

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JÉSSICA ALEXANDRE

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS METÁLICOS

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

JÉSSICA ALEXANDRE

DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS METÁLICOS

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Jonder Morais
Orientador

Porto Alegre, 2012

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Jonder Moraes, pelo esforço, dedicação, compreensão e ajuda ao longo dessa jornada fazendo como que esse trabalho deixasse de ser só uma idéia.

Ao Professor Marcelo Barbalho Pereira e ao seu aluno Bruno Barreto do Laboratório de Laser & Óptica – IF/UFRGS, pela paciência e pela ajuda no auxílio das medidas de Perfilometria.

À Professora Maria do Carmo M. Alves, por sua ajuda e ensinamentos.

Aos alunos e colegas do Laboratório de Espectroscopia de Elétrons – IF/UFRGS, Adriana, Alex, Arthur, Jocenir, Lucas, Marcus e Talita, pela ajuda, carinho e amizade.

Ao Professor Fabiano Bernardi, pelas trocas de idéias.

Aos funcionários do Centro de Microscopia (CME) da UFRGS, pelo auxílio nas medidas de MEV.

Ao Sr. Otelo por realizar as medidas de DRX.

Ao Sr. Paulo Kovalick por fazer os porta-amostra.

Ao Instituto de Química e seus Professores por seus ensinamentos.

A todos os meus amigos, que me deram apoio nos momentos felizes, e também nos tristes.

À minha família, pelo incentivo, compreensão e apoio.

Ao Ederson, por me escutar, pela paciência carinho e amor.

À minha irmã Bibiana, pelo carinho e pelos momentos de descontração, quando necessário.

Aos meus pais, pelo amor, respeito, compreensão, paciência e apoio, pois sem eles, não estaria aqui.

*“A mente que se abre a uma nova idéia jamais
voltará ao seu tamanho original.”*

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho de conclusão de curso tem o objetivo de estudar o crescimento de filmes metálicos ultrafinos. Foram depositados filmes de prata (Ag) e cobre (Cu) sobre substratos de silício e vidro pelo método de deposição por Pulverização Catódica (*Sputtering*). As propriedades ópticas, estruturais e morfológicas dos filmes foram investigadas através das técnicas de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As espessuras dos filmes foram determinadas pela técnica de Perfilometria. Como resultado, foi possível determinar as taxas de crescimento dos filmes em função dos parâmetros de deposição, e estabelecer um procedimento para a obtenção da espessura de um filme a partir da sua Transmitância.

Palavras-chaves: Filmes finos, Pulverização Catódica, *Sputtering*, UV-Vis, Perfilometria.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Nucleação, crescimento e coalescência de um filme de Ag depositado em um substrato de NaCl. (OHRING, M., 1992).....	12
Figura 2: Posição do alvo e do substrato em um sistema de deposição por pulverização catódica.	14
Figura 3: Esquema simplificado do processo de deposição por pulverização catódica.	15
Figura 4: Representação esquemática da técnica de Perfilometria utilizada neste trabalho. ...	16
Figura 5: Exemplo de uma medida de Perfilometria.	17
Figura 6: O espectro eletromagnético.....	18
Figura 7: Desenho esquemático de um equipamento de absorção UV-Vis.	18
Figura 8: Feixe de luz atravessando um meio absorvente de espessura l	19
Figura 9: Desenho do porta-amostras (vista frontal).	21
Figura 10: Imagem do equipamento Ion Sputter JFC-1100 (JEOL).	23
Figura 11: Esquema da montagem do porta-amostras visando a preparação do degrau usado para a medida de Perfilometria (vista frontal).	24
Figura 12: Ajuste linear para as medidas de espessuras dos filmes de Ag: a) 1,2kV - 5mA; b) 1,4kV - 5mA; c) 1,4kV - 3mA.	27
Figura 13: Ajuste linear para as medidas de espessura dos filmes de Cu: d) 1,2kV - 16mA; e) 1,2kV - 13mA; f) 1,4kV - 13mA.	27
Figura 14: Imagens de MEV dos filmes de Ag: a,b) deposição em silício c,d) deposição em vidro.....	29
Figura 15: Imagens de MEV dos filmes de Cu: e,f) deposição em silício; g,h) deposição em vidro.....	29
Figura 16: Difratoograma do filme de Ag preparado nas condições de: 1,2kV, 5mA e 45min.	30
Figura 17: Difratoograma do filme de Cu preparado nas condições de: 1,4kV, 13mA e 45min.	31
Figura 19: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Cu depositados em vidro.	32
Figura 20: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Ag depositados em silício.	33

Figura 21: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Cu depositados em silício.	33
Figura 22: Ajuste exponencial para as medidas de Transmitância dos filmes de Ag depositados em vidro (400nm, 600nm, 800nm) e silício (1200nm).....	34
Figura 23: Ajuste exponencial para as medidas de Transmitância dos filmes de Cu depositados em vidro (400nm, 600nm, 800nm) e silício (1200nm).....	35
Figura 24: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Ag e Cu depositados em vidro.....	36
Figura 25: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Ag e Cu depositados em silício.	36

LISTA DE SIGLAS

λ : Comprimento de onda

θ : Ângulo de incidência do feixe de Raio-X

μ : Coeficiente de absorção do material

(hkl) : Índices de Miller

A: Absorbância

Ag: Prata

Ar: Argônio

c: Concentração da amostra

Cu: Cobre

d: Distância entre dois planos atômicos

DRX: Difração de Raio-X

I: Intensidade da radiação eletromagnética absorvida

I_0 : Intensidade de radiação eletromagnética incidente

k: Coeficiente de absorção

kV: quilovolt

l: Espessura da amostra

mA: miliampère

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

mg: miligramas

min: minutos

NaCl: Cloreto de sódio

n: Número inteiro

nm: nanômetros

R^2 : correlação da reta obtida

T: Transmitância

UV-Vis: Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-visível

v/v: Diluição em proporção de volume em volume

x: Coeficiente de absorção

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS.....	10
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3. TECNOLOGIA DOS FILMES FINOS.....	11
4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	14
4.1. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (<i>SPUTTERING</i>).....	14
4.2. PERFILOMETRIA.....	15
4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	20
5. METODOLOGIA	21
5.1. ETAPAS INICIAIS DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	21
5.2. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	22
5.3. DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS	22
5.4. CARACTERIZAÇÃO	23
5.4.1. PERFILOMETRIA.....	23
5.4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV- Vis-NIR).....	24
5.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	24
5.4.4. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	25
6. RESULTADOS.....	26
6.1. PERFILOMETRIA.....	26
6.2. MEV	28
6.3. XRD.....	30
6.4. UV-Vis.....	31
6.4.1. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE FILMES ATRAVÉS DAS MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA.....	35
7. CONCLUSÕES	38
8. REFERÊNCIAS	39
ANEXOS.....	41
DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX).....	41

1. INTRODUÇÃO

O estudo de películas finas (filmes finos) é de grande relevância científica, e sua presença e utilização em nosso cotidiano muitas vezes passa despercebida. Presente desde as bolhas de sabão, até em aplicações mais sofisticadas, como lentes oftalmológicas, filtros ópticos, espelhos, dispositivos eletrônicos, e muitos outros. Os filmes finos podem ser constituídos de diversos materiais, entre eles, óxidos e metais. Um filme fino é caracterizado por possuir uma espessura na escala submicrométrica, mesmo que eles apresentem uma área superficial com dimensões bem maiores.

A tecnologia de produção de filmes finos metálicos não é recente, contudo várias áreas da ciência a vem estudando cada vez mais, a fim de entender e controlar suas propriedades ópticas, estruturais, eletrônicas, e mecânicas. O controle dessas propriedades está diretamente ligado a aplicação tecnológica destes filmes finos.

Existem muitas técnicas para se obter filmes finos metálicos, tanto por processos químicos quanto físicos. Um dos processos físicos mais utilizados é a deposição por Pulverização Catódica, que tem como características principais a universalidade de materiais que podem ser preparados, e a homogeneidade dos filmes produzidos. Porém, para se obter filmes homogêneos e com espessura desejada se faz necessário um grande trabalho de investigação dos parâmetros de deposição.

Assim, neste contexto, o objetivo desse estudo foi desenvolver uma metodologia para a deposição de filmes finos de prata e cobre com controle das suas espessuras. As propriedades estruturais e óticas dos filmes foram caracterizadas por diferentes técnicas. As metas principais deste trabalho foram a determinação das taxas de deposição dos filmes metálicos, bem como desenvolver uma metodologia de obtenção da espessura dos filmes através de medidas de Transmitância na faixa do ultravioleta, visível e infravermelho próximo.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho de conclusão de curso tem como objetivo produzir e caracterizar filmes finos de prata (Ag) e cobre (Cu), com controle de suas espessuras. A técnica a ser utilizada para deposição dos filmes foi a Pulverização Catódica.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar as condições para deposição (tensão, corrente e tempo) de Ag e Cu no equipamento de *Sputtering*, para se obter filmes finos uniformes;
- Construir porta-amostras adequados para preparação dos filmes finos metálicos;
- Obter gráficos de espessura de filme *versus* tempo de deposição para diferentes condições experimentais;
- Determinar taxas de deposição dos filmes metálicos de Ag e Cu;
- Verificar a possibilidade de se obter as espessuras de filmes finos preparados através de medidas ópticas, como a Transmitância (UV-Vis-NIR).

3. TECNOLOGIA DOS FILMES FINOS

A tecnologia dos filmes finos é ao mesmo tempo uma forma de arte antiga e uma das mais recentes vertentes científicas. A técnica de batimento de folhas de ouro é um exemplo de técnica praticada há mais de quatro mil anos. Os antigos egípcios foram os primeiros a dominar esta técnica. Eles martelavam folhas de ouro até espessuras inferiores a $3\mu\text{m}$ para serem usadas com fins decorativos e de proteção contra a corrosão (OHRING, M. 1992).

A designação *filme fino* é aplicada a filmes que possuam espessura igual ou menor que $1\mu\text{m}$. Eles podem ser produzidos via deposição química a partir da fase vapor, deposição a partir de líquidos, ou de deposição física a partir da fase vapor. A deposição física a partir da fase vapor consiste em arrancar fisicamente o material a ser depositado de uma fonte sólida. Esse processo pode ser realizado de duas formas: por temperatura (evaporação), ou por impacto de íons (chamada de pulverização catódica ou *sputtering*) (SMITH, D.L, 1995). O método de deposição por pulverização catódica é um dos mais empregados, principalmente devido à variedade de materiais que podem ser depositados, e pelo excelente controle da uniformidade e espessura do filme obtido.

A formação inicial dos filmes, isto é, os primeiros Ångstroms depositados se dá através da condensação dos átomos, ou moléculas, sobre o substrato. É um processo de nucleação que se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados ilhas, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. Quando essas ilhas entram em contato umas com as outras, ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores. O processo continua formando canais e buracos de substrato exposto, que são preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo (Figura 1).

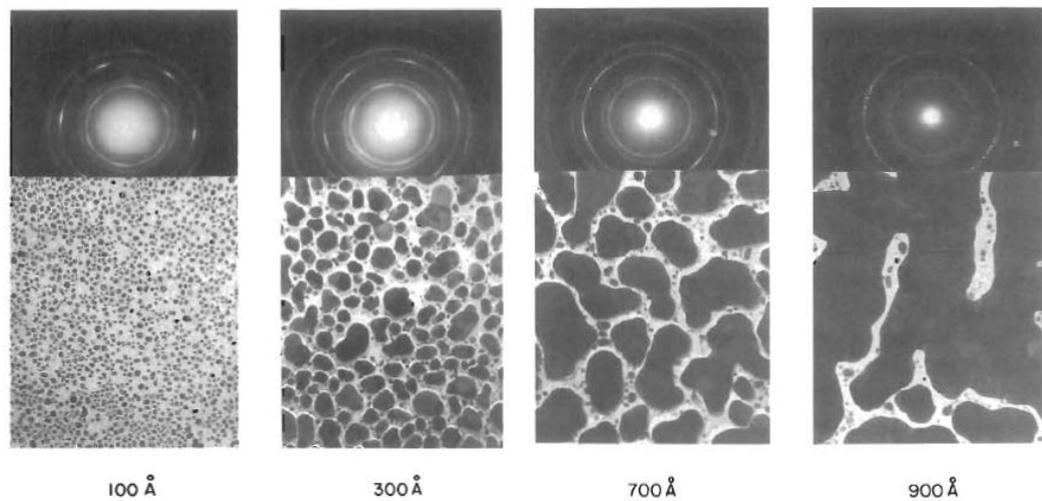


Figura 1: Nucleação, crescimento e coalescência de um filme de Ag depositado em um substrato de NaCl. (OHRING, M., 1992)

A produção de filmes finos metálicos tem um papel crucial nas indústrias de alta tecnologia e no mundo moderno. O uso sistemático de filmes finos se estabeleceu primeiramente na microeletrônica, mas existem numerosas e crescentes aplicações em outros setores, tais como, sensores ópticos, revestimentos óticos, indústria aeroespacial, setor automobilístico. Mas está também presente nas tecnologias “limpas” como por exemplo, células solares, economia de energia, e métodos para garantir água e ar limpos (YOSHITAKA, Y, 2012) (GRANQVIST, C. G2012) (ARYA, S.K. et al., 2012) (KRISHNAN, V. et al, 2011).

Filmes finos podem ser utilizados também como filtros ópticos, pois possuem características especiais de reflexão e transmissão da luz. Os filtros de interferência são formados pela deposição de filmes finos em multicamadas, e estão baseados no princípio de sobreposição das ondas, que pode ser tanto construtiva quanto destrutiva. Já os filtros de absorção usam as propriedades do material do filme para absorver a luz em um determinado comprimento de onda e transmitir em outro. Eles são utilizados em espelhos, equipamentos óptico-eletrônicos, além de sensores, com aplicações na indústria, medicina, meteorologia e na construção civil.

Os fenômenos responsáveis por tais características são a absorção, a reflexão e o espalhamento. A absorção é devida às cargas livres e ligadas, enquanto o espalhamento é devido aos átomos, sendo que tanto a absorção quanto o espalhamento são característicos do material que compõe o filme. A reflexão está principalmente ligada à rugosidade das

interfaces ar/filme e filme/substrato. Quanto menor a rugosidade, maior a reflexão da luz incidente.

A grande densidade de estados eletrônicos vazios acima do nível de Fermi no metal desempenha um papel importante nas suas propriedades ópticas. Fótons incidentes, ao longo de um intervalo grande de comprimento de onda, são facilmente absorvidos por elétrons da banda de condução. Estes elétrons são excitados e movem-se para níveis eletrônicos de maior energia, onde sofrem colisões com os íons da rede cristalina, e a energia extra é dissipada sob a forma de fônons. A estrutura é então aquecida, e observamos a absorção. Se a probabilidade de colisão com um íon é pequena, o elétron emitirá um fóton quando retorna para um nível mais baixo de energia. Isso resulta em um feixe fortemente refletido, o qual é observado em metais para comprimentos de onda na faixa do infravermelho e visível. A cor característica de alguns metais é devida à absorção preferencial de uma parte do espectro visível. No ouro, por exemplo, são absorvidos comprimentos de onda próximos à região do verde, assim todos os outros comprimentos de onda são refletidos, por isso, o metal apresenta uma coloração amarelada (OHRING, M., 1992).

4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1. PULVERIZAÇÃO CATÓDICA (*SPUTTERING*)

Para a deposição dos filmes finos deste trabalho, foi utilizada a técnica de Pulverização Catódica (MARTIN, P. M., 2010), que permite realizar a deposição dos filmes finos sobre diferentes substratos. Tal procedimento é muito utilizado, pois há uma variedade de materiais que podem ser depositados por essa técnica, o que permite um bom controle da uniformidade e da espessura do filme obtido

O primeiro registro de uso de um sistema de pulverização catódica em laboratório foi em 1852 por William Robert Grove (BARAGIOLA, R. A., 2004), que observou a formação de uma deposição no ânodo de uma descarga gasosa, e a remoção dessa deposição ao inverter a polaridade dos elétrons. Cinco anos depois, Faraday (OHRING, M. 1992) fez um experimento fundindo fios metálicos ligados a uma espécie de fusível, produzindo filmes finos evaporados. Tal experimento foi realizado sob atmosfera inerte. Em meados de 1877 a deposição por Pulverização Catódica já era utilizada para a preparação de espelhos.

A técnica é baseada na remoção de átomos de uma superfície (alvo) por impacto de átomos ou íons de um gás, os quais são atraídos para um substrato, como mostra a Figura 2.

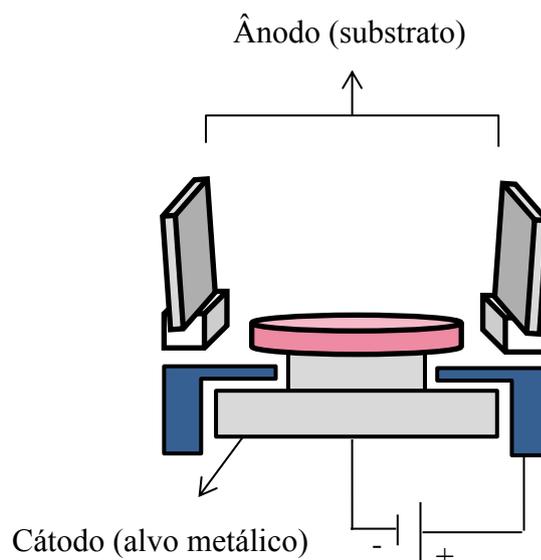


Figura 2: Posição do alvo e do substrato em um sistema de deposição por pulverização catódica.

Mais detalhadamente, em uma câmara à baixa pressão e na presença de um gás inerte, geralmente Argônio (Ar), é aplicada uma diferença de potencial entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substrato), estabelecendo uma descarga elétrica luminosa (o plasma). Os íons positivos criados pela descarga são acelerados em direção ao alvo, por ação de um campo elétrico. Esse impacto resulta na libertação de átomos do alvo, que em contato com a superfície do substrato, condensam e formam o filme. Ocorre também a liberação de uma pequena quantidade de elétrons, os quais são acelerados e por colisão com os átomos do gás produzem um volume de ionização necessário para manter o plasma (Figura 3).

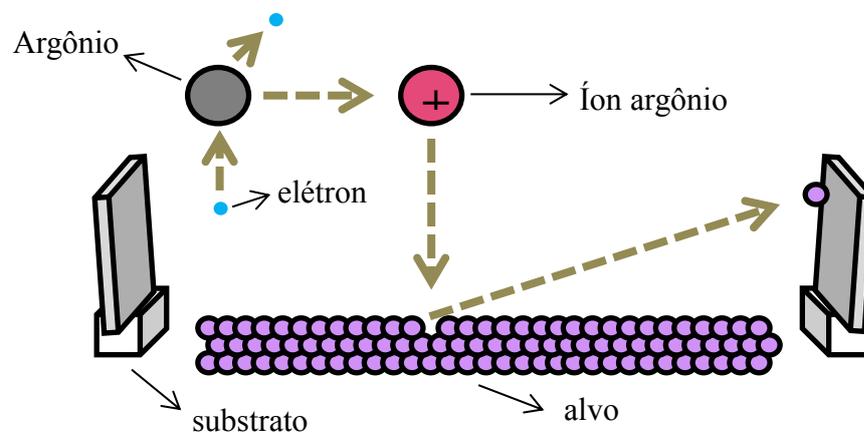


Figura 3: Esquema simplificado do processo de deposição por pulverização catódica.

A taxa de deposição dos filmes (em nm/min) depende das condições de deposição, principalmente da energia dos íons acelerados e da corrente iônica sobre o alvo. O material do alvo pode ser mudado de acordo com o filme desejado, bem como vários tipos de substratos podem ser utilizados.

4.2. PERFILOMETRIA

A técnica de Perfilometria (BENETT, J.M. e et al., 1989) foi utilizada aqui para obter as espessuras dos filmes depositados, permitindo estudar a dependência da espessura em função do tempo de deposição, e posteriormente a obtenção da taxa de deposição. Esta técnica também é muito utilizada para caracterizar defeitos e rugosidades na superfície de materiais sólidos.

A técnica consiste em mover horizontalmente um estilete de diamante em contato com a superfície da amostra. Ao encontrar uma saliência, o estilete se move mecanicamente na vertical, cujo movimento é convertido em um sinal digital que pode ser monitorado (Figura 4). Um perfilômetro típico pode medir degraus verticais com altura de 10nm a 1mm, com um erro de 5nm. O raio da ponta da agulha de diamante varia de $2,5\mu\text{m}$ a $25\mu\text{m}$, e a resolução é controlada pela velocidade de varredura e pela taxa de amostragem do sinal. A força que o estilete pode exercer sobre a superfície da amostra pode ser controlada, variando entre 10mg a 50 mg.

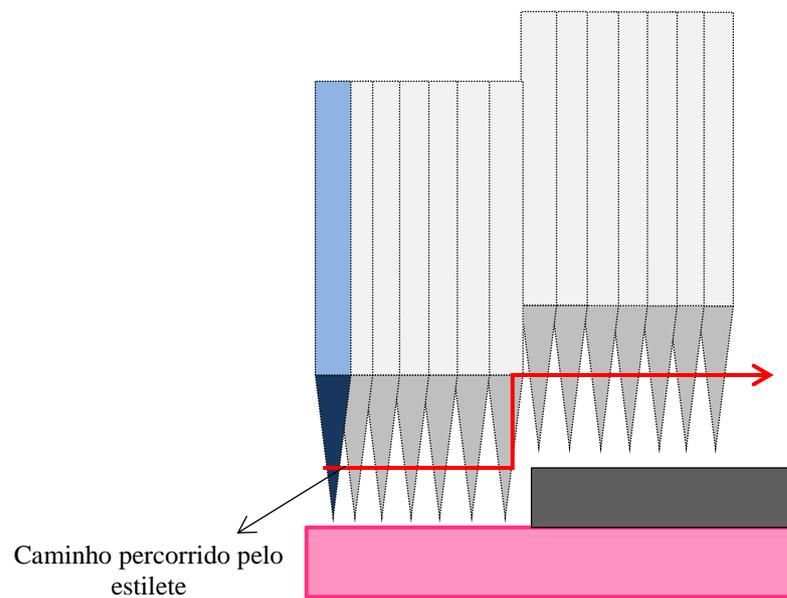


Figura 4: Representação esquemática da técnica de Perfilometria utilizada neste trabalho.

Como resultado, obtemos um gráfico da altura (eixo y) em função da posição do estilete (eixo x) na amostra, fornecendo da espessura do filme, como mostra Figura 5.

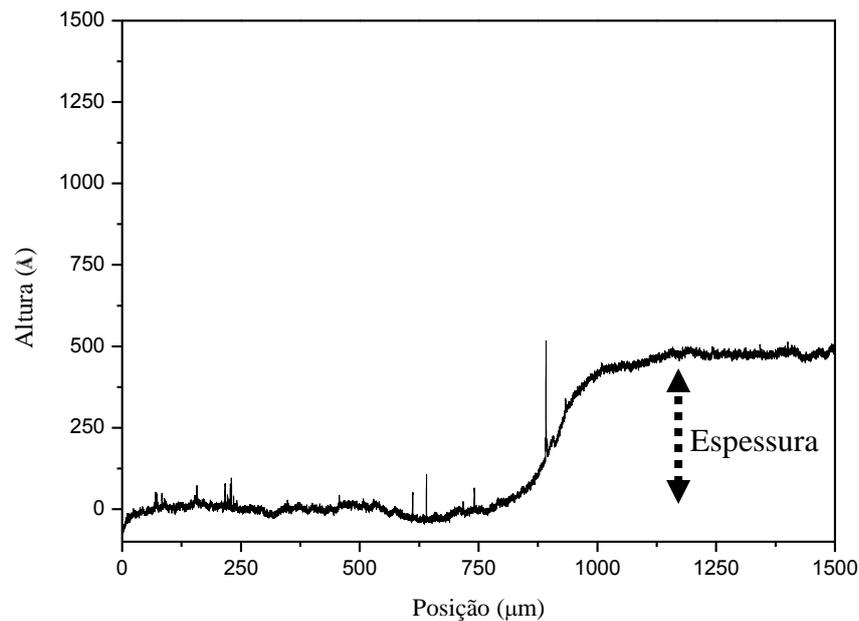


Figura 5: Exemplo de uma medida de Perfilometria.

4.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis-NIR)

Com o intuito de verificar a possibilidade de se obter as espessuras dos filmes finos através de uma medida óptica, foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (HOLLER, F. J. e et. al., 2009), na qual é utilizada para medir a variação da Transmitância (T) ou absorbância (A) em função do comprimento de onda da luz, do ultravioleta (UV) até o infravermelho próximo (NIR), ao atravessar uma amostra.

Os equipamentos utilizados para realizar medidas de absorção possuem geralmente duas fontes de emissão de radiação eletromagnética. Uma lâmpada de deutério (ou hidrogênio à baixa pressão), permite obter um espectro contínuo na região do ultravioleta, e uma lâmpada de filamento de tungstênio é utilizada na região do visível e infravermelho próximo.

A Figura 6 mostra a variação do comprimento de onda (λ) para todo o espectro eletromagnético.

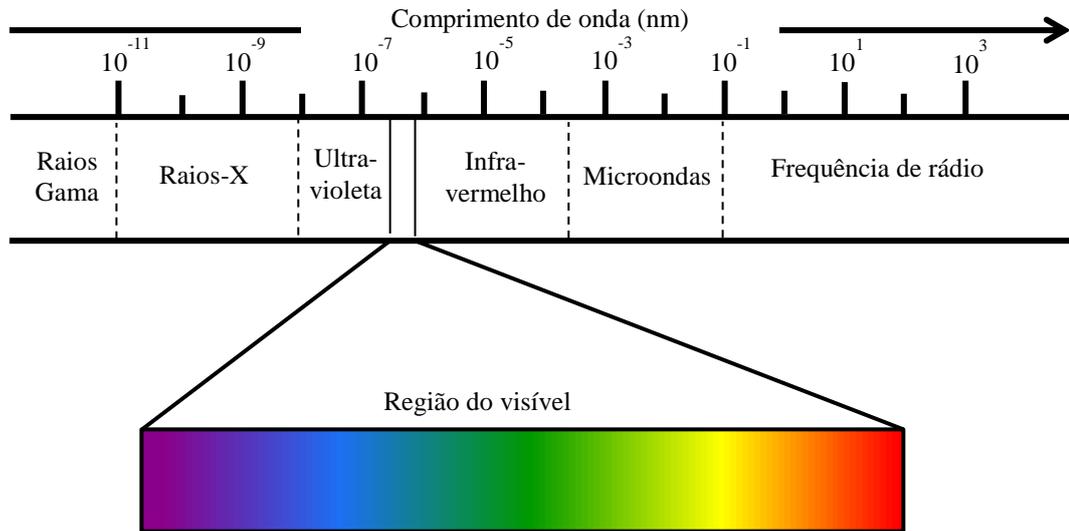


Figura 6: O espectro eletromagnético.

Os instrumentos para medida de absorção são constituídos por uma fonte, redes de difração, detector, amplificador. Neste trabalho, foi utilizada uma esfera integradora, cujo padrão-foi o sulfato de Bário, como mostra a Figura 7.

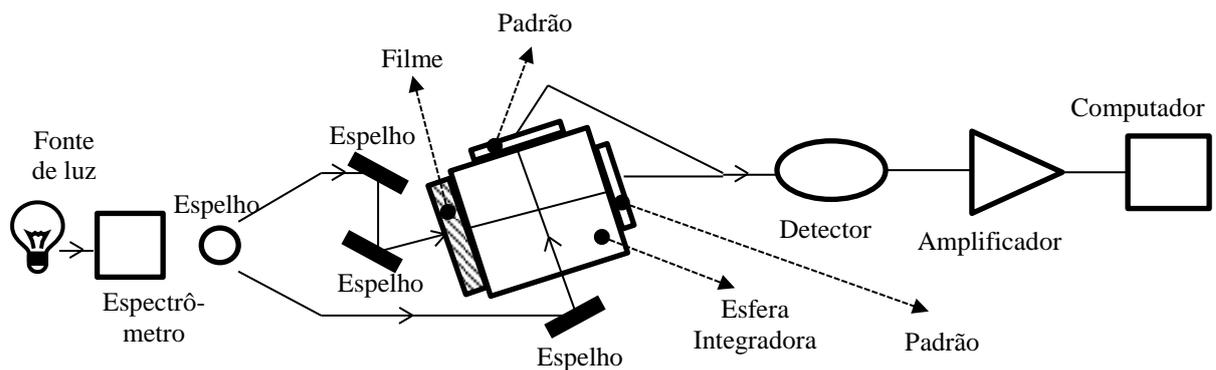


Figura 7: Desenho esquemático de um equipamento de absorção UV-Vis.

A técnica de UV-Vis consiste em incidir uma radiação eletromagnética (luz) de intensidade I_0 em uma amostra, e parte dessa intensidade é transmitida I (Figura 8). Essa diferença nas intensidades pode ser interpretada como Transmitância ou Absorbância. Vale

ressaltar que medidas de absorvância só são válidas quando as amostras são soluções de concentrações baixas.

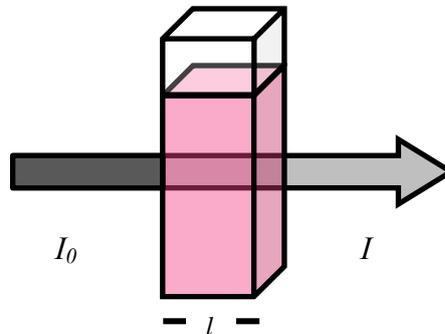


Figura 8: Feixe de luz atravessando um meio absorvente de espessura l .

Como resultado, é obtido um espectro de intensidade em função do comprimento de onda. Uma equação matemática para descrever o comportamento dessa técnica é a Lei de Beer-Lambert (3.1)

$$I = I_0 \cdot e^{-alc} \quad (3.1)$$

onde, I é a intensidade da luz transmitida, I_0 é a intensidade da luz incidente, a absorvidade molar, l é a espessura do meio absorvente e c é a concentração do meio absorvente.

A Equação 3.1 pode ser reescrita como:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu l} \quad (3.2)$$

onde, I é a intensidade da luz transmitida, I_0 é a intensidade da luz incidente, l é a espessura do meio absorvente, e μ é coeficiente de absorção do material em função do comprimento de onda, obtida pela equação 3.3.

$$\mu = 4\pi k / \lambda_0 \quad (3.3)$$

onde, k é o coeficiente de extinção e λ_0 é o comprimento de onda.

A partir da Equação 3.2, e medidas de Transmitância em amostras com espessuras conhecidas, é possível determinar o valor de μ para o material. Vale a pena esclarecer que a

equação 3.2 é válida para amostras com pouca refletividade e uniformes (com baixo espalhamento). Tais condições não estão adequadas para os filmes descritos neste trabalho.

4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (GOLDSTEIN, J. e *et. al.*, 2003) é utilizada para obter imagens de alta resolução (com altas ampliações) de materiais orgânicos e inorgânicos em uma escala que varia de nanômetros (nm) a micrômetros (μm). O MEV torna possível observar a morfologias de materiais que o olho humano não tem a capacidade.

A primeira descrição sobre o conceito de MEV é atribuído a Knoll. Mas foi no ano de 1942 que o primeiro microscópio eletrônico de varredura foi construído e utilizado para observar materiais espessos (ZWORYKIN, V. K., et al., 1942).

A técnica consiste na emissão de feixes de elétrons produzidos por um filamento de tungstênio, que possui alto ponto fusão e baixa pressão de vapor, com energia desde 0,1keV a 30keV. Os elétrons são atraídos em direção à amostra, e a correção do percurso dos elétrons é realizada por lentes condensadoras. As lentes alinham os elétrons até o material a ser analisado, e varrem uma região pequena da amostra. Essa interação dos elétrons com a amostra gera um sinal, produzido pelos elétrons secundários, que é convertido em imagem.

5. METODOLOGIA

5.1. ETAPAS INICIAIS DE DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

Para determinar a melhor metodologia de preparação e caracterização deste trabalho, foram realizados vários estudos iniciais envolvendo: a escolha dos substratos, da técnica para a medida de espessura dos filmes, desenvolvimento e escolha de materiais para o porta-amostras, testes de filmes com diferentes parâmetros de deposição (tensões, correntes e tempos), e escolha da melhor posição do substrato em relação ao alvo.

Primeiramente, o vidro foi escolhido como substrato por ser um material barato e por se adequar com os objetivos do trabalho. Em seguida foram realizados diversos testes para verificar em quais condições os metais eram depositados no substrato. Nessas primeiras deposições, o substrato era colocado no suporte-padrão do sistema de deposição, e foram variadas a tensão e a corrente. Entretanto, durante este estudo, ficou visível que existia uma deposição maior de filme nas bordas do substrato, efeito causado pelo carregamento eletrostático do vidro (isolante). Assim, verificou-se a necessidade de construir um porta-amostras de metal que ajudasse a produzir uma deposição mais homogênea, sendo que esse metal não deveria ser magnético (para não interferir na deposição). Foram assim construídos porta-amostras com uma base de alumínio (3cm x 4cm) de 2mm de espessura, contendo uma presilha de aço inox 316 (Figura 9).

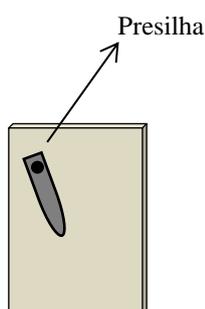


Figura 9: Desenho do porta-amostras (vista frontal).

Com o novo porta-amostras, notou-se que os filmes produzidos eram visualmente homogêneos. Além disso, após a confecção de mais uma série de filmes, foi determinada qual a melhor posição do porta-amostras na câmara, ou seja, aquela que produzia filmes mais uniformes.

A primeira escolha de uma técnica para medir as espessuras dos filmes, a Elipsometria, se mostrou pouco eficaz devido à alta absorbância dos filmes produzidos. A

escolha mais bem sucedida foi a técnica de Perfilometria. Contudo, as medidas de Perfilometria nos filmes mostraram-se muito ruidosas devido a falta de planicidade da superfície do vidro. Assim optou-se por trabalhar com substratos de silício para determinação das espessuras e taxas de deposição.

5.2. LIMPEZA DOS SUBSTRATOS

Os substratos utilizados neste trabalho foram o silício e o vidro. Eles foram mergulhados primeiramente em um Becker contendo acetona, que foi colocado em um agitador ultrassônico durante 3min. Foram enxaguados com água deionizada, e em seguida foram colocados em outro Becker contendo ácido Sulfúrico (H_2SO_4) 50% v/v. Novamente os substratos foram levados ao agitador ultrassônico por mais 3min, e posteriormente enxaguados com água deionizada. Finalmente, os substratos foram secos sob fluxo de nitrogênio gasoso e estavam prontos para serem colocados no sistema de deposição.

5.3. DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS

Neste trabalho foram depositados filmes finos monometálicos de prata (Ag) e cobre (Cu) sobre dois tipos de substratos: silício e vidro. Os parâmetros variados foram: corrente aplicada, tensão aplicada e tempo de deposição, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de deposição das amostras pelo método de Pulverização Catódica.

Alvo	Tensão (kV)	Corrente (mA)	Tempo de deposição (min)
Prata	1,2	5	30, 37 e 45
Prata	1,4	5	30, 37 e 45
Prata	1,4	3	30, 37 e 45
Cobre	1,2	16	20, 30 e 45
Cobre	1,2	13	30, 37 e 45
Cobre	1,4	13	20, 30 e 45

A diferença nos tempos de deposição empregados está relacionada com a dificuldade de se medir espessuras inferiores a 20nm. Em alguns casos o tempo mínimo foi de 30min, e em outros foi possível medir a espessura de filmes depositados por 20min.

O equipamento utilizado para deposição por Pulverização Catódica foi o Ion Sputter JFC-1100 (JEOL) (Figura 10). A deposição foi realizada no Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe⁻) na UFRGS.



Figura 100: Imagem do equipamento Ion Sputter JFC-1100 (JEOL).

5.4. CARACTERIZAÇÃO

5.4.1. PERFILOMETRIA

Os filmes utilizados para as medidas de Perfilometria foram depositados sobre substrato de silício limpo, em que parte dele era coberto por um pedaço de lâmina de barbear para formar um degrau bem definido (Figura 11).

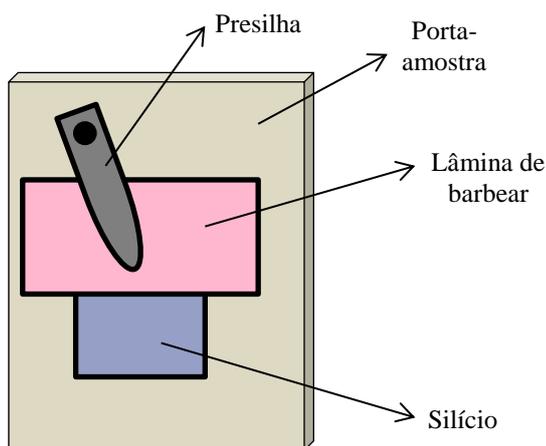


Figura 111: Esquema da montagem do porta-amostras visando a preparação do degrau usado para a medida de Perfilometria (vista frontal).

As espessuras dos filmes foram determinadas utilizando o Perfilômetro AMBIOS XP-2. As medidas foram feitas em vários pontos da amostra, e o resultado foi obtido com uma média aritmética. As análises foram realizadas no Laboratório Laser e Óptica da UFRGS.

5.4.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-Vis-NIR).

Para a medida de UV-Vis, os substratos de vidro (2cm x 2cm) e de silício (2cm x 1 cm) limpos foram montados em seus porta-amostras antes de serem introduzidos no sistema de deposição. Os dois substratos foram dispostos em posições equidistantes do alvo durante a preparação dos filmes.

Os espectros de UV-Vis foram obtidos com o Espectrômetro UV-2600 (Shimadzu). A faixa de comprimento de onda analisada foi de 200nm a 1400nm. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe⁻) na UFRGS.

5.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para as medidas de MEV, pequenos pedaços de silício (0,5cm x 0,5cm) e vidro (0,5cm x 0,5cm) limpos foram fixados em um porta-amostras, o específico para MEV, com o auxílio de uma fita condutora, e levados para o sistema de *Sputtering*.

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM 6060, com tensão de 10kV. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

5.4.4. DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)

Com o intuito de verificar se os filmes depositados eram metálicos, foi realizada a Difração de Raio-X (DRX). A descrição da técnica encontra-se anexada no final deste trabalho.

Para as medidas de DRX, um substrato de vidro, devidamente limpo, foi colocado em um porta-amostras e introduzido ao sistema de *Sputtering*.

O equipamento utilizado foi um Diffraktometer D500 Siemens, usando a linha $K\alpha$ ($\lambda = 1,54\text{nm}$, 17,5mA, 40kV) do Cu. Foi utilizado um passo de $0,05^\circ/\text{min}$. Os Planos cristalinos das amostras foram identificados através da base de dados PCPDFWIN (PCPDFWIN, versão 2.1, 2000). As análises foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS.

6. RESULTADOS

6.1. PERFILOMETRIA

Para ambos os metais foram obtidas três séries de medidas de espessuras dos filmes em função de tempo. As taxas de deposição obtidas para os filmes de Ag estão mostradas na Tabela 2 e os gráficos são mostrados na Figura 12.

Tabela 2: Taxas de deposição obtidas para os filmes de Ag.

Condição de deposição	Taxa de deposição (nm/min)	R ²
a) 1,2kV; 5mA	0,859 ± 0,076	0,992
b) 1,4kV; 5mA	0,928 ± 0,076	0,994
c) 1,4kV; 3mA	0,765 ± 0,076	0,997

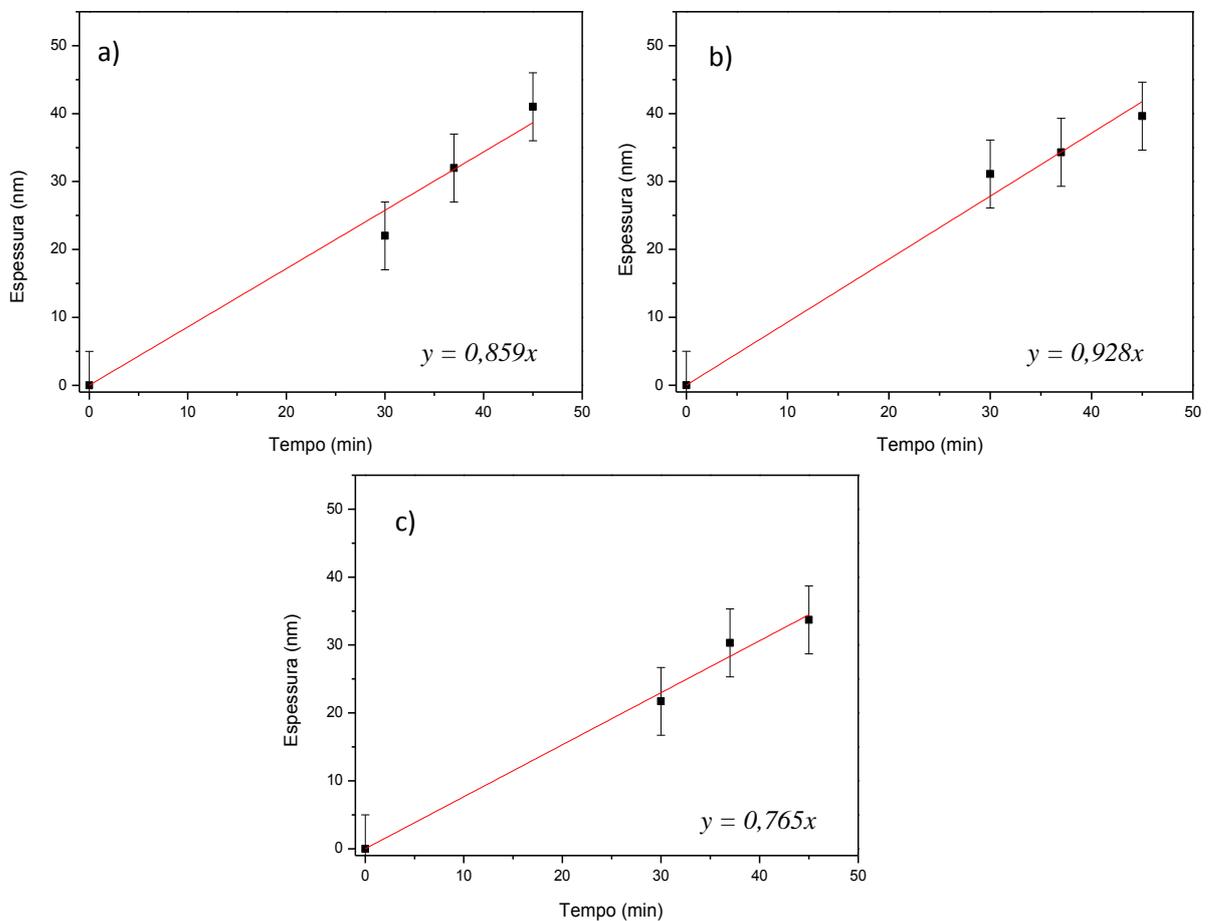


Figura 122: Ajuste linear para as medidas de espessuras dos filmes de Ag: a) 1,2kV - 5mA; b) 1,4kV - 5mA; c) 1,4kV - 3mA.

A Tabela 3 apresenta as taxas de deposição dos filmes de cobre e os gráficos são mostrados na Figura 13.

Tabela 3: Taxas de deposição obtidas para os filmes de Cu.

Condição de deposição	Taxa de deposição (nm/min)	R ²
d) 1,2kV; 16mA	1,447 ± 0,087	0,988
e) 1,2kV; 13mA	1,231 ± 0,076	0,997
f) 1,4kV; 13mA	1,590 ± 0,087	0,998

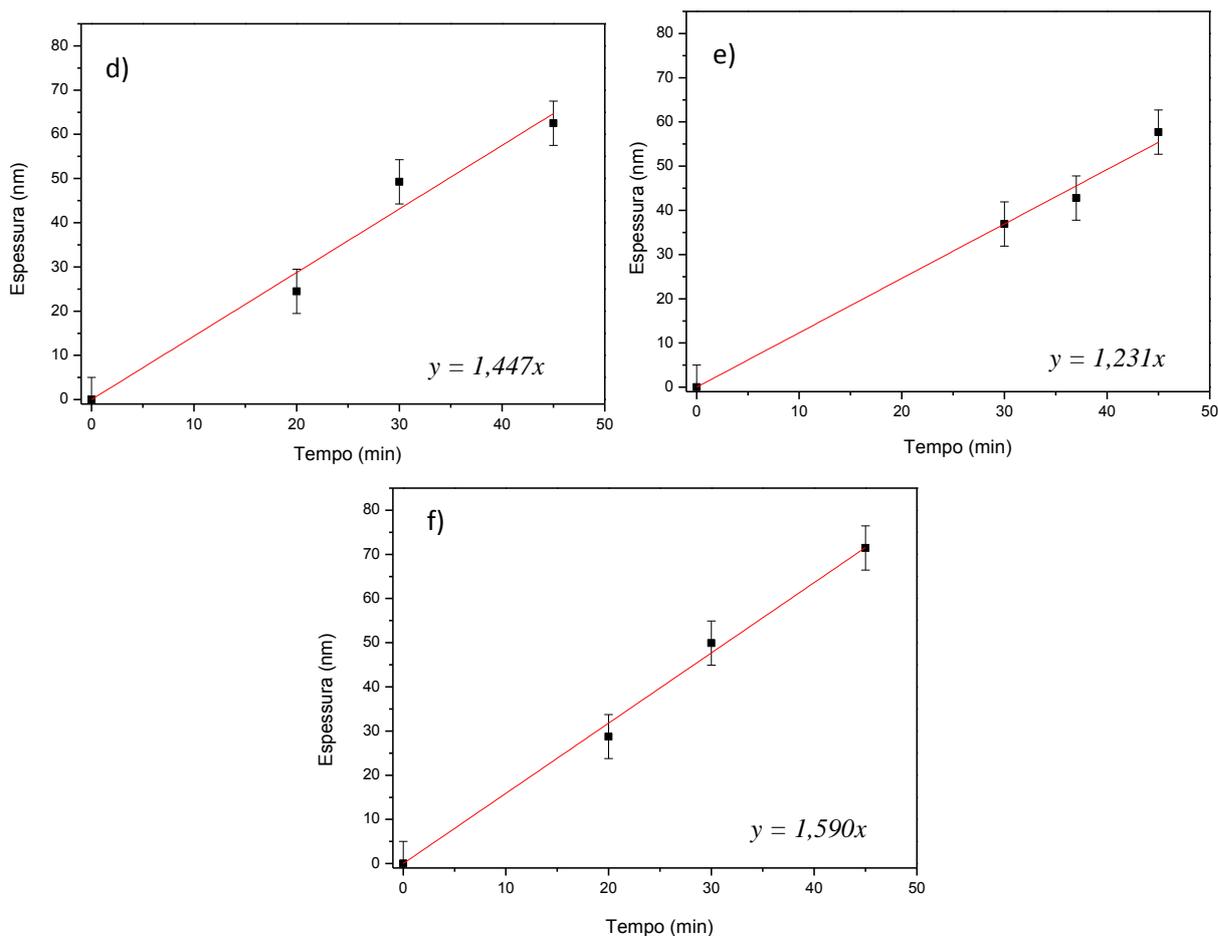


Figura 133: Ajuste linear para as medidas de espessura dos filmes de Cu: d) 1,2kV - 16mA; e) 1,2kV - 13mA; f) 1,4kV - 13mA.

Os pontos experimentais foram ajustados linearmente utilizando o método de mínimos quadrados através do programa OriginPro 8. É importante lembrar que a linearidade dos pontos no gráfico é maior quando o coeficiente de correlação da reta (R^2) obtido é mais próximo de um.

Comparando as amostras dos filmes depositadas com correntes iguais e tensões diferentes, Figura 12 (a, b) e Figura 13 (e, f), percebe-se que a inclinação da reta é maior quando se utiliza uma tensão maior, ou seja, a taxa de deposição é maior (Figuras 12b e 13f). Comparando os filmes depositados com tensões iguais e corrente diferentes, Figura 12 (b, c) e Figura 13 (d, e), nota-se que a inclinação da reta é maior quando é utilizada uma corrente maior, ou seja, a taxa de deposição é maior (Figura 12b e Figura 13d).

O filme de Ag mais espesso foi obtido utilizando 1,2kV, 5mA e 45min, com espessura média de 41 ± 5 nm. O filme de Cu mais espesso foi obtido nas condições de 1,4kV, 13mA e 45min, com espessura média de $71,5 \pm 5$ nm. Os filmes mais finos foram de $21,7 \pm 5$ nm e $24,5 \pm 5$ nm, para a Ag e o Cu, respectivamente.

Para ambos os filmes metálicos, os melhores coeficientes de correlação foram obtidos para as menores correntes aplicadas com uma maior tensão.

Com os gráficos acima podemos “prever” a espessuras dos filmes depositados nestas condições durante qualquer tempo, inclusive aqueles que não são mensuráveis por Perfilometria (abaixo de 20nm). Esse procedimento é rotineiramente utilizado para calibração de espessuras dos filmes preparados por esse método de deposição. Realizaremos tal procedimento no final deste trabalho.

6.2. MEV

As Figuras 14 e 15 apresentam imagens obtidas através do MEV dos filmes de Ag e Cu, respectivamente. Os filmes de Ag foram obtidos nas condições de 45min, 5mA e 1,2kV ; e para os filmes de Cu, a deposição foi realizada em 45min, 13mA e 1,4kV. Em ambos os casos foram utilizados os dois substratos.

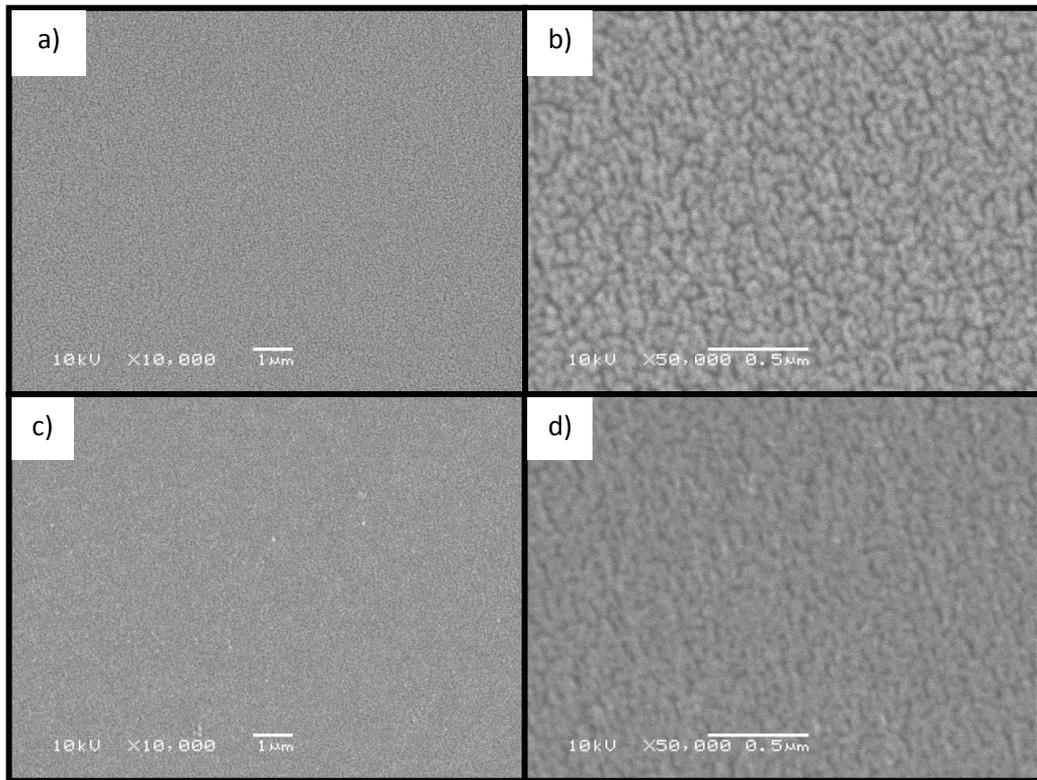


Figura 144: Imagens de MEV dos filmes de Ag: a,b) deposição em silício c,d) deposição em vidro.

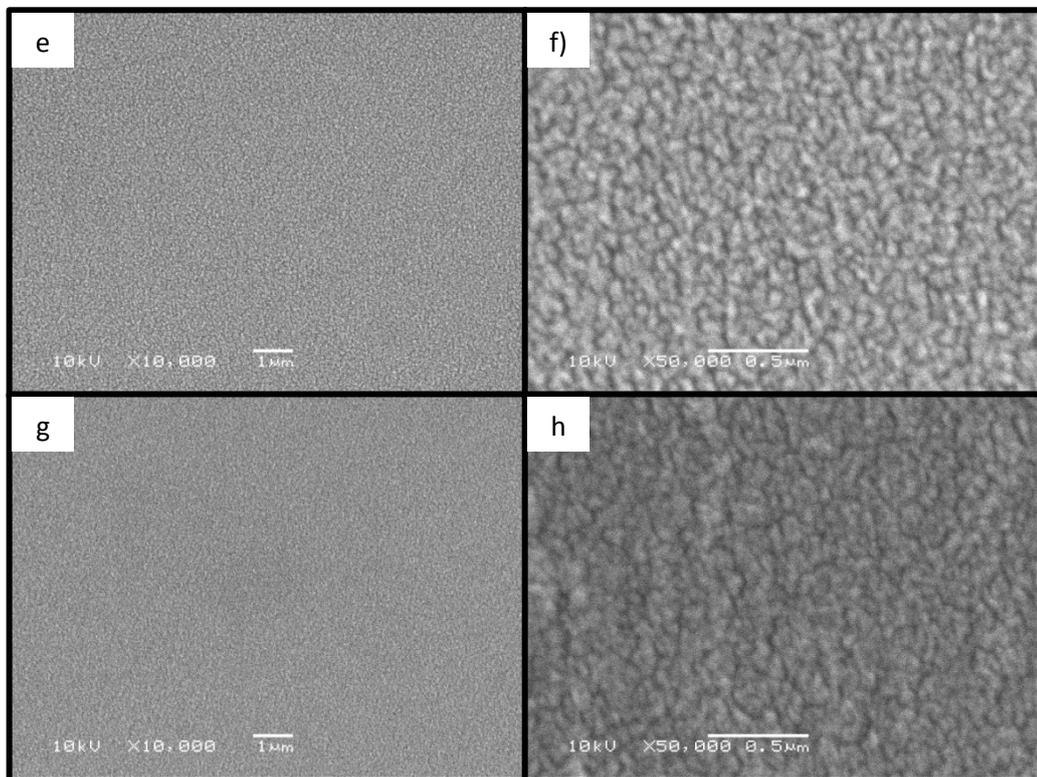


Figura 155: Imagens de MEV dos filmes de Cu: e,f) deposição em silício; g,h) deposição em vidro.

Através das micrografias, de ambos os filmes (Ag e Cu), foi possível notar que houve a formação de pequenos grãos na superfície, com tamanho inferior a 100nm. Tais imagens estão de acordo com o modelo de crescimento descrito anteriormente. Comparando os filmes depositados em silício com os filmes sobre vidro, percebe-se uma semelhança entre suas morfologias, porém no silício nota-se uma melhor definição dos grãos. Este fato pode estar relacionado com a menor rugosidade deste substrato.

6.3. XRD

As Figuras 16 e 17 apresentam os difratogramas dos filmes mais espessos de Ag e Cu, respectivamente. Cada difratograma apresentou apenas o pico principal correspondente à Ag° e ao Cu° , de acordo com a base de dados PCPDFWIN (PCPDFWIN, versão 2.1, 2000). Os picos foram indexados com os índices de Miller.

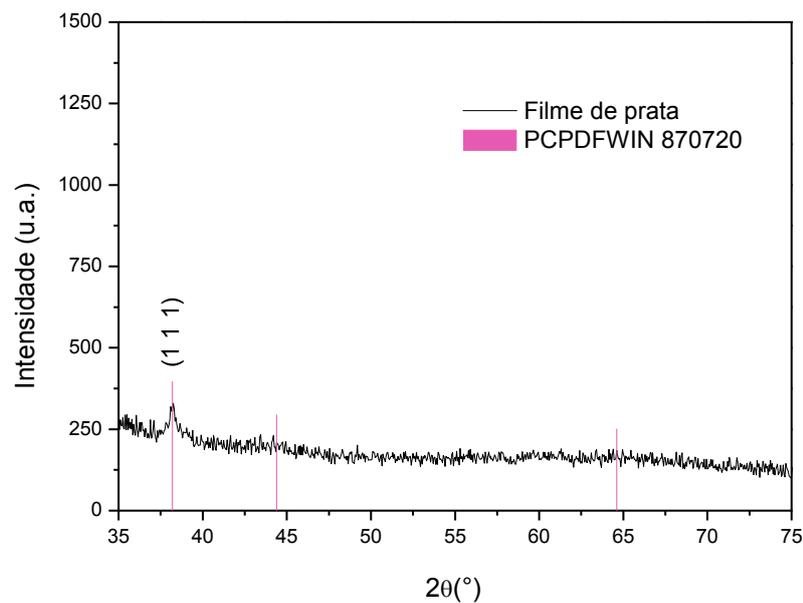


Figura 166: Difratograma do filme de Ag preparado nas condições de: 1,2kV, 5mA e 45min.

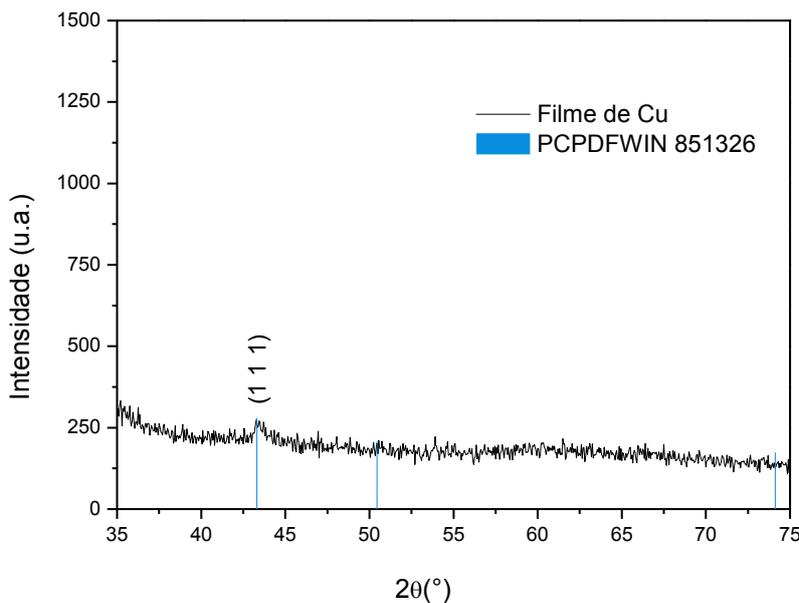


Figura 177: Difratoograma do filme de Cu preparado nas condições de: 1,4kV, 13mA e 45min.

6.4. UV-Vis

As Figuras 18 e 19 mostram os espectros de Transmitância para os filmes de Ag e de Cu depositados em vidro. É possível observar, em ambos os casos, que conforme se aumenta a espessura do filme, a Transmitância diminui. Ou seja, verifica-se um deslocamento para menores valores da Transmitância. Tal fato está relacionado com as características dos metais, pois neste caso, com o aumento do índice de refração há um aumento da Refletância da luz, portanto uma diminuição da Transmitância.

Além disso, vale ressaltar, que os filmes de Ag absorvem, de uma forma bem considerável, os comprimento de onda na região do infravermelho próximo, enquanto os filmes de Cu se mantém quase constantes com exceção da região entre 530nm e 610nm. As oscilações que aparecem nas regiões entre 380nm e 530nm, e entre 550nm e 650nm, estão relacionados à ressonância dos plásmons da Ag e do Cu, respectivamente. É importante destacar que durante os experimentos as Transmitâncias das amostras foram medidas em relação ao ar.

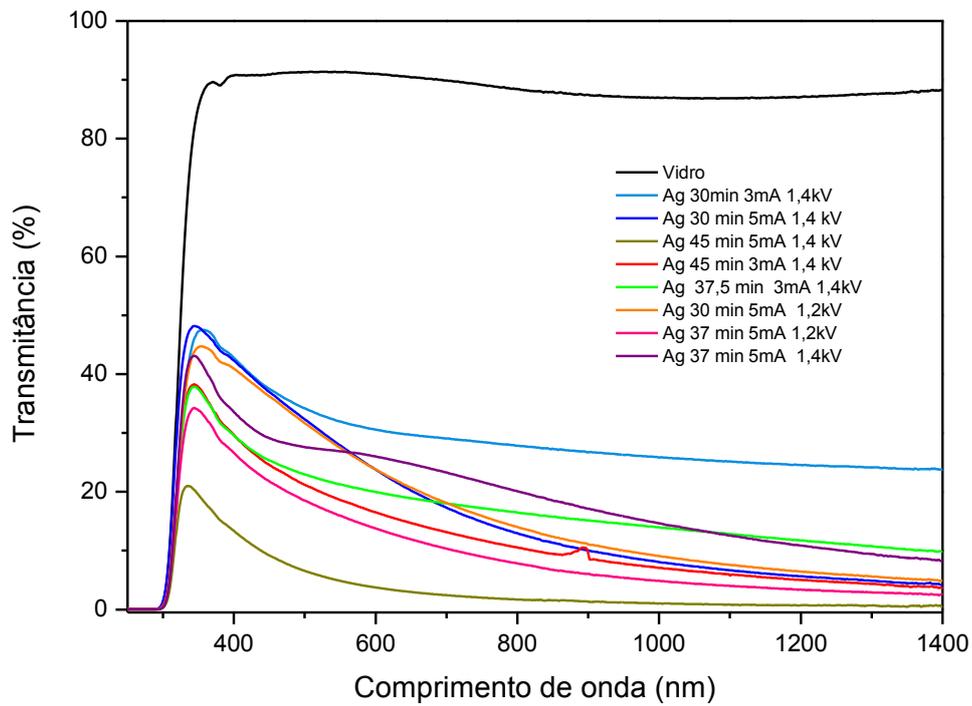


Figura 18: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Ag depositados em vidro.

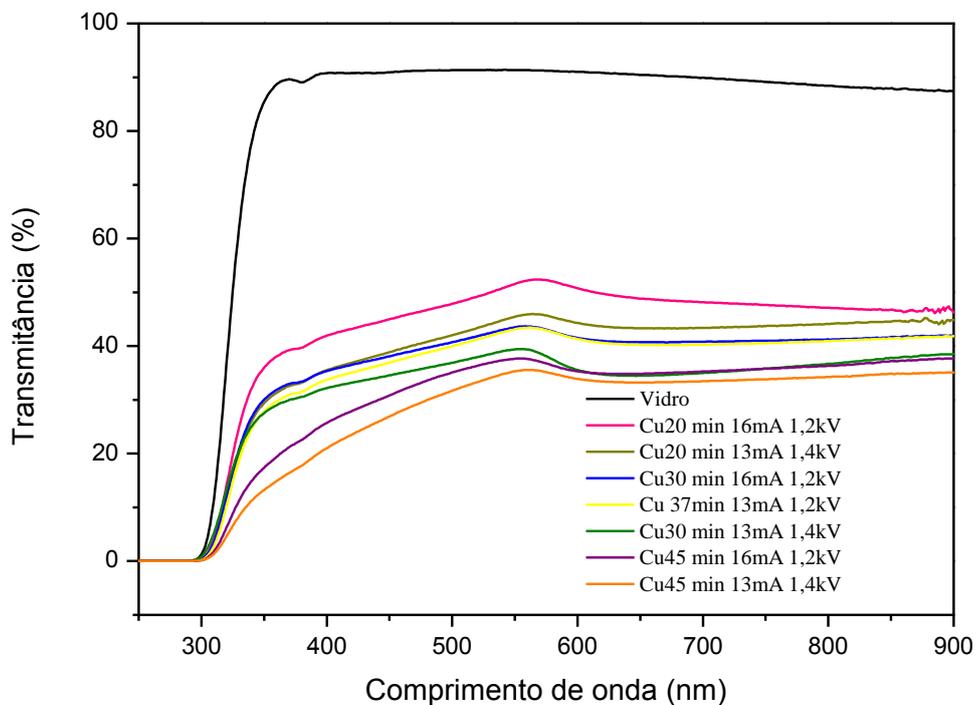


Figura 1918: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Cu depositados em vidro.

Para os filmes de Ag e de Cu sobre o silício, foram observados o mesmo comportamento das Transmîtâncias em relação às espessuras, como podemos observar nas Figuras 20 e 21.

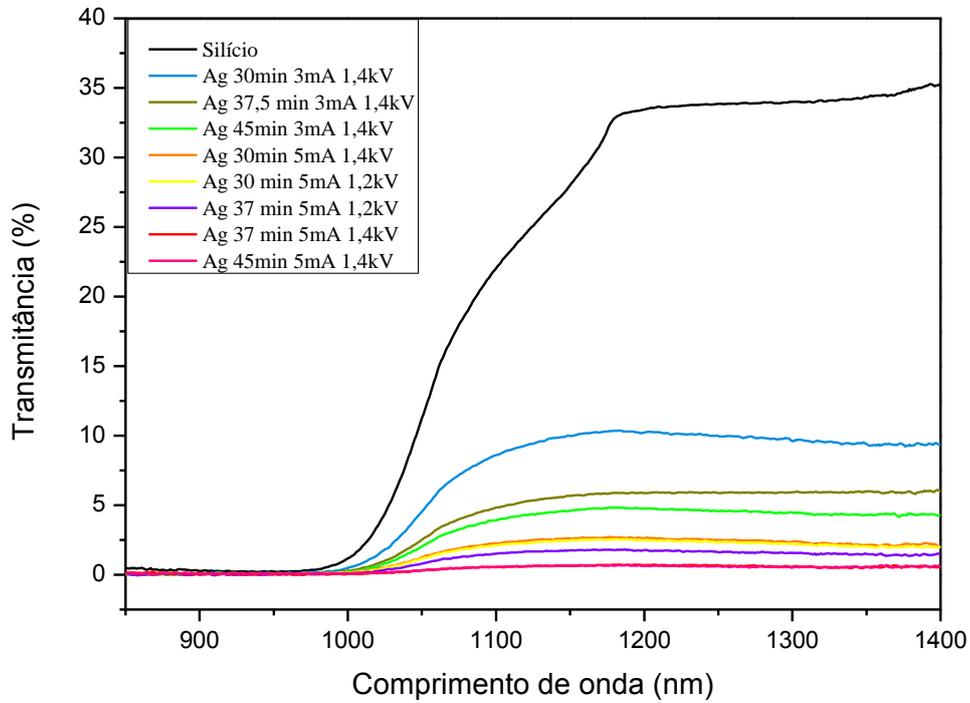


Figura 190: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Ag depositados em silício.

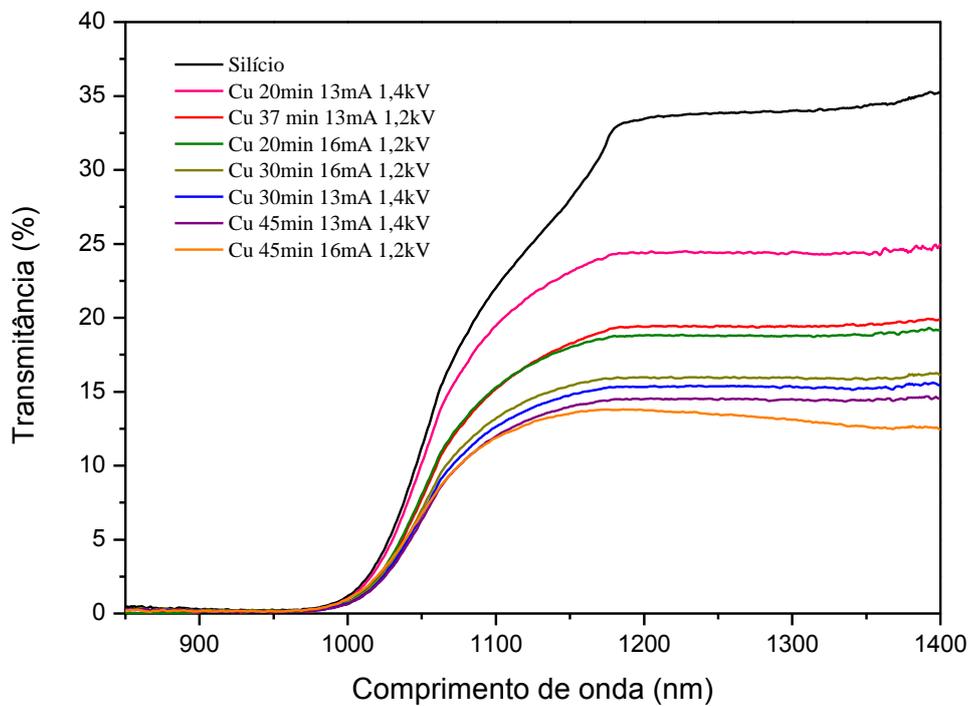


Figura 201: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Cu depositados em silício.

A partir dos valores de Transmitância para determinados comprimentos de onda de todos os filmes depositados em vidro (400nm, 600nm e 800nm) e em silício (1200nm), foram feitos gráficos de I/I_0 versus espessura. Os valores de I_0 foram extraídos das curvas de Transmitância dos substratos limpos, para o comprimento de onda correspondente. Os pontos experimentais foram ajustados com uma curva exponencial (OriginPro 8) do tipo $I/I_0 = Ae^{-x/t} + y_0$. Também foi calculado o erro do ajuste exponencial em relação aos dados experimentais (σ), que tem a finalidade de definir um intervalo de prováveis espessuras para um determinado valor de I/I_0 . A Figura 22 apresenta os gráficos referentes aos filmes de Ag e a Figura 23 apresenta os gráficos para os filmes de Cu, onde ambas apresentam suas respectivas equações e erros.

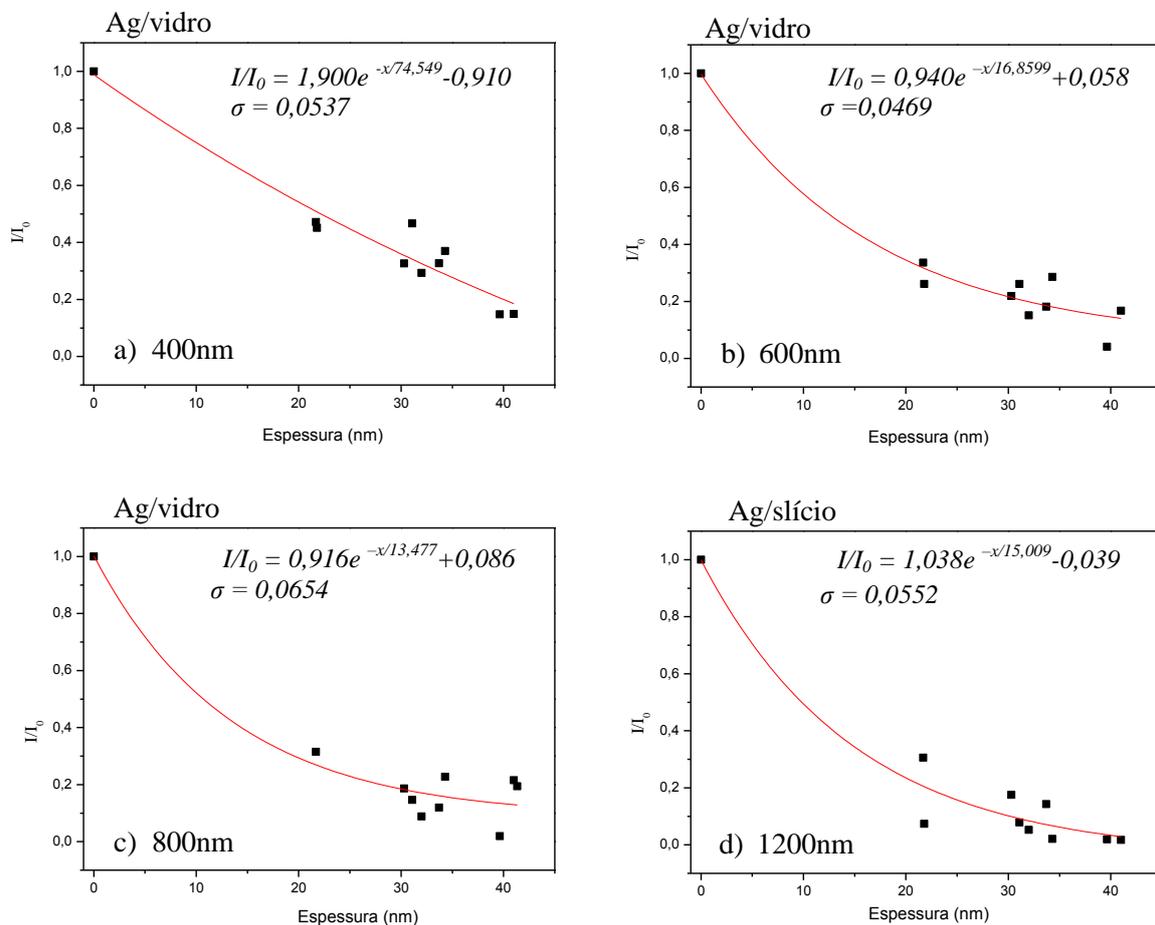


Figura 212: Ajuste exponencial para as medidas de Transmitância dos filmes de Ag depositados em vidro (400nm, 600nm, 800nm) e silício (1200nm).

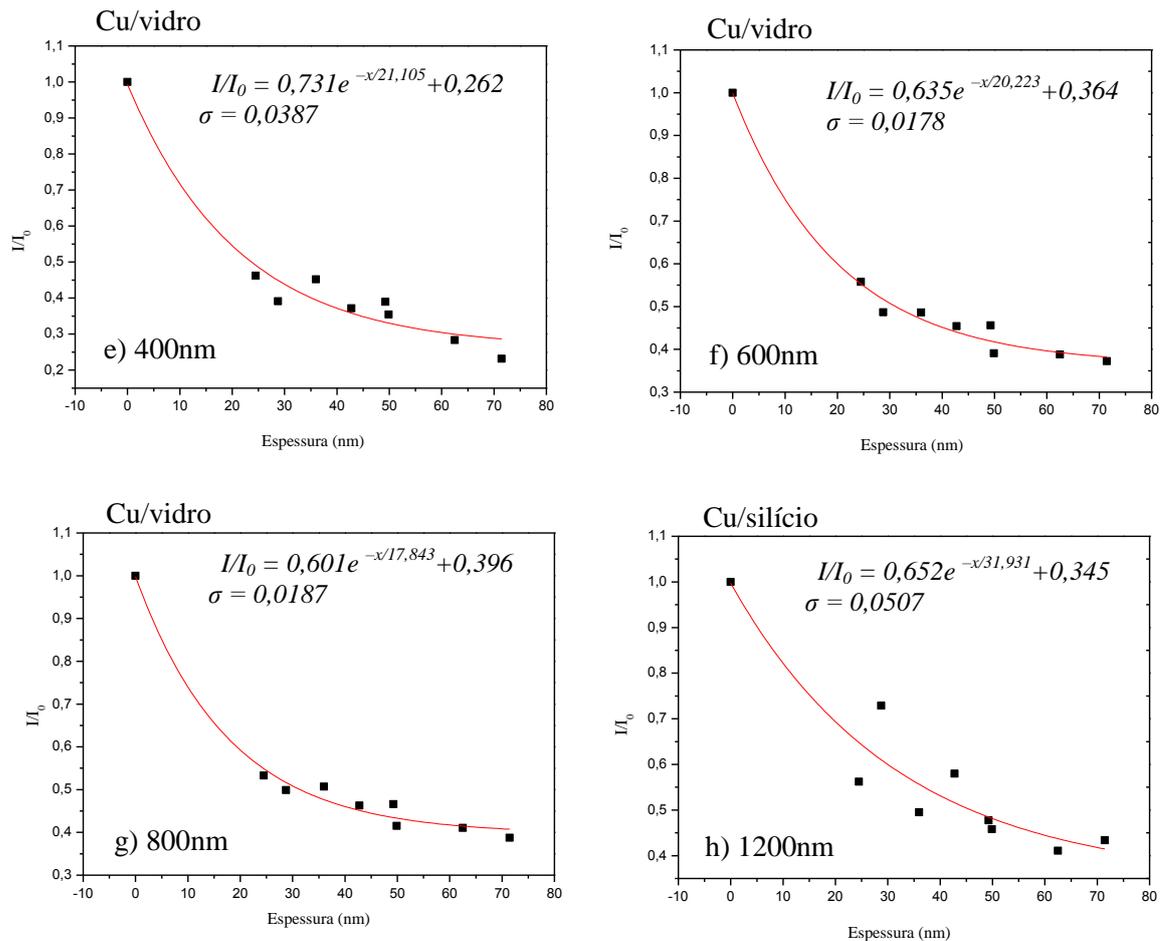


Figura 223: Ajuste exponencial para as medidas de Transmitância dos filmes de Cu depositados em vidro (400nm, 600nm, 800nm) e silício (1200nm).

6.4.1. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE FILMES ATRAVÉS DAS MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA

Foram preparados novos filmes de Ag e Cu em ambos os substratos com um tempo de deposição de apenas 10min, ou seja, com espessuras bem menores que os mostrados anteriormente. Os filmes de Ag foram depositados utilizando 5mA e 1,2kV, enquanto que os filmes de Cu foram preparados com 13mA e 1,2kV.

A partir dos resultados dos ajustes lineares mostrados nas Figuras 13 e 14, determinamos quais as espessuras esperadas para 10 min de deposição (para cada filme). Esse seria o procedimento padrão utilizado para “prever” a espessura de um filme.

A seguir, realizamos medidas de Transmitância destes mesmos filmes (Figura 26 e Figura 27) e determinamos os valores de I/I_0 nos comprimentos de onda de 400, 600, 800 e 1200nm. Com esses valores em mãos, usamos as equações obtidas dos ajustes exponenciais

mostrados acima (Figuras 24 e 25) para obter as espessuras dos dois filmes de Ag e Cu. Os valores das espessuras obtidos pelos dois métodos encontram-se na Tabela 4.

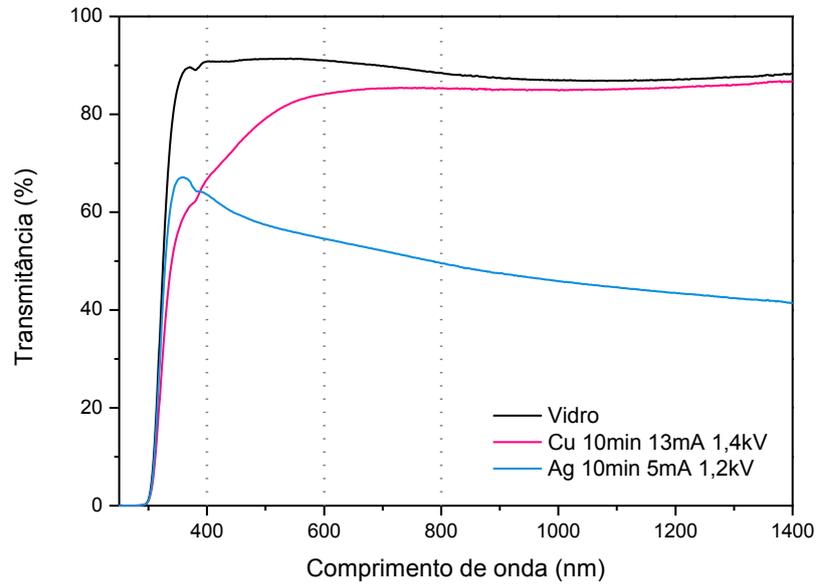


Figura 234: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Ag e Cu depositados em vidro.

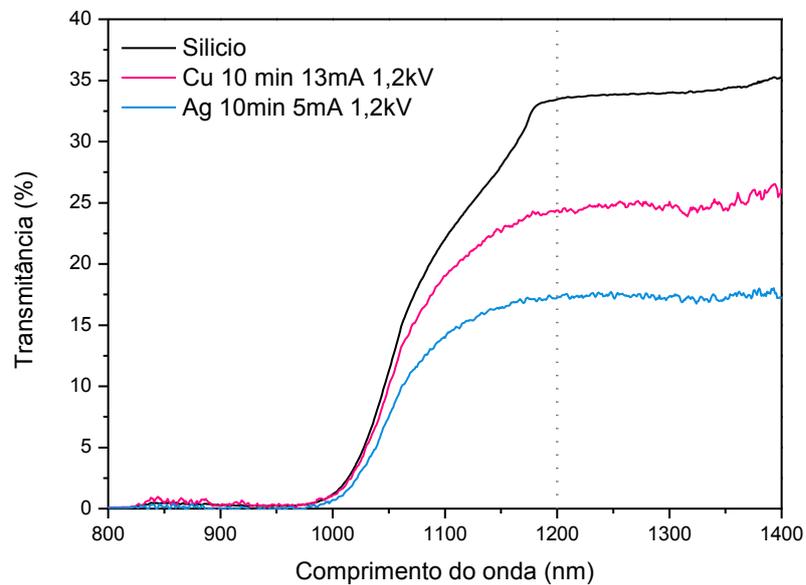


Figura 245: Espectro de Transmitância do UV-Vis para os filmes de Ag e Cu depositados em silício.

Tabela 4: Valores das espessuras dos filmes de Ag e Cu determinados por Perfilometria e Transmitância.

Filme (depositado por 10 min.)	Espessura		
	determinada pelo ajuste linear da Perfilometria (nm)	Comprimento de onda (nm)	Espessura determinada pela razão I/I_0 dos filmes (UV-Vis)
Ag	8,590 ± 2,177nm	400	12,262 ± 2,486nm
		600	9,303 ± 1,464nm
		800	8,866 ± 1,869nm
		1200	9,405 ± 1,499nm
Cu	15,900 ± 1,783nm	400	9,205 ± 1,731nm
		600	2,541 ± 0,643nm
		800	1,029 ± 0,588nm
		1200	16,442 ± 4,243nm

Para os filmes de Ag, é possível observar que as espessuras obtidas pelo ajuste linear das medidas de Perfilometria e aqueles calculados por Transmitância são bem próximos, principalmente quando utilizamos os valores de I/I_0 obtidos em 800nm. Para os filmes de Cu houve uma maior discrepância, porém em 1200nm temos novamente valores bem próximos.

Além disso, é importante ressaltar, que para a utilização do método aqui proposto, é necessário fazer uma calibração prévia, como foi realizado com a técnica de Perfilometria. Sendo assim, ao considerar que todos os filmes são iguais em homogeneidade, densidade e isotropia, é possível estimar as espessuras dos filmes finos apenas com medidas ópticas.

Acreditamos que os valores próximos indicam quais as regiões de comprimento de onda que são passíveis de utilização para medidas de espessura por Transmitância.

7. CONCLUSÕES

Com este trabalho foi possível estudar a formação de filmes ultra finos e homogêneos de prata e cobre através da técnica de deposição por Pulverização Catódica.

Os porta-amostras construídos se mostraram eficazes para os objetivos deste trabalho.

As condições testadas e que se adequaram aos objetivos do trabalho na deposição dos filmes de Ag foram: 1,2 kV e 1,4kV, 3mA e 5mA, e tempos de deposição de 30min, 37min e 45min. No caso dos filmes de Cu, foram: 1,2kV e 1,4kV, 13mA e 16mA, e depositados durante 20min, 30min, 37min e 45min.

As medidas de Perfilometria permitiram obter gráficos da espessura do filme *versus* tempo de deposição, e conseqüentemente, foram determinadas as taxa de deposição para ambos os materiais em diferentes condições experimentais.

A partir de uma previa calibração das espessuras dos filmes por Perfilometria e dos dados obtidos por UV-Vis, foi proposto um procedimento, relativamente simples, para determinação aproximada das espessuras dos filmes utilizando apenas medidas de Transmitância. O método proposto é confiável para filmes finos nanométricos, ou seja, com espessuras entre 10 e 100nm. Porém, novas medidas de espessuras, por exemplo, utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), seriam necessárias para comprovar o método.

8. REFERÊNCIAS

ARYA, S.K. et al. **Analytica Chimica Acta** 737 (2012) 1– 21

BARAGIOLA, R. A., **Sputtering: survey of observations and derived principles**. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 362 (2004) 29–53.

BENNETT, J. M., MATTSSON, L. **Introduction to Surface Roughness and Scattering**. Optical Society of America, Washington, D.C., 1989.

CULLITY, B. D., STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3ed. Prentice Hall, New Jersey, 2001.

GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D. E. e et. al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3ed. Plenum Press, New York, 2003.

GOULD, R. KASAP, S., CAPPER, P., **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials**. Springer US, 2007, ppp. 659-716

GRANQVIST, C. G. **Solar Energy Materials & Solar Cells** 99 (2012) 166–175

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ed. Bookman, Porto Alegre, 2009, pp. 350-367.

KRISHNAN, V. et al. **Current Opinion in Colloid & Interface Science** 16 (2011) 459

MARTIN, P. M. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. Elsevier, 2010, pp. 253-295.

OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. Academic Press INC., San Diego, 1992.

PCPDFWIN versão 2.1. *The International Centre for Diffraction Data*. JCPDS – ICDD (2000).

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4ed, Bookman, Porto Alegre, 2008

SMITH, D.L. **Thin Film Deposition: Principles and Practice**. McGraw Hill, Boston, 1995.

YOSHITAKA, Y. **Japanese Journal of Applied Physics** 51 (2012) 060001

ZWORYKIN, V.K., HILLER, J., SNYDER, R.L. **ASTM Bulletin**. 15 (1942) 117.

ANEXOS

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Difração de Raios-X (CULLITY, B. D. et al., 2001) é utilizada para caracterizar a estrutura cristalina dos materiais ordenados, fornecendo informações como tamanho, orientação dos cristais e parâmetros reticulados.

Raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda entre 0.1-10 Å. Ele foi descoberto em 1895 pelo físico alemão Röntgen. Essa descoberta ocorreu enquanto ele estudava a luminescência produzida por raios catódicos em um tubo de Crooke.

Mas, foi o físico alemão von Laue o primeiro a concluir que, sendo os cristais compostos de átomos separados por espaços regulares, eles poderiam atuar como centros de dispersão de raios-X. Como os raios-X são ondas eletromagnéticas, cujo comprimento de onda é de mesma ordem de grandeza da distância interplanar dos cristais, é possível difratar os raios-x por meio de cristais.

Posteriormente, devido ao grande interesse nos trabalhos de von Laue, William Henry Bragg, e seu filho William Lawrence Bragg, determinaram uma relação matemática mais simples que a proposta por von Laue. Essa relação passou a ser conhecida por Lei de Bragg, e é indispensável para o estudo das estruturas cristalinas dos materiais ordenados.

Pode-se (SHIRIVER, D. F., e *et. al.*, 2008) considerar que um sólido cristalino é construído de elementos estruturais que se repetem, tais elementos são as células unitárias. Considerando a célula unitária de um sólido como um paralelepípedo, os parâmetros de rede são: tamanho das arestas e ângulos entre as arestas. Com estes parâmetros podemos definir a geometria cristalográfica do sólido. Auguste Bravais, na década de 1850, enumerou todas as redes fundamentais possíveis de estruturas cristalinas, e até hoje utilizamos os 14 retículos de Bravais para determinar a geometria de sólidos.

Uma forma de identificar a cela unitária de sólidos cristalinos é através da determinação dos índices de Miller h , k e l , os quais definem a orientação de um plano de átomos na cela unitária. Os índices de Miller são definidos pelos inversos inteiros dos valores da intersecção desse plano com os eixos do sistema de coordenadas a , b e c , e são representados entre parênteses (Figura I).

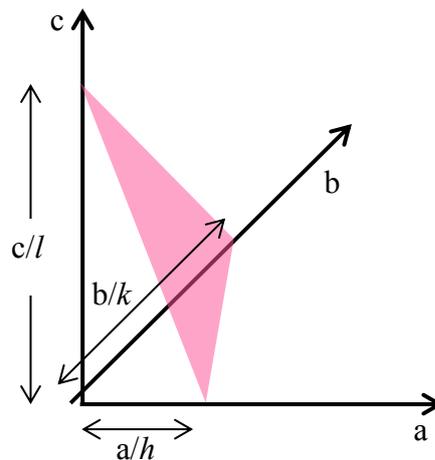


Figura I: Designação dos planos cristalinos pelos índices de Miller.

Na técnica de DRX, ao incidirmos um feixe raio-x com um ângulo incidente θ sobre um conjunto de planos atômicos consecutivos separados por uma distância d , de um material cristalino, esse feixe é refletido com mesmo ângulo θ (Figura II).

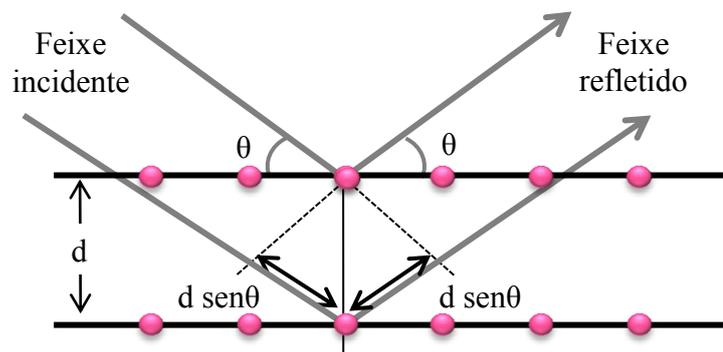


Figura II: Condição para a difração entre dois planos atômicos consecutivos espaçados de uma distância d .

Para que ocorra uma interferência construtiva, o feixe refletido por dois planos consecutivos deve possuir uma diferença de caminho percorrido igual a um número inteiro de comprimento de onda. Conforme mostra a equação:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{I})$$

onde, n é um número inteiro e λ é comprimento de onda da radiação incidente.

Assim, como resultado, é obtido um difratograma, cujas interferências construtivas geram picos característicos que são identificadas através dos índices de Miller.