FILMES EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

J. BESSA SOUSA, J. M. MOREIRA, J. A. MENDES
IFIMUP (IMAT) e CFUP, Fac. Ciências Univ. Porto, 4000 Porto

A. A. C. S. LOURENÇO
INESC, R. José Falcão 110, 4000 Porto

Os filmes finos desempenham um papel fundamental na ciência e na tecnologia moderna. Há uma grande diversidade de métodos de fabrico e de aplicações específicas, não sendo por vezes fácil, a um leitor não especializado, ter uma perspectiva abrangente deste campo. Por outro lado, os filmes finos permitem criar materiais inteiramente novos, não existentes na natureza, abrindo um vasto campo de estruturas artificiais em ciência dos materiais. Um exemplo paradigmático é o caso das micro e nanoestruturas utilizadas em electrónica avançada. Neste artigo procura-se fazer uma síntese introdutória, em linguagem não especializada, dos princípios físicos (e químicos, em alguns casos) subjacentes à preparação e utilização de uma vasta gama de filmes. Procurou-se dar uma perspectiva crítica e unificadora, destacando apenas aspectos essenciais para compreender as vantagens/desvantagens/especificidades de algumas das técnicas mais utilizadas. Esta abordagem enquadra-se no contexto mais geral da ciência dos materiais, da termodinâmica do equilíbrio e do papel que a metaestabilidade hoje desempenha na preparação de novos materiais.

Para quê filmes finos?

Filmes finos e Ciência de Materiais

O papel crucial do alto vácuo

Crescimento epitaxial de filmes

Técnicas básicas de deposição

1. Breve síntese introdutória

O estudo e o fabrico de filmes finos dos mais diversos materiais — metais, isoladores, semicondutores, supercondutores, ... — exibindo novas propriedades físicas ou propriedades convencionais mas optimizadas pela estrutura em filme (nomeadamente em microdispositivos e revestimentos), ocupa hoje um lugar destacado na investigação científica e na tecnologia moderna.

A título ilustrativo referem-se os lasers miniatura de estado sólido, os dispositivos semicondutores ultra-rápidos e opto-electrónicos; os filmes supercondutores de alta temperatura crítica; os detectores ferro e piroeléctricos; as super-redes e as heteroestruturas ao nível nanoscópico; os novos sensores magnetoresistivos e magnetoópticos.

Nos chamados *filmes finos* as espessuras típicas podem variar desde escassas dezenas até milhares de Å, de acordo com as aplicações. Fala-se em geral de *filmes espessos* quando as espessuras excedem o micron (1 μm = 10^4 Å). A importância dos filmes pode ser apreciada sob vários ângulos, que passamos a analisar.

1.1. Espessura e desempenho funcional; por quê filmes finos?

A plena utilização funcional de uma dada propriedades física (eléctrica, magnética, óptica, ...) não exige necessariamente uma quantidade macroscópica de material. Em muitos casos basta um número reduzido de camadas atómicas de material (nanoestruturas) ou, quando muito, espessuras muito reduzidas (~μm; microestruturas). É nesta gama que os filmes trabalham, para os mais variados desempenhos funcionais.

Por exemplo, os sinais eléctricos de informação envolvem potências diminutas, podendo ser adequadamente transmitidos, nos circuitos de processamento, por filmes metálicos. Com filmes supercondutores, sem resistência eléctrica, conseguem-se tempos de transmissão ultra-rápidos.

Em conversores de energia solar ou dispositivos optoelectrónicos, quando a penetração da radiação se restringe à gama dos milhares de Å, podem utilizar-se eficazmente os filmes, como acontece nas células solares de silício amorfo.

Nos mostradores digitais, por exemplo de relógios de pulso ou instrumentos de medida, há uma densa matriz de condutores e eléctrodos para activar selectivamente as diversas partes (e "pontos") do painel. Como é óbvio, esta estrutura não deverá ser visivel à vista desarmada. Isso consegue-se com filmes metálicos (ou óxidos condutores transparentes) muito finos e estreitos, depositados com técnicas que permitem preservar o isolamento eléctrico recíproco (p. ex. litografia).

Filmes condutores relativamente espessos são utilizados para aquecer localmente superfícies, como acontece nos vidros dos automóveis (desembaciamento). Noutros casos os filmes actuam como sensores, podendo medir temperatura, deformações, radiação, etc., em pontos bem determinados. Os filmes finos permitem diminuir drasticamente os tempos de resposta a excitações exteriores, nomeadamente térmica.

1.2. Os filmes e os revestimentos na protecção de materiais. Melhoria da aparência de materiais

A protecção superficial de materiais com filmes pode envolver propriedades muito diversas, nomeadamente: *mecânicas* (ex: aumento da resistência ao desgaste na superfície dos discos duros; fabrico de lentes "irriscáveis", protegidas por um filme transparente de diamante), *químicas* e *electroquímicas* (ex: protecção contra a oxidação e corrosão), *ópticas* (ex: protecção contra radiações p. ex. viseiras-filtros UV; revestimentos reflectivos), etc.

Com filmes, em geral espessos, podemos também transformar radicalmente a aparência de materiais comuns (côr, brilho, textura, dureza superficial, tonalidades ambientais, etc), conferindo-lhes notáveis qualidades decorativas e novas áreas de aplicação (edifícios, superfícies, elementos para "design", etc). Podemos também criar as condições adequadas para a aderência posterior de outros produtos.

1.3. Criação de novas propriedades e fenómenos físicos

Nos filmes finos ou nanoestruturados predominam os efeitos de superficie e de interface (alcance das interacções maior que a espessura dos filmes), podendo originar novos fenómenos físicos, sem paralelo nos corpos macroscópicos (efeitos de volume). Alguns desses fenómenos têm uma relevância física fundamental, e também grandes potencialidades para aplicações tecnológicas.Vejamos alguns exemplos.

• O crescimento de filmes e interfaces de qualidade, sobretudo entre semicondutores, permitiu criar fluidos electrónicos *bidimensionais*, espacialmente bem localizados e estudar péla primeira vez as suas propriedades. Isto levou à descoberta do célebre *efeito de Hall quantificado*, que esteve na origem do prémio Nobel atribuido a K. von Klitzing no ano de 1985. Nasceu então um novo campo de investigação, *da física dos electrões confinados* (e não só). Numa linguagem sugestiva, fala-se hoje em nanoestruturas "dots" (pontos), "wires" (fios), "tubes" (tubos),..., exibindo efeitos físicos específicos da respectiva topologia e dimensionalidade, com potencialidades para aplicações espectaculares.

• Com o aperfeiçoamento das técnicas de deposição controlada de átomos (ver secção 5), surgiram os filmes de elevada perfeição (super-redes, filmes estratificados, homo e heteroestruturas cristalinas), envolvendo a criação artificial de cristais, formados átomo-a-átomo, plano a plano, com características e periodicidades ajustáveis, não existentes na natureza. É a nova física e tecnologia das *estruturas artificiais*, de que a engenharia do hiato dos semicondutores é um exemplo paradigmático. Esta engenharia permite fabricar uma vasta gama de micro e nanodispositivos, sobretudo baseados em heteroestruturas de elementos dos grupos III-V (os chamados *semicondutores* 3-5) ou II-VI (semicondutores 2-6). Estes materiais estão a revolucionar todo o campo dos dispositivos semicondutores, sobretudo na área da optoelectrónica, em direcção ao que já se designa por nova era *pós-silício*.

1.4. Filmes finos, metaestabilidade termodinâmica e ciência de materiais

O papel histórico da termodinâmica do equilíbrio

Durante decénios a termodinâmica do equilíbrio (e dos diagramas de fase) constituiu o instrumento teórico fundamental para a preparação de materiais. Estes fabricavam-se quase invariavelmente a partir da fusão, seguida de arrefecimento controlado.

• Com arrefecimentos muito lentos (e procedimentos especiais complementares), é possível manter as mesmas condições de quase equilíbrio termodinâmico em todo o material em solidificação, obtendo cristais de grande dimensão; é o conhecido campo da Cristalogenese.

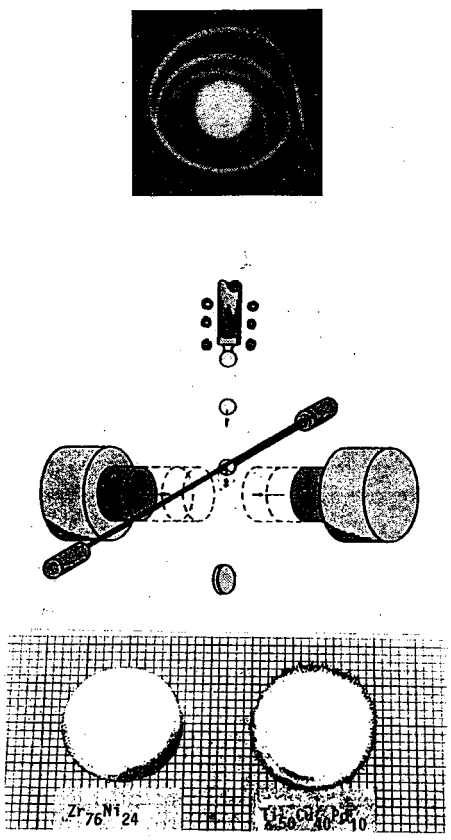
• No outro extremo, as taxas de arrefecimento rápido proporcionadas pelas técnicas disponiveis (elas próprias reflexo da visão limitada então existente) eram insuficientes, à escala dos tempos microscópicos, para contrariar os processos que rapidamente estabelecem condições de equilíbrio termodinâmico a nível local (poderão ser diferentes de região para região, num meio macroscópico). Nesta situação, o resultado invariável é a formação de materiais constituidos por muitos grãos cristalinos, de diferentes tamanhos e orientações, reflectindo justamente a diversidade das condições de equilíbrio local de região para região no meio (*). Os diferentes cristais estão separados entre si por estreitas fronteiras de grão, onde existe apreciável desordem estrutural.

Daqui decorre uma limitação fundamental da ciência de então: os materiais fabricados eram sempre constituidos por cristais que, embora pudessem ser muito pequenos, eram fisicamente macroscópicos e como tal formados em condições de equilíbrio termodinâmico local. Nestas condições, dois elementos A e B termodinamicamente imiscíveis nunca poderiam ficar misturados num mesmo cristal. Por outras palavras, os imperativos da termodinâmica do equilíbrio reinavam ao nível microscópico, restringindo as combinações possíveis de diferentes elementos à *escala atómica*, logo o fabrico de novos materiais controlados a esse nível (~Å). Como se sabe, muitas das propriedades electrónicas, ópticas, magnéticas, ..., têm origem directa nas propriedades dos átomos e nas suas interacções com átomos *imediatamente vizinhos* (tipo de átomos, número e disposição espacial, distâncias, etc.); a este nível último de controlo nanoscópio a ciência dos materiais *clássica* não consegue penetrar.

Metaestabilidade à escala nanoscópica; arrefecimento ultra-rápido

Com o aparecimento das técnicas de arrefecimento ultra-rápido, com taxas superiores a 10^6K/s, tornou-se possível "congelar", no estado sólido, a estrutura microscópica do estado líquido. Foram assim obtidos sólidos amorfos de materiais muito diversos, preservando a mistura íntima de diferentes elementos, mesmo termodinâmicamente imiscíveis.

(*) Exceptua-se o caso dos materiais amorfos característicos, como os vidros e materiais afins. Referimo-nos no texto sobretudo a materiais metálicos, semicondutores, sólidos iónicos e materiais afins.



Arrefecimento ultra-rápido com a técnica de *splat-cooling*. (a) Correntes eléctricas intensas de radiofrequência numa bobina vertical (helicoidal/cónica), fundem uma pequena porção de material (m ≤ 5 g), formando uma gota que levita na atmosfera ou vácuo! (b) Extinguindo a corrente, a gota cai subitamente pelo orifício da bobina, acabando por interseptar um feixe óptico (F). Uma célula fotoeléctrica (CF) regista essa passagem, "desencravando" 2 pistões que inicia um movimento a alta velocidade um contra o outro, de modo a apanharem e espalmarem a gota entre as suas faces. (c) Ocorre um arrefecimento brutal, obtendo-se pequenos discos de material amorfo, com alguns cm de diâmetro e espessuras de dezenas de μm.

Os átomos são forçados, pelo arrefecimento ultra-rápido, a permanecer juntos uns dos outros ... tal como se encontravam no estado líquido! Trata-se de uma mistura sólida metaestável, mas como à temperatura ambiente a energia térmica média por átomo é insignificante ($kT \sim 10^{-2}$ eV), em face das barreiras energéticas envolvidas em subsequentes ajustamentos de posições dos átomos (≥ vários eV), os correspondentes movimentos de difusão estão fortemente bloqueados. Basta recordar que a probabilidade de um átomo ter uma energia térmica superior a uma barreira energética $\Delta \equiv$ eV é apenas de $p \approx e^{-\Delta/KT} \sim 10^{-43}$! Por isso, alterações significativas da estrutura (à temperatura ambiente) só ocorrem em escalas de tempo muito longas, milhares/milhões de anos em certos casos. Tal estrutura metaestável comporta-se como um estado definitivo e absolutamente estável para todos os efeitos práticos. Temos assim aberto um vasto campo para

a produção de novos materiais, fora do domínio restricto imposto (à ligação de átomos) pelas leis da termodinâmica do equilíbrio.

Mas há ainda uma possiblidade de diversificação adicional. Partindo do estado amorfo pode-se induzir, com *tratamentos térmicos controlados*, graus crescentes de cristalização, produzindo uma gama quase contínua de diferentes materiais, com graus de cristalinidade finamente controlados, desde a escala nanométrica até à escala micrométrica (ou acima). Cobre-se, deste modo, toda a gama de dimensões cristalinas que escapavam à metalurgia clássica (≤ μm), alargando significativamente o campo dos materiais possíveis, bem como o controlo fino das suas propriedades.

O controlo último das estruturas atómicas. Filmes cristalinos e nanoetruturados.

A Cristalogenese permite obter materiais monocristalinos de grandes dimensões e perfeição interna, mas limitados às combinações de elementos (e estequiometrias) permitidas pelas leis do equilíbrio termodinâmico.

Vimos também que, com os métodos clássicos da metalurgia, a mistura íntima (à escala do Å) de elementos estava condicionada às leis do equilíbrio termodinâmico. No caso de incompatibilidade termodinâmica (imiscibilidade), o melhor que se pode obter é uma mistura, em geral à escala micrométrica, de cristais de fases termodinâmicas *distintas*.

As técnicas de arrefecimento ultra-rápido permitem assegurar a mistura íntima de elementos, mesmo termodinamicamente imiscíveis, obtendo-se materiais não previstos pela termodinâmica do equilíbrio. Há contudo uma penalidade a pagar: esses materiais são *amorfos* ou quando muito *nanocristalinos*.

Será possível ter a liberdade de combinar diferentes elementos ao nível do Å e, simultaneamente, assegurar um cristal em larga escala, isto é, fabricar materiais com os seus átomos dispostos em planos atómicos perfeitos e de extensão macroscópica?

Estes dois objectivos podem conseguir-se hoje em dia ao nível dos filmes, mercê das modernas técnicas de preparação de filmes finos e nanoestruturados.

2. Elementos básicos na preparação de filmes

A preparação de filmes envolve, quase invariavelmente, o concurso de quatro componentes básicos:

— *Alvo:* que é o material (ou conjunto de materiais) a depositar (ou co-depositar). Por vezes o material a depositar está na fase gasosa (deposição em fase gasosa), podendo o próprio processo de deposição envolver reacções químicas específicas nessa fase (deposição química em fase gasosa).

— *Substrato:* superfície adequada, muitas vezes monocristalina, devidamente posicionada em relação ao alvo, para receber (favorecendo a fixação) os átomos vindos do alvo e, em certos casos, induzir num crescimento cristalino, devidamente orientado, dos filmes (crescimento epitaxial).

— *Fonte de energia:* pode revestir várias formas, de acordo com os diferentes processos de fornecer energia aos átomos do alvo, libertando-os e comunicando-lhes suficiente energia cinética (e direcção de saída adequada) para que se venham a fixar, por impacto, no substrato, originando o crescimento do filme.

— *Câmara de vácuo ou de atmosfera controlada:* para garantir que todas as fases de preparação decorrem sob condições controladas e com o menor grau de contaminação possível. O vácuo elevado ($\sim 10^{-6} \sim 10^{-7}$ Torr) ou o ultra-alto-vácuo (UHV, 10^{-10} Torr ou melhor) são imprescindíveis para a preparação reprodutível de filmes de elevada qualidade, nomeadamente monocristalinos com crescimento orientado. Noutros casos, há uma atmosfera na câmara, desempenhando um papel chave na deposição, tanto como agente que provoca o arranque dos átomos do alvo, como suporte dos processos físicos e químicos inerentes a essa deposição.

Abordamos, nas secções seguintes, alguns aspectos básicos sobre as condições de fabrico e as técnicas possíveis de preparação de filmes.

3. O papel crucial do alto vácuo na preparação de filmes de qualidade

É extremamente fácil contaminar as superfícies dos materiais, e consequentemente qualquer filme durante a fase de preparação, se não forem tomadas precauções para limitar a inclusão de átomos estranhos, sempre presentes no meio envolvente.

Analisemos quantitativamente esta questão, começando por calcular o número de átomos (ou moléculas) que chocam, por unidade de tempo e de superfície, com o substrato, dN/dSdt. Supondo que há *n* átomos (ou moléculas) por unidade de volume da atmosfera envolvente, a teoria cinética dos gases permite escrever imediatamente:

$$\frac{dN}{dSdt} = n < |v_z| >$$

onde $< |v_z| >$ representa o valor médio do módulo da componente da velocidade molecular perpendicular à superfície.

Para uma temperatura absoluta T, este valor é facilmente calculado utilizando a distribuição de Maxwell-Boltzmann para a velocidade das partículas, obtendo-se

$$< |v_z| > = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot n \cdot \sqrt{\frac{KT}{m}}$$

Exprimindo *n* à custa da pressão *p* do gás, suposto perfeito, $p = nKT$, obtém-se:

$$\frac{dN}{dSdt} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot p \cdot \frac{1}{\sqrt{mKT}} = \sqrt{\frac{N_0}{2\pi K}} \cdot \frac{p}{\sqrt{KT}}$$

onde, na última passagem, exprimimos a massa m de cada partícula à custa da massa molecular (M) do gás correspondente, $m = M/N_0$ (N_0 = número de Avogadro).

Supondo que todos os átomos que chocam com o substracto ficam agarrados, formando camadas atómicas com uma distância característica (d) entre átomos vizinhos, a concentração (superficial) de átomos em cada camada que se forma é dada por:

$$n_s = \frac{1}{d^2}$$

Então o número de camadas que se formam, por unidade de tempo (dN_c/dt), é dado por:

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{1}{n_s} \cdot \left(\frac{dN}{dSdt}\right)$$

Em geral, nem todas as partículas que chocam com uma superfície se fixam efectivamente, sendo necessário introduzir um factor correctivo (η), correspondente à probabilidade real de fixação de cada partícula que choca com o substrato, ficando:

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{1}{n_s} \cdot \left(\frac{dN}{dSdt}\right) \cdot \eta$$

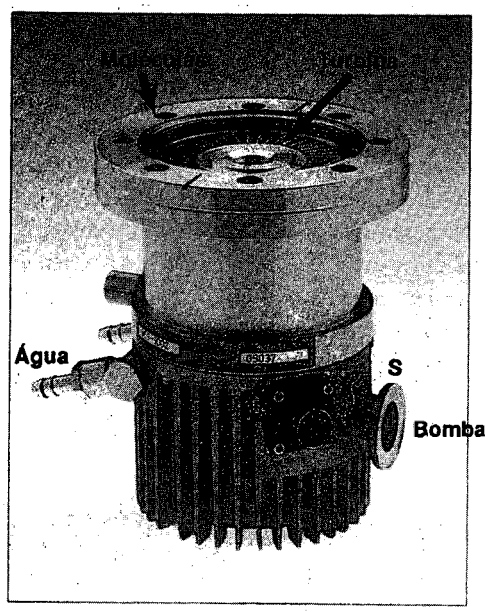
Vejamos alguns exemplos ilustrativos, à temperatura ambiente ($T = 300K$), tomando como gás o azoto ($M = 28g$, $d \sim 3Å$), em função de diferentes valores da pressão, e portanto do grau de vácuo existente durante a deposição do filme (por simplicidade, tomamos $\eta = 1$):

(i) $p = 760$ Torr, $\frac{dN_c}{dt} \sim 7.5 \times 10^8$ monocamadas/segundo

(ii) $p = 10^{-6}$ Torr ~ 1 monocamada/segundo

(iii) $p = 10^{-10}$ Torr ~ 1 monocamada/hora

Vemos que para ter uma superfície atomicamente limpa por um período da ordem de 1 hora, a pressão do gás em contacto com essa superfície deve ser extremamente baixa, pelo menos de 10^{-10} Torr. Esta gama de pressões (e abaixo) designa-se de região de Ultra-Alto-Vácuo (UHV). Este grau de vazio consegue-se na prática utilizando acessórios de vácuo especiais (tubagem, câmaras, ligações para UHV) e bombas de vácuo do tipo turbomolecular ou criogénico, por exemplo.



Bomba turbomolecular. Uma turbina (T) com elevadíssima velocidade de rotação (70 000 rotações/minuto no modelo apresentado) arrasta as moléculas de gás a evacuar, concentrando-as no interior do corpo da turbina; uma bomba rotativa primária, ligada à saída (S), lança essas moléculas para o exterior.

4. Crescimento epitaxial de filmes

Para muitas aplicações, sobretudo em dispositivos semicondutores opto e magnetoelectrónicos e supercondutores de alta temperatura crítica, os filmes finos devem ser monocristalinos e, adicionalmente (em certos casos), com o seu crescimento segundo uma direcção cristalográfica definida. A possibilidade de produzir filmes monocristalinos envolve factores complexos, interligados, em geral de difícil caracterização quantitativa: tipo de material a depositar, natureza e estrutura superficial do substrato, processo particular de deposição, temperatura, etc. Pela sua importância prática, referimo-nos aqui ao chamado *crescimento epitaxial* de filmes.

Conhecido o material a depositar, incluindo a(s) eventuais estrutura(s) cristalina(s) em que poderá cristalizar, e as correspondentes distâncias interatómicas, selecciona-se para substrato um cristal de elevada perfeição, quimicamente inerte, e com uma estrutura (e distâncias interatómicas) compatível com a que desejamos implementar no filme. O substrato é então cortado (corte de alta qualidade, incluindo eventualmente clivagem ou polimento fino) segundo um plano com alta concentração de átomos, escolhido de modo a induzir o crescimento cristalino desejado.

Nos casos de deposição bem sucedidos, verifica-se que os átomos vindos do alvo e projectados sobre tal superfície preparada, com uma *energia cinética adequada*, rapidamente se fixam, por movimentos sucessivos, em posições regulares na superfície do substrato, correspondentes a mínimos locais da energia potencial impostos pelo cristal subjacente.

Assegura-se assim, univocamente, um crescimento monocristalino do filme, com uma estrutura semelhante à do cristal subjacente, incluindo a direcção de desenvolvimento. É o chamado crescimento epitaxial de filmes finos e de filmes cristalinos nanoestruturados (em grego, *epi* significa *sobre*, enquanto *taxis* significa *ordenado*).

5. Técnicas básicas de deposição

Há uma grande diversidade de técnicas de deposição de filmes, baseadas em diferentes princípios físicos e físico-químicos. Envolvem, essencialmente, diferentes processos de promover a libertação de átomos do material a depositar (comunicando-lhes adequada energia cinética) bem como o seu transporte e fixação no substrato.

A energia pode ser fornecida aos átomos por via estrictamente térmica, mediante evaporação com aquecimento resistivo ou com feixe de electrões (evaporação por feixe electrónico); por impacto de iões acelerados, num plasma (pulverização catódica; *sputtering*, na língua inglesa) ou num feixe iónico (ou electrónico; pulverização por feixe iónico ou electrónico); por feixe de fotões com alta intensidade *(ablação laser)*. Noutros casos o material a depositar é previamente atomizado e levado, sob a forma de um fluxo atómico com direcção e energia controladas, a incidir sobre o substrato (exs: deposição por feixe molecular; electrodeposição). No contexto deste artigo, limitamo-nos apenas a algumas destas técnicas, com brevíssimos comentários em cada caso.

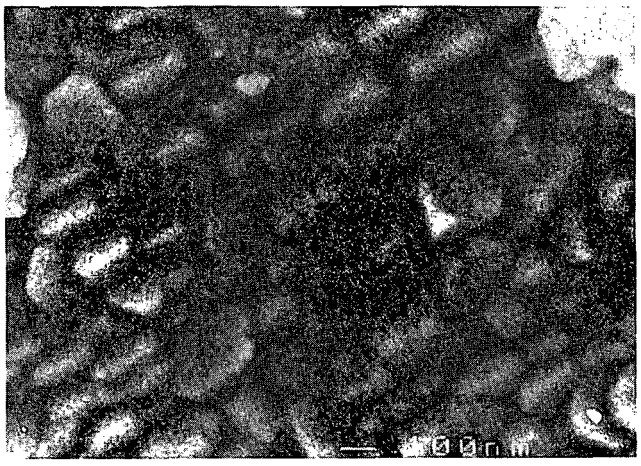
(i) Evaporação

Na versão corrente, o material a depositar é posto num cadinho apropriado (não contaminante), com *aquecimento resistivo* (por efeito Joule), comunicando-se crescente energia térmica de vibração aos seus átomos (em média ~3KT por átomo). Os átomos mais rápidos que se encontrarem junto à superfície poderão escapar-se para o exterior (evaporação), indo-se depositar sobre o substrato próximo, devidamente posicionado. Como a velocidade (e direcção) destes átomos cobre uma larga faixa de valores, as condições de deposição são diferentes de átomo para átomo, o que se reflete na qualidade do filme obtido. Por outro lado, para que a evaporação não seja tumultuosa, há que manter uma certa "pressão" sobre o material líquido, através de uma atmosfera inerte (Ar, He, ...), em geral rarefeita.

Numa versão "mais limpa", não ocorre a fusão de toda a massa no cadinho, mas apenas de uma pequena película superficial, mediante aquecimento muito localizado, conseguido com um feixe de electrões previamente acelerados (energias de alguns KeV), cuidadosamente focado numa pequena região da superfície do material a depositar, produzindo uma fusão local. Esta técnica permite trabalhar sob alto vácuo (virtual ausência de choques para os electrões), não produz ebulição tumultuosa, nem o risco de contaminação por "atmosfera" envolvente. Designa-se por técnica de *evaporação por feixe electrónico em ultra-alto-vácuo*. Conseguem-se taxas muito baixas de deposição (≤ 1 monocamada/s), grande estabilidade do fluxo de átomos e, em certos casos, condições adequadas a uma deposição epitaxial de filmes.

(ii) Ablação laser

É hoje possível dispor de lasers de alta potência, emitindo sob a forma pulsada feixes com elevadíssima concentração de fotões, capazes de transportar (à velocidade da luz) quantidades apreciáveis de energia por impulso. Conseguem-se potências de pico da ordem $10^9 - 10^{19}$ Watt/impulso. Quando estes fotões (em feixe muito estreito, devido à coerência da radiação laser) incidem numa região muito restricta do alvo e são aí absorvidos, tem-se localmente potências de aquecimento elevadíssimas. Ocorre uma *fusão* local quase instantânea de material, sendo os átomos superficiais literalmente arrancados e ejectados a alta velocidade em direcção ao substrato.



Filme fino de cerâmica supercondutora de alta temperatura crítica ($YBa_2Cu_3O_7$), obtido por ablação laser. O crescimento do filme ocorre em grânulos colunares (~10^2 nm) com crescimento cristalino orientado.

O método é compatível com um elevado vácuo na câmara, logo virtual ausência de contaminação, ou com a presença de uma atmosfera, de qualquer tipo. A elevada energia dos átomos ejectados favorece o crescimento cris-

talino (ou texturado) dos filmes, bem como uma elevada aderência filme-substrato. A evaporação dos átomos é congruente, isto é, a composição química do filme é virtualmente a mesma do alvo. Sobre a grande importância actual desta técnica, suas especificidades e aplicações, ver artigo independente no próximo número da Gazeta.

(iii) Epitaxia de feixe molecular (MBE, molecular beam epitaxy)

É a técnica por excelência para a produção de filmes cristalinos e nanoestruturados de elevada perfeição e pureza. Exige contudo uma instalação complexa e de custo muito elevado, ocorrendo a deposição numa câmara de UHV munida de diversa instrumentação auxiliar e analítica de precisão. Estes dispositivos controlam *in situ* características básicas dos filmes (espessura, estrutura, propriedades físicas, químicas) à medida que vão crescendo.

A deposição é feita utilizando *feixes moleculares,* um para cada elemento a depositar, com fluxos de átomos finamente controlados. Cada feixe é obtido numa célula especial *(effusion cell)* essencialmente constituida por um pequeno cadinho contendo o material a depositar, com um sistema de aquecimento e regulação da temperatura (controlado por computador), e um colimador deixando sair para o exterior apenas um feixe atómico (ou molecular) para a subsequente deposição do filme. Um sistema de obturadores (um por célula), controlados por computador, permite abrir ou fechar selectivamente os diversos feixes moleculares. A deposição ocorre camada-a-camada atómica, com a medida simultânea da quantidade de material depositada, composição do feixe molecular, fluxo e sua estabilidade, qualidade estrutural das camadas depositadas, etc.. É assim possível conhecer, com rigor, o fluxo ϕ de partículas em cada feixe molecular, por exemplo do elemento A:

$$\phi_A = \frac{dN_A}{dSdt}$$

Para um substrato de superfície S, o número de átomos A que caem no intervalo dt é $dN_A = \phi_A\, Sdt$. Suponhamos que queremos depositar uma camada atómica do elemento A, para a qual a distância interatómica (conhecida) é d_A. Para termos uma camada monoatómica cobrindo integralmente a superfície S precisamos de um número de átomos A dado por $dN_A = S/d_A^2$. Para que tal ocorra temos que abrir o obturador da célula A durante um intervalo de tempo dado por:

$$\Delta t_A \text{ (1 monocamada de elemento A)} = \frac{S/d_A^2}{\phi_A S} = \frac{1}{\phi_A d_A^2}$$

Se quisermos depositar m-camadas sucessivas do elemento A, o tempo de abertura deverá ser:

$$\Delta t_A \text{ (}m\text{ monocamadas de A)} = \frac{m}{\phi_A d_A^2}$$

A vantagem decisiva da técnica MBE sobre outras técnicas epitaxiais (que, adicionalmente, trabalham a pressões mais elevadas) é a rapidez de comutação que se consegue com a abertura/fecho dos obturadores das células, o que permite assegurar com grande rigor o tempo de deposição com cada feixe. Isto permite um controlo rigoroso do número de átomos em cada camada, assegurando um crescimento cristalino perfeito, e interfaces abruptas entre camadas de diferentes materiais. Uma taxa típica de deposição MBE é de 1 μm/h que corresponde a cerca de 0,3 nm/s, ou seja 1 monocamada por segundo. O tempo requerido para a comutação entre diferentes feixes deverá ser, por isso, muito inferior a 1 segundo.

(iv) Pulverização catódica

O arranque dos átomos do alvo é conseguido pelo impacto dos iões de um gás raro envolvente (Ar, Ne, ...; previamente ionizado), com uma energia cinética suficiente, resultante de um processo de aceleração por uma diferença de potencial eléctrico adequada (centenas de V). O alvo é posto a um potencial negativo, daí a designação de pulverização *catódica.*

Há vários processos de produzir a ionização, quer através de uma tensão contínua entre placas de um condensador, sendo o alvo uma delas (pulverização *díodo DC*; só aplicável quando o material do alvo é condutor eléctrico), ou com uma tensão de radiofrequência (pulverização *díodo RF*, aplicável a qualquer alvo, condutor ou isolador; só há pulverização efectiva nos ciclos em que o alvo fica negativo). Em qualquer dos casos forma-se um plasma fortemente ionizado na câmara de deposição.

Para aumentar o número de iões junto ao alvo, usam-se por vezes campos magnéticos intensos, próximos e sensivelmente paralelos à sua superfície, que forçam os electrões (que, por choque, produzem ionizações dos átomos do gás raro) a movimentos espiralados em torno das linhas de força do campo magnético, o que leva a um aumento espectacular da concentração de iões junto à superfície do alvo. Isto assegura elevadas taxas de deposição, como se requere, por exemplo, na produção industrial. É o conhecido processo de *pulveriação catódica do tipo magnetrão.*

Noutros casos a ionização do gás é feita numa parte da câmara longe do alvo, sendo aí criado um feixe de iões, devidamente acelerados por um potencial eléctrico. Este feixe é em seguida focado e "guiado" para convergir no

alvo, mediante deflexão dos iões por um campo magnético (linhas de força com geometria adequada na câmara) sensivelmente perpendicular à linha alvo / célula de ionização. É o chamado sistema de *pulverização tríodo.*

A pulverização catódica usa necessariamente uma atmosfera que, embora rarefeita para assegurar a ionização, é sempre uma fonte de contaminação e de perturbação do crescimento dos filmes. Quando se pretende depositar mais do que um material, usam-se diferentes alvos, quer para co-deposição (ligas) ou para deposições em alternância (filmes multicamadas). A extinção/arranque da deposição de cada elemento não pode realizar-se de modo tão controlado e abrupto como na deposição MBE, envolvendo alterações complexas no plasma existente... Contudo, é possível optimizar parâmetros-chave do processo (pressão, potência eléctrica, temperatura do substrato, tempos de obturação mecânica dos alvos, tipo de gás utilizado, etc.) e, em muitos casos, fabricar filmes finos multicamadas cristalinos, ou com interfaces abruptas, sobretudo quando os elementos em jogo são termodinâmicamente imiscíveis.

(v) Deposição química organo-metálica em fase gasosa

Neste caso os átomos a depositar são "libertados", por reacção química, de moléculas adequadas constituindo uma atmosfera de um gás ou mistura de gases. As suas moléculas, do tipo *organo-metálico*, são ionizadas em geral com radiação de RF, de modo a reagirem entre si e libertarem como produto da reacção iões do elemento particular a depositar, em condições energéticas favoráveis à sua deposição preferencial no substrato. Por exemplo, por ionização do silano, SiH_4, obtêm-se iões de silício que se podem depositar directamente num substrato, originando um filme de Si.

Este processo constitui o segundo método epitaxial mais importante na industria de semicondutores, depois do método MBE. Contudo, não permite tempos de comutação muito curtos, pois essa operação envolve a renovação de toda a atmosfera de um dos elementos na câmara de gás (*o reactor*) e a injecção de novo gás, subsequente ionização, etc..

Mediante jactos de gases conduzidos através de tubos capilares, finamente controlados e posicionados, é hoje possível reduzir apreciavelmente os tempos de comutação, produzindo filmes epitaxiais de boa qualidade interfacial, no chamado *método MBE - organo-metálico.*

(vi) Deposição electrolítica

Este método é a base do conhecido processo industrial da galvanoplastia. Façamos uma análise muito esquemática dos seus princípios. Como electrólito usa-se uma solução de iões, obtida por dissociação de moléculas iónicas apropriadas R^-M^+, contendo iões do metal (M) a depositar; R^- é a restante parte iónica da molécula. Por exemplo, na dissolução aquosa do sulfato de cobre tem-se $R^- = SO_4^{--}$ e $M^+ = Cu^{++}$. Introduzem-se na solução 2 eléctrodos, um constituido pelo metal M a depositar, que se polariza positivamente (ânodo), e o outro (cátodo) constituindo o substrato.

Com uma escolha criteriosa da solução (tendo em atenção a deposição do metal M), os mecanismos essenciais que ocorrem são os seguintes. Os iões R^- são atraidos pelo ânodo e ao chocarem com a sua superfície colocam os respectivos iões (M^+) numa nova situação: passam a estar simultâneamente atraídos pelo fluido electrónico (no interior do metal) e pelo ião molecular R^-, no exterior. Se a energia-base do sistema M^+/R^- fôr menor quando M^+ se liga quimicamente a R^-, *formando uma molécula RM,* então ocorre o "arranque" de iões M+ do metal para constituirem moléculas RM. Estas difundem-se na solução, acabando (mediante choques) por se ionizarem, libertando então iões M^+ para a solução. Estes são em seguida atraidos pelo substrato (cátodo), fixando-se aí em camadas atómicas sucessivas, uma a uma, formando filmes de metal M com espessura crescente.

Como é bem conhecido de todos, a galvanoplastia tem vastíssimas aplicações industriais e tecnológicas, nos mais variados campos. A novidade recente foi a "repescagem" do método para preparar filmes finos nanocristalinos e heteroestruturados. Ainda numa fase exploratória e de aperfeiçoamento, com algumas limitações intrínsecas (problema dos tempos de comutação, presença de soluções concentradas contendo outros elementos, complexos processos químicos em jogo, etc.), o método apresenta o enorme atractivo de ser muito simples, barato e imediatamente acessível ao manuseamento industrial.

Em alguns casos, para os quais a perfeição extrema da estrutura atómica dos filmes não é um factor impeditivo, foram já fabricados filmes nanoestruturados (em multicamadas) com propriedades físicas aceitáveis, nomeadamente na área dos filmes magnetoresistivos; refere-se também a área promissora dos filmes magnéticos granulares.

BIBLIOGRAFIA

IBACH, Harald e LÜTH, Hans, in *Solid State Physics*, Springer-Verlag, cap.º 28 (*Semiconductor Epitaxy)*, pág. 324 (1993).

HERMAN, M. A. e SITTER, H. — *Molecular Beam Epitaxy*, Springer-Verlang, series on Materials Science, vol. 7 (1988).

PARKER, E. H. C. (ed.) — *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Plenum Press, N. York (1985).

BURNS, G., in *Solid State Physics*, Academic Press, cap.º 17 (*Surface Science)*, cap.º 18 (*Artificial Structures)* (1985).

CHRISEY, Douglas B. and HUBLER, Graham K., in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley Interscience, cap.º 13 (*Comparison of Vacuum Deposition Techniques*) (1994).

SZE, S. M. — *VLSI Technology*, McGraw-Hill series in Electrical Engineering (1983)