



Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Curso de Física Bacharelado

Caracterização estrutural, morfológica e estequiométrica de filmes finos de óxidos de vanádio[†]

Paloma Boeck Souza

Monografia realizada sob orientação do Prof.
Dr. Luiz Fernando Schelp e apresentada ao
Curso de Física Bacharelado em preenchimento
final dos requisitos para obtenção do grau de
Bacharel em Física.

Santa Maria

2010

[†]Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Caracterização estrutural, morfológica e estequiométrica de filmes finos de óxidos de vanádio

por

Paloma Boeck Souza

Monografia apresentada ao Curso de Física Bacharelado da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) como requisito parcial para obtenção do grau de **Bacharel em Física**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp

Santa Maria, RS, Brasil

2010

©2010

Todos os direitos reservados à Paloma Boeck Souza.

A reprodução de parte ou do todo deste trabalho só poderá ser realizada com autorização por escrito do autor.

Endereço: Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, Departamento de Física, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Faixa de Camobi, km 9, Santa Maria, RS, CEP 97105-900.

Telefone: +55(55)3220-8618, +55(55)9674-9592

E-mail: pboeck@hotmail.com

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Curso de Física Bacharelado

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Monografia:

**Caracterização estrutural, morfológica e estequiométrica de
filmes finos de óxidos de vanádio**

elaborada por

Paloma Boeck Souza

como requisito parcial para a obtenção do título de

BACHAREL EM FÍSICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp - Orientador, UFSM

Prof. Dr. Fabio Mallmann Zimmer, UFSM

Prof. Dr. Marcos André Carara, UFSM

Santa Maria, dezembro de 2010.

À Maia.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao meu orientador Luiz Fernando Schelp pela paciência ao me ensinar, por respeitar minhas idéias e pela grande amizade.

Aos meus colegas de trabalho, Luciane, Danusa, Josué, Dieivase, Fábio, Adolfo e Paula pelo carinho durante esses anos.

Aos meus amigos que sei que posso contar para tudo, Matheus, Thiago Mori, Rafael DellaPace, Josemar, e Gazola. Em especial à loira querida Vivian, que enfrentou toda jornada LMMM comigo e ouviu todas minhas reclamações. Ao meu colega e grande amigo de curso Diego, que muito já me fez rir.

Aos colegas que já saíram do laboratório mas que sempre irão morar em meu coração, Rafael Cabreira, João Oliveira, Felipe Bohn, Claudiosir Roque e Gustavo Callegari.

Ao meu grande amigo Thiago Bordignon e sua família por me acolherem como parte dela durante todos esses anos.

Ao meu irmão, que sempre me apoia e me lembra do quanto nos amamos.

E finalmente, ao meu pai que sempre disse "nunca desista".

"Querer é poder."

Resumo

Trabalho Final de Graduação em Física
Curso de Física Bacharelado
Universidade federal de Santa Maria

Caracterização estrutural, morfológica e estequiométrica de filmes finos de óxidos de vanádio

AUTOR: PALOMA BOECK SOUZA
ORIENTADOR: LUIZ FERNANDO SCHELP
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 10 de dezembro de 2010

A aplicação da difração de raios x a baixos ângulos para a determinação da morfologia de filmes finos é apresentada. Aspectos técnicos fundamentais que são relevantes para a extração dos dados da difração nesta faixa têm sido estudados e são revisados no capítulo inicial. As ferramentas básicas para a análise a baixos ângulos, que incluem efeitos da refração de raios x na superfície da amostra aparecem no capítulo seguinte. Estes efeitos, que geralmente não são considerados na interpretação de difratogramas a altos ângulos, são levados em conta no software utilizado para realizar simulações dos dados experimentais a partir de modelos. Esta simulação é exemplificada para alguns filmes finos, onde rugosidade superficial e interfacial, interdifusão e espessura foram quantificadas com sucesso. Em contraste, difratogramas de filmes finos de VO₂ não apresentam qualquer pico na região de baixos ângulos. Isto pode ser explicado pela alta rugosidade devido ao tipo específico de crescimento destes filmes, como revelado por imagens de microscopia de força atômica.

Palavras-chave: raios x; simulação; difratograma; baixo ângulo.

Abstract

Undergraduate Final Study on Physics
Curso de Física Bacharelado
Universidade federal de Santa Maria

Structural characterization, morfologic and stochiometric of dioxide vanadium films

AUTHOR: PALOMA BOECK SOUZA

ADVISOR: LUIZ FERNANDO SCHELP

Date and Local: Santa Maria, December 10th, 2010

The application of small angles X-Ray diffraction to the determination of thin film morphology is presented. Technical instrumental aspects that are relevant to the extraction of the diffraction data in this range have been studied and are reviewed in the initial chapter. The basic tools to the low angle analysis, that include effects of x rays refraction at sample surface appears in the following chapter. These effects, that usually are not considered in the interpretation of high angles diffractograms, are taken into account in the software used to perform simulations of the experimental data from models. This simulation is exemplified for some thin films, where surface and interface roughness, interdiffusion and thickness have been sucessfully quantified. In contrast, VO₂ thin films diffractograms did not present any peak at low angle. This can be explained by the high roughness due to the specific kind of growth of these films, as revealed by atomic force microscopy images.

Key-words: X-Ray; simulation; diffractogram; low angle.

Lista de Figuras

2.1	Esquema tubo de raios x.	13
2.2	(a) Vista externa do tubo de raios x[11]; (b) janelas de berílio.	14
2.3	Sistema de retificação do tubo de raios x [1].	15
2.4	Eficiência do tubo de raios x em retificação.	16
2.5	Forma da onda completa retificada com "ripple"desprezível.	16
2.6	Distribuição de intensidade com comprimento de onda no espectro contínuo.	18
2.7	Curva de intensidade para alvo de molibidênio com 35kV.	18
2.8	Diagrama esquemático dos níveis de energia para elétrons no átomo, indicando os processos de excitação e emissão.	19
2.9	Coeficiente de absorção em massa para platina versus comprimento de onda.	22
2.10	Absorção do zircônio sobreposta na radiação do molibidênio.	23
2.11	(a) Filtros de cobalto e níquel para radiação de cobre e (b) filtros ajustados para transmissão.	24
2.12	Representação do detector de tiras de silício [5].	27
3.1	Imagem representativa do sistema de funcionamento AFM.	30
3.2	Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas.	31
4.1	Geometria da reflexão de Bragg.	33
4.2	Variação do coeficiente de reflexão e profundidade de penetração para raios x de 1,54 Å incidindo sobre uma superfície lisa de silício.	37
5.1	Fotografia do difratômetro Bruker D8 Advance na configuração de baixos ângulos.	40
5.2	Filme de Cu sobre SiO ₂	41
5.3	Filme de Cu sobre SiO ₂	41

5.4	Filme de Ni ₈₁ Fe ₁₉ sobre Si - Curva medida em preto e curva simulada em vermelho; Densidade do filme = 8,850g/cm ³ ; Espessura do filme = 47,4nm; Densidade do substrato = 2,330g/cm ³ ; Rugosidade/difusão Permalloy/Si = 0,784nm.	42
5.5	Difratograma de um filme de V ₂ O ₃ sobre Si/SiO ₂	43
5.6	Imagem de microscopia AFM de um filme de VO ₂ com substrato de Si/SiO ₂	44

Sumário

1	Introdução	12
2	Equipamento	13
2.1	Tubos de raios x	13
2.2	Sistema de alimentação dos tubos	15
2.3	Interação elétron-alvo	17
2.4	Interação raios x-matéria condensada	21
2.5	Filtros	23
2.5.1	Monocromadores	24
2.5.2	Espelhos de Göbel [6]	25
2.6	Espalhamento dos raios x pela matéria condensada	26
2.7	Detector de raios x	27
3	Microscopia de força atômica (AFM)	29
4	Teoria	32
4.1	Lei de Bragg	32
4.2	Correção à Lei de Bragg	34
4.3	Análise de Kiessig	35
4.4	Interação raios x-matéria condensada na região de baixos ângulos	36
5	Resultados	39
5.1	Descrição do procedimento experimental	39

5.2 Medidas	40
6 Conclusão	45
Referências Bibliográficas	46

1 Introdução

A difração de raio x é a mais antiga e difundida técnica de caracterização de materiais. Historicamente, a própria existência de cristais foi comprovada utilizando raios x, o que gerou a premiação de Henry Bragg e Laurence Bragg com o prêmio nobel em 1915. Ao longo de um século a técnica foi aperfeiçoada, tornando-se mais precisa e aumentando as áreas de aplicação. A difração de raios x é hoje utilizada até para determinação da estrutura de macromoléculas na Biologia.

Para materiais sólidos cristalinos ou policristalinos, a difração em altos ângulos na configuração de Bragg-Bretano é a mais comum. Em contrapartida, a análise de raios x a baixos ângulos é ainda relativamente pouco utilizada, se restringindo à laboratórios que se concentram na pesquisa de camadas ou filmes muito finos e outros tipos de nanoestruturas.

Neste trabalho, a aplicação da teoria em difratogramas a baixos ângulos para o estudo da morfologia de filmes finos será apresentada. Um resumo dos aspectos técnicos mais importantes é apresentado no primeiro capítulo, onde estão apresentados o funcionamento de tubos de raios x, monocromadores, fendas e detectores. No segundo capítulo se apresenta uma breve discussão de conceitos e funcionamento de um microscópio de força atômica, utilizado para análise topográfica dos filmes.

Os conceitos básicos da teoria utilizada na região de baixos ângulos para a interpretação dos difratogramas estão apresentados no terceiro capítulo. Estes fundamentos estão incorporados em um programa de simulação usado como ferramenta na interpretação. Este programa é disponibilizado gratuitamente e foi desenvolvido por pesquisadores do European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) de Grenoble (França).

Alguns difratogramas resultantes de filmes metálicos e óxidos de vanádio são apresentados e analisados através de simulação no capítulo seguinte. Essa análise dá como resultado as características morfológicas dos filmes. Em especial para filmes VO_2 tal análise não é possível, sendo então complementada com a utilização de imagens de microscopia de força atômica.

2 Equipamento

2.1 Tubos de raios x

Em tubos de raios x, ver figura 2.1, acontece emissão termoiônica de elétrons de um filamento aquecido (catodo) que são acelerados até um material-alvo (anodo) a fim de produzir raios x. O alvo é aterrado para a descarga de elétrons. Em alguns equipamentos existe a possibilidade de troca de alvos com a intenção de obter-se diferentes radiações.

De forma a aumentar a intensidade dos raios x produzidos, há um ponto focal linear no interior do tubo, criado através de campo elétrico ou filamento linear que restringe o feixe de elétrons a uma área pequena, ocasionando menor espalhamento dos fótons. As dimensões médias do ponto focal linear são de 1,2mm de largura e 12mm de comprimento e, este dá uma região focal no alvo de 1,2mm quadrados. Esse esquema proporciona dois ou quatro feixes de raios x com ângulo de 90° entre eles. O ângulo normal de emissão de raios x da face do alvo é de 5° podendo mudar de equipamento para equipamento.

Mais uma forma de aumentar a intensidade dos raios x emitidos é a diminuição da absorção dos feixes quando passam através das janelas do tubo. Tais janelas, ver figura 2.2, são necessárias principalmente para alvos que possuem comprimentos de onda maiores que 0,15 nm, assim elementos de números atômicos mais baixos são os mais utilizados. As janelas

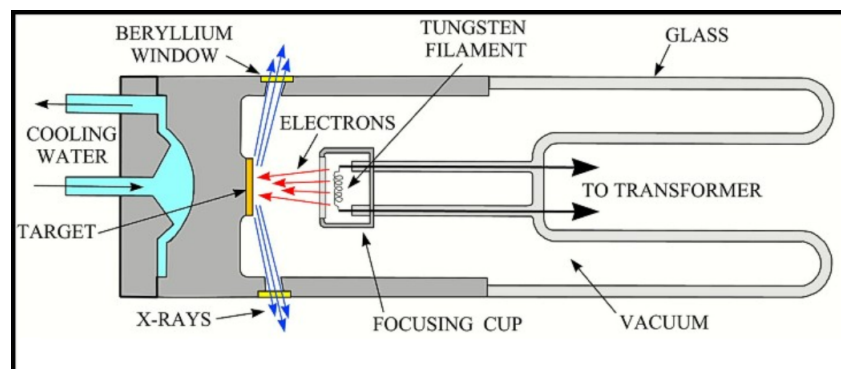


Figura 2.1: Esquema tubo de raios x.



Figura 2.2: (a) Vista externa do tubo de raios x[11]; (b) janelas de berílio.

mais utilizadas atualmente são finas folhas de berílio, produzidas de forma maleável através da combinação com 0,2% de titânio. Como Be é um bom condutor de calor e eletricidade, elas podem ser colocadas bem próximas ao ponto focal linear não superaquecendo nem carregando eletricamente por bombardeamento secundário.

De toda energia gerada pelo frenamento dos elétrons no alvo, 98% é convertido em calor no alvo e somente o restante são fótons de raios x. O tubo deve ter então um sistema de resfriamento de água que passa na face posterior do alvo. Esse resfriamento deve ter uma taxa tal, que resfrie apenas o suficiente para não deixar o alvo derreter ou separar da base. Existem tubos de raios x nos quais o alvo é giratório, oferecendo sempre uma face mais fria ao feixe de elétrons. Tais equipamentos são mais utilizados para fontes pontuais de raios x.

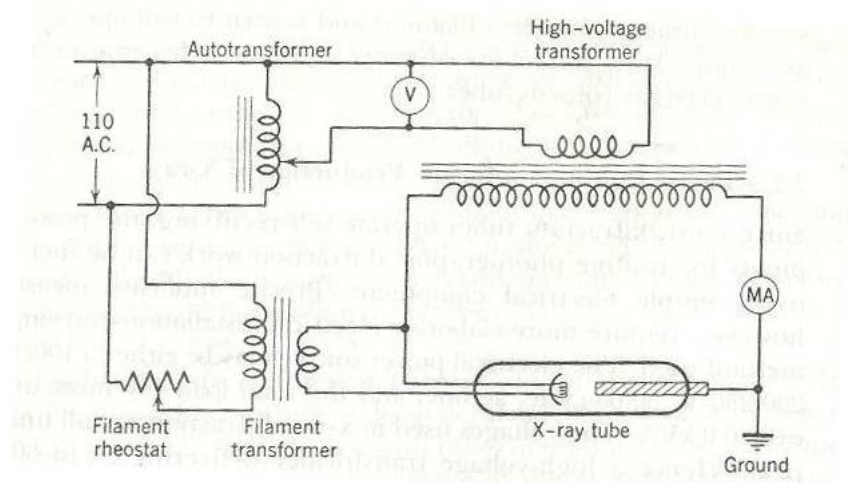


Figura 2.3: Sistema de retificação do tubo de raios x [1].

2.2 Sistema de alimentação dos tubos

Um transformador de alta voltagem é utilizado para manter a diferença de potencial entre o filamento e o alvo, entregando entre 50 a 60 kV e 30 a 40 mA. Esse transformador deve ter seu lado secundário aterrado devido ao seu contato com a linha de água. Uma voltagem é aplicada no primário do transformador, sendo esta controlada por um reostato (ou equivalente eletrônico) e intensificada por um autotransformador (transformador com rolamento primário e secundário se encontrando parcialmente). Um voltímetro é colocado para ler em pico kilovolts (proporcional a tensão de aceleração dos elétrons).

Já o filamento do tubo de raios x é aquecido por uma voltagem fornecida por um transformador redutor, com seu lado secundário isolado da alta voltagem. Um reostato conectado ao lado primário controla a corrente que passa pelo filamento e, um miliamperímetro no lado aterrado do circuito dá a corrente que passa através do tubo. O sistema de auto retificação é mostrado na figura 2.3.

O catodo do tubo de raios x trabalha unidirecionalmente sob um alto potencial alternado, devido a isso quando estamos no meio ciclo onde o catodo é positivo e o anodo é negativo o alvo se mantém frio sem que haja corrente de elétrons entre eles. Já no ciclo contrário, com anodo positivo e catodo negativo, elétrons são acelerados em direção ao alvo. Na figura 2.4 é possível ver a eficiência de operação do tubo de raios x. A parte hachurada representa a porção do ciclo em que são produzidos raios x, enquanto que as partes não hachuradas representam, o momento em que corrente de baixa voltagem passa fazendo o alvo apenas aquecer.

Para eliminar a parte inútil do ciclo dois retificadores de onda completa são colocados entre

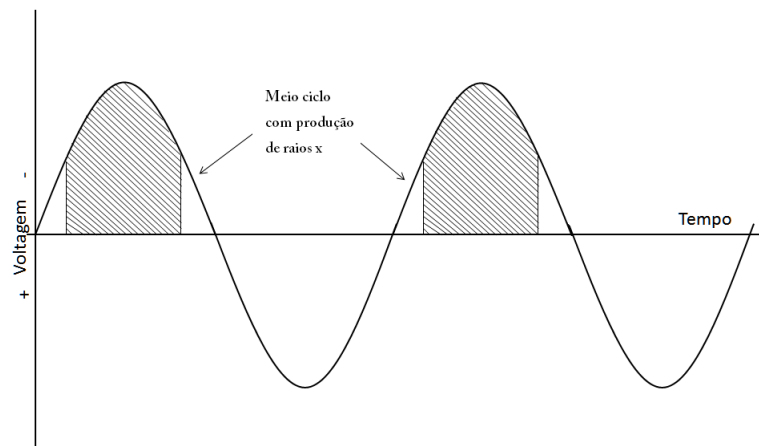


Figura 2.4: Eficiência do tubo de raios x em retificação.

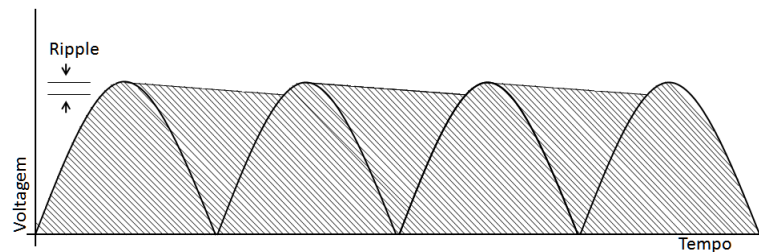


Figura 2.5: Forma da onda completa retificada com "ripple" desprezível.

o lado secundário do transformador de alta tensão e o tubo. O retificador trabalha de forma que a tensão alternada que sai do transformador de alta tensão, quando a onda estiver no meio ciclo de interesse, passe pelos diodos sendo invertida e transformada em tensão contínua. Então, a tensão é filtrada pelo capacitor a fim de manter o nível de tensão elevado. A eficiência do filtro é determinada pelo "ripple" na tensão retificada. A forma da onda retificada aparece na figura 2.5.

2.3 Interação elétron-alvo

Cada material possui um espectro de raios x próprio composto do espectro contínuo e característico. O primeiro é composto de uma larga banda de comprimentos de onda e o segundo possui apenas alguns valores intensos característicos do material.

O espectro contínuo [1] deriva da desaceleração dos elétrons (vindos do filamento) pelo campo elétrico dos átomos do alvo. A cada colisão ocorre o decrescimento da energia do elétron em ΔE , que pode surgir como um fóton de raios x de energia $h\nu$. Em alguns casos, durante a colisão, o elétron transfere toda sua energia para o átomo do alvo. Assim, a energia do fóton é igual a energia do fóton incidente,

$$Ve = h\nu \quad (2.1)$$

sendo

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2.2)$$

onde V é a voltagem aplicada ao tubo, e é a carga do eletron e c é a velocidade da luz. Então,

$$\lambda = \frac{hc}{Ve} \quad (2.3)$$

substituindo os valores das constantes, chegamos a igualdade

$$\lambda = \frac{12,399}{V}. \quad (2.4)$$

Essa equação mostra que o comprimento de onda mínimo (em \AA) no qual o fenômeno ocorre depende do valor da voltagem aplicada ao tubo, como é visto nos espectros da intensidade dos raios x "versus"comprimento de onda da figura 2.6. O aumento do potencial aplicado faz a intensidade da curva aumentar e, o pico de máxima intensidade translada para valores menores de comprimento de onda.

Se a voltagem aplicada ao tubo for alta o suficiente, é possível excitar um átomo fazendo aparecer, junto ao espectro contínuo, o espectro característico. Este aparece como dois picos intensos, como mostrado na figura 2.7, e seus valores de comprimento de onda são característicos de cada material. Essas séries de picos de raios x foram chamadas por Barkla como séries de K e séries de L.

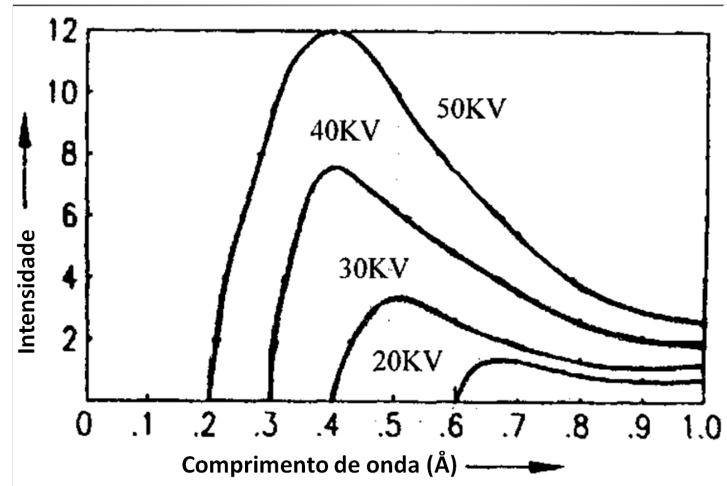


Figura 2.6: Distribuição de intensidade com comprimento de onda no espectro contínuo.

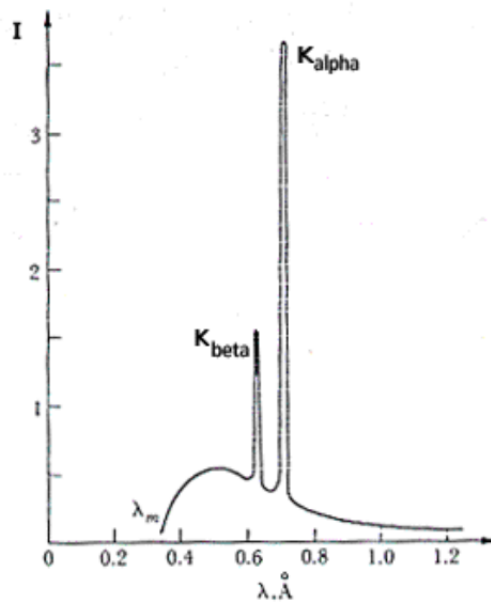


Figura 2.7: Curva de intensidade para alvo de molibidênio com 35kV.

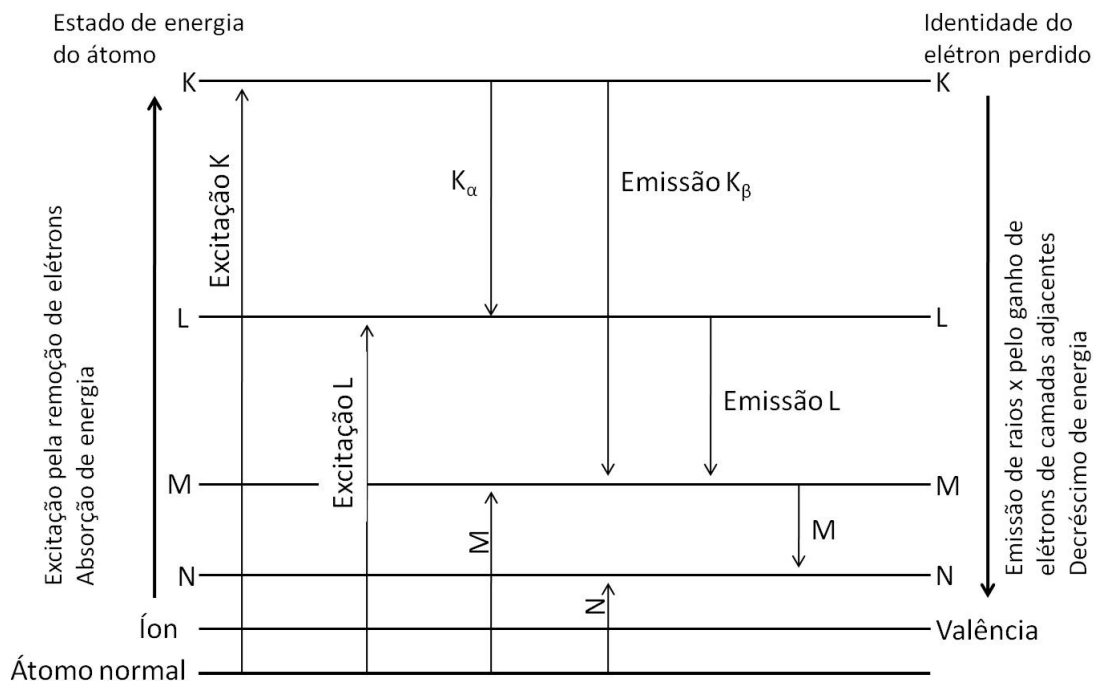


Figura 2.8: Diagrama esquemático dos níveis de energia para elétrons no átomo, indicando os processos de excitação e emissão.

Moseley mostrou que ambos picos da série K são duplos. Ou seja, o pico mais intenso e de maior comprimento de onda nomeado K_{α} é composto de dois picos não resolvidos K_{α_1} e K_{α_2} . A proporção de intensidade entre eles é em torno de $K_{\alpha_2}:K_{\alpha_1}=1:2$. O pico menos intenso e de comprimento de onda menor nomeado K_{β} , composto de K_{β_3} e K_{β_1} . Existe um pico menos intenso K_{β_2} , também com duas componentes não resolvidas, o qual só aparece para números atômicos acima de 29. Moseley também observou a existência de duas outras séries, M e N. A relação de comprimento de onda entre as séries segue a regra: $N>M>L>K$.

Para cada material existe um valor mínimo de tensão aplicada, também conhecido como potencial crítico de excitação, para o qual aparece o espectro característico. Para series K, por exemplo, esse valor mínimo corresponde a energia necessária para que um elétron da camada K do átomo seja ejetado, levando o átomo a um estado excitado. Após essa excitação, um elétron de uma camada exterior pode ocupar a vacância, ocorrendo a emissão de um fóton de raios x com a mesma energia. Se o elétron vem da camada L, temos a emissão de um fóton de radiação K_{α} e, se o elétron for da camada M temos a emissão de radiação K_{β} . O diagrama da figura 2.8 mostra um esquema de excitação dos elétrons e emissão de energia. Átomos que não possuem elétrons na camada M, ou em camadas exteriores, não podem ter série L mas somente série M. Então, é evidente que átomos que não possuem elétrons além da camada ionizada, não podem apresentar nenhuma série de raios x característico.

Um átomo pode também ser excitado através da absorção de um fóton de raios x, desde que

este fóton possua energia $h\nu$ maior ou igual à energia necessária para arrancar o elétron de uma das camadas do átomo.

Através de testes foi definido que para uma ótima intensidade, da radiação característica em relação à radiação contínua, deve ser aplicada uma voltagem 3,5 vezes maior que o potencial crítico de excitação. Segundo Witty e Wood este fator é de 4 para potenciais DC e 5 para potenciais AC. A intensidade do espectro característico aumenta com a voltagem aplicada entre o catodo e o anodo, segundo a relação

$$I = Ai(V - V_k)^{1,5} \quad (2.5)$$

onde i é a corrente no tubo, V é a voltagem aplicada, V_k é o valor crítico de excitação para o material e, A é uma constante.

2.4 Interação raios x-matéria condensada

Para um feixe monocromático de raios x incidente sobre um material, a fração de intensidade transmitida é dada pela equação [1]

$$I = I_0 e^{-\mu \chi} \quad (2.6)$$

onde I é a intensidade transmitida, I_0 é a intensidade do feixe original, χ é a espessura do material absorvedor e μ o coeficiente de absorção linear do material para raios x (constante para um dado comprimento de onda).

A profundidade na qual a intensidade cai para $\frac{1}{e}$ do valor I_0 é frequentemente definida como profundidade de penetração $z_{\frac{1}{e}}$ e é dada por

$$z_{\frac{1}{e}} = \frac{\sin \theta}{\mu} \quad (2.7)$$

onde θ é o ângulo de incidência do feixe.

É possível colocar a equação 2.6 em termos do coeficiente de absorção em massa, que possui a propriedade de ser independente do estado físico e químico do material, sendo que μ é dependente da energia dos raios x. Assim, pode-se reescrever a equação como

$$I = I_0 e^{-\left[\frac{\mu}{\rho}\right] \rho \chi}. \quad (2.8)$$

É essa propriedade do coeficiente de absorção em massa que diferencia raios x da luz visível.

Se o coeficiente de absorção em massa de um material é determinado para vários comprimentos de onda e mostrado no gráfico da figura 2.9, é possível ver que o gráfico decresce rapidamente exceto por alguns picos. Esses picos de descontinuidade no gráfico representam os valores de absorção crítica do material, ou seja, marcam os valores de frequência onde os raios x incidentes possuem energia suficiente para ejetar um elétron do átomo do material.

A figura 2.9 mostra o coeficiente de absorção em massa para platina. Vê-se o pico de absorção K para $\lambda = 0,016$ nm e, todos comprimentos de onda menores que esse (frequências maiores) possuem energia suficiente para ejetar elétrons da camada K. Mas, como o comprimento de onda decresce rapidamente, a energia dos fótons aumenta para um valor bem acima da absorção crítica, assim existe menor probabilidade de ionização dos átomos e maior chance de

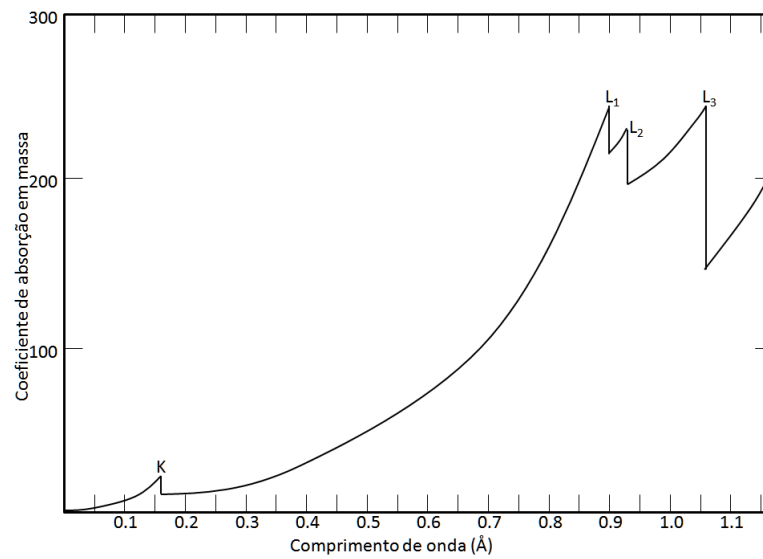


Figura 2.9: Coeficiente de absorção em massa para platina versus comprimento de onda.

que esses fótons simplesmente passem através do material sem serem absorvidos. Do pico de absorção K para valores maiores de comprimentos de onda os fótons não tem energia necessária para ejetar um elétron da camada em questão, portanto a absorção é pequena. O grupo de três picos seguintes são picos de absorção L associados aos três níveis discretos de energia da camada L.

O coeficiente de absorção linear varia com a terceira potência para o comprimento de onda entre os picos. Também sabe-se que o coeficiente de absorção em massa varia com a quarta potência para o número atômico Z , o que mostra que elementos de maior número atômico são absorvedores mais eficientes de raios x.

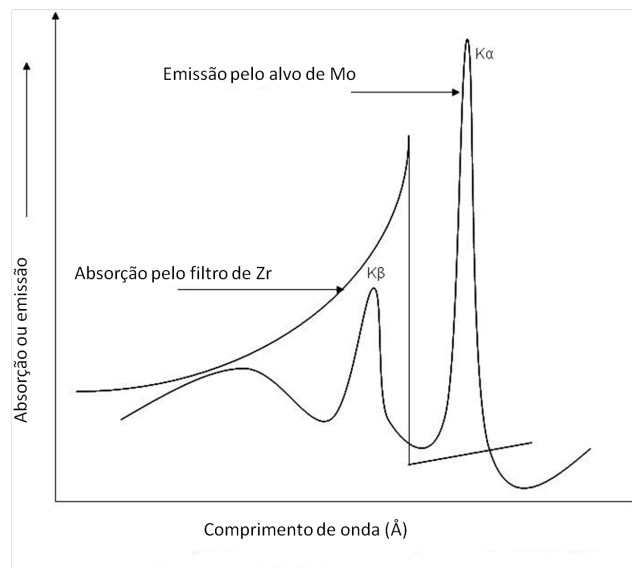


Figura 2.10: Absorção do zircônio sobreposta na radiação do molibidênio.

2.5 Filtros

A maioria das técnicas que utilizam raios x, utilizam essencialmente um comprimento de onda de todo espectro, ou seja, um feixe monocromático. Pela intensidade que a dupla K_{α} apresenta, ela é a radiação geralmente utilizada. Algumas técnicas requerem que o próprio K_{α_2} seja separado da dupla. Os filtros utilizados para alcançar um feixe monocromático, são chamados de monocromadores.

A monocromatização de um feixe de raios x pode ser feita de duas formas, com um único filtro ou com um balanceamento de filtros. No primeiro o material do qual é feito o filtro deve apresentar alta absorção abaixo do pico de absorção K. Assim, tal como visto na figura 2.10, sobrepondo a curva do espectro de raios x de um alvo de molibidênio com a curva de absorção do material do filtro, neste caso zircônio, vemos que o pico de absorção K do zircônio ($\lambda = 0,0689\text{nm}$) deve cair exatamente entre os picos K_{α} e K_{β} do espectro do Mo. Todos os comprimentos de onda do molibidênio abaixo de $\lambda = 0,0689\text{nm}$ são fortemente absorvidos, tais como o $\text{Mo}K_{\beta}$, e comprimentos de onda acima de $\lambda = 0,0689\text{nm}$, tais como $\text{Mo}K_{\alpha}$ são apenas levemente absorvidos.

O cálculo da espessura do filtro é feito através da equação 2.6, vista anteriormente. É necessário ter cuidado na hora de determinar a espessura do filtro, já que a espessura deve ser suficiente para filtrar grande parte do K_{β} sem reduzir demais a intensidade do K_{α} . Essa redução na intensidade traz como consequência o aumento do tempo de exposição do material à radiação, então, experimentalmente o valor de espessura que traz melhores resultados é aquele no qual o fator "aumento do tempo de exposição" seja cerca de 1,5 a 2,0.

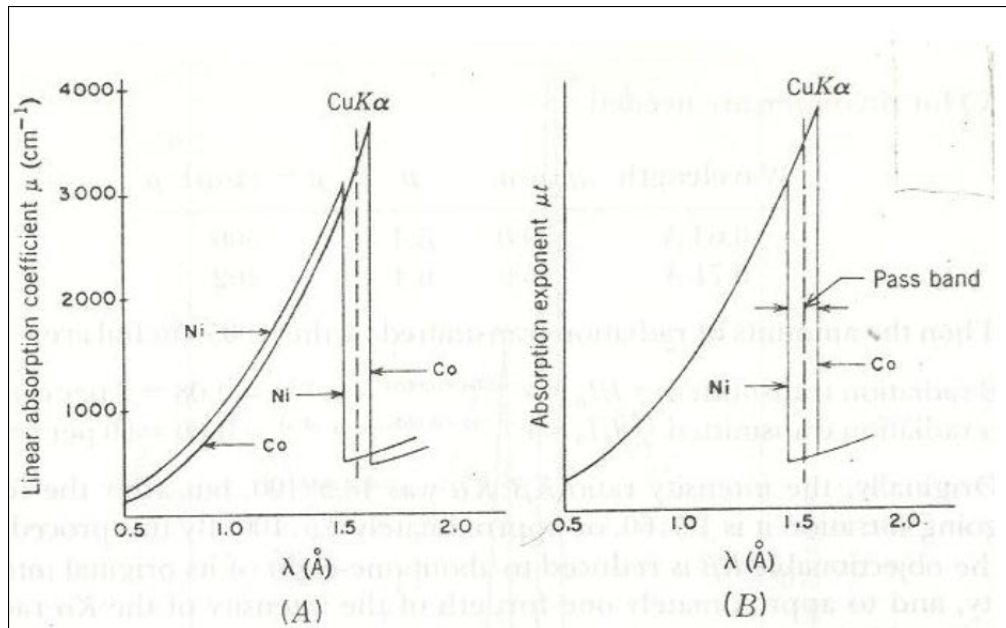


Figura 2.11: (a) Filtros de cobalto e níquel para radiação de cobre e (b) filtros ajustados para transmissão.

Usando a técnica de um único filtro a intensidade de K_{α} é fortemente aumentada em relação a K_{β} . Assim, no feixe filtrado, K_{β} e os comprimentos de onda menores tem sua intensidade diminuída mas não eliminada por completo. Este tipo de feixe pode ser utilizado em algumas medidas mas na verdade não é um feixe monocromático. Assim, existe o segundo tipo de monocromatização, balanceamento de filtros, pela utilização de dois filtros em que é alcançado o feixe monocromático. Vê-se através da figura 2.11 (a) que os picos de absorção K dos filtros devem cair exatamente acima e abaixo do comprimento de onda K_{α} da radiação e, suas espessuras devem ser ajustadas até que a transmissão da radiação seja a mesma acima e abaixo do K_{α} , tal como visto na figura 2.11(b). Através desta técnica é possível também obter uma estreita banda de comprimentos de onda de uma região onde não existe linhas características.

2.5.1 Monocromadores

Monocromadores podem ser cristais planos nos quais K_{α} é separado por difração no cristal, o feixe difratado se torna o feixe incidente sobre a amostra. A intensidade do feixe difratado é muito fraca comparada com o feixe inicial, isso exige um longo tempo de exposição da amostra, assim é necessário a escolha de um cristal que aumente a intensidade. A escolha desse cristal monocromador depende também de sua utilização, se ele é utilizado em conjunto de pinholas ou slits soller, é necessário que o feixe seja intenso e cubra área suficiente do slit para que cubra a amostra. Este tipo de monocromador é, em geral, um mosaico. Já, se o monocromador é utilizado apenas como um colimador de feixe, sem a necessidade de aumento de intensidade

do feixe, o cristal não precisa ser tão perfeito quanto possível. Assim, ele deve ter uma face refletora de aproximadamente 4 mm quadrados e espessura de 1,5 mm. Deve também ser forte mecanicamente e não sofrer efeitos de exposição prolongada a raios x. Portanto, ele não deve apresentar imperfeições de superfície que levariam a múltiplas reflexões e também não ser policristalino.

Os cristais monocromadores podem ser monocromadores dobrados de cristal ou planos de cristal. No primeiro tipo a radiação converge para um ponto focal fornecendo uma alta intensidade e poder de resolução comparado com os planos de cristal. Esses cristais dobráveis podem ser produzidos de mica elástica, quartzo, etc...

Os monocromadores mais utilizados atualmente são de grafite, apresentando alta intensidade de raios x difratados e podendo se apresentar como monocromadores dobrados de cristal. Tal material com uma estrutura de planos hexagonais alinhados paralelamente possui uma eficiência de difração maior que qualquer outro material conhecido e, possui de quatro a seis vezes mais reflectividade do que LiF (material utilizado largamente na produção de monocromadores antes dos de grafite). Esse monocromador pode ser usado no feixe incidente ou no feixe difratado. No primeiro caso ele aumenta a qualidade de medidas para rotação de cristais. Para o último tem-se a vantagem de eliminar o background originado na amostra vindo da fluorescência e, suprimir a radiação incoerente.

2.5.2 Espelhos de Göbel [6]

Comparado a um monocromador dobrado de cristal os espelhos de Göbel, possuem multicamadas depositadas sobre substratos de Si, vidro ou safira e, quando colocado no feixe incidente, faz com que os feixes saídos do tubo tornem-se altamente paralelos. Apesar de não filtrar K_{β} e todo espectro contínuo, ele é capaz de diminuir o background de espalhamento da amostra.

Por possuir espessura maior do que monocromadores convencionais os ângulos de Bragg difratados são muito pequenos, em torno de $1,5^{\circ}$. Como consequência, o feixe resultante dos espelhos de Göbel possui reflectividade e divergência muito maior do que feixes passados por monocromadores, levando a um feixe com menor perda de intensidade inicial.

2.6 Espalhamento dos raios x pela matéria condensada

O coeficiente de absorção em massa [1] é dado por duas componentes

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho} \quad (2.9)$$

onde o primeiro termo à direita é a verdadeira absorção do material, os raios x se transformam completamente em energia cinética dos elétrons ejetados. O último termo é o espalhamento que envolve a transferência de energia do feixe de raios x primário para os feixes espalhados dos átomos do absorvedor. Esse espalhamento é muito pequeno para elementos de número atômico maior que 26.

Quando a energia do fóton de raios x é suficientemente grande para ejetar um elétron ionizando o átomo do absorvedor, um elétron de uma camada exterior cai na vacância deixada gerando a emissão de um fóton de raios x. Essa radiação produzida é também conhecida como radiação fluorescente, seu comprimento de onda deve ser igual ou maior que o comprimento de onda da radiação incidente, já que sua energia não pode exceder a energia do fóton incidente. No raio x essa radiação produz uma distribuição indesejada de fundo que pode obscurecer os efeitos de difração procurados. Para evitar esse fenômeno é interessante que o comprimento de onda da radiação incidente utilizada seja tão distante quanto possível dos picos de absorção K e L do elemento utilizado.

Uma pequena fração de espalhamento é devido ao desvio dos feixes primários de raios x pelos átomos do absorvedor, que então emergem em direções diferentes do feixe primário. Uma parte desses raios x espalhados possui comprimento de onda igual ao feixe incidente, sendo chamados então de raios x espalhados coerentemente. Neste caso, quando um fóton incide sobre um elétron preso fortemente ao átomo, esse fóton pode não ter energia suficiente para arrancar esse elétron. Neste caso o fóton apenas rebate no elétron, sendo espalhado em outra direção mas com mesmo comprimento de onda. Esse fenômeno abrange em parte o espalhamento de Bragg.

A outra parte dos raios x espalhados que possui comprimento de onda ligeiramente maior que o feixe incidente é conhecida como raios x espalhados incoerentemente. Quando um fóton incide sobre um elétron que está preso fracamente ao átomo do absorvedor, o elétron recua ligeiramente e ao fazer isso absorve parte da energia do fóton, que então continua seu caminho com uma energia um pouco menor (comprimento de onda ligeiramente maior). Ambos fenômenos respeitam as leis de conservação de energia e momento.

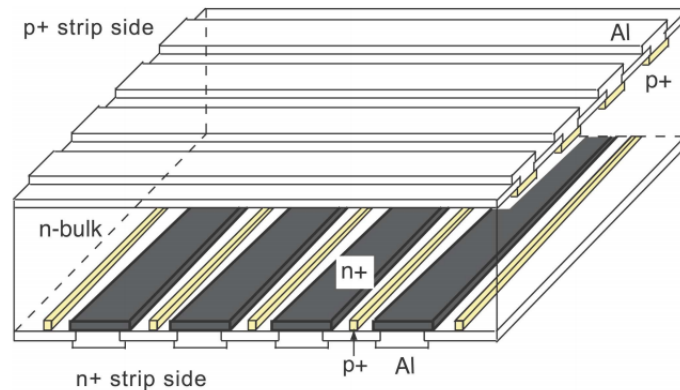


Figura 2.12: Representação do detector de tiras de silício [5].

2.7 Detector de raios x

Dentre os detectores utilizados atualmente, se destacam os de silício. Comparados com contadores de cintilações e detectores de ionização gasosa os detectores de silício possuem baixo custo de produção, possibilitam melhor uniformidade de fabricação, tem temperatura de operação ambiente, sem necessidade de vácuo, contadores de gás ou resfriamento por água, tempo de resposta muito menor, cerca de nano-segundos e, alto poder de resolução. Esses detectores são produzidos com segmentações do tipo tiras, microtiras, pixels, etc.

O detector mais utilizado atualmente é o detector de tiras de silício [7]. Cada tira funciona como um único detector, sendo que o tempo de medida é proporcional a $\frac{1}{N}$ do número N de detectores. O que mostra o ganho de tempo em relação a outros detectores.

Ele é um arranjo de tiras coletoras de carga, colocadas nas duas faces de um wafer de silício dopado (normalmente com Li), formando uma matriz de diodos, tal como é visto na figura 2.12. O wafer de silício tem em média $300 \mu\text{m}$ de espessura. E, cada tira [2] tem dimensão de aproximadamente $63 \times 63 \text{ mm}$ (dependendo do fabricante), elas são dispostas de maneira ortogonal, em relação uma à outra, possibilitando coleta de dados em duas dimensões. Nas tiras existe uma implementação capacitiva, camadas de isolante são colocadas entre a tira e um metal (normalmente Al). Essa implementação possibilita o sinal ser armazenado nas tiras evitando a fuga de corrente, fenômeno comum nesse sistema. As tiras são rodeadas de anéis de campo oscilante P+, nos quais é aplicado um potencial, eles mantêm as tiras isoladas umas das outras eletricamente.

Quando um fóton de raios x é absorvido, é produzido um número de pares elétron-buraco proporcional à energia do fóton absorvido. Esses elétrons e buracos são atraídos para superfícies opostas e constituem um pulso elétrico.

Devido à defeitos, impurezas e outros mecanismos de perdas, o número de pares elétron-buraco mostra certa variação estatística para um valor constante de energia do fóton. A equação que representa a largura de meia altura da amplitude do pulso de distribuição, é dada por

$$\Gamma \cong 2,35\sqrt{FE\varepsilon} \quad (2.10)$$

onde F é o "Fator de Fano"(medida de dispersão da probabilidade do ruído Fano, este é a oscilação da carga elétrica obtida do detector e seu valor é de aproximadamente 0,1 para o silício dopado com lítio), E a energia do fóton em eV e ε a energia por par elétron-buraco.

3 Microscopia de força atômica (AFM)

A base do funcionamento do AFM está nas forças ponteira-amostra para traçar o mapa de uma superfície qualquer. Utilizando uma ponteira, que pode ser em forma de V ou retangular dependendo do tipo de análise, acoplada a um suporte (cantilever), varre-se a superfície da amostra causando pequenas deflexões no cantilever, como pode ser visto na figura 3.1.

A força exercida no cantilever é dada pela lei de Hooke $F = -kx$, sendo x o deslocamento do cantilever e k sua constante de restauração. A constante k do cantilever é determinada pelas suas características de construção, tais como o material e geometria utilizada. São necessárias grandes deflexões para alcançar uma boa sensibilidade, portanto a mola deve ser tão macia quanto possível. Por outro lado, é necessário que a mola apresente uma alta frequência de ressonância para inibir as vibrações mecânicas ao fazer a varredura. A frequência de ressonância de uma mola é dada por

$$\omega_0 = \left[\frac{k}{m} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

onde m é a massa da mola. Para um valor pequeno de k é possível alcançar uma alta frequência de ressonância mantendo a massa tão pequena quanto possível.

As deflexões do cantilever podem ser medidas de três maneiras: detecção pela corrente de tunelamento, por capacitância ou óptica. A detecção por tunelamento usa uma segunda ponteira que monitora as deflexões do cantilever, essa ponteira deve ser de um material condutor. Na detecção por capacitância, o sistema é sensível à pequenas mudanças na capacitância entre o cantilever e uma placa detectora. Já no caso da detecção óptica, utiliza-se um feixe de laser incidindo sobre o cantilever e refletindo em fotodetectores.

A técnica de AFM possui duas componentes de forças, contato e não-contato. Quando a ponteira está no modo não-contato, ela está sendo atraída pela superfície da amostra, envergando o cantilever na direção da mesma. Neste momento a separação ponteira-amostra é da ordem de 10-100 nm. As forças de atração são as forças de Van der Waals para amostras limpas e,

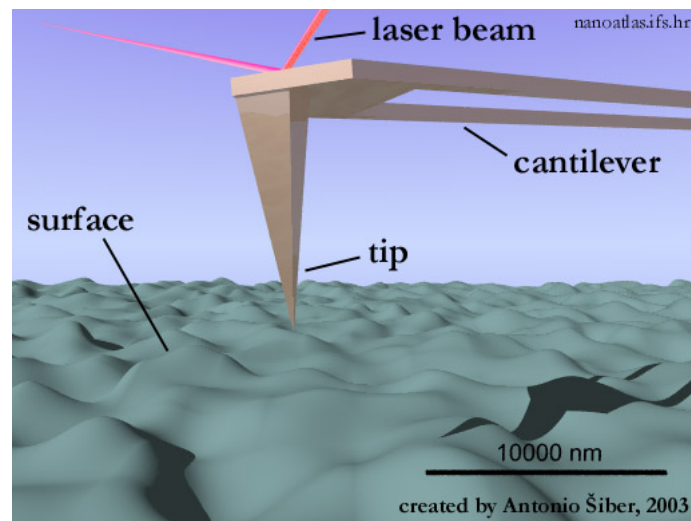


Figura 3.1: Imagem representativa do sistema de funcionamento AFM.

capilares da camada de contaminação para amostras não limpas. Quando está no modo contato a ponteira está sendo repelida pela amostra, ou seja, o cantilever está sendo deflexionado na direção oposta da superfície da amostra. A separação ponteira-amostra agora é da ordem de \AA , a repulsão ocorre pois quando os átomos da ponteira e da amostra estão muito próximos, seus orbitais eletrônicos começam a se repelir devido ao princípio de exclusão de Pauli. A representação da variação das forças com a distância ponteira-amostra está na figura 3.2.

Em condições ambientes deve-se considerar que existirá sempre uma camada de contaminação cobrindo a superfície da amostra. Assim, quando a ponteira se mover em direção à superfície da amostra ela será fortemente puxada para dentro da camada por atração de capilaridade. Portanto, as forças atrativas são maiores quando existe a camada de contaminação, e a capilaridade tende a segurar a ponteira mais fortemente. Esse é um dos aspectos que influencia o formato da ponteira utilizada. Uma ponteira fina terá uma área menor de interface com a camada de contaminação e, portanto sofrerá menor atração pela capilaridade. A ponteira a ser utilizada depende muito também do modo de operação que o AFM trabalhará, em geral são utilizadas ponteiras de Si, SiO_2 e Si_3N_4 .

Pode-se também classificar a medida AFM em dois modos de operação, modo Estático (DC) e modo Dinâmico (AC). No modo estático (DC) o cantilever é deformado sob a ação de uma força F , que atua na ponta até que o equilíbrio estático seja alcançado. Dentro deste modo existe o modo deflexão constante, que regula a distância entre a ponteira e a amostra e, o modo deflexão variável, onde a posição da amostra é mantida constante enquanto a deflexão da mola é monitorada. Já no modo dinâmico (AC), o cantilever oscila perto da sua frequência de ressonância, onde uma força F desloca a curva de ressonância.

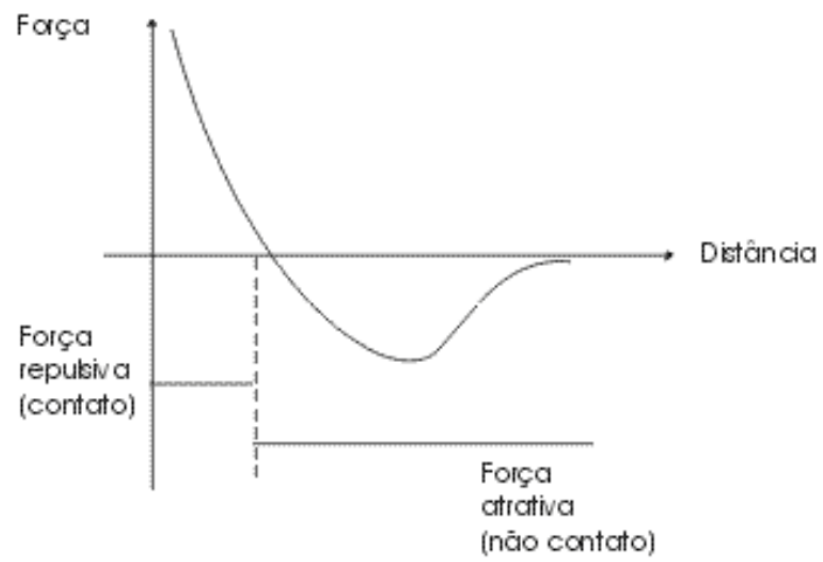


Figura 3.2: Forças entre a ponteira e a amostra em função da distância entre elas.

4 Teoria

4.1 Lei de Bragg

Quando um feixe de raios x incide sobre um material ele é refletido, mas não na superfície como a luz visível. Paralelo à superfície de material existe uma série de planos atômicos de mesmo espaçamento entre si. Os raios x penetram vários planos até serem completamente absorvidos. Ao passar por cada plano atômico uma parte infinitesimal de raios x é refletida, as porções refletidas de vários planos podem se combinar e emergir (sem ser absorvidas pelos planos) da superfície do material formando uma única onda de intensidade apreciável. Assim como, para que essas porções de feixes se combinem é necessário que elas não interfiram destrutivamente uma na outra.

Considere-se um conjunto de planos [1] como pode ser visto na figura 4.1, com espaçamento interplanar d paralelo à superfície do cristal. $AB, A'B'$ um conjunto de feixes de raios x de comprimento de onda λ incidentes sobre os planos e sendo refletidos na direção CD . Para que o feixe refletido vindo de B' se combine construtivamente com o refletido de C é necessário que ele esteja em fase com a onda ABC . Isto ocorre se a diferença de caminho ótico dos dois feixes é igual a um número inteiro de comprimentos de onda, ou seja,

$$B'C - BC = n\lambda \quad (4.1)$$

Por trigonometria, tiramos da figura

$$B'C = \frac{d}{\sin \theta} \quad (4.2)$$

e,

$$BC = B'C \cos(2\theta) = \frac{d(\cos(2\theta))}{\sin \theta} \quad (4.3)$$

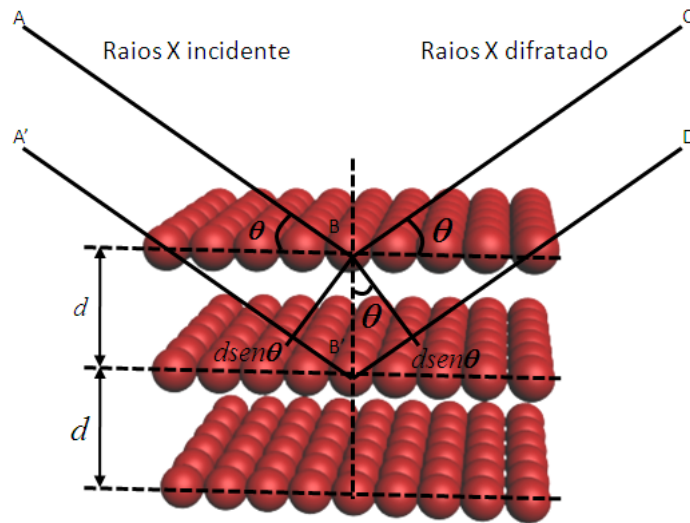


Figura 4.1: Geometria da reflexão de Bragg.

Substituindo em 4.1,

$$\frac{d}{\sin \theta} (1 - \cos(2\theta)) = \frac{d}{\sin \theta} 2(\sin \theta)^2 = n\lambda \quad (4.4)$$

temos que

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (4.5)$$

Esta é a lei de Bragg, para um cristal de espaçamento d , um feixe de raios x de comprimento de onda λ e as ordens n de reflexão só ocorrem se valores precisos de θ satisfazem a equação.

Para regiões de ângulos acima de $2\theta = 5^\circ$, o d calculado pela lei de Bragg é da ordem da distância interplanar do cristal. Mas, para ângulos de incidência mais baixos, o valor de d representa a espessura do cristal. Por estar trabalhando numa região onde diferentes fenômenos agem e, como a maior parte do feixe que incide na amostra é refletido, os cálculos realizados pela lei de Bragg não coincidem com os valores reais. Portanto, correções tais como o índice de refração da amostra devem ser considerados.

4.2 Correção à Lei de Bragg

O índice de refração de sólidos e líquidos, para incidência de raios x, é ligeiramente menor do que a unidade. Então para baixos ângulos de incidência, em multicamadas, o índice de refração se torna significativo. Como a lei de Bragg requer que os feixes de raios x tenham mesma velocidade dentro ou fora do cristal, é necessário introduzir uma correção [1]. A parte real do índice de refração de um material é dada por

$$\mu = 1 - \delta \quad (4.6)$$

com

$$\delta = \frac{Ne^2}{2\nu} \quad (4.7)$$

onde N é o número de elétrons por centímetro cúbico do material, e a carga do elétron e ν a frequência dos raios x refratados. O índice de refração de raios x é dado pela unidade menos o valor δ , sendo este na casa de 10^{-6} . O índice de refração interfere de forma que o ângulo θ medido tende a ser ligeiramente maior que o ângulo θ calculado pela lei de Bragg. E, por consequência o valor de d calculado através do ângulo θ medido tende a ser menor do que o real. Assim,

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4.8)$$

$$n\lambda = 2d \left(1 - \frac{\delta}{\sin^2 \theta} \right) \sin \theta. \quad (4.9)$$

4.3 Análise de Kiessig

Através de um gráfico da reflectância versus θ , Kiessig foi o primeiro a notar os efeitos de interferência na reflectividade de raios x e, as franjas de interferência observadas são conhecidas como "franjas de Kiessig". Assim, para um material em camadas, os feixes refletidos se combinam formando um padrão de interferência (franjas de Kiessig), e a análise deste padrão pode trazer informações como a espessura do filme.

Utilizando uma equação derivada de Snell-Descartes, Kiessig desenvolveu um método para determinar a espessura do material através do padrão de interferência da amostra. Se a densidade do filme é maior que a densidade do substrato [3], utilizando os máximos de interferência, m_1 e m_2 , temos

$$d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{(m_2)^2 - (m_1)^2}{(\theta_2)^2 - (\theta_1)^2}} \quad (4.10)$$

e, utilizando os mínimos de interferência

$$d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{(m_2 + \frac{1}{2})^2 - (m_1 + \frac{1}{2})^2}{(\theta_2)^2 - (\theta_1)^2}}, \quad (4.11)$$

onde λ é o comprimento de onda do raio x incidente, θ_1 e θ_2 os ângulos de interferência máxima ou mínima (dependendo da equação utilizada).

A limitação desse método é a espessura do filme, que deve ser de no máximo 50 nm, já que o número de "desaparecimentos"[4] de máximos e mínimos aumenta com o aumento da espessura do material. E, para este método é necessário a presença de todas franjas de interferência.

4.4 Interação raios x-matéria condensada na região de baixos ângulos

Para ângulos de incidência de poucos graus as relações de intensidade transmitida e profundidade de penetração não são válidas. Além da influência do índice de refração (já mencionada), abaixo de um ângulo crítico θ_c reflexão externa total ocorre. E, para ângulos pouco acima de θ_c a penetração efetiva do feixe é pequena, sendo a maior parte refletido. O índice de refração na sua forma complexa é,

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (4.12)$$

onde

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 N_o \rho \frac{\sum X_i (Z_i + f'_i)}{\sum X_i M_i} \quad (4.13)$$

e

$$\beta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 N_o \rho \frac{\sum X_i f''_i}{\sum X_i M_i}. \quad (4.14)$$

Nas equações r_e é o raio do elétron, N_o é a constante de avogadro, ρ é a densidade do material, Z_i , M_i e X_i são o número atômico, peso e raio respectivamente, e f' e f'' são a parte real e imaginária da correção dispersão anômala do fator de espalhamento atômico.

Para multicamadas o parâmetro δ possui o mesmo valor para camadas do mesmo material. Já o parâmetro β possui o mesmo valor, para diferentes materiais, fixado através de cálculos com materiais bulk. Devido ao fato de β ser uma ou duas ordens de grandeza menor do que δ , seus efeitos são muito pequenos em fittings.

Então, a equação para o coeficiente de reflexão [12] para uma superfície perfeitamente lisa no ar, com ângulo de incidência θ dos raios x é

$$R(\theta) = \frac{I}{I_0}(\theta) = \frac{(\theta - A)^2 + B^2}{(\theta + A)^2 + B^2} \quad (4.15)$$

onde

$$2A^2 = [(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2]^{\frac{1}{2}} + (\theta^2 - 2\delta) \quad (4.16)$$

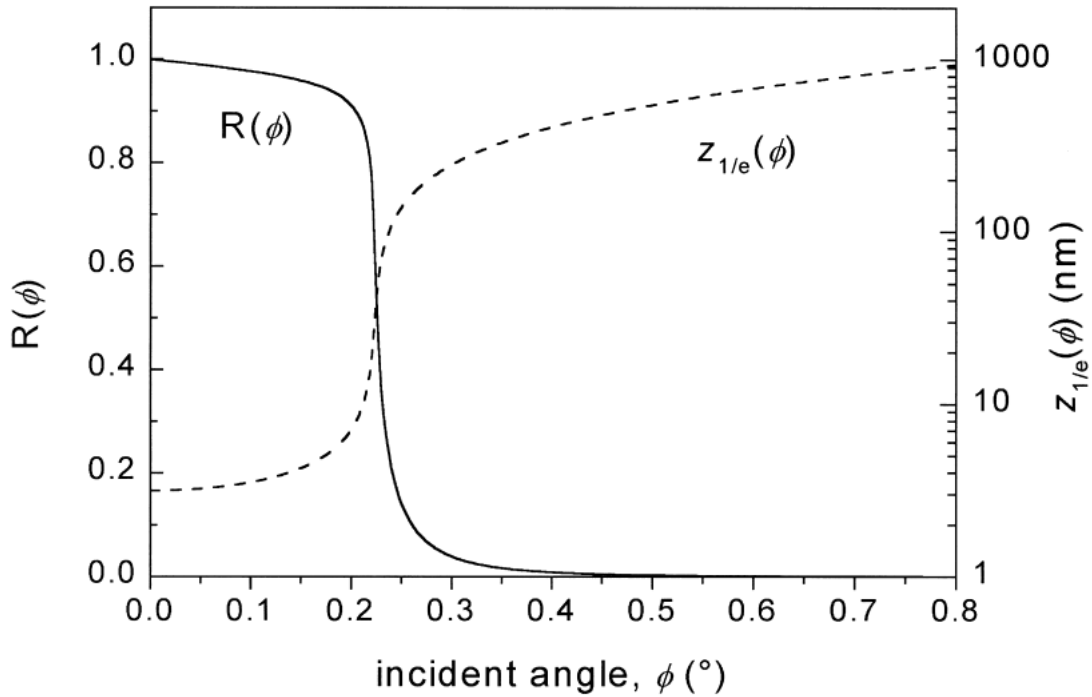


Figura 4.2: Variação do coeficiente de reflexão e profundidade de penetração para raios x de 1,54 Å incidindo sobre uma superfície lisa de silício.

e

$$2B^2 = [(\theta^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2]^{\frac{1}{2}} - (\theta^2 - 2\delta). \quad (4.17)$$

A profundidade de penetração é dada por

$$z_{\frac{1}{e}} = \frac{\lambda}{4B\pi}. \quad (4.18)$$

A figura 4.2 mostra como R e $z_{\frac{1}{e}}$ variam para uma superfície perfeitamente lisa de silício. A brusca mudança na profundidade de penetração próximo ao ângulo crítico mostra como as técnicas de raios x são sensíveis à superfície dos materiais, nas regiões de baixos ângulos.

Como viu-se até agora, reflexão parcial dos raios x ocorre na superfície da amostra para ângulos de incidência acima de θ_c , onde a intensidade cai rapidamente com o ângulo θ . Na verdade, reflexão total ou parcial ocorre na interface de quaisquer dois materiais que tenham diferentes índices de refração. O índice de refração varia proporcionalmente com a densidade do material e, através da equação 4.13 vê-se que é possível determinar a densidade do material através do ângulo crítico θ_c pela equação

$$\theta_c \approx (2\delta)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.19)$$

Para superfícies ligeiramente rugosas, a intensidade do feixe refletido abaixo de θ_c é baixa e, o aumento da rugosidade causa a diminuição da refletividade. A parte não refletida do feixe penetra na superfície dificultando o cálculo da profundidade de penetração, pois as medidas são sensíveis a topografia da amostra.

A teoria atualmente utilizada, que considera a rugosidade interfacial em N camadas, foi desenvolvida por Parratt [9] em 1954. Ela diz que quando um feixe de raios x incide com ângulos rasantes sobre uma amostra com N camadas, o coeficiente de reflexão é dado por [8]

$$R_{(i,i+1)} = \frac{R_{(i+1,i+2)} + F_{(i,i+1)} a_i^4}{R_{(i+1,i+2)} F_{(i,i+1)} + 1} a_i^4 \quad (4.20)$$

onde

$$F_{(i,i+1)} = \frac{g_i - g_{(i+1)}}{g_i + g_{(i+1)}} \exp \left[\frac{-8\pi^2 g_i g_{(i+1)} (\sigma_{i+1})^2}{\lambda^2} \right], \quad (4.21)$$

$$a_i = \exp \left[\frac{-i g_i d_i \pi}{\lambda} \right], \quad (4.22)$$

$$g_i = \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta} \quad (4.23)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios x , d_i é espessura para a i ésima camada. O termo da exponencial foi introduzido posteriormente por Born. Nele supõe-se a rugosidade como uma distribuição gaussiana, $\exp(-a\sigma^2)$. Para uma interface real, ambas rugosidade e difusão têm efeito de reduzir a refletividade especular seja por espalhamento dos raios x em direções não especulares, no caso de uma interface rugosa, seja aumentando a transmitância da interface, no caso de uma interface difusa. Em geral, o fator σ envolve a rugosidade e difusão interfacial

$$\sigma = \sqrt{(\sigma_r)^2 + (\sigma_d)^2} \quad (4.24)$$

5 Resultados

5.1 Descrição do procedimento experimental

Tal como visto anteriormente neste trabalho, através de difratogramas de raios x a baixos ângulos, é possível, pelo menos em princípio, realizar um estudo das características morfológicas de materiais na forma de filmes finos.

Para o estudo aqui apresentado foram utilizados filmes finos produzidos no LMMM por Magnetron Sputtering e Magnetron Sputtering Reativo. Este último método é utilizado para a deposição de filmes de óxidos (tais como óxidos de vanádio) e, foram variados nos inúmeros processos de deposição a pressão parcial de oxigênio dentro da câmara, a temperatura do substrato e o tipo de substrato utilizado. É sabido que fatores como estes influenciam na morfologia dos filmes.

Após a deposição difratogramas a altos ângulos foram realizados para determinar a estequiometria dos filmes e, medidas a baixos ângulos executadas para estudo da morfologia.

Os difratogramas dos filmes foram obtidos com um difratômetro de raios x Bruker D8 Advance, com alvo de Cu e detector de tiras de Si LynxEye, como visto na figura 5.1. A geometria usada foi a $\theta - 2\theta$ (Bragg Brentano) restrita à região de baixos ângulos. Nesta configuração de baixos ângulos os espelhos de Göbbel são acoplados à janela de Be do tubo. Na saída dos espelhos uma "faca" ou anteparo, que tem como principal objetivo impedir que reflexões indesejadas cheguem ao detector. Como slit divergente foi utilizado um de 0,6 mm (eventualmente 0,1 mm) e, também um absorvedor de cobre no detector.

Algumas poucas amostras foram submetidas a microscopia de força atômica (realizadas em um AFM (da Agilent Technologies 5500), da Unipampa Bagé, através de colaboração científica.

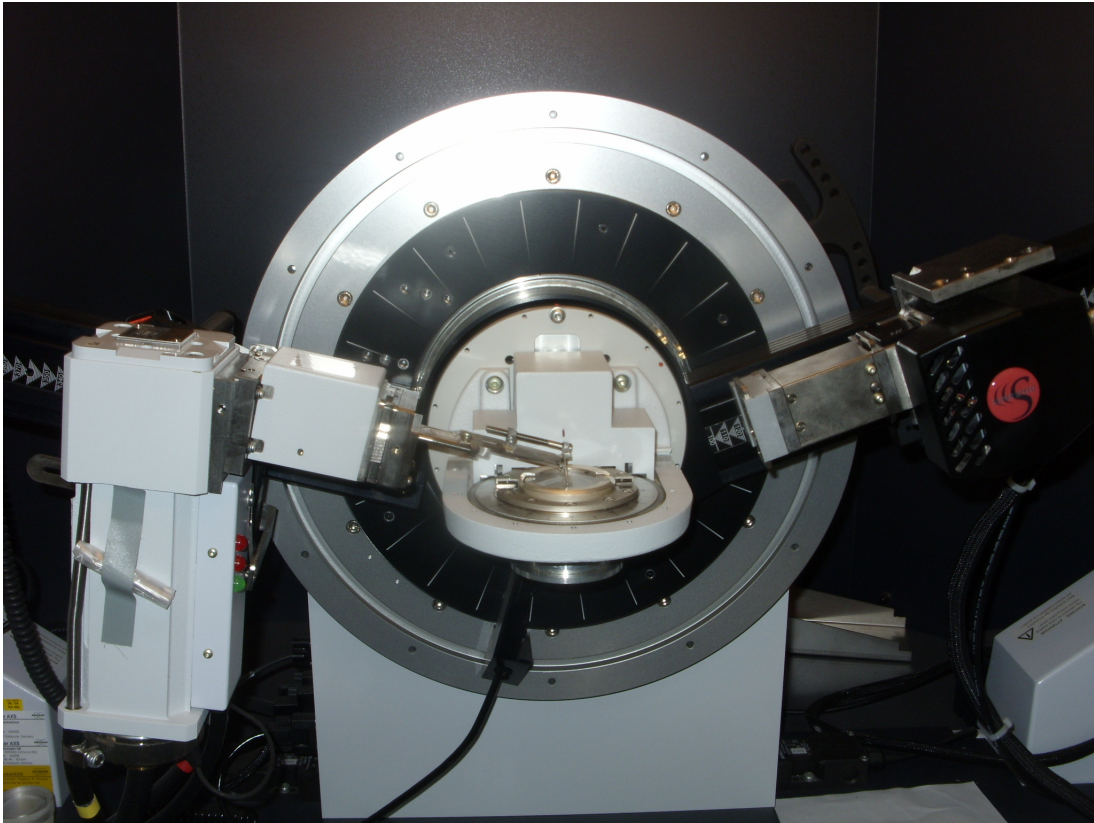


Figura 5.1: Fotografia do difratômetro Bruker D8 Advance na configuração de baixos ângulos.

5.2 Medidas

Nas figuras 5.2 e 5.3 são mostrados exemplos de espectros que são rotineiramente obtidos de filmes finos metálicos. Eles se referem a filmes de Cu com duas diferentes espessuras. É útil notar que filmes mais espessos deslocam os picos mais para a esquerda e diminuem a distância entre eles, como seria de se esperar pela relação de Bragg. Informações quantitativas sobre as espessuras totais dos filmes podem ser obtidas pelas posições 2θ dos picos aplicando, diretamente, o vetor de difração para a relação de Bragg

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}. \quad (5.1)$$

O coeficiente angular da reta q versus índice do pico é igual a 2π dividido pela espessura do filme. Tomando sempre cuidado para não considerar os picos abaixo de $2\theta \leq 1^\circ$, devido ao erro introduzido pelo índice de refração na lei de Bragg. Nos exemplos apresentados para o Cu esta rotina leva a valores de 118 nm para o filme da figura 5.2 e de 62,5 nm para o filme da figura 5.3, o que está de acordo com o que qualitativamente foi discutido anteriormente.

Outro exemplo aparece na figura 5.4 que mostra o espectro de um filme magnético de

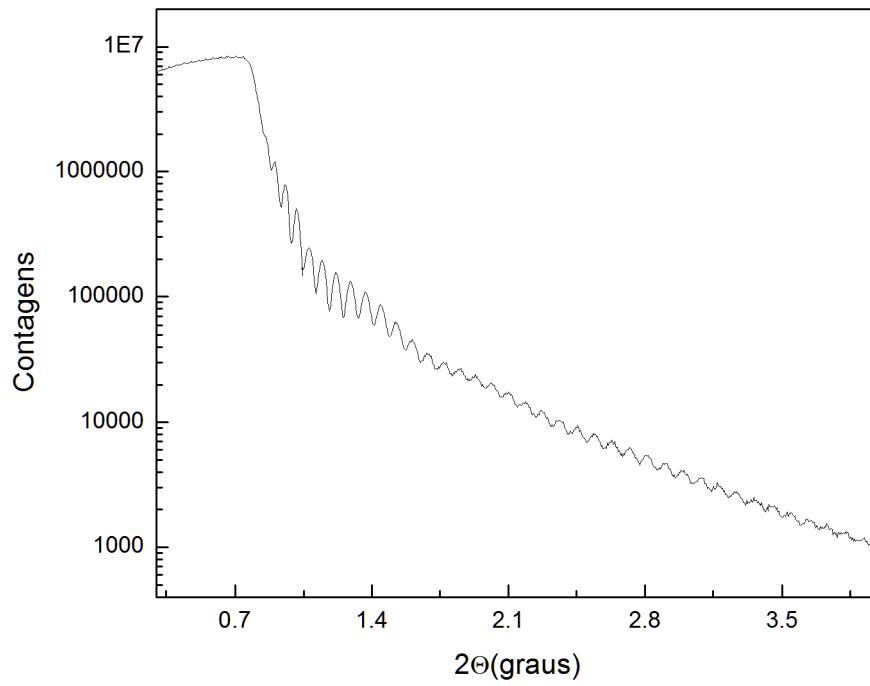


Figura 5.2: Filme de Cu sobre SiO₂.

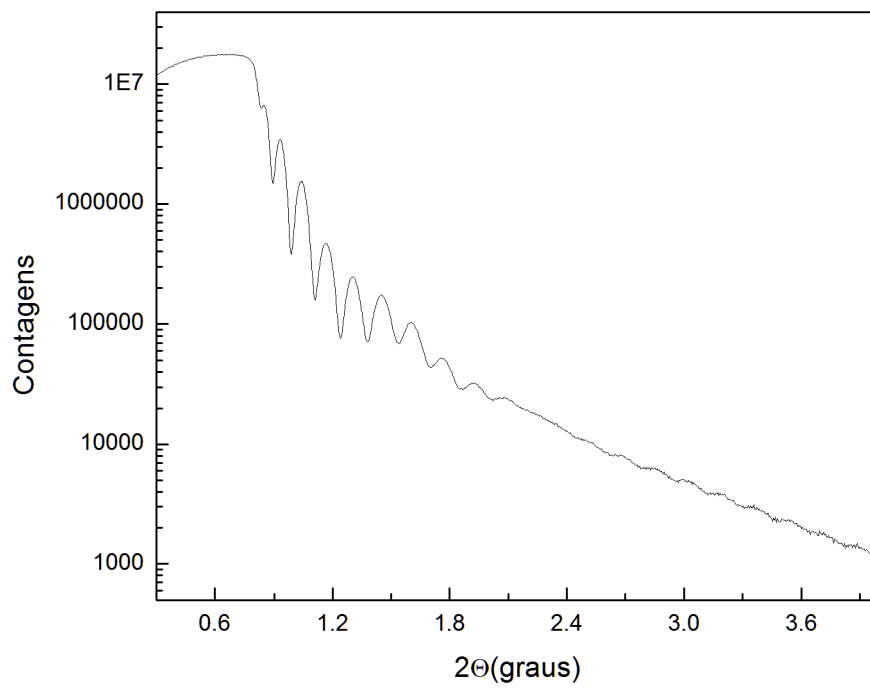


Figura 5.3: Filme de Cu sobre SiO₂.

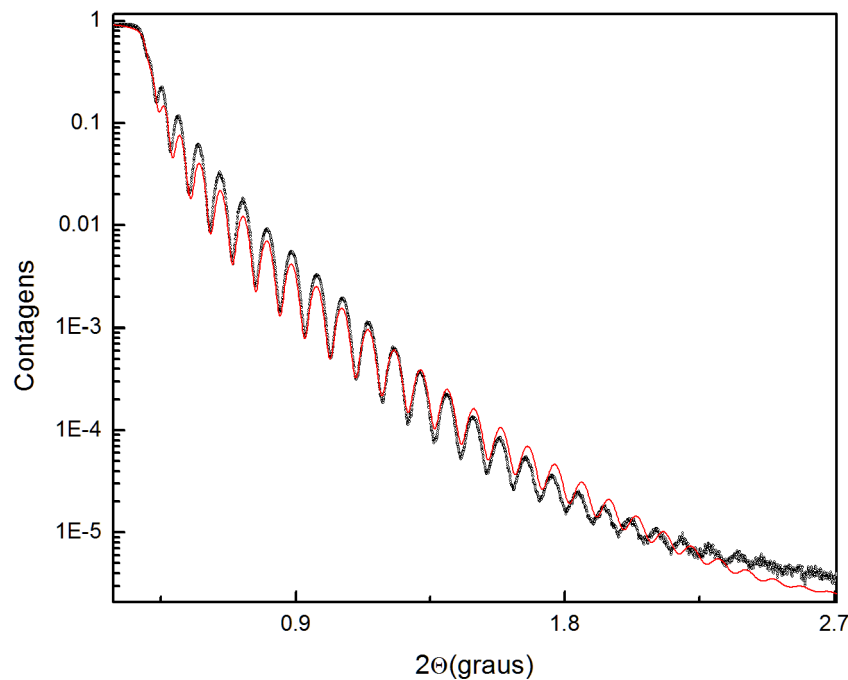


Figura 5.4: Filme de Ni₈₁Fe₁₉ sobre Si - Curva medida em preto e curva simulada em vermelho; Densidade do filme = 8,850g/cm³; Espessura do filme = 47,4nm; Densidade do substrato = 2,330g/cm³; Rugosidade/difusão Permalloy/Si = 0,784nm.

FeNi(Permalloy). Como discutido anteriormente, a espessura e a densidade podem ser extraídas deste espectro apenas pela posição dos picos e a posição do ângulo de reflexão externa total. Além dessas quantidades, nenhuma outra informação adicional pode ser obtida sem a realização de simulações. Isto significa que, se o objetivo for a quantificação de características como rugosidade média de superfície e/ou interfaces, interdifusão, etc, a simulação a partir de modelos e comparação dos espectros calculados com aqueles medidos é obrigatória.

No nosso trabalho, nós utilizamos um pacote chamado IMD-XOP. Ele utiliza basicamente as equações apresentadas por Stearns [10] baseadas no formalismo de Parrat e Fresnel. O programa calcula curvas a partir de um modelo, curvas essas que são comparadas com a curva experimental. Os valores de espessura, rugosidade e/ou difusão interfacial e densidade são aqueles que reproduzem de maneira satisfatória os dados experimentais. A figura 5.4 apresenta junto com os dados experimentais a simulação obtida através do IMD. Além da espessura e densidade aqui temos informações tais como, rugosidade, difusão, etc.

Obviamente as espessuras obtidas da simulação dos espectros dos filmes de Cu levam a valores compatíveis com aqueles obtidos pela aplicação direta da relação de Bragg (apresentadas nas figuras 5.2 e 5.3).

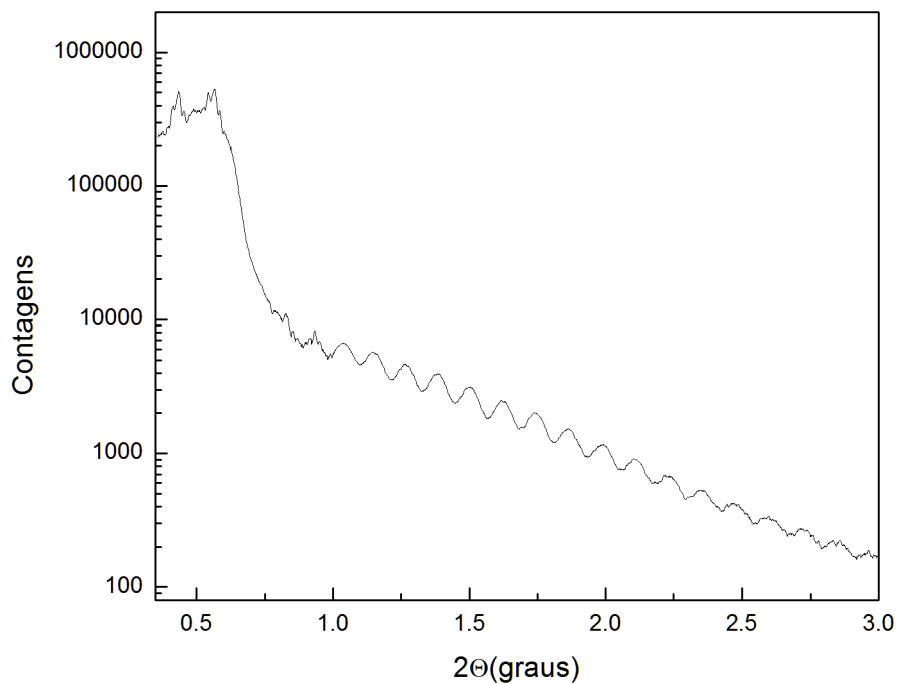


Figura 5.5: Difratoograma de um filme de V_2O_3 sobre Si/SiO_2 .

No caso específico dos óxidos de vanádio, no entanto, os procedimentos acima se mostraram muito mais limitados e, para os filmes cujo interesse era maior, mesmo impossíveis.

Um exemplo de medida a baixos ângulos para um membro da família dos óxidos de vanádio aparece na figura 5.5. A varredura angular de 2θ foi de 0 a 3° . Através da periodicidade das franjas de Kiessig é possível determinar a espessura (de aproximadamente 67,5nm), a densidade de $4,5g/cm^3$ e rugosidade/difusão na interface SiO_2/V_2O_3 de 0,60nm. Difratoogramas de raios x na região de altos ângulos mostraram que este filme é constituído de V_2O_3 .

Nos filmes caracterizados a altos ângulos como VO_2 (sem a presença de outras fases), ocorreu a supressão completa dos picos de Bragg. Além disso, nem sequer foi possível determinar a posição do ângulo de reflexão externa total. Estes fatos ocorreram para todas as amostras depositadas, independentes do substrato utilizado.

O "desaparecimento" dos picos pode ocorrer quando a espessura do filme depositado é grande (tipicamente maior que uma centena de nm). Isto porque, nesta faixa, os picos tendem a se aproximar, não sendo mais possível deconvoluí-los, mesmo com a utilização de slit ou fendas mais estreitas. O equipamento, simplesmente não é mais capaz de separá-los. Esta possibilidade, no entanto, não poderia sozinha explicar os resultados obtidos, porque mesmo filmes com

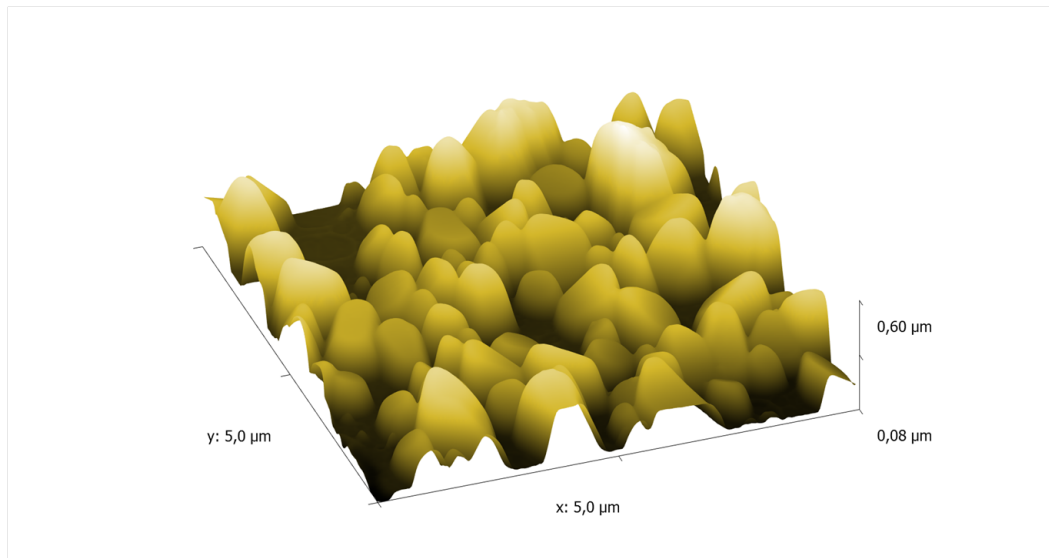


Figura 5.6: Imagem de microscopia AFM de um filme de VO₂ com substrato de Si/SiO₂.

tempos de deposição pequenos (portanto mais finos) apresentaram curvas sem picos. As curvas obtidas (não apresentadas) mostram a diminuição progressiva e monótona na contagem a partir do ângulo de reflexão externa total sem a presença de picos. Explicações mais plausíveis podem ser apresentadas a partir das imagens de AFM, que foram realizadas mais recentemente. Na figura 5.6 vê-se uma das imagens de AFM da superfície de um filme de VO₂. Ela mostra grãos relativamente grandes com larga distribuição de tamanhos e alturas. Isto decorre do processo de deposição, com a formação de nanocristais a partir de pontos iniciais. Estes pontos formam o núcleo de cristais que crescem à medida que o processo de deposição avança. Como consequência, regiões vazias aparecem em partes das amostras, bem como regiões onde os cristais cresceram até alturas muito maiores que o valor médio de espessura. Resumindo, temos uma camada de VO₂ que em certas partes possui espessuras muito maiores que 100 nm (que possam ser medidas), e rugosidade (dada pelo perfil da superfície) extremamente alta.

6 Conclusão

Este trabalho de conclusão de curso abrangeu três aspectos diferentes, todos eles relacionados com a medida e a interpretação de difratogramas de raios x realizados na região de baixos ângulos.

O primeiro ponto foi a pesquisa na literatura dos aspectos relacionados à técnica de raios x, ou seja, geração de raios x em tubos, colimação de feixes com fendas, uso de filtros e detectores. Entre uma grande quantidade de dispositivos e geometrias, foram enfocados os recursos que fazem parte do equipamento de raios x que foi utilizado no LMMM.

Concomitantemente com a aprendizagem sobre o funcionamento do equipamento e realização das medidas, foram estudados os fundamentos físicos da difração de raios x a baixos ângulos, em especial os tratamentos que levam em conta os efeitos de refração dos raios x (em geral desprezados na análise dos difratogramas a altos ângulos). Também foram estudados fundamentos que possibilitam extrair informações dos difratogramas de filmes finos, tais como espessura, densidade, rugosidade e/ou difusão.

Estes conceitos foram aplicados no estudo da morfologia de filmes de óxidos de vanádio, em especial, o VO_2 . Ao contrário de filmes metálicos, corriqueiramente analisados no laboratório, os filmes de óxidos de vanádio ou não apresentam picos a baixos ângulos, ou os apresentam com intensidades muito baixas. Isto inviabilizou a determinação de quantidades como densidade eletrônica média, espessura, rugosidade com o substrato, etc (que em condições normais podem ser quantificadas). Imagens de AFM foram utilizadas para explicar a ausência desses picos, mostrando grande rugosidade da superfície dos filmes. Em resumo, existe uma distribuição não uniforme dos grãos do material sobre a superfície do substrato, formando regiões onde a espessura é muito maior que 100nm e outras onde é possível visualizar o substrato.

Referências Bibliográficas

- [1] KLUG H.; ALEXANDER L. **X-RAY DIFFRACTION PROCEDURES - For Polycrystalline and Amorphous Materials** Mellon Institute of Science, Carnegie-Mellon University, New York, 1974.
- [2] A. Topkar, S. Praveenkumar, B. Aggarwal et al., **PRAMANA - journal of physics** 69, 6, 1085-1088 (2007).
- [3] J. Chihab, J. Allain, A. Naudon, **Journal de Physique IV** 3, 467 (1993).
- [4] B. A. Malyukov, V. E. Korolev, **Izmeritel'naya Tekhnika** 6, 27-28 (1973).
- [5] S. Takeda, T. Tagahashi, S. Watanabe et al., **SPIE** (2008).
- [6] Göbel Mirrors. **BRUKER** Germany, 2007.
- [7] LynxEye - Super Speed detector. **BRUKER** Germany, 2008.
- [8] I. Kogima, B. Li, **The Rigaku Journal** 16, 2 (1999).
- [9] L. G. Parratt, **Physical Review** 95, 2 (1954).
- [10] D. G. Stearns, **J. Appl. Phys.** 65, 2 (1989).
- [11] Ceramic X-Ray tubes. **BRUKER**. Germay, (2002).
- [12] BUBERT H.; JENETT H. **Surface and Thin Film Analysis - Principles, Instrumentation, Applications** Institute of Spectrochemistry and Applied Spectroscopy (ISAS), Germany, 2002.