

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Nilton Francelosi A. Neto

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
ÓXIDO DE COBALTO POR SPUTTERING REATIVO**

Bauru
2014

NILTON FRANCELOSI AZEVEDO NETO

**DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE COBALTO
POR SPUTTERING REATIVO**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob orientação do prof. Dr. José Humberto Dias da Silva.

Bauru

2014

Azevedo Neto, Nilton Francelosi.

Deposição e Caracterização de Filmes de Óxido de Cobalto por *Sputtering* Reativo / Nilton Francelosi
Azevedo Neto, 2014
73 f.

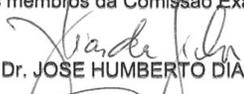
Orientador: José Humberto Dias da Silva

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

1. Óxido de Cobalto. 2. *Sputtering*.
I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE NILTON FRANCELOSI AZEVEDO NETO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 15 dias do mês de agosto do ano de 2014, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro do prédio da Pós-graduação da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA do(a) Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de NILTON FRANCELOSI AZEVEDO NETO, intitulado "Deposição e Caracterização de filmes de óxido de cobalto por sputtering reativo". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. JOSE HUMBERTO DIAS DA SILVA


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA

AGREDECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus pela saúde física e mental que permitiu desenvolver meus estudos.

Agradeço meu orientador pela dedicação, paciência, ensinamentos, amizade e excelente orientação neste trabalho e os bons conselhos para minha vida.

Compartilho este trabalho com os meus amigos do laboratório Rodrigo, Ziani, Carlos e João pois durante os estudos tive o prazer em trabalhar com esse grupo que é unido, alegre e muito profissional. Agradeço a ajuda de cada um deles pois, muitas vezes eles me auxiliaram no decorrer deste trabalho.

Sou muito grato pelas medidas de espalhamento Raman e microscopia realizadas pelo pesquisador Dr André Luiz de Jesus Pereira e a sua paciência em compartilhar ideias sobre este trabalho via Skype.

Agradeço ao pesquisador Angelo Gobbi pela pelo auxílio prestado durante as deposições no Laboratório Nacional de Nanotecnologia que permitiu dar continuidade a este trabalho.

Agradeço a parceria e a colaboração do professor Dr Paulo Noronha Lisboa Filho, o qual esta sempre participando das atividades do laboratório de Filmes Semicondutores.

Gostaria de agradecer a companhia, paciência, motivação e amor da minha namorada Fabriella Nunes durante este trabalho.

Com muito carinho agradeço todos os meus professores do departamento de física da faculdade de ciências de Bauru que contribuíram para minha formação como graduado em Licenciatura em Física, pois os conhecimentos adquiridos na graduação permitiu uma boa base científica e disciplinar para cursar a pós-graduação.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida, que permitiu minha dedicação exclusiva neste trabalho.

Resumo

Filmes de óxido de cobalto apresentam interesses para aplicações em catálise, sensores de gás e para estudos do efeito de *exchange bias* em multicamadas de CoO/Co/CoO.

Neste trabalho, filmes de óxido de cobalto foram depositados usando a técnica de DC sputtering, nas potências 80, 120 e 240 W. A superfície dos filmes preparados em 240 W trincou, enquanto os filmes preparados a potências menores não apresentaram trincas. Medidas de difração de raios X indicaram a presença da fase Co_3O_4 nas deposições de 80 e 120 W. Para deposição com 240 W, observa-se apenas a presença da fase CoO. Os espectros de espalhamento Raman dos filmes apresentaram bandas referentes aos modos do Co_3O_4 para todas as amostras crescidas, já a análise de transmitância no infravermelho apresentou bandas de absorção relacionadas à fase Co_3O_4 nos filmes depositados com baixa potência, e uma mistura de bandas do CoO e Co_3O_4 na deposição a 240 W. O espectro de transmitância no UV/VIS/NIR apresentou absorções relacionadas a transições eletrônicas do óxido de cobalto em 0,8, 0,9, 1,7 e 3 eV na amostra crescida em 80 W.

Com o objetivo de criar camadas nanométricas de cobalto puro, intercaladas com filmes de óxido de cobalto, foram depositados filmes nos quais o fluxo de oxigênio foi interrompido. A potência utilizada foi 120 W e os tempos de interrupção foram 120 e 12s. Imagens de microscopia eletrônica de varredura indicaram que não houve rachaduras na superfície dos filmes e medidas na seção transversal das amostras indicaram formação das camadas metálicas no interior do filme depositado com interrupção de oxigênio por 120s. Análise de difração de raios X das multicamadas mostrou um favorecimento da fase CoO em relação ao tetraóxido, porém o espectro Raman dos filmes apresentaram picos claros da fase Co_3O_4 .

Utilizando uma simulação computacional baseada no método de Monte Carlo (Stopping and Range of Ions in Matter-SRIM) estimou-se a energia com que os átomos e íons chegam ao substrato quando a deposição é feita com potências de 120 e 240 W. Observou-se um aumento da energia cinética média dos íons de oxigênio que chegam à superfície do filme de 26 para 32 eV quando a potência de deposição é dobrada. A partir desses resultados propõe-

se uma explicação para as modificações estruturais e morfológicas provocadas pelo aumento da potência de deposição.

Palavras Chave: CoO, Co₃O₄, *sputtering*, multicamadas, simulação do processo de sputtering.

NETO, N.F.A. “**Deposition and characterization of thin film cobalt oxide by reactive sputtering**”. 2014. Nº 73. Dissertation (Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2014.

ABSTRACT

Cobalt oxide films have interest for applications in catalysis, gas sensors, and for studies of the exchange bias effect in CoO /Co /CoO multilayers.

In this work, cobalt oxide films were deposited using DC sputtering technique. The deposition powers tested were 80, 120 and 240 W . The surfaces of the films prepared at 240 W have cracked, while films prepared at lower powers showed no cracks. X-ray diffraction measurements indicated that films prepared at lower powers are dominated by the Co₃O₄ with spinel structure while at higher powers the CoO rocksalt phase is favored. Raman scattering measurements of the films showed bands related to Co₃O₄ spinel modes for all samples, while the infrared transmittance analysis showed absorption bands related to the Co₃O₄ phase on films deposited at low power and a mixture of CoO and Co₃O₄ bands deposition to 240 W. In the UV / VIS / NIR spectrum, absorption bands related to electronic transitions of cobalt oxide at 0.8 , 0.9 , 1.7 and 3 eV were observed in the sample grown at 80 W.

Aiming to create nanometric layers of pure cobalt interspersed cobalt oxide films, depositions in which the oxygen flow was periodically stopped were made. In these experiments, the power was kept at 120W and interruption periods of 120 and 12 s were used. Scanning electron microscopy image indicated that there were no cracks on the surfaces of the films and cross section measurements indicated the formation of metal layers inside the film deposited with interruption of oxygen for 120 s. Analysis of X-ray diffraction of multilayers showed a favoring of the CoO phase, but the Raman spectra of the films showed clear peaks of Co₃O₄ phase.

Using a computer simulation based on the Monte Carlo method (Stopping and Range of Ions in Matter , SRIM) the energies of the atoms and ions that reach the substrate were estimated. The estimations were performed when deposition is taken with outputs of 120 and 240 W. An increase of the average kinetic energy of oxygen ions that reach the surface of the film from 26 to 32 eV was observed when the deposition power is doubled. From these

results we propose an explanation for the structural and morphological changes caused by increased power deposition.

Key- Words: CoO, Co₃O₄, Sputtering, multilayer, simulation of sputtering process.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTAÇÃO.....	2
2.1 Óxido de Cobalto.....	2
3. MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADAS.....	3
3.1 Sputtering.....	3
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	8
3.3 Difração de raios X.....	9
3.4 Espalhamento Raman.....	10
3.5 Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier	11
3.6 Transmitância no UV/VIS/NIR.....	13
3.7 Simulação Computacional do Processo de <i>Sputtering</i>	14
4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	15
4.1.1 Procedimento Experimental para Deposição dos Filmes.....	15
4.1.2 Deposição Sem Interrupção do fluxo de O ₂	17
4.1.3 Deposição Com Fluxo de O ₂ Interrompido.....	22
4.2 Caracterização das Amostras.....	24
4.2.1 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	25
4.2.2 Medidas de Difração de Raios X.....	25
4.2.3 Medidas de Espalhamento Raman.....	26
4.2.4 Transmitância no UV/VIS/NIR.....	26
4.2.5 Transmitância no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	26
4.2.6 Simulação Computacional do Processo de <i>Sputtering</i>	27
5. RESULTADOS.....	28
5.1 Deposição Sem Interrupção do Fluxo de O ₂	28
5.1.1 Propriedades Estruturais.....	28
5.1.2 Propriedades Óticas.....	43
5.2 Simulação Computacional do Processo de <i>Sputtering</i>	49
5.3 Deposição Com Interrupção do Fluxo de O ₂	53
5.3.1 Propriedades Estruturais.....	56
5.3.2 Propriedades Óticas.....	59
6. Discussão.....	61

7. CONCLUSÃO.....	67
8. REFERENCIAS.....	69

1. Introdução

Filmes de óxidos de cobalto têm mostrado aplicações interessantes em catálise (Zu, 2014), sensores de gás (Wen, 2013) e possuem grande potencial na aplicação em eletrodos das baterias de íons de Lítio (Poizot, 2000) e (Rai, 2013). Filmes de Co_3O_4 apresentam propriedade interessante no estudo da ótica não linear (Ando, 1995) ao qual seu índice de refração e coeficiente de extinção sofrem alterações significantes quando irradiados com laser com comprimento de onda de 405nm (Yamamoto, 2002). Na área do magnetismo, a interação conhecida como *exchange bias* (EB), que ocorre entre interfaces ferromagnéticas (FM) e antiferromagnéticas (AF) (Grady, 2010), tem sido observadas em multicamadas de CoO/Co/CoO (Ozturk, 2012). O estudo deste fenômeno vem ganhando importância tanto para desenvolvimento da ciência básica como para aplicações tecnológicas (Skumryev, 2003).

As transições eletrônicas do óxido de cobalto na região do visível e infravermelho próximo, ainda são motivo de grande discussão para a determinação do *gap* deste material. Estudos teóricos utilizando cálculos de densidade funcional têm sido realizados para analisar as transições eletrônicas do CoO (Gillen, 2013) e do Co_3O_4 (Qiao, 2013). Os valores do *gap* obtidos experimentalmente apresentam diferentes resultados, para o Co_3O_4 o *band gap* esta na faixa de 1,5 a 2,5 eV (Garcia, 2013), (Drasoven, 2009), porém valores menores na faixa de 1 a 0,7eV também tem sido relatados (Qiao, 2013) e (Deori, 2013). Para o CoO, o *gap* está na faixa de 2,3 a 2,8 eV (Drasoven, 2009) e (Deori, 2013).

Devido a suas promissoras aplicações tecnológicas e por possuir suas propriedades óticas e magnéticas com questões ainda em discussão no meio científico, este trabalho tem como objetivo preparar filmes de óxido de cobalto utilizando a técnica de *sputtering* reativo, e se possível obter parâmetros de deposição para crescer filmes tanto na fase CoO como na Co_3O_4 . Um segundo tema de interesse é o crescimento de multicamadas de CoO/Co/CoO para futuras caracterizações de transporte elétrico e magnéticas. Finalmente visa-se uma melhor interpretação sobre o crescimento dos filmes de óxido de cobalto por *sputtering* utilizando uma simulação baseada no método de Monte Carlo (SRIM) para estimar a energia com que os íons e átomos chegam ao substrato.

2. Fundamentação teórica

2.1 Óxido de Cobalto

Os óxidos de metais de transição são uma importante classe de materiais para o desenvolvimento de novos dispositivos e também para investigações dos conceitos físicos fundamentais envolvidos além de serem materiais que possuem propriedades interessantes na área da ótica, magnética e elétrica (Negi, 2013).

As duas fases mais estáveis do óxido de cobalto são Co_3O_4 e CoO . A temperatura ambiente, o Co_3O_4 possui uma estrutura espinélio e pertence ao grupo espacial Fd-3m (227) com um parâmetro de rede igual a $8,072 \text{ \AA}$ e densidade de $6,11 \text{ g/cm}^3$, o CoO pertence ao grupo espacial Fm-3m (225) e cristaliza na estrutura cúbica conhecida como sal de cozinha com um parâmetro de rede $4,263 \text{ \AA}$ e densidade de $6,44 \text{ g/cm}^3$ (Lide, 1996).

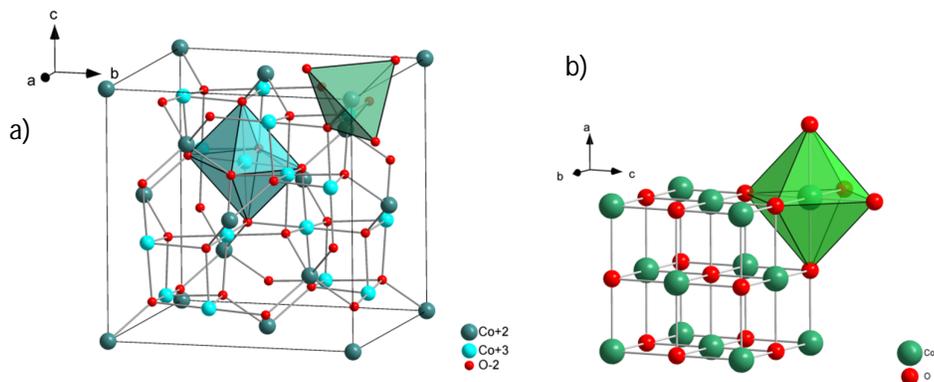


Figura 1: Estruturas mais comuns do óxido de cobalto. a) Espinélio e b) Cúbica. As estruturas foram projetadas pelo Dr André L. J. Pereira.

O Co_3O_4 é um semicondutor tipo p e se comporta como um antiferromagnético (AF) com uma temperatura de Néel (T_N) de aproximadamente 40 K (Thota, 2009) e o CoO possui (T_N) próxima a ambiente $\sim 291 \text{ K}$ (Negi, 2013).

Assim como o Fe_3O_4 , o Co_3O_4 exibe fortes bandas de absorção ótica no infravermelho-visível onde os estados d dos íons Co^{2+} e Co^{3+} são dominantes. Porém o estudo detalhado dos mecanismos de transição para as bandas de absorção e a estrutura eletrônica do Co_3O_4 ainda não foram totalmente investigadas (Kim, 2003).

Filmes de óxido de cobalto têm sido preparados por diferentes técnicas, como *Sol-Gel* (Thota, 2009), deposição por laser pulsado (Qiao, 2013), deposição de vapor por plasma químico (PECVD) (Guyon, 2009), epitaxia por feixe molecular (Vaz, 2009), deposição por vapor químico (MOCVD) (Shalini, 2001) e *sputtering* reativo (Yamamoto, 2003).

3. Métodos e técnicas utilizadas

3.1 *Sputtering*

A técnica de *sputtering* consiste na ejeção de átomos de um alvo (sólido ou líquido) quando bombardeado por íons ou átomos com alta energia. Os íons que penetram no alvo, realizam sucessivas colisões com os átomos do mesmo, transferindo-lhes alta energia. Como consequência dessas colisões, os átomos recuam da sua posição de equilíbrio produzindo mais deslocamentos atômicos através de novas colisões (efeito cascata) e eventualmente parte da energia dos íons é transferida para os átomos da superfície do alvo, onde alguns podem ser ejetados para fora da sua superfície (Smith, 1995).

Portanto o fenômeno de *sputtering* pode ser definido como uma transferência de momento. Onde o processo inicialmente ocorre quando a superfície do alvo é atingida por íons com alta energia cinética, sendo que a transferência de momento, uma função que depende da energia dos íons, da massa e do ângulo de incidência.

Todo processo de *sputtering* ocorre dentro de uma câmara de alto vácuo que contém os dois eletrodos, alvo e substrato. Geralmente o cátodo contém o material que irá sofrer o *sputtering*, no caso o alvo, e o ânodo é constituído pelo substrato e as paredes da câmara, que permanecem aterrados. Uma sequência simplificada do processo de *sputtering* é mostrado na figura 2.

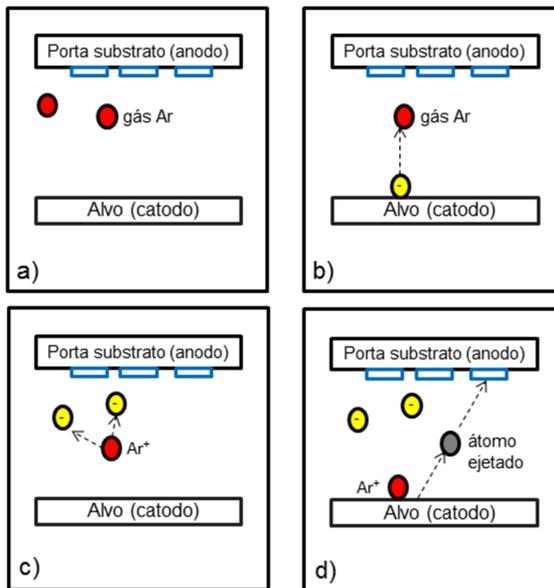


Figura 2: Esquema simplificado ilustrando o processo de *sputtering*. Com a câmara em vácuo é injetado gás argônio a), devido a diferença de potencial entre os eletrodos, é estabelecido um campo elétrico entre eles e os elétrons emitidos do cátodo colidem com o gás de Argônio b) provocando a ionização do gás e produzindo novos elétrons c), o gás ionizado é atraído para o cátodo e após a colisão com o alvo, dependendo do momento transferido, pode ocorrer a ejeção do átomo do alvo, que é então direcionado ao substrato para formação do filme d).

O processo de ionização pode ser observado com mais detalhes na figura 3.2. Como os elétrons emitidos pelo cátodo colidem com as moléculas dos gases dentro da câmara, e dependendo da energia desses elétrons eles podem ionizar um átomo de argônio, o elétron resultante desta ionização pode colidir com outros átomos e ionizá-los formando um efeito cascata. Este processo de ionização gera o plasma, que é composto por íons positivos, elétrons e espécies neutras.

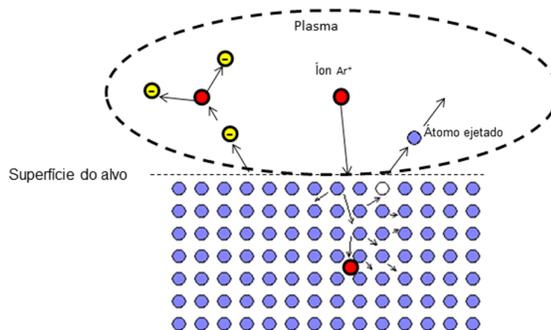


Figura 3: Esquema ilustrativo do processo de ionização e processo de ejeção por transferência de momento (*sputtering*).

A eficiência com que os átomos são ejetados da superfície do alvo é chamada de *sputtering yield*, que possui uma relação diretamente proporcional entre a massa do íon e do átomo do alvo (α) e da energia (E) com que o íon chega a superfície do alvo e inversamente proporcional a energia de ligação dos átomos do alvo ($\Delta_s H$), portanto temos que o *sputtering yield* pode ser escrito como:

$$Y = c \frac{\alpha S_n(E)}{\Delta_s H} \quad \left(\frac{\text{átomos}}{\text{íon}} \right) \quad (\text{Equação 3.1})$$

Onde S_n é o potencial de frenagem nuclear do íon do material do alvo.

Para um alvo de cobalto, a dependência do *sputtering yield* com os íons de Ar^+ numa faixa de 100 à 1000 eV é mostrado no gráfico Sputtering Yield Vs Energia.

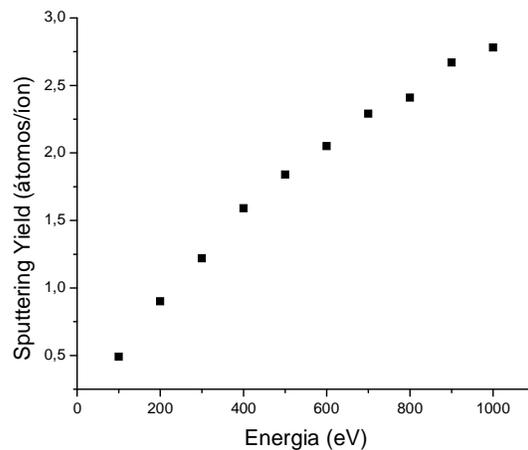


Figura 4: Gráfico do Sputtering Yield Vs Energia, calculado quando um íon de Ar^+ colide perpendicularmente em alvo de Co numa faixa de 100 a 1000eV. Os cálculos foram feitos usando o programa SRIM.

Os átomos ejetados do alvo e que conseguem atravessar o plasma, e atingir o substrato que está ligado ao ânodo, possibilita condições para criação de um filme sobre ele.

O *Sputtering Yield* possui uma relação com o ângulo de incidência θ do íon incidente no alvo. A figura 4 mostra um valor máximo do *sputtering Yield* quando o íon de argônio colide em alvo de cobalto com ângulo de incidência θ de aproximadamente $57,0^\circ$.

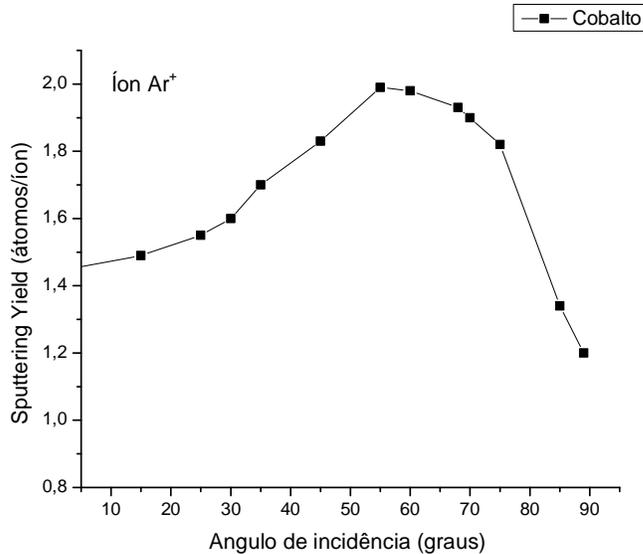


Figura 4: Dependência do sputtering yield com íon de incidência θ , para Ar^+ com energia de 376 eV.

A técnica de sputtering tem como grande vantagem a opção de usar diferentes tipos e tamanhos de substratos em uma deposição. A taxa de crescimento dos filmes é diretamente proporcional a taxa Q_s com que os átomos são ejetados do alvo e inversamente proporcional a pressão da câmara no momento da deposição

$$Q_s = \frac{YI}{q_e} \quad (\text{Equação 3.2})$$

Onde Q_s é a taxa de ejeção dos átomos do alvo (átomos/s), I é a corrente na direção do alvo, q_e a carga do íon (geralmente monoionizado, com $1,6 \times 10^{-19}$ C) e Y o *sputtering yield*.

Quando um gás reativo é adicionado (no caso deste trabalho, oxigênio), o processo é chamado de *sputtering* reativo. Este processo está associado ao crescimento de um filme com material composto, no caso o alvo de cobalto e gás oxigênio. A presença de oxigênio no plasma deve ser controlada sistematicamente, pois ele é altamente reativo e pode levar à oxidação do alvo e à redução da taxa de deposição com o aumento do fluxo de oxigênio, pois a taxa de deposição do Co é maior que a taxa de *sputtering* dos óxidos metálicos.

Na configuração mais simples de deposição por *sputtering*, uma tensão contínua é aplicada entre o alvo e o substrato, processo conhecido como DC

Sputtering. A técnica de deposição utilizando uma fonte DC é eficaz para alvos metálicos e não aconselhável para alvos isolantes porque pode ocorrer o acúmulo de cargas na superfície do alvo e conseqüentemente diminuir a eficiência do *sputtering* (Smith, 1995).

Para aumentar a versatilidade da técnica, é utilizada a deposição por *sputtering* RF, onde a fonte DC é substituída por uma fonte de rádio frequência que opera na faixa de 13,6 MHz. O objetivo de utilizar a rádio frequência é alterar a polaridade da superfície do alvo durante a deposição evitando o acúmulo de cargas. Utilizando a fonte RF, é possível fazer a deposição de qualquer tipo de alvo (isolante ou condutor) fazendo com que esse método seja muito mais versátil e um dos mais completos da atualidade.

A alta energia cinética com que os átomos do alvo chegam ao substrato, é responsável pela boa aderência dos átomos no substrato, assim como a alta densidade de empacotamento nos filmes produzidos pela técnica está associada ao bombardeio das espécies energéticas geradas pelo plasma.

É possível melhorar o plasma do sistema de *sputtering* quando se coloca ímãs no interior do (cátodo).

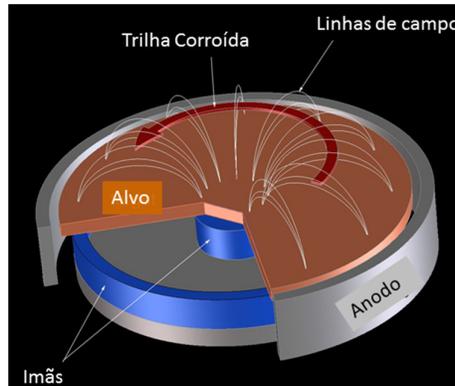


Figura 5: Representação esquemática de um alvo com sistema magnetron. Figura adaptada (Anders, 2011).

Com este procedimento um campo magnético é criado e partículas carregadas do plasma com massa m , velocidade v , e carga q , apresentam tendência de circular em torno das linhas de campo magnético B com um raio de giro definido por

$$r = \frac{mv}{qB} \quad (\text{Equação 3.3})$$

Por terem massas grandes quando comparado com os elétrons, os íons envolvidos no plasma possuem um raio de giro muito grande e acabam conduzindo um movimento de quase linha reta. Os elétrons por possuírem uma massa muito menor, ficam presos no campo magnético, como consequência, seu livre caminho médio, em baixas pressões, tende a ser maior (evita a colisão direta com o substrato) e, portanto uma maior probabilidade de ionização do gás. Com a melhoria da ionização ao adicionar ímãs no alvo (cátodo) é possível depositar filmes a pressões mais baixas.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil para análise microestrutural estrutural de materiais sólidos. A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é a sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm, atualmente existem instrumentos com até 1nm enquanto que no ótico é de 0,5 μm .

O MEV consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica, da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem. A fonte de elétrons em geral é uma fonte de filamento de tungstênio, os elétrons são acelerados a uma energia de 1 a 30k eV. O sistema de lentes magnéticas condensadora e objetiva reduz o tamanho do ponto a um diâmetro de 2-10 nm quando atinge a amostra . O sistema condensador de lentes, que consiste de uma ou mais lentes, é responsável pela luminosidade do feixe de elétrons que atinge a lente objetiva, a qual determina o tamanho do feixe que atinge a superfície da amostra. A varredura é realizada por dois pares de bobinas eletromagnéticas localizadas dentro da lente objetiva onde, um par deflete o feixe através da amostra na direção x e o outro par na direção y, o controle da varredura é dado pela aplicação de um sinal elétrico em um par de bobinas, de forma que o feixe de elétrons incide na amostra por um lado do eixo central do sistema de lentes. Movendo-se rapidamente o feixe, toda a superfície da amostra pode ser irradiada e o sinal da amostra pode ser codificado e armazenado em forma digital, juntamente com as representações digitais das posições x e y (Holler, 2009).

3.3 Difração de Raios X

A aplicação da difração de raios X é uma técnica que permite analisar de forma não destrutiva a estrutura cristalina de um material. Uma estrutura onde os átomos apresentam um arranjo espacial, formam uma grade regular, repetitiva e tridimensional, é chamado de cristal. Se este for composto por um único cristal, recebe o nome de material monocristalino. Um material policristalino por sua vez, é composto por várias e pequenas regiões com diferentes orientações espaciais onde cada região que contém dada orientação é conhecida como cristalito (Askeland, 2011).

Para analisar a estrutura de um material utilizando a técnica de difração de raios X, é incidido um feixe desta radiação de um só comprimento de onda e com a mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas sobre a amostra, os raios X são espalhados em todas as direções, onde grande parte da radiação espalhada por um átomo cancela a radiação espalhada pelos outros átomos, no entanto os raios X que atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos interferem construtivamente em vez de se anularem, este fenômeno recebe o nome de difração e leva ao aparecimento dos picos de Bragg. Uma reflexão de Bragg de uma família de planos, separados por uma distância d é mostrada na figura 6. A diferença de caminho entre os dois raios é exatamente $2d\text{sen}\Theta$, onde Θ é o ângulo de incidência. Para que os raios interfiram construtivamente, essa diferença de caminho deve ser um número inteiro de comprimento de onda, que satisfaz a condição de Bragg (Askeland, 2011):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\Theta \quad (\text{Equação 3.4})$$

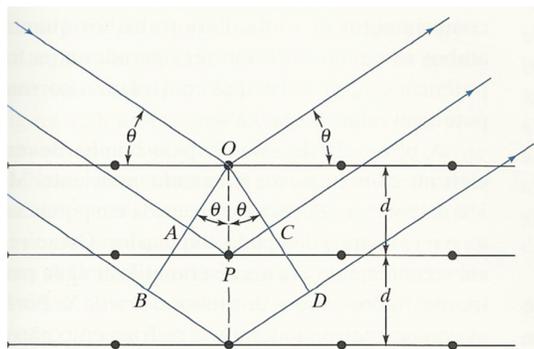


Figura 6: Representação esquemática da Difração de raios X por um cristal (Holler, 2009).

Para analisar filmes finos e obter um maior proveito do feixe incidente, geralmente é utilizada a técnica de ângulo-rasante (Θ - 2Θ), onde a amostra e o ângulo de incidência permanecem fixos e apenas o ângulo de detecção varia 2Θ .

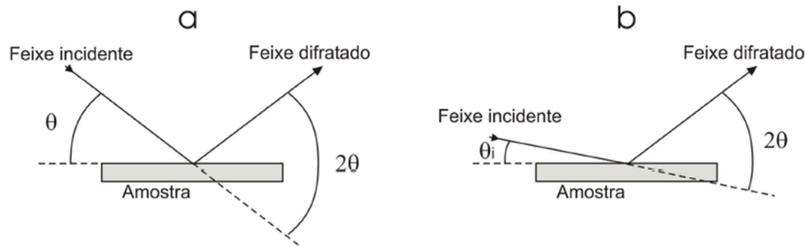


Figura 7: Ilustração dos tipos de medidas de difração de raios-x, métodos a) Bragg-Brentano e b) Incidência rasante (Cullity, 2001).

É possível obter uma estimativa do tamanho médio dos cristalitos utilizando a fórmula de Scherrer's, onde é relacionado a largura do pico com o tamanho médio do grão. Mas é importante ressaltar que este tamanho médio é apenas uma estimativa, pois sua equação não leva em conta o efeito do stress provocado pelo contorno dos grãos cristalinos (Cullity, 2001)

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (\text{Equação 3.5})$$

Onde t é o tamanho médio dos cristalitos, B é a largura a meia altura do pico de difração, λ é o comprimento de onda da radiação e θ_B é o ângulo de Bragg referente a posição do pico.

3.4 Espalhamento Raman

O efeito Raman foi previsto por Smekal (1923) e descoberto experimentalmente por Raman (1928). É uma técnica fotônica que fornece informação estrutural e química do material e não é necessário nenhum tipo de preparação do material para realizar a análise (Sala, 1996).

Na medida de espalhamento Raman, um laser, com uma determinada potência emite fótons que passam por um jogo de espelhos, lentes e filtros, até incidirem de maneira colimada na amostra, a radiação espalhada é direcionada para um espectrômetro de alta resolução e em seguida para uma câmera CCD ou detector, onde o sinal da amostra é coletado (Holler, 2007).

Um esquema simples para explicar o espalhamento Raman, é através de um diagrama de níveis de energia como mostrado na figura 8.

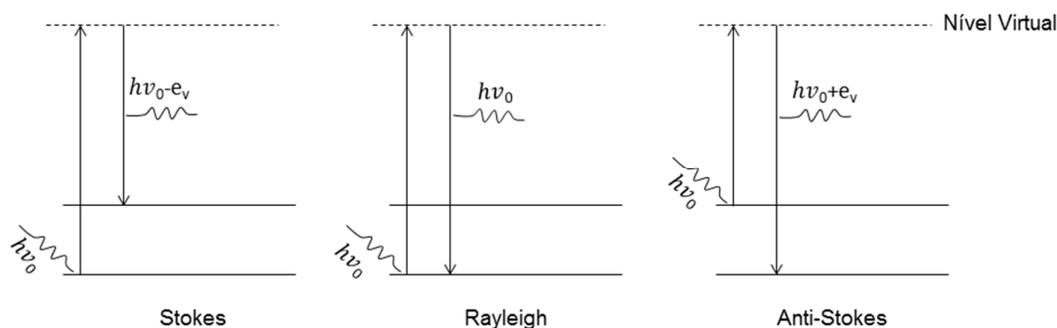


Figura 8: Esquema dos mecanismos de espalhamento (Sala, 1996).

No espalhamento Raman Stokes a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado intermediário ou “virtual” e em seguida decai para um estado vibracional excitado, de energia $h\nu$. O fóton espalhado, $h\nu_0 - e_v$, terá energia menor do que o incidente. No caso do espalhamento Rayleigh, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência. O espalhamento Raman anti-Stokes o fóton encontra a molécula já num estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença é cedida ao fóton, que é espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$ (Sala, 1996).

3.5 Espectroscopia Infravermelho por Transformada Fourier (FTIR)

A espectroscopia de transmitância no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica importante para identificar e quantificar a composição dos materiais, sendo muito utilizada para análise de materiais orgânicos e também muitos materiais inorgânicos estão sendo caracterizados por essa técnica.

Tabela 1: Regiões espectrais do infravermelho (Holler, 2007).

Região	Comprimento de onda (λ), μm	Número de onda, cm^{-1}
Próximo	0,78 a 2,50	12800 a 4000
Médio	2,5 a 50,0	4000 a 200
Distante	50 a 1000	200 a 10

Em temperaturas acima do zero absoluto todos os átomos e moléculas estão em vibração. A absorção no infravermelho ocorre quando a frequência da radiação, multiplicada pela constante de Planck, tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética (Sala, 1996).

A técnica de transmitância no infravermelho utiliza um espectrofotômetro configurado para espectroscopia de transformada de Fourier, cujo funcionamento é baseado em interferometria (Holler, 2007).

As análises de FTIR geralmente são representadas por gráficos de transmitância ou absorbância da amostra em função do número de onda (cm^{-1}) e seu espectro de vibração molecular geralmente é constituído por bandas que estão relacionadas com as vibrações das moléculas que constituem o material, pois elas possuem frequências específicas de vibração. A figura 9 mostra um espectro de transmitância no infravermelho.

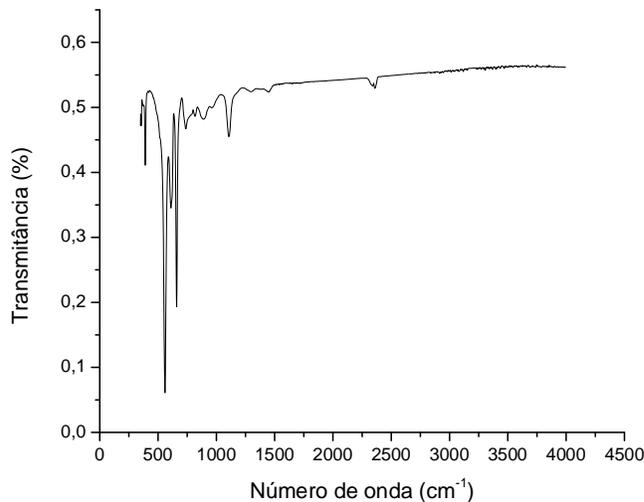


Figura 9: Espectro de transmitância de um filme fino de Co_3O_4 (amostra KL66C) depositado por *sputtering* reativo.

3.6 Transmitância no UV/VIS/NIR

Para estudar a interação da luz com a matéria, é importante lembrar que sobre determinadas circunstâncias a luz pode ser descrita por campos elétricos e magnéticos oscilantes, portanto ela é uma onda eletromagnética. Quando uma onda eletromagnética incide em um material as cargas elétricas destes sentem a ação desses campos, dessa forma, por exemplo, quando um feixe de luz laser, após atravessar um meio atômico, tem a suas propriedades ligeiramente modificadas em relação às propriedades que tinha antes de atravessar o meio. A espectroscopia estuda esta interação, sendo um dos seus principais objetivos a determinação dos níveis de energia de átomos ou moléculas, onde normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ou visível e as vibracionais na região do infravermelho.

A espectroscopia na região do UV/VIS/NIR tem ampla aplicação na caracterização ótica de filmes finos. Para obter o espectro de transmitância é utilizado um espectrofotômetro que emite radiação na faixa do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV/VIS/NIR).

Quando a luz incide no material, a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente I_0 e da radiação transmitida I . À relação entre a intensidade da luz transmitida e a intensidade da luz incidente dá-se o nome de transmitância, a qual é expressa por:

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ (Equação 3-6)}$$

A absorbância (Abs) está diretamente relacionada à transmitância, e é expressa por:

$$Abs = \log \frac{1}{T} = -\log(T) \text{ (Equação 3-7)}$$

O espectro de transmitância pode apresentar franjas de interferência (dependendo da espessura do filme) que são criadas devido a múltiplas reflexões do feixe nas interfaces filme-substrato e filme-ar, o que causa uma diferença de caminho ótico para cada raio que incide sobre o filme. Estes raios podem se combinar de forma construtiva (em fase) ou destrutiva (fora de fase) causando no espectro de transmitância um máximo ou um mínimo respectivamente (Cisneros, 2001).

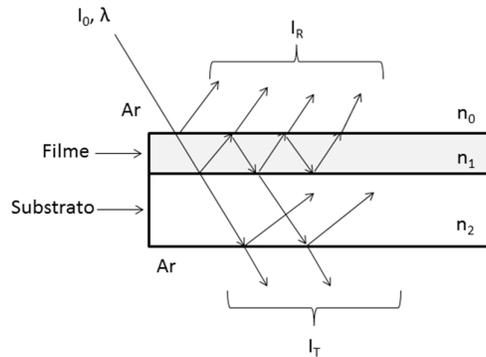


Figura 10: Ilustração das intensidades refletidas (I_R) e transmitidas de um conjunto filme+substrato. I_0 e λ são a intensidade e comprimento de onda incidente no substrato. O feixe incidente é normal à superfície da amostra porém para melhor visualização, é utilizada uma incidência oblíqua na figura (Cisneros, 2001).

A relação entre o coeficiente de absorção α de um filme com espessura h e transmitância (T), pode ser estimada, na ausência de franjas de interferência e quando a absorção é alta, usando

$$\alpha \cong \frac{1}{h} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Equação 3-8})$$

Onde h é a espessura do filme em cm e T é a transmitância do filme.

Na ausência de espalhamento, para estimar de forma qualitativa a absorção do filme, pode-se utilizar a equação.

$$R + T + A = 1 \quad (\text{Equação 3-9})$$

a qual está baseada na conservação da energia (Cisneros, 2001). Nessa equação, R é a refletância, T transmitância e A é denominado absorção que é o quociente entre a energia absorvida e a energia incidente. É importante ressaltar que a palavra absorção (A) não deve ser confundida com a absorbância (Abs) usada como uma grandeza relacionada com a transmitância (Cisneros, 2001).

3.7 Simulação Computacional do Processo de *Sputtering*

Estudos têm sido feitos para analisar os átomos e íons que participam do *sputtering* e incidem no substrato. Estes estudos são de grande importância para estimar o perfil do filme fino depositado sobre o substrato (Depla, 2012). Em uma deposição, a trajetória dos átomos que sofreram *sputtering* e chegam no substrato é afetada principalmente por colisões com os gases residuais da

câmara de deposição, resultando em uma diminuição da energia cinética desses átomos e íons até chegar no substrato (Smith, 1995).

O programa SRIM (*Stopping and Range on Ions in Matter-SRIM*), para o transporte de íons na matéria, foi desenvolvido com o objetivo de proporcionar uma simulação eficiente e com alto grau de precisão (Biersack, 1984). Basicamente o SRIM consiste em um grupo de programas que faz os cálculos através de um tratamento da mecânica quântica das colisões de íons e átomos, onde os cálculos são feitos através do uso de algoritmos estatísticos. Baseado na simulação de Monte Carlo, o programa utiliza um grande número de íons que interagem com o alvo, onde os íons são seguidos por uma sequência de colisões com os átomos do alvo (Ziegler, 2008). Autores têm utilizado este programa para calcular a energia cinética com que os átomos e íons chegam ao substrato (Shiaber, 2013).

4. Procedimentos Experimentais

4.1.1 Procedimento Experimental para Deposição dos Filmes

As deposições dos filmes foram realizadas em um sistema comercial de sputtering da marca Kurt J. Lesker (KJL), com algumas adaptações. Esse sistema é composto por uma câmara de aço-inox e no seu interior estão instalados dois eletrodos. Nesse sistema é possível realizar deposições em rádio frequência (RF) ou em tensão contínua (DC). Com o objetivo de analisar possíveis contaminantes na câmara de deposição, o sistema possui um analisador de gases residuais. O aquecimento do porta-substrato é feito por aquecedor resistivo e este é ligado a um controlador automático de temperatura. A câmara está ligada a uma bomba turbo molecular (1000l/s) e esta a uma bomba mecânica. A pressão no interior da câmara é medida através de dois manômetros (Pirani e Baratron). O gás de argônio possui duas linhas, onde é possível optar por injetar argônio na superfície do alvo ou misturá-lo com o oxigênio. O controle do fluxo dos gases é feito por um controlador automático onde é possível ajustar o parâmetro do fluxo de cada gás. A imagem abaixo mostra o sistema de *sputtering* utilizado.



- 1- Câmara de Deposição
- 2- Controlador da bomba turbo
- 3- Fonte de rádio frequência
- 4- Controlador do casador
- 5- Casador de impedância
- 6- Fonte DC
- 7- Controlador de Pressão
- 8- Controladores do Fluxo de gases
- 9- Bomba mecânica
- 10- Controlador de temperatura
- 11- Analisador de gases residuais

Figura 11: Sistema de deposição do laboratório de filmes Semicondutores.

O sistema de deposição passou por algumas modificações durante a realização deste trabalho. O antigo eletrodo foi substituído por dois novos eletrodos Torus da Kurt J. Lesker com obturador (*shutter*) pneumático. Foram instalados e configurados, um controlador de fluxo de gases e uma fonte de tensão contínua (DC), modelo Advanced Energy-MDX500.

Com a instalação dos novos canhões, um novo suporte do porta-substrato foi instalado. O novo suporte permite deposições utilizando os dois alvos, ou posicionamento de forma oblíqua para usar apenas um alvo. Esta foi a posição usada para preparação dos filmes analisados neste trabalho.

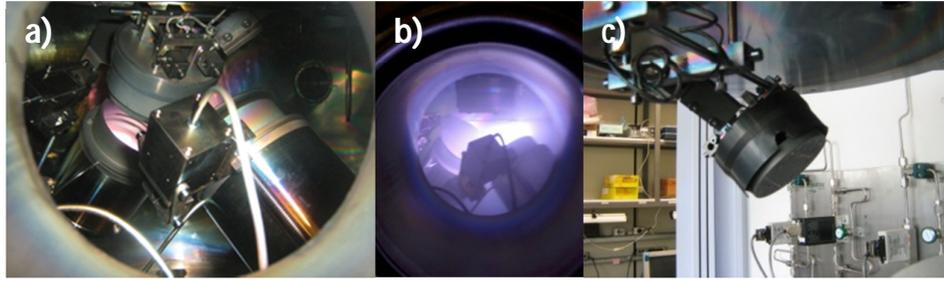


Figura 12: Interior da câmara de deposição. a) posição do porta-substrato na preparação dos filmes desse trabalho; b) porta-substrato posicionado para usar ambos eletrodos e c) detalhe do novo porta-substrato.

Os substratos passaram por um processo de limpeza antes de serem utilizados para deposição dos filmes. A limpeza foi realizada utilizando ultrassom, aquecedor, detergente, acetona, álcool isopropílico e gás nitrogênio.

Inicialmente os substratos foram lavados com água deionizada e detergente, em seguida foram aquecidos com acetona em aproximadamente 50°C, depois acetona e ultrassom e para finalizar os substratos também foram limpos com álcool isopropílico e ultrassom. Após o processo de limpeza os substratos foram secos com nitrogênio.

Concluído a limpeza, os substratos foram guardados em um recipiente limpo onde permaneceram até o momento da deposição. Toda a manipulação dos substratos foi realizada com uma pinça de teflon que passa constantemente por uma limpeza com acetona.

4.1.2 Deposição sem interrupção do fluxo de O₂

Para deposição dos filmes foi utilizado um alvo de cobalto com 99,95 % de pureza e gases de argônio e oxigênio com purezas 6 N. Antes de iniciar a deposição, a câmara de deposição permanecia em vácuo por aproximadamente 24 h, após esse período era obtido uma pressão residual de aproximadamente $2,0 \times 10^{-6}$ Torr.

O gráfico abaixo mostra a diminuição da pressão no decorrer do tempo de vácuo. A medida foi feita após a bomba turbo molecular ser ligada.

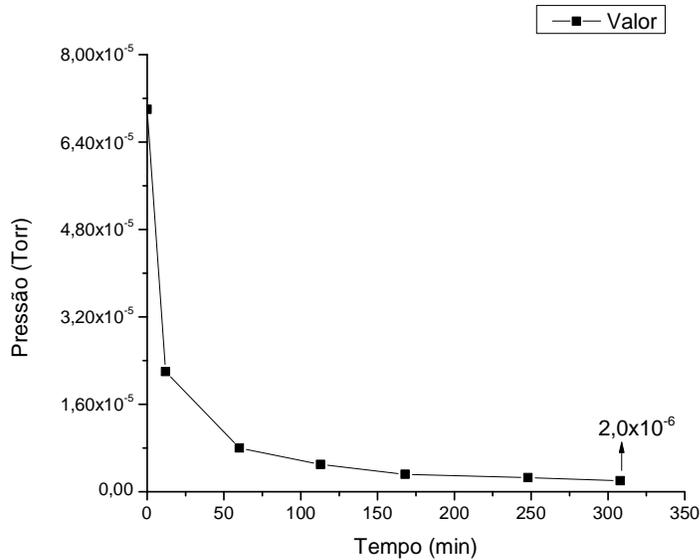


Figura 13: Gráfico de pressão Vs Tempo.

O aquecimento dos substratos foi de uma forma gradual, em média 150 °C por hora até 650 °C no controlador do aquecedor, permanecendo nessa temperatura até o início dos procedimentos de pré-deposição. Quatro horas antes de iniciar a deposição a temperatura era ajustada para 450 °C.

Com o objetivo de verificar o valor da temperatura no porta-substrato, foi fixado um termopar no substrato e verificou-se que, quando o aquecedor está ajustado em 450 °C, a temperatura na superfície do substrato é de aproximadamente 270 °C. Portanto existe uma diferença de 180 °C entre o valor no aquecedor e do porta-substrato.

Utilizando o analisador de gases residuais, foi feita uma medida antes da deposição para verificar os contaminantes dentro da câmara, a figura abaixo mostra o resultado da análise.

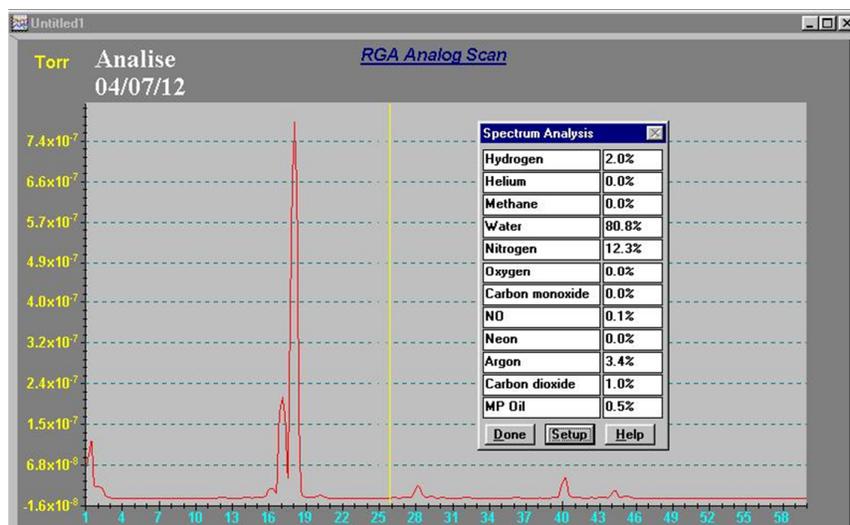


Figura 14: Resultado da análise do RGA. A medida foi feita sem aquecimento.

Como podemos ver na figura 14, o maior contaminante é a água (80 %), seguida de nitrogênio (12 %), argônio (3 %), hidrogênio (2 %) e dióxido de carbono (1 %).

Visando várias caracterizações dos filmes, as amostras foram depositadas sobre diferentes substratos. Para medidas de difração de raios x, MEV e transmitância no UV/VIS/NIR foram utilizados substratos de sílica amorfa ($a\text{-SiO}_2$), medidas de transmitâncias no infravermelho foram usadas substratos de Si (100), pois a sílica se torna absorvente a partir de 2130 cm^{-1} .

Para futuras caracterizações elétricas foram preparados substratos de silício recobertos com filme de cobalto (Si/Co), nos quais a camada de cobalto tem uma espessura de aproximadamente 90 nm. O substrato de Si/Co foi fixado no porta-substrato com a sua metade coberta com um substrato de sílica, para preservar uma camada exposta de cobalto puro após a deposição do óxido. A figura 15 mostra o esquema como o substrato foi fixado e o resultado esperado após a deposição.

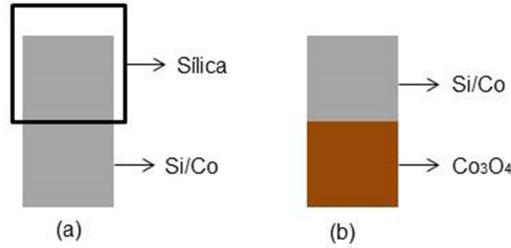
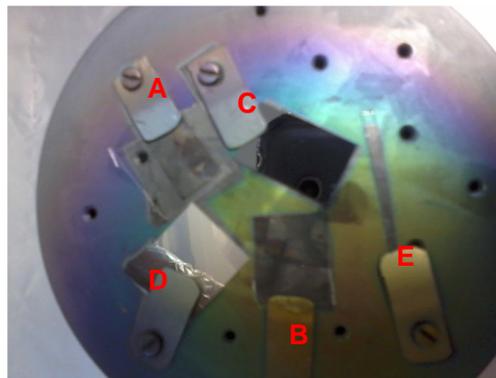


Figura 15: Esquema de fixação do substrato de Si/Co.
a) Cobertura da pinça de fixação e b) Composição resultante nos filmes.

A figura abaixo mostra a posição dos substratos no porta-substrato.



Substratos:

- A, B, E: α -SiO₂
- C: Si (100)
- D: Si/Co

Figura 16: Os substratos fixados e marcados no porta-substrato antes da deposição.

Para comparar com resultados anteriores de filmes de TiO₂, inicialmente os parâmetros de deposição usados foram os mesmos que na tese de André L.J. Pereira (Pereira, 2012). Nesta configuração, usando tensão RF, notou-se que a potência refletida estava muito alta e a DC-Bias baixa. Por isso foram utilizadas potências efetivas equivalentes.

Para depositar as principais amostras, e tendo em vista que se utilizou um alvo metálico, foi utilizada uma fonte DC com potência efetiva e parâmetros de deposição similares aos utilizados em RF.

Antes de iniciar cada deposição, foi feito um plasma de argônio durante 10 min com o obturador do alvo fechado para limpar a superfície do mesmo. Os filmes depositados em DC usando a mesma potência e tempo de deposição que as amostras depositadas em RF apresentaram espessuras grandes e suas superfícies racharam. O tempo de deposição foi reduzido para 45 min e a potência de deposição foi variada, visando obter filmes com espessuras entre 200 e 1000 nm, pois filmes muito espessos demandam muito material do alvo,

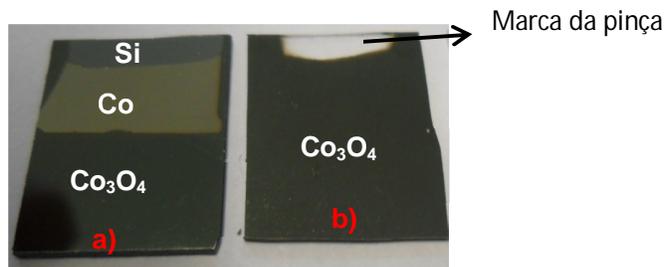


Figura 17: Fotografia dos filmes após deposição sobre os substratos a) Si/Co e b) Sílica.

4.1.3 Deposição com fluxo de O₂ interrompido

O objetivo dessas deposições foi criar camadas nanométricas de cobalto puro intercaladas com filme de óxido de cobalto. Esse experimento tem como propósito estudar futuramente as interações entre as camadas de material ferromagnético e antiferromagnético. Existe relatos na literatura, mostrando que a interação entre materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos pode levar a um fenômeno conhecido como *exchange bias* (Ozturk, 2012) e (Dobryni, 2012).

O crescimento dos filmes foi realizado em três etapas. Inicialmente foi depositada uma camada *buffer* de óxido de cobalto. Em seguida, oito sequências de interrupção de oxigênio intercalada com óxido de cobalto. Após esta sequência, foi depositada uma nova camada de óxido de cobalto e a deposição foi encerrada.

Com o objetivo de reduzir a quantidade de oxigênio dentro da câmara no momento de depositar a camada metálica, o obturador do alvo foi fechado durante quatro minutos após o fluxo de oxigênio ser interrompido, e em seguida aberto para deposição da camada metálica. Outro procedimento foi realizado na amostra MKL69: Neste caso, não foi aguardado quatro minutos com o obturador fechado para em seguida depositar a camada metálica, simplesmente o fluxo de oxigênio era interrompido e em seguida aberto.

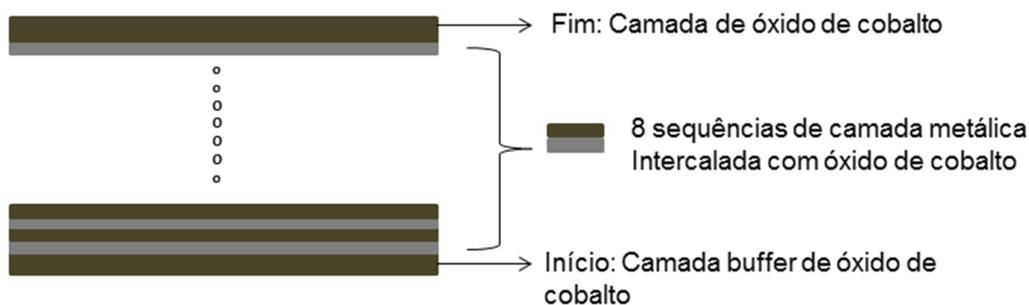
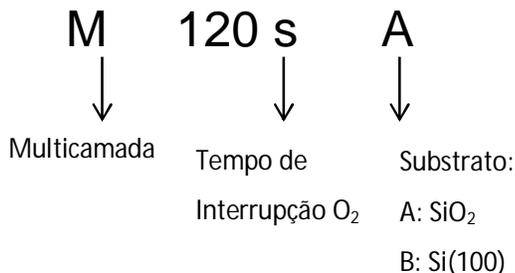


Figura 18: Esquema representando como foi o arranjo das camadas nos filmes com interrupção de oxigênio.

Para facilitar a identificação das multicamadas, elas foram nomeadas da seguinte maneira:



Esse exemplo refere-se a amostra MKL71, o único parâmetro alterado na preparação das multicamadas analisadas é o tempo de interrupção de oxigênio reduzido de 120 s para 12 s.

Tabela 3: Parâmetros de deposição das amostras com interrupção de O₂. O fluxo de Argônio 40sccm, temperatura 450 °C no controlador e potência 120 W DC foram mantidos constantes em todas as deposições.

Amostra	Pressão x10 ⁻³ (Torr)	Fluxo de O ₂ (sccm)±0,05	Tempo de interrupção de O ₂ (s)	Número de interrupções	Tempo de deposição (min)
MKL69	5,0	3,0	120	8	45
MKL71	5,0	3,0	120	8	45
MKL72	5,0	3,0	12	8	45

Observou-se que a pressão medida no manômetro Pirani, quando o sistema estava com Ar+O₂ foi de 5,0x10⁻³ Torr e no momento que ocorria a interrupção do fluxo de oxigênio, a pressão diminuía para 4,6x10⁻³ Torr .

Durante o presente trabalho, a bomba turbo molecular do sistema de sputtering apresentou uma falha e não foi possível dar continuidade nas deposições no laboratório de filmes semicondutores. Por isso foram depositadas algumas amostras no Laboratório Nacional de Nanotecnologia. A seguir uma fotografia dos substratos fixados no porta-substrato da sputtering do LNNano e a posição do alvo e porta-substrato, essa geometria é diferente da utilizada na sputtering do Laboratório de Filmes Semicondutores. .

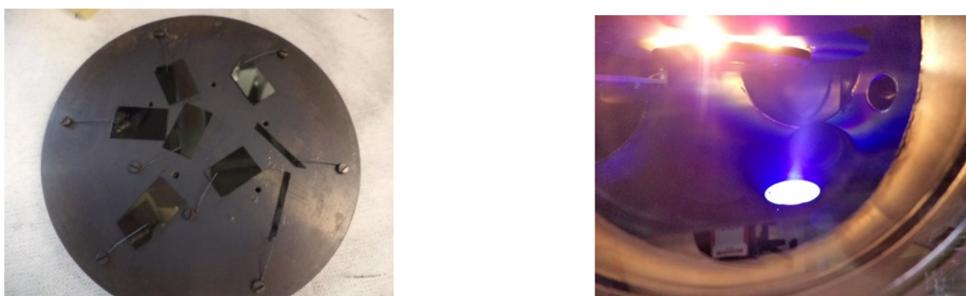


Figura 19: Substratos fixados no porta-substrato e geometria do sistema de deposição do LNNano.

A tabela 4 mostra os parâmetros de deposição das amostras preparadas no LNNano.

Tabela 4: Parâmetros de deposição das amostras preparadas no LNNano. O fluxo de gás Argônio 40 sccm e temperatura 450 °C foram mantidos constantes em todas as deposições.

Amostra	Potência (W)	Fluxo O ₂ (sccm)	Tempo(min)	Pressão (x10 ⁻³ Torr)
LNN80	150-DC	2,0	45	3,0
LNN81	75-DC	2,0	45	3,0

O período de deposição dos filmes no Laboratório LNNano foi muito proveitoso pois permitiu a continuidade do crescimento das amostras, a interação como os pesquisadores do laboratório, e ainda planejar futuras caracterizações no LNLS.

4.2 Caracterização das amostras

4.2.1 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar os filmes depositados com interrupção de oxigênio, as amostras foram cortadas com um cortador de vidro e em seguida fixadas com

cola prata no *stube*. A amostra foi posicionada no *stube* para realizar medida de seção transversal do filme. As medidas foram realizadas em dois laboratórios diferentes. No laboratório de caracterização estrutural da UFSCAR, com um microscópio eletrônico FEI Magellan 400L e no Serviços Centrais da Universidade de Jaume I Espanha – pelo Dr André L.J. Pereira utilizando o (JEOL-JMS-7001F-*Field Emission Scanning Electron Microscope*).

4.2.2 Medidas de difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas no Difratorômetro Rigaku (Ultima 2000+) do projeto Multi-usuários da Faculdade de Ciências da UNESP de Bauru. Foi utilizado comprimento de onda de 1,54056 Å (CuK α) e uma fenda *soller* de 10 mm para filmes finos, um potencial de aceleração de 40 kV e corrente de 20 mA. Primeiramente os filmes foram analisados utilizando a configuração de ângulo rasante Θ - 2Θ com incidência rasante fixa em 1,5° e intervalo de detecção entre 15,0° a 79,0° com passo de 0,02 e tempo de integração 0,4. Após a realizar as medidas em ângulo rasante, alguns filmes foram analisados no método de Bragg-Brentano, utilizando a mesma faixa de varredura, passo e tempo de integração das medidas em ângulo rasante. Durante as medidas tanto de ângulo rasante como no método de Bragg-Brentano, as amostras foram colocadas sempre na mesma posição no suporte do difratômetro.

Após a realização das medidas, os picos dos difratogramas foram comparados com as fichas cristalográficas padrão JCPDS.

Com o objetivo de analisar a formação de textura nos filmes depositados sobre substrato cristalino de LaAlO₃, foram realizadas medidas utilizando a configuração *rocking-curve* em algumas amostras.

4.2.3 Espalhamento Raman

As medidas foram realizadas na Universitat Politècnica de València pelo Dr André L.J Pereira. A configuração utilizada foi espalhamento Raman não-polarizado em configuração de retroespalhamento usando um laser de HeNe

(linha 633 nm). O sinal foi coletado por um microespectrometro Horiba Jobin Yvon LabRAM HR equipado com um detector CCD e com uma resolução melhor que 2 cm^{-1} . A calibração do sistema foi realizada utilizando um substrato de Si (Adu, 2006).

4.2.4 Transmitância no UV/VIS/NIR

A caracterização foi realizada no espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 UV/VIS/NIR de feixe duplo e duplo monocromador. O sistema é controlado por um computador, onde é possível ajustar os parâmetros das medidas e fazer a gravação dos dados. A importância do feixe duplo está no momento de efetuar uma medida de transmitância, pois assim temos dois feixes, um que atravessa a amostra e outro de referência e este não sofre interação com a amostra. O sistema de redes de difração permite variar o comprimento de onda da luz de uma determinada faixa que depende do aparelho.

As medidas de transmitância foram realizadas numa faixa de trabalho de 2500 até 250 nm. Antes de iniciar as medidas, o feixe incidente foi calibrado para certificar-nos que ele estava incidindo apenas na amostra, após essa calibração foi efetuado uma linha de base, e em seguida as medidas foram realizadas.

O óxido de cobalto apresenta em seu espectro de transmitância algumas absorções características, portanto para complementar as medidas de transmitância foi realizada medidas de refletância numa faixa de 2500 a 250 nm utilizando uma esfera integradora.

4.2.5 Transmitância no Infravermelho com Transformada de Fourier

Para analisar as bandas de absorção no infravermelho, foram feitas medidas de transmitância no IR, utilizando um espectrofotômetro Bruker modelo Vertex 70 baseado em transformada de Fourier. A faixa analisada nas amostras foi de 4000 a 350 cm^{-1} . Antes de iniciar cada medida, era feita uma linha base. Para melhor interpretação dos espectros, foram feitas medidas do substrato de Si e do suporte da amostra (sem filme).

4.2.6 Simulação Computacional do Processo de Sputtering (*Stopping and Range of Ions in Matter-SRIM*)

A simulação foi realizada utilizando o programa *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM), método desenvolvido por Ziegler e Biersack (Ziegler, 2008). Os cálculos foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa, os parâmetros de deposição da pressão e tensão V_{bias} , foram utilizados para calcular a interação dos íons com o alvo e obter os valores da energia cinética (K) que os átomos de cobalto e íons de oxigênio e argônio deixam o alvo, nesta etapa foi utilizado o método de “*Full cascades*” no SRIM.

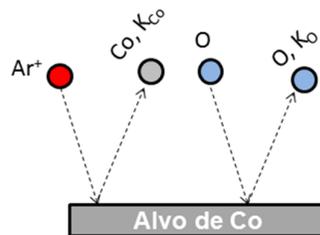


Figura 20: Primeira etapa da simulação. Esquema simplificado representando um átomo de cobalto sendo ejetado do alvo com energia cinética K_{Co} e um íon de oxigênio com energia K_O refletido após colisão com o alvo.

Na segunda etapa, os resultados da energia cinética que os átomos e íons saíram do alvo, foram utilizados como parâmetros de entrada para analisar o transporte dessas partículas a partir do alvo até o substrato, ao atravessar uma densidade de gás da ordem da distância entre o alvo e o porta-substrato da câmara de deposição e assim obter os valores das energias cinéticas que as espécies estão chegando no substrato.

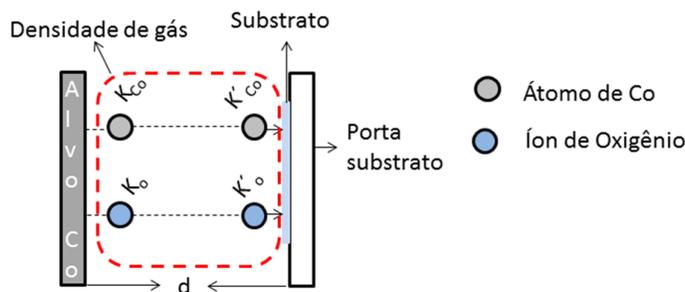


Figura 21: Esquema representando a segunda parte da simulação. Onde o átomo de cobalto e íon de oxigênio com respectivas energias cinéticas K_{Co} e K_O atravessam uma densidade de gás e chegam no substrato com energias cinéticas K'_{Co} e K'_O .

5. Resultados

5.1 Deposição Sem Interrupção do Fluxo de O₂

Nesta sessão serão apresentados os resultados dos filmes depositados sem interrupção de oxigênio, cuja potência de deposição foi variada de 80 para 240 W.

5.1.1 Propriedades Estruturais

Microscopia de Varredura Eletrônica e Confocal

A análise da superfície dos filmes DC80W-a450 e DC120W-a450, mostrou que as amostras não apresentaram trincas ou descolamento do substrato, enquanto que o filme DC240W-a450 apresentou trincas em superfície.

O filme depositado com 240 W de potência foi preparado na mesma temperatura que a amostra de 80 W e 120 W, o aumento da potência de deposição eleva a taxa de deposição, portanto ela pode estar contribuindo para o aparecimento das trincas e o processo de deposição por sputtering também gera um aquecimento do substrato, durante este trabalho foi verificado que o processo de deposição pode elevar em aproximadamente 60 °C a temperatura na superfície do filme.

A figura 23 mostra que o filme DC120W-a650 apresentou trincas, o aumento da temperatura de deposição para 650 °C pode ter colaborado para que o filme trincasse e é possível observar essas trincas macroscopicamente. Outro fator que pode provocar trincas é o resfriamento devido a diferença entre os coeficientes de dilatação do filme e substrato.

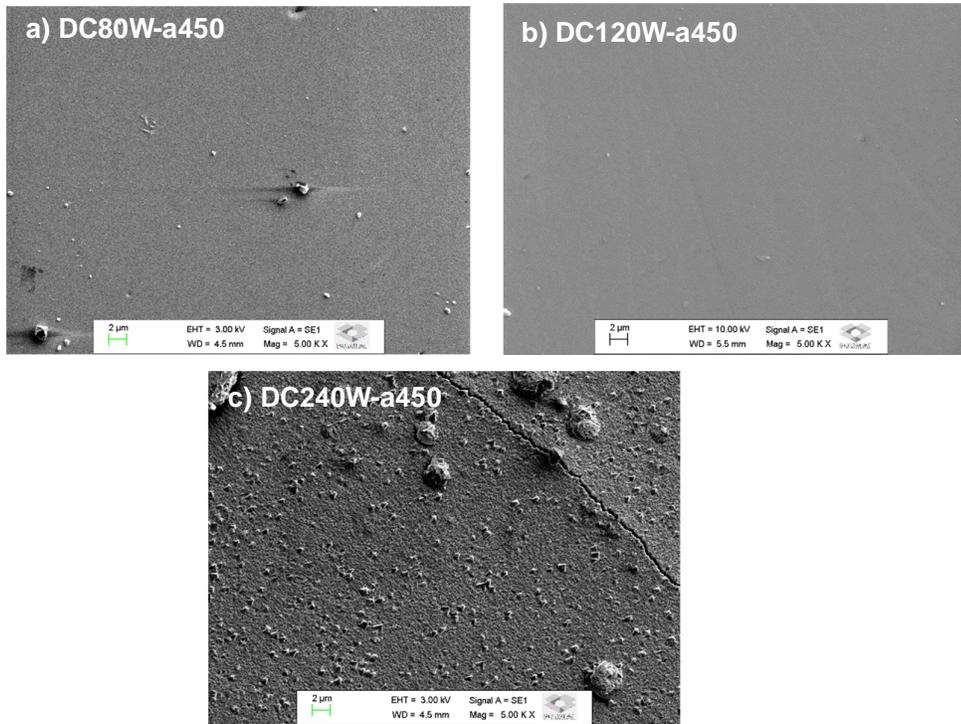


Figura 22: Imagem de MEV da superfície das amostras depositadas em descarga DC, a 450 °C sobre substrato amorfo de a-SiO₂, em diferentes potências: a)DC80W-a450 b)DC120W-a450 e c)DC240W-a450.

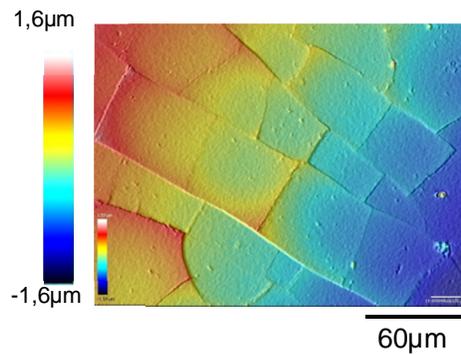


Figura 23: Imagem de confocal da amostra DC120W-a650.

Nas amostras depositadas em RF, tanto em 450 °C e 650 °C não foram observadas trincas na superfície dos filmes, porém os filmes depositados tiveram uma espessura bem menor do que os filmes que trincaram depositados em DC.

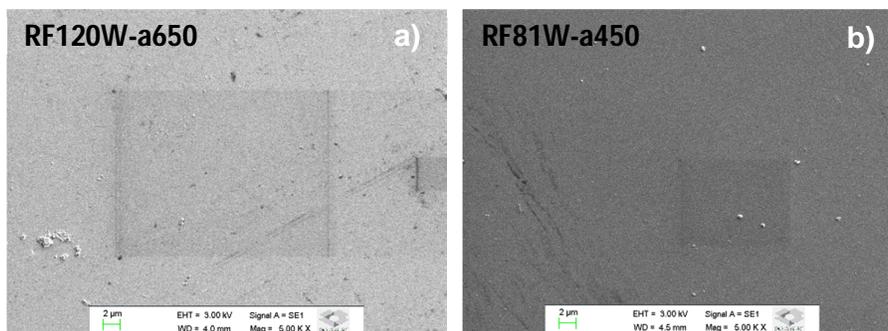


Figura 24: Imagem de MEV da superfície dos filmes depositados em RF com temperaturas de a)650 °C e b)450 °C.

Medidas de difração de Raios X

Na figura 25 observa-se o difratograma das amostras crescidas em DC variando a potência de deposição entre 80 e 240 W.

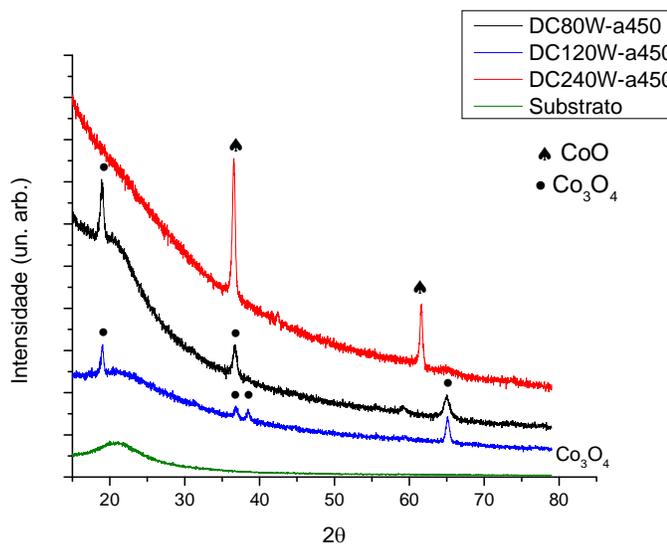


Figura 25: Difratograma em ângulo rasante das amostras depositadas com potências de 80, 120 e 240 W sobre substrato amorfo de a-SiO₂ e temperatura no aquecedor de 450 °C.

A seguir as tabelas 5 e 6 com as respectivas posições dos picos de difração e seus planos correspondentes.

Tabela 5: Posição dos picos de difração das amostras DC80W-a450 e DC120W-a450.

Co₃O₄*	DC80W-a450	DC120W-a450	
2θ	2θ	2θ	Plano
19,00	18,80	19,10	(111)
36,85	36,70	36,80	(311)
38,54	-	38,40	(222)
65,23	65,10	65,20	(440)

*(JCPDS 42-1467)

Tabela 6: Posição dos picos de difração do filme DC240W-a450.

CoO*	DC240W-a450	
2θ	2θ	Plano
36,49	36,70	(111)
61,49	61,60	(220)

*(JCPDS 48-1719)

Os difratogramas das amostras indicaram que os filmes são policristalinos e que ocorreu uma mudança de fase quando a potência de deposição foi de 80 para 240 W. As amostras depositadas em 80 e 120 W apresentaram picos correspondentes à estrutura cúbica espinélio do Co₃O₄ (Fd-3m). Enquanto que o filme DC240W-a450, apresentou picos correspondentes à estrutura CoO, sendo que os seus picos se aproximam das estruturas Cúbica (Fm-3m) e Tetragonal (I4/mmm), devido a maior proximidade das posições dos picos do difratograma, a mais provável é a estrutura Cúbica.

No difratograma da amostra DC80W-a450, o plano (111) apresentou maior intensidade, mas a ficha (JCPDS 42-1467) do Co₃O₄ mostra o plano (311) com maior intensidade. A literatura relata que filmes de Co₃O₄ crescidos por sputtering, o plano (111) pode assumir maior intensidade (Yamamoto, 2003). Sugere-se nesse trabalho que a referida orientação preferencial pode estar relacionada com a temperatura elevada do substrato, que contribui para formar a orientação (111) da estrutura espinélio.

Os difratogramas das amostras apresentaram o plano (111) com maior intensidade. Uma hipótese para essa alta intensidade do plano, é que a energia da superfície de um filme fino, é altamente dependente da orientação e para minimizar a energia de superfície e estabilizar a fase, eles tendem a uma orientação preferencial, de tal modo que os planos mais densos são paralelos ao substrato e a geometria do posicionamento entre o porta-substrato e alvo

pode contribuir para essa predominância da intensidade de difração dos planos (111) (Smith, 1995).

Os difratogramas das amostras preparadas com temperaturas no aquecedor de 650 e 450 °C e potência de 120 W, é apresentado a seguir.

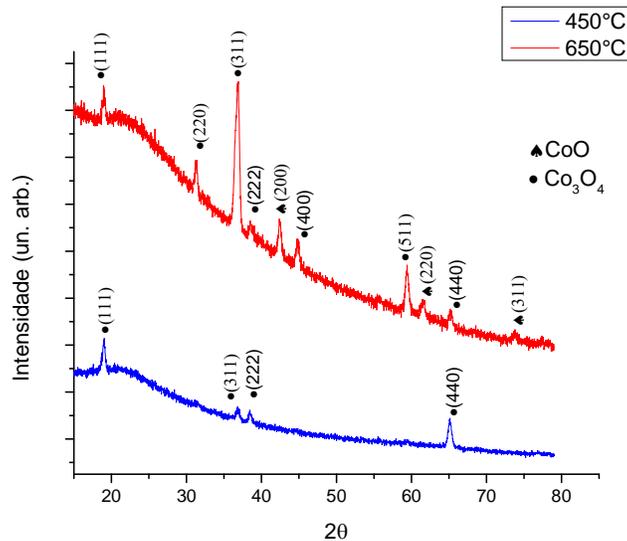


Figura 26: Difratograma em ângulo rasante das amostras DC120W-a450 e DC120W-a650.

Nas deposições com 120 W, variando a temperatura foi observado em 450 °C, apenas a fase Co₃O₄, enquanto que na deposição em 650 °C ocorreu uma mistura das fases Co₃O₄ e CoO. Este resultado indica que deposições em temperatura maiores que 450 °C podem contribuir para o aparecimento da fase CoO.

Os difratogramas das amostras depositadas no LNNano com potências de 75 e 150 W, é apresentado na figura abaixo.

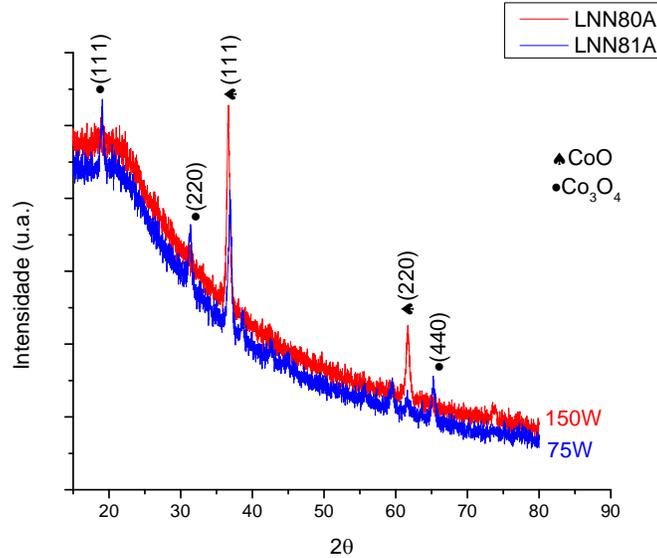


Figura 27: Difratograma das amostras depositadas com potência de 75 W (LNN81) e 150 W (LNN80) sobre substrato amorfo de α -SiO₂.

O filme depositado com potência mais baixa, 75 W, favoreceu o crescimento da fase Co₃O₄ e o pico predominante foi do plano (311), em concordância com ficha cristalográfica (JCPDS 48-1719). Na deposição com maior potência, 150 W, o difratograma da amostra indicou uma mudança de fase para o CoO e não são observados picos da fase Co₃O₄. Em ambas as deposições a temperatura e fluxo de oxigênio foram mantidas constantes, o que indica que deposições mais energéticas têm favorecido o crescimento da fase CoO.

Existem relatos na literatura de efeitos de textura em filmes de Co₃O₄ depositados sobre substrato cristalino de LaAlO₃ utilizando a técnica de MOCVD como por exemplo (Shalini, 2001), onde o autor observa uma orientação do plano (220) do filme depositado sobre LaAlO₃. No LNNano foi depositado filmes de óxido de cobalto sobre substrato de LaAlO₃, com o objetivo de analisar uma possível formação de textura nos filmes depositados por *sputtering*. O difratograma da amostra LNN81 depositada sobre LaAlO₃ é mostrado abaixo.

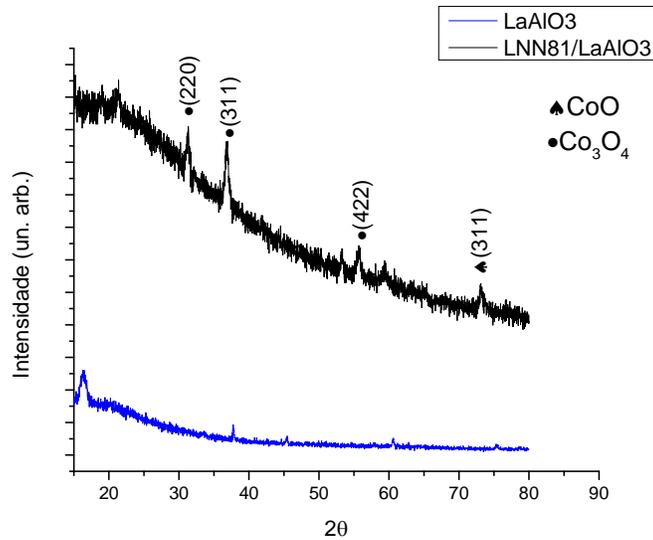


Figura 28: Difratoograma da amostra LNN81, depositada sobre substrato cristalino de LaAlO_3 .

O difratograma da amostra LNN81 crescida sobre LaAlO_3 apresentou a fase espinélio Co_3O_4 predominante porém é observado um pico em $73,3^\circ$ pertencente a fase CoO . Utilizando a configuração de medida *rocking-curve*, foi feita uma análise no pico $36,9^\circ$ com objetivo de verificar uma possível textura no filme.

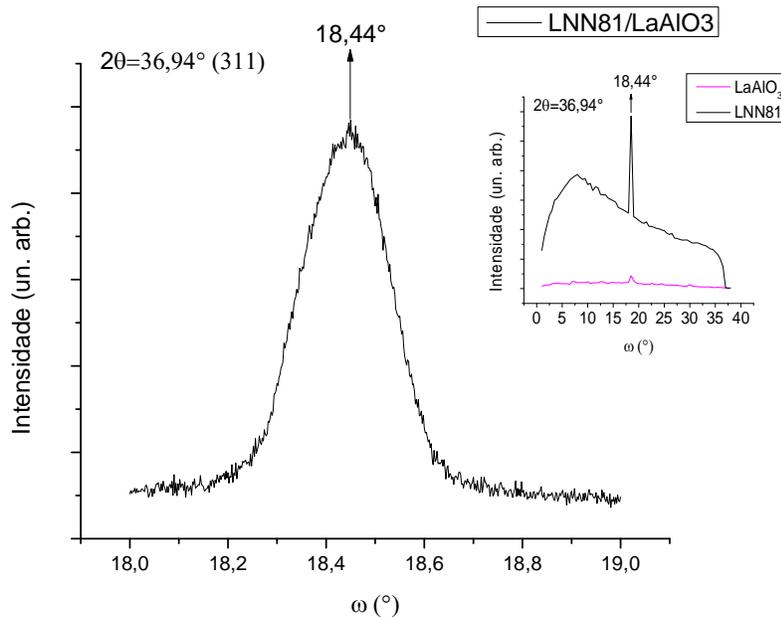


Figura 29: W-Scan no pico $36,94^\circ$, correspondente ao plano (311) do Co_3O_4 no filme LNN81 indicando textura de orientação na qual os planos (311) encontram-se paralelos à superfície (001) do LaAlO_3 . No detalhe uma comparação entre o pico da amostra e do substrato.

A medida de *rocking-curve* indicou que o plano (311) pode ter crescido na direção paralela ao substrato. Foram feitas medidas de *W-scan* em outros picos da amostra, porém suas posições ficaram próximas das esperadas para picos dos substratos, e as intensidades medidas nos picos coincidiram com a do substrato, indicando que a difração do substrato é dominante. Os resultados nos quais observou-se forte influência dos substratos, não foram apresentados nesse trabalho.

O resultado da caracterização por difração de raios X das amostras depositadas no LNNano apresentou resultados muito próximos aos obtidos nas amostras crescidas no laboratório de filmes semicondutores da UNESP. Deposições em ambos sistemas mostraram mudanças de fase do Co_3O_4 para no CoO quando ocorre um aumento da potência de deposição.

Espalhamento Raman

Os espectros Raman das amostras depositadas com fluxo contínuo de oxigênio no laboratório de filmes semicondutores é mostrado abaixo.

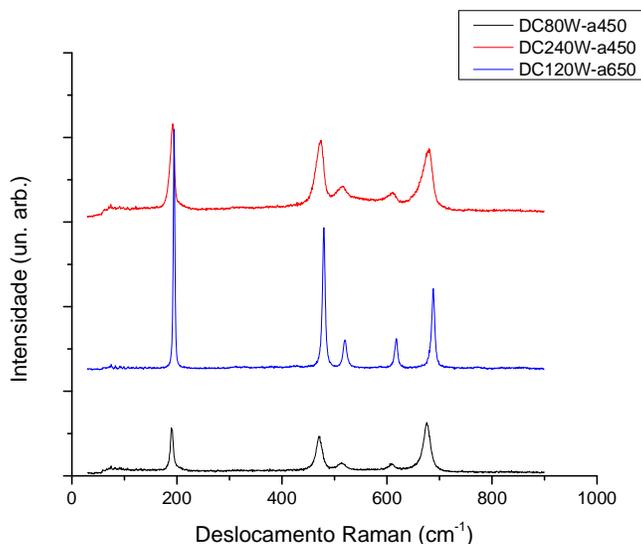


Figura 30: Espectro Raman das amostras DC120W-a650, DC80W-a450 e DC240W-a450 depositadas sobre substrato amorfo de $\alpha\text{-SiO}_2$.

Os espectros apresentam picos pertencentes à fase cúbica do espinélio (Fd-3m) Co_3O_4 para todas as amostras. A tabela 7 apresenta a posição das

bandas e a simetria das oscilações de espalhamento Raman características dessa fase.

Tabela 7: Posição dos picos das amostras e os valores para *Bulk* e Micropartículas do Co_3O_4 .

Modos	F_{2G} (cm^{-1})	E_G (cm^{-1})	F_{2G} (cm^{-1})	F_{2G} (cm^{-1})	A_{1G} (cm^{-1})
DC80W-a450	190,0	470,0	513,0	607,0	676,0
DC240W-a450	192,0	474,0	514,0	611,0	680,0
DC120W-a650	194,0	480,0	520,0	618,0	688,0
<i>Bulk</i> *	194	482	521	618	691
<i>Micropartic</i> **	191	470	510	608	657

Referências: *(Hadjiev, 1988) , **(Rashad,2013)

A posição dos picos Raman das amostras DC80W-a450 e DC240W-a450 aproximam-se das posições dos picos das micropartículas. O espectro da amostra DC120W-a650 apresentou picos menos alargados e mais próximos ao da referência do *bulk*, indicando que a deposição em maior temperatura favoreceu a cristalização do filme.

O resultado dos espectros Raman das amostras ficaram semelhantes, porém existe uma divergência no resultado da medida de difração de raios X da amostra depositada com maior potência DC240W-a450, pois no seu difratograma é observado a fase CoO possivelmente nas estruturas cúbica ou tetragonal, porém nenhuma dessas têm picos previstos no espectro Raman (Kroumova, 2003).

Apesar de idealmente as estruturas cúbica e tetragonal da fase CoO livres de defeitos não apresentarem modos ativos no Raman, alguns autores relacionam os picos 484 e 691 cm^{-1} como sendo da fase CoO (Wang, 2009) e (Gallant, 2006). A discrepância pode ser devido a defeitos nos cristalitos, que possibilitariam o aparecimento dos modos Raman proibidos nos cristais ideais. Nas amostras avaliadas neste trabalho, observa-se nos espectros que os picos nesta região apresentam os maiores deslocamentos em relação a referência do Co_3O_4 .

Existe uma discussão sobre a influência da potência do laser no momento de realizar uma medida de Raman nos filmes de óxido de cobalto. Alguns estudos têm observado que a posição dos picos podem apresentar deslocamentos quando a potência do laser é variada (Lorite, 2012), e que a influência da potência pode levar a uma modificação da natureza do filme,

oxidando o CoO e convertendo-o para Co_3O_4 (Gallant,2006). No momento de realizar a medida, um determinado valor da densidade de potência do laser utilizada, pode provocar o aquecimento da amostra, pois uma fração da energia absorvida é transformada em calor e conseqüentemente pode induzir uma mudança na estequiometria do óxido de cobalto.

Apesar da diferença dos resultados de Raman e difração de raios X da amostra DC240W-a450, sabe-se que o método de análise dessas duas técnicas são diferentes. Um dos possíveis motivos desta diferença de resultados pode estar relacionado à existência de cristalitos da fase Co_3O_4 na amostra DC240W-a450 e por isso o espectro Raman se assemelha à estrutura Co_3O_4 . É importante ressaltar que a difração de raios X é uma técnica que analisa ordens de longo alcance, enquanto que a caracterização por espalhamento Raman constitui de uma análise mais local.

Os espectros das amostras depositados no LNNano com potência de 75 e 150 W é apresentado na figura 31.

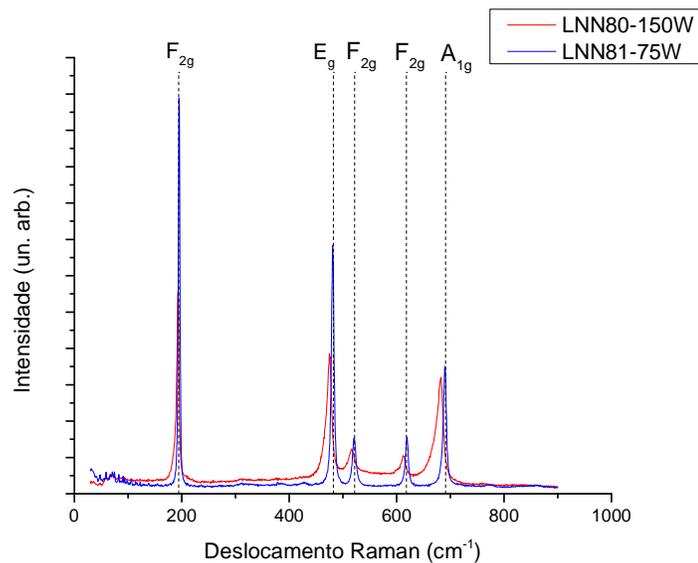


Figura 31: Espectro de espalhamento Raman dos filmes depositados com potência de 75 e 150 W sobre substrato amorfo de $\alpha\text{-SiO}_2$.

Nas amostras depositadas no LNNano, também foi observado a presença da fase Co_3O_4 na amostra LNN80 cujo difratograma apresenta a fase CoO. A linha tracejada no espectro corresponde à referência do *bulk* do Co_3O_4 (Hadjiev,1988). É possível observar que as posições dos picos de ambos os

espectros ficaram bem próximos à referência do Co_3O_4 , exceto um ligeiro deslocamento do pico da amostra LNN80 em relação ao modo A_{1g} em 683 cm^{-1} . Em comparação com os espectros das amostras depositadas no laboratório de filmes semicondutores, os filmes depositados no LNNano apresentaram um menor alargamento dos picos indicando quem eles podem estar menos tensionados.

Visando complementar as medidas de espalhamento Raman, foi realizado medidas de transmitância no infravermelho das amostras depositadas. Os espectros obtidos são apresentados a seguir.

Transmitância no Infravermelho

O espectro de transmitância no IR da amostra DC120W-650C, apresentou três bandas de vibração pertencentes a fase Co_3O_4 e a partir de $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ a transmitância do filme diminuiu consideravelmente.

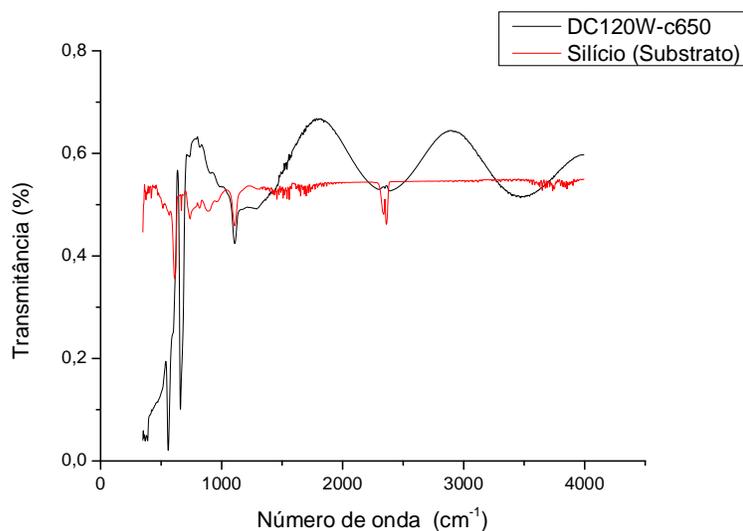


Figura 32: Espectro de transmitância no IR da amostra DC120W-c650 depositada sobre silício.

A seguir uma ampliação da região das bandas de vibração da amostra DC120W-c650.

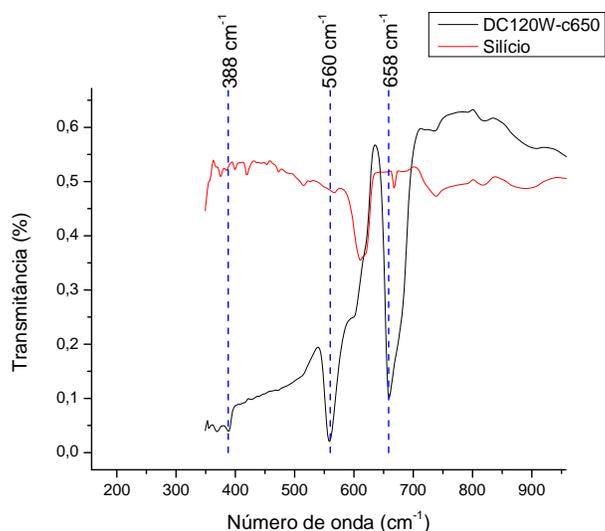


Figura 33: Detalhe das bandas de vibração da amostra DC120W-c650.

Tabela 8: Posições das bandas da amostra DC120W-c650. *Ref: (Lenglet, 1996).

Posição das bandas DC120W-650C (cm ⁻¹)	Frequências* Co ₃ O ₄ (cm ⁻¹)
658,0	661
560,0	574
388,0	390

O espectro de transmitância no IR da amostra DC240W-c450, mostrou duas bandas de vibração e a transmitância apresenta um decaimento a partir de ~630cm⁻¹.

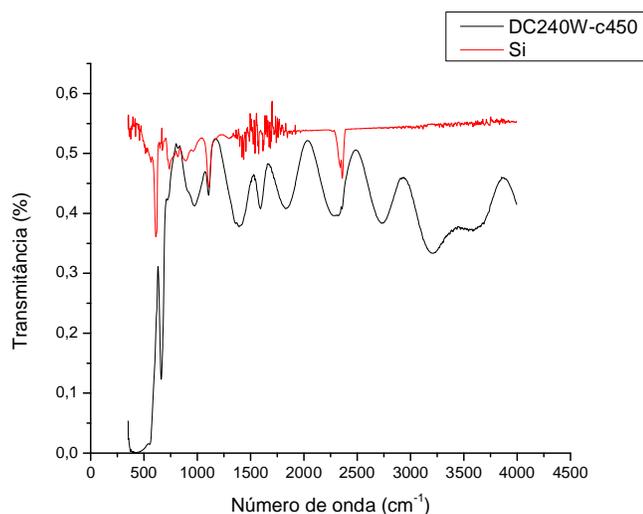


Figura 34: Espectro de transmitância no IR da amostra DC240W-c450 depositada sobre Si.

A figura a seguir mostra uma aproximação das bandas de vibração do espectro de transmitância no IR da amostra DC240W-c450.

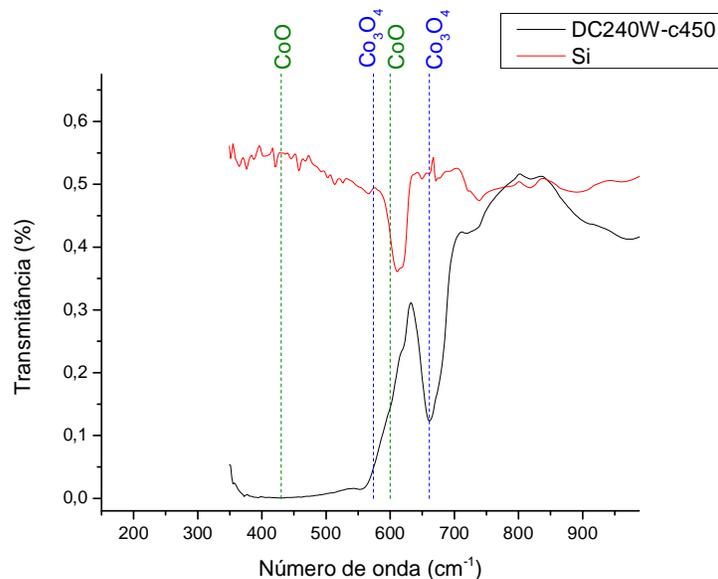


Figura 35: Região das bandas de vibração da amostra DC240W-c450 depositada sobre Silício.

Tabela 9: Posições das bandas da amostra DC240W-c450 depositada sobre Si.

Amostra Posição da banda (cm ⁻¹)	Frequências Co ₃ O ₄ * (cm ⁻¹)	Frequências CoO** (cm ⁻¹)
660,0	661	-
590-350	574	600-570 e 430-360

Ref: *(Lenglet,1996) e **(Socrates, 2001)

O difratograma do filme DC120W-c650 apresentou uma mistura das fases Co₃O₄ e CoO, e o espectro de transmitância no IR mostrou as bandas de vibração características da fase Co₃O₄. O filme DC240W-c450 possui apenas a fase CoO no seu difratograma mas a transmitância no IR apresentou uma banda em 660 cm⁻¹ que pertence ao Co₃O₄ e em seguida uma banda de vibração larga que possui vibrações nas frequências das fases CoO e Co₃O₄.

O gráfico a seguir mostra os espectros das amostras DC120W-c650 e DC240W-c450 na região onde ocorrem as bandas de absorção dos filmes, e

para comparação um espectro de um filme com apenas a fase Co_3O_4 (amostra RF86W-450C).

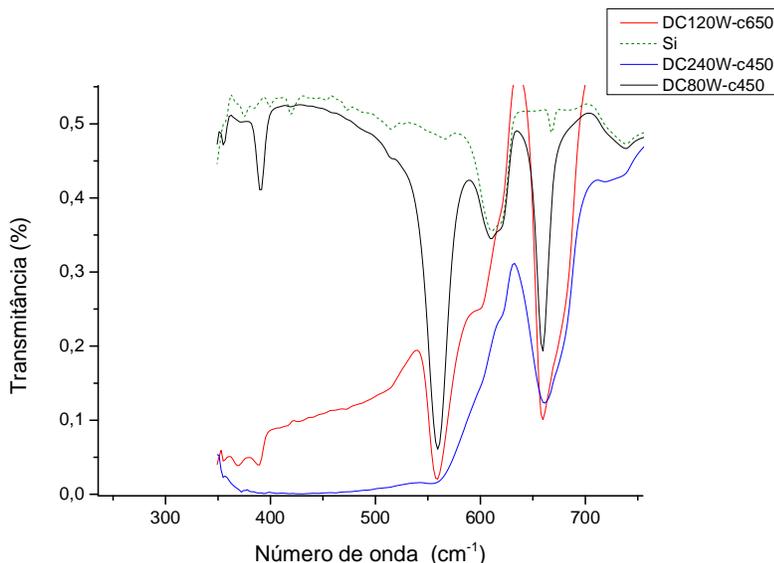


Figura 36: Detalhe das bandas de vibração das amostras DC120W-c650, DC240W-c450 e DC80W-c450.

A figura 36 mostra que o filme DC80W-c450 com apenas a fase Co_3O_4 , apresenta um aumento da transmitância após a banda de vibração em 560 cm^{-1} , mas no filme DC120W-c650 que apresenta uma mistura de fases CoO e Co_3O_4 , a transmitância diminui após a banda de vibração em 560 cm^{-1} e na amostra DC240W-c450 com apenas a fase CoO , a transmitância diminui drasticamente após a banda de vibração em 560 cm^{-1} , indicando que a presença da fase CoO pode provocar uma diminuição da transmitância após a banda em 560 cm^{-1} . A presença de uma banda de vibração no infravermelho do Co_3O_4 na amostra DC240W-c450 cuja amostra apresentou apenas a fase CoO no seu difratograma, pode estar relacionada com o aparecimento dos modos ativos do Raman na fase Co_3O_4 .

A seguir os espectros de transmissância no infravermelho das amostras depositadas no LNNano com potências de 75 e 150 W.

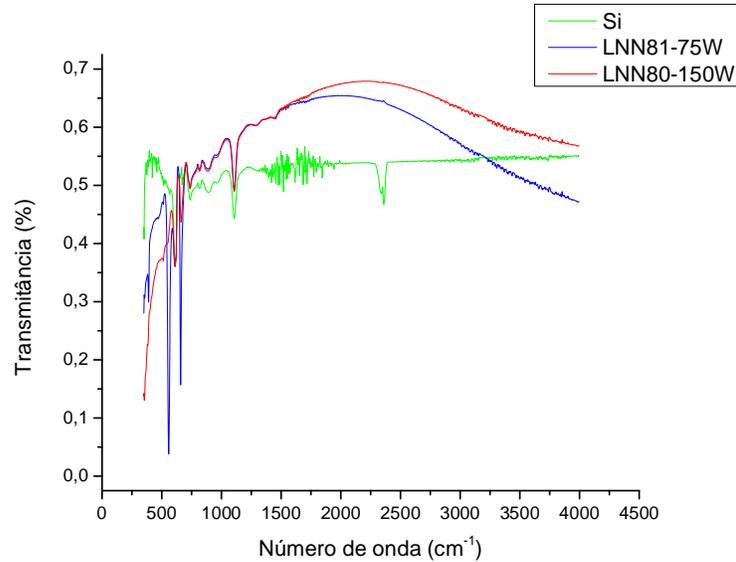


Figura 37: Espectro de transmitância no IR das amostras depositadas sobre substrato de Si (100) com potências de 75 e 150 W no LNNano.

A figura a seguir mostra a região do espectro das amostras onde é possível observar as bandas de vibração dos filmes com mais detalhes. O filme depositado com menor potência (LNN81-75W) cujo difratograma apresentou a fase Co_3O_4 apresentou no espectro de transmitância três bandas pertencentes ao Co_3O_4 enquanto que a amostra crescida com maior potência é observada uma banda do Co_3O_4 , sendo que o difratograma dessa amostra apresenta a fase CoO .

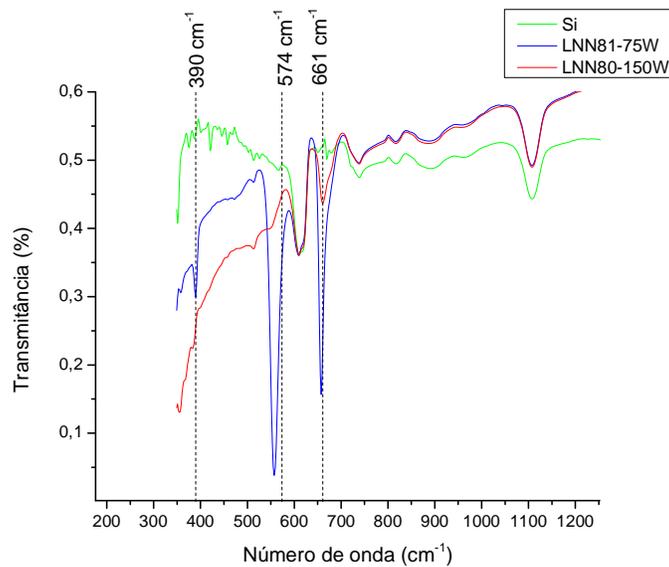


Figura 38: Região das bandas de vibração das amostras LNN80 e LNN81 depositadas sobre Si.

A figura 38 mostra que na região das bandas de vibração, ocorre novamente uma diminuição da transmitância na amostra que apresenta a fase CoO (LNN80), como observado na amostra crescida no laboratório de filmes semicondutores e nesse filme é observado a presença de uma banda de baixa intensidade do Co_3O_4 em 661 cm^{-1} o que pode complementar a presença do Co_3O_4 no espectro Raman dessa amostra.

5.1.2 Propriedades Óticas

Transmitância na região do UV/VIS/NIR

Os espectros de transmitância das amostras depositadas em DC com potências de 80, 120 e 240 W sobre substrato amorfo de a-SiO_2 é apresentado a seguir.

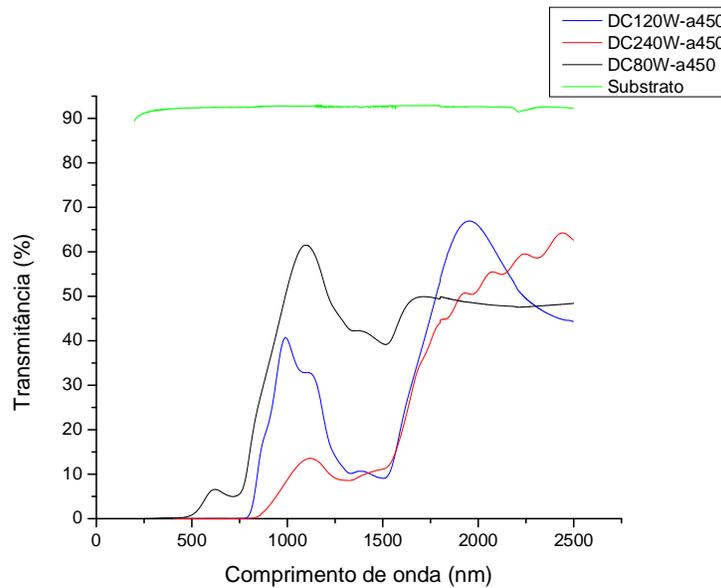


Figura 39: Espectros de transmitância das amostras depositadas com potências de 80, 120 e 240 W DC e temperatura de 450°C no aquecedor.

As absorções nos comprimentos de onda 1520, 1330 e 720 nm são devido a transições eletrônicas que ocorrem no óxido de cobalto (Drasoven, 2009).

Visando uma melhor interpretação das absorções que ocorrem no espectro de transmitância da amostra DC80W-a450, seu espectro foi comparado com a refletância do filme.

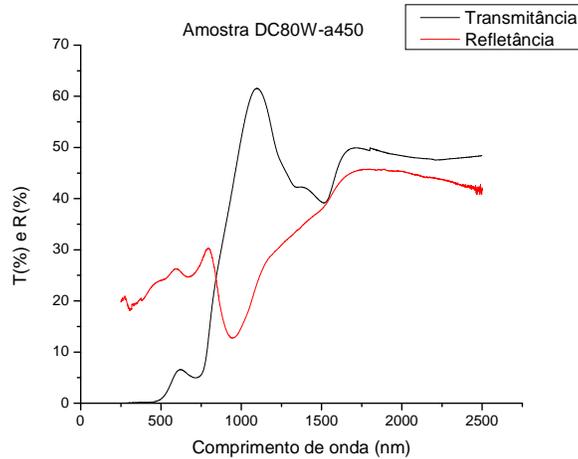


Figura 40: Espectros de Transmitância e Refletância da amostra DC80 W-a450 depositada sobre a-SiO₂.

O espectro de refletância não apresentou picos de máximo nas regiões onde ocorrem as absorções (1520, 1330 e 720 nm) na transmitância, indicando que as absorções presentes no espectro de transmitância da amostra não estão relacionada com interferências. A seguir uma estimativa do coeficiente de absorção da amostra DC80W-a450.

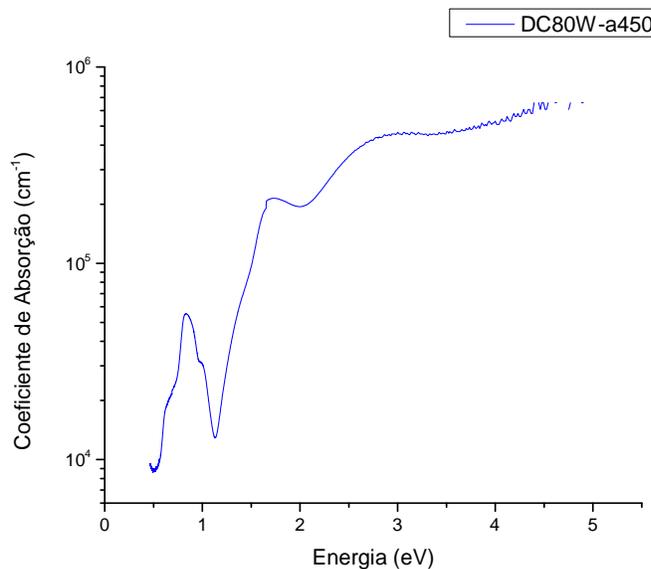


Figura 41: Espectro de absorção calculado de forma qualitativa da amostra DC80W-a450.

Tabela 10: Comparação das energias da amostra DC80W-a450 com uma referência do Co_3O_4

DC80W-a450 Energia(eV)	Energia (eV)*	Transição eletrônica*
0,80	0,83	$\text{Co}_{(II)} 3d e_g \rightarrow \text{Co}_{(II)} 3d t_{2g}$
0,90	0,95	$\text{Co}_{(II)} 3d e_g \rightarrow \text{Co}_{(II)} 3d e_g$
	1,04	$\text{Co}_{(II)} 3d t_{2g} \rightarrow \text{Co}_{(II)} 3d e_g$
1,70	1,64	$\text{Co}_{(III)} 3d t_{2g} \rightarrow \text{Co}_{(II)} 3d t_{2g}$
	1,84	$\text{Co}_{(III)} 3d t_{2g} \rightarrow \text{Co}_{(III)} 3d e_g$
3,00	2,62	$O2p \rightarrow \text{Co}_{(II)} 3d t_{2g}$
	3,66	$O2p \rightarrow \text{Co}_{(III)} 3d e_g$

Ref.* (Qiao,2013)

No espectro do coeficiente de absorção da amostra DC80W-a450 foi observado absorções óticas na região do infravermelho e visível e de acordo com (Qiao, 2013) os estados d dos íons Co^{2+} e Co^{3+} são dominantes nessas absorções. Porém os detalhes óticos dessas transições para bandas de absorção e sua relação com a estrutura eletrônica do Co_3O_4 ainda estão sendo investigadas.

O espectro de transmitância da amostra DC80W-a450 apresentou uma absorção em ~ 720 nm (1,7 eV), a linha do laser utilizada para fazer as medidas de Raman tem comprimento de onda de 632 nm (1,95 eV), cuja energia é maior que da região de absorção iniciada em 740 nm do espectro de transmitância. Dessa maneira ocorre absorção do laser no momento de realizar as medidas de Raman. Baseado numa estimativa do coeficiente de absorção ($\alpha=1,95 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) no comprimento de onda do laser utilizado, a profundidade de penetração da radiação na amostra é estimada em 50 nm.

No espectro de transmitância da amostra DC240W-a450, a absorção em ~ 720 nm não aparece devido ao filme possuir maior espessura pois a transmitância possui uma dependência com a espessura do filme como observado na equação 3-8.

Tabela 11: Valores da espessura e taxa de crescimento dos filmes.

Amostra	Espessura (nm)	Taxa de crescimento (nm/min)
DC80W-a450	140,0	3,0
DC240W-a450	1700,0	37,7

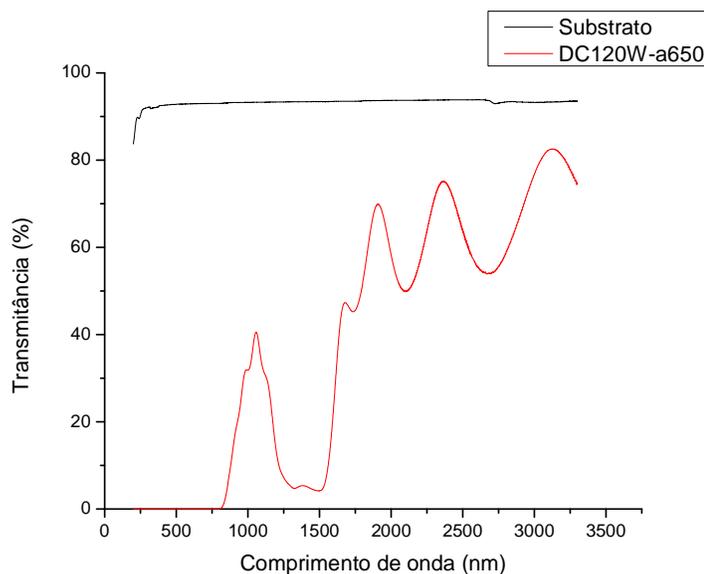


Figura 42: Espectro de transmitância da amostra DC120W-a650 depositada sobre a-SiO₂.

O espectro de transmitância da amostra DC120W-a650 apresentou franjas de interferências abaixo do substrato indicando que o índice de refração do filme é maior do que o do substrato. O espalhamento da luz causado pelas trincas no filme ou a alta absorção da amostra, pode estar provocando o distanciamento entre as franjas de interferência e o substrato. O cálculo da espessura e índice de refração foi realizado baseado no método de Cisneros (Cisneros, 1998).

Tabela 12: Resultado da espessura e índice de refração da amostra DC120W-a650 depositada sobre a-SiO₂.

Amostra	Espessura (nm)	Índice de refração
DC120W-650A	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^3$	$2,4 \pm 0,003$

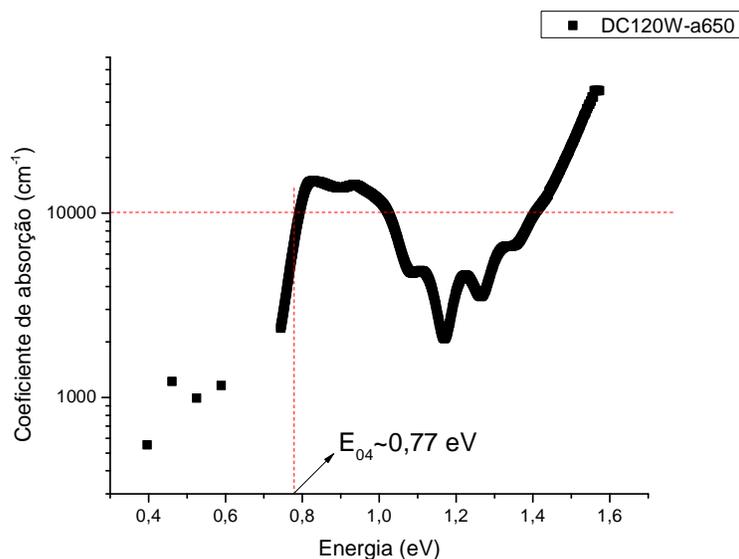


Figura 43: Coeficiente de absorção da amostra DC120W-a650 depositada sobre a-SiO₂.

O espectro do coeficiente de absorção da amostra DC120W-a650 mostrou duas absorções em 0,80 e 0,90 eV relacionadas a transições internas dos níveis d do cobalto. A energia de 0,77 eV corresponde a um coeficiente de absorção de 10^4 cm^{-1} , essa energia poderia, segundo uma definição de E₀₄, ser considerada o gap do material. Entretanto, as absorções características do óxido de cobalto têm provocado controvérsias nos resultados sobre o valor do gap; vários valores de band gap do Co₃O₄ têm sido apresentados na faixa de 1,5 a 2,5 eV (Garcia, 2013), (Drasoven, 2009) e alguns valores bem menores também, na faixa de 1 a 0,7 eV foram reportados (Qiao, 2013) e (Deori, 2013). Para o CoO, o gap está na faixa de 2,3 a 2,8 eV (Drasoven, 2009) e (Deori, 2013). Isso levanta a questão se os níveis d do Co realmente constituem uma banda de estados estendidos, ou tratam-se de estados localizados espacialmente. A discussão torna-se ainda mais complexa quando o material é polifásico, como é o caso da amostra DC120W-a650.

Os espectros das amostras depositadas no LNNano é mostrado na figura a seguir.

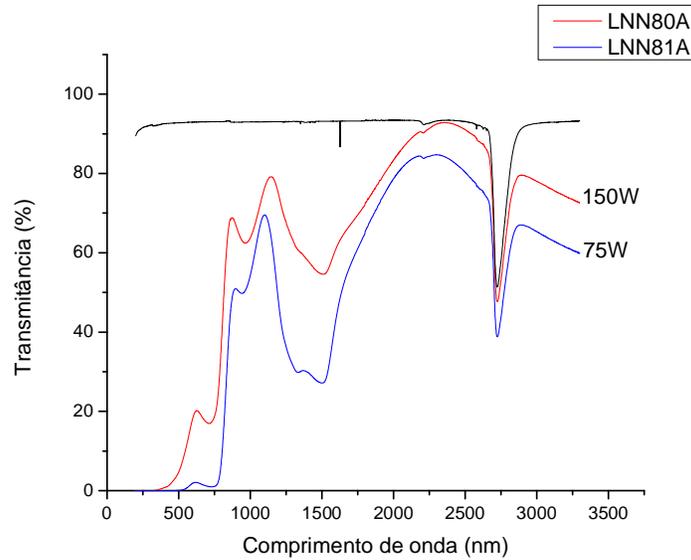


Figura 44: Espectro de transmitância dos filmes depositados sobre substrato de $\alpha\text{-SiO}_2$ com potências de deposição em 75 e 150 W.

No espectro da (LNN81) cujo difratograma mostra a fase Co_3O_4 , o espectro da amostra apresentou absorções nas regiões de 1500, 1340 e 710 nm que são devido a transições eletrônicas do óxido de cobalto. Na deposição com maior potência, cujo difratograma apresenta a fase CoO , a absorção na região de 1335 nm (0,9 eV) apresenta uma intensidade muito menor quando comparado com a amostra crescida com potência de 75 W, as demais absorções são parecidas com a amostra crescida com menor potência, essa diminuição da intensidade da absorção em 1335 nm pode estar relacionada com a presença da fase CoO na amostra crescida com 150 W.

Para melhor visualização das absorções, foi calculado o espectro de absorbância das amostras LNN80 e LNN81.

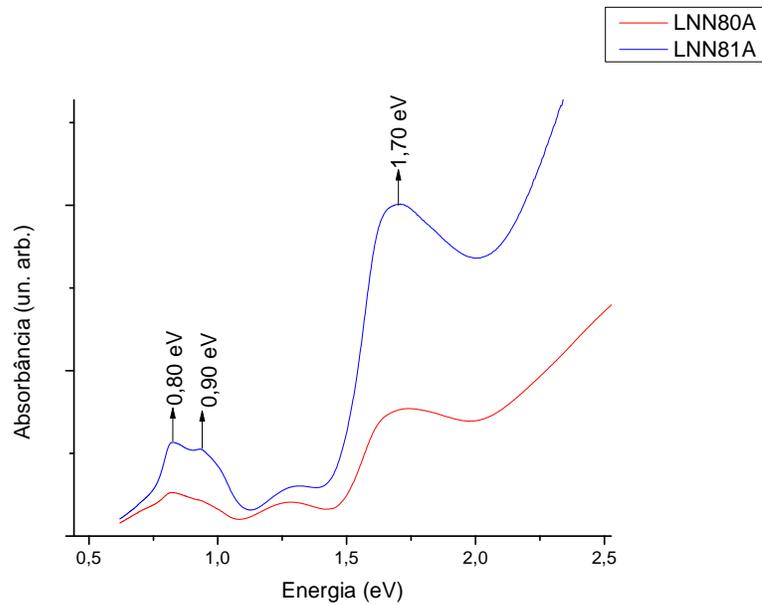


Figura 45: Espectro de absorvância dos filmes LNN80 e LNN81 depositados sobre substrato amorfo de $\alpha\text{-SiO}_2$.

O espectro de absorvância mostrou que as absorções em 0,80 e 0,90 eV ficaram mais definidas no filme LNN81A depositado com menor potência, isso pode estar relacionado com a espessura do filme ou com a presença apenas da fase Co_3O_4 já que a amostra LNN80A apresenta uma mistura das fases Co_3O_4 e CoO .

Tabela 13: Espessura das amostras depositadas em diferentes potências no LNNano.

Amostra	Potência (W)	Espessura (nm)
LNN80A	150	130
LNN81A	75	80

5.2 Simulação Computacional do Processo de *Sputtering*

Para simular a energia com que os átomos e íons chegam à superfície do filme, a simulação foi dividida em duas etapas. A primeira consisti do cálculo das partículas colidindo com o alvo de Co e a segunda, utiliza as energias cinéticas obtidas na primeira parte para calcular o valor da energia que essas partículas chegam nos substrato após atravessar uma determinada camada de gás.

Na primeira etapa da simulação, o íon de Argônio (Ar^+) foi acelerado em direção ao alvo com o mesmo potencial V_{bias} obtidos das deposições com 120

e 240 W. Já para a molécula de oxigênio (O_2^+), foi considerado uma colisão íon-alvo com a metade do potencial V_{bias} , pois a energia potencial que é transformada em energia cinética durante a trajetória de incidência para colisão com o alvo é muito maior do que a energia de dissociação da molécula assim a colisão resulta na sua separação e por este motivo a energia de colisão dos átomos de oxigênio foi considerada como metade do potencial V_{bias} para o íon O_2^+ .

Na simulação foram utilizados 5000 íons incidindo na normal da superfície do alvo de cobalto com espessura de 30 Å. A seguir são apresentados os resultados da primeira etapa da simulação.

Tabela 14: Valores de Potência e Tensão obtidos na fonte de tensão DC

Potência (W)	Tensão (V_{bias})
120	376
240	440

As tabelas a seguir apresentam os resultados da primeira parte da simulação SRIM, onde íons de Argônio e oxigênio mono-ionizados colidiram com alvo de cobalto.

Tabela 15: Resultados para potência de 120 W.

Íon	Argônio	Oxigênio
Energia (eV)	376	188
Sputtering Yield (átomos/íon)	1,4	0,7
Backscat (eV)	12±1	33±2
Sputter Cobalto (eV)	24±4	20±2

Tabela 16: Resultados para potência de 240 W

Íon	Argônio	Oxigênio
Energia (eV)	440	220
Sputtering Yield (átomos/íon)	1,4	0,7
Backscat (eV)	14±1	40±3
Sputter Cobalto (eV)	25±4	20±2

Alguns resultados apresentaram um desvio grande, isso ocorreu devido a grande dispersão das energias cinéticas dos íons ou átomos que deixam o

alvo. Essa dispersão advém das múltiplas trajetórias de interação das espécies incidentes com átomos do alvo. O valor do *Sputter* do cobalto não variou com o aumento da potência de deposição, ficando em 20 ± 2 eV isso pode ter ocorrido devido a pequena diferença entre as energias incidentes.

Conhecendo a energia cinética que os átomos e íons deixam o alvo, é possível estimar a energia cinética que eles chegam ao substrato após atravessar uma camada de gás de argônio com uma espessura da ordem da distância entre o alvo e o porta-substrato.

Tabela 17: Parâmetros da segunda etapa do cálculo.

Parâmetros	
Temperatura (K)	300
Densidade (g/cm ³)	1,06E-08
Espessura da camada (mm)	70
Número de eventos	5000

O resultado da energia cinética média, após os átomos e íons atravessarem a densidade de gás e chegar no substrato, é mostrado na tabela a seguir.

Tabela 18: Energia cinética média esperada das espécies que chegam nos substratos.

Potência 120 W	Potência 240 W
$\langle K_{Ar} \rangle = 7 \pm 3$ eV (Inicial $K_{Ar} = 12$ eV)	$\langle K_{Ar} \rangle = 8 \pm 3$ eV (Inicial $K_{Ar} = 14$ eV)
$\langle K_{Co} \rangle = 13 \pm 7$ eV (Inicial $K_{Co} = 24$ eV)	$\langle K_{Co} \rangle = 14 \pm 7$ eV (Inicial $K_{Co} = 25$ eV)
$\langle K_O \rangle = 26 \pm 7$ eV (Inicial $K_O = 40$ eV)	$\langle K_O \rangle = 32 \pm 8$ eV (Inicial $K_O = 40$ eV)

O programa SRIM além de dados numéricos apresenta resultados gráficos da simulação. A Figura 46 mostra um dos resultados gráficos obtidos na simulação.

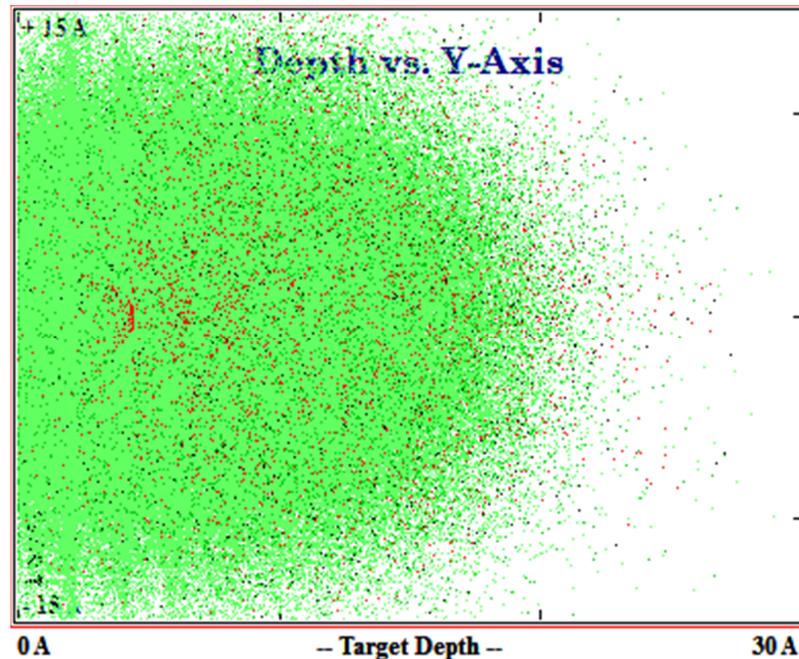


Figura 46: Profundidade de penetração os íons de Ar^+ no alvo de Co. Os pontos vermelhos correspondem ao alcance dos íons de Ar^+ ao penetrarem no alvo e os pontos verdes correspondem à movimentação dos átomos de Co após a colisão com os íons de Ar^+ .

A figura mostra a penetração dos íons de Ar^+ após colidirem com 376 eV no alvo puro de Cobalto, foram utilizados 5000 íons nesta simulação, também é possível observar que os íons não chegam a atravessar o alvo com espessura de 30 Å.

O resultado da primeira etapa da simulação mostrou que os átomos de cobalto saem do alvo com energias cinéticas média próximas a 25 eV tanto na deposição com 120 e 240 W e energia que os íons de oxigênio são refletidos do alvo apresentam um ligeiro aumento de 33 para 40 eV quando a deposição é feita em 240 W.

Na segunda etapa da simulação foi observada uma diminuição da energia cinética dos átomos de cobalto, íons de argônio e oxigênio ao atravessarem uma camada de gás, porém o íon de oxigênio foi o que chegou com maior energia cinética média (32 eV) ao substrato, valor alto e que provavelmente pode causar rearranjos e defeitos na superfície do filme.

Com o aumento da potência de deposição, ocorre um aumento da taxa de ejeção de *sputtering*, como é apresentado na tabela a seguir.

Tabela 19: Taxa de ejeção de sputtering para potências de 120 e 240 W. Os valores foram calculados utilizando a equação 3-2 e *sputtering Yield* para o íon de Ar⁺.

Potência (W)	Taxa de ejeção sputtering (átomos/s)
120	$2,8 \times 10^{18}$
240	$4,8 \times 10^{18}$

o que leva a um aumento da taxa de deposição, levando a uma expansão do filme depositado sobre o substrato, mas como o filme está ligado no substrato, ele não pode expandir lateralmente nas direções (x e y) por este motivo o filme acaba ficando comprimido o que pode levar ao aparecimento de trincas (Smith, 1995).

Outro fator que pode contribuir para o aparecimento das trincas, é o aquecimento do substrato. Pois além do aquecimento do porta-substrato, o processo de deposição também provoca um aumento da temperatura da superfície do substrato de aproximadamente 60 °C e no momento do resfriamento, podem ocorrer as trincas devido a diferença entre os coeficientes de dilatação do filme e substrato.

Como a deposição em alta potência aumenta a energia dos átomos e principalmente dos íons de oxigênio que incidem no substrato, ela pode estar contribuindo para a mudança de fase do filme, indicando que as deposições mais energéticas contribuem para o crescimento da fase CoO.

5.3 Deposição com Interrupção do Fluxo de O₂

A seguir os resultados dos filmes depositados com interrupção de oxigênio, com o objetivo de criar camadas metálicas de cobalto intercaladas com óxido de cobalto.

5.3.1 Propriedades Estruturais

MEV

As medidas de MEV na superfície dos filmes depositados com interrupção de oxigênio não apresentaram trincas ou descolamento do filme do substrato.

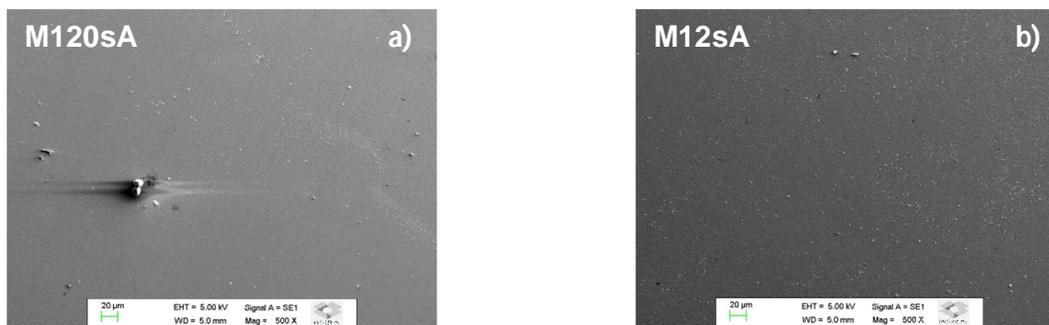


Figura 47: Imagem da superfície das amostras depositadas com interrupção de O_2 sobre substrato de sílica, com tempo de interrupção a) 120 s e b) 12 s.

A figura 48a mostra que o no filme M120sA é possível observar inicialmente o crescimento do óxido de cobalto e em seguida regiões onde provavelmente são as camadas metálicas de cobalto. Nas amostras crescidas sobre substrato de silício, as camadas metálicas não foram observadas nas imagens de MEV. O procedimento de cortar a amostra com um cortador de vidro, pode provocar trincas no filme e conseqüentemente dificultar a medida de MEV na seção transversal da amostra. O filme depositado com menor tempo de interrupção tem uma estimativa de espessura das camadas metálicas de aproximadamente 2 nm, valor muito próximo do limite de resolução do MEV portanto isso pode ter contribuído para a não observação dessas camadas.

Com o valor de espessura das amostras M120sA e M12sA e a taxa de crescimento dos filmes, foi feita uma estimativa da espessura da camada metálica usando uma regra de três simples com o tempo de interrupção de O_2 .

Tabela 20: Espessura dos filmes e estimativa da espessura das camadas metálicas das amostras depositadas sobre substrato de a-SiO₂.

Amostra	Espessura (nm)	Taxa de crescimento (nm/min)	Tempo de interrupção (s)	Estimativa da espessura da camada (nm)
M120sA	645	14	120	28
M12sA	480	10,5	12	2

As imagens de MEV da seção transversal das amostras preparadas com diferentes tempos de interrupção é apresentado abaixo.

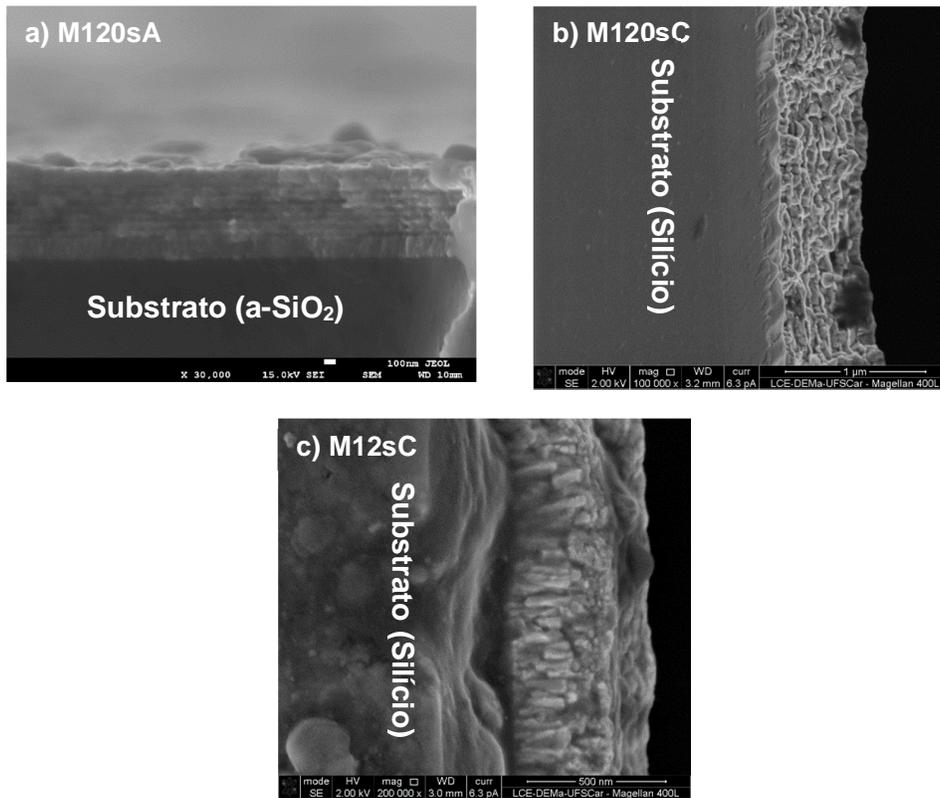


Figura 48: Imagens de MEV da seção transversal das amostras com diferentes tempos de interrupção. a) M120sA, b) M120sC e c) M12sC.

Com o valor de espessura das amostras M120sA e M12sA e a taxa de crescimento dos filmes, foi feita uma estimativa da espessura da camada metálica usando uma regra de três simples com o tempo de interrupção de O₂.

Tabela 20: Espessura dos filmes e estimativa da espessura das camadas metálicas das amostras depositadas sobre substrato de a-SiO₂.

Amostra	Espessura (nm)	Taxa de crescimento (nm/min)	Tempo de interrupção (s)	Estimativa da espessura da camada (nm)
M120sA	645	14	120	28
M12sA	480	10,5	12	2

Medidas de Difração de Raios X

Os difratogramas das amostras M120sA e M12sA depositadas sobre substrato amorfo de α -SiO₂ é apresentado abaixo.

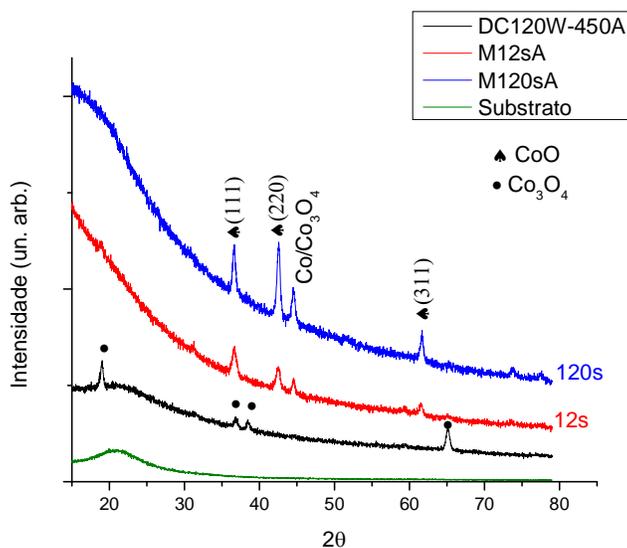


Figura 49: Difratograma em ângulo rasante das amostras depositadas sobre substrato amorfo de α -SiO₂ com interrupção de O₂ por 12 e 120 s, e para comparação uma amostra similar, porém sem interrupção de oxigênio.

O difratograma das amostras indicam que a interrupção do fluxo de oxigênio tem favorecido a fase CoO e as larguras e intensidades dos picos indicam que os filmes são policristalinos. A tabela 21 apresenta a posição dos picos das amostras M120sA e M12sA e seus respectivos planos.

Tabela 21: Posição dos picos das amostras M120sA e M12sA depositadas sobre α -SiO₂.

Fase	M120sA (°)	M12sA(°)	Plano
CoO	36,6	36,7	(111)
CoO	42,6	42,6	(200)
Co ₃ O ₄	44,5	44,5	(400)
CoO	61,6	61,6	(220)
CoO	73,6	-	(311)

Fichas: Co₃O₄ (42-1467) e CoO (48-1719)

O favorecimento da fase CoO com a interrupção do fluxo de oxigênio é interessante pois o óxido de cobalto na fase CoO apresenta uma temperatura de Néel muito próxima a ambiente o que torna o material muito atrativo para aplicações tecnológicas.

O pico em $2\theta \sim 44,5^\circ$ pode estar relacionado com a fase Co_3O_4 ou ao cobalto, pois ambos possuem picos bem próximos. Para uma melhor interpretação do pico em $\sim 44,5^\circ$ presente nos difratogramas das amostras, a figura 50 mostra o difratograma de um filme de cobalto (KL61), que apresentou um pico em $2\theta \sim 44,4^\circ$.

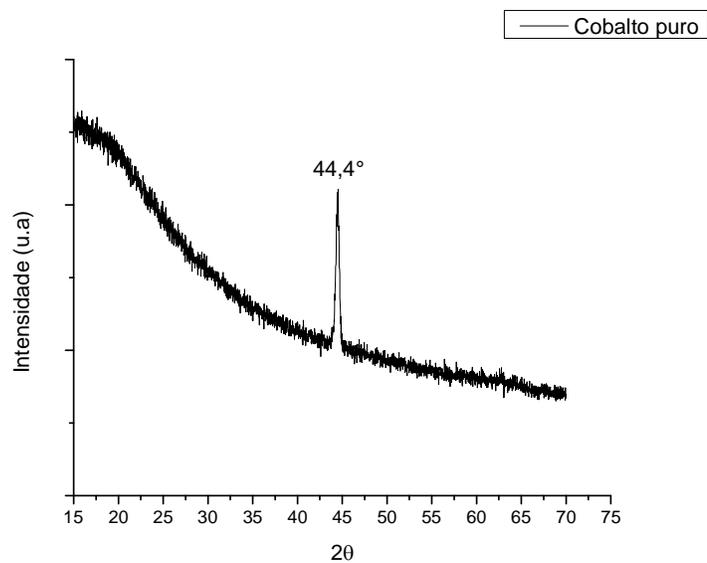


Figura 50: Difratograma de uma amostra de cobalto puro (KL61) depositada sobre substrato amorfo de $\alpha\text{-SiO}_2$.

Na medida de difração de raios X na configuração Bragg-Brentano da amostra M120sA, o difratograma mostra que o pico de difração em $44,5^\circ$ possui maior intensidade quando comparado com a medida realizada em ângulo rasante.

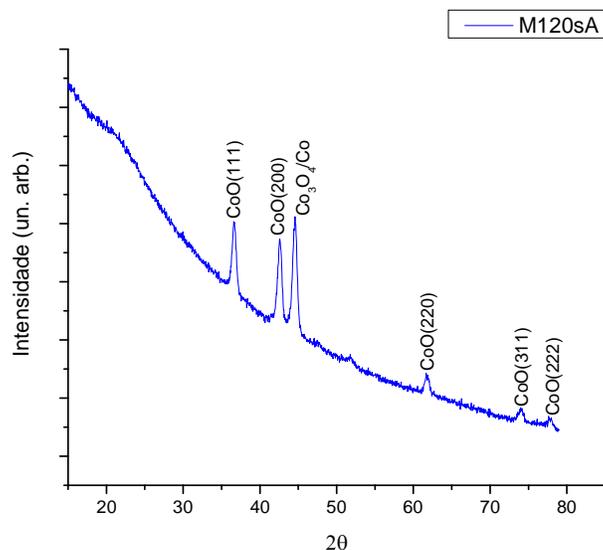


Figura 51: Difratoograma na geometria Bragg-Brentano da amostra M120sA depositada sobre substrato amorfo de α -SiO₂.

O Co₃O₄ na estrutura espinélio apresenta pico muito próximo ao do cobalto puro nas estruturas cúbica e hexagonal. Portanto fica difícil dizer se o pico em 44,5 pertence ao óxido de cobalto ou ao cobalto puro.

Tabela 22: Posição do pico do Co₃O₄ e cobalto puro, próximos a 44,5°.

Fase	Pico (°)	Plano
Co ₃ O ₄ *	44,81	(400)
Co (Cúbica)**	44,22	(111)
Co (Hexagonal)***	44,28	(002)

Ref JCPDS: *42-1467, **89-4307 e 89-4308***.

Medidas de Espalhamento Raman

Os espectros Raman das amostras indicam picos característicos da fase Co₃O₄ e não foram observadas mudanças significativas dos espectros das amostras depositadas em diferentes tempos de interrupção de oxigênio.

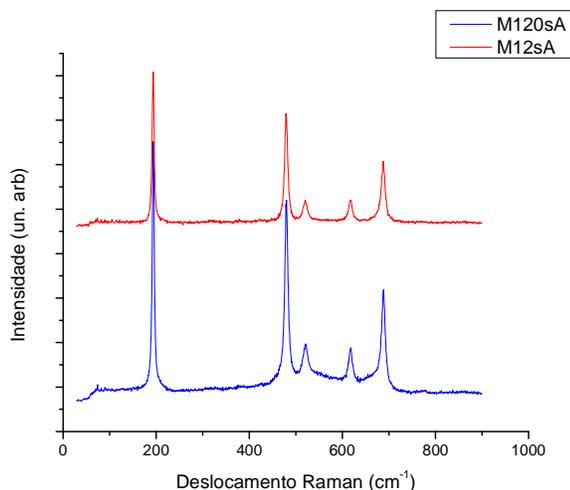


Figura 52: Espectro Raman das amostras com interrupção de O₂ depositadas sobre a-SiO₂.

Tabela 23: Posições dos picos das amostras M120sA e M12sA.

Modos	F _{2G} (cm ⁻¹)	E _G (cm ⁻¹)	F _{2G} (cm ⁻¹)	F _{2G} (cm ⁻¹)	A _{1G} (cm ⁻¹)
Bulk *	194,4	482,4	521,6	618,4	691
M120sA	194,0	480,0	521,0	618,0	688,0
M12sA	193,0	479,0	520,0	617,0	687,0

*Ref: (Hadjiev, 1988)

Os picos de espalhamento Raman indicam a presença da fase Co₃O₄, mas não elimina a presença da fase CoO já que não são esperados picos Raman para as principais estruturas relacionadas a essa fase.

No espectro Raman das multicamadas, observa-se que os picos estão muito próximos a referência do *Bulk* do Co₃O₄ enquanto que as amostras depositadas sem interrupção de oxigênio apresentaram um deslocamento dos picos para posição de menor energia.

5.3.2 Propriedades Óticas

Transmitância na região do UV/VIS/NIR

O espectro de transmitância na região do UV/VIS/NIR indicou que a amostra depositada com interrupção de O₂ por 120 s apresentou transmitância

abaixo da sensibilidade do aparelho, ficando próxima a zero e a amostra com interrupção por 12 s apresentou uma transmitância de ~2 %.

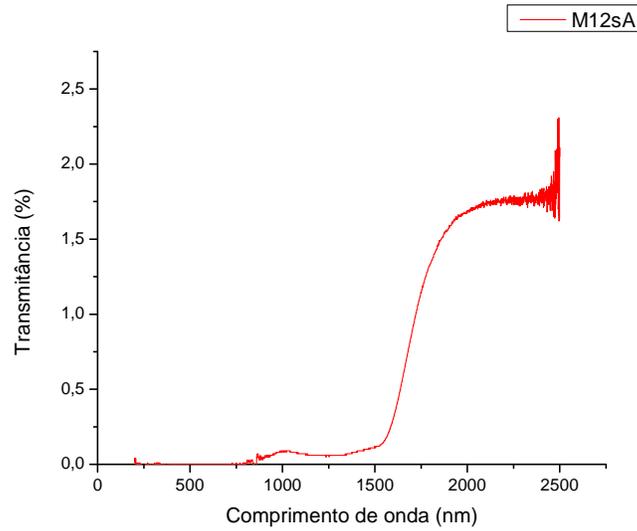


Figura 53: Espectro de transmitância da amostra com interrupção por 12s, depositada sobre a-SiO₂.

No espectro acima é possível observar um comportamento na região de ~1500 nm parecido com as amostras sem interrupção de oxigênio.

O valor da transmitância da amostra M12sA foi multiplicado por 40x para uma simples comparação com um espectro de uma amostra crescida sem interrupção de oxigênio.

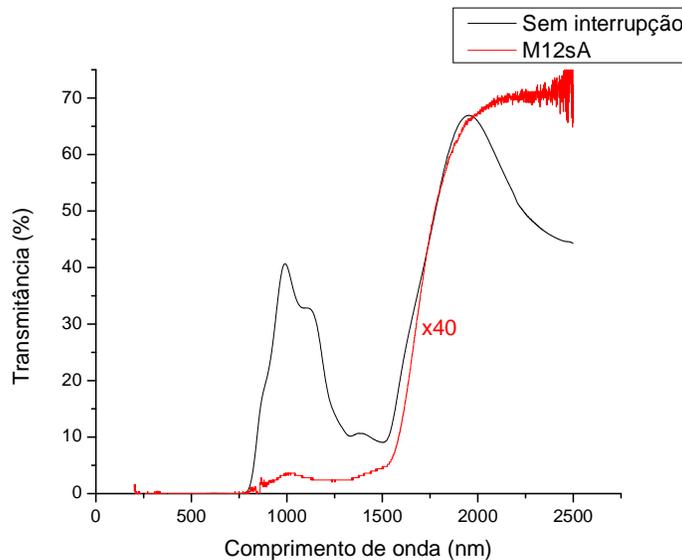


Figura 54: Comparação entre os espectros de transmitância de uma amostra depositada sem interrupção de O₂ (DC120W-450A) com a M12sA.

A transmitância próxima à zero da amostra com maior tempo de interrupção pode estar relacionada com a formação das camadas metálicas observadas nas medidas de MEV. Apesar da diferença significativa nos valores médios da transmitância na faixa entre 750 e 1750 nm, sendo a transmitância das amostras com fluxo interrompido muito mais baixa, o comportamento de ambos espectros é semelhante nesta faixa, indicando que a absorção devida às transições nos níveis 3d também está presente nas multicamadas.

6. Discussão

A variação da potência de deposição provocou mudanças morfológicas na superfície dos filmes. As imagens de MEV mostraram que para deposições menos energéticas, os filmes não trincaram e é observada uma considerável regularidade em sua superfície, enquanto que para 240 W, a superfície do filme apresentou trincas e observa-se uma possível formação de facetas. Um dos efeitos para o aparecimento das trincas pode estar relacionado com a taxa de ejeção de *sputtering* dada por $Q_s = \frac{YI}{q_e}$, essa equação apresenta uma dependência com o *sputtering yield* e corrente, o valor obtido do *sputtering yield* na simulação computacional é muito próximo para as deposições em 120 e 240 W, porém a corrente de deposição aumenta consideravelmente de 375 para 535 mA quando a potência de deposição varia de 120 para 240 W o que acaba provocando o aumento da taxa de ejeção de átomos, consequentemente aumentando a deposição sobre o substrato. Esse aumento do bombardeamento de partículas no substrato pode contribuir para o aparecimento de trincas e até mesmo levar a um aumento da temperatura de deposição, pois, temos mais partículas colidindo com o filme gerando maior aquecimento na sua superfície. Assim, no momento do resfriamento e devido à diferença entre os coeficientes de dilatação do filme e substrato, pode ocorrer a trinca. O bombardeio iônico na amostra pode fazer com que o filme fique tensionado, isso ocorre, pois as colisões mais energéticas entre os íons e o filme pode levar a criação de tensões na rede do filme que está crescendo, gerando então um estresse (Smith, 1995). Fazendo uma simples comparação da posição do pico em 61,6° com a referência do CoO, é observado um

deslocamento do pico, esse resultado indica que o filme pode estar com sua rede sobre efeito de um estresse compressivo (Cullity, 2001).

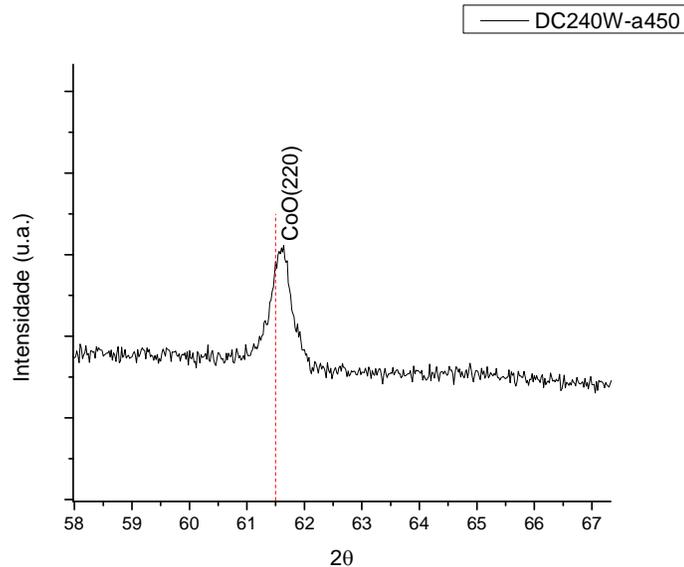


Figura 55: Comparação do pico CoO (220) da amostra depositada com maior potência (DC240W-a450) com a ficha de referência 48-1719. O pico da amostra tem um ligeiro deslocamento para ângulos maiores indicando que o filme pode ter sofrido um estresse compressivo.

Os difratogramas das amostras preparadas em diferentes potências de deposição indicou uma predominância da fase Co_3O_4 nas potências de 80 e 120 W, porém na potência de deposição 240 W, o difratograma indicou uma mudança de fase para o CoO. A caracterização por espalhamento Raman indicou somente a fase Co_3O_4 para todas as amostras, sendo diferente do resultado de difração de raios X da amostra depositada em alta potência. Tal diferença pode estar relacionada com os diferentes modos de caracterização de cada técnica, sendo que o espalhamento Raman analisa uma pequena porção do filme e a técnica é baseada no espalhamento da luz enquanto que a difração de raios X analisa o material como um todo ao incidir o feixe de raios X na amostra. Portanto pode haver cristalitos muito pequenos que estão sendo detectado apenas com o espalhamento Raman. O resultado das medidas de transmitância no infravermelho convergiu com os espectros Raman, pois foram observadas bandas de vibração da fase Co_3O_4 no filme depositado com maior potência. Apesar da convergência dos resultados, a caracterização por transmitância no infravermelho analisa as vibrações dos átomos que

constituem a rede cristalina, gerando uma banda de vibração quando a radiação incidente entra em ressonância com determinada banda de vibração em uma frequência específica. As frequências das bandas de vibração dependem basicamente das massas dos átomos e uma constante relacionada a ligações interatômica, portanto as frequências de vibração do Raman são diferentes das observadas no espectro de transmitância no infravermelho.

O cálculo do *sputtering yield* utilizando o programa SRIM mostrou que a contribuição dos íons de oxigênio para taxa de *sputtering* é muito menor quando comparada com os íons de argônio.

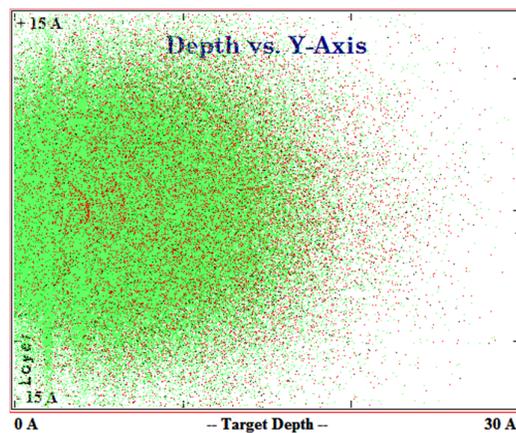


Figura 56: Profundidade de penetração dos íons de oxigênio. Pontos vermelhos posição final dos íons de oxigênio e pontos verdes átomos de cobalto do alvo que sofreram deslocamentos.

O resultado obtido com a simulação, mostrado na figura 56, indica que os íons de oxigênio atingem grandes profundidade ao colidir com o alvo e isso é um dos fatores que contribuem para o menor valor da contribuição dos íons de oxigênio para o *sputtering* do alvo. Porém a simulação mostrou que ocorrem colisões mais energéticas dos íons de oxigênio no substrato quando a potência de deposição é dobrada, esse aumento da energia cinética dos íons de oxigênio pode estar contribuindo para o aparecimento da fase CoO no filme crescido em alta potência.

Em outro resultado obtido com a simulação, mostrou que o livre caminho médio das partículas é maior do que a distância entre o alvo e o porta-substrato do *sputtering*, portanto as partículas sofrem poucas colisões durante a trajetória do alvo-substrato, fazendo com que elas cheguem com energias muito próximas das energias com que deixaram o alvo.

Já os espectros de transmitância no UV/VIS/NIR das amostras crescidas em diferentes potências, não apresentaram mudanças significativas nas regiões onde ocorrem as transições eletrônicas do óxido de cobalto. Entretanto é observada uma diminuição da transmitância do filme com o aumento da potência de deposição. Uma explicação para este comportamento é que grosseiramente a transmitância pode ser considerada como sendo proporcional a $e^{-\alpha h}$, onde h é a espessura do filme e α o coeficiente de absorção. Como o aumento da potência eleva a taxa de deposição, conseqüentemente ocorre o aumento de sua espessura, resultando na diminuição da transmitância da amostra.

É interessante considerar as absorções presentes no espectro de transmitância do óxido de cobalto, ao escolher a linha do laser para realizar as medidas de espalhamento Raman. O comprimento de onda do laser utilizado pode estar próximo a alguma transição eletrônica do material o que pode causar a diminuição da intensidade dos picos do espectro Raman da amostra, pois na região da absorção 720 nm, ocorre uma considerável diminuição da transmitância devido a maior absorção nesta região. A figura 57 mostra uma comparação entre os espectros Raman da amostra DC80W-a450 usando dois tipos de laser. Os espectros de espalhamento Raman feitos com diferentes comprimentos de onda, não apresentaram mudanças significativas das posições dos picos. Porém observa-se uma diminuição da intensidade dos picos com a linha do laser 532 nm, neste comprimento de onda a transmitância do filme é de aproximadamente 2%.

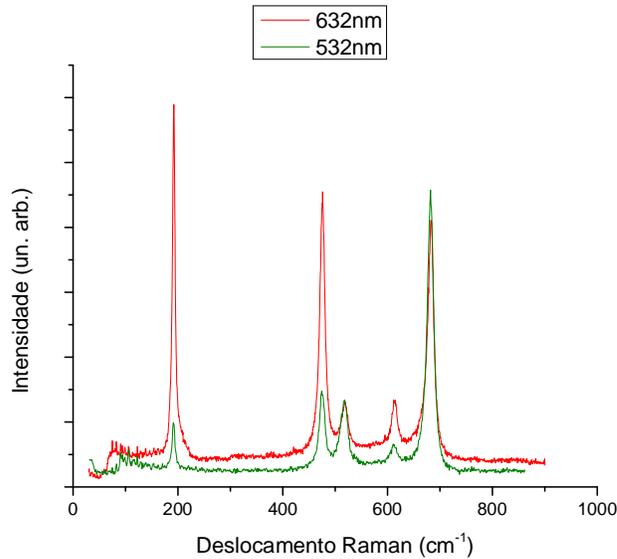


Figura 57: Espectro Raman da amostra DC80W-a450 medido com linhas do laser 632 e 532 nm, e em detalhe o espectro de transmitância da amostra na região próxima ao comprimento de onda das linhas do laser utilizadas.

Uma explicação sobre a estrutura de bandas do Co_3O_4 considerando as transições eletrônicas do material é dada pelo autor Thota (Thota, 2009). Nesse trabalho propõe-se que a banda de valência tem um forte caráter O (2p) enquanto que a maior contribuição da banda de condução é do Co^{2+} , e a presença dos cátions Co^{3+} dá origem a uma sub-banda localizada dentro do gap.

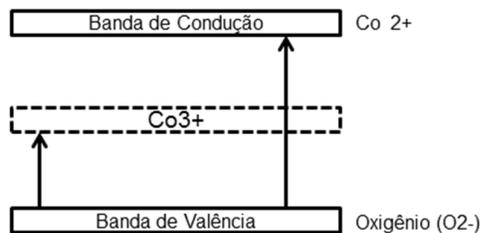


Figura 58: Modelo proposto por Thota (Thota, 2009) das bandas de valência e de condução do Co_3O_4 .

Devido a essas transições que ocorrem entre os íons de Co^{2+} , Co^{3+} e oxigênio, vários valores de energia do band gap do óxido de cobalto têm sido obtidos o que ainda deixa em aberto qual é o valor do gap deste material.

As amostras crescidas com interrupção de oxigênio não apresentaram trincas em sua superfície, enquanto que algumas amostras sem interrupção de oxigênio apresentaram trincas. A caracterização estrutural por difração de raios

X indicou que a interrupção de O₂ favorece o crescimento da fase CoO, pois o difratograma de uma amostra similar as multicamadas não apresenta a fase CoO. O espectro Raman das multicamadas apresentou picos pertencentes à fase Co₃O₄, indicando, portanto, que elas são polifásicas. A comparação dos espectros Raman dos filmes sem interrupção de O₂, mostra que as multicamadas estão com sua rede cristalina menos tensionadas, pois a posição dos picos dos espectros Raman estão próximos ao *bulk* do Co₃O₄, enquanto nas amostras sem interrupção é observado um ligeiro deslocamento dos picos para as regiões de baixa energia e mais alargados, indicando maior tensão na rede.

Os filmes do LNNano apresentaram resultados estruturais e óticos muito próximos aos filmes crescidos no Laboratório de Filmes Semicondutores. A comparação entre os espectros Raman das amostras, mostrou que os filmes do LNNano apresentaram menor alargamento dos picos indicando que as amostras têm suas redes menos tensionadas e mais cristalizadas. Fazendo uma simples comparação utilizando o produto de pressão de deposição e a distância entre o alvo-substrato, temos um indicativo que a energia com que os átomos estão chegando foi menor nas deposições no LNNano. Esse resultado indica que as energias mais baixas de chegada das partículas aos substratos estão favorecendo a cristalização do filme.

7. Conclusões

Filmes de óxido de cobalto foram depositados pela técnica de DC sputtering com fluxo de oxigênio constante e multicamadas de CoO/Co/CoO foram obtidas com interrupção do fluxo de oxigênio. A técnica de sputtering mostrou-se versátil para deposição dos filmes de óxido de cobalto, e simples para produção das multicamadas.

Utilizando-a na análise estrutural as técnicas de difração de raios X, espalhamento Raman, e transmitância no infravermelho de forma complementar, foi possível perceber detalhes sobre a estrutura dos filmes não acessível individualmente a cada uma das técnicas. Nas medidas de difração de raios X observou-se um favorecimento da fase Co_3O_4 espinélio nas potências de deposição mais baixas, enquanto a potências mais altas existe uma predominância da fase cúbica do CoO, entretanto, os espectros Raman mostram que a fase Co_3O_4 continua presente. A transmitância no infravermelho mostrou a presença de bandas de vibração da fase Co_3O_4 nas deposições em alta potência. Esses resultados mostraram que a combinação das técnicas de difração de raios X, espalhamento Raman e transmitância no infravermelho foram eficientes para a caracterização estrutural dos filmes.

As medidas de transmitância no UV/VIS/NIR dos filmes depositados em baixa potência apresentaram absorções na região do visível e infravermelho próximo, que estão relacionadas com as transições eletrônicas dos níveis 3d do Co no Co_3O_4 .

Em relação às multicamadas, imagens da superfície indicaram que essas não apresentaram trincas na superfície e imagens na seção transversal mostraram a formação das camadas metálicas no filme com maior tempo de interrupção de oxigênio. A difração de raios X indicou que as deposições com interrupção de O_2 favorecem o crescimento da fase CoO. As medidas de espalhamento Raman indicaram a presença da fase Co_3O_4 , mas não excluem a presença da fase CoO já que não são esperados picos Raman para as principais estruturas relacionadas com essa fase e os picos indicaram que as multicamadas estão com maior grau de cristalização quando comparadas com os filmes crescidos sem interrupção de oxigênio.

A transmitância no UV/VIS/NIR das multicamadas se mostrou muito baixa indicando que os filmes estão muito absorventes. Esse comportamento pode estar relacionado com a presença das camadas metálicas de cobalto.

A simulação computacional (SRIM) revelou que, nas deposições em potências mais altas, a energia média dos átomos de oxigênios aumentou, indicando que essas colisões mais energéticas podem estar favorecendo a formação da estrutura cúbica do CoO. Enquanto que nas deposições menos energéticas, a fase Co₃O₄ espinélio é fortemente dominante.

O controle das fases CoO e Co₃O₄ pode ser obtido variando a potência de deposição, e as deposições com interrupção do fluxo de oxigênio têm mostrado a possibilidade de se obter multicamadas de CoO/Co/CoO por *sputtering* reativo.

Em termos de aplicações tecnológicas, os parâmetros obtidos para deposição dos filmes permitiram o crescimento das duas fases do óxido de cobalto, sendo que o CoO é um material muito promissor para aplicações em dispositivos magnéticos pois apresenta uma temperatura de Néel próxima a ambiente, e o Co₃O₄ possui grande potencial em aplicações como anodo nas baterias de íon de lítio e tem demonstrado interessantes aplicações em catálise.

Perspectivas Futuras

Com o desenvolvimento deste trabalho foram projetados experimentos para um futuro próximo. Entre esses, a análise de espectros de transmitância no UV/VIS/NIR em baixa temperatura dos filmes e multicamadas de óxido de cobalto e medidas de transporte elétrico. Esses experimentos podem fornecer resultados interessantes para compreender melhor as transições eletrônicas que ocorrem no espectro de transmitância do óxido de cobalto e analisar as propriedades elétricas e magnéticas das multicamadas.

8. Referencias

ADU, K.W; GUTIÉRREZ H. R; U. J. KIM, U.J; EKLUND, P.C. Inhomogeneous laser heating and phonon confinement in silicon nanowires: A micro-Raman scattering study, **Physical Review B**, Vol. 73, p. 1-9, 2006.

ANDO, M; KADONO, K; HARUTA, M; SAKAGUSHI, T; MIYA, M. Larger Third-order Optical Nonlinearities in Transition-metal Oxides, **Nature**, Vol. 374, p. 625-627, 1995.

ASKELAND, D.R. **Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

ANDERS, A. Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering, **Surface & Coatings Technology**, Vol. 205, p. 1-9, 2011.

BIERSACK, J.P; ECKSTEIN, W. Sputtering Studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP, **Appl. Phys**, Vol. 34, p. 73-94, 1984.

CULLITY, B. D; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3^a ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.

CISNEROS, J. I. **Ondas eletromagnéticas: Fundamentos e Aplicações**. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

CISNEROS, J. I. Optical characterization of dielectric and semiconductor thin films by use of transmission data. **Applied Optics**. Vol. 37, p. 5262, 1998.

DRASOVEN, R; CONDURACHE, S. Structural characterization and optical properties of Co₃O₄ and CoO films, **Journal of optoelectronics and advanced materials**, Vol. 11, p. 2141-2144, 2009.

DEORI, K; DEKA, S. Morphology oriented surfactant dependent CoO and reaction time dependent Co₃O₄ nanocrystals from single synthesis method and their optical and magnetic properties, **CrystEngComm**, Vol. 15, p. 8465- 8474, 2013.

DEPLA, D.; LEROY, W.P. Magnetron sputter deposition as visualized by Monte Carlo modeling, **Thin Solid Films**, Vol. 520, p. 6337-6354.

DOBRYNIN, A.N;GIVORD, D. Exchange bias in a Co/CoO/Co trilayer with two different ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces, **Physical Review B**, Vol. 85, p. 1-4, 2012.

GARCIA, H. A; MELO,R. P; AZEVEDO, A. J; ARAUJO, C. B. Optical and structural characterization of iron oxide and cobalt oxide thin films at 800 nm, **Appl. Phys. B**, Vol. 111, p. 313–321, 2013.

GILLEN, R; ROBERTSON, J. Accurate screened exchange band structures for the transition metal monoxides MnO, FeO, CoO and NiO, **J. Phys. Condens. Matter**, Vol. 25, p. 1-8, 2013.

GUYON, C; BARKALLAH, A; ROUSSEAU, F; GIFFARD, K; MORVAN, D; TATOLIAN, M. Deposition of cobalt oxide thin films by plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) for catalytic applications, **Surface & Coatings Technology**, Vol. 206, p. 1673-1679, 2011

GALLANT, D; PEZOLET, M; SIMARD, S. Optical and Physical Properties of Cobalt Oxide Films Electrogenerated in Bicarbonate Aqueous Media, **J. Phys. Chem. B**, Vol. 110, p. 6871-6880, 2006.

HADJIEV, V.G; LLIEV, M.N; VERGILOV, I.V. The Raman spectra of Co₃O₄, **J. Phys. C: Solid State Phys**, Vol. 21, p. 199-201, 1988.

HOLLER, F.J. **Princípios de Análise Instrumental**. 6^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

KROUMOVA et al. Bilbao Crystallographic Server : Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies, **Phase Transitions: A Multinational Journal**, Volume 76, Issue 1-2, 2003.

KIM, K.J; PARK, Y. R. Optical investigation of charge-transfer transitions in spinel Co₃O₄, **Solid State Communications**, Vol. 127, p. 25-28, 2003.

LORITE, I; ROMERO, J.J; J. F. FERNANDEZ, J.F. Effects of the agglomeration state on the Raman properties of Co₃O₄ nanoparticles, **J. Raman Spectrosc.** Vol. 43, p. 1443-1448, 2012.

LENGLET, M; LEFES, B. INFRARED OPTICAL PROPERTIES OF COBALT (II) SPINELS, **Solid State Communications**, Vol. 98, p. 689-694, 1996.

LIDE, R.D. Handbook of Chemistry and Physics. 77^a ed. Florida: CRC Press, 1996.

NEGI, D.S; LOUKYA, B; DILEEP, K; SAHU, R; NAGAJARA, K.K; KUMAR,N; DATTA, R. Robust room temperature ferromagnetism in epitaxial CoO thin film, **Applied Physics Letters**, Vol. 103, p. 1-7, 2013.

Öztürk, M; SINIR, E; DEMIRCI, E; ERKOVAN, M. Exchange bias properties of [Co/CoO]_n multilayers, **J. Appl. Phys**, Vol. 112, p. 939111-939117, 2012.

O'GRADY, K; OUTON, L.E.F; VALLEJO, G.F. A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Vol. 322, p. 883-899, 2010.

POIZOT, P; LARUELLE, S; GRUGEON, S; DUPONT, L; TARASCON, J-M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for

lithium-ion batteries, **Nature** ,Vol. 407, p.496-499, 2000.

PEREIRA, A.L.J. *Otimização do processo de deposição de filmes de TiO₂:Mn usando rf magnetron sputtering*. 2012. 131 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais)- Faculdade de Ciências, Universidade Estadual de São Paulo, 2012.

QIAO, L; XIAO, H. Y; MeyerMEYER, H.M; SUN, J.N; ROULEAU, C.M; PURETZKY, A. A; GEOHEGAN, D.B; IVANOV, I.N; YOON, M; WEBERB, W.J; BIEGALSKI, M.D. Nature of the band gap and origin of the electro-/photo-activity of Co₃O₄, **J. Mater. Chem. C**, Vol. 1, p. 4607-4786, 2013.

RASHAD, M; RUSING, M; BERTH, G; LISCHKA, K; PAWLIS, A. CuO and Co₃O₄ Nanoparticles: Synthesis, Characterizations, and Raman Spectroscopy, **Journal of Nanomaterials**, Vol. 2013, p. 1-6, 2013.

RAI, A.K; ANH, L.A; GIM, J; KIM, J. One-step synthesis of CoO anode material for rechargeable lithium-ion batteries, **Ceramics International**, Vol. 39, p. 9325-9330, 2013.

SKUMRYEV, V; STOYANOV, S; ZHANG, Y; HADJIPANAYIS, G; GIVORD, D; NOGUE'S, J. Beating the superparamagnetic limit with exchange bias, **Nature** ,Vol. 423, p. 850-853, 2003

SCHIABER, Z.S; LEITE, D.M.G; BORTOLETO, J.R.R; LISBOA-FILHO, P.N; da SILVA, J.H. Effects of substrate temperature, substrate orientation, and energetic atomic collisions on the structure of GaN films grown by reactive sputtering, **J. Appl. Phys**, Vol. 114, p. 1-10, 2013.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Editora UNESP, 1996.

SOCRATES, G. Infrared and Raman characteristics group frequencies. 3^a ed. Chichester: Wiley, 2001.

SMITH, D. L. **Thin-film deposition**: Principles & practice. Boston: McGraw-Hill, 1995.

SHALINI, K; MANE, A; SHIVASHANKAR, S; RAJESWARI, M; CHOOPUN, S. Epitaxial growth of Co_3O_4 films by low temperature, low pressure chemical vapour deposition, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 231, p. 242-247, 2001.

THOTA, S; KUMAR, A; KUMAR, J. Optical, electrical and magnetic properties of Co_3O_4 nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates, **Materials Science and Engineering B**, Vol.164, p. 30-37, 2009.

VAZ, C; WANG, H; AHN, C. Interface and electronic characterization of thin epitaxial Co_3O_4 films, **Surface Science**, Vol. 603, p. 291-297, 2009.

WANG, W; ZHANG, G. Synthesis and optical properties of high-purity CoO nanowires prepared by an environmentally friendly molten salt route, **Journal of Crystal Growth**, Vol. 311, p. 4275-4280, 2009.

YAMAMOTO, H; TANAKA, S; NAITO, T; HIRAO, K. Nonlinear change of refractive index of Co_3O_4 thin films induced by semiconductor laser ($\lambda = 405\text{nm}$) irradiation, **Appl. Phys. Lett.**, Vol. 81, p. 999-1001, 2002.

ZHANG, L; GU, L; HAN, X; HUANG, H; DAIA, Y; CHENG, Y; WANG, Y; ZHANG, Z; WU, Y; LIU, B; SONG, Z. The Influence of Sputtering Power on Phase-Change Films, **Electrochemical and Solid-State Letters**, Vol. 15, p. 205-207, 2012.

ZU, Y; YANG, P; WANG, J; LIU, X; REN, J; LU, G; WANG, Y. Efficient production of the liquid Fuel 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over $\text{Ru}/\text{Co}_3\text{O}_4$ catalyst, **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol. 146, p. 244-248, 2014.