

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida
pelo aluno Alexandre de Almeida Prado Pohl e aprovada pela
comissão julgadora.

19/05/87

ATA

CONSTRUÇÃO DE UMA EVAPORADORA ACOPLADA

A UM ELIPSOMETRO

ALEXANDRE DE ALMEIDA PRADO POHL

orientador : DR. HELMUT H. DISPERF

Tese apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin", Universi-
dade Estadual de Campinas, para
obtenção do título de Mestre em
Física

CAMPINAS - SÃO PAULO

A mes pais .

AGRADECIMENTOS

Esta tese pôde ser realizada graças aos esforços de inúmeras pessoas, as quais, de forma direta e indireta, acompanharam com sua ajuda, suas críticas e suas idéias o decorrer de todas as etapas executadas.

Particularmente, agradeço a valiosa e estreita colaboração dos professores Sergio Bilac e Eduardo Farah no projeto, operação e construção da evaporadora. Ao professor Mário Bica agradeço sua paciente e dedicada atenção, principalmente na discussão e avaliação crítica dos resultados. Ao professor Roberto Stempniak, do ITA, devo a obtenção do programa de análise de medidas elipsométricas, que possibilitou um estudo detalhado da cinética de oxidação.

Aos meus amigos e funcionários do IFGW agradeço sua constante e incentivante companhia, que permitiu o prosseguimento e a superação dos momentos difíceis.

Finalmente, agradeço ao professor Helmut Dispert, meu orientador, e ao Alvaro Damião, companheiro de todas as horas, sem o qual este trabalho não teria sido possível.

Este trabalho foi financiado pela FAPESP e Cnpq.

- RESUMO -

Foi construída uma evaporadora à vácuo, a qual foi acoplada um elipsômetro fotométrico automático. O sistema permite estudos *in situ* de propriedades ópticas de filmes evaporados.

São descritos detalhes da construção e operação da evaporadora, assim como detalhes da influência das janelas ópticas nas medidas elipsométricas.

A verificação do desempenho do aparato experimental foi realizada depositando-se filmes de diversos metais e analisando-se os resultados para as respectivas constantes ópticas.

A cinética de oxidação dos filmes recém-evaporados pôde ser acompanhada, revelando a potencialidade do instrumento no estudo da dinâmica de superfícies.

- ABSTRACT -

A vacuum evaporator apparatus coupled to an automatic photometric ellipsometer was built. The system allows *in situ* studies of optical properties of evaporated films.

Details on its construction and operation, as well as the influence of the optical windows in the ellipsometric measurements, are described.

The performance evaluation of the apparatus was accomplished by evaporating films of several metals and by analysing the results obtained for their optical constants.

The kinetics of oxidation of freshly evaporated films was monitored, revealing the potentiality of the instrument in the study of surface dynamics.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA

PG

- 1.1 - Sistema de referência xyz, com relação aos eixos paralelo (p) o perpendicular (s) ao plano de incidência de uma superfície refletora.....02
- 1.2 - Reflexão e transmissão de uma onda plana sobre uma interface plana entre dois meios semi-infinitos, 0 e 1. ϕ_0 e ϕ_1 são os ângulos de incidência e refração, respectivamente. p e s são os eixos paralelo e perpendicular ao plano de incidência, respectivamente.06
- 1.3 - Reflexão e transmissão de uma onda plana por um sistema ambiente - filme - substrato com interface - com plano - paralelas. d é a espessura do filme. ϕ_0 é o ângulo de incidência da onda e ϕ_1 e ϕ_2 são os ângulos de refração no filme o substrato, respectiv.....09
- 2.1 - Esquema do arranjo experimental projetado.....13
- 2.2 - Câmara de evaporação construída, com vista da janela ótica de entrada (F) , dos medidores de vácuo (E) , do sistema de admissão de gases (A) e dos passadores para aquecimento do substrato (D).....15
- 2.3 - fotografia da câmara de evaporação mais sistema de vácuo. Os passadores de corrente e de tensão podem ser vistos na parte superior da câmara. Os painéis montados na lateral da bancada controlam o sistema de vácuo (E) e o sistema de evaporação o descarga de glow (D).....17
- 2.4 - Fotografia do painel que controla a fonte de evaporação e o sistema de descarga de glow.....18
- 2.5 - Esquema do porta-amostras.....19
- 2.6 - Fotografia do aparato experimental completo : Câmara de evaporação + sistema de vácuo + elipsômetro.....20
- 2.7 - Esquema de um arranjo elipsométrico geral.....23
- 2.8 - Esquema da roda dentada com os detetores, na qual está embutido o analisador.....26
- 3.1 - Varredura (0 - 1000 eV) em um filme de Al oxidado em alto vácuo, por Espectroscopia de elétrons AUGER. São observados picos para o Al, O e C36

3.2 - Varredura para o mesmo filme da figura 3.1, por Espectros copia de electrões AUGER, entre 85 e 65 eV. O alargamento do pico do Al é atribuído à presença do óxido.....	36
3.3 - Esquema das etapas de um processo de oxidação.....	39
3.4 - Mudança em Ψ e Δ durante a interação do oxigénio com Al (111) , (100) , (110) para 295 K e 5×10^{-7} torr [22].....	40
3.5 - Mudança em Ψ e Δ durante a interação de filmes de Al com a atmosfera residual da câmara (este trabalho).....	42
3.6 - Mudança em Ψ e Δ durante a interação de filmes de Al, Ni, o Ti com a atmosfera residual da câmara.....	43
3.7 - Taxa de crescimento de uma camada de óxido sobre filmes de Al recém-evaporados a diferentes pressões.....	45
3.8 - Estimativa de erro na medida das constantes óticas (n e k) do substrato em função da variação do ângulo de inci- dência.....	48
3.9 - Estimativa do erro na medida das constantes óticas (n e k) do substrato em função dos erros em Ψ e Δ	49

LISTA DE TABELAS

TABELA

PG

- 2.1 - Valores da variação dos ângulos elipsométricos e constantes óticas n e k para um filme estável de Au, a diferentes pressões, devido à influência das janelas...29
- 2.2 - Valores da variação dos ângulos elipsométricos e constantes óticas n e k para um filme estável de Al, a diferentes pressões, devido à influência das janelas...29
- 2.3 - Variações médias em γ e Δ , com relação à pressão ambiente (760 torr), devido à influência das janelas óticas.....30
- 3.1 - Valores obtidos para as constantes óticas do Al recém-evaporado.....34
- 3.2 - Valores de $\delta\Delta$ e $\delta\gamma$ após 1000 L de exposição ao oxigênio [22] e à atmosfera residual da câmara (este trabalho).....44
- 3.3 - Estimativa do erro no índice de refração n e espessura d , de um filme de óxido de Al, para diversas espessuras do filme.....50

INDICE

RESUMO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

INTRODUÇÃO.....1

CAPÍTULO I - ELIPSOMETRIA

INTERAÇÃO LUZ-MATÉRIA.....3

INTERFACE AR-METAL.....6

INTERFACE AR-FILME-METAL.....8

CAPÍTULO II - DESCRIÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

DESCRIÇÃO GERAL.....13

DESCRIÇÃO DA EVAPORADORA.....14

OPERAÇÃO.....21

DESCRIÇÃO DO ELIPSÔMETRO.....23

O ELIPSÔMETRO FOTOMÉTRICO COM ANALISADOR

RODANDO.....24

AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS.....25

ACOPLAMENTO : INFLUÊNCIA DAS JANELAS ÓTICAS.....28

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....31

CAPÍTULO III - RESULTADOS

RESULTADOS PARA OS FILMES EVAPORADOS.....33

CINETICA DE OXIDAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS

- TEORIA.....37

- RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....40

- ESTIMATIVA DA ESPESURA DOS FILMES DE 6X100....45

- ESTIMATIVA DE ERROS.....47

CONCLUSÃO.....51

REFERÊNCIAS.....53

INTRODUÇÃO

Entre as diversas aplicações da elipsometria inclui-se sua utilização na análise de superfícies e interfaces. Apresenta a vantagem de ser uma técnica não destrutiva, capaz de fornecer medidas precisas e rápidas das alterações nos sistemas em estudo.

Era objetivo deste trabalho a construção de uma evaporadora à vácuo e seu acoplamento a um elipsômetro fotométrico automático. Dessa forma, a análise *in situ* de filmes recém-depositados e sua interação com a atmosfera de formação pode ser estudada. Particularmente, a cinética de adsorção e oxidação das amostras pode ser acompanhada.

O capítulo I descreve resumidamente a teoria elipsométrica e as equações envolvidas no cálculo das constantes ópticas.

O capítulo II traz uma visão do conjunto elipsômetro-evaporadora. São apresentados detalhes: a) do projeto, da construção e do desempenho da câmara de deposição. b) do processo de medida e do procedimento experimental; dando-se especial atenção à influência das janelas óticas nas constantes elipsométricas Ψ , Δ e ópticas η , K .

O capítulo III abriga a análise dos resultados obtidos. Foram depositados filmes de Al, Ni, Ti e Au e são apresentadas curvas com o comportamento das variáveis Ψ e Δ . Também é feita uma breve discussão do processo de oxidação de filmes metá-

licos e os resultados experimentais são comparados com os resultados da literatura.

Na conclusão é feita uma análise do desempenho do aparelho construído e ressaltada sua potencialidade no estudo da dinâmica de superfícies.

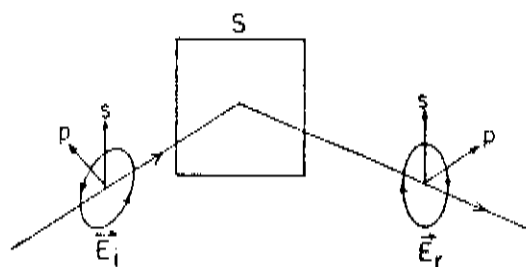
CAPÍTULO I

ELIPSOMETRIA

A elipsometria é uma técnica óptica empregada no estudo de filmes finos de materiais e suas interfaces. Essencialmente, a técnica permite a determinação das propriedades ópticas de interfaces e filmes através da medida da mudança do estado de polarização da luz refletida por essas superfícies [1] .

- INTERAÇÃO LUZ - MATÉRIA

Para se mostrar a conexão entre a mudança no estado de polarização e a determinação das propriedades de uma amostra, considera-se o comportamento do vetor campo elétrico de uma onda plana monocromática propagando-se na direção z de um sistema de referência xyz ; x e y são os eixos paralelo (p) e perpendicular (s) ao plano de incidência da superfície refletora (figura 1.1) .



- fig. 1.1 -

As componentes E_p e E_s do vetor campo elétrico desse sistema de referência executam um movimento harmônico simples como função do tempo. Dessa forma, o lugar geométrico dos pontos gerado pelo vetor é uma elipse no espaço, cujo tamanho é proporcional a $|E_p|^2$, $|E_s|^2$ e intensidade I ; e cuja forma (ou estado de polarização) é independente da intensidade, embora unicamente determinado pelas amplitudes relativas de E_p e E_s e pela diferença de fase entre elas ($x = E_p/E_s$).

Para uma superfície refletora, as componentes da onda incidente e refletida são relacionadas de acordo com

$$E_p^{out} = r_p E_p^{in} \quad \text{e} \quad E_s^{out} = r_s E_s^{in}$$

onde r_p e r_s são números complexos determinados pela amostra [2]. A razão entre os estados de polarização incidente e refletido fornece a razão complexa do reflectância

$$\rho = r_p/r_s = x^{out}/x^{in} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (1.1)$$

onde $\tan \psi = |r_p|/|r_s|$ e $\Delta \equiv \delta_{rp} - \delta_{rs}$

ψ e Δ são os ângulos elipsométricos que caracterizam as condições de uma dada superfície.

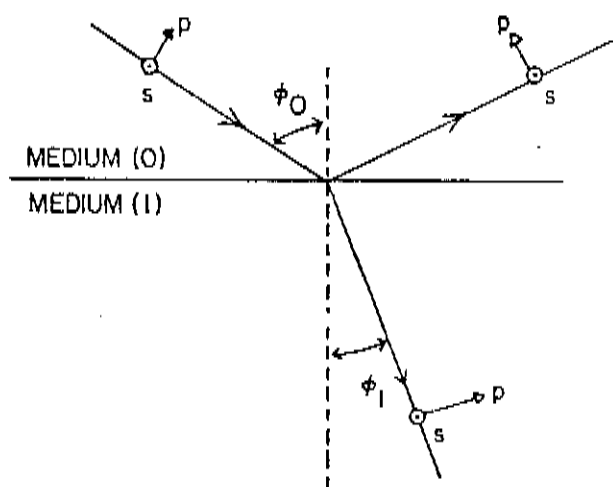
A partir da razão ρ , medida por um elipsômetro, determina-se as propriedades ópticas inerentes a cada superfície [3]. Isto é feito utilizando-se a teoria eletromagnética da luz para derivar expressões para os coeficientes de amplitude complexos r_p e r_s (também conhecidos como coeficientes de Fres-

nel), em função das propriedades ópticas macroscópicas que caracterizam a particular estrutura medida.

Duas estruturas apresentam especial interesse para este trabalho: o caso de uma interface ar-metal, onde se deseja obter as constantes ópticas n (índice de refração real) e k (coeficiente de extinção) do metal; e o caso de um sistema de três meios, para o qual se tem um filme não absorvente sobre um substrato metálico e se deseja obter o índice de refração real n do filme e sua espessura d .

- INTERFACE AR-METAL (SISTEMA DE DUAS FASES)

Para uma interface plana entre dois meios homogêneos, semi-infinitos e opticamente isotrópicos (figura 1.2) pode-se decompor um feixe de luz arbitrariamente polarizado em duas componentes: uma paralela (p) e outra perpendicular (s) ao plano de incidência.



- fig. 1.2 -

As relações para a interface acima, no caso de componentes dos feixes incidente, refletido e transmitido, são derivadas das equações de Maxwell e das relações constitutivas do meio [4] .

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} = r_p \quad (1.2)$$

$$\frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} = r_s \quad (1.3)$$

$$\frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2 N_0 \cos \phi_0}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} = t_p \quad (1.4)$$

$$\frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2 N_0 \cos \phi_0}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} = t_s \quad (1.5)$$

onde (E_{ip}, E_{is}) , (E_{rp}, E_{rs}) e (E_{tp}, E_{ts}) representam as componentes de amplitude complexas do vetor campo elétrico para as ondas incidente, refletida e transmitida, respectivamente. N_0 e N_1 são os índices de refração complexos ($N = n - ik$) para os dois meios e ϕ_0 e ϕ_1 são os ângulos de incidência e refração na interface, respectivamente. (r_p, r_s) e (t_p, t_s) são os coeficientes complexos de Fresnel de reflexão e transmissão para a interface.

Uma vez obtidos r_p e r_s calcula-se ρ através da equação (1.1).

Os valores do índice de refração real n e do coeficiente de extinção k para o metal (meio 1) são determinados em função de ρ e de ϕ_0 ao se substituir as equações (1.2) e (1.3) na equação (1.1) e ao se aplicar a lei de Snell. Assim,

$$\frac{N_1}{N_0} = \sin \phi_0 \left\{ 1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \tan^2 \phi_0 \right\}^{1/2} \quad (1.6)$$

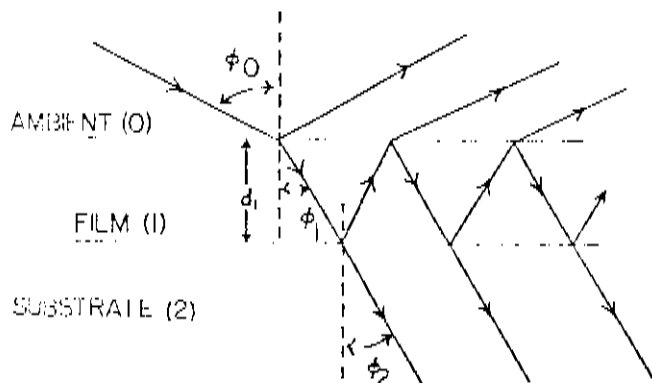
ou ainda, em função dos ângulos elipsométricos Ψ e Δ [5]

$$n^2 - k^2 = \frac{\sin^2 \phi_0 \tan^2 \phi_0 (\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta)}{(1 - \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} + \sin^2 \phi_0 \quad (1.7)$$

$$2nk = \frac{\sin^2 \phi_0 \tan^2 \phi_0 \sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \quad (1.8)$$

- INTERFACE AR/FILME/METAL (SISTEMA DE TRÊS FASES)

Para o caso de um sistema ar-filme(não absorvente)-metal, os coeficientes complexos de Fresnel são escritos levando-se em conta a contribuição das reflexões da camada inferior (metal) e a mudança de fase múltipla que nela ocorre (figura 1.3) .



- fig. 1.3 -

Assim [3],

$$R_p = \frac{r_{01p} + r_{12p} e^{-j 2\beta}}{1 + r_{01p} r_{12p} e^{-j 2\beta}} \quad (1.9)$$

$$R_s = \frac{r_{01s} + r_{12s} e^{-j 2\beta}}{1 + r_{01s} r_{12s} e^{-j 2\beta}} \quad (1.10)$$

com

$$r_{01p} = \frac{N_1 \cos \phi_0 - N_0 \cos \phi_1}{N_1 \cos \phi_0 + N_0 \cos \phi_1} \quad (1.11)$$

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos \phi_1 - N_1 \cos \phi_2}{N_2 \cos \phi_1 + N_1 \cos \phi_2} \quad (1.12)$$

$$r_{01s} = \frac{N_0 \cos \phi_0 - N_1 \cos \phi_1}{N_0 \cos \phi_0 + N_1 \cos \phi_1} \quad (1.13)$$

$$r_{12s} = \frac{N_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2}{N_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2} \quad (1.14)$$

r_{01p} , r_{01s} , r_{12p} e r_{12s} correspondem aos coeficientes complexos de amplitude para as interfaces ambiente-filme (01) e filme-substrato (12) .

N_0 , N_1 e N_2 são os índices de refração complexos do meio, do filme e do substrato, respectivamente. ϕ_0 é o ângulo de incidência na superfície e ϕ_1 e ϕ_2 são os ângulos de refração do meio (0) para o meio (1) e do meio (1) para o meio (2) , respectivamente [3] .

$$\beta = 2 \pi (d / \lambda) N_1 \cos \phi_1 \quad (1.15)$$

ou

$$\beta = 2 \pi (d / \lambda) (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2} \quad (1.16)$$

onde β representa a diferença de fase gerada pelas diversas reflexões entre as paredes do filme. Esta é dependente do ângulo de incidência ϕ_0 , da espessura d do filme, do índice de refração N_f do filme e do comprimento de onda no vácuo da luz incidente, λ .

Para o caso do sistema ar - filme (não absorvente) - metal tem-se que o coeficiente de extinção do ar e do filme é igual a zero. Isto facilita o tratamento das equações acima, sendo um caso em que se pode obter uma solução analítica para o problema de inversão das equações elipsométricas, ou seja, de obter as constantes ópticas em função de ρ [3].

Para se calcular a espessura do filme, conhecendo seu índice de refração, toma-se a equação [3]

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \frac{A + BX + CX^2}{D + EX + FX^2} \quad (1.17)$$

com

$$A = r_{01_p}$$

$$B = (r_{12_p} + r_{01_p} r_{01_s} r_{12_s})$$

$$C = r_{12_p} r_{01_s} r_{12_s}$$

$$D = r_{01_s}$$

$$E = r_{12_s} + r_{01_p} r_{12_p} r_{01_s}$$

$$F = r_{01_p} r_{12_p} r_{12_s}$$

$$X = e^{-j 2\beta}$$

cuja incógnita é a variável β contida em β .

A equação acima é uma equação do 2º grau cujas soluções são:

$$X = \frac{-(B - \rho E) \pm \{(B - \rho E)^2 - 4(C - \rho F)(A - \rho D)\}^{1/2}}{2(C - \rho F)} \quad (1.18)$$

Explicitando-se a espessura d , tem-se

$$d = (1/\gamma) \ln X \quad (1.19)$$

onde

$$\gamma = -j \frac{4\pi}{\lambda} (N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \phi_0)^{1/2} \quad (1.20)$$

com $X = X_1$ e $X = X_2$ (onde X_1 e X_2 são as duas soluções da equação (1.18)).

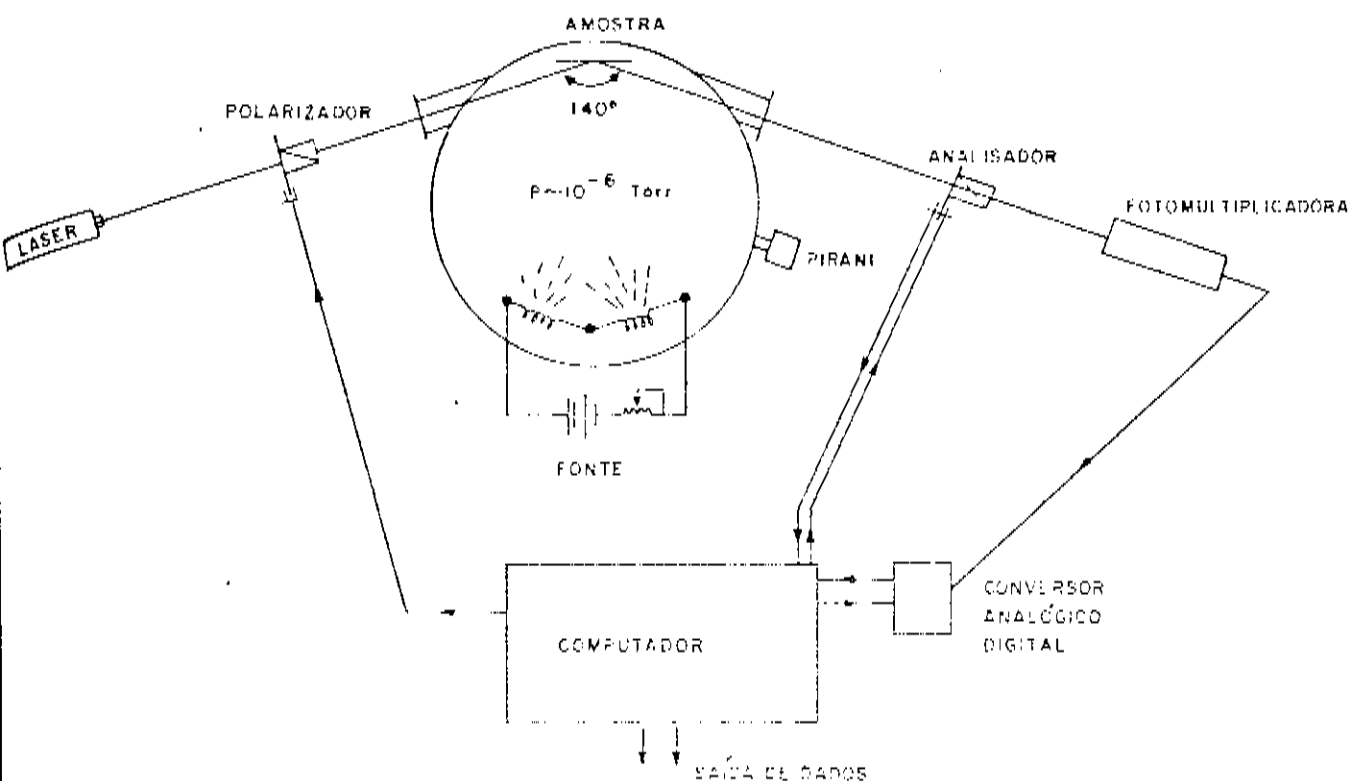
A solução correta deve assegurar um valor real para d . Entretanto, o que se obtém geralmente, são duas soluções complexas. Na prática, toma-se a solução com a menor parte imaginária. Assim, a parte real da solução é tomada como medida de d e a parte imaginária, d_j , como o erro relativo da medida [6] .

CAPÍTULO II

DESCRIÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL

- DESCRIÇÃO GERAL

A figura 2.1 mostra um esquema do arranjo experimental projetado. O elipsômetro [7] é constituído por uma fonte de luz, um polarizador, um analisador e um fotodetector. O aparelho é controlado por um microcomputador que realiza a tomada de dados e que calcula as constantes ópticas de uma superfície a partir das variáveis elipsométricas medidas.



- fig. 2.1 -

O material em estudo encontra-se preso a um porta-amostras, localizado no interior da câmara de deposição. O feixe de luz incidente, oriundo do polarizador, penetra através de uma janela óptica fazendo um ângulo de 70° com a normal à superfície do material.

A câmara encontra-se sob vácuo e possui dispositivos para evaporação térmica, entrada de gases, bombardeamento de íons e medidores de vácuo e de temperatura.

- DESCRIÇÃO DA EVAPORADORA

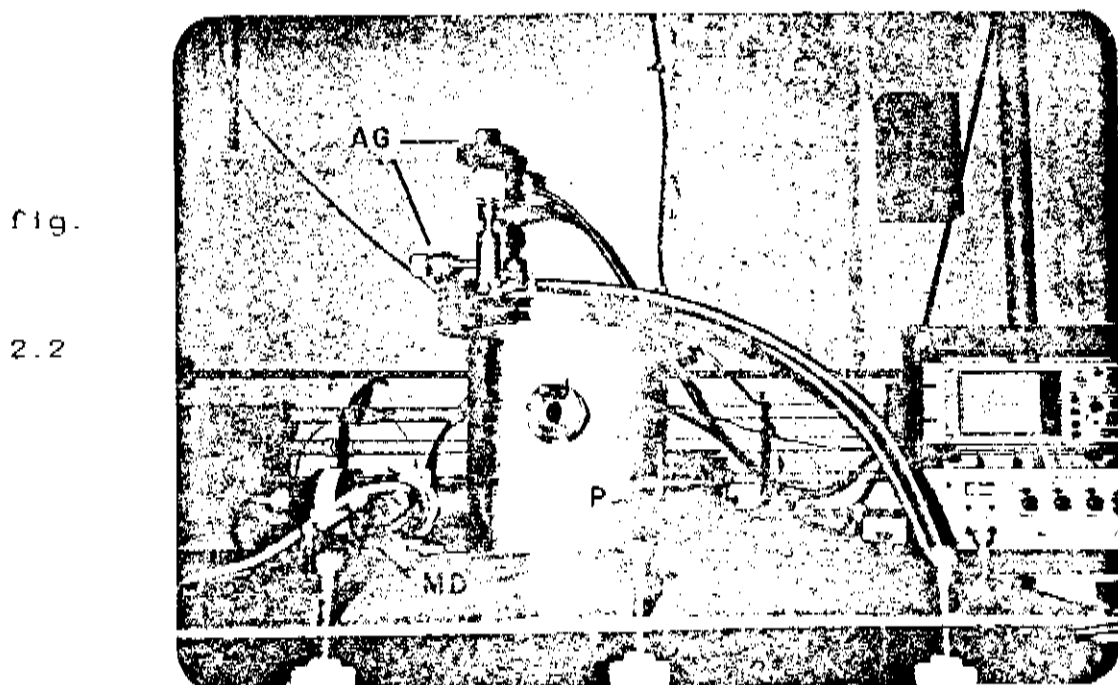
Tratando-se de um trabalho realizado na área de instrumentação, que envolve uma técnica óptica e técnicas de produção de vácuo, grande parte do tempo foi dedicada ao desenvolvimento do projeto, à construção e acoplamento da evaporadora ao elipsômetro, visando-se, sobretudo, um arranjo de fácil construção e operação.

Foi projetado um aparato que atendesse as funções de uma evaporadora à vácuo e que, ao mesmo tempo, possibilitasse a medida *in situ* dos filmes formados. Pode-se distinguir duas etapas nesta fase do trabalho: a montagem do sistema de vácuo e a construção da câmara de deposição. Esta última abriga as aberturas para entrada e saída de um feixe de luz e o porta-amostras, com facilidades para o alinhamento do feixe e aquecimento dos filmes.

Optou-se pela técnica de evaporação térmica, na qual os filmes metálicos são obtidos através da evaporação de um

material por meio de um filamento de tungstênio. Tal escolha foi baseada principalmente no grande número de trabalhos já desenvolvidos [8] com este tipo de evaporação, e por ser um arranjo experimental simples e de fácil operação.

A câmara de evaporação foi construída a partir de uma chapa de aço inox de 2 mm de espessura. Após calandragem e solda argônio, obteve-se um cilindro de aproximadamente 180 mm de diâmetro e 250 mm de altura (figura 2.2) .



(J = Janela óptica; MD = medidores de vácuo; AG = válvulas de admissão de gases; P = passador de corrente para aquecimento do substrato)

Uma flange de aço inox, soldada em uma das extremidades do cilindro, permitiu a conexão da câmara com o sistema de vácuo, através de uma válvula eletro-mecânica. A sua extremidade superior foi soldada uma outra flange que permitiu a vedação

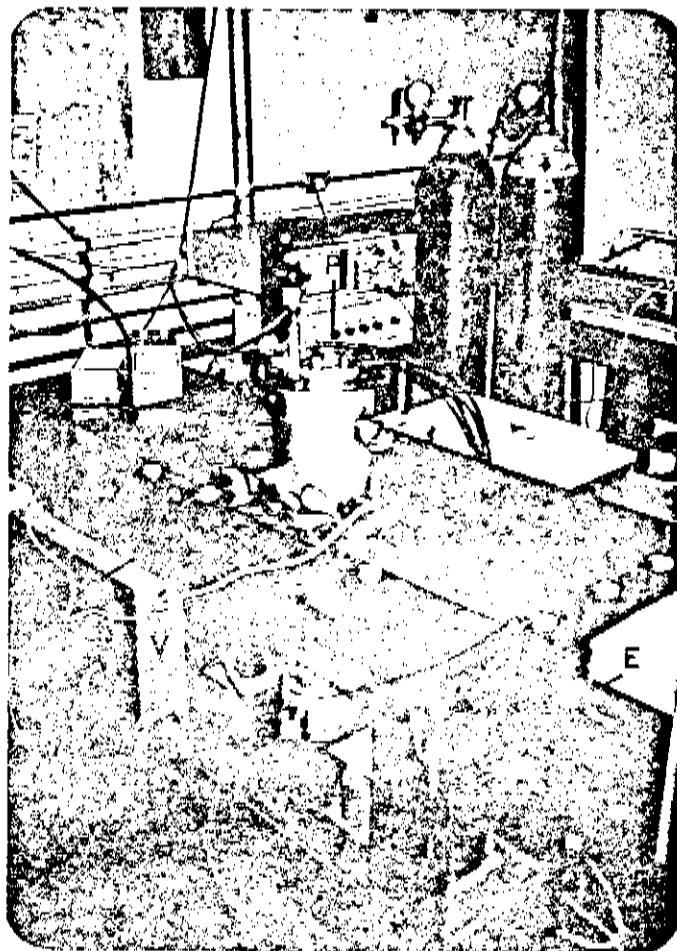
ção do sistema e o apoio dos dispositivos para evaporação e limpeza.

Foram feitas duas aberturas de 20 mm de diâmetro a 100 mm da extremidade superior do cilindro, para o encaixe das janelas ópticas. Estas consistem em dois tubos de aço inox, de 55 mm de comprimento, com as janelas parafusadas em pequenas flanges (figuras 2.1 e 2.2) em suas extremidades. Estão dispostas de forma ao feixe de luz incidir perpendicularmente às suas faces. Foram fabricadas de vidro tipo BK7, sem coating, e medem 36 mm de diâmetro por 4 mm de espessura. As janelas, cedidas pela D.F.Vasconcelos, são apoiadas nas flanges por meio de o-rings de borracha.

Encontram-se ainda, na lateral da câmara, conexões para um medidor de baixo vácuo da Leybold-Heraeus, que varre a faixa de $10^0 - 10^{-3}$ torr; e um medidor tipo Penning CP25-S, da Edwards, que cobre a faixa de $10^{-3} - 10^{-7}$ torr (figura 2.2). Aberturas para passadores de corrente e de termopar foram feitas próximas ao porta-amostras (figura 2.2).

A tampa da evaporadora é constituída de uma flange móvel de aço inox, onde estão localizados passadores e válvulas de admissão de gás no sistema.

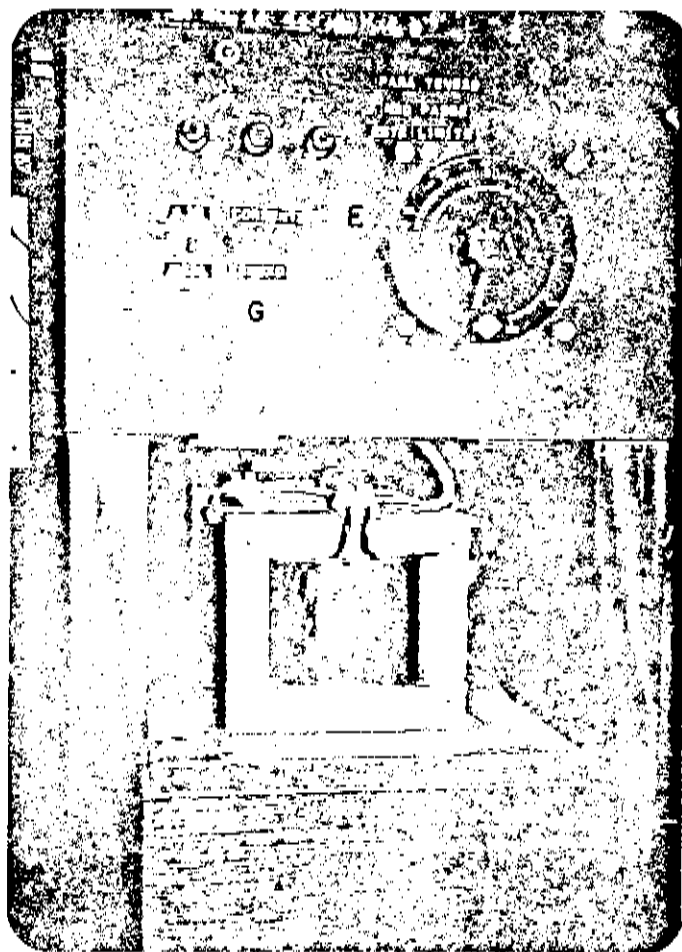
Os passadores são bastões usinados de cobre e aço inox que medem cerca de 180 mm de comprimento por 5 mm de diâmetro. São dispostos em semi-círculo na tampa da evaporadora e seu isolamento desta é feito por meio de luvas de nylon (figura 2.3). A vedação vácuo-ambiente é conseguida com o-rings e graxa de vácuo.



- fig. 2.3 -

(P : passadores para corrente e tensão; E = controle do sistema de evaporação e de glow; V = controle do sistema de vácuo)

Os eletrodos de corrente (2 bastões de cobre), que permitem o aquecimento da fonte de evaporação, são alimentados por uma fonte de corrente de 6 V e I_{max} 150 A. Os eletrodos de tensão (2 bastões de aço inox), que geram a descarga de alta voltagem na atmosfera residual da câmara, são alimentados por uma fonte de tensão de V_{max} 3 kV e 200 mA. Ambas as fontes são controladas por meio de um variador de voltagem (0-240 V ; 7,5 A), a través de uma chave comutadora, que permite ligar ora uma fonte ora outra (figura 2.4) .



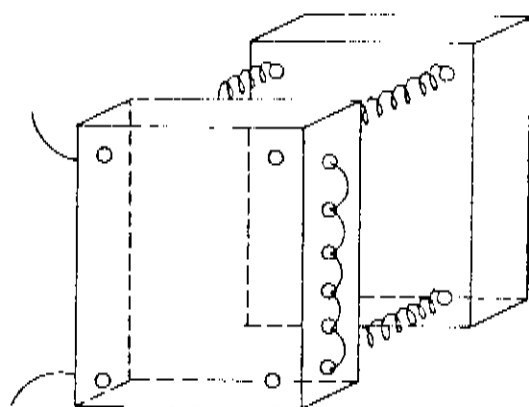
- fig. 2.4 -

(Painel de controle do sistema de evaporação, E, e do sistema de bombardeamento iônico, G)

Uma válvula AV 10K de alto vácuo Edwards, tipo o-ring, permite a quebra do vácuo na câmara. Uma válvula LV5 de alto vácuo Edwards, tipo agulha, permite a injeção de gases e o controle fino da pressão residual do sistema (figura 2.2) .

O porta-amostras consiste em duas peças retangulares de alumínio, nas dimensões 68x40x8 mm, fixado à parede interna da câmara por meio do parafuso (figura 2.5) . As duas peças metálicas são separadas por molas que podem ser comprimidas ou distendidas, permitindo-se desviar o feixe de luz refletido,

alterando o necessário para permitir o alinhamento do sistema. Na parte anterior do dispositivo existem diversos furos aos quais se pode fixar a amostra por meio de pequenos parafusos. O alinhamento [6] é feito de modo que o feixe incidente pelo centro da janela óptica de entrada, reflita na amostra e saia pelo centro da outra janela. O alinhamento completo deve fazer o feixe passar pelo centro dos elementos ópticos do elipsômetro e atingir o centro da fotomultiplicadora.



- fig. 2.5 -

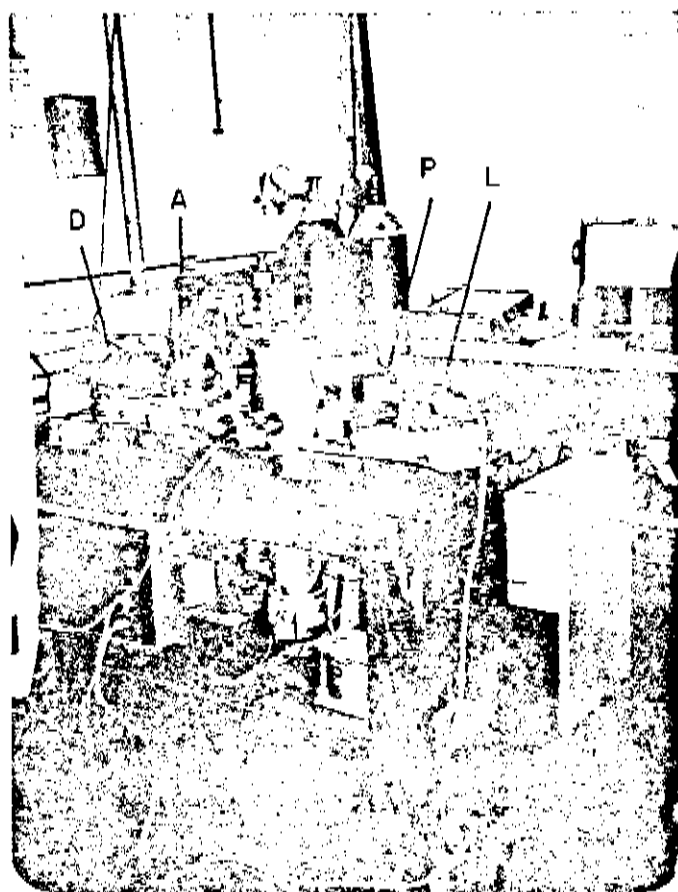
(esquema do porta - amostras)

O sistema de aquecimento do porta-amostras consiste de uma série de furos na lateral de sua parte anterior, atravessados por um fio de Ni-Cr de $1.3 \Omega/\text{m}$ de resistência. O fio é protegido por miçangas de cerâmica que têm a função de isolar eletricamente o porta-amostras e de evitar que a luz, gerada durante o aquecimento do fio, atrapalhe o processo de medida. O sistema é alimentado por um variador de tensão (0-240 v ; 13 A) e sua temperatura controlada por meio de termopar tipo K (Chromel-Alumel) e de um medidor digital de temperatura da Keithley.

O sistema de vácuo é composto por uma bomba difusora Edwards (figura 2.6) , modelo EO4, que utiliza óleo de silicone 704 como fluido de trabalho. Uma bomba mecânica da Welch produz o vácuo inicial e auxilia posteriormente o trabalho da difusora.

fig.

2.6



(Sistema elipsômetro + evaporadora; L = Laser; P = Polarizador; A = Analisador; D = Fotodetector)

Um painel de controle, com chaves e dispositivos de segurança, permite o acionamento do sistema de vácuo (figura 2.6) . Em condições ótimas de trabalho, pode-se atingir uma pressão final de 10^{-6} torr na câmara de deposição.

Todo o aparato se acha montado numa bancada de madeira (figura 2.2 e 2.3) com os painéis de controle situados nas laterais (figura 2.6) .

O elipsômetro encontra-se apoiado em uma chapa de ferro, sustentada com parafusos e buchas em cima da bancada (figura 2.2) . Assim, é possível regular a altura da chapa de modo que o feixe de luz oriundo do aparelho possa atravessar perpendicularmente as duas janelas ópticas da câmara.

- OPERAÇÃO

O funcionamento do sistema segue a rotina normal de operação de um aparato de produção de vácuo e evaporação.

A câmara é inicialmente evacuada pela bomba mecânica a uma pressão de 10^{-2} torr. Provoca-se o bombardeamento iônico nas paredes com Argônio (descarga de glow de 800 a 1500 V), durante cerca de 15 minutos, a uma pressão de $4-6 \cdot 10^{-2}$ torr. Tal procedimento visa acelerar o processo de desorção dos gases das paredes da câmara. Opcionalmente, pode-se utilizar uma fita térmica, em volta da câmara, com o mesmo objetivo. Embora o resultado final seja o mesmo, sabe-se que o processo de descontaminação das paredes por aquecimento térmico é muito mais lento.

Após o vácuo inicial, abre-se a válvula eletromecânica que dá passagem à bomba difusora. Uma pressão final de 10^{-5} torr é atingida em cerca de 30 a 40 minutos. Para se atingir uma pressão de 10^{-6} torr é necessário um controle rigoroso dos vazamentos e expor a câmara a um tempo de bombardeamento iônico mais prolongado.

A quebra de vácuo é feita introduzindo-se na câmara uma atmosfera de Argônio. Isto reduz o tempo de bombeamento

para ciclos posteriores de operação do sistema.

A evaporação é realizada através de filamentos de tungstênio. São trançados 3 ou 4 fios de W por filamento ($\phi=0.5$ mm) . Estes foram geralmente dobrados em forma de U ou usados na forma helicoidal [9] .

O filamento é preso a duas bases-suporte de cobre, que por sua vez encontram-se parafusados nos eletrodos de corrente. O controle da taxa de evaporação é feito manualmente por meio do variador de tensão conectado no modo corrente (figura 2.4) .

A fonte de evaporação localiza-se em frente ao porta amostras a uma distância fixa de aproximadamente 120 mm (figura 2.1) . As janelas ópticas ficam protegidas do fluxo de vapor pela sombra causada pelos tubos de aço inox que as sustentam.

- DESCRIÇÃO DO ELIPSÔMETRO

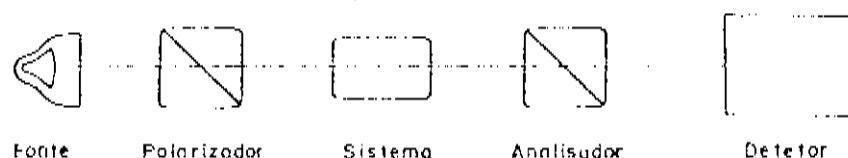
Um elipsômetro é um aparelho que mede a mudança no estado de polarização de um feixe refletido por um sistema óptico. Sua importância está ligada ao fato que a partir dessa mudança informações a respeito do sistema óptico podem ser obtidas.

Um arranjo elipsométrico geral pode ser descrito como [1] :

Arranjo óptico de um elipsometro

fig.

2.1



Um feixe de luz monocromático (L) incide em um polarizador (P) , que produz luz de polarização conhecida e controlada. O feixe interage com o sistema óptico (S) e tem o seu estado de polarização alterado. O feixe resultante é então medido por um segundo polarizador (A) e pelo fotodetector (D) .

Os elipsômetros são basicamente classificados em dois tipos: os de zero e os fotométricos. Em elipsometria de zero os parâmetros ópticos do sistema em estudo são calculados a partir dos ângulos dos elementos ópticos (polarizador, compensador e analisador) quando se obtém um "zero" de intensidade na saída do analisador (polarizador cruzado) . Na elipsometria fotométrica a informação sobre os parâmetros ópticos está contida na fase e amplitude relativa da componente ac da intensidade de luz transmitida pelo analisador.

O ELIPSÔMETRO FOTOMÉTRICO COM ANALISADOR RODANDO

A razão complexa de reflectância ρ , e consequentemente os ângulos Ψ e Λ , definidos anteriormente, é calculada a partir do estado de polarização refletido e dos ângulos de azimuth do polarizador e analisador com relação ao plano de incidência do sistema óptico.

Para um elipsômetro com analisador rodando, os parâmetros que definem um determinado estado de polarização estão embutidos nas constantes α e μ que fazem parte da equação da Intensidade detetada em função do ângulo de azimuth do analisador [10], i.e.,

$$I = K_0 + \alpha \cos 2A + \mu \sin 2A \quad (2.1)$$

Tomando-se uma série de medidas da intensidade para valores diferentes do azimuth do analisador ($0^\circ, 10^\circ, \dots, 350^\circ$), pode-se calcular α e μ através de uma soma de coeficientes de Fourier [11], onde

$$K_0 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M I_i$$

$$\alpha = \frac{2}{M} \sum_{i=1}^M I_i \cos 2\alpha_i \quad (2.2)$$

$$\mu = \frac{2}{M} \sum_{i=1}^M I_i \sin 2\alpha_i \quad (2.3)$$

A obtenção de ρ ainda depende da determinação dos ângulos de azimuth do polarizador, P_s , e analisador, A_s , com relação ao plano de incidência da superfície refletora.

Sabe-se que um feixe de luz refletido por uma superfície isotrópica será linearmente polarizado se o feixe incidente (linearmente polarizado) for paralelo ou perpendicular ao plano de incidência do meio. Neste caso, diz-se que o fluxo de intensidade detetado estará 100% modulado. Em qualquer outra condição, o feixe refletido será elipticamente polarizado e o fluxo detetado terá menos que 100% de modulação [12]. Tal fato é então usado para se determinar $P = P_s$ (ou $P = P_s + \pi/2$), o zero do azimuth do polarizador.

$A = A_s = 1/2 \operatorname{tg}^{-1} (\mu/\alpha) \mid_{P = P_s}$ segue diretamente da equação (2.1), derivando-se com relação a A para se achar o máximo de intensidade obtido na condição $P = P_s$ (v. referencia [7]).

AQUISIÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS

Uma vez conhecido o método para obtenção de ρ descreve-se abaixo o processo de tomada de dados para o elipsômetro construído no laboratório [7].

Um feixe de luz monocromático (laser He-Ne, $\lambda=6328 \text{ \AA}$) é linearmente polarizado através de um polarizador montado coaxialmente em uma roda dentada (250 dentes). Tal roda é movida, através de um parafuso sem fim, por um motor de passo controlado pelo microcomputador. Para se obter uma volta completa

são necessários 12.000 pulsos, o que dá um ângulo de avanço mínimo de 0.03° /pulso no azimute do polarizador.

O feixe linearmente polarizado incide sobre a amostra com um ângulo de 70° [7] , tendo o seu estado de polarização alterado.

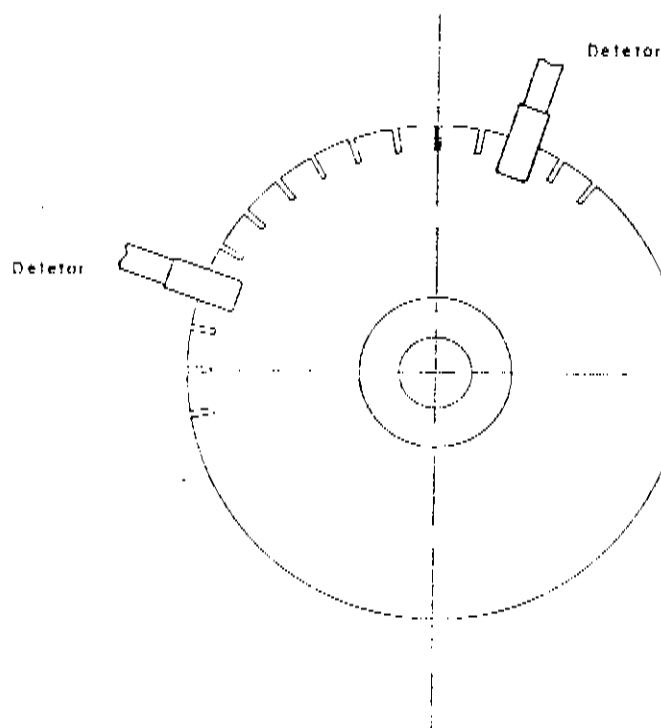


fig. 2.8

(Esquema da roda dentada com o sistema de detecção)

A medida do estado de polarização refletido é feita pelo analisador. Este encontra-se montado coaxialmente em uma roda dentada (figura 2.8) , tracionada através de uma polia por um motor ac, a 1800 rpm. A roda possui 36 dentes, ou seja, um dente a cada 10° . O controle do azimute do analisador é feito por um sistema de detecção constituído por um diodo emissor de luz, de um lado, e de um transistor sensível a essa luz, do outro. Dessa forma, tem-se uma medida de intensidade a cada transição dento-

buraco. Para uma volta, completa 36 medidas são realizadas, ou seja, uma a cada 10^0 .

Um outro par de detetores semelhantes conta o número de voltas completas. Para isto existe um dente mais compridos que os demais. As medidas de intensidade de uma rotação somente são consideradas completas se tivermos 36 pulsos do primeiro detetor entre cada pulso do segundo.

Um número maior de rotações por medida implica uma melhora no processo estatístico da medida completa. Pode-se optar por um mínimo de 25 (limite de estabilidade) e um máximo de 255 rotações. O tempo para uma medida completa será de 1.7 segundos no primeiro caso e aproximadamente 11 segundos no segundo. Isto torna o aparelho versátil para medidas dinâmicas de processos físicos e/ou químicos.

É a partir dessas medidas de intensidade que se calcula os coeficientes α e μ das equações (2.2) e (2.3).

A luz analisada é detetada por uma fotomultiplicadora RCA, 520 que trabalha com tensões da ordem de 1000 v e corrente média de 20 uA. Este sinal analógico é transformado em um número digital através de um conversor A/D de 12 bits. Isto dá uma resolução na conversão da ordem de uma parte em 4.000.

O processo de tomada de medidas, como também o cálculo de β e das constantes óticas da amostra, é feito por um microcomputador desenvolvido no próprio IFGW. O controle de cada etapa é realizado por subrotinas específicas, que tem como feedback o operador do sistema.

- ACOPLAMENTO : INFLUENCIA DAS JANELAS ÓPTICAS

Um aspecto importante do acoplamento do elipsômetro à evaporadora é o aparecimento de erros sistemáticos nas medidas elipsométricas devido à birefringência óptica das janelas [13] .

É fato conhecido que a birefringência altera o estado de polarização da luz . Tal birefringência, gerada pelo stress interno no processo de fabricação das janelas, tende a se acentuar quando se aplica pressão sobre elas. É o que acontece quando se faz vácuo na câmara de evaporação.

Um estudo detalhado para a correção dessa birefringência óptica inclui a utilização das matrizes de Mueller e a aproximação das lâminas de onda de pequeno retardamento (SRWP) [14]. Entretanto, pode-se diminuir, ou mesmo eliminar, esse problema, submetendo-se o vidro a um processo físico de recozimento.

Utilizando-se um forno com gradiente de temperatura controlado, recozeu-se as janelas durante 3 horas até uma temperatura de 250° C. O resfriamento deu-se em 5 horas com a temperatura caindo lentamente até atingir a temperatura ambiente.

Os resultados podem ser observados nas tabelas 2.1 e 2.2. Tais tabelas mostram os valores dos ângulos elipsométricos Ψ e Δ e as constantes óticas n e k para filmes estáveis de Au e Al, para séries de medidas sob diversas condições de pressão. Foram obtidas três séries de medidas a intervalos de tempo diferentes. Cada série abriga um conjunto de valores de Ψ , Δ , n e k para cada uma das pressões da tabela.

Pressão (torr)	γ_1	γ_2	γ_3	Δ_1	Δ_2	Δ_3	n_1	n_2	n_3	k_1	k_2	k_3
760	42.79			99.58			.25			2.89		
3×10^{-2}	42.86	42.86		100.55	100.54		.25	.25		2.94	2.94	
1×10^{-4}	42.87	42.86	42.86	100.65	100.55	100.53	.25	.25	.25	2.95	2.94	2.94
1.1×10^{-5}	42.87	42.85	42.86	100.52	100.54	100.53	.25	.25	.25	2.94	2.94	2.94

TABELA 2.1 Constantes óticas para o
filme de Au

Pressão (torr)	γ_1	γ_2	γ_3	Δ_1	Δ_2	Δ_3	n_1	n_2	n_3	k_1	k_2	k_3
760	41.49		41.42	137.50		137.47	1.19		1.21	6.37		6.36
3×10^{-2}	41.11	41.11	41.10	136.92	136.80	136.83	1.27	1.27	1.27	6.22	6.22	6.21
1×10^{-4}	41.11	41.07	41.10	136.84	136.87	136.78	1.27	1.26	1.27	6.22	6.22	6.21
1.1×10^{-5}	41.10		41.11	136.81		136.80	1.28		1.27	6.23		6.22

TABELA 2.2 constantes óticas para o
filme de Al

As variáveis mostradas são, na verdade, médias estatísticas fazendo-se um número de dez medidas consecutivas sob uma mesma condição de pressão. O desvio padrão máximo calculado para cada média é de $\sigma_{\max} = 0.01$.

Em ambos os filmes observa-se uma variação dos valores de ψ e Δ para a situação em que a câmara se encontra sob vácuo. Nota-se ainda que os valores de ψ e Δ permanecem os mesmos para as três décadas de pressão observadas. O mesmo ocorre para as constantes ópticas n e k .

A tabela 2.3 mostra as variações médias em ψ e Δ , com relação à pressão ambiente, levando-se em conta o fato que para a faixa de pressões 10^{-3} - 10^{-5} tor, os valores dos ângulos elípticos não se alteram.

	filme Au	filme Al
$\delta\psi = \psi_{AMB} - \psi_{VAC} = 0.07$	0.36	
$\delta\Delta = \Delta_{AMB} - \Delta_{VAC} = 0.96$	0.66	

TABELA 2.3

Tais resultados atestam a influência da birefringência óptica na determinação das constantes de cada filme. Uma correção nos valores das variáveis elipsométricas Ψ e Δ se faz necessária para se obter valores de n e k livres desse erro sistemático.

- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O método de preparação das amostras é parte importante do trabalho de evaporação. Alumínio, ouro, titânio e níquel foram evaporados em substratos de vidro. Estes foram anteriormente submetidos a tratamento desengraxante com tricloro etileno, etanol e acetona, em ultrassom, para eliminação de gorduras superficiais [15] .

As lâminas de vidro foram ainda bombardeadas com íons de Argônio, para se eliminar as impurezas restantes do tratamento químico, obtendo-se uma melhor adesão dos filmes ao substrato. Para os estudos de cinética de oxidação, degasou-se o filamento e o metal a ser depositado por um período de 20 a 30 minutos, colocando-se um shutter em frente ao filamento.

Os metais usados para a evaporação são de pureza variável. Sendo que Al (99.99%) e Au (99.99%) também foram utilizados.

Os filmes obtidos têm espessura variando entre 800 e 2000 Å e foram depositados sob diversas condições de temper-

ratura, pressão e taxa de evaporação. A estimativa da espessura foi baseada no cálculo desenvolvido por L. Holland [16], considerando-se uma fonte de evaporação puntual.

Para a etapa de trabalho realizada a temperaturas superiores a 200°C , notou-se o frequente desalinhamento óptico das amostras durante o processo de medida. Isto dificultou a obtenção de resultados naquela região. A principal causa desse problema é atribuída à perda da tensão das molas responsáveis pelo alinhamento.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

A verificação do desempenho da evaporadora foi realizada depositando-se filmes de diversos metais e analisando-se os resultados obtidos para as respectivas constantes ópticas. Uma segunda etapa consistiu em acompanhar a cinética de oxidação dos filmes formados.

- RESULTADOS PARA OS FILMES EVAPORADOS

A tabela 3.1 mostra valores das constantes ópticas medidas para filmes de Al depositados em nosso sistema e valores obtidos da literatura. Os valores deste trabalho, aqui apresentados, são casos típicos dos resultados oriundos de aproximadamente 150 deposições realizadas sob diversas condições de temperatura, pressão e taxa de evaporação.

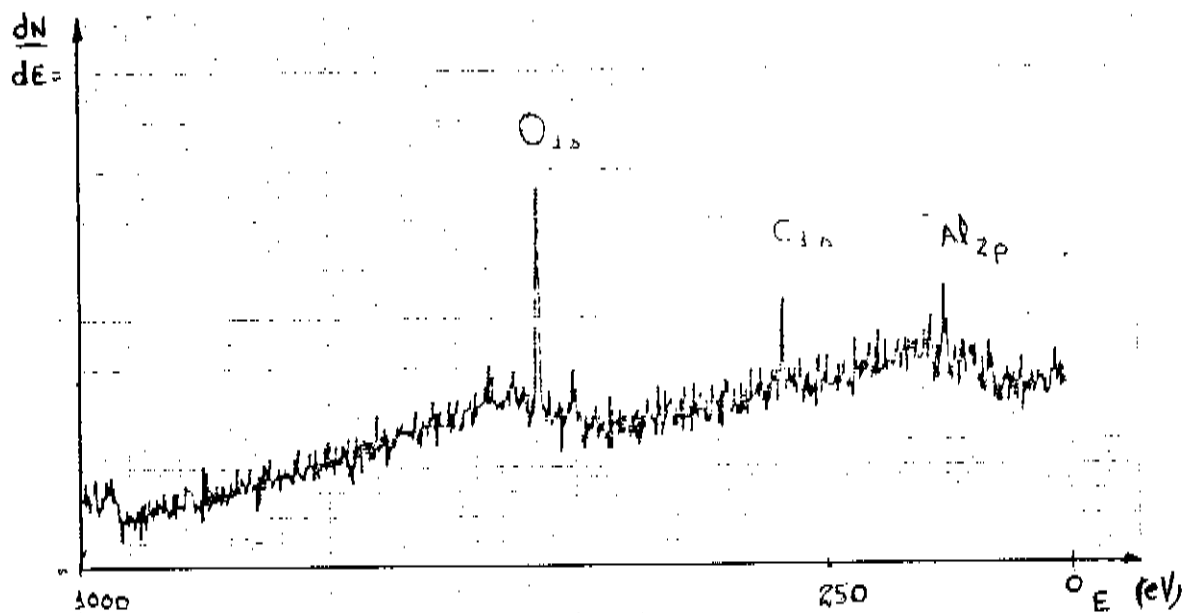
Da tabela observar-se a grande variação entre os valores calculados para n e k . Esta variação tem sido atribuída à porosidade e à oxidação volumétrica e superficial [17, 18, 19, 20] não controlada dos filmes, durante o processo de deposição.

	Temp. (C)	Pressão (torr)	constantes óticas		observações
			n	k	
Este trabalho	23 - 25	10^{-5}	1.99	5.59	Al baixa pureza
Este trabalho	23 - 25	10^{-5}	1.68	6.85	Al (99.99%) - T evp (30 seg.)
Este trabalho	40 - 50	10^{-5}	1.42	6.59	Al (99.99%) - T evp (30 seg.)
Este trabalho	40 - 50	10^{-5}	1.07	5.14	Al (99.99%) - T evp (2 min.)
Este trabalho	200	10^{-5}	1.18	5.65	Al (99.99%)
Este trabalho	23 - 25	10^{-6}	1.19	6.63	Al (99.99%)
Este trabalho	23 - 25	2×10^{-6}	1.03	5.56	Al baixa pureza
Waggonis [18]	---	---	1.22	6.92	Al evaporada
Wyce [18]	---	10^{-5}	1.70	6.60	Subst. de sílica ótic. polido
Wyce [18]	---	5×10^{-9}	1.63	7.54	Subst. de sílica ótic. polido
Wyce [18]	---	---	1.64	6.46	Al policristalino (bulk), mec. pol.
Allen [32]	---	5×10^{-9}	1.57	7.91	bulk
modelo de Drude	---	---	1.55	7.60	2.5 elétrons livres
			1.73	7.90	2.8 elétrons livres
			1.89	8.26	3.0 elétrons livres

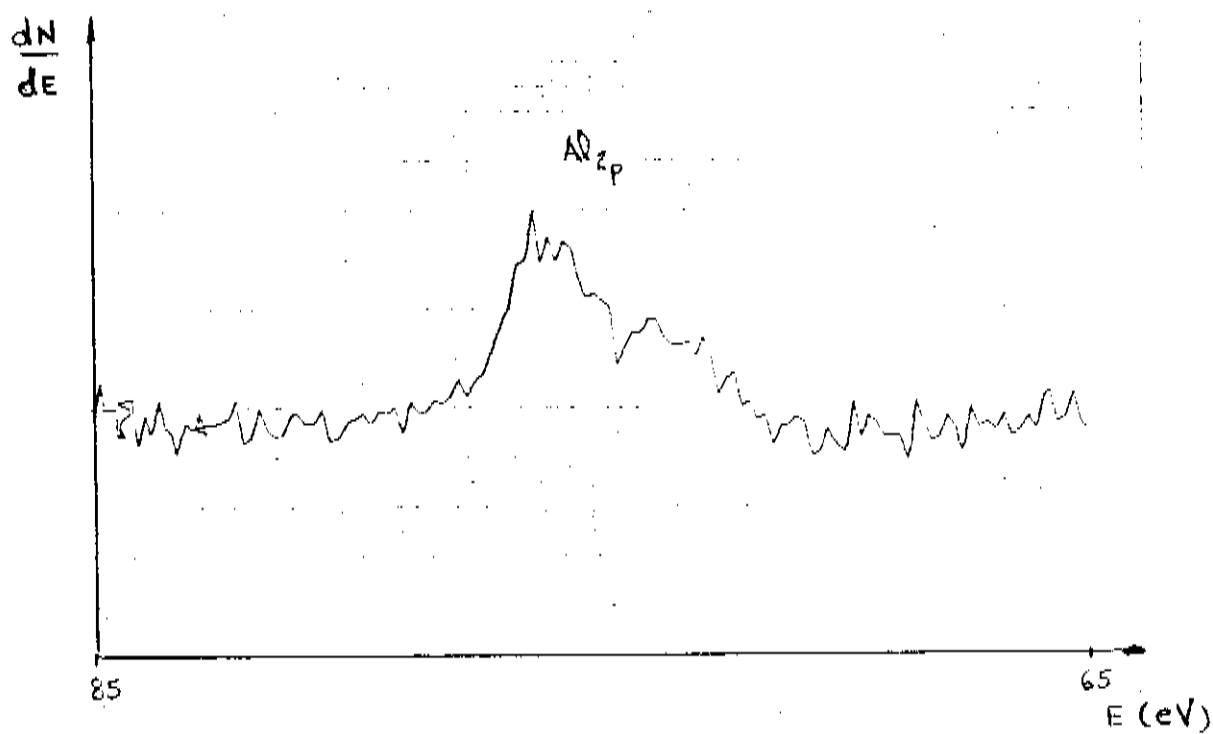
Tabela 3.1 - medidas em alto vácuo
das constantes óticas do Al
($\lambda = 6328 \text{ Å}$)

Em geral, alumínio depositado na faixa de 10^{-5} torr apresenta valores de n e k menores do que os obtidos em ultra-alto vácuo [17, 19] .

Outros fatores que influenciam na obtenção de bons filmes são: o grau de pureza do material evaporado, a limpeza da câmara e a taxa de deposição. Observou-se que para altas taxas de deposição os valores de n e k são bem maiores (ver tabela 3.1). Deve-se ainda levar em conta, a possibilidade de contaminação devida ao óxido de tungstênio e aos compostos intermetálicos de tungstênio-alumínio, originários do filamento. Porém, medidas realizadas em algumas amostras, por espectroscopia de elétrons AUGER, no laboratório de Física de Superfícies do IFGW, revelaram apenas a presença de picos de alumínio, óxido de alumínio, oxigênio e carbono. A figura 3.1 mostra uma varredura entre 0 e 1000 eV para um filme de Al oxidado em alto-vácuo, onde se pode notar a presença do oxigênio, do carbono e do alumínio. A figura 3.2 mostra a varredura entre 85 e 65 eV para o mesmo filme. O alargamento do pico é atribuído à presença do óxido. Varreduras realizadas com raios-X em algumas amostras, no laboratório de Cristalografia do IFGW, também revelaram uma forte tendência dos filmes para crescer na direção (111).



- fig. 3.1 -



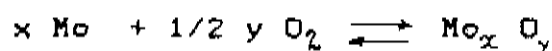
- fig. 3.2 -

- CINÉTICA DE OXIDAÇÃO DOS FILMES DEPOSITADOS

- TEORIA

O estudo da oxidação de metais e seus filmes é matéria de grande complexidade e objeto de trabalhos recentes tanto na área experimental como teórica [21].

A equação geral que rege o processo de oxidação é dada como:



O desencadeamento da reação está ligado à variação da energia livre associada com a formação do óxido a partir dos reagentes. A formação do óxido depende ainda da pressão do oxigênio ser maior que a pressão de dissociação p do óxido em equilíbrio com o metal (onde $p = \exp(\Delta G/RT)$ e ΔG é a energia livre de formação do óxido por mol de oxigênio consumido). A cinética química da reação é determinada, entretanto, por reações de fase na interface (phase boundary reactions) e por processos de difusão.

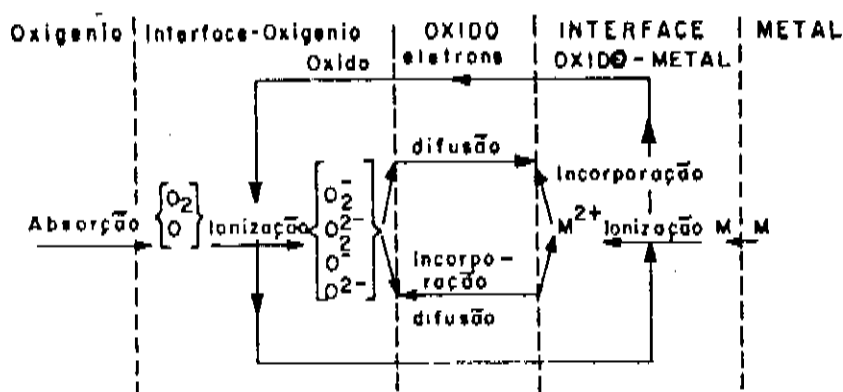
O primeiro estágio no processo de oxidação envolve a adsorção de oxigênio na superfície metálica. Isto se dá através de uma reação de quimisorção que envolve o rearranjo dos elétrons de valência do metal e do gás, para formação de uma ligação química.

Nesta etapa, geralmente ocorre a dissociação do oxigênio [22] . Este também pode ser incorporado ao metal por um processo denominado troca de lugar, onde átomos de oxigênio tomam o lugar de alguns átomos do metal na superfície deste último.

De forma geral, uma camada quimisorvida pode ser descrita em termos de um modelo clássico no qual os átomos de oxigênio dissociados estão localizados nos mínimos de potencial da superfície metálica, com pouco deslocamento dos íons metálicos. Ou então pode ser descrita em termos de um modelo de reconstrução ou rearranjo, no qual a camada superficial consiste de íons do oxigênio e do metal (por exemplo, pode-se até mesmo ter a camada do metal acima da camada do oxigênio) .

O passo seguinte envolve um processo de nucleação, onde as camadas adsorvidas estruturam-se a partir das ilhas e pequenos núcleos (domains) do óxido já formados.

A formação de um filme contínuo de óxido introduz grande complexidade no processo de oxidação, uma vez que o filme formado atua como uma barreira entre os reagentes. A continuação do processo depende grandemente da difusão de cátions e/ou ânions e elétrons através da barreira. A taxa determinante da evolução da reação pode depender do transporte de massa ou carga através da barreira, ou de uma das interfaces, ou de um processo associado com a quimisorção do oxigênio (figura 3.3) .



- fig. 3.3 -

(Esquema das etapas de um processo de oxidação)

A força que impulsiona tal reação advém do forte campo elétrico originado pelo filme fino de óxido ou então do gradiente do potencial químico que aparece para filmes mais grossos.

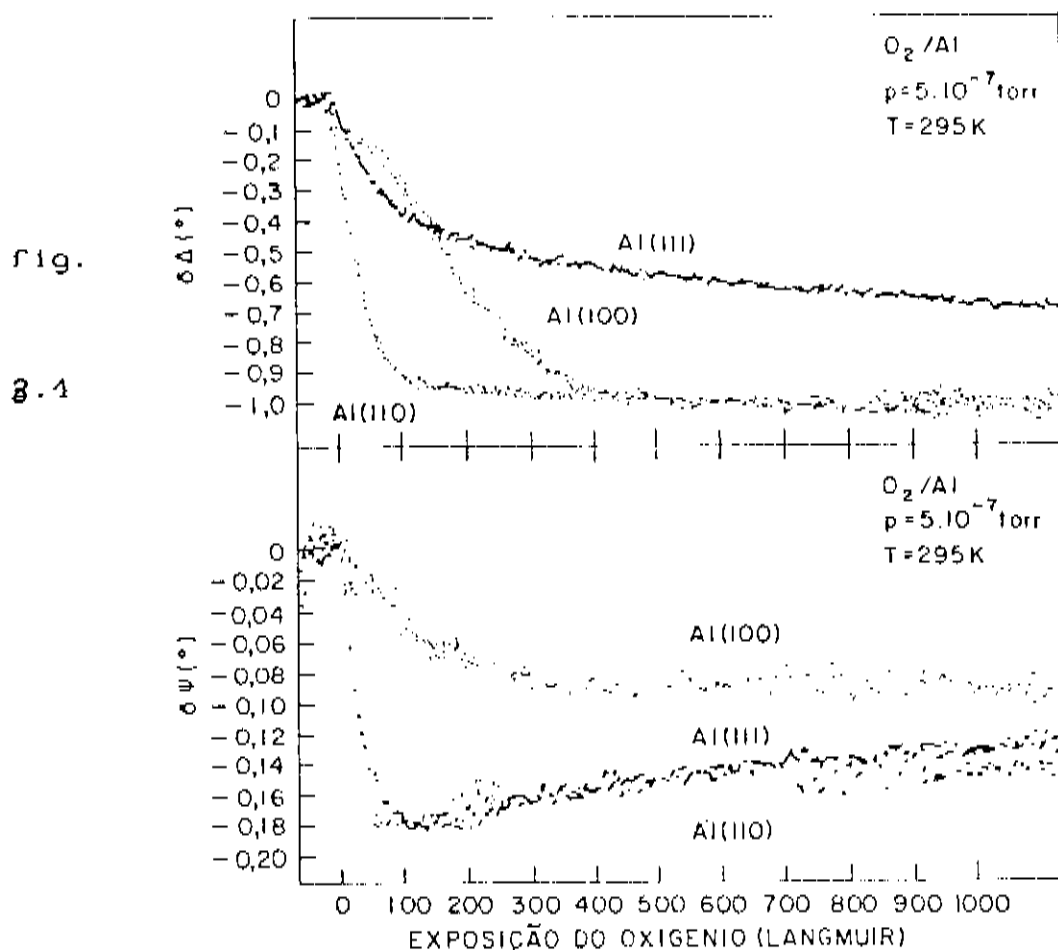
O aparecimento das diversas leis (linear, logarítmica, parabólica etc) que caracterizam a taxa de crescimento do óxido tem por origem esses processos de difusão. Sabe-se que um mesmo processo de oxidação pode ser caracterizado por uma ou mais dessas leis, de acordo com sua evolução.

De forma geral, a oxidação depende de muitos fatores. Entre eles, destaca-se a qualidade da superfície metálica (o que depende do ambiente gasoso e da pureza do metal) . Os mecanismos da reação são função da temperatura, da pressão do oxigênio, da estrutura cristalina e das propriedades físicas do óxido no metal.

- RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A elipsometria fotométrica automática destaca-se ^{no} estudo da cinética de oxidação de superfícies.

Os dados elipsométricos são frequentemente comparados com medidas obtidas por espectroscopia Auger, XPS, LEED e o método de Kelvin [23, 24, 25, 26, 27], a fim de que se possa obter informações rigorosas a respeito da natureza morfológica, estrutural e dinâmica das mudanças que ocorrem na superfície.



A figura 3.4 mostra os resultados obtidos [23] durante os primeiros estágios da interação do oxigênio com as fa-

cos do índice (100) , (110) e (111) de um cristal de alumínio puro. A interação pode ser dividida em duas regiões: uma inicial, caracterizada pelo rápido decréscimo em Ψ e Δ , e um segundo estágio, no qual a direção de Ψ é revertida. Tais curvas também são encontradas para a interação do oxigênio com cristais de Ni [21] , Ti [28] , e de outros metais [25, 29] .

Segundo a aproximação clássica de DRUDE-TRONSTADT [30] para um filme fino não-absorvente ($k = 0$) em uma superfície metálica, as variações em Ψ e Δ são funções lineares de d ($d \ll \lambda$) , segundo as equações

$$\Delta - \Delta' = \delta\Delta = - A d / \psi \quad (3.1)$$

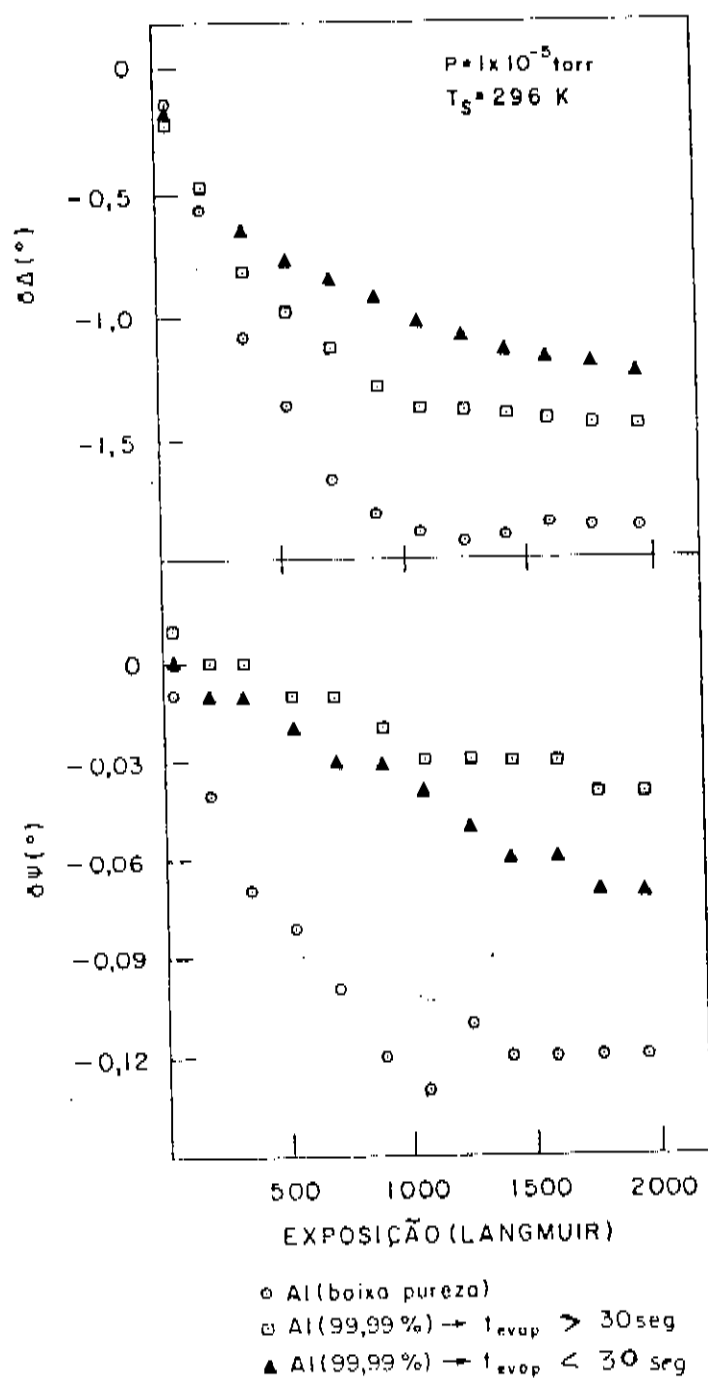
$$\psi - \psi' = \delta\psi = B d \quad (3.2)$$

onde A e B são funções do ângulo de incidência, das constantes óticas do filme e substrato e do comprimento de onda, λ , utilizado . d representa a espessura do filme, e ψ' e Δ' são os valores dos ângulos elipsométricos para a superfície sem filme.

Nota-se, nas equações acima, que Ψ deve aumentar enquanto Δ deve diminuir à medida que o filme cresce.

Contudo não é o que se observa dos resultados da figura 3.4 . Embora a teoria aponte uma redução em Δ , ela não consegue explicar o comportamento anômalo de Ψ , na fase inicial.

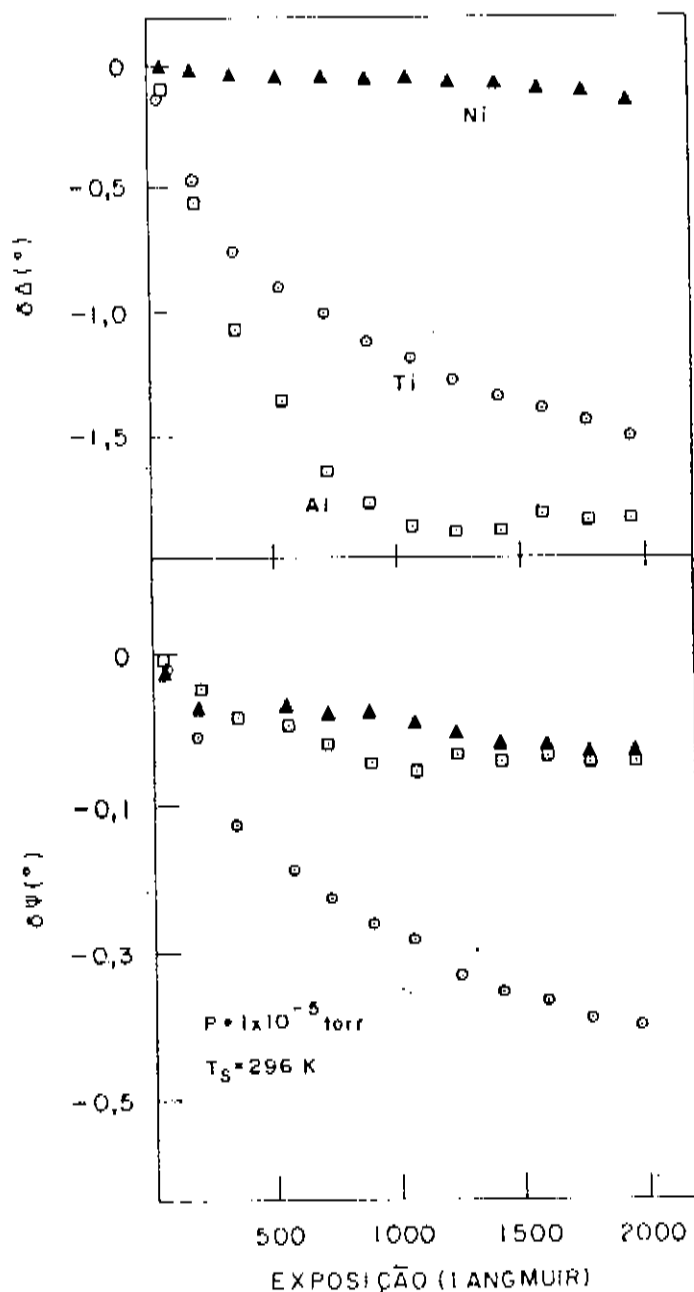
Estudos recentes [23, 26, 27] com AUGER, LEED e o método de Kelvin revelam que esse estágio inicial é caracterizado por um processo de quémisorção/incorporação. A nucleação e a formação de um filme contínuo de óxido ocorrem somente para exposições mais prolongadas de O . O fim do estágio inicial e o começo da oxidação é caracterizado pela subida em Ψ .



- fig. 3.5 -

Nossos resultados, obtidos para o intervalo de pressão de 10^{-6} - 10^{-5} torr, revelam a mesma variação negativa pa-

ra as constantes elipsométricas que o mostrado na figura 3.4 . A figura 3.5 mostra as variações de ψ e Δ com a exposição do filme à atmosfera da câmara, para diferentes condições do alumínio evaporado. A figura 3.6 mostra essa mesma variação para filmes de alumínio, níquel e titânio.



- Fig 3.6 -

	pressão	temperatura	$\delta \Delta$	$\delta \Psi$
	(torr)	(Kelvin)		
Al (111) [231]	$5 \cdot 10^{-7}$	295	-0.65	-0.13
Al (100) [231]	$5 \cdot 10^{-7}$	295	-1.00	-0.09
Al (110) [231]	$5 \cdot 10^{-7}$	295	-1.00	-0.15
Al baixa pureza	$1 \cdot 10^{-5}$	296 - 298	-1.86	0.12
Al (99.99%)	$1 \cdot 10^{-5}$	296 - 298	-1.34	-0.02
evp. < 30 segl				
Al (99.99%)	$1 \cdot 10^{-5}$	296 - 298	-1.00	-0.04
evp. > 2 min. l				

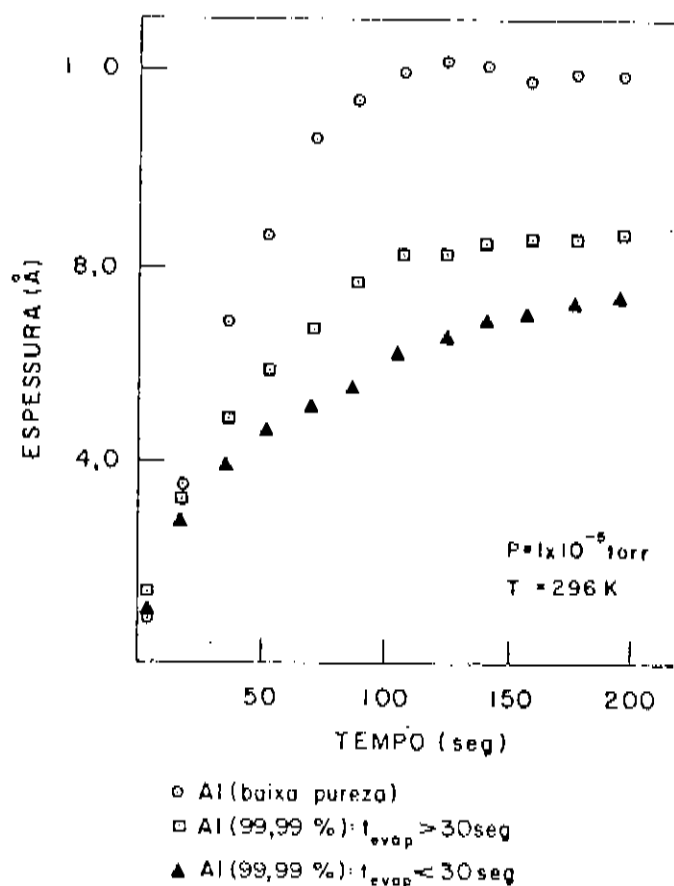
TABELA 3.2 - valores de $\delta \Psi$ e $\delta \Delta$ após 1000 LANGMUIR de exposição ao oxigênio [231] e à atmosfera residual da câmara .

A tabela 3.2 compara as variações de $\delta \Psi$ e $\delta \Delta$ e para os três índices de um cristal de Al puro e para os filmes depositados. Deve se levar em consideração as diferentes condições em que se deu a exposição. Geralmente, valores maiores de $\delta \Delta$ são obtidos quando se trabalha a pressões também maiores.

Nossos resultados não mostram a subida de Ψ , para nenhum caso. Segundo Grimblot e Eldridge [20] , para faixas de pressão maiores, o estágio de oxidação ocorre mais rapidamente, mascarando o estágio inicial. Por outro lado, a variação pretendida em Ψ , para o intervalo de tempo medido, pode estar dentro do erro estatístico (no máximo 0.02 para os ângulos Δ e Ψ) .

- ESTIMATIVA DA ESPESSURA DOS FILMES DE ÓXIDO

Uma estimativa da taxa de crescimento dos filmes de óxido pôde ser obtida utilizando-se o programa desenvolvido por F. L. McCrackin [31]. Trata-se de um programa escrito em Fortran para análise de medidas elipsométricas, que utiliza as equações (1.9), (1.10), (1.17) e (1.18), apresentadas no capítulo I.



- fig. 3.7 -

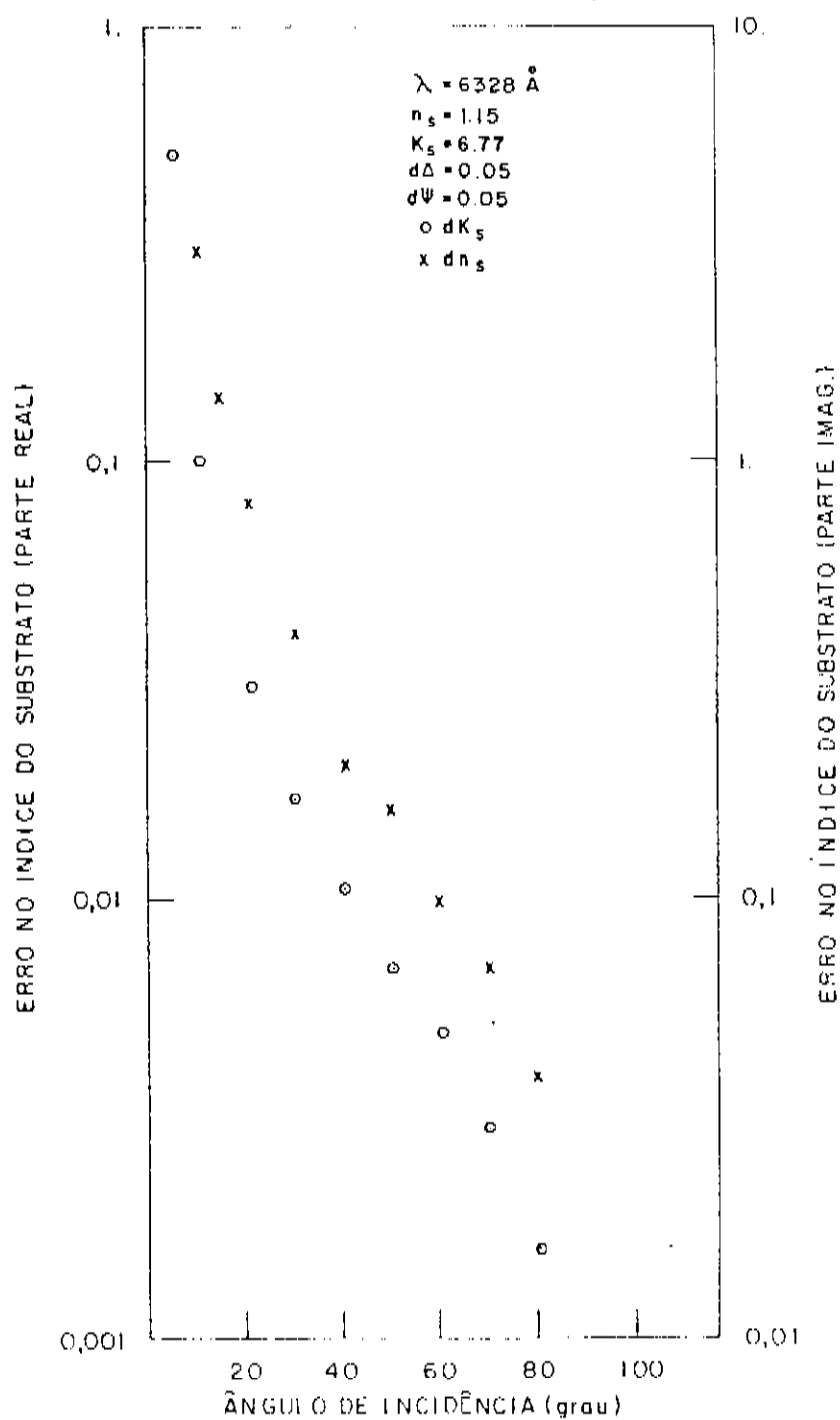
A espessura é calculada assumindo-se que uma camada fina e homogênea de Al_2O_3 ($n=1.635$ [32] e $k=0$) é formada em cima do substrato (sistema de três fases). As constantes ópticas do substrato são calculadas a partir da primeira medida elipsométrica, obtida imediatamente após cada evaporação, e usadas como base para a determinação posterior das espessuras do filme. A estimativa é compatível com resultados já publicados [23, 32]. A figura 3.7 mostra a taxa de crescimento para os filmes da figura 3.5.

O cálculo dessas espessuras assume a existência de um filme contínuo e homogêneo de óxido sobre o substrato. Na verdade, os filmes são constituídos por uma mistura de óxido, vapor d'água adsorvido e compostos de carbono. Isto tem reflexos no valor de n do filme, uma vez que o valor 1.635 assumido pode ser um pouco diferente.

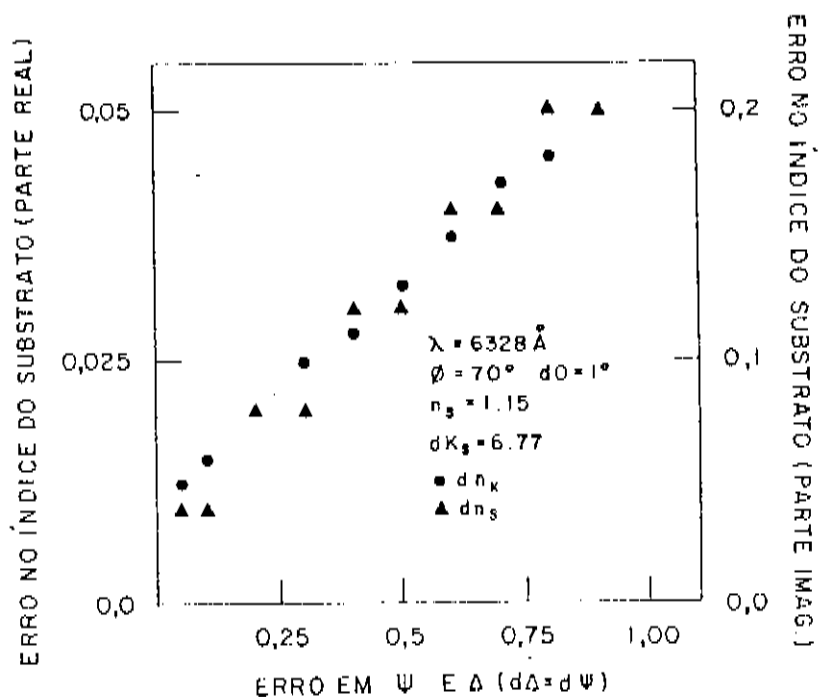
- ANÁLISE DE ERROS

As figuras 3.8 ,3.9 e a tabela 3.3 mostram uma estimativa do erros para as constantes ópticas, obtidas por um programa FORTRAN de análise de erros elipsométricos [33] . O programa determina a incerteza no cálculo do índice de refração (parte real e imaginária) para um substrato sem filme, ou a incerteza na determinação simultânea da espessura e do índice de refração de um filme não-absorvente. A figura 3.8 mostra uma estimativa da variação das constantes ópticas do substrato, n_s e k_s , em função do ângulo de incidência. Assume-se que as variáveis ψ e Δ tenham igual desvio de 0.05. Para um ângulo de incidência de 70° , tem-se que a variação em n_s e k_s é menor que 0.01 e 0.1, respectivamente. Na figura 3.9, plota-se o erro em n_s e k_s como função do erro em ψ e Δ , que são tomados iguais. Considere-se, neste caso, uma variação máxima de 1° no valor do ângulo de incidência.

A tabela 3.3 mostra o erro (%) obtido no cálculo do índice de refração de um filme não absorvente e do sua espessura, para diferentes espessuras do filme. Os valores calculados para filmes de espessura $< 100 \text{ \AA}$ mostram a impossibilidade de se determinar simultaneamente n e d . Daí, a justificativa de se usar um mesmo índice de refração para a estimativa de crescimento desses filmes (figura 3.7) [32] . Observa-se, entretanto, que ao se diminuir a incerteza no ângulo de incidência e nas variáveis ψ e Δ (aumento da precisão do elipsômetro) , os erros calculados se reduzem consideravelmente.



- fig. 3.8 -



- fig. 3.9 -

Os cálculos acima são de grande importância na determinação dos parâmetros que contribuem para a imprecisão das medidas elipsométricas, ao mesmo tempo em que estabelecem condições ótimas de operação do instrumento.

ESTIMATIVA DE ERRO PARA AS MEDIDAS EM n E d

$$\lambda = 6328 \text{ \AA} \quad \phi = 70^\circ \quad n_F = 1,637$$

$$n_S = 1,15 \quad \mu_S = 6,77$$

$d \text{ (\AA)}$	$\delta\phi$	$\delta\lambda$	$\delta\psi$	δd	δn_F
10	0,5	0,05	0,05	781 ?	10,86 ?
100	0,5	0,05	0,05	64 ?	0,90 ?
1000	0,5	0,05	0,05	3	0,05
.....					
10	1,0	0,05	0,05	1185 ?	16,53 ?
100	1,0	0,05	0,05	94 ?	1,37 ?
1000	1,0	0,05	0,05	5	0,05
.....					
10	0,01	0,002	0,002	16	0,22
100	0,01	0,002	0,002	1,37	0,02
1000	0,01	0,002	0,002	0,06	0,001
.....					
10	0,01	0,005	0,005	30	0,46
100	0,01	0,005	0,005	2,67	0,035
1000	0,01	0,005	0,005	0,09	0,00
.....					

TABELA 2.3

CONCLUSÃO

O trabalho atendeu o objetivo inicial que era o de se construir um aparato de evaporação e análise para o estudo de filmes *in situ*.

Idéias e dificuldades surgiram no decorrer de toda a montagem. Verificou-se que as janelas ópticas provocam um erro sistemático bastante grande. Pode-se trocá-las por janelas de Pyrex que, segundo a literatura [14], introduzem erros menores.

Para o estudo mais rigoroso da cinética de oxidação são necessárias várias modificações. É necessário montar um sistema de ultra alto-vácuo e acoplá-lo à câmara de deposição através de traps e baffles. Ao invés de uma fonte de evaporação por filamento pode-se substituir o sistema por um *electron beam*. Isto fornece taxas bem mais altas de deposição e evita a contaminação do filme por compostos do filamento de tungstênio.

Medidas precisas durante o estágio inicial de oxidação requerem um processo de tomada de dados mais rápido (neste trabalho, podia-se realizar uma medida a cada 1.7 segundos) e maior estabilidade do sistema. A precisão deve ser melhorada para se poder obter as variações em Ψ durante esse estágio.

A construção de um sistema de aquecimento que evite o desalinhamento ótico das amostras, propiciará o estudo de oxidação em diversos intervalos de temperatura. Ainda pode ser acrescentado dispositivo para medir taxa de evaporação e shutters

mais apropriados.

Em conclusão, os filmes depositados e as medidas obtidas revelam a potencialidade do aparato construído na análise dinâmica de superfícies.

REFERÊNCIAS

- [1] R.M.A.Azzam and N.M.Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland, Amsterdam, 1977) , cap. 3
- [2] D.E.Aspnes, J. Vac. Sci. Technol. **18** (1981) 289
- [3] Referência 1, cap. 4
- [4] M.Born and E.Wolf, *Optics* (Pergamon Press, London, 1970) cap. 1 e 3
- [5] R.W.Ditchburn, J. Opt. Soc. Am. **45** (1955) 743
- [6] F.L.McCrackin et al., Journal of Res. Nat. Bur. of Stand. **67A** (1963) 363
- [7] A.J.Damião, *Tese de Mestrado*, 1982, UNICAMP (JFGW)
- [8] L.Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films* (Chapman and Hall Ltd., London, 1966)
- [9] Referência 8, cap. 4
- [10] D.E.Aspnes, J. Opt. Soc. Am. **64** (1974) 812

- [11] W.Budde, Appl. Opt. 1 (1962) 201
- [12] D.E.Aspnes and A.A.Studna, Appl. Opt. 14 (1975) 220
- [13] R.M.A.Azzam and N.M.Dashara, J. Opt. Soc. Am. 61
(1971) 600
- [14] A.Straaljer, L.J.Hanekamp and G.A.Bootsma, Surface
Sci. 96 (1980) 217
- [15] Referência 8, cap. 3
- [16] Referência 8, cap. 5
- [17] R.W.Fane and W.E.J.Neal, J. Opt. Soc. Am. 60 (1979)
790
- [18] A.C.Nyce and L.P.Ekolnic, J. Opt. Soc. Am. 65
(1975) 792
- [19] J.H.Halford, F.K.Chin and J.E.Norman, J. Opt. Soc.
Am. 63 (1973) 786
- [20] J.Grimblot and J.M.Eldridge, J. Electrochem. Soc. ;
Solid State Sci. and Technol. 129 (1982) 2366

- [21] K.R.Lawless, Rep. Progr. Phys. 37 (1974) 231
- [22] J.Oudar, Physics and Chemistry of Surfaces, (Blackie & Son Ltd., London, 1975) , cap. 3
- [23] B.E.Hayden et al., Surface Sci 109 (1981) 207
- [24] P.K. de Bokx, Appl. Surface Sci. 5 (1980) 321
- [25] T.M.Christenson and J.M.Blakely, J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 1607
- [26] P.Hofmann et al., Surface Sci 80 (1979) 344
- [27] A.M.Bradshaw et al., Surface Sci. 68 (1977) 269
- [28] T.Smith, Surface Sci. 38 (1973) 292
- [29] B.E.Hayden et al., Surface Sci. 111 (1981) 26
- [30] A.Vasilek, Optics of Thin Films (North-Holland Amsterdam, 1960)
- [31] F.L.McCrackin, A fortan program for analysis of Ellipsometric Measurements, Natl. Bur. Std. (U.S.) Tech.Note № 479 (U.S.GPO, Washington, DC, 1969)

- [32] T.H.Allon, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 112
- [33] D.C.Horowitz, Analytic Analysis of Ellipsometric Errors, Natl. Bur. Std., Spec. Publ. 400-78 (U.S. GPO, Washington, DC, 1986)