

# PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE GEO<sub>2</sub>-PBO COM NANOESTRUTURAS METÁLICAS

Windson Gomes Hora<sup>1</sup>, Luciana Reyes Pires Kassab<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Aluno de Mestrado do Departamento de Sistemas Eletrônicos, LSI/EPUSP

<sup>2</sup> Prof<sup>ª</sup>. Dra. do Departamento de Ensino Geral e Laboratório de Vidros e Datação da FATEC/SP- CEETEPS/UNESP  
ghwindson@yahoo.com.br, kassablm@osite.com.br.

## Resumo

O trabalho em questão trata da produção e caracterização de filmes finos de germanato (GeO<sub>2</sub>-PbO) com nanoestruturas metálicas, visando aplicação em fotônica. A produção dos filmes finos foi feita a partir da técnica de RF Magnetron Sputtering e a nucleação foi obtida por tratamento térmico. Foram depositados três filmes finos de GeO<sub>2</sub>-PbO usando diferentes reagentes metálicos: AgNO<sub>3</sub> e Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os filmes foram caracterizados a partir das técnicas de perfilometria, elipsometria, AFM (Microscópio de Força Atômica), RBS (Rutherford Backscattering) e TEM (Microscopia de Transmissão Eletrônica).

Com as medidas de elipsometria e perfilometria, foi obtida a taxa de deposição dos três filmes.

Os valores obtidos para o índice de refração através de elipsometria, são de aproximadamente 1,9.

Através das medidas de AFM pudemos determinar a rugosidade das superfícies dos filmes e sua variação com o tratamento térmico. Medidas de RBS mostraram que os elementos presentes no filme são os mesmos que foram usados para o preparo do alvo. As análises de TEM mostraram nanoestruturas cristalinas de CuO com tamanho médio de 2nm.

## 1. Introdução

Esse trabalho tem como objetivo a produção e a caracterização de filmes finos de GeO<sub>2</sub>-PbO com nanoestruturas metálicas. Os vidros de germanato apresentam características diferentes quando comparados com outras matrizes vítreas. Dentre elas estão a larga janela de transmissão (desde região do visível até o do infravermelho médio de aproximadamente 5 μm), baixa energia de fônon (em trono de 700 cm<sup>-1</sup>) que reduz a perda por processos não radiativos, alto índice de refração (≥ 2,0), além de uma baixa suscetibilidade para a não incorporação de OH<sup>-</sup>, responsável por perdas de energia por processos não radiativos, tornando possível a produção em atmosfera não controlada.

O interesse nas propriedades elétricas do vidro de germanato baseia-se em resultados de trabalhos anteriores do grupo [1].

Como o próprio nome sugere, a nanotecnologia está relacionada com dimensões da ordem de 10<sup>-9</sup> m e está se difundindo em diversos campos da ciência, como na física na química e na biológica. Esse grande interesse pela nanotecnologia tem como grande precursor o

interesse econômico das nações, que tem investido milhões de dólares em pesquisa nessa área [2]. Um grande exemplo é a evolução dos computadores, causada pela diminuição dos componentes, possibilitando assim a maior integração em uma mesma área, e também uma maior velocidade. Um outro exemplo são os dispositivos mecânicos em escala micrométricos (MEMS) [3], com diversas aplicações tecnológicas. Nanotubos de carbono têm sido de grande interesse na nanotecnologia, por apresentarem propriedades elétricas que podem representar uma nova etapa da tecnologia no desenvolvimento de dispositivos [4].

## 2. Materiais e Métodos

Os alvos vítreos utilizados para a deposição, foram produzidos no Laboratório de Vidros e Datações da FATEC-SP. Os reagentes utilizados no preparo dos mesmos têm pureza superior a 99,99%. A composição do alvo GP é 40%GeO<sub>2</sub>-60%PbO (dada em porcentagem em peso). Os alvos denominados GP-A e GP-C foram preparados com 1% em peso de AgNO<sub>3</sub> e Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Os óxidos foram pesados em uma balança analítica com precisão de ± 0,0001 g e para cada óxido foi utilizado um béquer previamente limpo. Foram utilizadas espátulas descartáveis durante o processo de pesagem; os óxidos metálicos foram pesados diretamente no cadinho (de alumina pura) e misturados mecanicamente com os demais. Para o caso do alvo que contém AgNO<sub>3</sub> a pesagem e a mistura dos reagentes foram realizadas em uma sala escura para que o cadinho não fosse submetido à exposição da luz, pois AgNO<sub>3</sub> é sensível a ela.

A fusão das amostras foi realizada em um forno de atmosfera não controlada, a uma temperatura de 1050°C; a fusão se deu em duas etapas. Uma primeira etapa durante 15 minutos, para que os reagentes se fundissem, e formassem um líquido com alta viscosidade. Na segunda etapa deu-se o processo de agitação mecânica, por tubo de quartzo, que otimiza a homogeneização e evita a formação de aglomerados. O sistema de agitação foi desenvolvido anteriormente pelo grupo [5], a fim de melhorar as características ópticas dos vidros, como eliminação de estrias.

Após o término da fusão, os reagentes encontram-se em estado líquido, e inicia-se o processo de versão. O processo de versão, consiste em derramar o líquido em um molde de grafite, que se encontra pré-aquecido a temperatura de tratamento térmico (420°C), o que propicia o processo de vitrificação, pois o líquido

derramado sofre um processo de resfriamento rápido, possibilitando a formação do vidro. Esse molde tem a finalidade de definir a forma do alvo vítreo: diâmetro de 34 mm e espessura em torno de 4 mm. O molde é em seguida levado para o forno de tratamento térmico, a uma temperatura de 420°C, onde permanece por três horas. O tratamento térmico tem a finalidade de aliviar as tensões internas do vidro, conferindo a ele uma maior resistência mecânica e evitando que trinque facilmente quando submetido a solicitações externas.

O processo de deposição dos filmes inicia-se com a limpeza das lâminas de silício, que visa remover partículas e camada de óxido nativo na superfície do substrato. A deposição do filme foi realizada pela técnica de RF Magnetron Sputtering. Os parâmetros de deposição utilizados para os três alvos foram: pressão de fundo  $10^{-5}$  Torr, temperatura do sistema de resfriamento 15° C, fluxo de argônio 12,5 sccm, distância (alvo/substrato) 5 cm, pressão de trabalho  $5 \times 10^{-3}$  Torr, potência de 50 W e tempo de deposição de 30 minutos. Os filmes GP-A e GP-C foram submetidos a tratamentos de 10 e 20 horas, em forno de atmosfera não controlada, para a ocorrência de nucleação.

A caracterização dos filmes finos teve como objetivo determinar os seguintes parâmetros: espessura dos filmes, índice de refração, reagentes da composição atômica, rugosidade e identificar a nucleação (distribuição de tamanho, forma e composição).

As medidas de espessura foram realizadas por dois métodos: perfilometria e elipsometria. Foi usado perfilômetro da Dektak-3030 e elipsômetro da Rudolph Research-Auto. A medida de perfilometria é utilizada como referência para a de elipsometria. A elipsometria por sua vez mede a espessura e o índice de refração do filme. A taxa de deposição foi calculada pelos dois métodos, a partir da relação:

$$T_{dep} = \frac{espessura}{t_{dep}} \quad (1)$$

$T_{dep}$  é a taxa de deposição para o processo e  $t_{dep}$  é o tempo de deposição.

A rugosidade do filme foi medida com um AFM do tipo Nanoscope da Veeco/Digital, no modo de contato, com taxa de varredura de 2,001 Hz, em área de  $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ .

A verificação da nucleação foi observada através de medidas de TEM com microscópio de modelo Philips CM 200, operado a 200 kV, nos filmes finos preparados com  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ . A técnica de RBS foi utilizada para determinarmos os elementos presentes no filme fino. O RBS foi construído pelo LAMFI (Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos IFI-USP) e conta com acelerador eletrostático tipo Pelletron-Tandem acoplado a uma câmara de vácuo. Os parâmetros utilizados foram: feixe de  $\text{H}^+$ , energia de 2,2 MeV, pressão de  $2.10^{-6}$  Torr e ângulo de detecção de 60°.

### 3. Resultados

A tabela I mostra os resultados das medidas de perfilometria juntamente com a taxa de deposição para cada lâmina.

Tabela I – Medidas das espessuras e taxas de deposição dos filmes, obtidas por perfilometria.

	GP	GP-A	GP-C
<b>Espessura (nm)</b>	402	400	250
<b>Taxa de deposição (nm/mim)</b>	13,4	13,3	8,3

A taxa de deposição depende das diversas variáveis; como todas foram mantidas para os três casos apresentados na tabela I, atribuímos as diferenças entre a taxa do filme GP-C e as dos filmes GP e GP-A à eventuais alterações de operação da máquina.

Na tabela II são mostradas os resultados das espessuras e taxas de deposição, obtidas através das medidas de elipsometria. As medidas foram realizadas em diversos pontos dos filmes e feita a média para cada um dos filmes.

Tabela II – Medidas das espessuras e taxas de deposição dos filmes, obtidas por elipsometria.

	GP	GP-A	GP-C
<b>Espessura (nm)</b>	396,6	436,7	269,6
<b>Taxa deposição (nm/mim)</b>	13,2	14,6	9,0

As diferenças ocorridas entre os resultados das espessuras das tabelas I e II são decorrentes dos erros percentuais de cada técnica. Cabe ainda lembrarmos que os resultados das medidas de elipsometria são provenientes de uma média aritmética.

A tabela III mostra os resultados das medidas dos índices de refração médios determinados por elipsometria.

Tabela III – Medidas dos índices de refração.

	GP	GP-A	GP-C
<b>Índice</b>	1,92	1,90	1,88

A tabela III mostra que os índices de refração estão em torno de 2,0, valor próximo ao medido anteriormente para vidros de  $\text{GeO}_2\text{-PbO}$  com 2 mm de espessura [1].

As medidas de AFM foram realizadas utilizando a área de  $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$  e serão apresentadas a seguir, para os filmes GP, GP-A e GP-C, sem tratamento térmico.

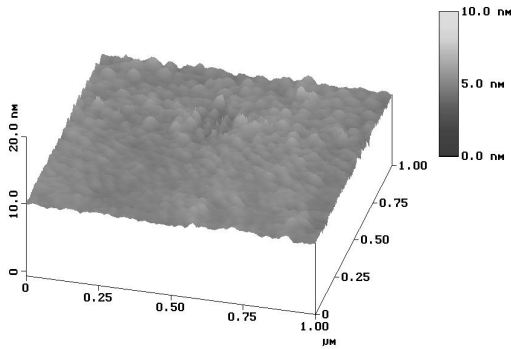


Figura 1 – AFM do filme GP.

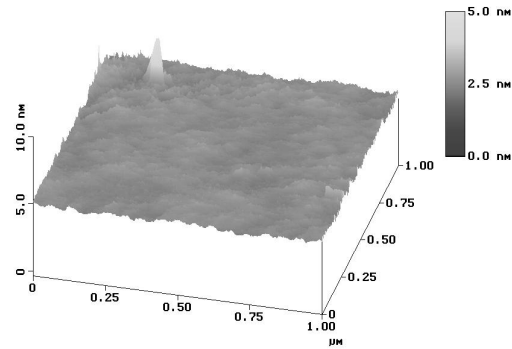


Figura 4 – AFM do filme GP-C com tratamento térmico de 10 horas.

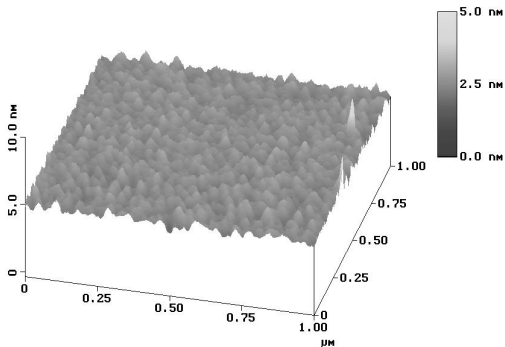


Figura 2 – AFM do filme GP-A.

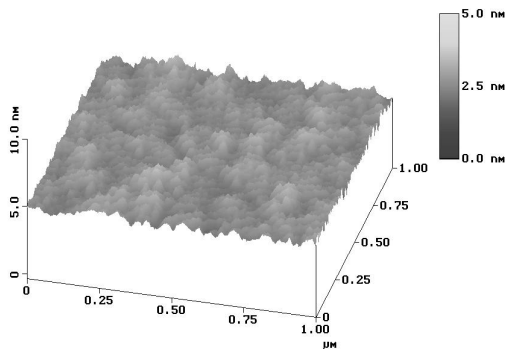


Figura 3 – AFM do filme GP-C.

Os filmes mostrados acima apresentam pequena rugosidade [6]; dentre os três o mais irregular é o filme GP-C.

Como exemplo, mostramos na figura 4 o filme GP-C após tratamento térmico de 10 horas. As medidas de AFM para tratamento de 20 horas são equivalentes e, portanto não são apresentadas.

Podemos notar que no filme GP-C, tratado por 10 horas a rugosidade diminui, quando comparado com o GP-C sem tratamento. Isso sugere que ocorreu um refluxo na superfície do filme, isto é deformação plástica decorrente do tratamento térmico, com posterior escoamento do material.

Foram realizadas medidas de RBS nos três filmes para verificar os elementos presentes no e compará-los com os do alvo que os originou. As figuras a seguir mostram os espectros de RBS dos filmes GP, GP-A e GP-C.

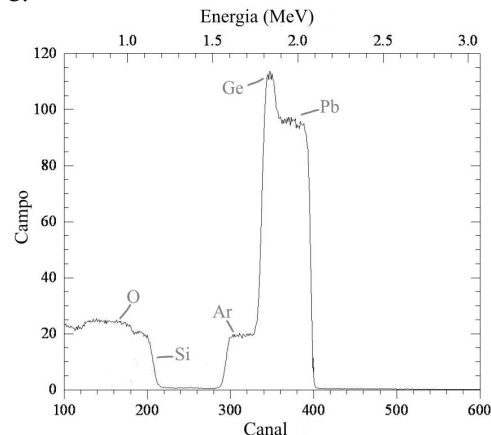


Figura 5 – RBS do filme GP.

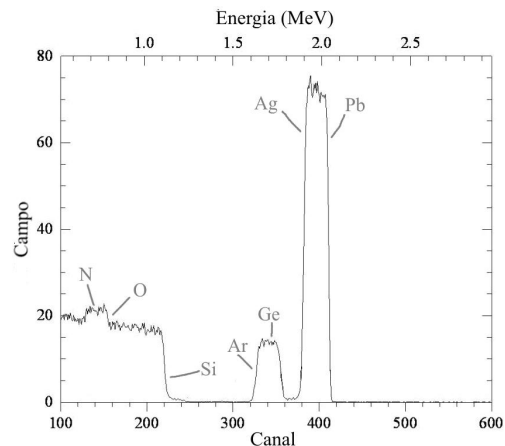


Figura 6 – RBS do filme GP-A.

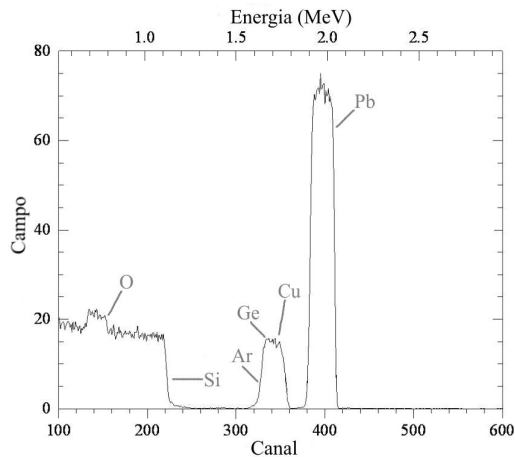
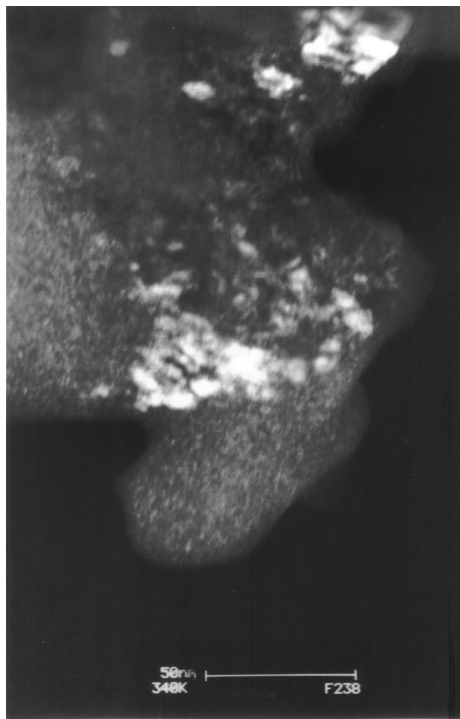


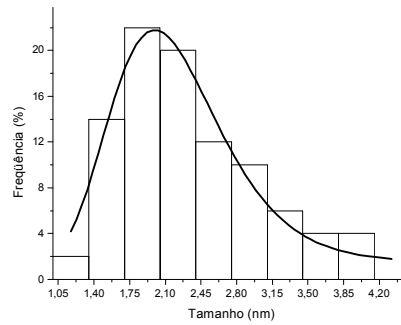
Figura 7 – RBS do filme GP-C.

Os espectros acima mostram a incorporação dos metais nos filmes, pelo aparecimento de picos referentes a esses elementos. Isso mostra que é possível produzir filmes com reagentes metálicos. Outros elementos são observados como o Ar, proveniente da câmara de deposição que utiliza o gás argônio durante o processo, e o Si proveniente do substrato.

Para a verificação da nucleação de nanoestruturas no filme foram realizadas medidas de TEM. As figuras que seguem mostram as micrografias do filme GP-C para os dois tratamentos térmicos, feitos para a ocorrência da nucleação.

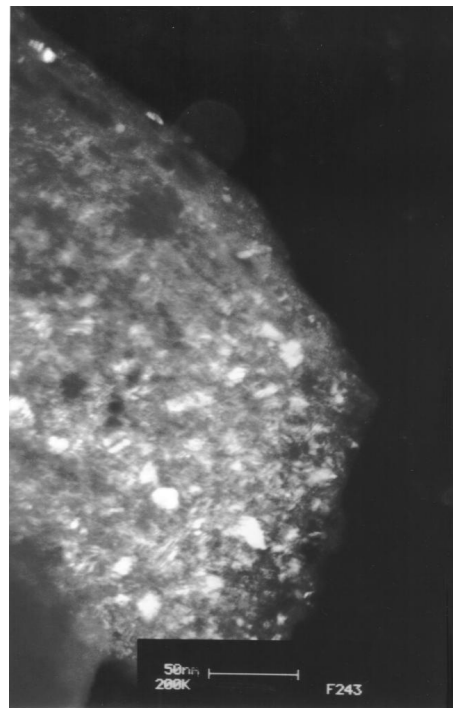


a)

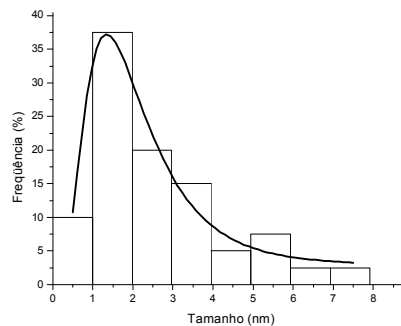


b)

Figura 8 – a) Filme GP-C tratado por 10 horas b) Histograma de distribuição de tamanho



a)



b)

Figura 9 – a) Filme GP-C tratado por 20 horas b) Histograma de distribuição de tamanho

As análises de TEM mostraram a presença de nanoestruturas com tamanho médio de 2 nm nos filmes GP-C tratados durante 10 e 20 horas; as análises feitas

por difração de elétrons com o microscópio de transmissão indicam que as nanoestruturas são cristalinas, com composição CuO. Para tratamentos de 10 horas observamos também partículas maiores com tamanhos de 25 nm e para 20 horas essas partículas passam a ter tamanho de 35 nm.

Para o caso do filme GP-A cujas imagens não estão sendo mostradas ainda não conseguimos identificar a composição das nanoestruturas. Resultados preliminares indicam que são cristalinas, com tamanhos que variam de 4 a 8 nm, para tratamento de 20 horas, e de 2 a 4 nm, para tratamento de 10 horas.

#### ***4. Conclusões***

Os resultados mostram a possibilidade de produção de filmes finos por “sputtering” a partir de alvos vítreos de GeO<sub>2</sub>-PbO. As taxas de deposição obtidas demonstram o êxito do processo.

Foram medidos altos índices de refração, em torno de 2,0, característicos dos vidros de germanato, foram reproduzidos nos filmes.

O principal resultado obtido foi referente as medidas de TEM, que mostraram a possibilidade da nucleação de nanoestruturas nos filmes finos de GeO<sub>2</sub>-PbO; até então só havia sido obtida nucleação pelo grupo em amostras vítreas de 2 mm de espessura. Outro aspecto interessante a ser ressaltado relaciona-se com o tamanho médio de 2 nm para os filmes tratados por 10 e 20 horas com nanoestruturas de CuO.

Os resultados apresentados indicam a possibilidade de utilização dos filmes em tecnologias futuras, relacionadas à nanotecnologia, um novo campo da Ciência.

Não há resultados em âmbito nacional e internacional sobre nanoestruturas metálicas em filmes de GeO<sub>2</sub>-PbO o que caracteriza o ineditismo da pesquisa e viabiliza aplicações em dispositivos nanofotônicos.

#### ***Referências Bibliográficas***

- [1] V. D. Cacho, **Caracterização de materiais vítreos de germanato dopados com itérbio para uso em circuitos optoeletrônicos**, Dissertação apresentada na Escola Politécnica – EPUSP, Fev. 2005.
- [2] B. Bhushan, **Handbook of Nanotechnology**, Spinger-Verlag Berlin, 2004.
- [3] R. Bogue, **MEMS sensors: past, present and future**, Sensor Review, v.27, p.7-13, 2007.
- [4] P. G. Collins et. al., **Nanotubes for Electronics**, Scientific American, v.286, p.62-69, 2000.
- [5] A. O. Preto, **Estudo de novos materiais vítreos de germanato dopados com íons de érbio**, trabalho de conclusão de curso apresentado na FATEC-SP, jun, 2005.

- [6] K. R. Sanjay et. al., **Microstructure and surface roughness study of highly crystallized  $\mu$ -Si:H Films**, Thin Solid Films, v.515, p.7619-7624, Jan, 2007.

#### ***Agradecimentos***

Ao CNPq, pela bolsa concedida..

Ao LAMFI/IFUSP pelas medidas de RBS.

Ao LSI/EPUSP pela utilização dos equipamentos.  
Ao Prof. Dr. Sebastião dos Santos Gomes pela realização das medidas de AFM.

Ao Instituto de Física da USP, em especial a Professora Simone pela realização das medidas de TEM.

Ao Prof Dr Marcos Massi do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) pela deposição dos filmes finos; particular aos alunos Rodrigo e Helson pelo auxílio durante as deposições.