



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Sandira Dias dos Santos

**Filtros Ópticos Baseados em Filmes Finos de
Oxinitreto de Zircónio, preparados por Pulverização
Catódica em Magnetrão para Detectores de Raios-X
baseados em Cintiladores**

Dissertação submetida à Universidade do Minho para a obtenção do grau
de Mestre em Electrónica Industrial e Computadores

Julho de 2009

Dissertação realizada sob a Orientação
Científica do Doutor José Gerardo Vieira
Rocha, professor do Departamento de
Electrónica Industrial e Computadores e do
Doutor José Filipe Vilela Vaz professor do
Departamento de Física ambos pertencentes
à Universidade do Minho

No meio da dificuldade encontra-se a oportunidade.

Albert Einstein

Agradecimentos

A realização deste trabalho de investigação não teria sido possível se não tivesse o apoio e o contributo de algumas pessoas, as quais não poderia deixar de destacar. Agradeço à todos pelo esforço que fizeram no sentido de ajudar a concretizar este trabalho.

- Ao meu orientador Doutor José Gerardo Vieira Rocha, do Departamento de Electrónica Industrial e Computadores da Universidade do Minho, pela proposta, pela orientação dada e pela revisão do trabalho.

- Ao meu co-orientador Doutor José Filipe Vilela Vaz do Departamento de Física da Universidade do Minho, agradeço a toda a orientação dada, quer a nível técnico, quer a nível da estruturação da escrita da tese e por todas as sugestões e esclarecimento de dúvidas ao longo do trabalho.

- À Doutora Teresa Maria Santos Ribeiro Viseu, do Departamento de Física da Universidade do Minho pela sua disponibilidade, ajuda e esclarecimentos fornecidos ao longo deste trabalho e na ajuda do processo de caracterização dos filmes finos em termos de transmissividade.

- Ao Doutor Senentxu Lanceros-Mendez do Departamento de Física da Universidade do Minho, pelas sugestões que sempre foram úteis para a realização deste trabalho, e pela ajuda fornecida no processo de construção e caracterização dos filmes finos em termos de transmissividade..

- Ao Técnico Adão Manuel de Oliveira Monteiro Ferreira do Departamento de Física da Universidade do Minho, agradeço por toda a ajuda prestada durante a deposição dos filmes e por todas as sugestões dadas.

A realização deste trabalho, bem como todos os que desenvolvi ao longo do curso não teriam sido possíveis sem o apoio incondicional da minha família que sempre depositou força, confiança em todos os momentos da minha vida.

- Aos meus pais:

Luís Maria Rodrigues dos Santos

Iria Cândida Dias dos Santos

- Aos meus irmãos:

Ivanilda Dias dos Santos

Adilson Dias dos Santos

Também não poderia deixar de agradecer ao meu professor e tutor Renato Jorge Ramos Morgado do Departamento de Electrónica Industrial por todo o apoio prestado e por toda a confiança depositada em mim ao longo do curso.

- Um obrigado à todos os meus professores amigos e colegas que me ajudaram a ultrapassar todas as dificuldades.

Resumo

A descoberta dos raios-X foi uma das maiores descobertas da época contemporânea. A evolução das tecnologias baseadas no princípio físico dos raios-x teve um maior avanço no ramo da medicina no âmbito das radiografias. Contudo muitas outras áreas recorrem a estes princípios, embora estas não tenham tanto desenvolvimento como na área da saúde.

Após vários anos de aperfeiçoamento esta técnica evoluiu até aos nossos dias como hoje a conhecemos.

As radiografias foram evoluindo em vários aspectos, pois a radiação absorvida e o tempo de espera dos resultados pelo paciente diminuíram, a capacidade de armazenamento de dados para referências futuras aumentou, tornou-se possível o envio de imagens de raios-X em tempo real para longas distâncias e, nos dias de hoje, é muito mais fácil apresentar uma radiografia ao paciente recorrendo a um computador.

Para este trabalho de investigação teve-se em conta a obtenção das radiografias digitais usando o modo indirecto, em que os raios-X são transformados em luz visível pelos cintiladores e em seguida são absorvidas pelos fotodetectores e transformados num sinal eléctrico.

Pois nem toda a luz visível produzida pelos cintiladores é absorvida pelos fotodetectores, havendo deste modo perdas. Com a intenção de minimizar estas perdas foi realizado um estudo e concluiu-se que isso seria possível colocando um filtro óptico sobre os fotodetectores. Pensou-se desenvolver um filtro anti-reflectivo com o intuito de maximizar a absorção da luz entre dois meios com índices de refacção diferentes, isto é entre o cintilador e os fotodetectores. Para isso teve-se de conhecer os valores que o filtro teria de ter na prática, isto é, a sua espessura e o seu índice de refacção.

Após obtidos os valores teóricos procedeu-se a elaboração do filtro através da Técnica de revestimento por pulverização catódica em magnetron. Foram preparados um conjunto de 8 amostras de filmes finos de oxinitreto de zircónio, usando sempre o mesmo substrato, mas com condições de deposição diferentes para que estes pudessem atingir os parâmetros pretendidos. Foi provado que com a técnica de pulverização catódica em magnetron é possível criar filmes onde se pode alterar as características morfológicas, a sua espessura e o seu índice de refacção.

Como trabalho futuro, pretende-se produzir mais filmes finos com o intuito de chegar a um índice de refacção específico.

Abstract

The X-rays was one of the biggest discoveries of our contemporary age. The evolution of the technologies based on the physical principle of X-rays showed great advances in the branch of the medicine in the context of radiography.

However, many other areas resort to these principles, although these ones are not as developed as the area of health.

After several years of improvement, this technique evolved up to our days as we recognize it today.

Radiographies have evolved in several aspects, such as the absorbed radiation and the time patients wait for results decreased, the capacity of data storage for future references increased; it became possible to send images of X-rays in real time over long distances and, in the present days, it is much easier to show a radiography to a patient with the help of a computer.

For this research project, it was taken into account obtaining digital radiographies using the indirect approach, in which the X-rays are transformed into visible light by scintillators, which are then absorbed by photodetectors and converted into an electric signal. Not all the visible light produced by the scintillators is absorbed by the photodetectors, therefore losses occur.

In order to minimize these losses, a study was carried out and it has been concluded that it would be possible to use an optical filter above the photodetectors. An anti-reflective filter, with the goal of maximizing the transmission of light between the two devices with different refractive indexes, scintillators and photodetectors, was designed. For this reason we must know the parameter values that the filter must have in practice, like its thickness and its refractive index. The theoretical values were obtained and the preparation of the filter was realized using the Magnetron Sputtering technique.

A set of 8 samples of zirconium oxinitride thin films was prepared, using the same substrate, but with different deposition conditions, in order to see if the pretended parameters were reached. It was proven that by using the Magnetron Sputtering technique it was possible to create films in which it was possible to change their morphological characteristics, thickness, and refractive index.

For a future project, the goal will be to produce more thin films for obtaining a specific refractive index.

Listas de Figura

FIGURA 1.1 - Samsung FXPD (Flat Panel X Ray).....	2
FIGURA 1.2 - Imagem de uma radiografia de mãos humanas.....	3
FIGURA 1.3 - Tubo de Crookes.....	4
FIGURA 1.4 - Transmitância ou coeficiente de transmissão para um filtro.....	5
FIGURA 1.5 - Curvas de transmissão para três filtros, apresentados na forma gráfica	6
FIGURA 1.6 - Chassis com placas de fósforos (Fonte: NDT- FUJI).....	7
FIGURA 1.7 - Equipamento para leitura de placas de fósforo e produção de imagem digital (Fonte: NDT- FUJI).....	7
FIGURA 1.8 - Processo de leitura das placas de fósforo e conversão de sinal analógico em digital (Fonte: NDT- FUJI).....	8
FIGURA 1.9 - Detector DRX (difracção de raios-X) 1620 AN da Perkin Elmer	9
FIGURA 1.10 - Matriz de STJ com absorvedores Ta e vista de um único pixel	10
FIGURA 1.11- Cintiladores cerâmicos ligados a cada fotodíodo PIN.....	10
FIGURA 1.12 - Cintiladores de CsI(Tl) e b) câmaras CCD Xcube da Hamamatsu	11
FIGURA 1.13 - Pixium portátil 3543 da Trixell [17].....	11
FIGURA 1.14 - Detectores de NaI(Tl) da Canberra com tubo fotomultiplicador Amperex XP1010 [18].....	12
FIGURA 1.15 - Fujifilm DR XB 761E [16].....	13
FIGURA 1.16 - Samsung FXPD (flat-panel x ray detector) [17].....	23
FIGURA 2.1 - Representação de uma estrutura de filmes finos e dos seus parâmetros.....	23
FIGURA 3.1 - Esquema de Comparação entre os processos CVD e PVD.....	35
FIGURA 3.2 - Interações iões/superfície na superfície do alvo.....	39
FIGURA 3.3 - Esquema do processo de pulverização catódica no regime de (a) colisão única; (b) colisão em cascata e (c) colisão em espiga.....	39

FIGURA 3.4 - Interações na superfície do substrato.....	41
FIGURA 3.5 - Esquema representativo das partículas que bombardeiam a são ejectadas da superfície do substrato.....	42
FIGURA 3.6 - Esquema que ilustra o princípio da pulverização catódica.....	43
FIGURA 3.7 - Esquema de um magnetrão e suas respectivas linhas de campo magnetico (a) Esquema Geral (b) imagem do magnetrão usado para este trabalho.....	46
FIGURA 3.8 - Esquema genérico do confinamento do plasma observado no magnetrão convencional e nos magnetrons assimétricos.....	47
FIGURA 3.9 - Esquema do sistema de configuração campo fechado com magnetrons rectangulares.....	48
FIGURA 3.10 - Imagem de um dos magnetrons usados para este trabalho.....	48
FIGURA 3.11 - Equipamento de Deposição utilizado para produzir od filmes finos de ZrOxNy.....	50
FIGURA 3.12 - Detalhe interno da câmara de vácuo.....	51
FIGURA 3.13 - Esquema do sistema de Vácuo.....	52
FIGURA 3.14 - Esquema do sistema de vazío e câmaras – Alcatel SCM 650.....	53
FIGURA 3.15 - Parâmetros utilizados durante a fase de Etching.....	54
FIGURA 2.16 - Parâmetros experimentais utilizados na Deposição dos Filmes.....	55
FIGURA 4.1 - Representação esquemática da influência da temperatura do substrato e pressão do gas de trabalho na microestrutura dos revestimentos (modelo de Thornton).....	57
FIGURA 4.2 - Esquema do processo de retrodispersão de um projectil de massa M com energia E_0 devido à colisão elástica com uma partícula do alvo de massa M_1 , inicialmente em repouso	60
FIGURA 4.3 - Esquema de uma experiência de dispersão, demonstrando o conceito de secção transversal de dispersão	61

FIGURA 4.4 - Esquema simplificado da energia com que as partículas incidentes numa amostra atingem o detector, quando são retrodispersas numa região superficial de espessura δx	63
FIGURA 4.5 - Esquema das perdas de energia verificadas na dispersão de uma partícula a uma profundidade x . A sequência será: perda de energia no percurso de entrada, ΔE_{IN} ; perda de energia na dispersão elástica, ΔE_S e perda de energia no percurso de saída, ΔE_{OUT}	66
FIGURA 4.6 - Esquema de propagação das ondas electromagnéticas.....	67
FIGURA 4.7 - Espectro das ondas Electromagnéticas	68
FIGURA 4.8 - Duas ondas de igual frequência e amplitude e com um desfasamento de $\Delta\phi$	68
FIGURA 4.9 - Soma de duas ondas electromagnéticas iguais[6].....	69
FIGURA 4.10 - Soma de duas ondas iguais, com um desfasamento de 180° entre elas	69
FIGURA 4.11 - Difrakção dos raios-x em cristais.....	71
FIGURA 4.12 - Principio teórico da Difrakção de Bragg.....	72
FIGURA 4.13 - Tipos de sinal produzidos pela interacção entre o feixe de electrões e a amostra	72
FIGURA 4.14 - Pico de difracção, previsto teóricamente, de um feixe de raios-X monocromático, com raios incidentes perfeitamente paralelos.....	74
FIGURA 4.15 - Representação do arranjo atômico de materiais em estrutura a) monocrista.....	75
FIGURA 4.16 - Representação do arranjo atômico de materiais em estrutura b) policristalina c) amorfa.....	76
FIGURA 4.17 - Ilustração de uma rede cúbica simples (a) e de uma base composto por um único átomo (b) , como descrição de estrutura cristalina (c)	77
FIGURA 4.18 - Ilustração de uma rede cúbica de faces centradas de base 2, como no caso do cristal de NaCl.....	77

FIGURA 4.19 - Apresentação das 14 células unitárias de Bravais agrupadas em 7 sistemas.....	79
Figura 5.1 - Tabela referente ao índice de refração, espessura e GAP de cada amostra.....	83
FIGURA 5.2 Espectros da amostra ZON2.....	84.
FIGURA 5.3 Espectros da amostra ZON3.....	85
FIGURA 5.4 - Espectros da amostra ZON4.....	85
FIGURA 5.5 - Espectros da amostra ZON5.....	85
FIGURA 5.6 - Espectros da amostra ZON6.....	85
FIGURA 5.7 - Espectros da amostra ZON7.....	85
FIGURA 5.8 - Espectros da amostra ZON8.....	85
FIGURA 5.9 - Espectros da amostra ZON9.....	85
FIGURA 5.10 - Gráfico da concentração (%at.) da composição química dos filmes em função do fluxo.....	87
FIGURA 5.11 - Gráfico da razão de concentrações da composição química dos filmes em função do fluxo.....	88
FIGURA 5.12 - Gráfico do potencial no alvo em relação ao fluxo da mistura (N_2+O_2).....	89
FIGURA 5.13 - Gráfico da variação da taxa de deposição em função do fluxo da mistura (N_2+O_2).....	90
FIGURA 5.14 - Difractograma da amostra ZON1.....	91
FIGURA 4.15 - Difractograma da amostra ZON2.....	92
FIGURA 5.16 - Difractograma da amostra ZON3.....	92
FIGURA 5.17 - Difractograma da amostra ZON4.....	93
FIGURA 5.18 - Difractograma da amostra ZON5.....	93
FIGURA 5.19 - Difractograma da amostra ZON6.....	94
FIGURA 5.20 - Difractograma da amostra ZON7.....	94
FIGURA 5.21- Imagem obtida pelo SEM da ZON1.....	96
FIGURA 5.22-Imagem obtida pelo SEM da ZON2.....	96

FIGURA 5.23 - Imagem obtida pelo SEM da ZON.....	96
FIGURA 5.24 -Imagem obtida pelo SEM da ZON4.....	96
FIGURA 5.25- Imagem obtida pelo SEM da ZON5.....	96
FIGURA 5.26- Imagem obtida pelo SEM da ZON6.....	96
FIGURA 5.27- Imagem obtida pelo SEM da ZON7.....	97
FIGURA 5.28- Imagem obtida pelo SEM da ZON8.....	97

Índice

AGRADECIMENTOS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
LISTAS DE FIGURA	xiii

CAPÍTULO 1 Detectores de Raio-X

1.1 Introdução Geral	1
1.2 Descoberta dos Raios-X.....	2
1.2.1 Natureza Electromagnética.....	3
1.2.2 Produção de raios-X	4
1.3 Filtros Ópticos	5
1.3.1 Coeficiente de transmissão (T).....	5
1.3.2 Densidade (D).....	5
1.3.3 Curva de Transmissão	6
1.3.4 Radiografias Convencionais Vs Radiografias Digitais	6
1.4 Estado da Arte na Detecção de Raios-X.....	9
1.4 Filmes Finos	13
1.5 Organização da Dissertação.....	15
Referências Bibliográficas.....	16

CAPÍTULO 2 Fundamentos Teóricos

2.1 Fundamentos teóricos sobre a propagação de ondas electromagnéticas	19
2.1.1 Leis de Maxwell	19
2.1.2 Polarização	20
2.1.3 Propriedades de um conjunto empilhado de filmes finos.....	21
2.1.4 Caminho Óptico.....	23
2.1.5 Equações no interface entre dois filmes	23
2.1.6 Coeficientes de transmissão e de absorção.....	25

2.1.7 Propriedades Ópticas dos Materiais	26
2.2 Análise do Índice de Refracção	28
2.3 Filtro Reflector	30
2.4 Conclusão	30
Referências Bibliográficas.....	31

CAPÍTULO 3 Pulverização Catódica em Magnetron

3.1 Técnicas de Deposição de Filmes Finos.....	32
3.2 Pulverização Catódica	34
3.3 Interação na Superfície	36
3.4 A Técnica de Pulverização Catódica	40
3.5 Pulverização Catódica em Magnetron	42
3.6 Vantagens e Desvantagens da Técnica PVD.....	46
3.7 Descrição dos Equipamentos.....	47
3.7.1 Equipamento de Deposição	47
3.7.2 Câmara de Deposição	48
3.7.3 Sistema de Vácuo	48
3.7.4 A Pré-Câmara e o Sistema eléctrico	50
3.8 Preparação das Amostras.....	50
3.9 Conclusão	52
Referências Bibliográficas.....	53

CAPÍTULO 4 Caracterização das Micro-estruturas

4.1 Micro-Estrutura dos Filmes Finos	54
4.2 Técnicas de Análise e Caracterização Estrutural das Multicamadas dos Filmes Finos	55
4.2.1 Espectometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS).....	55
4.2.2 Difracção dos Raios-X.....	63
4.2.3 Difracção de Bragg.....	67
4.2.4 A Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM).....	69
4.3 Análise de picos de difracção	71
4.3.1 Determinação do tamanho cristalino por análise dos picos de difracção... 71	
4.4 Estrutura da Matéria Cristais	72
Referências Bibliográficas.....	77

CAPÍTULO 5 Caracterização das Amostras

5.1	Análise da Espectroscopia	80
5.2	Testes de RBS.....	83
5.3	Análise dos Difractogramas	87
5.4	Análise Morfológica	91
	Referências Bibliográficas.....	94

CAPÍTULO 6 Conclusão

6.1	Conclusão	95
6.2	Trabalhos Futuros	96

Lista de Acrónimos e Termos

CCD – Charge Coupled Device

CMOS – Complementary Metal Oxide Semiconductor

PVD – Physical Vapor Deposition

CVD – Chemical Vapor Deposition

ICDD – The International Centre for Diffraction Data

SEM – Microscopia electrónica de varrimento

XRD – X-ray diffractim

DRX – Difracción de raios-X

TiNO – Oxinitreto de titânio

Zr_xNO_y- Oxinitreto de Zircóno(x e y varia com o fluxo da deposição)

Ar – Árgon

O₂ – Oxigénio

N₂ – Azoto

C – Carbono

ZONx (nome atribuido a cada uma das amostras)

CFC – Cúbico de Faces Centradas

SCCM – Standard Cubic Centimetres per Minute

Capítulo 1

1.1 Introdução Geral

Os Detectores de Raios-X são hoje em dia objecto essencial para a radiografia digital, permitindo a aquisição e o processamento de imagens em tempo real e eliminando as perdas de tempo, o desperdício e a poluição causada pelos filmes baseados em halogenetos de prata usados na radiografia tradicional.

Existem dois métodos para a construção dos detectores de raios-x, métodos estes que são conhecidos por método directo e método indirecto.

No método directo os raios-x são absorvidos por um material fotocondutor que por sua vez os converte em corrente eléctrica. Esta técnica tem como principal desvantagem a utilização de uma tensão eléctrica muito elevada para a polarização do fotocondutor, o que torna perigoso em certas aplicações nomeadamente em radiografia dental [1].

No método indirecto os raios-x são normalmente convertidos em luz visível, por intermédio de cintiladores, e em seguida esta luz visível é detectada pelos mais diversos tipos de fotodetectores. Para aumentar a eficiência será necessário a utilização de um filtro óptico para que uma maior parte da luz visível seja absorvida pelos fotodetectores [2]. Este é o objectivo principal desta investigação, a criação de filtros ópticos que podem vir a ser usados em detectores de raios-x para fazer o acoplamento entre os cintiladores e os fotodetectores.

Os Filtros Ópticos são sistemas capazes de reduzir ou até mesmo bloquear completamente a intensidade da radiação incidente sobre eles em determinados comprimentos de onda ou em intervalos de comprimentos de onda. Também podem ser utilizados para alterar as características de transmissão ou de reflexão de determinadas superfícies. Eles são utilizados para modificar a transmissão da luz através de um sistema óptico, em uma determinada parte do espectro [3].



Figura 1.1 Samsung FXPD (flat-panel x ray detector) [17]

1.2 Descoberta dos Raios-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 por um físico Alemão Wilhelm Konrad Röntgen. Esta descoberta, foi um grande avanço para a radiologia médica, radioterapia e para outras ciências não médicas que se desenvolveram ao longo dos anos com uso dos raios-X. Esta descoberta foi realizada quando Röntgen estudava descargas eléctricas em tubos de Crookes a operar em alta tensão num quarto escurecido, o que lhe permitiu observar um brilho num ecrã de platinocianeto de bário [4]. Efectuados alguns testes concluiu que esse brilho tinha origem numa radiação invisível e que podia atravessar materiais sólidos, como papel, cartão e madeira, mas quando se tratava de materiais mais densos como o chumbo essa radiação já não conseguia passar por esse tipo de material.

O termo *radiografia* está ligado à arte ou a ciência de adquirir imagens de raios-X em filme, papel, fita magnética ou disco magnético ou óptico. Quando se trata em aquisição e ou processamento digital de sinal com tecnologias electrónicas o termo mais usual é *radiografia digital* [5].

Os raios-x são emissões electromagnéticas de natureza semelhante à luz visível. O seu comprimento de onda vai de 0.05 ângstrom (5 pm) até centenas de ângstrom (1nm) e tem uma frequência de 300 PHz a 60 Ehz.

O espectro de comprimentos de onda utilizável corresponde a aproximadamente entre 1 nm a 5 picómetros. A energia dos fotões é de ordem do keV (kilo elétron-volt), entre alguns keV e algumas centenas de keV. A geração dessa energia electromagnética se deve a transição de electrões nos átomos, ou da desaceleração de partículas carregadas.

Como toda a energia electromagnética de natureza ondulatória, os raios-x sofrem interferência, polarização, refacção, difracção, reflexão, entre outros efeitos. Embora de comprimento de onda muito menor, sua natureza electromagnética é idêntica a da luz [6].

Na figura seguinte é ilustrada uma fotografia de uma radiografia digital feita através de mãos humanas.



Figura 1.2 Imagem de uma **radiografia** de mãos humanas

1.2.1 Natureza electromagnética

Os raios-x propagam-se á velocidade da luz, e como qualquer radiação electromagnética estão sujeitos aos fenómenos de refacção, difracção, reflexão, polarização, interferência e atenuação. Sua penetrância nos materiais é relevante, pois todas as substâncias são transparentes aos raios-x em maior ou em menor grau.

Em algumas substâncias como compostos de cálcio e platinocianeto de bário, os raios-x geram luminescência. Esta radiação ioniza os gases por onde passa. A exemplo da luz visível, não é desviado pela acção de campos eléctricos ou magnéticos. Desloca-se em linha recta e sensibiliza filmes fotográficos [7].

1.2.2 Produção de raios-X

Como já foi visto anteriormente, os raios-x são radiações electromagnéticas produzidas pela desaceleração de electrões de baixa energia ou resultantes de transições electrónicas envolvendo electrões das órbitas internas dos átomos.

O dispositivo que gera raios-x é chamado de tubo de raios-x ou de tubo de Coolidge. Este tubo não é mais do que um tubo oco e evacuado, que possui um cátodo incandescente que gera um fluxo de electrões de alta energia. Estes são acelerados por uma grande diferença de potencial e atingem o ânodo ou placa. Basicamente o dispositivo de raios-x é uma válvula termiônica cujo ânodo é normalmente fabricado em tungsténio. Este, ao ser atingido pelo feixe electrónico, aquece praticamente à temperatura de fusão do tungsténio, portanto, pode necessitar de ser refrigerado com um óleo especial que circula por si e é levado para um dissipador de calor.

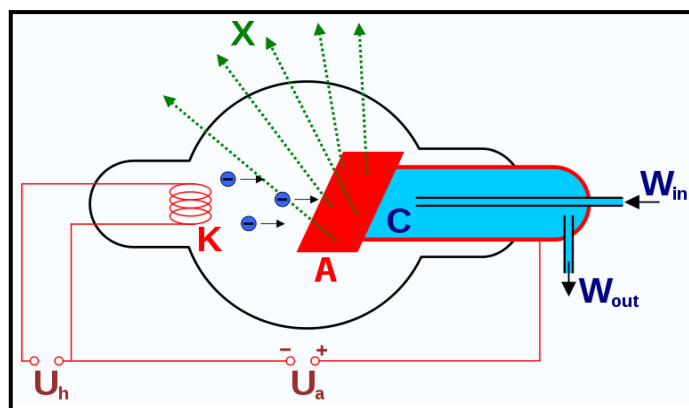


Figura 1.3 Tubo de Crookes [4]

1.3 Filtros Ópticos

Os filtros são caracterizados, tecnicamente, pelo seu coeficiente de transmissão (ou transmitância), pela sua densidade óptica, ou ainda, pela sua curva de transmissão.

1.3.1 Coeficiente de transmissão (T)

Chama-se **coeficiente de transmissão** ou **transmitância** $T(\lambda)$, de um filtro óptico neutro ou colorido, para um comprimento de onda (λ) particular, a relação entre a intensidade da radiação transmitida (I) e a intensidade da radiação incidente (I_o) sobre ele [8].



Figura 1.4 Transmitância ou coeficiente de transmissão para um filtro.

O coeficiente de transmissão está sempre compreendido entre 0 (zero) e 1 (um) ou entre 0 % e 100 %. Quanto maior for o coeficiente de transmissão, mais transparente é o filtro para o comprimento de onda (ou intervalo de comprimentos de onda) considerado.

1.3.2 Densidade (D)

Algumas vezes, em vez de se indicar o coeficiente de transmissão é fornecida a densidade (D), um número adimensional que se obtém a partir do coeficiente de transmissão $T(\lambda)$, por uma das relações:

$$D = \log \left[\frac{1}{T(\lambda)} \right] = -\log T(\lambda) = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1)$$

A densidade pode assumir, portanto, o valor 0 (zero), quando o filtro for perfeitamente transparente à radiação considerada ($T = 1$) ou um valor maior que zero. Quanto mais alto for o valor da densidade, menos transparente será o filtro. Os logaritmos considerados estão na base 10 [9].

1.3.3 Curva de Transmissão

Muitos fabricantes fornecem, na forma de um gráfico, os valores das transmissões do filtro em função dos comprimentos de onda:

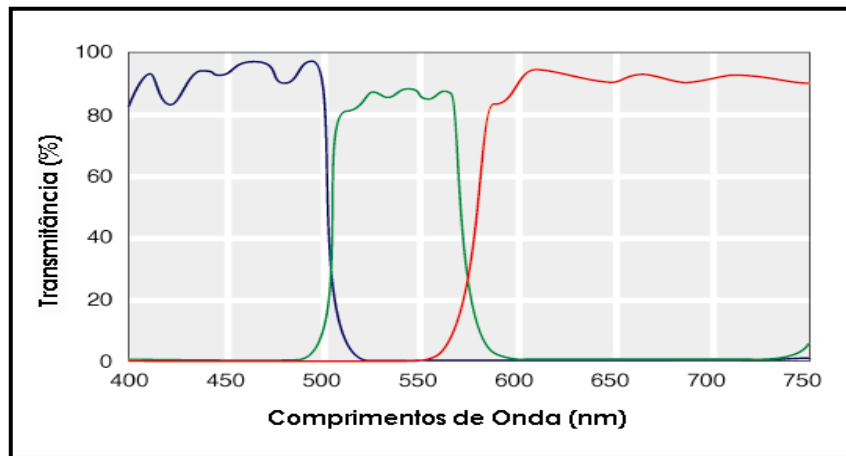


Figura 1.5 Curvas de transmissão para três filtros, apresentados na forma gráfica [6].

1.3.4 Radiografias Convencionais Vs Radiografias Digitais

As formas de aquisição de uma imagem radiográfica digital são duas:

Radiografia Digital (DR) - As imagens são adquiridas por aparelhos de raios-X que possuem uma placa de circuitos sensíveis aos raios-X e que gera uma imagem digital e envia-a directamente para o computador em forma de sinais eléctricos, ao contrário das radiografias convencionais em que as imagens são adquiridas através de filmes radiográficos.

Radiografia Computadorizada (CR) - Neste processo, utilizam-se os aparelhos de radiologia convencional (os mesmos utilizados para produzir filmes radiográficos), pois

substituem os chassis com filmes radiológicos em seu interior por chassis com placas de materiais fosforescentes. (ver as figuras seguintes) [10].

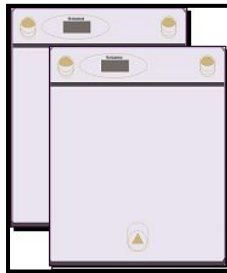


Figura 1.6 Chassis com placas de fósforos (Fonte: NDT- FUJI)



Figura 1.7 Equipamento para leitura de placas de fósforo e produção de imagem digital (Fonte: NDT- FUJI)

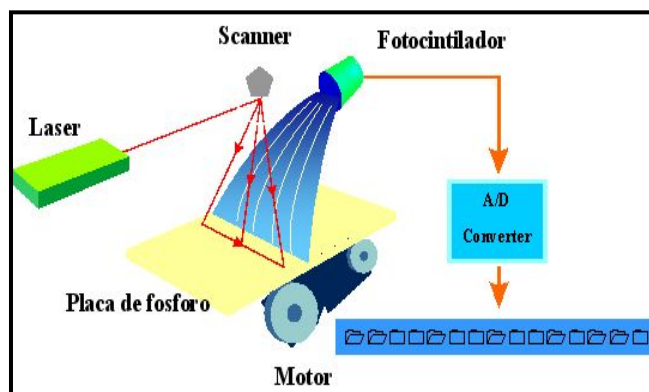


Figura 1.8 Processo de leitura das placas de fósforo e conversão de sinal analógico em digital (Fonte: NDT- FUJI).

Os sistemas de imagens radiográficas convencionais registam e mostram seus dados numa forma analógica. Têm frequentemente exigências de exposição muito rígidas devido à gama estreita de profundidade de brilho dos filmes e hipóteses muito reduzidas de processamento de imagem. Os sistemas de radiografias digitais oferecem a possibilidade de obtenção de imagens com exigências de exposição muitas menos rigorosas do que os sistemas analógicos. No sistema de aquisição convencional as imprecisões em termos de exposição provocam normalmente o aparecimento de radiografias demasiado escuras, demasiado claras ou com um pouco de contraste. Estas são facilmente melhoradas com técnicas digitais de processamento e exibição de imagem [11].

As vantagens dos sistemas de radiografias digitais, que são também extensíveis às demais modalidades diagnósticas, podem ser divididas em quatro classes:

- 1. Facilidade de exibição da imagem** – Na radiografia digital a imagem vai ser mostrada num monitor de vídeo, em vez do processo tradicional de expor o filme contra a luz.
- 2. Redução da dose de raios-X** – Ajustando-se a dose para que a imagem tenha uma relação sinal ruído conveniente, consegue-se uma diminuição real da radiação absorvida pelo paciente.
- 3. Facilidade de processamento de imagem** – O aumento do contraste ou a equalização por histograma são técnicas digitais que podem ser usadas. A técnica de subtracção de imagens pode remover grande parte da arquitectura de fundo não desejado, melhorando assim a visualização das características importantes da radiografia.
- 4. Facilidade de aquisição, armazenamento e recuperação da imagem** – Armazenamento em bases de dados electrónicas, facilitando a pesquisa de dados e a transmissão para longas distâncias, usando redes de comunicações de dados [12].

1.4 Estado da Arte na Detecção de Raios-X

Aqui vão ser apresentados alguns modelos de Detectores de Raios-X, onde os filtros que se pretende construir podem vir a ser utilizados, pois todos estes aparelhos possuem um cintilador e um conjunto de fotodetectores.



Figura 1.9 DRX (difracção de raios-X) 1620 AN da Perkin Elmer [13].

Detector de raios-X da empresa Perkin Elmer com um cintilador Kodak Lanex Fast coberto e um detector de luz visível constituído por uma matriz de fotodíodos de silício amorfo. Matriz essa com 2048×2048 com pixels de $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ com uma taxa de frames de 3,5 Hz e opera entre os 40 KeV e 15 MeV. Comunica por porta paralela com um computador e pode ser utilizado em aplicações industriais e médicas [13].

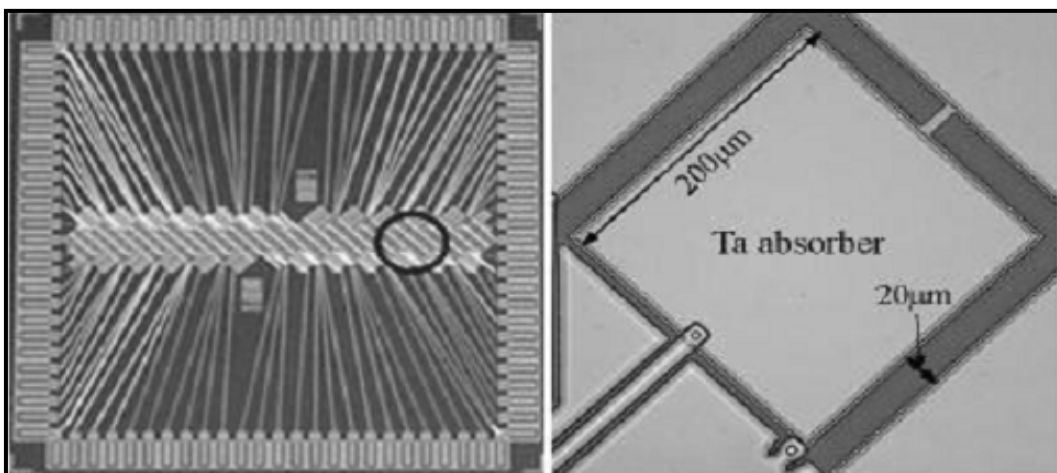


Figura 1.10 Matriz de STJ com absorvedores Ta e vista de um único pixel [14]

Esta matriz foi desenvolvida por M. Wike, A. Kushiro, Y. Chen e M. Ohkubo.

Esta matriz detectora com 100 STJ (superconducting tunnel junctions) tem um tamanho de $200\text{ }\mu\text{m} \times 200\text{ }\mu\text{m}$. Cada STJ contém um absorvedor de tântalo (Ta) de $2\text{ }\mu\text{m}$ de espessura que converte os raios x em fótons de luz visível, a sua área de detecção é de 4 mm^2 e possui uma eficiência de aproximadamente de 70% para energias de raios-X superiores a 6 KeV. É necessário adaptar uma estrutura de CPW (coplanar transmission waveguide) [14], para reduzir o ruído de cross talk.



Figura 1.11 Cintiladores cerâmicos ligados a cada fotodíodo PIN

R. H. Kim, D. Kang, G. Cho e D. K. Kim projectaram uma matriz de fotodíodos PIN com cintiladores cerâmicos de Gd_2O_3 dopados com Eu^+ . A matriz de fotodíodos tem $1.5\text{ cm} \times 3.2\text{ cm}$ e foi fabricado com o processo da Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI).



Figura 1.12 a) Cintiladores de $\text{CsI}(\text{Tl})$ e b) câmaras CCD Xcube da Hamamatsu [15,16].

A empresa Hamamatsu produz cintiladores para serem acoplados a CCDs comerciais para diferentes aplicações da medicina e da indústria (imagens radiográficas da dentição e pulmões, mamografias). O material cintilador utilizado é o CsI(Tl) e a sua espessura é de 150 μm . As dimensões mais usadas são de 50 mm x 50 mm e a conversão de raios x em fótons de luz visível ronda os 70% [15]. Uma das aplicações destes cintiladores encontra-se num dos produtos desta empresa, o Xcube, uma câmara CCD que produz imagens radiográficas. As propriedades acima descritas conferem à câmara uma boa área activa e uma excelente resolução [16].



Figura 1.13 Pixium portátil 3543 da Trixell [17]

A Trixell dedicou-se ao desenvolvimento de aparelhos portáteis com comunicações através de redes sem fios. Esta solução tem ganho vários adeptos visto ser uma solução bastante prática pois é de fácil manuseamento. A imagem é de grande qualidade, a exposição pelo paciente aos raios-X é reduzida e a imagem é obtida instantaneamente. As características do aparelho são uma matriz de cintiladores de iodeto de cério (CsI) com pixels de 144 μm x 144 μm . A matriz tem uma área de 342 x 432 mm^2 com 2372 x 3000 pixels. A zona de operação situa-se numa banda de energia entre os 40 a 150 kVp e a capacidade de transformar raios x em imagens digitais é de 66%. A bateria deste sistema tem uma autonomia de aproximadamente 2 horas [17].



Figura 1.14 Detectores de NaI(Tl) da Canberra com tubo fotomultiplicador Amperex XP1010 [18].

A Canberra construiu detectores de raios-x com cintiladores de NaI(Tl). Esta opção apresenta um baixo ruído e uma alta resolução. Esta última encontra-se acima dos 55% para energias de radiação de 6 keV. O cintilador apresenta 2.5 cm de diâmetro e uma espessura de 1 mm. Contém um tubo fotomultiplicador com baixo ruído [18].



Figura 1.15 Fujifilm DR XB 761E [16].

A Fujifilm tem uma máquina para o mercado específico da saúde. Este modelo utiliza um cristal para detecção dos raios-x e conversão em fótons de luz visível. A taxa de leitura é de 12 pixel/mm. O tamanho da matriz, isto é o tamanho do plano de conversão, difere já que existem diferentes soluções. Outra característica bastante importante é o uso de guias de luz (alumínio) para a eficiência e qualidade serem maiores [19].



Figura 1.16 Samsung FXPD (flat-panel x ray detector) [17].

O Detector mais recente da Samsung tem a capacidade para ser empregue na medicina, na indústria, na segurança em aeroportos e na inspecção de edifícios. Este detector possui uma alta definição (9.4 megapixels) em que a matriz tem um tamanho de 45 cm x 46 cm com 3072 x 3072 pixels. A sensibilidade é bastante alta visto que os ruídos e interferências geralmente presentes nas imagens são eliminados. Os fotodíodos, fabricados com base em tecnologias de silício amorfo, convertem a luz visível, proveniente dos seus cintiladores, em sinais eléctricos [20].

1.4 Filmes Finos

O filtro anti-reflectivo é uma parte essencial do projecto de detectores de raios-X baseado em cintiladores, pois a luz visível produzida por eles terá de chegar aos fotodetectores para depois ser convertida em sinais eléctricos. Como o índice de refacção dos cintiladores é diferente dos fotodetectores, e como cada fotodetector não vê todas as faces dos cintiladores, os filtros ópticos desempenham um papel importante neste processo.

Como objectivo principal desta investigação, pretende-se preparar filmes finos, em que as deposições são de diferentes percentagens por forma a obter índices de refacção e espessuras diferentes e por fim escolher a que mais se aproxima aos padrões requeridos. Para ser possível criar um filtro óptico com a espessura e o índice de refacção necessários é preciso proceder a várias experiências, para se compreender qual o comportamento da interacção dos diferentes materiais e qual a implicação que essa interacção provoca na criação dos filtros.

Actualmente estão disponíveis várias técnicas de deposição de filmes finos, pois as técnicas de deposição usadas na construção do filtro óptico dependem directamente dos

materiais escolhidos para a sua constituição. Para a construção de filtros anti-reflectivos foi escolhida a técnica de revestimento por pulverização catódica (“Magnetron Sputtering”). Este filtro anti-reflectivo tem de conseguir ter uma espessura específica e um índice de refacção específico para poder funcionar idealmente. Com esta técnica será necessário recorrer a vários testes dos quais serão recolhidos valores da taxa de deposição dos filmes para por fim ser feito o filme final com as características pretendidas.

No capítulo seguinte vai ser demonstrado que utilizando a técnica de pulverização catódica em magnetron é possível obter compostos em que se pode alterar a sua morfologia, a sua textura, a sua espessura e o seu índice de refacção.

A partir de experiências anteriores entre vários filmes finos foi concluído que os filmes de TINO foram os que mais se aproximaram do índice de refacção pretendido, mas para este trabalho não vão ser usados filmes de TINO mas sim filmes de Zr_xNO_y dado que com estes consegue-se índices de refacção ainda maiores. Isto deve-se ao facto de o Zircónio possuir mais faces cristalinas do que o Titânio.

Portanto para a realização e conclusão deste trabalho vão ser seguidos os seguintes passos:

- Realizar várias deposições de $ZrNO$, com o objectivo de aproximar mais do Índice de refacção pretendido;
- Utilizar a mesma técnica de deposição de filmes finos mas utilizar diferentes fluxos de deposição que permitam alcançar o índice de refacção pretendido;
- Implementação prática do filtro anti-reflectido no modo de detector de raio-X.

1.5 Organização da Dissertação

Tendo em conta o objectivo global deste trabalho de investigação, foi feito um estudo em relação aos aspectos teóricos e práticos do tema em questão e organizou-se esta dissertação do seguinte modo:

- Capítulo 1, apresenta uma breve introdução sobre as propriedades físicas dos raios -x, bem como uma breve descrição sobre a evolução dos detectores de raios-x desde a sua descoberta até os dias de hoje.
- No capítulo 2, é feito um estudo dos fundamentos teóricos da propagação das ondas electromagnéticas, bem como o comportamento e as propriedades resultantes de um conjunto empilhado de filmes finos.
- O capítulo 3 envolve todo o estudo referente à técnica de deposição utilizada para este trabalho e também descreve todos os parâmetros e as condições usadas para a deposição dos filmes. Neste capítulo também encontra-se a descrição e o funcionamento de todos equipamentos utilizados para a realização deste trabalho.
- O capítulo 4, concentra-se no estudo das técnicas de análise e caracterização estrutural das multicamadas dos filmes finos usadas para este trabalho que foram: Espectrometria de Retrodispersão (RBS), Difracção dos Raios-X, Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), e ainda engloba o estudo da cristalografia dos materiais.
- No capítulo 5, são apresentados os resultados experimentais bem como a discussão dos mesmos. Neste capítulo é feito um balanço de todos os aspectos positivos e negativos do trabalho.
- Por fim, no capítulo 6, é descrita a conclusão geral do trabalho realçando os progressos obtidos e as sugestões de trabalhos futuros com o objectivo de o aproximar ao mais ideal possível.

Referências Bibliográficas

- [1] C.M Costa, R.Sousa, J.G.Rocha, G.Minas, L.M. Gonçalves, S.Lanceros –Mendez, Detectores de Raios-x baseado em materiais Cintiladores, Departamento de Física, Departamento de Electrónica Industrial.
- [2] The Columbia electrónica encyclopedia USA, 2000.
- [3] Irineu Gomes Varela, Filtros ópticos para a Observação Astronómica, Astronomia e Astrofísica, Dezembro de 2006
- [4] Raios-X wikipedia, a enciclopedia livre
- [5] Raios-X wikipedia, a enciclopedia livre
- [6] Irineu Gomes Varela, Filtros ópticos para a Observação Astronómica, Astronomia e Astrofísica, Dezembro de 2006
- [7] Raios-X wikipedia, a enciclopedia livre
- [8] Irineu Gomes Varela, Filtros ópticos para a Observação Astronómica, Astronomia e Astrofísica, Dezembro de 2006
- [9] Irineu Gomes Varela, Filtros ópticos para a Observação Astronómica, Astronomia e Astrofísica, Dezembro de 2006
- [10] http://www.tecnologiaradiologica.com/materia_pacs_dicom.htm, visto em março de 2009
- [11] http://www.tecnologiaradiologica.com/materia_pacs_dicom.htm, visto em março de 2009

- [12] http://www.tecnologiaradiologica.com/materia_pacs_dicom.htm, visto em março de 2009
- [13] P. J. Kelly, R. D. Arnell, Vacuum 56, (2000) 159.
- [14] M. Ukibe e outros, “*Fabrications of array detectors with 100 superconducting tunnel junctions and Ta x-ray absorbers*”, X-ray spectrum, 36, p. 260-263, 2007;
- [15] K. H. Kim e outros, “*Ceramic scintillator-coupled linear array PIN photodiode for x-ray scanner*”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 579, p. 208-212, 2007;
- [16] Hamamatsu Photonics K. K., “*X-ray scintillator*”, Electron Tube Division, ACS ALS FOS datasheet, 2007;
- [17] Hamamatsu Photonics K. K., “*Compact x-ray CCD cameras*” Electron Tube Division, X-cube datasheet, 2005;
- [18] Thales Components & Subsystems, “*Digital Radiography*”, Pixium portable 3543 datasheet;
- [19] Canberra Eurisys S. A., “*X-ray scintillation detectors*”, 1701 e 1702 datasheet, 2003;
- [20] Fujifilm Corporation, “*An advanced DR offering high quality images with less x-ray exposure*”, Velocity Ufp XB-761E datasheet;

Capítulo 2

2.1 Fundamentos teóricos sobre a propagação de ondas electromagnéticas

Sabe-se que o objectivo deste trabalho é criar um filtro óptico com o objectivo de maximizar o rendimento da luz absorvida pelos fotodetectores. Sendo a luz neste caso raios-X, isto é, ondas electromagnéticas. Portanto antes de se avançar para o estudo das propriedades dos fotodetectores, convém antes fazer uma breve introdução ao estudo da propagação das ondas electromagnéticas.

2.1.1 Leis de Maxwell

Segundo Maxwell uma onda electromagnética é representada por [1].

$$\begin{cases} \vec{H} = H_0 e^{j(\omega t - nKr)} \\ \vec{E} = E_0 e^{j(\omega t - nKr)} \end{cases}, \quad (2.1)$$

onde $\vec{E}$ e $\vec{H}$ são os seus campos eléctrico e magnético respectivamente, ω é a frequência óptica angular K é o número de ondas ($2\pi/\lambda$) e n é o índice de refração do meio por onde a onda se propaga. Se o meio de propagação for absorvente, o índice de refração deve ser substituído por $n - jk$, em que k é o coeficiente de extinção do meio de propagação e j é o operador complexo igual a $\sqrt{-1}$.

Para uma dada onda, a relação entre os campos eléctricos e magnéticos é fixa num meio isotrópico (meio que apresenta as mesmas propriedades físicas independentemente da direcção), é dada por:

$$\vec{H} = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} n \vec{E} \quad (2.2)$$

em que ε e μ são respectivamente a constante dielétrica e a constante de indução do meio[2].

$$\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0, \quad (2.3)$$

$$\mu = \mu_r \mu_0, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2), \quad (2.5)$$

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}. \quad (2.6)$$

em que ε_r e μ_r são as constantes dielétrica e de indução relativas do meio, ε_0 e μ_0 são as constantes dielétricas e de indução do espaço livre e c é a velocidade da luz no vácuo. Nos meios anisotrópicos a equação 2.2 torna-se muito complexa, já que ε e μ são vectores em vez de quantidades escalares [3,4].

As direcções dos vectores $\vec{E}$ e $\vec{H}$ estão também relacionadas, formando um ângulo de 90° entre si com a direcção de propagação, sendo que o sentido de propagação é obtido pela regra da mão direita. O fluxo da energia é dado pelo vector de Poynting:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (2.7)$$

Como apartir daqui apenas vai interessar o valor das relações entre os campos e não os seus valores absolutos, a constante $\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}$ pode ser omitida, obtendo-se as seguintes relações fundamentais:

$$\vec{H} = n\vec{E} \quad \vec{S} = |\vec{E}||\vec{H}| = n|\vec{E}|^2 \quad (2.8)$$

2.1.2 Polarização

A luz quando incide numa superfície qualquer forma sempre um ângulo θ , daí o campo eléctrico e o magnético pode ser decomposto em duas componentes, são elas a polarização p e a polarização s . Quando se fala em polarização p quer dizer plano paralelo ao plano de incidência e por seu lado quando se fala em polarização s quer dizer plano perpendicular ao plano de incidência [5]. Quando uma luz é polarizada

linearmente, o vector E forma um ângulo ϕ com o plano de incidência, pelo que pode ser decomposto nas suas componentes p e s :

$$E_p = E'_p \cos \theta = E \cos \phi \cos \theta, \quad (2.9)$$

$$E_s = E'_s = E \sin \theta. \quad (2.10)$$

De igual modo para o vector H vem:

$$H_p = H'_p = H \cos \phi, \quad (2.11)$$

$$H_s = H'_s \cos \theta = H \sin \phi \cos \theta. \quad (2.12)$$

O índice de refração normal n é dado por H/E . Assim, define-se o índice de refração generalizado para as duas polarizações μ_p e μ_s , tal que:

$$\mu_p = H_p / E_p = H / E \cos \theta = n / \cos \theta, \quad (2.13)$$

$$\mu_s = H_s / E_p = H \cos \theta / E = n \cos \theta. \quad (2.14)$$

É de ressaltar que todos os estados de polarização podem ser decompostos nas componentes p e s , existindo um possível desvio de fase entre elas, o que faz com que a análise que se segue possa ser usada para todos os estados de polarização. O único reparo é quando a luz incidente é normal à superfície onde as polarizações p e s são equivalentes [6].

2.1.3 Propriedades de um conjunto empilhado de filmes finos

A figura (2.1) representa uma pilha de filmes finos e suas características

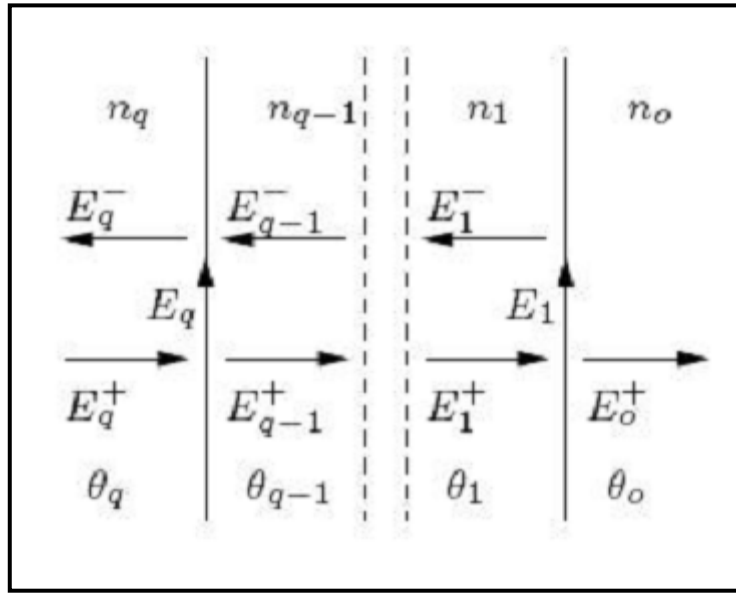


Figura 2.1 Representação de uma estrutura de filmes finos e dos seus parâmetros. Não se encontram representados os ângulos θ_j nem a distância d entre os filmes de modo a simplificar.

Na Figura 2.1 é possível observar uma onda a viajar para a direita, E_q^+ , e outra a viajar para a esquerda, E_q^- , essas ondas fazem um ângulo θ_q com a normal da interface. O filme observado ainda é caracterizado pelo seu índice de refração n_q e pela sua espessura d_q , mas essas características não se encontram representadas na figura. O filme mais a direita, filme 0, é o filme de saída e o filme mais à esquerda, filme q, é o meio de incidência. Os filmes de saída e de incidência normalmente são filmes finos constituídos por ar.

Admitindo que a pilha de filmes finos forma um filtro óptico qualquer, o feixe de luz incidente é E_q^+ , o reflectido E_q^- , e o transmitido é o E_o^+ . Como se está a considerar apenas uma fonte de luz do lado esquerdo do filme E_o^- é igual a zero. Se existirem várias fontes de luz, será necessário analisar cada uma em separado, uma vez que partiu do princípio que o meio óptico era linear, onde o teorema da sobreposição é válido [7].

2.1.4 Caminho Óptico

A espessura de fase de índice j mede a variação de fase que a luz sofre quando j [8] [28]. Para o caso em que a incidência da luz é normal a atravessa o filme de índice espessura de fase é dada por:

$$g_j = \frac{2\pi u_j d_j}{\lambda}, \quad (2.15)$$

em que d_j é a espessura do filme e λ é o comprimento de onda da luz no espaço livre. A espessura da fase representa a variação em fase que a luz sofre quando atravessa o filme [8]. De um modo geral, quando a luz incide com um ângulo θ_j , a expressão da espessura de fase vem:

$$g_j = \frac{2\pi u_j d_j \cos \theta}{\lambda}, \quad (2.16)$$

em que os ângulos, θ_j são determinados a partir da lei de Snel:

$$u_q \sin \theta_q = u_j \sin \theta_j = u_0 \sin \theta_0$$

A variável u_j na realidade será u_{pj} na polarização p e u_{sj} na polarização s. É de notar que, no caso o filme i ser absorvente de luz, u_i é uma quantidade complexa, o que leva a que θ_j também seja.

2.1.5 Equações no interface entre dois filmes

Admitindo que a fase no filme j é zero na interface entre este filme e o filme de índice $j-1$, isto é, do lado direito do filme j . Na interface entre o filme $j+1$ e o j , do lado esquerdo da interface estão presentes os campos:

$$E_{j+1}^+ \text{ e } E_{j+1}^-, \quad (2.17)$$

e do lado direito estão presentes os campos:

$$E_j^+ e^{ig_j} \text{ e } E_j^- e^{-ig_j},$$

em que e^{ig_j} e e^{-ig_j} representam os desvios de fase sofridos pela onda electromagnética ao longo do filme j .

Usando as condições fronteira descritas anteriormente, para a interface $j+1, j$ vem:

$$E_{j+1}^+ + E_{j+1}^- = E_j^+ e^{ig_j} + E_j^- e^{ig_j}, \quad (2.18)$$

sendo que :

$$E_j = E_j^+ + E_j^- \text{ e } H_j = H_j^+ + H_j^-, \quad (2.19)$$

onde E_j e H_j são os campos totais na interface entre os filmes $j/(j-1)$. Como

$H_j^\pm = \pm \mu E_j^\pm$, tem-se que:

$$E_j^+ = 1/2(E_j + H_j / \mu_j), \quad (2.20)$$

$$E_j^- = 1/2(E_j - H_j / \mu_j). \quad (2.21)$$

Aplicando este resultado na equação 2.18:

$$E_{j+1} = \cos g_j E_j + \frac{i}{u_j} \sin g_j H_j. \quad (2.22)$$

De um modo similar, obtém-se o seguinte valor para o campo magnético na interface $j+1, j$:

$$H_{j+1} = i u_j \sin g_j E_j + \cos g_j H_j. \quad (2.23)$$

As equações 2.22 e 2.23 podem ser escritas na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} E_{j+1} \\ H_{j+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos g_j & i \sin g_j / u_j \\ i u_j \sin g_j & \cos g_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix}, \quad (2.24)$$

simplificando:

$$\begin{bmatrix} E_{j+1} \\ H_{j+1} \end{bmatrix} = M_j \begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix}, \quad (2.25)$$

Onde a matriz M_j é dada por:

$$M_j = \begin{bmatrix} \cos g_j & i \sin g_j / u_j \\ i u_j \sin g_j & \cos g_j \end{bmatrix}. \quad (2.26)$$

A matriz 2×2 M_j contém os detalhes do filme j e relaciona os valores do campo eléctrico E e do campo magnético H de um lado do filme com os do outro lado.

Também se podia escrever da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} E_{j+2} \\ H_{j+2} \end{bmatrix} = M_{j+1} \begin{bmatrix} E_{j+1} \\ H_{j+1} \end{bmatrix} = M_{j+1} M_j \begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix}; \quad (2.27)$$

De um modo geral pode relacionar-se os valores do campo eléctrico e magnético, no meio de saída, com os mesmos no meio de incidência através da equação:

$$\begin{bmatrix} E_q \\ H_q \end{bmatrix} = M_{q-1} M_{q-2} \dots M_2 M_1 \begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix}. \quad (2.28)$$

Neste caso considerou-se $g_0 = 0$, o que reduz M_0 à matriz identidade.

2.1.6 Coeficientes de transmissão e de absorção

Recorrendo-se às equação 2.20 e 2.21, e escrevendo-a na forma matricial, obtém-se os valores do campo eléctrico e do campo magnético das ondas de incidência, reflectida e transmitida.

$$\begin{bmatrix} E_q^+ \\ E_q^- \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1/u_q \\ 1 & -1/u_q \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_q \\ H_q \end{bmatrix}, \quad (2.29)$$

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ E_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ u_0 \end{bmatrix} E_0^+. \quad (2.30)$$

Como já foi visto $E_0^- = 0$, e combinando as equações obtém-se:

$$\begin{bmatrix} E_q^+ \\ E_q^- \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1/u_q \\ 1 & -1/u_q \end{bmatrix} M_{q-1} \dots M_1 \begin{bmatrix} 1 \\ u_0 \end{bmatrix} E_0^+ \quad (2.31)$$

Através da equação 2.31, os coeficientes de reflexão e de transmissão são:

$$r = E_q^- / E_q^+ \text{ e } t = E_0^+ / E_q^+, \quad (2.32)$$

Por sua vez a reflectividade e a transmissividade é dada por:

$$R = |r|^2 = |E_q^- / E_q^+|^2 \text{ e } T = \frac{u_0}{u_q} t = \frac{u_0}{u_q} |E_0^+ / E_q^+|^2. \quad (2.33)$$

2.1.7 Propriedades Ópticas dos Materiais

A partir da teoria de Maxwell obtêm-se a seguinte relação:

$$n^2 = \varepsilon = 1 + \alpha, \quad (2.34)$$

onde n é o índice de refração, ε a constante dielétrica e α a polarizabilidade.

Usando o modelo do oscilador harmónico para descrever a variação de α com a frequência, leva a equação [9].

$$\alpha = n^2 - 1 = \sum_{i=1} \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (2.35)$$

em que λ_i é o comprimento de onda da radiação incidente, A_i é uma constante que depende do número de osciladores por unidade de volume, as suas massas, as suas cargas e a sua energia λ_i são constantes que dependem dos comprimentos de onda de absorção do meio.

O resultado de uma abordagem em termos de mecânica quântica não produz alterações na equação 2.35, mas sim, uma reinterpretação dos termos nos quais A_i está relacionado com as probabilidades de ocorrerem transições e λ_i com as diferenças de energias entre dois estados [10].

A equação 2.35 é conhecida como fórmula de dispersão de Sellmeier e trata a absorção como simples oscilações mecânicas ou eléctricas. Uma modificação desta

fórmula de dispersão, usada frequentemente, coloca o primeiro comprimento de onda a zero ($\lambda_i=0$), ou seja o primeiro termo é constante. Algumas outras formas de dispersão não passam de fórmulas modificadas da de Sellmeier, ou aproximações à mesma. Existem aproximações em séries de potências de várias formas, sendo bastante comum a fórmula dos vidros de Schott:

$$n^2 = A_0 + A_1\lambda^2 + A_2\lambda^{-2} + A_3\lambda^{-4} + A_4\lambda^{-6} + A_5\lambda^{-8} \quad (2.36)$$

Esta equação tem uma precisão de cerca de $\pm 3 \times 10^{-6}$ na região de comprimentos de ondas visíveis (400nm a 765nm) e de cerca de $\pm 5 \times 10^{-6}$ de 365 nm a 1014nm [9].

É bastante usada por fabricantes de vidros para caracterizarem os seus produtos, e é muito aceite em códigos de projecto óptico. Uma comparação entre a fórmula de Schott e a de Sellmeier de três termos mostra uma precisão equivalente na gama de comprimentos de onda cobertos pela dispersão de Schott, mas o modelo de Sellmeier é preciso numa gama de comprimentos de onda muito mais vasta [10].

2.2 Análise do Índice de Refracção

Neste capítulo vão ser conhecidos os parâmetros teóricos a que os filmes finos produzidos devem obedecer para satisfazerem os requisitos do projecto em causa, comecemos por conhecer quais são os parâmetros e quais os valores ideais para a construção do filtro anti-reflectivo.

Os parâmetros indispensáveis para a sua construção são: o **índice de refração** e a **espessura**.

A seguir vão ser demonstrados teoricamente como obter os valores da espessura e do índice de refração pretendidos para a realização do filtro óptico anti-reflectivo.

Quando se pretende produzir um filtro anti-reflectivo, o seu principal objectivo é reduzir as perdas por reflexão na superfície de elementos ópticos. No caso deste trabalho, pretende-se aplicar um filtro anti-reflectivo num detector de raios-X, baseado num cintilador e num fotodetector de silício, seria ideal que, toda a luz produzida pelo cintilador atingisse o fotodetector sem que houvesse perdas por reflexão na superfície, este problema pode ser resolvido colocando um filtro anti-reflectivo no topo do fotodetector.

O filtro anti-reflectivo mais simples de fazer consiste na aplicação de um filme fino na superfície onde é desejada uma baixa reflexão. Para tal é necessário estudar vários parâmetros. Para o caso de existir apenas um filme temos a seguinte equação:

$$E_q^+ = \frac{1}{2}((u_q u_1 - u_1 u_0) \cos g_1 + (u_q u_0 - u_1^2) j \sin g_1) E_0^+, \quad (2.37)$$

$$\begin{bmatrix} E_q^+ \\ E_q^- \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} (u_q u_1 - u_1 u_0) \cos g_1 + (u_q u_0 - u_1^2) j \sin g_1 \\ (u_q u_1 - u_1 u_0) \cos g_1 + (u_q u_0 - u_1^2) j \sin g_1 \end{bmatrix}. \quad (2.38)$$

A reflectividade, calculada a partir da seguinte equação (numero da equação) vem:

$$R = \left| E_q^- / E_q^+ \right|^2 = \left| \frac{(u_q u_1 - u_1 u_0) \cos g_1 + (u_q u_0 - u_1^2) j \sin g_1}{(u_q u_1 - u_1 u_0) \cos g_1 + (u_q u_0 - u_1^2) j \sin g_1} \right|^2 \quad (2.39)$$

Para que a reflectividade seja nula, o numerador da equação (numero da equação) deve ser nulo [11]. Para isso basta fazer $\cos g_1 = 0$ e $u_q u_0 - u_1^2 = 0$, ou seja, $g_1 = \left(\frac{\pi}{2} \pm k\pi\right)$ ($K=1,2,3\dots$) e $u_1 = \sqrt{u_q u_0}$. Um modo de se verificarem ambas as condições é fazer um revestimento com um filme cujo índice de refração seja igual a $\sqrt{u_q u_0}$ e cujo caminho óptico (índice de refração vezes a espessura) seja igual a $\frac{\lambda}{4}$ (filme de um quarto de onda). Nem sempre é possível obter um material que satisfaça o requisito do índice de refração ser $\sqrt{u_q u_0}$, o que leva a que em aplicações onde é necessário uma reflexão muito baixa se usem vários filmes em vez de apenas um.

Sabe-se que o índice de refração do iodeto de césio é de 2,38 e o de silício é de 3,455, o comprimento de onda do iodeto de césio é de cerca de 560nm, com estes dados é possível chegar-se aos valores da espessura e do índice de refração pretendidas para o filtro anti-reflectivo [11].

Como:

$$n = \sqrt{u_q u_0} \quad (2.40)$$

$$n = \sqrt{2.38 \times 3.455}$$

$$n = \sqrt{8.2229}$$

$$n = 2.868$$

Este é portanto o valor teórico para o índice de refração, falta agora obter o valor da espessura do filtro, para tal:

$$n \times espessura = \frac{\lambda}{4} \quad (2.41)$$

$$espessura = \frac{\lambda}{4n}$$

$$espessura = \frac{\lambda}{4 \times n}$$

$$espessura = \frac{560 \times 10^{-9}}{4 \times 2.868}$$

$$espessura = 48.8nm$$

2.3 Filtro Reflector

No sentido de aumentar a quantidade de luz que é absorvida pelos fotodetectores, pode-se implementar um filtro reflector em todas as faces do cintilador, excepto nas faces que ficam voltadas para os fotodetectores. Isto faz com que a luz emitida em todas as direcções, com excepção da direcção dos fotodetectores, seja reflectida novamente para o sistema evitando deste modo as perdas.

Se o filtro reflector for ideal, é possível que, após múltiplas reflexões toda a luz chegue aos fotodetectores.

Supondo que a transmissividade do filme reflector é nula, pode considerar-se que este é o meio de saída do conjunto de filmes da figura 2.1, uma vez que a luz ou é absorvida ou reflectida por este. O cintilador é o meio de incidência uma vez que a luz é produzida por este. Entre o meio de incidência e o meio de saída não existe qualquer filme.

2.4 Conclusão

Como já se tinha visto anteriormente, o filtro anti-reflexo é uma parte essencial deste trabalho de detector de raio-x baseado em cintiladores.

O filtro anti-reflectivo é necessário para que a luz não seja reflectida no interface entre os dois meios com índice de refração diferentes, estes filtros podem ser constituídos por um filme fino se o seu índice de refração tiver um valor próximo da média quadrática dos índices de refração do cintilador e do fotodetector e se a sua espessura de fases for próxima de um quarto de onda.

O filtro reflector não foi abordado em mais pormenor para este trabalho, pois não era este o tipo de filtro pretendido como resultado final. Pois com este só seria possível aumentar a quantidade da luz absorvida pelos fotodetectores.

Referências Bibliográficas

- [1] R. C. Thompson. “Thin Film Optics”. Imperial College of Science, Technology and Medicine, London, UK, 1999.
- [2] H. A. Macleod. “Thin-Film Optical Filters”. Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 3rd edition, 2001.
- [3] Optical Waves in Layered Media”. Wiley, 1988. P. Yeh. “
- [4] I. J. Hodgkinson and Q. H. Wu. Birefringent “Thin Films and Polarizing Elements”. World Scientific, Singapore, 1997.
- [5] J. G. Rocha, “Microdetectores de Silício baseados em Cintiladores para Radiografia Dígita”, tese de doutoramento, Guimarães, Portugal, 2003.
- [6] G. Minas, “*Microsistema Laboratorial para Análise de fluidos Biológicos*”, tese de doutoramento, Guimarães, Portugal, 2004.
- [7] D. P. Poenar, “Thin Film Colour Sensors”, Ph.D. thesis, Delft University of Technology, The Netherlands, 1996.
- [8] R. W. Waynant and M. N. Ediger, editor. “Electro-Optics Handbook”. McGraw-Hill, Inc, 2nd edition, 2000.
- [9] W. S. Rodney. “Optical properties of cesium iodide”. J. Opt. Soc. Am., 45:987–992, 1955.
- [10] B. Tatian. “*Fitting refractive-index data with the Sellmeier dispersion formula*”. Appl. Opt., 23:4477–4485, 1984.
- [11] J. G. Rocha, “Microdetectores de Silício baseados em Cintiladores para Radiografia Dígita”, tese de doutoramento, Guimarães, Portugal, 2003.

Capítulo 3

3.1 Técnicas de Deposição de Filmes Finos

Os filmes finos desempenham uma função essencial nos dispositivos e circuitos integrados. São utilizados nas conexões das regiões activas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos, para isolar camadas condutoras, como elementos estruturais dos dispositivos, para proteger as superfícies do ambiente externo, como fonte de dopante e como barreira para a dopagem. Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor [1].

Normalmente as propriedades de um material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma maciça devido à influência da superfície; a relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. Por outro lado as propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição.

Os processos de formação dos filmes podem ser divididos em dois grupos fundamentais que são:

- a) crescimento dos filmes pela reacção da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo;
- b) crescimento dos filmes por deposição sem reacção com o substrato.

Fazem parte do caso a) a oxidação e a nitretação térmica do Silício e a obtenção de Silicetos pela reacção do Silício com filmes metálicos depositados.

O caso b) pode ser subdividido em três subgrupos:

- b.1) deposição química a partir da fase vapor: denominado CVD (Chemical Vapor Deposition). Os filmes são formados pela reacção química de espécies convenientes na

superfície do substrato e quando o processo é utilizado para formar filmes monocristalinos, é denominado epitaxia.

b.2) deposição física a partir da fase vapor PVD (Physical Vapor Deposition): neste processo as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de ions (*Sputtering*), e como vapor se deslocam até o substrato onde se condensam na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão.

b.3) deposição a partir de líquidos: neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejado e centrifugado sobre o substrato [2].

Comparação entre os processos CVD e PVD

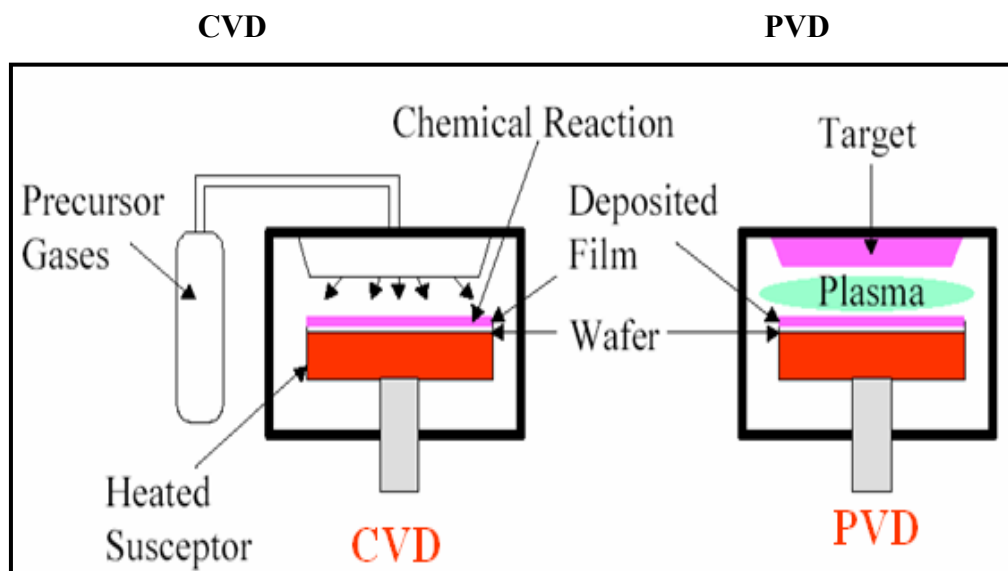


Figura 3.1. Esquema de Comparação entre os processos CVD e PVD

- **CVD:** usa gases ou precursores em estado vapor e o filme depositado a partir de reacções químicas sobre superfície do substrato.
- **PVD:** vaporiza o material sólido por calor ou sputtering e recondensa o vapor sobre a superfície do substrato para formar o filme fino sólido.

O processo CVD apresenta uma melhor cobertura de degrau, enquanto que o PVD é o processo que possuiu uma melhor qualidade, uma baixa concentração de impurezas e uma baixa resistividade. Normalmente é mais utilizado o processo PVD, porque este permite que:

- a) O material a ser depositado (fonte sólida) é convertido à fase vapor por processo físico.
- b) O vapor é transportado da fonte até ao substrato através de uma região de baixa pressão.
- c) O vapor condensa sobre o substrato para formar o filme fino.

Conversão para Fase Gasosa

A conversão para a fase gasosa pode ser feita por:

- a) Adição de Calor → EVAPORAÇÃO.
- b) Pelo desalojamento dos átomos da superfície da fonte através de transferência de momento por bombardeamento iónico – SPUTTERING [3].

3.2 Pulverização Catódica

A técnica de deposição (PVD), deposição física de Vapores foi criada em 1966 pelos físicos *CF Powell*, *JH Oxley* e *JM Blocher*, mas esta técnica já tinha sido usada em 1838 para deposição de filmes pelo físico inglês Michael Faraday [4].

Hoje em dia esta técnica é baseada em sistemas de vácuo, fontes de alimentação entre outros permitindo uma maior optimização e qualidade de produção de revestimentos repetidamente e a custos cada vez mais inferiores.

Actualmente a técnica de Pulverização Catódica é a técnica mais usada para a produção de filmes finos dos mais variados materiais, isto é devido a sua grande versatilidade que permite facilmente a passagem do processo laboratorial para o processo industrial.

Esta técnica requer uma grande atenção no que diz respeito ao período em que os filmes são depositados, isto é, controlando os parâmetros de entrada do processo, nomeadamente a pressão inicial e durante o processo, as espécies químicas envolvidas a temperatura do substrato, as potências e tensões, as correntes de alimentação e polarização do substrato.

O processo de pulverização catódica por descarga incandescente DC é limitado pelas baixas taxas de deposição, pelas baixas eficiências de ionização do plasma, e pelos efeitos de aquecimento do substrato. Estas limitações foram superadas pelo desenvolvimento da pulverização catódica em magnetron. A ideia de usar um campo magnético para aumentar a ionização foi sugerida e posta em prática em 1940 por Penning mas só na década de 70 é que se desenvolveu a pulverização catódica em magnetron como uma técnica de pulverização [5].

Estamos na presença do processo de pulverização catódica quando existe remoção de átomos de uma superfície por impacto de átomos ou iões de um gás. O equipamento para esta técnica de deposição é composto, basicamente, por um sistema de manipulação de gases, um alvo de material a depositar, pelo substrato e por um sistema de criação e aceleração de iões. O sistema de manipulação de gases destina-se a introduzir na câmara os gases que constituem a atmosfera de pulverização, em proporções controladas.

A aplicação de uma diferença de potencial DC entre o cátodo (alvo) e o ânodo estabelece uma descarga eléctrica luminosa, o plasma. Os iões positivos criados pela descarga, são acelerados por acção do campo eléctrico, para embaterem no alvo e provocarem a pulverização. Deste impacto iónico resulta a libertação de átomos do material a depositar, que são condensados no substrato para formar o filme, libertando também uma pequena quantidade de electrões, designados por electrões secundários, os quais são acelerados e por colisão com os átomos do gás produzem um volume de ionização necessário para manter o plasma. Neste modo de funcionamento o cátodo, e portanto o alvo, deve ser de um material electricamente condutor, o que na prática limita o seu uso a metais. A deposição de filmes não condutores torna-se também possível com recurso a fontes de rádio frequência (RF).

A erosão na pulverização é medida pelo rendimento de pulverização Y definido como o número médio de átomos removidos da superfície do alvo por cada partícula incidente:

$$Y = \frac{\text{átomos_removidos}}{\text{partícula_incidente}}$$

Os vários factores que afectam o rendimento da pulverização e o grau de ionização são:

- A tensão aplicada, que cria o campo eléctrico e acelera os iões determinando a energia disponível para os choques ionizantes;

- A separação entre o ânodo e o cátodo, a qual deve ser grande, quando comparada com o livre percurso médio dos electrões, para evitar que a maior parte da sua energia seja dissipada no ânodo em vez de ser usada para ionização;
- A pressão do gás, que influencia a eficiência de duas maneiras: determina o livre percurso médio dos electrões e portanto está relacionada com a separação entre o ânodo e o cátodo, mas também determina o livre percurso médio dos átomos libertados e portanto relaciona-se com a distância entre o cátodo e o substrato.

3.3 Interacção na Superfície

Tanto o alvo como o substrato são ambos eléctrodos, no entanto são dominados por processos diferentes. Assim sendo, esta secção irá descrever separadamente os processos que ocorrem no alvo e no substrato.

Alvo

Podem ocorrer os seguintes efeitos (figura 3.2) como consequência do bombardeamento do alvo com iões energéticos [6]:

- O ião é reflectido e neutralizado neste processo;
- Electrões secundários são emitidos devido ao impacto iónico;
- O ião arranca átomos do alvo;
- O ião é implantado no alvo com ou sem ejeccção simultânea de átomos.

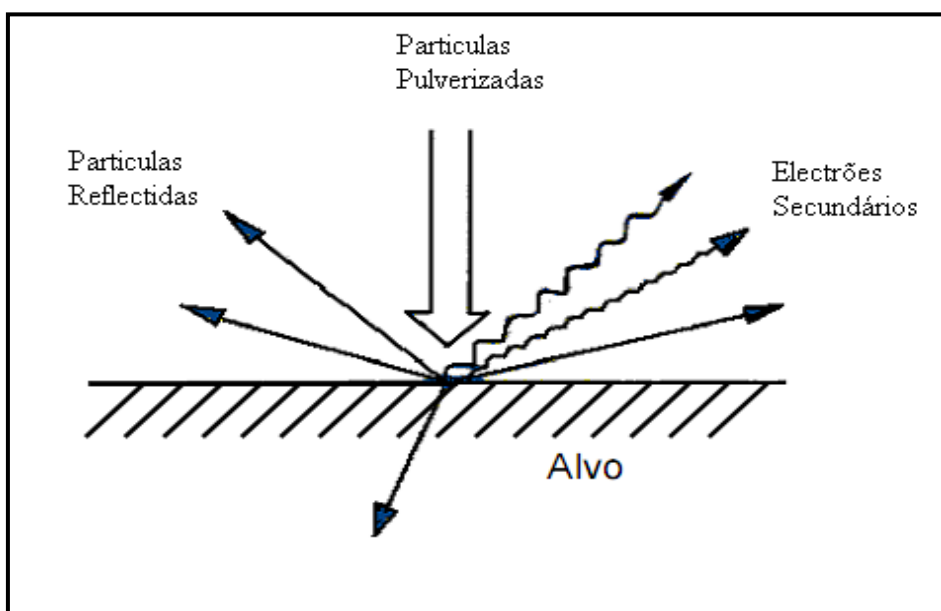


Figura 3.2 Interações iões/superfície na superfície do alvo

Assim é conveniente distinguir três situações qualitativamente diferentes [7]: o regime de colisão única, o regime em cascata linear e o regime em espiga, figura 3.3.

No regime por colisão única os iões bombardeados transferem pequenas quantidades de energia para os átomos do alvo os quais depois de sofrerem um pequeno número de colisões são arrancados da superfície se a energia for suficiente para superar as forças de ligação.

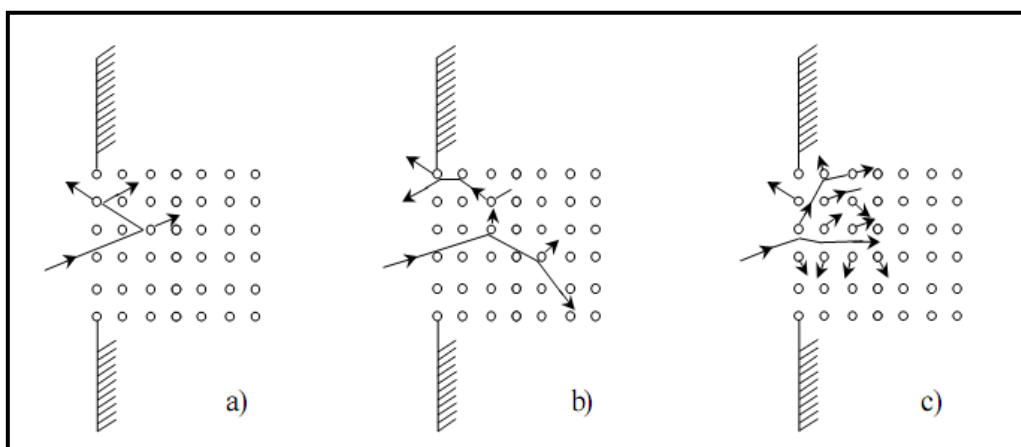


Figura 3.3 - Esquema do processo de pulverização catódica no regime de **(a)** colisão única; **(b)** colisão em cascata e **(c)** colisão em espiga.

No regime em cascata linear e no regime em espiga, os átomos são afastados da sua posição de equilíbrio e têm energia suficiente para gerar colisões secundárias. Alguns deles podem aproximar-se da superfície do alvo e ultrapassar a “barreira”, isto é, saírem do alvo. O regime em cascata linear difere do regime em espiga pela densidade espacial do movimento dos átomos, a qual é pequena para o regime em cascata linear e extensa para o regime em espiga.

Substrato

A maior parte do fluxo chega ao substrato na forma atômica com energias que variam desde 2 a 40 eV. Estes átomos na fase de vapor condensam-se na superfície do substrato formando as chamadas ilhas de átomos figura 3.4.

A continuação da deposição levará à formação de uma distribuição uniforme desses pequenos grupos de átomos ou ilhas por toda a superfície do substrato. Assim, os mecanismos de crescimento e formação de um revestimento podem resumir-se a três etapas:

- Os átomos ao atingirem o substrato transferem energia cinética para a rede cristalina de átomos já depositados, tornando-se átomos ligados, caso as partículas atinjam o substrato com baixa energia. Também podem ficar incorporados na rede, caso as partículas atinjam o substrato com uma energia relativamente elevada;
- De seguida, estes átomos, por colisões ou difusão, deslocam-se sobre a superfície até que sejam desabsorvidos ou, para deposições mais relevantes, sejam absorvidos e incorporados;
- Por último, os átomos incorporados reajustam a sua posição dentro da rede por processos de difusão induzida pela temperatura e/ou energia transportada por espécies que bombardeiam o revestimento em crescimento figura 3.5.

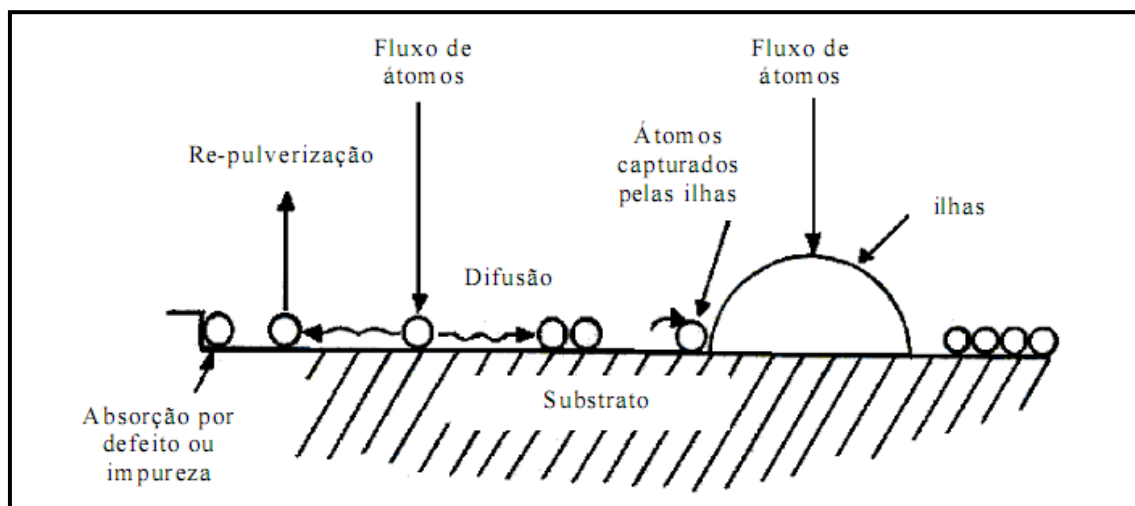


Figura 3.4 – Interações na superfície do substrato

Em alguns casos estas partículas que bombardeiam o revestimento em crescimento são usadas intencionalmente para conceder certas propriedades ao filme.

Este bombardeamento pode ser controlado quando uma polarização é aplicada ao substrato, tratando-se de pulverização catódica com polarização. Geralmente, é aplicada uma polarização negativa para utilizar os íons do gás de trabalho.

Para substratos à temperatura ambiente e para uma energia de incidência baixa, os átomos incidentes só poderão relaxar para posições que não distam mais do que algumas distâncias inter-atômicas do ponto de impacto. Para energias de incidência superiores ou uma temperatura igualmente superior esses átomos já poderão relaxar para posições superficiais mais favoráveis a distâncias ligeiramente maiores do ponto de impacto. Assim para fornecer mais mobilidade aos átomos pode-se previamente aquecer o substrato.

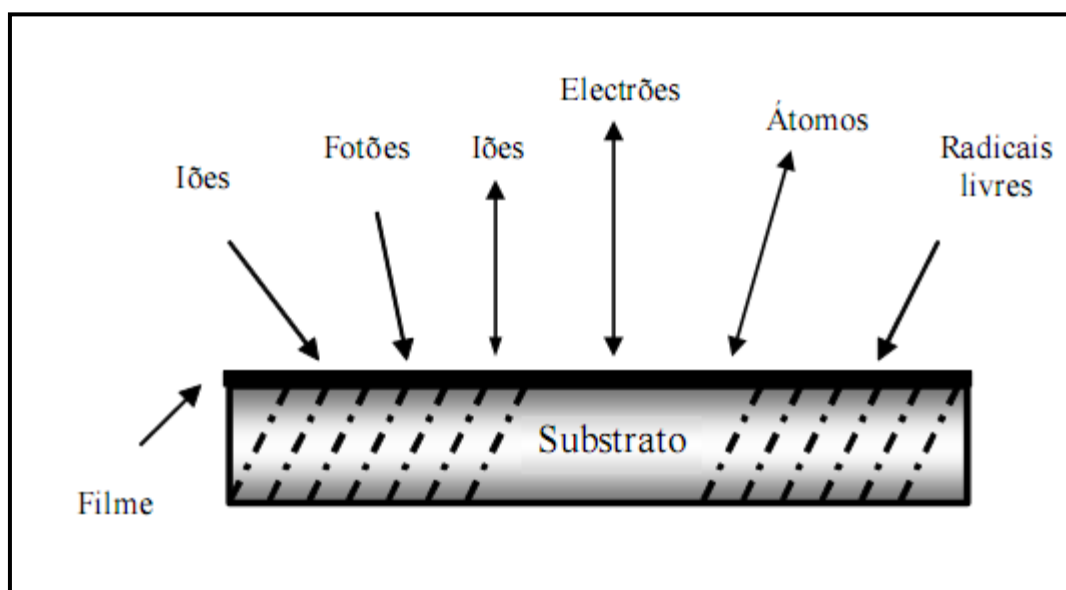


Figura 3.5 – Esquema representativo das partículas que bombardeiam e que são ejectadas da superfície do substrato

3.4A Técnica de Pulverização Catódica

Quando numa atmosfera rarefeita de árgon se aplica uma diferença de potencial de algumas centenas de volt entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos), como está representado no esquema da figura 3.6, estabelece-se entre eles uma descarga eléctrica luminosa (plasma de electrões). Nestas condições é possível, dentro de uma câmara de deposição, acelerar os iões originados pela descarga do plasma e orientá-los no sentido do cátodo, recorrendo-se ao efeito do campo eléctrico induzido. Inversamente, os electrões dirigem-se para o ânodo; eventualmente ao colidirem com os átomos do gás ionizam-nos positivamente.

Os iões ao chocarem com o cátodo ejectam átomos do alvo em todas as direcções, depositando-se subsequentemente em todos os obstáculos que encontrem; ao mesmo tempo libertam ainda mais electrões que fomentam a ionização do gás. As melhores condições de pressão de base de trabalho, de forma a se estabelecer o plasma, referem-se à gama entre os 10^{-1} e 10^2 Pa. Situação análoga ao que sucede nos tubos de lâmpadas fluorescentes. O princípio físico deste processo PVD reside fundamentalmente na troca de momento linear (e consequente energia mecânica) entre os iões ionizados do gás (Ar^+) e os átomos constituintes do material do alvo. Como gás de trabalho empregam-se

usualmente gases inertes. Assim, o mais utilizado é o árgon dado que possui uma grande compatibilidade de massa relativamente aos materiais empregues nos revestimentos: Ti, Zr, Si, Al, W, Mo, Cr, V, etc.; permitindo otimizar o rendimento de pulverização [8].

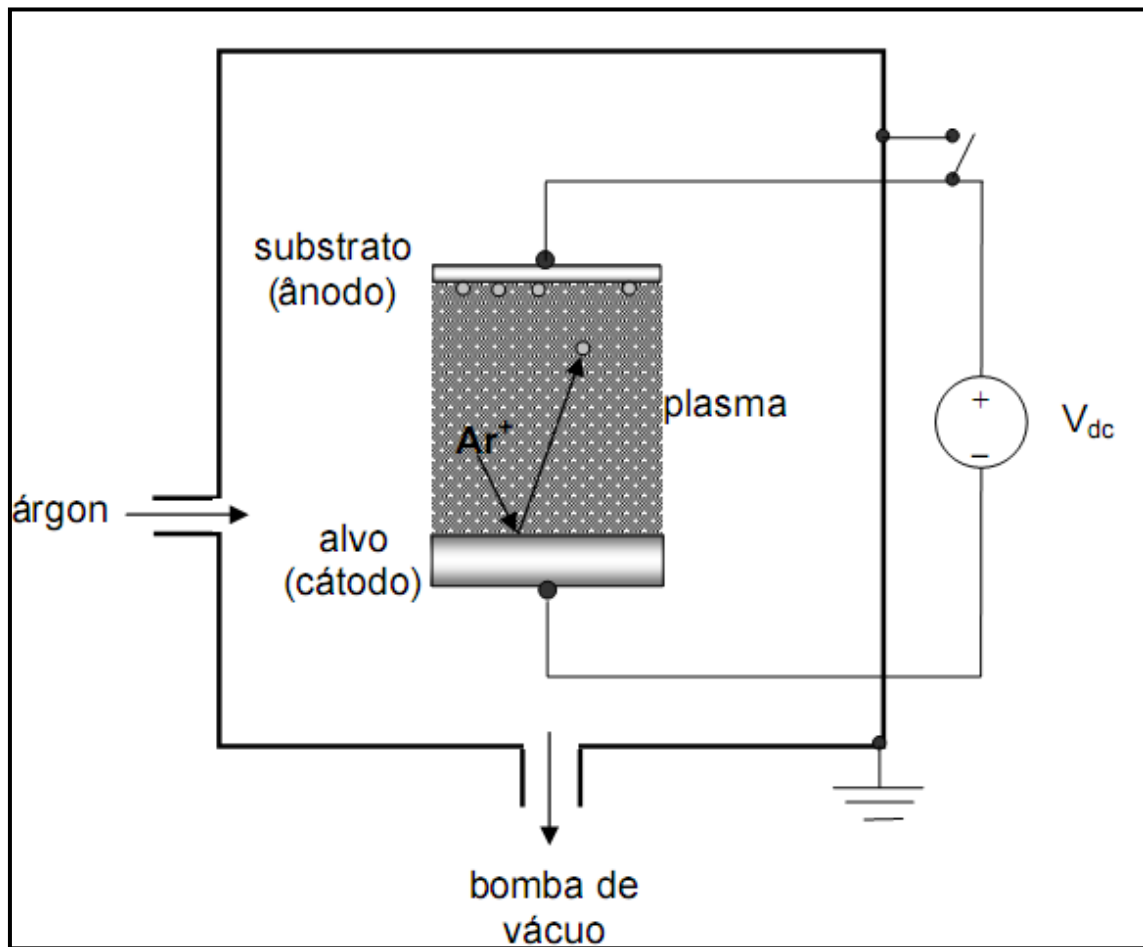


Figura 3.6 Esquema que ilustra o princípio da pulverização catódica.

3.5 Pulverização Catódica em Magnetron

O processo de pulverização catódica por descarga incandescente DC é limitado pelas baixas taxas de deposição, pelas baixas eficiências de ionização do plasma, e pelos efeitos de aquecimento do substrato. Estas limitações foram superadas pelo desenvolvimento da pulverização catódica em magnetron. A ideia de usar um campo magnético para aumentar a ionização foi sugerida e posta em prática em 1940 por Penning mas só na década de 70 é que se desenvolveu a pulverização catódica em magnetron como uma técnica de pulverização [9].

Os magnetrons com um campo magnético paralelo à superfície do alvo obrigam os electrões secundários a permanecerem na sua vizinhança e a percorrerem as linhas de campo numa trajectória helicoidal, aumentando assim substancialmente a probabilidade de ionização e colisão electrão – átomo. O aumento do rendimento de ionização junto aos magnetrons resulta num plasma mais denso na região do alvo. Este, por sua vez, conduz a um aumento do bombardeamento iónico do alvo, obtendo-se taxas de deposição mais elevadas. E assim, a posição do ânodo perde importância podendo ser colocado onde for mais conveniente, por exemplo nas paredes da câmara.

As desvantagens da pulverização catódica em magnetron incluem a pouca utilização do material do alvo, devido ao facto de, pela interacção dos campos magnéticos e eléctrico, a região onde o plasma está concentrado é uma pequena área da superfície do alvo. Esta concentração conduz à formação de pistas” visto que é pulverizado mais material nesse local do que em qualquer outra parte do alvo. Assim, tipicamente no magnetron convencional prevê-se que apenas 25-30% do material total do alvo seja pulverizado [6].

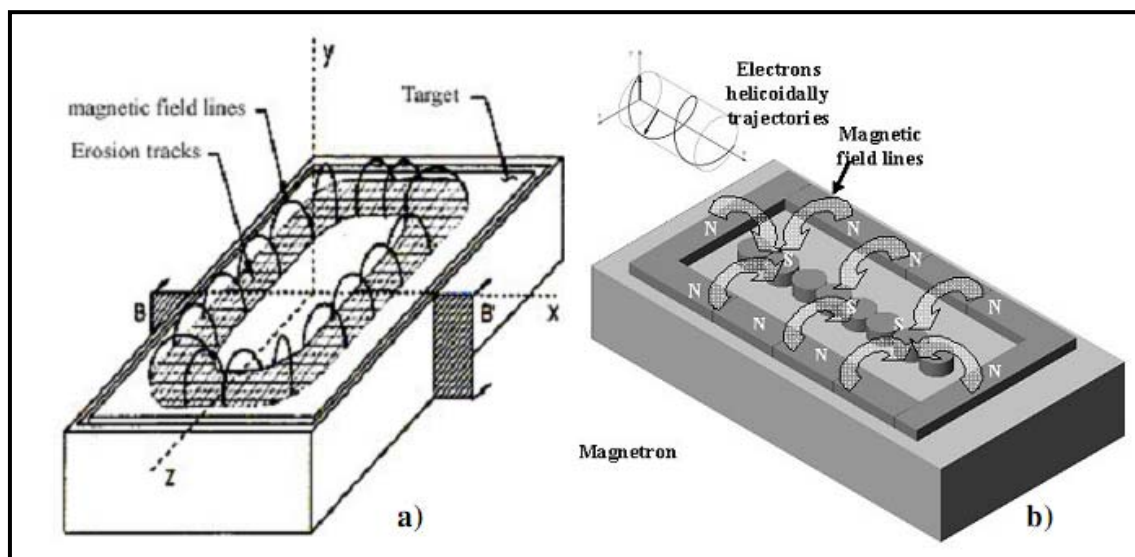


Figura 3.7 Esquema de um magnetrão e suas respectivas linhas de campo magnético
(a) Esquema Geral (b) imagem do magnetrão usado para este trabalho

Foram os investigadores Windows e Savides os primeiros a avaliar a importância dos efeitos verificados quando variavam sistematicamente a configuração magnética do magnetrão convencional de uma forma diferente [10]. Eles vieram a demonstrar que podem ser geradas densidades de corrente iónica no substrato de $5\text{mA}/\text{cm}^2$ e superiores usando um magnetrão assimétrico, isto é, superiores às obtidas para o magnetrão convencional.

Nos magnetrões assimétricos o anel exterior dos ímanes é relativamente fortificado em relação ao pólo central. Neste caso, nem todas as linhas de campo se fecham entre o pólo central e o pólo exterior do magnetrão, mas algumas são direccionadas para o substrato e alguns electrões secundários são capazes de seguir” estas linhas de campo. Consequentemente, o plasma não se encontra fortemente confinado na região do alvo mas permite também um fluxo em direcção ao substrato, podendo-se, deste modo, extrair do plasma elevadas correntes iónicas. A configuração deste magnetrão assimétrico foi denominada “tipo 2” por Windows e Savides [10]. Contudo também consideraram o caso oposto (“tipo 1”) onde o pólo central é relativamente mais forte que o pólo exterior. Neste caso as linhas de campo não se fecham, uma vez que são direccionadas para as paredes da câmara. Esta configuração não é habitualmente utilizada, porque a corrente iónica resultante no substrato é baixa. A comparação do

confinamento do plasma obtido nos diferentes modos dos magnetrons é esquematizada na figura 3.8

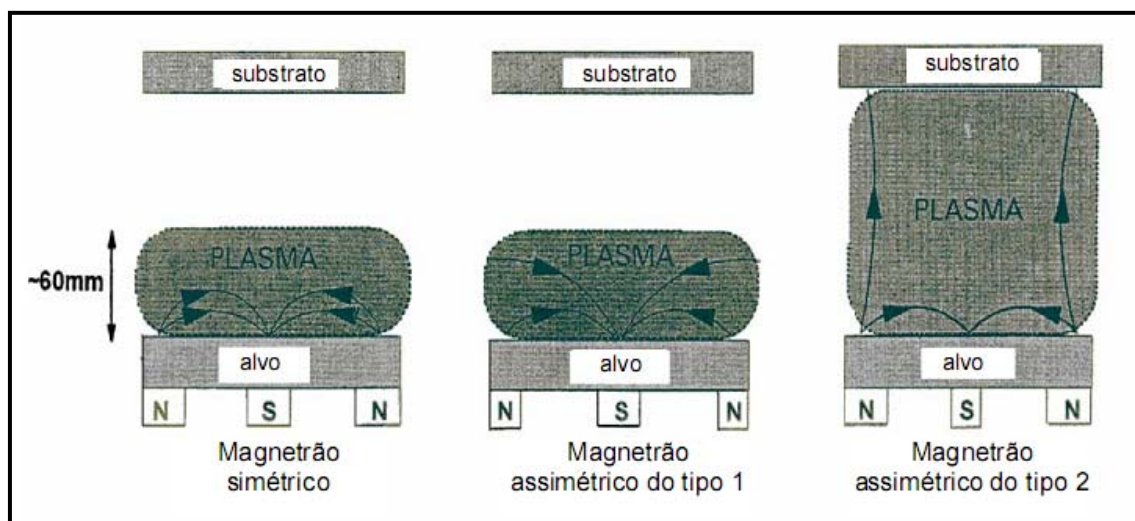


Figura 3.8 Esquema genérico do confinamento do plasma observado no magnetron convencional e nos magnetrons assimétricos.

Apesar das vantagens oferecidas pelos magnetrons assimétricos, continuava a ser difícil revestir uniformemente componentes complexos, por isso foi adoptado um sistema de múltiplas fontes. Num sistema com dois magnetrons, estes podem ter uma configuração em que a matriz magnética tem a mesma polaridade ou polaridades opostas. No primeiro caso a configuração é descrita como um “espelho reflectido” e no segundo caso como “campo fechado”. No caso “espelho reflectido” as linhas de campo são direccionadas para as paredes da câmara, e os electrões que seguem estas linhas de campo são “perdidos”, resultando numa baixa densidade do plasma na região do substrato. Contrariamente, na configuração “campo fechado”, as linhas de campo são unidas entre os magnetrons (figura 3.9). As perdas para as paredes da câmara são pequenas e na região do substrato o plasma permanece com elevada densidade. Assim, no modo de operação em campo fechado resulta uma taxa de iões por átomo que atinge o substrato/filme cerca de 2-3 vezes maior que o obtido sobre as mesmas condições na configuração “espelho reflectido” ou na configuração de um só magnetron assimétrico [11].

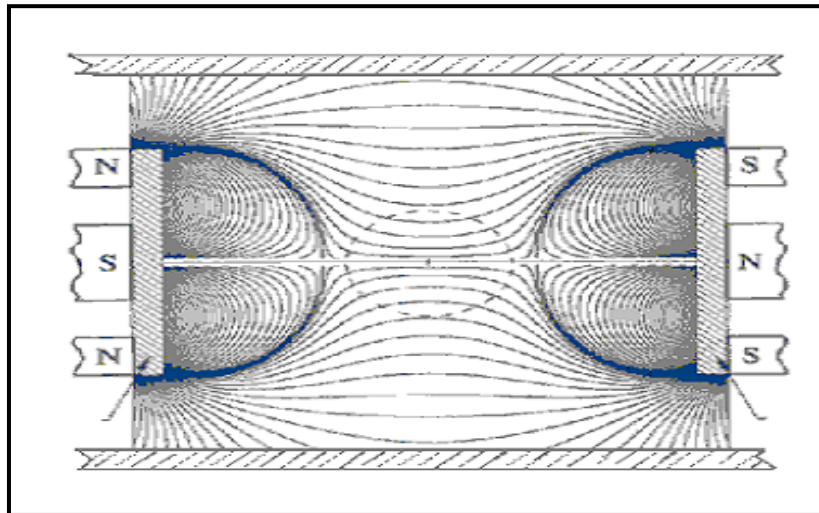


Figura 3.9 Esquema do sistema de configuração campo fechado com magnetrões rectangulares

A figura a seguir apresentada ilustra a imagem do magnetron utilizado para este trabalho, onde a área da erosão é expressamente representada. Actualmente 95% de todas as aplicações de pulverização catódica em magnetron usam este tipo de magnetrões.

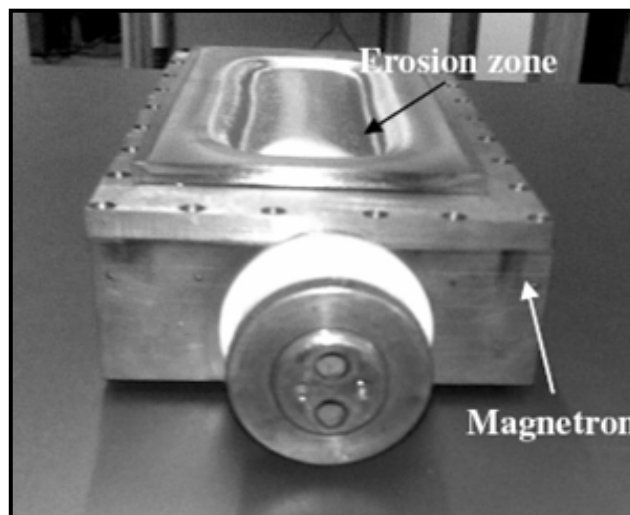


Figura 3.10 - Imagem de um dos magnetrões usados para este trabalho

3.6 Vantagens e Desvantagens da Técnica PVD

Vantagens

Frequentemente são citadas as seguintes vantagens [12] a favor dos revestimentos de PVD:

- A possibilidade de operar a pressões de trabalho muito baixas permite sintetizar materiais de elevada pureza.
- Melhoria na adesão do revestimento ao substrato, devido à possibilidade de se “limpar” pulverizando (etching), e ainda pré-aquecer os substratos através de bombardeamento iónico e neutral da superfície do substrato.
- Processos tais como os efeitos dispersivos dos gases e a possibilidade de se rodar ou deslocar as amostras relativamente à fonte de vapor durante a deposição permitem uniformizar as espessuras dos revestimentos.
- Após o revestimento, elimina-se a necessidade de maquinar ou polir, já que na maior parte dos casos a morfologia superficial do substrato é praticamente reproduzida à superfície do revestimento.
- Controlo de estrutura do revestimento. O bombardeamento iónico fomenta o crescimento epitaxial e encoraja a mobilidade atómica.
- Normalmente não são utilizados quaisquer efluentes ou poluentes, dado que na maior parte dos casos não intervêm produtos ou soluções tóxicas.
- Temperaturas de deposição relativamente baixas. A ionização directa dos átomos do material a depositar providencia benefícios previamente só conseguidos em substratos aquecidos [13].

Desvantagens

As desvantagens da pulverização catódica em magnetrão incluem a pouca utilização do material do alvo, devido ao facto de pela interacção dos campos magnético e eléctrico a região onde o plasma está concentrado ser uma pequena área da superfície do alvo. [14]

3.7 Descrição dos Equipamentos

3.7.1 Equipamento de Deposição

Para a realização deste trabalho, os filmes finos foram preparados usando o método da pulverização reactiva por magnetrão DC, usando o equipamento ilustrado na figura 3.11, que se encontra no laboratório do Departamento de Física da Universidade do Minho. O Sistema é composto basicamente por:

- uma câmara de deposição;
- um sistema de vácuo;
- um sistema de controlo de fluxo de gás;
- um sistema eléctrico;
- uma pré-câmara;
- uma unidade de controlo.

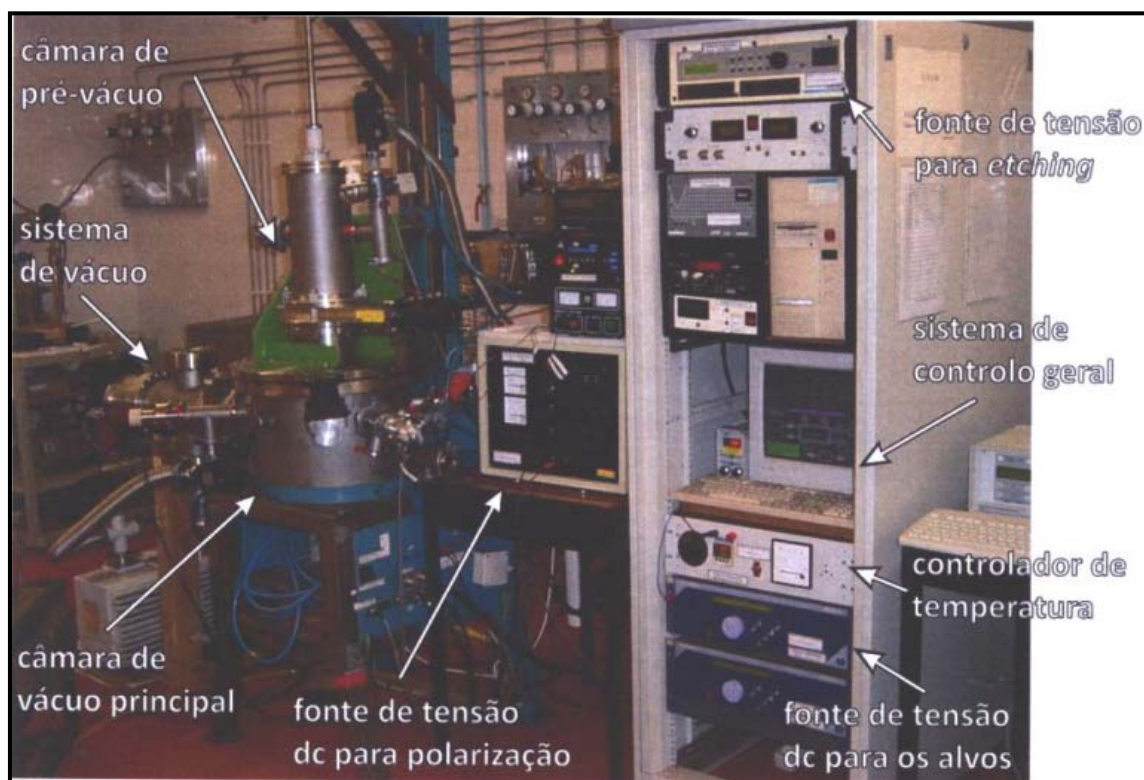


Figura 3.11 Equipamento de Deposição utilizado para produzir os filmes finos de ZrOxNy

3.7.2 Câmara de Deposição

A câmara de deposição tem uma forma cilíndrica, com um diâmetro de aproximadamente 0.4m e com um volume de aproximadamente 0.14 m³. O sistema pode acoplar um conjunto de 4 magnetrões numa configuração fechada ou reflectida.

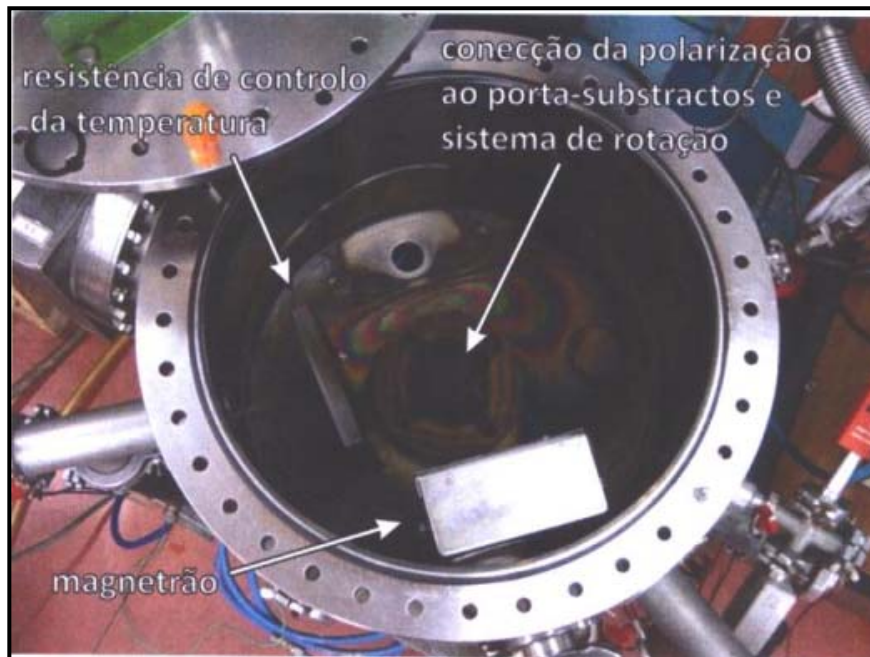


Figura 3.12 - Detalhe interno da câmara de vácuo

3.7.3 Sistema de Vácuo

O sistema de vácuo é constituído por três bombas rotativas e duas bombas turbo moleculares. À câmara de transferência do substrato está associada uma outra bomba rotativa primária. A câmara de pulverização é usualmente colocada a uma pressão inferior a 10^{-6} mbar, antes de se fazer entrar o gás de trabalho, e dar início ao processo de pulverização (ver figura 3.13)

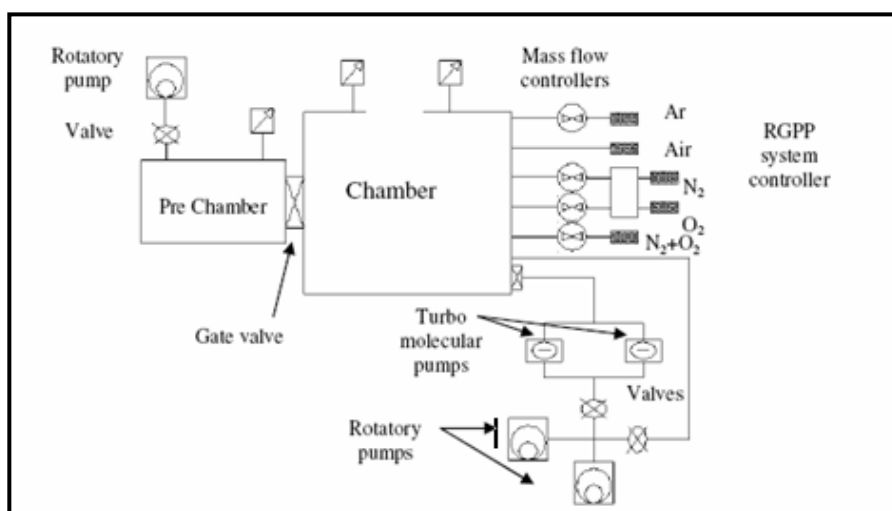


Figura 3.13 Esquema do sistema de Vácuo

A câmara de vácuo primária é obtida através do paralelo de duas bombas rotativas que são: a Trivac D8B e a Balzers DUO 012, com uma velocidade nominal de 2.36L/s e 3.33L/s, respectivamente. A pressão de base é obtida pelo paralelo dos dois motores turbo moleculares: o Balzers TPU200 e um Alcatel PTM 5400 com uma velocidade nominal de 190 L/s e 400 L/s, respectivamente. Geralmente a velocidade média das bombas é de aproximadamente 356L/s. A pressão dentro da câmara é controlada por dois medidores de pressão: a Pirani para a câmara de vácuo primária (modelo PRL 10) e a Penning (model CP25-K) para a câmara de vácuo secundária, sendo ambos modelos da Edwards.

A figura a seguir representa o esquema unifilar de um sistema de vácuo similar ao descrito anteriormente com os seus respectivos componentes. A única diferença é que este modelo só possui uma única bomba turbomolecular, enquanto que a usada e descrita anteriormente possui duas.

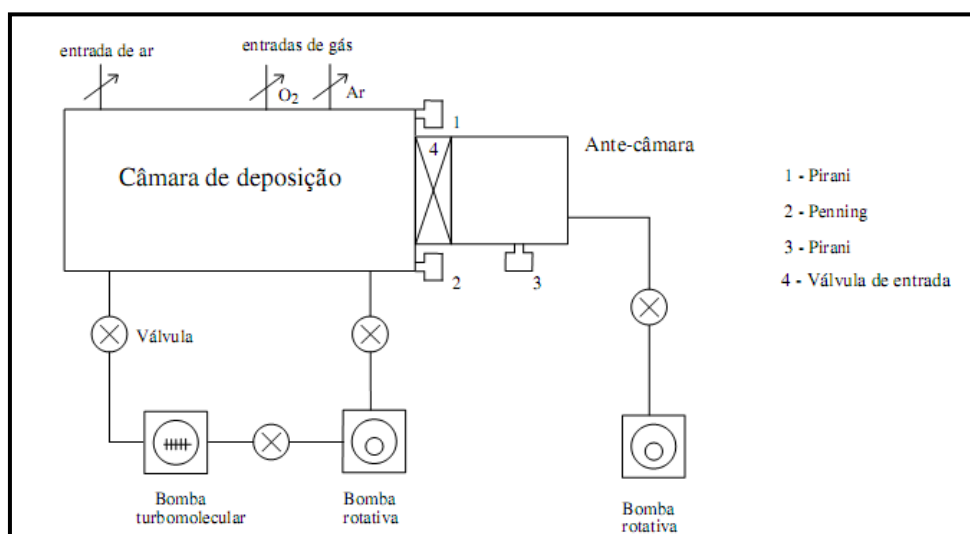


Figura 3.14 -Esquema do sistema de vácuo e câmaras – Alcatel SCM 650

3.7.4 A Pré-Câmara e o Sistema eléctrico

A bomba rotativa, Edwards E2M18 é conectada à pré-câmara de vácuo com uma velocidade nominal de 5.7L/s. Esta bomba permite obter um vácuo primário na ordem de 2 Pa. O sistema eléctrico é composto por dois Geradores DC Huttinger, um PFG 2500 DC e um PFG 7500 DC, com uma potência máxima de 2.5 a 7.5 kW respectivamente. A Fonte de tensão da ENI (model RPG 50) é usada para fazer a limpeza que consiste num prévio bombardeamento do substrato com iões de argon. Um rectificador actual do Delta (Portugal) é usado para fazer a polarização dos substratos (corrente máxima de 2A). A Fonte bem como as diferentes válvulas de abertura/fecho de entrada do gás são todas controladas pelo computador.

3.8 Preparação das Amostras

Para este trabalho experimental foi preparado um conjunto de 8 amostras, usando dois tipos de substratos diferentes. Os substratos utilizados foram:

- o vidro(usado para a caracterização óptica e eléctrica);
- o silício(usado para análise morfológica da sua estrutura e composição)

O Processo da Pulverização é composto por duas fases diferentes que são: a limpeza (etching) e a deposição. Antes da fase da deposição, os substratos são limpos através do bombardeamento de árgon cujo fluxo é sempre igual a 60%. Esta fase de etching ou de limpeza é destinada à remoção das impurezas por estas adquiridas durante a sua preparação. Os iões de árgon positivos, no plasma, são acelerados em direcção ao alvo carregado negativamente e desta forma os átomos são ejectados devido ao choque.

Durante o crescimento dos revestimentos é aplicada aos substratos uma polarização contínua e igual a 0V (GND), com a temperatura de aproximadamente 200°C. A corrente de base aplicada é de 2A.

A atmosfera utilizada na câmara de deposição é criada por árgon (gás de trabalho) + N² (gás reactivo). A pressão base situa-se abaixo dos 2x10⁻⁴ Pa, passando para uma pressão aproximadamente constante de 0.5 Pa durante a deposição. O modo de suporte do porta-substratos é rotativo e com uma distância do alvo de cerca de 70mm.

As duas tabelas representadas a seguir nas figuras (3.15 e 3.16) foram os parâmetros usados nos processos de Etching e Deposição respectivamente.

Tabelas

Parâmetro	Valor
Fluxo de Ar	60%
Corrente	0.5A
Δt	1536
Duração	1200s
Frequência	200 kHz

Figura 3.15 Parâmetros utilizados durante a fase de Etching

Parâmetro	ZON1	ZON2	ZON3	ZON4	ZON5	ZON6	ZON7	ZON8
Fluxo N ₂ O ₂	80%	70%	60%	60%	50%	40%	30%	20%
Tensão (V)	431	439	455	455	451	427	396	376
V Bias	GND	GND	-50V	GND	GND	GND	GND	GND
Fluxo Ar	60%							
Corrente	2A							
Pressão (mbar)	5.03x10 ⁻³							
Duração	3600s							

Figura 3.16 Parâmetros experimentais utilizados na Deposição dos Filmes

3.9 Conclusão

Portanto para uma primeira fase do projecto foram preparadas essas 8 amostras, e seguidamente estas serão submetidas a vários testes por forma a ter conhecimento das suas propriedades materiais. Posteriormente, e uma vez que essas propriedades forem conhecidas ir-se-á passar a fase em que será escolhida as amostras que mais se aproximaram dos parâmetros requeridos pelo trabalho em causa.

No capítulo seguinte serão demonstrados e explicados todos os procedimentos utilizados para o conhecimento dessas propriedades materiais, quer a nível morfológico e estrutural quer a nível óptico e eléctrico.

Referências Bibliográficas

- [1] PJ Tatsch – *V Oficina de Microelectrónica, FEEC/ UNICAMP*, Brasil
- [2] Maissel e Glang, ed., *Handbook of thin film technology*, 1970.
- [3] Ioschiaki Doi, IE726 – *Processos de Filmes Finos FEEC/UNICAMP*
- [4] [http:// en.wikipedia.org / wiki / physical-vapor-deposition](http://en.wikipedia.org/wiki/physical-vapor-deposition)
- [5] [http:// repositorio.sdum.uminho.pt / bitstream /1822 /3543 /6 /5](http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/6/5)
- [6] *Handbook of Thin Film Technology*, L. I. Maissel and R. Gland (eds.), McGraw – Hill, New York, USA, 1970.
- [7] R. Behrisch (ed.), “Sputtering by Particle Bombardment I”, *Topics in Applied Physics*, vol. 47, Springer-Verlag, New York, 1981.
- [8] Ribeiro, Mónica Elsa Fernandes, *Preparação de revestimentos sobre superfícies tridimensionais*, cap1, Universidade do Minho, 2003.
- [9] P. Spantenka, J. Vlcek, J. Musil, I. Leipner, *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 (1997) 46.
- [10] B. Windon, N. Savides, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (2) (1986) 1996.
- [11] P. J. Kelly, R. D. Arnell, *Vacuum* 56, (2000) 159.
- [12] A. Mathews, *Protective Coatings and Thin Films*, NATO-ASI, 1996
- [13] P. J. Kelly, R. D. Arnell, *Vacuum* 56, (2000) 159.

Capítulo 4

4.1 Micro-Estrutura dos Filmes Finos

O processo de crescimento e as propriedades físicas dos filmes dependem dos parâmetros da deposição, portanto o desenvolvimento da microestrutura final do filme está totalmente relacionada com as condições da deposição sendo que estas devem ser analisadas de forma minuciosa.

Actualmente, existem diversos modelos teóricos, que tentam relacionar a microestrutura final e as propriedades físicas dos revestimentos com os parâmetros de deposição [1]. De entre estes, destacam-se o proposto por J. A. Thornton [2]. Neste modelo o coeficiente entre a temperatura do substrato durante a deposição e a temperatura de fusão do material (T_d/T_f) é usado para descrever a mobilidade térmica induzida dos átomos revestidos. A segunda variável procura descrever a influência do bombardeamento simultâneo no crescimento do filme por partículas energéticas. O parâmetro escolhido para este segundo eixo inclui a pressão de trabalho.

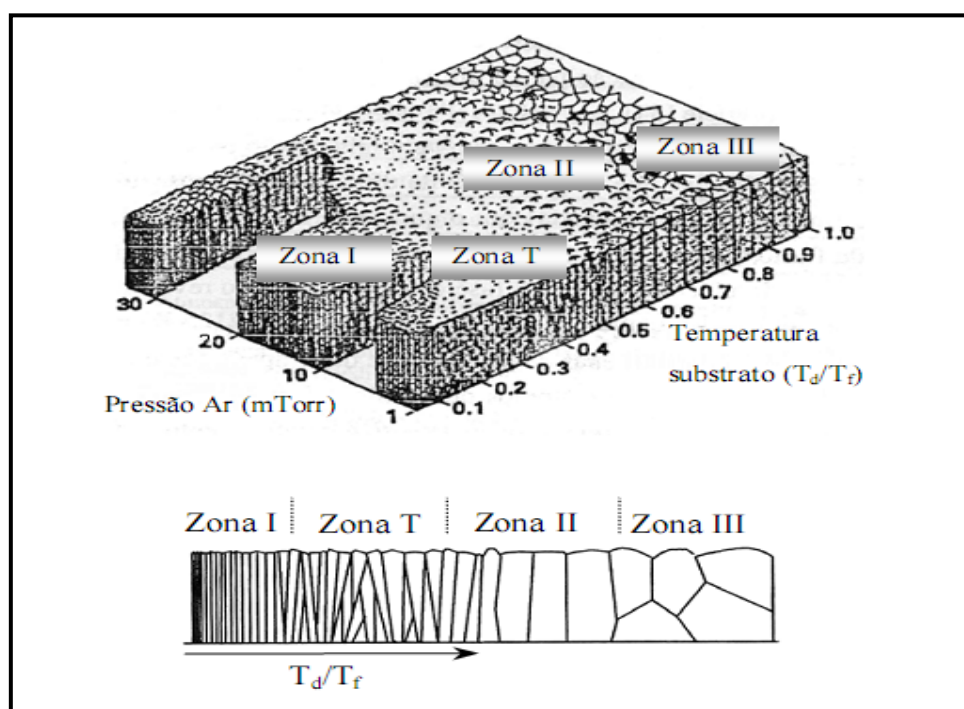


Figura 4.1 Representação esquemática da influência da temperatura do substrato e pressão do gás de trabalho na microestrutura dos revestimentos (modelo de Thornton [1])

J. A. Thornton distingue basicamente 4 zonas correspondendo a diferentes tipos de microestrutura como está ilustrado na figura 4.1:

- **zona 1** de estrutura colunar aberta;
- **zona T** de transição (estrutura colunar densa);
- **zonas 2 e 3** com estrutura de grãos densos e separados por fronteiras intercristalinas distintas (em geral colunar).

A **zona 1** corresponde a uma estrutura colunar porosa promovida por substratos com superfícies rugosas, orientações oblíquas do substrato relativamente ao fluxo de átomos pulverizados e por pressões elevadas do gás de trabalho.

A **zona T** consiste numa matriz densa de colunas sem vazios pronunciados, provida para pressões de pulverização baixas pois o bombardeamento energético do filme é mais acentuado, provocando aumento da mobilidade dos átomos, originando uma maior densificação do filme. Os revestimentos que possuem este tipo de microestrutura apresentam propriedades próximas do material volumétrico correspondente, apresentando-se normalmente em estado de compressão.

As **zonas 2 e 3** caracterizam-se pela predominância de difusão dos átomos depositados, ocorrendo para valores de T_d/T_f aproximadamente superiores a 0.3, apresentando colunas com grãos cristalinos largos ou processos de recristalização.

Para estas temperaturas, a pressão do gás tem pouca influência pois a mobilidade é suficiente para anular os efeitos do bombardeamento energético do filme.

4.2 Técnicas de Análise e Caracterização Estrutural das Multicamadas dos Filmes Finos

4.2.1 Espectometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS)

A Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford ou RBS (do termo inglês, Rutherford Backscattering Spectroscopy) é uma técnica de análise usada na física de materiais. Algumas vezes referida como espectometria HEIS (high-energy ion scattering) ou espectometria por emparelhamento de iões de alta-energia, a RBS é usada para

determinar a estrutura, composição e concentração de materiais pela medição da dispersão de um feixe de iões de alta energia incidente sobre uma amostra [3].

Esta técnica é actualmente muito utilizada no estudo da composição das camadas mais superficiais de diversos materiais sólidos. Quando se faz incidir um feixe monoenergético de iões positivos num sólido, parte destes sofrem grandes alterações na sua trajectória e energia, devido às sucessivas colisões com os átomos da amostra em análise. Assim, ao longo da sua trajectória os iões vão perdendo energia, em consequência das colisões inelásticas com electrões que originam processos de excitação electrónica e a ionização dos átomos da amostra, e ainda através de colisões elásticas de pequenos ângulos com os núcleos dos átomos. Apesar de haver bombardeamento de uma superfície, não se verifica ejeção significativa de átomos da amostra durante o processo; razão pela qual se pode considerar o RBS como uma técnica não destrutiva. O estudo relativo à composição da amostra é basicamente obtido a partir da análise das partículas dispersas segundo ângulos superiores a 90° , em relação à direcção de incidência; tendo como ponto de partida as diferenças de energia devidas às sucessivas colisões. De entre as várias técnicas de análise que actualmente se conhecem, a técnica de RBS será provavelmente a de mais fácil compreensão e aplicação, pelo facto de se basear na dispersão elástica num campo de forças central.

Factor Cinemático

Consideremos um ião de massa M e energia E_0 que incide numa superfície de uma amostra. Ao colidir elasticamente com um átomo superficial com massa m_r do alvo resulta um processo de retrodispersão do primeiro associado a uma diminuição da sua energia para um valor E_1 , como se pode observar no diagrama da figura 4.2.

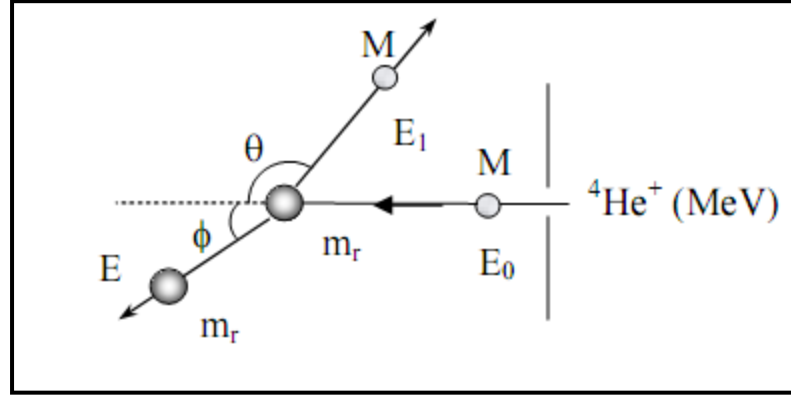


Figura 4.2 Esquema do processo de retrodispersão de um projectil de massa M com energia E_0 devido à colisão elástica com uma partícula do alvo de massa M_1 , inicialmente em repouso [4].

Esta colisão, insensível à configuração electrónica e tipo de ligação química dos átomos da amostra, depende das massas e energias envolvidas. Como consequência dos princípios da conservação de energia e momento linear, obtemos:

$$\frac{1}{2} M v_0^2 = \frac{1}{2} M v_1^2 + \frac{1}{2} m_r v_2^2 \quad (4.1)$$

$$(4.2)$$

$$M v_0 = M v_1 \cos \theta + m_r v_2 \cos \phi \quad \text{em } xx \quad (4.3)$$

$$0 = M v_1 \sin \theta - m_r v_2 \sin \phi \quad \text{em } yy \quad (4.4)$$

eliminando ϕ e v_2 determina-se a razão entre as velocidades da partícula retrodispersa:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{\pm \sqrt{m_r^2 - M^2 \sin^2 \theta} + M \cos \theta}{M + m_r} \quad (4.5)$$

A razão entre as energias das partículas incidentes para $m_r > M$, será :

$$\frac{E_1}{E_0} = \left(\frac{M \cos \theta + \sqrt{m_r^2 - M^2 \sin^2 \theta}}{M + m_r} \right)^2 \quad (4.6)$$

Onde θ representa o ângulo de dispersão no referencial do laboratório.

Para uma combinação particular de M , m_r e θ , a expressão anterior permite relacionar a energia da partícula incidente com energia correspondente com que abandona o material:

$$E_1 = K_i \cdot E_0 \quad (4.7)$$

Onde K_i representa o factor cinemático para um elemento i . A energia após a retrodispersão é determinada unicamente a partir das massas das partículas incidentes, massa do alvo e do ângulo de dispersão θ . Estas expressões permitem determinar a massa do núcleo dispersor, uma vez conhecida a energia das partículas retrodispersas numa dada direcção, e consequentemente identificá-lo.

Secção Eficaz de Dispersão

As partículas incidentes num alvo são retrodispersas segundo um ângulo θ figura 4.3. Algumas destas vão atingir o detector originando um impulso cuja amplitude será proporcional à energia das partículas detectadas; permitindo a medida da sua energia.

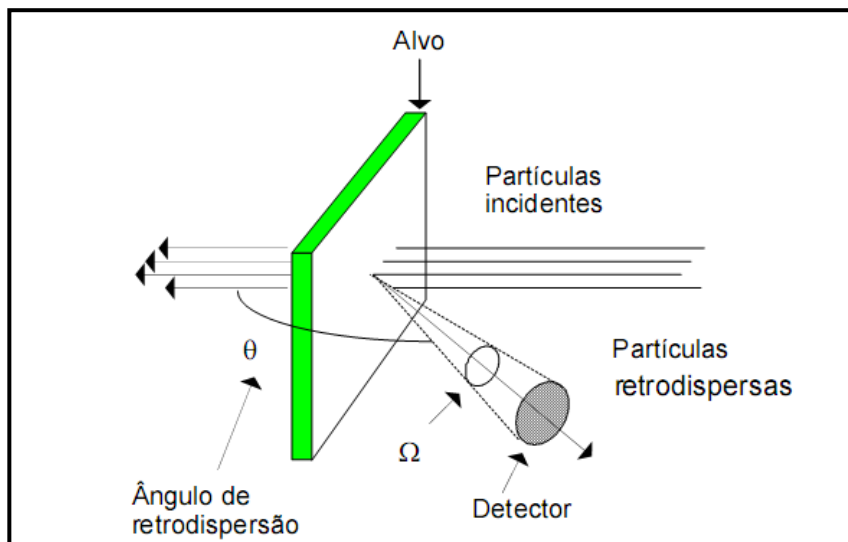


Figura 4.3 Esquema de uma experiência de dispersão, demonstrando o conceito de secção transversal de dispersão [4].

A electrónica associada ao sistema de detecção trata o impulso, sendo o analisador multicanal o responsável pela contagem das partículas que atingem o detector. A probabilidade das partículas incidentes serem dispersas segundo uma dada direcção é dada pela secção diferencial de Rutherford ($d\sigma/d\Omega$):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z.Z_1.e^2}{2E_0.\sin^2\theta} \right) \times \frac{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{M}{M_1} \sin\theta \right)^2} + \cos\theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M}{M_1} \sin\theta \right)^2}} \quad (4.8)$$

Os termos Z e Z_1 representam respectivamente, os números atómicos da partícula incidente e da partícula do alvo; e representa a carga do electrão e E_0 a energia da partícula incidente. A partir de um determinado número Q_D de partículas detectadas para um dado número Q de partículas incidentes no alvo e tendo em conta a probabilidade de ocorrência de uma colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, pode determinar-se o número de átomos do alvo por unidade de área (N_s). Para um alvo fino de espessura t , com N átomos/cm³, $N_s = N.t$.

Para uma determinada geometria de detecção ($\theta = \text{constante}$), com o mesmo tipo de partículas incidentes, e para o caso dos elementos do alvo possuírem uma massa muito superior à das partículas incidentes ($M_1 \gg M$), temos que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left(\frac{Z_1}{E_0} \right)^2 \quad (4.9)$$

Desta expressão pode concluir-se que, para os espectros de RBS obtidos, o rendimento será aproximadamente proporcional ao quadrado do número atómico dos elementos do alvo, permitindo assim quantificar a composição da amostra a partir do rendimento experimental.

Altura de um Espectro RBS

A altura H de um espectro RBS de uma amostra espessa e homogénea, ou seja, o número de contagens registadas pelo analisador multicanal num canal correspondente à superfície da amostra, é dada por:

$$H = Q.N \frac{\delta x}{\cos \theta_1} . \sigma(\theta) . \Omega \quad (4.10)$$

onde Q representa o número de partículas incidentes que atingem o alvo, N a densidade volumica de átomos do alvo e δx a espessura da região superficial no alvo à qual ocorre a retrodispersão; correspondente a um intervalo em energia (δE) no espectro RBS. δE está associado à largura energética de cada canal. O termo $\sigma(\theta)$ representa o valor médio da secção eficaz de dispersão, calculada para o ângulo sólido finito do detector Ω enquanto que θ_1 denomina o ângulo entre a direcção de incidência e a normal à superfície do alvo (num caso de incidência normal $\theta_1=0^\circ$). A espessura δx é dada por:

$$\delta x = \frac{1}{N} \cdot \frac{\delta E}{[\varepsilon]} \quad (4.11)$$

onde $[\varepsilon]$ representa a secção eficaz de paragem figura 4.4.

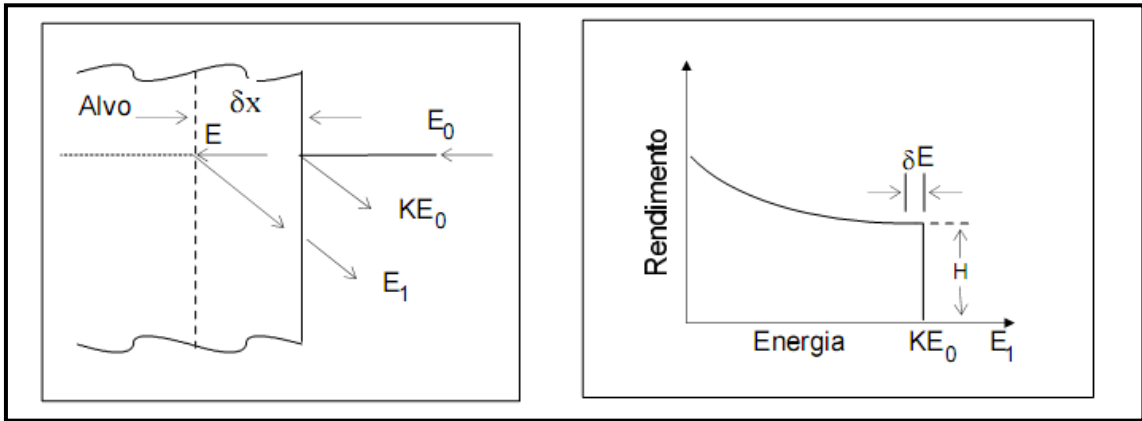


Figura 4.4 Esquema simplificado da energia com que as partículas incidentes numa amostra atingem o detector, quando são retrodispersas numa região superficial de espessura δx [4].

Assim e para uma amostra sólida, espessa, constituída por um ou mais elementos, a altura do sinal obtido para o elemento i é vulgarmente apresentada na forma:

$$H_i = Q \cdot \Omega \cdot \sigma_i \cdot \frac{\delta E}{[\varepsilon]_i^c} \cdot \frac{N_i^c}{N^c} \quad (4.12)$$

O quociente N_i^c/N^c corresponde ao número de átomos do elemento i presente em cada molécula da amostra e $[\varepsilon]_i^c$ representa a secção eficaz de paragem na amostra para o

caso do projectil ter sido retrodisperso por um átomo do elemento i . Assim, para dois elementos teremos:

$$\frac{H_i}{H_j} = \frac{\sigma_i}{\sigma_j} \cdot \frac{[\varepsilon]_j^c}{[\varepsilon]_i^c} \cdot \frac{N_i^c}{N_j^c} \quad (4.13)$$

Tendo em conta que a razão $[\varepsilon]_j^c / [\varepsilon]_i^c \approx 1[60]e\sigma \approx \left(\frac{Z \cdot Z_1 \cdot e^2}{4E_0} \right)^2 \cdot \left(\sin \frac{\theta}{2} \right)^{-4}$ vem [4] :

$$\frac{N_i^c}{N_j^c} \approx \frac{H_i}{H_j} \cdot \frac{Z_2^2}{Z_1^2} \quad (4.14)$$

Nos casos mais simples podemos obter a composição da amostra a partir desta razão.

Perdas de Energia

Quando iões leves tais como ${}^4\text{He}^+$ penetram no interior de um alvo, as partículas energéticas perdem energia gradualmente. Esta perda de energia processa-se mediante colisões inelásticas com electrões, dando lugar a processos de excitação e ionização e colisões elásticas de pequenos ângulos com os núcleos do alvo. A quantidade de energia perdida por unidade de comprimento dE/dx , é quantificada vulgarmente pelo poder de paragem, que dependerá essencialmente do tipo e velocidade do projectil, bem como da densidade e da composição da amostra em análise. Em virtude dos processos dominantes de perda de energia por parte das partículas incidentes serem devidos às referidas interacções com os electrões ou a dispersões de pequenos ângulos com os núcleos, poderemos decompor o poder de paragem em duas contribuições: o poder de paragem electrónico e o poder de paragem nuclear. Para o caso de iões leves com energias de poucos MeV, a travagem será praticamente devida às interacções com os electrões. O poder de paragem pode ser calculado para cada material, recorrendo a uma expressão semi-empírica ajustada aos dados experimentais existentes, com uma precisão de cerca de 5% no caso de partículas e 7% no caso dos protões.

Em virtude da perda de energia depender do número de interacções (que por sua vez depende do número total de átomos e não da densidade de empacotamento dos átomos), ao considerarmos que um projectil atravessa dois alvos com o mesmo número de átomos por unidade de área, mas com densidades volúmicas diferentes, a energia perdida por esse projectil será a mesma. Como nestes casos o produto $N \cdot \Delta t$ é igual para os dois alvos, é usual exprimir-se a quantidade de material por unidade de área ou o

número de átomos por unidade de área, que os projecteis atravessam durante a perda de energia ΔE para o material do alvo, ou seja na forma $\rho \cdot \Delta t$ ou $N \cdot \Delta t$.

A perda de energia pode ser expressa de várias formas, mas vulgarmente aparece sob a forma diferencial [4]:

$$\frac{dE}{dx} (eV / A) \text{ ou } 1/N \frac{dE}{dx} (eV \cdot cm^2) \quad (4.15)$$

$$E = E_0 - \int_0^{x/\cos\theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} dx \quad (4.16)$$

Onde θ_1 , será o ângulo da trajectória da partícula incidente com a normal à superfície. Se a partícula possuir uma energia E a uma profundidade x , a sua energia imediatamente após a colisão será KE . No seu trajecto em direcção á superfície perderá também energia, atingindo a superfície com energia:

$$E_1 = KE - \int_0^{x/\cos\theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0} dx \quad (4.17)$$

onde θ_2 representa o ângulo entre a trajectória de saída e a normal à superfície do alvo. Para pequenos valores de perda de energia o poder de paragem permanece praticamente constante, pelo que as equações anteriores se podem reescrever da forma:

$$E_0 - E = \Delta E_{IN} = \frac{x}{\cos\theta_1} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad (4.18)$$

$$KE - E_1 = \Delta E_{OUT} = \frac{x}{\cos\theta_2} \cdot \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \quad (4.19)$$

onde $\frac{dE}{dx} \Big|_{E_0}$ e $\frac{dE}{dx} \Big|_{KE_0}$ representam os poderes de paragem para os percursos de entrada e de saída e ΔE_{IN} e ΔE_{OUT} as perdas de energia para os percursos de entrada e saída, respectivamente.

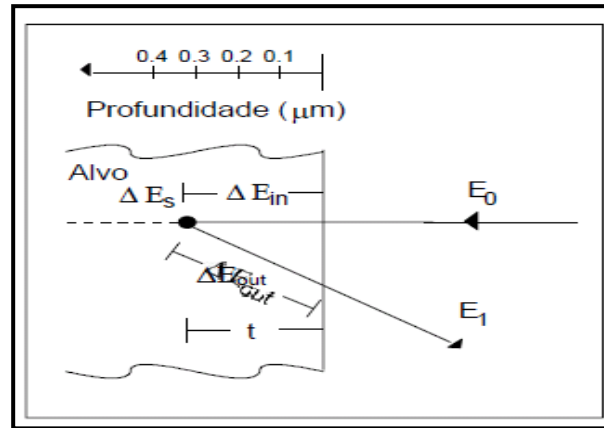


Figura 4.5 Esquema das perdas de energia verificadas na dispersão de uma partícula a uma profundidade x . A sequência será: perda de energia no percurso de entrada, ΔE_{IN} ; perda de energia na dispersão elástica, ΔE_S e perda de energia no percurso de saída, ΔE_{OUT} [4].

A energia das partículas, E_1 , ao abandonar o alvo será deste modo $KE - \Delta E_{OUT}$. Deste modo:

$$E_1 = KE - \Delta E_{OUT} = K(E_0 - \Delta E_{IN}) - \Delta E_{OUT} \quad (4.20)$$

A diferença de energia, ΔE entre partículas dispersas à superfície do alvo e a uma profundidade x será pois:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = K \cdot \Delta E_{IN} + \Delta E_{OUT} \quad (4.21)$$

4.2.2 Difrakção dos Raios-X

A difracção de raios-X (XRD) é uma técnica que permite identificar as fases cristalinas presentes num material. Possibilita também, a medição de propriedades tais como tensões mecânicas, tamanho do grão, percentagens de fases presentes, e orientação preferencial. Estas são parte das características estruturais, que induzem à compreensão das propriedades físicas dos materiais [5].

Os raios-x são ondas electromagnéticas cujo comprimento de onda estão compreendidos entre 0.1- 10 Å, o que os torna ideais para sondar a estrutura do materiais ao nível interatômico. Deste modo a técnica da difracção dos raios-x revela-se bastante poderosa

no que diz respeito à análise estrutural dos filmes crescidos em multicamadas [5]. Antes de falar da técnica da difracção dos raios-x, convém fazer uma breve introdução ao estudo da teoria das ondas.

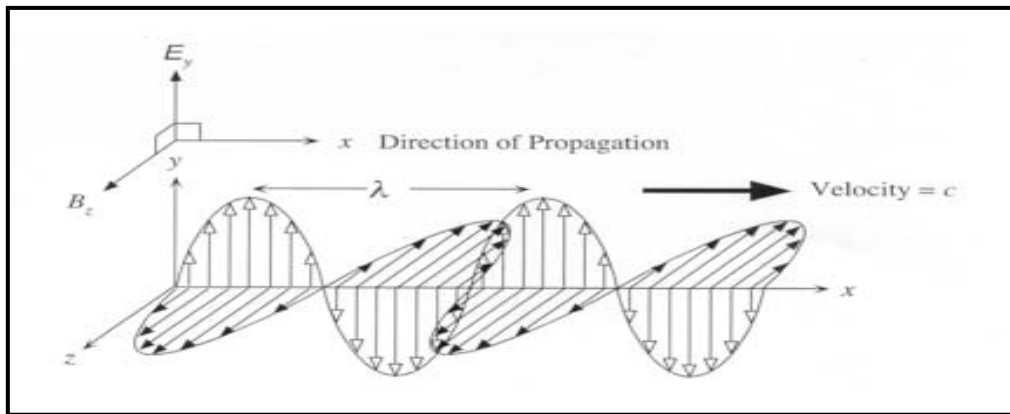


Figura 4.6 Esquema de propagação das ondas electromagnéticas [4].

A equação matemática que define uma onda electromagnética é a seguinte:

$$E_y(x,t) = E_{y0} \sin(kx - \omega t);$$

E_{y0} : amplitude;

$k = 2\pi/\lambda$: vector de onda;

$\omega = 2\pi f$: frequência angular;

$(kx - \omega t) = \phi$: fase.

(equação similar para $B_z(x,t)$)

Onda viajante na direcção x com velocidade de fase: $c = \omega/k = f/\lambda$.

Espectro de Ondas EM

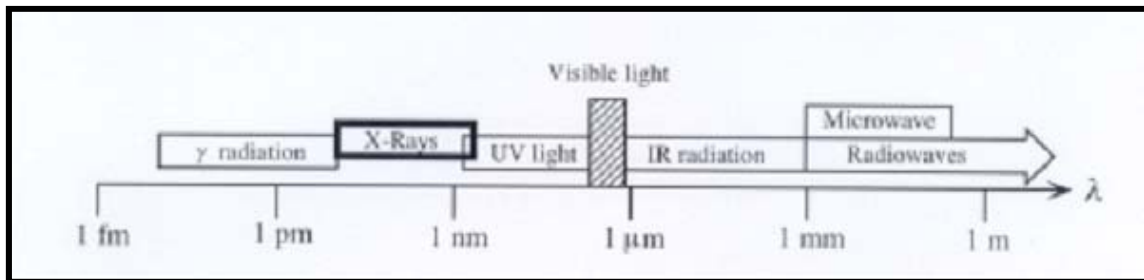


Figura 4.7 Espectro das ondas Electromagnéticas [4].

Luz visível: $\lambda \sim 390 \text{ nm} - 780 \text{ nm}$

Raios-X : $\lambda \sim 0.01 \text{ nm} - \text{uns poucos nm}$ (na ordem da distância interplanar nos sólidos: quando um raio-x penetra num cristal as ondas interactivam com os planos de átomos e a onda é difratada).

Todas as ondas têm fenómenos de **interferência**. Quando duas ondas de igual frequência e de amplitude se sobrepõem, a onda resultante depende da diferença de fase destas duas mesmas ondas.

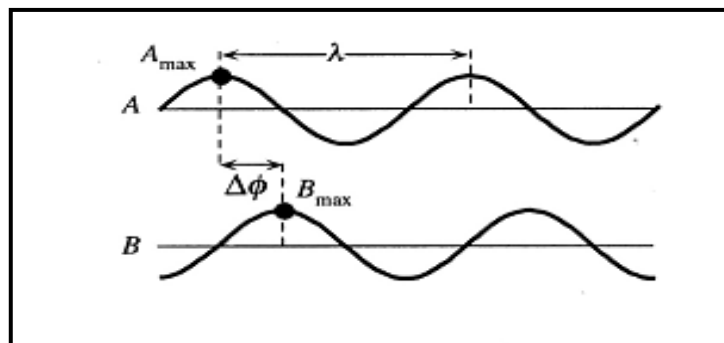


Figura 4.8 Duas ondas de igual frequência e amplitude e com um desfasamento de $\Delta\phi$ [6].

Existe uma diferença de fase $\Delta\phi$ entre as ondas (diferença entre $A_{\max}$ e $B_{\max}$)

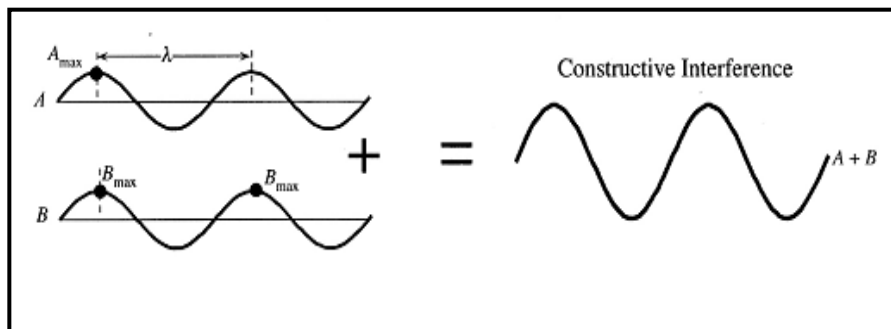


Figura 4.9 Soma de duas ondas electromagnéticas iguais [6].

$\Delta\phi=0$ ou $n\lambda$ (n =inteiro), as duas ondas estão em fase e a **interferência é construtiva**.
Onda resultante: dupla amplitude e igual frequência.

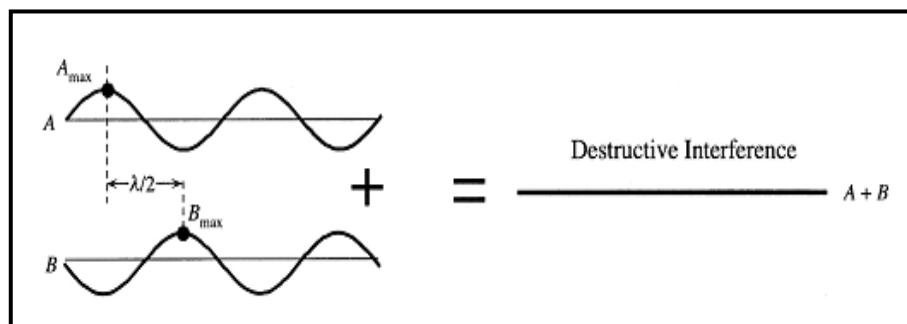


Figura 4.10 Soma de duas ondas iguais, com um desfasamento de 180° entre elas [6].

$\Delta\phi=\lambda/2$ ou $n\lambda/2$ (n =inteiro), ondas fora de fase: interferência destrutiva. Não há onda resultante.

As interferências construtivas e destrutivas de ondas dispersas conduzem ao fenómeno da **difracção** [6].

Análise de filmes finos por difracção

Os filmes finos preparados por pulverização catódica podem ser cristalinos ou amorfos (dependendo do material depositado e das condições de preparação). Nos revestimentos policristalinos cada um dos grãos pode apresentar uma orientação cristalográfica

diferente da do seu vizinho, mas observando os grãos como um todo, estes podem estar distribuídos aleatoriamente em relação a um determinado plano de referência ou podem apresentar-se segundo uma ou várias orientações particulares, dizendo-se neste último caso que o filme apresenta uma orientação cristalográfica preferencial ou textura. Uma vez que os comprimentos de onda dos raios X são próximos das distâncias interplanares nos sólidos cristalinos, podem-se obter picos de difracção de várias intensidades quando o feixe de raios X interage com um sólido cristalino.

Com a técnica de pulverização catódica é possível criar novas propriedades físicas e também modificar as já existentes (mecânicas, magnéticas, de transporte, supercondutividade, etc.), passíveis de serem incorporadas em aplicações tecnológicas. Desta forma é possível produzir multicamadas para diversas aplicações como por exemplo espelhos para raios-x e para neutrões, supercondutores de elevada densidade de corrente crítica, cabeças resistivas magnetoresistivas e dispositivos para gravação magneto-óptica, escolhendo adequadamente a espessura das camadas, o seu número e os materiais que as compõe.

É indispensável a extracção da informação acerca da estrutura das multicamadas dos filmes, porque as propriedades físicas destas dependem da qualidade da sua modulação periódica. Para se proceder à análise estrutural das multicamadas é necessário ter informação acerca do período de modulação, textura, cristalinidade, grau de mistura de átomos entre as camadas, rugosidade das interfaces, etc. Sendo a difractomia dos raios-x uma técnica não destrutiva, esta é particularmente adequada para o estudo estrutural dessas propriedades [7].

A difracção pode ser concretizada com o vector de difracção $\mathbf{q}$ praticamente em qualquer direcção; permitindo subsequentemente obter informações estruturais em várias direcções da multicamada.

4.2.3 Difracção de Bragg

Quando os raios-x chegam a um cristal as ondas electromagnéticas penetram na estrutura cristalina e cada plano de átomos reflexa uma parte das ondas. As ondas de diferentes planos interferem e dão lugar ao feixe difractado a um ângulo 2θ do feixe incidente [6].

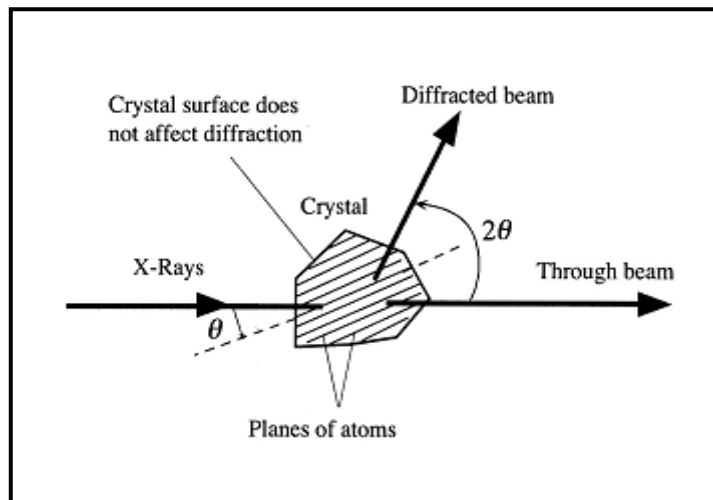


Figura 4.11 Difracção dos raios-x em cristais [6].

De acordo com a figura anterior nota-se que parte do feixe incidente não é difractado e que a parte difractada pela estrutura cristalina só existe em direcções bem definidas (ângulos 2θ do feixe incidente).

A superfície do cristal não afecta o ângulo de difracção, 2θ , depende do comprimento de onda dos raios-X, λ , e da separação entre planos, d : (**condição de difracção de Bragg**).

$$2d\sin\theta = n\lambda ; n=1,2,3,\dots$$

Lei de Bragg

em que θ é o **ângulo de Bragg** ; 2θ é o **ângulo da difracção**; n é a **ordem de difracção** θ é o ângulo entre os raios-X incidentes e os planos atômicos no cristal (não a superfície do cristal) [6].

A difracção envolve ondas reflectidas por vários planos atômicos no cristal. Consideremos duas ondas A e B num feixe de raios-X reflectidas por 2 planos atômicos consecutivos. Inicialmente A e B estão em fase. A é reflectida pelo primeiro plano e B é reflectida pelo segundo plano [4].

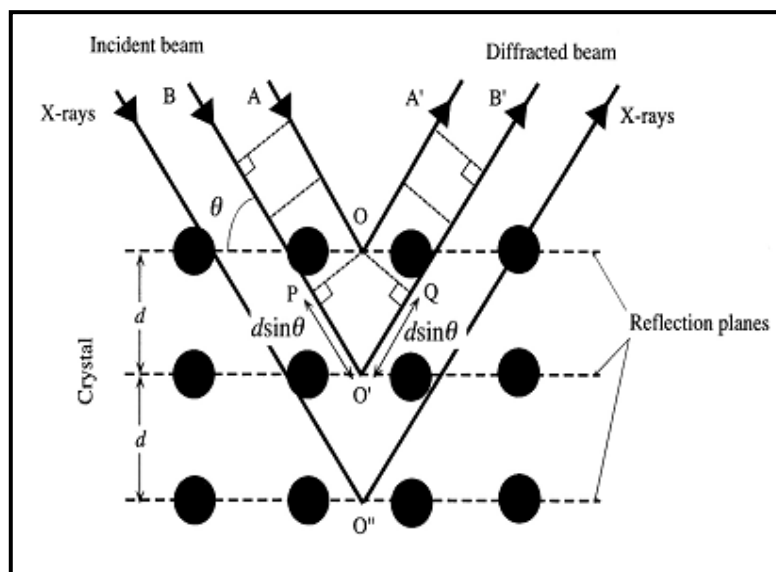


Figura 4.12 Princípio teórico da Difracção de Bragg

A onda B viaja uma distância superior equivalente a $2d\sin\theta$ antes de alcançar a onda A. $2d\sin\theta$ = diferença de caminho entre A e B.

A mesma relação pode ser derivada considerando a reflexão de ondas nos planos consecutivos. A **Lei de Bragg** é a base para a identificação e o estudo das estruturas cristalinas, a ciência da cristalografia.

4.2.4 A Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

Nos Microscópios Electrónicos de Transmissão e de Varrimento encontram-se partes semelhantes às que constituem um microscópio óptico. Há uma fonte de iluminação (canhão de electrões), um sistema condensador, que permite variar a intensidade de iluminação, uma lente objectiva, (que fornece uma primeira ampliação do objecto) e um sistema que forma a imagem final e a projecta [8].

O Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM) permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm). A popularidade do SEM é sustentada pela sua capacidade de obter imagens tridimensionais, tais como imagens de superfícies de um grande número de materiais. As imagens obtidas em SEM são usadas numa grande variedade de meios de comunicação, quer em jornais científicos, quer em revistas, quer no cinema. No entanto

o principal uso do SEM é a obtenção de imagens topográficas na gama de ampliação entre 10 a 10 000x.

No SEM a área da amostra a ser observada é irradiada com um feixe de electrões que varre a área seleccionada, formando a imagem. Os tipos de sinal produzidos pela interacção entre o feixe de electrões e a amostra incluem os electrões secundários, os electrões retrodispersados, os electrões Auger, os raios-X característicos e outros fotões de variadas energias (Figura 4.13). Estes sinais são obtidos em volumes de emissão específicos dentro da amostra e podem ser usados para examinar muitas das suas características (microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição) [9].

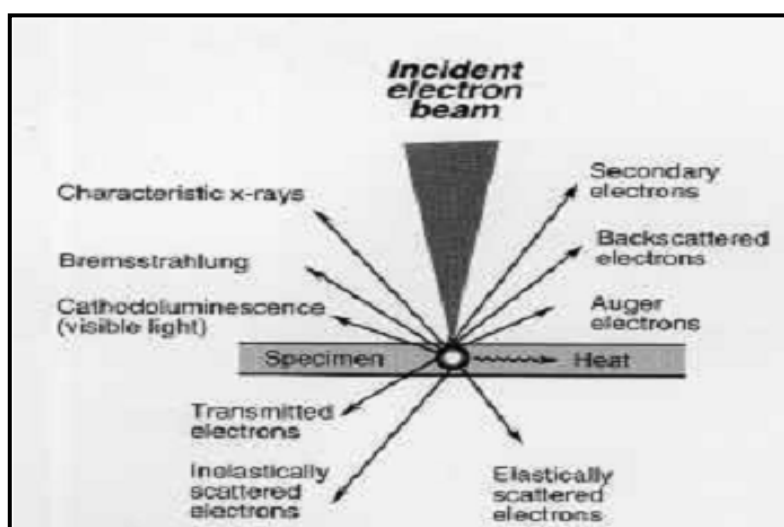


Figura 4.13 Tipos de sinal produzidos pela interacção entre o feixe de electrões e a amostra [9].

Como foi visto anteriormente, o princípio de funcionamento da microscopia electrónica de varrimento consiste em realizar o varrimento da superfície da amostra, por um feixe electrónico finamente focado, modulando o brilho de cada ponto da imagem obtida num monitor de visualização pela intensidade do sinal emitido pela amostra.

A informação que é possível obter destaca-se essencialmente pela caracterização morfológica com uma elevada resolução, numa gama de ampliações e profundidade de campo bastante elevadas. No entanto, para se observar em SEM as amostras devem contudo verificar algumas condições: i) estabilidade nas condições de alto-vácuo, ii)

estabilidade física e química, nas condições de observação/interacção com o feixe electrónico e iii) condutividade eléctrica superficial.

Tendo em atenção esta última condição e uma vez que as amostras em estudo foram depositadas sobre substratos de silício, o qual é semiconductor, foi depositado um revestimento de ouro com alguns nm de modo a assegurar a sua condutividade eléctrica [10].

4.3 Análise de picos de difracção

Entre os grãos de um agregado policristalino existem fronteiras, onde se encontram predominantemente os átomos mais fracamente ligados, e por conseguinte mais energéticos. Estas superfícies são regiões heterogéneas, onde várias reacções e processos atómicos, tais como transições de fase, corrosão e relaxação mecânica, entre outras, são favorecidas ou aceleradas. Desta forma, é de grande importância o estudo da estrutura dos grãos [11].

4.3.1 Determinação do tamanho cristalino por análise dos picos de difracção.

Do ponto de vista teórico, para uma radiação monocromática que incida num cristal perfeito, com raios perfeitamente paralelos a difracção de ordem n ocorre somente para um determinado ângulo de Bragg, como a figura 4.14.

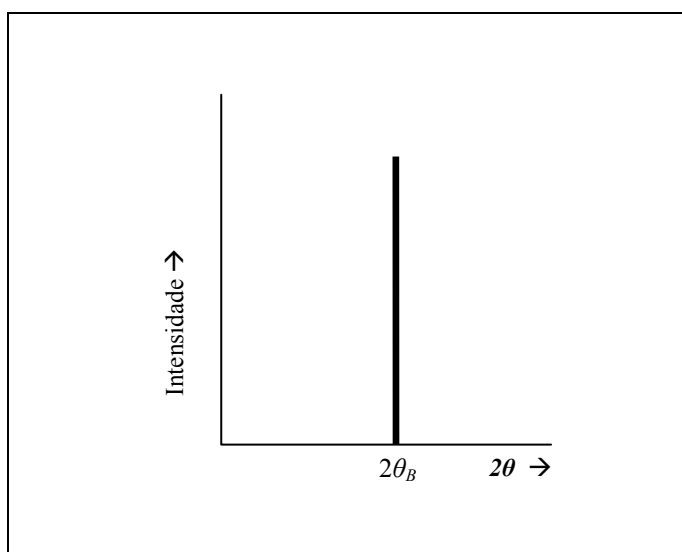


Figura 4.14 Pico de difracção, previsto teoricamente, de um feixe de raios-X monocromático, com raios incidentes perfeitamente paralelos [12].

4.4 Estrutura da Matéria Cristais

Antes de passar à análise dos resultados gráficos dos testes de difracção dos raios-x, realizados com as 8 amostras, vai ser feito uma breve introdução acerca da estrutura da matéria dos cristais, bem como das suas propriedades.

Na estrutura **monocristalina**, todos os átomos ocupam posições regulares no espaço, que se repetem indefinidamente, como ilustrados na Figura 4.15

Quando átomos ocupam posições regulares sem se repetirem indefinidamente, mas apenas em pequenas regiões, temos uma estrutura **policristalina**. Em material policristalino temos um agregado de pequenos grãos, cuja estrutura interna é cristalina, sendo que direcção do arranjo cristalino de um grão não apresenta relação com a direcção dos seus vizinhos, como indicado na Fig. 4.6b. Aumentando o grau de desordem ao extremo temos o que é chamado de **material amorfo**. Neste caso, não há regularidade nenhuma nas posições ocupadas pelos átomos, como ilustrado na Fig. 4.16c. Assim, podemos classificar os sólidos em materiais monocristalinos, policristalinos e amorfos. Os materiais utilizados em engenharia eléctrica podem estar em uma destas estruturas. Essencialmente todos os metais, parte relevante das cerâmicas e certos polímeros cristalizam-se quando são solidificados.

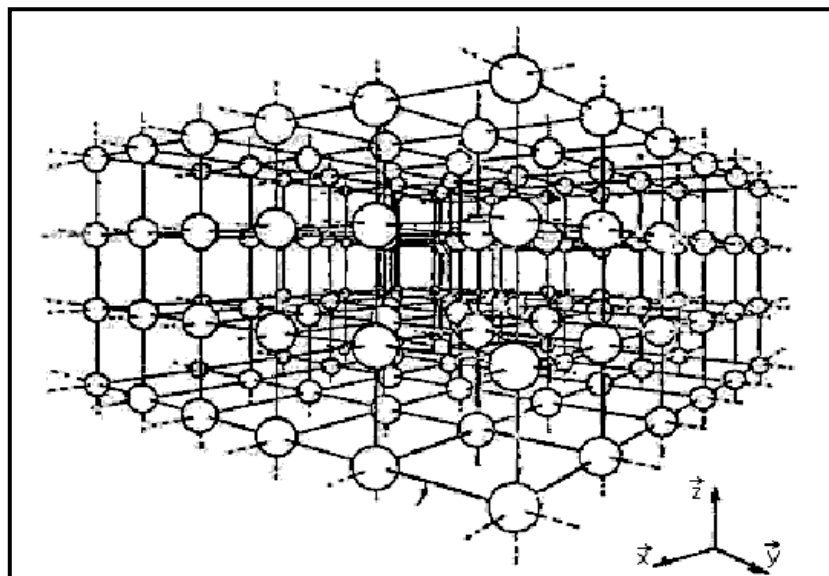


Figura 4.15 Representação do arranjo atômico de materiais em estrutura a) monocristalina.

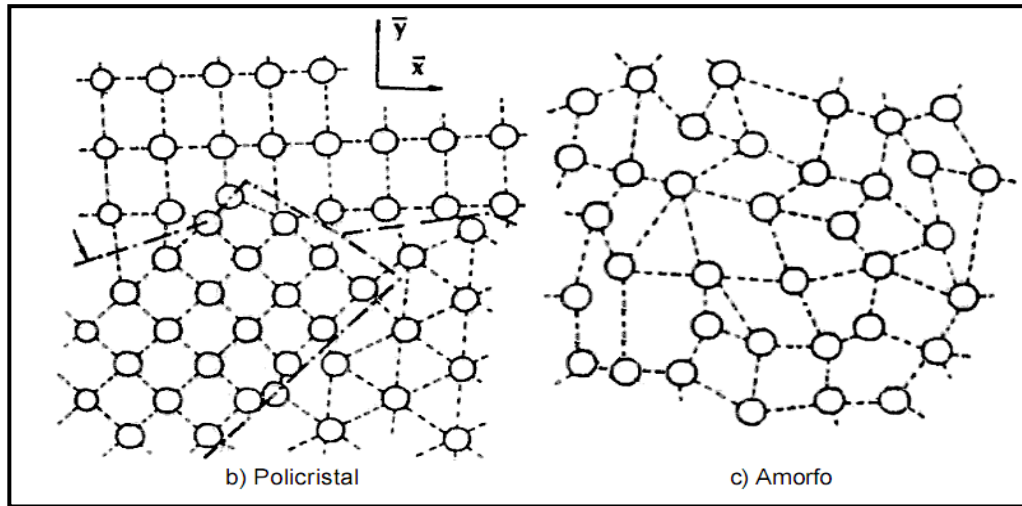


Figura 4.16 Representação do arranjo atômico de materiais em estrutura b) policristalina c) amorfa.

4.5 Conceitos de Cristalografia

a) Rede, base e estrutura cristalina:

Uma estrutura cristalina pode ser descrita pela combinação de uma rede cristalográfica e de uma base. A rede cristalográfica é uma descrição geométrica e a base descreve como os átomos são alocados em torno de cada ponto da rede geométrica. A Figura 4.8 ilustra esta definição (estrutura cristalina = rede + base). A rede é definida por meio de três vectores $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$, tal que:

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (4.1)$$

com u , v e w inteiros, resultando que os pontos $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ sejam idênticos, ou seja, ambos com os mesmos arranjos de átomos ao seu redor. Na Figura 4.9 apresentamos um outro exemplo de estrutura cristalina, descrito neste caso, por uma rede cúbica de faces centradas (um ponto de rede em cada vértice do cubo e em um outro ponto em cada centro de face) e uma base de dois átomos distantes entre si por metade de um lado do cubo. Esta estrutura corresponde a cristais de NaCl, entre outros. Podemos alocar, por exemplo, um átomo de Na em cada ponto da rede e um átomo de Cl correspondente distante metade do lado do cubo numa das direcções x , y ou z . Desta forma teremos todos os átomos de Na (pontos cheios) e de Cl (pontos vazios) da Figura 4.9.

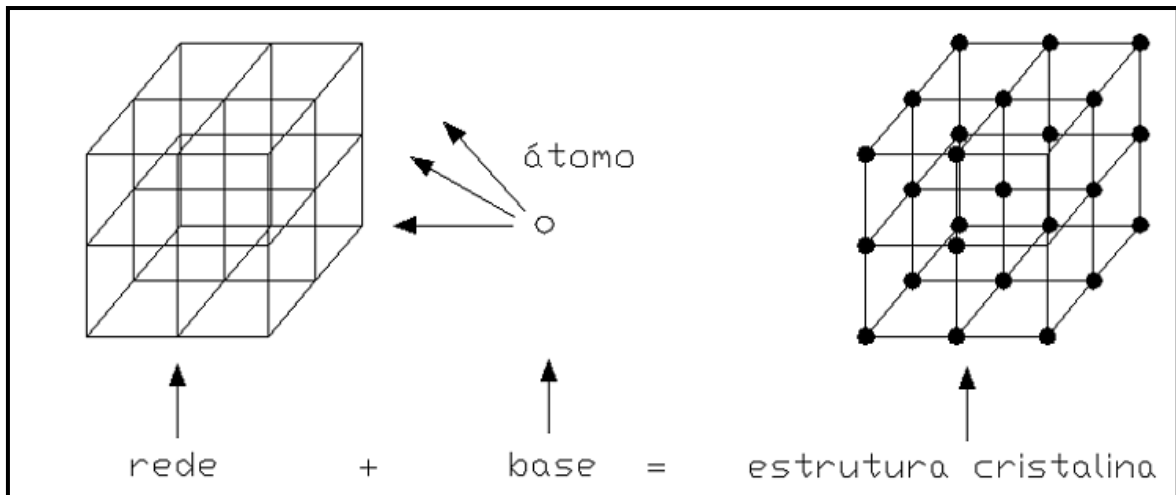


Figura 4.17 Ilustração de uma rede cúbica simples (a) e de uma base composto por um único átomo (b), como descrição de estrutura cristalina (c).

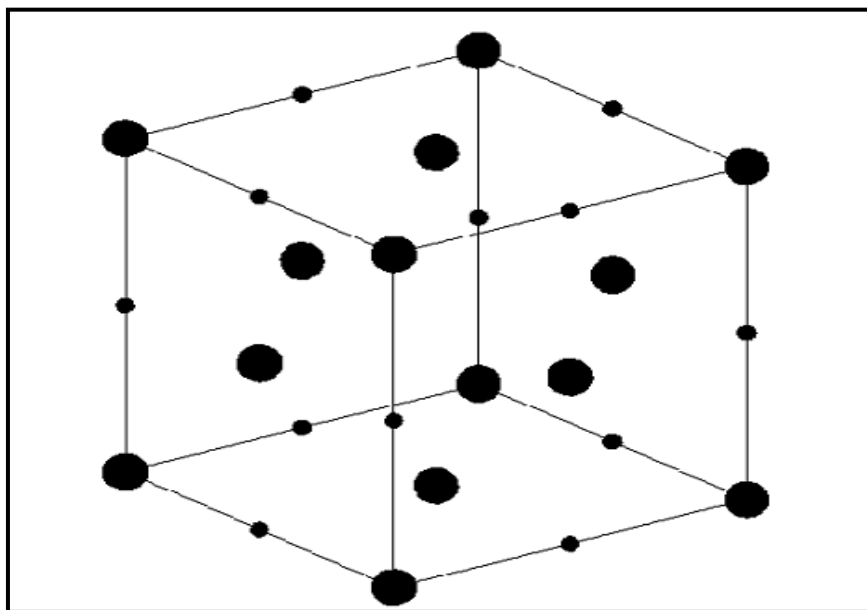


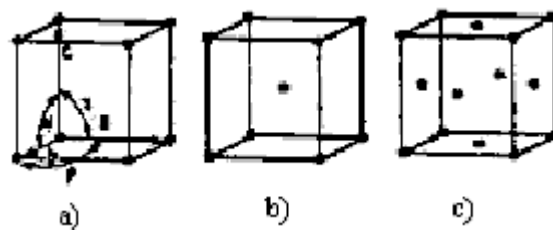
Figura 4.18 Ilustração de uma rede cúbica de faces centradas de base 2, como no caso do cristal de NaCl.

b) Células Cristalográficas e Sistema Cristalinos:

Célula unitária: Uma rede pode ser descrita também por uma célula (paralelepípedo) que transladado n vezes nas direcções x , y e z , gera toda a rede cristalográfica.

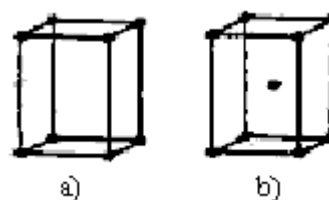
Célula primitiva: é a menor célula unitária que transladada n vezes nas três direcções, gera toda a rede.

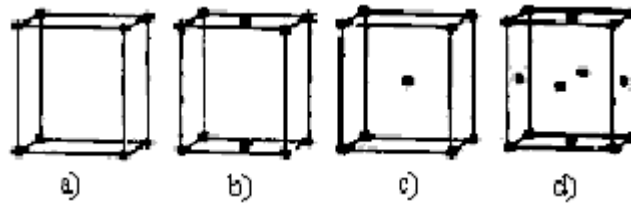
Células de Bravais: Bravais demonstrou que só podem existir 14 tipos de células unitárias, ou seja, todas as redes cristalográficas possíveis podem ser geradas por 14 tipos de células. Estas células são chamadas de células de Bravais e podem ser agrupadas em 7 sistemas de células: 1) sistema cúbico (simples, de corpo centrado e de faces centradas); 2) sistema tetragonal (simples e de corpo centrado); 3) sistema ortorrômbico (simples, de bases centradas, de corpo centrado e de faces centradas); 4) sistema monoclinico (simples e de bases centradas); 5) sistema triclínico; 6) sistema trigonal ou romboédrica e 7) sistema hexagonal. A Figura 4.19 mostra as 14 células de Bravais agrupados nos 7 sistemas, juntamente com as suas definições de tamanhos relativos dos lados e dos ângulos.



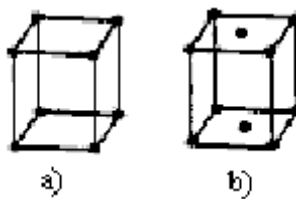
Sistema cúbico: a) cúbico simples; b) cúbico de corpo centrado; c) cúbico de faces Centradas

Sistema tetragonal: a) tetragonal simples;
b) tetragonal de corpo centrado





Sistema ortorrômbico: a) ortorrômbico simples; b) ortorrômbico de bases centradas; c) ortorrômbico de corpo centrado; d) ortorrômbico de faces centradas



Sistema monoclínico: a) monoclínico simples; b) monoclínico de bases centradas



Sistema triclínico



Sistema trigonal



Sistema hexagonal

Figura 4.19 Apresentação das 14 células unitárias de Bravais agrupadas em 7 sistemas.

c) Exemplos de redes e materiais:

Como já foi dito, os diferentes materiais podem formar-se em estruturas cristalinas descritas por uma das redes de Bravais. Como exemplos de materiais cristalino diferentes redes temos [13]:

- rede cúbica simples e base 2: CsCl,
- rede cúbica de corpo centrado e base 1: Cr, Li, Ba, Nb, Cs, W ,
- rede cúbica de faces centradas e base 1: Al, Cu, Au, Pb, Ni, Ag
- rede cúbica de faces centradas de base 2: C (diamante), Si, Ge, GaAs, InP, NaCl.

Referências Bibliográficas

- [1] P. J. Kelly, R. D. Arnell, Vacuum 56, (2000) 159.
- [2] I. Petrov, f. Abidi, J. E. Greene, W. D. Sproul, W. D. Munz, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (5) (1992) 3283.
- [3] pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_retrodispersão_de_Rutherford
- [4] <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/8/7-CAP2B.pdf>
- [5] P.F. Fewster, Rep. Prog. Phys., 59 (1996) 1339
- [6] www.arauto.uminho.pt/pessoas/lanceros/fm_1/FM1-tema2.pdf
- [7] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison – Wesley, 1978
- [8] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Powder Diffraction File of the International Center for Diffraction Data, PDF-ICDD cards.
- [9] <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/8/7-CAP2B.pdf>
- [10] C. Sá, “Caracterização morfológica, microestrutura e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento – SEM e microanálise por raio X – EMPA: EDS/WDS”, CEMUP, 2001.
- [11] M.P dos Santos, “*Estudo de Métodos de Análise de Cristalinidade em filmes finos à base de ZrO₂ a partir de padrões de Difracção de Raios-X*”, tese de Mestrado, Universidade do Minho 1998.
- [12] B.D.Cullity “Elements of X-Ray Diffraction”, Addison-Wesley Publishing, Inc (1978).
- [13] M.P dos Santos, “*Estudo de Métodos de Análise de Cristalinidade em filmes finos à base de ZrO₂ a partir de padrões de Difracção de Raios-X*”, tese de Mestrado, Universidade do Minho 1998.

Capítulo 5

5.1 Análise da Espectroscopia

A caracterização óptica dos filmes finos foi feita essencialmente através da análise detalhada dos seus espectros de transmitância, na região de 250nm a 2200nm com o objectivo de confirmar os resultados obtidos pelos ajustes dos espectros de transmitância.

Assim analisando detalhadamente todo o espectro é possível obter a espessura do filme, d e o índice de refração n .

Para fazer este tipo de análise e obter os parâmetros desejados é necessário por um lado escolher o modelo adequado para descrever o filme e por outro escolher uma função de dispersão das constantes ópticas que seja fisicamente aceitável.

O modelo usado para descrever os filmes considera-os opticamente equivalentes a uma ou mais camadas homogêneas e são depositados sobre um substrato finito e transparente de constantes ópticas conhecidas, modelo apresentado em 2.1.3 [1].

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
	80%	70%	60%(-50V)	60%	50%	40%	30%	20%
d(nm)	561,6	598	633,5	715	756,2	812,3	921,7	818
n(560nm)	2,048	2,043	2,031	2,004	2,019	2,01	2.09 (?)	2,65
E ₀ (eV)	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	3,75	3,2

Figura 5.1 Tabela referente ao índice de refração, espessura e GAP de cada amostra.

Portanto como já foi visto anteriormente, usando modelos adequados é possível obter informação sobre a **espessura, d** , dos filmes e as suas propriedades ópticas, nomeadamente o **índice de refração, n** (que é uma função do comprimento de onda) e o **limiar da absorção óptica ou gap óptico**, que é a zona onde os filmes deixam de ser transparentes e começam a absorver fortemente (a transmitância cai para perto de zero).

A determinação destes parâmetros foi feita simulando espectros de transmitância que se ajustam aos espectros medidos experimentalmente. Nas simulações fazem-se variar

estes parâmetros até se conseguir o melhor ajuste entre o espectro calculado e o medido. Determinam-se assim os parâmetros d , n e E_0 para cada filme. Os espectros simulados são os que aparecem a vermelho e os que estão a preto são os medidos experimentalmente como pode-se reparar a partir da figura 5.2 até a figura 5.9.

Considera-se que os ajustes estão bastante bons, o que significa que os parâmetros obtidos são fiáveis.

O que se verifica, e basta olhar para os espectros de T, é que os primeiros filmes (do 1 até ao 4) são todos muito parecidos.

A partir do filme 5 há um deslocamento do limiar da absorção óptica para maiores comprimentos de onda, ou seja para menores energias. Esta variação só é bastante acentuada nos filmes 7 e 8, como pode-se ver na figura 5.8 e 5.9, que mostra só esta zona do espectro de T.

Ao mesmo tempo que o gap se desloca para menores energias nota-se um aumento no valor do índice de refração, principalmente na amostra 8. Na amostra 7 o ajuste não é muito bom e por isso também o valor de n não apresenta-se muito confiável, valor este que aparece na tabela para esta amostra. O valor do índice de refração está relacionado com a amplitude das franjas de interferência. Na zona dos 500-600 nm, se vir quanto é o T_{max} e o T_{min} e fizer a diferença, esta diferença dá maior no caso da amostra 8 e por isso o n é maior.

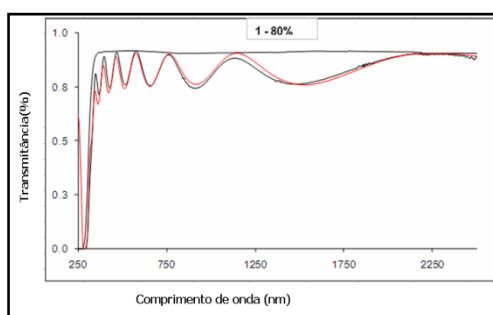


Figura 5.2 Espectros da ZON1

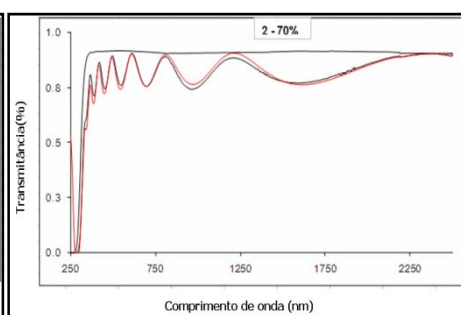


Figura 5.3 Espectros da ZON2

Curva a vermelho espectro simulado curva a preto espectro medido

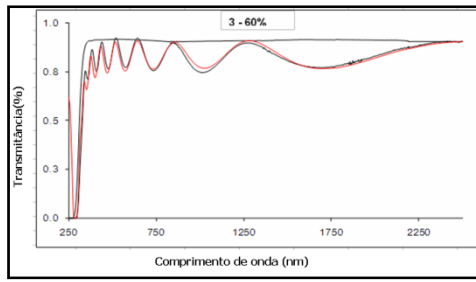


Figura 5.4 Espectros da ZON3

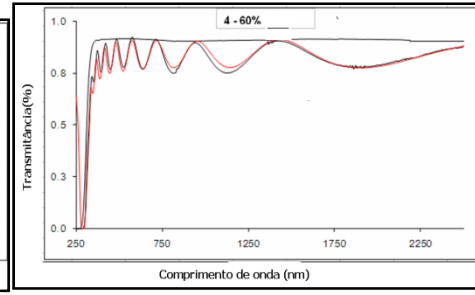


Figura 5.5 Espectros da ZON4

Curva a vermelho espectro simulado curva a preto espectro medido

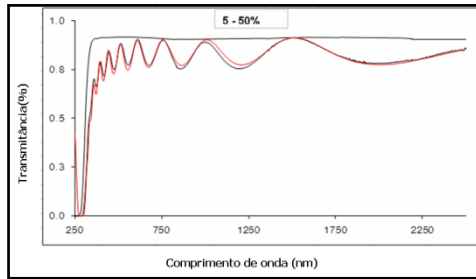


Figura 5.6 Espectros da ZON5

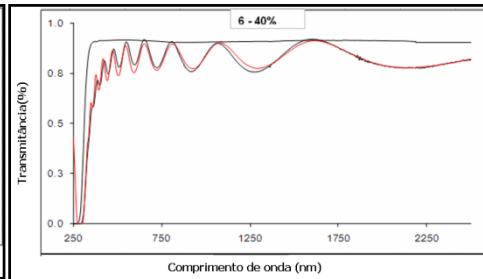


Figura 5.7 Espectros da ZON6

Curva a vermelho espectro simulado curva a preto espectro medido

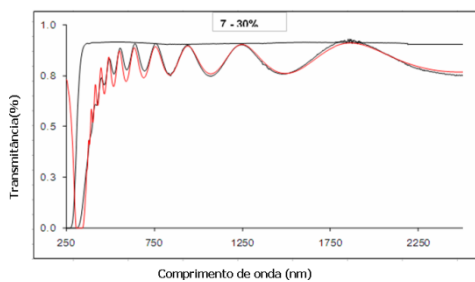


Figura 5.8 Espectros da ZON7

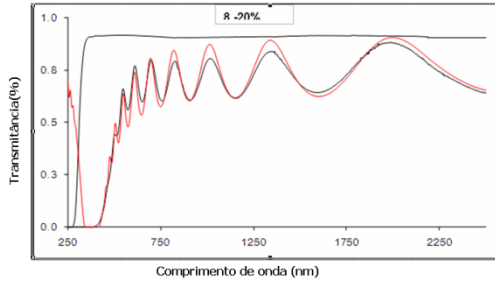


Figura 5.9 Espectros da ZON8

Curva a vermelho espectro simulado curva a preto espectro medido

Quantitativamente e recorrendo ao modelo acima referenciado pode-se dizer que a transmitância é dada por:

$$T = \frac{T_F T_V}{1 - R_V R_F}, \quad (5.1)$$

Sendo R_V e T_V , respectivamente, a reflectância e a transmitância na interface vidro, ar e R_F e T_F a reflectância e a transmitância nas interfaces que envolvem o filme fino, sendo R_F a fracção total de radiação reflectida na interface substrato/filme e T_F a fracção total de radiação transmitida através das interfaces ar/filme/substrato. A

determinação exacta de R_F e T_F faz-se através dos cálculos dos coeficientes de reflexão (rF) e de transmissão (tF) respectivos

$$r_F = \frac{\left(\frac{n_s}{\tilde{n}} - \tilde{n}\right) i \sin \xi + (n_s - 1) \cos \xi}{\left(\frac{n_s}{\tilde{n}} + \tilde{n}\right) i \sin \xi + (1 + n_s) \cos \xi}, \quad (5.2)$$

$$t_F = \frac{2}{\left(\frac{n_s}{\tilde{n}} + \tilde{n}\right) i \sin \xi + (1 + n_s) \cos \xi}, \quad (5.3)$$

estes apenas envolvem o índice de refacção complexo do filme, $\tilde{n}$, e do substrato n_s e a espessura do filme, d , através de $\xi = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{n} \cdot d \cdot \cos \theta'$.

Sabendo que o coeficiente de reflexão é a razão entre o campo eléctrico reflectido e o incidente e que o coeficiente de transmissão é a razão entre o campo eléctrico transmitido e o incidente. [1]

5.2 Testes de RBS

Os testes de RBS foram efectuados com o objectivo de medir a composição química das amostras e observar a sua evolução em profundidade, a partir do qual, verificou-se que para todas as amostras existe uma composição química homogénea. As duas figuras a seguir representadas ilustram o resultado gráfico da evolução dos compostos químicos, mediante o fluxo da mistura (N_2+O_2), presentes em cada uma das amostras.

Comecemos por analisar o gráfico da concentração da figura 5.2.

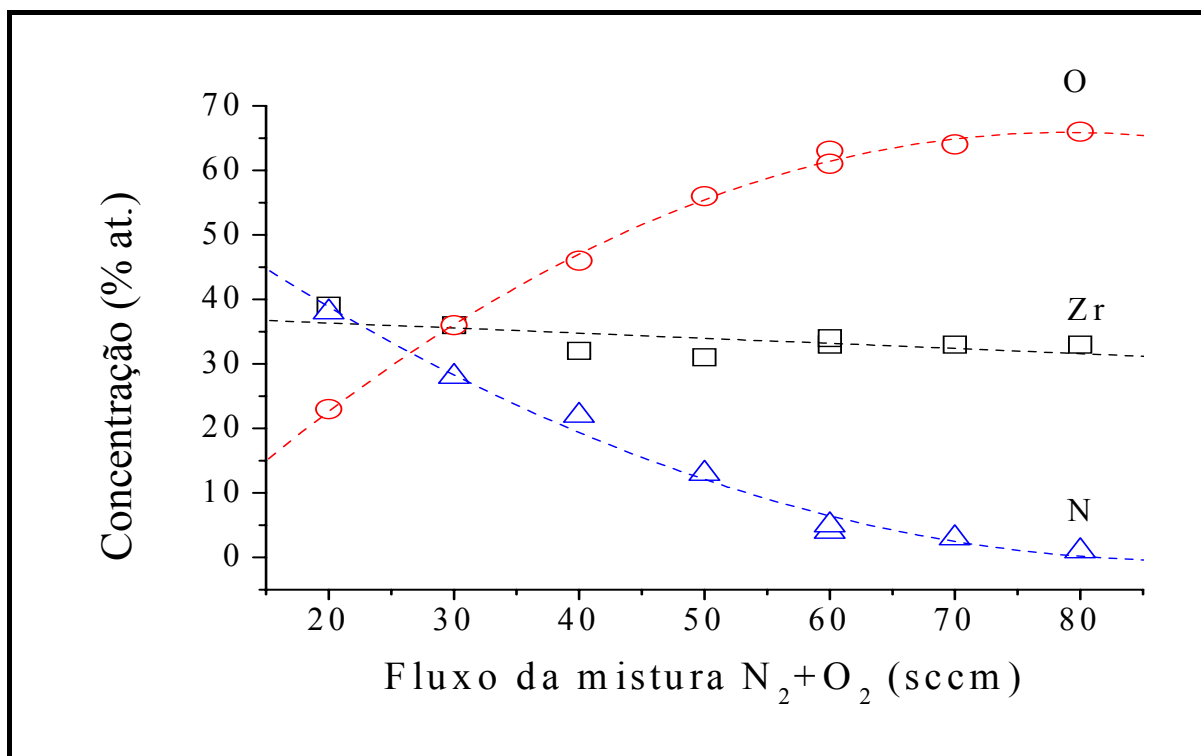


Figura 5.10 Gráfico da concentração (%at.) da composição química dos filmes em função do fluxo.

Da análise do gráfico da figura 5.10 pode-se verificar que:

A concentração de Zircónio (Zr) é praticamente constante independentemente do fluxo da mistura (N_2+O_2) presente nas amostras.

A concentração de Oxigénio (O_2) aumenta a medida que aumenta-se o fluxo da mistura (N_2+O_2), ao passo que a concentração de Azoto (N) diminui progressivamente.

Pois verifica-se uma “evolução contrária” da concentração destes compostos químicos em relação ao fluxo depositado nestas mesmas amostras, isto é, a mistura é composta por (85% N_2 +15% O_2) logo teoricamente deveria haver uma maior concentração de Azoto(N) e uma menor concentração de Oxigénio(O_2) nestes resultados. Contudo não é o que se verifica e isto deve-se ao facto de o oxigénio ser cerca de 100 vezes mais reactivo com o zircónio, do que com o azoto.

A figura 5.11 ilustra o resultado gráfico da evolução da razão de concentração em relação ao fluxo (N_2+O_2).

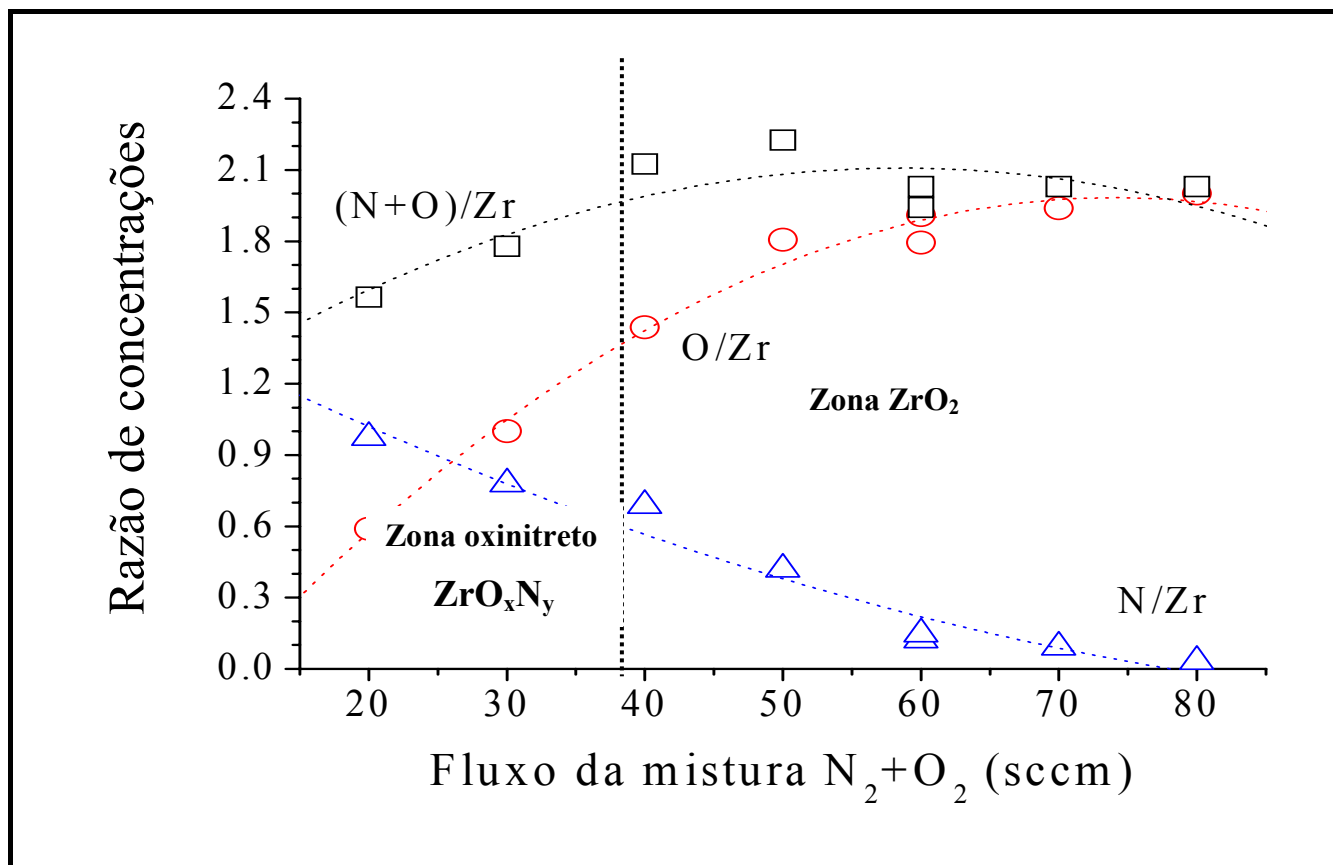


Figura 5.11 Gráfico da razão de concentrações da composição química dos filmes em função do fluxo.

Pois pode-se verificar que há uma diminuição da razão N/Zr , enquanto que a razão $(N+O)/Zr$ aumenta ligeiramente tendendo para uma estabilização. Ainda verifica-se também que a partir dos 60 (sccm) a razão (O/Zr) está muito próxima de 2, ou seja, tem a tendência em ter uma composição próxima dos ZrO_2 .

Pode-se concluir que os filmes estão divididos em duas zonas que são: A zona Oxinitreto (ZrO_xN_y) e a zona óxido de zircónio (zircónia) (ZrO_2).

O óxido de zircónio (zircónia, ZrO_2) apresenta-se como um material tecnologicamente importante, caracterizando-se por possuir um elevado ponto de fusão ($2860\text{ }^\circ\text{C}$), uma elevada resistência à corrosão e um elevado índice de reflexão complexo [2].

Através do gráfico da figura 5.12 podemos observar a evolução do potencial no alvo em relação ao fluxo da mistura (N_2+O_2), onde se pode constatar a presença das duas zonas (ZrN_xO_y e ZrO_2) como já era esperado.

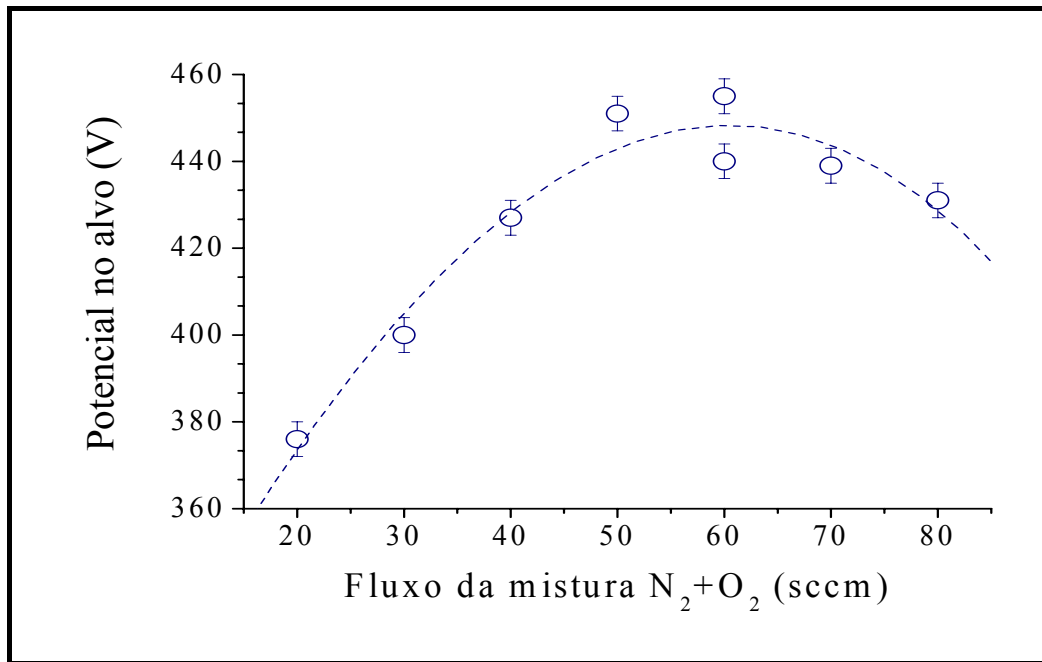


Figura 5.12 Gráfico do potencial no alvo em relação ao fluxo da mistura (N_2+O_2)

A taxa de deposição foi determinada pela razão entre a espessura dos filmes e o tempo de deposição. A variação deste parâmetro em relação à mesma fração de mistura (N_2+O_2) utilizada para a produção dos filmes encontra-se representada na figura 5.13.

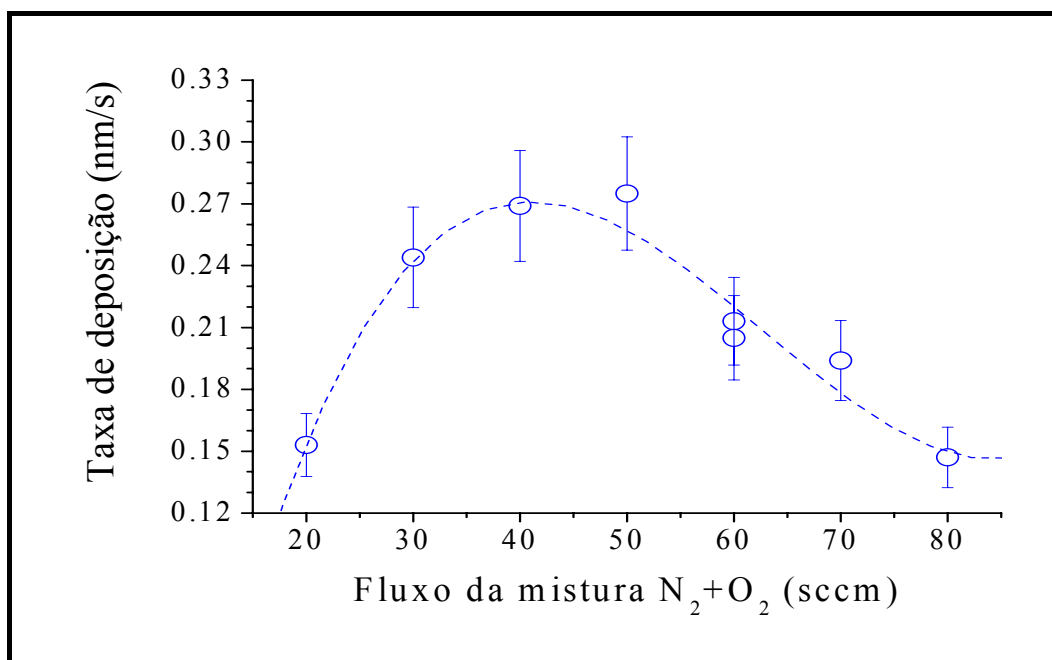


Figura 5.13 Gráfico da variação da taxa de deposição em função do fluxo da mistura (N_2+O_2)

Da análise dos dois últimos gráficos é possível concluir que existem 2 zonas distintas e com propriedades químicas e mecânicas diferentes como já se especulava. Portanto através do gráfico da figura 5.11 pode-se observar: a zona de oxinitreto com elevadas taxas de deposição e a zona de óxidos com baixas taxas de deposição [3] A evolução observada na taxa de deposição desde a zona de oxinitreto até a zona de óxidos na camada da superfície deve-se ao aumento da camada de óxido na superfície do alvo, tornando mais difícil o arranque de material do mesmo, diminuindo assim a taxa de deposição. De facto, à medida que a fracção de oxigénio aumenta a taxa de deposição diminui rapidamente e torna-se similar à observada no ZrO_2 .

Esta variação pode ser explicada pelo envenenamento do alvo por ambos os gases (oxigénio e azoto) que constituem a mistura reactiva. Na superfície do alvo verifica-se um fenómeno de competição entre a remoção de átomos de Zr e a formação de nitretos e óxidos. Com o aumento do fluxo da mistura reactiva e consequentemente o aumento da fracção de oxigénio nas amostras, a formação de óxidos na superfície do alvo de Zircónio, ganha crescentemente uma maior relevância [4].

5.3 Análise dos Difractogramas

Os testes de difracção de raios-X foram efectuados no modo simétrico e em seguida vão ser apresentados os resultados dos mesmos.

Assim como já se tinha concluído, anteriormente, o resultado prático divide-se basicamente na existência de duas zonas: a Zona 1 e a Zona 2 como podemos analisar a partir dos resultados gráficos das figuras 5.14 à 5.20.

A zona 1 em que a estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado, e a zona 2 em que a estrutura cristalina refere-se a uma estrutura monoclinica.

Portanto a partir destes difractogramas é possível identificar alguns picos que pertencem ao substrato, tal como identificado na Figura 5.14. O facto de se terem obtido ainda picos de difracção referentes ao filme propriamente dito, permite concluir que trata-se de um material heterogéneo devido a presença de dois sistemas cristalinos diferentes (monocristalino e cúbico de corpo centrado). A partir destas figuras, e para além da cristalinidade do filme, duas outras informações importantes podem ainda ser realçadas:

- i) a posição relativa dos picos de difracção (que permite uma análise qualitativa acerca da própria organização atómica presente na estrutura cristalina e assim do estado de tensão residual no filme);
- ii) a textura presente (através do número de picos observados para cada fase e da intensidade relativa dos mesmos).[5]

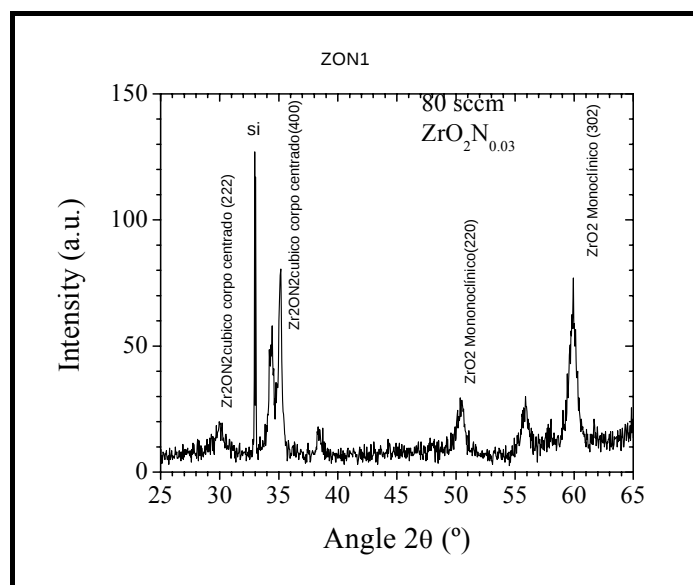


Figura 5.14 Difractograma da amostra ZON1.

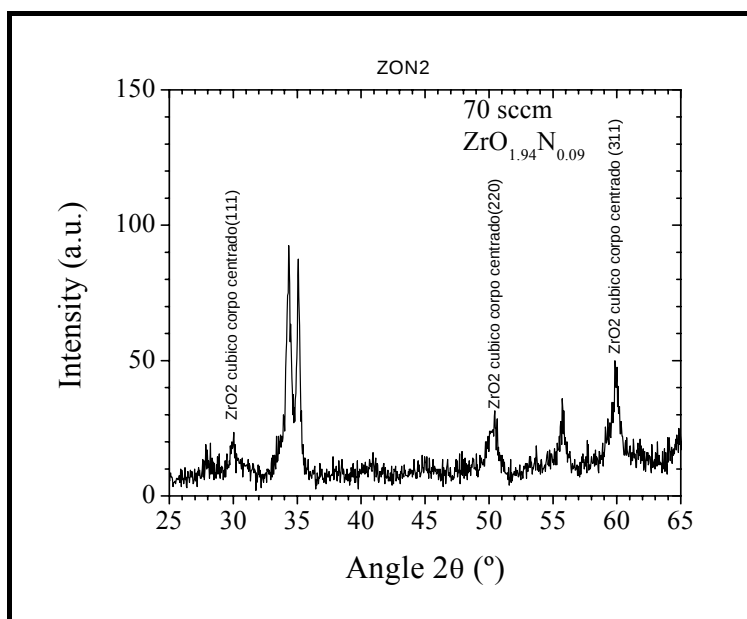


Figura 5.15 Difractograma da amostra ZON2

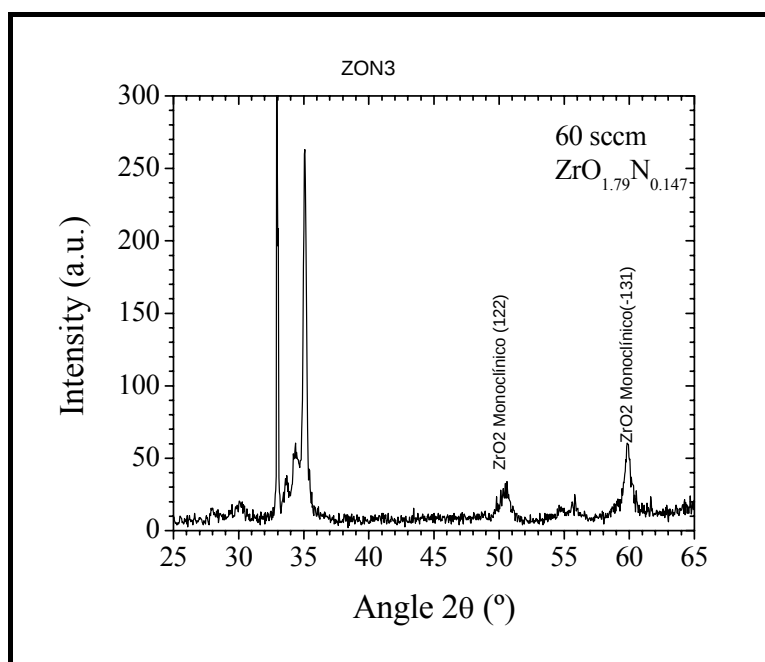


Figura 5.16 Difractograma da amostra ZON3

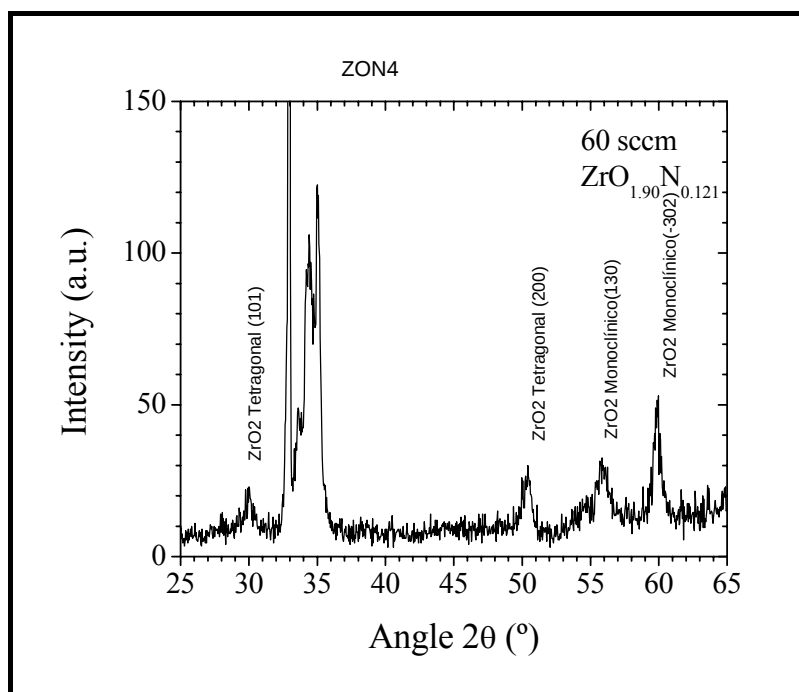


Figura 5.17 Difractograma da amostra ZON4

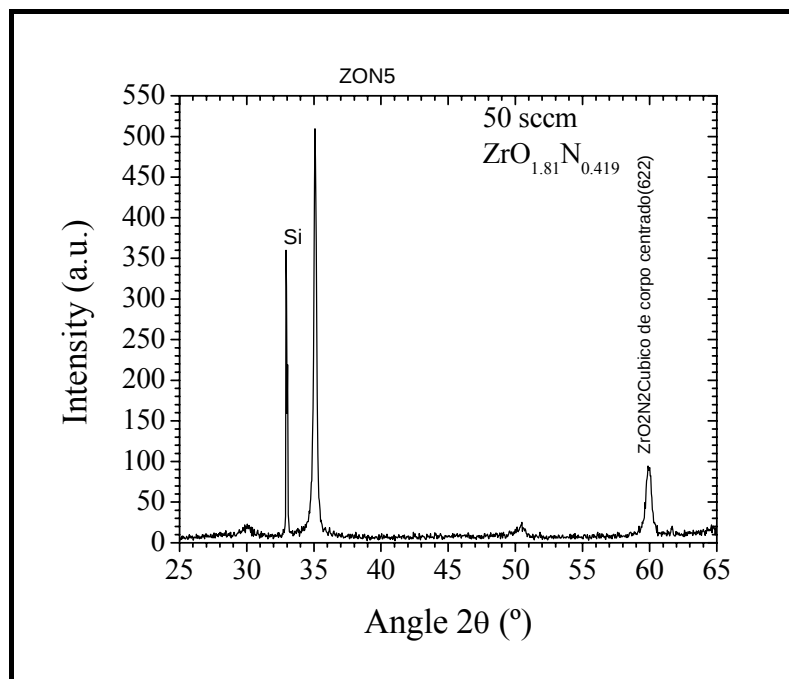


Figura 5.18 Difractograma da amostra ZON5

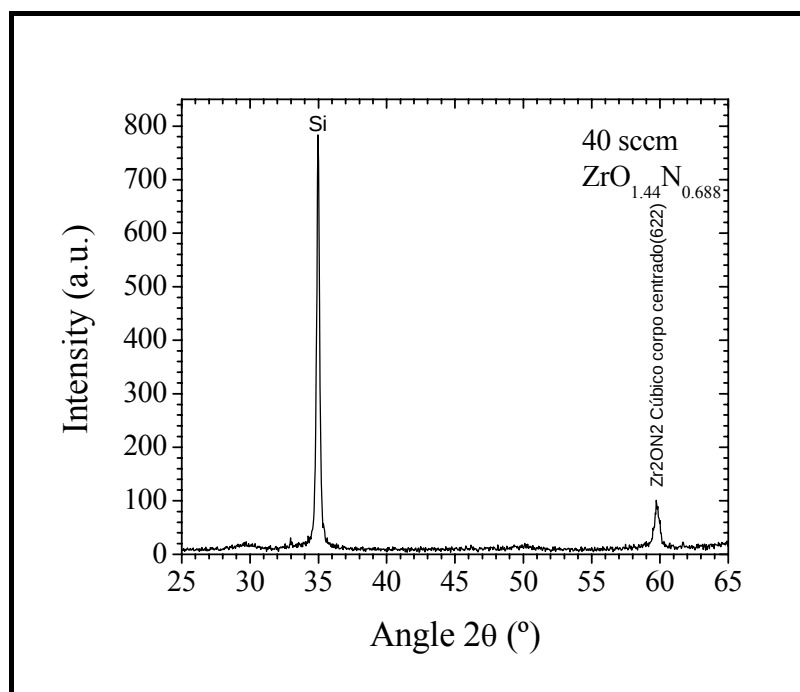


Figura 5.19 Difractograma da amostra ZON6

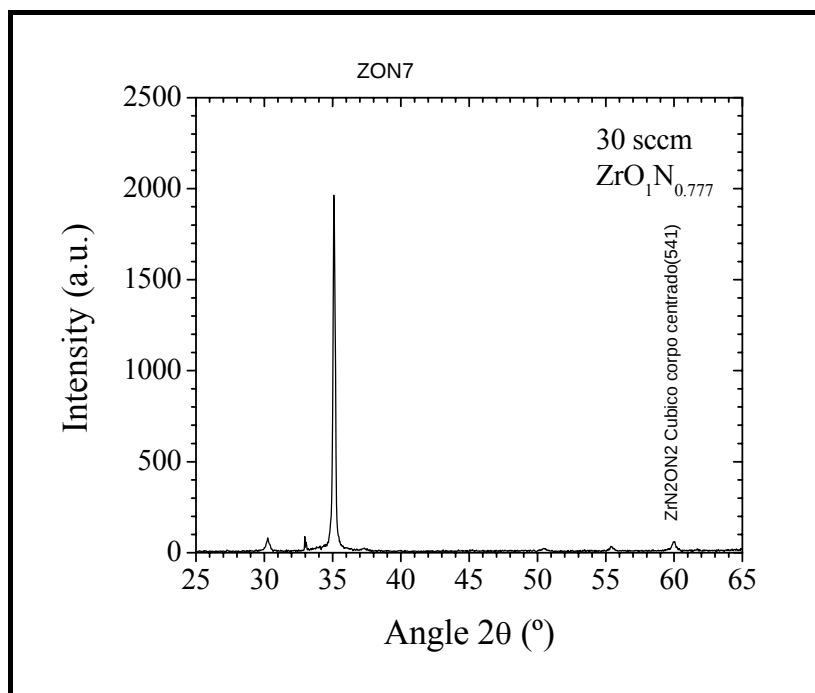


Figura 5.20 Difractograma da amostra ZON7

Após a análise destes difractogramas pode-se facilmente constatar que os 4 primeiros possuem uma estrutura semelhante no que diz respeito ao número de picos e as suas estruturas cristalinas.

Do mesmo modo as 4 últimas amostras também mostram-se semelhantes entre si tendo em conta essas mesmas características.

5.4 Análise Morfológica

A análise dos revestimentos por SEM permitiu o estudo da morfologia em secção transversal. No estudo da morfologia de filmes finos é usual classificá-las através de modelos estabelecidos experimentalmente em função dos parâmetros de deposição.

O modelo mais usual para este tipo de caracterização é o modelo de Thornton[6] O qual foi apresentado esquematicamente na secção 4.1 desta tese e será utilizado neste estudo. Nas figuras 5.21 a 5.28 apresentam-se as imagens referentes às amostras ZON1 a ZON8.

Para se obter a espessura a partir de uma imagem do SEM foi utilizado o seguinte procedimento. É necessário saber em que escala se encontra a imagem, como por

exemplo a figura 5.13 em que esta apresenta uma escala de $2.0\mu\text{m}$, em seguida com um programa editor de imagem traça-se uma recta com o comprimento da espessura do filme. Com o recurso a uma régua mede-se no próprio monitor o comprimento dessa recta, é necessário também saber qual o comprimento da recta onde está indicada a escala em que a imagem foi obtida. Após retirados os valores que são possíveis obter através da imagem e substituí-los a equação abaixo é possível determinar a espessura do filme [7].

onde : $C = (A \times D) \div B$

A= Valor da escala da imagem

B= Valor do comprimento da recta da escala

C= Valor da espessura

D=Valor do comprimento da recta da espessura do filme

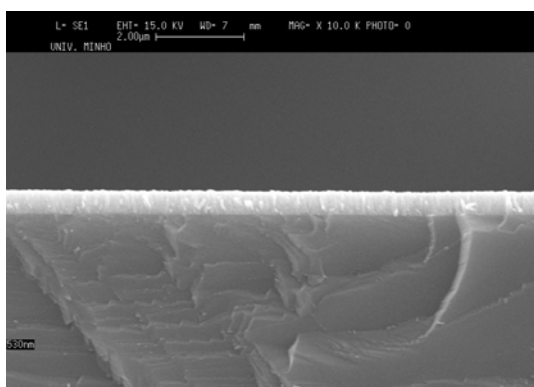


Figura 5.21 Imagem obtida pelo SEM da ZON1

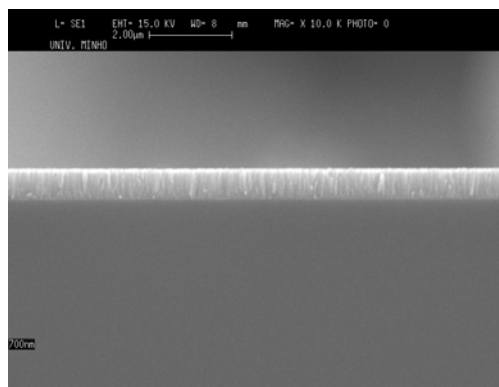


Figura 5.22 Imagem obtida pelo SEM da ZON2

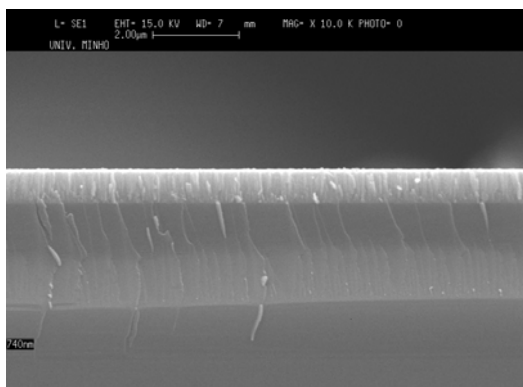


Figura 5.23 Imagem obtida pelo SEM da ZON3

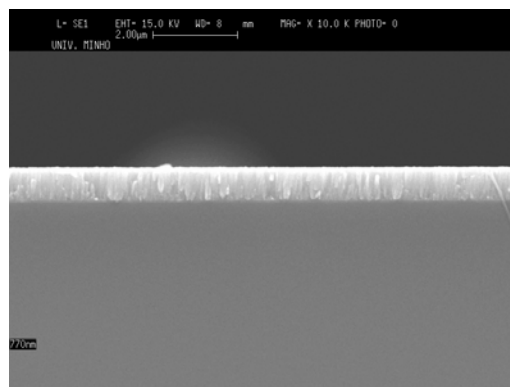


Figura 5.24 Imagem obtida pelo SEM da ZON4

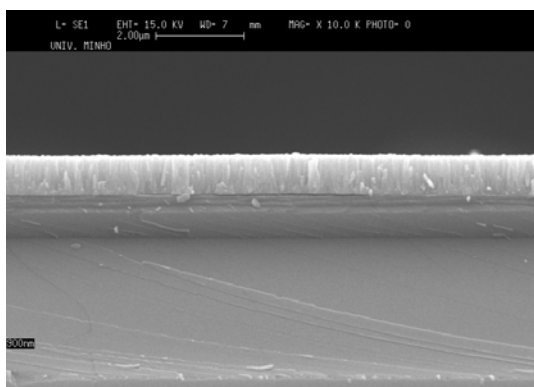


Figura 5.25 Imagem obtida pelo SEM da ZON5

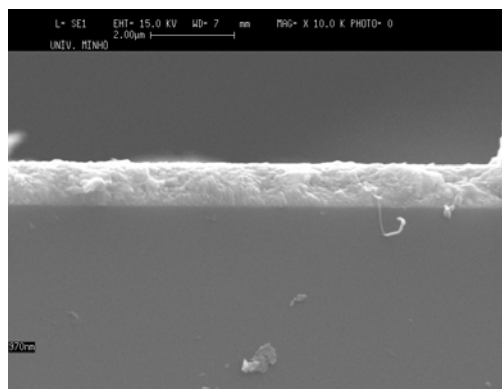


Figura 5.26 Imagem obtida pelo SEM da ZON6

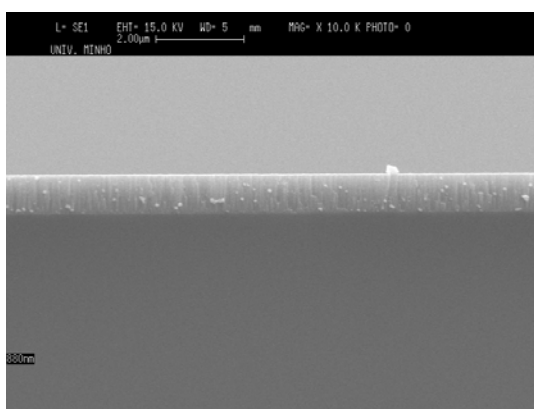


Figura 5.27 Imagem obtida pelo SEM da ZON7

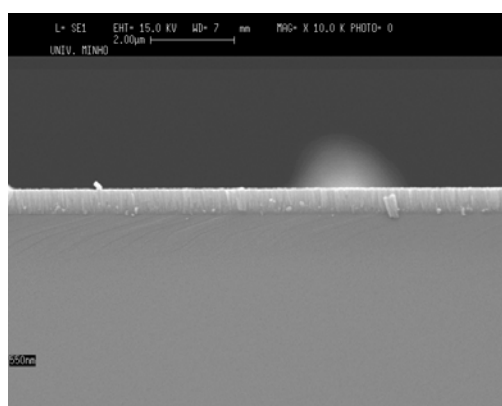


Figura 5.28 Imagem obtida pelo SEM da ZON8

Após a observação das figuras anteriores podemos constatar que o crescimento dos revestimentos não é igual para todas as amostras, uma vez que as condições de deposição não são idênticas as mesmas.

Podemos ainda constatar que esta diferença no crescimento desses revestimentos acentua-se basicamente entre as duas zonas (Zona 1 e Zona 2), o que já se esperava.

Portanto a zona 1 é facilmente verificada devido ao crescimento do tipo colunar e muito denso do filme.

A zona 2 é distinguida por ter um crescimento ainda muito denso e quase não é perceptível a existência das colunas, pois estas encontram-se menos bem definidas.

A partir dessas imagens podemos verificar que da zona1 para a zona 2 há uma perda de crescimento do filme.

Referências Bibliográficas

- [1] Teresa Maria Santos Ribeiro Viseu, “ *Sistemas Moleculares em meios Homogêneos e Nanoestruturados : Propriedades Ópticas e Espectroscópicas* “Tese de Doutorado defendida em 23 de Setembro de 2003”
- [2] S. Venkataraj, Oliver Kappertz, Hansjörg Weis, Robert Drese, R. Jayavel; Matthias Wuttig J.Appl. Phys 92 7 (2002) 3599.
- [3] F.Vaz, P.Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C.Moura, E. Alves, A.R. Ramos, A. Cavaleiro, Ph. Goudeau, J.P. Rivière, Thin Solid Films (2004)
- [4] P.M. de Carvalho, “Preparação e Caracterização de Filmes Finos Coloridos de ZrN_xO_y ”, tese de mestrado , Guimarães, Portugal, 2004.
- [5] M.P dos Santos, “*Estudo de Métodos de Análise de Cristalinidade em filmes finos à base de ZrO_2 a partir de padrões de Difracção de Raios-X*, tese de Mestrado, Universidade do Minho 1998.
- [6] J.A Thornton, American Revue Materials Science,7 (1997) 239.
- [7] C. Sá, “*Caracterização morfológica, microestrutura e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento – SEM e microanálise por raio X – EMPA:EDS/WDS*”, CEMUP,2001.

Capítulo 6

6.1 Conclusão

Neste capítulo, pretende-se de uma forma resumida destacar todos os pontos relevantes deste trabalho.

Após o estudo das teorias da pulverização catódica e de outras adjacentes a estas, foi possível desenvolver este trabalho de investigação, pois este não seria possível se antes, muitas descobertas nesta área não fossem realizadas.

Pois como qualquer trabalho de investigação tem por objectivo estudar e tentar aproximar-se ao máximo possível de uma solução plausível e benéfica, para uma determinada causa, este não fugiu a regra. Contudo é de realçar que, nem sempre o objectivo é alcançado, e que nem sempre o resultado final, satisfaz a causa em questão.

Para este trabalho de produção de filmes finos através da pulverização catódica em magnetron para detectores de raios-x baseado em cintiladores, teve-se como referência alguns trabalhos cujos princípios teóricos foram similares a este.

Portanto pode-se concluir que actualmente existem várias técnicas de construção de filtros ópticos, a partir do qual pode-se obter resultados distintos conforme os materiais utilizados, e conforme as condições de deposição. Condições de deposição estas que influenciam de forma fulcral na natureza dos filtros ópticos.

Para que fosse possível concretizar este trabalho, foi necessário realizar um estudo teórico sobre a importância de um filtro óptico num detector de raio-x, e todo o processo que envolve a sua produção, a sua caracterização e por fim a análise dos resultados obtidos.

Este filtro anti-reflectivo tinha de conseguir ter uma espessura específica e um índice de refração específico para poder funcionar idealmente.

O filtro anti-reflexo é uma parte essencial do projecto de detectores de raios-X baseados em cintiladores, pois a luz visível produzida por eles terá de chegar aos fotodetectores para depois ser convertida em sinais eléctricos. Como o índice de refração dos cintiladores é diferente dos fotodetectores, e como cada fotodetector não vê todas as faces dos cintiladores, os filtros ópticos desempenham um papel importante neste processo.

O filtro anti-reflectivo é necessário para que a luz não seja reflectida no interface entre os dois meios de índice de refração diferentes, estes filtros podem ser constituídos por um filme fino se o seu índice de refração tiver um valor próximo da média quadrática dos índices de refração do cintilador e do fotodetector, e se a sua espessura de fase for próxima de um quarto de onda [1].

Para ser possível a aquisição dos vários valores foi necessário realizar um estudo teórico sobre as técnicas de caracterização.

A técnica da microscopia electrónica de varrimento (SEM) teve basicamente duas utilidades: a primeira foi de determinar a espessura tendo em conta a taxa de deposição, e a segunda foi de analisar o crescimento dos revestimentos dos filmes.

A técnica de difracção de raios X (XRD) foi efectuada nas amostras com o objectivo de conhecer o tipo de estrutura, a orientação preferencial dos cristais e as distâncias inter-planares.

Após todo este processo, foi finalmente escolhido dos 8 filmes finos preparados o que mais se aproximava dos padrões requeridos por este trabalho.

6.2 Trabalhos Futuros

Como trabalho futuro pretende-se

- Realizar mais deposições usando sempre o mesmo composto, mas com condições de deposição diferentes, com o intuito de aproximar-se mais possível do índice de refração pretendido e ao mesmo tempo tentar diminuir a espessura. Isto porque foi notável que, usando estes compostos obteve-se um aumento do índice de refração em relação aos compostos usados no trabalho anterior que se referia a deposições de TINO (Oxinitreto de Titânio).
- Implementação prática do filtro anti-reflectido no modo de detector de raios-X.

Anexo

Tabela de Registo dos parâmetros durante preparação dos filmes

1ª Série de Amostras		Substrato: Si Vidro				Vel. Rot./nº de ciclos: 7			Tempo de Etching: 1200s										
Objetivos: ZrO ₂ /Ni		Temp. Substrato: 200 °C				Água Ligada: Sim			Tempo de Deposição: 3600s										
		Etching								Deposição									
Data /	Exp. Nº	Fluxo de	Corrente	Δt	Fonte #2	Registo de Valores			Corrente de Alvo		V Bias		Gases		Registo de Valores				
Hora		Ar				Hora	Temp. °C	Pressão	Alvo #1	Alvo #2	Alvo #1	Alvo #2	Ar	N ₂ O ₂	Hora	Temp.°C	Pressão	Tensão	Corrente
29-01-2009	ZON1	60	0.5 A	1536	0.01 A				-	2.00 A	-	GND	12%	80%					
30-01-2009	ZON2	60	0.5 A	1536	0.01 A				-	2.00 A	-	GND	12%	70%	09:16	200 °C	6 E-03	431 V	
															10:15	200 °C	5.9 E-03	439 V	
04-02-2009	ZON3	60	0.5 A	1536	0.01 A				-	2.00 A	-	- 50 V	12%	60%	10:00	208 °C	5.0 E-03	440 V	2.03 A
															10:25	204 °C	4.8 E-03	455 V	2.03 A
															10:35	201 °C	4.8 E-03	455 V	2.03 A
															10:45	206 °C	4.8 E-03	458 V	2.03 A
04-02-2009	ZON4	60	0.5 A	1536	0.01 A				-	2.00 A	-	GND	12%	60%	16:37	204 °C	6 E-03	443 V	2.03 A
															16:48	198 °C	6 E-03	455 V	2.03 A
															17:00	204 °C	5.9 E-03	455 V	2.03 A
															17:14	199 °C	5.9 E-03	455 V	2.03 A
															17:30	205 °C	5.9 E-03	455 V	2.03 A
05-02-2009	ZON5	60	0.5 A	1536	0.01 A				-	2.00 A	-	GND	12%	50%	09:25	204 °C	5.9 E-03	451 V	2.03 A
															09:35	198 °C	5.9 E-03	451 V	2.03 A
															09:45	199 °C	5.9 E-03	451 V	2.03 A
															09:55	200 °C	5.9 E-03	451 V	2.03 A
															10:05	199 °C	5.8 E-03	451 V	2.03 A
05-02-2009	ZON6	60	0.5 A	1536	0.01 A				-	2.00 A	-	GND	12%	40%	16:40	198 °C	5.9 E-03	427 V	2.03 A
															16:50	204 °C	5.9 E-03	427 V	2.03 A
															17:00	198 °C	5.8 E-03	427 V	2.03 A
															17:10	198 °C	5.8 E-03	427 V	2.03 A
															17:20	205 °C	5.7 E-03	423 V	2.03 A
06-02-2009	ZON7	60	0.5 A	1536	0.01 A				-	2.00 A	-	GND	12%	30%	09:36	198 °C	5.9 E-03	400 V	2.03 A
															09:49	198 °C	5.9 E-03	396 V	2.03 A
															09:59	197 °C	5.9 E-03	396 V	2.03 A
															10:10	204 °C	5.9 E-03	396 V	2.03 A
															10:20	197 °C	5.8 E-03	396 V	2.03 A
06-02-2009	ZON8	60	0.5	1536	0.01 A				-	2.00 A	-	GND	12%	20%	16:18	205 °C	6.1E-03	376 V	2.03 A
															16:28	197 °C	6.0E-03	376 V	2.03 A
															16:38	205 °C	6.0E-03	376 V	2.03 A
															16:48	201 °C	6.0 E-03	376 V	2.03 A
															16:58	200 °C	6.0 E-03	376 V	2.03 A

Tabelas ICCD

Pattern : 01-089-8343		Radiation = 1.540600					Quality : Alternate				
Zr ₂ ON ₂		2th	i	h	k	l					
Zirconium Oxide Nitride Also called: dizirconium oxide dinitride		17.475	3	2	0	0					
		21.445	136	2	1	1					
		24.812	1	2	2	0					
		30.510	999	2	2	2					
		33.022	11	3	2	1					
		35.374	268	4	0	0					
		37.598	55	4	1	1					
		39.715	13	0	2	4					
		41.741	49	3	3	2					
		43.691	10	4	2	2					
		45.573	62	4	3	1					
		49.168	26	5	2	1					
		50.893	335	4	4	0					
		52.577	21	4	3	3					
		54.224	4	6	0	0					
		55.838	47	6	1	1					
		57.421	12	6	2	0					
		58.977	37	5	4	1					
		60.507	222	6	2	2					
		62.016	50	6	3	1					
		63.503	39	4	4	4					
		64.971	18	3	4	5					
		66.422	11	6	4	0					
		67.857	26	1	2	7					
		69.277	14	2	4	6					
		73.464	10	6	5	1					
		74.838	29	8	0	0					
		76.204	29	8	1	1					
		77.561	17	0	2	8					
		78.912	17	3	5	6					
		80.256	11	8	2	2					
		81.595	25	1	3	8					
		82.930	48	6	6	2					
		84.260	1	2	5	7					
		85.500	33	8	4	0					
		86.913	7	8	3	3					
		88.236	9	2	4	8					
		89.559	10	6	5	5					
Lattice : Body-centered cubic		Mol. weight = 226.45									
S.G. : Ia-3 (206)		Volume [CD] = 1043.05									
a = 10.14150		Dx = 5.768									
	Z = 16	I/Icor = 9.65									
Additional Patterns: See PDF 01-089-8344. ANX: A2X3. ICSD Collection Code: 88666. Note: Rietveld profile refinement applied. Temperature Factor: ITF. Temperature of Data Collection: 298 K. Wyckoff Sequence: e d a (IA3-). Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis. Data collection flag: Ambient.											
Calculated from ICSD using POWD-12++ Clarke, S.J., Michie, C.W., Rosseinsky, M.J., J. Solid State Chem., volume 140, page 399 (1999)											
Radiation : CuKα1		Filter :									
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings									
SS/FOM : F30=1000(0.0000,30)											

Pattern : 01-087-0173		Radiation = 1.540600		Quality : Alternate	
Zr₂ON₂ Zirconium Oxide Nitride Also called: dizirconium oxide dinitride					
Lattice : Body-centered cubic S.G. : Ia-3 (206) a = 10.13320 Z = 16		Mol. weight = 226.45 Volume [CD] = 1040.49 Dx = 5.782 I/Cor = 9.72			
Additional Patterns: See PDF 01-089-8344. ANX: A2X3. ICSD Collection Code: 50197. Note: Rietveld profile refinement applied. Temperature Factor: ITF. Wyckoff Sequence: e d a (IA3-). Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis. Data collection flag: Ambient.					
Calculated from ICSD using POWD-12++ Fueglein, E., Hock, R., Lerch, M., Z. Anorg. Allg. Chem., volume 623, page 304 (1997)					
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=1000(0.0005,30)		Filter : d-sp : Calculated spacings			

Pattern : 01-089-8344		Radiation = 1.540600				Quality : High			
Zr ₂ ON ₂									
Zirconium Oxide Nitride Also called: dizirconium oxide dinitride									

Pattern : 01-089-8343			Radiation = 1.540600			Quality : Alternate										
Zr₂ON₂ Zirconium Oxide Nitride Also called: dizirconium oxide dinitride			2th	i	h	k	l									
			17.475	3	2	0	0									
			21.445	136	2	1	1									
			24.812	1	2	2	0									
			30.510	999	2	2	2									
			33.022	11	3	2	1									
			35.374	268	4	0	0									
			37.598	55	4	1	1									
			39.715	13	0	2	4									
			41.741	49	3	3	2									
Lattice : Body-centered cubic S.G. : Ia-3 (206) a = 10.14150 Z = 16			43.691	10	4	2	2									
			45.573	82	4	3	1									
			49.168	26	5	2	1									
			50.893	335	4	4	0									
			52.577	21	4	3	3									
			54.224	4	6	0	0									
			55.838	47	6	1	1									
			57.421	12	6	2	0									
			58.977	37	5	4	1									
			60.507	222	6	2	2									
Dx = 5.768 I/cor = 9.65			62.016	50	6	3	1									
			63.503	39	4	4	4									
			64.971	18	3	4	5									
			66.422	11	6	4	0									
			67.657	26	1	2	7									
			69.277	14	2	4	6									
			73.464	18	6	5	1									
			74.838	29	8	0	0									
			76.204	29	8	1	1									
			77.561	17	0	2	8									
Additional Patterns: See PDF 01-089-8344. ANX: A2X3. ICSD Collection Code: 88666. Note: Rietveld profile refinement applied. Temperature Factor: ITF. Temperature of Data Collection: 298 K. Wyckoff Sequence: e d a (IA3-). Unit Cell Data Source: Rietveld or profile fit analysis. Data collection flag: Ambient.			78.912	17	3	5	6									
			80.256	11	8	2	2									
			81.595	25	1	3	8									
			82.930	48	6	6	2									
			84.260	1	2	5	7									
			85.588	33	8	4	0									
			86.913	7	8	3	3									
			88.236	9	2	4	8									
			89.559	18	6	5	5									
			Calculated from ICSD using POWD-12++ Clarke, S.J., Michie, C.W., Rosseinsky, M.J., J. Solid State Chem., volume 146, page 399 (1999)													
Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F30=1000(0.0000,30)		Filter : d-sp : Calculated spacings														

Capítulo 6

Pattern : 00-024-1164			Radiation = 1.540600					Quality : Deleted					
ZrO₂ Zirconium Oxide			2 θ h	I	h	k	l						
			29.807	100	1	0	1						
			33.995	10	0	0	2						
			34.827	13	1	1	0						
			42.319	2	1	0	2						
			49.463	23	1	1	2						
			50.079	13	2	0	0						
			58.272	8	1	0	3						
			59.376	15	2	1	1						
			61.913	4	2	0	2						
			73.535	2	2	2	0						
			80.353	4	2	1	3						
			81.305	2	3	0	1						
			82.113	2	1	1	4						
			93.820	2	3	1	2						
Lattice : Tetragonal		Mol. weight = 123.22											
S.G. : P42/nmc (137)		Volume [CD] = 69.83											
a = 3.64000	Z = 2	Dx = 5.861											
c = 5.27000													
Deleted Or Rejected By: Deleted by 00 042 1164 incompletely calculated pattern based on identical experimental data. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.													
Smith et al., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid (1973) Teufer., Acta Crystallogr., volume 15, page 1187 (1962) CAS Number. 1314-23-4													
Radiation : CuK α 1		Filter :											
Lambda : 1.54050		d-sp : Calculated spacings											
SS/FOM : F14=408(0.0010,24)													

Pattern : 00-002-0464			Radiation = 1.540600			Quality : Deleted							
ZrO₂ Zirconium Oxide Baddeleyite			2th	i	h	k	l						
			23.967	20	0	1	1						
			26.668	100									
			30.273	70									
			33.280	60									
			40.227	60	2	1	1						
			44.600	60	-1	1	2						
			49.212	100	2	2	0						
			53.547	70	-2	0	2						
			54.937	50	1	1	3						
Lattice : Monoclinic S.G. : P21/c (14) a = 5.21000 b = 5.26000 c = 5.37000 a/b = 0.99049 c/b = 1.02091 beta = 80.53 Z = 4 Mol. weight = 123.22 Volume [CD] = 145.16 Dx = 5.638 Dm = 5.710			57.559	20	2	2	2						
			59.179	50	-1	3	1						
			61.799	70	3	1	2						
			65.186	50	2	3	1						
			68.425	20	-1	3	2						
			70.785	50	0	0	4						
			73.997	50	0	4	1						
			78.306	50	-2	3	2						
			82.352	50	2	4	0						
			87.889	50	-3	1	3						
General Comments: Transforms to II form (tetragonal) at 1000 C. Transforms to I form (trigonal) at 1900 C. Color: Varied, brown. Deleted Or Rejected By: Delete: see Post comments June 8, 1954. Data collection flag: Ambient. Cohn, W., Tolksdorf, S., Z. Phys. Chem. (B), volume B-8, page 343 (1930)			93.221	20	1	3	4						
			95.578	50	4	2	3						
			98.085	50	-2	2	4						
			100.762	50	5	1	2						
			102.748	20	-1	1	5						
			106.082	50	-5	1	1						
			109.889	50	3	4	3						
			115.662	20	-5	0	2						
			119.438	70									
			129.123	70	3	3	5						
Radiation : CuK α			Filter :										
Lambda : 1.54100			d-sp : Not given										
SS/FOM : F25= 1(0.1716,244)													

Capítulo 6

Pattern : 00-001-0750		Radiation = 1.540600		Quality : Deleted	
ZrO ₂		Zirconium Oxide Baddeleyite			
Lattice : Monoclinic		S.G. : P2/c (13)			
a = 5.21000		b = 5.26000			
c = 5.37500		a/b = 0.99049			
c/b = 1.02186		beta = 99.47			
Mol. weight = 123.22		Volume [CD] = 145.29			
Dx = 5.633		Dm = 5.710			
Z = 4					
Color: Variable brown. Deleted Or Rejected By: Delete: see Post comments June 8, 1954.		Data collection flag: Ambient.			
Hanawalt, et al., Anal. Chem., volume 10, page 475 (1938)		Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.			
Radiation : MoKα1		Filter : Beta			
Lambda : 0.70900		d-sp : Not given			
SS/FOM : F28= 2(0.0749,159)					