

## **CAPÍTULO 3**

### **Preparação das Amostras**

Neste capítulo serão discutidos os diferentes métodos empregados para a deposição e caracterização das amostras utilizadas no sistema montado. Primeiramente será feita uma introdução ao crescimento de filmes finos, para em seqüência descrever as técnicas e os equipamentos de deposição em detalhes. Por fim, serão descritos os aparatos utilizados para as suas caracterizações também.

#### **3.1 – Filmes Finos**

A ciência e a tecnologia dos filmes finos têm um papel crucial nas indústrias de alta tecnologia e no mundo moderno em geral. O início do uso sistemático de filmes finos ocorreu na microeletrônica, mas existem numerosas e crescentes aplicações em outros setores, como, por exemplo, nas telecomunicações, nos revestimentos protetores, nos revestimentos ópticos, entre outros. Um grande número dos sofisticados instrumentos e das técnicas inicialmente desenvolvidos para a caracterização dos filmes finos e das superfícies se tornou indispensável em várias disciplinas científicas. Principalmente nos últimos tempos, com o surgimento das aplicações em nanotecnologia, onde os filmes finos adquiriram uma importância crescente para o desenvolvimento de novos dispositivos.

Um filme fino é um sólido ou um líquido, tal que uma de suas dimensões seja muito menor do que as outras duas. Geralmente os filmes são classificados em filmes espessos (espessura maior que 1  $\mu\text{m}$ ) e finos (espessura igual ou menor que 1  $\mu\text{m}$ ).

O sistema filme + substrato prevê um processo de produção na forma do crescimento do filme, através de um fluxo atômico ou molecular, mantido com

continuidade no substrato. O crescimento poderá envolver reações químicas no substrato (descargas iônicas, decomposição de um composto, reação de gases com a superfície do substrato) ou processos físicos, como a evaporação a partir de uma fonte, o processo de erosão (*sputtering*) de um alvo e a condensação sobre o substrato.

Existe, na produção de um filme, o problema da reprodutibilidade das diversas características do mesmo, isto é, do conhecimento e do controle dos diversos parâmetros de seu crescimento, que são numerosos e complexos, pois cada um dos quais desempenha um papel específico nas características finais do dispositivo obtido. Estas características estruturais dependem de uma série de fatores, os mais importantes dos quais são:

- pressão e natureza dos gases residuais na câmara de deposição;
- velocidade de deposição dos átomos ou moléculas sobre o substrato (taxa de deposição);
- temperatura do substrato;
- mobilidade superficial dos átomos depositados;
- natureza do substrato (amorfo, policristalino, monocristalino).

É difícil controlar a influência de cada fator, uma vez que eles agem de modo simultâneo. Por todas essas razões, adquire uma importância fundamental a caracterização dos filmes produzidos.

### 3.1.1 – Formação dos Filmes

A formação de filmes finos (assim como todas as transformações de fase) envolve os processos de nucleação e crescimento. Nos primeiros momentos de formação do filme, um número suficientemente grande de átomos ou moléculas se fixa de modo permanente sobre o substrato. Esta etapa é denominada nucleação, a partir da qual geralmente se segue uma série de fenômenos de pós-nucleação que também influenciam as características do filme em formação. Logo após começa o crescimento do filme, que se desenvolve de acordo com as diferentes interações existentes entre o material sendo depositado e o substrato. Com base nestas

interações e condições experimentais, três modos básicos de crescimento podem ser classificados (ilustrados na Figura 3.1) [33]:

1. Ilhas (Volmer – Weber);
2. Camadas (Frank – van der Merwe);
3. Stranski – Krastanov.

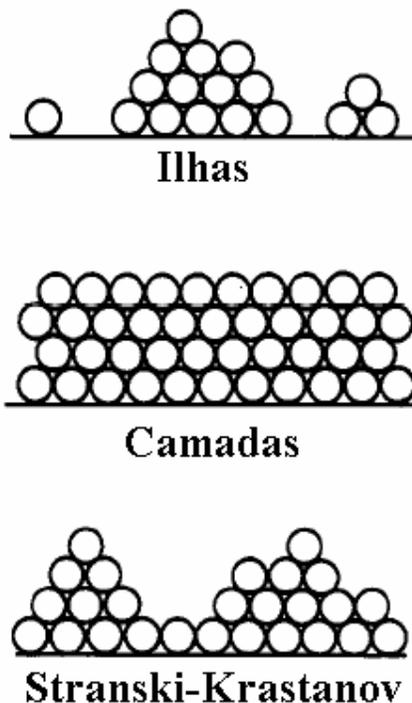


Figura 3.1 – Representação dos modos básicos de crescimento de filmes finos.

O crescimento em ilhas acontece quando o menor e mais estável aglomerado (*cluster*) nucleia-se no substrato e começa a crescer nas três dimensões. Este caso é o mais comum, quando os átomos ou as moléculas que estão sendo depositados são mais fortemente ligados entre si do que com o substrato.

No caso oposto, observa-se o crescimento em camadas. Neste caso, o aumento de dimensão do menor núcleo acontece em duas dimensões, resultando na formação de camadas planares.

Por fim, o crescimento no qual se tem uma mistura entre camadas e ilhas e conhecido como Stranski – Krastanov. Aqui, depois de formar uma ou mais

monocamadas, o crescimento das camadas subseqüentes começa a ser desfavorecido e a formação de ilhas torna-se preferencial.

### 3.1.2 – Nucleação

A teoria da nucleação se baseia na estabilidade de uma primeira fase, formada por um grupo esférico de monômeros (átomos ou moléculas) de uma dada substância, em uma região homogênea de uma segunda fase. Como exemplo, pode-se considerar a nucleação homogênea de uma fase sólida esférica de raio  $r$  a partir de um vapor supersaturado. Neste processo, a transformação gás-sólido resulta em uma diminuição da energia livre de Gibbs ( $G$ ) do sistema de uma quantidade  $x$ . Simultaneamente existirá também um aumento  $E$  da energia livre do sistema, através da formação de novas interfaces e superfícies. No final, a variação de energia livre será  $\Delta G = x + E$ . É fácil demonstrar [20] que, em ausência de supersaturação,  $E = 0$ , onde a nucleação é impossível, ao contrário de quando  $E < 0$ . Minimizando  $\Delta G$  com respeito a  $r$ , é possível encontrar os valores de  $\Delta G^*$  e  $r^*$  para os quais existe nucleação. Os possíveis casos resultantes são:

- Para grandes valores de  $\Delta G^*$  e  $r^*$ : tamanho de grão grande – formação de monocristais (equivale a altas temperaturas de deposição e baixas taxas de deposição).
- Para pequenos valores de  $\Delta G^*$  e  $r^*$ : tamanho de grão pequeno – formação de policristais (equivale a baixas temperaturas de deposição e altas taxas de deposição).

### 3.1.3 – Pós-Nucleação: Crescimento dos Filmes

Embora em muitos casos as características gerais da estrutura dos filmes sejam influenciadas de modo substancial pela formação inicial dos núcleos, não se pode considerar secundária a importância dos processos de crescimento subseqüentes. O crescimento sobre um substrato monocristalino de estrutura similar conduz, em certas condições, a um filme monocristalino (crescimento epitaxial). O crescimento sobre um substrato amorfo, sem orientação preferencial dos cristalitos iniciais, levará geralmente a um filme policristalino ou amorfo.

Entretanto, podem acontecer muitos processos de pós-nucleação que influenciam a estrutura final do filme.

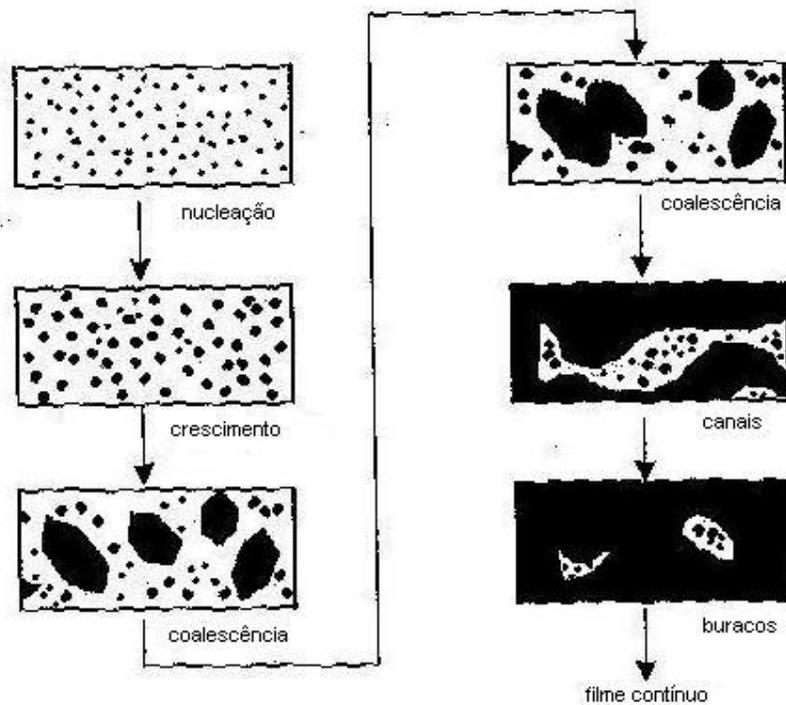


Figura 3.2 – Representação esquemática das várias fases do crescimento de um filme.

Inicialmente, forma-se uma distribuição uniforme de ilhas de pequenas dimensões, mas com alta mobilidade. Em seguida, alguns destes cristalitos tendem a ficar maiores, diferenciando-se das regiões com densidade muito menor (ver Figura 3.2 [20]). Às vezes, um cristalito grande, ao “engolir” um menor, pode mudar ligeiramente sua orientação. A seguir, inicia-se o fenômeno da coalescência, que provoca a fusão das ilhas em entidades maiores e que, em princípio, acontece por contato entre duas ilhas, como mostrado na Figura 3.3. A coalescência continua até se formar uma rede conectada que contém canais vazios que são, em seguida, preenchidos, deixando somente buracos isolados. No final, quando também esses buracos são preenchidos de material, o filme é dito contínuo.

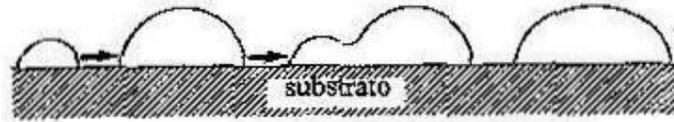


Figura 3.3 – Esquematização da coalescência entre ilhas.

### 3.2 – Substratos

Dois foram os tipos de substratos sobre os quais foram crescidos os filmes: lâminas de vidro de sílica (lâminas de microscópio) com 1 mm de espessura e lâminas de silício monocristalino clivadas com oxidação superficial não removida e 0,5 mm de espessura. A razão principal de se utilizar os substratos de vidro está no fato de se prestarem melhor para as medidas óticas no sistema montado (especialmente as medidas por transmissão, uma vez que o vidro de sílica tem excelente transparência na faixa do ultravioleta de vácuo [34]). Por outro lado, os substratos de silício são melhores para as diferentes caracterizações do filme, uma vez que a planaridade destes substratos é maior do que as dos substratos de vidro, o que é essencial nas medidas estruturais.

Para serem utilizados como substratos, as lâminas de vidro e de silício passam por um procedimento de limpeza necessário para se obter uma boa aderência do filme e uma baixíssima contaminação no interior da câmara de deposição. A seqüência do processo de limpeza dos substratos é a seguinte:

- Lavagem de cada lâmina em água corrente e detergente;
- Imersão no ultra-som em acetona por 5-10 min;
- Secagem por jato de nitrogênio;
- Imersão no ultra-som em banho de álcool isopropílico por 10-15 min.

Neste ponto, os substratos são deixados em álcool isopropílico até a hora de serem utilizados para a deposição. Antes disso, são novamente levados a um jato de nitrogênio e deixados na estufa a 80° por 10 minutos para secagem completa.

### 3.3 – Deposição dos Filmes

Durante este trabalho foram depositados dois tipos de filmes, a saber: filmes de  $\text{LiYF}_4$  dopado com Érbio ( $\text{Er}^+$ ) em concentração de 17%, pela técnica de feixe de elétrons (*electron-beam*), e filmes de ZnO (puros e dopados com Érbio – 10% – e Európio – 8%) pela técnica de *spin-coating*.

#### 3.3.1 – Técnica de Deposição por Feixe de Elétrons

A técnica de deposição por feixe de elétrons ou *electron-beam* faz parte dos processos de deposição física por fase vapor (PVD) de filmes finos. Em geral, um processo PVD consiste substancialmente de quatro etapas:

1. Emissão de partículas de uma fonte;
2. Transporte dessas partículas até o substrato;
3. Condensação no substrato;
4. Processos de superfície ativados termicamente.

A evaporação começou a ser utilizada em escala industrial somente nos últimos 40 anos, com o avanço técnico dos equipamentos de vácuo. O processo básico é muito simples e consiste em aquecer o material a ser depositado a uma temperatura na qual a sua pressão de vapor seja bastante alta, de forma que partículas difundam na fonte para o restante do recipiente onde se encontram confinadas. Esta temperatura de evaporação é bastante reduzida pelo fato do sistema estar em uma pressão bem menor do que a atmosférica, geralmente em torno de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  Pa. Existe, então, um fluxo de material da fonte em direção aos substratos. Para este fim, é importante que a concentração do gás residual no interior da câmara de deposição seja suficientemente baixa de modo que o livre caminho médio das partículas na pressão do sistema seja muito maior que a distância fonte-substrato. Para uma molécula deixar a superfície do material, é necessário que a energia cinética correspondente à componente perpendicular à superfície seja maior que a energia necessária para manter as forças intermoleculares. A energia cinética aumenta com a temperatura, e desta forma a evaporação ocorre com a perda de energia interna do material, sendo suprida continuamente pelo sistema de deposição. Ao encontrar a superfície do substrato com uma temperatura mais baixa, as partículas, desde que haja coeficiente de

adesão<sup>1</sup> não-nulo, condensarão e formarão o filme. Em todos os casos é necessário um bom sistema de vácuo que garanta a pureza do material depositado [35].

Pelo fato de que na maioria das aplicações a espessura do filme é um parâmetro essencial na realização do dispositivo final, o estudo de sua uniformidade, em relação às características das fontes e da emissão, assume uma grande importância. É fácil demonstrar [36] que a espessura  $d$  final do filme, no caso de uma fonte extensa (caso mais próximo da realidade do que o de uma fonte pontual) pode ser dada por:

$$\frac{d}{d_0} = \frac{1}{\left[1 + \left(\frac{l}{h}\right)^2\right]^2}$$

onde  $h$  é a distância entre a fonte evaporadora e o substrato,  $l$  é a distância do substrato sendo analisado em relação à normal da fonte evaporadora e  $d_0$  é o depósito mais espesso, que pode ser dado pela relação  $d_0 = \frac{\bar{M}}{\pi\rho h^2}$ , onde  $\bar{M}$  é a massa total evaporada e  $\rho$  é a espessura do material.

As deposições de filmes finos de  $\text{LiYF}_4:\text{Er}^+$  foram realizadas em um sistema de alto vácuo da Leybold, modelo Univex 450, pela técnica de evaporação por feixe de elétrons (*electron beam*), a qual é um dos métodos de deposição física por fase vapor (ver Capítulo 1). O sistema em questão conta com uma câmara de alto vácuo, um sistema de bombeio, um sistema de produção e focalização de feixe de elétrons para o aquecimento do material e um medidor de espessura para o controle de diversos parâmetros, como a taxa de deposição, a potência do feixe de elétrons, etc. O sistema de vácuo é formado por dois tipos de bombas de vácuo, a saber: uma bomba mecânica, que permite chegar a um vácuo primário da ordem de  $10^{-1}$  Pa na câmara de deposição, e uma bomba turbo molecular, ligada apenas quando já há vácuo primário na câmara, chega a uma pressão final de  $10^{-4}$  Pa. Montados na câmara há ainda dois medidores de pressão, um do tipo Pirani (que mede a pressão até o limite mínimo de  $10^{-1}$  Pa) e um outro do tipo Penning, os quais permitem o controle das condições de vácuo.

<sup>1</sup> O coeficiente de adesão é a taxa de adsorção das partículas quando colidem com o substrato [37].

A taxa de deposição dos filmes é monitorada através de um sensor de quartzo da Leybold, modelo XTC-Inficom, sendo totalmente automatizado. De fato, uma vez inseridos os parâmetros físicos relativos ao material que se deseja depositar e escolhida a taxa de deposição, a potência do feixe de elétrons que incide sobre o material a ser evaporado é controlada diretamente por este dispositivo. A Figura 3.4 mostra um esquema simplificado do processo de evaporação. Na Figura 3.5 é apresentada uma foto do equipamento utilizado.

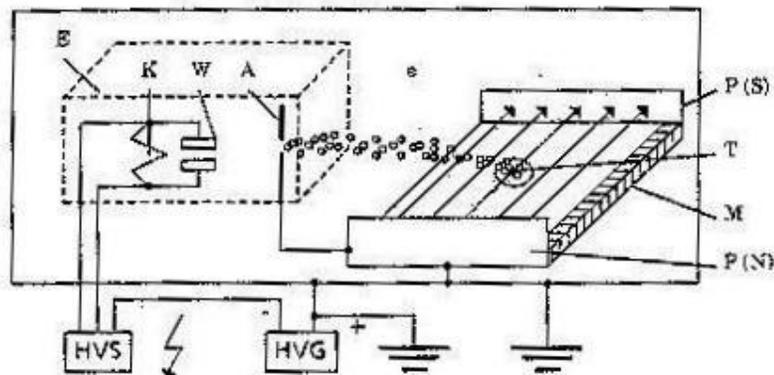


Figura 3.4 – Esquema simplificado do processo de evaporação por feixe de elétrons (para explicação dos símbolos ver o texto).



Figura 3.5 – Foto do equipamento de deposição por feixe de elétrons utilizado.

Para atingir o material a ser evaporado, o feixe de elétrons é defletido e focalizado por meio de um campo magnético. Se o feixe de elétrons é acelerado

com uma voltagem apropriada, em geral entre 4 e 150 kV, ele é capaz de provocar o aquecimento de muitos materiais, chegando ao seu ponto de fusão ou provocando a sublimação deles e, com isso, a vaporização. Para que um feixe de elétrons possa existir e ser controlado é necessário que a pressão seja igual ou inferior a  $10^{-1}$  Pa – acima deste limite, vários efeitos indesejáveis, como descargas e capturas eletrônicas, podem provocar uma forte instabilidade do feixe e assim impossibilitar a sua utilização.

As partes principais que constituem um evaporador por feixe de elétrons são (ver Figura 3.4, acima): um filamento de tungstênio, catodo, aquecido por passagem de corrente elétrica (*K*); um cilindro de Wehnelt, para focalização do feixe (*W*); um anodo com uma abertura (*A*); elementos para deflexão e focalização magnética (*M* e *P*); um cadinho (*T*) e os aquecedores do catodo (*HVS*) e do anodo (*HVG*).

O material a ser evaporado é posto em um cadinho, em geral de cobre, refrigerado com água. Este esquema é ilustrado na Figura 3.6, e na Figura 3.7 pode-se ver uma foto do mesmo. O ponto principal desta técnica é que somente uma pequena parte do evaporante chega à fusão ou sublima, e em virtude disso não existe contaminação de cobre no filme. Isto não ocorre com outras técnicas de deposição por evaporação (e.g. a evaporação térmica resistiva), onde as principais desvantagens são a possível contaminação dos cadinhos, aquecedores e materiais de suporte, além da limitação de se trabalhar com temperaturas de evaporação relativamente baixas.

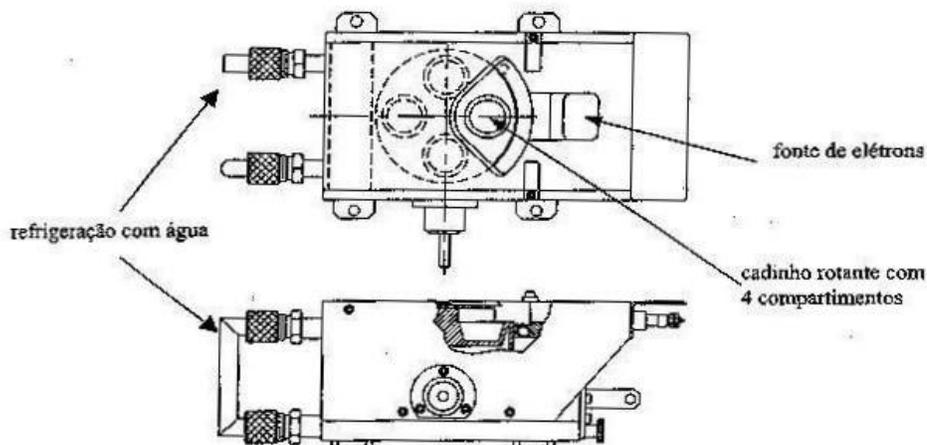


Figura 3.6 – Unidade de evaporação por feixe de elétrons com cadinho rotante com quatro compartimentos.

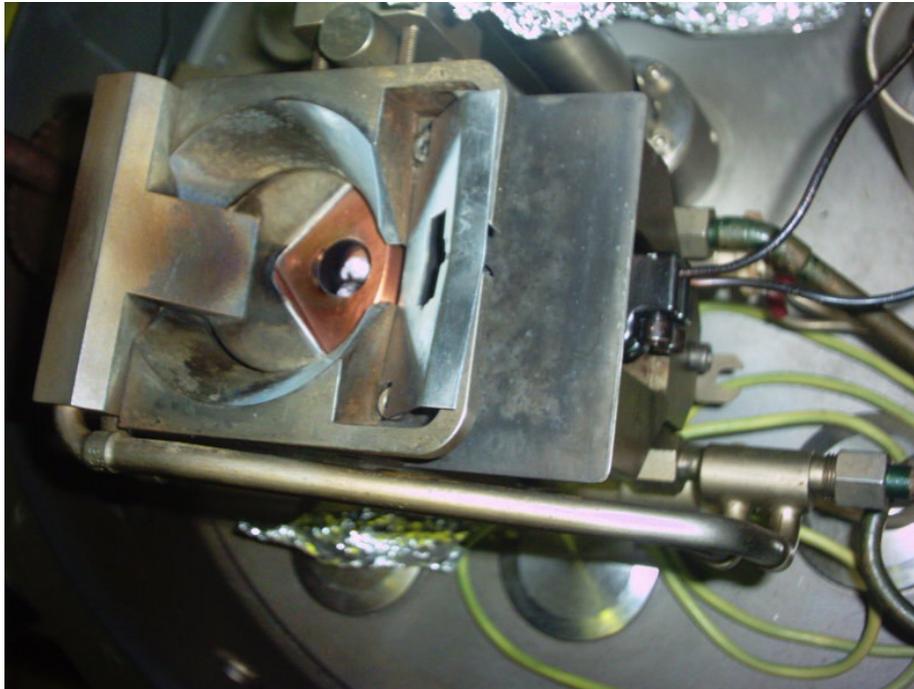


Figura 3.7 – Foto da unidade de evaporação com cadinho rotante (com apenas um compartimento exposto).

Para a deposição do material em questão, foi conseguido um cristal de  $\text{LiYF}_4:\text{Er}^+$  (17%), de densidade  $3,97 \text{ g/cm}^3$  e 3,5 mm de espessura. O cristal nos foi cedido pela Dra. Sonia Licia Baldochi e pela Dra. Izilda Márcia Ranieri do IPEN de São Paulo, especialistas no crescimento de cristais. De fato, este material é utilizado como meio ativo na fabricação de novos tipos de laser de estado sólido [38,39]. Esta última é uma das atividades desenvolvidas pelo CLA (Centro de Lasers e Aplicações) [40], onde trabalham a Dra. Baldochi e a Dra. Ranieri.

Alguns pedaços do cristal foram cortados para deposição. Os substratos são montados em um porta-substratos, localizado na parte superior da câmara, a qual é levada pelas bombas de vácuo a uma pressão base de  $8 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ . O feixe de elétrons, por sua vez, incide com energia entre 6 e 12 keV (energia duas ordens de grandeza maior que o canhão de elétrons montado) sobre os pedaços de cristal, posicionados no cadinho na parte inferior da câmara, logo abaixo do porta-substratos. Desta forma, a temperatura do material aumenta, obtendo-se a sua evaporação e sucessiva deposição em forma de filme fino com uma taxa de deposição de  $0,5 \text{ \AA/s}$ . A taxa de deposição é mantida baixa propositalmente, para evitar um superaquecimento do material no cadinho, o que levaria a problemas de ejeção de fragmentos do mesmo cristal, danificando o crescimento do filme.

Convém frisar que não foram encontrados quaisquer registros na literatura da deposição prévia de filmes de  $\text{LiYF}_4:\text{Er}^+$ . Filmes de  $\text{LiYF}_4$ , por sua vez, já foram depositados em laboratório por diversas vezes, utilizando-se essa mesma técnica. Um indicativo da presença de Érbio no filme final é a coloração rosada que o filme toma (coloração esta típica do Érbio, presente também na solução de  $\text{ZnO}:\text{Er}$  utilizada para o spin-coating – ver abaixo – e no cristal utilizado como matéria-prima para esta deposição). No entanto, é perceptível, pela alteração na cor e pela formação de buracos e canais ao longo do filme, uma rápida deterioração do mesmo quando exposto à umidade e à atmosfera de modo geral. Por isso, as caracterizações e as medidas utilizando estes filmes foram prejudicadas.

### 3.3.2 – Técnica de Deposição por *Spin-Coating*

A técnica de *spin-coating* vem sendo usada por várias décadas para a produção de filmes finos. O processo consiste em depositar uma pequena quantidade de solução líquida do material no centro do substrato. O substrato é sucessivamente posto em rotação até altas velocidades (entre 3000 e 7000 rpm). A aceleração centrífuga faz o fluido se espalhar para as bordas do substrato, deixando um filme fino do fluido na superfície. A espessura final do filme e outras propriedades dependem da natureza do material (viscosidade, taxa de secagem, percentual sólido, tensão superficial, etc.) e dos parâmetros escolhidos para o processo de rotação. Fatores tais como aceleração, velocidade final de rotação e exaustão de vapores contribuem para a definição das propriedades dos filmes depositados.

Um processo típico do *spin-coating* consiste nos seguintes passos: verter o fluido, depositando-o na superfície do substrato, rotacioná-lo em alta velocidade para afinar e espalhar o fluido e secá-lo em alta temperatura para eliminar os excessos de solvente do filme resultante. As duas formas mais comumente utilizadas de se depositar o material líquido no substrato são os métodos estático e dinâmico.

O método estático consiste em simplesmente depositar uma pequena quantidade de fluido no centro (ou próximo a ele) do substrato. Isto pode variar de uma a dez gotas, dependendo da viscosidade do fluido e do tamanho do substrato.

Altas viscosidades e/ou substratos maiores requerem tipicamente uma quantidade maior para assegurar a cobertura completa do substrato durante a rotação rápida.

O método dinâmico é o processo de verter o fluido enquanto o substrato gira a uma baixa velocidade (nesta parte do processo, a velocidade típica utilizada é de 500 rpm). Isto serve para espalhar o fluido sobre o substrato e pode resultar em uma perda menor do material do filme, uma vez que normalmente não é necessário depositar tanta quantidade para “molhar” a superfície inteira do substrato. Este método é particularmente vantajoso quando o fluido ou o próprio substrato tem características de umidificação, e assim pode eliminar vazios que de outra forma se formariam.

Depois de se verter o fluido deve-se acelerar o substrato a uma velocidade relativamente alta para afiná-lo para uma espessura próxima da desejada. Velocidades típicas de rotação vão de 1500 a 7000 rpm, novamente dependendo das propriedades características tanto do filme quanto do substrato. Este passo pode levar de dez segundos a vários minutos. A combinação da velocidade de rotação e do tempo escolhido para este passo geralmente define a espessura final do filme. Em geral, velocidades de rotação mais altas e tempos mais longos criam filmes mais finos. O processo de *spin-coating* envolve um grande número de variáveis que tendem a se cancelar e se balancear durante o processo de rotação e o melhor é deixar tempo o suficiente para que isto ocorra.

O passo de secagem rápida é adicionado às vezes após a rotação em alta velocidade para secar melhor o filme sem afiná-lo substancialmente. Isto pode ser vantajoso para filmes grossos, uma vez que tempos de secagem longos podem ser necessários para aumentar a estabilidade física do filme antes de manuseá-lo. Sem este passo de secagem, problemas podem ocorrer durante seu manuseio, como o material escorrer pela borda do substrato.

Um dos fatores mais importantes da técnica de *spin-coating* é a repetitividade. Variações sutis nos parâmetros que definem o processo de rotação, como, por exemplo, a velocidade e a aceleração de rotação, podem resultar em variações drásticas no filme depositado, principalmente em sua espessura e uniformidade de deposição.

Neste trabalho, soluções feitas pelo método químico Pechini [41] de ZnO puro e dopado com Er (10%) e Eu (8%) foram utilizadas. Este método, primeiramente proposto por M.D. Pechini em 1967 e conhecido na literatura como

método Pechini ou método dos precursores poliméricos, é um método químico empregado na obtenção de óxidos inorgânicos na forma de pó, com tamanho de partícula da ordem de algumas dezenas de nanômetros. É muito usado na preparação de óxidos mistos ou dopagem de óxidos, utilizando uma solução precursora como base. Cerca de 100,00 g de nitrato de zinco dihidratado foram dissolvidos em 200 ml de etanol anidro. A solução precursora de zinco (solução Pechini) foi preparada seguindo a proporção de 1 : 2,5 : 8 em mol de metal, ácido cítrico e monoetilenoglicol, respectivamente. O ácido cítrico foi dissolvido em etilenoglicol, em seguida a solução de zinco em etanol foi adicionada ao sistema.

As soluções precursoras de zinco e terra-rara foram preparadas seguindo o mesmo procedimento anterior, à exceção de que o acetato de terra-rara, na proporção desejada, foi dissolvido em etanol e adicionado à solução precursora junto com a solução de nitrato de zinco. Ao se aquecer a esta solução a uma temperatura de 480°C, os compostos orgânicos são evaporados e se forma o composto de ZnO (dopado ou não) [42].

Todo o processo de deposição foi realizado em uma sala limpa disponível no Laboratório de Física da PUC-Rio. Os substratos (de vidro de sílica e de silício) foram colocados em um porta-substrato giratório ligado a uma bomba mecânica de vácuo, a fim de manter o substrato preso e impedir sua movimentação durante a rotação (ver Figura 3.8).

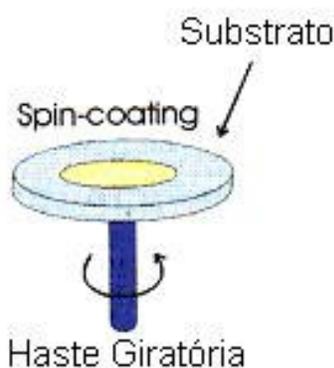


Figura 3.8 – Representação esquemática do processo de spin-coating. Internamente à haste giratória há a ligação para a bomba mecânica, a fim de manter o substrato preso durante a rotação.

Três gotas da solução precursora são então gotejadas sobre o centro do substrato (método estático). O substrato é acelerado então a uma taxa de 30 rad/s<sup>2</sup>

até uma velocidade máxima de 7000 rpm, que é mantida por 60 segundos. Os substratos, já com material sobre os mesmos, são colocados então em uma estufa a 80°C para secagem rápida. Após isso, as amostras são finalmente levadas a um forno e mantidas a uma temperatura de 500°C durante meia hora, a fim de formar o filme de ZnO (puro ou dopado) desejado.

### 3.4 – Técnicas de Caracterização dos Filmes Produzidos

#### 3.4.1 – Medidas de Espessura

Uma vez depositados, é necessário medir a espessura real dos filmes. Para tanto foi utilizado um perfilômetro modelo DEKTAK<sup>3</sup> da Veeco – Sloan Technology, que é um sistema de medida da textura de uma superfície. Ele é comumente utilizado para este tipo de medida, uma vez que é capaz de detectar variações na espessura de 100 Å a 655 kÅ, com resolução de 10 Å.

As medidas são feitas eletro-mecanicamente, movendo-se a amostra sob uma haste com ponta de diamante. Uma plataforma de precisão move a amostra de acordo com a velocidade e o comprimento de varredura, definidos externamente pelo usuário através de um computador dedicado. A haste é acoplada mecanicamente a um LVDT (*Linear Variable Differential Transformer* – Transformador Linear Diferencial Variável), que converte um deslocamento mecânico em um pulso eletrônico.

Enquanto a plataforma move a amostra, a ponta passa pela superfície da mesma, e as variações superficiais na mesma transladam a ponta verticalmente. Sinais elétricos correspondentes ao movimento da ponta são produzidos pelo LVDT, proporcionalmente à mudança de posição. Este sinal analógico, por sua vez, é condicionado e convertido para um formato digital por meio de um conversor analógico-digital. Por fim, o sinal digital resultante é analisado em um computador dedicado.

Para um melhor controle e uma melhor escolha de posição na amostra para medida, o perfilômetro tem acoplada uma câmara com zoom para ampliação de 35 a 200 vezes os tamanhos originais, que permite escolher um ponto específico da amostra para análise. Além disso, a plataforma tem um posicionamento de alta

precisão ( $\pm 0,25$  mm e  $\pm 0,5^\circ$ ) das amostras, permitindo um controle manual para variação da posição da amostra em X e Y, fora uma rotação de até  $360^\circ$ .

### 3.4.2 – Medidas de Morfologia

Vários fenômenos importantes do ponto de vista fundamental e tecnológico ocorrem nas superfícies e seu controle implica na compreensão dos processos físicos e químicos básicos em escala atômica e nanométrica. As técnicas de microscopia por tunelamento e força permitem o estudo direto destes processos nesta escala. Nesta dissertação foram utilizadas duas técnicas, descritas a seguir: o AFM e o MEV.

Um AFM (*Atomic Force Microscope* – Microscópio de Força Atômica) é composto basicamente por uma ponta, que varre a superfície da amostra em estudo. Mede-se a força de interação entre os átomos da ponta e os da superfície e utilizando recursos computacionais, os resultados são transformados em imagens da superfície da amostra. Para um funcionamento uniforme devem-se levar em conta fatores como umidade, temperatura e vibrações externas que podem causar distorções na imagem. A força que a amostra exerce sobre a ponta é determinada através da deflexão de uma haste (*cantilever*), dada pela lei de Hooke:

$$F_N = k \cdot \Delta z$$

sendo  $F_N$  a força normal entre a ponta e a superfície,  $k$  a constante de mola do cantilever e  $\Delta z$  o seu deslocamento na direção  $z$ .

Nos AFMs mais comuns, um detector mede essa deflexão através de um sistema óptico composto de um laser de diodo, espelho, e um fotodetector sensível à posição contendo em geral quatro quadrantes [43]. Quando o *cantilever* muda de posição devido a alterações na topografia da amostra, a luz que ele reflete se move sobre o fotodetector. A partir da diferença na intensidade de luz entre os quadrantes do fotodetector, determinam-se as variações verticais e horizontais de posição do cantilever. O movimento do cantilever é utilizado pelo sistema de controle do microscópio para se ajustar à distância vertical entre ponta e superfície com o uso de uma cerâmica piezelétrica. Este sinal é processado e posteriormente

é utilizado para a representação, em uma imagem com informação tri-dimensional, da superfície (ver Figura 3.9).

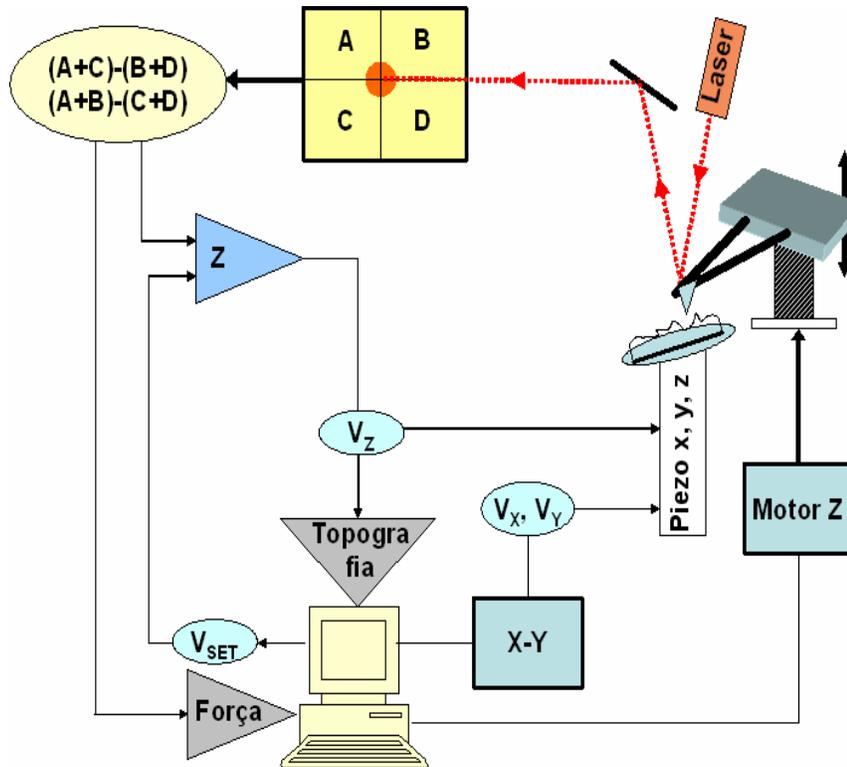


Figura 3.9 – Esquema de funcionamento do AFM. O movimento horizontal e vertical do cantilever é medido através da incidência de um laser na parte superior da ponta que é refletido para um detector. A diferença  $(A+B)-(C+D)$  na intensidade de luz é proporcional a deflexão normal do cantilever, enquanto a diferença  $(A+C)-(B+D)$  é proporcional a torção do cantilever.

Ao aproximar-se a ponta do microscópio da superfície, os átomos de ponta e superfície começam a interagir. Esta interação provoca a deflexão do cantilever, que é então detectada pelo sistema óptico do microscópio. A grandes distâncias entre ponta e superfície, a interação é predominantemente atrativa, devida principalmente à força de Van der Waals. Ao se aproximar ainda mais a ponta da superfície, os orbitais eletrônicos dos átomos da ponta e da superfície ficam próximos e começam a se repelir. Dependendo da distância entre ponta e superfície a interação resultante pode ser atrativa ou repulsiva como apresentado na figura 3.10 [44].

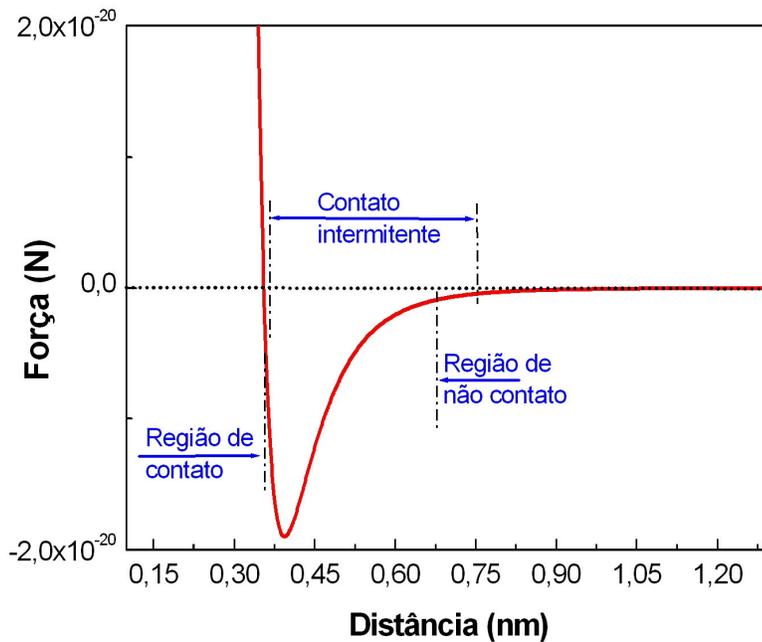


Figura 3.10 – Simulação da força de interação entre um átomo da ponta e um átomo da superfície em função de sua distância obtida.

De acordo com o gráfico acima, o AFM pode ser operado em três regimes diferentes de acordo com a força de interação resultante entre a ponta e a superfície. São eles:

- Modo contato: onde as forças são predominantemente repulsivas o que acaba provocando a deflexão vertical para cima do cantilever.
- Modo contato intermitente (*tapping*): faz a ponta oscilar com uma frequência determinada pelo sistema de realimentação fazendo a ponta do AFM tocar periodicamente a superfície. Ou seja, o microscópio trabalha em dois regimes de forças: ora atrativa ora repulsiva.
- Modo não-contato: neste caso o regime de forças é atrativo. O cantilever é mantido a grandes distâncias da superfície e vibra com uma pequena amplitude fazendo com que a ponta sinta predominantemente a interação atrativa entre os átomos.

O AFM foi utilizado neste projeto para a caracterização da morfologia e para se ter uma medida da rugosidade [45] dos filmes de ZnO (puros ou dopados) depositados.

O MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), por sua vez, é largamente utilizado na caracterização de materiais do ponto de vista estrutural e estequiométrico, este último devido à técnica de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia de Energia Dispersiva), explicada no item 3.4.3. Com o MEV, é possível a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas, com aumentos de até  $9 \times 10^5$  vezes, em aparência tridimensional.

O princípio de funcionamento de um MEV [46] é simples: um feixe de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra, onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector.

A imagem obtida a partir dos elétrons secundários provém de interações inelásticas (perda de energia com pequena mudança de direção) entre os elétrons incidentes e a amostra. Este tipo de imagem é o mais comumente utilizado em medidas no MEV, pois fornece imagens de melhor resolução, com grande profundidade de campo, impressão tridimensional e fácil interpretação.

Já a imagem por elétrons retroespalhados provém de colisões elásticas (mudança de direção sem perda de energia – ocorre essencialmente pela interação entre um elétron e um núcleo atômico) entre o feixe e a amostra. A vantagem deste processo é que ele fornece o contraste da composição da amostra. No entanto, sua resolução e imagem são inferiores à imagem por elétrons secundários. As amostras de ZnO foram levadas para serem analisadas no MEV do Campus do InMetro em Xerém. O equipamento utilizado é um Microscópio Eletrônico Digital de Varredura, modelo QUANTA 200, com poder de resolução garantido de 3,5 nm (30kV) no modo ESEM (Ambiental) ou em Alto Vácuo (HV) e 15 nm (3kV) no modo Baixo Vácuo (LV).

### 3.4.3 – Medidas de Estrutura

Uma vez produzido o filme fino, é fundamental estudar a sua estrutura cristalográfica em comparação, também, com aquela do material *bulk*. O sistema utilizado para este importante tipo de caracterização é o de difração de raios-X, XRD (*X-Ray Diffraction*). Esta técnica fornece, antes de tudo, informações sobre a natureza amorfa ou cristalina do filme. Além do mais, para materiais cristalinos, uma análise cuidadosa dos picos de difração do espectro XRD permite obter uma série de outras informações, como, por exemplo, o parâmetro de rede, a presença

de tensões residuais que influenciam a estabilidade mecânica do filme, além da orientação preferencial dos grãos em filmes policristalinos. A determinação da orientação dos grãos permite estabelecer a influência do substrato e dos parâmetros de deposição no crescimento do filme. Neste trabalho foi utilizada a técnica de XRD chamada de ângulo rasante (*Grazing Incidence X-Ray Diffraction*, GIXRD) [47]. O equipamento utilizado foi um SIEMENS D5000 de posse do Departamento de Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Os raios-X são produzidos por Bremmstrahlung (quando partículas carregadas eletricamente, que possuem suficiente energia cinética, são rapidamente desaceleradas). Os elétrons são normalmente utilizados para este fim e a radiação é produzida em um tubo de raios-X, que contém a fonte dos elétrons e dois eletrodos metálicos, entre os quais é aplicada uma alta voltagem, para desacelerar rapidamente os elétrons na direção do alvo, aonde eles chegam com grande velocidade.

Quando materiais cristalinos são irradiados com raios-X de um comprimento de onda  $\lambda$ , com um certo ângulo de incidência  $\theta$ , eles produzem uma figura de difração caracterizada por picos intensos. Segundo a formulação de W.L. Bragg [48], a condição para existir uma linha de difração está ligada à interferência construtiva entre os raios refletidos de maneira especular por planos reticulares adjacentes. Esta condição pode ser expressa pela relação:

$$m\lambda = 2d \sin \theta$$

onde  $d$  é a distância entre os planos reticulares que produzem a reflexão. O parâmetro  $m$  é um número inteiro denominado ordem de reflexão e é igual ao número de comprimentos de onda na diferença de caminho entre os raios espalhados por planos adjacentes. Por isso, para valores fixos de  $\lambda$  e  $d$ , podem existir diversos ângulos de incidência  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ , para os quais a difração pode ocorrer, correspondentes a  $m = 1, 2, 3, \dots$

A medida de EDS, por sua vez, é utilizada para a determinação qualitativa e eventualmente quantitativa da composição de uma amostra em determinada região [49]. Neste caso, o que é detectado são os raios-X característicos emitidos através da interação inelástica do feixe eletrônico com os elétrons dos orbitais

internos dos átomos do material, permitindo, dessa forma, a identificação do átomo presente no volume de interação.

Como as medidas de EDS podem ser realizadas em um MEV, o mesmo equipamento utilizado (o MEV no Campus do InMetro) para as medidas estruturais foi empregado para essas medidas.