CRISTIANO FERNANDES LAGATTA

Medição de tensões residuais em filmes finos durante o processo de deposição

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

SÃO PAULO 2011

CRISTIANO FERNANDES LAGATTA

Medição de tensões residuais em filmes finos durante o processo de deposição

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia Mecânica de Projeto e Fabricação Orientador: Prof. Dr. Roberto Martins de Souza

SÃO PAULO 2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão origina responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orienta	l, sob dor.
São Paulo, 2.Q. de setembro de 2011.	
Assinatura do autor	
Assinatura do orientador	

ces	Vedição de tensões residuais em filmes finos durante o pro so de deposição / C.F. Lagatta ed. rev São Paulo, 2011 30 p.
de	Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.
Pa ca	I. Tensão residual 2. Filmes finos I. Universidade de São ılo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecân I. t.

٦

À minha mãe, pelo carinho e dedicação que sempre demonstrou aos seus filhos.

AGRADECIMENTOS

Agraceço ao Professor Dr. Roberto Martins de Souza pela amizade, pela orientação, pela atenção e pela confiança. Quero expressar minha grande admiração e meu reconhecimento pelo seu trabalho, pelo seu constante incentivo e por acreditar em mim.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo auxílio à pesquisa, processo 2009/05081-3.

Agradeço ao Professor Dr. André Paulo Tschiptschin, pelas contribuições e por permitir a utilização do equipamento de deposição, peça chave para realização deste trabalho.

Agradeço ao Professor Dr. Abel André Cândido Recco pela grande ajuda com o equipamento.

Agradeço igualmente a todos os os demais docentes do Laboratório de Fenômenos de Superfície: Prof. Dr. Amilton Sinatora, Prof^a. Dr. Izabel Fernanda Machado, Prof. Dr. Deniol Tanaka, pelo interesse, pelas conversas e pelas contribuições desde os tempos de iniciação científica.

Ao Prof. Dr. Julio Cezar Adamowski, por acompanhar meu progresso desde os tempos de graduação e pela participação na banca examinadora.

À Silene e Sidney Carneiro, por sempre estarem dispostos a ajudar.

Aos amigos do LFS: Eleir Bortoleto, Alexandre Martins, Marco Aurélio Mendes, Débora Marques, Newton Fukumasu, pelas boas conversas, contribuições e momentos de descontração.

Aos amigos Freddy Poetscher e João Lucas Alves pelo apoio e compreensão durante essa fase.

À Luciana, pelo amor, pela paciência e por me fazer muito feliz.

Aos meus irmãos Pedro Paulo e Maurício, pela amizade e pela torcida.

Aos meus pais, que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

Por fim, agradeço a Deus pela vida e por ter a oportunidade de correr atrás dos meus sonhos.

"O importante é não parar de questionar.

A curiosidade tem sua própria razão para existir.

Uma pessoa não pode deixar de se sentir reverente ao contemplar os mistérios

da eternidade, da vida, da maravilhosa estrutura da realidade.

Basta que a pessoa tente apenas compreender um pouco mais desse mistério a cada dia.

Nunca perca uma sagrada curiosidade."

- Albert Einstein

"Muito a aprender você ainda tem."

- Mestre Yoda

"There is nothing like a challenge to bring out the best in man."

- Juan Sánchez Villa-Lobos Ramírez

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas algumas deposições de filmes de Nitreto de Titânio sobre substrato de aço inoxidável. Foi utilizado o processo conhecido como *triodo magnetron sputtering*. Os parâmetros de deposição foram mantidos entre as deposições, exceto pela voltagem de *bias* no substrato, que foi variada de uma deposição para outra. Medições *in-situ* das tensões residuais no filme depositado foram realizadas. As medições foram feitas através do método da curvatura do substrato, utilizando-se um sensor capacitivo posicionado dentro da câmara de deposição. Embora o dispositivo não tenha sido capaz de quantificar os valores de tensão, foi possível identificar a natureza das mesmas, indicando se elas são de caráter trativo ou compressivo. Comprovou-se a possibilidade do uso de sistemas capacitivos para medições em *sputtering*. Observou-se que os filmes depositados apresentaram tensões de caráter trativo durante as deposições.

PALAVRAS CHAVE: Tensões residuais, Filmes finos, Triodo magnetron sputtering, Medição in-situ, Nitreto de titânio

ABSTRACT

In this work, a series of depositions of titanium nitride thin films was conducted in a triode unbalanced magnetron sputtering chamber. Similar parameters were selected during each deposition, except for the substrate bias voltage, which was different for every deposition. An in-situ measurement of film residual stresses was carried out as the depositions proceeded. This measurement was based on substrate curvature, which was assessed by a home-built capacitive sensor positioned inside the sputtering chamber. Although the measurement device was not able to quantify the stress values, it was possible to identify if they were tensile or compressive. It was proved the possibility of using capacitive measurement devices in sputtering processes. It was possible to observe that the films underwent tensile stresses during the deposition.

KEYWORDS: Residual stress, Thin Films, Triode magnetron sputtering, In-situ measurement, Titanium nitride

Lista de Figuras

1	Diagrama esquemático de um reator de sputtering convencional [25]	20
2	Reator de Sputtering [23] localizado no Laboratório de Tratamento de Su-	
	perfícies a Plasma (PMT-USP). Visão geral, com gases, câmara de vácuo e	
	fonte pulsada.	21
3	Reator de Sputtering [23] localizado no Laboratório de Tratamento de Super-	
	fícies a Plasma (PMT-USP). Visão da câmara de vácuo durante um processo	
	de deposição. Pode-se notar o plasma se formando dentro da câmara	21
4	Arranjo de ímãs para o magnetron sputtering [22].	22
5	Arranjo de ímas para o magnetron sputtering desbalanceado [22]	23
6	Arranjo de ímãs e adição do terceiro eletrodo para o processo de triodo	
	magnetron sputtering [23]. Nota-se que a adição do triodo mantém o plasma	
	confinado próximo ao alvo.	25
7	Surgimento de tensões por contração térmica diferencial [36]	28
8	(a) Filme policristalino em equilíbrio. O potencial da superfície livre μ_s é igual	
	ao potencial do contorno de grão μ_{gb} e não há troca de átomos entre eles.	
	(b) Migração dos adátomos para o contorno de grão. A área escura perto do	
	contorno de grão representa o material extra inserido da superfície livre. σ é	
	a tensão no contorno de grão e u(y) é a espessura do material inserido [33].	32

9	(a) A forma de equilíbrio dos grãos é determinada pela energia de superfície	
	de suas faces. (b) Se um grão em um filme fino não se encontra em sua	
	forma de equilíbrio, ele pode alterá-la por difusão de massa. (c) Quando	
	esta mudança de forma está restringida pelo substrato, os contornos de grão	
	ficam sujeitos à tensões para manter o cristal em equilíbrio [33].	33
10	Representação gráfica da equação 14, para a condição $K_{tot} = K_{crit}$. A	
	porção superior representa condições onde se desenvolvem tensões com-	
	pressivas. Já a porção inferior do mesmo mostra condições onde se desen-	
	volvem tensões trativas no filme depositado [32]	37
11	Medição de capacitância entre placas paralelas. [49]	43
12	a) Circuito básico para medição de capacitânca. b) Ponte de capacitores [49].	44
13	Medição de capacitância utilizando um amplificador operacional [49]	44
14	a) Montagem e funcionamento do um capacitor diferencial. b) Utilização de	
	um capacitor diferencial em uma ponte capacitiva [49]	45
15	Esquemático de um circuito multivibrador astável montado com um amplifi-	
	cador operacional TL072	46
16	Deflexão do substrato devido à tensão do filme depositado [48]	49
17	Foto do primeiro dispositivo.	51
18	Diagrama esquemático da montagem do sistema.	51
19	Diagrama esquemático do circuito de tratamento de sinal para a primeira	
	versão do dispositivo [51].	52
20	Montagem do substrato com a placa móvel do capacitor isolada por uma	
	lâmina de vidro	53
21	Vista superior do novo dispositivo.	54
22	Novo dispositivo, baseado no trabalho de Egorov et al. [7]. Nesta imagem, o	
	dispositivo está sem a tampa de blindagem	54
23	Tampa do novo dispositivo, utilizada para isolar o sistema capacitivo do	
	plasma de sputtering. Pode-se observar a janela deixada para expor o subs-	
	trato.	55

24	Curva de calibração levantada com o dispositivo fora da câmara.	56
25	Lâmina de barbear utilizada nas deposições preliminares	57
26	Equação 14 representada graficamente para condição crítica onde $E_{crit} =$	
	25 eV, gerando um mapa de tensões para filmes de Ti. Condições de Pres-	
	são x Polarização acima da linha, indicam tensões compressivas. Condições	
	abaixo da linha, indicam tensões trativas.	61
27	Equação 14 representada graficamente para condição crítica onde $K_{crit} =$	
	40 eV, gerando um mapa de tensões para filmes de TiN. Condições de Pres-	
	são x Polarização acima da linha, indicam tensões compressivas. Condições	
	abaixo da linha, indicam tensões trativas.	62
28	Valores de tensão elétrica lidos no sensor durante a deposição de filme de	
	TiN em lâmina de barbear com <i>bias</i> constante em -40 V	63
29	Valores de tensão elétrica lidos no sensor durante a deposição de filme de	
	TiN em lâmina de barbear com <i>bias</i> em -40 V e -90 V	64
30	Deslocamento da extremidade livre de uma lâmina em uma deposição de	
	filme multicamada [4]. Pode-se notar que a deposição das camadas de Co-	
	balto aliviam levemente as tensões impostas pela deposição da camada de	
	Platina	65
31	Deposição feita com polarização negativa de 40 V, durante 4 horas	66
32	Deposição feita com polarização negativa de 80 V, durante aproximada-	
	mente 2 horas. Após desligar o magnetron, o substrato foi deixado resfri-	
	ando com a câmara ainda fechada.	66
33	Deposição feita com polarização negativa de 80 V, durante aproximada-	
	mente 3 horas. A câmara foi aberta pouco depois que o magnetron foi	
	desligado	67
34	Curva qualitativa de tensão em função da espessura para a primeira depo-	
	sição com polarização de -80 V	67
35	Curva qualitativa de tensão em função da espessura para a segunda depo-	
	sição com polarização de -80 V	68

36	Dependência da tensão média do filme em relação à sua espessura durante	
	o processo de deposição e depois do desligamento do magnetron. Deposi-	
	ção de um filme de Ti em um substrato de Cu [7]	68
37	Substrato polarizado com -40 V. Foto tirada após a abertura da câmara.	70
38	Substrato polarizado com -80 V. Foto tirada após a abertura da câmara.	70
39	Detalhe do filme depositado para -80V. Aumento de 10x	71

Lista de Tabelas

LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma_{termica}$	Tensões geradas por efeitos de dilatação térmica
E	Módulo de Elasticidade
ν	Coeficiente de Poisson
α_T	Coeficiente de Dilatação Térmica Linear
T_d	Temperatura de deposição
T	Temperatura ambiente
σ_t	Tensões residuais trativas
γ_s	Energia de superfície
γ_{gd}	Energia de contorno de grão do filme
r	Tamanho do grão
K	Energia
σ_{res}	Tensão residual
С	Fator de proporcionalidade
j	Fluxo de íons
K_p	Energia cinética dos íons incidentes
N_0	Número de Avogadro
Q	Energia elástica molar do alvo
M_t	Massa atômica
D	Densidade do filme
κ	Constante de proporcionalidade
K_{tot}	Energia total transferida ao filme
t_0	Átomos arrancados do alvo
g_0	Átomos neutros do gás de trabalho
g_+	íons dos gases de <i>sputtering</i>
K_{coh}	Energia de coesão dos átomos do alvo

- m_g Massa atômica do gás
- m_t Massa atômica do alvo
- V_t Diferença de potencial aplicada ao alvo
- V_bias Diferença de potencial aplicada ao substrato
- ϕ Decréscimo de energia devido a colisões
- N Número de colisões que ocorrem entre os átomos
- *L* Distância entre o alvo e substrato
- *x* Diâmetro dos átomos do gás de *sputtering*
- *P* Pressão de deposição
- *C* Capacitância
- *q* Carga elétrica
- *U* Diferença de potencial
- ε constante dielétrica do meio
- *A* Área das placas do capacitor
- *d* Distância entre as placas do capacitor
- Z Impedância elétrica no capacitor
- *f* Frequência da corrente alternada
- T Período de oscilação
- R_f resistor
- R_1 resistor
- R_2 resistor
- κ_s Curvatura do substrato
- *L* Comprimento do substrato
- y Deslocamento da extremidade do substrato
- R Raio de curvatura
- t_s espessura do substrato
- t_f espessura do filme
- *S* Força específica do filme

Sumário

1	Introdu	dução				
2	Objeti	jetivos gerais e específicos				
3	Revisá	Revisão Bibliográfica				
	3.1	Filmes Finos		19		
	3.2	Sputtering .		20		
	3.3	Tensões resi	duais	26		
	3.4	Tensões resi	duais em filmes	26		
		3.4.1 Cla	ssificação	27		
		3.4.2 Ten	sões extrínsecas	27		
		3.4.3 Ten	sões intrínsecas	28		
		3.4.4 Ten	sões intrínsecas trativas	29		
		3.4.5 Ten	sões intrínsecas compressivas	30		
		3.4.6 Influ	uência dos parâmetros de deposição	37		
	3.5	Medição de t	ensões residuais em filmes finos	39		
	3.6	Sensores Ca	pacitivos	41		
		3.6.1 Am	plificador <i>Lock-In</i>	45		
		3.6.2 Mul	tivibrador Astável	46		
4	Materi	Materiais e Métodos				
	4.1	Equipamento)	48		
	4.2	Desenvolvimento do dispositivo				
	4.3	Materiais				
	4.4	Procediment	o de limpeza e deposição	58		

5	Resultados e Discussão				
	5.1	Interferência do Plasma	60		
	5.2	Resultados esperados	60		
	5.3	Ensaios preliminares com a lâmina de barbear	62		
	5.4	Deposições com o substrato feito em AISI 301	64		
6	Conclu	JSÕES	72		
7	Contin	uidade do trabalho	73		
Refe	rências		79		

1 Introdução

Dentre os diferentes tipos de revestimentos existentes na indústria, os revestimentos por filmes finos vem ganhando cada vez mais importância tecnológica desde a década de 1960, quando se iniciou o processamento de circuitos integrados.

Um filme é dito "fino" quando suas propriedades físicas e/ou químicas dependem da sua espessura e são diferentes das propriedades dos sólidos massivos de mesma composição química. A espessura total destas camadas pode variar de frações de nanometro, a alguns micrometros.

Atualmente, a indústria se utiliza de revestimentos por filmes finos em larga escala. Para se ter uma idéia da importância do tema, quase a totalidade dos aparelhos eletrônicos existentes hoje possuem circuitos integrados que são fabricados utilizando o processo de deposição de filmes. Em paralelo, na indústria mecânica, suas aplicações visam em grande parte aumentar a lubrificação, reduzir o desgaste em partes móveis ou evitar a corrosão, aumentando o rendimento e reduzindo os custos das peças mecânicas.

As aplicações industriais vem se mostrando cada vez mais interessantes. Na indústria mecânica, por exemplo, o revestimento de Cromo (Cr) em partes plásticas oferece proteção contra a luz ultravioleta, além do brilho metálico para questões estéticas. Revestimentos de Nitreto de Titânito (TiN) em ferramentas de corte, oferecem alta dureza, baixo atrito, e barreiras químicas diminuindo o desgaste por adesão.

Como a indústria trabalha em uma velocidade acelerada, muitas vezes não é possível dedicar muito tempo para o estudo aprofundado da obtenção desses filmes como, por exemplo, na análise e seleção dos parâmetros usados na deposição. Como exemplo de parâmetros de deposição, tem-se a pressão interna da câmara, concentração dos gases de deposição, temperatura de deposição, etc. Salvo alguns processos de *sputtering*, onde é possível utilizar métodos de espectroscopia óptica para monitoramento e controle de processo, grande parte dos produtos utilizam tentativa e erro para definição destes parâmetros, até o filme atingir as propriedades desejadas. Isso gera uma grande defasagem entre tecnologia e ciência quando o assunto diz respeito a filmes finos. A correta seleção desses parâmetros de deposição é fundamental para a obtenção das propriedades desejadas para o filme.

No caso de revestimentos de peças mecânicas, a alteração destas propriedades pode prejudicar o rendimento do componente revestido. Muitas vezes o filme induz um estado de tensões na peça. Estas tensões, chamadas de tensões residuais, permanecem agindo sobre a peça mesmo na ausência de carregamento externo e podem ou não ser prejudiciais para o correto funcionamento da mesma.

Existem alguns métodos conhecidos para realizar a medição das tensões residuais. Alguns deles se baseiam em métodos ópticos [1–4], outros em métodos capacitivos [5–8] e alguns fazem a medição por difração de raios-x [9–11].

O interesse pelo estudo de tensões residuais ligadas a filmes finos vem aumentando dentro da comunidade científica [12–16]. Neste contexto, o Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LFS-EPUSP) vem realizando diversos estudos relacionados às tensões residuais em filmes finos [9, 10, 17–19] e o desempenho dos componentes revestidos, principalmete no que diz respeito ao comportamento tribológico [18, 19].

Algumas pesquisas no próprio LFS-EPUSP mostraram que gradientes de tensão influenciam diretamente o comportamento tribológico de um substrato revestido [18]. Em linhas gerais, um aumento do nível de tensões residuais compressivas nos filmes resultou em uma diminuição da taxa de desgaste do sistema. Por outro lado, um nível excessivo de tensões compressivas mostrou-se prejudicial, pois afetou negativamente a adesão do filme ao substrato. Assim, surgiu a idéia de um filme com gradiente de tensões compressivas [10], no qual um baixo nível de tensões perto do substrato garantiria uma boa adesão do filme, enquanto os altos níves da superfície do filme resultariam em uma boa resistência ao desgaste. Este gradiente é possível, por exemplo, controlando-se a tensão de polarização do substrato (*bias*) aplicada na amostra, como abordado na revisão bibliográfica deste trabalho.

Até hoje, todas as medições de tensões em filmes finos nos experimentos do LFS-EPUSP foram feitas por difração de raios-x [9, 10, 17] ou identação instrumentada [19, 20]. Para estes métodos, a medição deve ser feita após a deposição e com a amostra fora do reator. Isso pode gerar algumas implicações como, por exemplo, a incorporação de tensões extrínsecas decorrentes da diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato. Medições *a posteriori* também impedem a análise da evolução das tensões durante o processo de deposição. A fim de medir esse gradiente, faz-se necessário realizar as medições em tempo real, o que só é possível com um dispositivo *in-situ*.

2 Objetivos gerais e específicos

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo aprimorar o entendimento dos mecanismos de formação das tensões residuais decorrentes do processo de deposição de filmes finos obtidos por *sputtering*.

Mais especificamente, pretende-se desenvolver um dispositivo para medição *in-situ* dessas tensões e analisar a evolução das tensões em um filme durante o processo de deposição.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Filmes Finos

O termo "filme fino" é frequentemente empregado para designar um conjunto de materiais processados de forma que resultem em camadas com espessura total que pode alcançar a ordem de micrometros¹ depositadas sobre um substrato. As propriedades mecânicas obtidas em um filme fino são, geralmente, diferentes das propriedades de um sólido massivo de mesma composição química. Em geral, os filmes são formados por uma sequência de materiais sobrepostos, sendo que cada camada pode tanto ser formada por um material monofásico, como pode ser composta por mais de uma fase. Na indústria mecânica, são utilizados como tratatamento supeficial e podem melhorar as condições de atrito, lubrificação e desgaste de peças.

Os filmes são obtidos por processos de deposição que, em sua maioria, podem ser classificados como *Chemical Vapour Deposition* (CVD) e *Physical Vapour Deposition* (PVD) [21].

Nos processos CVD o filme é formado por meio de reações químicas entre gases reagentes, chamados de precursores. O substrato é exposto a um ou mais gases precursores, que são injetados na câmara de deposição a baixa pressão. Ao entrar em contato com a superfície aquecida do substrato, os gases reagem ou se decompõem, formando a substância desejada. Frequentemente, dentro da câmara, são igualmente formados subprodutos indesejados, os quais são removidos por intermédio de um fluxo de gás durante o processo [21].

Nos processos PVD, os elementos formadores do filme são obtidos através de evaporação de uma fonte sólida, também conhecida como alvo. O alvo passa por processos de evaporação puramente físicos, como evaporação a vácuo, bombardeamento por feixe de elétrons ou por íons imersos em plasma, ao invés de passar por processos onde ocorrem reações químicas [21,22].

¹A ordem de grandeza da espessura foi adotada com base em inúmeros trabalhos da literatura, relacionados aos filmes finos. Entende-se que certos setores do conhecimento, principalmente da física, definem como filmes finos apenas aqueles que tem espessura da ordem de poucas camadas atômicas.

Ainda no processo de PVD, existem os chamados processos de PVD reativos, que envolvem tanto decomposição química de gases precursores quanto vaporização de fontes sólidas. As deposições reativas, por exemplo, utilizam fontes sólidas que reagem com o gás precursor formando os materiais que serão depositados. Este processo pode ser usado para deposição, por exemplo, de filmes de TiN, TiC, CrN e TiCN [23,24].

Este trabalho foca seus estudos em filmes obtidos a partir de um processo PVD denominado *Triodo Magnetron Sputtering* [23,24].

3.2 Sputtering

A utilização do *sputtering*² como processo de deposição de filmes teve início em 1877 [22]. Desde então, várias alternativas de processo foram desenvolvidas, mas em todas elas a fonte sólida que irá fornecer material para a formação do filme é denominada alvo e o local onde deseja-se depositar o filme é chamado de substrato. Como o nome diz, o processo consiste no arrancamento de íons e átomos do alvo, os quais se condensarão no substrato para a formação do filme.

No processo de *sputtering* convencional o alvo é conectado ao catodo, fonte de tensão negativa, tornando-se uma região constantemente bombardeada pelos íons contidos no plasma. O substrato, conectado ao anodo, é posicionado em frente ao alvo como mostra a figura 1. As figuras 2 e 3 apresentam um exemplo de reator de sputtering, que foi o usado neste trabalho.



Figura 1: Diagrama esquemático de um reator de sputtering convencional [25].

²O termo é usado na língua inglesa por ser o mais conhecido. Uma tradução em português para o termo seria "arrancamento".



Figura 2: Reator de Sputtering [23] localizado no Laboratório de Tratamento de Superfícies a Plasma (PMT-USP). Visão geral, com gases, câmara de vácuo e fonte pulsada.



Figura 3: Reator de Sputtering [23] localizado no Laboratório de Tratamento de Superfícies a Plasma (PMT-USP). Visão da câmara de vácuo durante um processo de deposição. Pode-se notar o plasma se formando dentro da câmara.

O processo de *sputtering* utiliza o plasma como agente físico para produzir um intenso fluxo de íons de um gás (N_2 , Ar, Kr) sobre o alvo, normalmente sólido. As colisões desses íons com a superfície do alvo transferem energia para os átomos de sua rede cristalina, podendo ocorrer o desprendimento dos mesmos [22, 23], o que caracteriza o processo de *sputtering* em si [21,22]. Alguns destes átomos arrancados irão se depositar no substrato, formando o filme.

Além do arrancamento dos átomos, outros fenômenos importantes podem ser observados [9, 23, 26, 27]. O impacto do íon com o alvo pode causar emissão de elétrons, chamados de elétrons secundários, que são importantes para a manutenção do plasma. Um íon pode, ainda, penetrar no substrato, caracterizando o fenômeno de implantação iônica. O impacto do íon também pode ser responsável por um rearranjo na estrutura cristalina do material, podendo causar mudança da posição dos átomos, criação de lacunas ou defeitos na rede.

A fim de melhorar o rendimento do processo convencional de *sputtering*, foi desenvolvida a técnica de *magnetron sputtering* [22], como mostra a figura 4. Nesta técnica, um arranjo de ímãs permanentes ou eletroímãs é estrategicamente montado próximo ao alvo, confinando os elétrons secundários em uma região até aproximadamente 60 mm da superfície do mesmo [21,22]. O aprisionamento destes elétrons pelo campo magnético resulta em uma maior ionização da região próxima ao alvo, facilitando a colisão de íons de alta energia com o mesmo.

Substrato



Figura 4: Arranjo de ímãs para o magnetron sputtering [22].

O processo de *magnetron sputtering* oferece algumas vantagens em relação ao processo convencional [23]. A taxa de deposição chega a ser de 10^3 a 10^4 vezes maior que o *sputtering* convencional [28], e a elevada energia dos elétrons ejetados da superfície do alvo está em torno de 5,0 a 25,0 eV [29]. O plasma fica confinado bem próximo ao catodo, com tensões menores (350 V) e correntes maiores (1-10A). Assim, o substrato não é mais bombardeado por elétrons energéticos, resultando em um baixo aquecimento do mesmo. As baixas pressões de trabalho permitem um maior caminho livre médio dos átomos ejetados, possibilitando que estes atinjam o substrato com mais energia, melhorando características do filme, como adesão e densidade.

Pode-se ainda utilizar ímãs com intensidades de campo diferentes, obtendo-se a técnica chamada de *magnetron sputtering desbalanceado*. Esta técnica gera uma alteração nas linhas de campo magnético, fazendo com que o mesmo se estenda até o substrato, como mostra a figura 5. Essa alteração do campo faz com que alguns elétrons sejam direcionados para a região do substrato, seguindo as linhas do campo magnético. Estes elétrons geram um potencial negativo que atrai os íons positivos para perto do substrato, causando um maior bombardeamento no mesmo. O resultado geralmente obtido é um aumento da adesão e densidade de revestimento [22].



Figura 5: Arranjo de ímas para o magnetron sputtering desbalanceado [22].

Os processos de *magnetron sputtering* permitem a realização de deposições reativas. Nestes processos, um gás ou um dos gases de trabalho reage quimicamente com o material do alvo. Porém, pode também ocorrer reação com a superfície do alvo, formando uma camada superficial, fenômeno conhecido como envenenamento do alvo (*target poisoning*). Dependendo do tipo de material depositado, isto pode causar uma queda da taxa de deposição e uma histerese no sistema.

Quando o filme depositado é de um material altamente isolante, o envenenamento do alvo causa o aparecimento de arcos elétricos. Estes arcos podem arrancar pequenas partículas do alvo. Estas partículas arrancadas podem causar defeitos no filme. A região afetada do alvo também pode se tornar uma região de concentracão de arcos elétricos [22]. Em geral, quando ocorre o envenenamento do alvo, o processo é frequentemente interrompido para a limpeza do mesmo.

O problema da geração de arcos pode ser controlado utilizando o processo de *pulsed magnetron sputtering* [9,22]. Neste processo, a corrente aplicada ao alvo é pulsada, impedindo que as regiões de maior potencial se carregem suficientemente para uma descarga elétrica. Este processo se mostrou eficaz na deposição de óxidos [22], além de vantagens adicionais que podem ser obtidas graças à alteração do plasma dentro da câmara de deposição [9].

O *Triodo Magnetron Sputtering* surgiu no final da década de 1990 [24]. A principal diferença entre este processo e o *magnetron sputtering* convencional é a presença de uma tela, situada em frente ao alvo e posicionada na borda da região luminescente do plasma. Esta tela proporciona mudanças significativas no processo. Dentre elas, a ampliação da faixa de operação das variáveis de tensão e corrente do alvo, e a possibilidade de aumento da proporção do gás reativo em deposições reativas. Pode-se operar em pressões mais baixas, na faixa de 1,5 a 5 mTorr, aumentando o livre caminho médio dos átomos arrancados. Com isso, os átomos atingem o substrato com maior energia. O processo de *triodo magnetron sputtering* reduz drasticamente [24] o ciclo de histerese, mantendo a taxa de deposição praticamente inalterada. Para processos contendo somente Nitrogênio e Titânio, essa histerese pode ser completamente eliminada. A descarga é mais estável, não ocorrendo os indesejáveis arcos presentes no *magnetron sputtering* convencional [24].



Figura 6: Arranjo de ímãs e adição do terceiro eletrodo para o processo de *triodo magnetron sputtering* [23]. Nota-se que a adição do triodo mantém o plasma confinado próximo ao alvo.

No processo de *sputtering* é possível aplicar uma diferença de potencial (*bias voltage*) no substrato. Um aumento nesta diferença de potencial em muitos casos acarreta um aumento na tensão residual do filme. Observou-se que a aplicação de uma diferença de potencial negativa induz tensões residuais compressivas [17, 19, 26, 30]. Isso ocorre pelo aumento do bombardeamento no substrato, como será abordado nas próximas sessões.

3.3 Tensões residuais

Em sua definição, tensão residual é toda a tensão a que um material ou corpo está submetido quando livre de carregamento, ou seja, são os esforços internos existentes em um material não submetido a forças externas. São esforços auto-equilibrados e, para materiais metálicos, geralmente são decorrentes de gradientes de deformação plástica em diferentes regiões de um dado componente. Contudo, tensões residuais também podem ocorrer quando impõem-se variações de temperatura a componentes em que dois ou mais materiais estão em contato e possuem diferentes coeficientes de dilatação térmica. Desta forma, as tensões residuais atuam sobre o corpo sem a necessidade de aplicação de esforços externos, tais como forças ou momentos [9].

As tensões residuais se sobrepõem à carga de serviço [31], podendo ser benéficas ou prejudiciais para um corpo, dependendo das condições de trabalho do mesmo. Por exemplo, um eixo que apresente tensões residuais compressivas em sua superfície teria, em princípio, uma maior resistência à fadiga quando sujeito à flexão, pois as eventuais tensões trativas, nesta região, seriam atenuadas pelas tensões residuais. Porém, nem sempre as tensões residuais possuem ação benéfica. Muitas vezes chegam a empenar e até mesmo quebrar peças ou elementos mecânicos, dependendo do grau de solicitação.

As tensões residuais podem ser classificadas de acordo com a área de abrangência das mesmas, sendo divididas em macroscópicas, microscópicas e submicroscópicas [11]. Do ponto de vista da Engenharia Mecânica, as tensões mais relevantes são as macroscópicas pois se estendem sobre grandes porções volumétricas do material, causando deformações que podem ser consideradas uniformes para muitos grãos da estrutura cristalina. As tensões macroscópicas são geradas principalmente em processos de manufatura, como conformação mecânica, usinagem, soldagem e tratamentos térmicos.

3.4 Tensões residuais em filmes

Peças revestidas com filmes finos geralmente se encontram em estado tensionado [12,26, 27,32–35]. As tensões residuais introduzidas no revestimento podem chegar à ordem de

GPa [19], podendo influenciar fortemente no desempenho do componente revestido. Um alto nível de tensões residuais pode levar a trincas e/ou delaminação do filme [32].

3.4.1 Classificação

Uma classificação muito comum para as tensões residuais em filmes finos qualifica as mesmas em tensões intrínsecas e extrínsecas [13], sendo que a primeira refere-se aos mecanismos geradores de tensão que ocorrem durante a deposição e, a segunda, aos que ocorrem após a mesma. Alguns autores ainda utilizam uma terceira classificação, as tensões térmicas [9]. Porém, como os mecanismos que geram tensões por diferença de temperatura ocorrem após a deposição, nesta dissertação as tensões térmicas serão tratadas como tensões extrínsecas.

Como neste trabalho há interesse em analisar a influência da variação dos parâmetros de deposição na evolução das tensões do filme, as tensões intrínsecas serão as mais relevantes e, portanto, planeja-se que a medição será realizada inteiramente dentro do reator.

3.4.2 Tensões extrínsecas

São chamadas de extrínsecas as tensões residuais que surgem após a etapa de crescimento do filme ter sido concluída [13]. Estas podem surgir por efeito térmico ou por absorção de átomos da atmosfera [36].

Como a deposição é geralmente feita em temperaturas acima da temperatura ambiente, a peça revestida sofre um resfriamento ao entrar em contato com a atmosfera. A diferença entre os coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme faz com que um tenda a se contrair mais que o outro, como mostrado na figura 7b . Porém, como substrato e filme estão acoplados, há o surgimento de tensões no conjunto, que podem até causar deformações, como mostra a figura 7d [36].

Em geral, a magnitude das tensões geradas pelo efeito térmico pode ser estimada pela equação 1 [12], onde *E* é o módulo de elasticidade, ν é o coeficiente de Poisson, α_T é



Figura 7: Surgimento de tensões por contração térmica diferencial [36].

o coeficiente de dilatação térmica, T_d é a temperatura de deposição e T é a temperatura ambiente.

$$\sigma_{termica} = \frac{E_{filme}}{1 - \nu_{filme}} (\alpha_{Tfilme} - \alpha_{Tsubstrato}) (T_d - T)$$
(1)

Outro fenômeno que ocorre fora do reator é a absorção de átomos da atmosfera, principalmente Carbono, Nitrogênio, Oxigênio e Hidrogênio. Esses átomos causam um desarranjo na estrutura do filme, gerando tensões [13,37]. Uma discussão mais detalhada deste fenômeno está fora do escopo deste trabalho.

3.4.3 Tensões intrínsecas

São chamadas de intrínsecas as tensões residuais decorrentes do processo de deposição. Elas surgem durante a deposição [38] e dentro do reator.

Após a deposição, o filme pode apresentar tanto um estado de tensões trativo, quanto compressivo, dependendo das condições de deposição [32]. As tensões trativas são, em geral, explicadas pelo mecanismo de coalescência dos grãos [32,33]. Já as tensões com-

pressivas podem ser explicadas pelos mecanismos de difusão atômica [32, 33] e bombardeamento atômico (*atomic peening*) [26, 27, 39].

3.4.4 Tensões intrínsecas trativas

Mecanismo de coalescência dos grãos

No início da deposição, os átomos buscam as regiões de menor potencial energético do substrato. Isso faz com que eles se agrupem em pontos discretos, formando ilhas isoladas [21]. Neste estágio, a tensão média no filme é em geral levemente compressiva [32,33]. Logo em seguida, conforme essas ilhas crescem e se aproximam, elas tendem a se unir espontanemente devido às forças interatômicas, eliminando duas superfícies livres em favor de um único contorno de grão elasticamente deformado [32], porém com menor energia. Esta deformação elástica no plano do filme produz um estado de tensões biaxial trativo no mesmo.

Esse fenômeno de junção das ilhas recebe o nome de coalescência. Os níveis de tensões aumentam rapidamente e atingem um pico. Análises microscópicas [40] mostraram que o valor máximo ocorre quando o filme passa a ser contínuo, cobrindo toda a superfície do substrato.

O primeiro modelo aplicado com sucesso no caso de formação de tensões trativas nos filmes foi o modelo de Doljack e Hoffman [41, 42]. Este modelo foi extendido por Nix e Clemens [43], considerando uma análise energética para derivar uma estimativa do limite superior das tensões trativas, σ_t , conforme a Equação (2), onde E é o módulo de elasticidade do filme, ν é o coeficiente de Poisson do filme, r é o tamanho do grão e γ_s e γ_{ab} são as energias de superfície e de contorno de grão do filme, respectivamente.

$$\sigma_t = \left[\frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{2(2\gamma_s - \gamma_{gb})}{r}\right]^{\frac{1}{2}}$$
(2)

A equação (2) é, provavelmente, a mais citada para descrever o desenvolvimento de tensões trativas em filmes finos [32]. Em particular, ela sugere que as tensões trativas devem aumentar com a diminuição do tamanho de grão e/ou aumento na diferença entre as energias de superfície e contorno de grão.

3.4.5 Tensões intrínsecas compressivas

Os modelos de tensões compressivas dependem de parâmetros do processo [32] e geralmente caem em duas categorias, baseadas nos mecanismos de *atomic peening* [26, 32] e difusão de adátomos [32](átomos livres na superfície do filme).

Em linhas gerais, os modelos baseados no fenômeno de *atomic peening* assumem que átomos de alta energia cinética atingem a superfície do filme em deposição, causando deslocamento dos átomos de suas posições de equilíbrio e densificação do filme. Já os modelos baseados no fenômeno de difusão descrevem que os átomos em excesso na superfície são incorporados nas regiões de contorno de grão, resultando em densidades acima do esperado em equilíbrio.

Ambos os modelos descrevem o surgimento das tensões compressivas como consequência da densificação do filme, porém o meio de densificação difere entre eles. Os modelos de difusão são mais adequados para condições de alta temperatura homóloga, enquanto os modelos de atomic peening se aplicam melhor às condições de grandes valores de energia cinética dos átomos. Na realidade, o estado final de tensões observado em um filme envolve alguma competição entre os modelos, dependendo da quantidade de energia dos átomos que atingem e/ou formam a superfície do filme [32].

Mecanismo de difusão dos adátomos

Este mecanismo explica a formação de tensões compressivas nos filmes depositados em condições de grande mobilidade dos átomos, ou seja, grandes temperaturas homólogas, próximas do ponto de fusão do material depositado [32].

De acordo com Guduru et al. [33], a formação das tensões podem ser divididas em três estágios. O primeiro e o segundo estágio consistem no mecanismo de coalescência, com a formação de ilhas e a coalescência em si, explicado anteriormente. No terceiro estágio, a deposição contínua gera um relaxamento das tensões trativas e estas podem, eventualmente, tornar-se compressivas novamente. Se a deposição for interrompida neste estágio, as tensões compressivas sofrem uma relaxação e atingem um estado de equilíbrio, onde as tensões do filme são, geralmente, trativas. Entretanto este estado de equilíbrio

depende da espessura do filme no momento em que a deposição foi interrompida. Para espessuras maiores, o estado de equilíbrio pode apresentar tensões compressivas. Caso a deposição seja retomada, as tensões no filme rapidamente voltam aos valores anteriores à interrupção e continuam a evoluir sem evidenciar que a mesma ocorreu [33].

Chason et al. [34] também observam que a evolução do estado compressivo é sensível à taxa de deposição. Em particular, os autores observaram que o estado de equilíbrio das tensões compressivas era menor para taxas de crescimento mais altas.

Para um filme policristalino manter o equilíbrio, o potencial químico da superfície livre deve ter o mesmo valor do potencial das regiões de contorno de grão. Durante o crescimento do filme, há um aumento na concentração de átomos livres na superfície do mesmo, o que leva a um aumento do potencial químico da região. Para voltar ao estado de equilíbrio, alguns adátomos penetram na região dos contornos de grão. Essa adição de átomos extras nas regiões de contorno de grão gera tensões compressivas no filme. Este processo de migração dos adátomos está esquematizado na figura 8 [33].

Quando a deposição é interrompida, o processo inverso pode acontecer. Devido às tensões compressivas, algumas regiões de contorno de grão apresentam potenciais químicos maiores que os da superfície livre [34]. Assim, alguns átomos dos contornos migram para a superfície, levando ao relaxamento das tensões compressivas.

Se o filme estivesse livre, todos seus grãos sofreriam uma alteração de forma, pela difusão da massa, alcançando um estado de equilíbrio de mínima energia. Porém, como o filme possui a restrição do substrato, que impede que os grãos se arranjem e mudem de forma da melhor maneira possível, uma tensão nos contornos de grão se faz necessária para manter os grãos neste estado de energia. Este processo está esquematizado pela figura 9 [33].

Mecanismo de atomic peening

O modelo de *atomic peening* se mostra adequado em condições onde os íons que atingem o filme possuem altos valores de energia cinética. Este modelo se torna essencial quando as variáveis de processo a serem observadas são o *bias* do substrato e a pressão total, que afetam diretamente a energia cinética das partículas [32].



Figura 8: (a) Filme policristalino em equilíbrio. O potencial da superfície livre μ_s é igual ao potencial do contorno de grão μ_{gb} e não há troca de átomos entre eles. (b) Migração dos adátomos para o contorno de grão. A área escura perto do contorno de grão representa o material extra inserido da superfície livre. σ é a tensão no contorno de grão e u(y) é a espessura do material inserido [33].

Em linhas gerais, este modelo admite que os choques dos íons ou átomos com o filme e o substrato geram um efeito semelhante ao do jateamento (*shot peening*). No caso de filmes finos, este fenômeno é mais conhecido como *atomic peening* [26, 27, 39, 44].

É importante ressaltar que apesar de não incluir variáveis como temperatura do substrato e taxa de deposição neste modelo, o mecanismo de difusão ainda se encontra ativo na formação de tensões durante o processo.

O principal requisito para o mecanismo de *atomic peening* acontecer é que a energia K dos íons que atingem a superfície do filme seja maior que um certo valor K_{crit} , necessário para provocar o deslocamento local dos átomos. Essa energia K_{crit} está tipicamente por volta dos 10 eV. A energia dos átomos que atingem a superfície do filme num processo de *magnetron sputtering* pode alcançar 100 eV [37].



Figura 9: (a) A forma de equilíbrio dos grãos é determinada pela energia de superfície de suas faces. (b) Se um grão em um filme fino não se encontra em sua forma de equilíbrio, ele pode alterá-la por difusão de massa. (c) Quando esta mudança de forma está restringida pelo substrato, os contornos de grão ficam sujeitos à tensões para manter o cristal em equilíbrio [33].

Windischmann [27] propõe um modelo de *atomic peening* baseado na teoria de choque linear em cadeia (*knock-on linear cascade*). Basicamente, considera-se um filme policristalino bombardeado por partículas com energia suficiente para penetrar a superfície e deslocar aleatoriamente átomos de suas posições de equilíbrio, causando uma série de choques entre eles e uma distorção volumétrica. Seu modelo prevê uma dependência das tensões em relação ao módulo de elasticidade, ao volume molar do filme e à energia total do processo de deposição. O resultado do modelo é sintetizado na Equação (3), onde c é um fator de proporcionalidade, j é o fluxo de íons, K_p é energia cinética dos íons incidentes, N_0 é o número de Avogrado e Q representa a energia elástica molar do alvo, que pode ser estimada pela equação (4), onde E é o módulo de elasticidade, M_t é a massa atômica do alvo e D é a densidade do filme.

$$\sigma_{res} = 1.91 cj K_p^{1/2} \frac{Q}{N_0}$$
(3)
$$Q = \frac{EM_t}{(1-\nu)D} \tag{4}$$

Embora o modelo de Windischmann consiga uma boa correlação, ele considera que as tensões aumentariam infinitamente com o aumento da energia e a espessura do filme, o que não ocorre na realidade [26].

Davis [26] propôs um novo modelo incorporando um conceito de relaxação, ao qual ele denominou *thermal spikes*. Os átomos próximos à superfície do filme (alguns nanometros) se encontram num estado meta-estável de energia, de forma que o choque com íons energéticos pode fornecer uma quantidade reduzida de energia, porém suficiente para remover esses átomos de suas posições, contribuindo com o alívio da tensão do filme. O modelo de Davis é representado pela equação (5), onde, além dos termos já definidos, k é um parâmetro dependente do material, dado pela equação (6), e R, dado pela equação (7) representa o valor líquido (implantados menos arrancados) por unidade de área com que os átomos são adicionados no filme. Para a equação (6), $\rho \approx 1$ é um parâmetro dependente do material necessária para um átomo escapar de sua posição meta-estável. Para a equação (7), J_d representa a taxa média de deposição do filme.

$$\sigma_{res} \propto \frac{E}{1-\nu} \left[\frac{K_p^{\frac{1}{2}}}{\frac{R}{J_i} + k(K_p)^{5/3}} \right]$$
(5)

$$k = 0.016\rho K_0^{-5/3} \tag{6}$$

$$R = DJ_d \tag{7}$$

Para fluxos relativamente baixos, os modelos de Windischmann [27] e Davis [26] chegam a resultados semelhantes, estimando o nível de tensões compressivas σ_c como:

$$\sigma_c = \kappa \frac{E}{1 - \nu} \left[\frac{j \cdot K^{\frac{1}{2}}}{R} \right]$$
(8)

onde R é o fluxo total de átomos depositados, j é o fluxo de átomos com grande energia atingindo a superfície (com $K > K_{crit}$) e κ é uma constante de proporcionalidade.

Assim, filmes depositados em condições de alta energia no processo tendem a apresentar tensões compressivas. Esta equação também sugere um valor mínimo de energia que pode ser usado para explicar o estado de tensão. Se este valor de energia crítica for atingido, e ultrapassado, a deposição tende a apresentar tensões compressivas.

Muitos trabalhos estudaram os fundamentos do mecanismo de *atomic peening* [26,27, 32,33,39], buscando quantificar os valores da K_{crit} para vários materiais. Como mencionado, esta energia crítica é uma barreira que deve ser ultrapassada para induzir o rearranjo dos átomos na estrutura cristalina. Valores de K_{crit} mostraram-se em torno de 4 a 5 vezes a energia de sublimação, ficando em torno de 10 a 50 eV [32]. Essa energia crítica também se mostrou dependente da orientação cristalográfica, com os planos mais compactos apresentando valores maiores de K_{crit} [32].

Detor et al. [32] sugerem um modelo para estimativa da energia total que atinge o substrato. De acordo com os autores, há três fontes principais de energia [30]: os átomos arrancados do alvo, t_0 , os átomos neutros do gás de trabalho, refletidos pelo alvo, g_0 , e os íons dos gases de sputtering, g_+ , cada um contribuindo com uma parcela de energia para o filme em crescimento. A energia total K_{tot} , fornecida ao filme, seria a somatória dessas parcelas e pode ser representada inicialmente pela Equação (9).

$$K_{tot} = K_{t_0} + K_{g_0} + K_{g_+}$$
(9)

Os autores mostram que a parcela energética relativa aos átomos arrancados do alvo pode ser estimada pela Equação (10), onde K_{coh} é a energia de coesão dos átomos do alvo, m_g e m_t referem-se às massas atômicas do gás e do alvo, respectivamente.

$$K_{t_0} \approx K_{coh} \left[\frac{(m_g + m_t)^2}{(m_g m_t)} \right]$$
 (10)

A segunda parcela de energia K_{g_0} refere-se aos átomos do gás utilizado no processo que chocam-se com o substrato. Em condições onde não há polarização do substrato

(*bias*) essa parcela se mostra a contribuição mais significativa [32]. Esta parcela pode ser aproximada [30, 32] pela Equação (11), na qual V_t corresponde à voltagem aplicada ao alvo.

$$K_{g_0} \approx 0.1 V_t \left[\frac{m_t}{m_q}\right]^{1/3} \tag{11}$$

A terceira parcela pode ser aproximada pela Equação (12), onde V_{bias} é a tensão aplicada ao substrato.

$$K_{g_+} \approx V_{bias} \tag{12}$$

As parcelas dos átomos arrancados do alvo (K_{t_0}) e dos átomos neutros (K_{g_0}) sofrem um decréscimo, ϕ , de energia devido ao número de colisões que elas sofrem entre si, no percurso do alvo até o substrato, no evento chamado de termalização [32]. Os íons de gás não sofrem esse decréscimo, pois os mesmos são acelerados por uma distância muito curta, perto do substrato. Esse decréscimo de energia pode ser aproximado pela Equação (13).

$$\phi \approx \frac{(m_t - m_g)^2 + (m_t + m_g)^2}{2(m_t + m_g)^2}$$
(13)

Assim, a equação 9 precisa ser corrigida para a Equação (14), incorporando essas perdas de energia.

$$K_{tot} = K_{t_0} (1 - \phi)^N + K_{g_0} (1 - \phi)^N + K_{g_+}$$
(14)

Nesta equação, N é o número de colisões que ocorrem entre os átomos. Pode-se estimar seu valor pela Equação (15):

$$N \approx \frac{Lx^2 P}{9, 1 * 10^{-22}} \tag{15}$$

onde x é o diâmetro dos átomos do gás de *sputtering*, P é a pressão de gás e L é a distância entre o alvo e o substrato.

Vale ressaltar que este modelo foi gerado considerando algumas simplificações [32] e, apesar de auxiliar na determinação do estado de tensões final, ainda depende muito da estimativa da energia crítica do material.

Detor et al. ainda apresentam uma representação gráfica da Equação (14), gerando um mapa de estados de tensão, para filmes de Berílio, em relação às condições de pressão e *bias* [32]. O mapa foi elaborado para a condição de $K_{tot} = K_{crit}$, como mostra a figura 10. Assim, a região superior do mapa corresponde a filmes com estado de tensões compressivas e a parte inferior a tensões trativas.



Figura 10: Representação gráfica da equação 14, para a condição $K_{tot} = K_{crit}$. A porção superior representa condições onde se desenvolvem tensões compressivas. Já a porção inferior do mesmo mostra condições onde se desenvolvem tensões trativas no filme depositado [32].

3.4.6 Influência dos parâmetros de deposição

O estado de tensões final do filme depositado, trativo ou compressivo, é altamente influenciado pelas condições de deposição do processo de revestimento [32, 44]. Aplicando-se o modelo de *atomic peening*, as influências de alguns parâmetros de deposição sobre o processo de *sputtering* são descritas a seguir [44].

Temperatura do substrato

A temperatura do substrato influencia diretamente na mobilidade dos átomos próximos à superfície do filme. Temperaturas mais altas, próximas da temperatura de fusão do material do filme, facilitam a difusão dos átomos, reduzindo o nível de tensões. Um aumento da temperatura da câmara também propicia um maior número de colisões entre as moléculas, diminuindo a energia das mesmas antes de se chocarem com o substrato [21].

Bias (voltagem aplicada no substrato)

lons positivos são acelerados em direção ao substrato quando se aplica um potencial negativo como *bias*. Aumentando-se o bias, mais negativo, aumenta-se a energia cinética desses íons, resultando em revestimentos com tensões mais compressivas. Como comentado anteriormente, estas tensões atingem um limite devido ao mecanismos de relaxação [26].

Pressão total

Aumentando-se a pressão dentro da câmara, diminui-se o livre caminho médio das moléculas. Isso influencia diretamente na energia dos íons que atingem o substrato. Pressões menores permitem que íons com mais energia atinjam o substrato, tornando o estado de tensões do filme mais compressivo.

Pressão parcial do gás reativo

Se a componente parcial de pressão do gás reativo na atmosfera é aumentada, porém mantendo a pressão total constante, o número de partículas dissociadas e ionizadas que poderão ser aceleradas em direção ao substrato, incorporadas ao filme e contribuir para a formação de defeitos, aumenta. Estas partículas podem ser aceleradas em direção ao substrato, ser incorporadas no revestimento e contribuir para a formação de defeitos. Com o aumento da pressão parcial do gás reativo na atmosfera a vácuo, aumenta a proporção de átomos do gás reativo no revestimento, até um certo ponto de saturação. Pressões mais altas de gás reativo resultam em tensões compressivas mais altas [44].

Taxa de deposição

A taxa de deposição é dependente do "poder de vaporização" do processso [44] ou rendimento do *sputtering* ³. Primeiramente, é necessário distinguir o aumento do poder de vaporização/arrancamento, que aumenta somente a quantidade de átomos atingindo o substrato daquele que simultaneamente aumenta a quantidade de energia dessas partículas. Se a energia da partícula não é aumentada, um aumento no poder de vaporização e, por consequência, na taxa de deposição, resulta em uma diminuição das tensões compressivas. Com baixos valores de *bias* e altas taxas de deposição, é possível também que o estado de tensões final do filme seja trativo [32, 44].

Espessura do filme

Conforme a espessura do filme aumenta, observa-se uma redução nas tensões compressivas. Deve ser notado, porém, que espessuras maiores podem causar o lascamento do filme [44]. As maiores magnitudes de tensões compressivas foram obsrvadas próximas à interface entre o filme e o substrato.

Orientação das amostras

Observou-se que as tensões compressivas tendem a diminuir quando as amostras são inclinadas em relação às partículas incidentes. Uma inclinação de 45º resultou na eliminação quase total das tensões [44].

3.5 Medição de tensões residuais em filmes finos

Existem diversos métodos de medição de tensões residuais em filmes. Dentre eles, a difração de raios-x [9–11] e a medição da flexão do substrato, baseada no raio de curvatura da amostra [5, 45], são os mais conhecidos. No último método, conhecendo-se o raio de curvatura do substrato, como na figura 7, pode-se aplicar a equação de Stoney [46] para chegar ao valor da tensão residual.

Usualmente, realizam-se as medições de curvatura *a posteriori*, ou seja, após a deposição. Porém, para melhor entendimento dos mecanismos de formação de tensões e suas interações durante a deposição, há grande interesse em evitar o aparecimento das tensões extrínsecas, realizando-se as medições *in-situ*. Os métodos mais conhecidos para a medição *in-situ* da curvatura da amostra são os métodos óptico e capacitivo, ambos utilizando um substrato em forma de lâmina em balanço (*cantilever*). A medição geralmente é indireta, para medir a curvatura do substrato, mede-se o deslocamento da extremidade livre do mesmo.

O método óptico mais conhecido consiste em fazer a medição por meio da reflexão de um conjunto de lasers instalados na câmara. O raio é refletido pela extremidade do substrato e, medindo-se o deslocamento do raio, pode-se chegar ao deslocamento do substrato [6]. Gill [1, 2] propôs utilizar uma câmera de vídeo para gravar e medir o deslocamento do substrato por processamento de imagens. Outro metodo óptico proposto incorpora o uso de um feixe de fibras ópticas [3, 4]. Neste caso, o autor utilizou um cabo de quarenta vias, sendo metade delas para enviar um feixe de luz, e a outra metade para captar a intensidade de luz refletida na ponta da lâmina.

Já no método capacitivo, o deslocamento da extremidade do substrato é medido por um sensor capacitivo e, a partir dessa informação, é calculada sua curvatura [5–8]. Na grande maioria dos casos, o capacitor é formado por uma placa fixa e uma placa móvel, presa à extremidade livre do substrato.

Koch [5] propõe um dispositivo com um capacitor diferencial para a medição. Liew et al. [6] propõem um dispositivo com um capacitor simples. Gerlach et al. [8] propõem um dispositivo com três terminais capacitivos ao longo do substrato. Egorov et al. [7] também propõem um dispositivo com capacitor simples, porém com uma alteração no circuito de medição para melhorar a sensibilidade e linearidade.

Na literatura há uma controvérsia em relação ao uso de dispositivos capacitivos para realizar medições em ambientes onde tem-se a presença de plasma, como é o caso do *sputtering*. Kim et al. [3, 4] afirmam não ser possível o uso de tal dispositivo pelo fato de que o plasma exerce forte influência sobre a capacitância. Já Egorov et al. [7] e Hoffmann et al. [47] afirmam ter usado dispositivos capacitivos em seus experimentos. Egorov et al. ainda propuseram que o dispositivo de medição deveria estar acondicionado em uma

cobertura metálica aterrada [7]. Este artifício proporcionaria uma blindagem suficiente para eliminar a interferência do plasma no capacitor. A principal interferência do plasma deve ocorrer pelo fato do mesmo ser um meio condutivo. A frequência de oscilação do plasma, em torno de 900 MHz, não deve interferir no sinal, pois é muito alta em relação às outras frequências presentes.

Para este trabalho, foi decidido utilizar técnicas capacitivas para a medição. Essas técnicas permitem uma medição com boa precisão, pouca modificação da câmara e menor custo de equipamento [5, 7, 48].

3.6 Sensores Capacitivos

O capacitor é um componente eletrônico passivo que possui a capacidade de armazenar energia elétrica. Sua constituição física mais familiar consiste em duas placas paralelas separadas por um espaço preenchido por ar ou algum material isolante, este também conhecido como material dielétrico. Contudo, um capacitor não precisa necessariamente ser feito de placas paralelas. Qualquer par de condutores, independente de seus formatos e da distância entre si, apresenta capacitância [49]. A energia armazenada é decorrente da transferência de cargas entre as duas placas. Se uma carga é transferida de uma placa para outra, uma diferença de tensão será criada.

A capacitância *C* do par de placas, cuja unidade de medida é o Farad (*F*), é a medida da quantidade de carga que pode ser transferida antes de ser alcançada certa tensão. Assim, pode-se dizer que um capacitor de um Farad tem o potencial de exatamente um Volt entre suas placas quando está carregado com um Coulomb de carga elétrica. O Farad é uma unidade muito grande para circuitos elétricos e, portanto, pode-se observar constantemente valores comerciais na ordem de μ F (10⁻⁶*F*) e até pF (10⁻¹²*F*). A capacitância pode ser calculada conforme a Equação (16), onde *q* é a carga elétrica, em Coulombs, e *U* é a diferença de potencial, em Volts.

$$C = \frac{q}{U} \tag{16}$$

A capacitância também é influenciada pelo dielétrico presente no conjunto. O campo elétrico produzido entre as placas carregadas distorce as órbitas dos elétrons do dielétrico, o que faz com que a força do campo seja reduzida e a capacitância aumentada. Outros fatores que influenciam a capacitância são a distância entre as placas e a área efetiva entre as mesmas. A capacitância é proporcional à área efetiva das placas e é inversamente proporcional à distância entre elas.

A equação (17) define como a capacitância varia de acordo com estes parâmetros, onde ε é a constante dielétrica, medida em F/m, A é a área efetiva, medida em m^2 e d é a distância entre placas, medida em m.

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} \tag{17}$$

Quando utilizado em circuitos elétricos de corrente alternada, o capacitor apresenta duas características peculiares. Ele provoca um adiantamento de fase do sinal de entrada e apresenta uma impedância que varia com sua capacitância e com a frequência da corrente alternada do circuito. Esta impedância pode ser calculada pela Equação (18), onde C é a capacitância e f é a frequência da corrente alternada.

$$Z = \frac{1}{2\pi fC} \tag{18}$$

Em circuitos controlados, pode-se medir essas variações de capacitância, fase ou impedância com grande grau de precisão [49]. Assim, sensores capacitivos são trandutores que relacionam essas propriedades dos capacitores com grandezas físicas relativas à sua construção.

Sensores capacitivos podem ser utilizados para medição de deslocamento, pressão, nível de líquido em tanques, umidade, entre outras grandezas [49]. O sensor capacitivo de deslocamento está baseado no princípio da variação da capacitância conforme a variação da distância entre as placas ou sua área efetiva. Cada placa do capacitor é montada em uma das peças cujo deslocamento deseja-se medir. A partir da medição da capacitância do sensor, pode-se calcular a distância entre as peças. A figura 11 exemplifica a montagem de um sensor capacitivo de deslocamento.



Figura 11: Medição de capacitância entre placas paralelas. [49].

A capacitância geralmente é medida de maneira indireta. Um exemplo de circuito para medição de capacitância pode ser um em que o capacitor é conectado em série entre uma fonte de tensão alternada e um resistor, conforme mostrado na figura 12a. Aumentando a capacitância, reduz-se a impedância do capacitor e aumenta-se a tensão no resistor. Assim, medindo-se a tensão no resistor, tem-se uma medição indireta da capacitância.

Um grande problema dos sensores capacitivos é a não-linearidade [49]. No circuito da figura 12a, o aumento de tensão não é linear com a capacitância, mas pode ser aproximadamente linear se a resistência for pequena. Uma alternativa para evitar problemas desta natureza é utilizar um circuito de ponte capacitiva como na figura 12b. Apesar de também não ser um circuito linear, a ponte capacitiva oferece as vantagens de se poder ajustar o "zero" do sinal conforme for conveniente para a medição e do sinal de saída não ser afetado por mudanças de frequência. Utilizando-se um circuito com um amplificador operacional, conforme apresentado na figura 13, é possível aumentar linearmente o sinal de saída com o aumento da capacitância. Este circuito também não sofre influência da variação da frequência e o ganho do amplificador pode ser determinado pela razão entre o capacitor de *feedback* C2 e o capacitor de entrada C1. Para reduzir o erro de leitura, o resistor R deve ser tão grande quanto possível. Estes circuitos requerem uma fonte de tensão alternada, cuja amplitude seja estável. A estabilidade de frequência não é importante, exceto no circuito Resistor-Capacitor (RC) da figura 12a. A leitura pode ser feita com qualquer medidor de tensão alternada com suficiente precisão. A única diferença está no circuito com a ponte capacitiva, figura 12b, que necessita de um circuito detector de fase para poder ler os sinais tanto positivo quanto negativo.



Figura 12: a) Circuito básico para medição de capacitânca. b) Ponte de capacitores [49].



Figura 13: Medição de capacitância utilizando um amplificador operacional [49].

Osciladores Indutor-Capacitor (LC) são apropriados para medir pequenas capacitâncias ou pequenas variações. Entretanto, suas respostas não serão lineares com alterações na capacitância. A linearidade é, todavia, suficiente na medição de pequenas variações. Um oscilador LC operando a uma frequência alta, pode fornecer alta resolução para deslocamentos pequenos.

Uma maneira encontrada para lidar com o problema de linearidade e ruído no sinal, foi o desenvolvimento de sensores baseados em capacitores diferenciais. Um capacitor diferencial é constituído de três placas, como mostra a figura 14a. Duas placas externas permanecem fixas enquanto uma placa interna é móvel, formando dois capacitores acoplados. Quando a placa móvel é centralizada as duas capacitâncias são iguais. Qualquer movimento pode aumentar a capacitância de um lado e reduzir a do outro. A alteração das capacitâncias pode ser medida usando um circuito de ponte capacitiva amplificada, conforme figura 14b. Capacitores diferenciais podem ser usados para medições de pequenos movimentos com grande grau de precisão [49]. Para medir a direção do deslocamento, é necessário um detector de fase, como mencionado anteriormente.



Figura 14: a) Montagem e funcionamento do um capacitor diferencial. b) Utilização de um capacitor diferencial em uma ponte capacitiva [49].

3.6.1 Amplificador Lock-In

A fim de obter um sinal de saída linear, proporcional ao deslocamento, e pouco sujeito a ruídos, pode-se usar o capacitor diferencial em conjunto com um circuito denominado Amplificador *Lock-In* [50].

O Amplificador Lock-In é um circuito que permite recuperar sinais mesmo na presença de ruídos, e também permite fazer análises de magnitude e fase do sinal. Dentro do amlificador *Lock-In*, o sinal do capacitor passa por um detector de fase (PSD, na sigla em inglês). Logo depois, o sinal passa por um filtro passa-baixas, resultando em um sinal contínuo e proporcional à diferença de fase do sinal de entrada.

Basicamente, o sistema proposto vai comparar a diferença de fase entre o sinal de entrada e o sinal medido pelo sensor. Medindo-se esta diferença, é possível determinar com precisão o deslocamento da placa central.

3.6.2 Multivibrador Astável

Outra forma de se medir capacitâncias muito pequenas consiste em inserir-se o capacitor em um circuito denominado *multivibrador astável* [7]. Trata-se de um circuito no qual o sinal elétrico de saída alterna entre dois valores determinados. Este sinal alterna entre os dois valores em uma frequência definida e esta frequência depende do ajuste dos elementos do circuito, o qual pode ser montado como mostra o esquema da figura 15.





O período de oscilação é dependente dos componentes eletrônicos externos ao amplificador operacional, e pode ser calculado pela Equação (19):

$$T = 2.R_F.C.ln(1 + \frac{2.R_2}{R_1})$$
(19)

onde *C* é a capacitância de um capacitor e R_F , R_1 e R_2 são resistores.

Como a frequência é inversamente proporcional ao período, a frequência de oscilação do multivibrador pode ser calculada pela Equação (20):

$$f = \frac{1}{2.R_F.C.ln(1 + \frac{2.R_2}{R_1})}$$
(20)

Pode-se notar, pela equação 20, que a frequência é inversamente proporcional à capacitância $f \sim \frac{1}{C}$. Porém, como mostrado na Equação (17), a capacitância é inversamente proporcional à distância entre as placas $C \sim \frac{1}{d}$. Com isso, obtem-se uma dependência linear da frequência com a variação da distância entre as placas $f \sim d$.

Portanto, pode-se projetar o circuito multivibrador para que pequenas variações de capacitância resultem em grandes variações de frequência, tornando a sensibilidade do dispositivo de medição adequada [7].

Esse circuito de medição foi utilizado posteriormente no trabalho pois o circuito com capacitor diferencial, descrito anteriormente, apresentou grande interferência pelo plasma do processo de *sputtering*.

4 Materiais e Métodos

4.1 Equipamento

Os filmes analisados neste trabalho foram depositados em um equipamento (figuras 2 e 3) que se encontra no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT-EPUSP). O equipamento foi costruído no próprio departamento [23] e é capaz de realizar tratamentos de nitretação bem como deposição de filmes pelo processo de *Triodo Magnetron Sputtering* [24].

O equipamento é composto por uma câmara de vácuo feita em aço inoxidável, por uma bomba mecânica, que pode chegar a pressões de vácuo da ordem de 10^{-3} Torr, e por uma bomba difusora, que alcança pressões de vácuo da ordem de 10^{-6} Torr.

A câmara também é equipada com quatro transdutores de pressão da marca Edwards. Um sensor Pirani permite leituras até 10^{-3} Torr e um sensor de Cátodo Frio permite leituras na faixa de 10^{-3} a 10^{-9} Torr, possibilitando leituras em toda a faixa de pressão atingida pelas bombas. Para aumentar a precisão de leitura durante os processos de tratamento, são utilizados dois sensores Barocel. Destes, um realiza leituras de 100 mbar (aproximadamente 75 Torr) até 10^{-2} Torr e outro realiza leituras na faixa de 1 a 10^{-4} Torr.

O equipamento está preparado para trabalhar com quatro tipos de gases diferentes: Argônio, Hidrogênio, Nitrogênio e Metano. O fluxo dos gases é controlado por meio de fluxímetros independentes, da marca MKS.

A câmara é equipada com um *magnetron* composto por ímãs permanentes desbalanceados.

Caso necessário, pode-se aquecer as amostras utilizando-se quatro lâmpadas de halogênio, possibilitando atingir temperaturas próximas a 450°C. O controle de temperatura é feito com um termopar interno à câmara e um controlador PID, modelo NV480D da marca Novus.

Para processos de nitretação, pode ser utilizada uma fonte de corrente contínua pulsada aplicada diretamente ao porta-amostra. Já para o processo de *sputtering*, utiliza-se uma fonte de corrente contínua de 3 KW aplicada ao alvo. Ainda para o processo de *sput*- *tering*, pode-se aproveitar o terminal do porta-amostra para aplicação de um diferença de potencial ao substrato utilizando-se uma fonte de corrente contínua externa, para gerar a polarização do substrato.

4.2 Desenvolvimento do dispositivo

Para a análise de tensões residuais de maneira *in-situ* deste trabalho, optou-se por utilizar um método baseado na medição da curvatura do substrato, através de um sensor capacitivo [1,5–7,12,35,36,48].

Nesta técnica, o filme é depositado em uma lâmina fina, que encontra-se engastada em uma extremidade e livre na outra, como mostra a figura 16 [48]. Medindo-se o deslocamento da ponta livre, e considerando-se uma curvatura uniforme [1] para a lâmina, é possível calcular essa curvatura.



Figura 16: Deflexão do substrato devido à tensão do filme depositado [48]

A curvatura κ pode ser calculada pela equação (21) [1], onde R é o raio de curvatura, L é o comprimento da lâmina, e y é a deflexão da extremidade livre.

$$\kappa_s = \frac{1}{R} = \frac{2}{(L^2 - y^2)^{1/2}} sin\left[tan^{-1}(\frac{y}{L})\right]$$
(21)

Obtendo-se o raio de curvatura do substrato, pode-se estimar o nível de tensões σ_f por intermédio da Equação (22) [12], onde E_s , ν_s e t_s são o módulo elástico, o coeficiente de Poisson e a espessura do substrato, respectivamente, t_f é a espessura do filme e 1/R é a curvatura do substrato, calculada na Equação (21).

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \frac{E_s}{(1 - \nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \frac{1}{R}$$
(22)

Para realizar a medição do deslocamento da extremidade livre, utiliza-se o método da capacitância [5, 7, 48, 50]. O método capacitivo foi escolhido pois proporciona um bom nível de precisão e mostra-se robusto a ruídos elétricos [5, 48]. Além disso, um dispositivo baseado em métodos capacitivos se mostra mais versátil, pois exige menor modificação da câmara de deposição e pode ser facilmente intercambiável entre diferentes câmaras.

Primeiramente foi proposto um dispositivo (figura 17) utilizando um capacitor diferencial [5], onde a lâmina do substrato é a placa móvel do capacitor. A movimentação da extremidade da lâmina causa uma alteração na capacitância do conjunto. Medindo-se essa alteração de capacitância calcula-se o deslocamento da extremidade da mesma.

Nesta configuração, as duas placas externas são excitadas por tensões alternadas em fases opostas. O sinal medido na lâmina é uma cópia do sinal de excitação das placas, porém com um atraso de fase. Este atraso varia de acordo com o deslocamento da lâmina. Dessa forma, o sensor é conectado em um condicionador de sinais e, logo em seguida, em circuito denominado amplificador *lock-in*, conforme o diagrama da figura 18.

A função do amplificador *lock-in* é retificar o sinal, transformando o sinal alternado lido na lâmina em um sinal contínuo, cuja magnitude varia proporcionalmente ao deslocamento da lâmina. Além disso, o amplificador *lock-in* realiza a detecção de fase, indicando se o deslocamento é positivo, ou negativo. A utilização do amplificador lock-in também possibilita o uso de filtros de ruído, assim os efeitos da vibração do substrato podem ser reduzidos.

O sinal do dispositivo passa por um amplificador de ganho unitário, para ajuste da impedância, e então é lido pelo amplificador *lock-in*, seguindo o diagrama esquemático do circuito da figura 19 [51]. Para a amplificação do sinal e para os filtros, foram usados circuitos integrados TL-072CP. Para o circuito de demodulação do sinal, foi usado o circuito integrado AD630K.

Foi realizada uma deposição teste, para avaliar o comportamento do dispositivo em um ambiente de plasma, porém, observou-se forte interferência no seu sinal quando o plasma foi ligado. Assim, o dispositivo não se mostrou adequado para utilização dentro da câmara.



Figura 17: Foto do primeiro dispositivo.



Figura 18: Diagrama esquemático da montagem do sistema.

Havia a dúvida se o dispositivo capacitivo poderia ser utilizado em ambientes de *sputtering*, pois Kim et al. [3] dizem que o plasma exerce forte influência na capacitância, não sendo possível sua utilização. Porém, Hoffman et al. [47] afirmam utilizar medições com dispositivos capacitivos em ambiente de *sputtering* desde 1985.

Posteriormente, um estudo de Egorov et al. [7], de 2010, sugere a utilização de um dispositivo capacitivo para suas medições de tensões intrínsecas em deposições por *sput-tering*. Os autores sugerem utilizar um sistema com capacitor simples, blindado por uma cobertura metálica. Optou-se, então, por substituir o dispositivo antigo por um novo, baseado no dispositivo proposto por Egorov et al. [7].



Figura 19: Diagrama esquemático do circuito de tratamento de sinal para a primeira versão do dispositivo [51].

Trata-se de um substrato, também em forma de viga em balanço, com um eletrodo na extremidade da lâmina. A lâmina metálica possui dimensões de 5 mm de largura por 50 mm de comprimento e espessura de 0,1 mm. O eletrodo encontra-se isolado do substrato e sustentado por duas lâminas de vidro de espessura de 0,1 mm, como esquematizado na figura 20. Quando montado, o conjunto do substrato mede 70 mm de comprimento. O eletrodo é um quadrado de 15 mm de aresta e forma um capacitor simples com uma placa

fixa no interior do dispositivo. A distância entre as placas é de aproximadamente 2 mm. As figuras 21 e 22 apresentam fotografias do interior do dispositivo.



Figura 20: Montagem do substrato com a placa móvel do capacitor isolada por uma lâmina de vidro.

Devido aos pequenos deslocamentos, a variação da capacitância também é pequena, o que dificulta sua medição direta. Esse problema é resolvido inserindo o capacitor em um circuito *multivibrador astável*. Assim, o circuito pode ser projetado para que pequenas variações de capacitância impliquem em variações significativas na frequência de oscilação do mesmo [7] e então, ao invés de medir a capacitância, mede-se esta frequência de oscilação.

Essa mudança também resolve o problema da não linearidade do capacitor simples. A frequência de oscilação do circuito multivibrador é proporcional ao valor de seus elementos capacitivos e resistivos $f \sim \frac{1}{RC}$. Como a resistência do circuito possui valor fixo e somente a capacitância é alterada, a frequência de oscilação depende somente da alteração na capacitância. É conhecido que a capacitância é inversamente proporcional à distância entre as placas do capacitor: $C \sim \frac{1}{d}$. Assim, é obtida uma relação linear entre a frequência de oscilação do sistema e a alteração da distância entre as placas $f \sim d$.

Para resolver o problema da interferência do plasma de *sputtering*, foi colocada uma blindagem no dispositivo, como sugerido por Egorov et al. [7]. Todo o sistema de medição foi colocado dentro de uma caixa metálica. Foi deixada apenas uma janela para que o material do alvo pudesse ser depositado no substrato. A caixa e a janela podem ser vistas na figura 23. Devido à adição dessa janela, fez-se necessário uma alteração nos cálculos da deflexão para medir a distância entre as placas.



Figura 21: Vista superior do novo dispositivo.



Figura 22: Novo dispositivo, baseado no trabalho de Egorov et al. [7]. Nesta imagem, o dispositivo está sem a tampa de blindagem.

A relação entre a deflexão y da lâmina e a força específica S do filme é dada pela Equação (23) [7], onde L é o comprimento da lâmina do substrato, l é o comprimento da parte da lâmina que é recoberta com o filme, E é o módulo de elasticidade do substrato e t é a espessura do substrato.



Figura 23: Tampa do novo dispositivo, utilizada para isolar o sistema capacitivo do plasma de *sputtering*. Pode-se observar a janela deixada para expor o substrato.

$$y = \frac{3(1-\nu)SL^2(2\frac{l}{L} - \frac{l^2}{L^2})}{Et^2}$$
(23)

Da Equação (23), a relação entre a força específica e a deflexão é obtida:

$$S = \frac{yEt^2}{3(1-\nu)SL^2(2\frac{l}{L} - \frac{l^2}{L^2})}$$
(24)

Devido à pequena espessura do filme, as tensões podem ser consideradas uniformemente distribuídas. Assim, a expressão para determinar a tensão no filme é dada pela Equação (25), onde t_c é a espessura do filme.

$$\sigma_c = \frac{yEt^2}{3(1-\nu)SL^2(2\frac{l}{L} - \frac{l^2}{L^2})t_c}$$
(25)

Assim, para o novo dispositivo, o capacitor é conectado em um circuito multivibrador astável e a frequência de oscilação desse multivibrador varia com a capacitância do dispositivo. A aquisição do sinal é feita a uma frequência de 10 KHz, por um conversor analógicodigital de 12 bits. O equipamento usado neste caso foi o modelo NI9201 da empresa *National Instruments*. O conversor foi montado no chassi cDAQ-9172, também da empresa *National Instruments*, o qual faz a interface com o computador via conexão USB. O software de aquisição foi programado em linguagem C++ e grava em arquivo os valores lidos pelo aquisitor.

A calibração do dispositivo foi feita levantando-se uma curva Voltagem versus Deslocamento. Um deslocamento conhecido foi imposto por meio de um parafuso montado na parte inferior do dispositivo e um apalpador micrométrico apoiado na lâmina dá a medida de deslocamento. O sinal elétrico foi medido, resultando na curva de calibração da figura 24. A não linearidade da curva ocorre possivelmente por causa da inclinação da extremidade da lâmina, onde se encontra a placa móvel do capacitor. Isso não apresenta problemas para o estudo pois para deslocamentos de até 2 mm, a curva pode ser considerada linear.



Figura 24: Curva de calibração levantada com o dispositivo fora da câmara.

O projeto do dispositivo teve duas preocupações principais: deveria ser usado no vácuo e em temperaturas até 450°C. Assim, não poderiam ser usadas partes de materiais poliméricos, nem adesivos.

Optou-se por deixar o mínimo possível de partes do dispositivo dentro da câmara de deposição. Assim, somente o substrato, a placa fixa do capacitor e a blindagem foram

colocadas no interior da mesma. Todo o circuito do multivibrador e da leitura do sinal foi deixado do lado de fora.

Este fato gerou um problema de calibração no dispositivo. Ao conectar o sensor dentro da câmara, os fios e a blindagem que ligam o sensor ao circuito de leitura causaram uma alteração na capacitância total do sistema. Devido à geometria da câmara e do dispositivo, não foi possível fazer uma calibração com o mesmo interno à câmara. Com isso, os resultados obtidos até o momento são de caráter essencialmente qualitativos, ou seja, é possível avaliar a direção para onde o substrato se desloca, porém não se pode quantificar os valores dos deslocamentos.

4.3 Materiais

Para os ensaios preliminares, com a lâmina de barbear, utilizou-se um substrato preparado a partir de uma lâmina de barbear da marca Gillette, modelo Azul Aço Inox, conforme mostrado na figura 25. Conforme descrito na embalagem da lâmina, trata-se de um aço inoxidável com revestimento de Teflon.



Figura 25: Lâmina de barbear utilizada nas deposições preliminares.

Posteriormente, foi utilizado como substrato um aço inoxidável AISI 301. O substrato foi confeccionado em formato de lâmina, com as dimensões de 5 mm de largura, 40 mm de comprimento e espessura de 0,1 mm, com composição química e acordo com a tabela 1. O material foi fornecido pela empresa Metalfoto Indústria e Comércio de Fotofabricação Ltda. e foi recebido com acabamento superficial de aço escovado.

Elemento	Quantidade
% C	0,10
% Mn	1,27
% Si	0,25
% P	0,029
% S	0,002
% AI	N/A
% Cr	17,49
% Ni	6,42
% Mo	N/A
% N	N/A

Tabela 1: Composição química (% em massa) do aço inoxidável AISI 301 utilizado, de acordo com o certificado de matéria-prima do fornecedor.

O filme a ser depositado é um filme de Nitreto de Titânio (TiN), obtido no processo de *triodo magnetron sputtering* utilizando-se um alvo de Titânio e injetando-se gás N_2 na atmosfera do processo de sputtering.

4.4 Procedimento de limpeza e deposição

Antes do procedimento de deposição, as amostras devem passar por um processo de preparação. O processo consiste em uma lavagem com álcool etílico sob ultra-som por um período de 15 minutos e secagem a temperatura ambiente [23]. Antes do início da deposição, ainda faz-se uma limpeza com algodão e acetona.

Durante a deposição, inicialmente faz-se o vácuo primário, com a bomba mecânica, até a pressão atingir 10^{-2} Torr. Em seguida, com auxílio da bomba difusora, baixa-se a pressão até cerca de 10^{-6} Torr. Posteriormente, faz-se a purga da câmara com passagem de um fluxo de Argônio ultrapuro (99,999%) durante 2 minutos. Este procedimento tem por objetivo diminuir a fração de gases contaminantes, presente no gás de *sputtering*.

O processo de preparação conta, ainda, com uma etapa de limpeza da amostra. Essa limpeza é feita gerando um plasma na região do porta-amostra, com um fluxo de 20 sccm de argônio e 12 sccm de Hidrogênio. Para este procedimento de limpeza, utiliza-se a fonte de corrente pulsada (utilizada para a nitretação). Após esta etapa, é necessário aguardar a pressão cair para 10^{-6} Torr novamente.

Ainda antes da deposição é feita uma descarga no alvo de Titânio, denominada de *pré-sputtering*, para uma limpeza superficial do mesmo. É utilizado um fluxo de 20 sccm de Argônio. A aplicação deste *pré-sputering*, durante aproximadamente 2 minutos, é suficiente para remover gases adsorvidos e óxidos presentes na superfície do alvo. Durante este processo de limpeza, as amostras são protegidas por um anteparo, para evitar a deposição desses óxidos sobre suas superfícies. Após essa etapa, os parâmetros de deposição são cuidadosamente ajustados e o *shutter* é retirado [23]. Os parâmetros fixados para todas as deposições foram os fluxos de 20 sccm de Argônio e 5 sccm de Nitrogênio, a pressão de base de $6 \times 10^{-6} Torr$, e a corrente elétrica da fonte DC contínua de 2 A no alvo de Titânio.

É recomendada a deposição de uma camada intermediária de Ti, antes de se iniciar a deposição do filme de TiN, para a melhoria das propriedades de adesão do filme [23]. Entretanto, decidiu-se depositar o filme de TiN diretamente no substrato, receando que a camada de Ti pudesse exercer alguma influência maior nas tensões.

Durante o processo de deposição, foi aplicada uma diferença de potencial (*bias*) ao substrato.

Para o substrato feito com a lâmina de barbear, foram realizadas duas deposições. A primeira foi feita com polarização de substrato em um patamar de -40 V. Já a segunda, foi feita com um patamar de -40 V durante a primeira hora e -90 V durante a segunda hora.

Para o substrato feito em AISI 301, foram realizadas uma deposição com *bias* constante de -40 V e duas deposições com *bias* constante de -80 V.

5 Resultados e Discussão

5.1 Interferência do Plasma

Inicialmente, havia dúvidas se um sistema de medição baseado no princípio da capacitância funcionaria em um ambiente de plasma. O primeiro protótipo do dispositivo foi testado e mostrou que o plasma exerce grande interferência na capacitância do sistema. Esta interferência provavelmente ocorre pelo fato do plasma ser um meio condutor. Assim, seria como se o capacitor estivesse em curto circuito. Sempre que se ligava o plasma, não se obtinha leitura válida no dispositivo.

Para o segundo protótipo foi feita uma cobertura metálica, como sugerido por Egorov et al. [7]. Todo o sistema foi acondicionado dentro dessa proteção, deixando apenas uma janela para expor o substrato à deposição. Essa cobertura foi ligada ao potencial negativo (terra) da câmara, provendo uma blindagem que foi suficiente para proteger o sistema da interferência do plasma. Ao se ligar o plasma, não se observou alteração na frequência do circuito multivibrador.

5.2 Resultados esperados

As temperaturas atingidas durante a deposição, 298°C, foram baixas em relação à temperatura de fusão do Nitreto de Titânio, 2930°C. Portanto, a temperatura homóloga $(\frac{T}{T_m})$, onde T_m é a temperatura de fusão do material e T é a temperatura de deposição, ficou em torno de 0,1. Nestas condições é de se esperar baixa mobilidade atômica. Assim, embora os mecanismos de difusão ainda estejam ocorrendo [32], o mecanismo principal para formação das tensões compressivas deve ser o mecanismo de *atomic peening*.

Neste contexto, faz-se possível a utilização da Equação (14) para estimar o estado final de tensões no filme [32]. Pela equação, pode-se estimar a energia total transferida ao filme durante a deposição. Caso essa energia fornecida alcance um valor mínimo K_{crit} , que geralmente depende do material depositado, têm-se condições favoráveis para o aparecimento de tensões compressivas.

Para grande parte dos materiais, esse valor de K_{crit} está em torno de 4-5 vezes a energia de sublimação do material [32].

Levando-se em conta que a energia de sublimação do Titânio é aproximadamente igual a 5 eV [52, 53], pode se estimar a energia K_{crit} necessária para viabilizar as tensões compressivas para filmes de Titânio em aproximadamente 25 eV [32]. Para o Nitreto de Titânio, a energia de sublimação tem valor aproximado de 8 eV [54, 55]. Assim, a energia K_{crit} pode ser aproximada para 40 eV.

Com estes valores, a Equação (14) pode ser representada em um gráfico, como feito por Detor et al. [32], gerando um mapa para predição do estado de tensões do filme. As figuras 26 e 27 mostram o mapa de tensões previstas para o Ti e para o TiN, respectivamente.



Figura 26: Equação 14 representada graficamente para condição crítica onde $E_{crit} = 25eV$, gerando um mapa de tensões para filmes de Ti. Condições de Pressão x Polarização acima da linha, indicam tensões compressivas. Condições abaixo da linha, indicam tensões trativas.

Pela Equação (14), também podemos assumir que para pressões acima de 5 mTorr, a parcela energética de principal influência é a parcela K_{g+} , referente à polarização do substrato. Isso ocorre pois o fator de decaimento $(1 - \phi)^N$, pelo qual as parcelas K_{t0} e K_{g0}



Figura 27: Equação 14 representada graficamente para condição crítica onde $K_{crit} = 40 eV$, gerando um mapa de tensões para filmes de TiN. Condições de Pressão x Polarização acima da linha, indicam tensões compressivas. Condições abaixo da linha, indicam tensões trativas.

são multiplicadas, assume valores da ordem de 10^{-3} , tornando a contribuição energética dessas parcelas muito pequena.

Assim, para se garantir tensões compressivas nos filmes depositados em pressões acima de 5 mTorr, deve-se aplicar uma polarização de *bias* que confira energia igual ou maior que a energia K_{crit} do material depositado. No caso de filmes de TiN, essa energia deve ser aproximadamente igual a -40 eV.

5.3 Ensaios preliminares com a lâmina de barbear

Inicialmente foram feitas duas deposições, já utilizando o segundo protótipo do dispositivo. A primeira com *bias* fixo em -40V por duas horas e a segunda com um *bias* variável, sendo a primeira hora em -40 V e a segunda hora em -90 V. O substrato utilizado nessas primeiras deposições foi uma lâmina de barbear da marca Gillete, como mostra a figura 25.

Os resultados obtidos encontram-se respectivamente nas figuras 28 e 29. Estes resultados mostram a leitura do sensor, em Volts, em função do tempo. Como mencionado anteriormente, houve problemas para a calibração do dispositivo dentro da câmara. Devido a este fato, não foi possível quantificar exatamente os valores de deslocamento do substrato. Sendo assim, a interpretação dos gráficos deve ser feita levando em consideração que a variação da voltagem é inversa à movimentação da extremidade livre da lâmina. Assim, um decréscimo na voltagem significa que a extremidade da lâmina se movimentou para cima, o que indicaria tensões trativas. Quando a voltagem se eleva, significa que a lâmina se movimentou para baixo, indicando tensões compressivas.





Como a polarização do substrato foi de -40 V no primeiro caso e -40 V/-90 V no segundo, ambos atingindo a temperatura de 298°C, o mapa da figura 27 permite prever geração de tensões compressivas no filme. Contudo, ao contrário do esperado, a leitura do sensor indicou que a extremidade livre da lâmina moveu-se para cima, indicando um estado trativo de tensões.

Acreditava-se, de início, que este estado final poderia ter sido influenciado pela existência prévia de outro revestimento, já que lâminas de barbear podem possuir revestimentos de diversos tipos, como DLCs, filmes metálicos, filmes cerâmicos ou poliméricos [56]. De fato, a embalagem da lâmina utilizada descreve a existência de um revestimento de Politetrafluoretileno, conhecido pelo nome comercial Teflon, provavelmente para diminuir o



Figura 29: Valores de tensão elétrica lidos no sensor durante a deposição de filme de TiN em lâmina de barbear com *bias* em -40 V e -90 V.

atrito da lâmina com a pele. Esse filme pode ter exercido influência sobre o estado final das tensões. Essa hipótese é baseada no gráfico da figura 30 [4]. Na figura pode-se ver uma situação em que a deposição de um filme sobre outro causou um relaxamento das tensões.

Entretanto, esta hipótese contraria a idéia de que a energia fornecida ao filme seria a principal responsável pelo estado final de tensões, já que considera que o substrato também pode exercer influência sobre as tensões.

Uma possível explicação para a ocorrência de tensões trativas pode ser o fato do filme não ter revestido todo o substrato, como será abordado mais adiante.

5.4 Deposições com o substrato feito em AISI 301

A possível existência de outros fatores influenciando as tensões na lâmina de barbear, levou à confecção de um novo substrato, em formato retangular, como apresentado anteriormente na figura 20.

Foi realizada uma deposição com polarização de -40 V, cujo resultado pode ser observado na figura 31, e duas deposições com polarização de -80 V, cujos resultados podem ser observados nas figuras 32 e 33, respectivamente. As deposições a -80 V, foram submetidas a diferentes resfriamentos. Após a primeira deposição com polarização de -80 V,



Figura 30: Deslocamento da extremidade livre de uma lâmina em uma deposição de filme multicamada [4]. Pode-se notar que a deposição das camadas de Cobalto aliviam levemente as tensões impostas pela deposição da camada de Platina.

a amostra foi deixada esfriando com a câmara ainda fechada. Na segunda amostra, houve a abertura da câmara durante o resfriamento.

A deposição com polarização de -40 V apresentou resultados mais próximos dos resultados esperados. A elevação da voltagem lida no dispositivo sugere que a extremidade livre do substrato moveu-se para baixo, o que indicaria tensões compressivas no mesmo. Porém, este resultado vai contra todos os outros resultados obtidos nesse trabalho, como será discutido adiante.

As duas deposições com polarização de -80 V sugerem tensões trativas no substrato. O comportamento das curvas é muito semelhante para a primeira hora.



Figura 31: Deposição feita com polarização negativa de 40 V, durante 4 horas.





Novamente, devido aos problemas de calibração do dispositivo, deve-se ressaltar que esses valores podem não indicar o valor real do deslocamento da extremidade da lâmina. Podemos apenas afirmar se este deslocamento foi ascendente ou descendente.

Assumindo uma taxa de deposição constante, que para os fluxos de gás utilizados está na faixa de 10 nm/min [23], foram construídos gráficos representativos de tensão em função da espessura, apresentados nas figuras 34 e 35. Os gráficos foram obtidos com base na Equação (25). Esses gráficos foram feitos apenas para ter-se uma idéia melhor da geração das tensões médias no filme, indicando se as mesmas são trativas ou compressivas.



Figura 33: Deposição feita com polarização negativa de 80 V, durante aproximadamente 3 horas. A câmara foi aberta pouco depois que o *magnetron* foi desligado.

Em termos de valores apresentados nos instantes iniciais das figuras 34 e 35, tanto a Equação (25), apresentada por Egorov et al. [7], quanto a Equação (22), apresentada por Stoney [12, 46] para a medição das tensões pela curvatura do substrato foram deduzidas para um filme contínuo. Sendo assim, não faria sentido aplicá-la nos momentos iniciais da deposição [7] pois, nestes momentos, o filme ainda apresenta ilhas de crescimento [33]. Este fato pode explicar o comportamento estranho das curvas de tensão nos seus estágios iniciais.

Esse comportamento inicial também pode ser explicado por fatores numéricos. Como a Equação (25) possui a espessura do filme no denominador, os cálculos iniciais foram feitos com valores muito pequenos, podendo ter causado uma instabilidade numérica.



Figura 34: Curva qualitativa de tensão em função da espessura para a primeira deposição com polarização de -80 V.





O gráfico de tensões obtido por Egorov et al. [7], apresentado na figura 36, também apresenta este comportamento no início da deposição. Os autores orientaram o eixo do gráfico de forma que os valores negativos são referentes a tensões trativas. Dessa forma, pode-se se dizer que os gráficos das figuras 34 e 36 apresentam comportamento semelhante. O gráfico da figura 36 foi obtido para uma deposição de um filme de Titânio em um substrato de Cobre. A região I apresenta a etapa da deposição. A região II apresenta a etapa em que o *magnetron* foi desligado.



Figura 36: Dependência da tensão média do filme em relação à sua espessura durante o processo de deposição e depois do desligamento do *magnetron*. Deposição de um filme de Ti em um substrato de Cu [7].

No gráfico da figura 33, o substrato voltou rapidamente à sua posição inicial após a abertura da câmara. Isso pode ser resultado de um alívio nas tensões trativas ao qual o mesmo estava submetido.

Pelas diferenças nas condições finais das figuras 32 e 33, acredita-se que o filme tenha se descolado no momento em que a câmara foi aberta. Este fato pode justificar o alívio das tensões trativas observado no final do processo.

Observou-se que, após retirar as amostras da câmara, o filme não apresentou boa aderência, como mostram as figuras 37 e 38. Foi possível observar um pó sobre os substratos, o que indicaria um descolamento do filme e poderia explicar as condições finais dos gráficos das figuras 32 e 33. No primeiro, sem abertura da câmara, o filme ainda exerceria tensão no substrato mesmo após o resfriamento. Por isso, o substrato não retornou à sua posição inicial.

Algumas possíveis causas para esse problema de adesão podem ter sido a falta da deposição de uma camada metálica intermediária, ou a necessidade de um procedimento mais rigoroso de limpeza.

O aspecto final das amostras também levantou a dúvida se o filme teria recoberto todo o substrato. Caso isso seja verdade, é possível que as tensões observadas nos filmes sejam realmente trativas. Durante a fase inicial do crescimento dos grãos, devido ao mecanismo de coalescência, as tensões se apresentam levemente trativas, atingindo seu valor máximo quando o filme passa a ser contínuo. Somente após se tornar contínuo, o filme começa a apresentar os mecanismos formadores de tensões compressivas [33]. A figura 39 mostra uma foto, com aumento de dez vezes, do filme depositado com *bias* de -80 V. O tom amarelado de todo o substrado deve-se à luz direta do equipamento, mas é possível observar áreas mais escuras, onde o filme ficou depositado, e áreas mais claras, onde o filme não se depositou.

Outra discussão importante é a possibilidade do dispositivo ter sofrido alguma influência devido à dilatação térmica. Acredita-se que é possível que a temperatura tenha influenciado os resultados, porém, comparando as condições finais das figuras 32 e 33, percebe-se que o substrato não voltou a sua posição inicial na figura 32, enquanto que na figura 33,


Figura 37: Substrato polarizado com -40 V. Foto tirada após a abertura da câmara.



Figura 38: Substrato polarizado com -80 V. Foto tirada após a abertura da câmara.

após a abertura da câmara, o substrato volta à condição inicial. Essa diferença pode ser explicada pela presença de tensões trativas atuando sobre o substrato.



Figura 39: Detalhe do filme depositado para -80V. Aumento de 10x.

6 Conclusões

Com base no desenvolvimento e uso do dispositivo in-situ, é possível concluir que:

É possível a utilização de dispositivos baseados em medição pelo princípio da capacitâcia em processos de *sputtering*, onde há presença de plasma. Entretanto, o capacitor deve estar protegido por uma blindagem metálica ligada ao terra do equipamento para, assim, eliminar a influência do plasma sobre o sistema.

A configuração atual do dispositivo não se mostrou satisfatória para quantificação das tensões existentes. Foi possível apenas observar o caráter qualitativo das mesmas.

Observou-se descolamento do filme ao se abrir a câmara, mostrando a necessidade de um procedimento mais rigoroso de limpeza e também da deposição de uma camada metálica intermediária para uma boa aderência.

Os filmes depositados apresentaram indícios de tensões trativas durante a deposição. A explicação mais aceitável seria o fato do filme não ter recoberto todo o substrato.

Acredita-se que o dispositivo possa ter sofrido alguma dilatação térmica que influenciaria nos resultados. Ainda assim, pode-se observar indícios das tensões trativas na primeira deposição com o substrado feito em AISI 301, para *bias* de -80 V, uma vez que o mesmo não retornou à condição inicial após o resfriamento.

7 Continuidade do trabalho

O dispositivo necessita ser redesenhado para impedir que as conexões internas à câmara influenciem na calibração. Uma solução possível é inserir o circuito do multivibrador dentro do dispositivo, assim não seria necessário acrescentar nenhum elemento entre o capacitor e o circuito.

Assim, planeja-se redesenhar o dispositivo a fim de obter medições quantitativas das tensões residuais.

Feito isso, pretende-se estudar principalmente o efeito da aplicação de um *bias* variável no substrato, na tentativa de obter um filme com gradiente de tensões compressivas ao longo de sua espessura.

Também será possível analisar a influência de outras variáveis de processo como pressão, distância da tela do triodo, presença de camada intermediária e distância entre substrato e alvo.

Referências Bibliográficas

- [1] GILL, S.; CLYNE, T. Investigation of residual stress generation during thermal spraying by continuous curvature measurement. **Thin Solid Films**, v. 250, p. 172–180, 1994.
- [2] GILL, S.; CLYNE, T. Monitoring of residual stress generation during thermal spraying by continuous curvature measurement. Thermal Spray Industrial Aplications, p. 581– 586, 1994.
- [3] KIM, Y.; SHIN, S. In situ stress measurements of co/pd multilayer films using an optical non-contact displacement detector. **Thin Solid Films**, v. 258, p. 128–131, 1995.
- [4] KIM, Y.; SHIN, S. Layer-by-layer in situ stress measurements of metallic multilayers with atomic-layer sensitivity. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 198-199, p. 602–604, 1999.
- [5] KOCH, R.; LEONHARD, H.; THURNER, G.; ABERMANN, R. A uhv-compatible thin film stress-measuring apparatus based on the cantilever beam principle. Review of Scientific Instruments, v. 61, p. 3859–3962, 1990.
- [6] LIEW, K.; BERNSTEIN, R.; THOMPSON, C. *Stress development and relaxation during reactive film formation of Ni2Si*. Journal of Materials Research, v. 19, p. 676–680, 2004.
- [7] EGOROV, G.; VOLKOV, A.; USTYUZHANINOV, A. *The in situ measurement of the intrinsic stresses in nanofilms*. Nanotechnologies in Russia, v. 5, p. 486–492, 2010.
- [8] GERLACH, J.W.; KRAUS, T.; SIENZ, S.; MOSKE, M.; ZEITLER, M.; RAUSCHEN-BACH,B. *Highly sensitive in-situ monitoring of mechanical stress during ion-beam-*

assisted deposition of thin titanium nitride films. Surface and Coatings Technology, p. 281–286, 1998.

- [9] BENEGRA, M. Viabilidade do cálculo das tensões residuais pela técnica de identação instrumentada em filmes finos de nitreto de titânio. Dissertação (Mestrado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.
- [10] GOMEZ, A.; RECCO, A.A.C.; GALLEGO, L.M.; TSCHIPTSCHIN, A.P.; SOUZA, R.M. Residual stress in titanium nitride thin films obtained with step variation of substract bias voltage during deposition. Surface and Coatings Technology, v. 204, p. 3228–3233, 2010.
- [11] NOYAN, I.; J.B.COHEN. Residual stress: Measurement by diffraction and interpretation. Springer-Verlag New York Inc., New York, New York, 1986.
- [12] JANSSEN, G. Stress and strain in polycristalline thin films. Thin Solid Films, v. 515, p. 6654–6664, Junho 2007.
- [13] PAULEAU, Y. Generation and evolution of residual stresses in physical vapour deposited films. Vacuum, v. 61, p. 175–181, 2001.
- [14] PERRY, A. J. *Microstructural changes in ion implanted titanium nitride*. Materials Science and Engineering, A253, p. 310–318, 1998.
- [15] SPAEPEN, F. Interfaces and stresses in thin films. Acta Materialia, v. 48, p. 31–421, 2000.
- [16] TEIXEIRA, V. Mechanical integrity in pvd coatings due to the presence of residual stresses. Thin Solid Films, v. 392, p. 276–281, 2001.
- [17] BENEGRA, M.; LAMAS, D.G.; RAPP, M.E.F.; MINGOLO, N.; KUNRATH, A.O.; SOUZA, R.M. Residual stresses in titanium nitride thin films deposited by direct current and pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering. Thin Solid Films, v. 494, p. 146–150, 2006.

- [18] COZZA, R.; TANAKA, D.; SOUZA, R. Micro-abrasive wear of dc and pulsed dc titanium nitride thin films with different levels of film residual stresses. Surface and Coatings, v. 201, p. 4242–4246, 2006.
- [19] HOLMBERG, K.; RONKAINEN, H.; LAUKKANEN, A.; WALLIN, K.; HOGMARK, S.; JA-COBSON, S.; WIKLUND, U.; SOUZA, R.M.; STAHLE, P. *Residual stresses in tin, dlc and mos*₂ *coated surfaces with regard to their tribological fracture behaviour.* Wear, v. 267, p. 2142–2156, 2009.
- [20] MADY, C.; RODRIGUEZ, A. G. S.; SOUZA, R. Effects of mechanical properties, residual stress and indenter tip geometry on instrumented indentation data in thin films. Surface and Coatings Technology, v. 205, p. 1393–1397, 2010.
- [21] SMITH, D. L. Thin-Film Deposition, Principles and Pratice. [S.I.]: Ed. McGraw-Hill, 1995.
- [22] KELLY, P.; ARNELL, R. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum, v. 56, p. 159–172, 2000.
- [23] RECCO, A. Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados. Tese (Doutorado)
 — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.
- [24] FONTANA, L. C.; MUZART, J. L. R. *Triode magnetron sputtering tin film deposition*.Surface and Coatings Technology, v. 114, p. 7–12, 1999.
- [25] < http://www.ece.utep.edu/research/cdte/Fabrication/index.htm >. Acessado em 08/03/2009.
- [26] DAVIS, C. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment. Thin Solid Films, v. 226, p. 30–34, 1993.
- [27] WINDISCHMANN, H. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering. J. Appl. Phys., v. 62, p. 1800–1807, 1987.

- [28] BILAC, S.; E.A., F. Planar magnetron-sputtering construção e aplicação. Trabalho apresentado à EBRATS 89, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1989.
- [29] ROSSNAGEL, S. Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering.
 [S.I.]: edited by D. S. Rickerby and A. Matthews, Blackie and Sons Limited Glasgow and London, 1991. P.15-40.
- [30] WINDISCHMANN, H. Intrinsic stress in sputter-deposited thin films. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., v. 17, p. 547–596, 1992.
- [31] RODRIGUES, L. Medição de Tensões Residuais em Tubos Visando a Determinação de Esforços em Dutos Enterrados. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.
- [32] DETOR, A. J.; HODGE, A.M.; CHASON, E.; WANG, Y.; XU, H.; CONYERS, M.; NI-KROO, A.; HAMZA, A. Stress and microstructure evolution in thick sputtered films. Acta Materiallia, v. 57, p. 2055–2065, 2009.
- [33] GUDURU, P.; CHASON, E.; FREUND, L. Mechanics of compressive stress evolution during thin film growth. J. Mech. Phys. Solids, v. 51, p. 2127, 2003.
- [34] CHASON, E.; SHELDON, B.; FREUND, L. B. Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films. Phys. Rev. Lett., v. 88, p. 156103, 2002.
- [35] GAUTIER, C.; MOULARD, G.; CHATELON, J.P.; MOTYL, G. Influence of substrate bias voltage on the in situ stress measured by an improved optical cantilever technique of sputtered chromium films. Thin Solid Films, v. 384, p. 102–108, 2001.
- [36] HSUEH, C.; EVANS, A. Residual stresses in metal/ceramic bonded strips. Journal of American Ceramic Society, v. 68, p. 241–248, 1985.
- [37] OETTEL, H.; WIEDEMANN, R.; PREISLER, S. Residual stresses in nitride hard coatings prepared by magnetron sputtering and arc evaporation. Surface and Coatings Technology, v. 74-75, p. 273–278, 1995.

- [38] THORNTON, J.; HOFFMAN, D. Stress-related effects in thin films. Thin Solid Films,v. 171, p. 5–31, 1989.
- [39] D'HEURLE, F. Aluminum films deposited by rf sputtering. Metallurgical Transactions,v. 1, p. 725, 1970.
- [40] ABERMAN, R.; KOCH, R. The internal stress in thin silver, cooper and gold films. Thin Solid Films, v. 129, p. 71–78, 1985.
- [41] DOLJACK, F.; HOFFMAN, R. The origins of stress in nickel films. Thin Solid Films,
 v. 12, p. 71–74, 1972.
- [42] HOFFMAN, R. Stresses in thin films: the relevance of grain boundaries and impurities.Thin Solid Films, v. 34, p. 185–190, 1976.
- [43] NIX, W.; CLEMENS, B. Cristallite coalescense: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films. Journal of Materials Research, v. 14, p. 3467–3473, 1999.
- [44] KNOTEK, O.; ELSING, R.; KRÄMER, G.; JUNGBLUT, F. On the origin of compressive stress in pvd coatings - an explicative model. Surface Coatings Technology, v. 46, n. 265-274, 1991.
- [45] JANSSEN, G.C.A.M.; ABDALLA, M.M.; VAN KEULEN, F.; PUJADA, B.R.; VAN VEN-ROOY, B. Celebrating the 100th anniversary of the stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers. Thin Solid Films, v. 517, p. 1858–1867, Janeiro 2009.
- [46] STONEY, G. The tension of metallic films deposited by electrolysis. Proc. R. Soc. Lond., A 82, p. 172, 1909.
- [47] HOFFMAN, D.; KUKLA, C. Determination of film stresses during sputter deposition using an in situ probe. J. Vac. Sci. Technol., p. 2600–2604, 1985.
- [48] A.E.HILL; HOFFMAN, G. Stress in films of silicon monoxide. British Journal of Applied Physics, v. 18, p. 13–22, 1967.

- [49] NORTHROP, R. B. Introduction to Instrumentation and Measurements. Segunda. [S.I.]: Taylor and Francis, 2005.
- [50] Dratler Jr., J. Inexpensive linear displacement transducer using a low power lock-in amplifier. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 48, n. 3, Março 1977.
- [51] SEGUPTA, S.; FARNHAM, J.; WHITTEN, J. A simple low-cost lock-in amplifier for the laboratory. Journal of Chemical Education, v. 82, p. 1399–1401, 2005.
- [52] BHATIA, C.; SINHA, M. Adsorption and surface diffusion of titanium on tungsten in a field emission microscope. Surface Science, v. 43, p. 369–384, 1974.
- [53] HIMYAMA, T.; SHIRAI, H.; SHIMIZU, K.; AZUMI, M.; TAKIZUKA, T. Plasma performance of limiter discharges with self-consistent plasma-wall interaction model. Journal of Nuclear Materials, v. 145-147, p. 854–859, 1987.
- [54] SHAGINYAN, L.R.; MISINA, M.; ZEMEK, J.; MUSIL, J.; REGENT, F.; BRITUN, V.F. Composition, structure, microhardness and residual stress of w-ti-n films deposited by reactive magnetron sputtering. Thin Solif Films, v. 408, p. 136–147, 2002.
- [55] PELLEG, J.; ZEVIN, L.Z.; LUNGO, S.; CROITORU, N. Reactive-sputter-deposited tin films on glass substrates. Thin Solid Films, v. 197, p. 117–128, 1991.
- [56] MOORE, R. Comparative analyisis of razor blade coatings using auger electron spectroscopy. Thin Solid Films, v. 270, p. 331–334, 1995.