Região densa e entre degraus. Note-se a impressão -
deixada no carbono por alguns núcleos que se desprende
ram

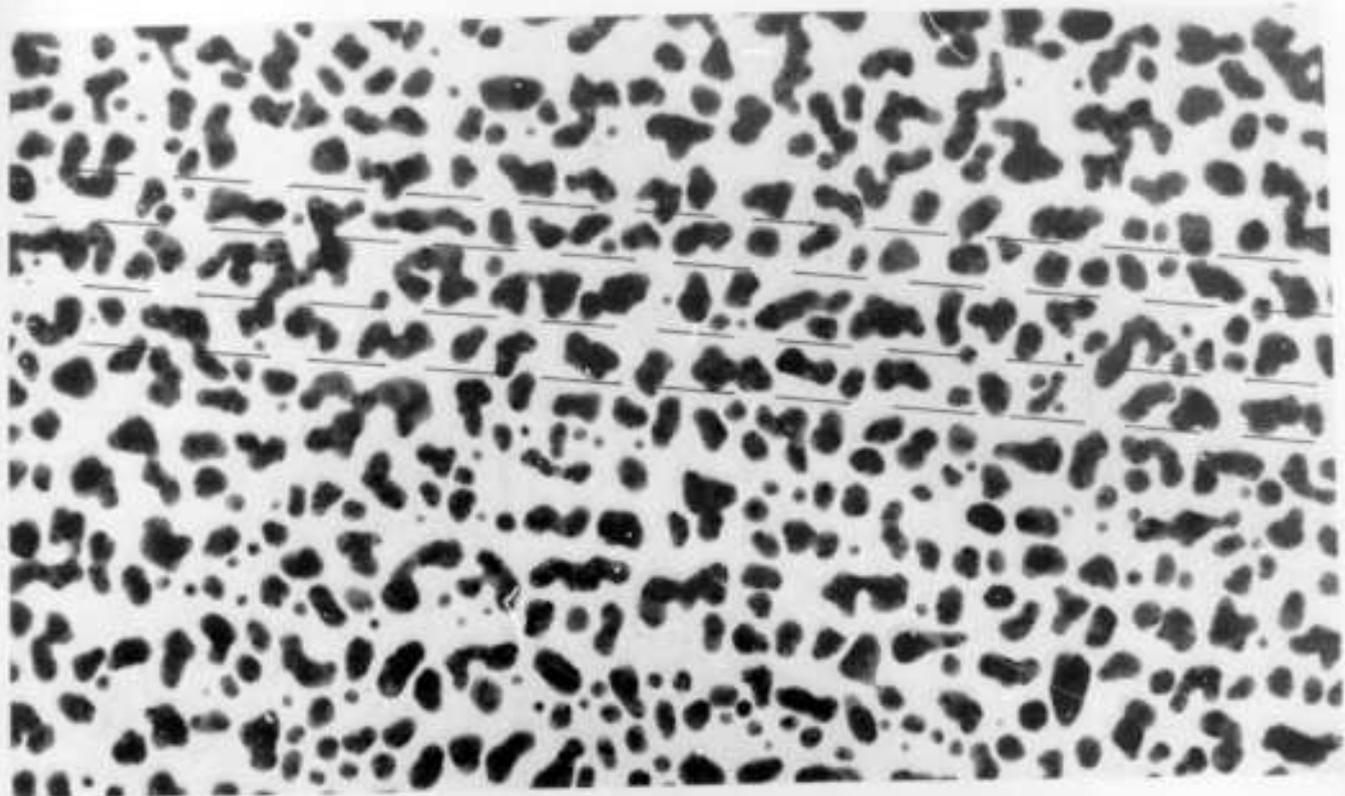


Fig. 5 - Amostra de 60A. Degraus distinguíveis.

1200 Å

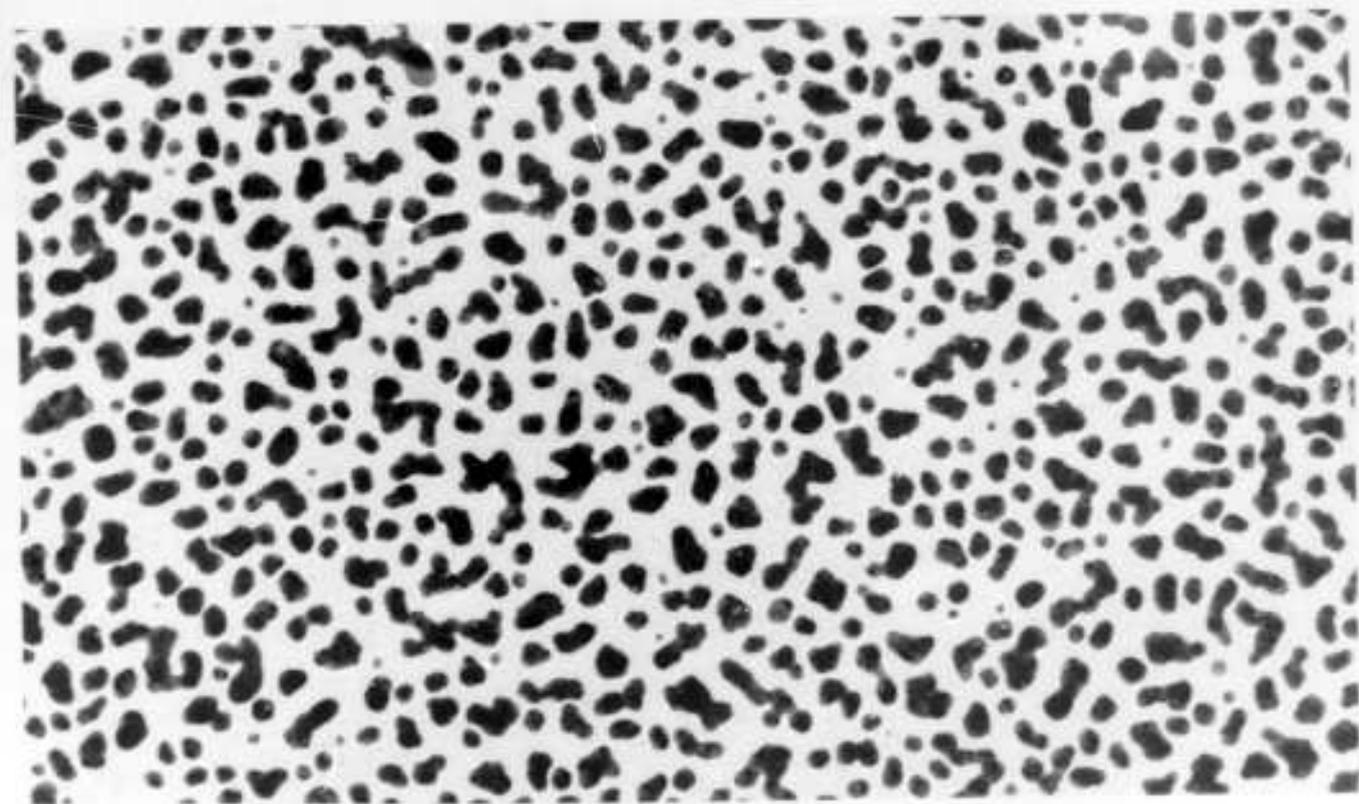


Fig. 6 - Amostra de 60A - Degraus não distinguíveis. Região densa.

las: densidade de núcleos, volume depositado, curva de distribuição de núcleos etc. (gráficos 1 a 11).

2) Regiões Densas

a) Dependência com a espessura e razão de chegada dos átomos.

A análise das amostras mostrou que a densidade de núcleos, massa total depositada, curva de distribuição de tamanhos de núcleos não dependem da razão de chegada dos átomos, e sim da quantidade total que chegou ou seja da espessura E medida no monitor de quartzo.

Pode-se ver nos gráficos (1 a 5) que existe uma certa variação das medidas físicas para cada espessura, em função da razão de chegada, que entretanto, não se nota qualquer sequência para os dados valores. A variação destas medidas deverá estar ligada muito mais as características do substrato naquela região, devido a variação de defeitos pelo processo de clivagem, do que propriamente a variação da razão de chegada dos átomos.

A figura 7 apresenta uma sequência mostrando a desenvolvimento e coalescência dos núcleos. Os gráficos (6 a 11) - representam as curvas de distribuição de núcleos x diâmetro - para essa sequência.

A independência das características das curvas de distribuição em função da razão de chegada dos átomos, é indicada nos gráficos 4 e 5. São lançados respectivamente diâmetro e altura do 2º pico (núcleos coalescidos) em função da espessura, obtidos para cada razão de chegada dos átomos. A posição do 1º pico (pico a esquerda que aparece para espessuras até 60 Å) também se mantém.

As consequências da independência das grandezas físicas medidas com relação a razão de chegada dos átomos serão discutidas adiante quando se analisar as regiões entre de - - graus.

b) Análise qualitativa da forma da curva de distribuição.

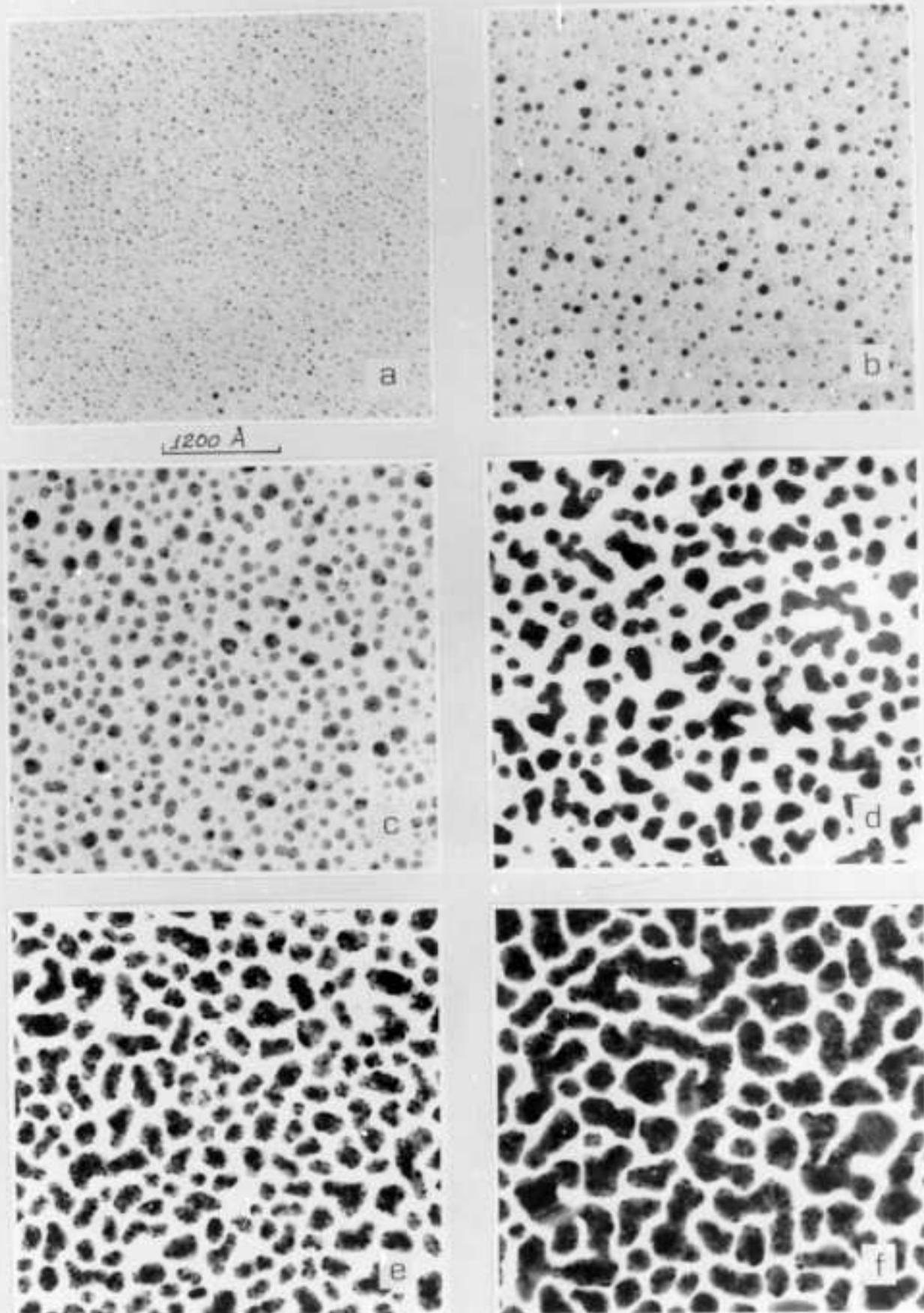
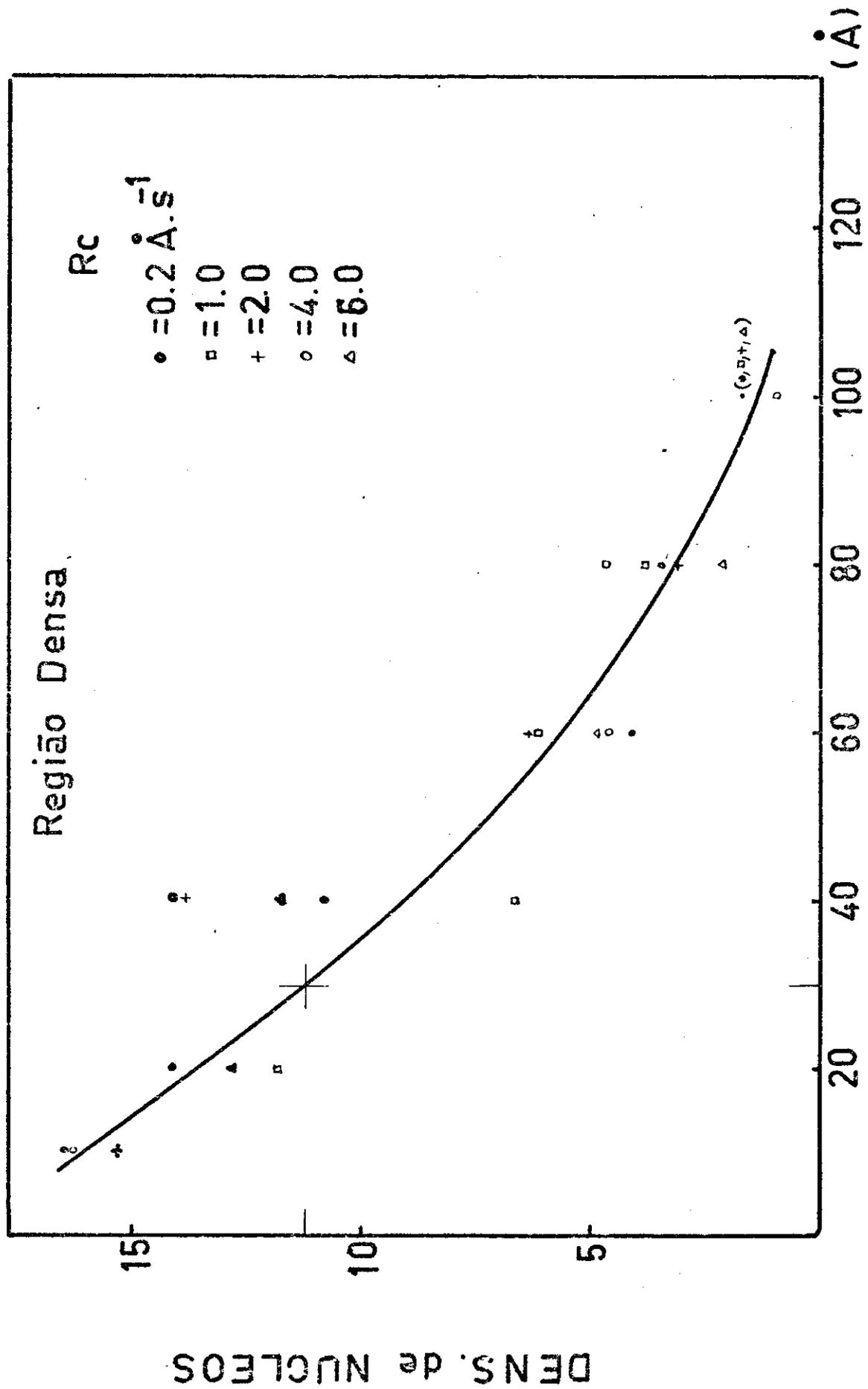


Fig. 7 - Região densa. a) 10A , b) 20A, c) 40A, d) 60A -
e) 80A, f) 100A em espessura.

$\times 2,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$



GRAF: 1

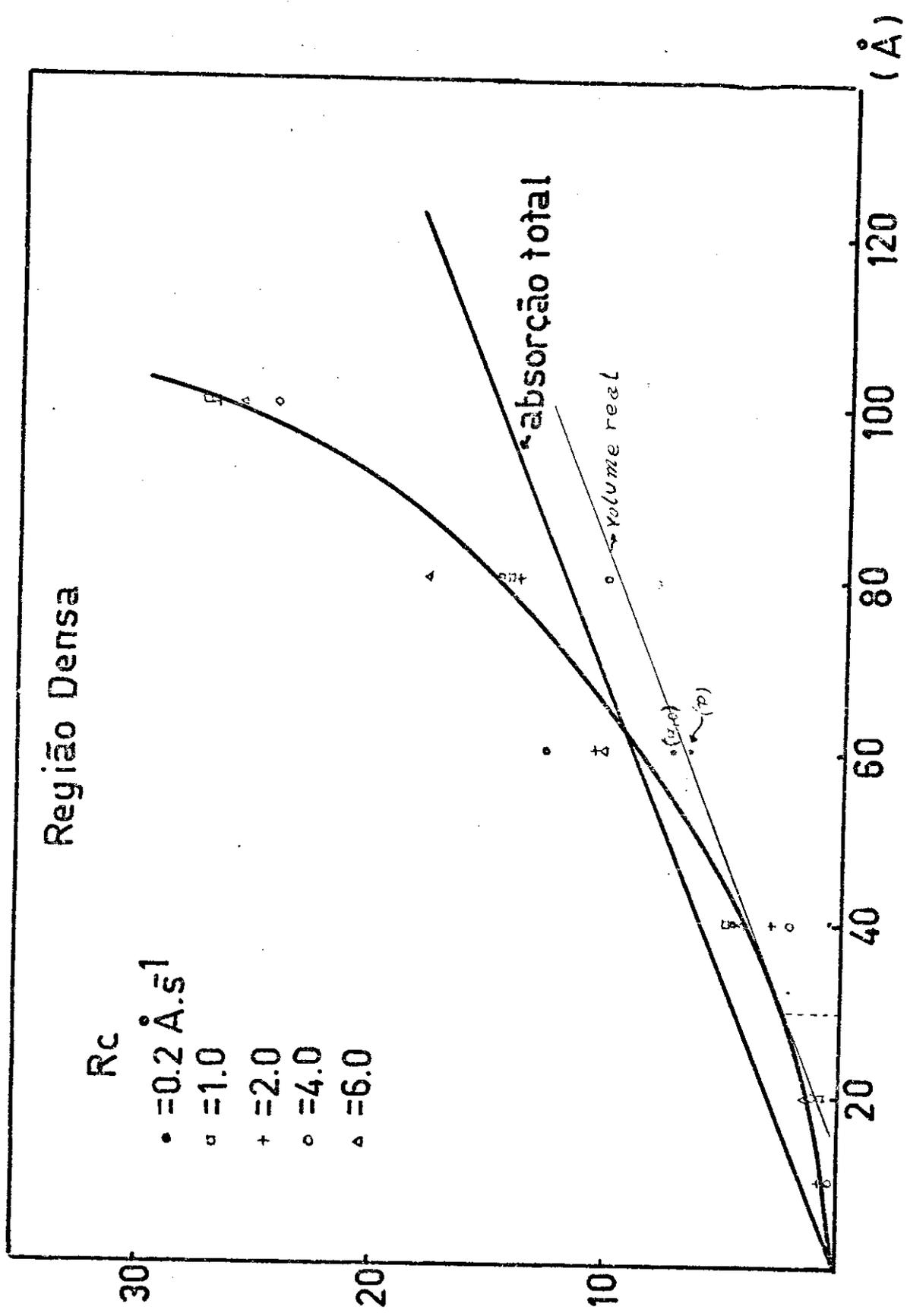
ESPESSURA

$\times 2,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$

Região Densa

- R_c
- = 0.2 Å.s⁻¹
 - ◻ = 1.0
 - + = 2.0
 - ◊ = 4.0
 - △ = 6.0

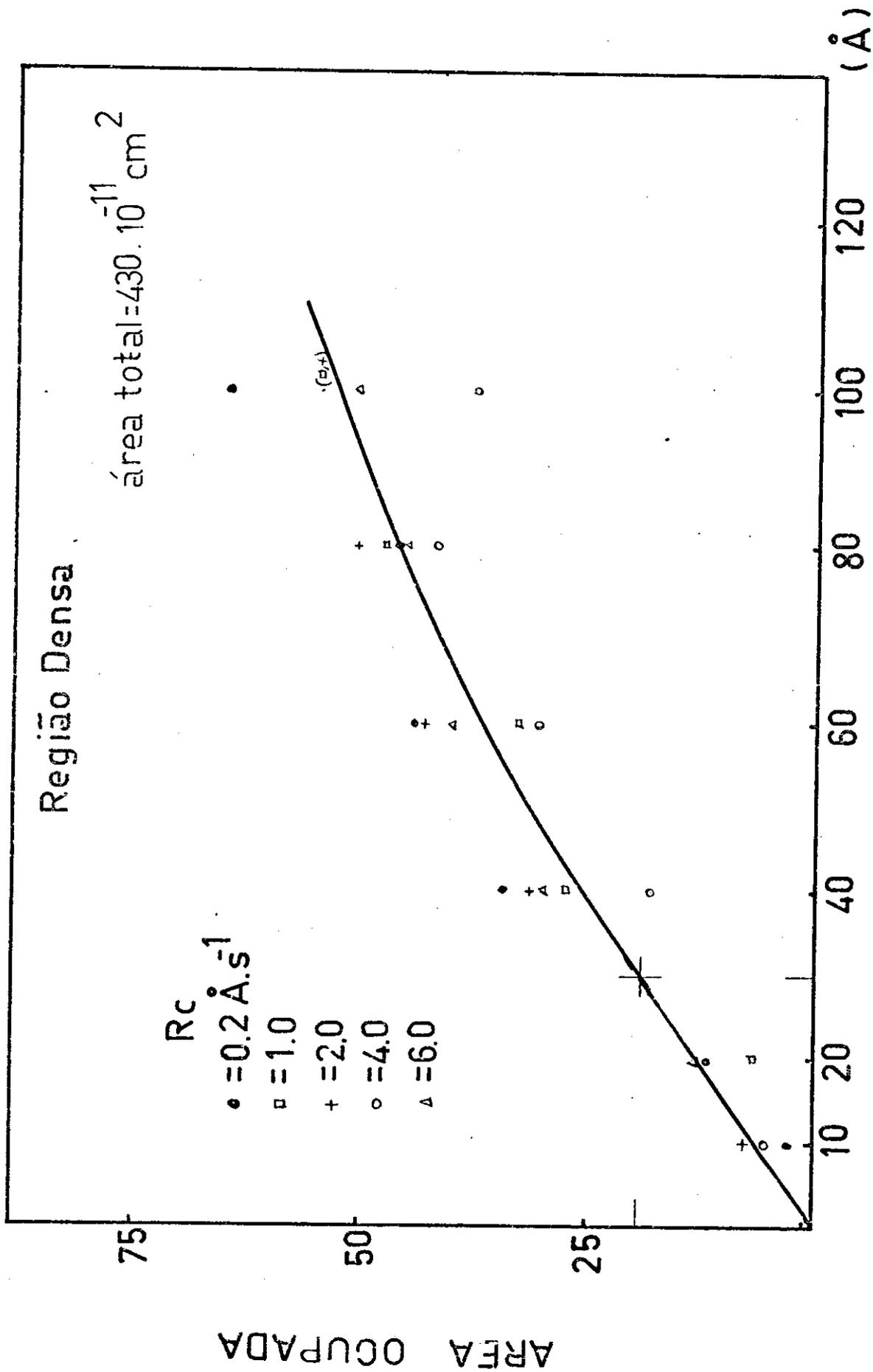
VOLUME DEPOSITADO



ESPESSURA

GRAF: 2

$\times 4,3 \cdot 10^{-11} \text{ CM}^2$



GRAF: 3

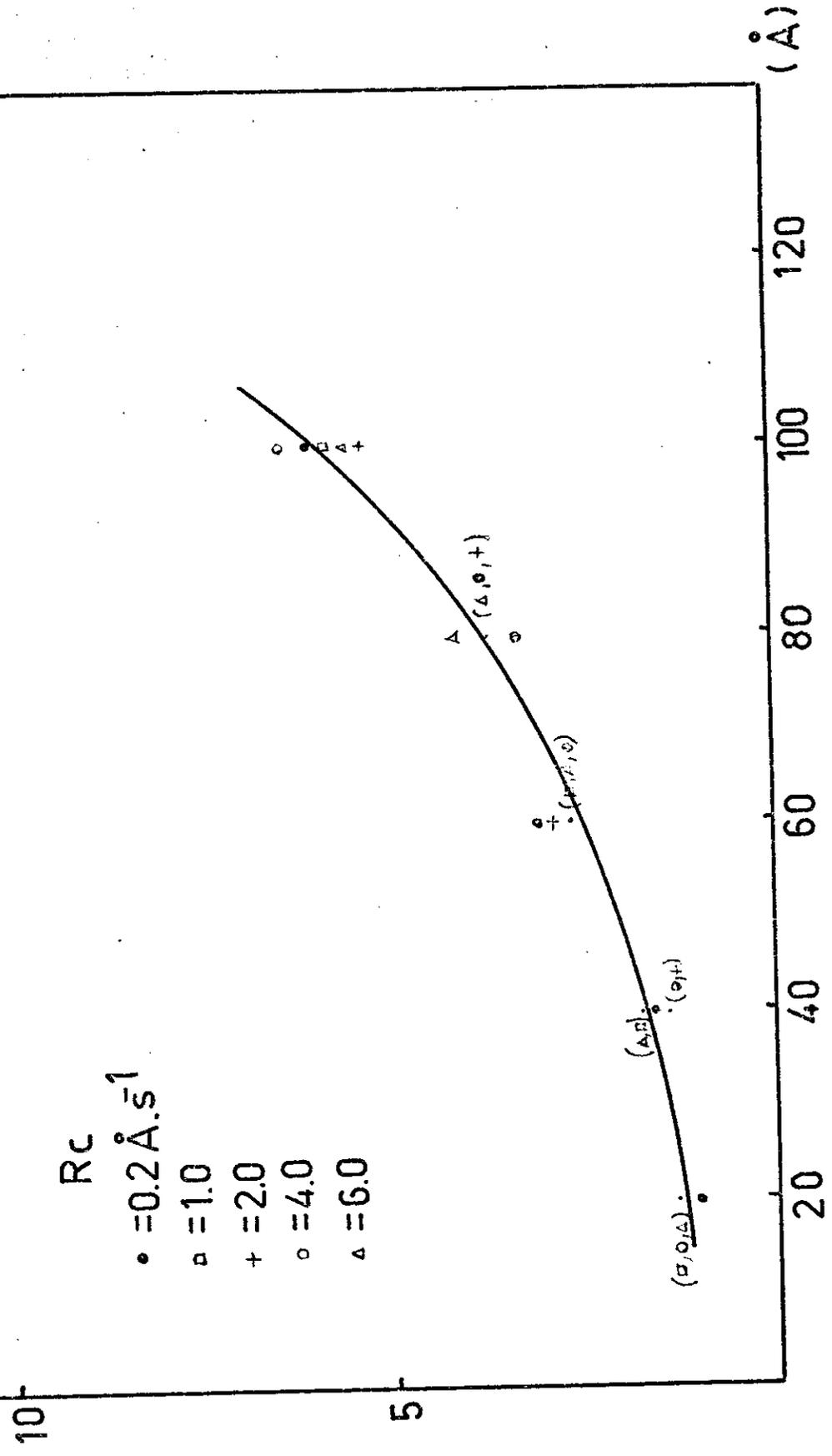
ESPESSURA

$7.5 \cdot 10^{-7}$ cm

Região Densa

DIAMETRO (2°-pico)

- R_c
- = 0.2 $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$
 - ◻ = 1.0
 - + = 2.0
 - ◊ = 4.0
 - △ = 6.0

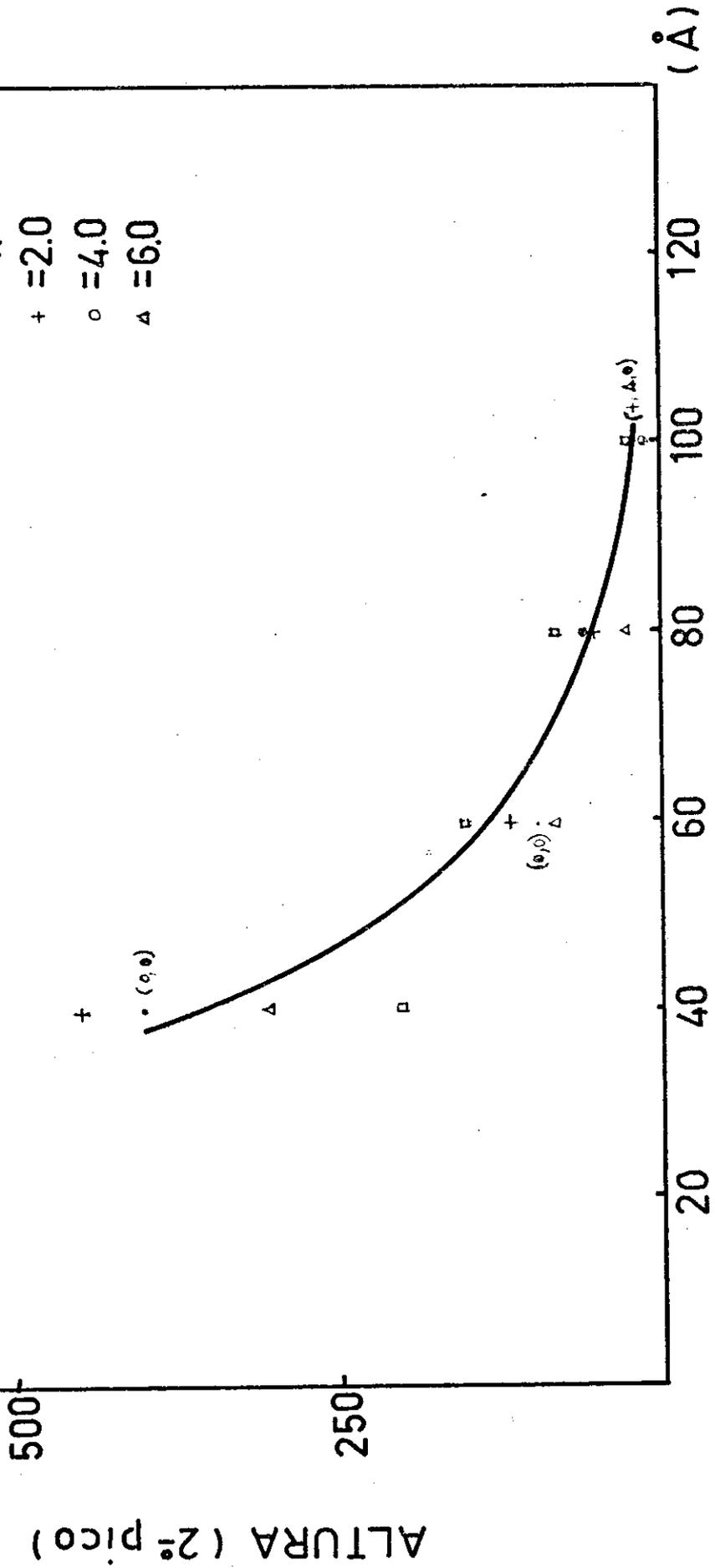


ESPESSURA

GRAF: 4

Região Densa.

R_c
• $\approx 0.2 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$
□ ≈ 1.0
+ ≈ 2.0
○ ≈ 4.0
△ ≈ 6.0



GRAF: 5

ESPESSURA

$\times 2.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$

$E = 10 \text{ \AA}$

FREQUENCIA

1227

425

1

2

3

4

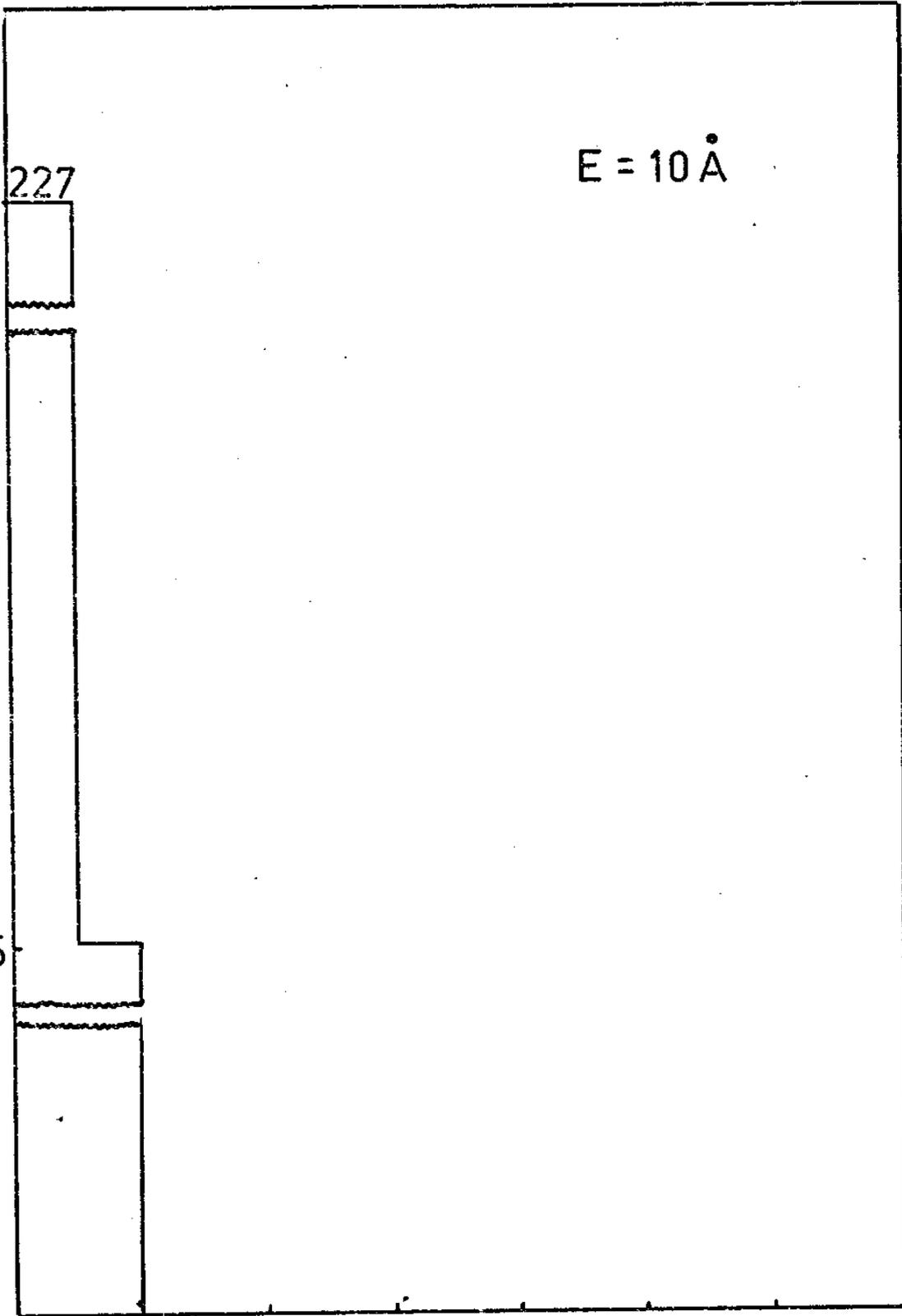
5

6

$\times 7.5 \cdot 10^7 \text{ cm}$

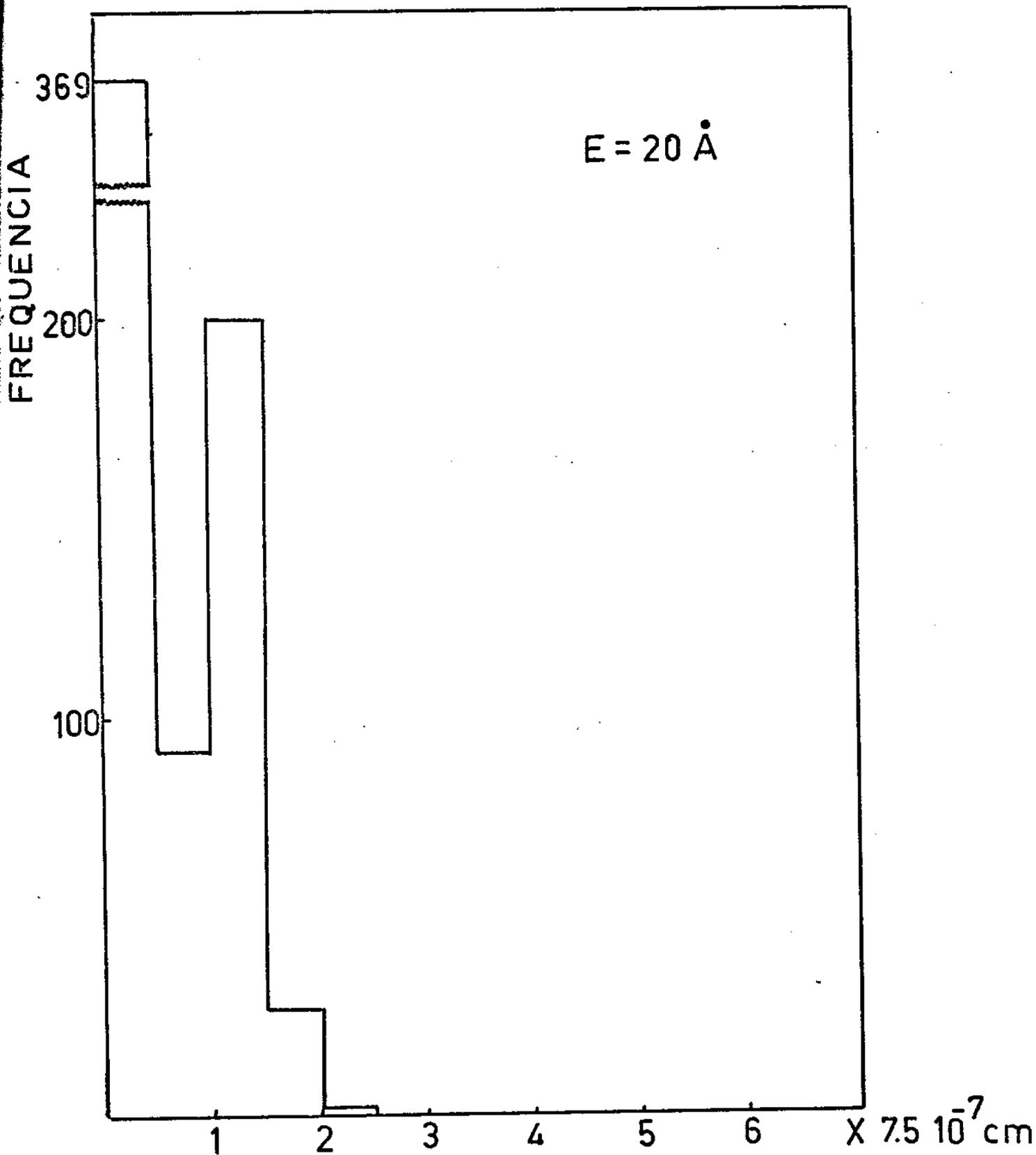
GRAF: 6

DIAMETRO



DISTRIBUIÇÃO DE NUCLEOS

$\times 2.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$

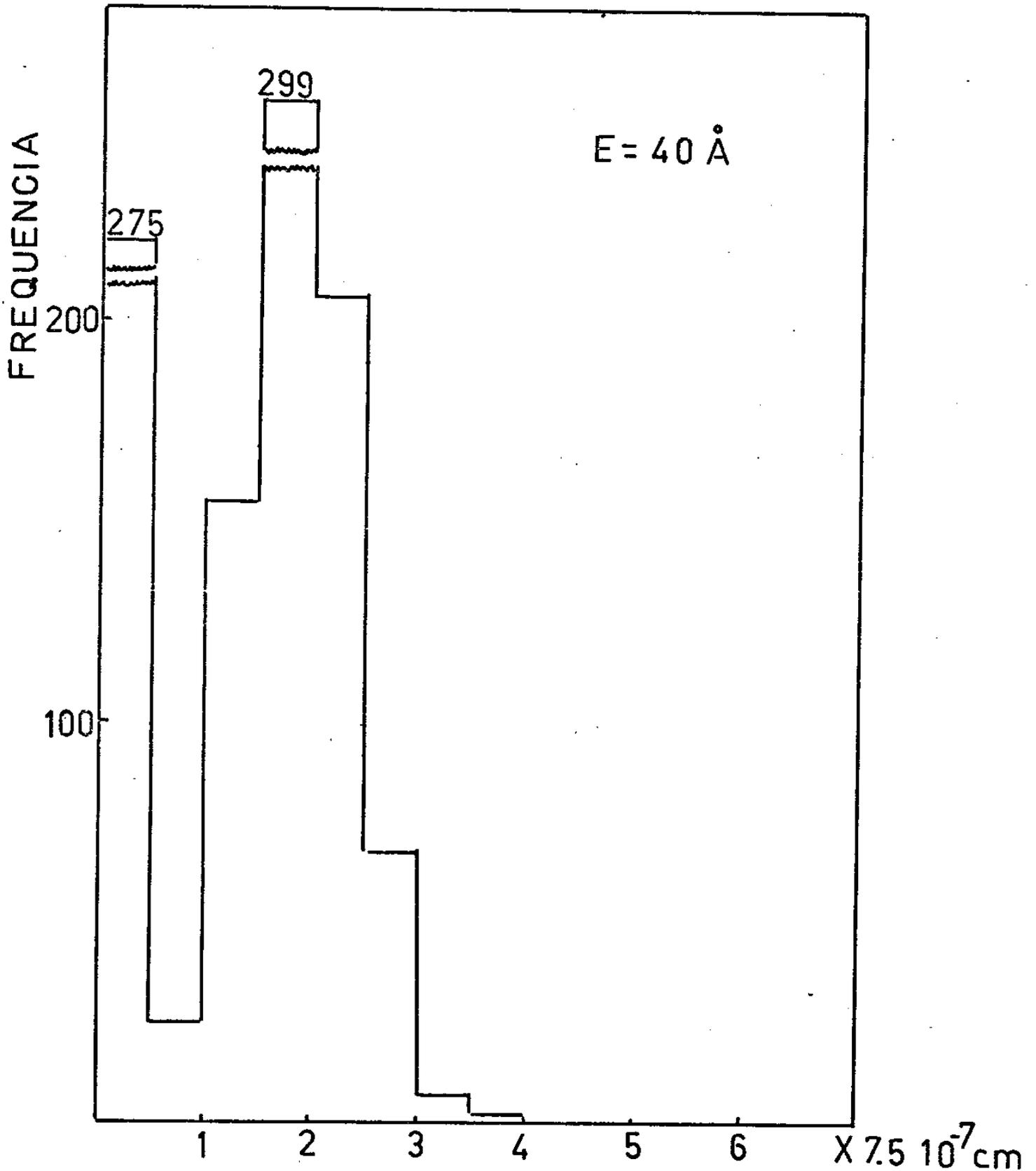


GRAF: 7

DIAMETRO

DISTRIBUIÇÃO DE NUCLEOS

$\times 2.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$



GRAF: 8

DIAMETRO

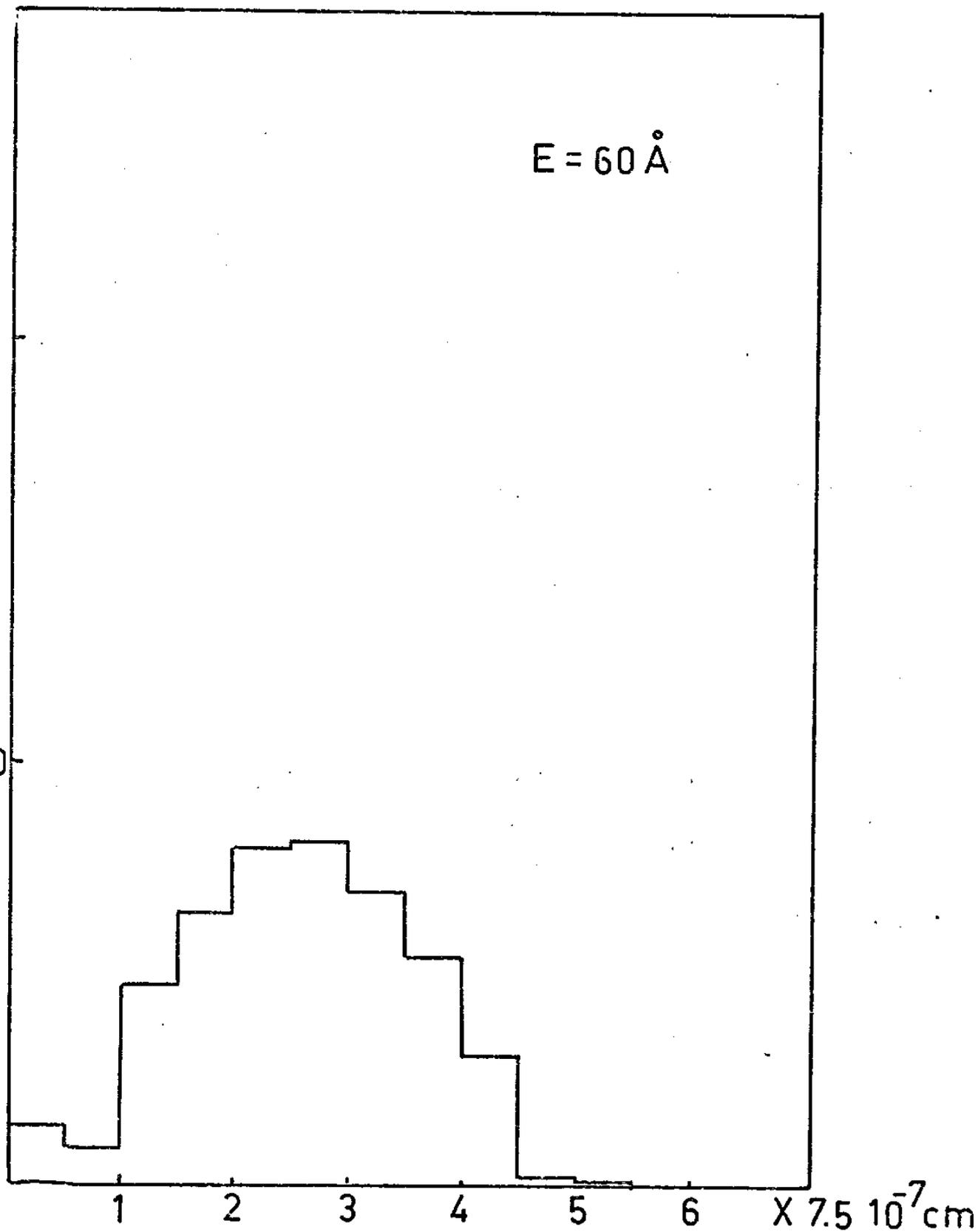
DISTRIBUIÇÃO DE NUCLEOS

X $2.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$

FREQUENCIA

E = 60 Å

100



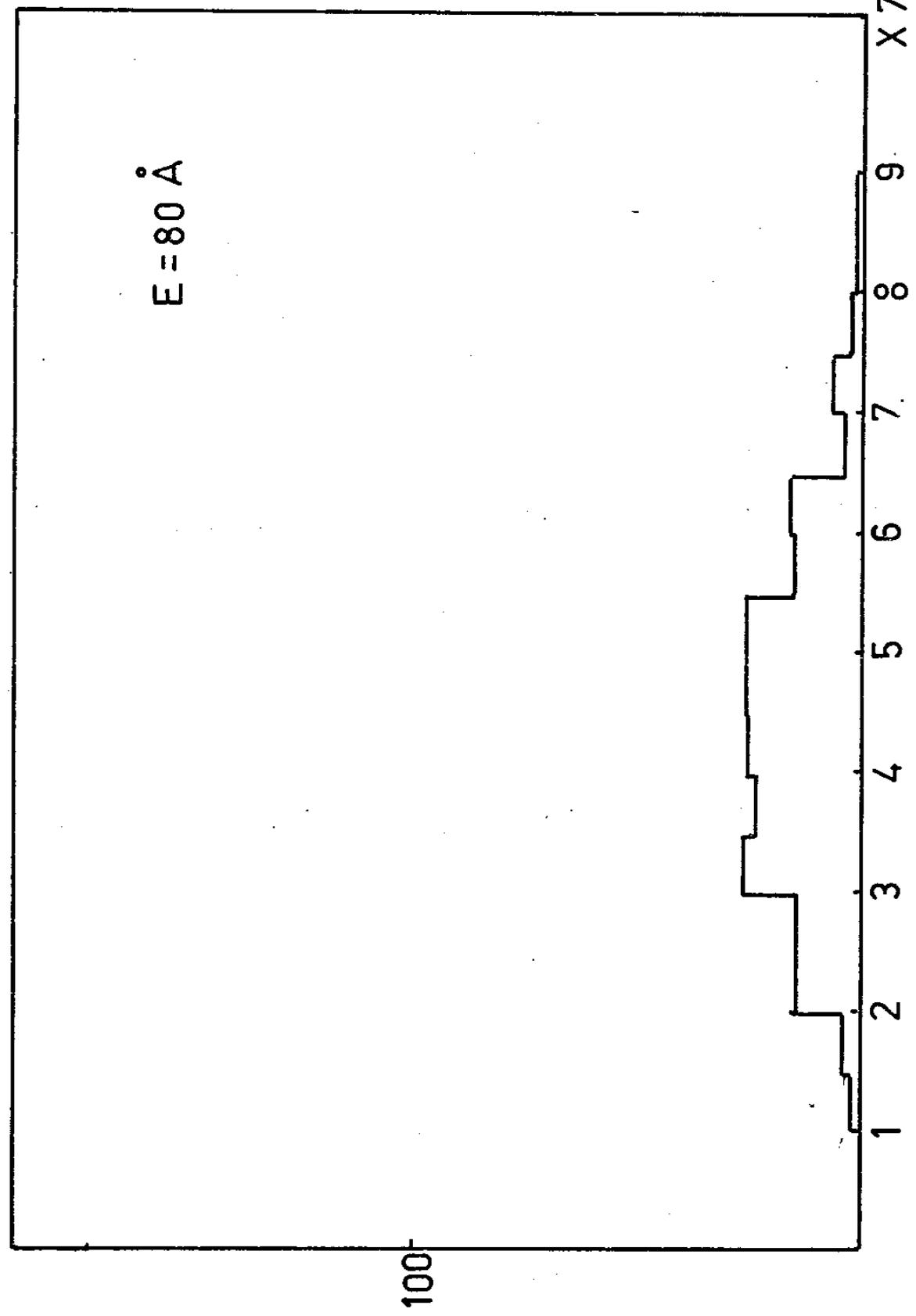
GRAF: 9

DIAMETRO

DISTRIBUIÇÃO DE NUCLEOS

$\times 2.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$

$E = 80 \text{ \AA}$



$\times 7.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$

GRAF:10

DIAMETRO

DISTRIBUIÇÃO DE NUCLEOS

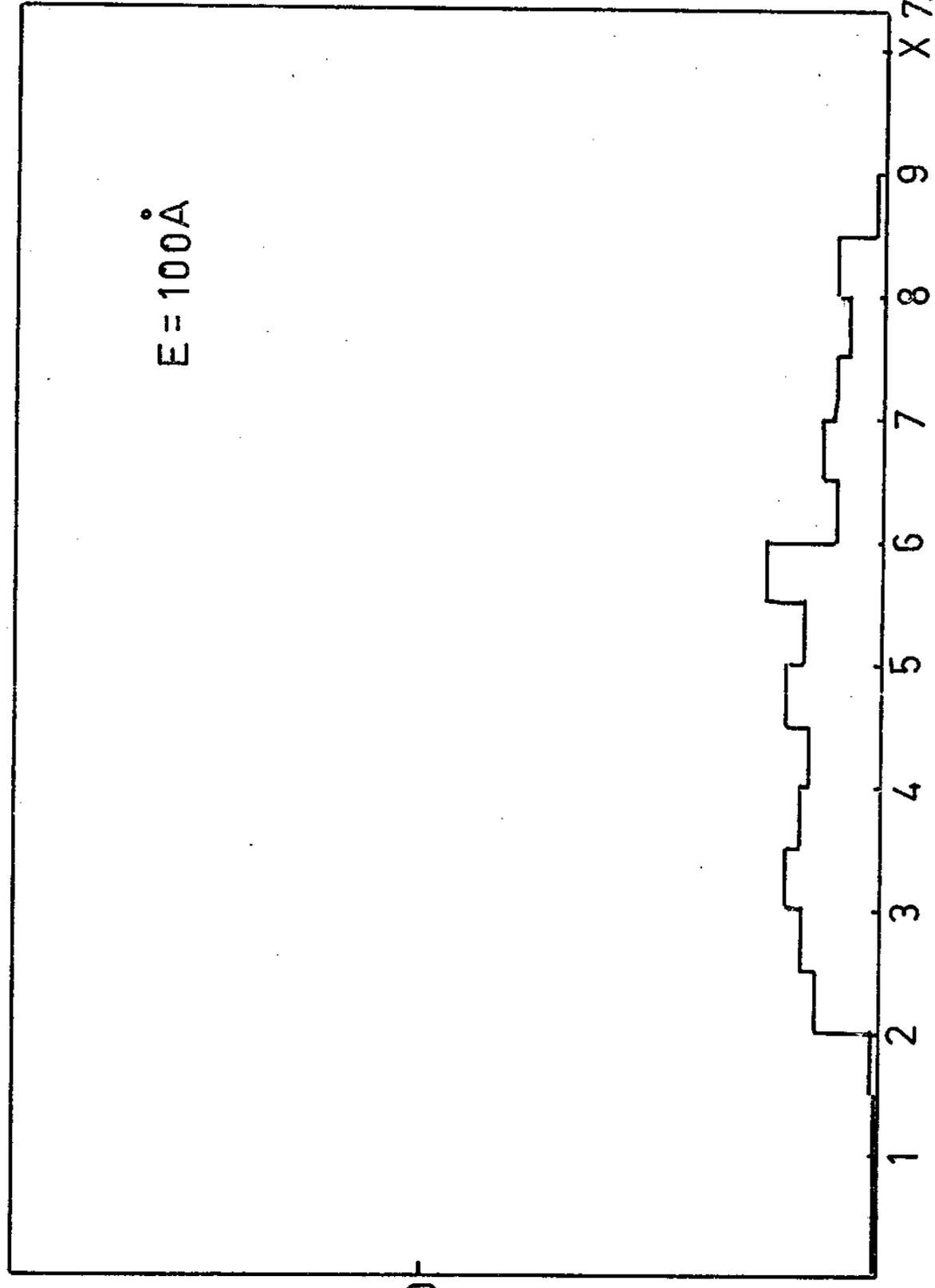
$\times 2.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$

FREQUENCIA

$E = 100 \text{ \AA}$

100-

$\times 7.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$



DIAMETRO

GRAF: 11

A existência dos dois picos encontrados nas curvas - nas curvas de distribuição dos núcleos (gráficos 6 a 11) pode ser interpretado qualitativamente admitindo-se uma cinética de formação, crescimento e coalescência dos núcleos.

Durante a formação de um filme, no estágio de nucleação, a densidade de núcleos tende a aumentar até um máximo - permitido, a partir do qual o processo de coalescência se torna evidente.

Para as regiões densas, a coalescência dos núcleos - começa a ocorrer muito cedo. Como se conclue do gráfico 1, a partir de 10 Å em espessura, o filme já está na fase de coalescência. Isto se deve a razão de nucleação muito alta provocada pelos defeitos e a relativa mobilidade de pequenos núcleos (23, 24).

A distância entre núcleos se torna muito pequena, para que possam coexistir isoladamente, havendo então absorção mútua e apresentando um comportamento semelhante a um líquido.

Considerando-se então uma razão de nucleação inicialmente alta, os núcleos formados atingem um máximo em densidade no substrato logo nos estágios iniciais de evaporação (gráfico 1). Esses núcleos coalescendo propiciam o aparecimento - de um 2º pico na curva de distribuição para espessuras maiores como por exemplo gráficos 7 e 8.

O primeiro pico é característico de núcleos simples, enquanto o segundo é resultado de sua coalescência.

Novas nucleações existem até espessuras de cerca de 60 Å, quando o primeiro pico praticamente desaparece e ocorrem, neste estágio do processo, em áreas que se originaram devido a coalescência dos núcleos. Isso acontece porque a área ocupada por dois núcleos simples é maior do que a ocupada por núcleos que coalesceram.

Para espessuras maiores do que 60 Å os núcleos continuam a coalescer, não havendo novas nucleações, o que se deduz do desaparecimento do 1º pico.

c) Coefficiente de absorção e área de captura.

Consideradas as dificuldades de medida da espessura real dos filmes, uma tentativa de avaliar o volume depositado foi feita por Robinson⁽²⁶⁾ supondo os núcleos sobre o substrato de forma semiesférica.

A forma particular de crescimento do núcleo sobre o substrato está relacionado com as propriedades dos materiais envolvidos, ou mais especificamente, depende das energias superficiais de interação e da estrutura dos núcleos.

O crescimento de Ag sobre LiF é caracterizado pelo método de Volmer - Weber⁽²⁵⁾, considerando que a interação química entre esses materiais seja pequena.

Para as partículas menores a relação superfície-volume é tal que as tensões superficiais predominam fazendo com que o núcleo tome uma forma correspondente a de menor energia, isto é, esférica.

Para se ter uma idéia de predomínio das forças superficiais é suficiente pensar que mesmo a temperatura ambiente, pode-se observar um comportamento como líquido das partículas de Ag sobre LiF. No processo de coalescência certas partículas são totalmente absorvidas por outras. (figura 7 a-b-c).

Supondo então que os núcleos são praticamente esféricos pode-se determinar o volume de Ag depositado sobre LiF. A partir disso determina-se o estágio do filme em que o coeficiente de absorção é aproximadamente igual a unidade e consequentemente a área de captura média associada aos núcleos nessa situação.

O método de medida de volume consiste em medir a área dos núcleos nas micrografias, supor que seja circular e associar-lhe em raio. O erro deverá ser pequeno para espessuras até 40 Å, quando se percebe ainda formas bem circulares no plano da superfície do substrato.

Observa-se ainda inclinando uma amostra de 40 Å em espessura, de até 30° no microscópio eletrônico com relação ao feixe de elétrons, que as dimensões dos núcleos não mudam,

reforçando a idéia de que são esféricas.

O cálculo do volume depositado, e da espessura do filme quando a absorção passa a ser praticamente total (coeficiente de absorção = 1) será feito essencialmente sobre o gráfico 2 (volume depositado x espessura).

Conforme foi estudado no capítulo (I - 3D) a lei de absorção de massa no substrato é dada pela equação (29) e para tempos relativamente grandes pode ser aproximada pela equação 30, que é uma reta, significando que a absorção dos átomos que chegam até o substrato é total. Existe portanto um ponto em que a absorção passa a ser praticamente total.

Isto deve acontecer para a nucleação nas regiões densas, que se está analisando, e o ponto onde ocorre (gráfico 2) deverá ser onde a tangente à curva de volume depositado se iguala à tangente da reta de absorção total, ou seja, ocorre quando a variação de massa depositada se iguala a variação de massa que chega ao substrato.

Suposto que o gráfico de volume depositado é correto até 40 Å em espessura, e absorção passa a ser total a partir de um ponto em torno de 30 Å.

Seguindo o mesmo conceito de área de captura introduzido no capítulo (I - 3D), tem-se

$$A_c = 1/N_{30} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$$

N_{30} - densidade de núcleos para $E = 30 \text{ Å}$ (ver gráfico 1)

Este valor representa a área de captura média, para o estágio do filme a 30 Å de espessura e está na mesma ordem de grandeza que os valores obtidos do trabalho de Robinson⁽²⁰⁾ (Au sobre KCl).

Duas objeções já podem ser feitas quanto ao modelo introduzido no capítulo (I - 3D): a primeira, quase imediata, de que a área de captura associada a um núcleo depende de seu tamanho. Como foi possível constatar absorção total ocorreu para um estágio em que os núcleos estavam na etapa de coales-

cência, sendo em média maiores. Se a área de captura fosse independente do tamanho do núcleo, isso teria ocorrido quando a densidade de núcleos fosse um máximo.

A segunda objeção é que a coalescência poderá ocorrer antes mesmo que os núcleos com suas áreas de captura associadas cubram todo o substrato (mobilidade dos núcleos).

d) Distância média percorrida por um átomo e cálculo de
($\Delta E_r - \Delta E_d$)

Considerando o coeficiente de absorção quase igual a unidade, a distância efetiva percorrida por um átomo antes de reevaporar, pode ser considerada em primeira aproximação igual ao valor do raio da área de captura médio, calculado anteriormente.

$$\text{Então } d = \sqrt{A_c/\pi} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$$

$$d = 110 \text{ \AA}$$

Por outro lado a distância d pode ser relacionada -- com ($\Delta E_r - \Delta E_d$) através da expressão:

$$d = a \exp \left(\frac{\Delta E_r - \Delta E_d}{kT} \right)$$

que será deduzida a seguir e calculado o valor de -- ($\Delta E_r - \Delta E_d$).

Seja um átomo adsorvido no substrato em um centro de adsorção. Uma vez que tal átomo abandone este centro ou ele reevapora, ou se aloja no centro vizinho.

Chamando p a probabilidade do átomo reevaporar, ($1-p$) sua probabilidade de saltar para o centro vizinho.

Então:

Distância percorrida	probabilidade
0 a	p
1 a	(1-p) p
2 a	(1-p) ² p
.	

⋮
⋮
⋮
n a

$$(1-p)^n p$$

O número médio de saltos (N_s) é dado por:

$$N_s = \frac{\sum_1^{\infty} n (1-p)^n p}{p + \sum_1^{\infty} (1-p)^n p} = \frac{\sum_1^{\infty} n (1-p)^n}{1 + \sum_1^{\infty} (1-p)^n}$$

Fazendo

$$y = \sum_1^{\infty} (1-p)^n = \frac{1-p}{1-(1-p)} = \frac{1-p}{p} \quad \text{logo} \quad \frac{dy}{dp} = \sum_1^{\infty} -n(1-p)^{n-1} = -\frac{1}{p^2}$$

$$\sum_1^{\infty} n(1-p)^n = \frac{dy}{dp} [-(1-p)] = \frac{1}{p^2} (1-p) = \frac{1-p}{p^2}$$

$$N_s = \frac{(1-p)/p^2}{1+(1-p)/p} = \frac{1-p}{p}$$

Considerando o átomo se movendo na superfície, a probabilidade por unidade de tempo, de que ele reevapore depende de sua frequência própria de oscilação, e da diferença de energia entre sua posição e o estado de vapor. Essa probabilidade é dada por $\nu \exp(-\Delta E/kT)$

Tomando-se um tempo em que nos possam ocorrer dois saltos, este é da ordem de $1/\nu$, logo:

$$p = \nu e^{-\Delta E/kT} \cdot \frac{1}{\nu} = e^{-\Delta E/kT} = \exp(-(\Delta E_R - \Delta E_d)/kT) \ll 1$$

então

$$N_s = 1/p = \exp(\Delta E_R - \Delta E_d)/kT$$

Supondo um movimento aleatório o seu deslocamento em torno da origem é dado⁽²⁷⁾ por

$$d = a \sqrt{N_s} = a \exp(\Delta E_R - \Delta E_d)/kT \quad (31)$$

Considerando os valores a partir dos dados experimentais: $d = 110 \text{ \AA}$, $a = 2 \text{ \AA}$ e $T = 300^\circ \text{K}$

$$(\Delta E_R - \Delta E_d) \approx 0,21 \text{ eV}$$

Este valor está dentro da ordem de grandeza para essas energias. Inuzuka⁽²¹⁾ encontrou 0,14 eV (Au sobre LiF) e Rhodin⁽²²⁾ 0,33 eV (Ag sobre NaCl).

3) Região entre degraus

a) Razão de nucleação

Como já se disse anteriormente, as regiões entre degraus são supostas atômicamente planas. Entretanto isso não exclui de defeitos como deslocamentos, impurezas, vacâncias etc.

A primeira vista, observando a nucleação nestas áreas (sequência da figura 8) é difícil dizer sobre a influência ou não, de defeitos. Somente um estudo sobre a cinética de nucleação poderá dar informação a esse respeito.

Seguindo o mesmo procedimento que para as regiões densas, encontra-se que as densidades de núcleos para uma dada espessura, não dependem da razão de chegada dos átomos. A curva 1 do gráfico 12 foi traçada tomando-se a média dos valores de densidade encontrados para cada espessura, excetuando-se as de 20 e 40 Å conforme será justificado mais adiante.

Sendo assim a equação 26 (cap.I)

$$N = \frac{I}{A_c} \left\{ 1 - \exp(-I A_c t) \right\}$$

que descreve a densidade de núcleos no tempo, poderá ser expressa em função unicamente da espessura E.

Lembrando que E é o valor da espessura indicado no monitor de quartzo onde o coeficiente de absorção é igual a 1,

tem-se $E = R_c t$

como:

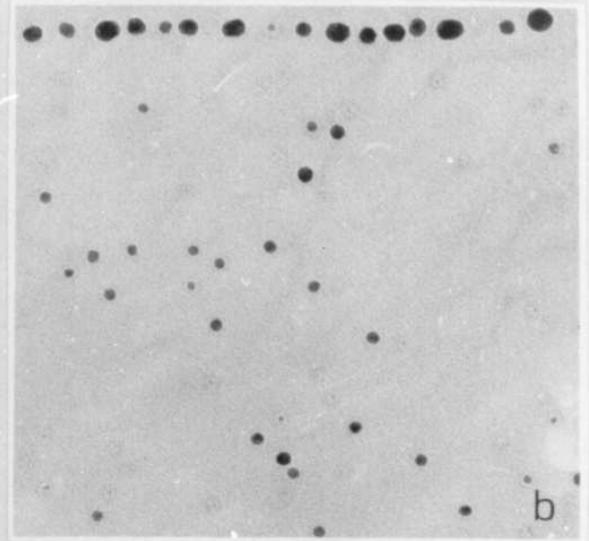
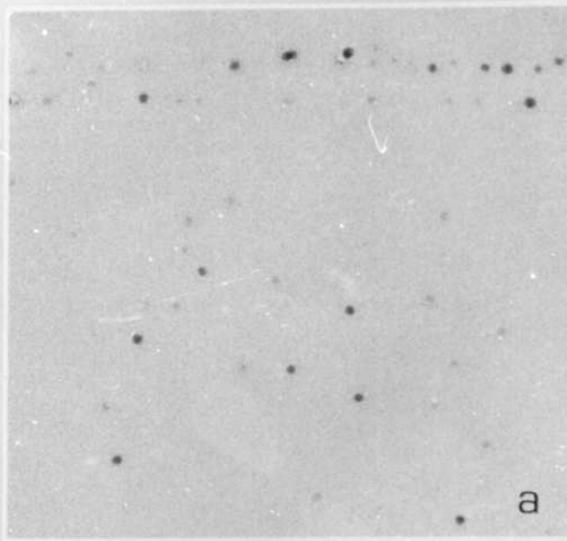
$$e^{-I A_c t} = f(E)$$

substituindo $t = E/R_c$

$$e^{-I A_c \frac{E}{R_c}} = f(E)$$

Sendo $I = f(R_c)$ (equação 15)

Somente se $\frac{I}{R_c} = k$ (constante), ou seja $I \propto R_c$, se



1200 Å

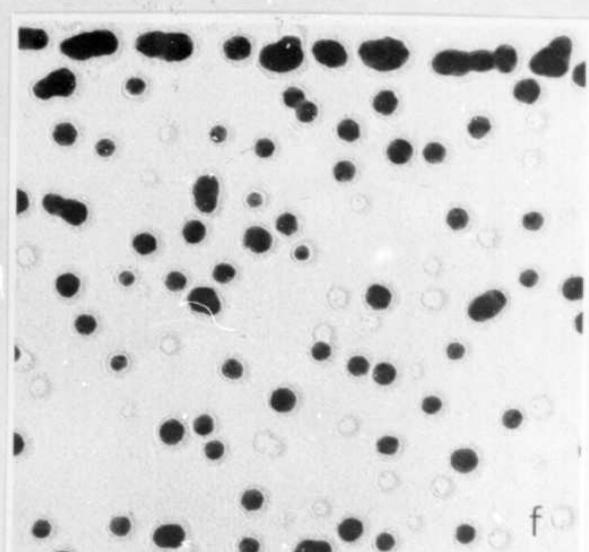
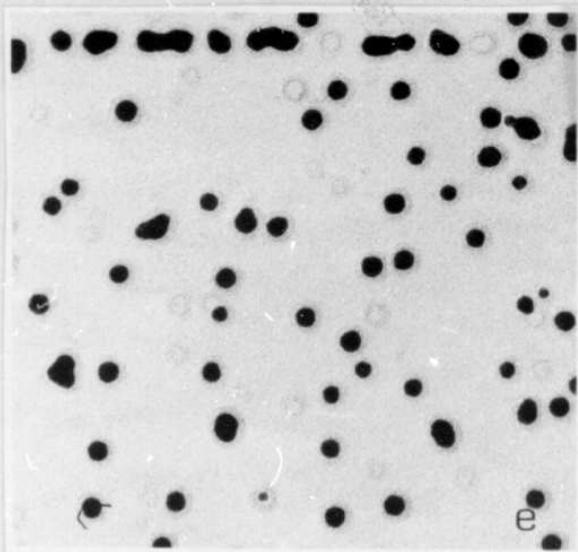
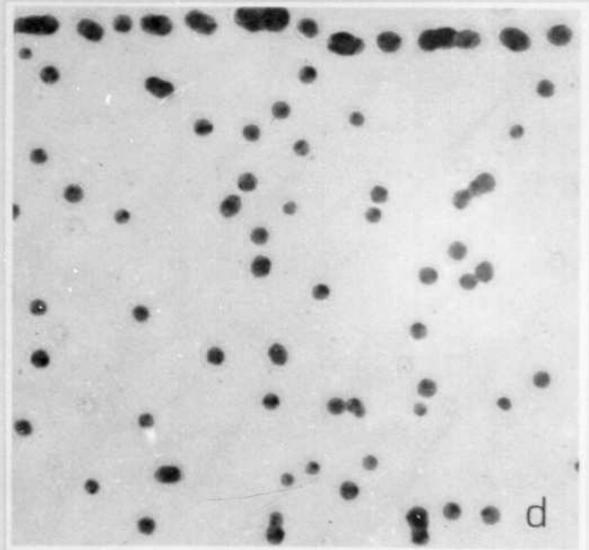
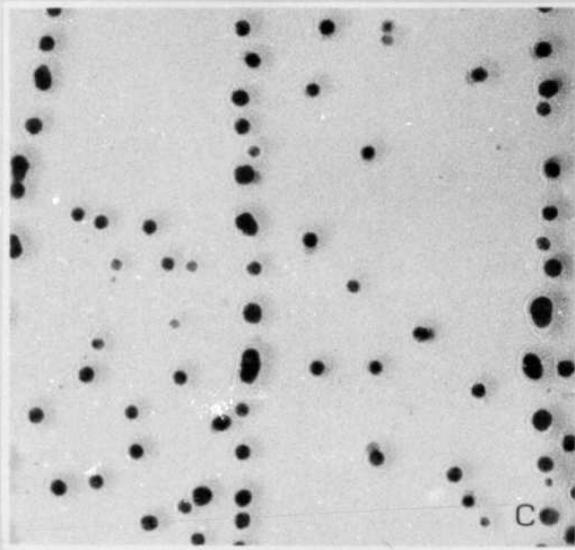


Fig. 8 - Região entre degraus. a)20A, b)40A, c)60A
d)80A, e)100A, f)120A em espessura.

$\times 10^{-2}$
cm

Entre Degraus

DENS. de NUCLEOS

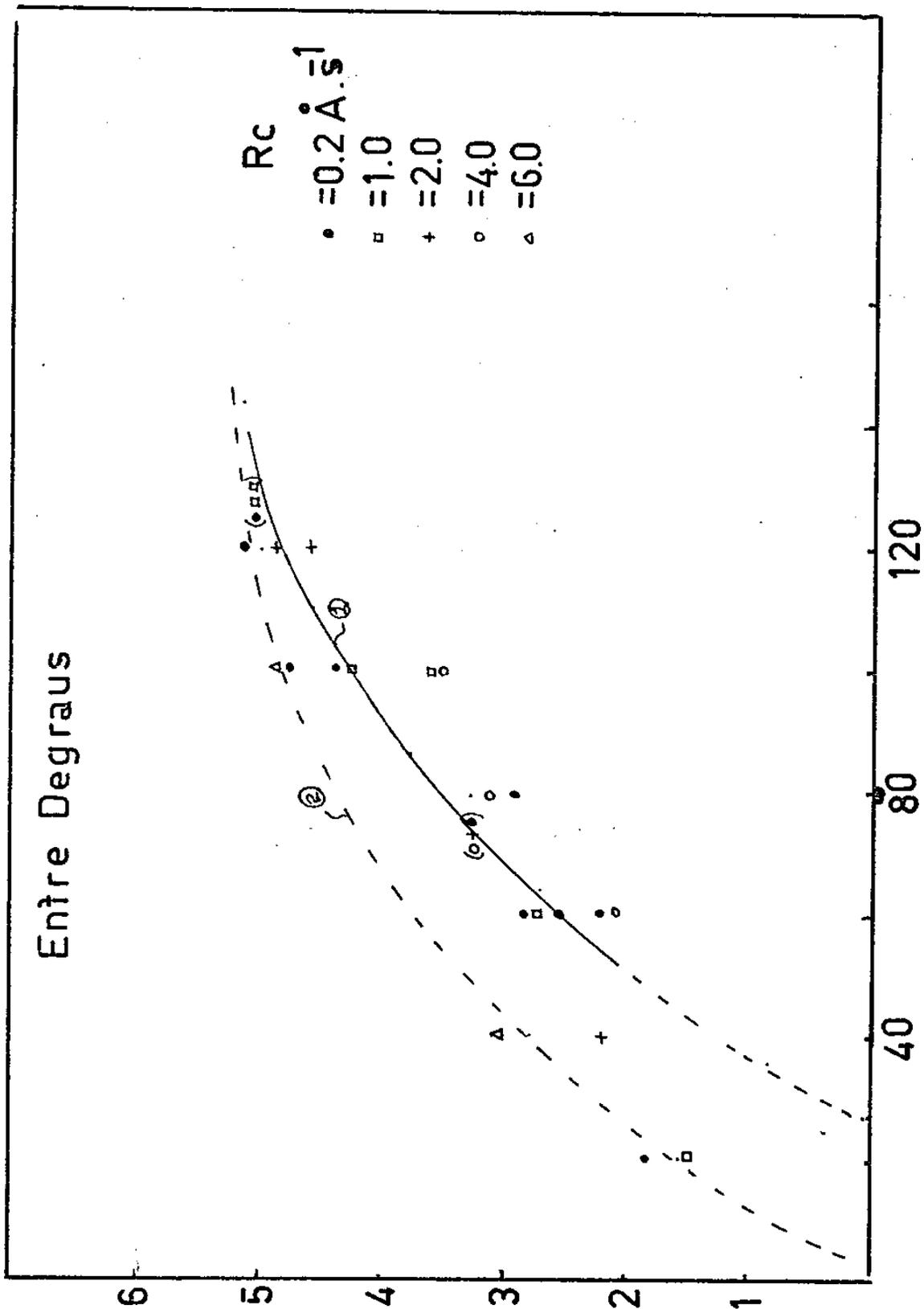
R_c

- = 0.2 $\text{\AA} \cdot \text{s}^{-1}$
- = 1.0
- + = 2.0
- = 4.0
- △ = 6.0

(\AA)

ESPESSURA

GRAF:12



justifica a independência da densidade de núcleos com R_c .

Logo a razão de nucleação por unidade de superfície é proporcional a razão de chegada dos átomos, o que segundo o modelo atomístico^(11,12) implica em nucleação em defeitos.

A escolha da curva 1, desprezando-se a princípio os pontos equivalentes a espessuras de 20 e 40 Å, se justifica plenamente se forem levados em consideração que: devido a problemas de aderência dos núcleos no carbono (consequência inerente a técnica utilizada), observa-se para as regiões com espessuras maiores do que 60 Å a ausência de núcleos pequenos (se soltam), embora eles devessem existir (figura 8).

Para espessuras de 20 a 40 Å a maior parte das regiões entre degraus apresentam densidade de núcleos muito baixa ou praticamente nula. A princípio por se acreditar que isso fosse resultado de preparação (como realmente é) procurou-se com cuidado regiões onde os núcleos não tivessem se desprendido. As densidades encontradas correspondem aos pontos assinalados no gráfico⁽¹²⁾ para 20 e 40 Å. Isso explicaria a discordância com os outros pontos (ausência de núcleos pequenos).

Complementando ainda é necessário dizer que para os núcleos maiores, mesmo que se soltem da película de carbono, não interfere nas contagens porque deixam uma impressão nítida na própria película (figura 8).

A exclusão de núcleos até um certo tamanho desloca a curva de densidade de núcleos, mas não deve alterar a inclinação inicial e densidade de saturação. Propõe-se então a curva 2 do gráfico 12, como a mais próxima da curva real que deveria ser encontrada.

b) Curva de distribuição

Baseado no modelo desenvolvido na capítulo (I - 3D), que relaciona a formação de núcleos em função do tempo, é possível calcular uma expressão que dá a curva de distribuição de núcleos em função dos raios destes, para um instante qual-

quer t' .

O volume de um núcleo no instante t' que se formou no instante t , suposta uma área de captura constante, é dado - por:

$$V = \frac{\dot{m} A_c}{\rho} (t' - t) \quad (32) \quad \text{onde}$$

\dot{m} = razão de massa por unidade de área que chega até o - substrato

ρ = densidade da prata por unidade de volume.

$$\frac{4\pi r^3}{3} = \frac{\dot{m} A_c}{\rho} (t' - t) \quad (33) \quad \text{derivando com relação a } t$$

$$4\pi r^2 dr = - \frac{\dot{m} A_c}{\rho} dt \quad (34)$$

Derivando a equação 26,

$$dN(t) = I e^{-\Gamma A_c t} dt \quad (35)\text{-a}$$

e fazendo a mudança de variável

$$dN(t) = I e^{-\Gamma A_c (t' - \frac{4\pi r^3}{3\dot{m} A_c})} \cdot \frac{4\pi r^2}{\dot{m} A_c} dr \quad (35)\text{-b}$$

Para se contruir essa curva é necessário conhecer I e A_c , então tornando se a curva (2) de distribuição de núcleos do gráfico 13.

$$t' = 100 \text{ seg} \quad r_m = 10^{-6} \text{ cm} \quad R_c = 10^{-8} \text{ cm/s} = \dot{m}/\rho$$

onde r_m é o raio máximo ou seja, raio dos núcleos que se formaram em $t = 0$

Da equação 33

$$A_c = 4,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$$

Do valor A_c , substituindo na equação (26) considerando que

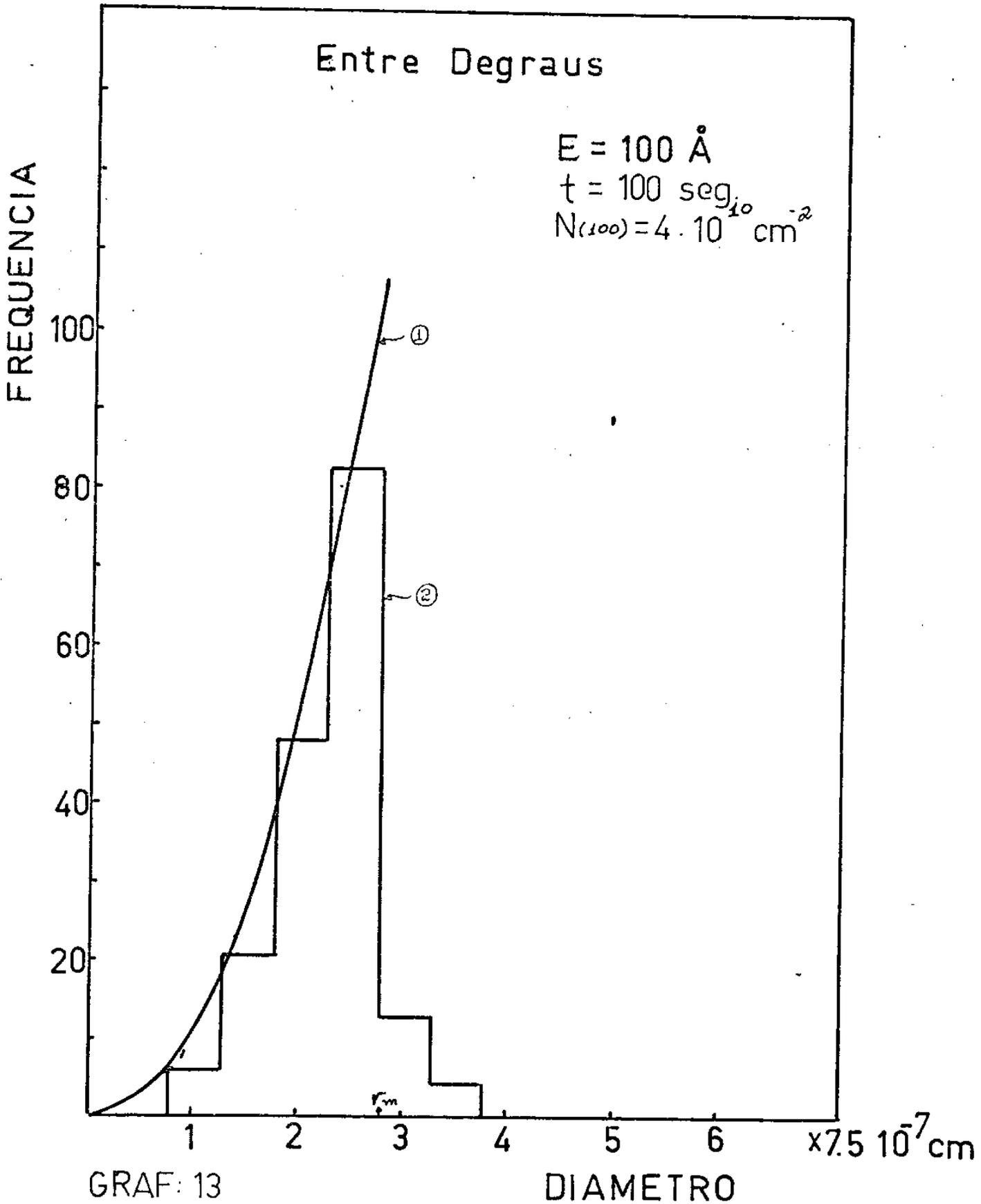
$$t' = 100 \text{ seg} \quad \text{e } N(100) = 4,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

encontra-se

$$I = 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Substituindo os valores de A_c e I na equação (35-b)- e multiplicando-a pelo intervalo de raio em que foram feitas

$\times 2.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$



as contagens, constroi-se a curva 1 do gráfico 13.

A análise das duas curvas (gráfico 13) conduz as conclusões: núcleos a direita não previstos teoricamente certamente são resultado de coalescência nessa fase do processo e núcleos pequenos que deveriam existir não aparecem na curva experimental, sendo muito provável que tenham se descolado durante a preparação da amostra, conforme já foi discutido.

Com relação a extensão feita ao modelo atomístico, dada a razão de nucleação proporcional a razão de chegada dos átomos, conclue-se que se tem nucleação em defeitos na superfície entre degraus do LiF. Isso permitiria então aplicando a equação ⁽²¹⁾, e a partir do valor de I calculado anteriormente, estimar a contribuição devida aos defeitos, então:

$$I = a^2 N_d R_c \exp (\Delta E_r - \Delta E_d) / kT$$

sendo

$$R_c = 6.10^{14} \text{ átomos cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$a^2 = 4.10^{-16} \text{ cm}^2$$

$$I = 5.10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-2}$$

$$5.10^8 = 4.10^{-16} N_d 6.10^{14} \exp (\Delta E_r - \Delta E_d) / kT$$

$$N_d = \frac{2.10^9}{\exp (\Delta E_r - \Delta E_d) / kT}$$

Supondo o valor da exponencial $\frac{(\Delta E_r - \Delta E_d)}{kT}$ aproximadamente igual ao encontrado anteriormente, resulta:

$$N_d \cong 4.10^7 \text{ defeitos}$$

Segundo Rhodin ⁽¹¹⁾ quando ocorre nucleação em defeitos, a densidade de saturação de núcleos no substrato se iguala a densidade de defeitos. Entretanto o valor encontrado para N_d é bem inferior ao valor da densidade de núcleos a 120 \AA (5.10^{10} núcleos).

Robinson ⁽²⁰⁾ analisando nucleação de Au sobre KCl, em ultra alto vácuo, obtém $I = 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para $R_c = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$

s^{-1} e $T = 300$ °C, que é um valor bem superior ao encontrado neste trabalho, considerando que $R_c = 6.10^{14}$ * e $T = 25$ °C.

Dados os resultados de Rhodin e Robinson duas hipóteses podem ser formuladas:

- a) Influência da atmosfera residual comprometendo a proporcionalidade de I com R_c apresentadas pelo modelo atomístico ou
- b) Na exclusão da primeira hipótese, torna-se necessária uma revisão da equação 21, que não descreve bem o processo.

A escolha de uma das hipóteses implica em um estudo mais detalhado envolvendo variações na temperatura do substrato e uso de um equipamento de ultra alto vácuo para estabelecer comparações com o de alto vácuo.

4) Tratamento térmico

Algumas amostras foram submetidas a diferentes tempos de tratamento térmico com a finalidade de observar a sua influência na forma, movimentação e orientação dos núcleos.

A tabela 1 indica a característica das amostras e o tempo de permanência do tratamento térmico a temperatura de -300 °C em atmosfera de argônio. As grandezas físicas relacionadas são a densidade de núcleo e o volume depositado, calculado de maneira já mencionada.

A observação das amostras revelou um aspecto interessante quanto a movimentação e forma dos núcleos. Da sequência de fotos (figura 9) das amostras submetidas a diferentes tempos de tratamento térmico e de suas curvas de distribuição de núcleos características (gráfico 14 - regiões densas), pode-se ver que a densidade de núcleos diminuiu consideravelmente. Isso só é explicado, suposto que não há evaporação de massa do substrato, por movimento e coalescência de núcleos.

A sensível diminuição de núcleos menores indicam que os núcleos em geral estão sujeitos a vínculos com o substrato, proporcionais ao seu tamanho. Aumentando-se a temperatura do substrato, cresce a probabilidade de que se movam e sejam capturados por núcleos estáveis (em geral maiores).

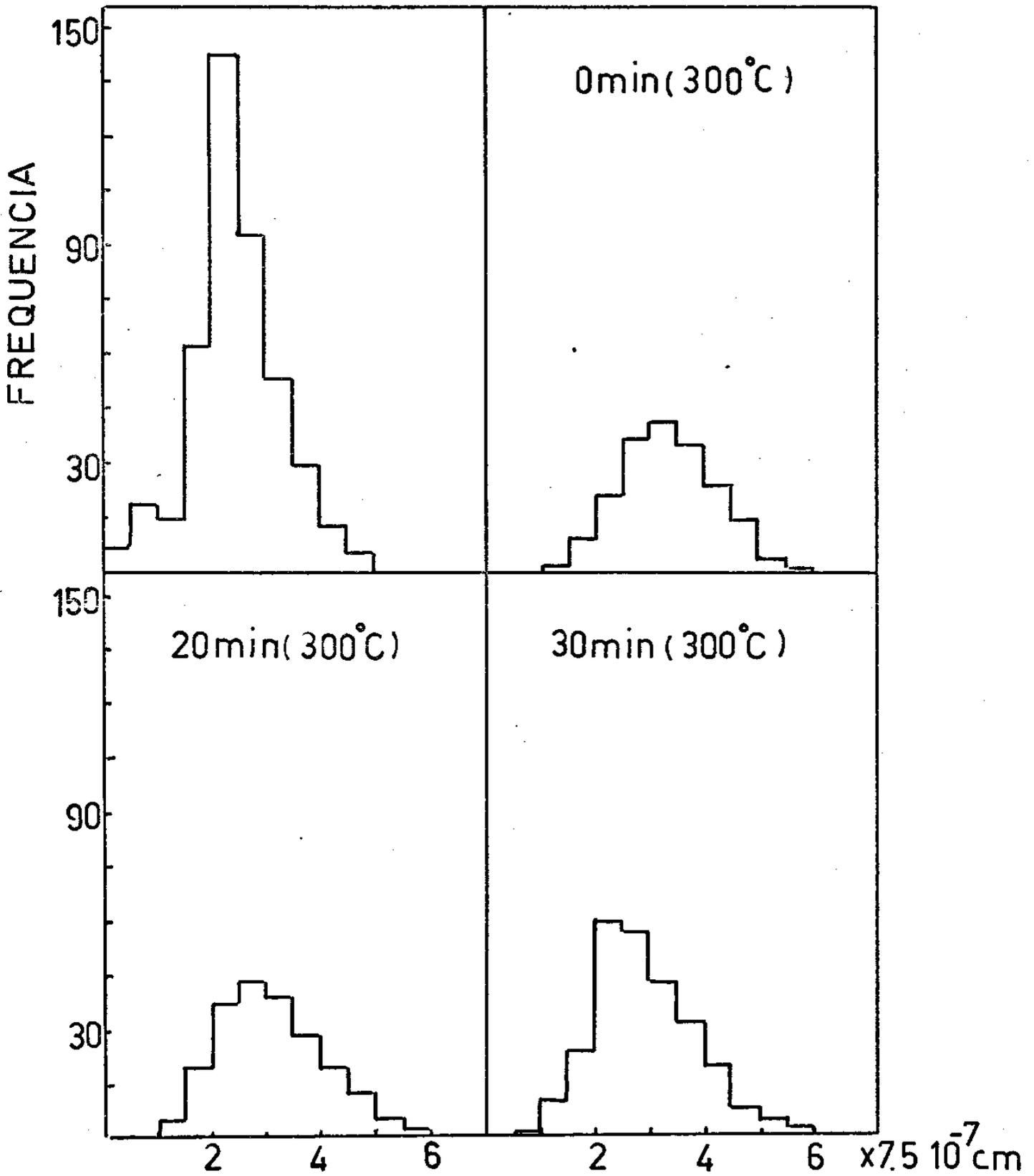
* $cm^{-2}s^{-1}$

TRATAMENTO TERMICO (300°C)

tempo (min)	E (Å)	R _c (Å/s)	N(cm ⁻²) x2.3 10 ¹⁰	V _v (cm ³) x2.8 10 ¹⁶
Região Densa				
SEM(T.T)	60	4.0	4.7	7.3
0	60	4.0	2.0	6.8
20	60	4.0	2.0	5.9
30	60	4.0	2.7	6.8
SEM(T.T)	40	5.0	8.0	4.6
0	40	5.0	3.3	4.7
30	40	5.0	5.1	4.3
Entre Degraus				
SEM(T.T)	60	4.0	1.6	3.8
0	60	4.0	1.4	4.8
20	60	4.0	0.7	4.0
30	60	4.0	0.4	5.4

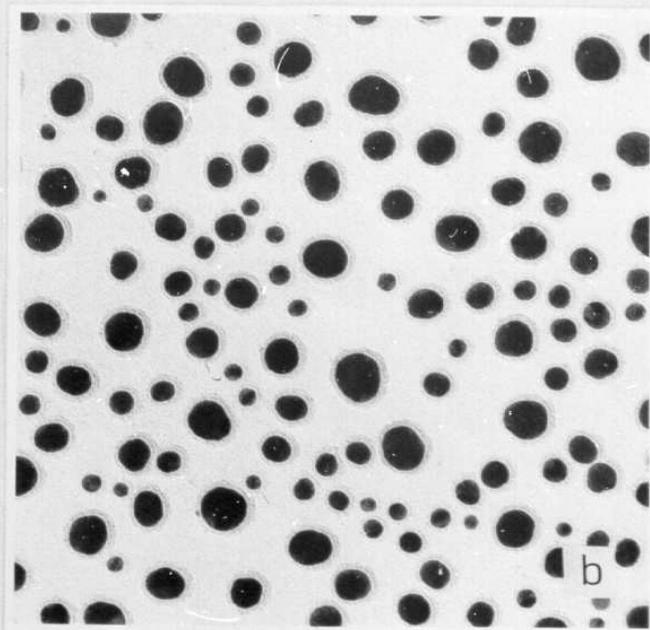
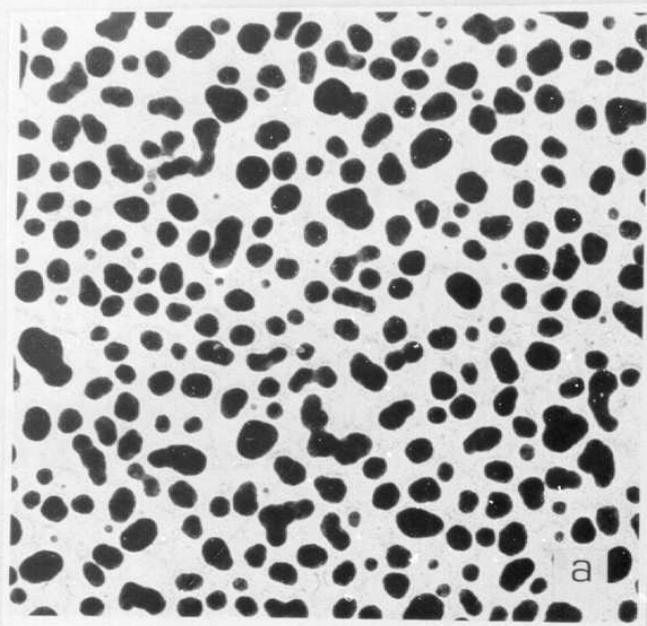
X $2.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$

E = 60 Å



GRAF: 14

DIAMETRO



1200 Å

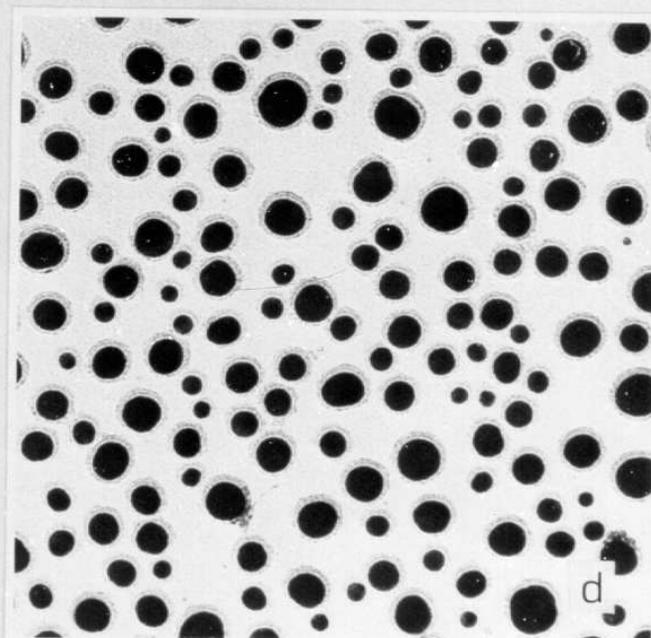
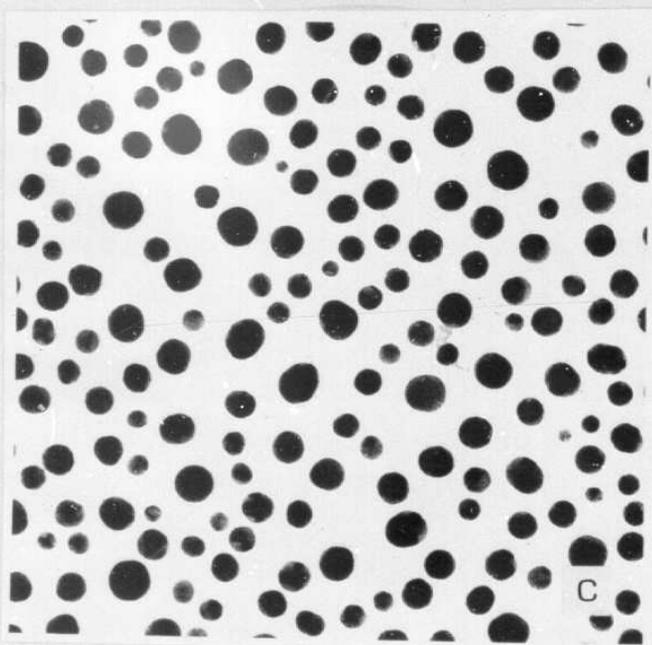


Fig. 9 - Sequência de amostras submetidas a tratamento térmico a 300 C. a) sem, b) 0 min., c) 20 min., -
d) 30 min.

Seguindo essa linha de raciocínio seria de se esperar que quanto maior o tempo a que a amostra estivesse submetida a tratamento térmico, a densidade de núcleos ou se mantivesse constante, ou diminuísse. Se observa para as regiões entre degraus uma diminuição na densidade de núcleos quanto maior o tempo, entretanto o contrário ocorre para as regiões densas.

Donohoe⁽²³⁾ trabalhando com filmes de Ag sobre NaCl encontrou que a densidade final de núcleos independe do tempo que a amostra esteve submetida a tratamento térmico e sim da temperatura utilizada.

O estudo é feito em áreas atômicamente planas e neste trabalho, no entanto, para o mesmo tipo de região encontrou-se uma dependência no tempo.

As diferenças podem ser analisadas em dois aspectos: o primeiro devido as flutuações estatísticas, pelo fato de não se poder exercer controle total sobre a superfície do cristal, originando daí a necessidade de maior número de amostras.

As medidas da tabela 1 são resultado da média de tres valores em regiões diferentes para as amostras de 60 Å e dois valores para as de 40 Å.

O segundo aspecto que pode ter conduzido as diferenças encontradas é a forma de variação da temperatura (tempo de subida e descida) que não foi uma preocupação em manter idêntico durante a elaboração da experiência.

Com relação a forma final dos núcleos, evidenciou-se a importância das tensões superficiais na forma destes, pois, após o tratamento térmico apresentam uma esfericidade acentuada (figura 9-a,b,c).

Dado esse resultado seria de supor que após o tratamento térmico o filme, no caso o de 60 Å, se prestasse melhor ao cálculo do volume de prata depositada, devido a maior esfericidade dos núcleos.

Fazendo-se a média dos volumes, calculados (tabela 1) para amostras de 60 Å que sofreram tratamento térmico (equivalente a uma média sobre 9 regiões) encontra-se um ponto^(p) afastado menos do que 5% da curva (gráfico 2) correspondente ao volume real de prata depositada.

5) Orientação dos filmes e epitaxialidade

Na análise de difração os filmes apresentaram-se policristalinos para todas as condições de preparação das amostras. A figura 10 ilustra um diagrama de difração típica.

Estudos de orientação de certos pares filme-substrato, revelam que inicialmente⁽²⁵⁾ os núcleos começam a crescer com a mesma orientação do substrato para perderem essa orientação, conforme o filme cresce e passa a coalescer. No presente caso, mesmo para espessuras de 10 Å não se pode notar orientação bem definida.

O método de observação utilizado é o da técnica de difração por uma área selecionada (ver parte experimental), que permite selecionar-se pequenas áreas da amostra e submetê-las a análise. De uma maneira geral, nas regiões densas, a menor área que se pode selecionar é relativamente grande confrontada com as dimensões dos núcleos e vários deles são observados simultaneamente, resultando em um diagrama de difração conjunto policristalino. Para as regiões entre degraus, alguns núcleos podem ser submetidos a difração isoladamente e encontra-se também que são policristalinos.

Vários autores⁽²⁾ indicam a necessidade de defeitos para induzir um crescimento orientado. As superfícies analisadas de LiF apresentam uma grande quantidade deles nas regiões densas e parece que mesmo as regiões entre degraus os contém, entretanto isso não foi suficiente para se obter crescimento orientado.

O que se pode concluir, de uma maneira geral das experiências realizadas nesse trabalho, é que a interação de prata com LiF é pequena, propiciando relativa mobilidade dos

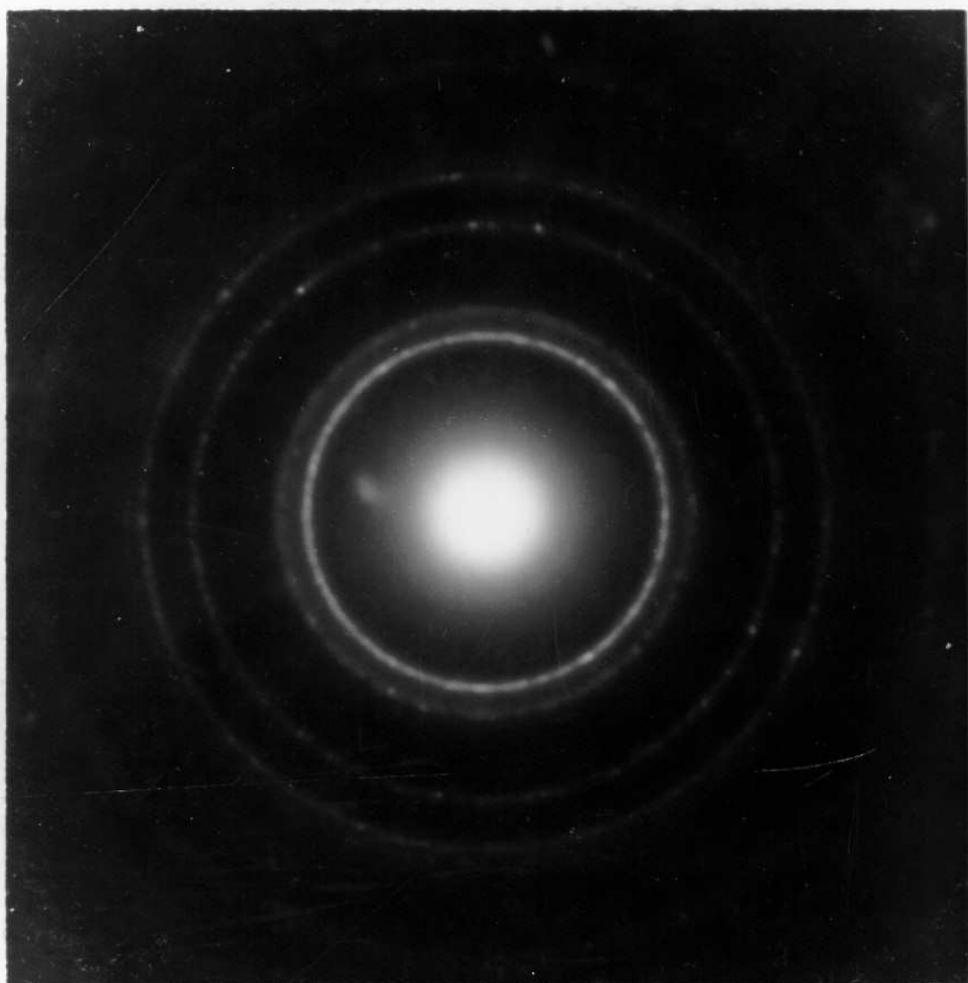


Fig 10 - Diagrama de difração

núcleos sobre o substrato. Se inicialmente ou durante algum -
estágio o núcleo tivesse a mesma orientação do substrato, es-
ta dificilmente poderia ser mantida.

TRABALHOS FUTUROS

O método atual de trabalho poderá ser aperfeiçoado, proporcionando dados mais precisos, principalmente no que diz respeito a superfícies de clivagens e retirada da amostra do substrato. Com relação a este último espera-se que utilizando evaporação de carbono com uso de alta voltagem (1 000 volts e alguns miliamperes) se obtenha uma película de granulação - / mais fina e mais resistente, retendo melhor os núcleos depositados no substrato de LiF (para as regiões densas isso não se constitui num problema).

Um trabalho interessante e que não ficou bem claro até agora, seria observar a influência da variação da temperatura na movimentação e coalescência dos núcleos. As diferenças encontradas neste trabalho provavelmente se deve a este fato, porque, devido a problemas de tempo, em que as amostras ficariam em contato com ar, as razões de subida e abaixamento da temperatura não foram constantes para todos os tratamentos térmicos.

Ainda com respeito ao tratamento térmico dos filmes e considerada a forma esférica das partículas, o coeficiente de absorção poderia ser estudado com mais detalhes pelo fato se poder calcular o volume de massa depositado.

Num futuro bem próximo espera-se poder contar com instrumentos que propiciarão melhores análises dos resultados e uma possível comparação entre várias técnicas, podendo se testar a validade de uma ou outra. Entre esses instrumentais tem-se:

- 1) Microscópio de ultra violeta (aumento até 20 000 vezes) para estudar a formação do filme ao mesmo tempo que ocorre a evaporação.
- 2) Digitalizador de figuras que permite a contagem das partículas numa fotografia, em minutos
- 3) Equipamento de ultra alto vácuo para medidas comparativas com as evaporações em alto vácuo.

BIBLIOGRAFIA

- 1) C.A. Pelá, J.X. Oliveira, Z.P. Arguello, The Rev. Sci.. Inst., 9, 1406 (1973)
- 2) Handbook of Thin Films., L.I.Maissel, R.Glang (Mc Graw Hill) capítulo 8
- 3) Thin Film Technology, R.W.Berry, P.M. Hall, M.T. Harris (V.N.Reinhold Company)
- 4) Thin Film Microeletronics - L.Holland (Chapman And Hall LTD)
- 5) Physics of Thin Films - George Hass, R.E.Thun (Academic Press) volume 1 a 6
- 6) J.P.Hirth, G.M.Pound - Condensation and Evaporacion of Solids 475 (1962)
- 7) D.Walton - J.Chem.Phys. 37, 2182 (1962)
- 8)* M.Volmer, A.Webber, Z.Phys.Chem. 26 B, 277 (1925)
- 9) R.Becker, W.Doering Ann.Phys. 24, 719 (1935)
- 10) E.A.Basset, Phil.Mag. 8, 1042 (1958)
- 11) J.L.Robins, T.N.Rhodin - Surf.Sci. 2,346 (1964)
- 12) H.C.Pande - Thesis of Doctor in Wetenschappen (1973)
- 13) Goodman, F.O. - Phys chem Solids 23, 1269 (1962)
e*24, 1451 (1963)
- 14)* Mc Fee, J.H. Ph.D.Thesis Carnegie Institute of Technology (1960)
- 15)* Jennard-Jones, J.E. - Proc Royal Soc.London A163, 127 (1937)
- 16) V.N.E. Robinson, J.L.Robins - Thin Solid Films - 1,155 (1973)
- 17) F.Rosemberg - Crystal Growth
- 19) J.L.Robins, T.N. Rhodin e R.L.Gerlach, J.Appl.Phys. 10, 3893 (1966)
- 20) V.N.E.Robinson, J.L.Robins, Thin Solid Films 5,313 (1970)

* Citação da referência 2

- 21) T.Inuzuka, R.Ueda J.Phys Soc.of Japan 25, 1299 (1968)
- 22) D.Walton, T.N.Rhodin, R.W.Rollins, J.Chem Phys.38,2698
(1963)
- 23) D.J.Donohoe, J.L.Robins J.Crystal Growth 17,70 (1972)
- 24) V.Schwabe Thin Solid Films 12,403 (1972)
- 25) E.Bauer, H, Poppa Thin Solid Films 12,167 (1972)
- 26) V.N.E.Robinson, J.L.Robins Phil Mag. 6, 1419 (1973)
- 27) F.Reif Statistical and Thermal Physics (Mc Graw-Hill)