

• C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# **Deposição de Zircónia e Estanho para Produção de Filmes Finos com Nanoporosidade Aberta**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de  
Materiais na Especialidade de Biomateriais

**Autor**

**Miguel Carlos Pereira Travassos**

**Orientadoras**

**Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira**

**Mestre Rita Joana Vaz dos Santos**

**Júri**

**Presidente** Professora Doutora Ana Paula Piedade  
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Vogais** Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira  
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

Doutor Manuel Peralta Evaristo  
Investigador do CEMUC

---

**Coimbra, setembro, 2014**

## AGRADECIMENTOS

A dissertação aqui apresentada não poderia ter sido finalizada sem o apoio e contribuição dos muitos que me ajudaram durante o percurso de realização deste trabalho. Por isso presto aqui o meu agradecimento:

À Professora Doutora Maria Teresa Vieira pela oportunidade em frequentar este mestrado, contribuindo em muito para um enriquecimento académico e científico, mas sobretudo pela orientação durante a dissertação, disponibilizando tempo para esclarecimento de dúvidas apesar do horário extremamente preenchido e encorajando com novas ideias sempre que um obstáculo parecia inultrapassável;

À Investigadora Rita Joana Santos pela dedicação, acompanhamento e empenho prestados no decurso do trabalho e que rapidamente se revelou uma amiga;

Aos restantes membros do grupo de nanomateriais e microfabricação e do grupo de engenharia de superfícies do CEMUC, pela ajuda e disponibilidade, tanto nas questões técnicas como nos momentos banais;

Aos colegas de sala e de mestrado, pelo companheirismo, boa disposição e amizade criados durante esta fase e também pelos bons momentos passados;

Aos meus pais, aos meus avós e à minha irmã, pelos valores transmitidos que fizeram de mim a pessoa que sou e pelo esforço infindável que fazem para que tudo se torne possível;

À minha noiva pelo apoio e motivação incondicionais, pelo afeto e compreensão.

## RESUMO

Este trabalho contempla a produção de filmes finos com o intuito de produzir nanoporos abertos na sua verticalidade, com vista numa aplicação final para filtração de nanopartículas. Para tal, optou-se pelo sistema de zircónia e estanho, com vista a remoção deste último para a formação de poros.

Por pulverização catódica foram depositados zircónia e estanho, em diversos substratos e diferentes percentagens, partindo de dois métodos diferentes. Após as deposições, os filmes finos foram caracterizados e posteriormente aquecidos a uma temperatura superior à de fusão do Sn para a sua remoção em estado líquido.

Este estudo permitiu a deposição de dois materiais até então não utilizados conjuntamente em pulverização catódica, tanto quanto é do nosso conhecimento. Os filmes finos com menores concentrações de Sn evidenciaram uma estrutura tetragonal, com tendência a amorfizar com o aumento do teor do dopante. Os filmes não apresentaram um crescimento colunar, contudo concluiu-se que o estanho está incorporado na rede de zircónia. O dopante também se encontra na forma de esferas nanométricas, distribuído na matriz de zircónia, o que impossibilitou a sua remoção por completo.

**Palavras-chave:** Zircónia; estanho; pulverização catódica; nanoporos; filmes finos.

## ABSTRACT

This work is based on the deposition of thin films aiming the production of a structure with open nanopores in its verticality, being the nanoparticle filtration the final application. The chosen system was zirconia and tin, owing the removal of the last one in order to the formation of nanoporos.

Zirconia and tin were deposited by sputtering using two methods, on different substrates and various contents. After the depositions, the thin films were characterized and then heated at a temperature above the tin fusion point, so it could be removed in liquid state.

This study allowed the deposition of two materials used together in sputtering never reported yet, to the best of our knowledge. The thin films with less content of tin exhibit a tetragonal structure, although by raising the dopant concentration, they tend to become amorphous. No columnar growth has occurred, however it is concluded that tin is incorporated in the zirconia lattice. The dopant was also found to be distributed in the zirconia matrix in the form of nanometric spheres, disabling its complete removal.

**Keywords** Zirconia; tin; sputtering; nanopores; thin films.

## ÍNDICE

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	ii
Abstract .....	iii
Índice de Figuras.....	v
Índice de Tabelas .....	vii
Simbologia e Siglas.....	viii
Introdução.....	1
1. Revisão Bibliográfica .....	3
1.1. Nanopartículas (NPs).....	3
1.2. Filtros de Nanopartículas .....	4
1.3. Estruturas Nanoporosas.....	5
1.3.1. Estruturas Nanoporosas Produzidas por Pulverização Catódica .....	6
1.4. ZrO <sub>2</sub> (Sn).....	15
2. Materiais e Procedimento Experimental .....	17
2.1. Materiais.....	17
2.2. Produção dos filmes finos .....	17
2.2.1. Preparação dos Substratos.....	17
2.2.2. Pulverização Catódica.....	17
2.3. Remoção do Estanho.....	19
2.4. Destacamento dos filmes.....	19
2.5. Técnicas de Caracterização .....	20
2.5.1. Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) .....	20
2.5.2. Microscopia de Força Atômica (AFM).....	20
2.5.3. Difração de Raios X (XRD).....	21
2.5.4. Microsonda Eletrônica (EPMA) .....	22
2.5.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	22
2.5.6. Nanoindentação .....	23
3. Resultados e Discussão.....	24
3.1. Determinação de Espessuras .....	24
3.2. Análise Estrutural .....	25
3.3. Dureza .....	28
3.4. Nanoporosidade .....	30
3.4.1. Morfologia.....	30
3.4.2. Topografia .....	36
3.5. Destacamento dos filmes finos.....	40
Conclusões e Trabalho Futuro.....	41
Referências Bibliográficas .....	43
Apêndice A.....	49
Anexo A .....	51

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração dos mecanismos de captação de nanopartículas não dependentes de forças eletrostáticas [19].....	5
Figura 2 - Ilustração da captura de nanopartículas por forças electroestáticas [20].....	5
Figura 3 - Alvo $ZrO_2 + 2P$ .....	18
Figura 4 - Sistema de aquecimento para a remoção do Sn dos filmes.....	19
Figura 5 - Evolução das espessuras dos filmes finos com o tempo de deposição.....	25
Figura 6 - Difractogramas dos filmes Z2P-180 e Z4P-180 em Si.....	26
Figura 7 - Difractograma do filme ZSn-60 em Si.....	27
Figura 8 - Difractograma do filme ZSn-60 PC depositado em Si.....	28
Figura 9 - Curvas de indentações do filme Z2P a 5 mN.....	29
Figura 10 - Curvas de indentações do filme Z4P a 5 mN.....	29
Figura 11 - Curvas de indentações do filme ZSn a 5 mN.....	30
Figura 12 - Imagem SEM da superfície do filme Z2P-30.....	31
Figura 13 - Imagem SEM da superfície do filme Z2P-30 a maior ampliação.....	31
Figura 14 - Imagem SEM da superfície do filme Z4P-30.....	31
Figura 15 - Imagem SEM da superfície do filme Z4P-30 a maior ampliação.....	31
Figura 16 - Mapas de distribuição elementar do filme Z4P-90: elemento zircónio (direita); imagem SEM (centro); elemento estanho (esquerda).....	31
Figura 17 - Imagem SEM da superfície do filme ZSn-30.....	32
Figura 18 - Imagem SEM da superfície do filme ZSn-30 a maior ampliação.....	32
Figura 19 - Imagem SEM da superfície do filme Z2P-30 após tentativa de remoção do Sn.....	33
Figura 20 - Imagem SEM da superfície do filme Z2P-30 após tentativa de remoção do Sn, a maior ampliação.....	33
Figura 21 - Imagem SEM da superfície do filme Z4P-30 após tentativa de remoção do Sn.....	33
Figura 22 - Imagem SEM da superfície do filme Z4P-30 após tentativa de remoção do Sn, a maior ampliação.....	33
Figura 23 - Imagem SEM da superfície do filme ZSn-30 após tentativa de remoção do Sn.....	33
Figura 24 - Imagem SEM da superfície do filme ZSn-30 após tentativa de remoção do Sn, a maior ampliação.....	33
Figura 25 - Imagem SEM da secção transversal de Z2P-30 após tentativa de remoção do Sn.....	34
Figura 26 - Imagem SEM da secção transversal de Z4P-30 após tentativa de remoção do Sn.....	34
Figura 27 - Imagem SEM da secção transversal de ZSn-30 após tentativa de remoção do Sn.....	34
Figura 28 - Imagens TEM do filme fino Z2P-5 em diferentes zonas do filme.....	35
Figura 29 - Imagens TEM do filme fino Z4P-5 em diferentes zonas do filme.....	36
Figura 30 - Imagens TEM do filme fino ZSn-15 em diferentes zonas do filme.....	36
Figura 31 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e de fase (direita) do filme Z2P-30.....	37

---

Figura 32 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e de fase (direita) do filme Z2P-60.....	37
Figura 33 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e de fase (direita) do filme Z2P-90.....	37
Figura 34 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e de fase (direita) do filme Z2P-30 em Si.....	38
Figura 35 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e de fase (direita) do filme Z2P-30.....	39
Figura 36 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e fase (direita) do filme Z4P-30.....	39
Figura 37 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e fase (direita) do filme ZSn-30.....	39

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Filmes finos nanoporosos depositados por pulverização catódica. ....	8
Tabela 2 - Denominação atribuída aos filmes finos.....	24
Tabela 3 - Valores de dureza e profundidade das indentações.....	29
Tabela 4 - Denominação atribuída aos filmes finos para análise em TEM.....	35
Tabela 5 - Rugosidade média aritmética ( $S_a$ ) e rugosidade média quadrática ( $S_{ms}$ ) dos filmes produzidos.....	38



## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

% pd	Percentagem ponderal
% mol	Percentagem em mol
$f_0$	Frequência de ressonância
$k$	Constante de força
$\theta$	Ângulo de incidência dos raios X
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação incidente
$S_a$	Rugosidade média aritmética
$S_{ms}$	Rugosidade média quadrática

### Siglas

AFM	Microscopia de Força Atômica ( <i>Atomic Force Microscopy</i> )
CVD	Deposição Química em fase de Vapor ( <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
d.c.	Corrente Direta ( <i>Direct Current</i> )
EDP	Etilenodiamina Pirocatecol
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raio X ( <i>Energy Dispersive X ray Spectroscopy</i> )
EPMA	Microsonda Eletrônica ( <i>Electron Probe Micro Analysis</i> )
ETFE	Etilenotetrafluoroetileno
ICDD	Centro Internacional de Dados de Difração ( <i>International Centre for Diffraction Data</i> )
m.f.	Média Frequência
NPs	Nanopartículas
PLD	Deposição por Laser Pulsado ( <i>Pulsed Laser Deposition</i> )
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoroetileno
r.f.	Radio Frequência

SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>Transmission Electron Microscopy</i> )
XRD	Difração de Raio X ( <i>X Ray Diffraction</i> )

## INTRODUÇÃO

Desde sempre que as nanopartículas (NPs) estiveram presentes no meio ambiente e, conseqüentemente, em contacto com o ser humano. Com os avanços da tecnologia, a concentração destes nanomateriais presentes em ambientes “indoor” aumentou substancialmente, tal como a sua diversidade, em termos de forma, tamanho, composição química ou estrutura.

A comunidade científica tem despertado o seu interesse em torno deste problema, muito graças ao facto de que as NPs possuem características e comportamentos bastante distintos dos seus correspondentes de maior dimensão, na qual a elevada área de superfície específica (superfície por unidade de volume) desempenha um papel importantíssimo, contribuindo em muitos casos para uma elevada reatividade, o que pode resultar num elevado potencial de toxicidade. Desta forma seria de grande interesse reduzir a sua exposição a este tipo de ambientes, através de processos de filtração e captação, ao atuar no controlo da concentração de NPs no meio ambiente, e por sua vez, evitar o contacto com sistemas sensíveis a estes materiais.

Alguns dispositivos para captação ou filtração de NPs já se encontram em desenvolvimento [1], [2], estando um já comercializado, na sua maioria constituídos por materiais poliméricos [3], [4]. Os materiais em uso para a filtração de NPs atuam na captura por parte de fibras ou grelhas, em que os mecanismos regentes se baseiam em forças eletrostáticas ou em difusão browniana. Contudo, não foi encontrada nenhuma evidência da existência de um material cerâmico que atue na filtração/captação de NPs. A vantagem da utilização de filtros cerâmicos é sobretudo a resistência à corrosão e a estabilidade térmica destes materiais. Estruturas nanoporosas com aplicação na filtração de NPs têm de possuir um sistema onde ocorra percolação dos poros que permitam a passagem de um fluido e contribuam para reter as partículas com maior diâmetro do que os poros.

O objetivo primordial do presente trabalho visou a produção e caracterização de filmes finos depositados por pulverização catódica, a partir de um alvo cerâmico ( $ZrO_2$ ) com Sn de modo a obter um filme fino bifásico que por dissolução da fase metálica induza um filme nanoporoso capaz de reter NPs.

Esta dissertação divide-se em três capítulos, onde no capítulo 1 se encontra uma breve descrição de NPs e seu comportamento na presença de materiais porosos que atuem como filtros ou captadores. Algumas estruturas nanoporosas que poderiam ter aplicação possível na filtração de NPs são também revistas, principalmente as produzidas por pulverização catódica. No segundo capítulo estão descritos os materiais e as técnicas utilizadas na produção de filmes finos, assim como as técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos filmes finos produzidos por pulverização catódica, assim como dos processos utilizados para a remoção do Sn e destacamento dos filmes finos do substrato. Por último, são apresentadas as conclusões relativas ao trabalho desenvolvido e propostas vias para uma investigação futura.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As NPs são materiais de dimensão nanométrica (< 100 nm) cujas propriedades divergem das de partículas de maior tamanho, principalmente devido à elevada superfície específica. Neste capítulo é realizada uma abordagem às NPs, com incidência nos potenciais problemas e na importância em captá-las, tanto para o seu estudo, como para a proteção do ser humano e meio ambiente. Alguns materiais que atuam na captação/filtração serão também descritos, assim como os respectivos processos de produção.

### 1.1. Nanopartículas (NPs)

Nas últimas décadas, a libertação de materiais nanométricos para o meio ambiente tem vindo a aumentar significativamente, e é uma das principais preocupações atuais dos investigadores [5], [6].

As NPs estão presentes desde sempre, podem ser de origem: natural, como são exemplo, as resultantes dos incêndios florestais, dos vulcões, das tempestades; antropogénica, processos não intencionais de libertação de NPs, onde contam as técnicas de desgaste, de soldadura, de anodização ou até mesmo o tráfego rodoviário [7]–[9]. No entanto, mesmo quando a incorporação de NPs noutros materiais é intencional (nanocompósitos), há a possibilidade de se destacarem da matriz [5], [10].

A mais recente definição de NPs refere-se a um material de origem natural ou antropogénica (intencional ou acidental) que contém partículas em estados não ligado, aglomerado ou agregado, onde pelo menos 50% das partículas apresenta uma ou mais dimensões menor que 100 nm, esta definição inclui os nanotubos onde apenas uma dimensão é nanométrica (diâmetro) [11]. No entanto, alguns autores indicam que a denominação de NPs deveria ser só para materiais com dimensões compreendidas entre 10 e 30 nm (especialmente metais e óxidos metálicos) por admitirem que os níveis de toxicidade se alteram consideravelmente para este intervalo de tamanho de partícula [12].

Na generalidade, as NPs apresentam propriedades únicas devido ao seu pequeno tamanho, o que lhes confere uma enorme superfície específica e portanto grande reatividade. Algumas propriedades como a massa ou as características químicas dos

materiais maciços tornam-se menos relevantes que o tamanho da partícula, área superficial ou características químicas da superfície, em que são predominantes os efeitos quânticos e movimentos brownianos em detrimento da gravidade. Por estas razões, alguns autores consideram ser mais representativo a quantificação em número de partículas por unidade de volume ao invés da massa por unidade de volume [11]–[14].

A recente produção em massa de NPs tem vindo a tornar a sua exposição um fator a ter em conta. Devido às suas propriedades, estas facilmente se podem incorporar num ecossistema e afetá-lo, o que pode representar um enorme perigo para a fauna e flora, como por exemplo, ao entrarem em cadeias alimentares, o que pode pôr em risco o meio ambiente [15], [16].

Devido ao seu pequeno tamanho, as NPs têm fácil acesso aos portais de entrada no corpo humano, como a pele (apesar de haver diferentes opiniões de vários autores), via gastrointestinal, os pulmões e nervos olfatórios através das vias respiratórias. Assim torna-se fácil a entrada das NPs na corrente sanguínea e conseqüentemente a sua migração para os vários órgãos vitais [17].

Todavia, tanto para o ser humano como para o restante meio ambiente, o risco só é significativo mediante dois parâmetros: o perigo e a exposição. Ao reduzir a exposição a zero serão inviabilizados quaisquer problemas relacionados com o perigo. A melhor forma para garantir a segurança de problemas advindos das NPs é certamente reduzir a exposição [18], pelo que, neste contexto, seria importante reduzir a concentração de NPs libertadas para a atmosfera.

## **1.2. Filtros de Nanopartículas**

A eficiência de alguns filtros que atuam na captação de NPs tem vindo a ser estudada ao longo dos últimos tempos, com maior ênfase nesta década [19]. Como foi mencionado no subcapítulo 1.1, as NPs regem-se maioritariamente por mecanismos quânticos que não dependem de forças eletrostáticas: intercepção, difusão browniana, impacto inercial e deposição gravitacional (figura 1). Caso o filtro e as partículas apresentem cargas elétricas, os mecanismos que entram em ação são predominantemente as forças de Coulomb e dieletroforéticas, representadas na figura 2 [19], [20].

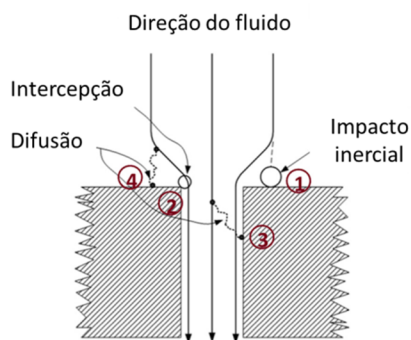


Figura 1 - Ilustração dos mecanismos de captura de nanopartículas não dependentes de forças eletrostáticas [19].

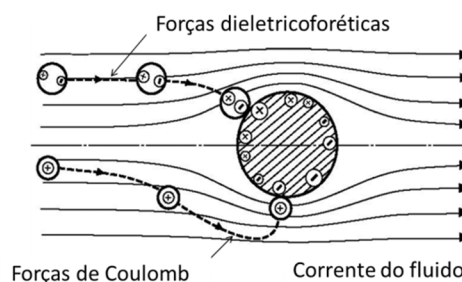


Figura 2 - Ilustração da captura de nanopartículas por forças electrostáticas [20].

De entre os materiais que atuam na filtração de NPs destacam-se estudos sobre filtros compostos por fibras [1], [21], grelhas [1], [2] e membranas de poros capilares [3]. Os filtros fibrosos podem ser de fibra de vidro, PP, PTFE, etc., e apresentam elevadas áreas de contato o que facilita a adesão das NPs por difusão browniana ou intercepção [21]. O mesmo sucede para as membranas de poro capilar, constituídas por policarbonato em que os poros podem ser criados por ataque químico [3], [4]. As grelhas podem ser metálicas (por exemplo, aço inoxidável ou níquel) ou poliméricas (ETFE ou PP) [1], [2]. Carga elétrica pode ser facilmente atribuída, o que facilita a captura das partículas maioritariamente por forças de Coulomb [2].

### 1.3. Estruturas Nanoporosas

As estruturas nanoporosas podem ser divididas em duas classes: as membranas e os filmes nanoporosos. No primeiro caso, a forma de conseguir um filtro nanoporoso passa por diminuir o tamanho dos poros já existentes em materiais que por si só já são porosos. Os poros de diâmetro nanométrico (1 - 100 nm) permitirão apenas a passagem de partículas de dimensão inferior desde que haja permeabilidade do fluido através do filtro por entre os poros. Para o caso dos filmes nanoporosos as técnicas de produção podem ser as mais variadas e neste caso o material é depositado num substrato de geometria planar. As estruturas nanoporosas também podem ser resultantes da desligagem de ligas metálicas. O elemento menos nobre é dissolvido química ou electroquimicamente, e organiza o material em ligamentos com poros, onde antes se encontrava a espécie dissolvida. No entanto, devido à microestrutura instável e propensão à corrosão química, os materiais mais estudados para esta aplicação são o ouro e o silício [22]–[24].

A anodização é um exemplo de um método bastante utilizado para formar um óxido metálico a partir de um metal, em que se forma uma estrutura porosa com poros ordenados. Os materiais mais utilizados são alumínio, zircônio ou titânio [25]–[29]. Em casos específicos, podem controlar-se os parâmetros de anodização (tensão aplicada e/ou eletrólito e sua concentração) para fabricação de arranjos nanotubulares [26], [29], [30] ou estruturas porosas ramificadas [31].

As técnicas de produção de uma estrutura nanoporosa vão ditar se os poros apresentam uma distribuição monomodal ou uma heterogeneidade de diâmetro de poros. Possíveis técnicas de criação de estruturas nanoporosas são listadas em seguida [32]:

- Sol-gel
- Evaporação de solventes
- Polimerização
- Eletrodeposição
- Precipitação de sais
- Sinterização de pós
- PLD (do inglês *Pulsed Laser Deposition*, deposição com laser pulsado)
- CVD (do inglês *Chemical Vapor Deposition*, deposição em fase de vapor)
- Pulverização catódica

### **1.3.1. Estruturas Nanoporosas Produzidas por Pulverização Catódica**

A pulverização catódica é uma técnica de deposição em fase de vapor capaz de formar filmes finos. O princípio básico do método consiste em colocar o alvo (material a depositar) em frente ao substrato (onde é depositado o filme fino) numa câmara com gás inerte, em geral Ar. O alvo e o substrato são o cátodo e o ânodo, respetivamente, em que podem ser utilizadas, por exemplo, uma corrente direta (d. c.) ou radio frequência (r. f.). A pressão pode rondar entre as décimas de Pascal até às centésimas para que os eletrões livres ganhem energia suficiente para ionizar o Ar em Ar<sup>+</sup>. O gás ionizado é atraído para o cátodo e ejeta os átomos do alvo que se depositam no ânodo, dando origem à formação do filme fino.



Os parâmetros de deposição têm uma implicação direta na estrutura do filme pelo que se podem formar filmes porosos, filmes densos ou membranas (caso o suporte seja de natureza porosa). No caso de o filme ser denso, é possível conjugar com outras técnicas (*e.g.*, anodização, desligagem, ataque químico ou eletroquímico) para formar os poros e consequentemente um material poroso [33]–[38]. Ao alterar o ângulo a que se encontra disposto o substrato é possível tirar partido do efeito de sombra causado durante a deposição e criar filmes porosos. Assim, o crescimento colunar típico da técnica faz com que o filme cresça sem que os átomos atinjam algumas zonas ocultas pelas colunas já formadas [39]–[41].

Na tabela 1 encontram-se sumarizados alguns trabalhos em que a técnica de pulverização catódica foi utilizada para a criação de filmes finos porosos.

Tabela 1 – Filmes finos nanoporosos depositados por pulverização catódica.

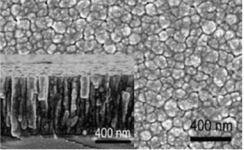
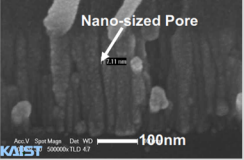
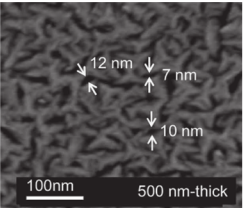
Método	Ano Ref.	Material do filme	Substratos	Tamanho médio de poros (nm)	Condições de deposição	Procedimento	Imagem
Filmes porosos produzidos por deposição	2010 [42]	CN <sub>x</sub>	Si	-	Pulverização catódica m.f. reativa Ar/N <sub>2</sub> com magnetrão Frequência = 20 kHz P: 0,4 Pa Potência específica: 2,5 W/mm <sup>2</sup>  T: 300 °C Bias negativo: 0 – (-150) V	Polarização negativa até - 100 V forma uma estrutura colunar porosa. Até -150 V perde a estrutura colunar, e predomina uma estrutura filamentosa e um filme mais denso.	 Imagens SEM com bias negativo de -50 V.
	2010 [39]	Cr	Cu galvanizado	10	Pulverização catódica d.c. P: 0,93 Pa Potência específica: 1,50 W/mm <sup>2</sup>  Ângulo de incidência: 45°	O ângulo de incidência favorece o efeito de sombra e cria poros entre as colunas. O cobre galvanizado serve como suporte que depois é sacrificado por ataque seletivo.	 Imagem SEM da secção transversal do filme de Cr sem substrato.
	2012 [43]	Cr	Si revestido com SiN por CVD	5 – 12	Pulverização catódica d.c. P: 0,93 Pa Velocidade de deposição: 11,6 nm/min	Este processo tem como vantagem o efeito sombra que permite o crescimento colunar. Para espessuras de 500 nm, a superfície do filme apresenta poros de 10 nm. A base do filme é removida por desbaste iônico, em que permanece um filme poroso com poros mais pequenos na parte inferior do que na superior.	 Imagem SEM do topo do filme de Cr com 500 nm de espessura.

Tabela 1 - Filmes finos nanoporosos depositados por pulverização catódica (continuação).

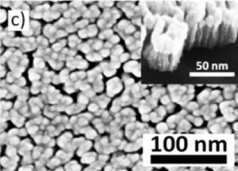
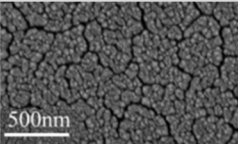
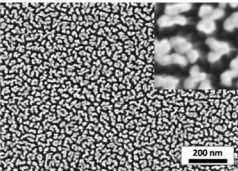
Método	Ano Ref.	Material do filme	Substrato	Tamanho médio de poros (nm)	Condições de deposição	Procedimento	Imagem
Filmes porosos produzidos por deposição	2013 [40]	Pt + CeO <sub>2</sub>	Grafite Si	> 25 nm	Co-deposição com magnetrão P: 6x10 <sup>-1</sup> Pa  Pt depositado por d.c. Velocidade de deposição: 1 nm/min Ângulo do alvo: 45°  CeO <sub>2</sub> depositado por r.f. Potência específica: 0,05 W/mm <sup>2</sup>	A estrutura porosa advém do crescimento colunar das ilhas formadas no suporte de grafite (que não sucede no suporte de silício) e forma-se um filme de nanofios. Os poros são formados pelos espaços entre ilhas de nucleação.	 Imagem SEM do filme com espessura de 30 nm em grafite.
	2013 [44]	Pt	Si	-	P: 8 – 16 Pa  Potência: 200 W Potência específica: –	A porosidade da superfície é controlada apenas pelo tempo e pressão de deposição. A maior pressão aumenta o número de pontos de nucleação, resultando numa maior porosidade.	 Imagem SEM do filme depositado a 16 Pa. Porosidade de 42%.
	2013 [45]	Pt + CeO <sub>2</sub>	Carbono vítreo	-	Co-deposição com magnetrão P: 2,7 Pa  Pt depositado por d.c. Potência: 20 W  CeO <sub>2</sub> depositado por r.f. Potência: 100 W Velocidade de deposição: 0,5 nm/min  Potência específica: –	O oxigénio da céria atua no substrato para formar uma superfície nanoestruturada que contribui para promover a porosidade do filme ao longo do crescimento.	 Imagem SEM do filme após 20 minutos de deposição.

Tabela 1 - Filmes finos nanoporosos depositados por pulverização catódica (continuação).

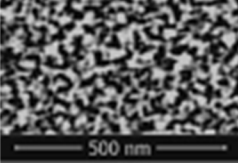
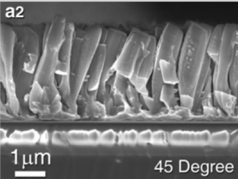
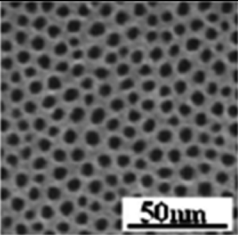
Método	Ano Ref.	Material do filme	Substrato	Tamanho médio de poros (nm)	Condições de deposição	Procedimento	Imagem
Filmes porosos produzidos por deposição	2014 [46]	Ta	Si Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (TEM)	-	Condensação em gás inerte por pulverização catódica d.c. com magnetrão  Potência específica: 0,05 W/mm <sup>2</sup>  Rotação de substrato	Condensação da fase de vapor na zona de agregação forma NPs de Ta. As partículas até 3 nm depositam-se no substrato e formam um filme com poros nos espaços entre elas. A análise de XPS mostra que as camadas mais superficiais são óxidos (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) e subóxidos (TaO ou TaO <sub>2</sub> ).	 Imagem SEM do filme de NPs de Ta.
	2014 [41]	Mg	Si	-	Pulverização catódica r.f. P: 0,33 Pa Velocidade de deposição: 1,6 nm/s  Pulverização catódica d.c. P: 0,33 Pa Velocidade de deposição: 0,6 – 2,4 nm/s  Ângulo dos substratos: 5° – 45°	Comparação entre pulverização catódica d.c. e r.f.. Só em d.c. se formam superfícies porosas. A inclinação dos substratos cria um efeito sombra e o crescimento colunar é intercalado com poros que atravessam a superfície do filme até ao substrato.	 Imagem SEM da secção transversal do filme depositado a 2,4 nm/s, ângulo de 45°.
Formação de poros por remoção de um componente	2005 [35]	Al <sub>56</sub> Si <sub>44</sub>	Si com SiO <sub>2</sub> na superfície e quartzo (estrutural)  Ge (composição)	5 – 13	Pulverização catódica r.f. P: 0,1 – 0,7 Pa Potência: 100 – 150 W Potência específica: –  Velocidade de deposição: 7,5 – 46 nm/min  Temperatura do substrato: Temp. amb. – 300 °C	Formação de cilindros de Al numa matriz amorfa de Si. De seguida, o alumínio é removido por imersão em solução de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> . Ao aumentar a percentagem de Al ocorrerá a cristalização do Si e não haverá formação de Al cilíndrico.	 Imagem SEM do filme de Al <sub>56</sub> Si <sub>44</sub> depositado a 46 nm/min.

Tabela 1 - Filmes finos nanoporosos depositados por pulverização catódica (continuação).

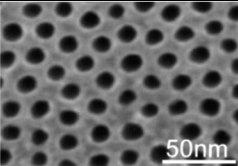
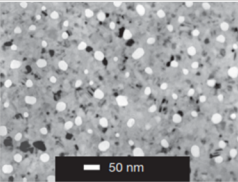
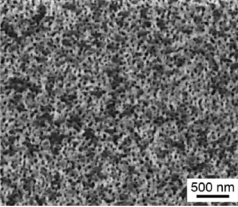
Método	Ano Ref.	Material do filme	Substrato	Tamanho médio de poros (nm)	Condições de deposição	Procedimento	Imagem
Formação de poros por remoção de um componente	2007 [36]	Al + Ge	Si com SiO <sub>2</sub> na superfície Vidro	15 – 20	Pulverização catódica r.f. P: 0,052 – 0,73 Pa  Potência: 60 – 150 W Potência específica: –  T: Temp. amb. – 100 °C	Na composição até Al <sub>70</sub> Ge <sub>30</sub> o filme adota uma estrutura com cilindros de Al incorporados em Ge. Os poros são formados pela remoção de Al em solução de ácido fosfórico.	 Imagem SEM do filme após remoção do Al.
	2007 [47]	SiO <sub>2</sub> + Si		9 – 35	Pulverização catódica r.f. reativo P: 0,2 Pa Potência específica: 0,4 W/cm <sup>2</sup> Velocidade de deposição: 3,4 nm/min	Si é depositado entre duas camadas de SiO <sub>2</sub> , um dos lados padronizado. Posterior ataque por EDP (etilenodiamina pirocatecol) que remove o silício com orientação (111) até atingir o lado oposto com SiO <sub>2</sub> .	 Imagem TEM do filme com 15 nm de Si após ataque com EDP.
	2007 [33]	Au + Ag	Si (estrutura) Polimida revestida com 20 nm de Au (composição)	20 – 50	Co-deposição com magnetrão  Alvos dispostos paralelamente e opostos ao substrato	A disposição dos alvos paralelos cria um gradiente de composição na horizontal do filme. A remoção de Ag é feita por dissolução em solução de ácido nítrico	 Imagem FIB do filme com composição inicial de 26% at.

Tabela 1 - Filmes finos nanoporosos depositados por pulverização catódica (continuação).

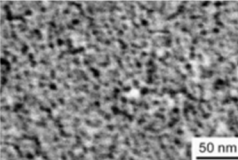
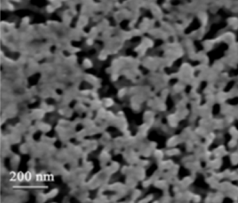
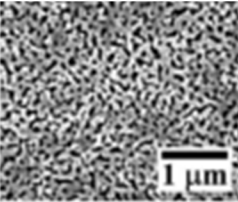
Método	Ano Ref.	Material do filme	Substrato	Tamanho médio de poros (nm)	Condições de deposição	Procedimento	Imagem
Formação de poros por remoção de um componente	2010 [34]	Pd + Ni	Si revestido: 50 nm Si <sub>x</sub> N <sub>y</sub> amorfo + 2 nm de Ta + 2 nm de Pd	5 – 10	Co-deposição r.f. com magnetrão Potência: 35 W Potência específica: –	Desligagem do filme PdNi por imersão em solução de ácido sulfúrico para remoção do Ni. O uso de tensoativos (ácido oleico e oleamina) ajuda a formar ligamentos mais robustos. Os ultrassons são usados para acelerar o processo.	 Imagem SEM do filme PdNi após ataque durante 60 min.
	2013 [37]	AgMgCe	SiO <sub>2</sub> vítreo	50	Co-deposição	Na composição Ag <sub>65</sub> Mg <sub>24</sub> Ce <sub>11</sub> forma-se uma fase metálica amorfa. Mg e Ce são removidos em solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , abrindo espaço para que a prata se reorganize em ligamentos.	 Imagem SEM do filme de Ag, após remoção de Mg e Ce.
	2013 [38]	Au + Ag	Si revestido com 10 nm Cr	-	Co-deposição r.f. P: 0,7 Pa Potência (Ag): 30 W Potência (Au): 18 W Potência específica: –	Depois de fabricado o filme precursor, segue-se o tratamento térmico a 360 °C em atmosfera de N <sub>2</sub> . Dissolução de Ag em diferentes proporções de HNO <sub>3</sub> e a várias temperaturas. Temperaturas entre 20 e 80 °C e concentrações de HNO <sub>3</sub> em água de 1 a 1:3.	 Imagem SEM do filme de Au após remoção de Ag a 20 °C em solução HNO <sub>3</sub> de 1:0,5.

Tabela 1 - Filmes finos nanoporosos depositados por pulverização catódica (continuação).

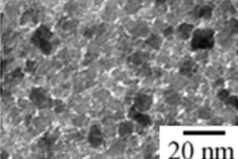
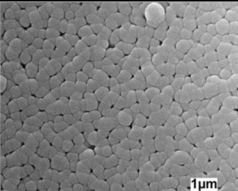
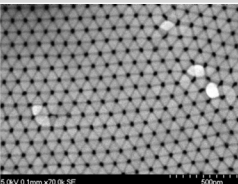
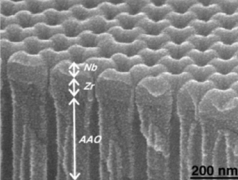
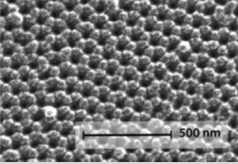
Método	Ano Ref.	Material do filme	Substrato	Tamanho médio de poros (nm)	Condições de deposição	Procedimento	Imagem
Formação de poros por remoção de um componente	2014 [48]	TiO <sub>2</sub>	Vidro sódico cálcico	2	Pulverização catódica reativo Ar/O <sub>2</sub> P: 4 Pa  Alvos: Ti e W	Os filmes de TiO <sub>2</sub> dopados com W são tratados termicamente em atmosfera de O <sub>2</sub> . O substrato contém sódio e forma-se Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> solúvel em água. Quando as amostras são lavadas formam-se poros nos filmes muito finos.	 Imagem TEM do filme dopado com W (Ti/W=0,55).
	2008 [49]	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> anódica	<100	Pulverização catódica r.f. reativo Ar/O <sub>2</sub> P: 1,33 Pa Potência: 0,05 W/mm <sup>2</sup> Razão de caudais 5:3 Velocidade de deposição: 0,67 Å/s T: 200 °C	Devido à baixa difusão na superfície, o filme tem tendência a crescer verticalmente, permitindo a produção de um filme de maior espessura sem oclusão dos poros. As melhores deposições foram para espessuras de 250 e 350 nm.	 Imagem SEM do filme de SiO <sub>2</sub> em alumina anódica com espessura de 350 nm.
Deposição em Membranas	2008 [50]	Zr	Membrana de alumina anódica	40 – 60	Pulverização catódica com canhão de iões P: 0,1 Pa Velocidade de deposição: 2 nm/min	A deposição é feita por controlo dos ângulos do substrato (0-90°) e do alvo (45°), relativamente ao canhão de iões. Para ângulos de substrato abaixo de 30° não se reduz o tamanho de poros relativamente aos da membrana. Em oposição, para ângulos acima dos 60°, os poros diminuem para cerca de metade do tamanho inicial.	 Imagem HRSEM do filme de Zr com 500 nm de espessura. Poros reduzidos de 60 para 40 nm.

Tabela 1 - Filmes finos nanoporosos depositados por pulverização catódica (continuação).

Método	Ano Ref.	Material do filme	Substrato	Tamanho médio de poros (nm)	Condições de deposição	Procedimento	Imagem
Deposição em Membranas	2010 [51]	Nb e Hf	Membrana de alumina anódica não revestida e revestida com 100 nm de Zr	30	Pulverização catódica d.c. P: 0,1 Pa Velocidade de deposição: 1 nm/min	A deposição direta de Hf ou Nb preenche os poros do substrato com estruturas hexagonais. Quando tem Zr como camada intermédia, o crescimento dá-se verticalmente e os poros permanecem desobstruídos.	 <p>Imagem FESEM da secção transversal do filme de Nb em alumina com camada intermédia de Zr.</p>
	2013 [52]	NiO	Membrana de alumina anódica	-	Pulverização catódica r.f. reativo Ar/O <sub>2</sub> P: 1,5 Pa Potência: 100 W Potência específica: –  Ângulo do Cátodo: 23° Alvo: NiO	A quantidade de O <sub>2</sub> durante a deposição reativa altera a orientação preferencial do filme de (200) para (111) devido ao excesso em oxigénio na célula unitária. O crescimento do filme não ocorre nos poros.	 <p>Imagem HRSEM do filme de NiO com uma razão de caudais Ar/O<sub>2</sub> de 1:1.</p>



## 1.4. ZrO<sub>2</sub> (Sn)

A zircónia (ZrO<sub>2</sub>) é um material cerâmico técnico importante devido às suas excelentes propriedades, como elevada dureza, resistência à corrosão, baixa condutividade térmica, e relativa plasticidade quando comparada com outros materiais do mesmo tipo [53], [54]. Costuma encontrar-se na forma estabilizada, associada a um dopante (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO) para que possa manter a sua estrutura tetragonal.

A adição de Sn a ZrO<sub>2</sub> tem sido essencialmente estudada com o objetivo de avaliar a capacidade do estanho para estabilizar a fase tetragonal de ZrO<sub>2</sub>, em que o ião tetravalente Sn<sup>4+</sup> substitui Zr<sup>4+</sup> na célula unitária. Na sua maioria a incorporação dá-se pela adição de SnO<sub>2</sub>. Na pesquisa realizada não se encontrou nenhum estudo relativo à utilização de Sn (metal) como dopante.

Hunter *et al.* [55] e Kim *et al.* [56] investigaram a influência do ião Sn<sup>4+</sup> em zircónia parcialmente estabilizada com 2% mol. de ítria (tetragonal) e concluíram que a substituição do ião, por outro outro mais pequeno (Zr<sup>4+</sup>=0,089 nm [55]; Sn<sup>4+</sup>=0,081 nm [55]), causa um aumento de volume na célula unitária da fase tetragonal. No mesmo trabalho [56] é estimado que a solubilidade de estanho na rede da zircónia é de aproximadamente 8% pd.. No entanto, Dhage *et al.* [57] extrapolaram este valor para 19,4% pd., através do método de co-precipitação e após 15 h de calcinação a 1000 °C.

A cristalização dos precursores amorfos de ZrO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> e arrefecimento à temperatura ambiente permitiram que Ray *et al.* [58] afirmassem que a presença de estanho tem influência no aparecimento da fase cúbica, juntamente com a fase monoclinica, após calcinação a 1000 °C. Mais tarde, Štefanić *et al.* [59] contrapõe-nos ao dizer que a parcial estabilização se dá devido à interação entre as fases ZrO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>, que impede a difusão do oxigénio na rede de zircónia, impossibilitando a mudança de fase. A esta temperatura dá-se o aparecimento da fase ZrSnO<sub>4</sub>, ortorrômbica mas em apenas 5% do volume. Os mesmos autores estimaram que a solubilidade máxima dos iões Sn<sup>4+</sup> também era de 19,4% pd..

Através do método de co-deposição por sol-gel, Joy *et al.* [60], [61] produziram um nanocompósito que após tratamento térmico a 500 °C e posterior arrefecimento até à temperatura ambiente, era composto por três fases, ZrO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub> (ambas tetragonais) e ZrSnO<sub>4</sub> (ortorrômbica).

No caso de co-deposição de  $ZrO_2$  e Sn é de esperar que se forme um material composto por estes dois constituintes. Se o Sn for em excesso será fácil removê-lo por ação de calor, dada a sua baixa temperatura de fusão ( $T_f=231,6\text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 2. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os materiais, as técnicas e os parâmetros utilizados na produção dos filmes finos, assim como as técnicas utilizadas para caracterização.

### 2.1. Materiais

Os materiais dos alvos utilizados foram Zircónia (ZrO<sub>2</sub> estabilizada com 8% mol. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CERAC, 99,9% de pureza)) e folha de estanho (Sn, GoodFellow, 99,99%) com 0,5 mm de espessura. Além disso, foi também utilizado um alvo com composição de 70% pd. de ZrO<sub>2</sub> (estabilizada com 8% mol. de ítria (InnovNano)) com pó de estanho (Sigma-Aldrich, 99,8% de pureza, crivado a 45 µm). O alvo de ZrO<sub>2</sub> e Sn foi preparado misturando pó de zircónia com pó de estanho. A mistura foi feita por agitação manual dos pós, seguida de aquecimento a 150 °C e prensagem a aproximadamente 37 MPa.

Os substratos utilizados foram o silício, o cobre, as grelhas de cobre para TEM com filme de carbono e sal de cozinha (NaCl).

### 2.2. Produção dos filmes finos

#### 2.2.1. Preparação dos Substratos

Os substratos de cobre foram desbastados em lixas de 220 até 2400 mesh. O polimento foi efetuado com suspensão de diamante de 3 µm (DP-Suspension P da Struers) seguido de suspensão de sílica coloidal OP-U da Struers. Todos os substratos foram limpos, após polimento, em acetona e etanol com ultrassons, durante 10 minutos, seguido de limpeza com água desionizada.

#### 2.2.2. Pulverização Catódica

Por pulverização catódica foram depositados filmes finos de zircónia (estabilizada com ítria) e estanho sobre os substratos mencionados no subcapítulo 2.1, usando dois métodos diferentes. O equipamento de pulverização catódica (*Edwards Coating System E306A*) com frequência de 13,56 MHz operou com uma densidade de potência de  $3,18 \times 10^4 \text{ Wm}^{-2}$ . Neste equipamento, os suportes dos alvos encontram-se

dispostos na parte inferior e os dos substratos na parte superior da câmara de deposição. Antes de cada deposição, a pressão última atingiu valores inferiores a  $3 \times 10^{-3}$  Pa. O gás inerte usado para a formação do plasma foi Ar com 99,999% de pureza. Em todas as deposições havia, para além do substrato selecionado, um substrato de Si para a determinação da espessura dos filmes finos estudados.

### 2.2.2.1. Co-deposição de $ZrO_2$ + Sn

A co-deposição foi realizada utilizando um alvo de  $ZrO_2$  no qual foram colocadas pastilhas de  $5 \times 5$  mm<sup>2</sup> de Sn.

A limpeza dos substratos foi realizada com uma potência de 250 W durante 10 min e uma pressão de 0,7 Pa. Contudo, não foi feita a limpeza do alvo, uma vez que tal conduziria a um aumento da temperatura, com o risco de induzir a fusão do estanho (temperatura de fusão de 230 °C). A pressão e a potência utilizadas para a deposição dos filmes finos foram constantes (pressão de deposição 0,7 Pa e a densidade de potência de  $3,18 \times 10^4$  Wm<sup>-2</sup>).

Os parâmetros de deposição dos filmes de  $ZrO_2$  foram a concentração de estanho no alvo e o tempo de deposição. A concentração de estanho nos filmes foi controlada pelo número de pastilhas colocadas sobre o alvo (figura 3), passando os alvos a denominar-se como  $ZrO_2 + 2P$  e  $ZrO_2 + 4P$  para duas e quatro pastilhas, respetivamente; os tempos de deposição foram de 30, 60, 90 e 180 minutos.

A deposição nas grelhas de Cu (TEM) foi de 5 min, uma vez que a análise por esta técnica só pode ser efetuada a materiais de espessura muito reduzida.

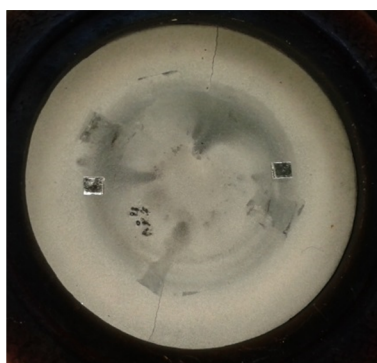


Figura 3 - Alvo  $ZrO_2 + 2P$ .

### 2.2.2.2. Deposição com alvo de $ZrO_2$ (Sn)

Também foi produzido um alvo de  $ZrO_2$  e Sn (denominado  $ZrO_2$  (Sn)) com o intuito de estudar a diferença entre a co-deposição e a deposição através de um único alvo. Os tempos de deposição foram de 30 e 60 minutos. A deposição em grelhas de Cu com filme de carbono foi de 15 minutos para o alvo  $ZrO_2$  (Sn). A pressão e a potência utilizadas foram idênticas às mencionadas no método de co-deposição.

## 2.3. Remoção do Estanho

Com o objetivo de remover o estanho termicamente, foi montado um sistema com uma placa de aquecimento (modelo IKAMAG RCT, da marca IKA) capaz de aquecer os substratos até uma temperatura de 280 °C. Um *kitasato*, um funil de *Büchner* e uma trompa de água foram usados para criar uma corrente descendente, contribuindo para a remoção do estanho, sem que este solidificasse junto ao filme (figura 4).



Figura 4 - Sistema de aquecimento para a remoção do Sn dos filmes.

## 2.4. Destacamento dos filmes

Com o objetivo de remover o filme para que posteriormente se possa aplicar no destino final, e.g. filtro de nanopartículas, em alguns casos foi depositada uma pré-camada de estanho antes da deposição do filme. As deposições da pré-camada tiveram como duração 5 min a uma potência de 60 W, equivalente a uma densidade de potência de  $7,6 \times 10^3 \text{ Wm}^{-2}$ . O alvo utilizado para a deposição da pré-camada foi produzido a partir de um fio de solda de Sn com 3% de Cu, aquecido até 400 °C e seguidamente torneado (após arrefecimento) para aplanar a superfície. Outro método utilizado para o destacamento do filme foi a deposição em NaCl, tal permitiu que após introdução do substrato e do filme em água desionizada, o filme se separasse do substrato por dissolução deste.

## 2.5. Técnicas de Caracterização

### 2.5.1. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Em inglês *Scanning Electron Microscopy* (SEM), é uma técnica que permite a análise de imagens da superfície de um objeto em estudo com elevadas resoluções e ampliações impossíveis de alcançar a olho nu. Esta técnica consiste em fazer incidir um feixe de eletrões na amostra em atmosfera rarefeita, uma fração desses eletrões é retransmitida da superfície e captada por detetores para a posterior criação da imagem. Desta forma, as imagens produzidas em SEM são oriundas da captação de três classes de partículas: os eletrões secundários, os eletrões retrodifundidos e os raios X.

Das várias aplicações possíveis para o SEM destacam-se a análise morfológica por eletrões secundários, a determinação da composição de sistemas binários de ligas por eletrões retrodifundidos, ou, por raios X. Os raios X têm aplicação num método de análise muitas vezes acoplado ao equipamento de SEM, trata-se de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) e tem utilidade na rápida análise química qualitativa e semi-quantitativa do material analisado.

Neste estudo foi utilizado o microscópio Quanta 400FEG ESEM, marca FEI, com sistema de EDS incorporado, modelo EDAX Genesis X4M. As morfologias da superfície e da secção transversal (esta última só para os filmes em que se tentou remover o estanho) foram analisadas com tensão de aceleração de 15 kV.

### 2.5.2. Microscopia de Força Atómica (AFM)

A microscopia de força atómica ou, em inglês, *Atomic Force Microscopy* (AFM) é uma técnica de análise de materiais que consiste em sondar a superfície de uma amostra com uma ponta de raio quase atómico. O equipamento mede a reflexão do laser provocada pela oscilação do *cantilever* (instrumento onde se encontra a ponta) e opera em vários modos possíveis, o de contacto permanente, não-contacto e contacto intermitente. O modo intermitente, ou *tapping* (utilizado neste estudo), consiste em fazer oscilar a ponta do *cantilever* até ao toque com a superfície e retirar, em frequências de cerca de 50.000 – 500.000 ciclos por segundo.

Os três tipos de imagens mais comuns são: topografia, amplitude e fase. A imagem topográfica consiste na avaliação do relevo da superfície; a de amplitude dá informação das forças laterais causadas no contacto durante a análise; e o desvio é medido

pelo detetor do laser. Por fim, o modo de imagem de fase, que consiste em ler a topografia acoplada da leitura de propriedades como a adesão, atrito, viscoelasticidade, entre outros, detetando a fase daquela zona superficial.

A topografia das superfícies foi analisada em modo *tapping* no modelo diInnova da Veeco, as pontas utilizadas eram do modelo TAP150 da Veeco, de silício dopado com antimônio, cuja frequência de ressonância ( $f_0$ ) era entre 150 – 200 KHz e a constante de força ( $k$ ) de 5 N/m. Através desta técnica foram também determinadas as espessuras dos filmes finos. Os dados foram tratados nos programas NanoScope Analysis (para determinação das espessuras) e WSxM 4.0 para as imagens e para determinação das rugosidades.

### 2.5.3. Difração de Raios X (XRD)

A difração de raios X (XRD – *X Ray Diffraction*) é uma ferramenta muito útil no que toca à identificação de fases cristalinas e, conseqüentemente para o estudo de algumas propriedades estruturais dos materiais. Qualquer material pode ser analisado, ainda que a técnica tenha maior afinidade e sensibilidade para elementos de elevado número atômico, devida à sua intensidade de difração.

O princípio básico de XRD é fazer incidir um feixe de raios X na amostra com um determinado ângulo  $\theta$ , que pode ou não ser variável durante a análise, e o detetor faz um varrimento, capta a intensidade dos raios X difratados. A intensidade dos raios X difratados pela amostra será captada pelo detetor para formar o difratograma e tornar possível a leitura dos picos com maiores intensidades. Os picos são característicos dos elementos que possam compor a amostra, bem como da fase cristalina e respetiva orientação do grão ou cristalite.

Neste trabalho foi utilizado o microdifratômetro X'Pert PRO da PANalytical, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1540598$  nm). Os parâmetros de análise foram: valor de  $\theta$  e incidência do feixe sempre constante, de 5° e a leitura de  $2\theta$  de 20 a 90°; tensão de aceleração de 45 kV; intensidade de corrente de 40 mA; passo de 0,025°; tempo de aquisição de 2 segundos por passo. Os dados foram tratados no programa X'Pert HighScore Plus.

#### 2.5.4. Microsonda Eletrónica (EPMA)

A técnica EPMA (*Electron Probe X ray Micro Analysis*) baseia-se na geração de raios X característicos dos elementos analisados por bombardeamento da amostra com um feixe de eletrões. Com a incidência do feixe na amostra ocorrem fenómenos de dispersão não elástica, de entre os quais, a emissão de raios X, cujos comprimentos de onda são identificados por um cristal com uma distância interplanar ( $d$ ) conhecido. O fenómeno é portanto descrito pela lei de Bragg e, para ter um leque grande de deteção, o equipamento tem normalmente incluídos diversos cristais com distâncias interplanares diferentes para comparação, o que permite uma análise mais exata relativamente aos diversos elementos presentes. A capacidade de determinação pode chegar à ordem dos 100 ppm's para os elementos químicos desde o berílio até aos actinídeos.

Os pontos fortes na EPMA são as análises qualitativa e sobretudo quantitativa dos elementos na superfície do material. Para a análise qualitativa, o procedimento consiste em comparar os valores dos picos no espectrómetro com valores tabelados que correspondem ao elemento quando emite essa radiação. No que toca à análise quantitativa, a determinação das concentrações é feita por comparação do resultado com uma amostra padrão de concentrações já conhecidas. Desta forma, a EPMA permite a análise de composição de fases individuais em amostras multifásicas, assim como a determinação de gradientes de composição e ainda a análise em área, para criar mapas de distribuição dos elementos químicos na superfície.

O equipamento utilizado neste estudo foi da marca CAMECA, modelo Camebax SX50 equipado com dois espectrómetros de dispersão angular de comprimento de onda. A tensão de aceleração foi de 15 keV e corrente de feixe de 40 nA, para a criação de um mapa de distribuição elementar a uma área de 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ .

#### 2.5.5. Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrónica de transmissão (TEM, *Transmission Electron Microscopy*) é uma técnica com resolução lateral espacial na ordem das décimas de nanómetros e fornece tanto a imagem como informação da difração para o mesmo material durante o mesmo ensaio. Ao acelerar o feixe de eletrões, posteriormente colimado por lentes eletromagnéticas, este é direcionado para uma amostra de espessura submicrométrica e o sinal advém dos eletrões transmitidos pelo material. Deste modo, esta



técnica apresenta como ponto negativo a dificuldade na preparação da amostra, visto ter que ser de espessura reduzida (< 200 nm).

O modo de imagem pode assumir duas formas distintas, campo claro e campo escuro. A microscopia em campo claro consiste em captar apenas os elétrons transmitidos pela amostra, enquanto que o campo escuro reflete a imagem dos elétrons difratados.

O equipamento usado neste estudo foi o microscópio modelo TECNAI G2, marca FEI. A tensão de aceleração usada foi de 200 kV, em alto vácuo.

### **2.5.6. Nanoindentação**

A dureza de um material pode ser avaliada através do princípio onde um indentador ao ser aplicado na superfície de um material com determinada carga, durante um período de tempo estabelecido, induz um valor. A deformação permanente da superfície quantificada pela área ou profundidade da indentação, é posteriormente traduzida em valores de dureza numa relação inversamente proporcional, pois quanto maior a indentação, menor a dureza do material.

O termo nanoindentação é apenas usado quando a indentação é inferior ao micrómetro.

Neste estudo foi utilizado o equipamento da Micro Materials, com indentador de diamante *Berkovich* e carga aplicada de 5 mN.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados oriundos das técnicas de caracterização enunciadas para os filmes finos.

Para melhor compreensão do trabalho, após a produção dos filmes finos por pulverização catódica, estes foram denominados de acordo com o tempo de deposição e com o alvo utilizado (tabela 2).

Tabela 2 - Denominação atribuída aos filmes finos.

Nome do filme	Tempo de Deposição (min)	Alvo Utilizado
Z2P-30	30	$ZrO_2 + 2P$
Z2P-60	60	
Z2P-90	90	
Z2P-180	180	
Z4P-30	30	$ZrO_2 + 4P$
Z4P-60	60	
Z4P-90	90	
Z4P-180	180	
ZSn-30	30	$ZrO_2 (Sn)$
ZSn-60	60	
ZSn-30 PC	30	Pré-camada de Sn +
ZSn-60 PC	60	
ZSn-90 PC	90	

#### 3.1. Determinação de Espessuras

A determinação das espessuras dos filmes finos foi realizada através da técnica de AFM (figura 5). No apêndice A encontram-se os gráficos que permitiram medir as espessuras de cada filme para os diferentes alvos de deposição.

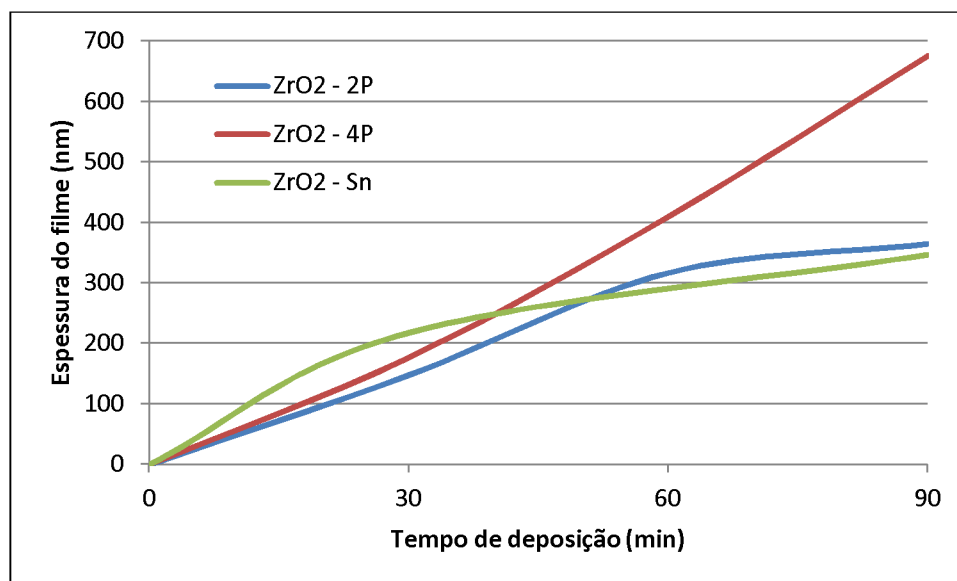


Figura 5 - Evolução das espessuras dos filmes finos com o tempo de deposição.

Da análise da figura 5, constata-se que a maior taxa de deposição resulta da existência de Sn em elevada quantidade na superfície de deposição. No que diz respeito aos filmes finos resultantes quer do alvo  $ZrO_2 + 2P$  quer do alvo  $ZrO_2 (Sn)$  apresentam uma variação análoga de crescimento, típica da deposição de compostos metálicos por pulverização catódica por r.f. com magnetrão. No entanto, em particular para a deposição a partir do alvo  $ZrO_2 (Sn)$ , pode também ter influência a presença de poros no alvo prensado, por não ter sido sinterizado.

Dos resultados é de concluir que o processo é demasiado lento, apontando para o uso de um processo reativo ( $Zr + O_2 + Sn$ ). Contudo, no âmbito do presente trabalho, para além da espessura não ser um objetivo, o excesso de  $O_2$  poderá contribuir para a formação de  $SnO_2$  em vez de  $ZrO_2$ , tal como foi referido por outros autores [59].

### 3.2. Análise Estrutural

A análise estrutural dos filmes foi feita pela técnica de XRD. Os difratogramas dos filmes Z2P-180 e Z4P-180 (figura 6) mostram filmes com estrutura cristalina, congruente com a ficha ICDD da zircónia tetragonal (ver anexo A). No entanto, com um ligeiro desvio dos picos (de  $0,5$  a  $1^\circ$  em  $2\theta$ ). Este desvio pode ser explicado pelo facto de possivelmente haver Sn livre, que, ao ter em conta os coeficientes de dilatação dos dois

materiais (ZrO<sub>2</sub> estabilizada com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\approx 7 \times 10^{-6}/K$ ; Sn  $\approx 23 \times 10^{-6}/K$  [62]), irá criar tensões residuais no filme e portanto um desvio dos picos, ou ainda por excesso de estanho em solução sólida na ZrO<sub>2</sub>.

No difratograma respetivo ao filme fino Z4P-180 denota-se um desvio ligeiramente mais acentuado do pico de intensidade mais elevada ( $2\theta = 29^\circ$ ), que aponta neste sentido. De salientar que este pico também se encontra com menor intensidade e menor largura a meia altura. Para  $2\theta$  igual a  $35^\circ$  também há o aparecimento de um novo pico correspondente ao plano (200).

Ao contrário do que era expectável, não é identificado nenhum pico relativo ao Sn, uma vez que este também se pode encontrar no estado livre. Tal pode estar relacionado com o facto de o equipamento não ter resolução suficiente para captar sinais de difração das fases em questão, finamente distribuídas, quiçá com dimensão nanométrica, ou ainda por a presença de Sn não ser suficiente (*cf.* 3.4.1).

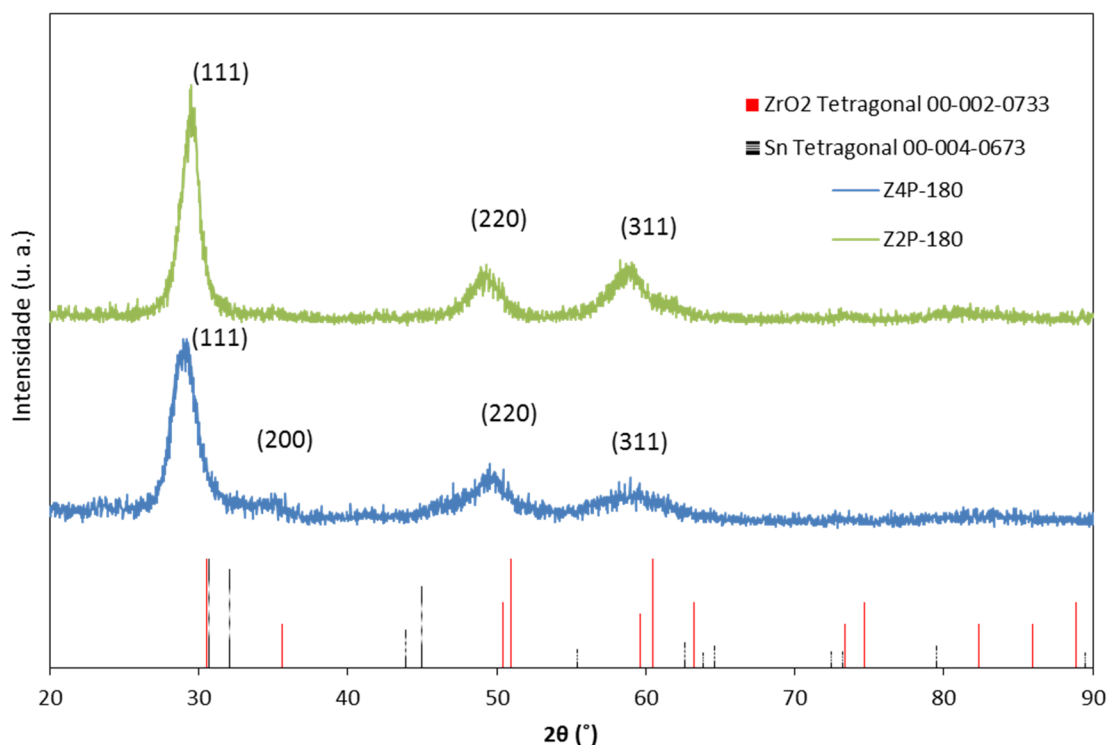


Figura 6 - Difratogramas dos filmes Z2P-180 e Z4P-180 em Si.

No que concerne aos filmes depositados a partir do alvo ZrO<sub>2</sub> (Sn), foi submetido a análise o filme fino ZSn-60, cujo difratograma se encontra na figura 7. Como se pode observar, os picos existentes são relativos ao substrato de Si, neste caso com

orientações preferenciais nos planos (311) e (422). Ainda que a difração de raios X tenha sido realizada em modo rasante, a reduzida espessura do filme não inibiu a captação de sinal da difração por parte do substrato. Ainda assim, a presença de uma “bossa” para valores de  $2\theta$  mais baixos ( $20^\circ < 2\theta < 35^\circ$ ), assim como uma outras “bossas” com os valores aproximados de  $58^\circ$  e  $86^\circ$ , indicam que o filme apresenta amorfismo. De realçar que o maior alargamento ocorre para o plano (111) da zircónia, pelo que, como postulado anteriormente relativamente à diminuição da intensidade do pico quando a deposição foi realizada a partir do alvo com 2 e 4 pastilhas, pode ter ocorrido a incorporação de Sn na malha da  $ZrO_2$ , contribuindo para uma amorfização do filme.

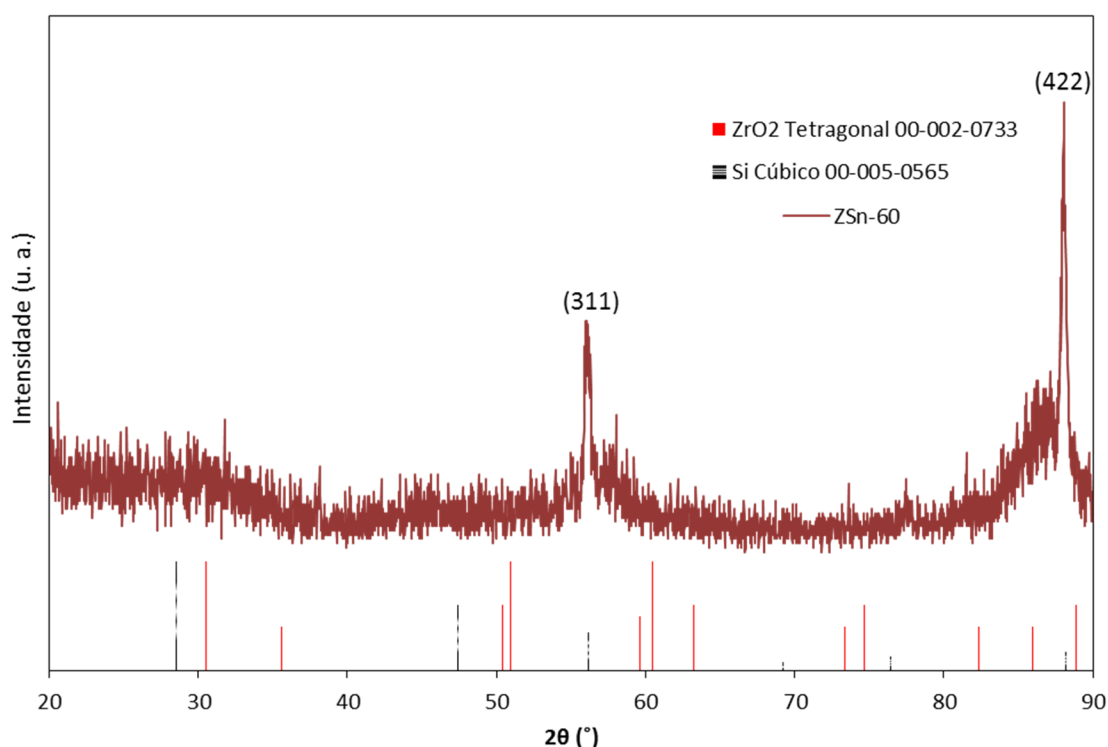


Figura 7 - Difratograma do filme ZSn-60 em Si.

Para comprovar a existência de amorfismo nos filmes depositados a partir do alvo  $ZrO_2$  (Sn), foi analisado um dos filmes finos com uma pré-camada de Sn. Para este caso, os picos presentes no difratograma do filme fino ZSn-60 PC (figura 8) correspondem na sua totalidade ao Sn constituinte da pré-camada, como se comprova pela análise da ficha ICDD do estanho (no anexo B). No mesmo difratograma encontram-se identificadas duas “bossas” (setas) que correspondem ao alargamento dos picos da zircónia tetragonal.

O aumento da concentração de Sn nos filmes finos poderá ter um efeito na amorfização da zircónia por solução sólida ou por limitar o crescimento da cristalite do material dominante.

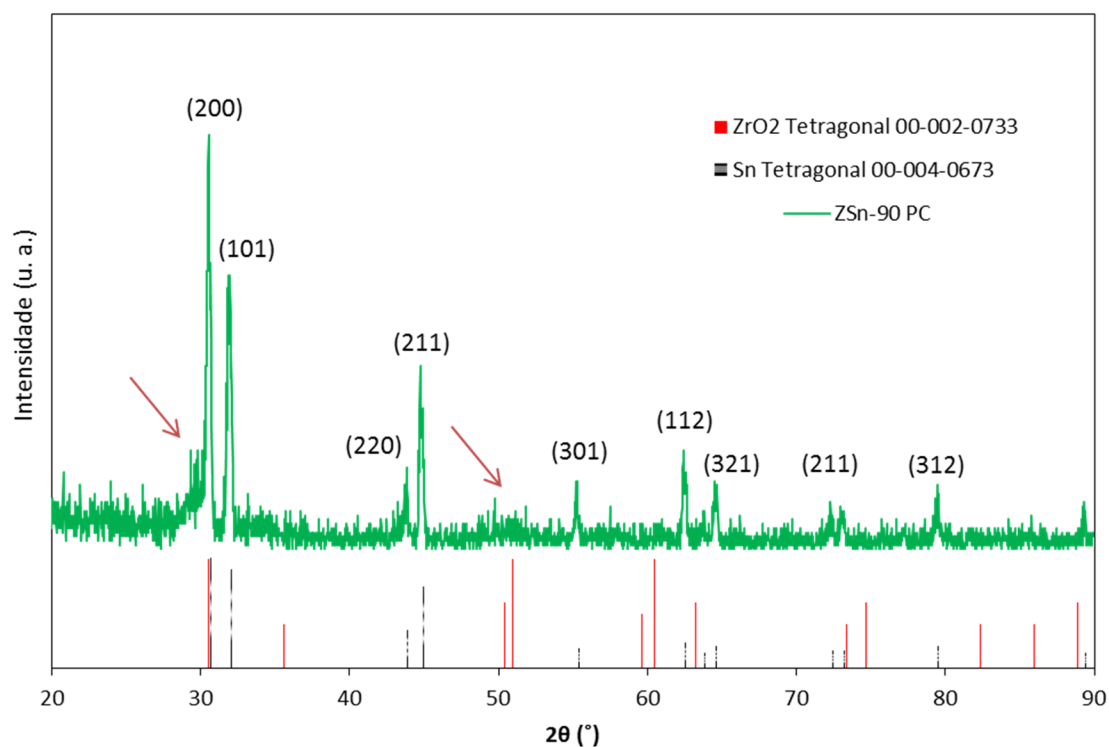


Figura 8 - Difractograma do filme ZSn-90 PC depositado em Si.

### 3.3. Dureza

A dureza dos filmes foi avaliada por nanoindentação. Os valores de dureza correspondentes a cada amostra encontram-se dispostos na tabela 3, e as curvas de indentação para uma carga de 5 mN da figura 9 à figura 11. As nanoindentações em filmes finos devem ter uma profundidade inferior a 1/10 da espessura do revestimento para que se possa fazer uma avaliação realista da dureza do material em estudo. Todavia, todas as indentações ultrapassam em larga escala o valor de profundidade anteriormente mencionado, pelo que estes valores servem somente para comparação entre os filmes produzidos, com espessuras análogas, pelo qual foram analisados os filmes resultantes das deposições de 60 minutos, em que as espessuras eram mais as aproximadas.

Tabela 3 - Valores de dureza e profundidade das indentações.

Filme	Dureza (GPa)	Profundidade de indentação (nm)
Z2P-60	14,4 ± 0,5	85,8 ± 2,1
Z4P-60	11,3 ± 0,4	104,6 ± 2,6
ZSn-60	6,8 ± 0,2	145,1 ± 3,0

Os valores de nanodureza para os filmes de Zr-Sn-O<sub>2</sub> depositados a partir de alvos de ZrO<sub>2</sub> com pastilhas de Sn são semelhantes aos indicados na literatura para ZrO<sub>2</sub> estabilizada com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (> 1,5 % mol.), cuja dureza é de 15 GPa [63]. Assim, o aumento da quantidade de pastilhas de Sn implica, como observado no quadro, uma diminuição de dureza de 14,4 para 11,3 GPa. Estes valores ocorrem com um desvio pouco significativo, levando a crer que a presença aleatória de uma fase metálica ou está uniformemente distribuída ou não existe, sendo a diminuição de dureza atribuída à modificação de ZrO<sub>2</sub> pelo soluto Sn. No que concerne aos valores de dureza dos filmes resultantes da pulverização catódica do alvo de pós prensado (ZrO<sub>2</sub> (Sn)), eles apresentam valores reduzidos de dureza, mas ainda com menor desvio padrão. Estes valores reduzidos podem ser atribuídos a duas razões: uma semelhante à indicada para os filmes anteriores (presença de estanho no filme, uniformemente distribuído); a outra à presença de zircónia amorfa, com dureza menor do que a cristalina. Na verdade, zircónia com o mesmo teor de ítria que o usado no presente trabalho e com parâmetros de deposição equivalentes é cristalina [64].

Em consequência, o amorfismo observado nestes filmes deverá ser atribuído ao estanho, o que justifica os valores de dureza encontrados.

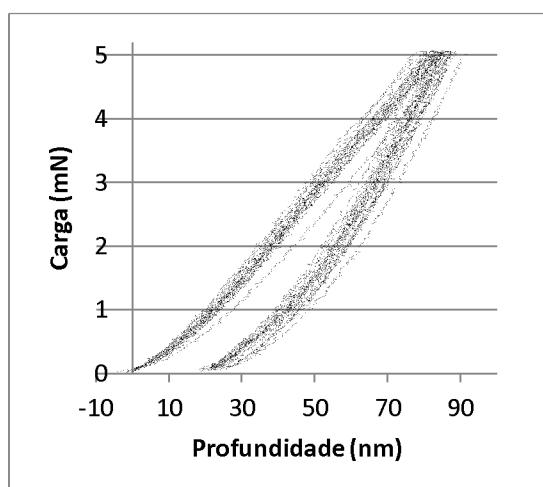


Figura 9 - Curvas de indentações do filme Z2P a 5 mN.

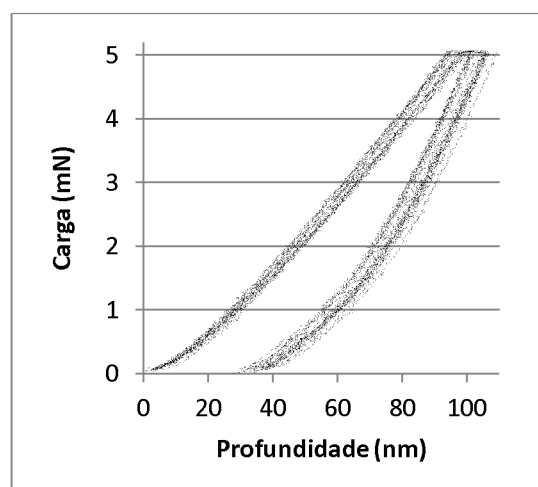


Figura 10 - Curvas de indentações do filme Z4P a 5 mN.

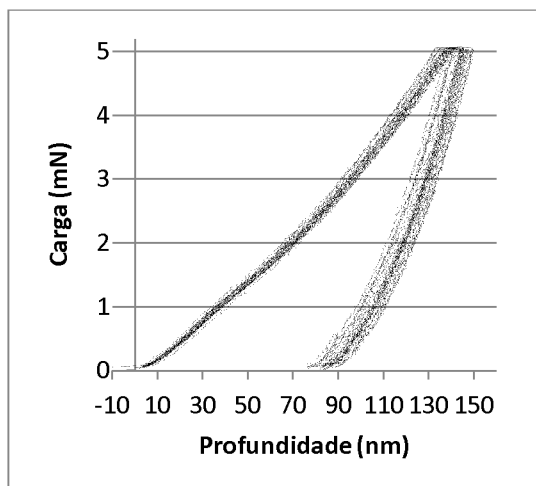


Figura 11 - Curvas de indenta es do filme ZSn a 5 mN.

### 3.4. Nanoporosidade

#### 3.4.1. Morfologia

A morfologia dos filmes foi analisada através das imagens de SEM. Das micrografias da menores amplia es relativas aos filmes Z2P-30 e Z4P-30 (figuras. 12 e 14)   possível observar a presença de micro ou mesmo submicro esferas na superfície dos filmes. Estas encontram-se em maior quantidade com o incremento da concentra o de estanho utilizada na co-deposi o. As depressões que se podem observar nas figuras 13 e 15 são oriundas do descolamento e mobilidade das fases atribuídas ao Sn. A grande maioria destes poros não atravessa o filme na vertical, o que indica que o crescimento do filme começou antes da forma o da fase esferoidizada e, seguidamente, continuou a crescer em seu redor. Para além disto, o filme   no seu todo muito homog neo.

Pela técnica de EPMA foram produzidos mapas de distribui o elementar da superfície sem nenhuma anormalidade. De acordo com os mapas da figura 16, pode afirmar-se que o Sn parece estar distribuído em zonas com dimensões capazes de serem detetadas, mas que a maioria se encontra em soluço sólida ou com dimensões não discerníveis pela microsonda. No mapa relativo ao Zr a área das esferas (a branco na imagem SEM) aparece a azul (baixa intensidade), mas no mapa relativo ao Sn o sinal para este elemento   elevado (zonas mais amarelas).



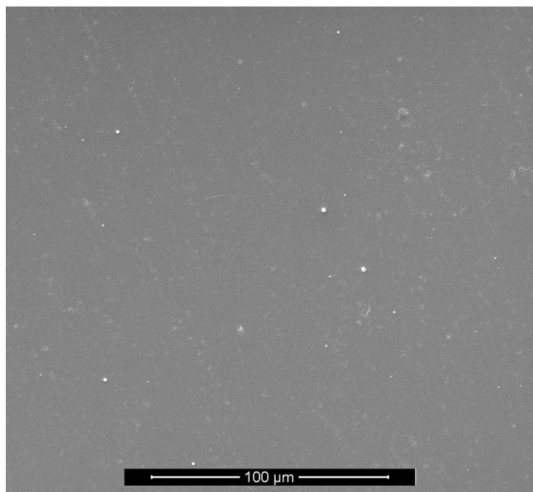


Figura 12 – Imagem SEM da superfície do filme Z2P-30.

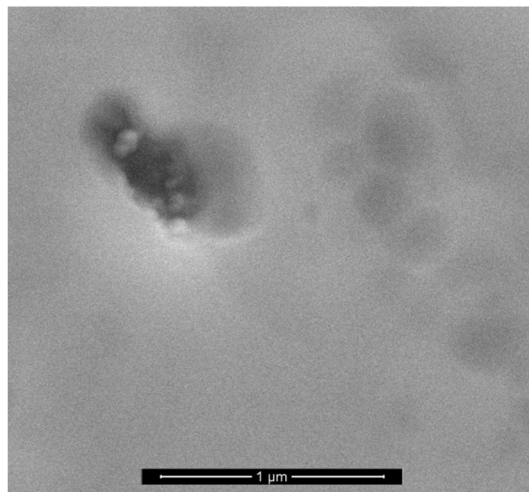


Figura 13 - Imagem SEM da superfície do filme Z2P-30 a maior ampliação.

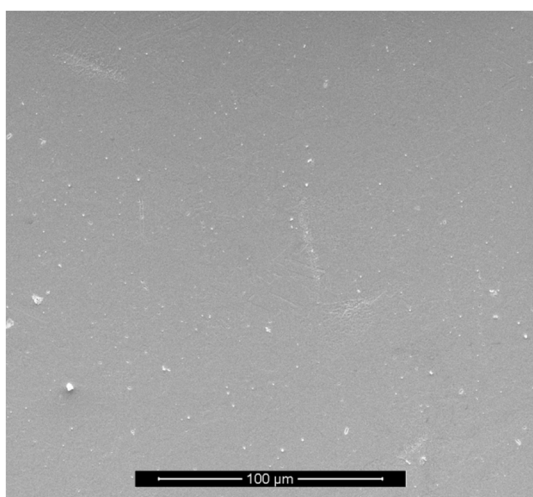


Figura 14 - Imagem SEM da superfície do filme Z4P-30.

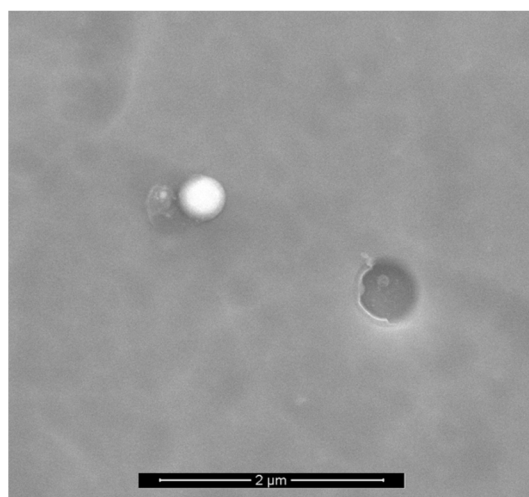


Figura 15 - Imagem SEM da superfície do filme Z4P-30 a maior ampliação.

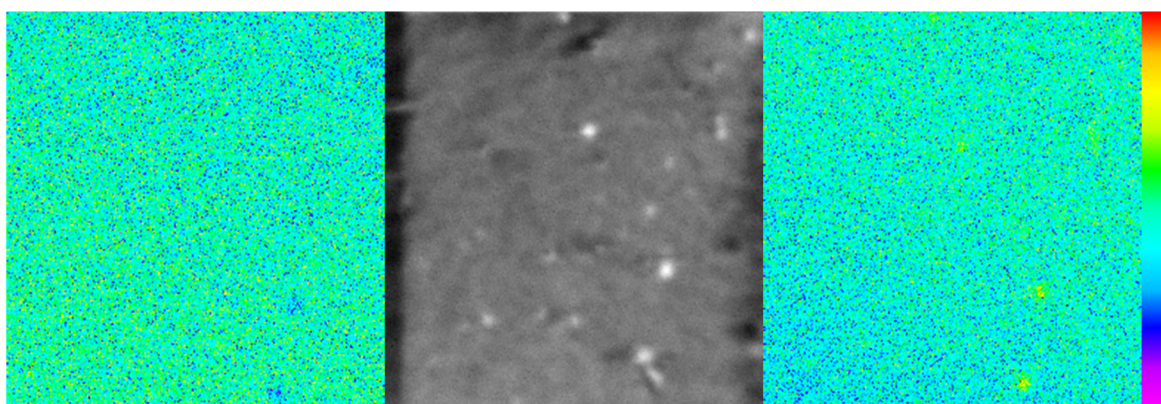


Figura 16 - Mapas de distribuição elemental do filme Z4P-90: elemento zircônio (direita); imagem SEM (centro); elemento estanho (esquerda).

Em relação aos filmes depositados a partir do alvo  $ZrO_2$  (Sn) é possível observar apenas algumas irregularidades na superfície do filme (figura 17). Ainda a maior ampliação (figura 18), nota-se que a morfologia do filme é constituída por grãos submicrométricos, ou mesmo nanométricos.

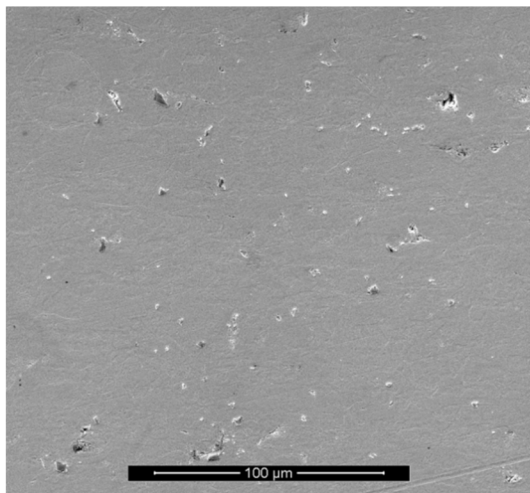


Figura 17 - Imagem SEM da superfície do filme ZSn-30.

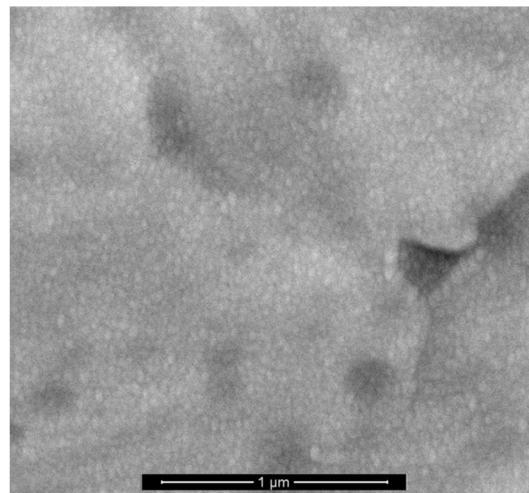


Figura 18 - Imagem SEM da superfície do filme ZSn-30 a maior ampliação.

Nas micrografias das superfícies dos filmes Z2P-30, Z4P-30 e ZSn-30, após o processo de tentativa de remoção do Sn livre, ainda é possível observar a permanência da fase de Sn (figura 19 a figura 24). Outra ilação a tirar é que a morfologia da superfície parece não ter sofrido alterações, em relação ao observado (figuras 13, 15 e 18), que poderá ser indício de não ter havido remoção do estanho livre existente na interface com a zircónia. Contudo seriam necessárias técnicas que permitam maior ampliação e resolução para se conseguir um conhecimento aprofundado sobre o desaparecimento do estanho.

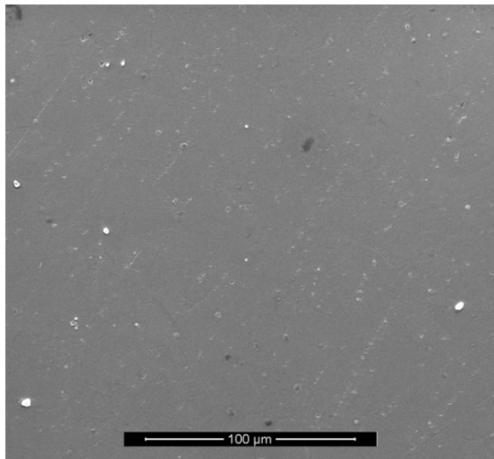


Figura 19 - Imagem SEM da superfície do filme Z2P-30 após tentativa de remoção do Sn.

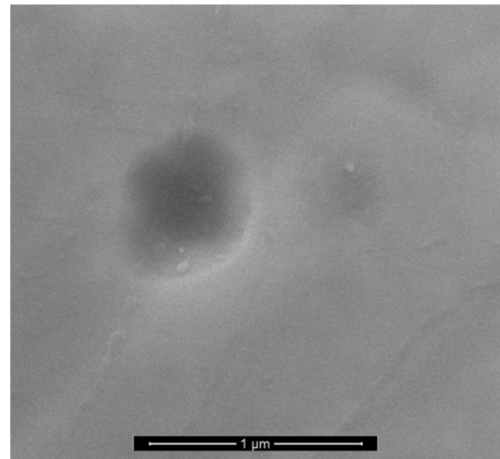


Figura 20 - Imagem SEM da superfície do filme Z2P-30 após tentativa de remoção do Sn, a maior ampliação.

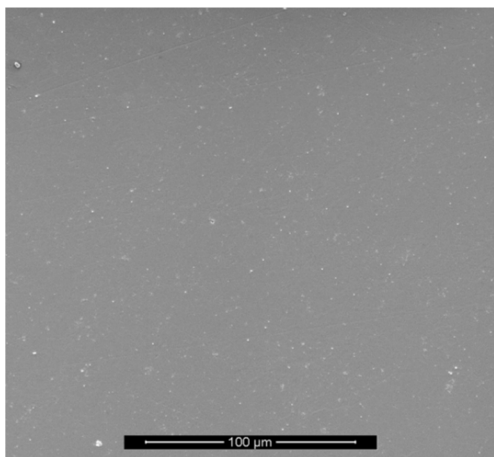


Figura 21 - Imagem SEM da superfície do filme Z4P-30 após tentativa de remoção do Sn.

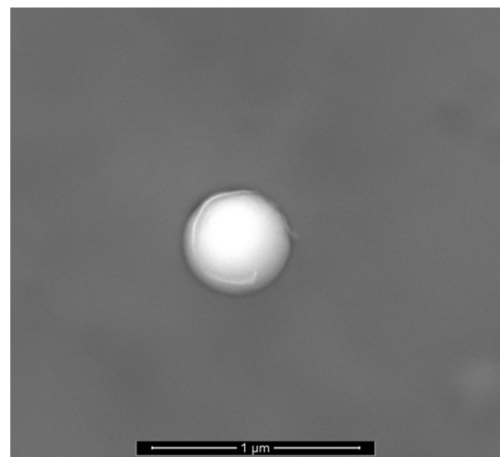


Figura 22 - Imagem SEM da superfície do filme Z4P-30 após tentativa de remoção do Sn, a maior ampliação.

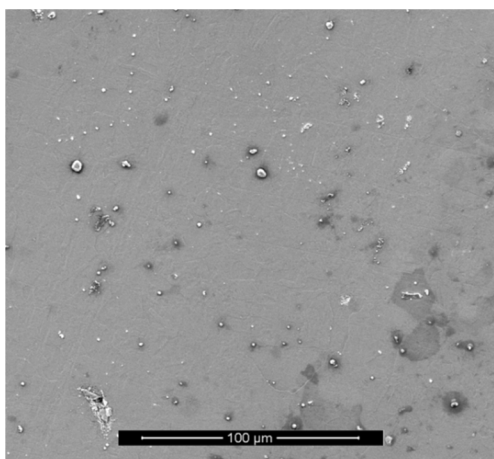


Figura 23 - Imagem SEM da superfície do filme ZSn-30 após tentativa de remoção do Sn.

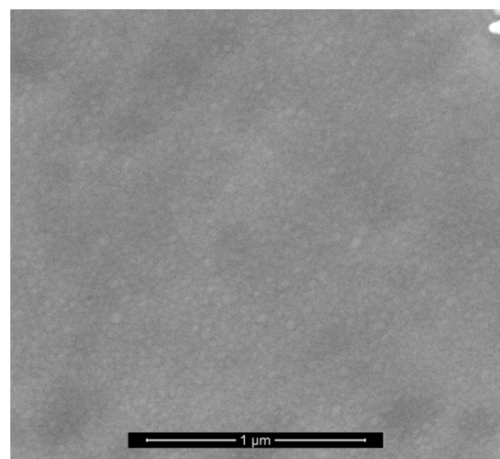


Figura 24 - Imagem SEM da superfície do filme ZSn-30 após tentativa de remoção do Sn, a maior ampliação.

Pelas observações referentes à secção transversal dos filmes Z2P-30 e Z4P-30 após o processo usado para a remoção de estanho (figuras 25 e 26) infere-se que a morfologia não aparenta ser colunar, mas sim *featureless*, não havendo neste caso lugar para poros. Já em relação ao filme ZSn-30 (figura 27), antevê-se ter havido uma certa organização vertical que terá ocorrido durante o crescimento, pelo que se poderá concluir que houve estanho livre nesses espaços.

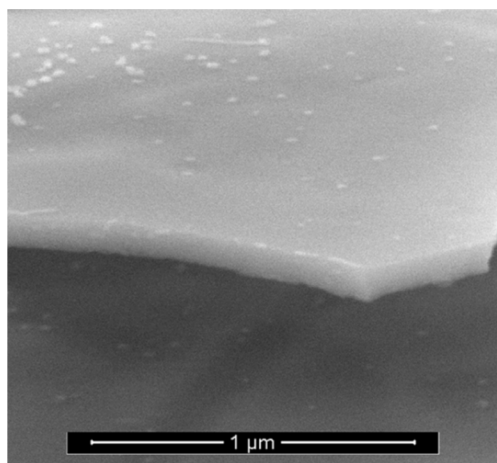


Figura 25 - Imagem SEM da secção transversal de Z2P-30 após tentativa de remoção do Sn.

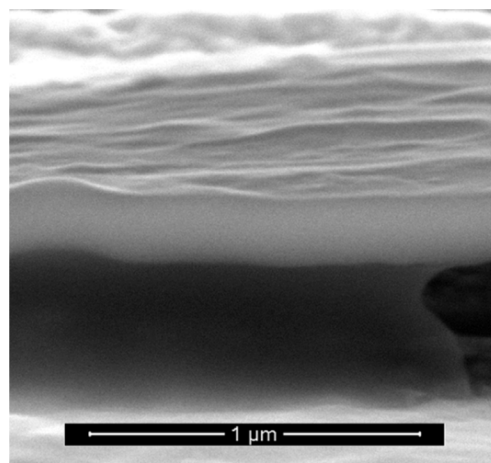


Figura 26 - Imagem SEM da secção transversal de Z4P-30 após tentativa de remoção do Sn.

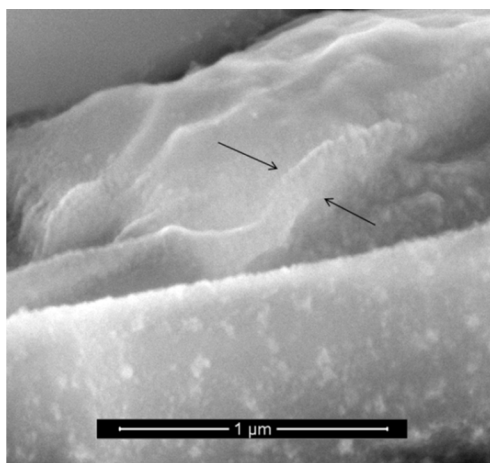


Figura 27 - Imagem SEM da secção transversal de ZSn-30 após tentativa de remoção do Sn.

Para uma análise em maior detalhe foram realizadas deposições de menor duração em grelhas de Cu com filme de carbono para serem observadas em TEM. Os filmes foram denominados de acordo com a tabela 4.

Tabela 4 - Denominação atribuída aos filmes finos para análise em TEM.

Nome do filme	Tempo de Deposição (min)	Alvo Utilizado
Z2P-5	5	$ZrO_2 + 2P$
Z4P-5	5	$ZrO_2 + 4P$
ZSn-15	15	$ZrO_2 (Sn)$

A figura 28 diz respeito a imagens de microscopia de transmissão do filme Z2P-5. Como se pode observar pela comparação entre ambas, apresentam espessuras notoriamente diferentes, ainda que o tempo de deposição seja bastante reduzido, o que leva a concluir que a deposição do filme ao longo do substrato não tenha sido homogênea. De salientar que com pouco tempo de deposição é possível produzir um filme nanoporoso numa larga zona do filme. O mesmo sucede para o filme Z4P-5 (figura 29). Não é clara a presença de Sn livre nos filmes produzidos a partir do alvo dopado com pastilhas Sn.

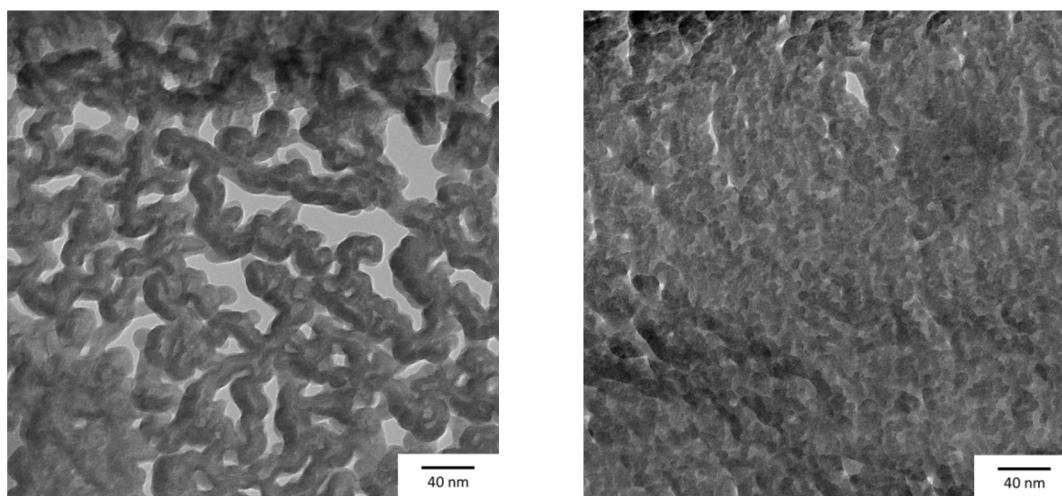


Figura 28 - Imagens TEM do filme fino Z2P-5 em diferentes zonas do filme.

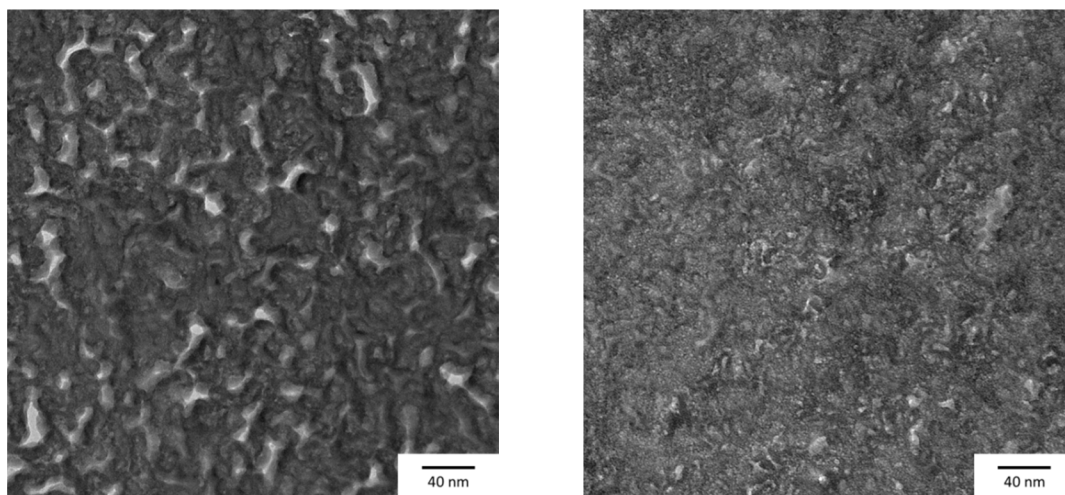


Figura 29 - Imagens TEM do filme fino Z4P-5 em diferentes zonas do filme.

No que concerne ao filme ZSn-15 (figura 30), parece haver uma diferenciação no material que compõe o revestimento e denota-se a presença de um elemento diferente contido no filme, pelo que se acredita ser Sn, o que vem corroborar as ilações tiradas aos filmes analisados em SEM relativos ao alvo composto por pó prensado ( $ZrO_2$  (Sn)).

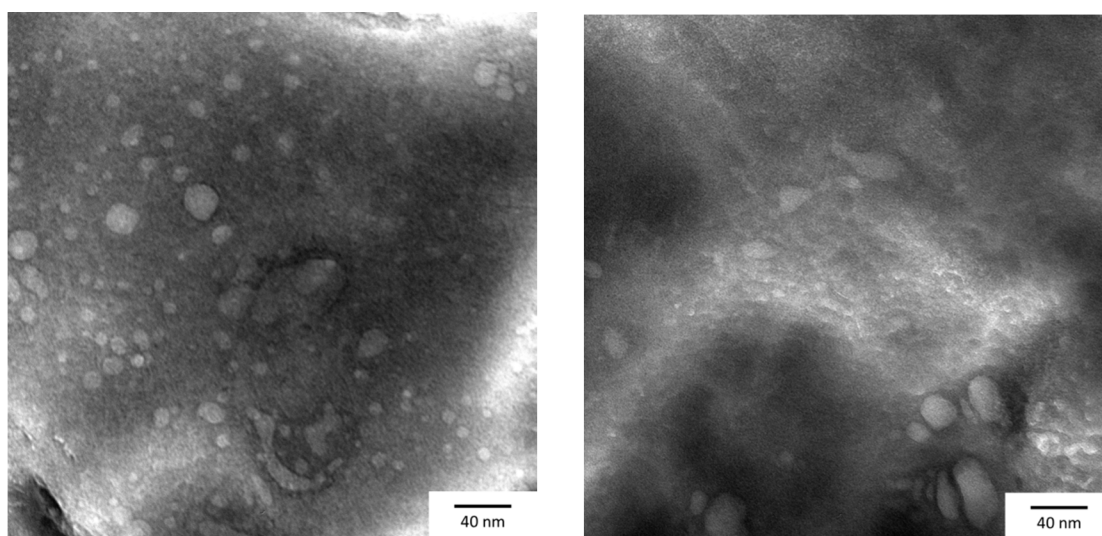


Figura 30 - Imagens TEM do filme fino ZSn-15 em diferentes zonas do filme.

### 3.4.2. Topografia

Através das imagens topográficas e de fase resultantes da análise por AFM é possível estabelecer uma comparação entre o resultado das deposições de filmes finos com diferentes tempos de deposição, em diversos substratos e diferentes concentrações de Sn.

As imagens referentes a diferentes tempos de deposição (figuras 31, 32 e 33) mostram a ocorrência de zonas com esferas de Sn e depressões, que provavelmente terão sido causadas pelas esferas de Sn que foram destacadas. Nas respectivas imagens de fase, há aparentemente a presença de uma segunda fase na superfície que, no caso das depressões, pode ser resultante de algum Sn remanescente e daí a alteração na imagem de fase. Todavia, por estar associada a uma diferença na topografia, não se pode afirmar que realmente se trate de uma outra fase. Com o aumento do tempo de deposição, começa a aparecer um arranjo granular mais ordenado, que poderá ser oriundo de um provável crescimento colunar (figura 33). De salientar que de acordo com o observado na figura 28 (SEM) não era visível nenhum tipo de crescimento colunar, mas é suscetível que este se comece a evidenciar com o aumento do tempo de deposição.

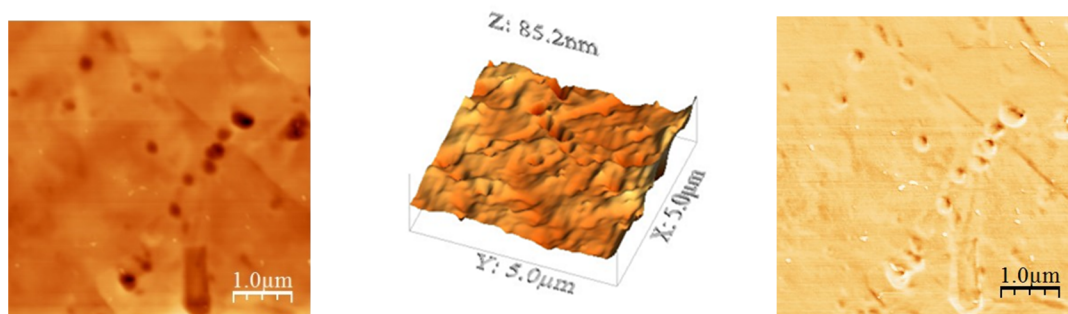


Figura 31 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e de fase (direita) do filme Z2P-30.

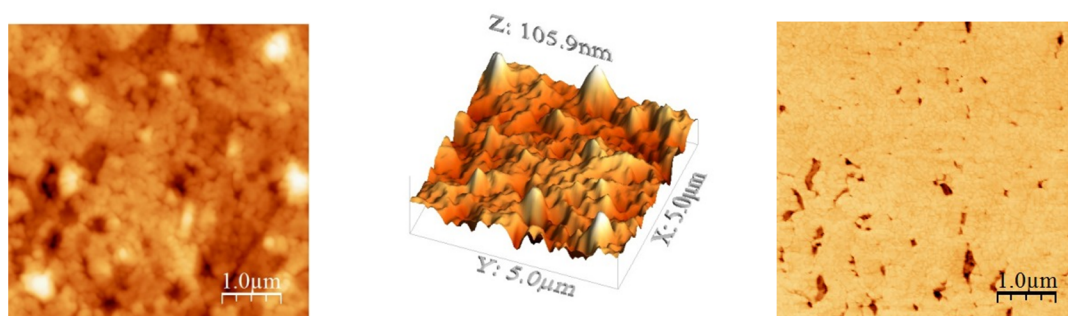


Figura 32 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e de fase (direita) do filme Z2P-60.

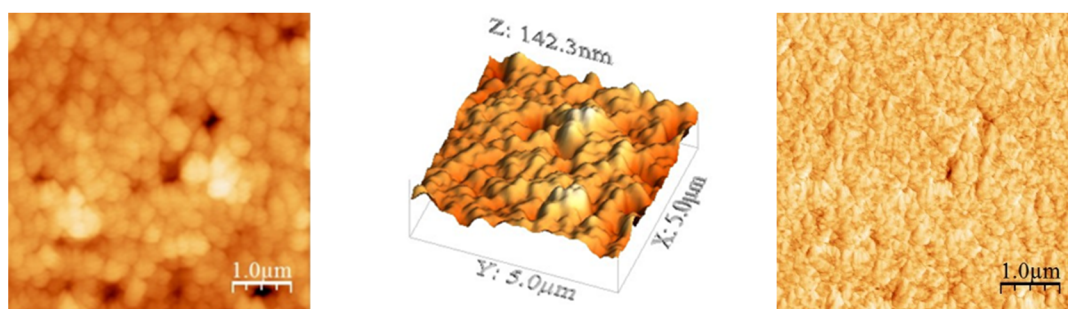


Figura 33 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e de fase (direita) do filme Z2P-90.

A incidência do crescimento granular é também comprovado pelo consequente aumento de rugosidade (tabela 5), onde são apresentadas a rugosidade média em área ( $S_a$ ) e a rugosidade média quadrática em área ( $S_{ms}$ ) das superfícies dos filmes finos depositados em Cu. A título de padrão foi depositado um filme fino sobre Si (superfície óticamente plana) onde a  $S_{ms}$  e a  $S_a$  são nitidamente menores do que as avaliadas nos filmes depositados em Cu, indicando que o substrato desempenha também um papel fulcral nas características topográficas (figura 34).

Tabela 5 - Rugosidade média aritmética ( $S_a$ ) e rugosidade média quadrática ( $S_{ms}$ ) dos filmes produzidos.

Filme	$S_a$ (nm)	$S_{ms}$ (nm)
Z2P-30	4,5	6,6
Z2P-30 (Si)	1,9	2,5
Z2P-60	9,6	12,7
Z2P-90	10,1	13,8
Z4P-30	9,2	13,7
ZSn-30	5,6	7,3

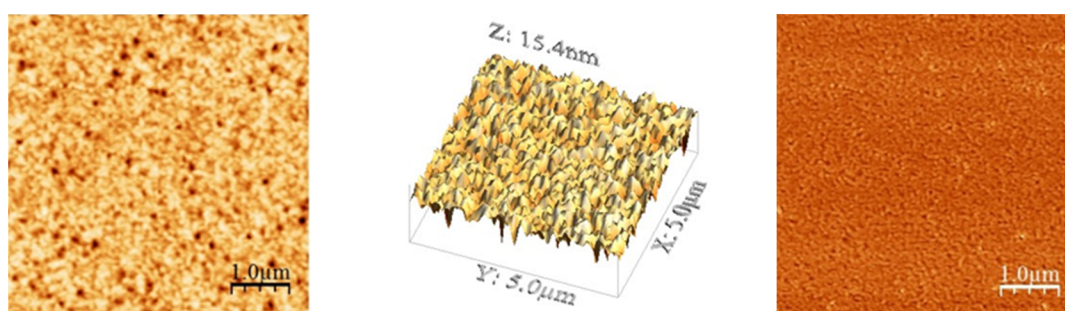


Figura 34 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e de fase (direita) do filme Z2P-30 em Si.

Para melhor poder avaliar a influência da concentração de Sn na superfície, foram analisadas áreas de  $1 \times 1 \mu m^2$  (figuras 35, 36 e 37). Constata-se que nos filmes resultantes da co-deposição, a superfície não aparenta conter mais Sn para além do que ocorre nas zonas esféricas, ao invés do filme ZSn-30, que apresenta uma topografia diferente das demais. Como se pode observar na imagem de fase (figura 37), esta revela o aparecimento de uma segunda fase que parece estar presente entre os grãos, anteriormente já observado em SEM (figura 24), que poderá corresponder a estanho livre contido nas interfaces de  $ZrO_2$ .



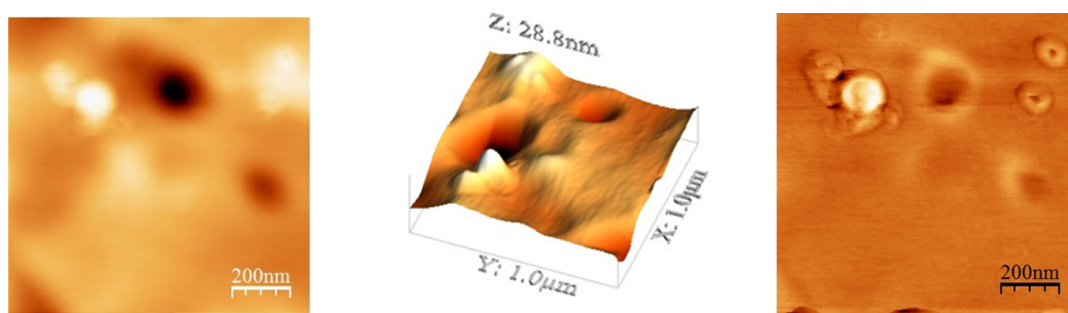


Figura 35 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e de fase (direita) do filme Z2P-30.

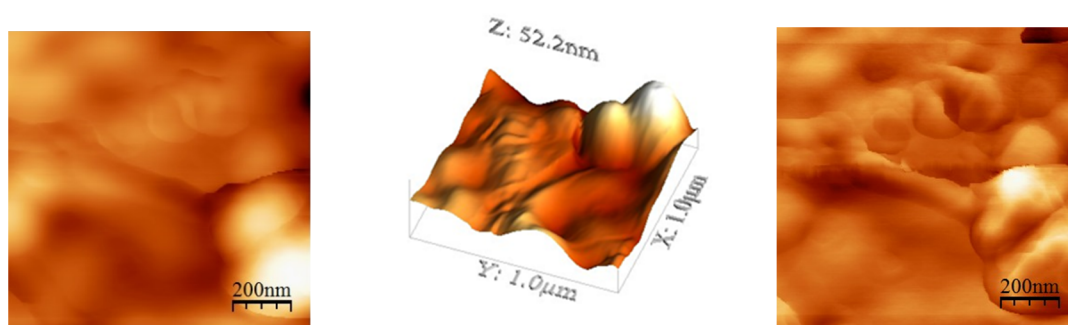


Figura 36 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e fase (direita) do filme Z4P-30.

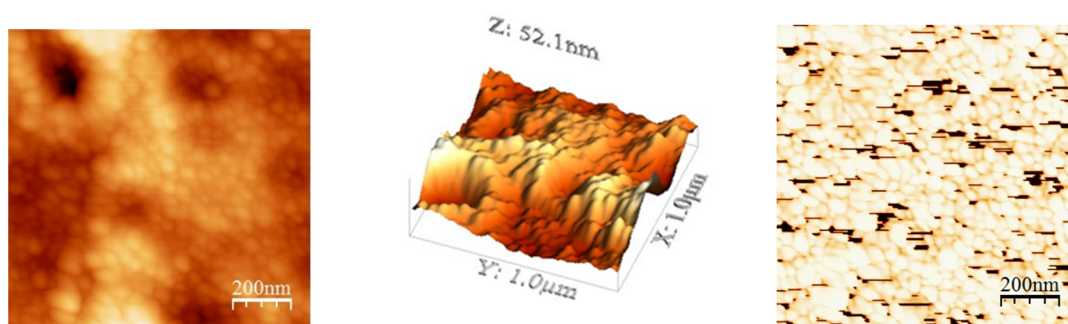


Figura 37 - Imagens de topografia a 2D (esquerda), a 3D (centro) e fase (direita) do filme ZSn-30.

### 3.5. Destacamento dos filmes finos

Duas técnicas de destacamento dos filmes finos do substrato foram postas em prática, uma através da deposição de uma pré-camada de Sn que posteriormente seria aquecida até ao seu ponto de fusão e a outra pela deposição direta dos filmes finos em substratos de NaCl para posterior dissolução. Apenas este último se mostrou eficaz, pois na primeira técnica os filmes permaneceram no substrato após arrefecimento.

Quanto ao método por deposição em NaCl, possibilitou o destacamento dos filmes após dissolução do substrato em água desionizada. Contudo, devido à sua reduzida espessura, tornou-se difícil a sua manipulação, dado que se fragmentavam, tornando-os inutilizáveis.

Os métodos adotados terão de ser significativamente melhorados, em particular em relação à primeira técnica adotada, onde uma prévia camada de estanho é depositada antes da formação do filme fino.

## CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

Os filmes finos de zircónia e estanho foram depositados por pulverização catódica em diversos tipos de substratos usando dois tipos de alvo de  $ZrO_2 + Sn$ . O primeiro consistiu em colocar num alvo de zircónia (estabilizada com ítria) um número variado de pastilhas de estanho. O segundo método partiu da deposição com um alvo resultante da prensagem de pós de  $ZrO_2$  e de Sn.

A determinação das espessuras revelou que nas fases iniciais de deposição, a maior concentração de Sn presente no alvo contribui para uma maior espessura. Diversos fatores como a porosidade do alvo diminuem a taxa de crescimento do filme fino nas deposições mais longas.

Os filmes de  $ZrO_2$  com menor concentração de Sn, nomeadamente Z2P e Z4P, apresentam uma estrutura cristalina tetragonal, com elevadas tensões residuais que podem resultar da diferença dos coeficientes de dilatação relativos aos dois materiais constituintes, induzidas durante o arrefecimento, ou ainda resultantes da quantidade excessiva de Sn na rede cristalina da zircónia. Com o aumento da percentagem de estanho, os difratogramas evidenciam a formação de zircónia amorfa, pelo que se pode inferir que o Sn induz amorfismo ao limitar o crescimento do grão de zircónia. O Sn contido nos filmes nunca foi detetado por difração de raios X, provavelmente devido à sua fina dispersão na matriz ou à incapacidade de resolução do equipamento.

O Sn apresenta ainda duas localizações possíveis nos filmes finos produzidos: a primeira como fase esférica de dimensão micrométrica, submicrométrica ou mesmo nanométrica, na superfície do filme; a segunda, se nanométrica, está contida nas interfaces da  $ZrO_2$ , especificamente para as concentrações de Sn mais elevada. As deposições em grelhas vieram ainda mostrar que também se pode produzir um filme nanoporoso para espessuras reduzidas, para tempos de deposição curtos.

A título de conclusão, pode afirmar-se que os poros não são oriundos diretamente da remoção das colunas de estanho (caso houvesse crescimento colunar do Sn excedente), mas não é impeditivo que tenha sido produzida uma estrutura permeável com nanoporos entre as interfaces de zircónia, pela remoção de algum do Sn. Para aquilatar desta possibilidade há necessidade de recorrer a equipamentos de microscopia eletrónica mais eficazes.

Como trabalho futuro é proposta uma melhoria no processo de remoção do Sn livre para assim incrementar a permeabilidade do filme através de poros com dimensão nanométrica. De notar que a sinterização do alvo de  $ZrO_2$  (Sn) poderá contribuir para os objetivos desejados para o filme fino a depositar. O estudo de novos sistemas tendo como matriz a  $Al_2O_3$  ou a  $TiO_2$  com Sn também poderão ser soluções viáveis para a mesma aplicação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Heim, B. J. Mullins, M. Wild, J. Meyer, and G. Kasper, “Filtration Efficiency of Aerosol Particles Below 20 Nanometers,” *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 39, no. 8, pp. 782–789, Aug. 2005.
- [2] D. Thomas, G. Mouret, M. C. Cadavid-Rodriguez, S. Chazelet, and D. Bémer, “An improved model for the penetration of charged and neutral aerosols in the 4 to 80nm range through stainless steel and dielectric meshes,” *J. Aerosol Sci.*, vol. 57, pp. 32–44, Mar. 2013.
- [3] W. D. Cyrs, D. a. Boysen, G. Casuccio, T. Lersch, and T. M. Peters, “Nanoparticle collection efficiency of capillary pore membrane filters,” *J. Aerosol Sci.*, vol. 41, no. 7, pp. 655–664, Jul. 2010.
- [4] S.-C. Chen, J. Wang, H. Fissan, and D. Y. H. Pui, “Use of Nuclepore filters for ambient and workplace nanoparticle exposure assessment—Spherical particles,” *Atmos. Environ.*, vol. 77, pp. 385–393, Oct. 2013.
- [5] A. Nel, T. Xia, L. Mädler, and N. Li, “Toxic potential of materials at the nanolevel.,” *Science*, vol. 311, no. 5761, pp. 622–7, Feb. 2006.
- [6] J. Wang, C. Asbach, H. Fissan, T. Hülser, T. a. J. Kuhlbusch, D. Thompson, and D. Y. H. Pui, “How can nanobiotechnology oversight advance science and industry: examples from environmental, health, and safety studies of nanoparticles (nano-EHS),” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 1373–1387, Jan. 2011.
- [7] V. Gómez, S. Irusta, F. Balas, and J. Santamaria, “Intense generation of respirable metal nanoparticles from a low-power soldering unit.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 256–257, pp. 84–9, Jul. 2013.
- [8] J. Liu, D. Y. H. Pui, and J. Wang, “Removal of airborne nanoparticles by membrane coated filters.,” *The Science of the total environment*, vol. 409, no. 22, pp. 4868–74, 15-Oct-2011.
- [9] N. C. Surawski, B. Miljevic, G. a Ayoko, S. Elbagir, S. Stevanovic, K. E. Fairfull-Smith, S. E. Bottle, and Z. D. Ristovski, “Physicochemical characterization of particulate emissions from a compression ignition engine: the influence of biodiesel feedstock.,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 24, pp. 10337–43, Dec. 2011.
- [10] D. Göhler, M. Stintz, L. Hillemann, and M. Vorbau, “Characterization of nanoparticle release from surface coatings by the simulation of a sanding process.,” *Ann. Occup. Hyg.*, vol. 54, no. 6, pp. 615–24, Aug. 2010.
- [11] Comissão Europeia, “Types and uses of nanomaterials, including safety aspects.,” *SWD 2012 218 Final*, 2012.

- [12] J. Jiang, G. Oberdörster, A. Elder, R. Gelein, P. Mercer, and P. Biswas, "Does Nanoparticle Activity Depend upon Size and Crystal Phase?," *Nanotoxicology*, vol. 2, no. 1, pp. 33–42, Mar. 2008.
- [13] G. Oberdörster, J. Ferin, and B. Lehnert, "Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury.," *Environ. Heal. ...*, pp. 173–179, 1994.
- [14] T. Stoeger, C. Reinhard, S. Takenaka, A. Schroepel, E. Karg, B. Ritter, J. Heyder, and H. Schulz, "Instillation of Six Different Ultrafine Carbon Particles Indicates a Surface Area Threshold Dose for Acute Lung Inflammation in Mice," *Environ. Health Perspect.*, vol. 114, no. 3, pp. 328–333, Sep. 2005.
- [15] G. Oberdörster, E. Oberdörster, and J. Oberdörster, "Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles," *Environ. Health Perspect.*, vol. 113, no. 7, pp. 823–839, Mar. 2005.
- [16] H. F. Lecoanet, J.-Y. Bottero, and M. R. Wiesner, "Laboratory assessment of the mobility of nanomaterials in porous media.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 19, pp. 5164–9, Oct. 2004.
- [17] H. F. Krug and P. Wick, "Nanotoxicology: an interdisciplinary challenge.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 50, no. 6, pp. 1260–78, Feb. 2011.
- [18] A. Guiot, L. Golanski, and F. Tardif, "Measurement of nanoparticle removal by abrasion," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 170, p. 012014, May 2009.
- [19] J. Wang and P. Tronville, "Toward standardized test methods to determine the effectiveness of filtration media against airborne nanoparticles," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 6, p. 2417, May 2014.
- [20] C. Wang and Y. Otani, "Removal of Nanoparticles from Gas Streams by Fibrous Filters: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012.
- [21] S. C. Kim, M. S. Harrington, and D. Y. H. Pui, "Experimental study of nanoparticles penetration through commercial filter media," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 9, no. 1, pp. 117–125, Oct. 2006.
- [22] Y. Ding and J. Erlebacher, "Nanoporous metals with controlled multimodal pore size distribution.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 26, pp. 7772–3, Jul. 2003.
- [23] W. B. Liu, S. C. Zhang, N. Li, J. W. Zheng, S. S. An, and Y. L. Xing, "A general dealloying strategy to nanoporous intermetallics, nanoporous metals with bimodal, and unimodal pore size distributions," *Corros. Sci.*, vol. 58, pp. 133–138, May 2012.
- [24] H. Cheng, R. Xiao, H. Bian, Z. Li, Y. Zhan, C. K. Tsang, C. Y. Chung, Z. Lu, and Y. Y. Li, "Periodic porous silicon thin films with interconnected channels as durable anode materials for lithium ion batteries," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 25–30, Mar. 2014.

- [25] L. Fernández-Romero, J. M. Montero-Moreno, E. Pellicer, F. Peiró, a. Cornet, J. R. Morante, M. Sarret, and C. Müller, "Assessment of the thermal stability of anodic alumina membranes at high temperatures," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 111, no. 2–3, pp. 542–547, Oct. 2008.
- [26] T. H. Choudhury, M. Rajamathi, and S. Raghavan, "Chemically enhanced thermal stability of anodized nanostructured zirconia membranes," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 14, p. 6885, 2012.
- [27] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, and P. Schmuki, "Fabrication and characterization of smooth high aspect ratio zirconia nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 410, no. 4–6, pp. 188–191, Jul. 2005.
- [28] D. Fang, K. Huang, Z. Luo, Y. Wang, S. Liu, and Q. Zhang, "Freestanding ZrO<sub>2</sub> nanotube membranes made by anodic oxidation and effect of heat treatment on their morphology and crystalline structure," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 13, p. 4989, 2011.
- [29] H. Tsuchiya, J. M. Macak, A. Ghicov, L. Taveira, and P. Schmuki, "Self-organized porous TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> produced by anodization," *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 12, pp. 3324–3335, Dec. 2005.
- [30] S. Berger, F. Jakubka, and P. Schmuki, "Formation of hexagonally ordered nanoporous anodic zirconia," *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 12, pp. 1916–1919, Dec. 2008.
- [31] A. Y. Y. Ho, H. Gao, Y. C. Lam, and I. Rodríguez, "Controlled Fabrication of Multitiered Three-Dimensional Nanostructures in Porous Alumina," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 14, pp. 2057–2063, Jul. 2008.
- [32] V. V. Guliyants, M. a. Carreon, and Y. S. Lin, "Ordered mesoporous and macroporous inorganic films and membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 235, no. 1–2, pp. 53–72, Jun. 2004.
- [33] X. Lu, T. J. Balk, R. Spolenak, and E. Arzt, "Dealloying of Au–Ag thin films with a composition gradient: Influence on morphology of nanoporous Au," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 18, pp. 7122–7126, Jun. 2007.
- [34] W.-C. Li and T. J. Balk, "Achieving finer pores and ligaments in nanoporous palladium–nickel thin films," *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 3, pp. 167–169, Feb. 2010.
- [35] K. Fukutani, K. Tanji, T. Saito, and T. Den, "Phase-separated Al–Si thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 3, p. 033507, 2005.
- [36] K. Fukutani, Y. Ishida, K. Tanji, and T. Den, "Nanowire array fabricated by Al–Ge phase separation," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 11, pp. 4629–4635, Apr. 2007.
- [37] J. Fan, X. Bian, Y. Niu, Y. Bai, X. Xiao, C. Yang, J. Yang, and J. Yang, "Formation of three-dimensional nano-porous silver films and application toward

- electrochemical detection of hydrogen peroxide,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, no. PARTB, pp. 185–189, 2013.
- [38] E. Gwak, N. Kang, U. Baek, and H. Lee, “Microstructure evolution in nanoporous gold thin films made from sputter-deposited precursors,” *Scr. Mater.*, 2013.
- [39] D. Choi and B. Lee, “Simple fabrication of microfluidic channel with nanoporous membrane formed by conventional physical vapor deposition,” ... (*IEEE-NANO*), 2010 10th ..., pp. 5–8, 2010.
- [40] M. Vorokhta, I. Khalakhan, I. Matolínová, M. Kobata, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, and V. Matolín, “Nanostructured Pt–CeO<sub>2</sub> thin film catalyst grown on graphite foil by magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 267, pp. 119–123, Feb. 2013.
- [41] B. Ham, a. Junkew, D. Bufford, R. Arróyave, and X. Zhang, “Fabrication of porous and pillar-shaped Mg by magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 220–226, Jan. 2014.
- [42] B. Zhang, Y. Yu, Z. Wang, and J. Zhang, “Structure evolution from nanocolumns to nanoporous of nitrogen doped amorphous carbon films deposited by magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 22, pp. 6506–6511, Sep. 2010.
- [43] D.-H. Choi, Y. D. Han, B.-K. Lee, S.-J. Choi, H. C. Yoon, D.-S. Lee, and J.-B. Yoon, “Use of a columnar metal thin film as a nanosieve with sub-10 nm pores,” *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 32, pp. 4408–13, Aug. 2012.
- [44] I. Chang, S. Woo, M. Lee, and J. Shim, “Characterization of porous Pt films deposited via sputtering,” *Appl. Surf. ...*, vol. 282, pp. 463–466, 2013.
- [45] I. Khalakhan, M. Dubau, and S. Haviar, “Growth of nano-porous Pt-doped cerium oxide thin films on glassy carbon substrate,” *Ceram. ...*, vol. 39, pp. 3765–3759, 2013.
- [46] V. Singh and P. Grammatikopoulos, “Assembly of tantalum porous films with graded oxidation profile from size-selected nanoparticles,” *J. Nanoparticle ...*, vol. 16, p. 2373, 2014.
- [47] C. C. Striemer, T. R. Gaborski, J. L. McGrath, and P. M. Fauchet, “Charge- and size-based separation of macromolecules using ultrathin silicon membranes,” *Nature*, vol. 445, no. 7129, pp. 749–53, Feb. 2007.
- [48] G.-S. Chen and C. Cheng, “Searching for the formation of TiO<sub>2</sub> mesoporous films with durable photoactivity by synergy of WO<sub>3</sub> and sodium using a simple sputtering and annealing process,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150–151, pp. 354–362, May 2014.

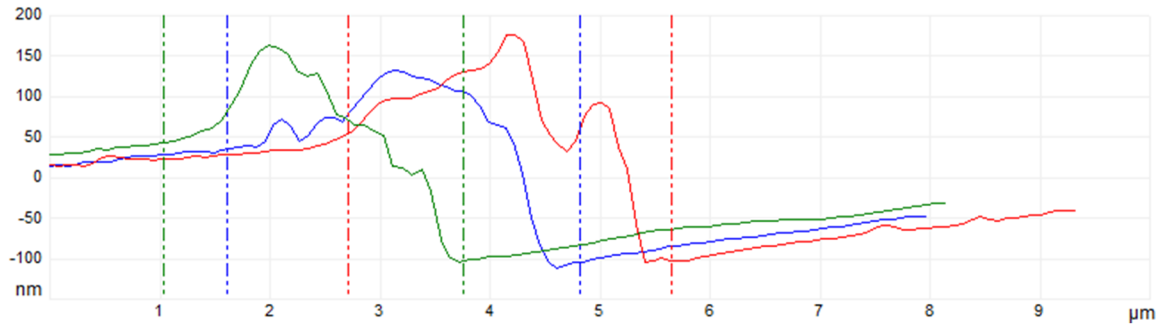


- [49] F. Chen and A. H. Kitai, "Growth of nanoporous silicon dioxide thin films using porous alumina substrates," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 2, pp. 622–625, Nov. 2008.
- [50] F. Márquez, C. Morant, K. R. Pirota, a. Borrás, J. M. Sanz, and E. Elizalde, "Fabrication of ordered crystalline zirconium nanoporous membranes by an one-step procedure," *Nano Today*, vol. 4, no. 1, pp. 21–26, Feb. 2009.
- [51] C. Morant, F. Márquez, T. Campo, J. M. Sanz, and E. Elizalde, "Niobium and hafnium grown on porous membranes," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, pp. 6799–6803, Sep. 2010.
- [52] A. Gutiérrez and G. Domínguez-Cañizares, "Hexagonally-arranged-nanoporous and continuous NiO films with varying electrical conductivity," *Appl. Surf. ...*, vol. 276, pp. 832–837, 2013.
- [53] R. Hannink, "Transformation toughening in zirconia-containing ceramics," ... *Am. Ceram. ...*, vol. 87, no. 190144, pp. 461–487, 2000.
- [54] a. J. a. Winnubst, M. M. R. Boutz, Y. J. He, a. J. Burggraaf, and H. Verweij, "Plasticity of nanocrystalline zirconia ceramics and composites," *Ceram. Int.*, vol. 23, no. 3, pp. 215–221, Jan. 1997.
- [55] B. Hunter, C. Howard, and D. Kim, "Neutron diffraction study of tetragonal zirconias containing Sn," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 6, pp. 1249–1251, 1997.
- [56] D. Kim, "Effect of Tetravalent Dopants on Raman Spectra of Tetragonal Zirconia," vol. 61, pp. 9–11, 1997.
- [57] S. R. Dhage, V. Samuel, R. Pasricha, and V. Ravi, "Studies on  $SnO_2$ – $ZrO_2$  solid solution," *Ceram. Int.*, vol. 32, no. 8, pp. 939–941, Dec. 2006.
- [58] J. C. Ray, C. R. Saha, and P. Pramanik, "Chemical synthesis of nanocrystalline tin-doped cubic  $ZrO_2$  powders," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 13–14, pp. 2140–2144, Apr. 2003.
- [59] G. Štefanić, S. Musić, and M. Ivanda, "Thermal behavior of the amorphous precursors of the  $ZrO_2$ – $SnO_2$  system," *Mater. Res. Bull.*, vol. 43, no. 11, pp. 2855–2871, Nov. 2008.
- [60] K. Joy, S. S. Lakshmy, and P. V. Thomas, "Band gap tuning in nanocomposite  $ZrO_2$ – $SnO_2$  thin film achieved through sol–gel co-deposition method," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 1, pp. 179–184, Oct. 2011.
- [61] K. Joy, S. S. Lakshmy, P. B. Nair, and G. P. Daniel, "Band gap and superior refractive index tailoring properties in nanocomposite thin film achieved through sol–gel co-deposition method," *J. Alloys Compd.*, vol. 512, no. 1, pp. 149–155, Jan. 2012.

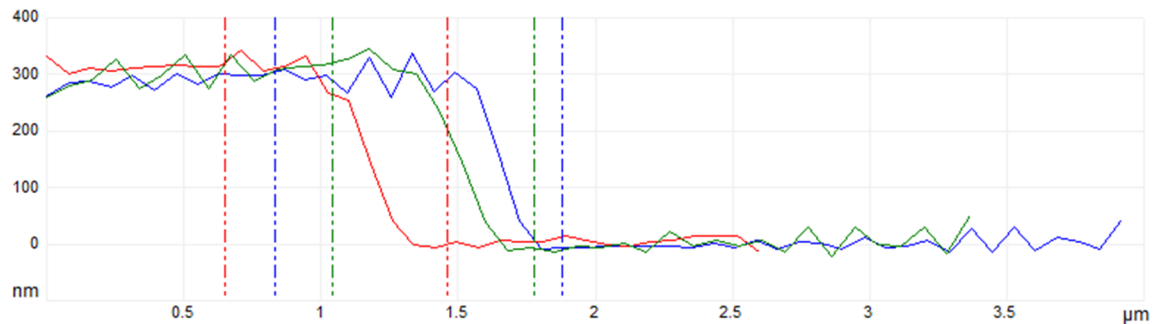
- [62] Granta Design Limited, “CES EduPack.” Cambridge, UK, 2005.
- [63] R. H. D. James F. Shackelford, *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [64] A. P. Piedade, “A pulverização catódica e os biomateriais.” Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 2001.

## APÊNDICE A

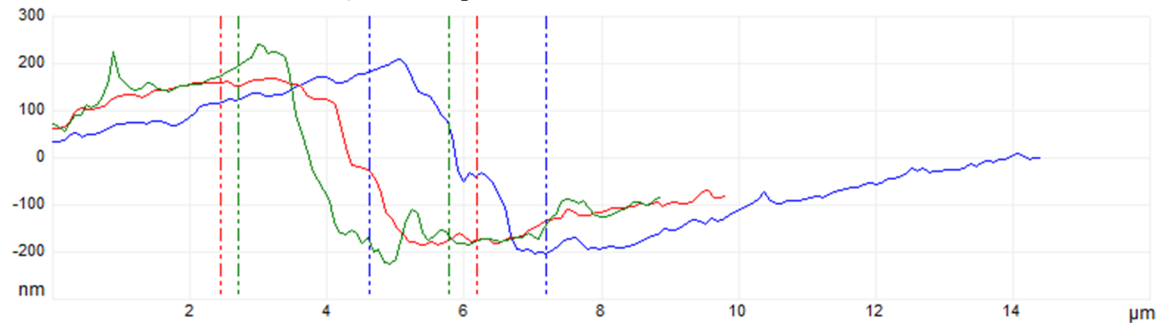
A 1 - Gráfico de determinação de espessuras do filme Z2P-30.



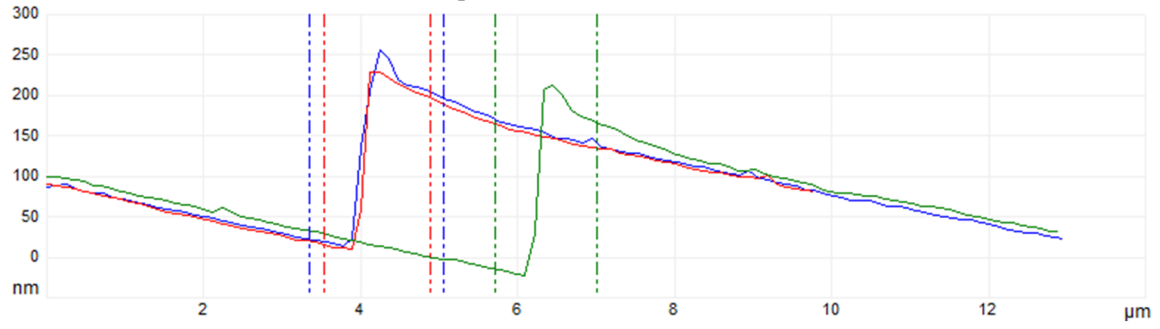
A 2 - Gráfico de determinação de espessuras do filme Z2P-60.



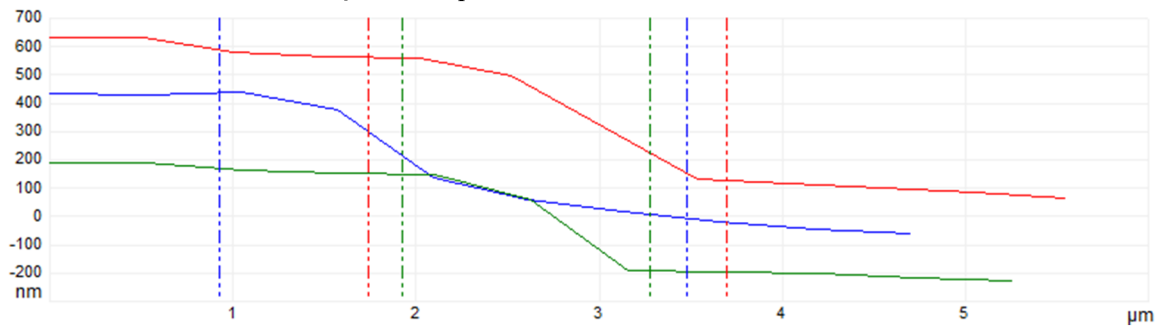
A 3 - Gráfico de determinação de espessuras do filme Z2P-90.



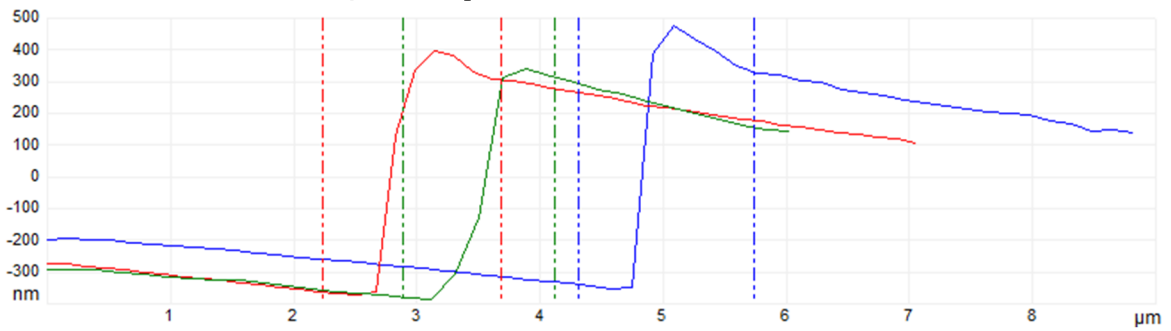
A 4 - Gráfico de determinação de espessuras do filme Z4P-30.



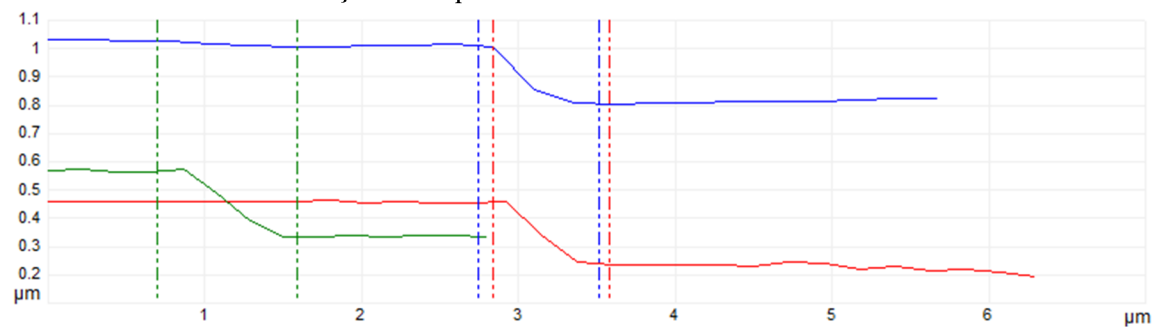
A 5 - Gráfico de determinação de espessuras do filme Z4P-60.



A 6 - Gráfico de determinação de espessuras do filme Z4P-90.



A 7 - Gráfico de determinação de espessuras do filme ZSn-30.



## ANEXO A

### Ax.1 – Ficha ICDD do Sn

04-0673		Wavelength= 1.54056			
Sn	2 $\theta$	Int	h	k	l
Tin	30.644	100	2	0	0
	32.018	90	1	0	1
	43.871	34	2	2	0
Tin, syn	44.902	74	2	1	1
	55.330	17	3	0	1
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:	
Cut off:	Int.: Diffract.	I/ cor.: 1.97			
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 24 (1953)	62.538	23	1	1	2
	63.783	13	4	0	0
	64.576	20	3	2	1
	72.414	15	4	2	0
	73.195	15	4	1	1
	79.470	20	3	1	2
Sys.: Tetragonal	S.G.: I4 <sub>1</sub> /amd (141)				
a: 5.831	b:	c: 3.182	A:	C: 0.5457	
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp: 231.8	
Ref: Ibid.	89.409	13	4	3	1
	95.164	3	1	0	3
	95.582	5	3	3	2
	96.695	2	4	4	0
	97.414	5	5	2	1
	103.271	5	2	1	3
	104.864	2	6	0	0
Dx: 7.287	Dm:	SS/FOM: F <sub>29</sub> = 70(.0125 , 33)			
	111.659	3	3	0	3
	112.096	13	5	1	2
	113.343	5	6	2	0
	114.126	5	6	1	1
	120.594	4	3	2	3
	123.241	2	5	4	1
	130.410	4	4	1	3
	130.970	10	5	3	2
	133.425	4	6	3	1
	144.580	6	6	4	0
	145.849	3	7	0	1

Color: Light gray metallic  
 Pattern taken at 26 C. Sample was furnished by Johnson Matthey Company, Ltd. and annealed 12 hours at 160 C. CAS #: 7440-31-5. Analysis (wt.%): Pb 0.0012, Sb 0.001, Fe 0.00027, Cu 0.0002, As 0.0002, Bi 0.00012, S 0.0003, Sn 99.997 (by difference), other form  $\alpha$ -Sn (cubic). Space group given by Mark, Polanyi, Z. Phys., 18 75-96 (1925). Color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 485. Sn type. PSC: t14. Mwt: 118.69. Volume[CD]: 108.19.



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.1

### Ax.2 – Ficha ICDD do Si

05-0565		Wavelength= 1.54056			
Si	2 $\theta$	Int	h	k	l
Silicon	28.419	100	1	1	1
	47.305	60	2	2	0
	56.102	35	3	1	1
Silicon, syn [NR]	69.171	8	4	0	0
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:	
Cut off:	Int.: Diffract.	I/ cor.: 4.7			
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 6 (1953)	76.370	13	3	3	1
	88.056	17	4	2	2
	94.972	9	5	1	1
	106.731	5	4	4	0
	114.126	11	5	3	1
	127.568	9	6	2	0
	136.925	5	5	3	3
Sys.: Cubic	S.G.: Fd3m (227)				
a: 5.4301	b:	c:	A:	C:	
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 8	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 2.330	Dm:	SS/FOM: F <sub>11</sub> = 63(.0135 , 13)			
Color: Black, gray X-ray pattern at 26 C. Sample from Johnson Matthey Company. CAS #: 7440-21-3. Spectroscopic analysis: <0.001% Cu, Ag, Zn, Sn, Mg, Fe. C type. PSC: cF8. Deleted by 27-1402, has higher Fn. Mwt: 28.09. Volume[CD]: 160.11.					



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
 PCPDFWIN v. 2.1

Ax.3 – Ficha ICDD de ZrO<sub>2</sub>

02-0733		Wavelength= 1.54056			
ZrO2	2 $\theta$	Int	h	k	l
Zirconium Oxide	30.484	100	1	1	1
	35.597	40	2	0	0
	50.373	60	2	0	2
	50.976	100	2	2	0
	59.597	50	1	1	3
	60.457	100	3	1	1
	63.202	60	2	2	2
	73.327	40	0	0	4
	74.677	60	4	0	0
	82.350	40	3	1	3
	85.948	40	4	2	0
	88.895	60b	4	2	1
	94.378	40	2	2	4
	95.574	70	4	2	2
	101.739	40	1	1	5
	103.925	70	5	1	1

Rad.: MoKa  $\lambda$ : 0.709 Filter: d-sp: Cut off: Int.: I/ICor.: Ref: Ruff, Ebert, Z. Anorg. Chem., 180, 26 (1929)

Sys.: Tetragonal S.G.: a: 5.07 b: c: 5.16 A: C: 1.0178  $\alpha$ :  $\beta$ :  $\gamma$ : Z: mp: Ref: The Structure of Crystals, 1st Ed.

Dx: Dm: SS/FOM: F<sub>16</sub> = 3(0.072 , 65)

Transforms to cubic (I) form at 1900 C. Delete: Weissmann parcel February 1958. Mwt: 123.22. Volume[CD]: 132.64.



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1