

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN**

Tese de Doutorado

**Microestruturas em Filmes Finos de WO_3 - Aplicações
em microbaterias**

Autor: Robinson Figueroa Cadillo

Orientadora: Prof^a. Dra. Annette Gorenstein

Banca Examinadora

Profa. Dra. Annette Gorenstein – IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule – IQ/USP/São Carlos

Profa. Dra. Cláudia Longo IQ/UNICAMP

Profa. Dra. Lucila Helena Deliesposte Cescato – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques IFGW/UNICAMP

Campinas, fevereiro 2007

S.P. - Brasil

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

F469m

Figuroa Cadillo, Robinson
Microestruturas em filmes de WO₃: aplicações em
microbaterias / Robinson Figuroa Cadillo. -- Campinas,
SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Annette Gorenstein.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Baterias de lítio. 2. Pulverização. 3. Filmes
finos. 4. Microestruturas. I. Gorenstein, Annette.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.

- **Título em inglês:** WO₃ thin films microstructures: applications in microbatteries
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Lithium batteries
 2. Sputtering
 3. Thin films
 4. Microstructures
- **Área de concentração:** Filmes finos
- **Titulação:** Doutor em física
- **Banca examinadora:**

Prof^ª. Annette Gorenstein
Prof^ª. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule
Prof^ª. Cláudia Longo
Prof^ª. Lucila Helena Deliesposte Cescato
Prof. Francisco das Chagas Marques
- **Data da defesa:** 05.02.2007



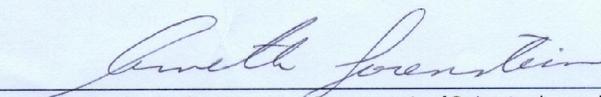
40
ANOS

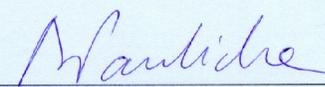


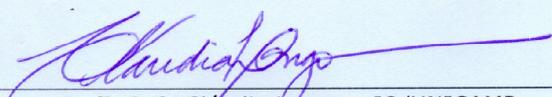
Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 - FAX: (19) 3521-4142

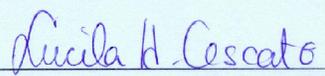
MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ROBINSON FIGUEROA CADILLO - RA 011902**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 05/02/2007.

COMISSÃO JULGADORA:


Profª. Drª. Anette Gorenstein (Orientadora do Candidato)
DFA/IFGW/UNICAMP


Profª. Drª. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule - IQ/USP/São Carlos


Profª. Drª. Cláudia Longo - IQ/UNICAMP


Profª. Drª. Lucila Helena Deliesposte Cescato - DFMC/IFGW/UNICAMP


Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques - DFA /IFGW/UNICAMP

Dedicatória:

Dedico esta tese a Anita Consuelo Bravo Chavez, por todo o amor que houve entre nós dois e que se perdeu com a distancia e o tempo. Ao meu povo indígena da serra peruana, que mesmo esquecidos, dominam a natureza agressiva do frio e da altura da cordilheira Andina.

“As pessoas crêem ser livres porque são conscientes de suas ações e inconscientes das causas que originam essas ações”.

Baruch Espinoza
(1632-1677)

“O homem pode sempre percorrer vários caminhos à procura da felicidade, porém existe somente uma única felicidade que provem das ações verdadeiras, que o fortalecerá para percorrer inúmeros caminhos”.

Robinson Figueroa

AGRADECIMENTOS

É meu profundo desejo manifestar meu sincero agradecimento às pessoas e instituições que participaram em alguma forma durante este trabalho:

- A Deus ante toda existência das coisas.
- Ao Edvaldo, pelo grande amigo que foi, é, e com muita certeza será para sempre.
- Ao Prof. Dr. Tersio, pelo apoio conceitual nas medições de AFM e pela gramática portuguesa, e em especial pela amizade que sempre irradia.
- Ao Luis Gutierrez, Edson e Jackson pelo apoio experimental no Laboratório de Ótica.
- Ao Luiz Orivaldo Bonugli, do Laboratório de Nanoestruturas e Interfaces do IFGW pelo apoio fraterno e profissional nas medidas de AFM.
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por ter cedido suas instalações para realização de medidas de microscopia eletrônica.
- Ao Sr. Jorge, da oficina da mecânica pela presteza, serviço e extrema competência na realização das peças mecânicas para montar o sistema GLAD.
- Ao pesquisador Dr. Airton Lourenço, pela oportuna e indispensável colaboração técnica.
- Ao Juan Carlos Medina pela força moral, espiritual em retomar o caminho de Deus.
- À galera peruana em especial a Michel, Ana Melva, Enver, Elvis, Charito, Roger, Roddy, Carla, e Edson por estar presentes em meu momento difícil.
- Aos funcionários da CPG-IFGW/UNICAMP.
- Ao prof. Dr. Maurício Urban Kleinke pelas contribuições com as medidas de AFM e disponibilidade de dialogo sobre o trabalho da tese.
- Aos Professores Dr. Lisandro Cardoso e Dra. Márcia Fantini pelas medidas por Difração de Raios-X nos Laboratórios de Cristalografia do IF/USP e Laboratório de XRD do DFA/UNICAMP respectivamente.
- Ao Prof. Dr. Manfredo H. Tabacniks, pelas análises por Retroespalhamento de Rutherford, realizadas no Laboratório de Análises por Feixe Iônico- LAMFI, USP.

- À Profa. Dra Lucila Cescato, pelas sugestões na fabricação dos substratos no laboratório de ótica.
- De forma muito particular e especial à Professora Dra. Annette Gorenstein pela oportunidade, orientação, paciência e amizade.
- Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

A handwritten signature in black ink, reading "Robinson Fesl". The signature is written in a cursive style and is underlined with a single horizontal line.

RESUMO

Robinson, Figueroa Cadillo. Microestruturas em Filmes Finos de WO_3 - Aplicações em microbaterias. Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2007, 158 p. (Tese de Doutorado).

Em dispositivos eletroquímicos como microbaterias ou dispositivos eletrocromáticos o catodo está presente na forma de filme fino. Com o objetivo de otimizar a performance de tais dispositivos, a pesquisa científica e tecnológica tem sido orientada na busca de novos materiais para o catodo. Este trabalho, contudo, propõe-se estudar a influencia da morfologia e da microestrutura do catodo no comportamento eletroquímico das microbaterias. O material escolhido foi o WO_3 . As amostras foram depositadas por *sputtering* reativo, e diversos parâmetros de deposição foram variados. Explorou-se a variação da potência durante a deposição e, trabalhou-se com o substrato inclinado, em modo estacionário ou rodante. Utilizaram-se diversas técnicas de caracterização. A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada para análise de área da superfície, rugosidade, e tamanho de grão. A técnica de microscopia eletrônica MEV-FEG foi utilizada na análise da seção transversal dos filmes. O estudo eletroquímico por cronopotenciometria cíclica com limite de potencial permitiu a obtenção da capacidade de carga/descarga durante diversos ciclos.

Foram obtidas amostras com e sem estrutura colunar; além disto, morfologias tipo hélice ou pilares foram conseguidas com rotação do substrato. A capacidade de carga depende fortemente do tipo de morfologia. Os melhores resultados foram obtidos com alta potência, para todas as estruturas.

ABSTRACT

Robinson, Figueroa Cadillo. Microstructures in thin films of WO_3 - Applications in microbatteries. Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, 2007, 158 p. (PhD Thesis).

In electrochemical devices like microbatteries or electrochromic devices, the cathode is present in thin film form. In order to optimize the performance of these devices, the scientific and technological research has been oriented in the search of new cathode materials. The aim of this work, however, is to study the influence of the cathode morphology and microstructure on the electrochemical behavior of microbatteries. WO_3 was chosen as the thin film compound. The samples were deposited by reactive sputtering, and several deposition parameters were varied. The power during deposition was fixed in different values, and the samples were deposited with inclined substrates either stationary or rotating.

Atomic Force Microscopy was used in order to obtain the surface area, roughness and grain size. Scanning electron microscopy was used in the analysis of the cross sections. The electrochemical study using chronopotentiometry with potential limits allowed the obtention of the charge/discharge capacity during several cycles.

Depending on the deposition conditions, samples with or without columnar structures were obtained; also, helicoidal or pillar morphologies were attained with the rotation of the substrate. The charge capacity is strongly dependent on the morphology. The best results were obtained with high power, for all structures.

Índice

	Pagina	
Lista de figuras	x	
Lista de tabelas	xix	
Capítulo 1: Introdução		
1.1	Conceitos básicos em baterias	1
1.2	Baterias de lítio	2
	1.2.1 Bateria primaria de lítio	3
	1.2.2 Bateria secundaria de lítio	4
	1.2.3 Microbaterias	9
1.3	Motivação e objetivos	12
1.4	Referências	14
Capítulo 2: Fundamento teórico		
2.1	Introdução	18
2.2	Sistemas Sputtering	23
	2.2.1 Sputtering dc	23
	2.2.2 Sputtering rf	25
	2.2.3 Magnetron sputtering	28
	2.2.4 Sputtering reativo	29
	2.3.5 Bias Sputtering	31
2.3	Crescimento, microestrutura e propriedades dos filmes finos	31
2.4	Eventos no crescimento do filme	34
	2.4.1 Reflexão	35
	2.4.2 Re-sputtering	37
2.5	Deposição em ângulos oblíquos	39
	2.5.1 Modelo contínuo – discreto	40

2.5.2	Modelo balístico da Sombra	42
2.5.3	Modelo da conservação do momentum angular	43
2.6	Referências	45

Capítulo 3: Procedimento experimental

3.1	Substratos	49
3.2	Câmara sputtering	50
3.3	Microscopia Eletrônica de varredura - Field Emission Gun (MEV-FEG)	52
3.4	Microscopia de Força Atômica – AFM	56
3.5	Retroespalhamento Rutherford (RBS)	59
3.6	Difração de Raios-X (XRD)	60
3.7	Cronopotenciometria – Capacidade de carga	61
3.8	Referências	62

Capítulo 4: Resultados

4.1	Difração de Raios-X (XRD)	63
4.2	Retroespalhamento Rutherford (<i>RBS</i>)	65
4.3	Ângulos inclinados a longas distâncias	67
4.3.1	Introdução	67
4.3.2	AFM	71
4.3.3	MEV-FEG	79
4.3.4	Eletroquímica	81
4.4	Ângulos inclinados – Potência	86
4.4.1	Introdução	86
4.4.2	AFM	90
4.4.3	MEV – FEG - Seção transversal	98
4.4.4	Eletroquímica	104
4.5	Ângulos inclinados com rotação do substrato (GLAD)	108

4.5.1	Introdução	108
4.5.2	Método de fabricação	109
4.5.3	Resultados	114
	Morfologia e seção transversal dos filmes	114
	Eletroquímica	118
4.6	Conclusão do capítulo	124
4.7	Referências	126

Capítulo 5: Conclusões

Apêndice A

	Análise utilizando o programa Pro Plus	132
--	--	-----

Apêndice B

	Relação de trabalhos apresentados em reuniões científicas	133
	Relação de trabalhos publicados	134

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1.1	Comparação entre as diferentes tecnologias de baterias em termos de densidade de energia volumétrica e densidade de energia gravimétrica. As vendas das baterias no mundo todo estão distribuídas em: 23% para o sistema Ni-Cd; 14% para o sistema Ni-MeH e 63% para baterias de íon lítio (dados de 2001).	2
Figura 1.2	Representação esquemática do diagrama de bandas de energia de uma bateria. Quando o material do catodo está deintercalado o nível de Fermi está no nível de energia mais baixo. Após o início do processo de intercalação, o nível de Fermi começa a variar.	6
Figura 1.3	Processos típicos de intercalação durante a descarga em (a) filmes amorfos (b) filmes cristalinos. A janela de estabilidade do eletrólito ocorre na região delimitada pelo tempo τ ou RE (região de estabilidade do eletrólito).	7
Figura 1.4	Representação esquemática de uma cela recarregável de lítio. No processo de descarga, os íons de lítio são intercalados no composto catódico. No processo de carga os íons de lítio são removidos do catodo.	7
Figura 1.5	Bateria de íon lítio recarregável.	8
Figura 1.6	Seção transversal da bateria de lítio em filme fino.	10
Figura 1.7	(a) microbateria depositada sobre um substrato flexível (b) microbateria utilizada em smart cards (c) microbateria utilizada na parte posterior de um circuito, cujo tamanho é 8 mm \times 8 mm \times 0.9 mm (d) aplicações microbateria em micro-sistemas.	11
Figura 1.8	Protótipo de bateria 3D da companhia Carbon Micro Battery. Os postes maiores são os catodos e os menores os anodos. Material e escala não declarados na referencia.	12
Figura 1.9	Filme de W depositado em angulo obliquo ($\alpha = 85^0$) com velocidade de rotação 0,013 rpm.	13
Figura 2.1	Mecanismo de colisões no alvo.	19

Figura 2.2	Rendimento para alvos de Ta, Cu e Ag em função o número atômico do íon incidente.	20
Figura 2.3	Rendimento para alvo de tungstênio e alguns tipos de íons positivos.	21
Figura 2.4	Rendimento para vários materiais do alvo, em função da energia do íon (Ar^+).	21
Figura 2.5	Lado direito: diagrama especificando o angulo de incidencia. Lado esquerdo: Rendimento em função do ângulo de incidência dos íons (Ar^+), para diversas energias dos íons. Alvo de diamante.	22
Figura 2.6	(a) Esquema de um sistema sputtering DC. (b) distribuição das voltagens e cargas.	24
Figura 2.7	(a) Diagrama esquemático do sistema sputtering rf. (b) distribuição das voltagens entre os eletrodos simétricos e assimétricos.	26
Figura 2.8	(a) Sistema magnetron sputtering. (b) Visualização da trajetória dos elétrons em presença do campo magnético.	29
Figura 2.9	Etapas da formação do filme. (a) Nucleação, (b) crescimento dos núcleos (c) formação de ilhas, (d) coalescência das ilhas, (e) formação do filme fino.	32
Figura 2.10	Modelo de Zonas estrutural do crescimento dos filmes. (a) Modelo proposto por Movchan & Demchishin (b) Modelo proposto por Thornton para filmes produzidos por sputtering.	33
Figura 2.11	Eventos de maior frequência, quando um átomo energético atinge o substrato. As esferas pretas indicam átomos incidentes em movimento.	35
Figura 2.12	Probabilidade de reflexão em função do ângulo de incidência, para uma energia incidente fixa de 50,0 eV.	36
Figura 2.13	Probabilidade de reflexão em função da energia incidente, para um ângulo incidência fixo em 80° .	37
Figura 2.14	Eficiência re-sputtering como uma função do ângulo de incidência, para energia de incidência fixa em 50,0 eV.	38
Figura 2.15	Eficiência re-sputtering como uma função da energia de incidência, mantendo o ângulo de incidência fixo em 40°	38

Figura 2.16	Direção da incidência do vapor (α) e a inclinação (β) das colunas dos filmes.	39
Figura 2.17	Derivação da regra da tangente (a) aproximação contínua (b) modificação de tamanho finito dos átomos (c) derivação da regra da tangente. A localização média da posição onde a camada termina é na metade da espessura da camada anterior.	41
Figura 2.18	(a) Lei da tangente (b) Relação de Tait.	41
Figura 2.19	Efeito sombra presente na rugosidade do substrato e no crescimento do filme.	42
Figura 2.20	(a) Auto-sombra: na medida em que o filme cresce na parte superior com o tempo ($t_1 > t_0$), a tendência do filme na parte mais baixa é crescer menos (b) Sombra geométrica: presente no início da deposição em substratos de maior rugosidade ou com sementes sobre ele. Nestes casos, as sombras presentes na deposição podem ser realçadas.	43
Figura 2.21	Ilustração esquemática da conservação do momento. A esfera sombreada representa um átomo antes da colisão. A esfera de linhas pontilhadas representa um átomo se chocando com um adátomo.	44
Figura 3.1	(a) Disposição geométrica interna da câmara de sputtering. Visualização 3D das peças para deposição em ângulo inclinado (b) modo estacionário (c) modo rodante.	51
Figura 3.2	Esquema mostrando a influência do fluxo de oxigênio na coloração da amostra.	52
Figura 3.3	Esquematização do princípio do MEV.	53
Figura 3.4	(a) Emissão termo-iônica em uma barreira de potencial (função trabalho Φ) na fronteira metal – vácuo na presença de um campo elétrico E pequeno. (b) Emissão de campo por tunelamento a traves da barreira de potencial com largura b produzida por um campo elétrico alto. Em ambos casos $-Ex$ é o decrescimento da energia potencial causada por um campo externo E.	54
Figura 3.5	(a) canhão de elétrons termo-iônico (b) canhão de elétrons e emissão de	

	campo (FEG).	55
Figura 3.6	Esquema do AFM.	58
Figura 3.7	Curva de força de interação versus distancia.	59
Figura 3.8	Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$.	60
Figura 3.9	Montagem para análise eletroquímica.	62
Figura 4.1	Difratogramas para amostras WO_3/ITO depositadas em diferentes ângulos, para a potência de deposição de 50 W.	64
Figura 4.2	Difratogramas para amostras WO_3/ITO depositadas em diferentes ângulos ($\alpha = 0^\circ$ e 70°), para a potência de deposição de 200 W.	65
Figura 4.3	Espectro RBS característico e fitting da curva da amostra de WO_3/Si .	66
Figura: 4.4	Esquema de filme fino com estrutura colunar, evidenciando o ângulo α e a orientação colunar (ângulo β).	67
Figura 4.5	Esquema representativo da experiência em ângulos inclinados (a) no eixo x (b) no eixo y. A origem do sistema de coordenadas x-y coincidiu com o centro do porta-substrato.	69
Figura 4.6	Espessura do filme ao longo dos dois eixos x e y para ângulos de deposição 0° e 70° . A distância foi medida a partir do centro do porta-amostra.	70
Figura 4.7	Espessura (no eixo x) versus ângulo de deposição α .	70
Figura 4.8	Esquema da intersecção entre o substrato e o fluxo de átomos pulverizado (a) $\alpha = 0^\circ$, (b) $\alpha \neq 0^\circ$.	71
Figura 4.9	Imagens AFM das superfícies dos filmes de WO_3 para diversos ângulos de deposição. O tamanho e a altura de cada imagem estão indicados em cada micrografia.	73
Figura 4.10	W versus L, para uma varredura de 800 nm. É também indicada a rugosidade de saturação W_{sat} .	74
Figura 4.11	Rugosidade versus ângulo de deposição, para tamanho de janela que esta entre $1 \mu m \leq L \leq 2,2 \mu m$.	74

Figura 4.12	Área superficial, para varreduras de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.	75
Figura 4.13	A coluna da esquerda corresponde a imagens de AFM, ângulo de deposição (a) 0° (b) 15° (c) 30° (d) 50° (e) 70° (f) 82° . Na coluna da direita mostram-se os grãos considerados pelo software Image Pro Plus.	77
Figura 4.14	Tamanho de grão dos filmes para diversos ângulos de deposição.	78
Figura 4.15	Morfologia dos filmes WO_3/Si , ângulo de deposição (a) 0° (b) 70° . As duas imagens estão com um aumento de $\times 200\text{K}$.	79
Figura 4.16	Seção transversal dos filmes WO_3/Si em ângulo de deposição (a) 0° (b) 70° . Imagens tomadas em duas zonas diferentes da mesma amostra.	80
Figura 4.17	Potencial versus tempo para diferentes ângulos de deposição. Intervalo de potencial: 2,0 – 4,0 V. O tempo de deposição para todas as amostras foi igual (1h 15 min). Densidade de corrente: $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Substrato: ITO/vidro.	82
Figura 4.18	Capacidade de carga volumétrica versus ângulo de deposição. Intervalo de potencial 2,5 – 4,0 V.	83
Figura 4.19	Capacidade de carga volumétrica versus ângulo. Intervalo de potencial 2,0 – 4,0 V.	83
Figura 4.20	Capacidade de carga volumétrica versus ângulo. Intervalo de potencial 1,5 – 4,0 V.	84
Figura 4.21	Correlação da capacidade de carga com o tamanho de grão no primeiro ciclo de intercalação dos filmes. Dados referentes ao primeiro ciclo, no intervalo de potencial 2,0 V - 4,0 V.	86
Figura 4.22	Dependência do fluxo de oxigênio com a potência, para deposições em $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$.	88
Figura 4.23	Dependência da taxa de deposição com a potência, para deposições em $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$.	89
Figura 4.24	Rugosidade em função da potência, para $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$.	90
Figura 4.25	Área superficial em função da potência, para $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$. Varreduras de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.	90

Figura 4.26	Imagens AFM mostrando a morfologia da superfície. Também são mostrados a seleção dos grãos e dos aglomerados. Imagens de dimensão $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ relativas a deposição em $\alpha = 0^\circ$ e potências de (a) 60 W (b) 100 W (c) 150 W (d) 200 W.	92
Figura 4.27	Dependência do tamanho dos aglomerados com o número de grãos dentro dos aglomerados para $\alpha = 0^\circ$.	93
Figura 4.28	Histograma dos tamanhos de grão em função da potência, para o ângulo de deposição de 0° e potências (a) 60 W (b) 100 W (c) 150 W (d) 200 W.	94
Figura 4.29	Tamanho médio de grão dos filmes depositados em 0° , em função da potência.	95
Figura 4.30	Seleção dos grãos dos filmes para o caso na deposição de 70° e potências de (a) 60 W (b) 100 W (c) 150 W (d) 200 W. Todas as micrografias foram obtidas numa varredura de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.	96
Figura 4.31	Histograma dos tamanhos de grão em função da potência para um ângulo de deposição de 70° e potências (a) 60 W (b) 100 W (c) 150 W (d) 200 W.	97
Figura 4.32	Tamanho de grão dos filmes depositados em 70° , tendo a potência como único parâmetro diferente em cada deposição.	98
Figura 4.33	Imagens FEG-MEV da seção transversal dos filmes de WO_3 preparados sobre Si, em um ângulo de deposição de 0° e potências de (a) 60 W; (b) 100 W; (c) 150 W e (d) 200 W.	99
Figura 4.34	Formação das colunas com diferentes larguras. (a) fase inicial do crescimento (formação de ilhas) (b) crescimento inicial das colunas (preferencialmente na parte superior das ilhas) (c) efeito sombra que se apresenta nas colunas em plena formação (geralmente em colunas de menor largura do que as vizinhas de maior largura). (d) a taxa de crescimento lateral similar das duas colunas vizinhas (e) Taxa de crescimento lateral aumentada pela difusão adatômica influenciada pela maior energia de incidência.	100
Figura 4.35	Imagens MEV-FEG da seção transversal de filmes depositados com ângulo de deposição de 70° . (a) W/Si, potência de 60 W. No caso de	

	WO ₃ /Si, as potências foram (b) 60 W; (c) 100 W; (d) 150 W e (e) 200 W.	102
Figura 4.36	Inclinação colunar β em função da potência para $\alpha = 70^\circ$.	103
Figura 4.37	Potencial em função do tempo no primeiro ciclo para deposições em $\alpha = 0^\circ$. Densidade de corrente $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.	104
Figura 4.38	Potencial em função do tempo no primeiro ciclo para deposições em $\alpha = 70^\circ$.	105
Figura 4.39	Capacidade de carga versus números de ciclos de intercalação para ângulo de deposição de 0° (intervalo de potencial 2,0 – 4,0 V).	107
Figura 4.40	Capacidade de carga versus numero de ciclos de intercalação para ângulo de deposição de 70° (intervalo de potencial 2,0 – 4,0 V).	107
Figura 4.41	Capacidade de carga em função do tamanho de grão no primeiro ciclo.	108
Figura 4.42	Esquema básico do GLAD.	109
Figura 4.43	Deposição em ângulo inclinado extremo ($\alpha=80^\circ$), e sem rotação do substrato. O ângulo de inclinação das colunas é $\beta = 35^\circ \pm 1,6^\circ$.	111
Figura 4.44	Formação helicoidal da coluna com raio R; τ é a taxa de deposição, e $\dot{\phi}$ é a velocidade rotacional.	112
Figura 4.45	Modelo das colunas pilares e helicoidais esperadas por deposição sputtering, para um ângulo inclinação $\beta = 35^\circ$, sem rotação, obtida de um ângulo de deposição $\alpha = 80^\circ$.	113
Figura 4.46	Pilares. Filme fino estruturado de WO ₃ /Si, fabricada com $\alpha = 80^\circ$ e $\dot{\phi} = 36$ rpm (a) Imagem do topo da amostra ($\times 50000$), (b) Seção transversal ($\times 90000$), da parte esquerda da região analisada em a (c) Seção transversal ($\times 100000$), (d) Visão tridimensional da estrutura ($\times 40000$). Todas as barras estão na escala de 100 nm.	115
Figura 4.47	Estruturas helicoidais de WO₃/Si. Fabricadas com $\alpha = 80^\circ$ e $\dot{\phi} = 0,042$ rpm. (a) Seção transversal do filme ($\times 30000$), na escala de 100 nm (b) maior magnificação ($\times 95000$) da parte esquerda da região analisada em a; na escala de 100 nm (c) Morfologia do filme ($\times 120000$), na escala de 100	

- nm e (d) Outra área analisada do filme, mas com maior magnificação ($\times 330000$), na escala de 10 nm. 116
- Figura 4.48 **Pilares de WO₃ sobre W/Si.** (a) visualização em 3D ($\times 90000$), na escala de 100 nm (b) seção transversa ($\times 130000$), na escala de 100 nm. 117
- Figura 4.49 Capacidade de carga durante 50 ciclos de intercalação/deintercalação, para filmes de WO₃/ITO depositados com $\alpha = 80^\circ$, e com velocidade de rotação $\dot{\phi} = 0$ rpm (espessura de 326,2 nm), e $\dot{\phi} = 36$ rpm (com espessuras de 308,5 nm e 516 nm). 119
- Figura 4.50 Curva de capacidade de carga durante 50 ciclos, para filmes de WO₃/ITO depositados com $\alpha = 80^\circ$, e com velocidade de rotação $\dot{\phi} = 0$ rpm (espessura de 326,17 nm) e $\dot{\phi} = 0,042$ rpm (espessuras de 133,8 nm, 272,0 nm, e 496,3 nm). 120
- Figura 4.51 Capacidade de carga durante 50 ciclos, para filmes de WO₃ depositados com $\alpha = 80^\circ$, e com velocidade de rotação $\dot{\phi} = 0$ rpm (com espessura 326,2 nm) sobre ITO; e $\dot{\phi} = 36$ rpm (com espessura 257,5 nm) sobre W/ITO. 121
- Figura 4.52 Imagens MEV-FEG das amostras depositadas em $\alpha = 80^\circ$. As imagens em (a) e (b) são referentes à deposição em velocidade de rotação: $\dot{\phi} = 36$ rpm . As imagens em (c) são referentes à deposição em $\dot{\phi} = 0$ rpm . **Esquerda:** Regiões sem intercalação. Magnificação de $\times 80000$, e escalas 100 nm. **Direita:** Regiões depois de 50 ciclos de intercalação/deintercalação. Espessuras e escalas de (a) 517 nm, aumento $\times 170$, escala de 100 μm (b) 309 nm, aumento $\times 100$, escala de 200 μm ; (c) 322 nm, aumento $\times 400$, escala de 10 μm . Os quadrados representam áreas de 200 $\mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$. 122
- Figura 4.53 Áreas danificadas depois de 50 ciclos de intercalação/deintercalação (a) $\dot{\phi} = 36$ rpm , espessura 516,83 nm (b) $\dot{\phi} = 36$ rpm e espessura 308,5 nm; (c) $\dot{\phi} = 0$ rpm e espessura 326,17 nm. Todas as amostras foram

depositadas em $\alpha = 80^\circ$.

LISTA DE TABELAS

	Página	
Tabela 1.1	Tecnologia de baterias primárias de lítio.	4
Tabela 1.2	Características de uma bateria íon lítio LiC-LiCoO ₂ com densidade gravimétrica entre 120 - 150 Wh.kg ⁻¹ . Bateria apresentada pela SONY Corporation 1991.	9
Tabela 2.1	Alguns exemplos de compostos semicondutores e isolantes, usando O ₂ como gás reativo.	30
Tabela 3.1	Características do ITO sobre vidro, CG-50IN (dados do fabricante).	49
Tabela 4.1	Condições de deposição para as amostras analisadas por RBS. Ângulo de deposição 0°.	65
Tabela 4.2	Composições obtidas.	66
Tabela 4.3	Condições de deposição.	68
Tabela 4.4	Tamanho de grão.	79
Tabela 4.5	Ganho em capacidade de carga para os diferentes ângulos de deposição. A referência foi a capacidade do filme fino feito em $\alpha = 0^\circ$. Os valores negativos das capacidades significam que a capacidade de carga é menor do que a da referência. Dados referentes ao primeiro ciclo.	85
Tabela 4.6	Parâmetros de deposição dos filmes de WO ₃ . Série 2	88
Tabela 4.7	Parâmetros de deposição - técnica GLAD.	110
Tabela 4.8	Estruturas esperadas em deposições com porta-substrato rodante, em um tempo de deposição de 50 min.	113
Tabela 4.9	Capacidades de carga no 1° e 50° ciclo e respectivas microestruturas. Deposições em diferentes ângulos, para potência fixa e longa distancia.	124
Tabela 4.10	Capacidades de carga no 1° e 50° ciclo e respectivas microestruturas. Deposições em $\alpha = 0^\circ$ ou 70° e varias potencias.	125

Tabela 4.11 Capacidades de carga no 1º e 50º ciclo e respectivas microestruturas.
Processo GLAD.

126

Capítulo 1: Introdução

1.1 Conceitos básicos em baterias.

Uma bateria é um sistema composto por uma ou várias células conectadas em série ou paralelo de modo a proporcionar a capacidade de carga e voltagem desejadas. Cada célula consiste em um anodo (eletrodo negativo) e um catodo (eletrodo positivo), ambos fontes de reações de oxidação-redução. Esse tipo de reação possibilita a transferência de elétrons entre o anodo e o catodo por meio de um circuito elétrico externo. Os eletrodos encontram-se separados por um eletrólito.

De acordo com seu modo de funcionamento, as baterias podem ser classificadas em dois tipos:

- **Bateria Primária:** a bateria consiste de um sistema não recarregável, usado somente para uma descarga;
- **Bateria secundária,** a bateria é um sistema recarregável (reversível); depois da descarga, pode retornar à sua condição original por meio de uma corrente aplicada em sentido contrário à corrente de descarga.

Entre as alternativas de sistemas existentes, as baterias baseadas em lítio atualmente respondem por 63% das baterias portáteis no mundo todo (figura 1.1), o que justifica o alto grau de investimento nestes sistemas em nível de pesquisa, seja fundamental ou aplicada. Apresenta-se a seguir os diferentes sistemas baseados em lítio.

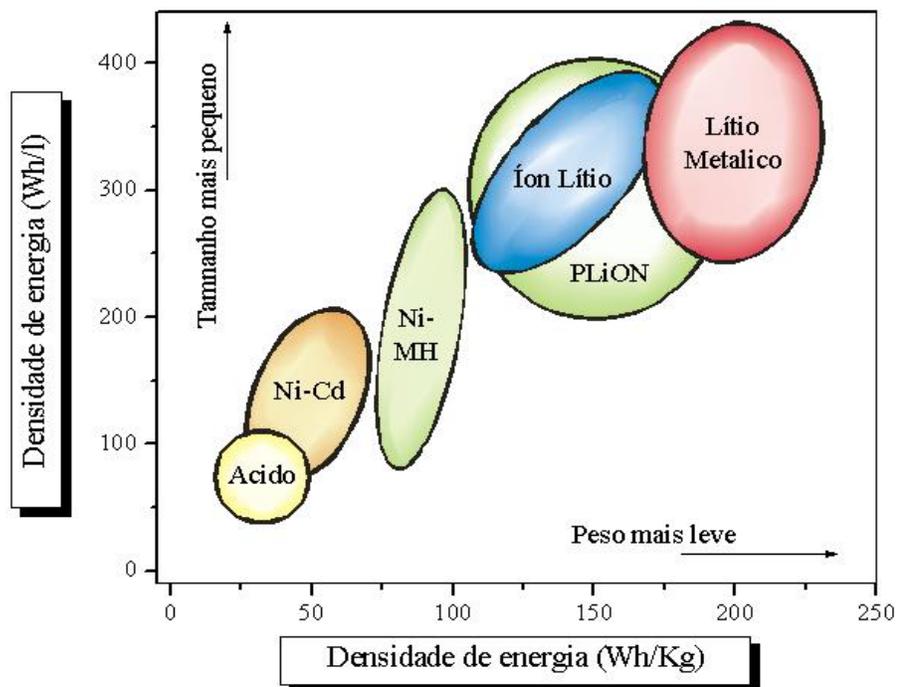


Figura 1.1: Comparação entre as diferentes tecnologias de baterias em termos de densidade de energia volumétrica e densidade de energia gravimétrica. As vendas das baterias no mundo todo estão distribuídas em: 23% para o sistema Ni-Cd; 14% para o sistema Ni-MeH e 63% para baterias de ion lítio (dados de 2001).

1.2 Baterias de lítio

Baterias de lítio são dispositivos que utilizam lítio metálico como elemento ativo do anodo. De acordo com a equação abaixo, na descarga destas baterias, o lítio é um doador de elétrons.



A equação acima descreve uma reação na qual o Li metálico dissolve-se no eletrólito, enquanto que o elétron, proveniente do anodo, segue para o circuito externo

(corrente fornecida pela bateria). A escolha do cátodo depende do tipo de bateria que se pretende fabricar: primária ou secundária.

As pesquisas em baterias de lítio começaram nos anos 50, quando foi divulgado que o lítio metálico era estável em alguns eletrólitos não aquosos [JUN01, RIF01]. No entanto, as vantagens de se usar esse material foram primeiramente demonstradas no início dos anos 70, numa cela de lítio primária [BRA01, TAR01]. A principal característica deste material que o torna um bom anodo para baterias é a sua alta eletropositividade (-3,04 V versus eletrodo de hidrogênio padrão). Além disso, o lítio é um material leve (peso equivalente $M = 46,94 \text{ g.mol}^{-1}$) e possui baixa densidade ($0,53 \text{ g.cm}^{-3}$), facilitando assim o desenho de sistemas de armazenagem com alta densidade de energia e alta capacidade específica ($3,86 \text{ A.h.g}^{-1}$ ou $7,23 \text{ A.h.cm}^{-3}$). O baixo custo e disponibilidade também são características importantes do lítio [HAM01].

1.2.1 Bateria primária de lítio

A comercialização de baterias primárias de lítio ocorreu entre os anos 60 e 70, e algumas destas baterias ainda hoje são fabricadas. Como exemplos, temos os sistemas de catodo liquido, como as celas de Li/SO_2 e os sistemas de catodo sólido como Li/MnO_2 (com ~ 80% do mercado referente às baterias primárias de lítio), $\text{Li}/(\text{CFx})_n$ e $\text{Li}/\text{I}(\text{PVP})$ [BRA01, VEN01]. As aplicações são diversas, desde militares até médicas (Tabela 1.1). A densidade de energia do sistema Li/MnO_2 é similar à do Li/SO_2 quando a cela é descarregada lentamente. Outra similitude entre estes sistemas é a autodescarga lenta, em circuito aberto, fazendo estas baterias (Li/MnO_2 e Li/SO_2) as mais utilizadas em back-up de memórias, relógios, calculadoras, câmeras e equipamentos militares. Com relação à geometria das baterias de Li/MnO_2 , a maior produção (80%) é no formato de moeda, e, em menor proporção (20%) no formato cilíndrico [PAN01].

Tabela 1.1: Tecnologia de baterias primárias de lítio

Sistema	Energia Específica (Wh/kg)	Voltagem (V)	Temp.de operação (°C)	Tempo de vida máximo (anos)	Aplicações
Li/SO ₂	260	2,8	-55 – 70	5	Militar / aeroespacial
Li/MnO ₂	330	3,0	-20 – 60	5	Militar e uso doméstico.
Li/(CF) _x	310	2,8	-20 – 60	5	Consumo doméstico
Li/I ₂	230	2,7	0 – 70	10	Dispositivos médicos de implantação

1.2.2 Bateria secundária de lítio

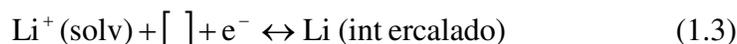
Denomina-se bateria secundária de lítio os sistemas recarregáveis que utilizam como anodo lítio metálico, ligas de lítio, ou qualquer material que absorva íons de lítio e se comporte como um material eletroquimicamente ativo. Nestas baterias, a transferência de elétrons depende da mobilidade dos íons liberados pelo anodo, os quais são transferidos para o catodo através do eletrólito aprótico (um líquido orgânico, líquido iônico, polímero, vidro inorgânico, etc). O eletrólito tem a característica de ser um condutor rápido de íons de lítio, e um bom isolante eletrônico [DON01, GUY01]. No catodo, os íons lítio são inseridos durante o processo de descarga, e devolvidos ao eletrólito durante o processo de carga.

Os materiais que possibilitam a inserção reversível dos íons são chamados de compostos de intercalação, estudados pela primeira vez no início dos anos 70 com o composto TiS₂, quando foi demonstrada a possibilidade de utilização de compostos de intercalação como eletrodos em dispositivos secundários de lítio [HAM01, TAR01].

Um composto de intercalação pode ser definido como um sólido capaz de incorporar reversivelmente átomos, íons ou moléculas dentro de sua estrutura, seja cristalina ou amorfa, sem sofrer grandes variações estruturais [HAM01]. A reação de intercalação de lítio no catodo, por exemplo LiMO₂ (M = Co, Ni, ou Mn), pode ser descrita pela reação (correspondente ao processo de descarga):



O material do catodo deve ser bom condutor eletrônico e iônico, e possuir um arranjo de sítios que de lugar à intercalação. Teoricamente o processo no eletrodo pode ser considerado como um processo de inserção, onde os sítios livres podem ser considerados como pseudocomponentes disponíveis a hospedar os íons Li^+ , [ODE01, WIN01]. Portanto a reação pode ser escrita como:



onde [.] simboliza o lugar desocupado na rede do material de intercalação.

Em uma bateria de lítio constituída por um material hospedeiro no catodo (c), e o lítio metálico como anodo (a), os elétrons podem se movimentar através da diferença de potencial $\Delta\phi$ dos eletrodos; o trabalho por íon intercalado é ($e.\Delta\phi$), o qual por sua vez é definido através das funções trabalho ($e.\phi_a$) e ($e.\phi_c$) do anodo e catodo, respectivamente:

$$e.\Delta\phi = e.\phi_a - e.\phi_c = E.F.(a) - E.F.(c) \quad (1.4)$$

Nesta equação, $E.F.(a)$ e $E.F.(c)$ denotam a energia de Fermi do anodo e catodo respectivamente. Na figura 1.2 mostra-se o diagrama de bandas de energia. Quando a bateria está carregada, o catodo esta deintercalado e é caracterizado por sítios disponíveis para acomodar os íons Li^+ . No caso da bateria descarregada, os sítios estão ocupados pelos íons Li^+ . Com isso, o nível de Fermi atinge um valor maior, e em consequência a diferença de potencial entre os eletrodos diminui.

O comportamento do potencial do catodo com relação ao tempo durante o processo de descarga da bateria, é mostrado no cronopotenciograma da figura 1.3. As reações que ocorrem em potenciais muito catódicos ou anódicos estão associadas à decomposição do eletrólito; e podem ser identificadas no gráfico pela mudança brusca do potencial. Os potenciais intermediários entre os limites catódico e anódico definem a janela de trabalho do

eletrólito. O tempo τ é o tempo no qual ocorre apenas a reação de intercalação, sem decomposição do eletrólito. Nessa região de estabilidade, o perfil de potencial depende da cinética das reações eletroquímicas envolvidas e da estrutura cristalina do eletrodo [LOU01]. Em filmes amorfos, a curva cronopotenciométrica normalmente é monotônica e bastante reversível (figura 1.3a). Em filmes policristalinos, esta curva tem um comportamento diferenciado, apresentando patamares típicos que indicam as transformações das fases sofridas pela estrutura do material no processo de intercalação (figura 3b), veja nas referências [MIN01, ALE01].

Em alguns casos, quando se atinge o limite de inserção de íons na microestrutura, as transformações de fases em materiais policristalinos tornam-se irreversíveis e nos ciclos subseqüentes as curvas cronopotenciométricas apresentam comportamento monotônico durante a intercalação/deintercalação, típica dos materiais amorfos. Nesse caso, consideramos que houve uma amorfização da microestrutura do filme, causada por uma deformação generalizada da rede cristalina, provocada entre outros fatos, por um excessivo aumento de volume [LOU01].

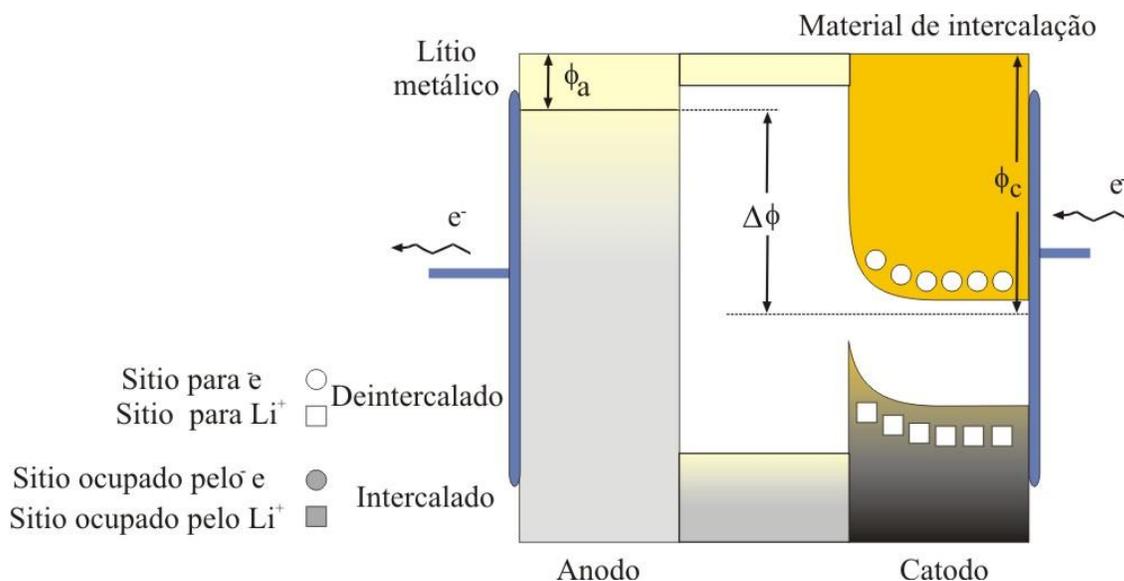


Figura 1.2: Representação esquemática do diagrama de bandas de energia de uma bateria. Quando o material do catodo está deintercalado o nível de Fermi está no nível de energia mais baixo. Após o início do processo de intercalação, o nível de Fermi começa a variar.

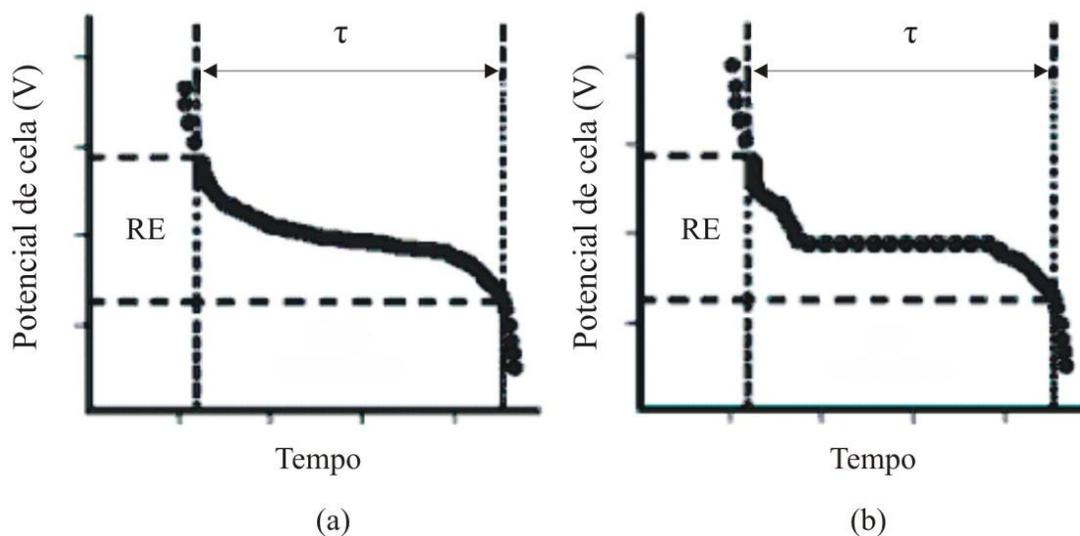


Figura 1.3: Processos típicos de intercalação durante a descarga em (a) filmes amorfos (b) filmes cristalinos. A janela de estabilidade do eletrólito ocorre na região delimitada pelo tempo τ ou RE (região de estabilidade do eletrólito).

Tem-se dois tipos de baterias secundárias baseadas em lítio: No primeiro tipo (bateria clássica de lítio, figura 1.4) o catodo é um material de intercalação e o anodo é lítio metálico, [GUY01].

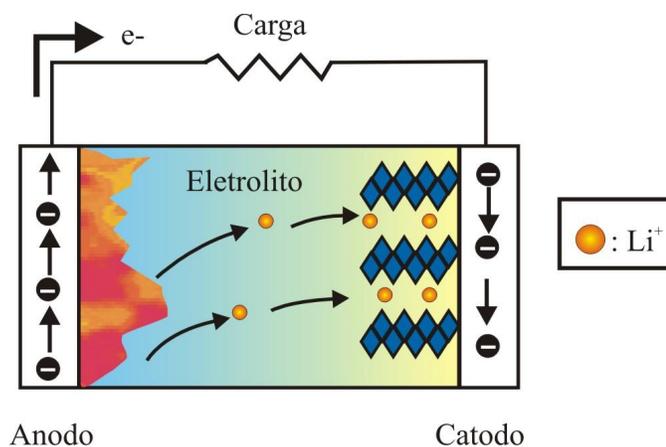


Figura 1.4: Representação esquemática de uma cela recarregável de lítio. No processo de descarga, os íons de lítio são intercalados no composto catódico. No processo de carga os íons de lítio são removidos do catodo.

O segundo tipo de bateria secundária de lítio surgiu como solução ao problema presente na bateria que utiliza a combinação Li metálico-eletrólito líquido, que é o crescimento desigual do lítio (dendrites) como metal re-depositado durante vários ciclos de carga/descarga (figura 1.5). A deposição dendrítica pode ocasionar curto-circuito na bateria, com risco de explosão. A proposta foi utilizar compostos no anodo que obedecem ao mesmo princípio de intercalação do catodo. Baterias com este tipo de característica são chamadas de “baterias secundárias de íon lítio” ou baterias “*rocking chair*” (cadeira de balanço, figura 1.5). Neste tipo de bateria, os dois eletrodos compreendem materiais de intercalação com estruturas que hospedam espécies que são inseridas ou extraídas com pequena modificação estrutural dos hospedeiros [SHU01]. Como exemplo ilustrativo, vemos na tabela 1.2, as reações envolvidas na bateria cujo catodo é LiCoO_2 e o anodo LiC .

As baterias de íon lítio têm sido usadas para telefones celulares, câmaras de vídeos, e computadores portáteis há mais de uma década, desde sua introdução pela Sony Corporation no início dos anos 90 [BRO01, JOS01, TAR01].

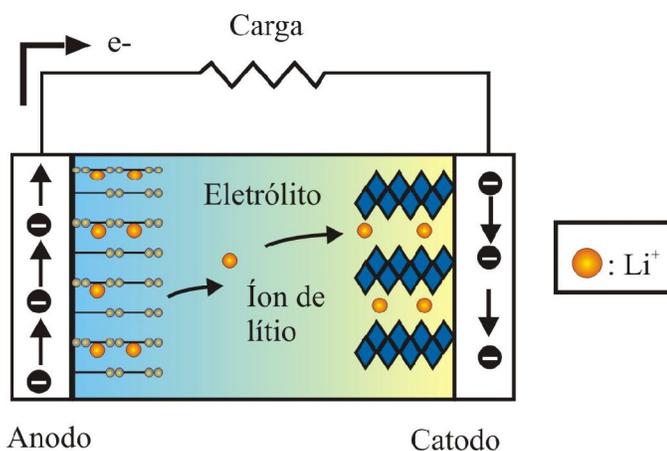


Figura 1.5: Bateria de íon lítio recarregável.

Tabela 1.2: Características de uma bateria íon lítio LiC-LiCoO₂ com densidade gravimétrica entre 120 - 150 Wh.kg⁻¹. Bateria apresentada pela SONY Corporation 1991 [TAR01]

	Reação	Potencial
Eletrodo positivo:	$x \text{Li}^+ + x e^- + \text{Li}_{1-x} \text{CoO}_2 \xrightleftharpoons[\text{Carga}]{\text{Descarga}} \text{LiCoO}_2$	(E°=0,6V vs. SHE)
Eletrodo negativo:	$\text{LiC} \xrightleftharpoons[\text{Carga}]{\text{Descarga}} \text{Li}_{1-x} \text{C} + x \text{Li}^+ + x e^-$	(E°=-3,0V vs. SHE)
Cela	$\text{LiC} + \text{Li}_{1-x} \text{CoO}_2 \xrightleftharpoons[\text{Carga}]{\text{Descarga}} \text{Li}_{1-x} \text{C} + \text{LiCoO}_2$	(E _{ccla} =-3,6V)

1.2.3 Microbaterias

A miniaturização dos dispositivos eletrônicos em muitos casos requer o desenvolvimento de fontes de energia com baixos níveis de corrente e potencia. Tipicamente, potencias entre 10² e 10³ μW.cm⁻² (faixa de temperatura entre -20 e 80°C), voltagem de operação entre 2 e 3 V e capacidade de carga de até ~110 μAh.cm⁻² são necessárias [JEA01]. Estes valores podem ser atingidos com a utilização de microbaterias. [STE03], o que incentivou a pesquisa na área [BAT04, STE02, BIR01, HWA01, STE03]. Microbaterias são baterias nas quais todos os elementos principais (anodo, catodo e eventualmente o eletrólito) estão presentes na forma de filmes finos [BIR01].

O desenho esquemático da seção transversal de uma microbateria pode ser visto na figura 1.6, [OAK01]. O filme fino correspondente à capa envolvente, é necessário para prevenir a reação do lítio (anodo) com a atmosfera.

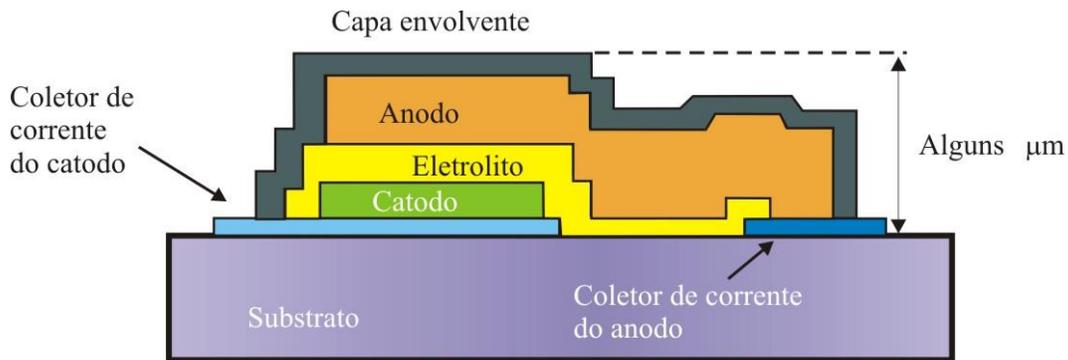


Figura 1.6: Seção transversal da bateria de lítio em filme fino. Referências [DUD01, BAT04, STE01].

Listamos abaixo alguma das vantagens apresentadas por microbaterias:

- (1) Podem ser manufaturadas com as mesmas técnicas atualmente utilizadas na indústria microeletrônica (sputtering reativo, evaporação em vácuo, deposição de vapor químico, etc) [FRA01, STE02, MIN01].
- (2) Apresentam desenhos simples, que podem ser personalizados (diferentes tamanhos e formatos), [CYM01].
- (3) A pequena espessura da camada do eletrólito reduz a eventual resistência interna gerada pelo uso eletrólito de estado sólido a níveis aceitáveis [STE01].
- (4) O processo seqüencial de deposição em vácuo proporciona maior limpeza e uma interface mais limpa entre as camadas.
- (5) As microbaterias podem ser fabricadas sobre substrato rígido ou flexível, e podem ser manufaturadas diretamente no produto, sem necessidade de troca ou manutenção. O modo de fabricação permite que as microbaterias possam ser depositadas diretamente sobre circuitos integrados, e outros componentes eletrônicos [CYM01].

A maior dificuldade em fabricar uma microbateria está na habilidade de preparar camadas de eletrodos de alta capacidade de intercalação e alta condutividade eletrônica,

bem como estabilidade térmica, eletroquímica, e física, em espessuras menores que de um micrometro [STE01].

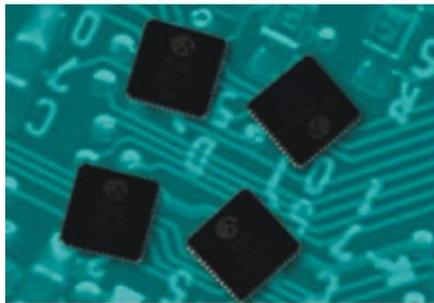
A figura 1.7 apresenta alguns exemplos de aplicações. A figura 1.7a apresenta a possível flexibilidade destes sistemas, se depositados sobre substratos plásticos. Um cartão inteligente (*smart card*) é mostrado na figura 1.7b. A incorporação em circuitos integrados é mostrada na figura 1.7c. O uso em sistemas MEMS, é apresentado na figura 1.7d.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1.7: (a) microbateria depositada sobre um substrato flexível (b) microbateria utilizada em smart cards (c) microbateria utilizada na parte posterior de um circuito, cujo tamanho é $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 0.9\text{ mm}$ (d) aplicações microbateria em micro-sistemas.

1.3 Motivação e Objetivos

Durante muitos anos, a pesquisa em microbaterias esteve orientada na busca de novos materiais [BRA01, TAR01, BOO01]. No entanto, esse desenvolvimento tecnológico tem sido limitado pelos materiais catódicos disponíveis. Mais recentemente foi proposto o desenvolvimento das chamadas microbaterias 3D, em contraposição à microbateria convencional 2D, formada pelo arranjo sucessivo de filmes finos “planos”. Nestas microbaterias 3D, o eletrodo seria composto por uma matriz composta por micro ou nanoestruturas, diminuindo consideravelmente as distancias a serem percorridas pelos íons, e portanto tornando o processo muito mais rápido [KO01, KIM01, RYA01]. Outro ganho adicional seria o aumento de área efetiva disponível para os processos eletroquímicos, aumentando em consequência a capacidade de carga da bateria. A figura 1.8 mostra um eletrodo neste novo conceito de microbateria 3D.

Por outro lado, um conjunto de trabalhos recentes [DIC01, DIC02, KEN01, MES01], demonstrou a possibilidade de depositar novas microestruturas em filmes finos, com características que nos pareceram potencialmente interessantes para utilização em eletroquímica. A figura 1.9 mostra uma destas estruturas.

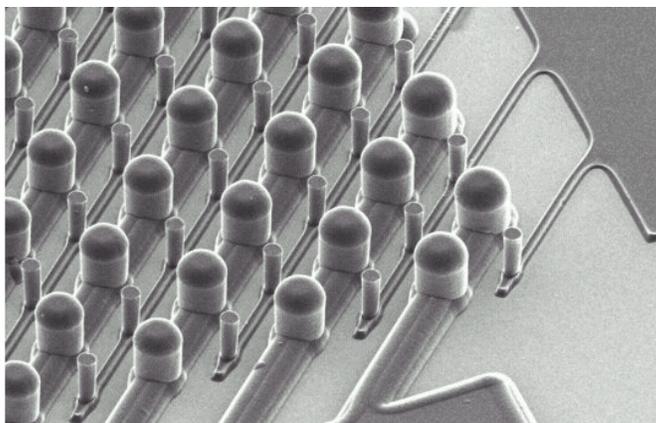


Figura 1.8: Protótipo de bateria 3D da companhia Carbon Micro Battery. Os postes maiores são os catodos e os menores os ânodos. Material e escala não declarados na referência [CMB01].

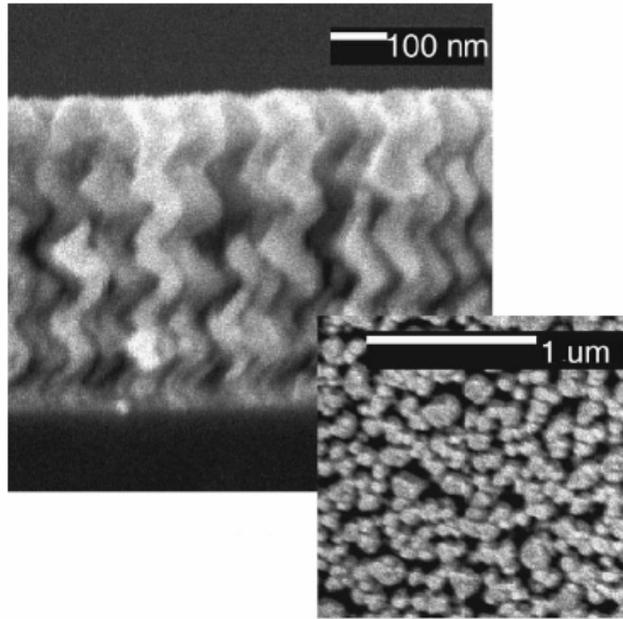


Figura 1.9: Filme de W depositado em angulo obliquo ($\alpha = 85^{\circ}$) com velocidade de rotação 0,013 rpm. Referência [DIC02].

O conceito de bateria 3D, aliado às tecnologias inovadoras em deposição de filmes finos, aponta portanto a possibilidade de explorar novas estruturas, mantendo-se o composto.

Assim, esta tese não se propôs a apresentar um novo material de intercalação, mas sim estudar a possível influência da topografia e de formas microestruturais de um único material nas propriedades eletroquímicas. Portanto, o foco do presente trabalho foi manter o composto, otimizando principalmente a estrutura. O composto escolhido foi o trióxido de tungstênio, WO_3 . Esta escolha foi baseada principalmente na estabilidade que este composto apresenta quando exposto ao ar, característica essencial ao bom desenvolvimento do trabalho proposto. Além disto, este material, na forma de filme fino, foi muito estudado na área de eletrocromismo, tendo sido demonstrado seu comportamento reversível no que se refere à inserção e extração eletroquímica de íons lítio [GRA01].

Os objetivos da tese são:

- Produzir micro-estruturas inovadoras em filmes finos depositados por *sputtering*

- Estudar a influência principalmente estrutural no comportamento eletroquímico dos filmes visando sua aplicação como catodo em microbaterias.

A tese está organizada da seguinte forma. O capítulo 2 apresenta alguns conceitos de deposição de filmes finos relevantes a este trabalho. A metodologia experimental utilizada é apresentada no capítulo 3. Os resultados foram agrupados no capítulo 4. Finalmente, o capítulo 5 apresenta as conclusões gerais do trabalho.

1.4 Referências

[ALE01] Alexandre Urbano. “*Filmes finos de oxido de níquel litiado*”. Tese de Doutorado apresentada no IFGW, Unicamp 2002.

[BAT01] Battery Specialist. Lithium Cylindrical Battery. Site acessado no dia 03-03-06.
<http://store.batteryspecialists.com/cr14250sepins.html>

[BAT02] Battery Specialist. Lithium Cylindrical Battery. Site acessado no dia 03-03-06.
<http://store.batteryspecialists.com/cr13nslf.html>

[BAT03] Battery Specialist. Lithium Cylindrical Battery. Site acessado no dia 03-03-06.
<http://store.batteryspecialists.com/l14250tabs.html>.

[BAT04] J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, & C. D. Evans. “*Thin-film lithium-ion batteries*”. Solid State Ionics 135 (2000) 33 – 45.

[BIR01] P. Birke & W. Weppner. “*Electrochemical analysis of thin film electrolytes and electrodes for application in rechargeable all solid state lithium microbaterias*”. Electrochim. Acta, 42 (1997) 3375 – 3384.

[BOO01] Boone B. Owens), William H. Smyrl, & Jun John Xu. “*R&D on lithium batteries in the USA: high-energy electrode materials*”. J. Power Sources 81–82 (1999) 150 – 155.

[BRA01] K. Brant. “*Historical development of secondary lithium batteries*”. Solid State Ionics 69 (1994) 173 – 183.

[BRO01] M. Broussely, P. Biensan, & B. Simon. “*Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries*”. Electrochim. Acta 45 (1999) 3 – 22.

[CMB01] Carbon Micro Battery. Site acessado no dia 25-11-06.
www.c-mb.com

[CYM01] CYMBET Corporation. Site acessado no dia 15-09-06.

<http://www.cymbet.com/>

[DAV01] David Linden. "*Handbook of batteries*". McGraw-Hill, 1995.

[DIC01] B. Dick, M. J. Brett, T. J. Smy, M. R. Freeman, M. Malac, & R. F. Egerton. "*Periodic magnetic microstructures by glancing angle deposition*". J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 1838 – 1844.

[DIC02] B. Dick, M. J. Brett, T. Smy, M. Belov & M. R. Freeman. "*Periodic sub-micrometer structures by sputtering*". J. Vac. Sci. Technol. B 19 (2001) 1813 – 1819.

[DON01] Donald R. Sadoway & Anne M. Mayes, Guest Editors. "*Portable power: advanced rechargeable batteries*". MRS Bulletin (2002) 590 – 596.

[DUD01] N. J. Dudney & B. J. Neudecker. "*Solid state thin-film battery systems*". Current Opinion in Solid and Mat. Science 4 (1999) 479 – 482.

[FRA01] P. Fragnaud, R. Nagarajan, D. M. Schleich, & D. Vujic. "*Thin-film cathodes for secondary lithium batteries*". J. Power Sources 54 (1995) 362 – 366.

[FRA02] P. Fragnaud, & D. M. Schleich. "*Thin-film components for state lithium batteries*". Sensors and Actuators A 51 (1995) 21 – 23.

[GRA01] C.G. Granqvist, "*Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*", Elsevier, Amsterdam, (1995).

[GUY01] Guy Ouvard & Dominique Guyomard. "*Intercalation chemistry*". Current Opinion in Solid State & Mat. Science 1 (1996) 260 – 267.

[HAM01] Hamilton Varela, Fritz Huguenin, Marcos Malta & Roberto M. Torresi. "*Materiais para cátodos de baterias secundárias de lítio*". Quim. Nova 25 (2002) 287 – 299.

[HWA01] K.-H. Hwang, S.-H. Lee, & S.-K. Joo. "*Fabrication and characterization of an Li-Mn-O thin film cathode for rechargeable lithium microbatteries*". J. Power Sources 54 (1995) 224 – 227.

[JEA01] Jean Louis Souquet & Michel Duclot. "*Thin film lithium Batteries*". Solid State Ionics 148 (2002) 375 – 379.

[JOS01] Josh Thomas. "*Lithium batteries – a spectacularly reactive cathode*". Nature Materials 2 (2003) 705 – 706.

- [JUN01] C. Julien and Z. Stoynev. *“Materials for lithium-ion batteries”*. Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [KEN01] Kenneth D. Harris, Michael J. Brett, Tom J. Smy, & Christopher Backhouse. *“Microchannel surface area enhancement using porous thin films”*. J. Electrochemical Society, 147 (2000) 2002 – 2006.
- [KIM01] Kim Kinoshita & Karim Zaghbi. *“Negative electrodes for Li-ion batteries”*. J. Power Sources 110 (2002) 416 – 423.
- [KOS01] R.Kostecki, B.Schnyder, D.Alliata, X.Song, K.Kinoshita, & R.Kötz. *“Surface studies of carbon films from pyrolyzed photoresist”*. Thin Solid Films 396 (2001) 36 – 43.
- [LOU01] Airton Lourenço. *“Filmes finos de oxido de vanádio como catodos de microbaterias recarregáveis de lítio”*. Tese de Doutorado apresentada na Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp 1998.
- [MES01] R. Messier, T. Gehrke, C. Frankel, V. C. Venugopal, W. Otaño, & A. Lakhtakia. *“Engineered sculptured nematic thin films”*. J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 2148 – 2152.
- [MIN01] Minko Balkanski. *“Solid-state microbatteries for electronics in the 21st century”*. Solar Energy Materials & Solar Cells 62 (2000) 21 – 35.
- [OAK01] Oak Ridge Micro – energy inc. Site acessado no dia 18-09-06.
<http://www.oakridgemicro.com/>
- [ODE01] Notas do Dep. Of Chemistry, SDU-Odense University. *“Solid State Batteries and Fuel Cells”*. 2001.
- [PAN01] *“Panel discussion: future of lithium batteries”*. J. Power Sources 68 (1997) 173 – 186.
- [RIF01] Rifat R. M. Hikmet & Ilse Michels. *“Novel lithium-ion conducting gels with a Tailor-made concentration gradient and their use in secondary lithium metal batteries”*. Advanced Materials 13 (2001) 338 – 341.
- [RYA01] Ryan W. Hart, Henry S. White, Bruce Dunn, & Debra R. Rolison. *“3-D microbatteries”*. Electrochem. Communications 5 (2003) 120 – 123.
- [SOL01] Sol Jacobs. *“Considerations for primary cell selection”*. Batteries Digest Newsletter. (1997) 1 – 4.

- [STE01] Steven D. Jones, James R. Akridge, & Frough K. Shokoohi. “*Thin-film rechargeable Li batteries*”. *Solid State Ionics* 69 (1994) 357 – 368.
- [STE02] Steven D. Jones & James R. Akridge. “*A thin film solid-state microbattery*”. *J. Power Sources*, 43–44 (1993) 505 – 513.
- [STE03] Steven D. Jones & James R. Akridge. “*A microfabricated solid-state secondary Li battery*”. *Solid State Ionics* 86–88 (1996) 1291 – 1294.
- [TAD01] Tadiran. “Compare Lithium technology”. Site acessado no dia 03-03-06.
<http://www.tadiranbat.com/lithiumsnotalike.php>.
- [TAR01] J. M. Tarascon & M. Armand. “*Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*”. *Nature* 414 (2001) 359 – 367.
- [VEN01] Venkateswara Sarma Mallela, V. Ilankumaram, & N. Srinivasa Rao. “*Trends ini Cardiac Pacemaker Batteries*”. *Indian Pacing and Electrophysiology Journal* 4 (2004).201 – 212.
- [WIN01] Martin Winter, Jürgen O. Besenhard, Michael E. Spahr, & Petr Novák. “*Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries*”. *Advanced Materials* 10 (1998) 725 – 763.

Capítulo 2 – Sputtering

Esta tese baseia-se em filmes finos depositados pela técnica de sputtering. Neste capítulo apresentamos alguns aspectos desta técnica relevantes ao trabalho.

2.1 Introdução

Sputtering é um processo de pulverização catódica em vácuo no qual um alvo (localizado no catodo) é bombardeado por íons que, por transferência de momento, arrancam átomos ou aglomerados de átomos deste alvo. O material ejetado é depositado sobre um substrato (localizado no anodo), formando o filme. O processo pode ser resumido nas seguintes etapas:

- Início da formação do plasma em uma atmosfera gasosa, onde os íons são gerados pela aplicação de alta voltagem entre os eletrodos, causando uma pequena corrente devida à presença de um pequeno número de elétrons e íons livres. Estes são inicialmente produzidos por uma variedade de processos (radiação cósmica, por exemplo). Quando a voltagem é apropriada, há a ionização do gás, ocasionada pelas colisões entre as partículas carregadas.
- Íons são acelerados em alta voltagem, bombardeando o alvo.
- Íons transferem momento para o alvo e em consequência, átomos, grupos de átomos (*clusters*) ou moléculas (em modo reativo), são ejetados e transportados para a superfície do substrato. A ejeção de átomos é conhecida como “*sputtering*” (pulverização).

- Condensação dos átomos no substrato e formação do filme fino.

Quando o alvo é bombardeado por íons (ou átomos), muitos eventos podem acontecer, entre eles: ejeção de átomos, reflexão de íons e/ou reflexão de íons neutralizados, produção de elétrons secundários e danificação do substrato (*figura 2.1*).

Um dos parâmetros mais relevantes para caracterização do processo de sputtering é “*rendimento sputtering*” (S), definido como a razão entre o número de átomos do alvo ejetados e o número de íons incidentes:

$$S \equiv \frac{\text{Números de átomos do alvo ejetados}}{\text{números de íons incidentes}} \quad (2.1)$$

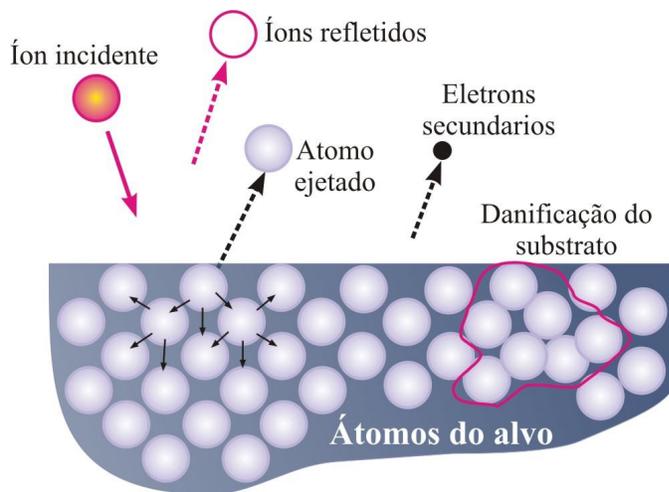


Figura 2.1: Mecanismo de colisões no alvo.

Este parâmetro depende do tipo de material do alvo, do tipo de íons de bombardeamento, da energia destes íons, do ângulo de incidência com relação à superfície do alvo, da estrutura cristalina e da orientação e regularidade da superfície do alvo [BRI01, WEI01].

O rendimento sputtering S aumenta com o aumento da massa atômica das partículas que bombardeiam o alvo. Numa dada linha da tabela periódica, os gases nobres proporcionam o maior rendimento. A dependência do rendimento sputtering com as espécies iônicas é mostrada na figura 2.2. Vários aspectos interessantes podem ser observados. Por exemplo, o rendimento varia muito mais com as diferentes espécies de íons do que com os diferentes alvos (para um mesmo íon) [BUN01].

Normalmente os gases nobres são também utilizados para evitar reações químicas não desejáveis com o alvo e o substrato. Um estudo do rendimento sputtering em baixas energias com cinco tipos diferentes de gases nobres foi realizado por Stuart e Wehner [STU01], e os resultados são mostrados na figura 2.3, para o caso do alvo de tungstênio. Mesmo não apresentando o maior rendimento, o argônio é o gás mais utilizado, pelo baixo custo [BUN01]

A figura 2.4 mostra o rendimento versus energia do íon para vários materiais do alvo, sob incidência de íons de argônio na direção normal ao substrato. A dependência do rendimento com a energia dos íons incidentes exibe um limiar entre 20 – 40 eV, [BUN01], seguida por um comportamento quase linear que se estende por várias centenas de eV.

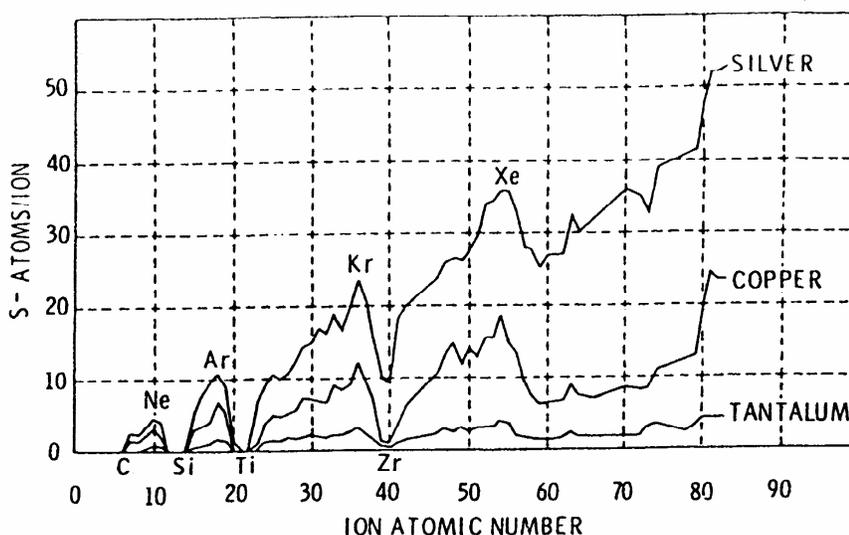


Figura 2.2: Rendimento para alvos de Ta, Cu e Ag em função o número atômico do íon incidente. Referência [BUN01].

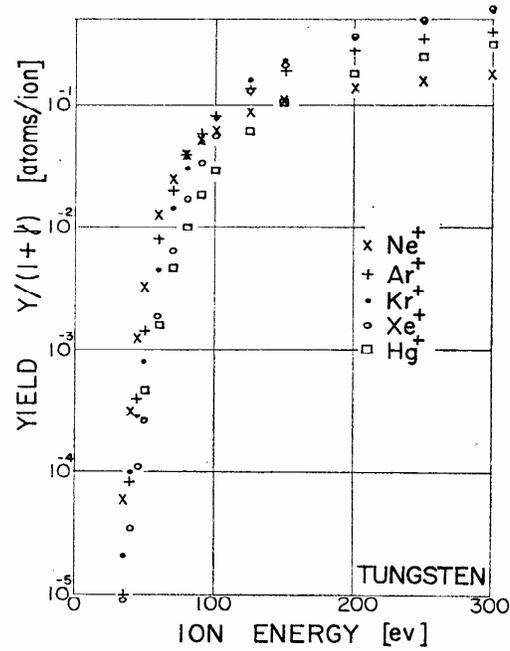


Figura 2.3: Rendimento para alvo de tungstênio e alguns tipos de íons positivos. Referência [STU01].

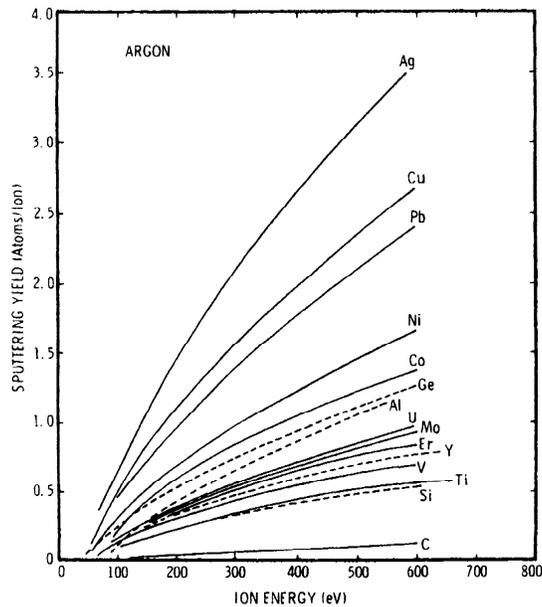


Figura 2.4: Rendimento para vários materiais do alvo, em função da energia do íon (Ar^+). Referência [BUN01].

Outras das dependências mais importantes do rendimento S estão a energia e a direção dos íons incidentes, veja a figura 2.5, [SME01].

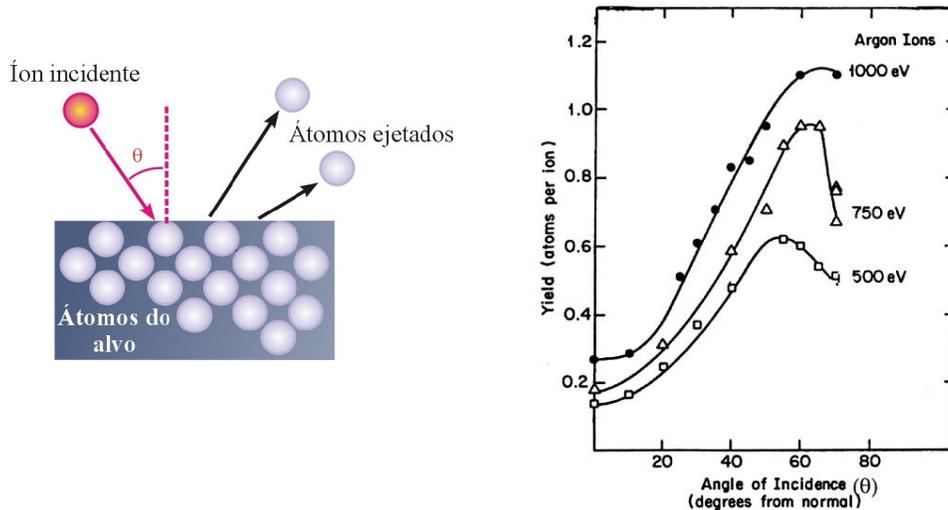


Figura 2.5: Lado direito: diagrama especificando o ângulo de incidência. Lado esquerdo: Rendimento em função do ângulo de incidência dos íons (Ar^+) e para diversas energias. Alvo de diamante [SME01].

Além do rendimento S, outro parâmetro importante é a taxa de deposição, definida como:

$$\text{Taxa de deposição} = \frac{e}{t} \quad (2.2)$$

onde “e” é a espessura do filme, e “t” o tempo durante o qual ocorre o sputtering. A taxa de deposição depende da pressão, da distância entre os eletrodos e do número de partículas pulverizadas, sendo esta última dependente da corrente iônica (I) [WAS01] de acordo com a equação (2.3):

$$\text{Taxa de deposição} = C.I.S \quad (2.3)$$

onde C é uma constante. As duas equações anteriores permitem conhecer o rendimento sputtering a partir das medidas da espessura do filme e tempo de deposição.

A taxa de deposição, em conjunto com a temperatura de deposição, geralmente determina a característica micro-estrutural do filme depositado [HEI01].

Entre os fatores mais importantes que afetam as características dos filmes depositados por sputtering estão:

- Pressão e natureza do gás residual na câmara de deposição.
- Energia cinética dos átomos que atingem o substrato, provenientes do alvo.
- Temperatura do substrato.
- Natureza do substrato (amorfo, policristalino ou monocristalino).
- Presença de partículas carregadas (íons, elétrons) no porta-substrato. Em princípio, uma voltagem bias pode ser aplicada ao substrato ($\sim \pm 100\text{V}$) para acelerar elétrons ou íons [WEN01, VOS01].
- Presença de campos elétricos, por exemplo, através de uma voltagem bias aplicada [KOM01]. Similarmente, filmes crescidos sobre substratos posicionados dentro de uma região de campo magnético estarão sujeitos a um bombardeio iônico, que influencia a estrutura e propriedades dos filmes nas superfícies do substrato [KEL01].
- Ocorrência de reações químicas entre depósito e substrato.

2.2 Sistemas Sputtering

A deposição sputtering pode ser realizada em uma variedade de sistemas, que podem diferir entre si pela configuração geométrica, utilização de dispositivos alternativos, tipo de alvo, posição do substrato, tipo e pressão de gás, etc. Entre as principais modificações ressaltam-se o sputtering dc [SEB01], rf [WAS01, HOR01, SEB01], magnetron sputtering [WAS01, KEL01, SEB01], bias sputtering [BUN01, SEB01, VOS01] e sputtering reativo [BUN, SEB01], descritos a seguir.

2.2.1 Sputtering dc

O sistema sputtering de diodo dc utiliza um par de eletrodos planos, nos quais se aplica uma voltagem para criar uma descarga de plasma (figura 2.6). O catodo é composto

do material a ser pulverizado (alvo). No outro eletrodo (anodo) está localizado o substrato. Para criar o plasma dentro da câmara, por exemplo em uma atmosfera de argônio com pressão ao redor de 100×10^{-3} mbar, é necessário aplicar uma diferença de potencial catodo-anodo ao redor de algumas centenas de volts (2 – 5 kV), com o potencial negativo $-V_D$ no catodo [WAS01]. Como resultado, os íons de Ar^+ são acelerados até o alvo, causando a emissão de átomos. Este processo ocasiona o aquecimento do alvo, razão pela qual o catodo possui um sistema de resfriamento por água. Em um sistema sputtering, o sentido do campo elétrico sempre vai do substrato ao alvo. Geralmente gases inertes, tais como argônio, são usados como gás de trabalho.

A pressão do gás e a distância dos eletrodos determinam a voltagem mínima de ignição na qual se inicia a descarga. Quando a voltagem mínima de ignição é alcançada o gás de trabalho começa a conduzir eletricamente e em consequência há a produção do plasma. O requerimento para manter tal descarga é que cada elétron deve produzir íons em número suficiente para liberar elétrons adicionais do catodo. Por isso, o espaço entre os eletrodos deve ser maior em comparação com o livre caminho médio do elétron ou a pressão de trabalho deve ser relativamente alta [BUN01]. O campo elétrico deve ser alto, para que os elétrons acumulem suficiente energia para ionizar o gás de trabalho.

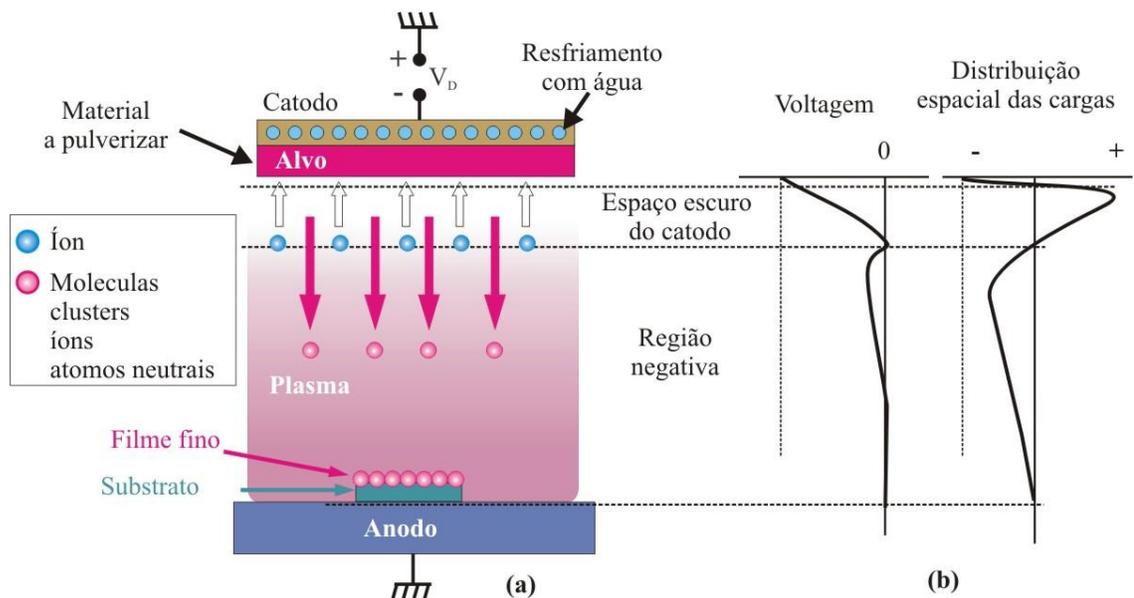


Figura 2.6: (a) Esquema de um sistema sputtering DC. (b) distribuição das voltagens e cargas.

Na figura 2.6b são apresentadas as regiões luminosas entre os dois eletrodos. A região luminosa adjacente ao catodo (luminosidade do alvo) é devida à radiação emitida pelos processos de excitação do material e pelos íons por colisão com o catodo. A região escura (espaço escuro do catodo) se deve ao fato de que os elétrons secundários, emitidos pelo catodo, irão percorrer uma certa distância (livre caminho médio) até começarem a colidir com os átomos do gás, provocando sua excitação e ionização. Uma vez que a mobilidade dos elétrons é muito maior que a dos íons, a carga espacial predominante no espaço escuro do catodo é positiva (íons). A colisão dos elétrons acelerados a partir do catodo com o gás se dá num espaço relativamente limitado onde o brilho é intenso, denominado de região de luminosidade negativa. Os elétrons perdem praticamente toda a energia na região negativa e a partir daí são acelerados em direção ao anodo, mesmo com o campo elétrico relativamente fraco nessa região.

Em um sistema de sputtering dc, a descarga luminescente não pode ser sustentada se o alvo for um isolante porque rapidamente se constrói uma carga positiva na superfície do isolante, o que dificulta a emissão de elétrons secundários a partir do catodo.

2.2.2 Sputtering rf

Em deposições por sputtering dc não é possível pulverizar materiais isolantes. No entanto, quando aplicamos voltagens rf acopladas capacitivamente através do alvo isolante ao plasma, a condução dos eletrodos não é necessária. Com essa disposição e numa determinada potencia é possível ejetar materiais isolantes. O esquema de um sistema rf é apresentado na figura 2.7a, com uma geometria de eletrodos paralelos.

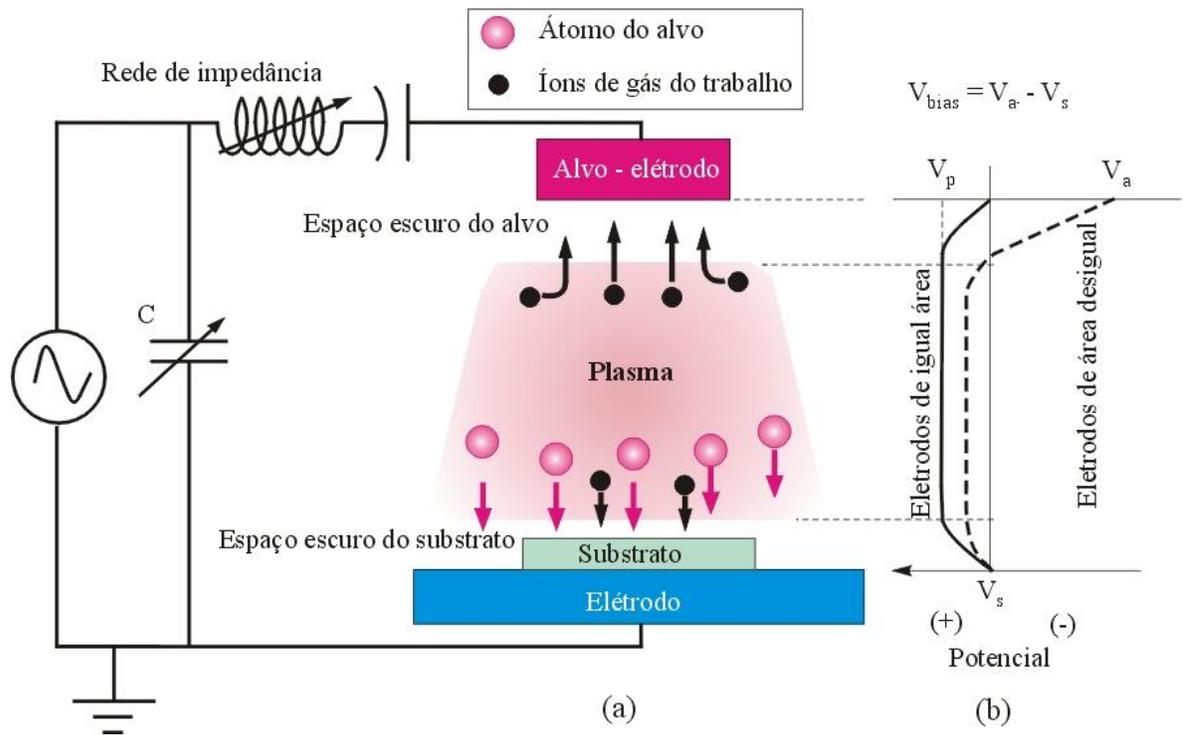


Figura 2.7: (a) Diagrama esquemático do sistema sputtering rf. (b) distribuição das voltagens entre os eletrodos simétricos e assimétricos.

Em um sistema sputtering rf balanceado os eletrodos possuem as mesmas áreas. Durante os ciclos completos do rf, são coletados em cada eletrodo mais elétrons do que íons (pela maior mobilidade dos primeiros) [BUN01]. Isso causa uma carga negativa acumulada nos eletrodos. Assim os eletrodos mantêm um potencial dc eficaz que é negativo com relação à voltagem do plasma, V_p . A voltagem V_p acelera os íons positivos do gás e os transporta na direção do alvo e porta-substrato, cruzando os espaços escuros até atingí-los. A perda de elétrons primários do plasma que se apresenta num sistema sputtering DC é reduzida no sistema sputtering rf já que os elétrons se movimentam em forma oscilatória no plasma [BUN01].

Assim, por se tratar de um sistema balanceado, a queda de voltagem deve ser a mesma nos dois eletrodos e o substrato será pulverizado na mesma taxa que o alvo. Isto dificultaria muito a deposição.

No entanto, em um sistema sputtering rf desbalanceado, o eletrodo onde os substratos são colocados é consideravelmente maior, em tamanho, que o eletrodo do alvo. Isso forma uma descarga assimétrica, tal como se visualiza na queda da voltagem nos espaços escuros dos eletrodos (figura 2.7a). A queda de voltagem nos espaços escuros é inversamente proporcional à capacitância desses espaços. Assim, os espaços escuros com menor área têm uma capacitância bem menor e, portanto, uma queda de voltagem muito maior. Nomeando os eletrodos como “a” (alvo) e “s” (substrato), temos as áreas A_a e A_s . Sejam as voltagens médias v_a e v_s ; a relação entre as voltagens e as áreas é dada por [KOE01]:

$$\left(\frac{V_s}{V_a}\right) = \left(\frac{A_a}{A_s}\right)^4 \quad (2.4)$$

Fazendo-se a área do eletrodo do alvo menor do que a do outro eletrodo verifica-se que a queda de voltagem nele será muito maior do que a do outro. Portanto, a configuração dos eletrodos assimétricos induz uma diferença de potencial denominada voltagem bias V_{bias} (equação 2.5), a qual é negativa e aplicada no alvo causando sputtering no sistema rf.

$$V_{bias} = V_a - V_s \quad (2.5)$$

Devido à assimetria no tamanho das áreas, observa-se que o tamanho do espaço escuro iônico e a energia iônica do bombardeio no porta substrato são menores que no alvo (eletrodo de menor área). Em sistemas rf, portanto, para reduzir a energia iônica e evitar o re-sputtering nos substratos, a área do porta-substrato é sempre bem maior que a área do alvo. A voltagem bias é mostrada na figura 2.7b, tanto para um sistema rf balanceado quanto para um desbalanceado.

O sistema sputtering rf requer uma rede de acoplamento de impedância entre a fonte de potência e a câmara de descarga. Uma rede de impedância típica é mostrada na figura 2.7a. A impedância da fonte de potência é sempre 50Ω , e a impedância variável da descarga luminescente é da ordem de 1 a $10 \text{ k}\Omega$ [WAS01]. A impedância das descargas depende da pressão do gás e da potência aplicada. Por essa razão, os circuitos acopladores

têm elementos variáveis (geralmente capacitores e/ou indutores) através dos quais se faz o ajuste para a máxima potência transferida. Em sputtering rf, a densidade de corrente i_s é dada por:

$$i_s = C \frac{dV}{dt} \quad (2.6)$$

onde C é a capacitância entre o plasma de descarga e o alvo, dV/dt denota a variação do potencial na superfície do alvo com o tempo. Usa-se sempre uma frequência rf de 13,56 MHz, a qual está situada entre a frequência do íon plasma e a frequência do elétron plasma. A frequência é suficientemente alta para manter a descarga do plasma e é utilizada para depositar filmes isolantes, semicondutores e condutores.

2.2.3 Magnetron sputtering

Para se obter maior ionização entre os eletrodos por emissão de elétrons adicionais, usa-se embaixo do alvo um anel magnético denominado *magnetron* (figura 2.8a). O campo magnético é perpendicular ao campo elétrico. Dessa forma, o campo magnético aprisiona os elétrons perto da superfície do alvo, e causa um movimento tipo espiral, devido à força de Lorentz (figura 2.8b). Assim, os elétrons começam a colidir com os átomos de argônio, aumentando a probabilidade das colisões com o gás de trabalho.

Em conseqüência, tendo maior presença de elétrons consegue-se maior corrente de ionização, obtendo dessa forma uma taxa de deposição maior, o que permite pulverização em pressões menores [OTH01]. Geralmente, nos sistemas que utilizam magnetron, a pressão trabalho está entre $1,3 \times 10^{-4}$ e $1,3 \times 10^{-2}$ mbar com diferenças de potencial aplicado nos eletrodos entre 300 – 700 V. Para esse intervalo de valores, a densidade de corrente está entre 4 e 60 mA/cm² [WAS01, KEL01, ZOU01]. Os valores máximos típicos do campo magnético presente no alvo estão na faixa de 200 – 500 G (0,02 – 0,05 T).

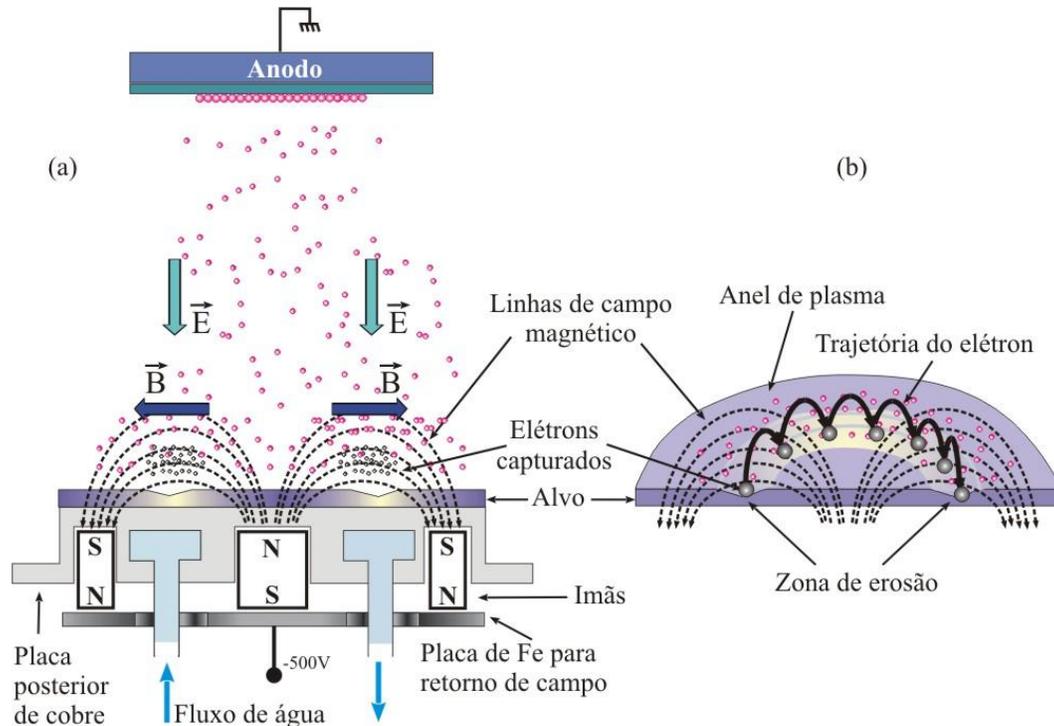


Figura 2.8: (a) Sistema magnetron sputtering. (b) Visualização da trajetória dos elétrons em presença do campo magnético.

A deposição por sputtering, por alguma das configurações acima, pode ocorrer de diferentes modos, desenvolvidos para se obter melhor controle sobre a composição ou sobre a microestrutura dos filmes depositados. Entre os modos mais importantes de operação temos o sputtering reativo e o bias sputtering, descritos a seguir.

2.2.4 Sputtering reativo

Sputtering reativo é um processo no qual ao menos uma das espécies presentes no filme está em fase gasosa dentro do sistema de deposição. Tipicamente, o alvo é um metal puro (ou liga metálica). Por exemplo, na formação do filme WO_3 , o alvo e o gás reativo são tungstênio e O_2 , respectivamente. O processo é complexo, dado que reações que acontecem não somente no substrato (formação do filme), mas também no alvo e nas paredes internas

da câmara de vácuo [BER01]. Em caso de pressões muito altas, as reações também acontecem na fase gasosa [BUN01].

As vantagens de um sputtering reativo são:

- (i) O composto pode ser formado usando alvos metálicos, de fácil fabricação.
- (ii) Podem ser depositados compostos semicondutores ou isolantes usando fontes de potência DC e um alvo metálico ou semicondutor. Alguns exemplos estão descritos na tabela 2.1.
- (iii) Filmes com diferentes estequiometrias podem ser formados, variando-se somente o fluxo de gás reativo.

Tabela 2.1: Alguns exemplos de compostos semicondutores e isolantes, usando O_2 como gás reativo

Alvo	Composto	Band Gap (eV)	Referencia
W	WO ₃ (semicondutor)	2,6 – 2,7	[GRA01]
Zn	ZnO (semicondutor)	3.4	[KLA01]
Al	Al ₂ O ₃ (isolante)	7,5 – 9,0	[SAF01, WER01]
Si	SiO ₂ (isolante)	3,5 – 4,3	[SAF01, WER01]

A taxa de deposição em sputtering reativo é dependente do fluxo de gás reativo dentro da câmara. Quanto menor a quantidade de gás reativo na câmara, maior é a taxa de deposição do elemento metálico. Por outro lado, aumentando-se a quantidade das espécies reativas, pode-se controlar a deposição de óxidos estequiométricos [BUN01]. No caso de altas quantidades de gás reativo na câmara, poderá haver a contaminação da superfície do alvo (oxidação). Este fator reduzirá significativamente a taxa de deposição do filme [BER01], e o rendimento sputtering [JON01].

2.3.5 Bias Sputtering

Na modalidade Bias sputtering, um potencial negativo com relação ao potencial do plasma é aplicado ao substrato. O uso do potencial negativo é para proporcionar um bombardeamento de íons com baixa energia no filme em processo de crescimento. Tem se demonstrado que a irradiação iônica altera fortemente a nucleação, a cinética de crescimento, a adesão, a microestrutura do filme e, conseqüentemente, as propriedades do filme [BUN01]. No crescimento de filmes finos de cobre, por exemplo, o aumento da voltagem bias implica na diminuição do stress mecânico e da resistividade do filme e no aumento de sua densidade. [CHO01].

Geralmente a voltagem bias não surge somente em virtude da aplicação de uma voltagem negativa no substrato para modificar as propriedades estruturais do filme. No caso do sputtering rf desbalanceado, ela também aparece se o sistema for constituído por eletrodos de áreas desiguais. Neste caso, a voltagem bias é referente à diferença de voltagem entre os eletrodos, onde o potencial no substrato (com relação à voltagem do plasma) é menos negativo do que aquele no alvo, veja figura 2.7.

Em sputtering rf, é importante que a voltagem no substrato seja o mínimo possível (preferencialmente zero) com a finalidade de não se introduzir contaminação na formação dos filmes. Para que a voltagem do substrato seja próxima de zero, geralmente é adicionada uma impedância substrato de tal forma que o seu potencial relativo ao plasma possa ser controlado por bias sputtering [BUN01].

2.3 Crescimento, microestrutura e propriedades dos filmes finos

Filmes são formados pela condensação em fase sólida dos átomos ou moléculas do vapor sobre a superfície do substrato. A primeira etapa do processo é a de adsorção, no qual os átomos na fase de vapor são adsorvidos no substrato, transferindo energia cinética à rede. Os adátomos migram sobre a superfície do substrato por processos difusionais (de superfície ou de volume) [LEO01], [THO01], interagindo com outros adátomos para formar aglomerados denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. O processo de alargamento dos núcleos é denominado crescimento.

Frequentemente a nucleação e crescimento acontecem simultaneamente durante a formação do filme. Forças de atração eletrostáticas são as responsáveis pela fixação dos átomos à superfície. Quando os núcleos entram em contato ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores com formação de canais. O processo continua formando canais sobre o substrato exposto, preenchido com outros novos núcleos até a formação de um filme contínuo como esquematizado na figura 2.9.

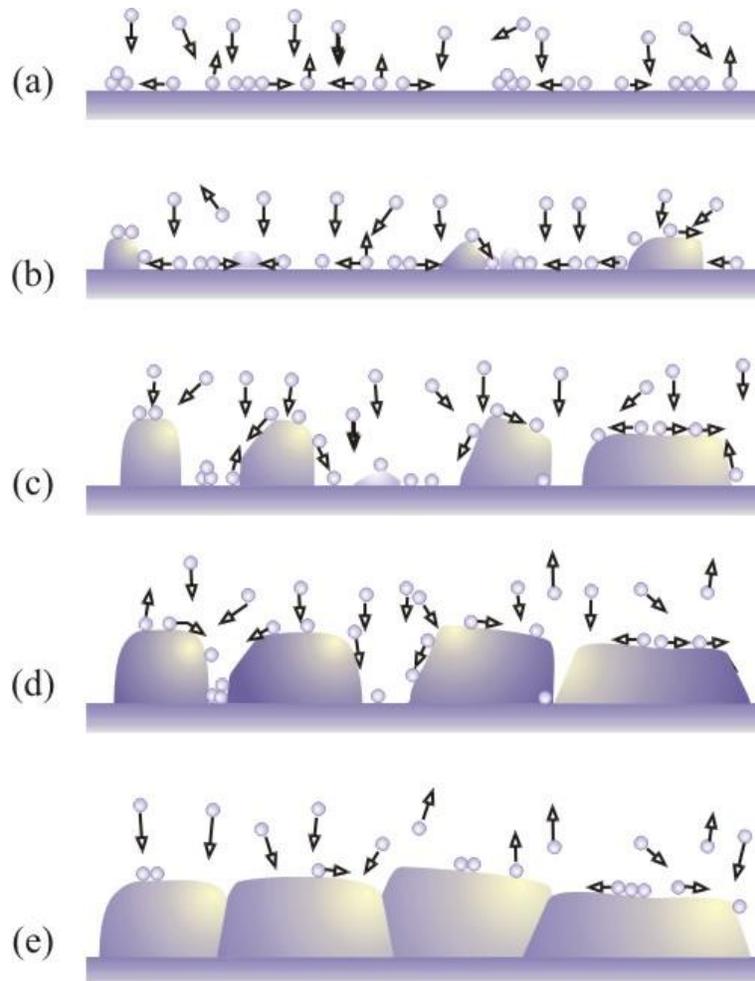
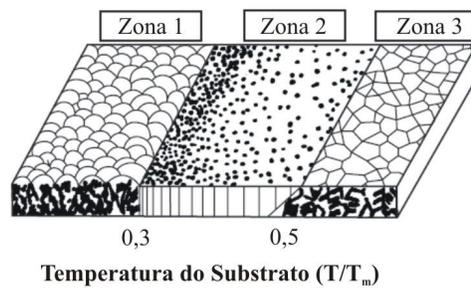


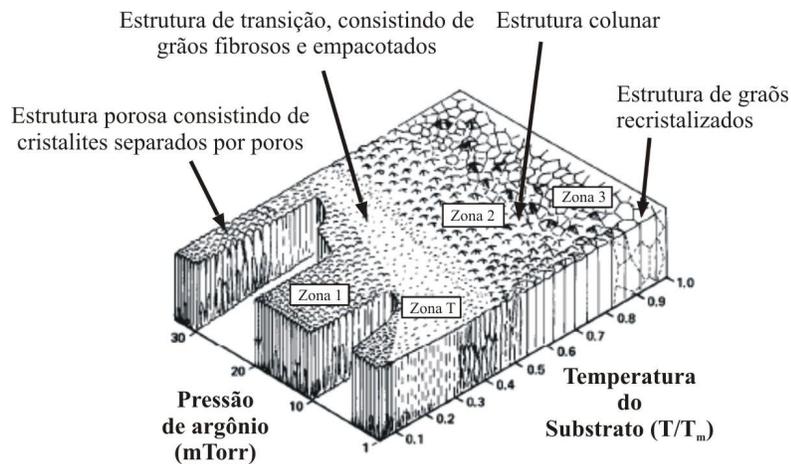
Figura 2.9: Etapas da formação do filme. (a) Nucleação, (b) crescimento dos núcleos (c) formação de ilhas, (d) coalescência das ilhas, (e) formação do filme fino. Referência [PET01].

A microestrutura e as propriedades dos filmes dependem fortemente do tipo de processos de deposição e das condições de deposição [THO02, DIR01, ROS01]. Em sputtering, os principais parâmetros de controle do processo são a temperatura do substrato, pressão de gás de deposição, e energia, fluxo e ângulo de incidência das partículas a serem depositadas (átomos e/ou íons).

Em geral, microestruturas produzidas por evaporação ou por sputtering são usualmente descritas por mapas, denominadas **modelos de Zona**. Tal descrição é feita em função dos parâmetros do processo de deposição [MOV01, THO01, THO02]. Movchan e Demchishin propuseram um modelo de zonas (figura 2.10a) para descrever recobrimentos evaporados espessos [MOV01]. Segundo este modelo, três tipos diferentes de morfologias podem ocorrer, dependendo da relação entre a temperatura do substrato (T) e a temperatura de fusão do material do filme (T_m) [MOV01, THO01, THO02].



(a)



(b)

Figura 2.10: Modelo de Zonas estrutural do crescimento dos filmes. (a) Modelo proposto por Movchan & Demchishin (b) Modelo proposto por Thornton para filmes produzidos por sputtering.

Zona 1 ($T/T_m < 0.3$). - O filme consiste de fibras amorfas ou cristalinas (diâmetro colunar na escala de alguns nanômetros), onde a estrutura interna dos grãos é pouco definida, com alta densidade de deslocamentos. Temos neste caso, estruturas colunares com alta densidade de poros nas fronteiras de grãos.

Zona 2 ($0.3 < T/T_m < 0.5$). – Esta zona consiste de grãos colunares, cujas larguras crescem com T/T_m . O crescimento das larguras das colunas é caracterizado pelo crescimento dos planos cristalinos que conformam as colunas, além dos deslocamentos existentes entre eles. Este processo de crescimento dos filmes é conhecido como difusão de superfície, que é a mais relevante na Zona 2 [THO01].

Zona 3 ($T/T_m > 0.5$).- A difusão em volume (bulk) torna-se mais relevante na estrutura final do filme, onde não existe formação colunar. Para altas temperaturas ($T/T_m > 0,5$), acontece um processo de re-cristalização, formando grãos cristalinos maiores, os quais são denominados grãos equi-axiais (“*equiaxed grain*”) [MOV01].

Thornton adicionou ao modelo de zonas um outro parâmetro, a pressão de Argônio. Com isso, inclui-se a zona de transição (Zona T) entre as zonas 1 e 2 (figura 2.10b). [THO01]. A zona T é caracterizada por colunas amorfas ou cristalinas, de menor tamanho que as estruturas características da Zona 1 [DIR01].

2.4 Eventos no crescimento do filme

O mecanismo atômico que ocorre na superfície do filme, durante o processo de deposição, inclui eventos, dos quais os mais importantes são a reflexão adatômica e o re-sputtering induzido por adátomos (átomos adsorvidos) (figura 2.11). O conhecimento destes mecanismos e sua dependência com a energia incidente e ângulo de incidência é um passo importante para compreender a complexa relação entre a morfologia e a microestrutura dos filmes no processo sputtering. Discutimos a seguir estes eventos.

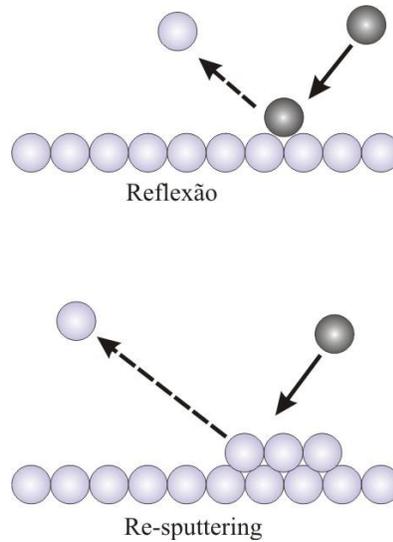


Figura 2.11: Eventos de maior frequência, quando um átomo energético atinge o substrato. As esferas pretas indicam átomos incidentes em movimento.

2.4.1 Reflexão

Sob certas condições, os átomos que incidem na superfície onde se está depositando o filme, podem ser refletidos. Para que a reflexão atômica aconteça, a componente normal da velocidade do átomo incidente deve ser revertida rapidamente durante o impacto atômico com a superfície. Para que isto ocorra, requer-se a ativação das interações repulsivas de curto alcance entre os átomos que estão chegando à superfície com aqueles já depositados. Ademais, o átomo refletido deve ter energia cinética suficiente para escapar do campo atrativo da superfície, também presente nas interações átomo/superfície. Pelo exposto acima, a reflexão é mais provável:

- Quando a energia do átomo incidente excede o limiar de energia, que está relacionado ao calor latente de evaporação e a eficiência da transferência de energia à rede;
- Quando o átomo tem uma pequena componente normal da velocidade.

Em condições de ângulos oblíquos extremos, a componente normal da velocidade é menor em comparação com as componentes das velocidades com ângulos de incidência próximos à normal da superfície. Portanto, os adátomos são refletidos em maior frequência para ângulos de incidência afastados da normal. A figura 2.12 mostra um resultado teórico do estudo da reflexão de um átomo de cobre sobre uma superfície de cristal de cobre {100}, {110}, {111}, para vários valores do ângulo de incidência (entre 0° e 90°), e para uma energia de incidência de 50,0 eV. A probabilidade de reflexão é desprezível em baixos ângulos de incidência e muito mais significativa quando o ângulo de incidência está em 60° . A probabilidade de reflexão é próxima à unidade quando o ângulo de incidência oscila entre 65° e 80° . Para ângulos maiores de 80° a probabilidade decresce. Similar tendência é observada para energias incidentes menores [ZHO01]. A figura 2.13 mostra o comportamento da probabilidade de reflexão com a energia, para um ângulo de incidência fixo igual a 80° . A probabilidade de reflexão é praticamente nula para energias menores do que o limiar de energia, nesse caso ao redor de 10,0 eV. Quando a energia de incidência é maior que 10,0 eV, a probabilidade de reflexão cresce rapidamente. [ZHO01]. A probabilidade de reflexão é relativamente insensível à orientação da superfície (figura 2.13).

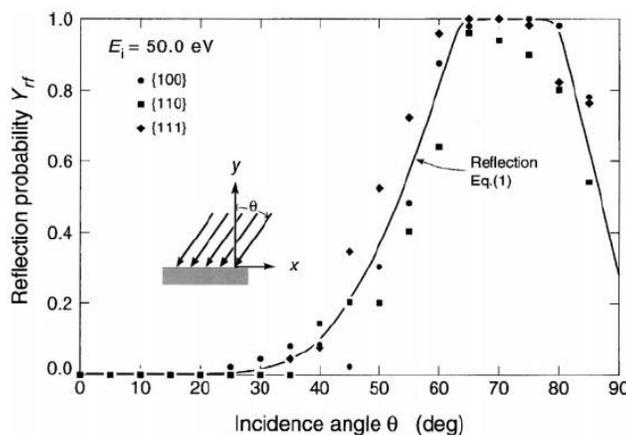


Figura 2.12: Probabilidade de reflexão em função do ângulo de incidência, para uma energia incidente fixa de 50,0 eV. Referência [ZHO01].

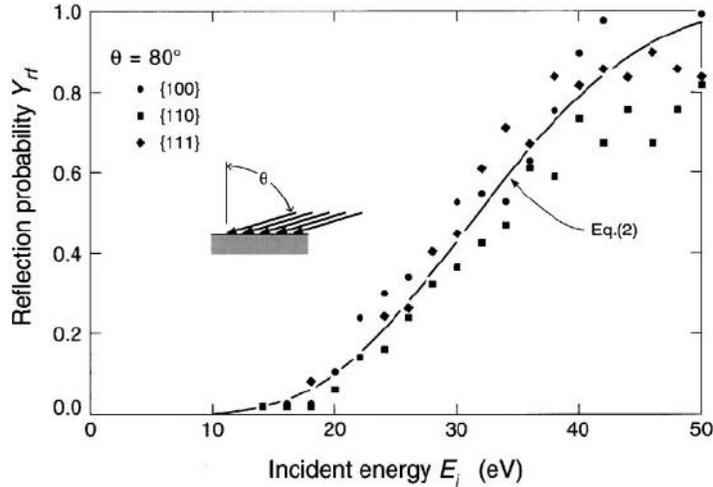


Figura 2.13: Probabilidade de reflexão em função da energia incidente, para um ângulo incidência fixo em 80° . Referência [ZHO01].

2.4.2 Re-sputtering

O evento re-sputtering acontece quando o átomo incidente transfere energia suficiente à superfície do filme (ou para átomos próximos da superfície), de tal forma que átomos atingidos possam superar as forças de ligação com o substrato e, portanto, serem pulverizados. A probabilidade que esta energia seja direta ou indiretamente transferida (através de uma seqüência de colisões) cresce com a energia cinética dos átomos incidentes [YAN01, ZHO01]. Dessa forma consegue-se que um ou vários átomos possam ser pulverizados. Em geral, o rendimento re-sputtering cresce com a energia incidente, e também depende do ângulo de incidência. Por exemplo, o rendimento é maximizado em ângulos de incidência entre 30° e 60° (figura 2.14). Nessa faixa angular, transfere-se a maior fração da energia dos átomos ao filme [ZHO01]. O re-sputtering tem uma tendência a ser menos provável quando o ângulo de incidência é mais próximo à normal ($<20^\circ$) porque a transferência de momento é principalmente orientada ao filme. Isto promove mais colisões em cascata do que re-sputtering [ZHO01]. A eficiência re-sputtering depende

também da energia dos átomos incidentes, havendo um valor mínimo da mesma para que o processo aconteça [ZHO01], veja figura 2.15.

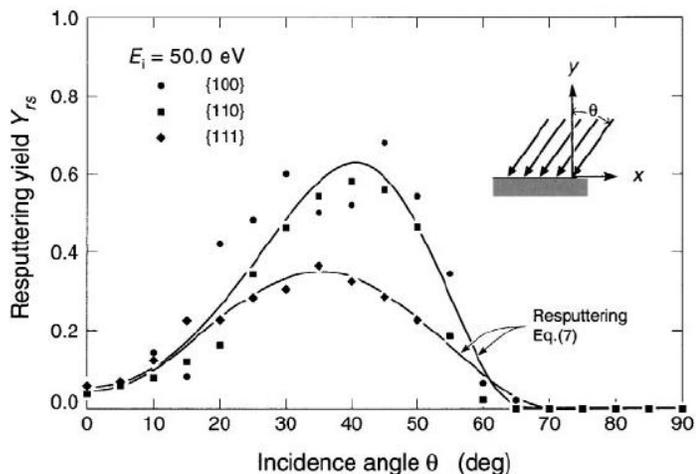


Figura 2.14: Eficiência re-sputtering como uma função do ângulo de incidência, para energia de incidência fixa em 50,0 eV.

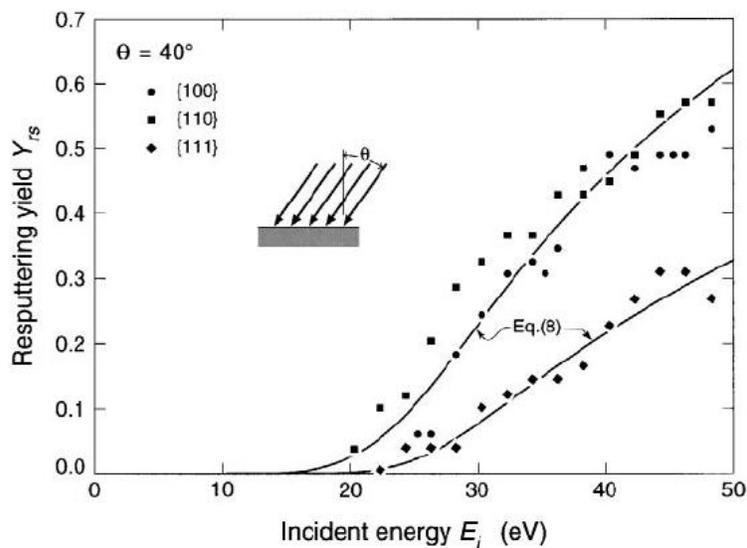


Figura 2.15: Eficiência re-sputtering como uma função da energia de incidência, mantendo o ângulo de incidência fixo em 40°.

2.5 Deposição em ângulos oblíquos

Como apresentado na seção 2.3, a formação das colunas depende das condições de deposição, tais como temperatura do substrato, taxa de deposição, pressão, e ambiente de vácuo e do próprio material. Um parâmetro experimental importante que também pode ser usado para modificar as características colunares do filme depositado é a direção do fluxo de incidência das espécies, com relação à normal à superfície do substrato. Os efeitos nas estruturas ou propriedades físicas dos filmes, por incidência oblíqua, são freqüentemente importantes em áreas como magnetismo [DIC01], ótica [BEL01], elétrica [LIN01], mecânica [LIN01], etc.

Para explorar a influência da energia dos átomos incidentes e do ângulo de incidência sobre a morfologia da superfície, existem modelos que estudam a formação das microestruturas dos filmes finos em função das condições do crescimento. Os experimentos mostram que quando os filmes finos são depositados sobre substratos estacionários com um fluxo que incide em um ângulo não-normal (ângulo α) sob condições de difusão adatomica limitada, uma microestrutura colunar (com inclinação definida pelo ângulo β) é produzida. O ângulo β está compreendido entre a normal ao filme e o ângulo de incidência do vapor (α) (figura 2.16).

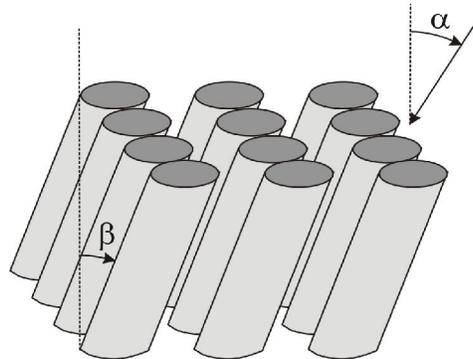


Figura 2.16: Direção da incidência do vapor (α) e a inclinação (β) das colunas dos filmes.

A formação da microestrutura colunar e suas respectivas características podem ser explicadas por diversos modelos, descritos brevemente a seguir.

2.5.1 Modelo contínuo - discreto

A inclinação β das colunas depende de muitos fatores que incluem o material a ser depositado e condições de deposição, tais como o tipo e temperatura do substrato, distribuição angular do fluxo de deposição, pressão e composição do gás de trabalho e energia do fluxo. Mesmo assim, é aceita a existência de uma relação empírica conhecida como *lei da tangente* [DIR01, TAI01, ROB01, ABE01]:

$$\tan(\beta) = \frac{1}{2} \tan(\alpha) \quad (2.10)$$

A lei da tangente pode ser entendida por argumentos geométricos (*Figura 2.17*). Na suposição mais simples de crescimento de um filme contínuo, a borda (“*edge*”) da camada cresce exatamente na direção da fonte (*figura 2.17a*). Esta aproximação não inclui o tamanho finito do átomo [DIR01]. No modelo contínuo-discreto, o filme cresce camada sobre camada, como é mostrado na *figura 2.17b*. Este modelo estabelece que a localização média da posição onde a camada termina é na metade da espessura da camada anterior, tal como se mostra na *figura 2.17c*, levando à lei da tangente [DIR01, ABE01].

A lei da tangente proporciona resultados muito pobres para $\alpha \geq 60^\circ$ [DON01]. Uma outra relação, conhecida relação de Tait ou lei dos cosenos (equação 2.11), também baseada em argumentos geométricos, [TAI01], proporciona melhores resultados em ângulos oblíquos extremos. As curvas referentes a duas equações são mostradas na *figura 2.18*.

$$\beta = \alpha - \arcsen\left[1 - \frac{\cos(\alpha)}{2}\right] \quad (2.11)$$

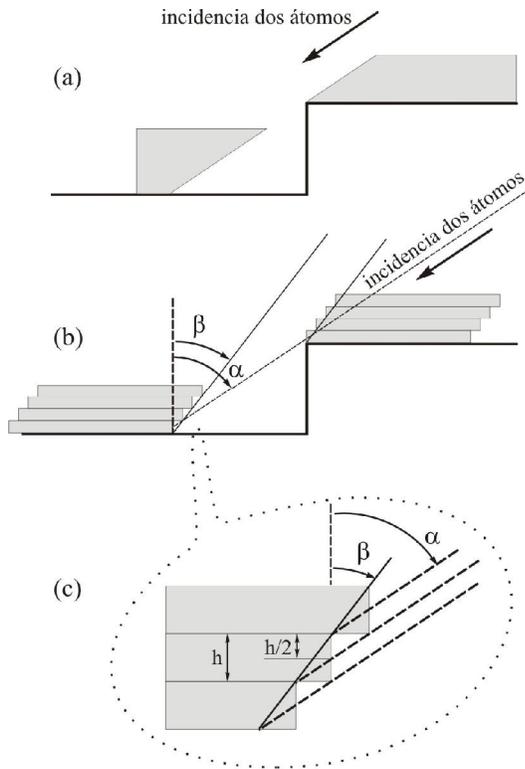


Figura 2.17: Derivação da regra da tangente (a) aproximação contínua (b) modificação de tamanho finito dos átomos (c) derivação da regra da tangente. A localização média da posição onde a camada termina é na metade da espessura da camada anterior.

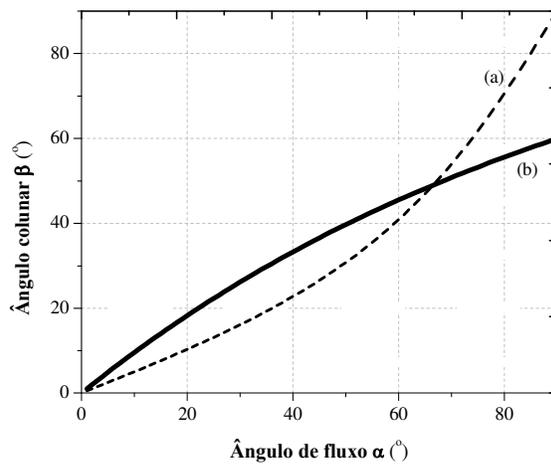


Figura 2.18.- (a) Lei da tangente (b) Relação de Tait.

2.5.2 Modelo balístico da Sombra

Este modelo considera que a estrutura colunar dos filmes finos fabricados em deposição oblíqua é fortemente influenciada pela sombra atômica na superfície do substrato [DIR01, SIT98, DIC02]. A sombra atômica acontece quando o fluxo incidente é interrompido pelo material do filme previamente depositado. No início da formação do filme, a sombra atômica é influenciada integralmente pela rugosidade do substrato (figura 2.19). Independentemente do instante da deposição, existe uma tendência em haver mais material depositado nos pontos com maior altura do que nos pontos mais baixos do substrato. Este fato, aliado à mobilidade adatomica limitada, permite que a formação colunar seja inclinada, com ângulo de inclinação entre o ângulo de incidência dos adátomos e a normal do substrato. Uma das características deste tipo de crescimento é a formação de microestruturas porosas ocasionadas pela baixa probabilidade de crescimento nas regiões sombreadas, [ROB01, SIT01].

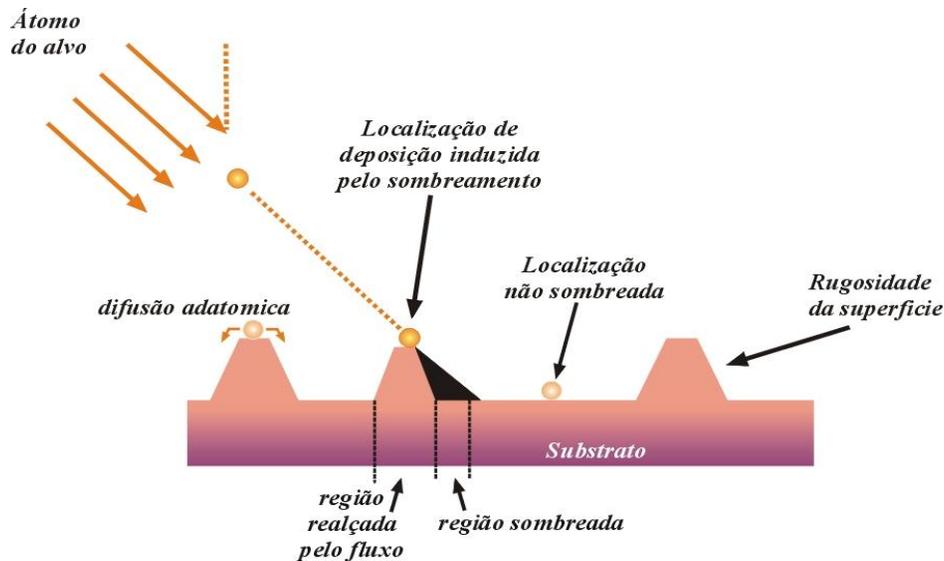


Figura 2.19: Efeito sombra presente na rugosidade do substrato e no crescimento do filme.

Macroscopicamente, o efeito sombra tem duas formas de tratamento, através de conceitos de **auto-sombra** ou **sombra geométrica**. No primeiro caso, a sombra é produzida pelo crescimento do filme nos pontos altos da superfície, produzindo menor taxa de deposição em pontos de menor altura no filme, figura 2.20a. No segundo caso, a sombra geométrica acontece integralmente pela geometria que o substrato apresenta. Assim, podemos fazer uso de altos valores de rugosidade da superfície do substrato ou de padrões colocados como sementes que realcem a sombra, ver figura 2.20b.

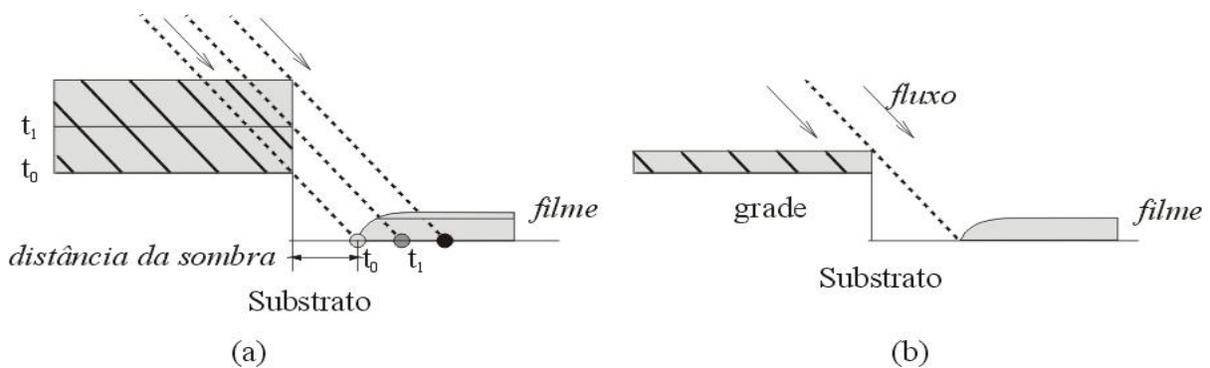


Figura 2.20: (a) Auto-sombra: na medida em que o filme cresce na parte superior com o tempo ($t_1 > t_0$), a tendência do filme na parte mais baixa é crescer menos (b) Sombra geométrica: presente no início da deposição em substratos de maior rugosidade ou com sementes sobre ele. Nestes casos, as sombras presentes na deposição podem ser realçadas.

2.5.3 Modelo da conservação do momentum angular

Quando os adátomos atingem a parte superior das colunas, é possível que depois do choque continuem movendo-se por uma distância curta na direção definida pela componente paralela do feixe do vapor com a superfície do substrato, causando no crescimento das colunas uma tendência de inclinação da direção incidente para a normal do substrato [LEO01]. Na figura 2.21, mostra-se um átomo “o” incidente na direção cd , inclinada com um ângulo α com relação à normal do substrato. Considerando a

conservação do momento, o átomo “o” se movimentará para a posição “a” (lado esquerdo da linha ef), após se chocar com o átomo f. O deslocamento do adátomo por conservação de momento, somente será importante se a difusão de superfície e posteriormente a relaxação forem desprezíveis [YAN01].

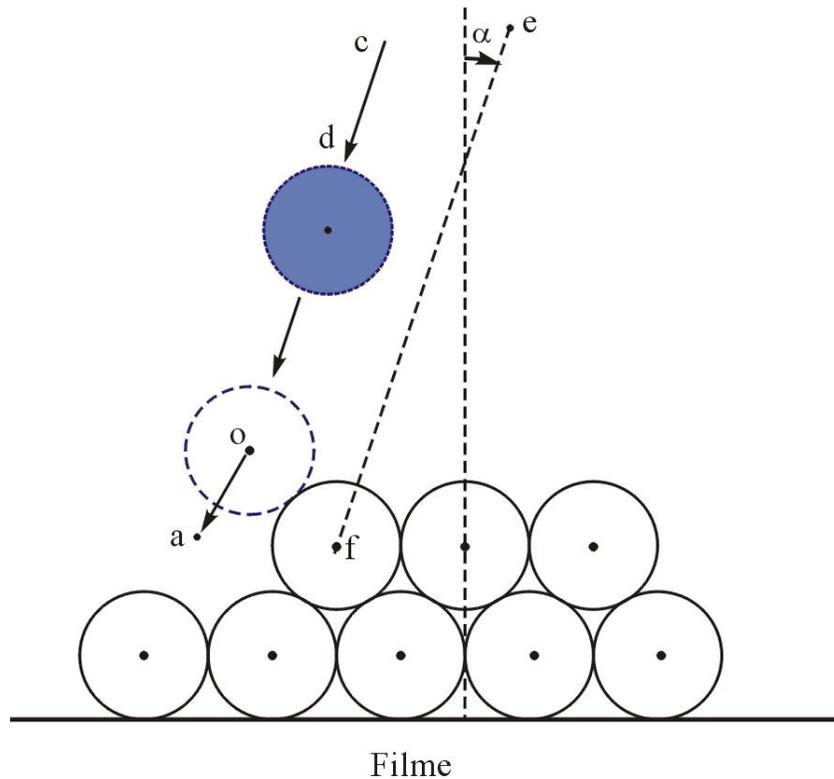


Figura 2.21: Ilustração esquemática da conservação do momento. A esfera sombreada representa um átomo antes da colisão. A esfera de linhas pontilhadas representa um átomo se chocando com um adátomo.

Neste trabalho, o crescimento colunar oblíquo permitiu a obtenção de estruturas interessantes, descritas no capítulo 4.

2.6 Referências

- [ABE01] Leon Abelmann & Cock Lodder. “*Oblique evaporation and surface diffusion*”. Thin Solid Films 305 (1997) 1 – 21.
- [BEL01] D. Le Bellac, A. Azens. & C. G. Granqvist. “*Angular selective transmittance through electrochromic tungsten oxide films made by oblique angle sputtering*”. Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 1715 – 1716.
- [BER01] S. Berg & T. Nyberg. “*Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes*”. Thin Solid films 476 (2005) 215 – 230.
- [BRI01] E. M. Bringa & R. E. Johnson. “*Angular dependence of the sputtering yield from cylindrical track*”. Nuclear Inst. & Meth. in Phys. Res. B 180 (2001) 99 – 104.
- [BUN01] Rointan F. Bunshah. “*Handbook of technologies for films and coatings – science, technology and applications*”. Noyes Publications, 1994.
- [CHO01] H. M. Choi, S. K. Choi, O. Anderson, & K. Bange. “*Influence of film density on residual stress and resistivity for Cu thin films deposited by bias sputtering*”. Thin Solid Films 358 (2000) 202 – 205.
- [DIC01] B. Dick, M. J. Brett, T. J. Smy, M. R. Freeman, M. Malac, & R. F. Egerton. “*Periodic magnetic microstructures by glancing angle deposition*”. J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 1838 – 1844
- [DIC02] B. Dick, M. J. Brett, T. Smy, M. Belov & M. R. Freeman. “*Periodic sub-micrometer structures by sputtering*”. J. Vac. Sci. Technol. B 19 (2001) 1813 – 1819.
- [DIR01] A. G. Dirks & H. J. Leamy. “*Columnar microstructure in vapor – deposited thin films*”. Thin Solid Films, 47 (1977) 219 – 233.
- [DON01] Liang Dong, Richard W. Smith, & David J. Srolovitz. “*A two-dimensional molecular dynamics simulation of thin film growth by oblique deposition*”. J. Appl. Phys. 80 (1996) 5682 – 5690.
- [GRA01] C. G. Granqvist. “*Electrochromic tungsten oxide film: review of progress 1993-1998*”. Sol. Ener. Mat. & Sol. Cells 60 (2000) 201 – 262.
- [HEI01] Karl Heinz Muller. “*Dependence of thin film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation*”. J. Appl. Phys. 58 (1985) 2573 – 2576.

- [HOR01] Chris M. Horwitz. “*Rf sputtering – voltage division between two electrodes*”. J. Vac. Sci. Technol. A. 1 (1983) 60 – 68.
- [JON01] Jon Martin Anderson. “*Controlling the formation and stability of alumina Phases*”. PhD Dissertation presented to thesis presents the scientific work done during my studies in the Thin Film Physics and Plasma & Coatings Physics Divisions, Linköping University 2005.
- [KEL01] P. J. Kelly & R. D. Arnell. “*Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*”. Vacuum 56 (2000) 159 – 172.
- [KOE01] H. R. Koenig & L. I. Maissel. “*Application of rf discharges to sputtering*”. IBM J. Res. Develop. 44 (2000) 106 – 110.
- [KOM01] G. J. Kominiak. “*Target and substrate interactions in bias sputter deposition*”. J. Vac. Sci. Technol. 12 (1975) 689 – 692.
- [LEO01] Leon I. Maissel & Reinhard Glang. “*Handbook of Thin Film technology*”. McGraw-Hill, 1970.
- [LIN01] J. Lintymer, J. Gavaille, N Martin, & J Takadoum. “*Glancing angle deposition to modify microstructure and properties of sputter deposited chromium thin films*”. Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 316 – 323.
- [MOV01] B.A. Movchan & A. V. Demchisin. “*Study of the structure and properties of tic vacuum condensates of nikel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide*”. Phys. Metals Metallog. 28 (1969) 83 – 90.
- [OTH01] Othon R Monteiro. “*Thin Film Synsthesis by Energetic Condensation*”. Annu. Rev. Mater. Res 31 (2001) 111 – 137.
- [PET01] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, & J. E. Greene. “*Microstructural evolution during film growth*”. J. Vac. Sci. Technol. A 21 (2003) 117 – 128.
- [ROB01] K. Robbie, J. C. Sit, & M. J. Brett, “*Advanced techniques for glancing angle deposition*”. J. Vac. Sci. Technol. B 16 (1998) 1115 – 1122.
- [ROS01] S. M. Rossnagel. “*Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies*”. Vac. Sci. & Technol. A 21 (2003) 74 – 87.
- [SAF01] I. Safi. “*Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review*”. Surf. and Coat. Technol. 127 (2000) 203 – 219.

- [SEB01] Sebastião Eleutério Filho. “*Magnetron sputtering planar*”. Dissertação de tese de mestrado apresentado no IFGW, Unicamp 2001.
- [SIT01] J.C. Sit, D. Vick, K. Robbie, M.J. Brett. “*Thin film microstructure control using glancing angle deposition by sputtering*”. J. Mat. Res. 14 (1999) 1197 – 1199.
- [SME01] Vincent S. Smentkowski. “*Trends in sputtering*”. Progress in Surf. Science 64 (2000) 1 – 58.
- [TAI01] R. N. Tait, T. Smy & M. J. Brett. “*Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films*”. Thin Solid Films, 226 (1993) 196 – 201.
- [THO01] John A. Thornton. “*High rate thick film growth*”. Annu. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239 – 260.
- [THO02] John A. Thornton. “*The microstructure of sputter of deposited coatings*”. J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 3059 – 3065.
- [VOS01] J. L. Vossen. “*Control of film properties by rf-sputtering*”. J. Vac. Sci. Technol. 8 (1971) 12 – 30.
- [WAS01] Kiyotaka Wasa & Shigeru Hayakawa. “*Handbook of sputter deposition technology – principles, technology and applications*”. Noyes Publications, 1992.
- [WEI01] Wei Zou. “*Synthesis of giant magnetoresistive multilayers*”. Ph.D. Dissertation presented to Faculty of the School of Engineering and Applied Science, University of Virginia 2001.
- [WEN01] R. Went & K. Ellmer. “*Desorption of Zn from a growing ZnO:Al-film deposited by magnetron sputtering*”. Surf. Coat. Technol. 93 (1997) 27 – 31.
- [WER01] A. Werbowy, K. Zdunek, E. Dusinski, J. Szmidt, & M. Elert. “*Impulse plasma deposition of aluminum oxide layers for Al₂O₃/Si, SiC, GaN systems*”. Surf. Coat. Technol. 174 – 175 (2003) 170 – 175.
- [YAN01] Yougen Yang. “*The monte carlo simulation of physical vapor deposition*”. Ph.D. Dissertation presented to School of Engineering and Applied Science, University of Virginia 2000.
- [ZHO01] X.W. Zhou & H.N.G. Wadley. “*Hyperthermal vapor deposition of copper: reflection and resputtering effects*”. Surf. Science 431 (1999) 58 – 73.
- [ZHO02] X.W. Zhou & H.N.G. Wadley. “*Hyperthermal vapor deposition of copper: athermal and biased diffusion effects*”. Surf. Science 431 (1999) 42 – 57.

[ZOU01] W. Zou, H. N. G. Wadley, X. W. Zhou, S. Ghosal, R. Kosut, & D. Brownell.
“*Growth of giant magnetoresistance multilayers: effects of processing conditions during radio-frequency diode deposition*”. J. Vac. Sci. Technol. A. 19 (2001) 2014 - 2024.

Capítulo 3: Procedimento experimental

As amostras estudadas neste trabalho são filmes finos depositados pela técnica de sputtering. Neste capítulo, serão descritos os procedimentos utilizados tanto na deposição dos materiais como nas diversas caracterizações realizadas.

3.1 Substratos

Dois tipos de substratos foram utilizados neste trabalho: Si(100) tipo-n dopado com fósforo com resistividade entre 0,2 - 0,4 Ωcm , da Wacker-Chemitronic GMBH, e ITO/vidro plano, código CG-50IN, da Delta Technologies Limited, cujas características estão descritas na tabela 3.1 Os substratos de Si foram utilizados para caracterização por microscopia eletrônica e Retro-espalhamento Rutherford, e nas demais caracterizações utilizou-se ITO/vidro. Assume-se neste trabalho que a mudança de substrato não altera significativamente a estrutura dos filmes depositados.

*Tabela 3.1: Características do ITO sobre vidro, CG-50IN
(dados do fabricante)*

Resistência	08 – 12 ohms
Transmitância	>83%
Espessura da camada	120 – 160 nm
Espessura do substrato	0.7mm

Os substratos foram submetidos ao seguinte tratamento de limpeza:

- Lavagem com detergente neutro + ultra-som e enxágüe.
- Lavagem com acetona + ultra-som (5 minutos).
- Lavagem com álcool metanol isopropanol + ultra-som (5 minutos).
- Lavagem com água destilada deionizada + ultra-som.
- Secagem com jato de nitrogênio filtrado.

3.2 Câmara Sputtering

Para a produção dos filmes finos, utilizou-se o sistema de deposição BAE-250 da Balzers Instruments. A figura 3.1a mostra o esquema geral da geometria interna da câmara do equipamento. A técnica usada foi *magnetron sputtering rf*. Usou-se um alvo de tungstênio metálico de 5 cm de diâmetro, numa atmosfera de argônio e oxigênio. Todas as deposições foram realizadas sem aquecimento intencional do porta-substrato. De modo a obter filmes com a mesma estequiometria, em diferentes condições de deposição, as amostras foram depositadas com diferentes fluxos de argônio e oxigênio, que foram controladas por um fluxometro modelo 1605 (Edwards).

O critério utilizado durante a deposição, de modo a obter filmes com composição próxima à WO_3 foi o da coloração das amostras. Buscou-se depositar amostras transparentes. Na figura 3.2 é mostrado um esquema da variação de cor das amostras com a variação do fluxo de oxigênio. Para fluxos de oxigênio menores, as amostras são mais cinzentas, caracterizando filmes mais metálicos. Já para fluxos maiores, as amostras têm cores mais claras, evidenciando uma aproximação à estequiometria WO_3 , como será demonstrado no próximo capítulo.

O plasma é gerado por uma fonte R.F. da Advance Energy, com gerador RFX-600 e sintonizador ATX-600. A pressão inicial dentro da câmara atinge o valor de $1,2 \times 10^{-6}$ mbar, depois de 8 horas de evacuação. O sistema produz descarga para pressões maiores ou iguais a $4,1 \times 10^{-3}$ mbar, independentemente da potência aplicada, e da distância alvo-substrato. A potência mínima na qual se pode obter o plasma é 10 W.

Para deposições em ângulos inclinados, com substrato estacionário ou rodante, usou-se duas peças, esquematizadas nas figuras 3.1b e 3.1c. Estas peças são colocadas na

parte inferior esquerda do porta-substrato. O ângulo de inclinação do porta-substrato α é definido como o ângulo formado pela linha perpendicular ao alvo e a linha perpendicular ao porta-substrato.

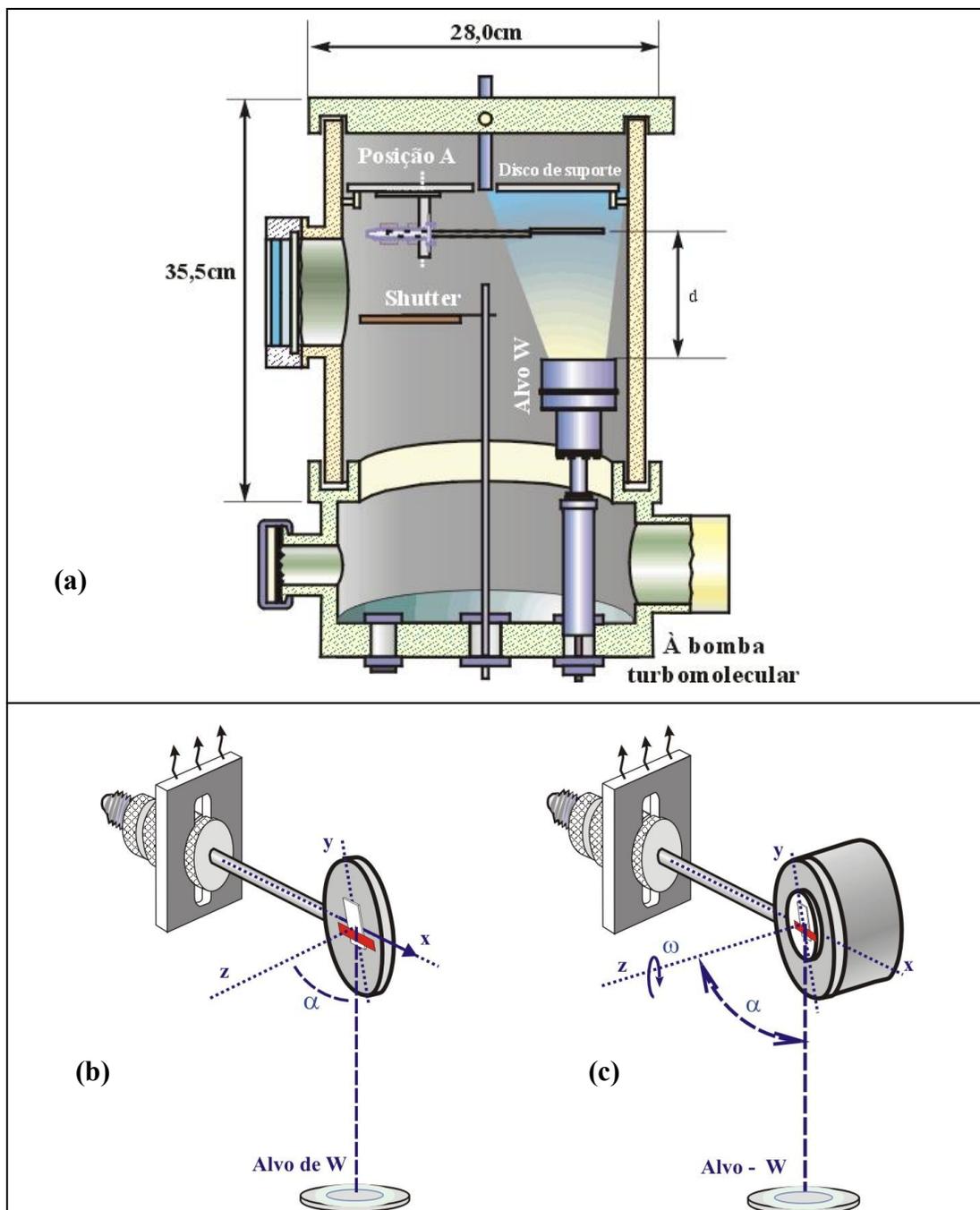


Figura 3.1: (a) Disposição geométrica interna da câmara de sputtering. Visualização 3D das peças para deposição em ângulo inclinado (b) modo estacionário (c) modo rodante.

A espessura dos filmes produzidos foi medida com um perfilômetro ALPHA-STEP 200 sobre um degrau filme-substrato [ALP01].

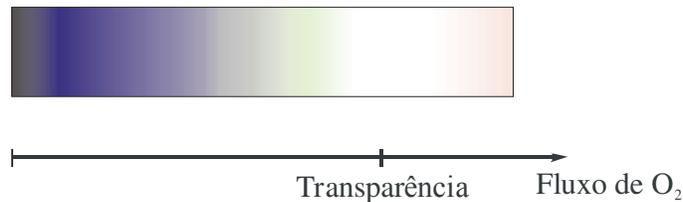


Figura 3.2: Esquema mostrando a influência do fluxo de oxigênio na coloração da amostra.

3.3 Microscopia Eletrônica de varredura - *Field Emission Gun* (MEV-FEG)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) permite a observação e análise de toda classe de superfícies sólidas. As imagens são obtidas no MEV através de um sistema ótico /eletrônico (figura 3.3) constituído pelos seguintes módulos:

- Uma coluna ótica onde esta contida o canhão dos elétrons, condensadores e lentes.
- Um sistema de deflexão dupla (vertical e horizontal) do feixe de elétrons.
- Um sistema de detecção de sinais (sejam elétrons secundários, retroespalhados, ou raios X). A origem destes sinais se da no lugar onde o feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra.
- Um sistema eletrônico de amplificação dos sinais.
- Um sistema de visualização final das imagens. Basicamente, é o tubo de raios catódicos (TRC).

Têm-se dois tipos de MEV, que se diferenciam pela forma como são emitidos os elétrons. A emissão dos elétrons a partir do filamento (catodo) pode se dar por um canhão de emissão termo-iônico ou por um canhão de emissão de campo (*FEG – Field Emission*

Gun). No canhão termo-iônico, os elétrons do nível de Fermi E_F do material do catodo superam a função trabalho Φ por emissão termo-iônica (figura 3.4a). A aceleração dos elétrons emitidos é feito pelo campo elétrico E entre catodo e anodo, que está relacionada com a energia de potencial $V = -|\vec{E}|x$. No MEV, a voltagem de aceleração aplicada U geralmente está entre 1 e 50 kV.

Por meio de uma voltagem negativa no “*Wehnelt cup*” (figura 3.5a), a emissão dos elétrons desde a ponta do catodo termo-iônico é concentrada dentro de uma pequena área denominada “*crossover*”, a qual é a seção transversal do feixe de elétrons no canhão. Essa voltagem negativa é gerada pela queda da voltagem na resistência R_w , na qual circula uma corrente I_c . O controle dessa corrente permite otimizar o perfil do crossover diminuindo ao máximo sua área. O crossover é um parâmetro importante da qual depende a resolução de uma imagem MEV. Além da corrente I_c , consegue-se melhorar a resolução quando a preparação da ponta do filamento tem a menor área de emissão possível.

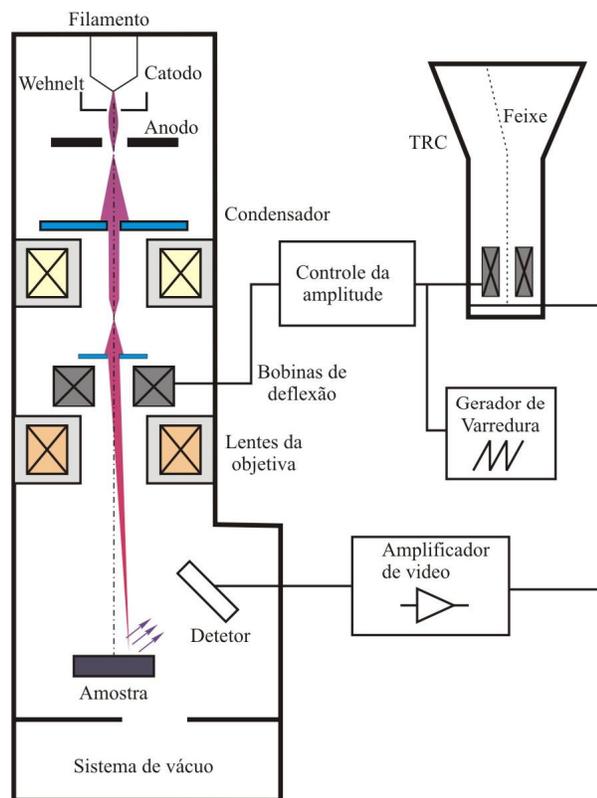


Figura 3.3: Esquematização do princípio do MEV.

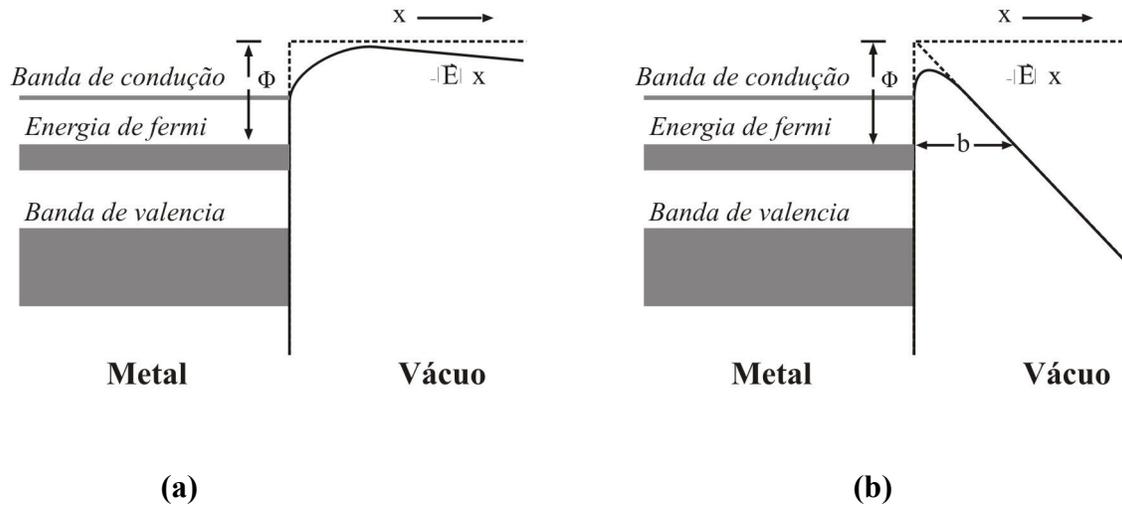
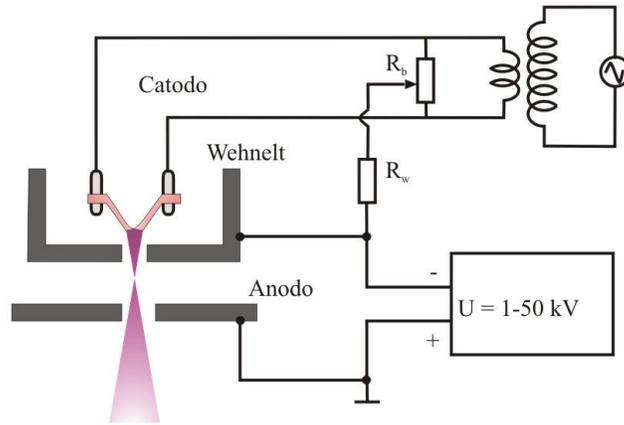


Figura 3.4: (a) Emissão termo-iônica em uma barreira de potencial (função trabalho Φ) na fronteira metal – vácuo na presença de um campo elétrico E pequeno. (b) Emissão de campo por tunelamento a través da barreira de potencial com largura b produzida por um campo elétrico alto. Em ambos casos $-Ex$ é o decréscimo da energia potencial causada por um campo externo E .

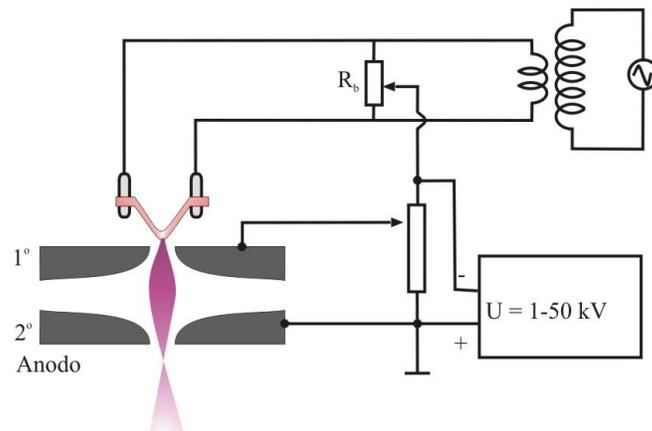
Se o material do catodo for tungstênio, consegue-se ter a ponta com um raio $r \sim 0,1\mu\text{m}$. Nessas dimensões começa a apresentar-se emissão de campo, na medida que o gradiente de potencial ($|\vec{E}| \approx U_c / r$) cresce a valores maiores de 10^7 V.cm^{-1} . Tal campo decresce a largura b da parede de potencial (figura 3.4b), bem na frente da ponta do catodo a algumas décimas de nanômetros. Isso permite que os elétrons do nível de Fermi E_F possam penetrar a barreira de potencial pelo efeito de tunelamento. Esse efeito é utilizado no canhão de emissão de campo FEG, o qual necessita dois anodos (figura 3.5b). O primeiro regula a grandeza do campo na ponta, e o segundo anodo acelera os elétrons. A maior vantagem dos canhões FEG é de produzir pequenos crossover, o que conseqüentemente significa maior resolução na imagem MEV.

Em ambos os sistemas (termo-iônico ou FEG), o principio de processamento do feixe de elétrons é o mesmo. Ou seja, depois da emissão e confinamento dos elétrons, o feixe de elétrons é desmagnificado pelos condensadores, conseguindo-se obter menores diâmetros do feixe. Em seguida, o feixe é focalizado pelas lentes objetivas. Depois disso, o

feixe é forçado a fazer varreduras segundo a aplicação dos sinais de deflexão horizontal e vertical nas bobinas do sistema, de tal forma que quando o feixe incidir sobre a amostra, esteja-se explorando uma região escolhida da superfície. Os mesmos sinais aplicados nas bobinas defletoras também são aplicados para descolar o outro feixe de elétrons do TRC. Desta maneira existe uma correspondência, ponto a ponto, entre a superfície da amostra analisada pelo feixe de elétrons do MEV e a imagem reproduzida na tela do TRC.



(a)



(b)

Figura 3.5: (a) canhão de elétrons termo-iônico (b) canhão de elétrons e emissão de campo (FEG).

As imagens das seções transversais dos filmes foram analisadas utilizando-se o MEV-FEG, JSM 6330F do Laboratório de Microscopia Eletrônica do laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/LNLS). As características do JSM 6330F usado no LME são:

- Canhão de elétrons com emissão por efeito de campo, trabalhando em baixa temperatura.
- Voltagem de aceleração de 0,1 a 25 kV.
- Detectores de elétrons secundários e retro-espalhados.
- Resolução de 1,5 nm em 25 kV para elétrons secundários.
- Aquisição de imagem digital com 1280×1024 pixels de resolução.
- Porta-amostra motorizado em dois eixos (x, y) e na rotação.

Nas amostras analisadas a voltagem de aceleração aplicada foi ~ 5 kV. Visando explorar a seção transversal das amostras para análise das estruturas, usaram-se amostras depositadas sobre silício. Elas foram clivadas com uma ponta de diamante, em nitrogênio líquido. Para a análise no MEV-FEG de amostras clivadas, construiu-se um porta-amostra de alumínio que serviu como suporte e permitiu obter melhor contraste entre as regiões analisadas em seção transversal, e as regiões adjacentes à área analisada. As imagens da topografia dos filmes foram adquiridas de amostras ITO/vidro. Não se aplicou uma camada condutora de ouro, seja nas medidas de seção transversal ou topográficas.

3.4 Microscopia de Força Atômica – AFM

As imagens topográficas foram feitas por microscopia de força atômica – AFM, [REB01]. Na figura 3.6 mostra-se a parte básica do equipamento: um scanner piezo-elétrico (dispositivo que sofre deslocamentos micrométricos quando uma tensão é aplicada entre seus eletrodos), laser, agulha (ponta de prova), *cantilever* (alavanca com uma extremidade livre na qual a agulha é colocada), foto-detector de posição, circuito de realimentação e parte computacional.

Uma vez colocada a amostra sobre o scanner, o princípio básico de operação consiste em fazer uma varredura lateral relativa entre a agulha e uma determinada área da

amostra, movimentando-a com o scanner. A interação atômica entre a agulha e a superfície é usada como medida indireta da morfologia da área. Esta morfologia é representada por uma imagem (micrografia) que é obtida por um programa computacional.

A força atômica é de tipo Van der Waals [REB01], e depende da distância agulha – superfície (figura 3.7), a qual é monitorada pelo PC, através da deflexão causada na alavanca e pelo sistema de realimentação que faz mover verticalmente o piezo-elétrico. Os modos de operação do equipamento são determinados pelo valor dessa distância, podendo o equipamento ser operado no modo contato e modo não contato.

No modo contato [REB01], a ponta está muito próxima da superfície, de forma que existe uma força de interação repulsiva entre elas (da ordem de $10^{-6} - 10^{-8}$ N), que é medida pela deflexão da alavanca. Durante a varredura, a aquisição do sinal pode ser de duas formas: de força constante e de altura constante. No caso de força constante, variações na deflexão da alavanca, causadas pela mudança topográfica, são utilizadas como sinal de retro-alimentação. Este sinal é enviado para o elemento piezo-elétrico, corrigindo a distância relativa e mantendo a força ponta-superfície no valor previamente escolhido. A correção na vertical dá a informação da altura local. No caso de altura constante, a altura do scanner na direção vertical (sobre o qual está colocada a amostra) é mantida constante. Assim, o próprio sinal produzido pelo foto-detector devido à variação espacial do feixe de laser, é usado para gerar os dados da topografia.

No modo não contato [REB01], a força de interação ponta – superfície é atrativa e da ordem de 10^{-12} N. A ponta é forçada a vibrar com frequência próxima à de ressonância do cantilever, que é da ordem de 100 a 400 KHz. A distância de separação predeterminada pode ser da ordem de dezenas a centenas de angstroms. Tanto a deflexão quanto a amplitude de vibração da alavanca são medidas pela posição de um feixe laser refletido pela parte superior da alavanca sobre um foto-detector e as informações a respeito da topografia da superfície podem ser obtidas pelo mecanismo de realimentação, através da variação da amplitude de vibração próximo à frequência de ressonância da alavanca. Ou seja, mudanças na topografia ocasionam mudanças nesta separação, que modificam a amplitude da vibração, que o sistema monitora de modo a mantê-la constante através do circuito de retro-alimentação conjuntamente com o piezelétrico que se movimenta verticalmente.

Tanto no modo contato como não contato, os valores das alturas da superfície e dos deslocamentos laterais, dentro da zona de varredura, são gravados numa matriz que representa a superfície da amostra. A micrografia é, portanto, um mapa da superfície, originário de uma matriz de dados. A resolução da medida é dada pelo número de linhas e colunas desta matriz. A resolução vertical da técnica pode ser da ordem de 1 Å e depende basicamente da presença de ruídos (térmicos, elétricos, etc), da umidade e temperatura. A resolução lateral é bem mais complicada uma vez que depende das dimensões e forma da ponta com relação às da superfície analisada. Em geral, fica em torno de alguns nanômetros.

As medidas de AFM foram feitas no Laboratório de Nanoestruturas e Interfaces do IFGW/UNICAMP, utilizando-se um microscópio Topometrix TMX 2000 SPM, utilizando-se um *scanner* de 5 µm.

A medida do tamanho de grão para todas as amostras foi obtida a partir das imagens de AFM utilizando o programa Image Pro Plus. O procedimento está descrito no apêndice A.

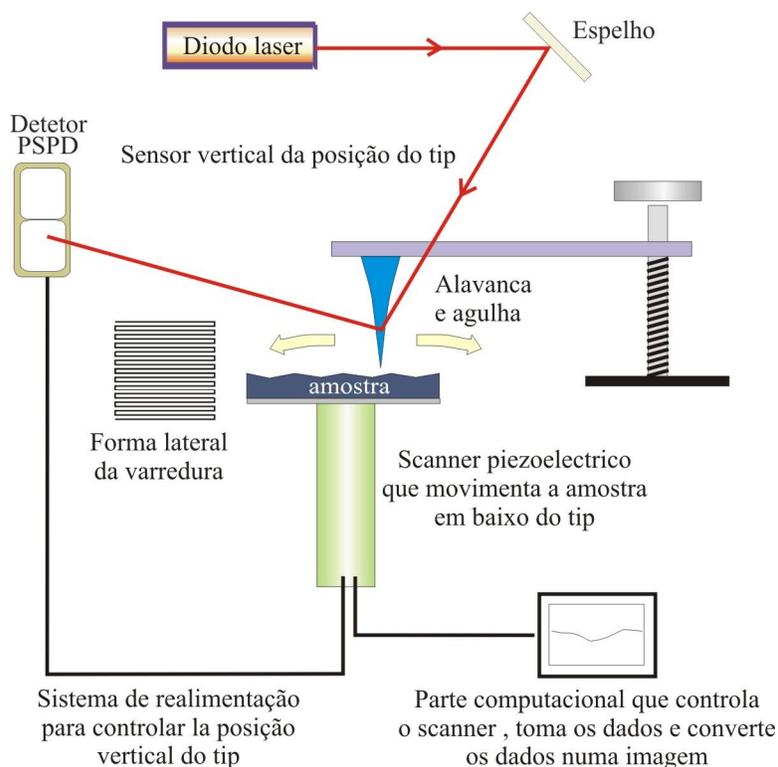


Figura 3.6: Esquema do AFM.

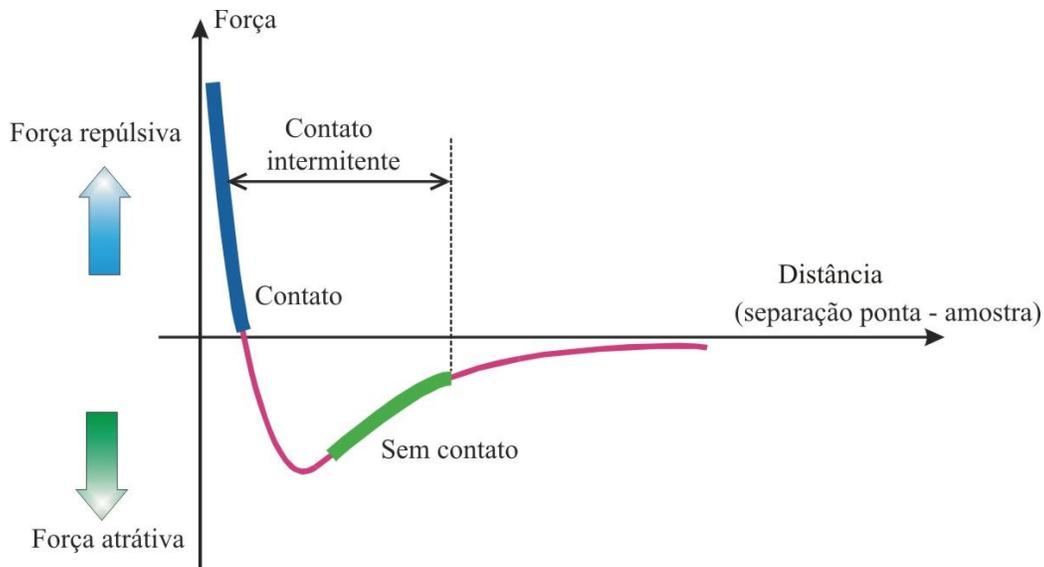


Figura 3.7: Curva de força de interação versus distancia.

3.5 Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A análise em composição dos filmes foi através da técnica RBS (Retroespalhamento Rutherford, Rutherford Backscattering Spectrometry) [LEO01], a qual se fundamenta na interação, de origem elétrica, entre uma partícula carregada que viaja em alta velocidade e os núcleos contidos numa amostra determinada. O que se mede, através do detector, é o espectro de energia dos íons que são retroespalhados elasticamente por efeito das repulsões coulombianas entre as partículas positivas do feixe e os núcleos presentes na amostra (figura 3.8). Numa colisão elástica, a massa atômica do centro espalhador determina a energia da partícula espalhada, enquanto que a perda de energia dos íons no interior da amostra permite obter informação de espessura e de perfil em profundidade. A concentração ou abundancia de um determinado elemento é obtida a partir da probabilidade de que aconteça a dispersão, conhecida como seção eficaz de Rutherford.

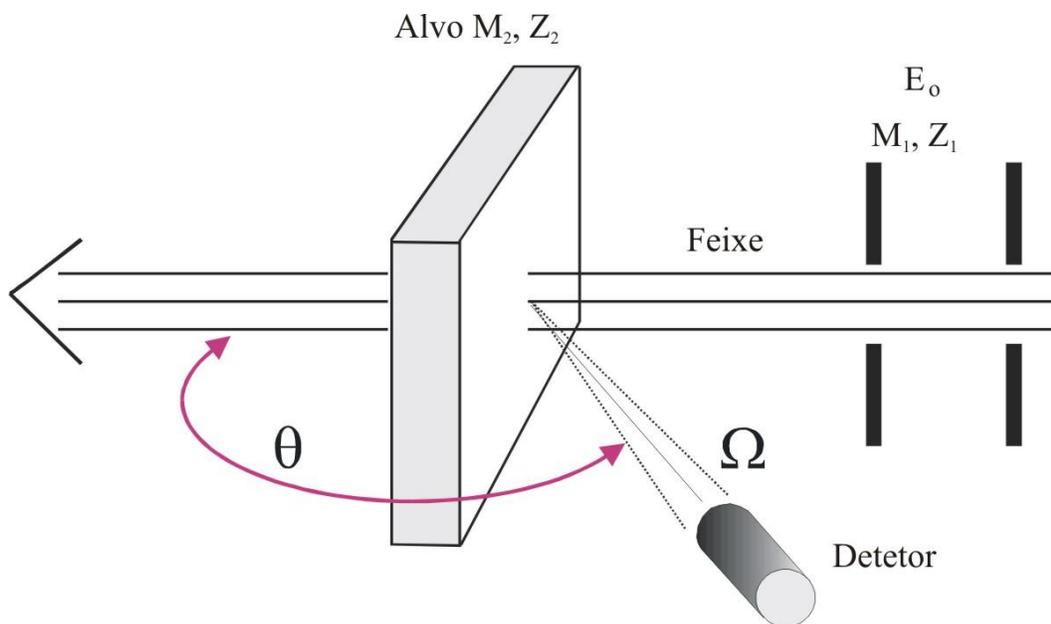


Figura 3.8: Espalhamento elástico em ângulo traseiro de um íon de massa M_1 por um átomo de massa M_2 , com $M_2 > M_1$.

O equipamento utilizado encontra-se localizado no laboratório LAMFI-USP /SP. Os filmes submetidos a esta técnica de análise foram depositados sobre substrato de silício. A energia do feixe de partículas alfa (He^{++}) foi de 2,21 MeV. O experimento foi realizado sob pressão de $\sim 10^{-6}$ mbar, tendo como principais parâmetros geométricos o ângulo de retroespalhamento $\theta = 170^\circ$, e o ângulo sólido de detecção $\Omega = 2,7^\circ$.

Para cálculo e simulação de espectros de RBS utilizou-se o programa RUMP (*Rutherford Universal Manipulation Program*) [RUM01].

3.6 Difração de Raios-X (XRD)

A estrutura cristalográfica dos diferentes filmes foi analisada por difração de Raios-X (XRD). As amostras foram analisadas no laboratório de Cristalografia do IF/USP. As medidas foram feitas com um Gerador Rigaku de 3 kW, medidas feitas com 1,2 kW (40 kV, 30 mA) e difratômetro theta-theta, modelo RINT 2100/ULTIMA, usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ monocromatizada com cristal curvo de grafite, $\lambda = 0,15418$ nm. A medida feita com varredura por passo de 0,05 graus em 2theta e tempo por passo de 10 seg. As medidas

foram feitas entre 10-90 graus de 2theta. O equipamento com geometria theta-2theta utilizado foi um Difrator Philips, com Radiação de CuK-alfa e monocromador de grafite para feixe difratado. As análises foram feitas no Laboratório de Difração de Raios x, do Departamento de Física Aplicada do IFGW/UNICAMP.

3.7 Cronopotenciometria – Capacidade de carga

As caracterizações eletroquímicas foram feitas dentro de câmara seca LabMaster 130 (MBraun, figura 3.9) em ambiente de argônio (< 1 ppm de oxigênio e < 8 ppm de concentração de umidade). A cela eletroquímica, de vidro, foi mantida dentro da câmara seca durante os experimentos. Os filmes foram preparados de forma a ter uma área de imersão de $\sim 5 \times 5 \text{ mm}^2$. O eletrólito utilizado foi 1M LiClO₄/PC (perclorato de lítio em carbonato de propileno). A janela de estabilidade eletroquímica para este eletrólito é de $\sim 1-4 \text{ V vs Li}$. Usou-se como contra-eletródo e como eletródo de referência duas fitas de lítio metálico.

Visando medir a capacidade de carga/descarga, utilizou-se a técnica galvanostática denominada cronopotenciometria com limite de potencial [BARD01]. Esta técnica consiste em aplicar uma corrente constante durante um determinado tempo entre o eletródo de trabalho e o contra-eletródo. A variação de potencial entre o eletródo de trabalho e um eletródo de referência, é registrada em função do tempo. Os limites de potencial são pré-fixados, sempre de modo a não exceder a janela de estabilidade do eletrólito. Esta técnica permite obter, considerando-se o produto da corrente e do tempo, a carga intercalada ou deintercalada em cada ciclo eletroquímico. O comportamento deste parâmetro em função da ciclagem das amostras é uma das características relevantes na área de baterias.

O equipamento usado para as medidas eletroquímicas foi um potenciostato/galvanostato multicanal VMP, da BioLogic (figura 3.9), conectado a um microcomputador. Através do software VMP version 05.4 é possível configurar segundo as necessidades do experimento, os canais de entrada, o número de ciclos, o intervalo de potencial, o valor da corrente, o tempo de duração do experimento, assim como visualizar interativamente os resultados destas medições, apresentados em gráficos tipo potencial vs

tempo, carga vs tempo, etc. Todos os dados foram salvos em um arquivo (ASCII) que depois puderam ser exportados para tratamentos com o software Origin versão 6.0.

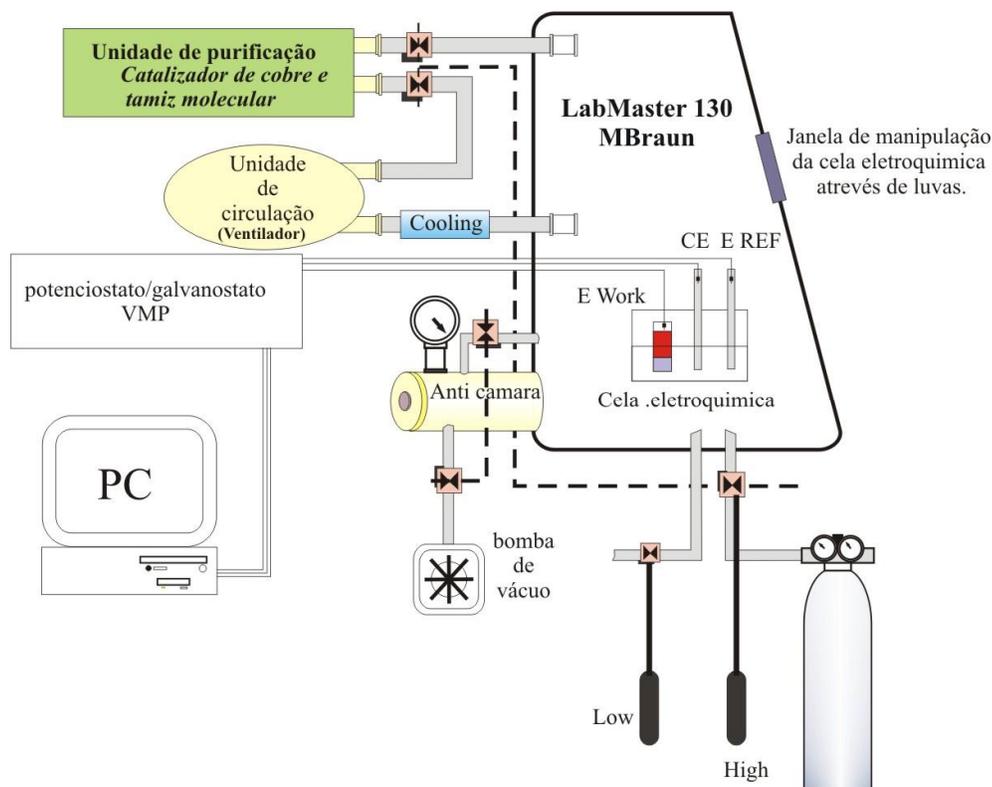


Figura 3.9: Montagem para análise eletroquímica.

3.8 Referências

- [ALP01] Manual do usuário ALPHA STEP 200. Tencor Instruments 1986.
- [BARD01] A. Bard e L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley - 2ª edição – 2001.
- [REB01] -Rebecca Howland & Lisa Benatar. “*A Practical Guide – To scanning Probe Microscopy*”. Park Scientific Instruments 1997.
- [LEO01] Leonard C. Feldman & James W. Mayer. “*Fundamentals Of Surface and Thin Film Analysis*”. Elsevier Science Publishing Co 1986.
- [RUM01] Programa RUMP/GENPLOT. Computer Graphics Service 2002.
<http://www.genplot.com/doc/rump.htm>

Capítulo 4 Resultados

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos. O capítulo se inicia com os resultados de estrutura cristalina e composição dos filmes. As seções seguintes estão organizadas de modo a apresentar os diferentes resultados obtidos para cada série de amostras, depositadas em condições distintas. A ordem das séries reflete a ordem temporal da pesquisa realizada. A primeira série (seção 4.3) refere-se a amostras depositadas em diferentes inclinações do porta-substrato, mantidas as demais condições de deposição. Seguem-se os resultados referentes a amostras depositadas em diferentes potências (seção 4.4), para dois valores extremos de inclinação do porta-substrato. Para a obtenção desta série, modificou-se também a distância alvo-substrato. Finalmente, apresentam-se os resultados referentes à deposição realizadas em ângulos inclinados, com substrato rotatório (seção 4.5).

4.1 Difração de Raios-X (XRD)

Para conhecer a estrutura cristalográfica dos diferentes filmes, fizeram-se análises por difração de Raios-X (XRD). As amostras foram produzidas com uma potência de 50 W, com a distância alvo-substrato de 20 cm. A pressão de deposição foi de $6,3 \times 10^{-3}$ mbar, numa atmosfera de Ar (fluxo 45 sccm) e O₂ (fluxo 2,5 sccm). O substrato utilizado foi vidro/ITO. A figura 4.1 apresenta os difratogramas, para amostras depositadas nestas condições com diferentes inclinações do porta-substrato.

A figura 4.2 apresenta os resultados relativos às amostras depositadas em maiores valores de potência (200 W), para ângulos de deposição de $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$. A distância alvo-substrato foi de 12 cm. A pressão de deposição de argônio e oxigênio foi de $4,5 \times 10^{-3}$ mbar. Os fluxos de argônio e oxigênio foram de 21,6 sccm e 10 sccm respectivamente ($\alpha = 0^\circ$) ou 25,2 sccm de argônio e 10 sccm de oxigênio para $\alpha = 70^\circ$. A espessura das amostras era de 254,2 nm e 212,2 nm (para $\alpha = 0^\circ$ e 70° respectivamente).

Em todas as amostras analisadas não foram observados picos de difração, excetuando-se os do substrato, indicando que os filmes de WO_3 produzidos durante o trabalho da tese são amorfos.

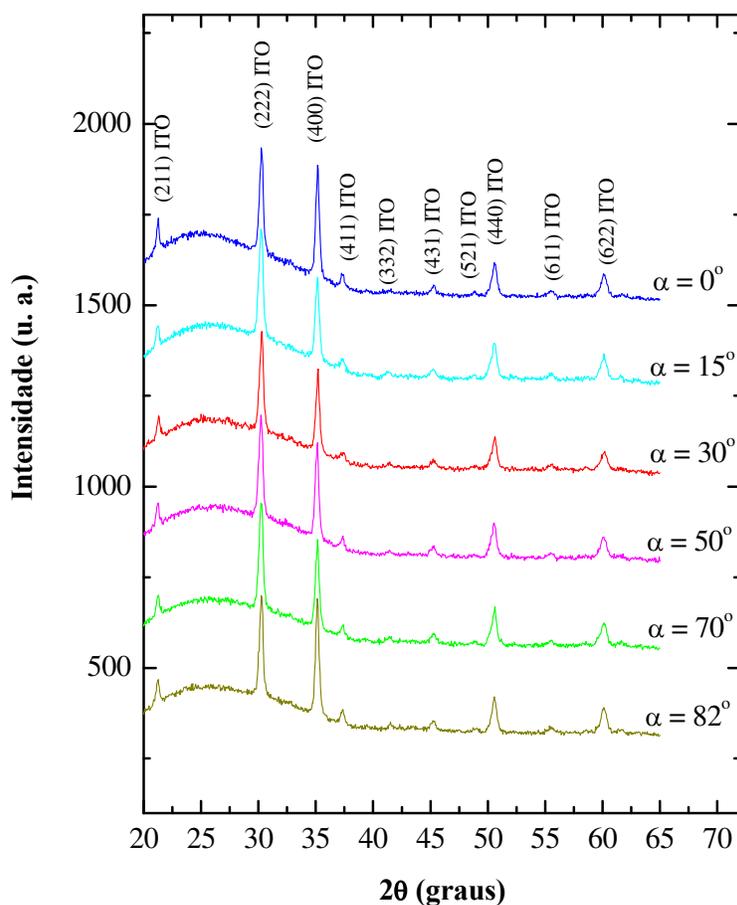


Figura 4.1: Difratomogramas para amostras WO_3/ITO depositadas em diferentes ângulos, para a potência de deposição de 50 W.

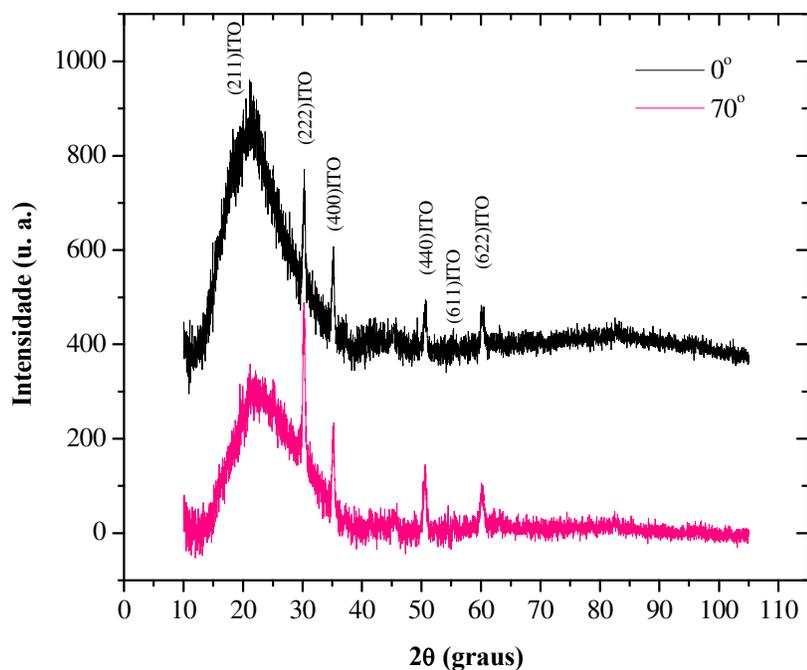


Figura 4.2: Difratomogramas para amostras WO_3/ITO depositadas em diferentes ângulos ($\alpha = 0^\circ$ e 70°), para a potência de deposição de 200 W.

4.2 Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Fizeram-se análises de RBS nas amostras WO_3/Si , depositadas em uma distancia alvo-substrato de 12 cm, sob pressão $4,5 \times 10^{-3}$ mbar. Com relação à potência, fluxo de argônio e oxigênio, os valores utilizados na deposição tiveram como o critério a obtenção de filmes transparentes. A tabela 4.1 mostra as demais condições de deposição.

Tabela 4.1: Condições de deposição para as amostras analisadas por RBS. Ângulo de deposição 0°

Potencia (W)	Fluxo Ar (sccm)	Fluxo O_2 (sccm)	Espessura do filme (nm)
60	28,6	3,9	248,1
100	27,2	5,5	243,0
200	20,3	10,0	248,8

A figura 4.3 apresenta um espectro típico, e a composição obtida a partir dos espectros, para cada amostra, estão na Tabela 4.2. Conclui-se que as condições de deposição utilizadas, tendo com critério a coloração do filme, levaram a obtenção de filmes da composição desejada (razão W/O ~1/3).

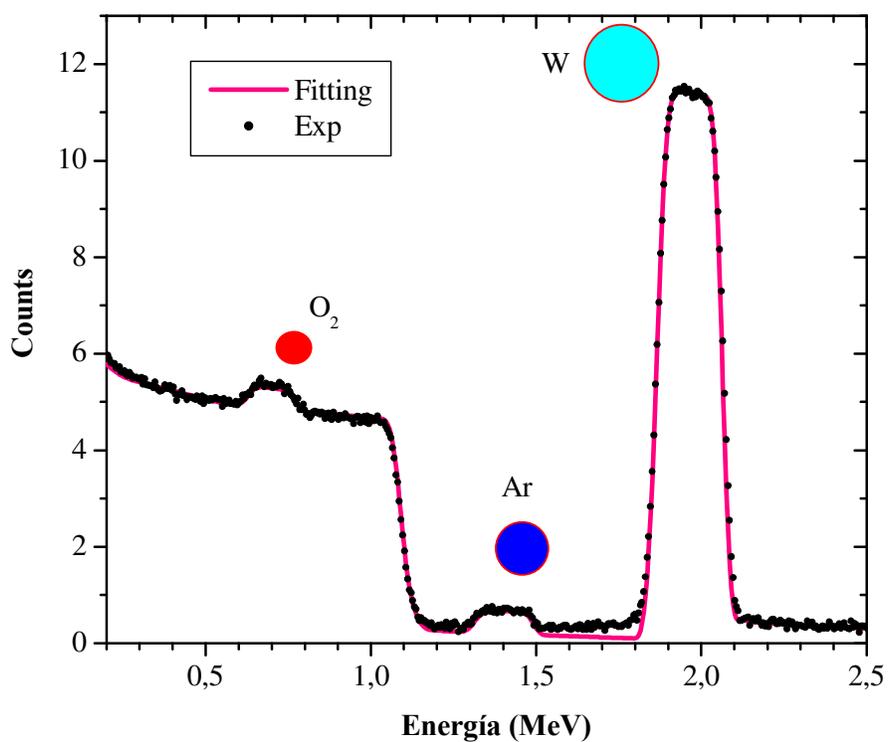


Figura 4.3 Espectro RBS característico e fitting da curva da amostra de WO_3/Si .

Tabela 4.2: Composições obtidas

Potência (W)	Fluxo Ar (sccm)	Fluxo O ₂ (sccm)	razão O/W
60	28,6	3,9	3,1
100	27,2	5,5	2,8
200	20,3	10,0	2,8

4.3 Ângulos inclinados a longas distâncias

4.3.1 Introdução

Apresentam-se nesta seção os resultados obtidos com uma série inicial de amostras, na qual o parâmetro variado foi o ângulo de inclinação α do porta-substrato (definido na seção 3.2). O objetivo era a obtenção de estruturas colunares com diferentes inclinações das colunas (ângulo β , figura 4.4). Contudo, por um lado o processo de deposição por *sputtering* exibe uma distribuição angular de fluxo bastante ampla, devido ao ângulo sólido compreendido entre o alvo e o porta-substrato; por outro lado, deve-se considerar a dispersão do material pulverizado por colisões com as moléculas do gás de trabalho. Para minimizar o primeiro efeito, esta série de amostras foi depositada com uma distância entre alvo e porta substrato bastante grande (20 cm). A tentativa de se contornar o segundo efeito foi através da minimização da pressão de trabalho [SIT01].

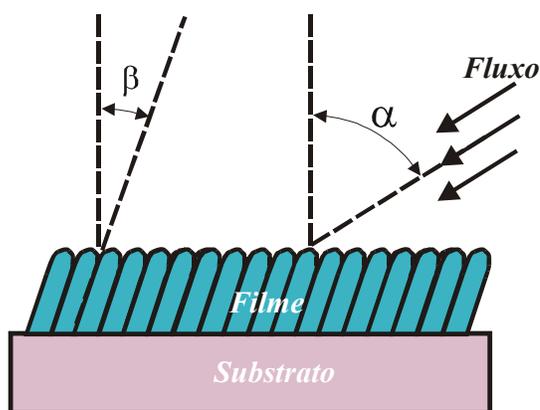


Figura: 4.4: Esquema de filme fino com estrutura colunar, evidenciando o ângulo α e a orientação colunar (ângulo β).

Os parâmetros de deposição utilizados para a deposição desta série de amostras estão indicados na Tabela 4.3. Fizeram-se deposições com ângulos α de 0° , 15° , 30° , 50° , 70° , e 78° e 82° . Os substratos utilizados foram vidro/ITO (medidas eletroquímicas) ou Si 100 (microscopia MEV)

Tabela 4.3: Condições de deposição

Potência	50 Watts
Tempo	1 hora e 15 minutos
Bias	-160 V _{DC}
Pressão (Ar+O₂)	$6,3 \times 10^{-3}$ mbar
Fluxo	Ar: 45 sccm & O ₂ : 2,5 sccm

Inicialmente, foi analisada a uniformidade em espessura dos filmes depositados, tanto para deposições na direção x como na direção y (figura 4.5). Para isto, foram utilizados substratos de dimensão 10 mm × 51 mm. Para cada amostra foram feitas várias medidas de espessura, em diferentes regiões da fronteira (degrau) substrato-filme. Os resultados destas medidas para os ângulos de deposição $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$ são apresentados na figura 4.6. A espessura é bastante uniforme para deposições sem inclinação do porta substrato $\alpha = 0^\circ$, bem como para $\alpha = 70^\circ$, na direção x. Contudo, na direção y ($\alpha = 70^\circ$), observa-se um gradiente na espessura do filme. O comportamento não uniforme da espessura medida ao longo do “eixo y” pode ser atribuído ao fato de o fluxo de incidência de material ser maior na parte inferior (parte negativa do eixo) do que na parte superior (parte positiva do eixo). Como a parte inferior se encontra mais próxima do alvo, a tendência de crescimento do filme nesta região é maior do que na parte superior. Em vista destes resultados, optou-se por fazer deposições na direção do eixo x.

A figura 4.7 mostra o comportamento da espessura, no eixo x, para diferentes ângulos de deposição. O gráfico mostra um decréscimo da espessura com o aumento do ângulo de deposição, para o mesmo tempo de deposição. Este comportamento pode ser explicado geometricamente, considerando a inclinação do porta-substrato. A figura 4.8 mostra que, ao inclinar-se o porta-substrato ($\alpha \neq 0$), diminui-se a incidência de átomos na região do porta-substrato onde $y > 0$. Ou seja, quanto maior a inclinação, maior é a quantidade de átomos provindos do alvo que não é aproveitada nesta região. Sendo menor a incidência, menor é a espessura nesta região.

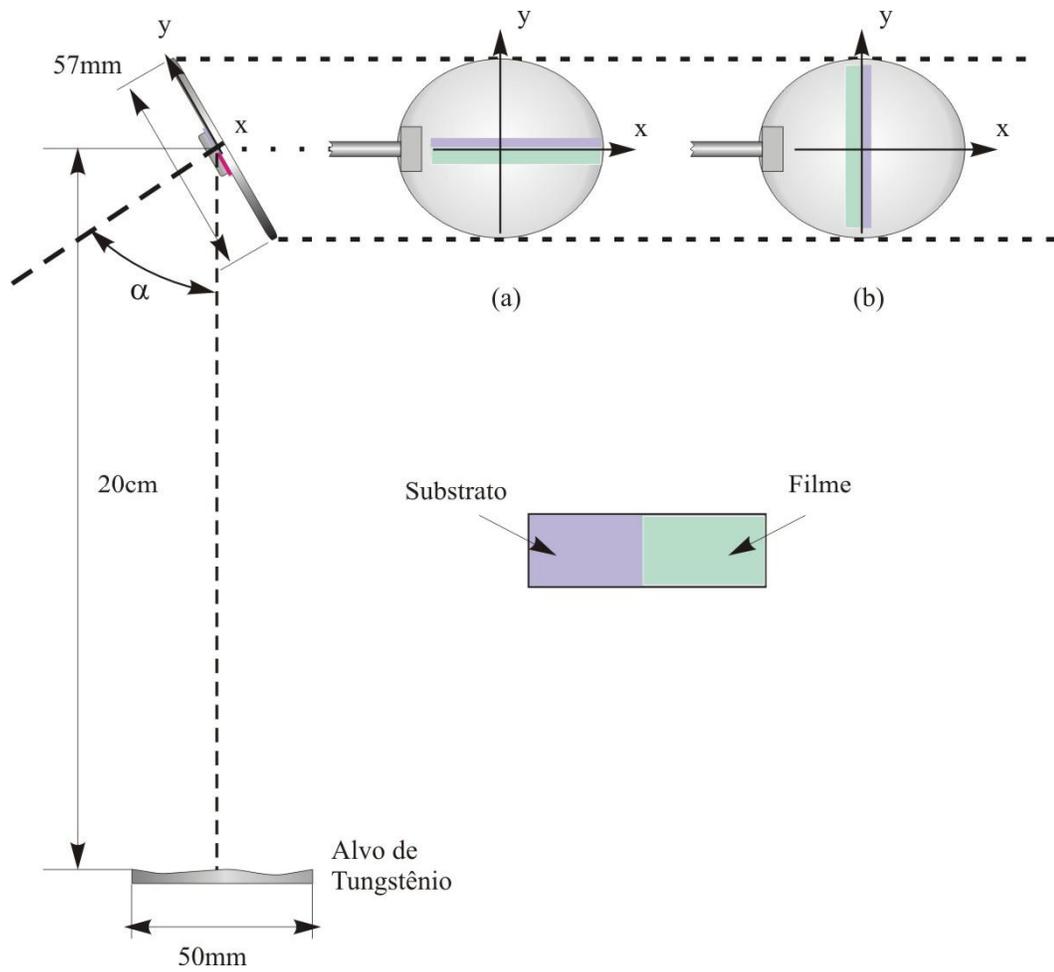


Figura 4.5: Esquema representativo da experiência em ângulos inclinados (a) no eixo x (b) no eixo y. A origem do sistema de coordenadas x-y coincidiu com o centro do porta-substrato.

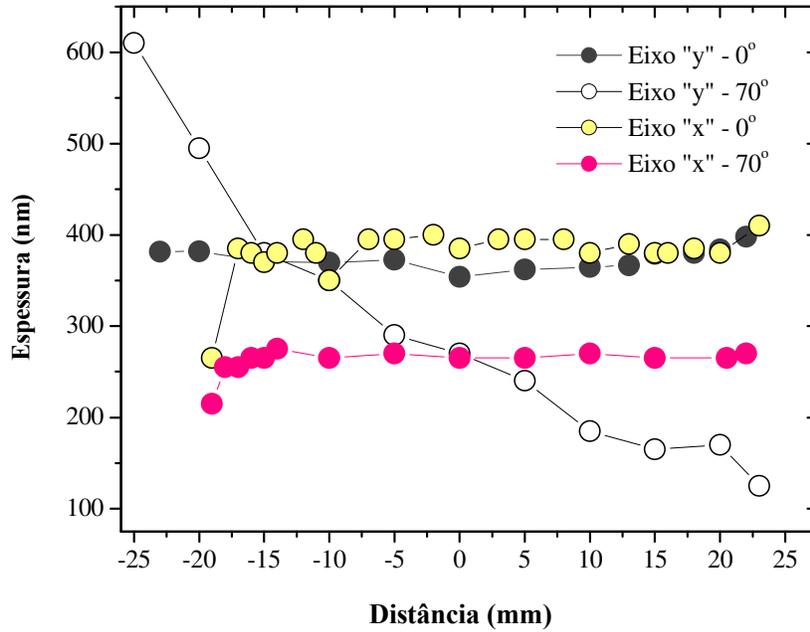


Figura 4.6: Espessura do filme ao longo dos dois eixos x e y para ângulos de deposição 0° e 70° . A distância foi medida a partir do centro do porta-amostra.

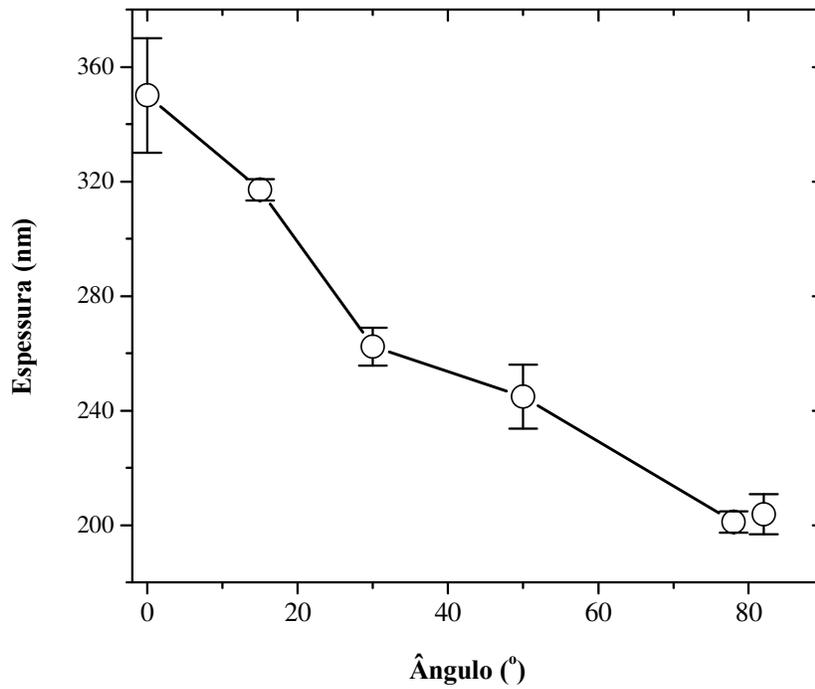


Figura 4.7: Espessura (no eixo x) versus ângulo de deposição α .

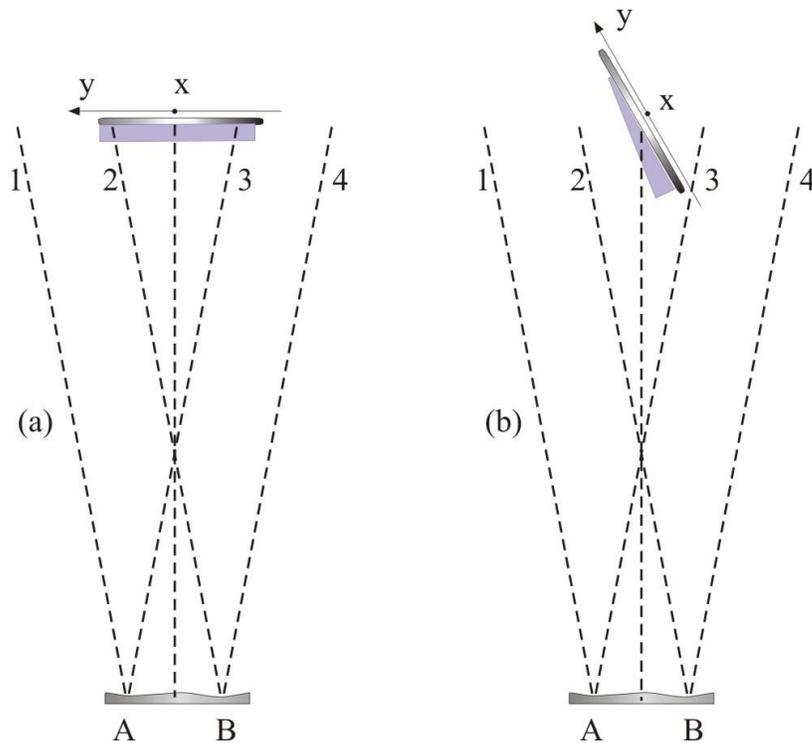


Figura 4.8: Esquema da intersecção entre o substrato e o fluxo de átomos pulverizado (a) $\alpha = 0^\circ$, (b) $\alpha \neq 0^\circ$.

4.3.2 AFM

A morfologia da superfície dos filmes finos de WO_3/ITO produzidos em diferentes ângulos inclinados foi estudada por microscopia de força atômica (AFM), operando em modo AFM-contato para amostras depositadas em ângulos de deposição de 0° , 15° , 30° , 50° , 70° e 78° e modo não contato para ângulos de deposição de 70° e 78° . Os filmes depositados em deposição oblíqua extrema apresentam certa dificuldade na aquisição das imagens durante as varreduras da agulha do AFM, no modo contato. Essas dificuldades consistem nos riscos nas imagens, produzidos pela perda de sinal da interação agulha-superfície da amostra. Uma das possíveis causas desta dificuldade seria o aumento do caráter higroscópico do filme por causa do aumento da porosidade (separação das colunas), típico em filmes finos depositados em ângulos extremos. Por esse motivo, optou-se pela

mudança do modo de operação passando para AFM não contato. Algumas das imagens obtidas são mostradas na figura 4.9.

O conhecimento da topografia dos filmes de WO_3 é importante porque permite estudar a sua influencia sobre o comportamento eletroquímico. Os parâmetros analisados foram a rugosidade (W) e a área superficial. Para a obtenção da rugosidade, usou-se a função raiz quadrática média segundo o comprimento de observação L (equação 4.1). Nesta equação, $h(x,t)$ é a altura da coluna x (posição horizontal) no instante t e $\langle h_L(x,t) \rangle$ é a altura média numa dada janela L , enquanto que os parênteses $\langle \dots \rangle_x$ englobam as médias espaciais em x , para todas as janelas de mesmo tamanho, e as médias sobre todas as janelas escolhidas.

$$W^2(L,t) = \left\langle [h(x,t) - \langle h_L(x,t) \rangle]^2 \right\rangle_x \quad (4.1)$$

O procedimento para obter os dados foi escolher uma janela de tamanho L e fazer o calculo de W nessa porção. Esta janela, então, “*desliza*” sobre toda a micrografia. Este processo é repetido por diferentes tamanhos de L . Desta forma foram obtidas imagens em distintos tamanhos de varredura (5 μm , 3,5 μm , 2,2 μm , 1,5 μm , 1,0 μm , 800 nm, 600 nm, e 400 nm). Os dados obtidos foram levados a um gráfico $W \times L$ para cada tamanho de varredura. Como exemplo se apresenta a curva da figura 4.10, para um ângulo de deposição de 70° e uma varredura de 800 nm, onde esta indicado o parâmetro que é obtido de cada curva processada, a rugosidade de saturação (W_{sat}). O comportamento da rugosidade W_{sat} , em função do ângulo de deposição é mostrado na figura 4.11; não existem grandes variações de rugosidade media para deposições em ângulos inclinados mas observa-se uma tendência de decréscimo com o aumento do ângulo; este comportamento é de difícil interpretação.

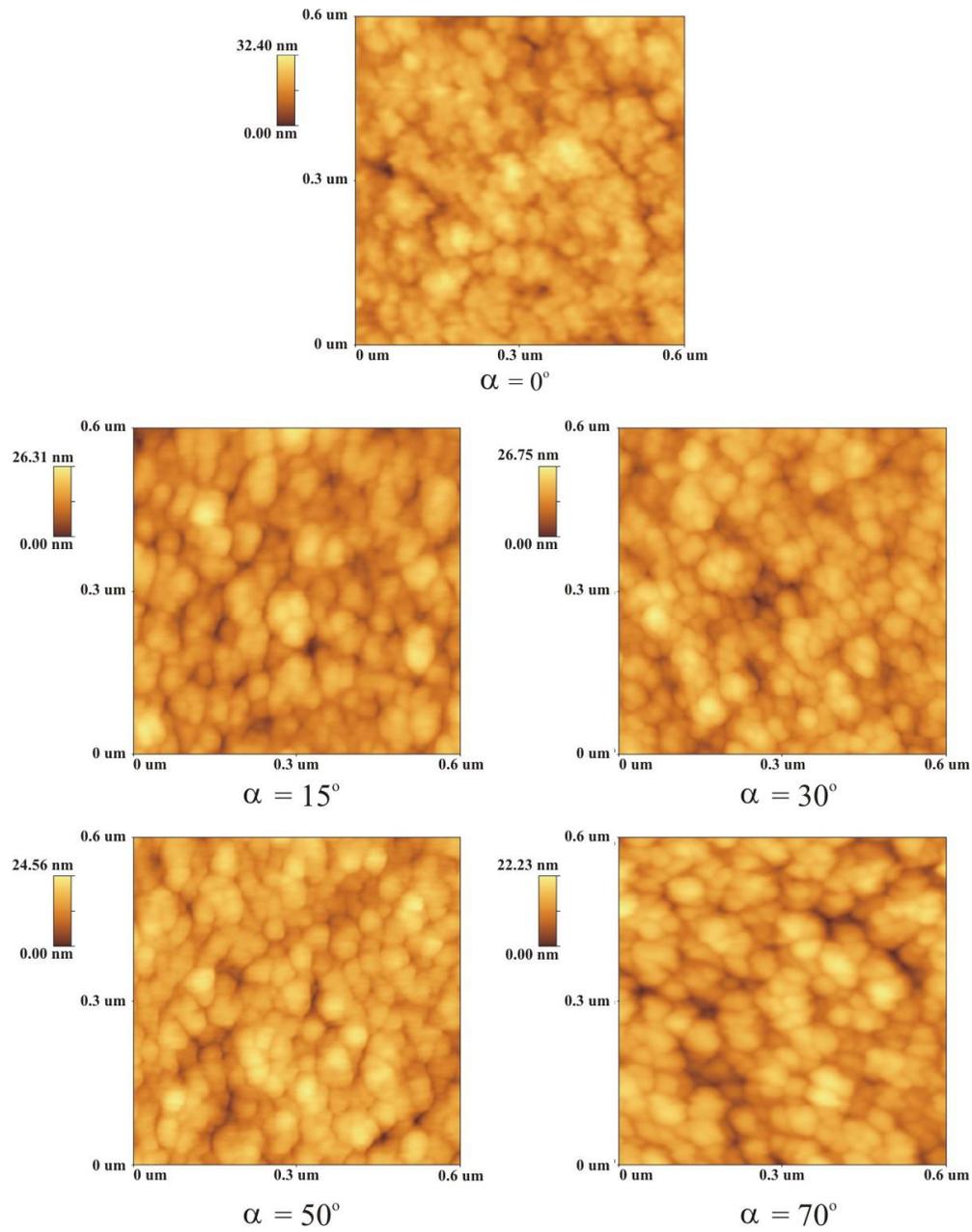


Figura 4.9: Imagens AFM das superfícies dos filmes de WO_3 para diversos ângulos de deposição. O tamanho e a altura de cada imagem estão indicados em cada micrografia.

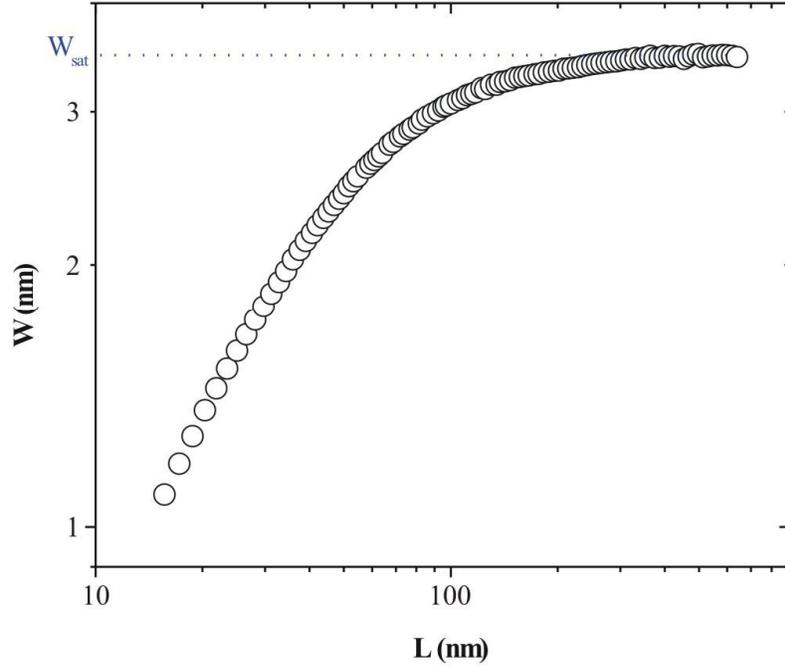


Figura 4.10: Rugosidade versus tamanho da janela de observação, para uma varredura de 800 nm. É também indicada a rugosidade de saturação W_{sat} .

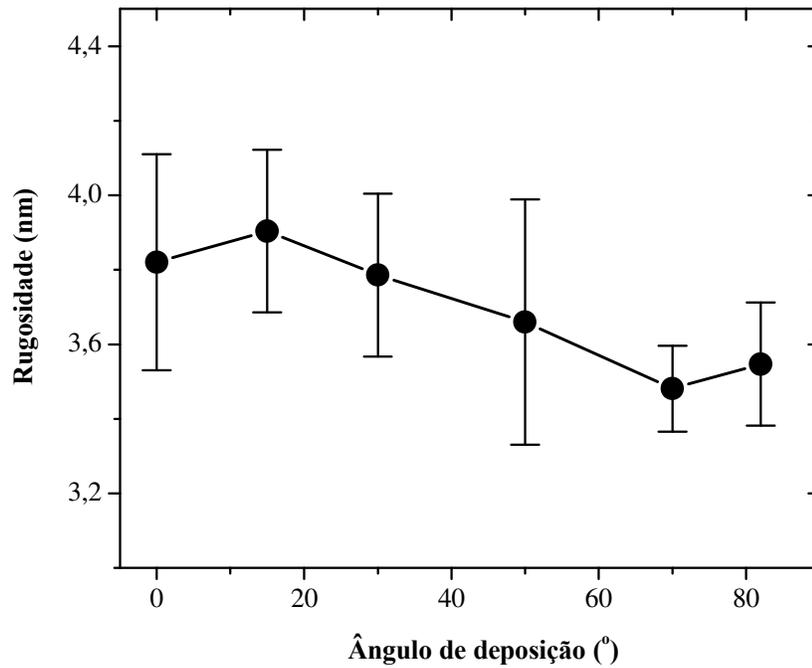


Figura 4.11: Rugosidade versus ângulo de deposição, para tamanho de janela de observação na faixa $1 \mu m \leq L \leq 2,2 \mu m$.

Para a avaliação da área superficial de cada amostra, utilizou-se o software ThermoMicroscopes – Topometrix SPMLab NT Ver. 5.0. Os resultados são apresentados na figura 4.12. As áreas superficiais são similares à área geométrica, com variação máxima de ~6 %. Observa-se também que a menor área superficial é a apresentada pela amostra depositada em $\alpha = 30^\circ$.

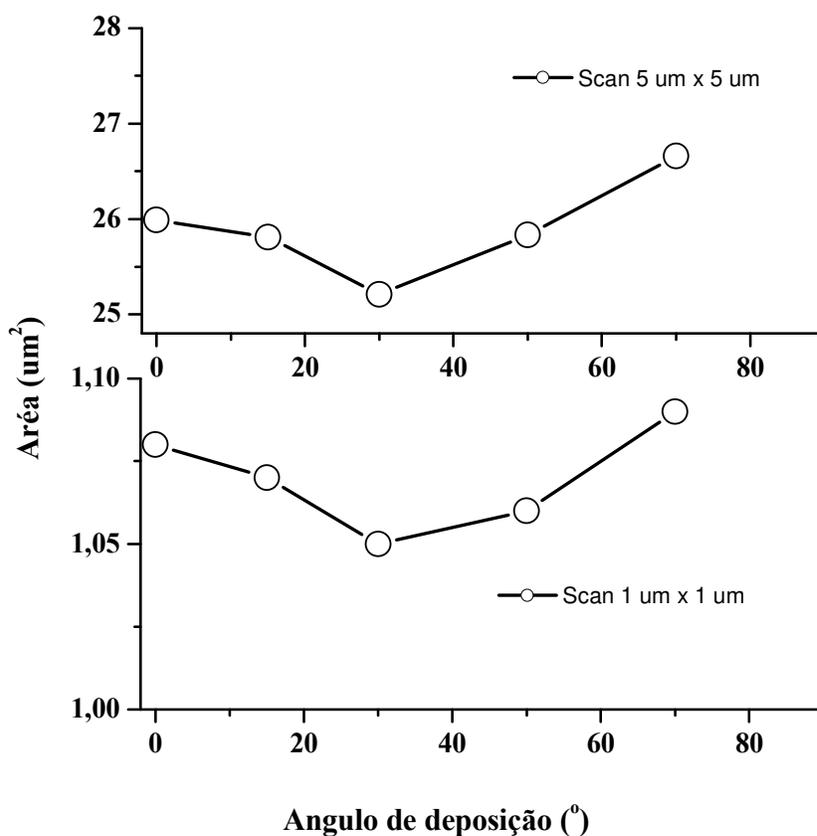


Figura 4.12: Área superficial, para varreduras de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

Discutimos a seguir o tamanho de grão, no sentido morfológico do termo. A seleção e o tamanho de grão para todas as amostras foram obtidos a partir das imagens de AFM utilizado o programa Image Pro Plus, em procedimento descrito no apêndice A. A figura 4.13 apresenta algumas das imagens analisadas. Todas as imagens têm uma varredura de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, tamanho considerado apropriado por abranger uma quantidade de grãos adequada para se obter um estudo estatístico.

Na figura 4.14 são apresentados os histogramas dos tamanhos de grãos para os diferentes ângulos de deposição. Os gráficos mostram uma dispersão na medida do tamanho de grão dos filmes produzidos em qualquer ângulo de deposição $\alpha \in \langle 0^\circ, 90^\circ \rangle$. Analisaram-se os tamanhos de grão fazendo uso de uma ou mais funções gaussianas, os resultados estão na tabela 4.4. Para deposição normal, ou com o substrato pouco inclinado, a distribuição indica apenas um tamanho médio de grão, $\sim 40 \text{ nm}$. Para ângulos maiores, há a coexistência de dois tamanhos de grão, sendo o primeiro de mesmo tamanho que o observado para baixos ângulos e o segundo um pouco maior (entre 50 e 60 nm).

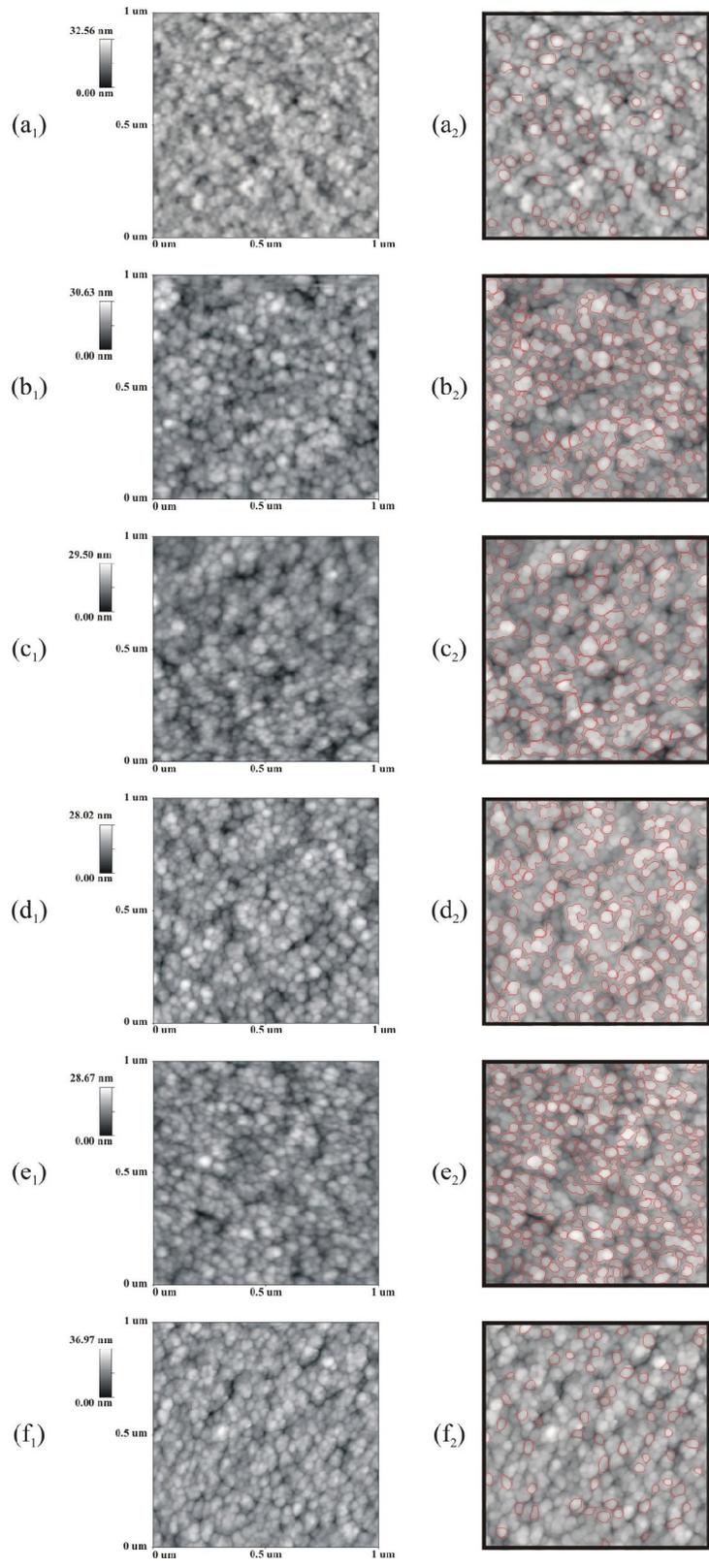


Figura 4.13: A coluna da esquerda corresponde a imagens de AFM das amostras de (a) 0° (b) 15° (c) 30° (d) 50° (e) 70° (f) 82° . Na coluna da direita mostram-se os grãos considerados pelo software Image Pro Plus.

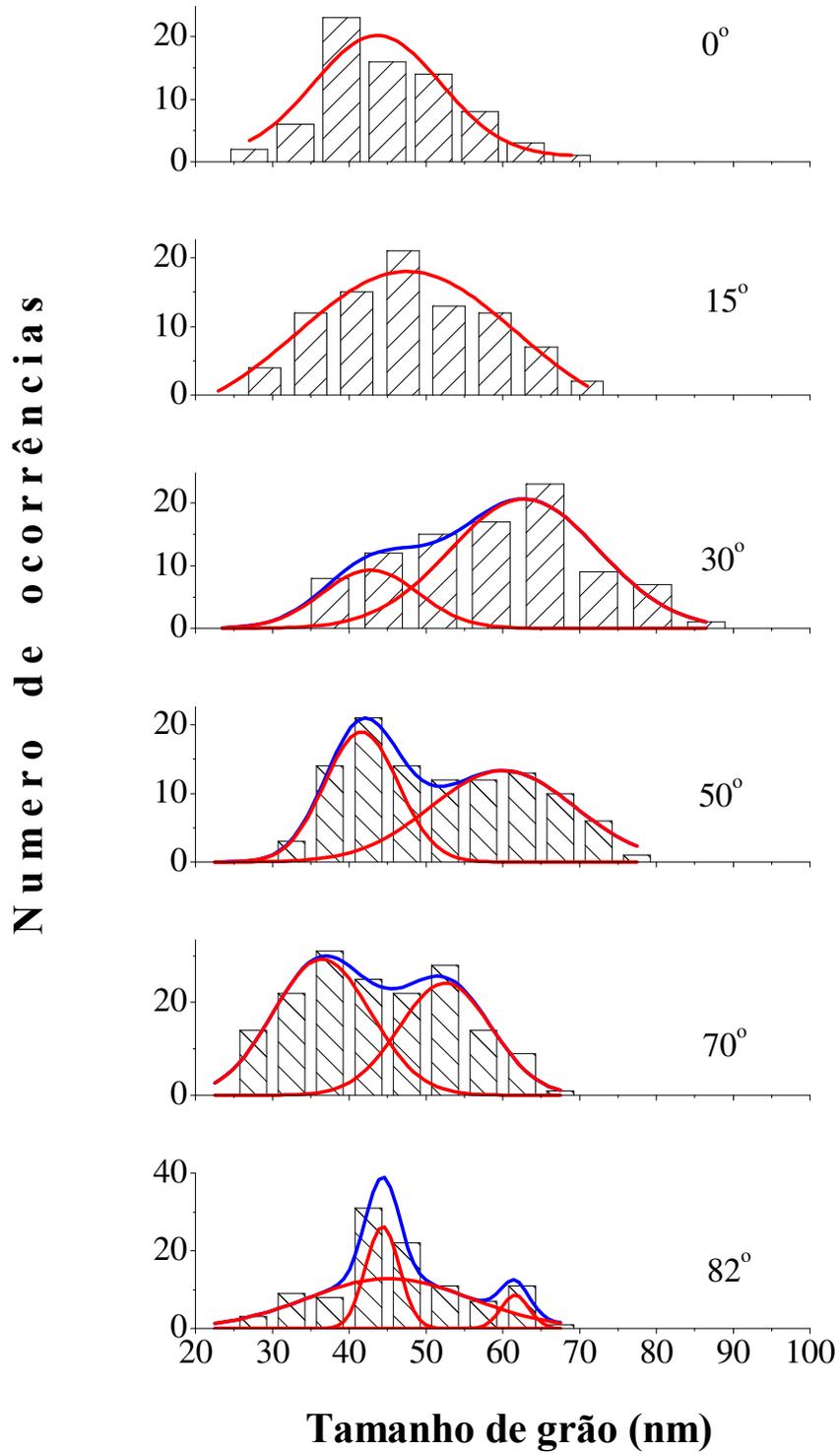


Figura 4.14: Tamanho de grão para diversos ângulos de deposição.

Tabela 4.4: Tamanho de grão

Ângulo de Deposição (°)	Tamanho de grão (nm)	Tamanho de grão (nm)
0	44	-
15	47	-
30	42	62
50	41	60
70	36	52
82	44	61

4.3.3 MEV-FEG

Para a obtenção de imagens morfológicas da superfície e da seção transversal, mostradas nas figuras 4.15 e figura 4.16, respectivamente, foram depositados filmes sobre silício, com as mesmas condições de deposição assinaladas no começo deste capítulo (tabela 4.3) tanto para 0° como para 70° . As imagens da morfologia dos filmes, figura 4.15a ($\alpha = 0^\circ$) e figura 4.14b ($\alpha = 70^\circ$), estão na mesma magnificação e escala. A amostra para ângulo de 70° apresenta rachaduras (figura 15b). Observou-se que a orientação dessas rachaduras é perpendicular à projeção (no plano do substrato) da direção das partículas que atingem à superfície.

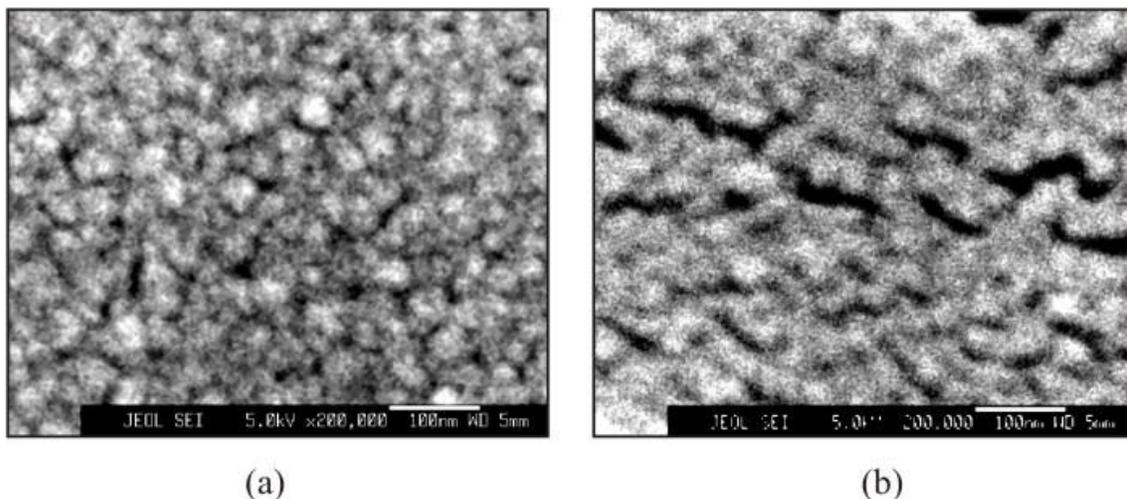


Figura 4.15: Morfologia dos filmes WO_3/Si , ângulo de deposição (a) 0° (b) 70° . As duas imagens estão com um aumento de $\times 200K$.

A seção transversal das amostras relativa a deposições com ângulo $\alpha = 0^\circ$ é mostrada na figura 4.16a; observa-se que o crescimento colunar é constantemente interrompido, dando origem à formação de uma outra coluna acima da primeira. Para $\alpha = 70^\circ$, pode ser observado um certo crescimento colunar, mas não é observado nenhuma orientação β das colunas (figura 4.16b). Uma das causas poderia ser o valor ainda alto da pressão. Conseqüentemente, nas condições de deposição apresentadas nesta seção, os filmes não apresentam crescimento colunar definido, ou orientação de colunas.

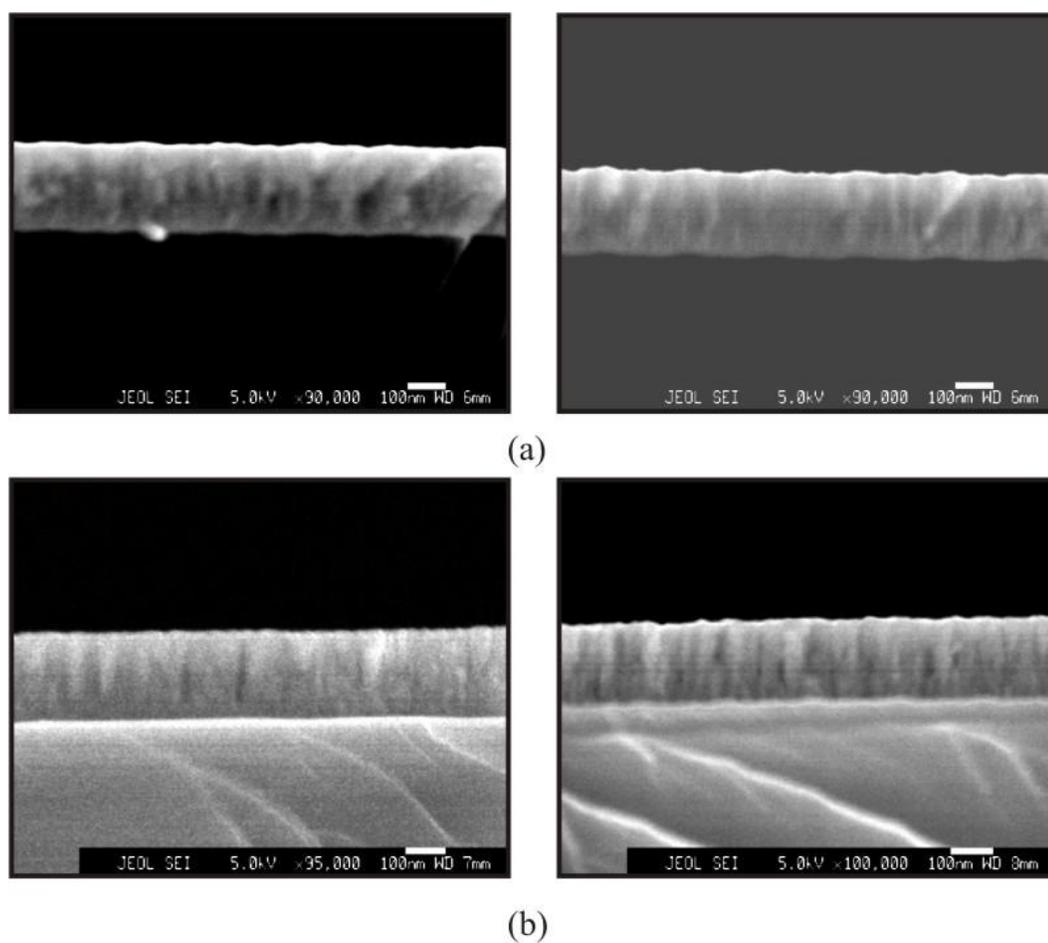


Figura 4.16: Seção transversal dos filmes WO_3/Si em ângulo de deposição (a) 0° (b) 70° . Imagens tomadas em duas zonas diferentes da mesma amostra.

4.3.4 Eletroquímica

Foram realizadas medidas eletroquímicas utilizando-se a técnica de cronopotenciometria com limite de potencial. O eletrólito utilizado foi PC/LiClO₄. Como contra-eletródo e eletródo de referência, utilizaram-se fitas de lítio metálico. A densidade de corrente foi de 5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

A figura 4.17 mostra curvas típicas de potencial vs tempo, para o primeiro ciclo de intercalação/deintercalação, e para diferentes ângulos de deposição. O potencial varia monotonicamente com o tempo, o que é característico de filmes amorfos. Cabe comentar que o WO₃ é um material muito estudado na área de eletrocromismo, mas são raros os trabalhos encontrados na literatura referentes ao seu comportamento como catodos em microbaterias, e nenhum trabalho, ao que é do nosso conhecimento, apresenta curvas cronopotenciométricas que permitam discussão comparativa com os resultados aqui apresentados.

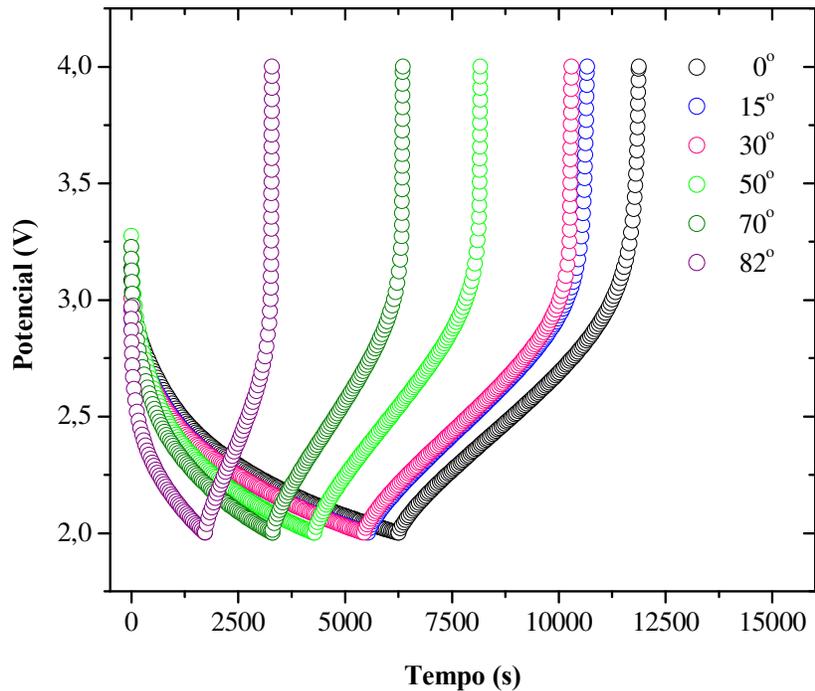


Figura 4.17: Potencial versus tempo para diferentes ângulos de deposição. Intervalo de potencial: 2,0 – 4,0 V. O tempo de deposição para todas as amostras foi igual (1 h 15 min). Densidade de corrente: $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Substrato: ITO/vidro.

Para acompanhar o desempenho eletroquímico dos eletrodos quanto a capacidade de carga dos filmes, foram aplicados intervalos de potenciais diferentes (2,5 – 4,0 V; 2,0 – 4,0 V e 1,5 – 4,0 V), em seqüência, com a mesma amostra. As figuras 4.18; 4.19 e 4.20 mostram a capacidade de carga versus o ângulo de deposição, para diferentes ciclos. Cada figura corresponde aos diferentes limites de potencial, indicados na legenda.

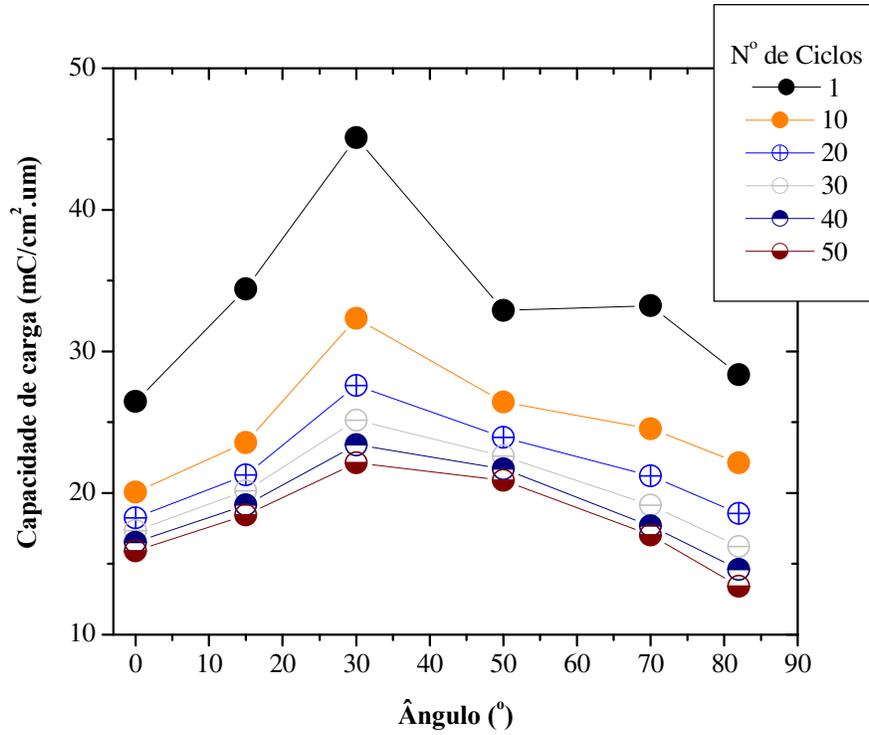


Figura 4.18: Capacidade de carga volumétrica versus ângulo de deposição. Intervalo de potencial 2,5 – 4,0 V.

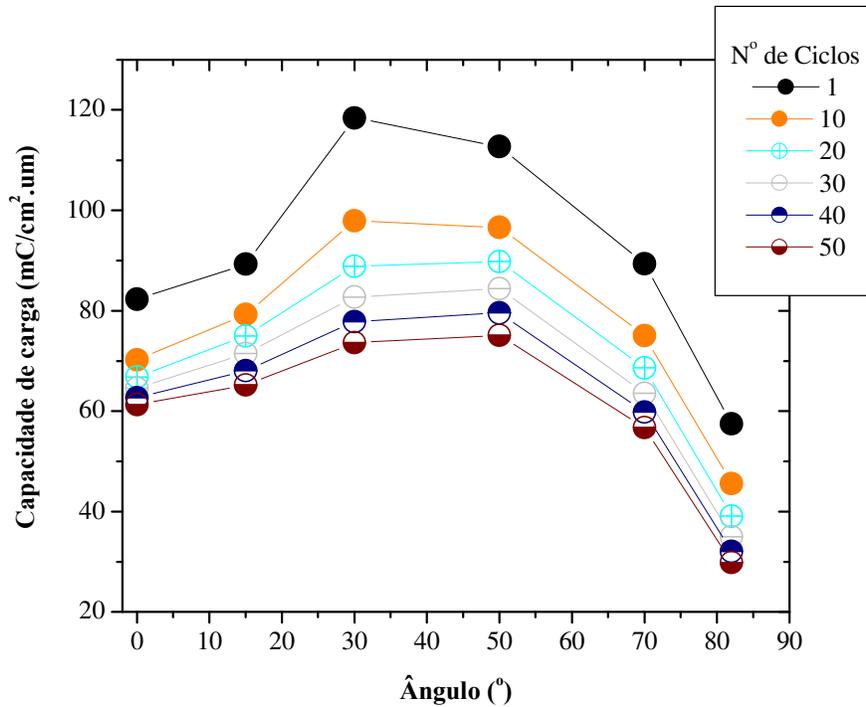


Figura 4.19: Capacidade de carga volumétrica versus ângulo. Intervalo de potencial 2,0 – 4,0 V.

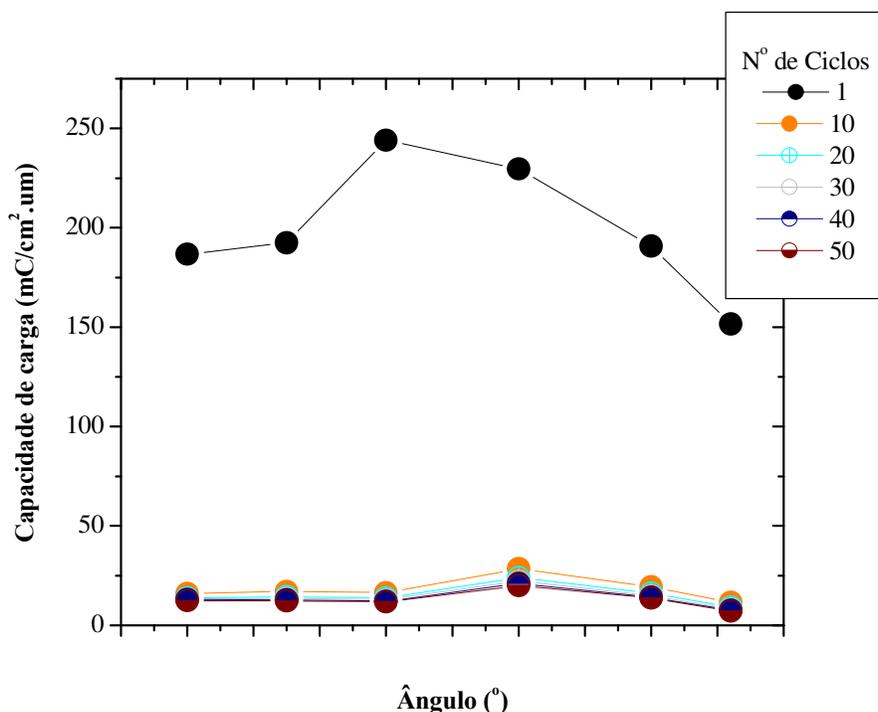


Figura 4.20: Capacidade de carga volumétrica versus ângulo. Intervalo de potencial 1,5 – 4,0 V.

Considerando-se cada amostra, depositada em diferentes ângulos, observa-se uma perda de capacidade com a ciclagem. Este comportamento é usualmente observado em materiais de intercalação, e é atribuído à irreversibilidade dos processos de intercalação/deintercalação. Tomando como referencia a deposição à 0° podemos acompanhar, na primeira intercalação, a evolução da capacidade de carga em função do ângulo de inclinação, (tabela 4.5). A capacidade aumenta com o ângulo de deposição de $\alpha = 0^\circ$ até $\alpha = 30^\circ$. Para este último valor, a capacidade de carga é 70% maior do que a capacidade observada para deposição normal. Para valores maiores do que $\alpha = 30^\circ$, temos uma queda continua da capacidade da carga. Este comportamento é observado nos três intervalos de potencial analisados.

Tabela 4.5: Ganho em capacidade de carga para os diferentes ângulos de deposição. A referência foi a capacidade do filme fino feito em $\alpha = 0^\circ$. Os valores negativos das capacidades significam que a capacidade de carga é menor do que a da referência. Dados referentes ao primeiro ciclo.

Ângulo de deposição (α)	Ganho em capacidade de carga [%]		
	Intervalo de potencial 2,5 - 4,0 V	Intervalo de potencial 2,0 - 4,0 V	Intervalo de potencial 1,5 - 4,0 V
15°	31,1	8,5	3,2
30°	72,0	43,9	30,2
50°	24,6	36,9	22,2
70°	26,2	8,6	2,2
82°	7,6	-30,1	-20,0

Dos resultados eletroquímicos, desprende-se que a variação do ângulo de deposição pode levar a importantes variações na capacidade eletroquímica. Cabe ressaltar que a amostra que apresentou a maior capacidade de carga (ângulo de deposição $\alpha=30^\circ$) é também a amostra que apresentou a menor área superficial dentre as amostras desta série, não sendo este o fator responsável pelo aumento da capacidade. Na tentativa de se entender este comportamento, foi feita a correlação entre tamanho de grão e a capacidade de carga (figura 4.21). Para amostras que apresentaram dois tamanhos de grãos ($\alpha \geq 30^\circ$), tirou-se a média ponderada, segundo o número de ocorrências. Observa-se da figura que existe uma razoável correlação entre tamanho de grão e capacidade de carga. Se inferirmos que um maior tamanho de grão implica em maior massa, esta correlação é bastante razoável.

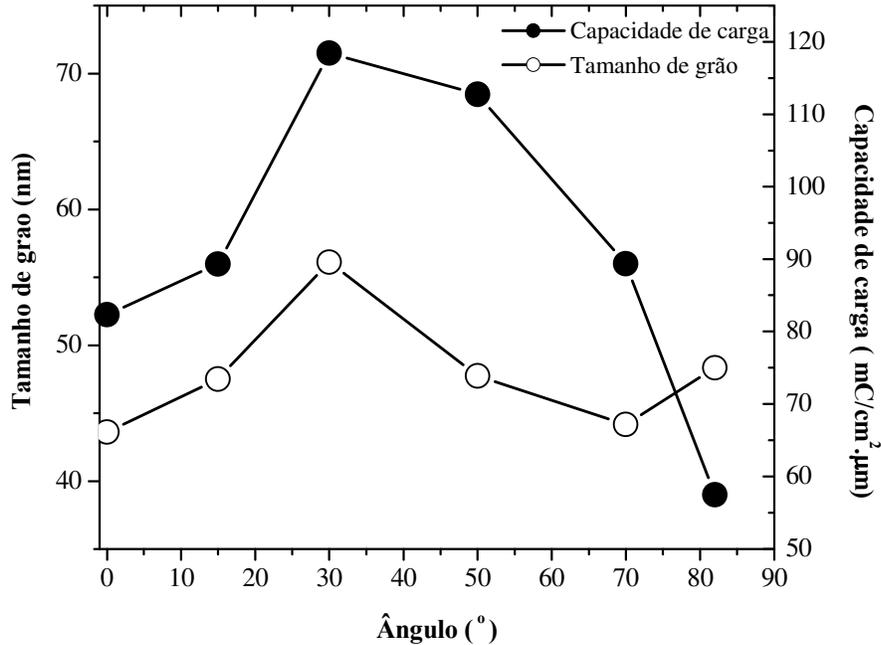


Figura 4.21: Correlação da capacidade de carga com o tamanho de grão no primeiro ciclo de intercalação dos filmes. Dados referentes ao primeiro ciclo, no intervalo de potencial 2,0 V - 4,0 V.

4.4 Ângulos inclinados - Variação da Potência

4.4.1 Introdução

A série de amostras apresentadas na seção anterior não apresentou estrutura colunar claramente definida. Sabe-se que para altas pressões de deposição e para ângulos de deposição inclinados, os valores experimentais dos ângulos β (inclinação das colunas) são pequenos [LIN01]. Isto pode ser explicado levando-se em conta o efeito sombra e o livre caminho médio das partículas ejetadas do alvo. Em baixas pressões, o livre caminho médio é maior do que em altas pressões. Isto faz com que, em altas pressões, a trajetória das partículas ejetadas do alvo, antes de alcançarem a superfície, tenham suas direções modificadas pela maior frequência dos choques com os átomos de descarga. Em consequência, há uma maior dispersão do feixe incidente e variações maiores do ângulo de

incidência. Portanto, as estruturas estarão menos sujeitos aos mecanismos de sombra, os quais podem causar mudanças nas inclinações β .

Uma forma de colimar a distribuição angular na direção α do material que se deposita é aumentar a taxa de deposição, através do aumento da potência aplicada [LEO02].

Nesta seção, reportamos o estudo referente a filmes depositados sob diferentes potências, e duas inclinações diferentes do substrato: $\alpha = 0^\circ$ (deposição normal) e $\alpha = 70^\circ$ (deposição oblíqua). Estes parâmetros foram variados no sentido de tentar obter estruturas colunares, como discutido acima. Foi depositada uma série de amostras de filmes finos de WO_3 , numa pressão de $4,5 \times 10^{-3}$ mbar. A distância entre alvo-substrato foi diminuída com relação à série anterior, sendo de 12 cm.

Dois aspectos importantes devem ser destacados. O primeiro foi que todas as amostras depositadas eram transparentes (claras), garantindo a estequiometria do composto na proporção de W/O $\sim 1/3$, conforme descrito no capítulo 3. O fluxo de oxigênio, em cada deposição, necessário para garantir esta transparência aumenta com o aumento da potência aplicada (figura 4.22). Esta figura mostra ainda que o fluxo de oxigênio também é influenciado pelo ângulo de deposição. Para $\alpha = 0^\circ$ se requer maior fluxo de oxigênio do que para $\alpha = 70^\circ$. A voltagem Bias praticamente não é afetada pelas mudanças geométricas dentro da câmara (tabela 4.6).

Outro aspecto a ser observado é referente à taxa de deposição, que aumenta com o aumento da potência. A figura 4.23 mostra a variação quase linear entre estes dois parâmetros, tanto para $\alpha = 0^\circ$ como para $\alpha = 70^\circ$. Grande parte dos resultados descritos a seguir são apresentados em termos da variação da potência aplicada, mas, dado o comportamento linear da mesma com a taxa de deposição, poderiam igualmente ser descritos em função deste parâmetro.

O tempo de deposição foi ajustado de forma que a espessura de todas as amostras fosse próxima à ~ 250 nm.

Tabela 4.6: Parâmetros de deposição dos filmes de WO_3 . Série 2

Ângulo de deposição	Potência (W)	Fluxo de Oxigênio (sccm)	Fluxo de Argônio (sccm)	Voltagem Bias (V)
0°	60	3,9	28,2	-230
0°	100	5,5	27,2	-308
0°	150	7,5	23,3	-366
0°	200	10	21,6	-444
70°	60	2,5	30,8	-233
70°	100	4	30,0	-322
70°	150	6,01	26,7	-392
70°	200	8	25,2	-450

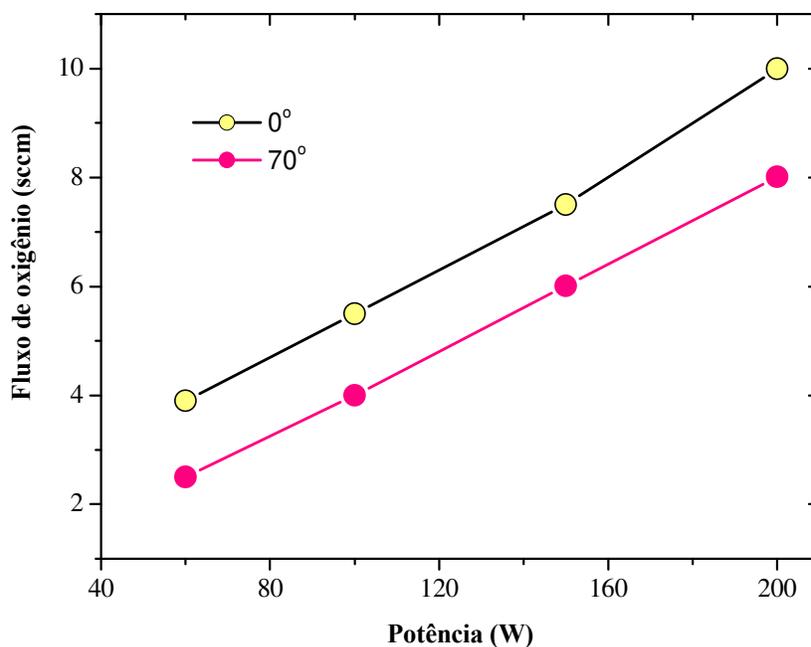


Figura 4.22: Dependência do fluxo de oxigênio com a potência, para deposições em $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$.

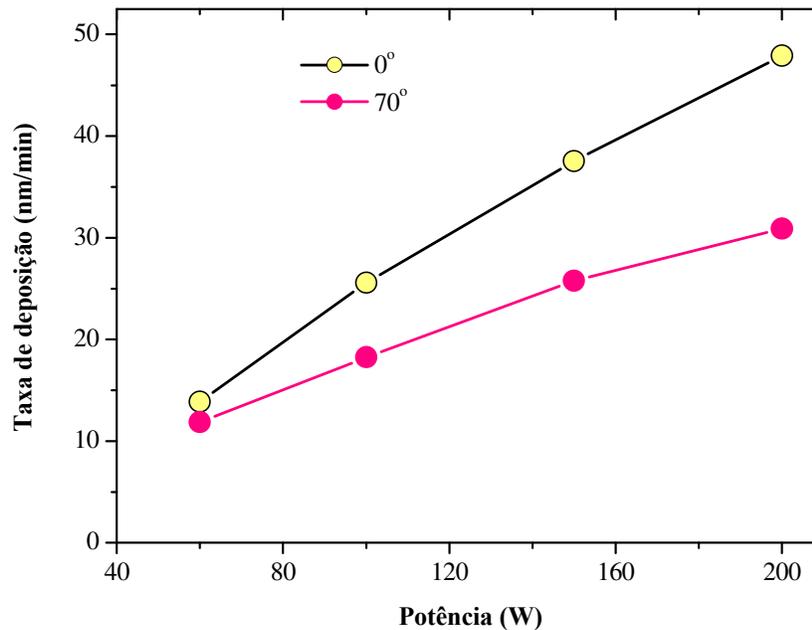


Figura 4.23: Dependência da taxa de deposição com a potência, para deposições em $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$.

4.4.2 AFM

O comportamento da rugosidade em função da potência é mostrado na figura 4.24. Nas deposições em $\alpha = 70^\circ$, a rugosidade dos filmes finos é maior com relação às deposições em $\alpha = 0^\circ$. A rugosidade dos filmes para cada configuração ($\alpha = 0^\circ$ ou 70°) tende a decrescer com o aumento da potencia. Este último comportamento pode ser atribuído ao fato que, com o aumento da potência, aumenta a energia cinética dos átomos incidentes no substrato e em consequência os processos de difusão adatomica tornam-se mais importante, levando à uma superfície menos rugosa.

Usando o procedimento anteriormente descrito, mediu se as áreas de superfície dos filmes finos. Os resultados são apresentados na figura 4.25. Observa-se que a variação de área é bastante pequena, sendo a variação menor do que 11 % da área geométrica.

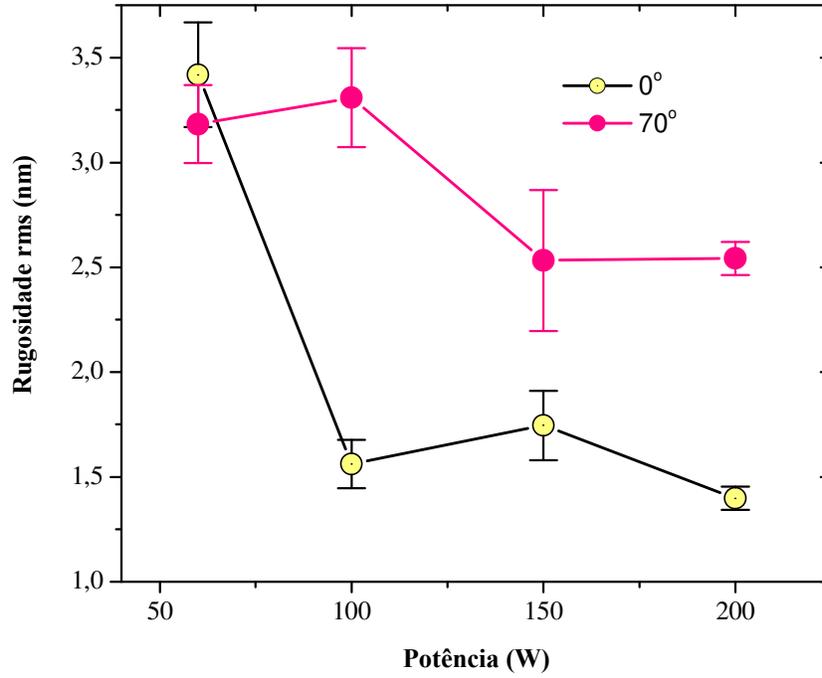


Figura 4.24: Rugosidade em função da potência, para $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$.

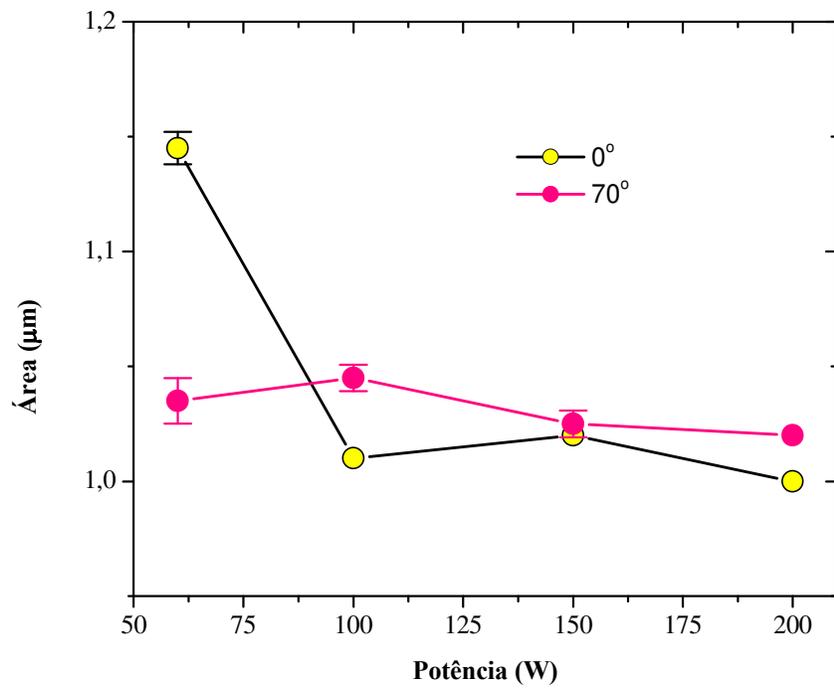


Figura 4.25: Área superficial em função da potência, para $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$.

Varreduras de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

Para avaliação do tamanho de grão, as imagens obtidas por AFM foram processadas de forma similar à apresentada na seção 4.3, segundo metodologia descrita no apêndice A.

As micrografias relativas a filmes depositados em $\alpha = 0^\circ$ são apresentadas na figura 4.26, onde também é mostrado o processo de seleção dos grãos. Observou-se em cada filme a presença de aglomerados de grãos, de diferentes tamanhos e com diferentes números de grãos em cada aglomerado. O tamanho de cada aglomerado, definido pelo comprimento de seu eixo maior, foi medido em todas as imagens. A figura 4.27 mostra o comportamento do tamanho do aglomerado em função do número de grãos nos aglomerados. Observa-se que, o tamanho do aglomerado é maior quanto maior é a potência de deposição, para um mesmo número de grãos no aglomerado. Uma possível explicação seria a maior difusão de superfície devido ao aumento da potência aplicada.

O início de cada curva (n° de aglomerado = 1, figura 4.27), dá a informação do tamanho de grão. Podemos observar a tendência do crescimento do grão com o aumento da potência. Um estudo mais minucioso com relação ao tamanho de grão é apresentado na figura 4.28, na forma de histograma. Esta figura mostra com maior clareza a tendência de aumento do tamanho de grão com o aumento da potência. A figura 4.29 mostra o comportamento do valor médio do tamanho de grão com a potência aplicada.

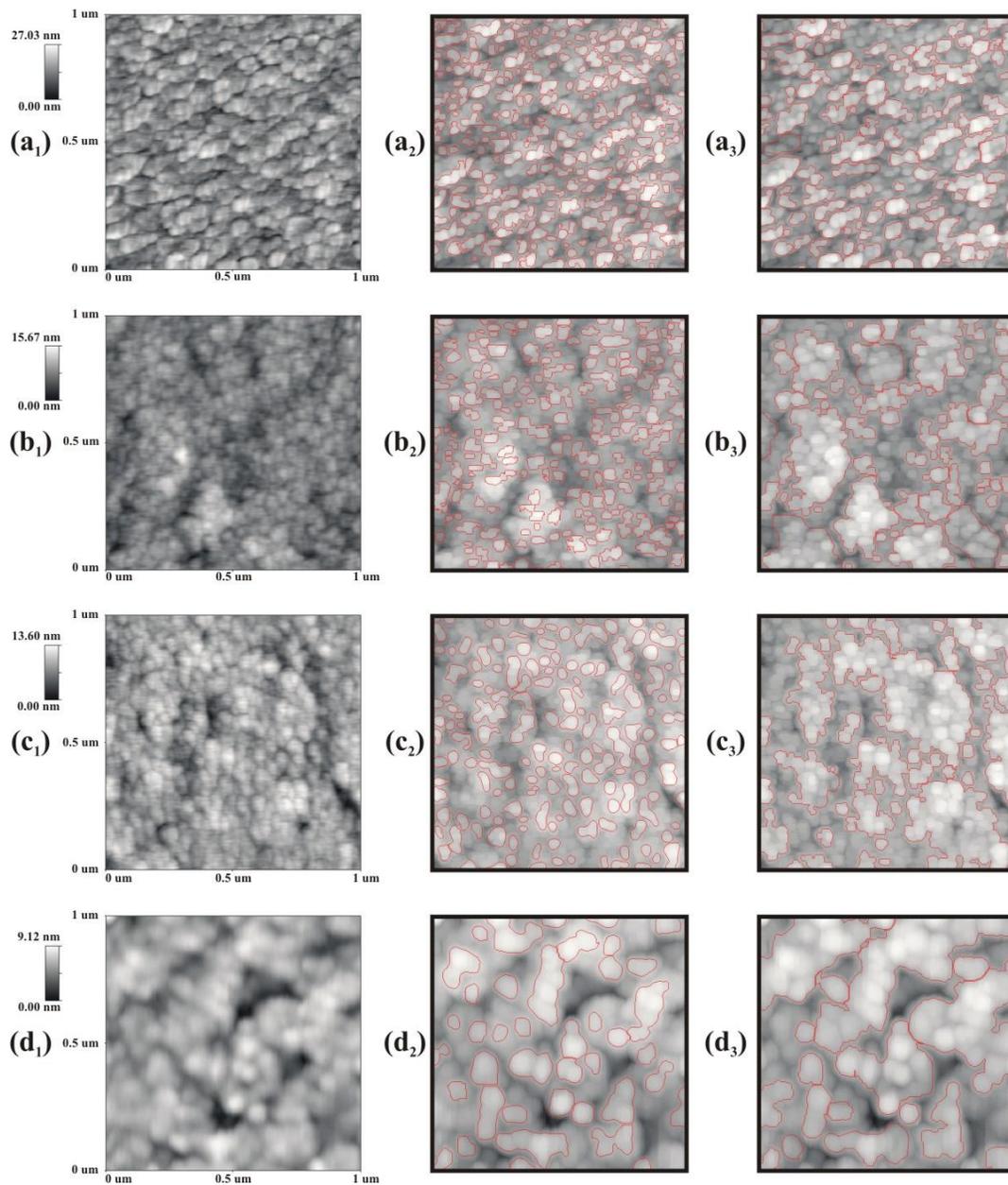


Figura 4.26: Imagens AFM mostrando a morfologia da superfície. Também são mostrados a seleção dos grãos e dos aglomerados. Imagens de dimensão $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ relativas a deposição em $\alpha = 0^\circ$ e potências de (a) 60 W (b) 100 W (c) 150 W (d) 200 W.

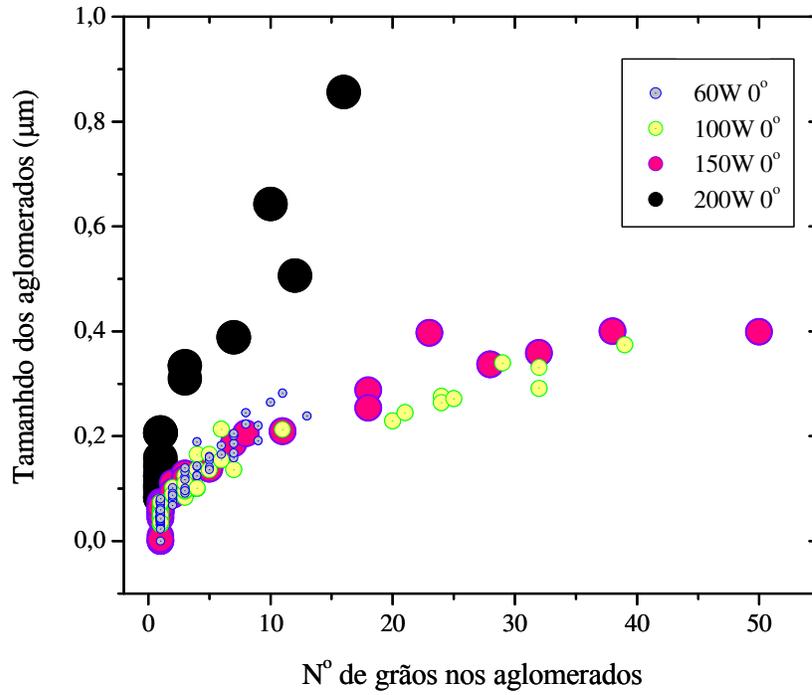


Figura 4.27: Dependência do tamanho dos aglomerados com o número de grãos dentro dos aglomerados para $\alpha = 0^\circ$.

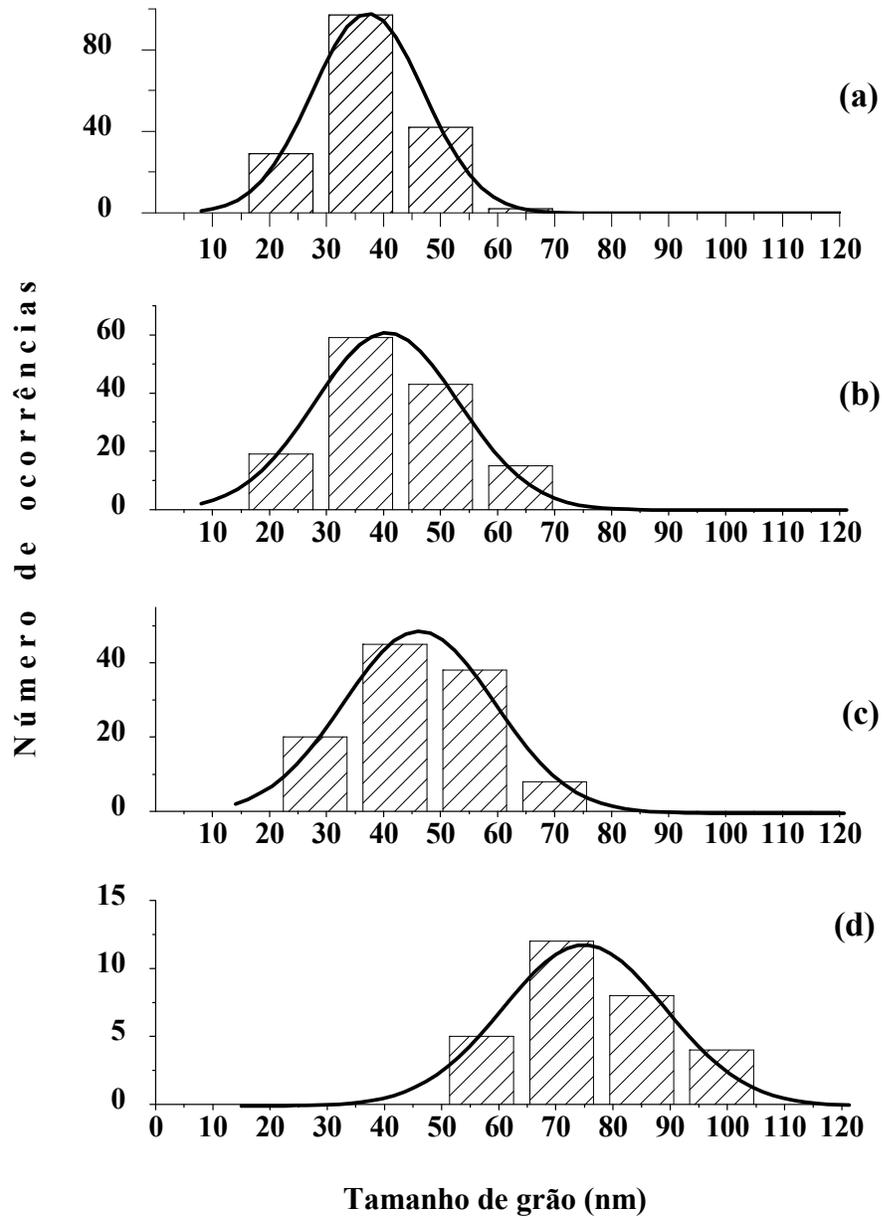


Figura 4.28: Histograma dos tamanhos de grão em função da potência, para o ângulo de deposição de 0° e potências (a) 60 W (b) 100 W (c) 150 W (d) 200 W.

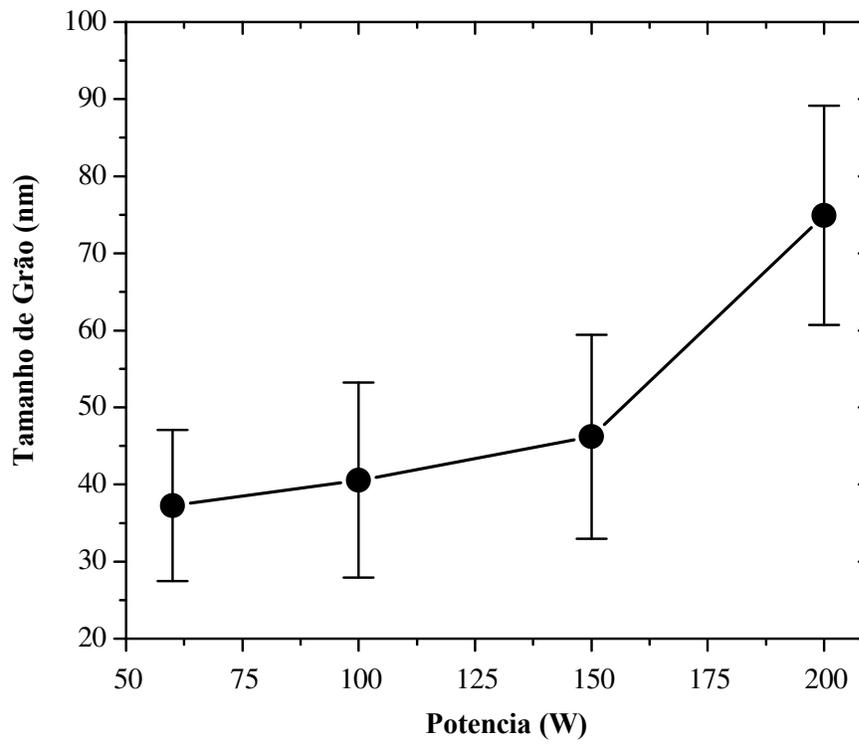


Figura 4.29: Tamanho médio de grão dos filmes depositados em 0° , em função da potência.

Na figura 4.30 são mostradas as imagens das varreduras relativas aos filmes depositados com ângulo de 70° . O processo de seleção dos grãos foi similar ao apresentado na seção anterior. Neste caso, não foi observada a formação de aglomerados. Porém, observa-se para filmes finos depositados com maior potência, alongamentos dos grãos, o que é característico de filmes depositados em ângulos oblíquos extremos [VIC01].

Na figura 4.31, apresenta-se o histograma do tamanho de grão para as diferentes potências (ângulo de deposição $\alpha = 70^\circ$). Para tal disposição, o comportamento do valor médio do tamanho de grão com a potência aplicada é mostrada na figura 4.32.

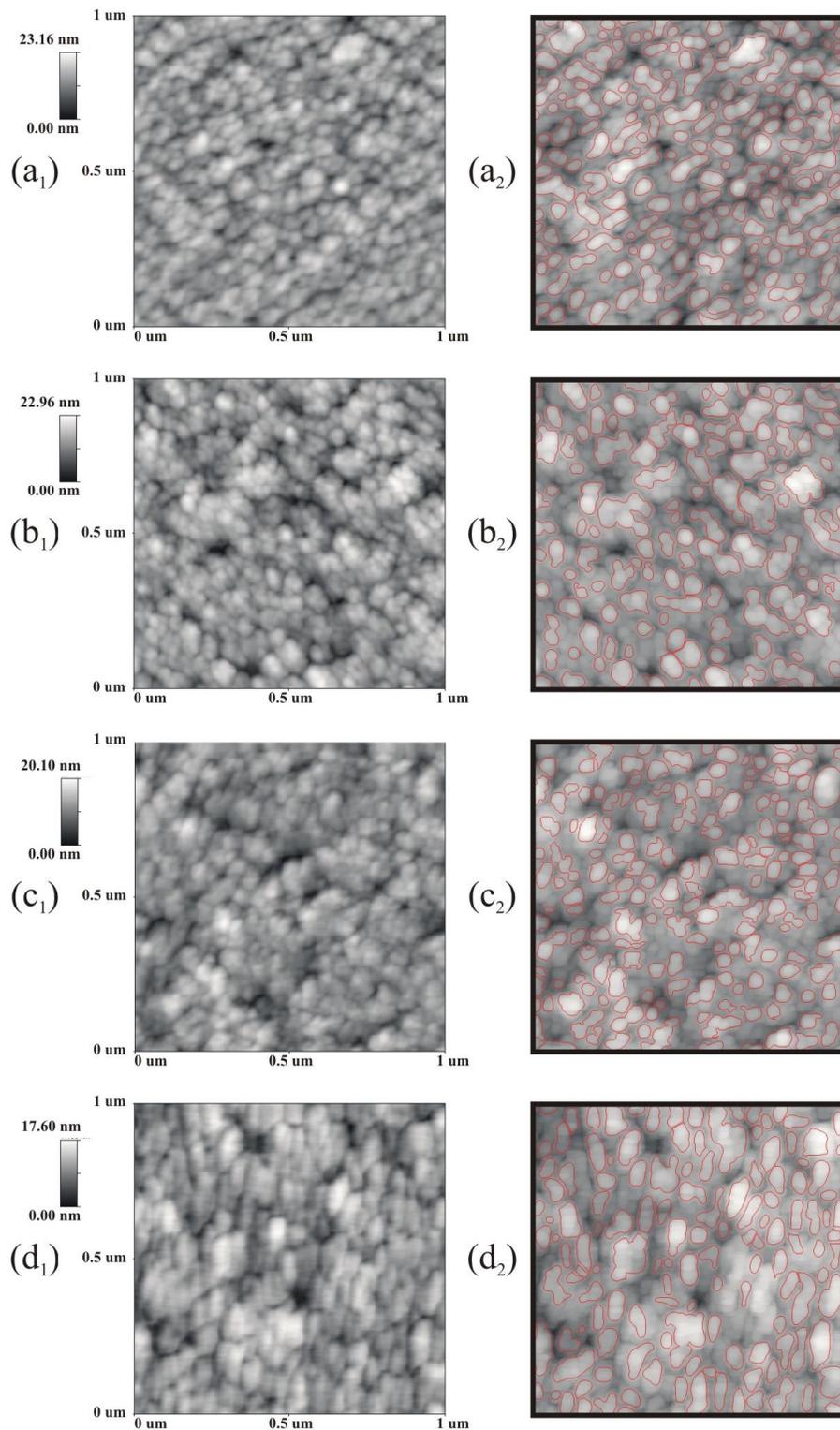


Figura 4.30: Seleção dos grãos dos filmes para o caso na deposição de 70° e potências de (a) 60 W (b) 100 W (c) 150 W (d) 200 W. Todas as micrografias foram obtidas numa varredura de 1 μm × 1 μm.

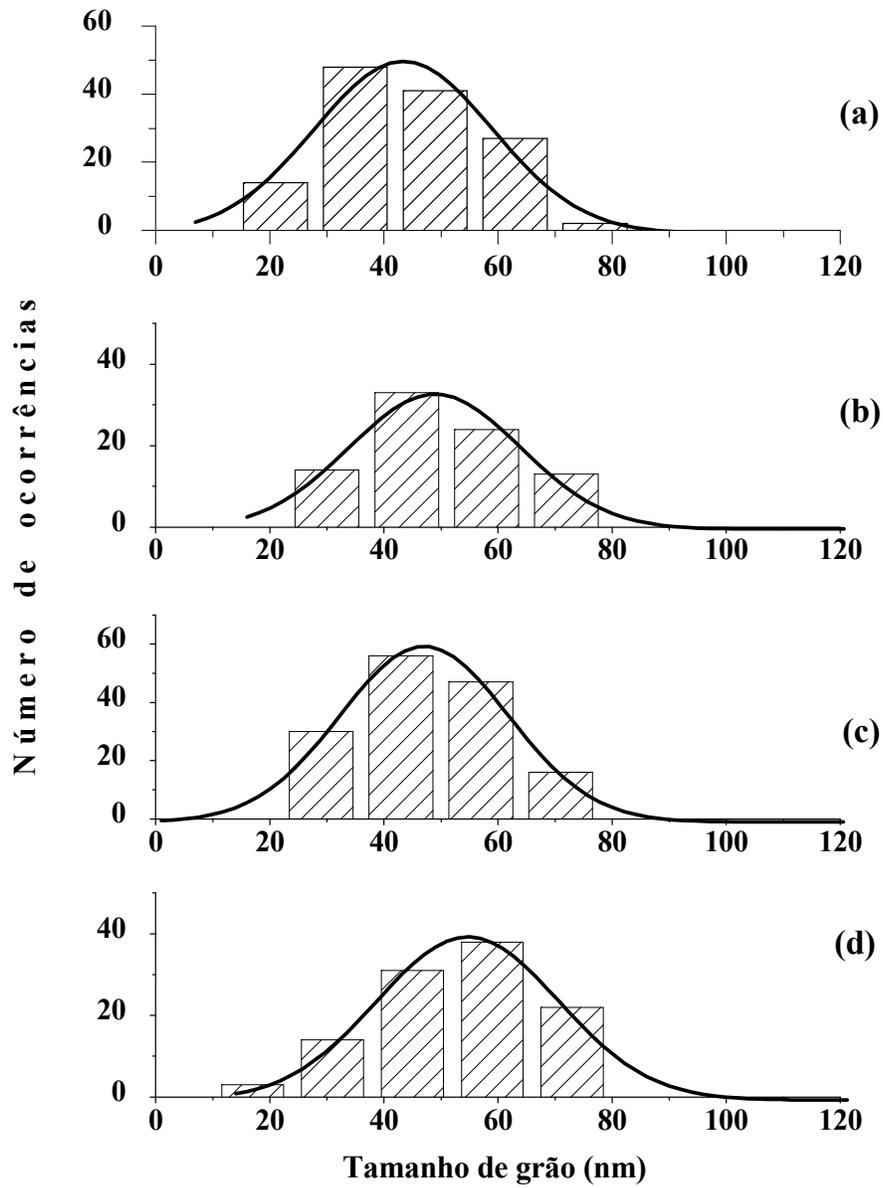


Figura 4.31: Histograma dos tamanhos de grão em função da potência para um ângulo de deposição de 70° e potências (a) 60 W (b) 100 W (c) 150 W (d) 200 W.

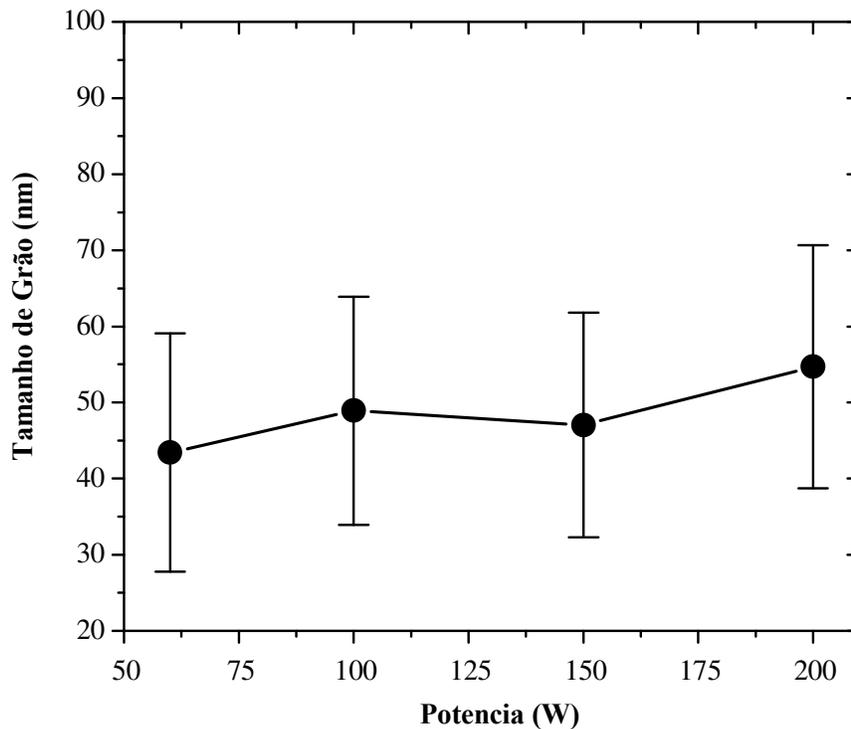


Figura 4.32: Tamanho de grão dos filmes depositados em 70°, tendo a potência como único parâmetro variado em cada deposição.

4.4.3 MEV – FEG - Seção transversal

Apresentamos a seguir a caracterização MEV-FEG relativas às amostras depositadas em $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$, e em potências de 60 W, 100 W, 150 W, e 200 W.

As imagens MEV-FEG das seções transversais dos filmes depositados com ângulos de deposição de 0° são apresentadas na figura 4.33. A partir destas imagens é possível observar que o regime de crescimento do filme, em sua parte inicial, é desestruturado (provavelmente com a formação de ilhas, de onde se dará o início do crescimento das colunas). A seguir, a formação das colunas se estabelece completamente. Pode-se perceber que o diâmetro das colunas é maior para as potências de deposição maiores.

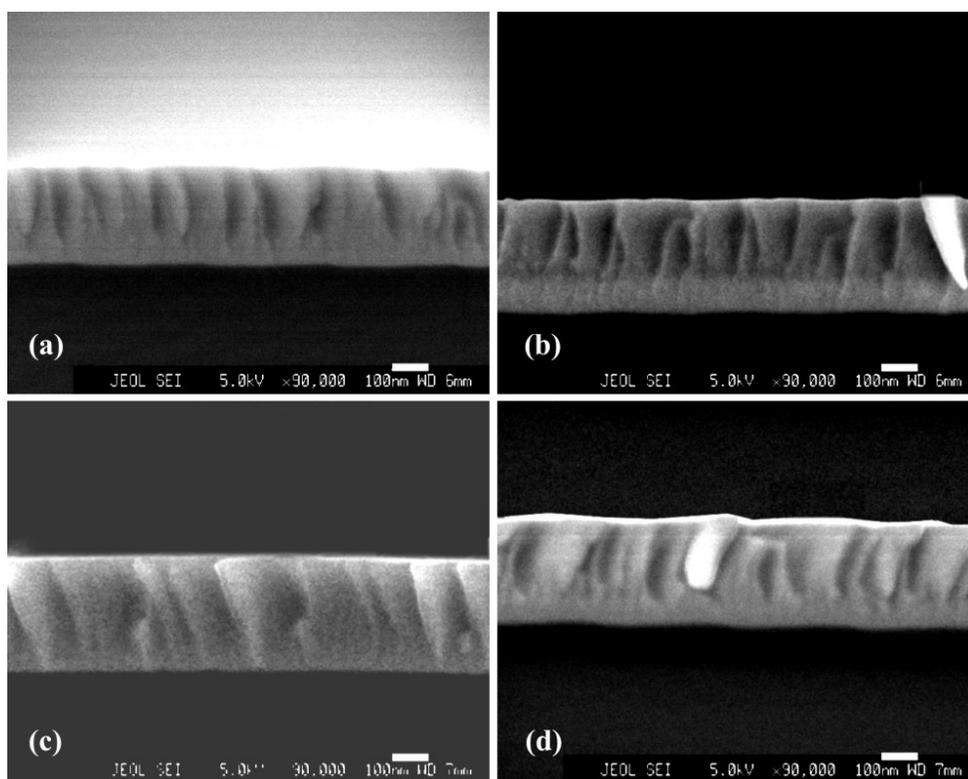


Figura 4.33 Imagens FEG-MEV da seção transversal dos filmes de WO_3 preparados sobre Si, em um ângulo de deposição de 0° e potências de (a) 60 W; (b) 100 W; (c) 150 W e (d) 200 W.

Observando-se o conjunto de imagens, pode-se verificar que existe uma competição durante o crescimento entre as várias colunas. Isto significa que na medida que algumas colunas crescem, tanto em largura quanto em altura, fazem sombra outras de menor largura, as quais têm a tendência a encerrar o crescimento, principalmente para o caso de potências maiores (150 e 200 W). Ou seja, a taxa de crescimento lateral das colunas é maior para amostras depositadas com potência maior. Este comportamento observado é diferente para deposições com potência menor (60 W), onde praticamente existe uma coexistência entre as colunas de menor e maior largura, mostrando que a taxa de crescimento lateral é a mesma para qualquer dos tipos de colunas (tanto para a menor quanto a maior largura).

Tendo como referencia as micrografias e as observações acima mencionadas, a formação das colunas com diferentes larguras (deposição em 0°) pode ser explicada fazendo uso do desenho da figura 4.34. Na fase inicial de crescimento se formam ilhas, umas maiores que outras, devido à incidência quase perpendicular dos átomos (figura 4.34a). O crescimento é sempre maior no topo dessas ilhas, mas também existe um crescimento lateral, influenciado principalmente pela difusão adatomica do material depositado (figura 4.34b). Contudo, numa certa etapa inicial da deposição, o crescimento lateral das colunas de menor largura é interrompido pela auto-sombra, (figura 4.34c).

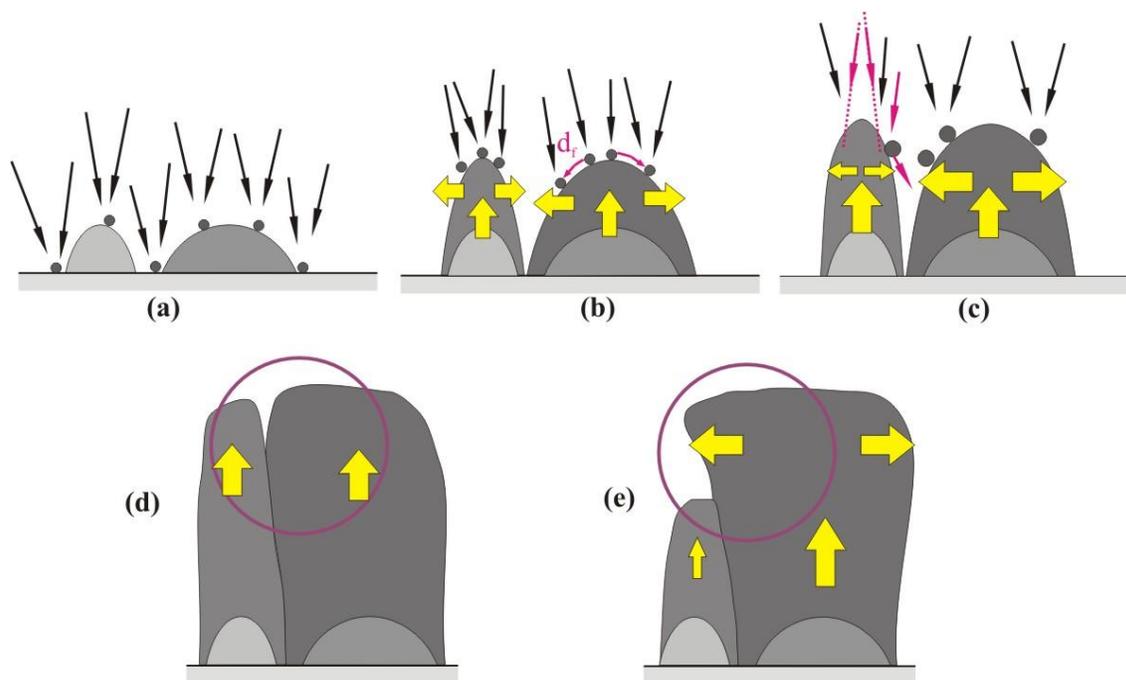


Figura 4.34: Formação das colunas com diferentes larguras. (a) fase inicial do crescimento (formação de ilhas) (b) crescimento inicial das colunas (preferencialmente na parte superior das ilhas) (c) efeito sombra que se apresenta nas colunas em plena formação (geralmente em colunas de menor largura do que as vizinhas de maior largura). (d) a taxa de crescimento lateral similar das duas colunas vizinhas (e) Taxa de crescimento lateral aumentada pela difusão adatomica influenciada pela maior energia de incidência.

Considerando os casos de 60 W (deposição em 0°), vemos que conservam o tamanho das larguras das colunas independentemente se estas se formam sobre uma ilha menor ou maior tamanho. Ou seja, o crescimento se dá prioritariamente na parte superior das colunas, com um leve crescimento lateral (figura 4.34d). Para o caso de 200 W, além do crescimento na parte superior, tem se também um maior crescimento lateral. Isso ocorre devido a dois fatores: efeito sombra e a distância de difusão adatomica (neste caso, maior do que em 60 W) (figura 4.34e).

Apresentamos a seguir os resultados referentes às deposições em $\alpha = 70^\circ$. Além das amostras de WO_3 depositados por sputtering reativo e diversas potências, também foi depositado um filme de W (sputtering não reativo com tungstênio como alvo) e potência de 60 W e com a mesma pressão de deposição ($4,5 \times 10^{-3}$ mbar). Este filme, cuja espessura é aproximadamente igual às espessuras das outras amostras, foi depositado a fim de se fazer uma comparação entre as propriedades microestruturais nos dois casos, ou seja, estudar a influência do oxigênio na microestrutura.

As imagens MEV–FEG das seções transversais dos filmes depositados com ângulos de deposição de 70° são apresentadas na figura 4.35. Observa-se claramente a formação de colunas inclinadas nestas condições de deposição.

A variação dos ângulos de crescimentos colunares β com a potência é mostrada na figura 4.36. Observa-se o aumento de β com o aumento da potência nos filmes de WO_3 depositados em $\alpha = 70^\circ$. Este comportamento está de acordo com a referência [LEO02]. Nesta referencia é mostrado que quanto maior é a taxa de deposição, maior é a inclinação β . O aumento da potência implica em maiores taxas de deposição (Figura 4.23). Além disto, os valores de β são iguais para filmes de W e WO_3 depositados em $\alpha = 70^\circ$ e 60 W, mostrando que a variação da modalidade sputtering (sputtering ativo e reativo) não influencia na inclinação β do crescimento colunar. Para deposições em $\alpha = 70^\circ$, a relação da tangente (equação 2.10, seção 2.5) prevê $\beta_{\text{Tan}} = 53,94^\circ$, e a relação de cosenos (equação 2.11, seção 2.5) prevê $\beta_{\text{Tait}} = 50,79^\circ$. Os valores experimentais obtidos nesta tese para o ângulo β variam entre 18° e 32° . Dados os valores obtidos, e em comparação com resultados da literatura [LIN01, LEO02] podemos considerar que a pressão de deposição utilizada na produção desta série é alta, estando fora das condições experimentais pertinentes a estas relações.

Nos filmes depositados em $\alpha = 70^\circ$, observa-se no início do crescimento (próximo à interface filme substrato) uma formação colunar menos densa do que nos filmes depositados em $\alpha = 0^\circ$. Além disto, os filmes depositados em $\alpha = 70^\circ$ apresentam uma separação entre colunas maior, se comparadas com os filmes depositados em $\alpha = 0^\circ$. Isto faz supor que os filmes depositados em $\alpha = 70^\circ$ são mais porosos. Outra observação é que a separação das colunas é aparentemente maior para filmes depositados em maior potência.

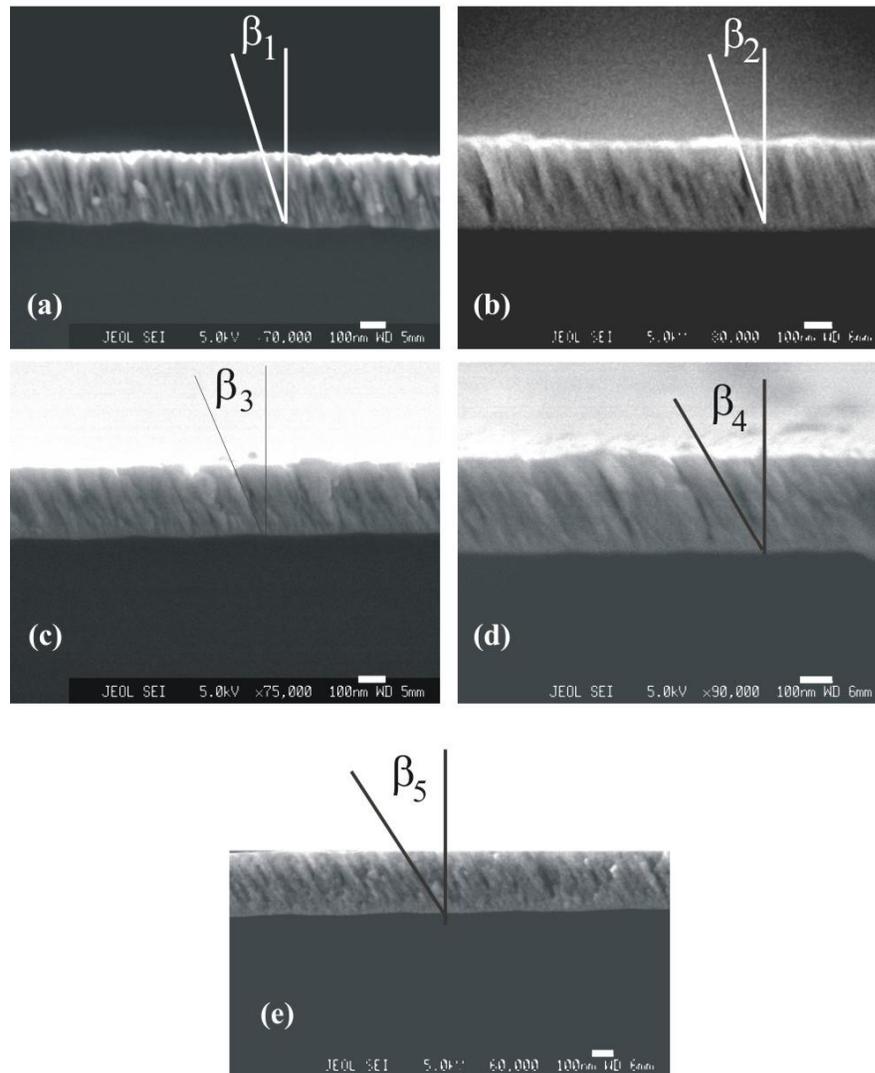


Figura 4.35: Imagens MEV-FEG da seção transversal de filmes depositados com ângulo de deposição de 70° . (a) W/Si , potência de 60 W. No caso de WO_3/Si , as potências foram (b) 60 W; (c) 100 W; (d) 150 W e (e) 200 W.

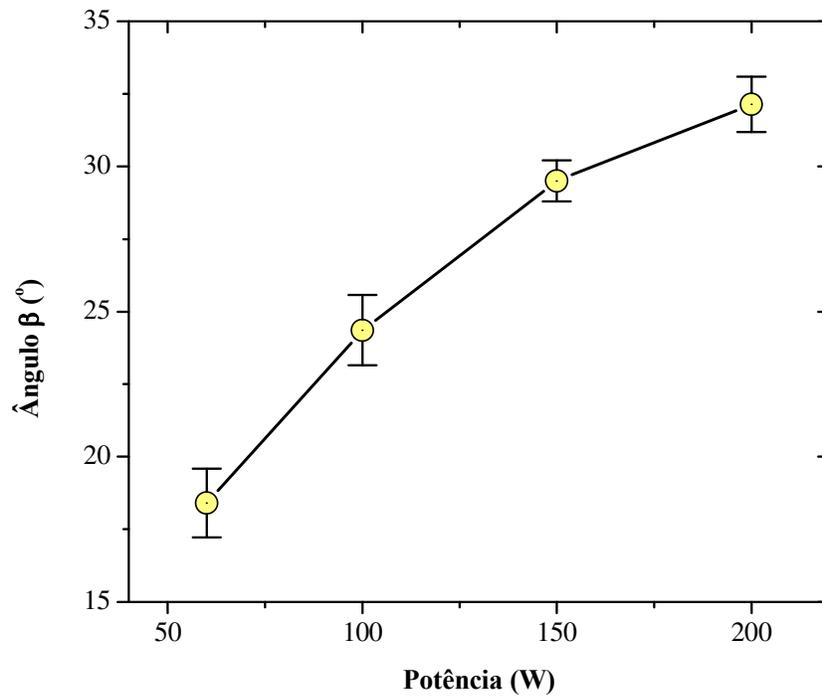


Figura 4.36: Inclinação colunar β em função da potência para $\alpha = 70^\circ$.

4.4.4 Eletroquímica

O comportamento eletroquímico das amostras depositadas em $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$ e potências variadas foi estudado com a técnica de cronopotenciometria cíclica com limite de potencial, no intervalo de potencial aplicado de 2,0 - 4,0 V. A variação do potencial com relação ao tempo, no primeiro ciclo de intercalação, é apresentado nas figuras 4.37 e figuras 4.38 (ângulo de deposição $\alpha = 0^\circ$ e $\alpha = 70^\circ$, respectivamente). As curvas não apresentam claros patamares, particularmente no processo de deintercalação, e são compatíveis com curvas características de filmes amorfos.

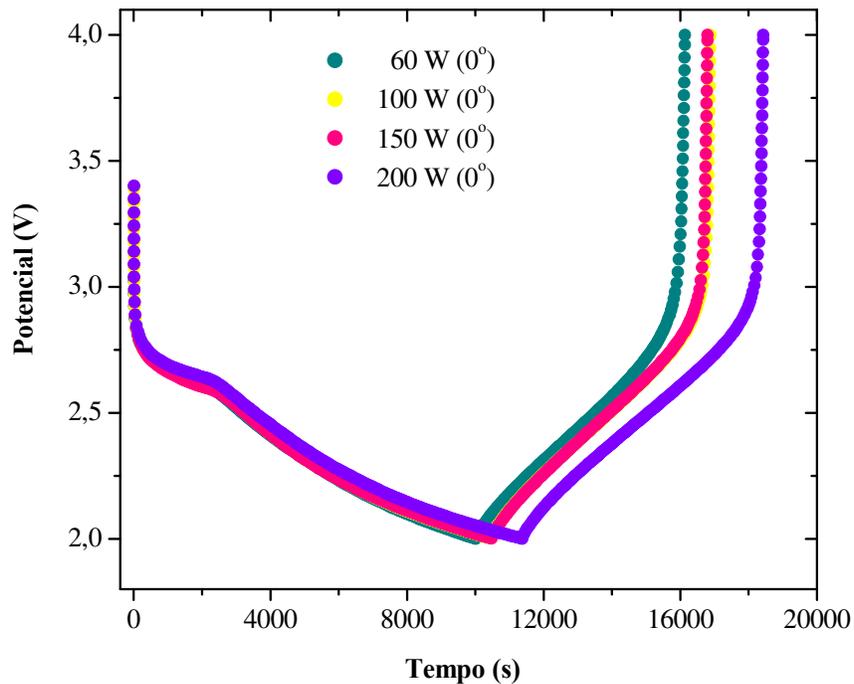


Figura 4.37: Potencial em função do tempo no primeiro ciclo para deposições em $\alpha = 0^\circ$. Densidade de corrente $5 \mu A.cm^{-2}$.

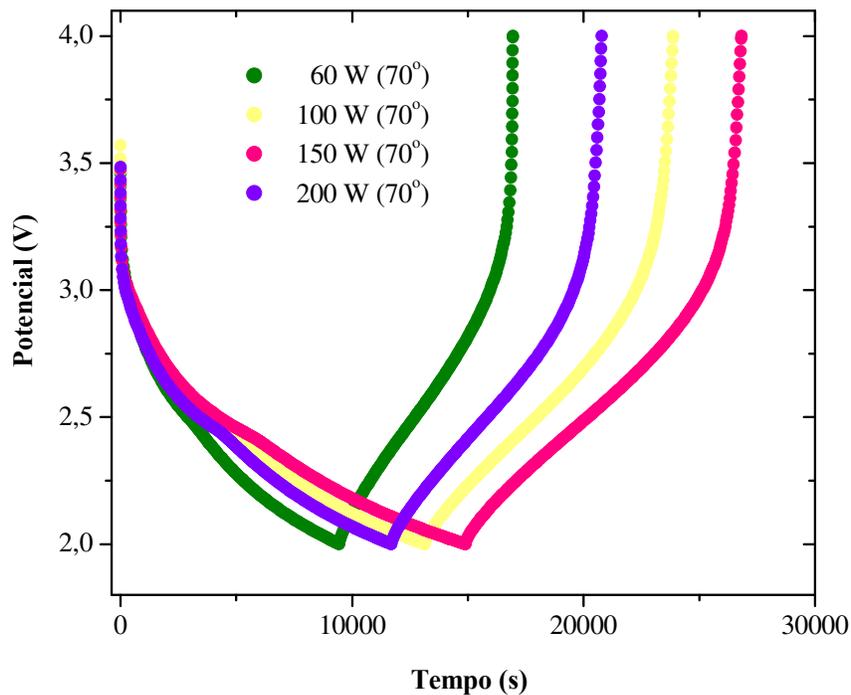


Figura 4.38: Potencial em função do tempo no primeiro ciclo para deposições em $\alpha = 70^\circ$.

A capacidade de carga versus números de ciclos de intercalação, normalizada segundo a espessura e área dos filmes finos é apresentada nas figuras 4.39 e 4.40. Para os dois ângulos depositados, observa-se um aumento na capacidade de carga com o aumento na potencia.

A capacidade de carga relativa à amostra depositada em 60 W apresenta o menor valor com relação ao conjunto das amostras depositadas em $\alpha = 0^\circ$, apesar de apresentar ganho de área (11,5 %) com relação às amostras restantes (ver figura 4.25), mostrando que as variações das capacidades de carga não é um efeito de área. Outro fato observado neste conjunto de amostras em 0° é o aumento da capacidade com a ciclagem para os ciclos iniciais (figura 4.39). A capacidade de carga para a amostra depositada em 60 W cresce até o 30º ciclo. Para as depositadas em 100 e 150 W a capacidade de carga cresce até o 20º ciclo, e para a de 200 W a capacidade cresce até o 16º ciclo. Este fato parece indicar que o coeficiente de difusão é diferente para cada amostra, sendo de maior valor para a amostra obtida em maior potência. O aumento da capacidade de carga pode ser explicado se

considerarmos que a cada ciclo o processo de intercalação atinge regiões mais profundas do material ativo, e é mais lento para amostras que apresentam maior densidade de fronteira de grãos. Este processo atinge a saturação após um determinado número de ciclos. O decréscimo subsequente da capacidade de carga com a ciclagem é comumente observado em materiais de intercalação, e é geralmente associado à mudança global da estrutura do filme devido ao armadilhamento de íons.

No caso das amostras depositadas em $\alpha = 70^\circ$, observa-se um decréscimo contínuo da capacidade de carga com a ciclagem, implicando neste caso que o mecanismo responsável por este comportamento é o armadilhamento de íons. Para estas amostras ($\alpha = 70^\circ$), o tamanho de grãos é muito próximo, variando pouco com a potência. Contudo, a capacidade de carga, neste caso, também aumenta com o aumento da potência (figura 4.40). Isto pode ser explicado considerando as medidas de MEV, onde se observa a dependência da inclinação das colunas β com a potência, sendo os maiores ângulos β conseguidas em potências maiores. A inclinação das colunas é caracterizada pela separação freqüente entre elas, determinando a porosidade do filme. Quanto maior β , maior a separação das colunas. A porosidade facilita o intercâmbio de massa, causando o aumento de capacidade de carga com a potência.

A figura 4.41 mostra a relação entre a capacidade de carga e o tamanho de grão. Para amostras depositadas em $\alpha = 0^\circ$, há uma aparente influência do tamanho de grão na capacidade. Para amostras depositadas em $\alpha = 70^\circ$ esta correlação é menos evidente, sendo a porosidade provavelmente o fator que mais influencia na capacidade de carga.

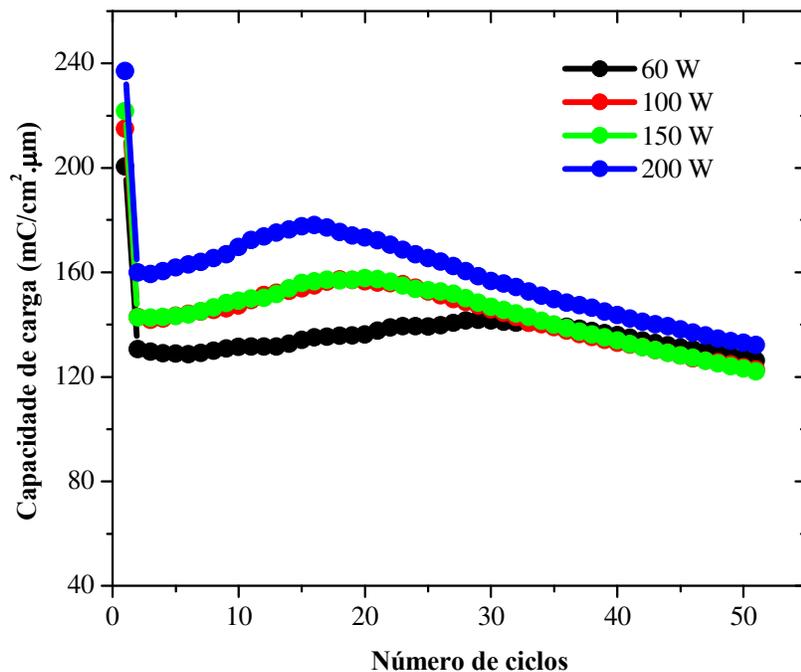


Figura 4.39: Capacidade de carga versus números de ciclos de intercalação para ângulo de deposição de 0° (intervalo de potencial 2,0 – 4,0 V).

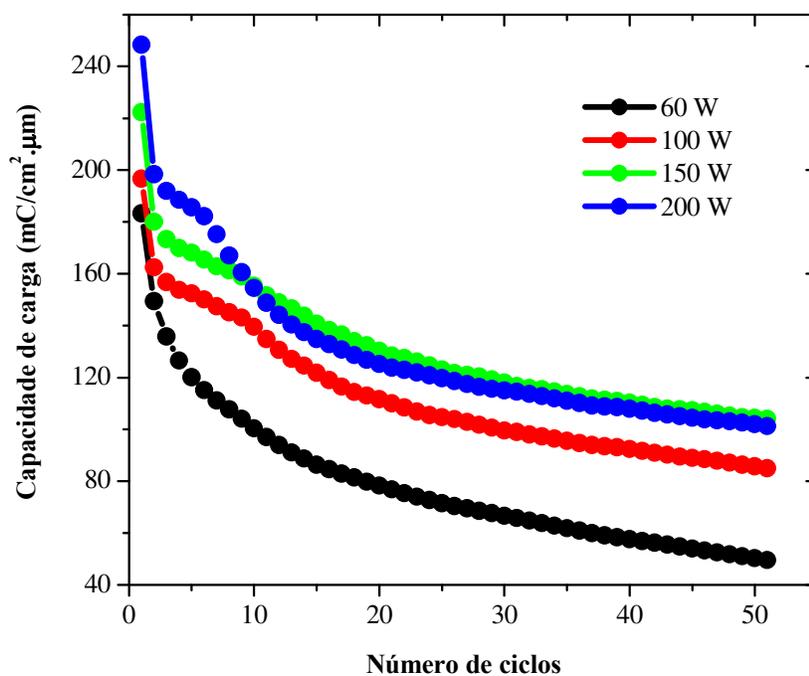


Figura 4.40: Capacidade de carga versus numero de ciclos de intercalação para ângulo de deposição de 70° (intervalo de potencial 2,0 – 4,0 V).

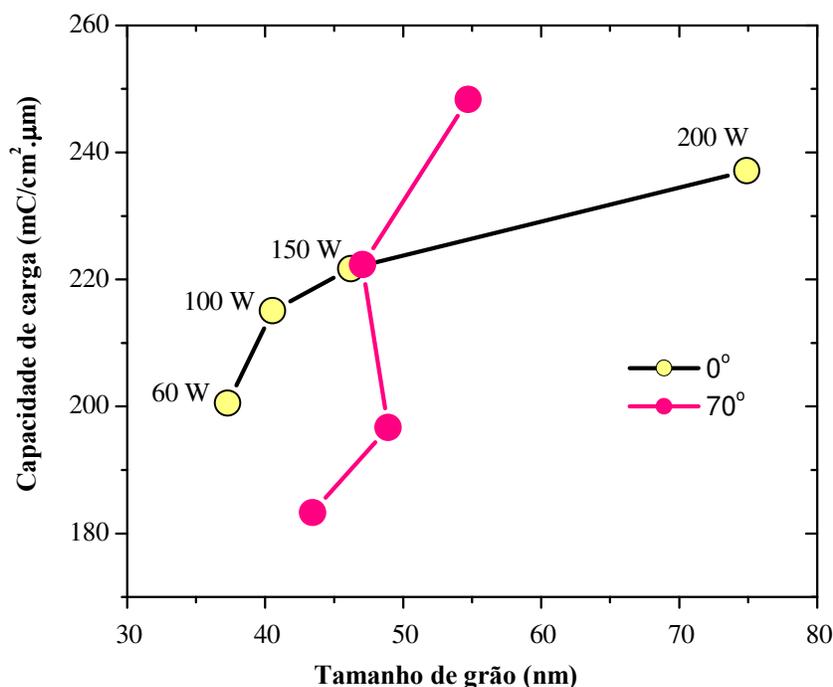


Figura 4.41: Capacidade de carga em função do tamanho de grão no primeiro ciclo.

4.5 Ângulos inclinados com rotação do substrato (GLAD)

4.5.1 Introdução

Denomina-se GLAD (Glancing Angle Deposition) à situação na qual a deposição de filmes finos ocorre com o substrato posicionado em ângulos oblíquos extremos concomitantemente com a rotação do mesmo (figura 4.42). [KAR01, VIC02, SIT01, ROB01, KEN01, GUI01]. Em condições de difusão atômica limitada, é possível obter estruturas em filmes finos constituídas por colunas em forma de pilares ou hélices, sendo possível controlar a "construção" dessas estruturas tridimensionais, na escala nanométrica [ROB01, ROB02, SCO01, KAR01]. Com o uso do GLAD, foram recentemente obtidos materiais com propriedades interessantes e potenciais aplicações nas áreas de mecânica [LIN01], ótica [SCO01, ROB02], área médica [ROB02], além de propriedades magnéticas potencialmente relevantes para uso industrial [DIC01].

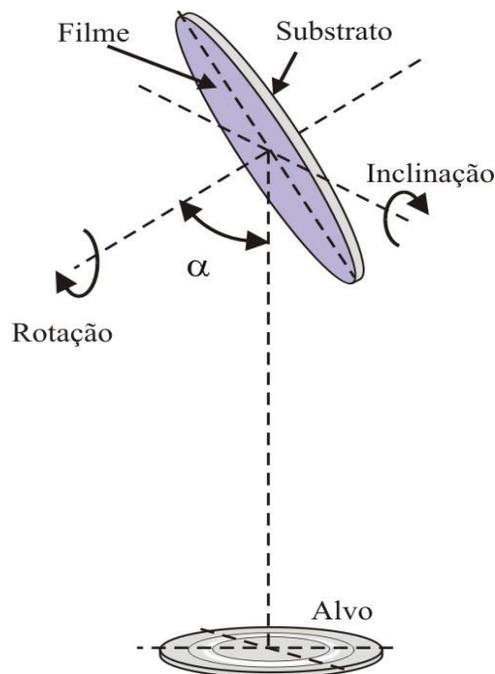


Figura 4.42: Esquema básico do GLAD.

Na configuração GLAD, foram depositados filmes por deposição por feixe de elétrons (*electron beam deposition*) [MES01] e evaporação térmica [KAR01, KAR02, ROB01, ROB02, XYE01]. Poucos trabalhos [SIT01, KAR01, KAR02] aliam a configuração GLAD e a deposição por sputtering. O tipo de microestrutura obtida depende do material do alvo e das condições de deposição, particularmente da relação entre a taxa de deposição, controlada pela potência aplicada com a velocidade de rotação do substrato.

Na presente seção, reportamos o estudo referente a filmes finos de WO_3 depositados por sputtering na configuração GLAD. O objetivo foi de obter estruturas inovadoras, eventualmente com grande porosidade, de modo a aumentar a área ativa para intercalação, com o conseqüente aumento da capacidade carga dos filmes finos.

4.5.2 Método de fabricação

A montagem experimental utilizada foi mostrada no capítulo 3, seção 3.2. A inclinação do porta-substrato é ajustada manualmente, definindo o ângulo de inclinação α entre o eixo perpendicular ao porta-substrato e o eixo vertical que une os centros do alvo –

porta-substrato. Apesar de existir dispersão do fluxo em deposições por sputtering, assume-se o ângulo geométrico α como o ângulo do fluxo incidindo sobre o substrato. A rotação do porta-substrato é controlada por um motor a passo (posicionado dentro da câmara de vácuo) e se dá em torno do eixo perpendicular ao porta-substrato. A velocidade de rotação $\dot{\phi}$ pode assumir valores na faixa 0,001 rpm - 50 rpm.

Os filmes finos foram depositados com o alvo de tungstênio, em uma atmosfera de argônio e oxigênio. A distância entre os centros do alvo e porta-substrato foi de 12 cm. Em todas as deposições a pressão base da câmara foi de 3×10^{-6} mbar. Os outros parâmetros de deposição são apresentados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Parâmetros de deposição - técnica GLAD

Material depositado	WO₃	W
Ângulo de deposição	80°	0°
Potência	150 Watts	200 Watts
Taxa de deposição (τ)	20,0 ± 2,0 nm/min	22,0 ± 3,0 nm/min
Voltagem Bias	-383 ± 5,0 V _{DC}	-383 ± 5,0 V _{DC}
Pressão	4,5×10 ⁻³ mbar (Ar+O ₂)	4,5×10 ⁻³ mbar (Ar)
Fluxo	Ar: 23,3 sccm O ₂ : 6,0 sccm	Ar: 23,3 sccm

Preliminarmente à deposição usando a configuração GLAD, depositou-se um filme utilizando-se uma inclinação de substrato com ângulo $\alpha = 80^\circ$, e substrato estacionário (Si e ITO). A micrografia deste filme é mostrada na figura 4.43. Observa-se a formação de colunas inclinadas, com $\beta = 35^\circ \pm 1.6^\circ$. Este ângulo é menor do que o previsto pelas relações de Tangente e Tait [ROB01, ROB02], provavelmente devido à dispersão do fluxo, típica em deposição por sputtering.

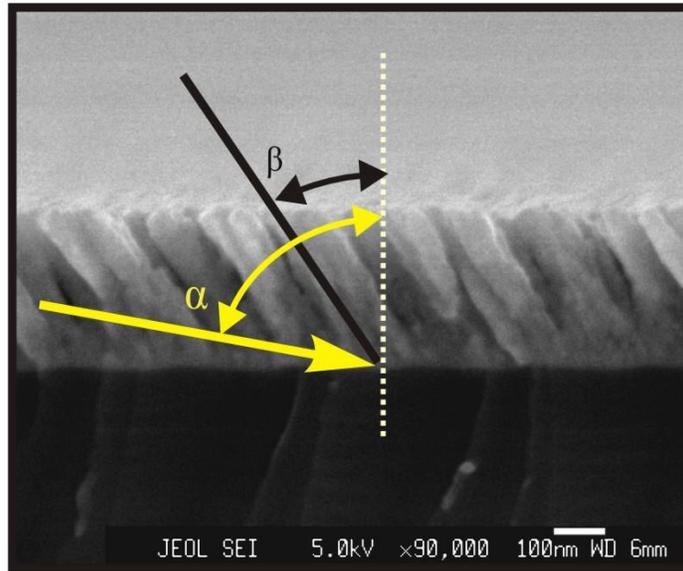


Figura 4.43: Deposição em ângulo inclinado extremo ($\alpha = 80^\circ$), e sem rotação do substrato. O ângulo de inclinação das colunas é $\beta = 35^\circ \pm 1,6^\circ$.

Podemos fazer um modelo da forma esperada das colunas, explorando a competição entre a velocidade de rotação e a taxa de deposição. Pode-se obter o raio R da coluna helicoidal a partir de um tratamento geométrico que define as componentes do diferencial “dl” da hélice, $(2 \cdot \pi \cdot \dot{\phi} \cdot R)$ e $(\tau \cdot dt)$ (figura 4.44):

$$\tan \beta = \frac{(2 \pi \dot{\phi}) R}{\tau} \quad (4.13)$$

onde $\dot{\phi}$ está em rpm e τ em nm/min. Consegue-se estimar o crescimento helicoidal considerando-se as projeções $(R \cdot \cos(2 \pi \dot{\phi} t), R \cdot \sin(2 \pi \dot{\phi} t), \tau \cdot t)$, onde t é a duração (em min) do processo de crescimento do filme. Assumindo-se $\beta = 35^\circ$ (dado experimental para deposição sem rotação, figura 4.43), $\tau = 20$ nm/min (tabela 4.7) e $\dot{\phi} = 0,042$ rpm, obtêm-se da equação acima $R = 53$ nm. As projeções neste caso seria uma estrutura helicoidal (figura 4.45) com raio $R = 53$ nm; esta hélice dá uma volta completa quando a coluna atinge a

altura 500 nm. Para o caso de velocidade de rotação $\dot{\phi} = 36,0$ rpm (muito maior que a anterior), os resultados mostram a degeneração das hélices em pilares (tabela 4.8). A formação de pilares é causada pela orientação inclinada do fluxo de partículas que atinge o substrato, e que contorna o eixo perpendicular ao substrato com uma velocidade de precessão alta dado pelo ângulo azimutal ϕ (figura 4.44). Ou seja, em alta velocidade de rotação, o fluxo atinge o substrato de modo uniforme para todos os ângulos azimutais ϕ de tal forma que as colunas não podem ter um crescimento preferencial em alguma direção.

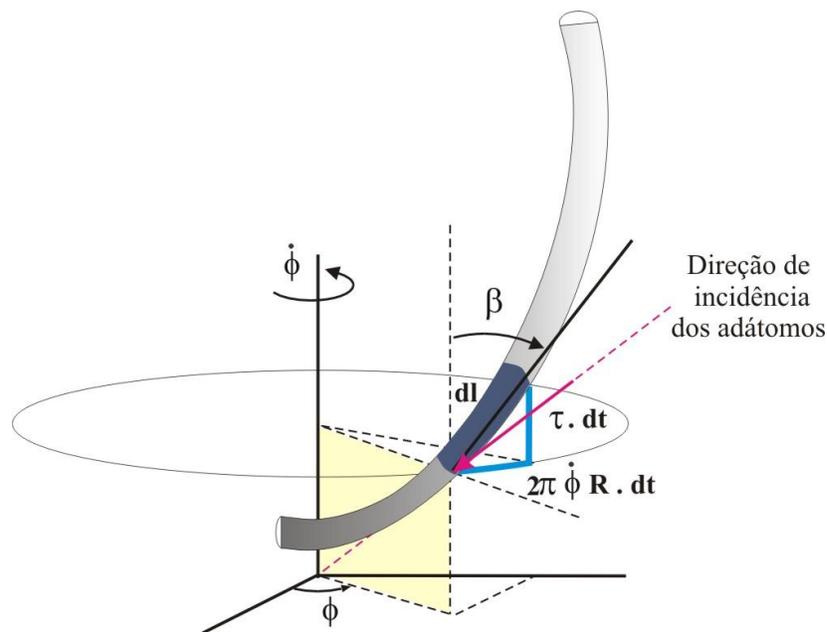


Figura 4.44: Formação helicoidal da coluna com raio R ; τ é a taxa de deposição, e $\dot{\phi}$ é a velocidade rotacional.

Tabela 4.8: Estruturas esperadas em deposições com porta-substrato rodante, em um tempo de deposição de 50 min

Velocidade angular de rotação (rpm)	Número de voltas	Raio (nm)	Estrutura colunar
0,042	~2.0	53	Helicoidal
36	1800	0,06	Pilar

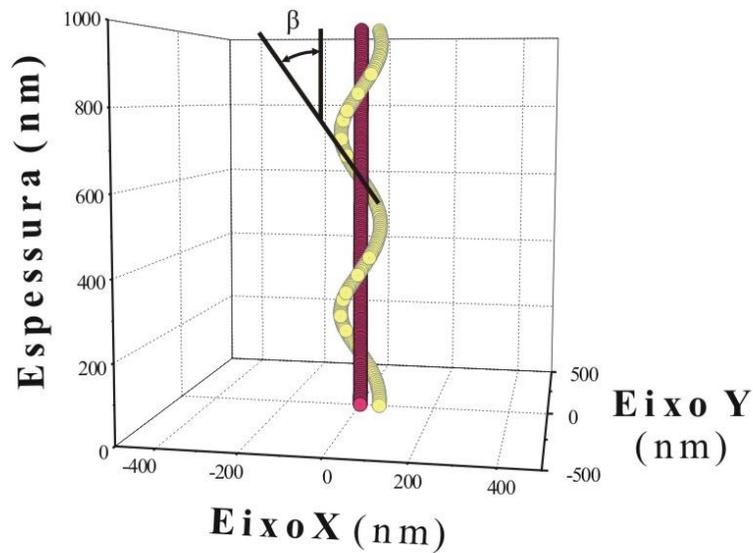


Figura 4.45: Modelo das colunas pilares e helicoidais esperadas por deposição sputtering, para um ângulo inclinação $\beta = 35^\circ$, sem rotação, obtida de um ângulo de deposição $\alpha = 80^\circ$.

4.5.3 Resultados

Morfologia e seção transversal dos filmes

Na condição em que o ângulo de incidência é mantido em $\alpha = 80^\circ$, e com velocidade de rotação de $\dot{\phi} = 36$ rpm (velocidade considerada alta em comparação com a taxa de deposição) consegue-se a formação das microestruturas composta de pilares (figura 4.46). Uma das características principais deste tipo de filme é sua alta porosidade, como evidenciado na figura 4.46a. A separação entre as colunas não é uniforme, e varia entre 10 e 50 nm. Como já discutido, a separação colunar aparece devido ao ângulo oblíquo extremo na deposição, a qual habilita o efeito sombra que atua desde a fase de nucleação inicial. Em alguns casos este efeito de separação entre colunas durante o crescimento aparece desde o início da formação do filme, tal como se observa na figura 4.46(b, c, d).

Um segundo tipo de morfologia (figura 4.47) ocorre quando o ângulo continua fixo em $\alpha = 80^\circ$, mas o substrato roda com uma velocidade $\dot{\phi} = 0,042$ rpm, a qual é considerada lenta. Dessa forma, consegue-se produzir estruturas helicoidais, onde as colunas crescem orientadas na direção próxima à incidência dos adátomos, "enrolando" ao redor do eixo perpendicular ao substrato com velocidade de precessão definida pelo ângulo azimutal ϕ , a qual depende diretamente da rotação do porta-substrato (figura 4.44). Estes filmes com estrutura helicoidal apresentam raio $R = 150$ nm. Este valor não concorda com o valor previsto, provavelmente devido à distribuição angular do fluxo incidente, a qual é um parâmetro difícil de controlar em deposições por sputtering. No entanto, a periodicidades das voltas da helicóide concordam com a previsão.

Além das amostras descritas acima, foi também depositada uma amostra com uma camada *buffer* de tungstênio entre o filme de WO_3 e o substrato, pelos motivos expostos a seguir. É conhecido que processos de intercalação causam aumento de parâmetros de rede. Dado o aumento deste parâmetro na direção paralela ao substrato, o processo de intercalação causa tensão de compressão; no processo de deintercalação normalmente ocorre diminuição de parâmetros de rede, e possivelmente haverá tensão por tração. Por outro lado, sabe-se que a aderência entre o filme e substrato é afetada por estes processos de tensão [LEO01]. Uma forma de melhorar a aderência do filme WO_3 - substrato é

colocando camada de W como interface, entre os dois materiais ($WO_3 - W -$ substrato), em condições que favoreçam maior aderência [MON01, LEO01]. O filme de WO_3 foi depositado sobre um substrato previamente recoberto com filme de tungstênio metálico de 50 nm de espessura. Os parâmetros utilizados para a deposição deste filme estão na tabela 7. O filme de WO_3 foi depositado de modo a obter filmes finos constituído por pilares. Os parâmetros desta deposição são os mesmos apresentados anteriormente na tabela 7. As estruturas obtidas para o sistema WO_3/W são mostradas na figura 4.48.

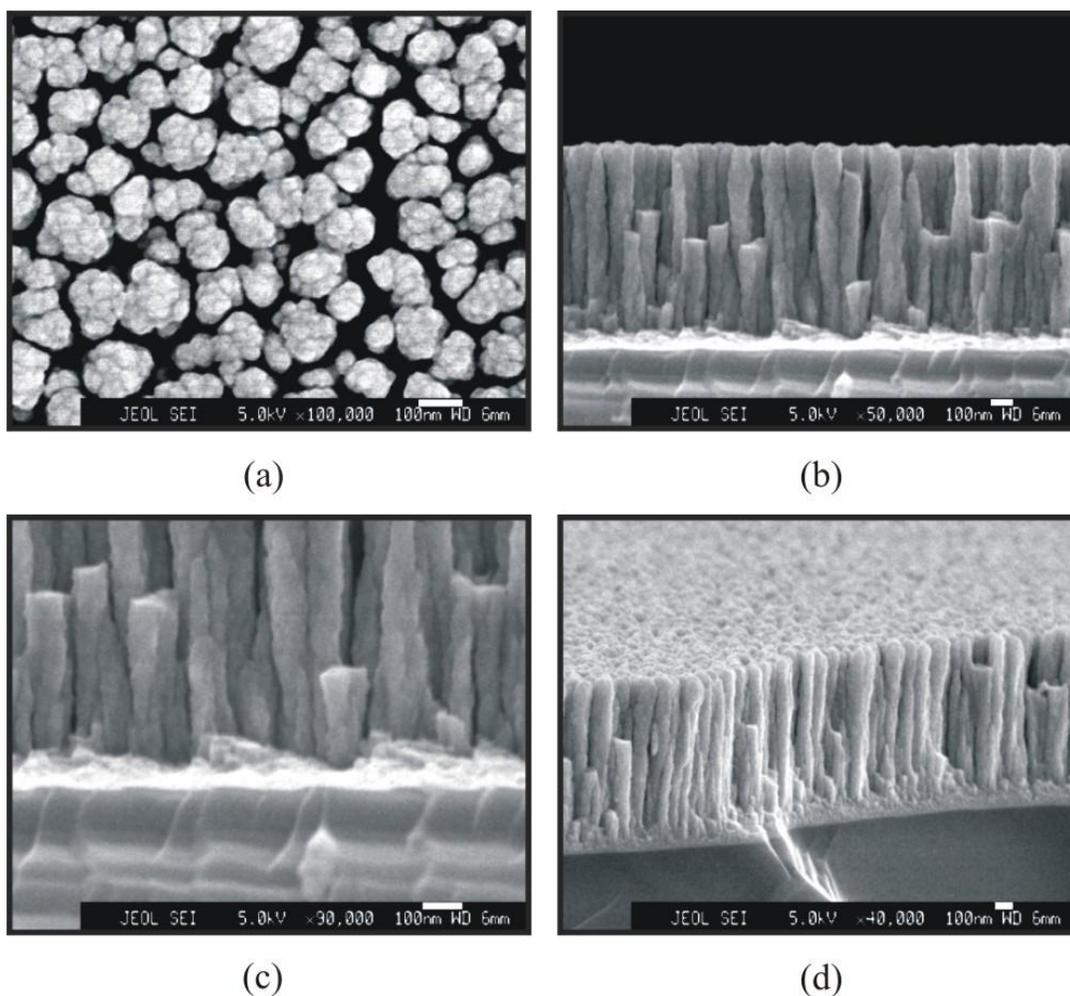


Figura 4.46: **Pilares.** Filme fino estruturado de WO_3/Si , fabricada com $\alpha = 80^\circ$ e $\dot{\phi} = 36$ rpm (a) Imagem do topo da amostra ($\times 50000$), (b) Seção transversal ($\times 90000$), da parte esquerda da região analisada em a (c) Seção transversal ($\times 100000$), (d) Visão tridimensional da estrutura ($\times 40000$). Todas as barras estão na escala de 100 nm.

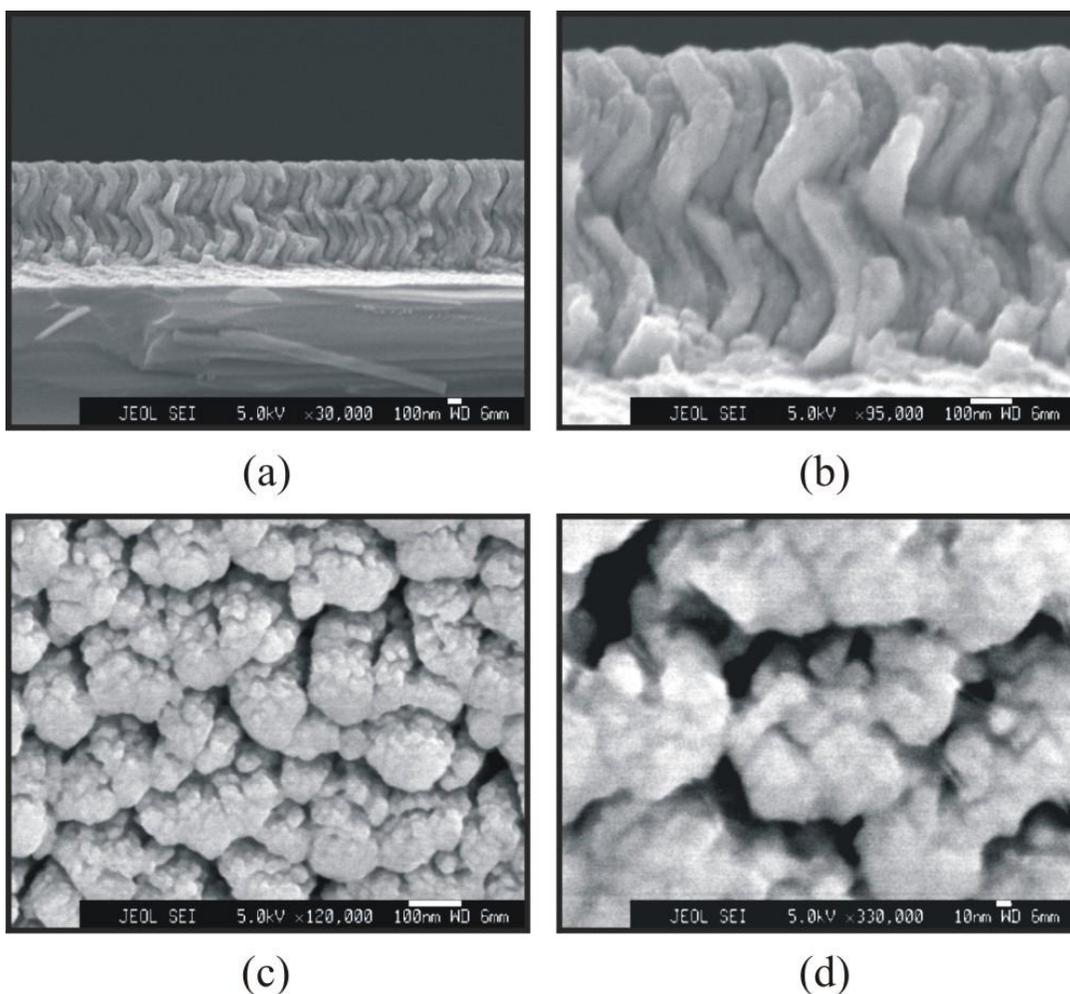
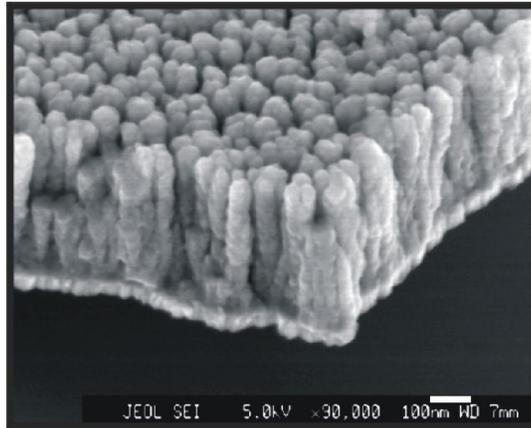
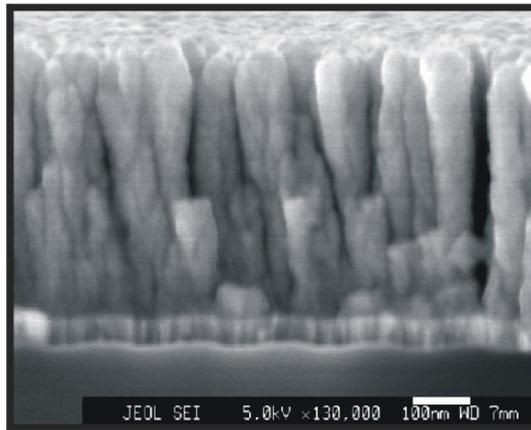


Figura 4.47: Estruturas helicoidais de WO_3/Si . Fabricadas com $\alpha = 80^\circ$ e $\dot{\phi} = 0,042$ rpm. (a) Seção transversal do filme ($\times 30000$), na escala de 100 nm (b) maior magnificação ($\times 95000$) da parte esquerda da região analisada em a; na escala de 100 nm (c) Morfologia do filme ($\times 120000$), na escala de 100 nm e (d) Outra área analisada do filme, mas com maior magnificação ($\times 330000$), na escala de 10 nm.



(a)



(b)

Figura 4.48: Pilares de WO_3 sobre W/Si. (a) visualização em 3D ($\times 90000$), na escala de 100 nm (b) seção transversal ($\times 130000$), na escala de 100 nm.

Eletrorquímica

Os filmes finos estruturados na forma de pilares e hélices foram caracterizados com a técnica de cronopotenciometria cíclica com limite de potencial. Os filmes foram avaliados em 50 ciclos de intercalação/deintercalação do lítio, com as condições experimentais descritas no capítulo 3. O experimento foi feito com limites de potencial de 4.0 – 2.0 V vs Li, sob uma densidade de corrente de $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. As amostras caracterizadas foram filmes finos de WO_3/ITO em diferentes espessuras. Também foi caracterizado o sistema WO_3/W , descrito na seção anterior. Todas as caracterizações eletrorquímicas foram comparadas com os resultados relativos à amostra depositada em $\alpha = 80^\circ$ e com o substrato estacionário ($\dot{\phi} = 0 \text{ rpm}$), a qual é utilizada como referência.

Os resultados das capacidades de carga volumétrica dos filmes finos de WO_3/ITO formados por pilares são apresentados nas figuras 4.49. A capacidade para o filme depositado em 36 rpm (com espessuras 308,5 nm e 516 nm) é ligeiramente maior com relação ao filme depositado em 0 rpm (326,2 nm), sendo o filme de menor espessura (308,5 nm, depositado com 36 rpm) o que apresenta melhores resultados.

Os resultados de capacidade de carga relativos às estruturas helicoidais (depositadas com 0,042 rpm) são mostrados na figura 4.50. Os filmes helicoidais mostram também certa melhoria na capacidade de carga, sendo o filme em 0,042 rpm (133,8 nm) o que tem maior capacidade.

A figura 4.51 mostra a capacidade de carga do filme fino de WO_3 constituído por pilares ($\alpha = 80^\circ$, $\dot{\phi} = 36 \text{ rpm}$, e espessura 257,5 nm), e depositado sobre uma camada de W de 50 nm de espessura. Tomando como referência o filme fino de WO_3/ITO depositado em 80° e em 0 rpm (espessura 326,7 nm), pode-se observar uma menor perda em capacidade de carga com a ciclagem, provavelmente dada à melhora de aderência do filme ao substrato.

Apesar das estruturas porosas apresentadas pelas amostras, a conclusão geral desta série é que o ganho em capacidade de carga foi bastante pequeno, se comparado com a amostra de referência, depositada sem rotação do substrato. É bastante difícil analisar qualitativamente o grau de porosidade em filmes finos, bem como é raro encontrar na literatura trabalhos que correlacionem a estrutura de filmes finos com as características do processo eletrorquímico de intercalação, sendo esta ainda uma questão em aberto.

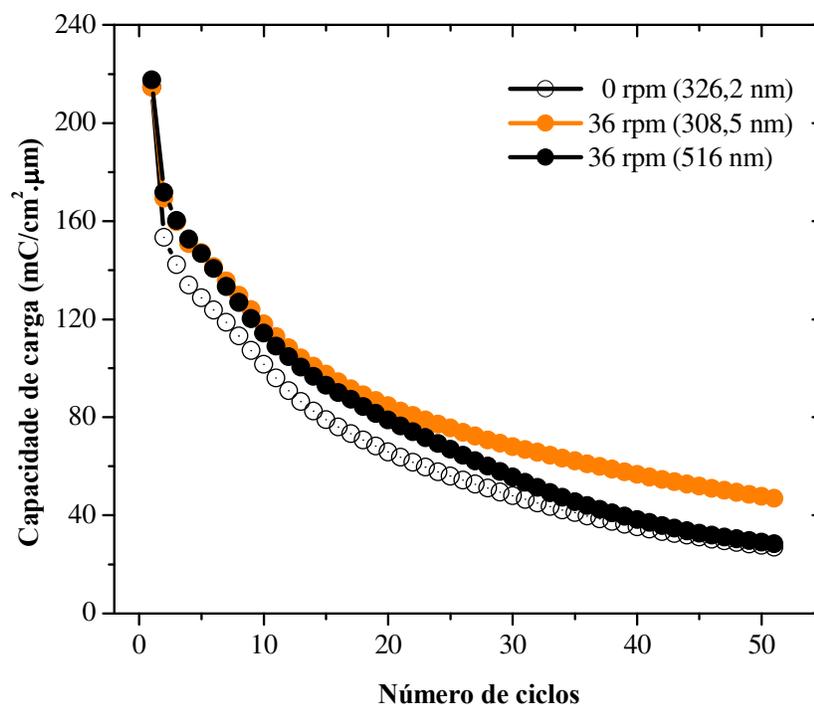


Figura 4.49: Capacidade de carga durante 50 ciclos de intercalação/deintercalação, para filmes de WO_3/ITO depositados com $\alpha = 80^\circ$, e com velocidade de rotação $\dot{\phi} = 0$ rpm (espessura de 326,2 nm), e $\dot{\phi} = 36$ rpm (com espessuras de 308,5 nm e 516 nm).

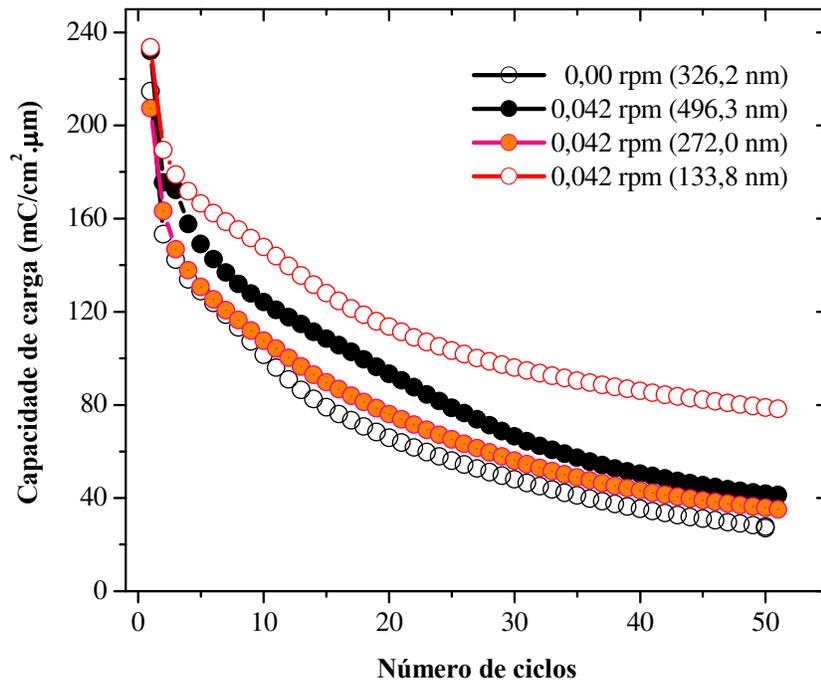


Figura 4.50: Curva de capacidade de carga durante 50 ciclos, para filmes de WO_3/ITO depositados com $\alpha = 80^\circ$, e com velocidade de rotação $\dot{\phi} = 0$ rpm (espessura de 326,2 nm) e $\dot{\phi} = 0,042$ rpm (espessuras de 133,7 nm, 272,0 nm, e 496,3 nm).

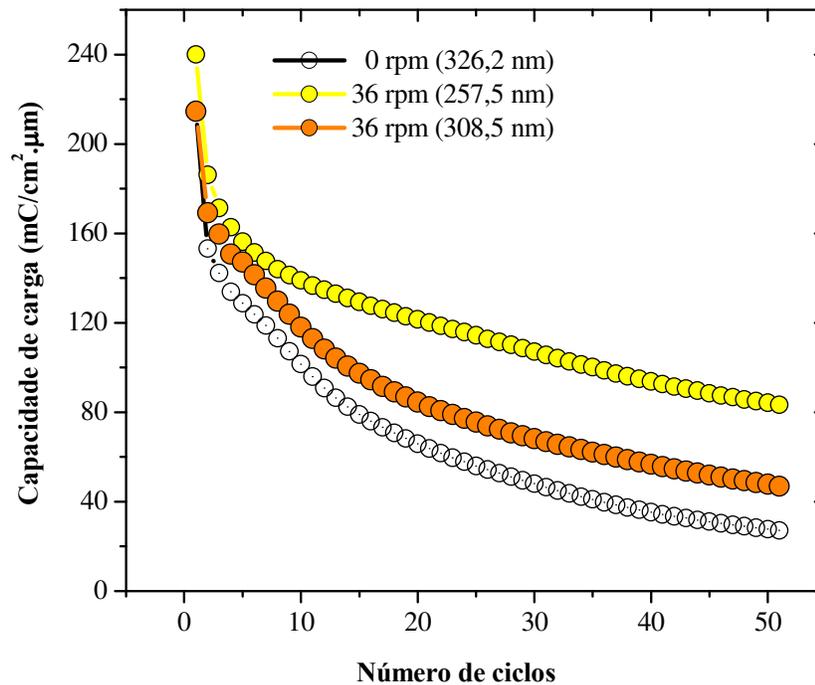


Figura 4.51: Capacidade de carga durante 50 ciclos, para filmes de WO_3 depositados com $\alpha = 80^\circ$, e com velocidade de rotação $\dot{\phi} = 0$ rpm (com espessura 326,2 nm) sobre ITO; e $\dot{\phi} = 36$ rpm (com espessura 257,5 nm) sobre W/ITO.

Com o intuito de se analisar qualitativamente as possíveis modificações morfológicas dos filmes, depois de 50 ciclos de intercalação/deintercalação, fez-se caracterizações MEV-FEG nas regiões não intercaladas e nas regiões que sofreram o processo eletroquímico de intercalação/deintercalação. Os resultados das imagens são mostrados na figura 4.52. A amostra que sofreu maior modificação estrutural em setores localizados foi o filme depositado em 36 rpm, com espessura 516,8 nm (figura 4.52a). A amostra depositada em 36 rpm, mas de espessura 308,5 nm, apresenta maior área sem danificação estrutural após a ciclagem (figura 4.52b). Na amostra depositada em 0 rpm (326,17 nm), a danificação foi mais generalizada e uniforme em toda a área do filme intercalado (figura 4.52c).

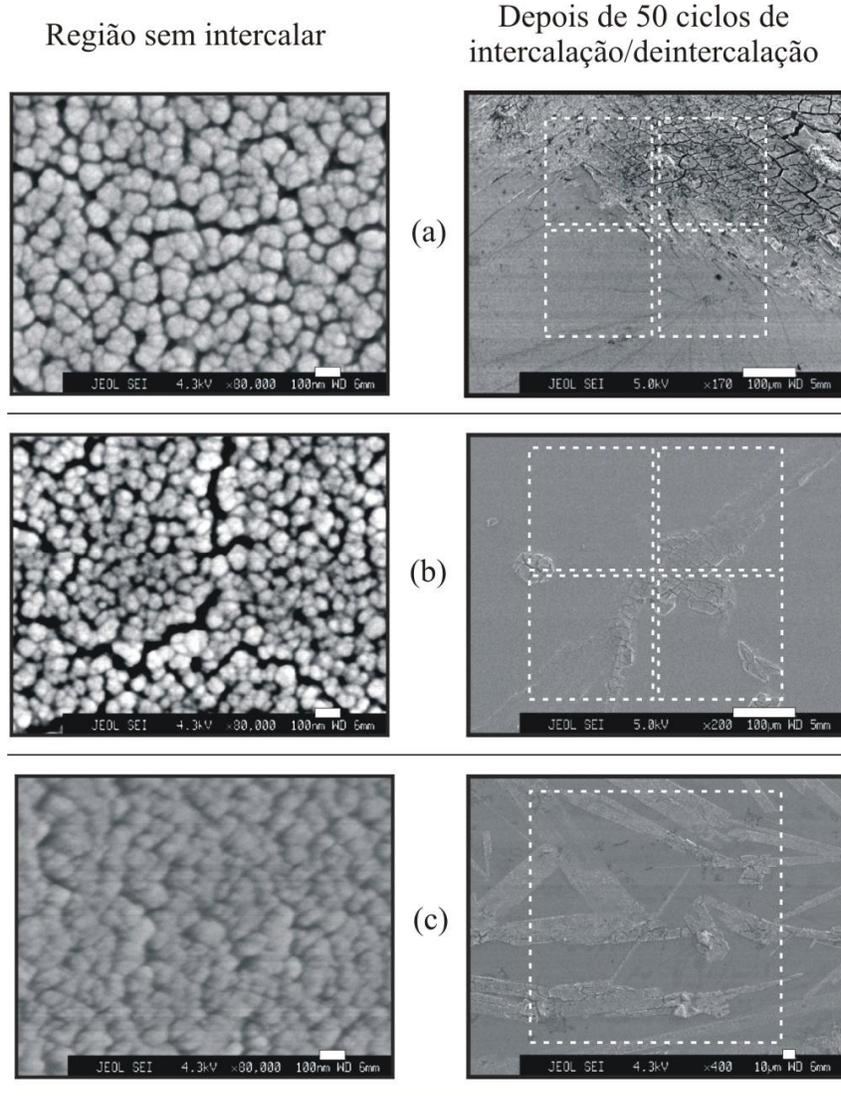


Figura 4.52: Imagens MEV-FEG das amostras depositadas em $\alpha = 80^\circ$. As imagens em (a) e (b) são referentes à deposição em velocidade de rotação: $\dot{\phi} = 36 \text{ rpm}$. As imagens em (c) são referentes à deposição em $\dot{\phi} = 0 \text{ rpm}$. **Esquerda:** Regiões sem intercalação. Magnificação de $\times 80000$, e escalas 100 nm . **Direita:** Regiões depois de 50 ciclos de intercalação/deintercalação. Espessuras e escalas de (a) 517 nm , aumento $\times 170$, escala de $100 \mu\text{m}$ (b) 309 nm , aumento $\times 100$, escala de $200 \mu\text{m}$; (c) 322 nm , aumento $\times 400$, escala de $10 \mu\text{m}$. Os quadrados representam áreas de $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$.

A figura 4.53 apresenta numa maior magnificação as zonas danificadas, onde se pode observar claramente a perda de aderência dos filmes, devido ao processo eletroquímico.

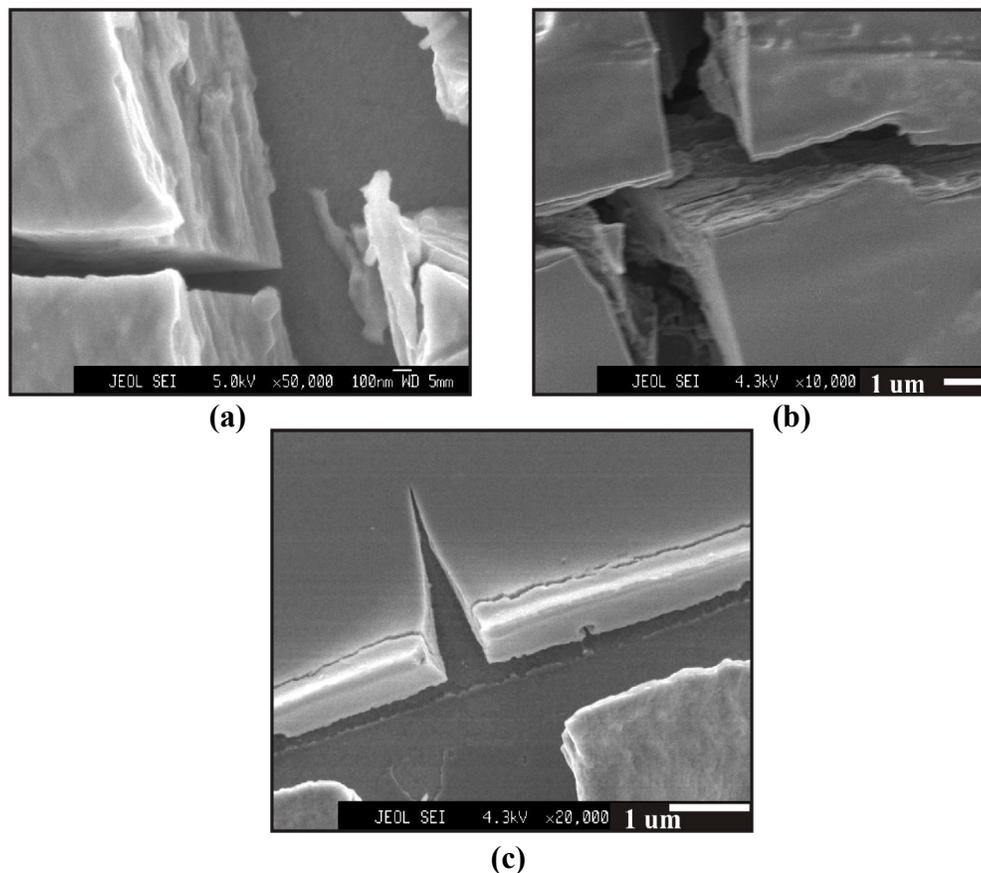


Figura 4.53: Áreas danificadas depois de 50 ciclos de intercalação/deintercalação (a) $\dot{\phi} = 36 \text{ rpm}$, espessura 516,8 nm (b) $\dot{\phi} = 36 \text{ rpm}$ e espessura 308,5 nm; (c) $\dot{\phi} = 0 \text{ rpm}$ e espessura 326,2 nm. Todas as amostras foram depositadas em $\alpha = 80^\circ$.

4.6 Conclusão do capítulo

As tabelas 4.9, 4.10, e 4.11 mostram um resumo dos resultados obtidos, em termos de estruturas e capacidades de carga. Das tabelas, desprende-se as amostras que apresentaram a melhor capacidade de carga no primeiro ciclo foram:

- amostra depositada em $\alpha = 70^\circ$ e 200 W de potencia (capacidade 248,4 mC/cm². μ m), substrato estacionário;
- amostra depositada em $\alpha = 0^\circ$ e 200 W (capacidade 237,1 mC/cm². μ m), substrato estacionário; esta é também a amostra que apresentou a melhor capacidade descarga após 50 ciclos (133,0 mC/cm². μ m);
- amostra depositada em $\alpha = 80^\circ$ e 150 Watts com alta rotação do substrato (microestrutura pilares, capacidade 240,1 mC/cm². μ m).

Tabela 4.9: Capacidades de carga no 1º e 50º ciclo e respectivas microestruturas. Deposições em diferentes ângulos, para potência fixa e longa distância

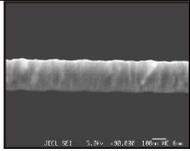
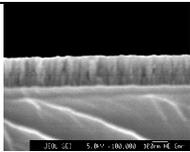
Ângulo de deposição	1º Ciclo mC/(cm ² . μ m)	50º Ciclo mC/(cm ² . μ m)	Micro - Estrutura
0º	82,3	61,2	
30º	118,4	73,6	<i>sem imagem</i>
70º	89,7	56,7	

Tabela 4.10: Capacidades de carga no 1° e 50° ciclo e respectivas microestruturas. Deposições em $\alpha = 0^\circ$ ou 70° e varias potências

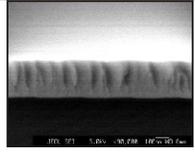
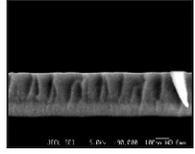
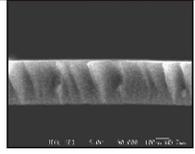
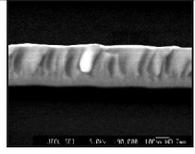
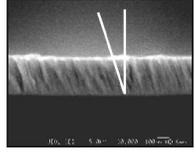
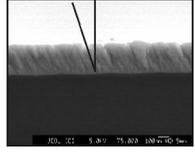
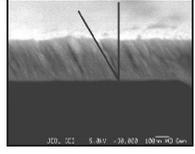
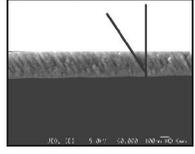
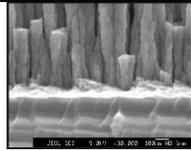
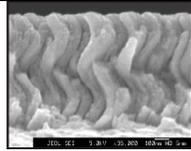
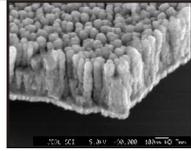
Ângulo de deposição	1° Ciclo mC/(cm ² ·μm)	50° Ciclo mC/(cm ² ·μm)	Micro - Estrutura
0° 60 W	200,5	127,2	
0° 100 W	215,1	123,7	
0° 150 W	221,7	123,1	
0° 200 W	237,1	133,0	
70° 60 W	183,3	50,3	
70° 100 W	196,7	85,7	
70° 150 W	222,3	104,5	
70° 200 W	248,6	101,9	

Tabela 4.11: Capacidades de carga no 1° e 50° ciclo e respectivas microestruturas.
Processo GLAD

Ângulo de deposição	1° Ciclo mC/(cm ² ·µm)	50° Ciclo mC/(cm ² ·µm)	Micro - Estrutura
80° 36 rpm	207,3	35,1	
80° 0,042 rpm	214,6	47,7	
80° 36 rpm	240,1	834	

4.7 Referências

- [DAL01] J. Dalla Torre, G. H. Gilmer, D. L. Windt, R. Kalyanaraman F. H. Baumann, P. L. O’Sullivan, J. Sapjeta, T. Díaz de la Rubia, M. Djafari Rouhani. “*Microstructure of thin tantalum films sputtered onto inclined substrates: Experiments and atomistic simulations*”. Journal Of Applied Physics. Volume 94, number 1, 1 July 2003
- [DIC01] B. Dick, M. J. Brett, T. J. Smy, M. R. Freeman, M. Malac, & R. F. Egerton. “*Periodic magnetic microstructures by glancing angle deposition*”. J. Vac. Sci. Technol. A 18(4), Jul/Aug 2000.
- [DIR01] A. G. Dirks & H. J. Leamy. “*Columnar Microstructure in Vapor – Deposited Thin Films*”. Thin solid films, 47 (1977) 219 – 233.
- [GUI01] Guigen Zhang & Yiping Zhao. “*Mechanical characteristics of nanoscale springs*”. Journal Of Applied Physics Volume 95, number 1, January 2004.

- [KAR01] T. Karabacak, J. P. Singh, Y.-P. Zhao, G.-C. Wang, and T.-M. Lu. “*Scaling during shadowing growth of isolated nanocolumns*”. Physical Review B 68, 125408, 2003.
- [KAR02] T. Karabacak, G.-C. Wang, and T.-M. Lu. “*Physical self-assembly and the nucleation of three-dimensional nanostructures by oblique angle deposition*”. J. Vac. Sci. Technol. A 22.4., Jul/Aug 2004.
- [KEN01] Kenneth D. Harris, Michael J. Brett, Tom J. Smy, & Christopher Backhouse. “*Microchannel Surface Area Enhancement Using Porous Thin Films*”. Journal of The Electrochemical Society, 147 (5) 2002-2006 (2000).
- [LEO01] Leon I. Maissel & Reinhard Glang. “*Handbook of Thin Film technology*”. McGraw-Hill Book Company 1970.
- [LEO02] Leon Abelmann, Cock Lodder. “*Oblique evaporation and surface diffusion*”. Thin solid Films 305 (1997) pag 1-21.
- [LIN01] J. Lintymer, J. Gaviolle, N. Martin, J. Takadoum. “*Glancing angle deposition to modify microstructure and properties of sputter deposited chromium thin films*”. Surface & Coatings Technology 174 – 175 (2003). Pag 316 – 323.
- [MON01] Othon R Monteiro. “*Thin Film Synthesis By Energetic Condensation*”. Annual Review of Materials Research, Vol. 31: 111-137.
- [MES01] R. Messier, T. Gehrke, C. Frankel, V. C. Venugopal, W. Otaño, A. Lakhtakia. “*Engineered sculptured nematic thin films*”. J. Vac. Sci. Technol. A 15(4), Jul/Aug 1997.
- [ROB01] K. Robbie, J. C. Sit, & M. J. Brett. “*Advanced techniques for glancing angle deposition*”. Journal Vacuum Science Technology B 16(3), May/Jun 1998.
- [ROB02] K. Robbie & M. J. Brett. “*Sculptured thin films and glancing angle deposition: Growth mechanics and applications*”. Journal Vacuum Science Technology A 15(3), May/Jun 1997.
- [SCO01] Scott R. Kennedy, Michael J. Brett, Ovidiu Toader & Sajeev John. “*Fabrication of Tetragonal Square Spiral Photonic Crystals*”. Nanoletters 2002 Vol. 2, No 1 59 – 62.
- [SIT01] J. C. Sit, D. Vick, K. Robbie, and M. J. Brett. “*Thin film microstructure control using glancing angle deposition by sputtering*”. Journal of Materials Research. Vol. 14 (No. 4), pag 1197 – 1199, April 1999.

[VIC01] D. Vick, L. J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, K. Robbie, M. Seto, T. Smy. "*Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin*". Thin solid Films 339 (1999). Pag 88-94.

[VIC02] D. Vick, T. Smy, M.J. Brett. "*Growth behavior of evaporated porous thin films*". Journal of Materials Research. Vol. 17 (No. 11) - Nov 2002.

[XYE01] D-X Ye, TKarabacak, B.K. Lim, G-CWang and T-M Lu. "*Growth of uniformly aligned nanorod arrays by oblique angle deposition with two-phase substrate rotation*". Nanotechnology 15, 817–821, 2004.

[YAN01] Yougen Yang. "The Monte Carlo Simulation of Physical Vapor Deposition". *Ph.D. Dissertation*, University of Virginia, 2000.

Capítulo 5: Conclusões

Neste trabalho, procurou-se depositar filmes finos com microestruturas inovadoras e estudar o comportamento destes materiais como catodos de microbaterias. O composto escolhido foi o WO_3 .

A técnica de deposição utilizada foi o sputtering rf. Os principais parâmetros modificados foram:

- Ângulo de deposição.
- Potência
- Rotação do porta-substrato

A primeira etapa do trabalho consistiu no estudo dos filmes depositados em vários ângulos ($0^\circ \leq \alpha < 90^\circ$) e potencia fixa (50 W). A distância alvo-substrato foi de 20 cm. Não se conseguiu obter estruturas colunares, o que foi atribuído à baixa potência de deposição, à alta distância alvo substrato e à alta pressão utilizada. Procedeu-se então à fabricação de uma nova série de amostras, na tentativa de se otimizar estes parâmetros de deposição. A segunda etapa do trabalho consistiu em depositar filmes variando a potência (60, 100, 150, 200 W), para um ângulo de deposição dado ($\alpha = 0^\circ$ ou 70°). A distância alvo-substrato foi de 12 cm. Além disto, baseado em trabalhos da literatura que mostravam ser possível obter estruturas tipo hélice ou pilares, com porosidade aparente bastante alta, decidiu-se investigar a possibilidade de deposição destas estruturas, e o comportamento eletroquímico das mesmas. Na terceira etapa do trabalho, portanto, usou-se a técnica GLAD com ângulo

de deposição $\alpha = 80^\circ$. A maior alteração do ponto de vista experimental foi a rotação do substrato, em duas velocidades de rotação (uma considerada baixa e outra considerada alta)

As principais conclusões são relatadas a seguir:

- Para deposições em ângulos inclinados (primeira etapa) a dinâmica de crescimento das estruturas dos filmes não é definida e não se observou formação colunar. O principal motivo para este comportamento foi a baixa potência e a alta distancia alvo-substrato. A capacidade de carga no primeiro ciclo apresenta forte dependência com o ângulo de deposição; este comportamento foi atribuído principalmente ao tamanho de grão, uma vez que foi observada boa correlação entre estes dois fatores. As amostras desta série apresentaram os menores os valores de capacidade de carga, dentre todas as amostras analisadas.

Na segunda etapa, conseguiu-se estruturas colunares. Para deposição normal ($\alpha = 0^\circ$), a largura das colunas aumenta com o aumento da potência, de acordo com o previsto no modelo de Thornton para microestruturas na zona T. Para deposição em ângulo oblíquo ($\alpha = 70^\circ$) as colunas são inclinadas, com ângulo de inclinação que aumenta com o aumento da potência. O comportamento da capacidade de carga dos filmes depositados em $\alpha = 0^\circ$ parece também depender do tamanho de grão; o comportamento ao longo da ciclagem foi atribuído aos distintos coeficientes de difusão. Os resultados de capacidade de carga para $\alpha = 70^\circ$ revelam um aumento da mesma com o aumento da potência, o que foi atribuído ao aumento da porosidade (gerada pela separação colunar). Os melhores valores de capacidade de carga obtidos para as amostras desta série foram $\sim 248 \text{ mC/cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ ($\alpha = 70^\circ$, 200 W) e $\sim 237 \text{ mC/cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ ($\alpha = 0^\circ$, 200 W), substrato estacionário; esta última amostra apresentou a melhor capacidade de descarga após 50 ciclos ($\sim 133 \text{ mC/cm}^2 \cdot \mu\text{m}$). Estes valores são comparáveis aos apresentados por outros materiais de intercalação na forma de filmes finos.

Na terceira etapa, estruturas tipo hélices ou pilares foram conseguidas aliando-se rotação do e inclinação do substrato (etapa 3). Contudo, e apesar da porosidade apresentada por estas estruturas, inovadoras no que se refere a filmes finos para aplicação em microbaterias, não se conseguiu melhorar significativamente a capacidade de carga nos filmes. A melhor amostra desta série (amostra depositada em $\alpha = 80^\circ$ e 150 Watts com alta rotação do substrato) apresentou estrutura tipo pilar e capacidade de carga ~ 240 mC/cm². μ m. Uma das causas, mostrada nas imagens MEV-FEG da superfície dos filmes, foi a perda da aderência.

Sugestões para trabalhos futuros

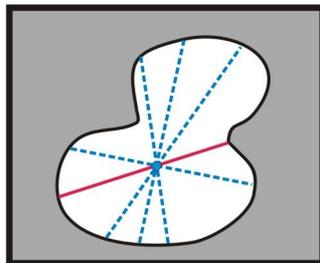
- Utilizar outros materiais de intercalação para depositar estruturas da forma de pilares ou helicoidais e estudar o comportamento eletroquímico de carga/descarga.
- Otimizar a aderência, estudando diferentes materiais para coletores, com distintos módulos de Young.
- Automatização do sistema GLAD no que se refere ao controle do ângulo α , colocando um motor de passo, de modo a aumentar o espectro de possíveis novas estruturas.

Apêndice A

Análise utilizando o programa Pro Plus

As imagens da superfície dos filmes adquiridas por AFM foram tratadas pelo software Pro-PLUS versão 4.5.0.29. O tratamento da imagem consistiu nos seguintes passos:

- Realce do contorno de grão. Os comandos utilizados foram *Filters* → *Edge* e / ou *Morphological*.
- Planização do background adequados. O comandos utilizado foi o *Flatten Background*.
- Em seguida, ajusta-se a escala de acordo com o tamanho de varredura realizada com o AFM. O comandos utilizado foi *Measure* → *calibration* → *spatial*.
- Em seguida configura-se o programa para medida de tamanho de grão; no presente caso, o tamanho de grão foi definido como o comprimento médio de todos os diâmetros medidos, e que passam pelo centróide em cada grão (ver figura). O comando utilizado foi *Measure* → *count/size* → *select measurement*.



- Roda-se o programa; os resultados (base de dados) permitem obter informações com número de grãos, tamanho de grãos, presença de *clusters*, etc.

Apêndice B

Relação de trabalhos apresentados em reuniões científicas:

- R. Figueroa, A. Gorenstein, A. Lourenco, E. J. Carvalho & L. Cescato.
“Arquitetura de Superfícies em filmes finos para utilização em catodos de microbaterias”. XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 04-08 de Maio de **2004** em Poço de Caldas, MG – Brasil.
- Luis Fernando Haruna, R. Figueroa, A. Gorenstein & M. Kleinke.
“Quantitative Characterization of Obliquely Deposited WO_3 Films by Atomic Force Microcopy”. XXVII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 04-08 de Maio de **2004**, Poço de Caldas, Brasil.
- R. Figueroa, M. Kleinke, Tersio G.S. Cruz, A. Gorenstein.
“Modificação das microestruturas e propriedades eletroquímicas do filme fino WO_3 depositados por sputtering RF usando GLAD”. XXVIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada realizado, 10-14 de Maio de **2005**, Santos, Brasil.
- R. Figueroa, M. Kleinke, Tersio G.S. Cruz, A. Gorenstein.
“Efeito de das Nanoestruturas do filme fino de WO_3 na performance eletroquímica”. “XXVI CBRAVIC – Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 27 – 30 de Julho **2005**, Londrina, Brasil.
- R. Figueroa, M. Kleinke, A. Gorenstein, Tersio G.S. Cruz.
“Influência dos Parâmetros de Deposição na Performance Eletroquímica de Filmes Finos de WO_3 Depositados em Ângulos Oblíquos”. XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 09 a 13 de Maio de **2006**, São Lourenço, Brasil.

- R. Figueroa, A. Gorenstein.
“Microestruturas e Propriedades Eletroquímicas dos filmes finos de WO₃ usando GLAD”. XXVII CBRAVIC – Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência, 26 – 28 de Julho **2006**, Itatiba, **Brasil**.

Relação de trabalhos publicados:

- Gorenstein. A, Kleinke, M. U, Robinson F.C. ***“Columnar WO₃ Thin Films for Enhanced Intercalation Behavior”***. Activity Report do LNLS / ISSN 1518-0204-**2004**.
- R. Figueroa; M. Kleinke PhD; Tersio G.S. Cruz, PhD; Annette Gorenstein, PhD ***“Influence of the microstructure on the electrochemical performance of thin film WO₃ cathode”***. Journal of Power Sources 162 (**2006**) 1351–1356.