

SÍNTESE DE FILMES FINOS METÁLICOS PARA APLICAÇÃO COMO ABSORVEDOR NA BANDA X (8 – 12 GHz)*

Wesley Oliveira da Silva¹ Carlos Luiz Ferreira²

Resumo

Filmes finos metálicos com espessuras abaixo da profundidade pelicar (skin depth) apresentam grande capacidade de absorção da radiação eletromagnética na banda X (8-12 GHz), que é poetencializada pela insercão de impurezas e pela taxa de deposição utilizada para a sua produção. Neste trabalho filmes ultrafinos de titânio, transparentes no espectro visível e absorvedores de micro-ondas na banda X, foram produzidos pela técnica de deposição por feixe de elétrons com taxas de 1, 3 e 5 Å/s, com diferentes espessuras (20, 25, 30, 40, 50 e 75 Å), utilizando titânio com diferentes graus de pureza (TiGr2, TiGr4 e TiGr5). Para caracterizar os filmes foram utilizadas as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, transmitância óptica, Efeito Hall e absorção de microondas. Os resultados mostraram que os filmes ultrafinos de titânio podem ser utilizados como absorvedores de radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas. Estima-se que a introdução de defeitos nos filmes, como consequência da presença de impureza do material utilizado e de sua espessura são os responsáveis pelas propriedades ópticas dos filmes produzidos, como consequência direta de suas propriedades elétricas. Filmes finos depositados a partir do TiGr5, com taxa de deposição de 5 Å/s e espessuras na faixa de 30Å e 40Å, apresentaram os maiores percentuais de absorcão de micro-ondas.

Palavras-chave: Absorção de micro-ondas; Filmes ultrafinos; Banda X.

SYNTHESIS OF THIN FILMS METAL BY ELECTRON BEAM DEPOSITION FOR X - BAND APPLICATION (8 - 12 GHz)

Abstract

Metallic thin films having a thicknesses that is less than the skin depth display a large absorption of microwave radiation. In this work, ultrafine films of titanium, transparent in the visible spectrum and absorbers of microwaves in the X-band (8-12 GHz), were produced by the electron deposition technique with several thicknesses (20, 25, 30, 40, 50 and 75 Å), at three deposition rates (1, 3 and 5 Å/s), and using titanium with different degrees of purity (TiGr2, TiGr4 and TiGr5). The films were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, optical transmittance, Hall Effect and microwave absorption. The results showed that ultrathin titanium films can be used as absorbers of electromagnetic radiation in the microwave range. The best results in terms of microwave absorption were obtained for films 30 Å and 40 Å thick with a deposition rate of 5 Å/s and using TiGr5. The fact that a fast deposition rate and a high impurity concentration enhanced microwave absorption is attributed to the creation of microwave-absorbing defects.

Keywords: Microwave absorption; Ultrathin films; X-band.

¹ Tecnólogo em Processos Metalúrgicos, Mestre em Ciência dos Materiais, SE/4 Materiais e Mecânica, Instituto militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Físico, Doutor em Ciência dos Materiais, DC do IME, SE/8, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

De modo geral, as propriedades dos filmes finos metálico são afetadas não só pelos parâmetros de deposição utilizados, mas também pelos substratos nos quais são depositados e, mais crucialmente, por sua espessura [1].

A tecnologia envolvendo deposição de filmes finos sobre substratos de vidro tem sido intensivamente estudada devido a sua potencial aplicação em diferentes áreas da indústria e pesquisa acadêmica, especificamente na microeletrônica, óptica, células solares e sensores, entre outras [2, 3, 4, 5 e 6].

A absorção de micro-ondas por sua vez é uma área de aplicação em que filmes finos depositados em substratos de vidro experimentam condições de uso em plataformas de combate [7, 8 e 9]. Sendo assim, a produção de materiais absorvedores de micro-ondas, na forma de filmesfinos, colabora com a melhoria e desenvolvimento de plataformas de combate ideias.

Atualmente existem diversos materiais capazes de absorver a radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas. Dentre eles podemos citar: negro de fumo; polímeros condutores; compósitos de ferrita e filmes finos [10, 11 e 12]. Como exemplo de aplicabilidade, os polímeros condutores, assim como o negro de fumo, possuem boa resistência à corrosão e controle de resistividade elétrica [13].

Sabe-se que a espessura, resistividade, número de defeitos e a taxa de deposiçao influenciam diretamente no comportamento de um filme fino frente a radiaçao eletromagnética [14, 15 e 16]. A medida que a espessura diminui os valores de resistividade aumentam exponencialmente, e esta relaçao exerce forte influência sobre a estrutura absorvedora de micro-ondas [14]. Além disso, a resistividade está diretamente ligada à taxa deposição [15 e 16], se tornando um fator relevante na produção de um filme fino utilizado como absorvedor de micro-ondas.

Os mecanismos de absorção da radição eletromagnética dependem da cristalinidade do material, dos parametros de síntese e, no caso dos filmes finos, diretamente da espessura [17, 18 e 19].

Outro fator relevante para avaliação de um material na interação com a microonda é o *skin depth*, que é a espessura de maxima interação entre a radiação e o material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE) [20 e 21]. Os materiais metálicos na forma volumétrica são conhecidos por refletirem a radiação. Entretanto,



para espessuras da ordem de angstroms, observam-se altos valores de resistividade e a potencialização da componente de absorção [21, 22].

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Síntese

Para a produção dos filmes foi utilizada uma evaporadora Edwards, modelo 19A utilizando a técnica de evaporação por feixe de elétrons gerado por um canhão da marca Edwards, modelo EB3, operando com uma tensão de aceleração do feixe de 5kV. A pressão base das deposições foi da ordem de 2x10⁻⁶ Torr, obtida por sistema de vácuo constituído de uma bomba de difusão com armadilha criogênica e uma bomba mecânica selada a óleo.

Foi utilizado como material fonte o titânio com diferentes graus de pureza fabricados pela empresa SANDINOX. O material, como recebido, estava na forma de tarugos cilíndricos com diâmetro de 3, 4 e 6 mm para os materiais denominados como TiGr2, TiGr4 e TiGr5, que correspondem aos diferentes graus de purezas do titânio [23].

2.2 Caracterização

2.3

<u>Morfologia</u>

Análises morfológicas dos filmes foram realizadas das por meio de microscopia eletrônico de varredura (MEV FEG – FEI, Quanta 250) e microscopia de força atomica (AFM – XE7, Park). Estas análises permitiram avaliar a continuidade dos filmes depositados.

Difraçao de Raios X

A estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X (DRX), utilizando o equipamento X'Pert Pro MPD da PANalytical, com um tubo com fonte de Co K_a (λ = 1,79 Å), tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, empregando a técnica de varredura θ -2 θ acoplados. A varredura em 2 θ foi executada em um intervalo angular de 35° a 90°, com passo de 0,02° e tempo de 2,5 s por passo. Os ensaios foram realizados na configuração foco linha utilizando o software Data Collector.



Micro-ondas

As medidas de refletância e transmitância na banda X foram realizadas utilizando um analisador de rede marca Anritsu, modelo 37247D. Este equipamento possibilita a obtenção simultânea dos sinais refletido e transmitido.

Transmitância

É desejável que os filmes produzidos apresentem alta transparência na faixa visível do espectro eletromagnético devido sua aplicação óptica. Deste modo, medidas de transmitância de luz visível, na faixa de 200 a 800 nm, foram realizadas utilizando um espectrofotômetro marca Varian, modelo Cary 5000.

Resistência de folha

As resistências de folha dos filmes foram obtidas por meio do método de quatro pontas utilizando o equipamento BIO-RAD, modelo HL 5500. Foi utilizada a configuração de contatos característica do método de medida Van der Pauw.



2.3 Resultados e Discussão

Figura 1 Resistência de folha (Ohm/sq) em função da espessura (Å) dos filmes de titânio com diferentes graus de pureza e taxas de deposição.

Observa-se da Figura 1 que as resistências de folha permanecem aproximadamente constantes para espessuras na faixa de 40 a 75 Å e variam

* Contribuição técnica ao 74º Congresso Anual da ABM – Internacional, parte integrante da ABM Week 2019, realizada de 01 a 03 de outubro de 2019, São Paulo, SP, Brasil.



drasticamente para espessuras abaixo de 40 Å, independentemente da taxa de deposição utilizada e da pureza do material fonte [24 e 25].

Observa-se na Figura 2, como esperado, que os materiais TiGr2, TiGr4 e TiGr5 possuem em uma única fase, independentemente do seu nível de impureza.



Figura 2 Padrão de difração do TiGr2 TiGr4 e TiGr5

Tipicamente o padrão de difração do titânio exibe setes picos localizados em 16,3° 40,9°, 44,7°, 44,9°, 46,8°, 62,3°, 74,5° de acordo com a com a ficha ICDD 441294 [26]. Os planos do TiGr2 e TiGr4 foram indexados com base em uma estrutura tipo cubica de corpo centrado [27], já o TiGr5 corresponde a estrutura do tipo hexagonal compacta [28]. Um leve deslocamento para a direta dos picos do TiGr5 é observado, em função da maior quantidade de impurezas presentes na estrutura cristalina fezendo com que a estrutura seja submetida a tensões compressivas.





Figura 3 Percentual de Transmitância TiGr2 e TiGr5 para taxa de 1 Å/s e 5 Å/s, para espessuras variando de 20 a 75 Å.

A partir da Figura 3 é possível observar um comportamento óptico onde os filmes depositados apresentam transmitância na faixa do visível entre 350 e 800 nm. Para a aplicação desejada os resultados de transmitância dos filmes ultrafinos (20 e 25 Å) produzidos atendem as necessidades quanto à transparência. O forte percentual de absorção abaixo de 350 nm é oriundo do vidro utilizado com substratos nas deposições dos filmes finos.



Figura 4 Filme finos de TiGr5 para espessura de 40Å depositados sob a taxa de 1 Å/s (a) e (d); 3 Å/s (b) e (e); 5 Å/s (c) e (f).

* Contribuição técnica ao 74º Congresso Anual da ABM – Internacional, parte integrante da ABM Week 2019, realizada de 01 a 03 de outubro de 2019, São Paulo, SP, Brasil.



A Figura 4 mostra a morfologia dos filmes com 40 Å de espessura onde é observado a influência da taxa de deposição na continuidade dos filmes depositados. Filmes depositados com taxas de 1 Å/s o crescimento ocorre em camadas devidoa baixa chegada de átamos no substrato. Já para a taxa de 3 Å/s os filmes apresentam o crescimento por camadas e ilhas tridimensionais em função da média taxa de deposição. Por fim, a taxa de 5 Å/s o crescimento ocorre por meio da formação de ilhas tridimensionais devido a alta taxa de deposição.

A Figura 5 mostra o percentual de absorção de micro-ondas em função da espespssuras dos filmes depositados.



Figura 5 Percentual de absorção de micro-ondas em 10 GHz em função da espessura, para os graus de pureza TiGr2, TiGr4 e TiGr5.

Da Figura 5 nota-se que filmes com espessuras entre 30 e 40 Å são os mais adequados para serem utilizados como absorvedores de micro-ondas na faixa de frequência na banda X (8 a 12 GHz).

Portanto, nota-se que há uma aparente contradição entre as resistências de folhas observadas na Figura 1 com as absorções obtidas na Figura 5, pois esperava-se que os filmes mais resistivos dariam origem aos filmes com maiores absorções. Provalvelmente, as baixas absorções observadas na faixa de espessura de 20 a 30 Å foram oriundas da pequena quantidade de material disponível.



3 CONCLUSÃO

Os resultados alcançados estimulam a continuidade do estudo do emprego de filmes ultrafinos metálicos como materiais absorvedores de micro-ondas.

Filmes finos depositados a partir do TiGr5, com taxa de deposição de 5 Å/s e espessuras na faixa de 30Å e 40Å, apresentaram os maiores percentuais de absorção de micro-ondas.

Agradecimentos



REFERÊNCIAS

- [1] Liu, H., Song, L., Zhou, S., & Cai, C. L. Thin Metal Films and Multi-Layers Structure as Absorbers for Infrared Detectors. *Materials Science Forum*, 663– 665, 352–355 (2011).
- [2] Ramazani, M., Miladi, H., Shahabadi, M., & Mohajerzadeh, S.. Loss measurement of aluminum thin-film coplanar waveguide (CPW) lines at microwave frequencies. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(8), 2037–2040 (2010).
- [3] Axelevitch, A., Gorenstein, B., & Golan, G. Investigation of Optical Transmission in Thin Metal Films. *Physics Procedia*, 32, 1–13 (2012).
- [4] Schneid, A. C., Pereira, M. B., Horowitz, F., Mauler, R. S., Matte, C. R., Klein, M. P., ... Benvenutti, E. V. Silver nanoparticle thin films deposited on glass surface using an ionic silsesquioxane as stabilizer and as crosslinking agent. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(5), 1004–1012 (2015).
- [5] Feitor, M. C., Araújo, F. O. de, Nascimento, I. O., Sousa, R. R. M. de, Costa, T. H. de C., Santos, F. E. P., & Alves Júnior, C.. Thin Tin and Tio2 Film Deposition in Glass Samples by Cathodic Cage. *Materials Research*, 18(2), 347–352 (2015).
- [6] Iwan, A., Caballero-Briones, F., Bogdanowicz, K. A., Barceinas-Sánchez, J. D. O., Przybyl, W., Januszko, A., Guerrero-Contreras, J. Optical and electrical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide films deposited onto



glass and Ecoflex® substrates towards organic solar cells. *Advanced Materials Letters*, *9*(1), 58–65 (2018).

- [7] Sharma, V., Saha, J., Patnaik, S., & Kuanr, B. K.. Journal of Magnetism and Magnetic Materials YIG based broad band microwave absorber: A perspective on synthesis methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 439, 277– 286 (2017).
- [8] Shen, Y., Zhang, J., Pang, Y., Wang, J., Ma, H., & Qu, S. Transparent broadband metamaterial absorber enhanced by water-substrate incorporation. *Optics Express*, 26(12), 15665 (2018).
- [9] Balci, O., Polat, E. O., Kakenov, N., & Kocabas, C. Graphene-enabled electrically switchable radar-absorbing surfaces. *Nature Communications*, 6, 1–9 (2015).
- [10] Li, J., Zhao, X., Liu, J., Zhang, L., & Yang, C. Ultralight carbon-based Co(OH) 2 Co 3 O 4 / nanocomposite with superior performance in wave absorption.
 Journal of Alloys and Compounds, 777, 954–962 (2019).
- [11] S. Vinayasree, Ajalesh Balachandran Nair, Manoj Mani, V. N. Archana, Rani Joseph, P. Mohanan, P. A. Joy, M. R. Anantharaman. A Stealth Emulsion based on Natural Rubber Latex, Core-Shell Ferrofluid/Carbon Black in the S and X band. Nanotechnology ab 1194, 1-24 (2019).
- [12] Shen, Y., Zhang, J., Pang, Y., Wang, J., Ma, H., & Qu, S. Transparent broadband metamaterial absorber enhanced by water-substrate incorporation. *Optics Express*, 26(12), 15665 (2018).
- [13] WANG, Yan e colab. Synthesis and electromagnetic absorption properties of Agcoated reduced graphene oxide with MnFe2O4 particles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 404, p. 58–63, (2016).
- [14] Costa, D. S., Nohara, E. L., & Rezende, M. C. Comparative study of experimental and numerical behaviors of microwave absorbers based on ultrathin AI and Cu films. *Materials Chemistry and Physics*, 194, 322–326 (2017).
- [15] Wang, P. P., Wang, X. J., Du, J. L., Ren, F., Zhang, Y., Zhang, X., & Fu, E. G.. The temperature and size effect on the electrical resistivity of Cu/V multilayer films. *Acta Materialia*, *126*, 294–301 (2017).
- [16] Tang, W., Chao, Y., Weng, X., Deng, L., & Xu, K. Optical Property and the Relationship between Resistivity and Surface Roughness of Indium Tin Oxide Thin Films. *Physics Procedia*, *32*, 680–686 (2012).



- [17] Ren, K., Wang, Y., Ye, C., Du, Z., Bian, J., Long, C., Guan, J.. Realizing significant dielectric dispersion of composites based on highly conducting silvercoated glass microspheres for wide-band non-magnetic microwave absorbers. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(3), 528–542 (2019).
- [18] Li, Y., Sun, N., Liu, J., Hao, X., Du, J., Yang, H., Cao, M. Multifunctional BiFeO 3 composites: Absorption attenuation dominated effective electromagnetic interference shielding and electromagnetic absorption induced by multiple dielectric and magnetic relaxations. *Composites Science and Technology*, 159, 240–250 (2018).
- [19] Jia, Z., Lan, D., Lin, K., Qin, M., Kou, K., Wu, G., & Wu, H. Progress in lowfrequency microwave absorbing materials. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(20), 17122–17136 (2018).
- [20] Ramoa, S. D. A. S., Barra, G. M. O., Merlini, C., Livi, S., Soares, B. G., & Pegoretti, A. Electromagnetic interference shielding effectiveness and microwave absorption properties of thermoplastic polyurethane / montmorillonite-polypyrrole nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(5), 1377–1384 (2018).
- [21] Ma, J., Zhang, X., Liu, W., & Ji, G.. Direct synthesis of MOF-derived nanoporous CuO/carbon composites for high impedance matching and advanced microwave absorption. *Journal of Materials Chemistry C*, *4*(48), 11419–11426 (2016).
- [22] PARK, J.S., TANIGUCHI, S. AND PARK, Y.J. Maximum joule heat by tubular susceptor with critical thickness on induction heating. J.Phys. D: Appl. Phys. 42, 2009, p. 045509.
- [23] ASTM International. All Rights Reserved. Titanium: A Technical Guide, 2nd Edition (#06112G), 2000.
- [24] LIU, H. D., ZHAO, Y. P., RAMANATH, G., MURARKA, S.P., WANG,
 G. C. Thickness dependent electrical resistivity of ultrathin (>40 nm) Cu films. Thin Solid Films vol 384, pg 151 156 2001.
- [25] MECH.K, KOWALIK.R, ZABINSKI.P,. Cu Thin films deposited by dc magnetron sputtering for contact surfaces on eletronic componentes. Archives Of Metallurgy and Materials. Vol 56, pg 903-908, 2011.
- [26] Y. Z. Liu, X. T. Zu, S. Y. Qiu, J. Cao, C. X. Li, X. Q. Huang, C. F. Wei: Phase formation and modification of corrosion property of nitrogen implanted TiAIV alloy. Vacuum 81 (1):71–76, 2006.



- [27]VERTATA. Petr, DRAHOKOUPILB, Jan. VLCAKC, Petr. Surface characterization of titanium alloys for nitrogen ion implantation. 2017, Acta Polytechnica CTU Proceedings 9:39–42.
- [28]JAFARI, mahmoud. VAEZZADEH mehdi, and NOROOZIZADEH, sogand. Thermal Stability of a Phase of Titanium by Using X-Ray Diffraction. Metallurgical and materials transactions a volume 41a, 2010, 3287-3290