



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física

**Caracterização Nanoestrutural de
Filmes Finos do Grupo IV-B
Depositados por *Sputtering Magnetron***

Eliane F. Chinaglia

*Tese apresentada ao Instituto de Física da USP como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.*

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3772
ex. 1

Banca examinadora

Prof. Dra. Ivette F. C. Oppenheim (EPUSP)
(orientadora)

Prof. Dr. Shiguo Watanabe (IFUSP)

Prof. Dr. Augusto Camara Neiva (EPUSP)

Prof. Dr. Carlos Alberto Achete (UFRJ)

Prof. Dr. Israel Jacob Rabim Baumvol (UFRGS)

São Paulo
2002

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

dy. 11/11/02

530.417
C539c
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Chinaglia, Eliane de Fátima

Caracterização Nanoestrutural de Filmes Finos do
Grupo IV-B Depositados por *Sputtering Magnetron*.
São Paulo 2002.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física – Departamento de Física dos
Materiais e Mecânica

Orientador: Profa. Dra. Ivette F. C. Oppenheim
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Filmes Finos; 2. *Sputtering*;
3. Microestrutura; 4. Microscopia de Força Atômica;
5. Orientação Cristalográfica.

USP/IF/SBI-043/2002

*Aos meus pais e
à minha irmã.*

"Many high barriers exist in this world – barriers between nations, races and creeds. Unfortunately, some barriers are thick and strong. But I hope, with determination, we will find a way to tunnel through these barriers easily and freely, to bring the world together . . ."

L. Esaki

*"Muitas vezes as pessoas são egocêntricas, ilógicas e insensatas.
Perdoe-as assim mesmo.*

*Se você é gentil, as pessoas podem acusá-lo de egoísta, interesseiro.
Seja gentil, assim mesmo.*

*Se você é um vencedor, terá alguns falsos amigos e alguns inimigos verdadeiros.
Vença assim mesmo.*

*Se você é honesto e franco as pessoas podem enganá-lo.
Seja honesto assim mesmo.*

*O que você levou anos para construir, alguém pode destruir de uma hora para outra.
Construa assim mesmo.*

*Se você tem Paz, é Feliz, as pessoas podem sentir inveja.
Seja Feliz assim mesmo.*

*Dê ao mundo o melhor de você, mas isso pode nunca ser o bastante.
Dê o melhor de você assim mesmo.*

*Veja você que no final das contas, é entre você e Deus.
Nunca foi entre você e as outras pessoas. "*

Madre Teresa de Calcutá

Agradecimentos

Gostaria de agradecer às várias pessoas que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste trabalho.

Aos meus pais e à minha irmã, pelo apoio que recebi durante todos esses anos, pela infinita paciência, pelo perdão da minha constante ausência, pelas broncas mas, principalmente, pelos bons momentos. Vocês são a razão da minha existência!

À Ivette, pela oportunidade que me forneceu para a realização deste passo acadêmico, pela sua orientação, sua dedicação, pelas suas sugestões e críticas durante o desenvolvimento do trabalho mas, principalmente, pela sua infinita amizade e companheirismo durante todos estes anos.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais Magnéticos: Toninho e Frank, pelas discussões e auxílio no laboratório; Marcelo, Marcos, Paulo, Renato, Sérgio, Shintaro, pela ajuda sempre pronta e objetiva; Alessandro, Angela e Jeroen, pelas discussões e colaboração no laboratório.

À Cris, ao Marcos e ao Rodrigo pelo auxílio técnico para a aquisição dos espectros de RBS.

Ao Manfredo, pelas discussões e sugestões sobre os espectros de RBS.

À Márcia, pelas discussões e sugestões sobre as medidas e os resultados de difração de raios X.

Ao Hugo, pelas discussões sobre tratamento de imagens.

Ao Prof. Maurício U. Kleinke, do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, pelas discussões e colaboração sobre os aglomerados fractais.

A todos os funcionários da Biblioteca e da Xerox, sempre prontos a ajudar.

Ao Prof. Henrique Khan e à Gabriela, do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP, pela aquisição dos difratogramas de raios X.

Ao Prof. Sebastião e ao Gilberto, do Laboratório de Sistemas Integráveis do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da USP, pela disponibilização do Microscópio de Força Atômica.

À Dra. Jane Frommer, da IBM Almaden Research Center em San Jose, USA, por ter deixado a nossa inteira disposição o seu laboratório de Microscopia de Força Atômica em abril de 2000.

Ao Sr. Rafael S. Rossetto, da Shimadzu do Brasil Comércio Ltda, por nos ter cedido temporariamente o seu Microscópio de Força Atômica.

Ao Prof. Shiguelo, que alugou prontamente o Microscópio de Força Atômica da Shimadzu, em seu laboratório, o que nos auxiliou muito; mas, principalmente, gostaria de agradecer por tudo que me ensinou sobre a Física, sobre o meio acadêmico, sobre ética na ciência etc. (Ah! pelas surras que tomei nas partidas de tênis, também).

Aos professores do IFUSP, Carmen, Hercílio, Massao, Mazé, Medina e Raphael, pelos seus ensinamentos e coleguismo.

Aos meus sempre amigos, Adriana, Alberto, Beto, Chubaci, Iran e Shila, por tudo.

À Fapesp, pelo auxílio financeiro.

E finalmente, a você que eu posso ter esquecido neste momento.

Muito obrigada a todos!

Resumo

Correlações do tipo processo-estrutura-propriedade de filmes têm sido objeto de extensos estudos já a várias décadas, tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Mais recentemente, atenção crescente tem sido dada a filmes cada vez mais finos, principalmente para atender as necessidades de novas tecnologias. Para compreender melhor a correlação processo-estrutura, vários pesquisadores propuseram Modelos de Zonas Estruturais para filmes com espessuras, tipicamente, de algumas unidades a dezenas de micrometros. Neste trabalho, propomos Modelos de Zonas Estruturais para filmes finos de elementos do Grupo IV-B (Ti, Zr e Hf) e estudamos os mecanismos de formação da microestrutura dos filmes. Durante o desenvolvimento de nosso trabalho, curiosos aglomerados de grãos, com tamanhos de vários micrometros e com geometria fractal, foram observados nos filmes de Zr. As características geométricas dos aglomerados e os possíveis mecanismos que os originam e levam à sua evolução também são considerados aqui.

Filmes finos de Ti, Zr e Hf, com espessuras $28 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$, foram fabricados sobre diferentes substratos (SiO_2 , Si(100), Si(111) e $\alpha\text{-C}$), sob várias condições de deposição, com *Sputtering Magnetron DC*. Estudamos temperaturas homólogas e pressões parciais do gás de trabalho Argônio nos intervalos $0.12 \leq T_S/T_M \leq 0.48$ e $0.8 \text{ mTorr} \leq P_{Ar} \leq 16 \text{ mTorr}$, respectivamente. Aqui, T_S é a temperatura do substrato durante a deposição e T_M é a temperatura de fusão do material do filme. Para todos os filmes, a taxa de deposição foi aproximadamente igual a 0.09 nm/s . A análise da morfologia de superfície dos filmes foi realizada com a Microscopia de Força Atômica e a caracterização cristalográfica com a Difração de Raios X. A espessura e a concentração de contaminantes nos filmes foram determinadas com a Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford e com a Análise Nuclear Ressonante.

As características cristalográficas dos filmes (grau de orientação cristalográfica e tamanho do grão cristalino) e as características morfológicas de superfície (diâmetro médio do grão, rugosidade de superfície RMS e aspectos qualitativos gerais) nos forneceram indicativos sobre os mecanismos responsáveis pelo desenvolvimento da microestrutura dos filmes em função dos parâmetros de deposição. A partir da compilação dos resultados obtidos propusemos Modelos de Zonas Estruturais para filmes finos de Ti, Zr e Hf.

As características geométricas (dimensão fractal, tamanho médio, área média e altura média em relação à estrutura granular) dos aglomerados de grãos observados em filmes de Zr, depositados sob diversas condições (T_S/T_M , E , P_{Ar} e substrato), foram analisadas com Microscopia de Força Atômica. Estabelecemos correlações entre a geometria dos aglomerados e os parâmetros de deposição ou, equivalentemente, a microestrutura dos filmes. Aglomerados de grãos com geometria do tipo DLA (*Diffusion-Limited Aggregation*) foram observados em filmes de Zr depositados com $0.27 \leq T_S/T_M \leq 0.32$ e $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$. Nossos resultados indicam que a evolução geométrica dos aglomerados com T_S/T_M e E pode ser governada pela minimização da energia livre de superfície dos aglomerados.

Abstract

Correlations type processing-structure-property of films have been the subject of extensive studies for the last several decades, both from the point of view of science and technology. More recently, growing attention has been given to ever-thinner films, especially to satisfy the needs of newer technologies. To better understand the correlation processing-structure, many researchers have proposed Structure Zone Models for films typically a few to a few tens of micrometers thick. In this work, we propose Structure Zone Models for Group IV-B (Ti, Zr and Hf) thin films and study the microstructure forming mechanisms of the films. During the development of our work, intriguing grain aggregates several micrometers large and with fractal geometry were observed in the Zr films. The geometrical characteristics of the aggregates, their possible origin and evolution mechanisms are also considered here.

Ti, Zr and Hf thin films, with thickness $28 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$, were prepared on different substrates (SiO_2 , Si(100), Si(111) and a-C) under several deposition conditions using DC Magnetron Sputtering. The studied homologous substrate temperatures and the Ar working gas partial pressures were in the range $0.12 \leq T_S/T_M \leq 0.48$ and $0.8 \text{ mTorr} \leq P_{\text{Ar}} \leq 16 \text{ mTorr}$, respectively. Here, T_S is the substrate temperature during deposition and T_M is the melting point of the film's material. For all films, the deposition rate was close to 0.09 nm/s . The surface morphology of the films was analyzed with Atomic Force Microscopy and the crystallographic characteristics with X-Ray Diffraction. Thickness and impurity contents of the films were determined with Rutherford Backscattering Spectroscopy and Nuclear Resonant Analysis.

The crystallographic (degree of crystallographic orientation and crystalline grain size) and surface morphological characteristics (surface average grain diameter, RMS surface roughness and general qualitative features) provided reliable suggestions about the mechanisms that govern the microstructure development of the films as a function of the deposition parameters. From the compilation of the results, Structure Zone Models were proposed for the Ti, Zr and Hf thin films.

The geometrical characteristics (fractal dimension, average size, average area and average height with respect to the average boundary height) of the grain aggregates observed for Zr films, deposited under different conditions (T_S/T_M , E , P_{Ar} and substrate), were analyzed with Atomic Force Microscopy. Correlations of the aggregates' geometry with the deposition parameters, and consequently, with the films' microstructure were established. Grain aggregates with DLA (Diffusion-Limited Aggregation) type geometry were observed for Zr films deposited with $0.27 \leq T_S/T_M \leq 0.32$ and $P_{\text{Ar}} = 0.8 \text{ mTorr}$. Our results indicate that the geometrical evolution of the aggregates with T_S/T_M and E could be governed by the minimization of the surface free energy of the aggregates.

Índice

<i>Resumo</i>	-
<i>Abstract</i>	-
<i>Abreviaturas</i>	iv
<i>Capítulo 1: Introdução</i>	1
<i>Capítulo 2: Aspectos teóricos e revisão bibliográfica</i>	5
2.1 <i>Fundamentos sobre a formação da microestrutura dos filmes</i>	5
2.1.1 <i>Os processos de nucleação e coalescência de filmes finos</i>	6
2.1.2 <i>Mecanismos de crescimento do grão</i>	9
2.1.3 <i>Modelos de Zonas Estruturais</i>	12
2.2 <i>Leis de Escala em crescimento de filmes finos</i>	19
2.3 <i>Fractais e fenômenos de agregação</i>	20
<i>Capítulo 3: Procedimento Experimental – Técnicas de Fabricação e Caracterização</i>	23
3.1 <i>Processo de deposição de filmes finos por sputtering</i>	23
3.1.1 <i>O processo de sputtering</i>	23
3.1.2 <i>O sistema de deposição utilizado</i>	24
3.1.3 <i>Procedimento para a fabricação dos filmes e os parâmetros de deposição</i>	26
3.2 <i>Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Análise Nuclear Ressonante (RNA)</i>	28
3.2.1 <i>Aspectos gerais – RBS</i>	28
3.2.2 <i>Aspectos gerais – NRA</i>	32
3.2.3 <i>Equipamento e Procedimento Experimental</i>	32
3.3 <i>Difração de raios X (XRD)</i>	33
3.3.1 <i>Aspectos gerais</i>	33
3.3.2 <i>Equipamento e Procedimento experimental</i>	36
3.4 <i>Scanning Probe Microscopy</i>	36
3.4.1 <i>Introdução</i>	36
3.4.2 <i>Componentes básicos do SPM</i>	38
3.4.3 <i>Microscopia de Força Atômica (AFM)</i>	40
<i>Modo Contato (Contact Mode)</i>	43
<i>Modo Contato Intermitente (Tapping Mode™)</i>	44
<i>Modo Não-contato</i>	45
<i>Resolução da imagem e artefatos de ponta</i>	45

	Índice
3.4.4 Procedimento Experimental	47
Aquisição das imagens	48
Processamento das imagens	48
Medidas da Rugosidade RMS	49
Medidas do diâmetro médio de grão	49
Caracterização dos aglomerados de grão	50
Capítulo 4: Resultados e Discussões	53
4.1 Descrição dos filmes fabricados	53
4.2 Características cristalográficas – Ti, Zr e Hf	55
4.2.1 Dependência com a temperatura de deposição	56
4.2.2 Dependência com a espessura dos filmes	61
4.2.3 Dependência com a pressão parcial do Ar	64
4.2.4 Dependência com o substrato	66
4.3 Morfologia de Superfície	67
4.3.1 Dependência com a temperatura de deposição	67
4.3.2 Dependência com a espessura dos filmes	73
4.3.3 Dependência com a pressão parcial do Ar	82
4.4 Dependência das propriedades cristalográficas e morfológicas dos filmes de Ti e Zr em função do grau de contaminação de O	85
4.4.1 Os filmes de Ti	85
4.4.2 Os filmes de Zr	86
4.4.3 Morfologia granular de superfície	86
4.5 Discussão dos Resultados e Modelos de Zonas Estruturais	89
4.5.1 Os filmes de Ti	89
Temperaturas de deposição baixas e intermediárias ($0.15 \leq T_S/T_M \leq 0.36$)	89
Temperaturas de deposição altas ($0.36 \leq T_S/T_M \leq 0.48$)	90
Proposta do Modelo de Zonas Estruturais – Ti	92
Troca da orientação cristalográfica preferencial	94
4.5.2 Os filmes de Zr e de Hf	95
Baixas temperaturas ($0.12 \leq T_S/T_M < 0.27$)	95
Temperatura de transição ($0.27 \leq T_S/T_M < 0.32$) e	
Altas temperaturas ($0.32 \leq T_S/T_M \leq 0.43$)	96
Proposta do Modelo de Zonas Estruturais – Zr e Hf	99
4.5.3 Os filmes de Ti e Zr em função da pressão parcial de Ar	101
4.5.4 Considerações finais sobre a microestrutura dos filmes de Ti, Zr e Hf	102
4.6 Análise dos aglomerados de grãos nos filmes de Zr	103
4.6.1 Dependência com a temperatura de deposição	104
4.6.2 Dependência com a espessura dos filmes	108

	<i>Índice</i>
4.6.3 Dependência com a pressão parcial do Argônio	111
4.6.4 Análise dos elementos vizinhos	111
4.6.5 Dependência com o substrato / subcamada	114
4.6.6 Discussões dos resultados obtidos para os aglomerados de grãos	115
<i>Capítulo 5: Conclusões</i>	<i>118</i>
5.1 Análise microestrutural dos filmes de Ti, Zr e Hf	119
5.2 Análise dos aglomerados de grãos nos filmes de Zr	120
<i>Capítulo 6: Sugestões para Trabalhos Futuros</i>	<i>121</i>
6.1 Análise microestrutural dos filmes de Ti, Zr e Hf	121
6.2 Análise dos aglomerados de grãos nos filmes de Zr	122
6.3 Análise microestrutural de outros materiais	122
<i>Apêndice I: Fichas JCPDS e cálculo da intensidade relativa para amostras sem orientação preferencial</i>	<i>123</i>
<i>Titânio</i>	<i>124</i>
<i>Zircônio</i>	<i>125</i>
<i>Háfnio</i>	<i>126</i>
<i>Ítrio</i>	<i>127</i>
<i>Nióbio</i>	<i>127</i>
<i>Apêndice II: Tabelas das amostras</i>	<i>128</i>
<i>Referências</i>	<i>134</i>

Abreviaturas

Símbolo **Descrição**

A

AFM	Microscópio/Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy/Microscope</i>)
α -C	Carbono amorfo
AES	Espectroscopia de elétrons Auger (<i>Auger Electron Spectroscopy</i>)
A_{agl}	Área média dos aglomerados no filme
$A_{agl, k}$	Área média do aglomerado k

B

bcc	Estrutura cristalina cúbica de corpo centrado
-----	---

C

CVD	Deposição Química a Vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
C_i	Grau de contaminação do filme
fcc	Estrutura cristalina cúbica de face centrada

D

d_{hkl}	Espaçamento entre planos atômicos adjacentes
$D\{hkl\}$	Coerência cristalina ou tamanho médio do grão cristalino referente à orientação $\{hkl\}$
DLA	Agregação limitada pela difusão (<i>Diffusion-limited aggregated</i>)
D_F	Dimensão fractal
$D_{F, k}$	Dimensão fractal do aglomerado k
d_m	Tamanho médio do aglomerado
D_T	Dimensão topológica
d	Dimensão espacial

E

EDX	Análise de energia dispersiva de raios X (<i>X-ray energy-Dispersive Analysis</i>)
E_{cg}	Energia de ativação do processo atômico que leva ao movimento do contorno de grão
E	Espessura dos filmes

G

G_d	Diâmetro médio de superfície do grão (medido por AFM)
$G_{d,i}$	Diâmetro médio do grão i que compõe o filme
ΔG	Energia livre total do sistema
ΔG_V	Energia livre de condensação por unidade de volume do núcleo
γ	Energia livre de superfície por unidade de área
Γ	Energia livre de superfície / interface
ΔG^*	Barreira de energia para o processo de nucleação
$\bar{\gamma}_{cg}$	Energia média do contorno de grão

H

hcp	Estrutura cristalina hexagonal compacta
-----	---

I

$I \{hkl\}$	Intensidade integrada do pico referente à reflexão do plano (hkl)
$\Sigma I \{hkl\}$	Soma da intensidade integrada de todas as reflexões existentes na amostra
$i\{hkl\}$	Grau de orientação cristalográfica do plano (hkl) , definida como $I\{hkl\}/\Sigma\{hkl\}$
I_{JCPDS}	Valor esperado da intensidade relativa da reflexão $\{hkl\}$ em amostras sem orientação cristalográfica preferencial, de acordo com as intensidades relativas apresentadas nas fichas JCPDS

K

$\bar{\kappa}$	Curvatura média do contorno de grão
k_B	Constante de Boltzman

M

MFM	Microscopia de Força Magnética (<i>Magnetic Force Microscopy</i>)
\bar{m}	Mobilidade média do contorno de grão

N

NRA	Análise nuclear ressonante (<i>Nuclear Resonant Analysis</i>)
-----	---

O

OCP	Orientação cristalográfica preferencial dos filmes
OC	Orientação cristalográfica

P

PVD	Deposição Física a Vapor (<i>Physical Vapor Deposition</i>)
P_{Ar}	Pressão Parcial do Ar
P_{Ar+O}	Pressão Parcial do Ar e do O em deposições reativas

R

RMS	<i>Root Mean Square</i>
R_{RMS}	<i>Rugosidade RMS</i>
RBS	<i>Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (Rutherford Backscattering Spectroscopy)</i>
r^*	<i>Raio crítico do núcleo estável</i>

S

SPM	<i>Scanning Probe Microscopy (Microscope)</i>
STM	<i>Microscopia/Microscópio de Tunelamento (Scanning Tunneling Microscopy/Microscope)</i>
SEM	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electron Microscopy)</i>
SIMS	<i>Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (Secondary Ion Mass Spectroscopy)</i>
SZM	<i>Modelos ou Diagramas de Zonas Estruturais (Structure Zone Models)</i>

T

T_S	<i>Temperatura do substrato durante a deposição</i>
T_M	<i>Temperatura de fusão do material a 1 atm</i>
T_S/T_M	<i>Temperatura homóloga</i>
t	<i>Tempo de deposição dos filmes</i>
t_d	<i>Taxa de deposição dos filmes</i>
TEM	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (Transmission Electron Microscopy)</i>

X

XRD	<i>Difração de raios X (X-ray diffraction)</i>
-----	--

Z

\bar{z}_{agl}	<i>Altura média dos aglomerados nos filmes de Zr em relação à estrutura granular</i>
$\bar{z}_{agl,k}$	<i>Altura média do aglomerado k em relação à estrutura granular</i>

Capítulo 1

Introdução

O recobrimento de materiais sólidos com uma fina camada metálica é uma das mais antigas técnicas artísticas para a fabricação de artesanatos. Peças recobertas com uma camada de Au datam de, pelo menos, quatro milênios [1]. Hoje em dia, a pesquisa em filmes finos forma uma das mais importantes áreas da ciência e engenharia de materiais. Suas aplicações vão desde o recobrimento artístico de peças até aplicações na indústria de microeletrônica, de armazenamento de dados magnético digital e magneto-óptico, de dispositivos supercondutores, na indústria de componentes mecânicos etc. [1-7]. Essa enorme versatilidade nas aplicações de filmes finos, em diversas áreas, origina-se das suas notáveis propriedades físicas e da facilidade do controle dessas propriedades durante o processamento.

As propriedades físicas de filmes finos são fortemente dependentes de sua microestrutura. Entendemos por microestrutura, o conjunto de determinadas características dos filmes, tais como as cristalográficas (orientação cristalográfica preferencial, tamanho dos grãos cristalinos etc.) e as morfológicas (diâmetro médio dos grãos, rugosidade da superfície, morfologia granular de superfície e ao longo da espessura etc.). A microestrutura dos filmes, por sua vez, depende do método e dos parâmetros de deposição utilizados para sua fabricação. Se temos como objetivo otimizar as propriedades dos filmes, para determinadas aplicações, o controle de sua microestrutura é de fundamental importância.

Dentre as técnicas de deposição de filmes finos por métodos físicos (*Physical Vapor Deposition* - PVD), a mais utilizada na indústria, hoje em dia, é a de deposição por *sputtering*. Essa técnica caracteriza-se por sua boa reprodutibilidade, versatilidade e facilidade de automação.

O primeiro relato de um depósito metálico realizado por *sputtering* ocorreu em 1852 por W. R. Grove [1, 8-10] e o primeiro equipamento proposto especificamente para deposição de filmes utilizando o método de *sputtering* foi proposto por A. W. Wright em 1877. Já o primeiro depósito de filmes finos por evaporação térmica foi realizado por M. Faraday em 1857 [1].

Inicialmente, o método de *sputtering* para a deposição de coberturas metálicas foi o mais utilizado por necessitar de um vácuo modesto. Porém, a partir da década de 30, com o desenvolvimento de sistemas de bombeamento de vácuo, o processo de evaporação tornou-se o método de deposição preferido da indústria. Sua taxa de deposição era maior que a do método de

sputtering, os filmes fabricados continham menor grau de contaminação e o processo era mais rápido e barato. Com o desenvolvimento da indústria de microeletrônica e de dispositivos magnéticos, tornou-se necessária a deposição de ligas metálicas de modo bastante controlado. Assim, na década de 70, com a proposta do *sputtering magnetron* [8, 10], o método de deposição de filmes por *sputtering* voltou a ser novamente o mais utilizado na indústria [9, 10]. Um outro avanço importante no processo de *sputtering*, que ocorreu no final da década de 60 e início da década de 70, foi a utilização da radio frequência, possibilitando a deposição de materiais dielétricos [11].

A classificação da estrutura granular de filmes finos policristalinos depositados por canhão de elétrons (*e-beam*), por evaporação térmica e por *sputtering* tem sido efetuada, qualitativamente, para filmes com espessuras entre $100 \text{ nm} \leq E \leq 2 \text{ mm}$, utilizando-se os chamados Modelos de Zonas Estruturais ou Diagramas de Zonas Estruturais (*Structure Zone Models – SZM*). Desde 1969, esses modelos têm sido propostos por vários autores com base na compilação de resultados experimentais [12-18].

Várias técnicas de caracterização podem ser utilizadas para o estudo de filmes finos. Para a análise nanoestrutural e microestrutural, podemos utilizar a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e de Transmissão (TEM), a Difração de Raios X (XRD), a Microscopia de Força Atômica (AFM), a Microscopia de Tunelamento (STM) etc. [1, 19-27]. Para a análise química, podemos utilizar a análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), a Espectroscopia de Elétrons Auger (AES), a Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS), a Espectroscopia de Massa de Íons Secundários (SIMS) etc. [1, 28-30].

O primeiro objetivo deste trabalho é apresentar um estudo básico sobre os mecanismos relevantes para a formação da microestrutura de filmes finos e contribuir para a montagem dos SZMs em condições experimentais ainda não reportadas na literatura. Estudamos filmes finos com estrutura cristalina hexagonal compacta (*hcp*), com alto grau de orientação cristalográfica preferencial e com espessuras entre $28 \text{ nm} < E < 372 \text{ nm}$. Os filmes foram depositados por *sputtering magnetron DC* com baixa taxa de deposição ($t_d \sim 0.09 \text{ nm/s}$), e a maioria deles, com baixa pressão parcial de Ar ($P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$). Analisamos as propriedades cristalográficas e morfológicas de superfície de filmes finos dos elementos do Grupo IV-B (Ti, Zr e Hf). Filmes finos desses materiais puros, de seus nitretos, óxidos e de diversos compostos (Al, Si, C etc.) possuem variadas aplicações como consequência de suas propriedades químicas, elétricas, mecânicas, ópticas etc. [1, 2, 31-39].

A evolução da microestrutura do filme, à medida ele é depositado, pode ser estudada analisando-se a morfologia granular de superfície e as propriedades cristalográficas em diferentes estágios da deposição, ou analogamente, em filmes de diferentes espessuras. Neste trabalho, analisamos a nanoestrutura morfológica de superfície dos filmes finos com AFM e realizamos a caracterização cristalográfica com XRD. As medidas de espessura e do grau de contaminação dos filmes foram obtidas com RBS e com a Análise Nuclear Ressonante (NRA).

Nossos resultados forneceram indicativos sobre os mecanismos que governam o crescimento do diâmetro médio dos grãos e o desenvolvimento do grau de orientação cristalográfica preferencial dos filmes. A partir desses resultados propusemos novos SZMs [40-42].

Durante os estudos dos filmes com AFM, nos deparamos com a inusitada formação,

sistemática e reproduzível, de aglomerados de grãos com geometria fractal em filmes de Zr depositados nas mais diversas condições experimentais [43-46]. Esses aglomerados possuem tamanhos tão pequenos quanto $1\mu\text{m}$ e tão grandes quanto $25\mu\text{m}$, sendo alguns deles bastante compactos, enquanto outros são bastante ramificados. Fenômenos de agregação são bastante comuns na natureza [47-50], porém aglomerados com geometria fractal, com dimensões maiores que $10\mu\text{m}$, em filmes depositados por *sputtering*, só foram previamente reportados na literatura em dois trabalhos [51, 52] e, em nenhum deles, os resultados foram reproduzíveis.

O segundo objetivo deste trabalho é apresentar nossos resultados do estudo experimental sistemático das características geométricas (dimensão fractal, tamanho médio, área média e altura média em relação à estrutura granular) dos aglomerados de grãos em filmes de Zr em função de T_S/T_M , E , P_{Ar} e do substrato. A partir dos resultados, levantamos algumas hipóteses, sobre a formação e a evolução desses aglomerados em função dos parâmetros de deposição dos filmes e, conseqüentemente, em função da sua microestrutura.

Portanto, este trabalho é composto por dois tópicos de estudo distintos. O primeiro deles analisa a microestrutura de filmes de Ti, Zr e Hf fabricados por *sputtering magnetron*, em função dos parâmetros de deposição. O segundo tópico caracteriza aglomerados de grãos com geometria fractal observados em filmes de Zr, também em função dos parâmetros de deposição.

Na seqüência deste trabalho são apresentados cinco capítulos com os conteúdos abaixo descritos.

Capítulo 2:

Apresenta uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos de nucleação de filmes finos e sobre o desenvolvimento da microestrutura de filmes em função do método e dos parâmetros de deposição e em função do grau de contaminação dos filmes. São apresentados também conceitos básicos sobre geometria fractal e fenômenos de agregação.

Capítulo 3:

Apresenta uma descrição do método de fabricação dos filmes (*sputtering magnetron*), das técnicas utilizadas para sua caracterização (RBS, RNA, XRD e AFM) e dos procedimentos experimentais adotados para o desenvolvimento do trabalho.

Capítulo 4:

Apresenta os resultados experimentais obtidos para as espessuras e grau de contaminação dos filmes (Seção 4.1), para as características cristalográficas (Seção 4.2) e para as características morfológicas de superfície (Seção 4.3) em função da temperatura de deposição dos filmes, da sua espessura, da pressão parcial do Ar e dos substratos utilizados. Além disso, são apresentadas também as características cristalográficas e morfológicas dos filmes em função do grau de contaminação com O (Seção 4.4). Em seguida, é apresentada uma discussão geral dos resultados e novas propostas para os SZMs com base nos nossos resultados experimentais (Seção 4.5). Por último, são apresentados os resultados obtidos das caracterizações dos aglomerados nos filmes de Zr.

Capítulo 5:

São apresentadas as conclusões do trabalho.

Capítulo 6:

Este projeto mostrou-se bastante amplo e interessante, deixando um grande leque de opções para trabalhos futuros. Neste capítulo são apresentadas algumas sugestões para a continuação dos estudos conduzidos neste trabalho.

No manuscrito desta tese, para a nomenclatura dos termos técnicos e especializados, adotamos a regras descritas abaixo.

(i) Manteve-se o termo em inglês quando ele é utilizado com frequência desta forma na língua portuguesa como, por exemplo, o termo *cantilever*.

(ii) Quando o termo é traduzido do inglês para o português, apresenta-se, na primeira vez que ele é mencionado, também o termo em inglês, quando a tradução pode gerar ambiguidades. Por exemplo, o termo *"probe"* foi traduzido como *"sonda"*.

(iii) Na definição das abreviaturas, seguimos, na maioria dos casos, o termo inglês. Por exemplo, à *"microscopia de força atômica"* nos referimos como *"AFM"* (*Atomic Force Microscopy*). Porém, nos referimos à *"orientação cristalográfica preferencial"* como *"OCP"*.

Capítulo 2

Aspectos teóricos e revisão bibliográfica

2.1 Fundamentos sobre a formação da microestrutura de filmes finos

O estudo sobre mecanismos de formação de filmes finos foi iniciado, na década de 20, por pesquisadores dos Laboratórios Cavendish, na Inglaterra [1, 53]. Esses estudos concentraram-se principalmente na formação de núcleos sobre a superfície de um substrato e na sua subsequente coalescência para filmes depositados por evaporação. Após esse estudo inicial, pouco progresso foi realizado nessa área até a década de 50, quando, então, o interesse nas aplicações industriais de filmes finos cresceu consideravelmente. Na década de 60, houve um enorme número de artigos publicados, enfocando aspectos teóricos da nucleação de filmes finos. Na década de 70, modelos teóricos considerando mecanismos de nucleação e coalescência de ilhas durante os estágios iniciais de deposição de um filme fino já eram bem estabelecidos [53].

No final da década de 60 e início da década de 70, aparecem os primeiros estudos sobre o desenvolvimento microestrutural de filmes finos pós-coalescência [1, 12-14]. Desde então, muitos estudos teóricos e experimentais sobre o assunto têm sido apresentados na literatura [15-18]. O desenvolvimento microestrutural de filmes finos é um problema complexo por natureza, envolvendo, geralmente, estados metaestáveis e sendo governado por um grande número de variáveis, quando considerado sob o ponto de vista atômico. A compreensão do desenvolvimento microestrutural de filmes finos depende do conhecimento das características dos processos de difusão (*bulk* e *superfície*) atuantes durante o desenvolvimento da microestrutura. A complexidade do problema, aliada à sofisticação instrumental ocorrida nas últimas décadas são, provavelmente, as principais responsáveis pelo favorecimento de abordagens empíricas, em detrimento das teóricas, observado na literatura com o correr dos anos. Parte do desenvolvimento de nosso trabalho, adotou uma abordagem empírica semelhante à dos Modelos de Zonas Estruturais. Esses modelos, propostos a partir da compilação de resultados experimentais, dependem do método de deposição de filmes utilizado, dos parâmetros de deposição utilizados para fabricação dos filmes e da existência ou não de contaminantes nos filmes.

As propriedades físicas e químicas de filmes finos dependem fortemente de sua microestrutura, que por sua vez, depende de todo o processo de formação do filme fino. Este processo, pode ser dividido em quatro estágios [13, 17, 54]: (i) nucleação, (ii) crescimento e coalescência dos núcleos, (iii) preenchimento dos canais e formação do filme contínuo e (iv) aumento da espessura do filme com a contínua deposição de material.

Nas seções seguintes, será apresentado um breve histórico sobre os modelos de nucleação e coalescência de filmes finos, sobre os mecanismos de crescimento dos grãos e um histórico sobre os Modelos de Zonas Estruturais utilizados para descrever o desenvolvimento da microestrutura de filmes depositados por *sputtering*, por evaporação térmica resistiva e por canhão de elétrons.

2.1.1 Processos de nucleação e coalescência de filmes finos

O processo de nucleação de um fino filme ocorre a partir da condensação, sobre um substrato, de átomos da fase de vapor. No método de deposição de filmes finos por *sputtering*, a fase de vapor é formada a partir de átomos que são arrancados de um alvo sólido como consequência das colisões entre os íons do gás de trabalho e a superfície alvo*. De modo geral, a nucleação do filme depende, dentre outros fatores, do próprio método de deposição utilizado para a fabricação do filme.

Existem duas teorias que abordam o processo de nucleação de um filme fino. A abordagem termodinâmica considera variações da energia livre de superfície e interface de aglomerados (*clusters*) de átomos que se formam sobre o substrato para definir se eles são, ou não, estáveis. Quando núcleos estáveis se formam, o processo de nucleação do filme tem início. A abordagem atomística descreve o papel de átomos individuais, ou de aglomerados formados por um número pequenos de átomos, no processo de nucleação do filme [1, 55, 56]. Vamos abordar mais detalhadamente aqui os aspectos termodinâmicos, pois nos baseamos em argumentos de energias de superfície e interface para discutir nossos resultados experimentais. A abordagem sobre o processo de nucleação apresentada a seguir foi baseada principalmente nas referências 1 e de 53 a 59.

A primeira condição para que o processo de nucleação ocorra na superfície de um substrato, é a existência de uma certa concentração mínima de adátomos (átomos adsovidos) sobre a superfície. Os adátomos, quando não desorvidos para a fase de vapor, migram na superfície do substrato até encontrarem sítios de baixa energia, ou até colidirem com outros adátomos, formando os dímeros. À medida que novos adátomos se acoplam a esse dímero, forma-se um trímero e, assim subsequente. Quanto maior for o número de átomos que forma o núcleo, menor será a probabilidade dele se mover sobre a superfície do substrato e de seus átomos serem reevaporados.

Uma vez formado um núcleo, sua estabilidade depende da energia livre total do sistema (ΔG), que por sua vez, depende da energia livre de condensação por unidade de volume do núcleo (ΔG_V) e da sua energia livre de superfície por unidade de área (γ). ΔG_V é negativa quando há um estado de supersaturação, ou seja, quando a pressão parcial do material do filme na fase gasosa é maior do que a pressão de vapor da fase condensada. γ depende das tensões interfaciais entre o filme e o substrato (γ_{fs}), entre o filme e a fase de vapor (γ_{fv}) e entre o substrato e a fase de vapor (γ_{sv}). A Figura 2.1 mostra um núcleo arredondado de raio r , com uma área superficial igual a $a_1 r^2$, uma área circular em contato com o substrato igual a $a_2 r^2$ e um volume igual a $a_3 r^3$. Os valores de a_1 , a_2 e a_3 são constantes e positivos, sendo definidos pelo ângulo θ , especificado na Figura 2.1. A energia livre total do sistema pode, então, ser escrita como

* O método de deposição de filmes por *sputtering* será discutido em detalhes no Capítulo 3.

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_V + a_1 r^2 \gamma_{vf} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad (2.1)$$

A condição de mínimo da energia livre total do sistema, em relação ao raio do núcleo, fornece o tamanho crítico do raio r^* , sendo

$$r^* = -\frac{2(a_1 \gamma_{vf} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})}{3a_3 \Delta G_V} \quad (2.2)$$

A energia livre total correspondente a r^* é

$$\Delta G^* = \frac{4(a_1 \gamma_{vf} + a_2 \gamma_{fs} - a_2 \gamma_{sv})^2}{27a_3^2 \Delta G_V^2} \quad (2.3)$$

ΔG^* representa a barreira de energia a ser vencida para que o processo de nucleação tenha início. Em outras palavras, núcleos de raios menores que r^* são instáveis e desaparecem como consequência da dissociação dos átomos que o compõem. Núcleos de raios maiores ou iguais a r^* possuem energia suficiente para vencer a barreira ΔG^* , são estáveis e crescem com a incorporação de novos átomos. Ambos os processos acima descritos diminuem a energia livre total do sistema, ΔG .

A abordagem termodinâmica aqui apresentada pode ser generalizada, permitindo a inclusão de outras contribuições energéticas como, por exemplo, a energia de *strain*.

Observações experimentais dos estágios iniciais de formação de filmes finos levaram à identificação de três modos básicos de nucleação e crescimento dos núcleos. Esses modos são ilustrados na Figura 2.2 e descritos abaixo [1, 56].

(i) Ilhas ou Volmer-Weber

Os menores aglomerados estáveis nucleiam sobre o substrato e crescem nas três dimensões espaciais, formando ilhas. Neste modo de crescimento, os átomos ou moléculas que estão sendo depositados possuem ligações químicas mais fortes entre si do que com os átomos ou moléculas que compõem o substrato (Figura 2.2(a)). Aqui, $\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$.

(ii) Camadas ou Frank-van der Merwe

Neste modo de crescimento, os átomos ou moléculas depositados possuem ligações químicas mais fortes com as partículas que compõem o substrato do que entre si, formando pequenos núcleos que crescem em duas dimensões (no plano da superfície do substrato) originando as camadas (Figura 2.2(b)). Aqui, $\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$.

(iii) Stranski-Krastanov

Este modo de crescimento é uma combinação dos dois modos anteriores. Após formar uma ou mais monocamadas atômicas, o crescimento por camadas passa a ser energeticamente desfavorável e inicia-se o crescimento de ilhas (Figura 2.2(c)). Aqui, $\gamma_{sv} > \gamma_{fs} + \gamma_{vf}$.

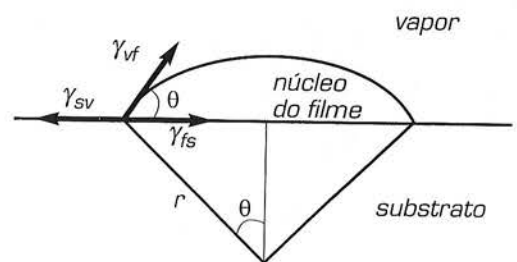


Figura 2.1: Esquema de um núcleo do filme, indicando as tensões superficiais filme-substrato (γ_{fs}), filme-vapor (γ_{vf}) e substrato-vapor (γ_{sv}).

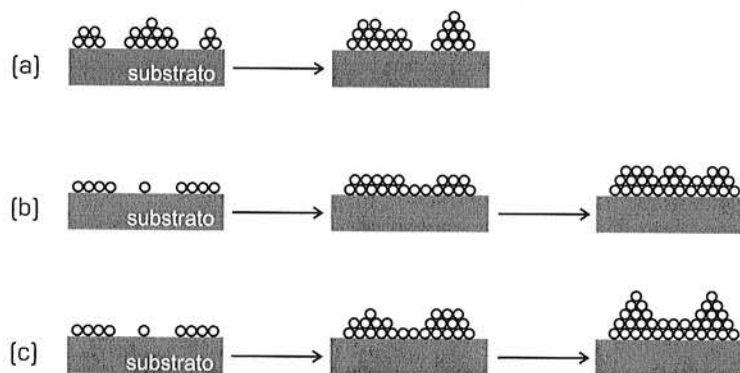


Figura 2.2: Três modos básicos de nucleação e crescimento dos núcleos: [a] ilhas ou Volmer-Weber, [b] camadas ou Frank-van der Merwe e [c] Stranski-Krastanov.

A partir da abordagem termodinâmica, podemos explicitar a dependência de r^* e ΔG^* com T_S e com t_d [1]. Podemos também calcular a taxa de nucleação sobre o substrato [1, 55, 59], ou seja, o número de núcleos de raio r^* que se formam sobre o substrato por unidade de tempo. Não é nosso objetivo aqui, discutir os detalhes das relações acima mencionadas; vamos somente discutir os resultados gerais por elas previsto.

A taxa de nucleação depende, principalmente, da energia necessária para desorver os adátomos na superfície do substrato de volta para a fase de vapor, da energia de ativação para a difusão de superfície e da própria barreira de energia do processo de nucleação. É possível mostrar que, para t_d constante, quanto maior for o valor de T_S , menor será a taxa de nucleação e maiores serão os valores de r^* e ΔG^* . Mantendo T_S constante, o aumento de t_d resulta em uma taxa de nucleação maior e em valores menores de r^* e ΔG^* .

Diversos fenômenos levam ao crescimento de núcleos estáveis como, por exemplo, a incorporação pelos núcleos de átomos da fase de vapor, colisões dos núcleos com adátomos que se difundem pela superfície do substrato ou ainda, mesmo que menos prováveis, colisões dos núcleos com outros núcleos que se movem pela superfície do substrato. Nesta etapa do processo de formação do filme, os núcleos passam a ser chamados de ilhas. A orientação cristalográfica das ilhas pode ser induzida pelo substrato, se este for cristalino (epitaxia). Se o substrato for amorfo, ela pode ser aleatória ou pode corresponder à orientação cristalográfica que minimiza a energia livre total do sistema. Quando a orientação cristalográfica é aquela que minimiza a energia livre de superfície, ela corresponde ao plano de maior empacotamento atômico [59, 60].

Durante a etapa de crescimento dos núcleos, é possível que ilhas de diferentes morfologias se desenvolvam. Um possível tipo de ilha é a compacta, com formato quadrado, triangular ou hexagonal. Um outro tipo é a ilha mais ramificada com geometria fractal [58, 61-63]. Se a ilha crescerá com uma ou outra morfologia, depende de quanto os adátomos são capazes de se mover ao longo da borda da ilha antes de se fixar em um ponto, seja ele de baixa energia, ou não. Tipicamente, baixos valores de T_S levam a ilhas mais ramificadas. A formação de ilhas ramificadas também pode estar relacionada a anisotropias cristalinas do substrato [62] e tem sido observada em substratos com estruturas cristalinas cúbica de face centrada com orientação (111) e hexagonal compacta com orientação (0001).

Após o processo de nucleação e crescimento dos núcleos, inicia-se o processo de coalescência das ilhas. Durante a coalescência, a área total de contato das ilhas com o substrato diminui e a altura média das ilhas aumenta. Quando duas ilhas se tocam, forma-se na região de contato uma interface, que diminui a energia livre de superfície das ilhas. A essa interface dá-se o nome de contorno de grão. Se houver uma diferença de energia entre as ilhas em contato, sua interface irá se mover no sentido de minimizar a energia total das ilhas, levando, eventualmente, à sua junção. O mecanismo que leva à junção das ilhas chama-se *coarsening*. A formação de ilhas maiores será refletida, após o filme tornar-se contínuo, na formação de grãos também maiores.

A energia livre de superfície das ilhas depende da sua orientação cristalográfica. Quando duas ilhas com orientações cristalográficas diferentes coalescem, geralmente, a ilha final possui a orientação cristalográfica da maior ilha inicial. Portanto, o mecanismo de *coarsening* pode levar à evolução de uma orientação cristalográfica preferencial no filme.

Após a etapa de coalescência, a deposição adicional de material leva ao preenchimento dos canais entre as ilhas e o filme torna-se contínuo. A Figura 2.4 mostra uma representação pictórica dos estágios iniciais de formação de um filme fino [55]. Se a deposição de material, sobre o filme contínuo, prossegue, desenvolve-se a estrutura granular do filme. A estrutura granular é a principal determinante das propriedades físicas e químicas de filmes finos. Na seção seguinte, consideraremos as etapas de formação da estrutura granular de filmes finos policristalinos.

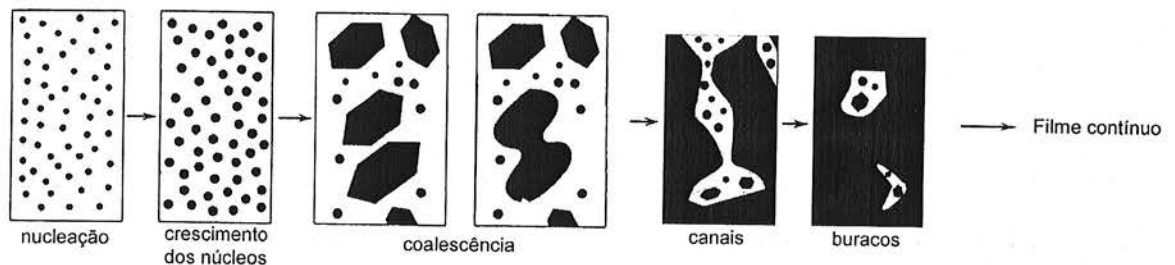


Figura 2.4: Estágios iniciais de formação de um filme fino [55].

2.1.2 Mecanismos de crescimento dos grãos

O aumento do tamanho dos grãos resulta principalmente do *coarsening* de grãos, como consequência da mobilidade dos contornos de grão. O grau da mobilidade está associado, principalmente, à temperatura de deposição do filme, mas pode depender também de uma força motriz que surge quando grãos vizinhos possuem orientações cristalográficas diferentes. O movimento dos contornos de grão ocorre no sentido de eliminar as interfaces grão-grão, o que reduz a área total dos contornos de grão no filme, e no sentido de minimizar a energia total de superfície do filme.

Se o aumento do diâmetro médio de superfície dos grãos que compõem o filme (G_d) é governado somente pela minimização da energia dos contornos de grão, espera-se que, para filmes livres de defeitos e impurezas,

$$\frac{dG_d}{dt} \propto \frac{\bar{m}\bar{\gamma}_{cg}}{G_d} = \bar{m}\bar{\gamma}_{cg}\bar{\kappa}, \quad (2.4)$$

onde t é o tempo de deposição, $\bar{\gamma}_{cg}$ é a energia média dos contornos de grão, $\bar{\kappa}$ é a curvatura média dos contornos de grão e \bar{m} é a mobilidade média dos contornos de grão. Para um dado valor de T_s , a mobilidade dos contornos de grão depende da energia de ativação dos processo que levam ao movimento dos contornos de grão [59], E_{cg} , sendo

$$\bar{m} = \bar{m}_0 \exp(-E_{cg}/k_B T_s), \quad (2.5)$$

onde \bar{m}_0 é uma constante independente de T_s e k_B é a constante de Boltzman.

Da equação (2.4), espera-se que G_d dependa de t de acordo com a relação $G_d \propto t^{b_1}$ ou, para t_d constante, $G_d \propto E^{b_1}$, onde $b_1 = 0.5$. Nas condições aqui consideradas, o mecanismo de crescimento dos grãos é chamado de *crescimento normal*. No crescimento normal, espera-se que o crescimento dos grãos ocorra sem alteração da orientação cristalográfica do filme. Espera-se, também, que a distribuição do diâmetro médio dos grãos individuais que compõem o material, seja monomodal [59, 64, 65].

Se no modelo de crescimento normal, levarmos também em conta a mobilidade dos adátomos na superfície dos grãos e a considerarmos suficientemente alta para que os adátomos atinjam pontos de energia mínima, então o valor previsto pelo modelo teórico para b_1 será 0.40(2) [66].

Quando a estrutura granular do filme é colunar, uma fração considerável da energia total do grão está associada às energias livres de superfície e interface. Neste caso, a orientação cristalográfica do grão afeta de modo significativo sua energia livre de superfície. Assim, um modo eficiente de minimizar a energia total do filme é levar todos os grãos a possuírem a orientação cristalográfica que minimiza a energia livre de superfície do filme. Desse modo, em grãos vizinhos que possuam orientações cristalográficas diferentes, o movimento dos contornos de grão pode ter uma força motriz extra, adicionada àquela que minimiza a energia dos contornos de grão, no sentido de eliminar o grão que não possua a orientação cristalográfica que minimiza a energia livre de superfície do filme. Como consequência, o diâmetro médio dos grãos com orientação cristalográfica favorável irá aumentar e dos grãos com outras orientações cristalográficas irá diminuir. Enquanto este processo ocorrer, uma subpopulação de grãos será favorecida e a distribuição do diâmetro médio dos grãos individuais que compõem o material será bimodal [59, 64-66]. A taxa de crescimento de um grão irá depender do seu tamanho em relação a G_d e da sua energia livre de superfície (orientação cristalográfica) em relação a energia livre de superfície média do filme. O crescimento de G_d levará também a um aumento do grau de orientação cristalográfica preferencial do filme. O modo de crescimento aqui considerado é observado, em geral, em filmes cuja orientação cristalográfica preferencial é bem definida e é chamado de *crescimento abnormal* [59, 64-66] *.

A Figura 2.5 ilustra a evolução de G_d , para os modos de crescimento normal e abnormal, e a distribuição do diâmetro médio dos grãos individuais que compõem o material em cada caso [65]. As setas na Figura 2.5(b) indicam a orientação cristalográfica dos grãos.

* Na literatura podemos ainda encontrar as denominações: crescimento de grão secundário [65, 66], crescimento reestruturado de textura (*restructuration growth texture*) [64, 67] e recristalização secundária [68].

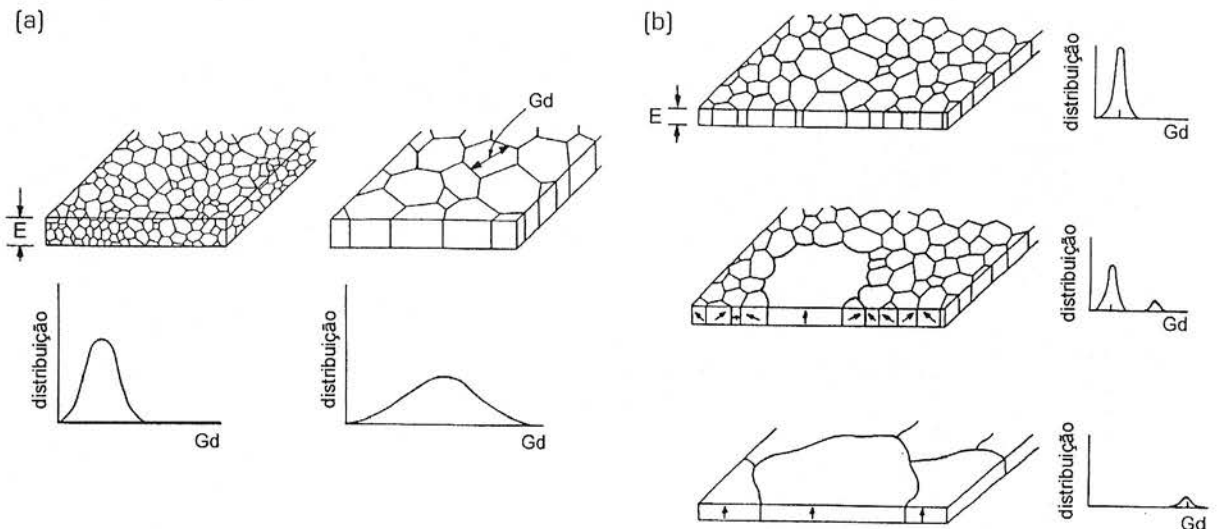


Figura 2.5: Modos de crescimento do diâmetro médio dos grãos [a] normal e [b] anormal [65].

Além das energias de superfície, interface e contorno de grão, o stress no filme também pode ser relevante para a definição da taxa de crescimento de G_d e para a definição da orientação cristalográfica preferencial do filme. Somente em condições experimentais específicas de deposição do filme, a minimização da energia de strain pode ser mais importante para a evolução dos grãos do que a minimização das energias de superfície, interface e contorno de grão. Essas condições de deposição são: baixos valores de T_S e altos valores de t_d [69]. As referências 59 e 69 discutem o papel da energia de strain no crescimento de G_d e na definição da orientação cristalográfica preferencial do filme.

Nos casos discutidos acima, assumimos que a mobilidade dos contornos de grão era acentuada. Contudo, em muitos casos, essa mobilidade pode ser bastante restrita. De modo geral, a presença de contaminantes nos filmes e baixas temperaturas de deposição são fatores que diminuem a mobilidade dos contornos de grão [59, 67, 70]. Como conseqüência, G_d assume valores menores e a evolução da orientação cristalográfica do filme também pode ser afetada. O efeito de contaminantes na evolução da microestrutura de filmes finos será discutido na Seção 2.1.3.

Existe ainda um terceiro modo de crescimento de G_d , chamado de *crescimento competitivo*. Segundo alguns autores [15, 59, 71], esse mecanismo ocorre somente quando a mobilidade dos contornos de grão é desprezível. Agora, durante a etapa de coalescência, o filme é composto por ilhas de diferentes orientações cristalográficas e assim permanece até que a continuidade do filme seja atingida. A partir desse ponto, a evolução de G_d e da orientação cristalográfica do filme ocorre via crescimento preferencial de grãos com a orientação cristalográfica que minimiza a energia livre de superfície do filme. No modo de crescimento competitivo, observa-se alterações significativas na morfologia granular de superfície dos filmes e no grau de orientação cristalográfica preferencial, à medida que os filmes são depositados. Como conseqüência desse tipo de crescimento, a morfologia granular dos filmes, ao longo da espessura, é formada por grãos com formato "V". O crescimento competitivo cessa quando todos os grãos na superfície do filme possuem a mesma orientação cristalográfica. A partir desse ponto, desenvolve-se uma estrutura colunar no filme [18, 59, 60, 71, 72].

O modelo teórico para o crescimento competitivo em duas dimensões, proposto por Navarro [71], considera que a mobilidade dos contornos de grão é desprezível e que a evolução de G_d com a espessura do filme depende do formato das ilhas, da orientação cristalográfica das mesmas e da taxa de crescimento de um determinado plano cristalino. Neste caso, G_d obedece uma relação do tipo

$$G_d = G_{do}(E+1)^{b_2}, \quad (2.6)$$

onde G_{do} é uma constante e o expoente b_2 pode ter valores entre 0.50 e 0.58, dependendo do formato e da orientação cristalográfica das ilhas.

A Figura 2.6 ilustra a evolução da morfologia granular de um filme ao longo de sua espessura, para o modo de crescimento competitivo. As setas indicam a orientação cristalográfica dos grãos [59].

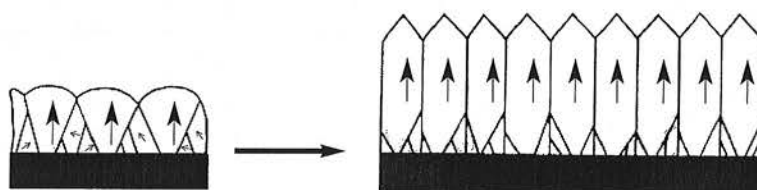


Figura 2.6: Evolução da morfologia granular e da orientação cristalográfica em função da espessura do filme para o modo de crescimento competitivo [59].

Em resumo, uma vez que a continuidade do filme é atingida, o aumento da espessura pode ocorrer via epitaxia granular, ou seja, pela incorporação preferencial de adátomos em sítios cristalográficos da superfície do grão, originando uma microestrutura colunar. Se a mobilidade dos contornos de grãos é considerável, o diâmetro dos grãos aumenta via crescimento normal ou anormal, e G_d aumenta com a espessura. Se a mobilidade dos contornos de grão é restrita, então o crescimento competitivo é favorecido e G_d aumenta à medida que grãos com uma determinada orientação cristalográfica crescem em detrimento de outros. No caso do crescimento normal, a orientação cristalográfica do filme independe da sua espessura. No caso dos crescimentos anormal e competitivo, o grau de orientação cristalográfica preferencial do filme aumenta à medida que o filme é depositado.

2.1.3 Modelos de Zonas Estruturais (SZM)

Os vários SZMs apresentados na literatura, descrevem a microestrutura de filmes como função dos parâmetros de deposição, do grau de contaminação e do método de deposição dos filmes [13-18, 73]. Nos SZMs, são consideradas diferentes regiões, chamadas de zonas estruturais. Para filmes depositados por sputtering, as zonas estruturais são definidas pela pressão parcial do gás de trabalho (normalmente Argônio), pela temperatura homóloga T_S/T_M (onde T_S é a temperatura do substrato durante a deposição do filme e T_M a temperatura de fusão do material do filme a 1 atm,

ambas dadas em graus Kelvin), e pelo grau de contaminação do filme *. Cada uma dessas regiões refere-se a uma determinada microestrutura, com características específicas. Os SZMs servem como um guia de orientação dos parâmetros de deposição a serem utilizados para a fabricação de filmes com a microestrutura desejada, ou otimizada, a fim de favorecer determinadas propriedades físicas e/ou químicas do filme.

O primeiro SZM foi proposto por Movchan e Demchishin, em 1969 [12] com base na análise da microestrutura de filmes espessos ($0.3 \text{ mm} \leq E \leq 2 \text{ mm}$) de Ti, Ni, W, Fe, ZrO_2 e Al_2O_3 . Os filmes foram depositados por evaporação térmica por canhão de elétrons com $30 \text{ nm/s} \leq t_d \leq 300 \text{ nm/s}$. Neste trabalho, a microestrutura dos filmes foi classificada em três zonas diferentes (I, II e III), definidas em função de T_S/T_M ($0.14 \leq T_S/T_M \leq 0.81$). A classificação foi realizada a partir da análise metalográfica das seções transversal e longitudinal dos filmes. A Figura 2.7 mostra o diagrama proposto por Movchan e Demchishin; a descrição das zonas I, II e III é apresentada a seguir.

(i) Zona I ($T_S/T_M < 0.3$)

A estrutura é formada por grãos arredondados, com baixa qualidade cristalográfica. Os contornos de grão não são bem definidos e G_d aumenta à medida que T_S/T_M aumenta.

(ii) Zona II ($0.3 < T_S/T_M < 0.5$)

À medida que T_S/T_M aumenta, forma-se gradualmente uma estrutura colunar com contornos de grão bem definidos, G_d aumenta, aumenta a qualidade cristalina dos filmes e seu grau de orientação cristalográfica preferencial.

(iii) Zona III ($0.5 < T_S/T_M < 1$)

Os grãos colunares mudam gradualmente para grãos equiaxiais com o aumento de T_S/T_M .

As temperaturas homólogas de transição da microestrutura T_1 e T_2 , definidas na Figura 2.7, correspondem a $T_1 \sim 0.30$ e $T_2 \sim 0.45$ a 0.50 para metais. No caso de óxidos, essas temperaturas correspondem a $T_1 \sim 0.22$ a 0.26 e $T_2 \sim 0.45$ a 0.50 .

De acordo com Movchan e Demchishin, a evolução da microestrutura dos filmes, com o aumento de T_S/T_M , depende de mecanismos de difusão de superfície e se dá pelo *coarsening* de grãos com diferentes orientações cristalográficas. Esse mecanismo foi chamado de *recristalização de superfície*.

Entre 1974 e 1977, Thornton desenvolveu um SZM para filmes de Cu, Cr, Mo, Ti, Fe e ligas de Al depositados por *Sputtering Magnetron*, levando em conta a influência do gás de trabalho (Ar) utilizado na deposição dos filmes [14, 72, 74]. As espessuras dos filmes estudados foram $25 \mu\text{m} \leq E \leq 250 \mu\text{m}$ e as taxas de deposição utilizadas de $0.08 \text{ nm/s} \leq t_d \leq 33 \text{ nm/s}$. Thornton classificou a microestrutura dos filmes em quatro zonas diferentes (I, T, II e III), definidas em função de T_S/T_M (N_2 líquido $\leq T_S/T_M \leq 0.9$) e de P_{Ar} ($1 \text{ mTorr} \leq P_{Ar} \leq 30 \text{ mTorr}$). A classificação foi realizada a

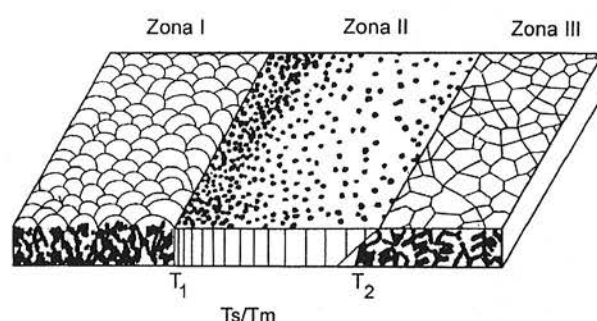


Figura 2.7: Diagrama de zonas estruturais proposto por Movchan e Demchishin para filmes depositados por evaporação térmica por canhão de elétrons [12].

* O grau de contaminação dos filmes vem sendo tratado, na literatura, de forma qualitativa [17, 18, 70], com classificações do tipo: alto, médio e baixo.

partir da análise metalográfica da seção transversal dos filmes, da análise de imagens de SEM da morfologia granular de superfície e ao longo da espessura dos filmes e da análise de difratogramas de raios X.

Segundo o autor, quatro processos podem ter influência na evolução da microestrutura do filme: efeitos de sombreamento, difusão de superfície, difusão bulk e a desorsão de átomos da superfície. Esses processos dependem da rugosidade do substrato, das energias de ativação de difusões de superfície e bulk e da energia de sublimação [72]. A Figura 2.8 mostra o diagrama proposto por Thornton; a descrição das zonas I, T, II e III é apresentada a seguir [14, 72, 74].

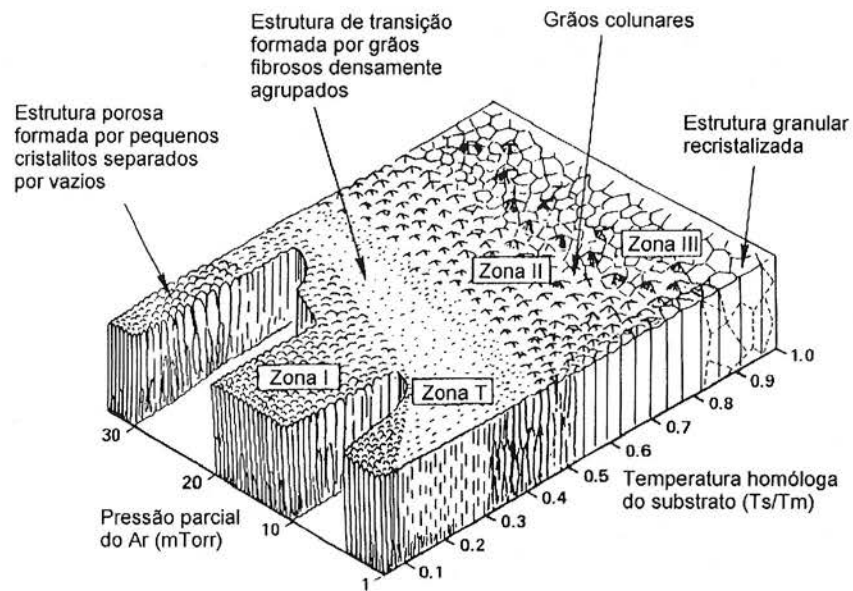


Figura 2.8: Diagrama de zonas estruturais proposto por Thornton para filmes depositados por sputtering magnetron [14, 72, 74].

(i) Zona I ($T_S/T_M < 0.1$)

Esta região caracteriza-se por grãos colunares de diâmetro médio pequeno, definidos por contornos de grão pouco densos. Essa estrutura é consequência de efeitos de sombreamento e da difusão de superfície limitada dos átomos adsorvidos. Em filmes depositados com altos valores de P_{Ar} , a mobilidade dos adátomos também é limitada e uma estrutura tipo Zona I permanece mesmo em filmes depositados com valores mais altos de T_S/T_M .

(ii) Zona T ($0.1 < T_S/T_M < 0.5$)

Esta é uma região de transição da Zona I para a Zona II. Nela a difusão dos adátomos é suficiente para superar a rugosidade do substrato e da nucleação inicial, dando origem a um denso arranjo de grãos fibrosos, que não são claramente definidos, separados por contornos de grãos.

(iii) Zona II ($0.45 < T_S/T_M < 0.75$)

Neste intervalo de T_S/T_M , a mobilidade de superfície dos adátomos é mais significativa e, portanto, o movimento dos contornos de grão e processos de recristalização se tornam viáveis. A microestrutura da Zona II é o resultado de um crescimento controlado pela difusão de superfície, fornecendo uma estrutura de grãos colunares, separados por contornos de grão acentuados. G_d aumenta com o

aumento de T_S/T_M e o efeito de P_{Ar} é pouco acentuado, pois a adsorção do Ar na superfície dos grãos é pequena.

(iv) Zona III ($0.75 < T_S/T_M < 1$)

Para temperaturas elevadas, a difusão *bulk* governa a evolução da estrutura dos filmes, fornecendo grãos grandes, equiaxiais ou colunares dependendo da estrutura cristalina do filme e do stress desenvolvido durante os estágios iniciais de deposição.

Entre 1983 e 1984, Grovenor, Hentzell e Smith desenvolveram um SZM para filmes depositados por evaporação térmica por canhão de elétrons [15, 75, 76]. Foi analisada, por TEM, a microestrutura de filmes de Ni, Pt, Au, Cu, Al, Pb, Ti, Co, W, Cr e de ligas de Ni. A espessura dos filmes estudados foi $100 \text{ nm} \leq E \leq 14 \mu\text{m}$ e as taxas de deposição utilizadas $1 \text{ nm/s} \leq t_d \leq 16 \text{ nm/s}$. Aqui, a microestrutura dos filmes foi classificada em quatro zonas diferentes (I, T, II e III), definidas em função de T_S/T_M ($0.05 \leq T_S/T_M \leq 0.97$). A Figura 2.9 mostra o diagrama proposto por Grovenor, Hentzell e Smith; a descrição das zonas I, T, II e III é apresentada a seguir.

(i) Zona I ($T_S/T_M < 0.15$)

Nesta região, pequenos grupos de átomos cristalizam-se atermicamente. Os grãos são equiaxiais com diâmetro médio pequeno, menor que 20 nm, refletindo o tamanho crítico dos núcleos. Como os valores de T_S/T_M são baixos, a mobilidade dos contornos de grão é desprezível. A formação de grãos equiaxiais é repetida ao longo da espessura do filme e a microestrutura é formada pela nucleação de grão sobre grão.

(ii) Zona T ($0.15 < T_S/T_M < 0.3$)

À medida que T_S/T_M aumenta, a mobilidade de diferentes tipos de contornos de grão torna-se significativa, ocasionando o crescimento preferencial de certos tipos de grãos.

(iii) Zona II ($0.3 < T_S/T_M < 0.5$)

Neste intervalo de T_S/T_M , todos os contornos de grão são móveis e forma-se uma estrutura colunar mediada por epitaxia granular. Os grãos possuem diâmetro médio, tipicamente, menor que a espessura do filme e a dispersão dos valores do diâmetro médio dos grãos que compõem o material é pequena.

(iv) Zona III ($T_S/T_M > 0.5$)

Nesta região, como resultado da difusão *bulk* e da recristalização, os grãos são uniformes, colunares e com diâmetro médio que, tipicamente, excede a espessura do filme.

A evolução da microestrutura com T_S/T_M depende essencialmente da mobilidade dos contornos de grão. À medida que T_S/T_M aumenta, a proporção de contornos de grãos móveis, também aumenta. Na Zona I, os tipos de contornos de grão são praticamente imóveis, enquanto na Zona II todos são móveis.

Nos SZMs de Grovenor et al. espera-se que na deposição de ligas metálicas, a estrutura

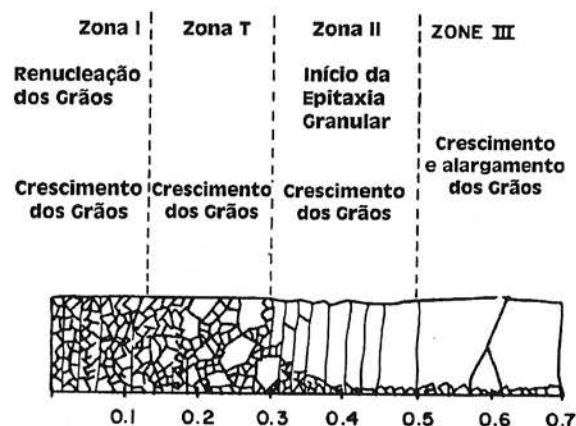


Figura 2.9: Diagrama de zonas estruturais proposto por Grovenor et al. para filmes fabricados por evaporação térmica por canhão de elétrons [15].

granular dos filmes seja composta por grãos de diâmetro médio menor do que no caso de filmes metálicos puros. Geralmente, um dos elementos que forma a liga metálica segrega para os contornos de grão, diminuindo a mobilidade destes e inibindo o crescimento dos grãos.

O papel de contaminantes na evolução da microestrutura de filmes foi estudado por Barna e Adamik em diversos trabalhos [17, 18, 64, 67, 70, 77]. Eles analisaram filmes de TiN, Ag e Al co-depositado com O, de espessuras entre $300\text{ nm} \leq E \leq 1\text{ }\mu\text{m}$. Os filmes foram fabricados por evaporação térmica resistiva, com taxas de deposição entre $0.3\text{ nm/s} \leq t_d \leq 5\text{ nm/s}$. A microestrutura foi classificada em quatro zonas diferentes (I, T, II e III), definidas por T_S/T_M ($0 < T_S/T_M \leq 0.7$) e pelo grau de contaminação dos filmes (C_i), a partir do estudo dos filmes por XRD e da análise da sua seção transversal por TEM.

De acordo com os autores, o papel dos contaminantes na evolução da microestrutura dos filmes deve-se à sua segregação para os contornos de grão. A segregação dos contaminantes tem início durante a etapa de coalescência das ilhas e prossegue à medida que o filme é depositado. A presença de contaminantes nos contornos de grão afeta sua mobilidade, alterando assim a morfologia granular do filme.

O mecanismo que irá governar a evolução da microestrutura dos filmes, crescimento anormal ou crescimento competitivo de grãos, depende de C_i e de T_S/T_M . O crescimento anormal ocorre quando a mobilidade dos contornos de grão é alta, como consequência da alta temperatura de deposição ($T_S/T_M > 0.30$) e/ou do baixo grau de contaminação ($C_i < 0.5\%$). Já o crescimento competitivo ocorre quando a mobilidade dos contornos de grão é limitada pelas baixas temperaturas de deposição e/ou pela presença de contaminantes.

A partir da compilação dos resultados experimentais, foram propostos dois tipos de SZMs. A Figura 2.10 mostra os diagramas propostos por Barna e Adamik em função de T_S/T_M e de C_i . Um deles, chamado de *Modelo de Zona Estrutural Básico* (Figura 2.10(a)), propõe microestruturas de filmes puros, ou seja, sem contaminantes. O outro, chamado de *Modelo de Zona Estrutural Real* (Figuras 2.10(b) a 2.10(d)), propõe microestruturas de filmes com diferentes graus de contaminação. As diversas zonas de cada tipo de SZM são descritas abaixo.

Modelo de Zona Estrutural Básico

(i) Zona I ($T_S/T_M < 0.2$)

Para os baixos valores de T_S/T_M aqui considerados, a difusão bulk é praticamente inexistente e a difusão de superfície bastante limitada. Assim, o valor de G_d é, essencialmente, definido pela densidade de nucleação. O *coarsening* de grãos não ocorre nem durante, nem após a coalescência do filme. A microestrutura ao longo da espessura do filme é colunar, com alta densidade de defeitos. Os contornos de grão são porosos, isto é, de baixa densidade. A orientação cristalográfica dos grãos segue a orientação aleatória dos núcleos. Se uma orientação cristalográfica preferencial existir, ela estará relacionada a efeitos do substrato.

(ii) Zona T ($0.2 < T_S/T_M < 0.3$)

Nesta região, a microestrestutura do filme é definida pelo crescimento competitivo de grãos. Para baixos valores de T_S/T_M , os contornos de grão são imóveis, G_d é definido pela taxa de nucleação e

a orientação cristalográfica do filme é aleatória, ou induzida pelo substrato. À medida que T_S/T_M aumenta, um número cada vez maior de contornos de grão tornam-se móveis, aumentando o valor de G_d . Desenvolve-se uma fraca orientação cristalográfica preferencial, dependente da espessura do filme. Para filmes espessos, a microestrutura pode chegar a ser colunar.

(iii) Zona II / III [$T_S/T_M > 0.3$]

Nas zonas II e III, como consequência da alta mobilidade dos contornos de grão, a microestrutura do filme é colunar com grãos homogêneos ao longo da espessura e com contornos de grão perpendiculares à superfície do filme. O *coarsening* dos grãos acentua o grau da orientação cristalográfica que minimiza a energia livre de superfície e G_d aumenta com a temperatura. Para temperaturas altas ($T_S/T_M > 0.5$), os grãos são equiaxiais.

Modelo de Zona Estrutural Real

Na descrição do Modelo de Zona Estrutural Real, as zonas I, T, II e III, descritas abaixo nos itens (i) a (iv), respectivamente, referem-se a filmes com baixos ($C_i < 0.5\%$, Figura 2.10(b)) e médios ($C_i \sim 1\%$, Figura 2.10(c)) graus de contaminação. No item (v) descrevemos a microestrutura de filmes com altos ($C_i > 10\%$, Figura 2.10(d)) grau de contaminação.

(i) Zona I [$T_S/T_M < 0.1$]

Para as temperaturas aqui consideradas, o processo de segregação de contaminantes para os contornos de grãos é desprezível, sendo estes incorporados à rede do filme. A densidade de nucleação pode ser influenciada por C_i e o valor de G_d será menor que o de filmes livres de contaminação.

(ii) Zona T [$0.1 < T_S/T_M < 0.3$]

Nesta região, o processo de segregação de contaminantes para os contornos de grão, torna-se mais acentuado à medida que T_S/T_M aumenta, diminuindo a mobilidade dos contornos de grão e favorecendo o crescimento competitivo. Neste caso, G_d é menor que o obtido para filmes puros. A morfologia granular e a orientação cristalográfica são inomogêneas ao longo da espessura dos filmes. Próximo ao substrato, os grãos têm orientação cristalográfica aleatória; uma orientação cristalográfica preferencial desenvolve-se no filme à medida que ele é depositado.

(iii) Zona II [$0.3 < T_S/T_M < 0.5$]

Aqui, a microestrutura dos filmes é colunar, sendo G_d menor que o observado em filmes sem

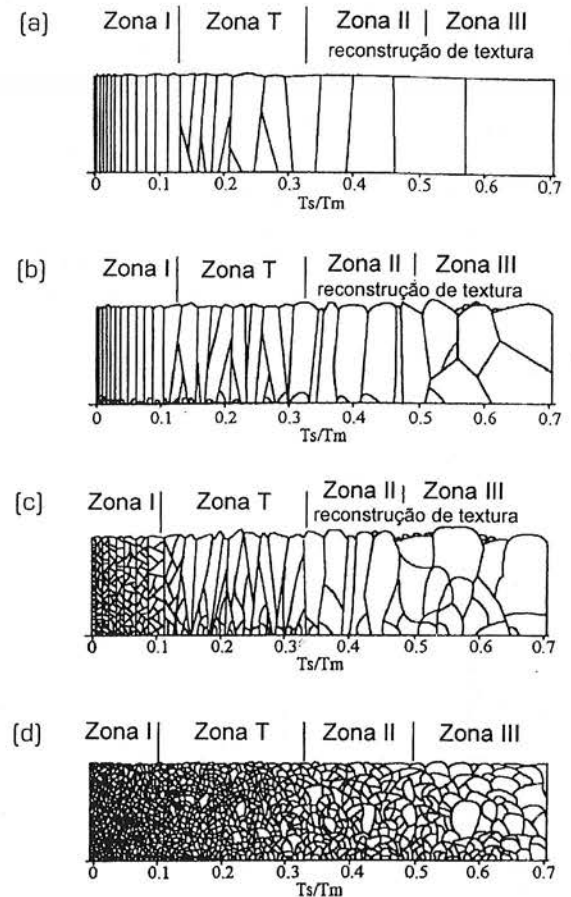


Figura 2.10: Diagrama de zonas estruturais proposto por Barna e Adamik para filmes (a) puros [SZM Básico], (b) com baixo, (c) médio e (d) alto grau de contaminação [SZM Real] [17, 70].

contaminação. À medida que C_i aumenta, a mobilidade dos contornos de grão diminui e, como consequência, o crescimento anormal torna-se menos efetivo, diminuindo o grau de orientação cristalográfica dos filmes; observa-se uma distribuição bimodal do diâmetro dos grãos individuais que compõem o material.

(iv) Zona III ($T_S/T_M > 0.5$)

As temperaturas aqui consideradas acentuam a segregação de impurezas para os contornos de grãos. Como consequência, uma camada de contaminação pode vir a cobrir completamente a superfície dos grãos que estão se formando, induzindo um processo de renucleação de grãos e a formação de grãos equiaxiais. A orientação cristalográfica preferencial dos filmes se desenvolve pela minimização das energias de superfície e interface, sendo o seu grau menor que o esperado para filmes não contaminados.

(v) Zonas I, T, II e III - $C_i > 10\%$

Para altos graus de contaminação, a microestrutura dos filmes é formada a partir de uma renucleação periódica; o crescimento dos grãos é bloqueado periodicamente pelos contaminantes presentes nos contornos de grão e na própria superfície dos grãos. G_d aumenta com o aumento de T_S/T_M e a orientação cristalográfica do filme é aleatória.

De acordo com Barna e Adamik, espera-se que a rugosidade RMS de superfície dos filmes dependa de C_i . Em filmes contaminados, o valor de R_{RMS} medido é maior do que em filmes não contaminados. Isto está relacionado ao fato de que a orientação cristalográfica preferencial em filmes contaminados não é acentuada [17]. Em filmes livres de contaminantes, a superfície de crescimento dos grãos individuais é facetada correspondente a plano cristalinos definidos pela orientação cristalográfica do filme [70].

Em resumo, a evolução da microestrutura de filmes em função do método de deposição, dos parâmetros de deposição e do grau de contaminação, é definida essencialmente pelas características da nucleação inicial do filme, pela magnitude das difusões de superfície e *bulk* e pela mobilidade dos contornos de grão. A Tabela 2.1 mostra um quadro com os principais parâmetros que definem os SZMs apresentados no texto. A última linha da tabela refere-se ao SZM proposto no presente trabalho.

Tabela 2.1: Resumo dos parâmetros experimentais que definem os SZMs apresentados no texto. A última linha da tabela refere-se ao SZM proposto no presente trabalho.

Autores	Técnica de deposição	Materiais	T_S/T_M	E	t_d	Parâmetro principal
Movchan et al. [12]	evaporação térmica por canhão de elétrons	Ti, Ni, W, ZrO_2 , AlO_2	0.14 α 0.81	300 μm α 2000 μm	0.02 $\mu m/s$ α 0.3 $\mu m/s$	T_S/T_M
Thornton [14]	sputtering magnetron 1 mTorr $\leq P_{Ar} \leq$ 30 mTorr	Cu, Cr, Mo, Ti, Fe, ligas Al	N_2 líquido α 0.9	25.4 μm α 254 μm	0.08 nm/s α 33 nm/s	T_S/T_M e P_{Ar}
Grovenor et al. [15]	evaporação térmica por canhão de elétrons	Ni, ligas de Ni Pt, Au, Cu, Al, Pb, Ti, Co, W, Cr	0.05 α 0.97	100 nm α 14 μm	1 nm/s α 16 nm/s	T_S/T_M
Barna et al. [17]	evaporação térmica resistiva	Al + O, TiN, Ag	0.27 α 0.50	300 nm α 1 μm	0.3 nm/s α 5 nm/s	T_S/T_M e C_i
Chinaglia et al. [42]	sputtering magnetron	Ti, Zr, Hf	0.12 α 0.48	28 nm α 372 nm	0.07 nm/s α 0.12 nm/s	T_S/T_M e E

2.2 Leis de Escala em crescimento de filmes finos

A microscopia de força atômica possui a importante característica de fornecer imagens tridimensionais da morfologia de superfícies. Assim, o AFM nos permite analisar quantitativamente a evolução da morfologia granular de superfície de filmes finos utilizando leis de escala [50, 78]. Com as leis de escala, os valores obtidos experimentalmente para os expoentes críticos de rugosidade (α) e de crescimento (β) são comparados com valores previstos teoricamente, a partir de diferentes modelos de crescimento de filmes finos. O expoente crítico α depende das variações de R_{RMS} da superfície em função do tamanho (L) da região observada. O expoente crítico β é função do tempo de deposição (t) do filme. A seguir serão descritos brevemente os conceitos utilizados na análise de superfícies com expoentes críticos.

Para descrever quantitativamente o processo de crescimento de filmes utilizando os expoentes α e β , consideramos a superfície a ser analisada como sendo composta por um conjunto de colunas de diferentes alturas. Definimos a altura da interface ou rugosidade RMS da superfície como

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [z(i,t) - \bar{z}(t)]^2}, \quad (2.7)$$

onde $\bar{z}(t) \equiv \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L z(i,t)$ é a altura média da superfície, $z(i,t)$ é a altura da coluna i no instante de tempo t e L o tamanho da região observada, ou seja, o número de colunas considerado.

No instante de tempo $t = 0$, por definição, $R_{RMS} = 0$. À medida que a deposição ocorre, a rugosidade da superfície é alterada. Podemos, então, propôr uma relação entre R_{RMS} e t do tipo

$$R_{RMS}(L,t) \propto t^\beta, \quad (2.8)$$

onde o expoente crítico β caracteriza a dinâmica do processo por meio do qual a rugosidade da superfície do filme evolui.

À medida que o filme se torna espesso o suficiente, $R_{RMS}(L,t)$ tende a um valor de saturação R_{sat} . Se R_{sat} é atingido a partir de um determinado tempo característico t_x , então para $t > t_x$, R_{RMS} depende somente de L , de acordo com a relação

$$R_{sat}(L) \propto L^\alpha. \quad (2.9)$$

Os valores de α e β , previstos teoricamente, levam em conta vários fatores como, por exemplo, se a deposição é balística, randômica, se ocorrem processos de relaxação da superfície, processos difusivos durante a deposição etc. [50]. A Tabela 2.II relaciona os valores esperados para α e β de acordo com alguns modelos teóricos em sistemas com dimensão topológica $D_T = 2$ [50, 78].

Tabela 2.II: Valores dos expoentes críticos α e β para diferentes modelos de crescimento [50, 78].

Modelo	Hipóteses gerais	α	β
Deposição balística	As partículas depositadas permanecem no primeiro ponto da superfície com o qual entram em contato.	-	0.5
Deposição randômica	As partículas são depositadas no topo das colunas, independentemente da altura das colunas vizinhas.	-	0.5
Edwards-Wilkinson	As partículas depositadas randomicamente sobre as colunas, relaxam para pontos de altura mais baixa.	0	0
Kardar-Parisi-Zhang	Além das duas hipóteses acima, considera que ocorre também um crescimento lateral da superfície.	0.38	0.24
Puramente difusivo	As partículas depositadas não são desorvidas da superfície e não existem sítios preferenciais para sua difusão.	1	0.25

Experimentalmente, podemos determinar o coeficiente β , medindo o valor R_{RMS} da superfície de filmes depositados com diferentes tempos de deposição ou, se t_d for constante, para filmes de diferentes espessuras.

2.3 Fractais e fenômenos de agregação

O conceito de geometria fractal foi introduzido em 1982 por Benoit B. Mandelbrot, para descrever figuras irregulares [79]. Fractais são objetos que possuem dimensões geométricas fracionárias e

apresentam ramificações ou rugosidades em todas as escalas de comprimento. Objetos com geometria fractal podem ainda possuir a propriedade de autosimilaridade, ou seja, podem possuir as mesmas características geométricas qualquer que seja a escala de observação [47, 48, 80].

Caracteriza-se um objeto com geometria fractal pela sua dimensão fractal D_F ,

$$N \propto R^{D_F}, \quad (2.9)$$

onde N é o número de objetos de tamanho R que compõem o fractal. D_F é sempre menor que a dimensão espacial d do objeto.

Muitos mecanismos de crescimento e processos de agregação fornecem aglomerados com geometria fractal. Fenômenos de agregação consistem na união de unidades básicas, como consequência das forças atrativas que agem entre elas. São fenômenos irreversíveis e levam a estados em permanente condição de não-equilíbrio, ou seja, permitem que os aglomerados cresçam indefinidamente [47].

Os estudos de aglomerados fractais concentram-se na sua descrição geométrica e na descrição da cinética de seu crescimento, não se preocupando nem com o processo de nucleação, nem com a estrutura das unidades básicas. A análise fractal de aglomerados permite o estudo de processos que ocorrem em condições de não-equilíbrio.

Um dos primeiros modelos teóricos desenvolvidos para descrever processos de agregação foi proposto em 1961, por M. Eden [81], para descrever o crescimento de tumores. Neste modelo, o aglomerado surge a partir de uma "semente" e as partículas que o formam agregam-se, aleatoriamente, ao perímetro da "semente" durante o seu desenvolvimento. No modelo de Eden, após o acoplamento de um número suficientemente grande de partículas, o aglomerado torna-se compacto.

Um modelo teórico que gera aglomerados com geometria fractal foi proposto em 1981 por T. Witten e L. Sanders [82]. Neste modelo, as partículas que serão agregadas são liberadas em pontos distantes da "semente" e se difundem, por movimento browniano, até atingirem o perímetro do aglomerado ao qual se agregam. Esse modelo é conhecido na literatura pela sigla DLA, proveniente da expressão *diffusion-limited aggregation* (agregação limitada por difusão). Um aglomerado do tipo DLA caracteriza-se por sua alta ramificação, diretamente ligada ao processo de difusão que governa o seu crescimento. As ramificações tendem a capturar com mais facilidade as partículas que se difundem em movimento browniano e, portanto, acentuam-se com o tempo. As ramificações, que são observadas em todas as escalas de comprimento, compõem o aglomerado fractal. Um aglomerado fractal do tipo DLA possui dimensão fractal $D_F = 1.71(1)$ para $d = 2$ e $D_F = 2.5(1)$ para $d = 3$. A Figura 2.11 mostra um aglomerado fractal para $d = 2$ [50]. O modelo DLA tem sido aplicado para explicar processos de agregação em um número grande de sistemas, tais como, agregação de partículas coloidais, de aerossóis, crescimento de tumores etc. [83]. Na área de física da matéria condensada, ela tem sido utilizada para explicar fenômenos de agregação observados em filmes fabricados por deposição eletroquímica [84-86], fenômenos de agregação induzidos por bombardeamento iônico pós-deposição [87, 88], em nanoestruturas [61, 62, 89, 90], em materiais tratados

termicamente [91, 92] etc.

No caso de filmes depositados por *sputtering*, a presença de aglomerados do tipo DLA só foi reportada em dois trabalhos [51, 52]. Um deles refere-se a um filme fino de NbGe_2 [51], onde a composição NbGe_2 foi obtida acidentalmente e o trabalho reporta, simplesmente, a observação de um aglomerado fractal do tipo DLA na superfície do filme. O outro trabalho refere-se a um filme fino de Au [52]. Aqui, foram observados aglomerados fractais do tipo DLA na superfície do filme, porém somente em uma única amostra, não sendo o resultado reproduzível.

De um modo geral, encontramos na literatura um grande número de artigos utilizando o conceito de geometria do tipo DLA em simulações teóricas da formação de aglomerados [93-96], em simulações teóricas sobre aglomerados magnéticos [97, 98], em trabalhos referentes a simulações de processos iniciais de crescimento de filmes [99, 100], na análise de dados experimentais relativos a nanoaglomerados [61-63, 89, 90] etc.

A análise de fenômenos de agregação é complexa do ponto de vista teórico e pouco explorada do ponto de vista experimental. Os aglomerados são, em geral, observados somente em escalas nonométricas, onde as unidades básicas que os formam são átomos que se difundiam sobre uma superfície. Para esses casos, os modelos teóricos reportados na literatura podem ser aplicados. Porém, quando observamos aglomerados em escala micrométrica, como é o nosso caso, onde as unidades básicas dos aglomerados não são átomos, mas sim grãos, compostos por um grande número de átomos, os tratamentos existentes não são aplicáveis e a identificação dos mecanismos que originam os aglomerados é uma questão aberta.

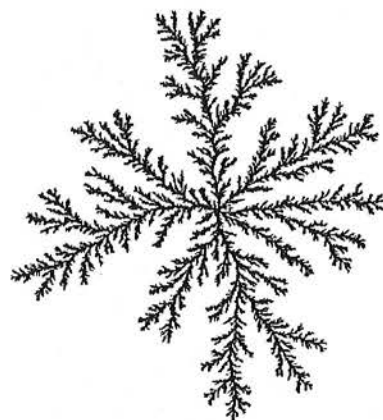


Figura 2.11: Aglomerado DLA para $d = 2$ [50].

Capítulo 3

Procedimento Experimental – Técnicas de Fabricação e Caracterização

3.1 Processo de deposição de filmes finos por sputtering

3.1.1 O processo de sputtering

Métodos de Deposição Física a Vapor (PVD) são processos de deposição de filmes finos nos quais o material a ser depositado é retirado de um alvo, sólido ou líquido, e numa atmosfera ambiente de baixa pressão (10^{-2} Torr a 10^{-11} Torr) é condensado sobre um substrato. Os processos de evaporação e de *sputtering* são dois dos mais importantes exemplos de métodos PVD. Atualmente, o processo de deposição por *sputtering* é o método PVD mais utilizado pela indústria.

O processo de deposição por *sputtering* resulta das colisões entre íons positivos de um gás de trabalho, com energias da ordem de keV, e átomos da superfície de um alvo sólido (cátodo). Como consequência das interações durante as colisões, vários processos podem ocorrer, sendo que os mais relevantes dos que ocorrem na superfície do alvo são:

- (i) ejeção de átomos neutros;
- (ii) ejeção de partículas carregadas (em número menor que 1% do que o número de átomos neutros) e
- (iii) ejeção de elétrons livres.

Os átomos são arrancados do alvo como resultado da transferência de momento linear durante as colisões com os íons e podem ter energias cinéticas entre 2 e 30 eV [1]. Parte desses átomos condensam sobre um substrato, formando assim o filme.

Parte dos elétrons livres ejetados do alvo colidem com os átomos neutros do gás, podendo gerar novos íons positivos que serão por sua vez acelerados em direção ao alvo. Quando isso ocorre, o plasma é estável e dizemos que ele é auto-sustentado.

O processo de deposição de *sputtering* se realiza em câmaras de deposição cujas pressões de base características variam de 10^{-6} Torr a 10^{-8} Torr. Os íons positivos que participam do processo usualmente provêm do gás inerte Ar. Pressões parciais de Ar tipicamente utilizadas durante a deposição correspondem ao intervalo 10^{-2} Torr a 10^{-3} Torr. No caso particular do *sputtering magnetron* são acoplados campos magnéticos e elétricos na região próxima à superfície o alvo, visando o confinamento do plasma nessa região. Essa configuração aumenta a eficiência do processo de remoção dos átomos do alvo pelos íons do gás e o plasma se torna auto-sustentado a pressões parciais mais baixas e que podem chegar a até 10^{-4} Torr [1, 101].

Praticamente todos os materiais podem ser utilizados como alvo em um processo de deposição por sputtering. A eficiência do processo de remoção dos átomos do alvo é função da composição do alvo, da natureza dos íons incidentes e dos ângulos com que os íons atingem o alvo. Define-se então o *Sputtering Yield*, que é uma grandeza característica de cada material, como sendo o número de átomos, ou moléculas, arrancados da superfície do alvo por íon incidente. No entanto, o número absoluto que representa o *Sputtering Yield* de um dado material depende do sistema de sputtering utilizado.

Em um processo de deposição por sputtering, podemos também utilizar vários alvos para a realização de uma co-deposição de diferentes materiais. Podemos ainda fabricar, por exemplo, filmes de óxidos e nitretos ou somente incorporar O e N aos filmes. Para isso, basta adicionar um desses gases reativos na atmosfera de Ar durante a deposição. Controlando as pressões parciais dos gases que compõe o gás de trabalho, pode-se controlar a composição do filme depositado. Nessas condições, o processo de deposição é denominado *sputtering reativo*.

3.1.2 O sistema de deposição utilizado

O equipamento utilizado para a fabricação dos filmes finos estudados neste trabalho foi o sistema comercial de *Sputtering Magnetron* modelo ATC 2000, fabricado pela *AJA International* e localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do Instituto de Física da USP (IFUSP). A Figura 3.1 mostra uma fotografia do equipamento com seus principais componentes indentificados.

O equipamento é composto por duas câmaras. Uma delas é a câmara de deposição, com capacidade de aproximadamente 90 litros (17 pol. de altura e 20 pol. de diâmetro interno), e a outra

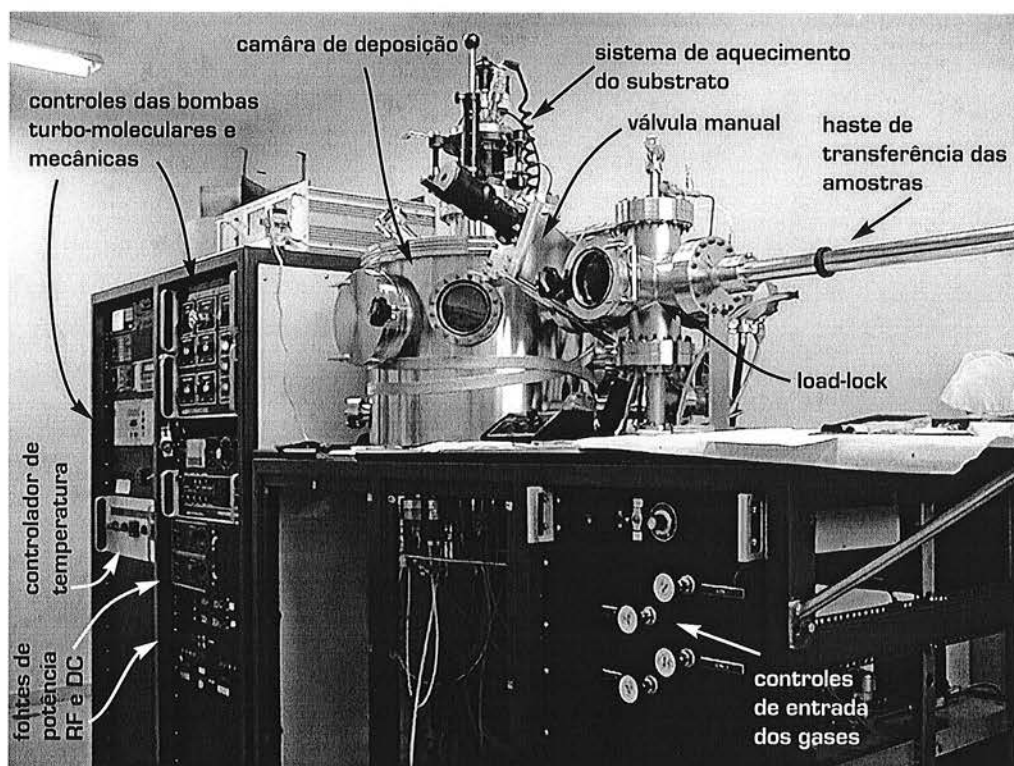


Figura 3.1: Equipamento de Sputtering Magnetron ATC2000 - AJA International.

é a pré-câmara (*load-lock*) utilizada para a introdução e remoção das amostras da câmara de deposição (4 pol. de diâmetro externo). As câmaras são isoladas entre si por uma válvula de controle manual, modelo GV-4000V da MDC Vacuum Products Corporation.

O sistema de vácuo do equipamento é composto por duas bombas turbo-moleculares, fabricadas pela Pfeiffer, uma delas acoplada à câmara de deposição (modelo TCP380), com vazão nominal de 500ℓ/s, e a outra acoplada ao *load-lock* (modelo TCP015), com uma vazão nominal de 50ℓ/s. A cada uma das bombas turbo-moleculares está acoplada uma bomba mecânica auxiliar fabricada pela Alcatel. As pressões de base mínimas que o sistema pode atingir são 5×10^{-8} Torr na câmara de deposição e 2×10^{-7} Torr no *load-lock*.

A pressão na câmara de deposição é monitorada por três sensores. Dois deles são do tipo capacitivo e operacionais da pressão-atmosférica até pressões da ordem de 10^{-4} Torr, enquanto o terceiro é do tipo *ion gauge* e realiza medidas de alto vácuo (10^{-5} Torr a 10^{-8} Torr). A pressão no *load-lock* é monitorada por dois sensores, um do tipo capacitivo e o outro do tipo *ion gauge*.

A Figura 3.2(a) mostra uma fotografia da configuração dos quatro *guns* que possuímos na câmara de deposição e a Figura 3.2(b) mostra um diagrama esquemático de um de nossos *guns* com seus principais componentes. Os *guns* identificados com os números (2) e (3) possuem uma configuração específica de imãs que viabiliza o processo de deposição de materiais magnéticos. Eles possuem um imã central de ferro recoberto e imãs radiais de ferro recoberto e terra-rara. O imã central possui um diâmetro maior que os imãs radiais. Nos *guns* identificados com os números (1) e (4), os imãs radiais e o central são de mesmo diâmetro e todos são de terra-rara. Cada *gun* possui um controle individual para entrada de gases e para abertura e fechamento dos *shutters* que protegem os alvos. Nos *guns* podem ser montados alvos com 2 pol. de diâmetro e no máximo 1/4 pol. de espessura.

O sistema de sputtering possui quatro fontes de alimentação para os *guns*; duas fontes são do tipo DC e as outras duas do tipo RF. Cada fonte de alimentação tem potência máxima de 500 W.

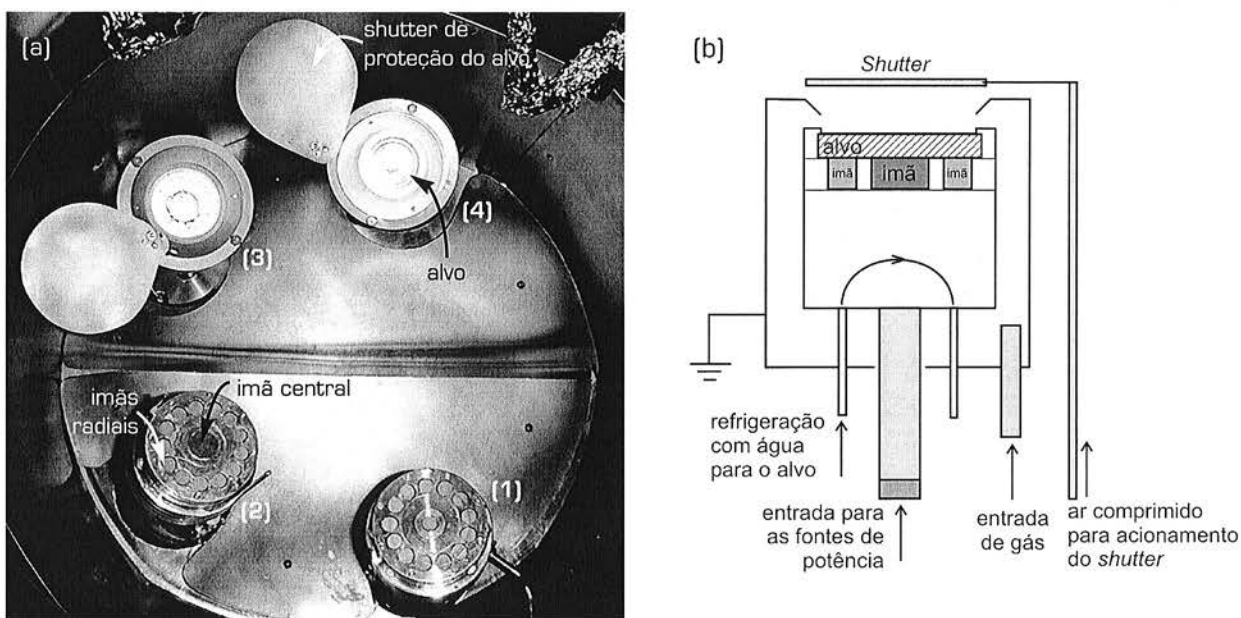


Figura 3.2: (a) Configuração dos 4 *guns* na câmara de deposição e (b) diagrama esquemático do *gun* com seus principais componentes.

Nosso equipamento permite controlar automática e simultaneamente o fluxo de entrada de dois gases diferentes na câmara de deposição, bem como a pressão total dos gases na câmara. O fluxo dos gases é determinado por um Controlador de Fluxo de Massa (*Mass Flow Controller*) da MKS modelo 1179A Mass-Flo® e por um Controlador de Quatro Canais (*Four Channel Readout*) da MKS modelo 274C. A abertura da válvula da bomba turbo-molecular acoplada à câmara de deposição é determinada por um Controlador Adaptivo de Pressão (*Adaptive Pressure Controller*) VAT PM-5. Esse sistema possibilita um excelente controle da pressão parcial do gás de trabalho na câmara de deposição.

A Figura 3.3 mostra uma fotografia do sistema de aquecimento do substrato. Esse sistema é composto por duas lâmpadas halôgenas, um sistema refletor, um porta-substrato e um controlador de temperatura (veja Figura 3.1). As lâmpadas são protegidas por um sistema refletor de Al, refrigerado com água. O porta-substrato é sustentado no sistema por um parafuso central e aquecido pela radiação proveniente das duas lâmpadas. A potência fornecida às lâmpadas é determinada por um controlador de temperatura, modelo MIC-1160 fabricado pela Partlow. Ao MIC-1160 está acoplado um termopar, tipo Cromel-Alumel, que fica posicionado entre as lâmpadas e em contato com o parafuso central. O sistema de realimentação do MIC-1160 (PID)

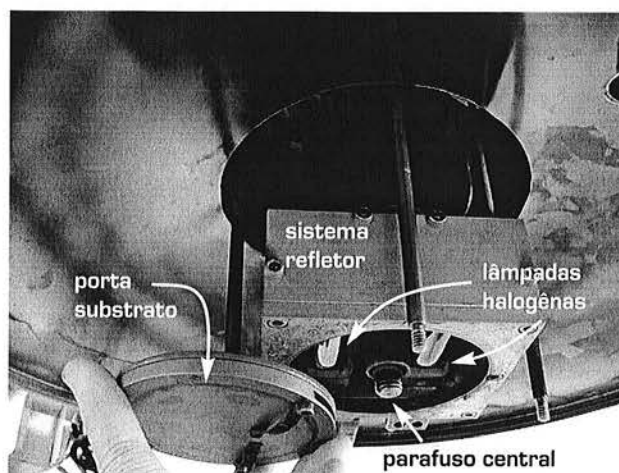


Figura 3.3: Sistema de aquecimento do substrato.

utiliza a medida do termopar para atingir a temperatura desejada e mantê-la constante. O sistema permite o aquecimento do substrato até temperaturas em torno de 650°C.

3.1.3 Procedimento para a fabricação dos filmes e os parâmetros de deposição

Filmes finos foram fabricados com diversos parâmetros de deposição para que pudessemos analisar sua influência na microestrutura dos filmes. Depositamos filmes de cinco materiais diferentes: Ti, Zr, Hf, Nb e Y, fabricando um total de 95 amostras que agrupamos em 16 séries distintas. Cada um dos filmes recebeu um número de identificação, que corresponde ao número de controle seqüencial de amostras fabricadas no equipamento de sputtering, por seus diferentes usuários. Os parâmetros de deposição estudados foram: [i] a temperatura homóloga do substrato durante a deposição ($0.12 \leq T_S/T_M \leq 0.48$) *; [ii] o tempo de deposição dos filmes ($8 \text{ min} \leq t \leq 70 \text{ min}$) † e [iii] a pressão parcial do Ar ($0.8 \text{ mTorr} \leq P_{Ar} \leq 16 \text{ mTorr}$). Além disso, utilizamos substratos diferentes (lâminas quadradas de SiO₂, Si(100), Si(111) e a-C com 1.0 cm de lado) * e variamos a composição dos

* As temperaturas de fusão T_M dos materiais estudados são: Ti – 1943 K, Zr – 2128 K, Hf – 2504 K, Y – 1795 K e Nb – 2742 K.

† Como a taxa de deposição dos filmes foi mantida constante, $t_d \sim 0.09 \text{ nm/s}$, podemos considerar a espessura dos filmes ($28 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$) como um parâmetro de deposição equivalente ao tempo.

* O substrato de SiO₂ é composto por uma lâmina de Si (100) recoberta por uma camada amorfa de SiO₂, de espessura $200 \text{ nm} \leq E \leq 400 \text{ nm}$, depositada por CVD.

filmes. A Tabela 3.1 apresenta as diversas séries de amostras fabricadas. A nomenclatura adotada para a identificação das séries, primeira coluna da Tabela 3.1, é assim definida: a primeira letra (sempre S) indica que se trata de uma série de amostras; a segunda letra representa o parâmetro de deposição variável na série; após o hífen, temos o símbolo químico dos elementos que constituem o material dos filmes e, finalmente, os números subseqüentes, quando presentes, se relacionam com T_S/T_M . Assim, por exemplo, SE-Ti015 representa uma série de amostras de filmes de Ti, de diferentes espessuras, depositados com $T_S/T_M = 0.15$.

Com exceção da série SS-Zr, em todas as demais, cada filme foi depositado sobre dois substratos de SiO₂ distintos. Uma amostra foi utilizada para medidas de RBS e XRD e a outra para a análise com AFM.

Como procedimento inicial para a fabricação de cada filme, os substratos foram limpos, subseqüentemente, em banhos com ultra-som de: (i) água bi-destilada com detergente livre de resíduos, (ii) água bi-destilada, (iii) acetona, (iv) água bi-destilada e (v) álcool etílico ou isopropílico. Os banhos (i), (iii) e (v) tiveram duração de 10 minutos. Terminados os banhos, os substratos foram secos com um jato de gás N₂ e, imediatamente após, presos ao porta-substrato e introduzidos no load-lock.

Tabela 3.1: Conjunto das séries de amostras estudadas neste trabalho.

Série	número de amostras	Parâmetro variável	T_S/T_M	t (min)	P_{Ar} (mTorr)
ST-Ti	09	T_S/T_M	0.15 a 0.48	25 e 35	0.8
ST-Zr	12	T_S/T_M	0.14 a 0.43	25	0.8
ST-Hf	08	T_S/T_M	0.12 a 0.37	25	0.8
ST-Y	02	T_S/T_M	0.17 e 0.42	25	0.8
ST-Nb	02	T_S/T_M	0.14 e 0.27	25	0.8
SE-Ti015	09	E	0.15	8 a 70	0.8
SE-Ti043	09	E	0.43	8 a 70	0.8
SE-Zr014	09	E	0.14	8 a 60	0.8
SE-Zr027	10	E	0.27	5 a 65	0.8
SE-Zr032	11	E	0.32	8 a 70	0.8
SP-Ti015	04	P_{Ar}	0.15	25	0.8 a 13
SP-Ti043	04	P_{Ar}	0.43	25	0.8 a 13
SP-Zr032	05	P_{Ar}	0.32	25	0.8 a 16
SS-Zr	04	substrato	0.27	25	0.8
SC-TiO030	02	at% de O	0.30	25	0.8
SC-ZrO032	02	at% de O	0.32	25	0.8

Após a colocação do substrato na câmara de deposição, esperava-se até que a pressão de base atingisse valores em torno de 10^{-7} Torr para, então, dar início ao processo de aquecimento do substrato. Obtida a temperatura desejada, o gás Ar (99.9999%) era liberado para o interior da câmara, por meio da entrada individual do gun utilizado. O fluxo do gás Ar e sua pressão parcial na

câmara foram mantidos constantes durante os processos de deposição, controlando-se o fluxo de entrada do gás e a abertura da válvula da bomba turbo-molecular da câmara de deposição.

Com exceção das séries SC-TiO030 e SC-ZrO032, em todas as outras séries, quando $P_{Ar} = 0.8$ mTorr, o fluxo de gás Ar utilizado foi de 14 sccm e a válvula da bomba turbo-molecular da câmara de deposição foi mantida 100% aberta. No caso das séries SC-TiO030 e SC-ZrO032, que foram fabricadas com sputtering reativo, na presença de O, utilizamos um fluxo 13.1 sccm de Ar e 0.9 sccm de O (99.9999%). Nas séries SP-Ti015, SP-Ti043 e SP-Zr032, o fluxo do gás Ar utilizado também foi de 14 sccm e realizou-se o controle de P_{Ar} para a deposição de cada filme ajustando-se a abertura da válvula da bomba turbo molecular da câmara de deposição.

Em todas as deposições utilizamos uma fonte do tipo DC para a alimentação do gun. Ajustamos a potência da fonte de modo a obter $t_d \sim 0.09$ nm/s. A Tabela 3.II mostra, para essa taxa de deposição, os valores da potência na fonte e a densidade de potência no alvo para os materiais estudados.

Tabela 3.II: Valores da potência na fonte de alimentação e densidade de potência no alvo para os materiais estudados.

Material	Potência [W]	Densidade [W/cm ²]
Ti	225	44
Zr	150	30
Hf	135	27
Nb	220	43
Y	100	20

Antes de dar início ao processo de deposição, estabelecia-se um plasma auto-sustentado na câmara e abria-se o shutter do gun para que fosse realizada a limpeza do alvo. O processo, que durava de 5 a 10 minutos, tinha como objetivo eliminar contaminações da superfície do alvo. Durante a limpeza do alvo, o substrato permanecia protegido por um shutter. Finalizado o processo de limpeza do alvo, abria-se o shutter do substrato e iniciava-se a deposição do filme.

3.2 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Análise Nuclear Ressonante (NRA)

3.2.1 Aspectos gerais - RBS

A técnica de RBS se baseia no retroespalhamento das partículas de um feixe iônico, monoenergético e colimado, pelos núcleos dos átomos de um alvo sólido. As interações das partículas do feixe com os núcleos dos átomos do alvo são puramente coulombianas de modo que as colisões podem ser consideradas como sendo elásticas. Após as colisões, algumas partículas do feixe são retroespalhadas. Quando o retroespalhamento ocorre em um dado ângulo pré-determinado, a partícula atinge um detector de estado sólido que mede sua energia. Em geral, para medidas de RBS

utilizam-se feixes de $^4\text{He}^+$ com energias da ordem de 2.0 MeV.

A energia de uma partículas que atinge o detector, depende da energia perdida pela partícula para o átomo do alvo durante a colisão e da energia perdida pela partícula durante sua trajetória dentro do alvo, antes e depois da colisão. As partículas ao atingirem o detector, geram um sinal que é pré-amplificado, amplificado, processado por um multi-canal e transmitido para um microcomputador utilizando-se um conversor analógico-digital (*analog to digital converter - ADC*). Assim, gera-se um espectro de contagens das partículas do feixe detectadas em função dos canais, ou analogamente, em função da energia.

A técnica de RBS é particularmente útil para a análise de filmes com até $2\mu\text{m}$ de espessura, fornecendo o perfil em profundidade da composição e concentração de contaminantes, além da própria espessura dos filmes. O tempo de aquisição de um espectro pode variar de 10 a 60 minutos e a técnica é considerada não-destrutiva. Sua acurácia varia de 5% a 20%, seu limite de detecção é de 10^{12} a 10^{16} átomos/cm² (1 a 10 at% para elementos leves e 10 a 100 ppm para elementos pesados), sua resolução em profundidade é de 2 a 30 nm e sua resolução lateral é de 1 a 2 mm para sistemas convencionais e de 1 a $10\mu\text{m}$ para sistemas munidos com um microfeixe [102].

No restante desta seção, faremos um breve relato sobre os conceitos básicos envolvidos na análise de um espectro de RBS. Um tratamento teórico mais detalhado pode ser encontrado em vários textos da literatura [1, 28, 30, 102, 103].

A Figura 3.4(a) mostra um espectro simulado de RBS de um filme fino de composição $\text{Zr}_{50}\text{Hf}_{50}$, com 130 nm de espessura sobre um substrato de Si. O feixe utilizado para a simulação foi de $^4\text{He}^+$ com energia $E_0 = 2.4$ MeV. A geometria usada foi a "Geometria Padrão IBM", ilustrada na Figura 3.4(b), cujos ângulos relevantes para a análise do espectro são definidos como:

θ : é o ângulo de espalhamento,

Ψ : é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe retroespalhado,

Θ : é o ângulo entre o feixe incidente e a direção normal à superfície do alvo (\vec{n}),

Ω : é o ângulo sólido do detector.

A análise de um espectro de RBS envolve o conhecimento de 3 grandezas: o Fator Cinemático, a Seção de Choque de Freamento (*Stopping Cross Section*) e a Seção de Choque de Espalhamento.

O Fator Cinemático (K_r) é definido pela razão entre a energia do feixe retroespalhado (E_r) e a energia do feixe incidente (E_i),

$$E_r = K_r E_i \quad (3.1)$$

K_r depende das massas atômicas das partículas do feixe (m) e do alvo (M_r) e do ângulo de espalhamento (θ),

$$K_r = \left[\frac{[1 - ((m/M_r)\text{sen}\theta)^2]^{1/2} - (m/M_r)\text{cos}\theta}{1 + (m/M_r)} \right]^2, \text{ para } m < M_r \quad (3.2)$$

Quando a colisão ocorre na superfície do alvo, $E_i = E_0$ e K_r determina a energia máxima do

pico referente ao feixe retroespalhado por cada elemento atômico presente na superfície do alvo. A Figura 3.4(a) indica as posições de energia máxima dos picos de retroespalhamento correspondentes ao Hf e ao Zr ($M_{Hf} > M_{Zr}$). É o conhecimento de K_r , que nos permite discriminar os elementos químicos que compõem o alvo.

Quando as partículas do feixe atingem uma profundidade x dentro do alvo, antes do retroespalhamento (a grandeza x está definida na Figura 3.4(b)), elas sofrem múltiplas colisões de pequenos ângulos com os núcleos dos átomos do alvo que encontram em seu caminho e atravessam uma nuvem de elétrons. Como consequência as partículas perdem uma determinada quantidade de energia, que depende da sua energia inicial, da composição do alvo e da concentração atômica no alvo, possuindo, imediatamente antes da colisão, uma energia $E_i = E_i(x) < E_o$. Por exemplo, para um feixe de ${}^4\text{He}^+$ com energia $E_o = 2.0 \text{ MeV}$, a energia perdida no trajeto dentro do alvo é da ordem de 100 a 800 eV/nm [102]. Se um feixe incide sobre um alvo num ângulo Θ em relação à normal da superfície, sua energia em uma determinada profundidade x será dada por

$$E_i(x) = E_o - \int_0^{x/\cos\Theta} (dE/dx)_r dx, \quad (3.3a)$$

onde

$$\varepsilon_r = \left(\frac{1}{n_r} \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)_r \quad (3.3b)$$

é a Seção de Choque de Freamento, ou o Poder de Freamento (*Stopping Power*), do elemento de massa atômica M_r , com densidade volumétrica e n_r .

Considere o exemplo ilustrado nas Figuras 3.4(a) e 3.4(c). Quando um feixe de energia E_o atinge o alvo, a energia das partículas do feixe retroespalhadas pelos átomos de Zr e de Hf, que estão na superfície do alvo são definidas pelo fator cinemático de cada elemento ($E_{Zr} = K_{Zr}E_o$ e $E_{Hf} = K_{Hf}E_o$). À medida que o feixe percorre o filme, ele perde energia. Assim, quanto maior é a profundidade atingida pelas partículas do feixe, antes de colidirem com átomos de Zr e Hf, menor é a energia detectada para as partículas retroespalhadas. Por isso, na Figura 3.4(a), os picos de retroespalhamento do Hf e do Zr se estendem para energias $E < E_{Zr}$ e $E < E_{Hf}$, respectivamente. Partículas que atravessam toda a espessura e do filme, atingindo o substrato, não contribuem para a formação dos picos de retroespalhamento do Zr e do Hf. Assim, abaixo de uma certa energia a intensidade desses picos cai a zero. Vemos, então, que as larguras dos picos de retroespalhamento do Zr e do Hf, que dependem de ε_r e n_r , podem ser associadas com a espessura do filme.

Consideremos agora, uma partícula do feixe que colide com um átomo do Si na superfície do substrato e é retroespalhado na direção do detector (veja Figura 3.4(c)). Após a colisão, a energia da partícula é $K_{Si}E_i(e)$. Para sair do alvo, percorrendo novamente o filme de espessura e , a partícula perde uma quantidade adicional de energia E_g . Assim, a partícula atinge o detector com uma energia $E_{Si} = K_{Si}E_i(e) - E_g$. A energia máxima do pico de retroespalhamento do Si é E_{Si} , conforme ilustra a Figura 3.4(a).

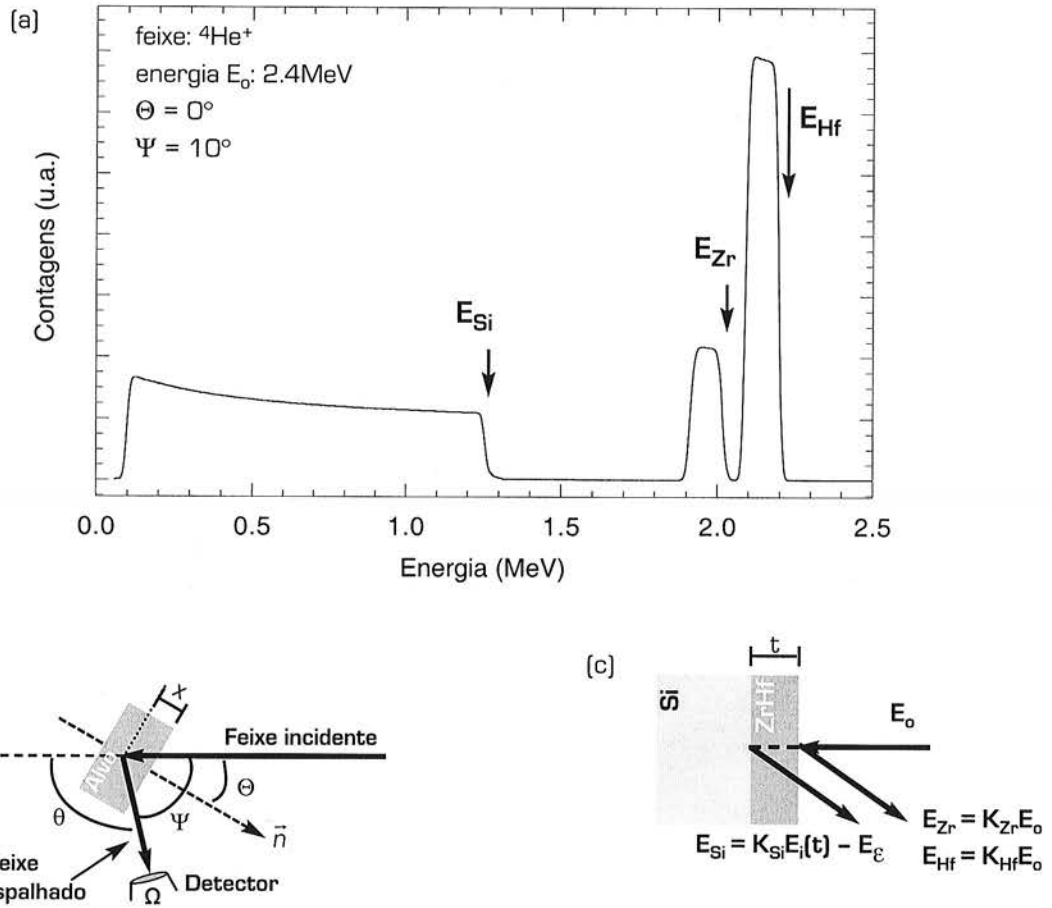


Figura 3.4: Espectro Simulado de RBS de um filme de composição $\text{Zr}_{50}\text{Hf}_{50}$, com 130 nm de espessura e depositado sobre um substrato de Si.

A Seção de Choque de Espalhamento (σ_r) do processo resulta da probabilidade finita de uma partícula do feixe incidente colidir com o núcleo de um átomo do alvo e ser retroespalhada a um ângulo θ tal que atinja o detector. Essa probabilidade é definida pela seção de choque diferencial de espalhamento

$$\frac{d\sigma_r}{d\Omega} = \left[\frac{zZ_r e^2}{4E_i} \right]^2 \frac{4\{[1 - ((m/M_r)\text{sen}\theta)^2]^{1/2} + \cos\theta\}^2}{\text{sen}^4\theta [1 - ((m/M_r)\text{sen}\theta)^2]^{1/2}} \quad (3.4a)$$

sendo,

$$\sigma_r \equiv (1/\Omega) \int (d\sigma_r / d\Omega) d\Omega \quad (3.4b)$$

ou

$$\sigma_r \approx d\sigma_r / d\Omega \text{ para } \Omega \ll 1. \quad (3.4c)$$

Nas equações acima, z e Z_r são os números atômicos das partículas do feixe e dos átomos do alvo, respectivamente, e e é a carga do elétron. Em arranjos experimentais usuais de RBS, Ω é da ordem de alguns msr e a aproximação (3.4c) é válida.

Se um número total de partículas Q incidem sobre o alvo, numa direção que faz um ângulo Θ em relação à normal da superfície (veja Figura 3.4b), o número de partículas retroespalhadas a um ângulo θ é dado por

$$A_r = \sigma_r \cdot \Omega \cdot Q \cdot n_r \cdot (x / \cos \Theta) . \quad (3.5)$$

Em um espectro de RBS, σ_r se relaciona com a intensidade relativa dos picos referentes aos elementos que compõem o alvo e é necessária, em conjunto com ϵ_r , para a quantificação do percentual atômico dos diferentes elementos que compõem o alvo como função da profundidade. Na Figura 3.4(a), a intensidade do pico do Hf é maior que a do pico do Zr uma vez que $Z_{Hf} > Z_{Zr}$.

3.2.2 Aspectos gerais - NRA

A análise por NRA pode ser utilizada para complementar a análise por RBS. Com ela se pode quantificar de modo mais preciso, do que com RBS, o perfil de concentração de certos elementos leves* ao longo da espessura do filme.

Para realizar a análise por NRA, utiliza-se tipicamente feixes de energia maior que a utilizada no RBS. Em certas condições experimentais as colisões das partículas do feixe com os núcleos dos átomos do alvo levam a reações nucleares ressonantes e, como consequência, a seção de choque de espalhamento passa a depender fortemente da energia do feixe, do ângulo de espalhamento e da combinação entre as partículas do feixe e os átomos do alvo [28, 30].

Para o caso da detecção do ^{16}O no alvo utilizamos um feixe de partículas α com energia inicial de 3.045 MeV e um ângulo de detecção $\Psi = 10^\circ$. Nessas condições, ocorre a reação nuclear ressonante $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)$ e a seção de choque total do processo é 25 vezes maior que a seção de choque de espalhamento, ou seja, ocorre um aumento substancial do número de partículas detectadas após colisões com átomos de O [28, 104]. Para medidas com NRA, aumenta-se gradualmente a energia do feixe incidente, de tal modo que a reação ressonante ocorra em pontos internos do filme cada vez mais distantes da superfície. Assim, pode-se quantificar o percentual atômico do O ao longo da espessura do filme.

3.2.3 Equipamento e Procedimento Experimental

As medidas de RBS e NRA foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), localizado no IFUSP. O equipamento utilizado foi um acelerador linear eletrostático da NEC (National Electrostatic Corporation), modelo 5SDH, do tipo Pelletron, com arranjo TANDEM e tensão máxima do terminal de 1.7 MV. A descrição completa do equipamento pode ser encontrada em dois recentes trabalhos técnicos desenvolvidos no LAMFI [105, 106]. A operação do equipamento ficou a cargo dos técnicos: Sra. Maria Cristina Duarte, Sr. Marcos Rodrigues Antonio e Sr. Rodrigo de Deus Reinaldo.

Os parâmetros experimentais usados para a aquisição dos espectros de RBS e NRA são mostrados na Tabela 3.III. A corrente de feixe utilizada foi sempre baixa o suficiente para evitar danos às amostras e artefatos nos espectros relacionados a *pile-up*. A carga de feixe integrada foi sempre suficientemente alta para a obtenção de espectros com boa estatística.

* $Z \leq 20$, quando utilizamos feixes de prótons ou partículas α ($^4\text{He}^{++}$) e energias incidentes da ordem de 5.0 MeV [28].

Tabela 3.III: Parâmetros experimentais utilizados para a aquisição dos espectros de RBS e NRA.

Parâmetro	RBS	NRA
Feixe	$^4\text{He}^+$	$^4\text{He}^{++}$
Energia do feixe	2.0 MeV e 2.4 MeV	inicial de 3.045 MeV
Ângulo do detector	$\Psi = 10^\circ$	$\Psi = 10^\circ$
Ângulo sólido do detector	$\Omega = 0.56, 1.78$ e 2.4 msr	$\Omega = 1.78$
Resolução do detector (FWHM)	22 a 29 keV	25 keV
Rotação da amostra	$\Theta = 0^\circ$ e $\Theta = -7^\circ$	$\Theta = 0^\circ$
Corrente de feixe	15 a 40 nA	20 nA
Carga integrada	20 μC	20 μC
Fator de correção da carga integrada	1.1 a 3.0	~ 1.3

A calibração da energia por canal foi realizada no início de todos os períodos de medidas. Adquiríamos para isso o espectro de RBS de um filme fino de uma liga de PtTiAl depositada sobre a-C. Os espectros de calibração e os espectros das amostras foram sempre obtidos com as mesmas condições experimentais.

A análise dos espectros foi realizada com o programa de simulação de espectros RBS denominado RUMP [107]. Para a simulação dos espectros, fornecemos ao programa os parâmetros experimentais dados da Tabela 3.III e os parâmetros de simulação que são a composição química e a espessura de uma série de camadas, que supomos compor o filme em análise, e a composição química (geralmente conhecida) de uma grossa camada que representa o substrato. Comparamos então o espectro experimental com o espectro simulado e ajustamos iterativamente a composição e a espessura das camadas que constituem o filme, além do fator de correção da carga integrada, até que uma concordância aceitável entre os espectros seja obtida*. Com esse procedimento, determinamos a composição e a espessura dos filmes.

3.3 Difração de raios X (XRD)

Para a aquisição dos difratogramas de raios X estudados neste trabalho, utilizamos um difratômetro com arranjo análogo ao da câmara de Debye-Scherrer. Desse modo, nos atemos a essa configuração para a discussão dos aspectos gerais da técnica. Uma discussão mais detalhada sobre o fenômeno de difração de raios X e a estrutura cristalina de sólidos pode ser encontrada nas referências 19 e 20 e de 108 a 110.

3.3.1 Aspectos gerais

Um cristal pode ser definido como um material sólido composto por um arranjo periódico no espaço de uma estrutura unitária. Esse arranjo periódico pode ser descrito por meio de uma abstração

*A carga integrada é um parâmetro experimental fixo que requer correções, geralmente, inferiores a 3%. Porém, devido a problemas técnicos com o sistema de detecção da câmara de RBS, a concordância apropriada entre os espectros simulado e experimental só pôde ser conseguida tratando-se o fator de correção da carga integrada como um parâmetro de simulação.

matemática, chamada de rede, de tal forma que, a cada ponto da rede está acoplada a estrutura unitária. A estrutura unitária, por sua vez, pode ser composta por átomos, grupos de átomos, moléculas, íons etc. formando o que chamamos de base. Todos os materiais cristalinos podem ser descritos em termos de sete sistemas cristalinos, compostos por 14 redes, chamadas Redes de Bravais. Cada uma dessas redes possui um conjunto característico de planos cristalinos.

O fenômeno de difração de raios X por um cristal resulta do espalhamento dos raios X pelos elétrons dos átomos do cristal, sem a alteração do comprimento de onda da radiação incidente. Como consequência da periodicidade do cristal, os raios X espalhados pelos átomos possuem fases bem definidas, gerando um padrão de interferência construtiva e destrutiva no espaço. As características do padrão de difração resultante dependem de certas condições geométricas e das posições individuais dos átomos que formam a célula unitária. A condição geométrica de interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (3.6)$$

onde n é um número inteiro que representa a ordem da reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é o espaçamento entre planos atômicos adjacentes e θ é o ângulo entre o raio incidente e o plano responsável pela difração. A direção na qual o feixe é difratado depende somente do conjunto de planos que originam essa difração. Esse conjunto de planos e portanto, o valor de d_{hkl} , são definidos pela simetria e tamanho da célula unitária.

A análise das posições individuais dos átomos na célula unitária por meio do fator de estrutura, fornece os valores máximos da intensidade difratada, ou seja, fornece as condições para que ocorra uma interferência construtiva entre os diferentes feixes espalhados. Se os átomos que formam a base da célula unitária forem de elementos químicos diferentes, haverá também uma diferença na amplitude da onda espalhada. A intensidade da onda resultante do espalhamento do feixe incidente pelos átomos da célula unitária é obtida simplesmente pela soma das intensidades de todas as ondas espalhadas por cada átomo individualmente. Para uma célula unitária com N átomos na base, o fator de estrutura é dado por

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n \exp[2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)], \quad (3.7)$$

onde f_n é o fator de espalhamento atômico do n -ésimo átomo da base, (u_n, v_n, w_n) é a posição do n -ésimo átomo da base na rede direta e (h, k, l) representa os índices de Müller do plano cristalino refletor. F_{hkl} é, em geral, um número complexo e denota tanto a amplitude quanto a fase da onda espalhada. A intensidade da onda espalhada é proporcional a $|F_{hkl}|^2$. A intensidade relativa dos picos de difração depende, além do fator de estrutura e do fator de espalhamento atômico, da multiplicidade dos planos, da temperatura do material durante a medida etc.

O difratograma de XRD de um padrão de difração de pó, fornece como resultado o espalhamento de raios X de todos os possíveis planos cristalinos na mesma proporção, ou seja, a distribuição das orientações cristalográficas (OC) de um pó é isotrópica. Os padrões de difração do

pó são apresentados nas fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) [111]. No caso de materiais policristalinos, em geral, a orientação cristalográfica dos grãos não é isotrópica. Quando isso ocorre, dizemos que esses materiais possuem uma orientação cristalográfica preferencial (OCP). Assim, geralmente, para um material policristalino, a intensidade relativa dos picos de difração é diferente da obtida com o seu respectivo padrão de pó. O grau de OC correspondente ao plano (hkl), $i\{hkl\}$, é a intensidade integrada do pico de difração referente a esse plano, $I\{hkl\}$, normalizada pela soma das intensidades integradas de todos picos de difração observados para o material, $\sum I\{hkl\}$ [110, 112],

$$i\{hkl\} = \frac{I\{hkl\}}{\sum_{hkl} I\{hkl\}} \quad (3.8)$$

Para um dado material, quanto maior o valor de $i\{hkl\}$ em relação ao fornecido nas fichas JCPDS, maior o grau de OC (hkl).

Em condições ideais de difração, ou seja, para um cristal perfeito, espera-se que o difratograma de XRD seja composto por linhas localizadas em ângulos especificados pela Lei de Bragg e pelo fator de estrutura. Porém, em geral, os difratogramas apresentam picos alargados, ao invés de linhas, sendo vários os fatores que podem ocasionar esses alargamentos:

- (i) strain não uniforme na amostra;
- (ii) variações composicionais na amostra;
- (iii) fatores associados ao arranjo experimental (feixe da radiação incidente não totalmente monocromático e colimado) e
- (iv) tamanho médio dos grãos cristalinos na direção normal ao plano difrator (hkl).

Quando os itens (i) a (iii) forem desprezíveis ou quando sua contribuição puder ser descontada do difratograma, então somente grãos menores que $0.1\mu\text{m}$ e maiores que $0.01\mu\text{m}$ serão responsáveis pelo alargamento dos picos de difração [19, 113]; para grãos menores que $0.01\mu\text{m}$ os picos de difração desaparecerão. Assim, a partir do difratograma de XRD, o tamanho médio do grão cristalino $D\{hkl\}$, também denominado coerência cristalina, pode ser medido utilizando a equação de Scherrer [19, 110]

$$D\{hkl\} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (3.9)$$

onde β_{hkl} é o alargamento do pico referente somente ao tamanho do grão cristalino.

O alargamento do pico de difração resultante somente de fatores associados ao arranjo experimental, β_{exp} , pode, geralmente, ser determinado a partir do difratograma de XRD de amostras padrão *. Assim, se β é a largura a meia altura observada para o pico de difração referente ao plano (hkl), o método proposto por Warren [20] permite determinar β_{hkl} por meio da relação

$$\beta^2 = \beta_{hkl}^2 + \beta_{exp}^2 \quad (3.10)$$

* Amostras padrão possuem alta qualidade cristalina e são compostas por grãos maiores que $0.1\mu\text{m}$.

3.3.2 Equipamento e Procedimento experimental

Os difratogramas de raios X foram obtidos no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP. Utilizamos um difratômetro PHILIPS modelo MD 1880-PW 1710, operado pela Srta. Gabriela Campos Fronzaglia.

O difratômetro possui um arranjo análogo ao da câmara de Debye-Scherrer, onde para cada rotação de um ângulo θ da superfície da amostra em relação ao feixe incidente, o detector varia sua posição angular em 2θ . Os parâmetros experimentais usados para a aquisição dos difratogramas de raios X são mostrados na Tabela 3.IV.

Tabela 3.IV: Parâmetros experimentais utilizados para a aquisição dos difratogramas de raios X.

Parâmetro	Condição experimental
Radiação	$\lambda K\alpha - Cu$ ($\lambda K\alpha_1 = 0.1540\text{ nm}$ e $\lambda K\alpha_2 = 0.1544\text{ nm}$)
Tensão geradora	40 kV
Corrente do tubo	40 mA
Passo do ângulo de rotação 2θ	0.05°
Tempo de medida em cada ângulo	5 segundos
Intervalo dos ângulos medidos	$25^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$

Nos difratogramas, os valores de 2θ relativos aos picos de difração observados são fornecidos pelo programa de aquisição de dados. Comparando os valores de 2θ medidos, com os esperados de acordo com as fichas JCPDS [111], podemos identificar os planos cristalinos correspondentes a cada pico de difração e, conseqüentemente, determinar a estrutura cristalina do material.

A determinação do grau de OC dos filmes foi realizada utilizando-se a equação (3.8). As fichas JCPDS dos materiais estudados e os cálculos das intensidades relativas dos picos de difração das amostras de pó encontram-se no Apêndice I.

Os valores de β dos picos de difração e suas áreas foram obtidos a partir de ajustes dos picos com curvas Lorentzianas. Para determinar β_{exp} , utilizamos o difratograma de uma amostra padrão de Al_2O_3 (Alumina). Dos vários picos de difração da Al_2O_3 , utilizamos o pico $2\theta = 35.2^\circ$, próximo aos picos de difração que estávamos interessados em analisar ($34.8^\circ \leq 2\theta \leq 40.2^\circ$). O difratograma da amostra padrão de Al_2O_3 foi obtido com as mesmas condições experimentais usadas para as demais amostras analisadas. O valor de β_{exp} foi estimado como sendo 0.15° .

3.4 Scanning Probe Microscopy

3.4.1 Introdução

Os Microscópios de Varredura por Sonda Mecânica (*Scanning Probe Microscopes* - SPM) são uma família de microscópios utilizados para observar localmente diversas propriedades da superfície de uma amostra. Dessa família, os mais utilizados são o Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force*

Microscope - AFM) e o Microscópio de Tunelamento (Scanning Tunneling Microscope - STM). O princípio básico de funcionamento dos SPMs é a detecção da interação entre uma ponta de prova e a superfície de uma amostra. Com eles, pode-se caracterizar as superfícies estudadas com resolução que varia da escala micrométrica à atômica.

A idéia dos SPMs surgiu como consequência da observação do tunelamento de elétrons entre uma ponta de W, atômicamente afilada, e a superfície de uma amostra de Pt, feita por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer em 1981 no laboratório de pesquisas da IBM de Zúrich. Motivados por essa observação, Binnig e Rohrer, desenvolveram um equipamento com a capacidade de, simultaneamente, varrer a superfície de uma amostra sob uma ponta de prova condutora, atômicamente afilada, e medir a corrente de tunelamento entre a ponta e a superfície. Surgia assim, o Microscópio de Tunelamento [114]. Pelo desenvolvimento do STM, Binnig e Rohrer receberam em 1986 o Prêmio Nobel de Física [115] e tornaram a vida de muitos pesquisadores mais interessante, trazendo-lhes uma visão fabulosa do mundo atômico.

Desde a proposta do STM, foram desenvolvidos inúmeros SPMs. Um recente artigo de revisão [22] cita 20 tipos diferentes desenvolvidos de 1981 a 1991. Os mais conhecidos desses microscópios, são apresentados na Tabela 3.V [22]. Assim, pelo menos, 20 tipos diferentes de interações entre a ponta de prova e a superfície da amostra podem ser monitoradas. Essa versatilidade permite que os SPMs sejam utilizados nas mais diversas áreas do conhecimento, como por exemplo, ciência de materiais, biologia, física, química, metrologia etc. Um ponto adicional notável é que esses microscópios podem ser operados nos mais diversos meios ambientes: em vácuo, em atmosfera ambiente, em líquidos, como por exemplo em análises biológicas, ou em estudos in-situ de reações eletroquímicas etc.

Ao contrário dos microscópios eletrônicos, capazes de realizar somente medidas no plano da superfície da amostra, os SPMs são capazes, também, de realizar medidas na direção perpendicular ao plano da superfície (relevo da superfície). A resolução de imagens, adquiridas com SPMs, varia tipicamente de 0.1 a 10 nm no plano da superfície e pode ser melhor que 0.1 nm na direção perpendicular a esse plano [116].

A situação, sob certo aspecto, limitada do STM, onde somente superfícies condutoras e semicondutoras podem ser analisadas, levou G. Binnig, C. F. Quate e Ch. Gerber a desenvolver, em 1986, o Microscópio de Força Atômica [117]. Durante a operação do AFM, monitora-se a força de interação entre a ponta de prova e a superfície da amostra. Essa força, de magnitude semelhante à das forças interatômicas em sólidos, é da ordem de 10^{-9} N [116]. Com o AFM, amostras tanto condutoras quanto isolantes, podem ser estudadas.

Neste trabalho utilizamos a microscopia de força atômica para estudar a morfologia granular de superfície de filmes finos depositados por sputtering magnetron. Nossa intenção nas páginas seguintes é fornecer uma breve descrição dos componentes básicos de um SPM e os principais aspectos conceituais e operacionais de um AFM. Vários livros e manuais podem ser consultados para uma visão mais detalhada dos SPMs [25, 26, 116, 118-121]. Alguns sites na Internet também trazem explicações e exemplos de aplicações bastante interessantes [122-125].

Tabela 3.V: Alguns tipos de microscópios SPM [22].

Microscópio	Ano	Proposta
Microscópio de Tunelamento	1981	estudar a morfologia de superfícies condutoras e semi-condutoras com resolução atômica
Microscópio Óptico de Campo Próximo	1982	fornecer imagens ópticas de superfícies com 50 nm de resolução lateral
Microscópio de Capacitância	1984	estudar a variação de capacitância com 500 nm de resolução lateral
Microscópio Térmico	1985	estudar a temperatura de superfícies com 50 nm de resolução lateral
Microscópio de Força Atômica	1986	estudar a morfologia de superfícies condutoras, semi-condutoras e isolantes com resolução nanométrica
Microscópio de Força Magnética	1987	estudar as características magnéticas de superfícies com 100 nm de resolução lateral
Microscópio de Fotoemissão Inversa	1988	fornecer espectros de luminescência com resolução lateral nanométrica
Microscópio Acústico de Campo Próximo	1989	realizar medidas acústicas de baixa frequência com escala de 10 nm
Microscópio de Potencial Químico	1990	estudar variações de potencial químico com resolução lateral atômica
Kelvin probe force microscope	1991	estudar potenciais de contato com resolução lateral de 10 nm

3.4.2 Componentes básicos do SPM

O princípio de funcionamento de um SPM se baseia na monitoração da interação entre uma ponta de prova e a superfície de uma amostra, enquanto a ponta varre a superfície. Para isso, são utilizados alguns componentes básicos, mostrados na Figura 3.5 e descritos abaixo.

(i) Scanner

O movimento relativo entre ponta e a amostra é realizado por um scanner. Dependendo do modelo do SPM, o scanner movimenta a ponta sobre a amostra ou a amostra sob a ponta. Este trabalho foi desenvolvido com microscópios de força atômica nos quais o scanner movia a amostra sob a ponta. Assim, vamos nos ater a essa configuração na descrição dos componentes básicos. O scanner é fabricado de cerâmica piezoelétrica, ou seja, de um material que sofre deformações mecânicas em resposta à variação

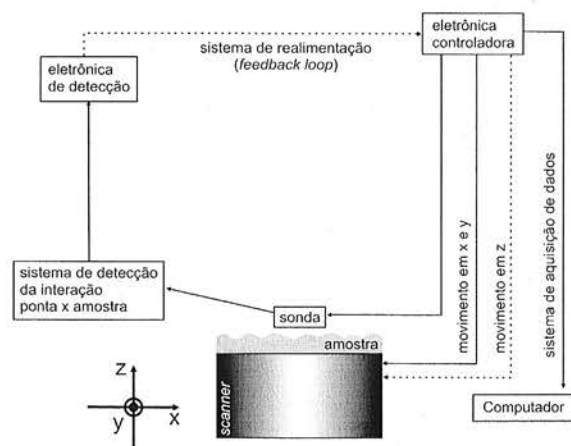


Figura 3.5: Componentes básicos de um SPM.

de uma voltagem nele aplicada. Deformações controladas do scanner levam ao deslocamento da amostra, em relação a ponta, em duas direções horizontais x e y , paralelas ao plano da superfície da amostra, e na direção vertical z , perpendicular ao plano da superfície. As amplitudes das varreduras em x , y e z dependem do scanner utilizado. Alguns valores de amplitudes máximas de varredura, típicos de scanners comerciais, são mostrados na Tabela 3.VI.

Tabela 3.VI: Alguns valores de amplitudes máximas de varredura x , y e z , típicos de scanners comerciais.

Fabricante	Amplitudes máximas de varredura	
	$x=y$	z
Digital Instruments	$0.4\mu\text{m}$	$0.4\mu\text{m}$
Shimadzu Corporation	$3.0\mu\text{m}$	$0.3\mu\text{m}$
Digital Instruments	$10\mu\text{m}$	$2.5\mu\text{m}$
Shimadzu Corporation	$30\mu\text{m}$	$5.0\mu\text{m}$
Shimadzu Corporation	$55\mu\text{m}$	$15\mu\text{m}$
Digital Instruments	$125\mu\text{m}$	$5.0\mu\text{m}$
Digital Instruments	$200\mu\text{m}$	$8.0\mu\text{m}$

(ii) Sonda (Ponta + Cantilever)

A ponta de prova funciona como um sensor da superfície da amostra em estudo, e dela dependerá, em grande parte, a qualidade da imagem a ser adquirida. Dependendo da propriedade da amostra que estudamos e do modo de operação utilizado no microscópio, diferentes pontas devem ser utilizadas. No STM as pontas são simplesmente fios metálicos, geralmente de PtIr ou W, com comprimentos variando de 6.0mm a 13.0mm e com diâmetros em torno de 0.25mm . No AFM as pontas encontram-se fixas ao extremo de uma haste denominada *cantilever*. O conjunto ponta-cantilever é chamado de sonda (*probe*). Nas Figuras 3.6(a) e 3.6(b) apresentamos diagramas esquemáticos de duas sondas utilizadas no AFM. Imagens de microscopia eletrônica de varredura dessas sondas, são mostradas nas Figuras 3.6(c) e 3.6(d), respectivamente. O material e a geometria da sonda definem sua constante elástica. Os diferentes modos de operação do AFM requerem sondas com diferentes constantes elásticas. A sonda mostrada na Figura 3.6(a) possui baixa constante elástica, podendo variar de 0.01N/m a 1.0N/m [126]. Sondas "moles" são, geralmente, fabricadas com Si_3N_4 ou SiO_2 . A sonda mostrada na Figura 3.6(b) possui constante elástica mais alta, entre 20N/m a 100N/m [127]. Sondas "duras" são, tipicamente, fabricadas com Si. No caso de aplicações específicas, as pontas podem ser recobertas por um outro material para viabilizar a detecção da interação desejada. Por exemplo, na microscopia de força magnética (MFM), pontas de Si são recobertas com um filme fino magnético.

(iii) Sistema de detecção da interação ponta - superfície

O sistema de detecção de um SPM é responsável pela monitoração da interação ponta-superfície durante a varredura. Ele fornece, por meio da eletrônica de detecção, as informações necessárias para a operação do sistema de realimentação (**Feedback Loop**) (veja item (iv)). O tipo de interação monitorada está relacionada ao tipo de SPM utilizado e à propriedade da amostra em que

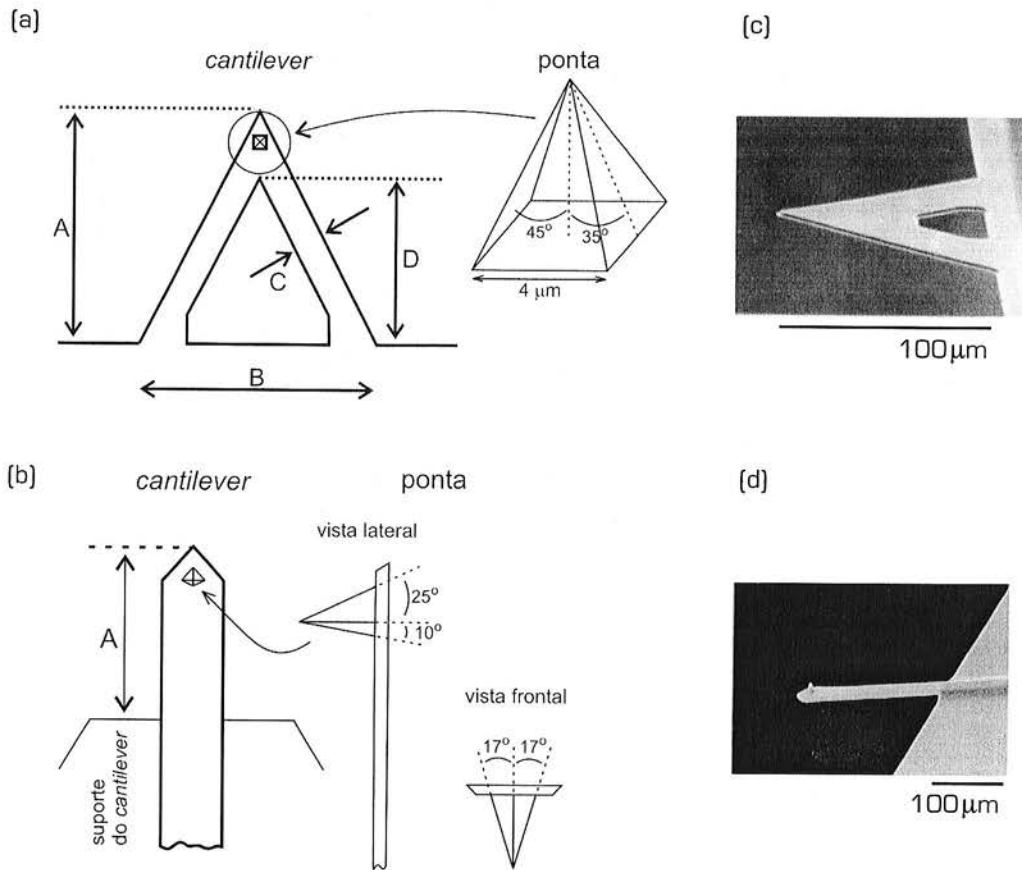


Figura 3.6: Diagramas esquemáticos de sondas de (a) Si_3N_4 e de (b) Si e imagens de microscopia de varredura de sondas de (c) Si_3N_4 e (d) Si utilizadas no AFM [25, 118].

estamos interessados. Por exemplo, quando operamos um STM ou um AFM monitoramos, respectivamente, a corrente de tunelamento ou a força de interação ponta-superfície, em ambos os casos para caracterizar a morfologia de superfície da amostra.

(iv) Eletrônica controladora e Sistema de realimentação (Feedback Loop)

A unidade eletrônica controladora é responsável pelo movimento da sonda e pela interface entre o microscópio, o computador de aquisição dos dados e o usuário. Além disso, ela é responsável por aplicar no scanner as variações de voltagem apropriadas para a realização da varredura horizontal (x e y) e do deslocamento vertical (z) da amostra. O deslocamento vertical da amostra é realizado pela unidade controladora, a partir das informações fornecidas ao sistema de realimentação pelo sistema de detecção, levando a deformações do scanner sempre no sentido de manter constante um parâmetro de interação ponta-superfície pré-determinado.

3.4.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na microscopia de força atômica o sistema de realimentação pode manter a intensidade da força entre a ponta e a superfície da amostra constante ou a posição vertical da amostra constante (a posição z do scanner é fixa). Em geral, o modo de operação no qual a posição vertical da amostra é mantida constante é utilizado somente para a aquisição de imagens de superfícies atômica-mente lisas. Neste trabalho, operamos o microscópio de tal modo que o sistema de realimentação atuava

no sentido de manter a intensidade da força ponta-superfície constante durante as aquisições das imagens.

A Figura 3.7 mostra os componentes básicos de um AFM. O sistema de detecção da intensidade da força de interação ponta-superfície é simples, estável e de baixo ruído. Esse sistema, chamado de *optical lever* [116], é composto por um laser, um espelho e um fotodetector. O feixe do laser que incide na superfície superior do cantilever (que é espelhada) é refletido até o espelho e do espelho até o fotodetector. O fotodetector é dividido em quatro quadrantes, denominados A, B, C e D. É possível monitorar a intensidade do feixe do laser que atinge o fotodetector na sua parte superior (A+B), inferior (C+D), esquerda (A+C) e direita (B+D). À medida que a amostra é varrida sob a ponta, a intensidade da força de interação ponta-superfície varia de acordo com a morfologia da superfície da amostra. A deflexão do cantilever e, conseqüentemente, a região do fotodetector atingida pelo feixe do laser, dependem da intensidade da força de interação ponta-superfície. A diferença entre as intensidades dos sinais que atingem a parte superior e inferior do fotodetector é utilizada pelo sistema de realimentação para definir o deslocamento vertical a que a amostra será sujeitada, de modo a manter a intensidade da força de interação ponta-superfície constante, com o valor de referência.

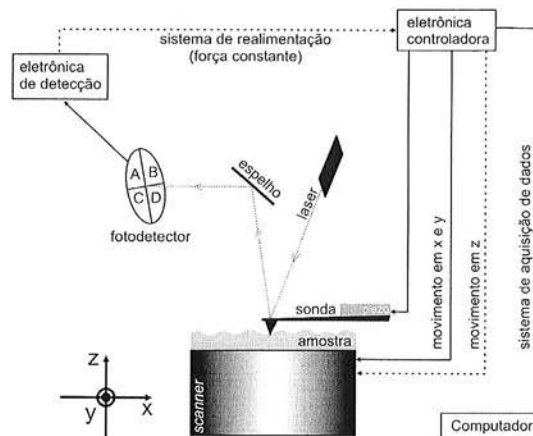


Figura 3.7: Componentes básicos do AFM.

Fotodetectores, do tipo utilizado em AFMs, são capazes de medir deslocamentos do feixe do laser tão pequenos quanto 1 nm [120]. Desse modo, o arranjo óptico do sistema de detecção permite obter imagens com resolução lateral da ordem de nanômetros e resolução vertical melhor que 0.1 nm.

Na microscopia de força atômica a imagem da superfície da amostra é formada de acordo com as deformações do scanner nas direções x, y e z. Cada valor do par (x, y) define um pixel da imagem de AFM, ao qual será associado um tom de cinza definido pelo valor de z. A Figura 3.8(a) ilustra o conjunto ponta-amostra-scanner em um plano xz, em três instantes de tempo subseqüentes t_1 , t_2 e t_3 . No instante de tempo t_1 , a intensidade da força de interação ponta-superfície possui o valor de referência. Em t_2 , a intensidade da força ponta-superfície é maior que a de referência, porque a distância ponta-superfície é menor do que em t_1 . Como conseqüência, o sistema de realimentação leva à contração do scanner, afastando a superfície da ponta, até que a intensidade da força ponta-superfície coincida com a de referência. Com a continuidade da varredura, a amostra chega à posição ilustrada para o instante de tempo t_3 . Agora, a intensidade da força ponta-superfície é menor do que a de referência e o sistema de realimentação dilata o scanner, aproximando a superfície da ponta, até que a intensidade da força ponta-superfície atinja o valor de referência. A variação da voltagem aplicada ao scanner pela eletrônica controladora para dilatá-lo ou encolhê-lo até que a intensidade da força ponta-superfície seja a de referência é convertida em um tom de cinza, definindo assim a escala z. Por convenção, regiões mais altas na superfície são representadas em tons de cinza claros (instante de tempo t_2) e vales são representados por tons de cinza mais escuros (instante de tempo t_3).

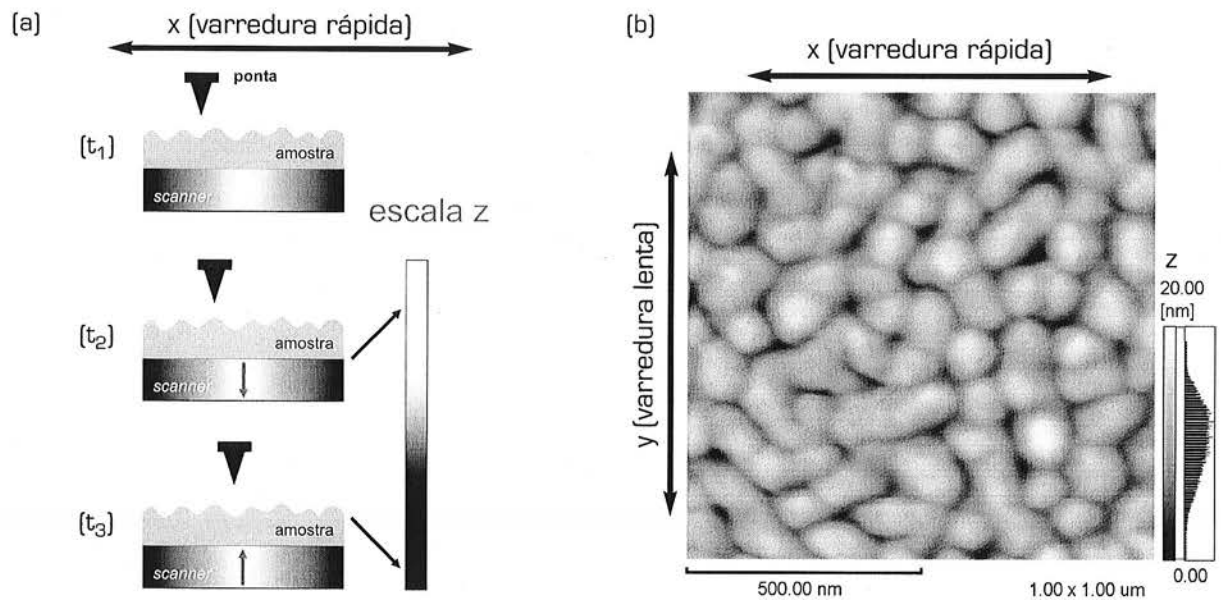


Figura 3.8: (a) Seção transversal (plano xz) do conjunto ponta - amostra - scanner durante a aquisição de uma imagem de AFM, para três posições relativas diferentes entre a ponta e a superfície e (b) superfície de um filme de Zr de 205nm de espessura e depositado com $T_S/T_M = 0.27$.

Cada varredura completa da amostra na direção x (varredura rápida) corresponde uma linha da imagem de AFM. Completada uma varredura na direção x, o scanner desloca a amostra na direção y (varredura lenta) e uma nova linha da imagem é gerada. A Figura 3.8(b) mostra uma imagem de AFM da superfície de um filme de Zr indicando as direções de varredura rápida e lenta.

Vários tipos de forças de interação ponta-superfície atuam durante a aquisição de uma imagem de AFM: forças de van der Waals, forças eletrostáticas, forças de tensão superficial, forças coulombianas etc. As magnitudes relativas dessas forças dependem da natureza da amostra e da ponta, da distância ponta-superfície, do meio ambiente onde a imagem está sendo adquirida e do modo de operação do AFM. Em geral, as forças de van der Waals são dominantes e, assim, nos ater a elas para a explicação básica da técnica.

A Figura 3.9 mostra o comportamento da força de van der Waals em função da distância ponta-superfície. Quando a distância ponta-superfície é grande, a força de interação é praticamente nula. À medida que a ponta e a amostra se aproximam, forças de longo alcance passam a atuar e a força de interação torna-se atrativa (força < 0). Forças atrativas resultam quando a distância ponta-superfície se encontra, aproximadamente, no intervalo de 1 nm a 10 nm. Se diminuirmos mais ainda a distância ponta-superfície, a força de interação se torna repulsiva (força > 0). A força repulsiva resulta das interações entre orbitais eletrônicos dos átomos da

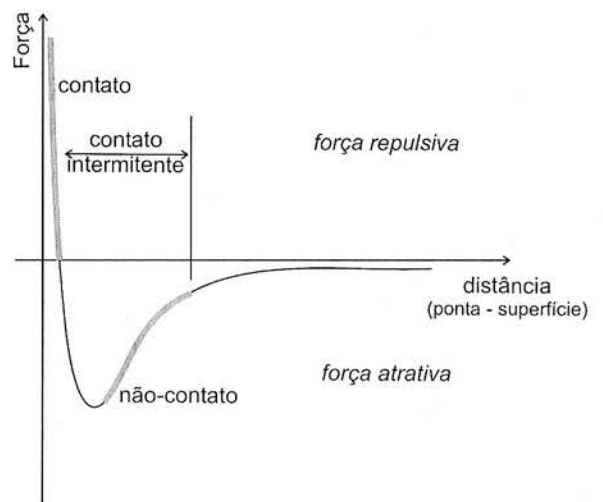


Figura 3.9: Força de van der Waals entre a ponta e a superfície da amostra em função de sua distância relativa.

superfície da ponta e da amostra e cresce rapidamente à medida que a distância ponta-superfície tende a zero. Forças repulsivas atuam quando a distância ponta-superfície é da ordem de poucos Angstroms.

Dependendo das características de superfície da amostra e da propriedade que estamos interessados em analisar, podemos operar o AFM em três modos diferentes: (i) modo contato (região de forças repulsivas), (ii) modo contato intermitente (região de forças atrativas e repulsivas) e (iii) modo não-contato (região de forças atrativas). As regiões de trabalho dos modos contato e não contato são ilustradas, na Figura 3.9, com as linhas grossas. Nas seções seguintes vamos descrever cada um desses modos de operação.

Modo Contato (Contact Mode)

No Modo Contato de operação do AFM, o sistema de realimentação mantém a distância ponta-superfície constante e, tal que, a força de interação entre elas seja repulsiva. Durante a varredura, a ponta desliza sobre a superfície a amostra e o cantilever sofre deflexões que dependem da morfologia da superfície da amostra. Nesse modo de operação, utilizam-se sondas de constantes elásticas baixas (0.01 N/m a 1.0 N/m) e, geralmente, de Si_3N_4 .

A Figura 3.10 mostra deflexões do cantilever em função da morfologia da superfície da amostra. Quando a força de interação ponta-superfície, a ser usada como referência pelo sistema de realimentação, é configurada pelo operador do microscópio, o feixe do laser refletido pelo cantilever atinge a parte central do fotodetector (Figura 3.10(a)). Neste caso, a diferença entre os sinais da parte superior e inferior do fotodetector ($[A+B] - [C+D]$) é nula. À medida que a ponta varre a superfície e o cantilever "acompanha" sua morfologia, o feixe do laser pode ser refletido para a parte superior ou inferior do fotodetector. Na Figura 3.10(b), a ponta atinge uma região "mais alta" da superfície, o que leva a um aumento da força de interação e a uma deflexão do cantilever, tal que, a intensidade do feixe do laser é maior na parte superior do fotodetector do que na sua parte inferior. Na Figura 3.10(c), a ponta atinge uma região "mais baixa" da superfície, o que leva a uma diminuição da força de interação e a uma nova deflexão do cantilever, agora sendo a intensidade do laser maior na parte inferior do fotodetector do que na superior. Em ambos os casos, o sistema de realimentação

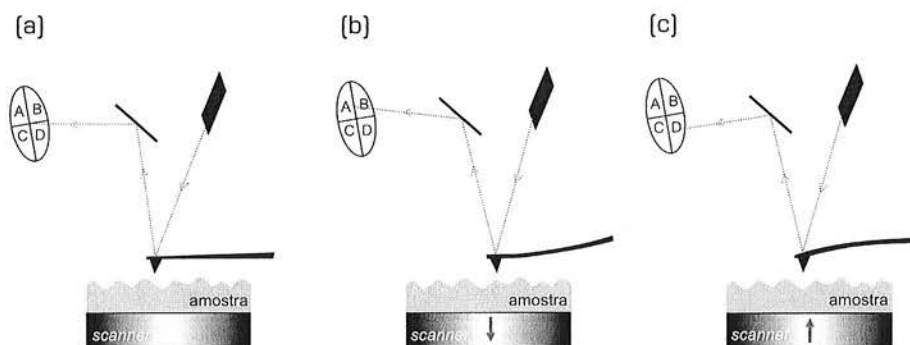


Figura 3.10: Deflexões do cantilever e deformações do scanner em função da força de interação ponta-superfície. (a) força de referência, (b) força de interação maior que a referência e (c) força de interação menor que a referência.

do AFM usará o sinal recebido do fotodetector para determinar o sinal a ser enviado ao scanner, de modo a encolhê-lo (Figura 3.10(b)) ou dilatá-lo (Figura 3.10(c)), visando manter a força de interação ponta - superfície em seu valor de referência.

No modo contato de operação, forças capilares entre a camada de contaminação, geralmente, presente na superfície das amostras, e a ponta podem, além das forças de van der Waals, ter um papel importante, uma vez que elas são fortemente atrativas ($\sim 10^{-8}$ N). Outras forças que podem ser importantes na interação ponta - superfície, são as forças exercidas pelo próprio cantilever sobre a amostra e as forças exercidas por cargas estáticas na superfície da amostra. Considerando-se o papel relativo dos diversos tipos de forças envolvidas, a magnitude da força de interação resultante pode variar de 10^{-8} N a 10^{-6} N.

Algumas das forças de interação, que podem introduzir artefatos nas imagens de AFM ou, até mesmo, danificar amostras frágeis, são minimizadas se a varredura for realizada em uma célula líquida. Imagens adquiridas em meios líquidos possuem, em geral, melhor resolução que imagens adquiridas em atmosfera ambiente.

Modo Contato Intermitente (*Tapping Mode*TM)

No Modo Contato Intermitente de operação do AFM, o sistema de realimentação mantém a distância ponta - superfície em um intervalo tal que a força de interação é ora atrativa, ora repulsiva. Durante a varredura, a ponta oscila sobre a superfície chegando a tocá-la sutilmente, sem, no entanto, sofrer a ação significativa de forças capilares e minimizando a interferência das camadas de contaminação adsorvidas na superfície das amostras. A oscilação da ponta tem frequência próxima à frequência de ressonância da sonda (100 kHz a 400 kHz). Neste modo de operação, utilizam-se sondas com constantes elásticas altas (20 N/m a 100 N/m) e, geralmente, de Si.

A amplitude RMS (*Root Mean Square*) da oscilação da sonda é monitorada pelo fotodetector. Uma amplitude RMS, pré-definida como sendo a de referência, é mantida constante pelo sistema de realimentação.

A Figura 3.11 mostra a variação das amplitudes RMS da oscilação da sonda em função da distância ponta - superfície. Quando a ponta oscila livre da interação com a superfície (Figura 3.11(a)), ela o faz com uma amplitude RMS tipicamente maior que 20 nm [126, 128] *. À medida que a ponta se aproxima da superfície, a força de interação ponta - superfície leva à redução da amplitude RMS da oscilação. Enquanto a amostra é varrida sob a ponta, a amplitude RMS da oscilação varia de acordo com as características morfológicas da superfície da amostra. Se a força de interação ponta - superfície aumenta, a amplitude da oscilação diminui e vice-versa. Para cada ponto (x, y), a amplitude RMS de oscilação da sonda é informada ao sistema de realimentação, que encolhe ou dilata o scanner de modo a restituir a amplitude RMS de referência para a oscilação e gerando os tons de cinza mais claros ou mais escuros da imagem.

O Modo Contato Intermitente fornece, em geral, imagens mais realistas e de melhor resolução que o Modo Contato pelo fato de forças capilares, eletrostáticas etc. darem uma contribuição substancialmente menor na interação ponta - superfície durante a varredura da amostra.

* Essa amplitude pode, sob certas circunstâncias, chegar a ser tão pequena quando a 2 nm [126, 128].

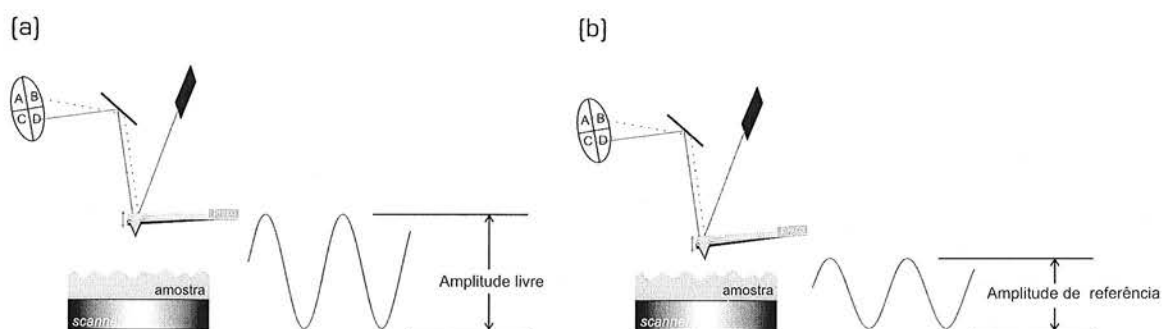


Figura 3.11: Amplitude de oscilação da ponta. (a) ponta longe da superfície e (b) ponta próxima a superfície.

Modo Não-contato

No Modo Não-contato de operação do AFM, o sistema de realimentação mantém a distância ponta-superfície constante e tal que a força de interação é atrativa. Durante a varredura a ponta oscila sobre a camada de contaminação, não tocando a superfície da amostra. Nos Modos Não-contato e Contato Intermitente utilizamos as mesmas sondas de Si. Durante a varredura, a frequência da oscilação da ponta é próxima à frequência de ressonância da sonda (100 kHz a 400 kHz) e a amplitude RMS da oscilação é o parâmetro mantido constante pelo sistema de realimentação.

No Modo Não-contato, a oscilação da ponta ocorre tipicamente a uma distância ponta-superfície de 1 nm a 10 nm e as forças de interação são entre a ponta e a camada superficial de contaminação. As forças de interação nesse modo são muito fracas ($\sim 10^{-12}$ N) e o sinal medido no fotodetector pouco intenso, o que limita a resolução da imagem.

Resolução da imagem e artefatos de ponta

A qualidade da imagem obtida na microscopia de força atômica depende principalmente da qualidade da sonda utilizada. A resolução das imagens de AFM é função do raio de curvatura e do grau de afilamento das pontas. Em geral, o raio de curvatura de pontas comerciais varia de 5 nm a 60 nm e o meio-ângulo final da ponta varia de 10° a 35° [120, 127]. A necessidade de pontas afiladas com raio de curvatura pequeno está relacionada à convolução da ponta com a morfologia da superfície da amostra analisada. Na Figura 3.12 esquematizamos três pontas de geometrias diferentes sendo utilizadas para analisar uma mesma amostra e as imagens de AFM resultantes das análises. Em relação às dimensões características da morfologia de superfície, a ponta apresentada na Figura 3.12(a) é bastante afilada, possuindo um raio de curvatura pequeno. A imagem obtida com essa ponta reproduz muito bem as características morfológicas da superfície da amostra. Na Figura 3.12(b), a ponta utilizada é menos afilada que a da Figura 3.12(a). Agora, em certas regiões da superfície, a parte lateral da ponta interage com as estruturas na superfície antes do que sua extremidade mais fina. Como o sistema de realimentação responde sempre à primeira interação ponta-superfície, a imagem de AFM, apresenta distorções nas características morfológicas da

superfície da amostra. Na Figura 3.12(c), o raio de curvatura da ponta tem dimensão semelhante à das estruturas da superfície e, novamente, a imagem de AFM obtida apresenta distorções. Todas as imagens de AFM são resultantes da convolução entre a ponta e a superfície da amostra. Nas Figuras 3.12(b) e 3.12(c), a convolução entre a ponta e a superfície é significativa, resultando em imagens de AFM com as distorções observadas.

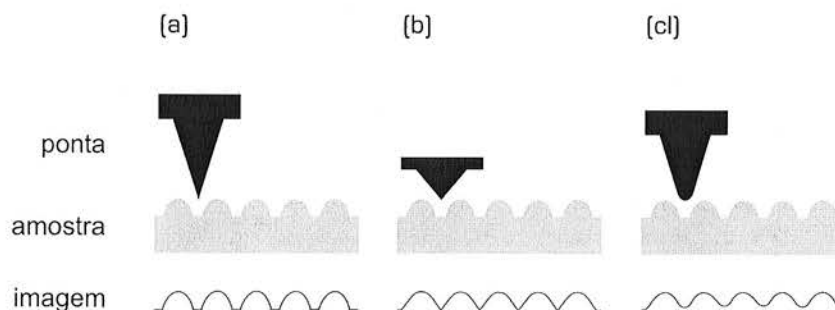


Figura 3.12: Ilustrações de efeitos da convolução da ponta com a superfície da amostra em imagens de AFM. (a) Ponta ideal: afilada e com raio de curvatura pequeno, (b) ponta menos afilada e (c) ponta com raio de curvatura com dimensão semelhante à das estruturas da superfície.

Além da convolução ponta - superfície, vários tipos de artefatos, podem ser observados durante a aquisição de uma imagem por AFM. Felizmente, esses artefatos são relativamente simples de serem identificados. Eles estão, geralmente, relacionados a parâmetros de operação do microscópio não otimizados, como por exemplo, a força de interação ponta - superfície e os parâmetros de ajuste do sistema de realimentação (ganhos proporcionais e integrais).

A Figura 3.13(a) mostra uma imagem de AFM da superfície de um filme de Hf depositado com $T_S/T_M = 0.12$ e a Figura 3.13(b) uma imagem da superfície de um filme de Ti depositado com $T_S/T_M = 0.15$. As duas imagens foram adquiridas utilizando o modo contato de operação. No caso da imagem da superfície do filme de Hf, a intensidade da força de interação ponta - superfície, usada como referência pelo sistema de realimentação, foi excessiva e no caso da imagem da superfície do filme de Ti, a intensidade da força de referência foi insuficiente. Em ambos os casos, as informações relacionadas à morfologia granular dos filmes estão corrompidas.

Outros artefatos muito comuns ocorrem quando a ponta está quebrada. A Figura 3.13(c) mostra uma imagem de AFM da superfície de um filme de Ti depositado com $T_S/T_M = 0.15$, adquirida no modo contato e a Figura 3.13(d) mostra uma imagem da superfície de um filme de Zr depositado com $T_S/T_M = 0.27$, adquirida no modo contato intermitente. A ponta utilizada no modo contato tem geometria piramidal com base quadrada e a utilizada no modo contato intermitente geometria piramidal com base triangular. Em ambos os casos, as imagens apresentadas são o resultado da convolução da superfície com uma ponta quebrada. A Figura 3.13(e) também mostra uma imagem da superfície do filme de Zr depositado com $T_S/T_M = 0.27$, adquirida no modo contato intermitente. Neste caso, a imagem resulta da convolução da superfície com uma ponta dupla.

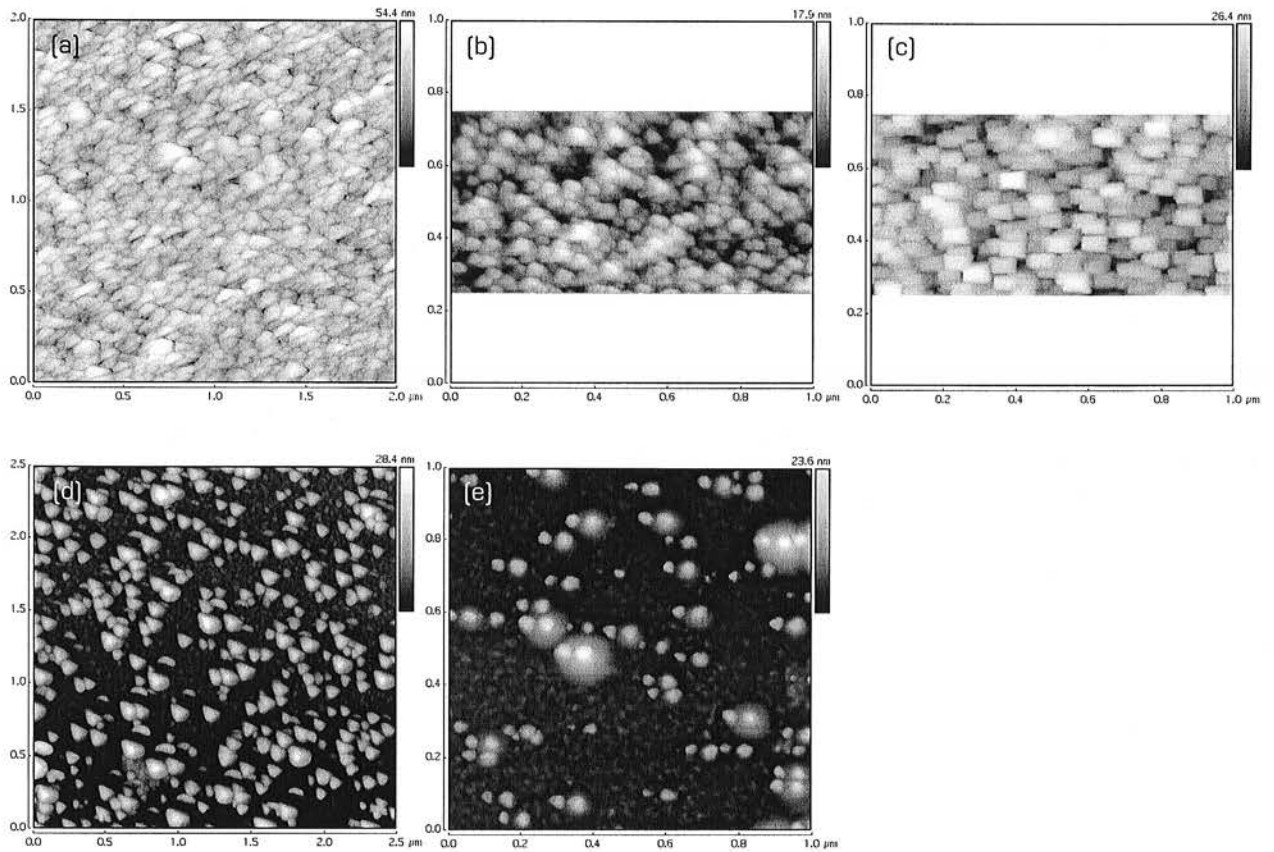


Figura 3.13: (a) imagem de AFM de um filme de Hf depositado com $T_S/T_M=0.12$ adquirida no modo contato de operação e com a força de referência da interação ponta - superfície excessiva; (b) imagem de AFM de um filme de Ti depositado com $T_S/T_M=0.15$ adquirida no modo contato de operação e com a força de referência da interação ponta - superfície insuficiente; (c) imagem de AFM do filme de Ti depositado com $T_S/T_M=0.15$ adquirida no modo contato de operação e com uma ponta quebrada; (d) imagem de um filme de Zr depositado com $T_S/T_M=0.27$ adquirida no modo contato intermitente de operação e com uma ponta quebrada; (e) imagem de AFM do filme de Zr depositado com $T_S/T_M=0.27$ adquirida no modo contato intermitente de operação e com uma ponta dupla.

3.4.4 Procedimento Experimental

As imagens de AFM foram obtidas com o objetivo de estudar a dependência da morfologia granular de superfície de filmes de Ti, Zr, Hf, Nb e Y e da morfologia de aglomerados granulares em filmes de Zr em relação aos parâmetros de deposição. Para a realização do trabalho, utilizamos vários microscópios, estudamos 90 amostras e obtivemos cerca de 250 imagens. A Tabela 3.VII apresenta a lista dos microscópios utilizados, a instituição a que pertencem, o modo de operação adotado para a aquisição das imagens e as características gerais das pontas utilizadas. A partir das imagens de AFM determinamos o diâmetro médio de superfície dos grãos (G_d) e a rugosidade RMS (R_{RMS}) da superfície dos filmes.

Tabela 3.VII: Microscópios AFM utilizados para a realização deste trabalho.

Instrumento/ Fabricante	Instituição	Modo de Operação	Características das Pontas
Nanoscope IIIa Digital Instruments	Instituto de Física - USP	contato intermitente	Si, pirâmide triangular, 20-100N/m, 200-400kHz. Fabricante: di Instruments.
Nanoscope E Digital Instruments	Escola Politécnica - USP	contato	Si ₃ N ₄ , pirâmide quadrada, 0.12N/m. Fabricante: di Instruments.
Nanoscope III Digital Instruments	IBM Almaden Research Center	contato intermitente	Si, pirâmide triangular 20-100N/m, 200-400kHz. Fabricante: di Instruments.
SPM9500J Shimadzu Corporation	Shimadzu Corporation	contato	Si ₃ N ₄ , pirâmide quadrada, 0.16N/m e 0.68N/m Fabricante: Olympus

Aquisição das imagens

Todas as imagens de AFM foram adquiridas em atmosfera ambiente. Utilizamos scanners com amplitudes máximas de varredura (x, y, z) iguais a (125 μ m, 125 μ m, 5.0 μ m), (30 μ m, 30 μ m, 5.0 μ m) e (15 μ m, 15 μ m, 2.5 μ m). Para o estudo da morfologia granular de superfície dos filmes, capturamos imagens com varreduras 1.0 μ m x 1.0 μ m, 1.7 μ m x 1.7 μ m, 2.5 μ m x 2.5 μ m, 5.0 μ m x 5.0 μ m, 10 μ m x 10 μ m, dependendo das características das amostras. Imagens de 1.0 μ m x 1.0 μ m e 2.5 μ m x 2.5 μ m foram adquiridas para a maioria das amostras, em pelo menos dois lugares diferentes da superfície. Para a análise dos aglomerados granulares nos filmes de Zr, capturamos também imagens de 80 μ m x 80 μ m para estudar sua distribuição superficial. Foram obtidas imagens de, pelo menos, três aglomerados distintos para cada amostra. O tamanho da varredura das imagens adquiridas foi aquele que permitiu a melhor visualização dos aglomerados.

Antes de iniciar a aquisição das imagens, esperávamos um número suficiente de varreduras para que as distorções relativas à acomodação do scanner fossem minimizadas e as imagens fossem reproduzíveis. Todas as imagens foram obtidas com resolução 512x512 pixels.

Processamento das imagens

O único processamento digital ao qual as imagens de AFM foram submetidas, foi o ajuste de curvaturas e inclinações. Para isso utilizamos as funções denominadas *Flatten* e *Plane Fit*, descritas abaixo.

(i) Função Flatten

A função *Flatten* elimina sombras e estruturas irreais da imagem e reduz o ruído da mesma [118]. Um polinômio de ordem 0, 1, 2 ou 3, ajustado pelo método de mínimos quadrados para uma região pré-determinada da imagem, é subtraído de cada linha da varredura. Essa função é adequada para o processamento de imagens de superfícies que possuam, predominantemente, áreas lisas com estruturas aleatórias mais altas.

(ii) Função Plane Fit

Na função *Plane Fit*, um polinômio de ordem 1, 2 ou 3 é ajustado para os valores médios de z,

correspondentes a linhas x ou y , de uma região da imagem pré-selecionada. O polinômio obtido é, então, subtraído de cada linha da imagem. Esta operação pode ser aplicada separadamente nas direções x e y .

Medidas da Rugosidade RMS

A distribuição de alturas de uma superfície pode ser caracterizada pela rugosidade RMS da superfície,

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum (z_i - \bar{z})^2}{N}}, \quad (3.11)$$

onde z_i é o valor da altura do i -ésimo ponto da superfície e \bar{z} é o valor médio das alturas consideradas nos N pontos estudados.

Quando R_{RMS} é determinado a partir de imagens de AFM, é necessário eliminar efeitos de curvaturas e de inclinações de planos das imagens para evitar distorções nos resultados obtidos. Para a determinação do valor de R_{RMS} de cada filme, estudamos a rugosidade RMS de, em média, 5 regiões distintas da superfície de cada filme, R_{RMS}^i , e utilizamos a relação

$$R_{RMS} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_{RMS}^i, \quad (3.12)$$

onde n é o número de regiões estudadas. A incerteza no valor de R_{RMS} foi considerada como sendo o desvio padrão de R_{RMS}^i .

Medidas do diâmetro médio de superfície dos grãos

Para as medidas do diâmetro médio de superfície dos grãos de cada filme (G_d), analisamos pelo menos 2 regiões distintas da superfície. Na maioria dos casos, utilizamos nesse estudo imagens de AFM de varreduras $1.0\mu\text{m} \times 1.0\mu\text{m}$ e $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$.

Medidas de G_d podem ser enganosas quando realizadas com softwares comerciais. Os contornos de grão, que definem as bordas dos grãos, muitas vezes não são reconhecidos como tal pelo softwares comerciais. Essa falha de interpretação ocorre, principalmente, quando as superfícies em estudo possuem grãos pequenos, ou contornos de grão pouco acentuados. Para uniformizar o método utilizado para as medidas de G_d e obter valores com bom grau de confiabilidade, optamos por um procedimento manual, bastante trabalhoso, mas eficiente.

Podemos determinar a área superficial de um grão, a partir de uma imagem de AFM, se soubermos o número de pixels que compõem o grão, o número total de pixels que compõem a imagem e a sua escala dimensional. Conhecendo a área superficial do grão, pode-se determinar o seu diâmetro médio, $G_{d,i}$. Para a determinação do número de pixels que compõem um grão, utilizamos um software comercial para tratamento de imagens chamado Corel Photo-Paint [129]. Esse software permite selecionar uma região qualquer da imagem, fornecendo o número de pixels contidos nessa região. Assim, como ilustrado na imagem de AFM da Figura 3.14, definimos

manualmente o que seriam os contornos de grão e obtivemos os números de *pixels* que compõem a área dos grãos desta forma delimitados. O grão delimitado na Figura 3.14 é composto de 2019 *pixels*. Como a imagem de AFM é composta por um número total de 512 x 512 *pixels* e sua varredura é 2.5µm x 2.5µm, cada *pixel* corresponde a 23.8nm² e a área do grão é $A_i = 4.81 \times 10^4 \text{ nm}^2$. O valor de $G_{d,i}$ pode ser obtido a partir da relação

$$A_i = \frac{\pi G_{d,i}^2}{4}, \quad (3.13)$$

resultando que $G_{d,i} = 247 \text{ nm}$.

O procedimento acima descrito foi repetido, em média, para 50 grãos diferentes de cada superfície e G_d foi obtido a partir do valor médio dos $G_{d,i}$,

$$G_d = \frac{1}{n_g} \sum_{i=1}^{n_g} G_{d,i}, \quad (3.14)$$

onde n_g é o número de grãos estudados na superfície. A incerteza no valor de G_d foi considerada como sendo o desvio padrão da média dos valores de $G_{d,i}$.

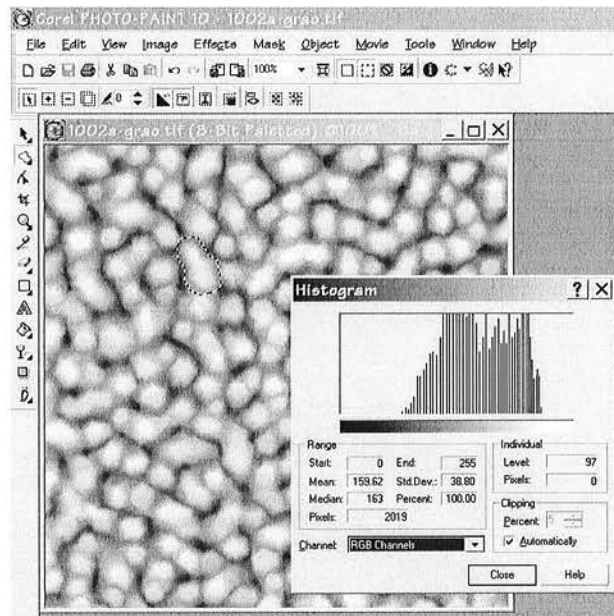


Figura 3.14: Imagem de AFM ilustrando o procedimento manual de determinação dos contornos de grão.

Caracterização dos aglomerados de grãos

A dimensão fractal dos aglomerados de grãos dos filmes de Zr foi obtida a partir de imagens de AFM, pelo método de contagem de caixas [48, 80], utilizando um software desenvolvido especificamente para esse fim, pelo Prof. Dr. Maurício U. Kleinke do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP. Na Figura 3.15(a), apresentamos a janela de operação do software. Nessa janela, além dos parâmetros interativos, utilizados durante a execução do software, podemos visualizar a própria

imagem de AFM. Na imagem, as regiões com tons de cinza mais claros representam o aglomerado de grãos e as regiões com tons de cinza mais escuros representam o restante da morfologia granular de superfície do filme, a qual denominamos aqui de estrutura granular.

As regiões dos aglomerados de grãos possuem valores de z maiores que os da estrutura granular. Assim, pode-se "isolar" o aglomerado k da estrutura granular para realizar o cálculo da sua dimensão fractal, $D_{F,k}$. O software utilizado permite especificar uma altura de corte z_c , sendo no nosso caso, a altura de corte ideal, $z_{c,k}$, aquela que melhor representa o contorno do aglomerado de grãos. Para obtenção de $z_{c,k}$, analisamos os valores de $D_{F,k}$ do aglomerado em função de vários valores de z_c . O valor de $z_{c,k}$ é aquele para o qual o valor de $D_{F,k}$ apresenta a menor variação em relação a z_c . As Figuras 3.15(b) a 3.15(d) mostram os contornos resultantes para o aglomerado e sua área, para três valores de z_c . De acordo com nossos critérios, a altura de corte ideal é mostrada na Figura 3.15(c).

Definido o valor de $z_{c,k}$, podemos calcular a área do aglomerado k ($A_{agl,k}$), também representada na Figura 3.15(c), e a sua altura média ($\bar{z}_{agl,k}$) em relação a estrutura granular. Como $z_{c,k}$ define um contorno para o aglomerado, determinamos $A_{agl,k}$ usando procedimentos análogos aos utilizados para a determinação de $G_{d,i}$. O valor de $\bar{z}_{agl,k}$ é definido de acordo com a relação

$$\bar{z}_{agl,k} = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^p (z_j - z_{c,k}) , \quad (3.15)$$

onde p é o número de pixels que compõe o aglomerado e z_j é a altura z de cada pixel do aglomerado. Em geral, para a determinação dos valores de D_F , \bar{z}_{agl} e A_{agl} que caracterizam os aglomerados presentes em cada filme de Zr , analisamos, pelo menos, três aglomerados diferentes ($k = 1, 2$ e 3) em cada filme. Os valores de D_F , \bar{z}_{agl} e A_{agl} são, respectivamente, o resultado da média aritmética dos valores de $D_{F,k}$, $\bar{z}_{agl,k}$ e $A_{agl,k}$ obtidos para cada filme.

Os aglomerados também foram caracterizados, semi-quantitativamente, por seu tamanho médio, d_m . O valor de d_m foi estimado como sendo o valor médio entre a maior e a menor dimensão do aglomerado, nas direções x e y , de acordo com sua imagem de AFM. Por exemplo, a imagem do aglomerado apresentado na Figura 3.15(a) tem uma varredura de $6.0\mu\text{m} \times 6.0\mu\text{m}$ e $d_m \sim 5\mu\text{m}$.

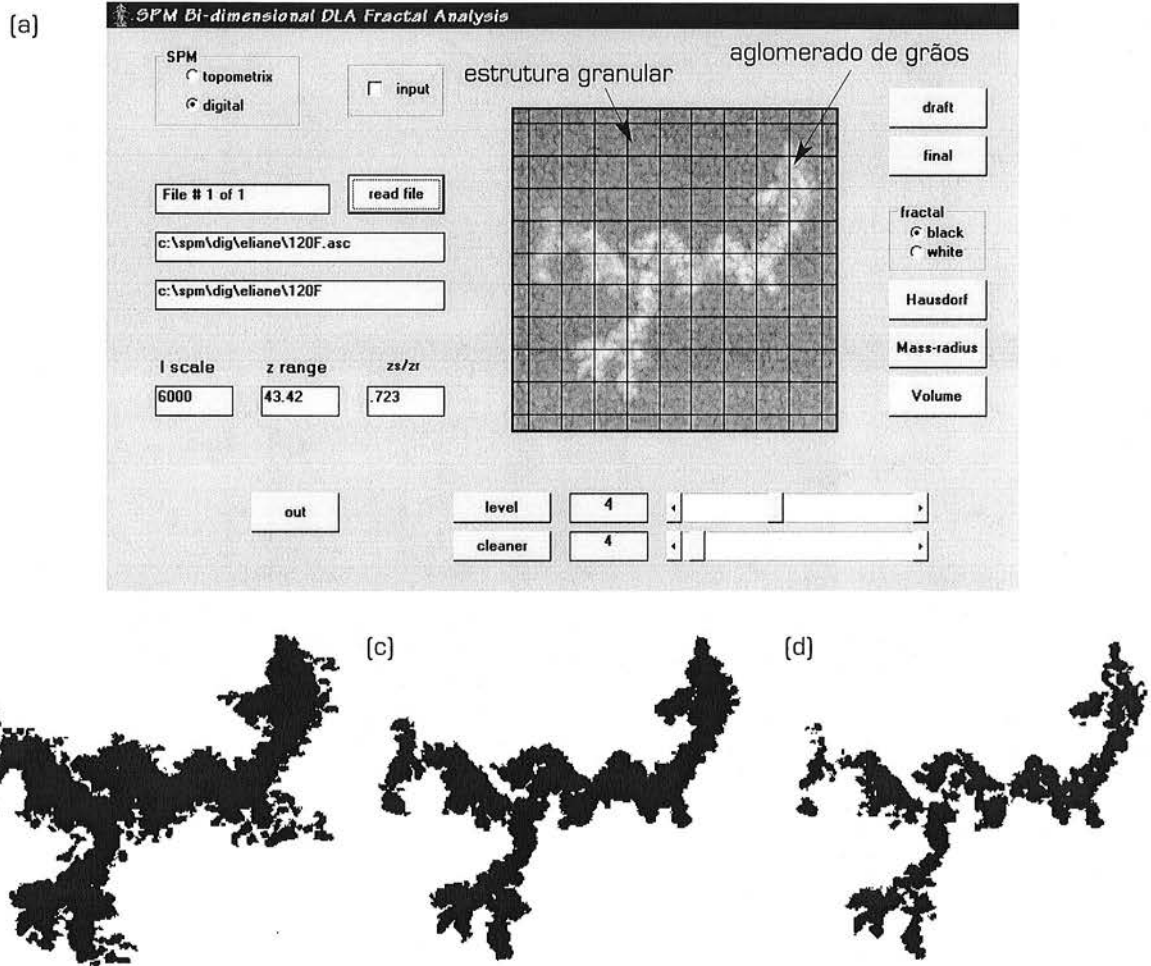


Figura 3.15: (a) Janela do *software* utilizado para o processamento das imagens de AFM dos aglomerados de grãos dos filmes de Zr, para o cálculo da dimensão fractal. (b) Contorno e área do aglomerado obtidos a partir de uma altura de corte abaixo da ideal ($z_c < z_{c,k}$). (c) Contorno e área do aglomerado obtidos a partir da altura de corte ideal ($z_c = z_{c,k}$). (d) Contorno e área do aglomerado obtidos a partir de uma altura de corte acima da ideal ($z_c > z_{c,k}$).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Descrição dos filmes fabricados

A espessura e o grau de contaminação dos filmes foram obtidos a partir dos espectros de RBS e NRA. As incertezas nas medidas foram estimadas determinando-se valores extremos (máximo e mínimo) de espessura e do grau de contaminação para os quais a concordância entre os espectros simulado e experimental era aceitável. Analisamos o grau de reprodutibilidade do método simulando diversos espectros do mesmo filme, adquiridos em dias de máquina diferentes. A incerteza na espessura dos filmes foi estimada em 7%. A incerteza na composição depende das massas atômicas dos elementos em questão e foi estimada, para o O, como sendo de no mínimo 2 at% e para os elementos pesados como sendo em torno de 0.1 at%. Além das incertezas do método, devemos considerar também, a acúrcia nos valores obtidos para a espessura dos filmes. Os valores da espessura são obtidos a partir das tabelas de *stopping power*, as quais possuem uma acurácia de, no mínimo, 90% dependendo do elemento em questão. Portanto, desvios em relação ao "valor verdadeiro" da espessura podem chegar a até 10% [130]. Utilizando o tempo de deposição de cada filme e a sua espessura, obtivemos a taxa de deposição dos filmes, que variou entre $0.07 \text{ nm/s} \leq t_d \leq 0.12 \text{ nm/s}$.

A Tabela 4.I apresenta os parâmetros de deposição de cada uma das séries de filmes fabricadas. A composição, os valores de E , t_d , e da pressão de base da câmara correspondentes a cada um dos filmes que compõem as séries da Tabela 4.I são apresentadas no Apêndice II.

Durante o desenvolvimento do projeto utilizamos dois alvos de Ti e dois alvos de Zr, fornecidos por fabricantes diferentes, com graus de pureza distintos. Para a fabricação dos filmes de Hf, Nb e Y utilizamos sempre o mesmo alvo. A Tabela 4.II mostra os números de identificação dos filmes (veja Capítulo 3, Seção 3.1.3), o fabricante e a pureza dos alvos utilizados para sua deposição e o grau de contaminação dos filmes obtido com RBS. De acordo com resultados de XRD e AFM, filmes de Ti e Zr depositados nas mesmas condições experimentais, mas utilizando alvos diferentes, apresentam propriedades cristalográficas e morfológicas semelhantes. Resultados de RBS indicam que nos filmes de Hf, além da contaminação de Zr, provinda do alvo, há uma contaminação de 1.4 at% de Ar, que foi o gás de trabalho utilizado durante a deposição dos filmes. Os filmes de Y apresentam uma contaminação considerável de O, sendo de aproximadamente 30 at% na superfície e de 10 at% no restante do filme.

Tabela 4.I: Descrição dos parâmetros de deposição utilizados para a fabricação das séries de filmes estudados neste trabalho.

Série	Parâmetro variável	T_S/T_M	E (nm)	P_{Ar} (mTorr)
ST-Ti	T_S/T_M	0.15 a 0.48	110 a 145	0.8
ST-Zr	T_S/T_M	0.14 a 0.43	120 a 155	0.8
ST-Hf	T_S/T_M	0.12 a 0.37	150 a 168	0.8
ST-Y	T_S/T_M	0.17 a 0.42	190 a 250	0.8
ST-Nb	T_S/T_M	0.14 e 0.27	135 e 145	0.8
SE-Ti015	E	0.15	48 a 320	0.8
SE-Ti043	E	0.43	47 a 310	0.8
SE-Zr014	E	0.14	46 a 302	0.8
SE-Zr027	E	0.27	28 a 331	0.8
SE-Zr032	E	0.32	43 a 372	0.8
SP-Ti015	E	0.15	71 a 125	0.8 a 13
SP-Ti043	P_{Ar}	0.43	73 a 128	0.8 a 13
SP-Zr032	P_{Ar}	0.32	123 a 141	0.8 a 16
SS-Zr	substrato	0.27	120	0.8
SC-TiO030	at% O	0.30	162 e 115	0.8
SC-ZrO032	at% O	0.32	177 e 120	0.8

Tabela 4.II: Características e fabricantes dos alvos utilizados para a fabricação dos filmes e correspondentes graus de contaminação dos filmes.

Elemento	Número característico do filme	Fabricante do alvo	Pureza	Contaminação no filme
Ti	de A.186 a A.737	ACI	99.99%	0.15at% Fe
	de A.847 a A.1007	Pure Tech Inc.	99.95%	-
Zr	de A.120 a A.240	ACI	99.9%	0.05at% Hf 0.18at% Sn
	de A.241 a A.1008	Pure Tech Inc.	99.5%	0.20at% Hf 0.40at% Fe 0.15at% Sn
Hf	todas	ACI	99.9%	3.3at% Zr 1.4at% Ar
Y	todas	ACI	99.8%	0.3at% Ta
Nb	todas	ACI	99.95%	0.1at% W

Em alguns casos, o grau de contaminação de O dos filmes foi estimado utilizando-se NRA. Com as medidas de NRA, é possível analisar quantitativamente o perfil do grau de contaminação de O ao longo da espessura dos filmes. Nosso objetivo ao utilizar essa técnica foi, em primeiro lugar, realizar uma avaliação mais precisa da quantidade, de eventuais contaminações de O, presentes nos filmes e, em segundo lugar, buscar uma correlação entre os graus de contaminação de O nos filmes

de Ti e sua OCP. Como veremos na Seção 4.4, os filmes de Ti sofrem uma transição estrutural com o aumento de T_S/T_M , trocando sua OCP de $\{0002\}$ para $\{10\bar{1}1\}$.

A identificação dos filmes analisados com NRA e a composição e espessura das camadas utilizadas nas simulações dos espectros estão apresentados na Tabela 4.III. As camadas da simulação correspondem à camada superficial do filme (camada menos espessa) e à camada que constitui o restante do filme (camada mais espessa).

Os resultados das medidas de NRA, indicam que os graus de contaminação de O na camada superficial dos filmes, com espessura média $E = 33$ nm, são de aproximadamente 20 at%. Na camada referente ao restante da espessura dos filmes, as simulações dos espectros de NRA fornecem valores entre zero e 2 at% de O.

Com exceção dos filmes listados na Tabela 4.III, os graus de contaminação de O presentes nos demais filmes foram obtidos com RBS.

Tabela 4.III: Resultados das simulações dos espectros de NRA de filmes de diferentes espessuras e depositados com diferentes valores de T_S/T_M .

Série	Amostra	Parâmetro de deposição variável	Composição das camadas	Espessura das camadas (nm)
ST-Ti	A.420	$T_S/T_M = 0.15$	Ti 81.8 O 18.0 Fe 0.2	35
			Ti 97.8 O 2.0 Fe 0.2	100
	A.850	$T_S/T_M = 0.30$	Ti 80.0 O 20.0	34
			Ti 98.0 O 2.0	90
	A.735	$T_S/T_M = 0.43$	Ti 78.0 O 21.8 Fe 0.2	28
			Ti 97.9 O 2.0 Fe 0.2	100
SE-Ti043	A.725	$E = 88$ nm	Ti 79.9 O 19.9 Fe 0.2	43
			Ti 98.9 O 0.9 Fe 0.2	56
	A.735	$E = 128$ nm	Ti 78.0 O 21.8 Fe 0.2	28
			Ti 97.9 O 2.0 Fe 0.2	100
A.731	$E = 217$ nm	Ti 81.9 O 18.0 Fe 0.1	30	
		Ti 99.8 Fe 0.2	185	
SE-Zr032 *	A.515	$E = 255$ nm	contaminação somente na superfície	
ST-Y *	A.472	$T_S/T_M = 0.39$	contaminação em todo o filme, sendo esta maior na superfície	

4.2 Características cristalográficas - Ti, Zr e Hf

Os difratogramas de raios X mostram que a estrutura cristalina dos filmes de Ti, Zr e Hf é hexagonal compacta (hcp). A OCP dos filmes de Ti é $\{0002\}$, $\{10\bar{1}1\}$ ou $\{10\bar{1}2\}$, dependendo dos parâmetros de deposição e a OCP dos filmes de Zr e Hf é $\{0002\}$, independentemente dos parâmetros de deposição.

* Não foi possível realizar de modo preciso a quantificação do grau de contaminação de O nesses filmes pois detectamos problemas na calibração da energia do acelerador durante a simulação dos espectros.

4.2.1 Dependência com a temperatura de deposição

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os difratogramas de raios X dos filmes de Ti, Zr e Hf depositados a baixas ($T_S/T_M \sim 0.14$) e altas ($T_S/T_M \sim 0.40$) temperaturas de deposição, respectivamente. A intensidade difratada para ângulos $2\theta > 50^\circ$ está multiplicada por um fator 10 para facilitar a visualização. Para baixas temperaturas, além da reflexão principal correspondente ao plano (0002), podemos observar também reflexões dos planos $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(20\bar{2}0)$ e (0004). À medida que aumentamos T_S/T_M , a evolução do grau de OCP dos filmes de Zr e Hf é muito semelhante, mas diferente da evolução observada para os filmes de Ti. Para altas temperaturas, a principal linha de difração nos filmes de Ti corresponde ao plano $(10\bar{1}1)$, enquanto nos filmes de Zr e Hf continua sendo a correspondente ao plano (0002). Outras reflexões, de menor intensidade, também podem ser observadas nos difratogramas.

A direção cristalográfica preferencial de crescimento, quando mecanismos de minimização da energia livre de superfície governam o processo, é a direção perpendicular à definida pelo plano de maior empacotamento atômico [14, 60, 72, 131, 132]. No caso de filmes com estrutura cristalina hcp essa direção é a $\langle 0002 \rangle$ [60, 132]. Knorr et al. reportaram que filmes de Ti, com $25 \text{ nm} \leq E \leq 100 \text{ nm}$, fabricados com equipamentos PDV comerciais apresentam OCP $\{0002\}$ para $T_S/T_M \leq 0.27$ e OCP $\{10\bar{1}1\}$ para $T_S/T_M \geq 0.40$ [35]. Os pesquisadores levantaram duas hipóteses sobre a troca de OCP dos filmes. A primeira está relacionada com a formação de uma interface filme-substrato que favoreceria o alinhamento preferencial do plano $(10\bar{1}1)$ paralelo à superfície do substrato. A outra hipótese está relacionada a prováveis contaminações de O que inibiriam a formação de grãos com OC $\{0002\}$.

O grau de OC $i\{hkl\}$ em função de T_S/T_M , dos filmes das séries ST-Ti, ST-Zr e ST-Hf, é mostrado na Figura 4.3. Na figura, os pontos indicados por I^{JCPDS} (em $T_S/T_M = 0.10$) não possuem correlação com a temperatura, indicando o valor esperado para a intensidade relativa das reflexões (0002) e $(10\bar{1}1)$ em amostras sem OCP, de acordo com as intensidades relativas apresentadas nas fichas JCPDS (veja Apêndice I e ref. 111). A partir da análise dos valores de $i\{hkl\}$ obtidos em diferentes difratogramas do mesmo filme e da qualidade do ajuste Lorentziano do pico de difração, estimamos a incerteza nos valores de $i\{hkl\}$ como sendo 5%.

Nos filmes de Zr e Hf o grau de OCP $i\{0002\}$ é bastante acentuado para todo intervalo de temperaturas estudado. Ele aumenta com o aumento de T_S/T_M , atingindo valores em torno de 100% a partir de $T_S/T_M = 0.25$. Nos filmes de Ti, à medida que aumentamos T_S/T_M de 0.15 para 0.36 o grau de OCP $i\{0002\}$ diminui, sendo que no intervalo de temperatura $0.36 < T_S/T_M < 0.40$ ocorre uma transição cristalográfica da OCP $\{0002\}$ para a OCP $\{10\bar{1}1\}$.

A Figura 4.4 apresenta os parâmetros de rede a e c , em função de T_S/T_M , dos filmes das séries ST-Ti, ST-Zr e ST-Hf. Os pontos indicados com as letras $a_{r,x}$ e $c_{r,x}$, com $x = \text{Ti, Zr e Hf}$, não possuem correlação com a temperatura, indicando os valores dos parâmetros de rede a e c fornecidos pelas fichas JCPDS para os elementos Ti, Zr e Hf [111]. Esses valores serão utilizados como referência em nossa análise. A incerteza nos valores dos parâmetros de rede foi calculada a partir da incerteza no valor de 2θ , a qual estimamos em $\sigma 2\theta = 0.04^\circ$.

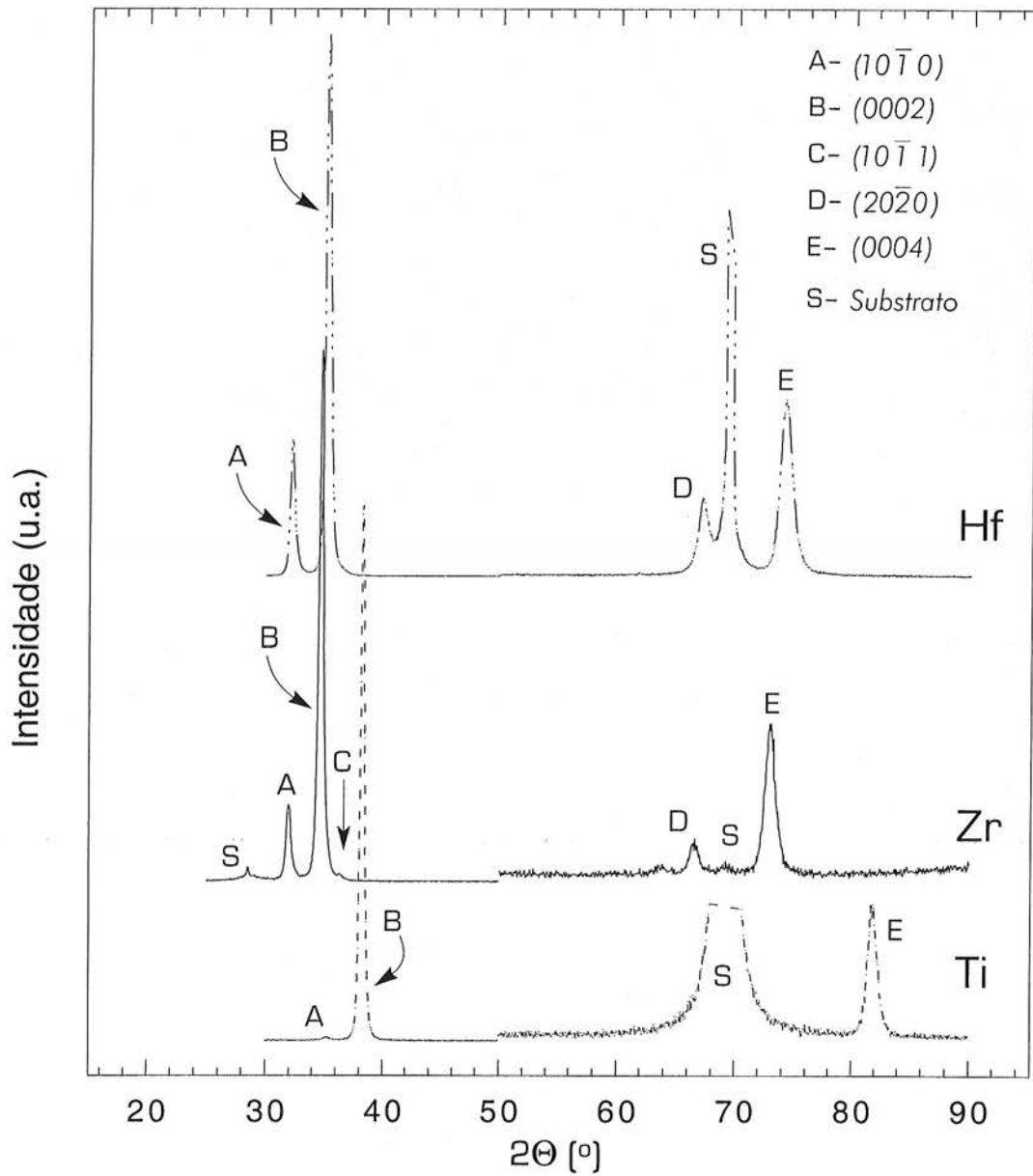


Figura 4.1: Difratogramas de raios X de um filme de Ti depositado com $T_S/T_M = 0.15$ e de filmes de Zr e Hf depositados com $T_S/T_M = 0.14$.

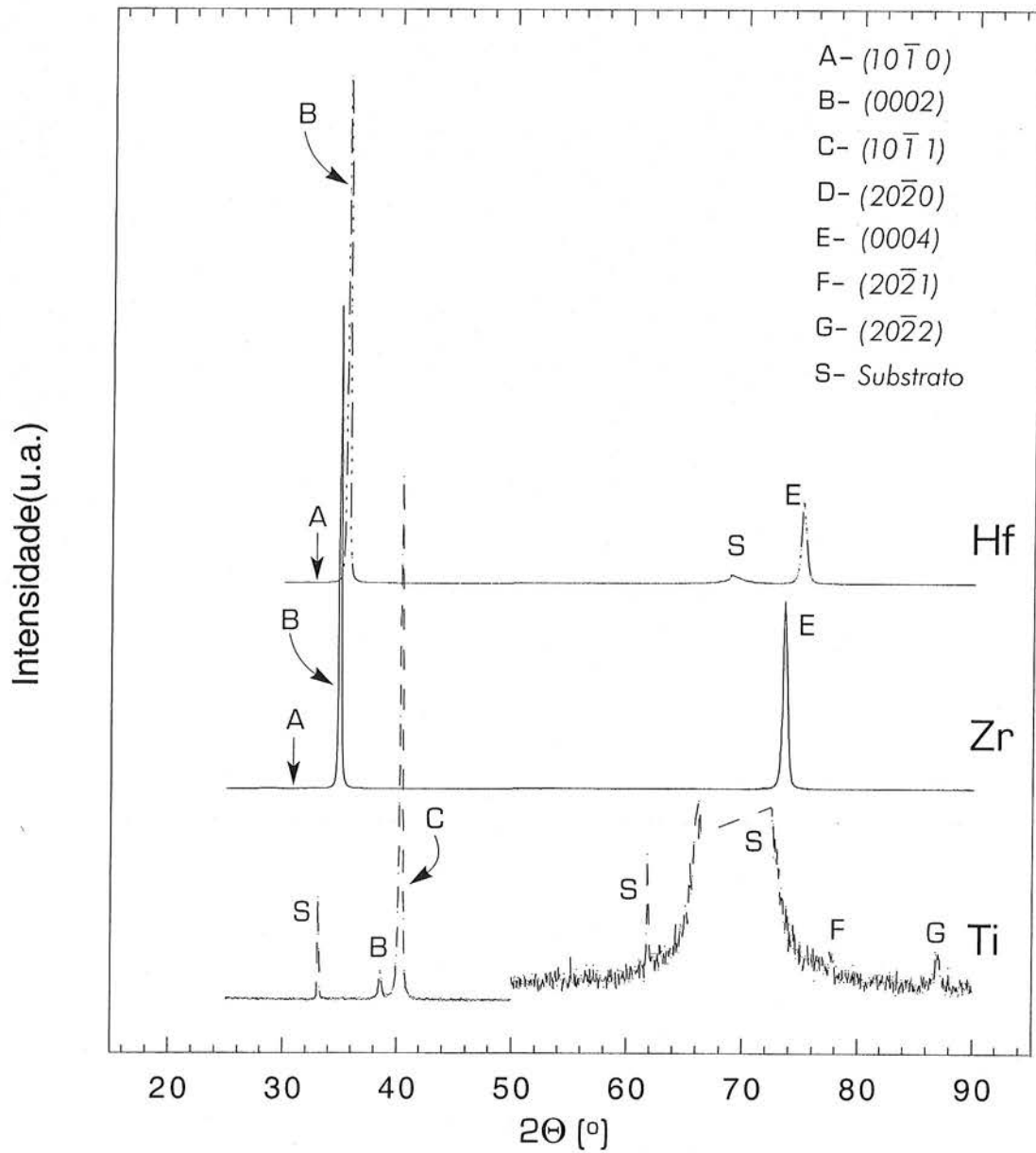


Figura 4.2: Difratomogramas de raios X de filmes de Ti, Zr e Hf depositados com $T_S/T_M = 0.43, 0.39$ e 0.37 , respectivamente.

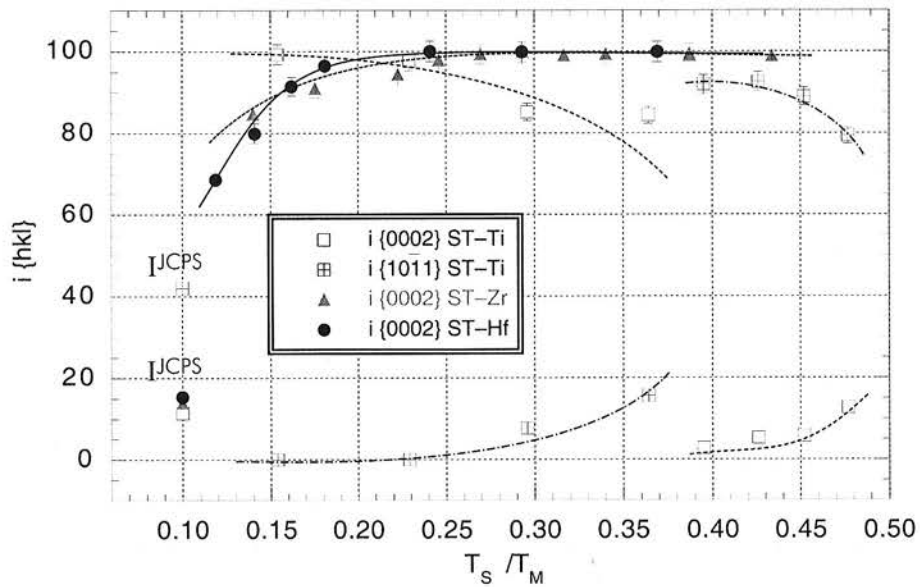


Figura 4.3: Grau de orientação cristalográfica dos filmes de Ti, Zr e Hf em função de T_S/T_M .

Na Figura 4.4(a), o valor de a para o filme de Ti depositado com $T_S/T_M = 0.15$ é menor que $a_{r,Ti}$. À medida que T_S/T_M aumenta, a aumenta apresentando um valor máximo, 0.17% maior que $a_{r,Ti}$, em $T_S/T_M \sim 0.30$. Para filmes de Ti depositados com $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.48$, os valores de a são aproximadamente constantes em torno de um valor 0.22% menor que $a_{r,Ti}$. Na Figura 4.4(b), à medida que T_S/T_M aumenta, o valor de c diminui, a partir de um valor 0.41% maior que $c_{r,Ti}$ em $T_S/T_M = 0.15$, até atingir um valor mínimo, 0.47% menor que $c_{r,Ti}$, em $T_S/T_M \sim 0.42$. No intervalo $0.42 < T_S/T_M \leq 0.48$, os valores de c voltam a aumentar, atingindo um valor 0.17% maior que $c_{r,Ti}$.

No intervalo $0.15 \leq T_S/T_M \leq 0.20$, os valores de a e de c dos filmes de Zr e Hf são maiores que os de referência (Figura 4.4(c) e 4.4(d), respectivamente). Com o aumento de T_S/T_M , o valor de a nos filmes de Zr diminui, atingindo um valor 1.0% menor que $a_{r,Zr}$ em $T_S/T_M = 0.43$, e nos filmes de Hf a aumenta, atingindo um patamar constante em torno de um valor 1.0% acima de $a_{r,Hf}$. Com o aumento de T_S/T_M , os valores de c dos filmes de Zr e Hf diminuem e tendem aos de referência, atingindo-os para $0.20 < T_S/T_M \leq 0.43$. Devemos lembrar que de acordo com a Figura 4.3, filmes de Zr e de Hf depositados com $0.25 < T_S/T_M \leq 0.43$ possuem grau de OCP $i\{0002\} \approx 100\%$.

As Figuras 4.5(a) e 4.5(b) mostram os valores de $D\{0002\}$ e de $D\{10\bar{1}1\}$ e seus valores normalizados pela espessura dos filmes, respectivamente, em função de T_S/T_M . A incerteza nos valores de $D\{hkl\}$ foi calculada a partir de $\sigma_{2\theta}$ e da incerteza da largura a meia altura do pico de difração β , $\sigma\beta$. O valor de $\sigma\beta$ foi estimado a partir do ajuste do pico de difração, com uma curva Lorentziana, conforme descrito na Seção 3.3.2.

Nos filmes de Zr e Hf, $D\{0002\}$ aumenta, à medida que T_S/T_M aumenta, evidenciando a formação de grãos cristalograficamente mais perfeitos. A melhor qualidade cristalina dos filmes de Zr em comparação com a dos filmes de Hf, pode estar relacionada ao fato da massa atômica do Zr ser menor que a do Hf. Se para o mesmo T_S/T_M , a mobilidade de superfície do Zr é maior que a do Hf, a probabilidade dos átomos de Zr atingirem pontos de menor energia na estrutura cristalina é maior que as dos átomos de Hf.

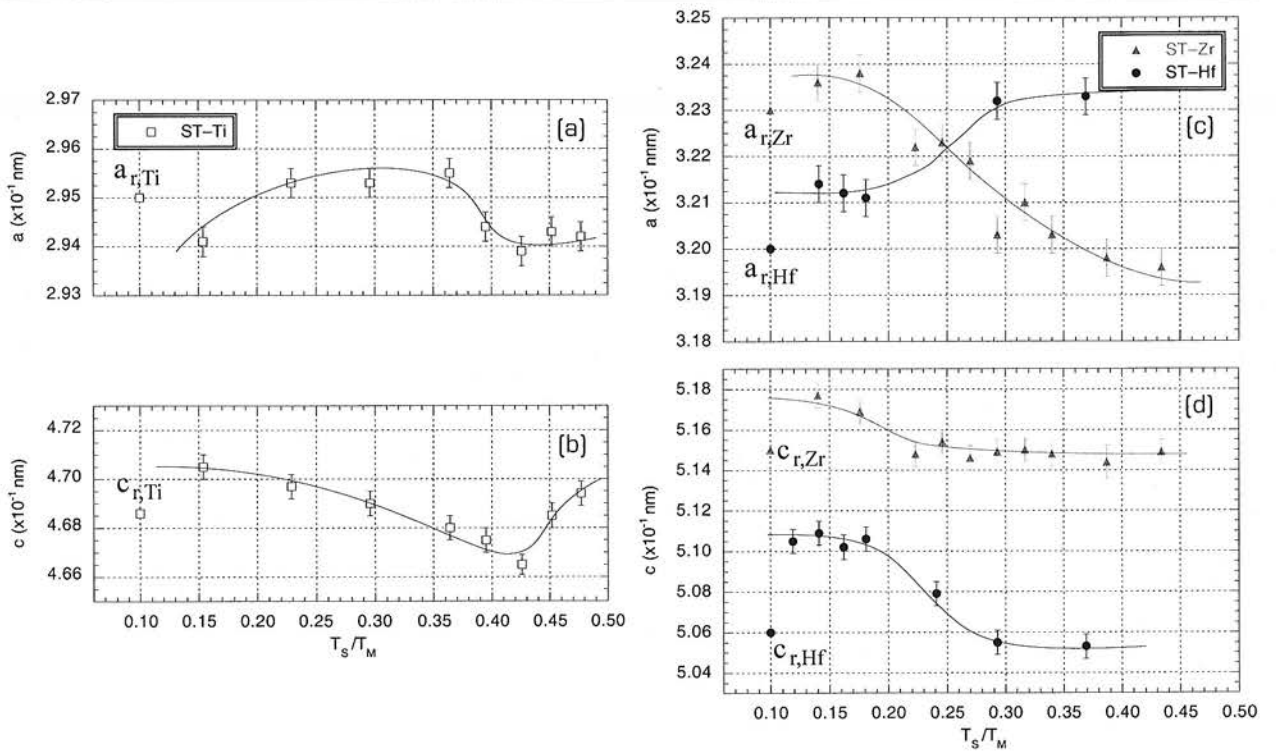


Figura 4.4: Parâmetros de rede (a) a e (b) c dos filmes de Ti e (c) a e (d) c dos filmes de Zr e Hf em função de T_s/T_M .

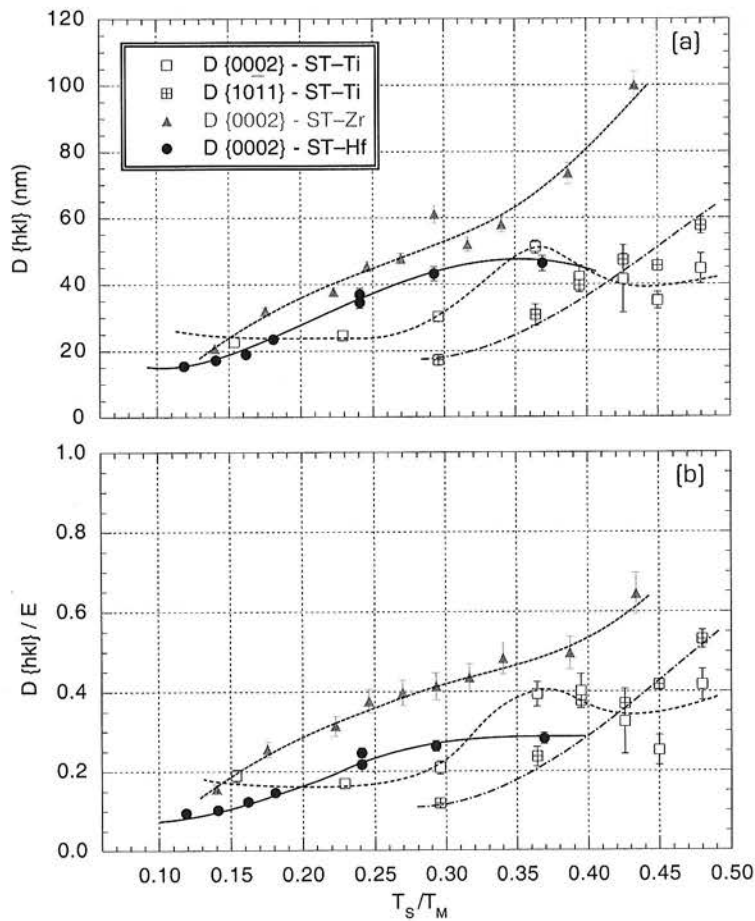


Figura 4.5: Para filmes de Ti, Zr e Hf (a) tamanho do grão cristalino e (b) tamanho do grão cristalino normalizado pela espessura dos filmes em função de T_s/T_M .

A dependência de $D\{0002\}$ com T_S/T_M para filmes de Ti, é bastante diferente da observada para os filmes de Zr e Hf. Isso já era esperado, uma vez que a evolução do grau de OCP com T_S/T_M para os filmes de Ti é diferente da observada para os filmes de Zr e Hf. O grau de OCP $i\{0002\}$ nos filmes de Ti, para $0.15 < T_S/T_M < 0.36$, está entre $100\% \geq i\{0002\} \geq 80\%$. Neste intervalo de temperaturas, $D\{0002\}$ aumenta, até atingir um valor máximo na região $0.36 < T_S/T_M < 0.39$. O aumento de $D\{0002\}$ dos filmes de Ti com o aumento de T_S/T_M está relacionado ao aumento da mobilidade dos átomos de Ti. Para $T_S/T_M \geq 0.39$, a OCP dos filmes de Ti é $\{10\bar{1}1\}$ e $D\{0002\}$ é praticamente constante; à medida que T_S/T_M aumenta e o grau de OC $i\{10\bar{1}1\}$ dos filmes aumenta, os valores de $D\{10\bar{1}1\}$ e de sua derivada em relação a T_S/T_M também aumentam.

Como os comportamentos gerais dos resultados apresentados nas Figuras 4.5(a) e 4.5(b) são bastante semelhantes, podemos dizer que as diferenças nas espessuras dos filmes das séries ST-Ti, ST-Zr e ST-Hf não afetam de modo significativo a qualidade cristalina dos filmes aqui considerados.

4.2.2 Dependência com a espessura dos filmes

Para estudar com mais detalhe o desenvolvimento da microestrutura dos filmes, fabricamos as séries de filmes de Ti e Zr com diferentes espessuras ($28 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$). Para os filmes de Ti, escolhemos duas temperaturas de deposição, $T_S/T_M = 0.15$ e 0.43 , nas quais os filmes possuem a OCP $\{0002\}$ e a OCP $\{10\bar{1}1\}$, respectivamente. Para os filmes de Zr, escolhemos três temperaturas diferentes, uma baixa, $T_S/T_M = 0.14$, uma intermediária, $T_S/T_M = 0.27$, e uma alta, $T_S/T_M = 0.32$.

A Figura 4.6 apresenta o grau de OCP $i\{hkl\}$ dos filmes de Ti e Zr em função de E . Filmes depositados a baixas temperaturas, séries SE-Ti015 e SE-Zr014, possuem um grau de OCP $i\{0002\}$ bastante acentuado e basicamente independente de E . O grau de OCP $i\{0002\}$ dos filmes de Ti ($i\{0002\} \sim 99\%$) é maior que o dos filmes de Zr ($i\{0002\} \sim 88\%$). Para os filmes de Ti depositados a altas temperaturas, série SE-Ti043, o grau de OCP $i\{10\bar{1}1\}$ tende a 100%, à medida que E aumenta. Como será discutido na Seção 4.5, esse comportamento é consequência do crescimento competitivo de grãos com diferentes orientações cristalográficas. Para os filmes de Zr depositados com valores intermediários e altos de T_S/T_M , séries SE-Zr027 e SE-Zr032, o grau de OCP $i\{0002\}$ atinge valores em torno de 100% para filmes com $120 \text{ nm} \leq E \leq 331 \text{ nm}$ e $90 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$, respectivamente.

As Figuras 4.7 e 4.8(a) mostram a variação de $D\{0002\}$ e $D\{10\bar{1}1\}$ dos filmes de Ti e $D\{0002\}$ dos filmes de Zr, respectivamente, em função de E . Para os filmes de Ti e Zr depositados a baixas temperaturas, o valor de $D\{0002\}$ é praticamente independente de E , sendo aproximadamente igual a 26 nm e 30 nm, respectivamente. Para os filmes de Ti e Zr depositados com temperaturas intermediárias e altas, a qualidade cristalina melhora com o aumento de E , ou seja, os valores de $D\{10\bar{1}1\}$ e $D\{0002\}$ aumentam.

Para analisar a taxa média de variação de $D\{hkl\}$ em relação a E , ajustamos retas médias aos dados para intervalos convenientes de E . Para a série SE-Ti043 (Figura 4.7), podemos observar duas taxas médias de variação de $D\{hkl\}$ em relação a E . Para $47 \text{ nm} \leq E \leq 168 \text{ nm}$, a taxa média de variação é $\Delta D\{10\bar{1}1\}/\Delta E = 0.255(1)$ e para $168 \text{ nm} \leq E \leq 310 \text{ nm}$, $\Delta D\{10\bar{1}1\}/\Delta E = 0.110(3)$. Na

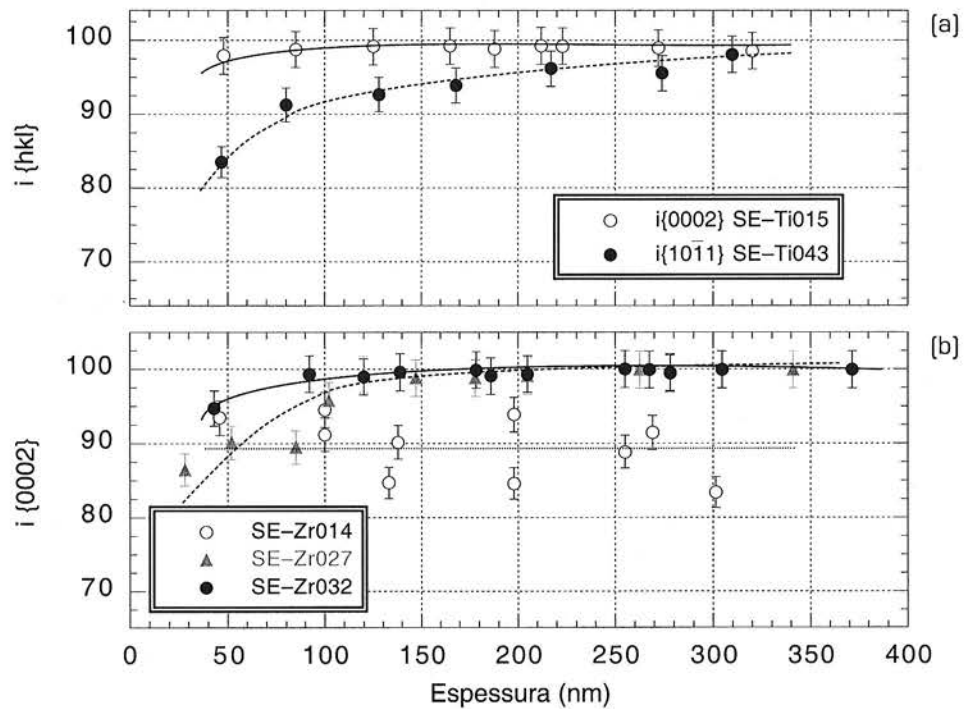


Figura 4.6: Grau de orientação cristalográfica preferencial em função de E (a) dos filmes de Ti depositados com $T_S/T_M = 0.15$ e 0.43 e (b) dos filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.14$, 0.27 e 0.32 .

série SE-Zr027 (Figura 4.8(a)), observamos uma única taxa média de variação de $D_{\{0002\}}$ em relação a E , $\Delta D_{\{0002\}}/\Delta E = 0.148(3)$. Para a série SE-Zr032 (Figura 4.8(a)), observamos um significativo aumento de $\Delta D_{\{0002\}}/\Delta E$ à medida que E aumenta; no intervalo $43 \text{ nm} \leq E \leq 186 \text{ nm}$, $\Delta D_{\{0002\}}/\Delta E = 0.16(3)$ e no intervalo $186 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$, $\Delta D_{\{0002\}}/\Delta E = 0.546(14)$. Tanto para os filmes de Ti quanto para os filmes de Zr, alterações em $\Delta D_{\{hkl\}}/\Delta E$ estão relacionadas a alterações da importância relativa dos mecanismos que governam a formação do filme. Esses mecanismos serão discutidos na Seção 4.5.

Na Figura 4.8(b) observamos que, para $255 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$, os valores percentuais de $D_{\{0002\}}$ em relação a E saturam em aproximadamente 43% para a série SE-Zr032, e em aproximadamente 28% para a série SE-Zr027. Para a série SE-Zr014 não é observada uma saturação nos valores de $D_{\{0002\}}/E$. A diferença nos comportamentos de saturação das três séries deve-se, principalmente, às diferenças em T_S/T_M .

Para melhor discriminar os mecanismos responsáveis pela evolução microestrutural dos filmes durante a deposição, fabricamos a amostra A.1003*. Essa amostra foi depositada com $T_S/T_M = 0.32$. Após 35 minutos de deposição, o que corresponde a $E = 179 \text{ nm}$, interrompemos a deposição do filme, porém mantivemos a temperatura do substrato em $T_S/T_M = 0.32$ por 15 minutos adicionais. O tempo total de 50 minutos (35 minutos + 15 minutos) corresponde ao tempo de deposição de uma amostra com $E = 278 \text{ nm}$. O valor de $D_{\{0002\}}$ correspondente à amostra A.1003 é apresentado na Figura 4.8(a), estando indentificado com o nome da amostra. Comparemos o valor de $D_{\{0002\}}$ da amostra A.1003 com os das amostras A.516 ($E = 186 \text{ nm}$) e A.856 ($E = 278 \text{ nm}$), as

* Os filmes das séries de amostras de diferentes espessuras foram fabricados mantendo-se a taxa de deposição constante ($t_d \sim 0.09 \text{ nm/s}$) e variando-se os tempos de deposição, como discutido na Seção 3.1.

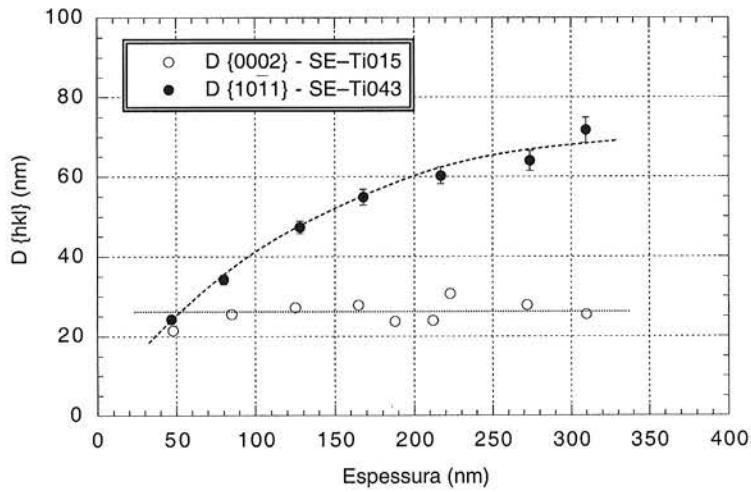


Figura 4.7: Tamanho do grão cristalino referente às orientações cristalográficas preferenciais dos filmes de Ti depositados com $T_S/T_M=0.15$ e 0.43 em função de E .

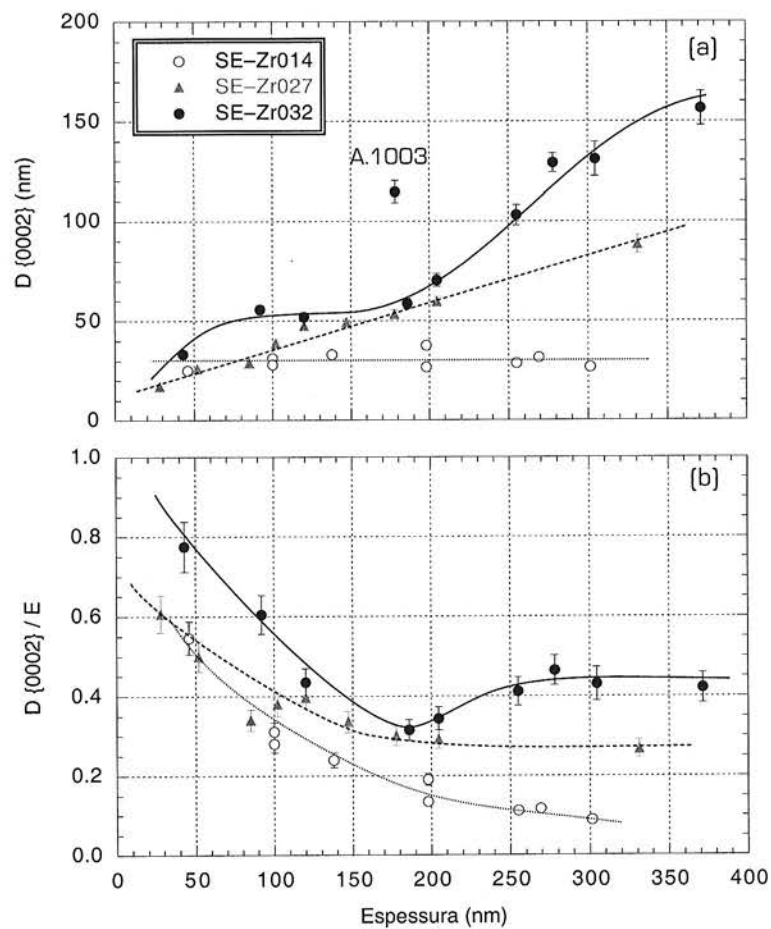


Figura 4.8: (a) Tamanho do grão cristalino e (b) tamanho do grão cristalino normalizado pela espessura dos filmes, referente à orientação $\{0002\}$, para os filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.14, 0.27$ e 0.32 , em função de E .

quais não sofreram tratamento térmico pós-deposição. Para a amostra A.1003, $D\{0002\} = 115(5) \text{ nm}$. Este valor é 96% maior que o da amostra A.516 ($D\{0002\} = 59(3) \text{ nm}$) e praticamente igual ao da amostra A.856 ($D\{0002\} = 129(5) \text{ nm}$). Assim, vemos que para a temperatura considerada, parte do aumento observado nos valores de $D\{0002\}$, para filmes de Zr com $200 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$, é consequência da ação de mecanismos de difusão *bulk* durante a deposição do filme. O efeito de mecanismos de difusão *bulk* pode também ser observado na série SE-Zr027, porém em menor escala do que na série SE-Zr032, uma vez que a temperatura de deposição é mais baixa. Nos filmes de Ti, série SE-Ti043, a presença de mecanismos de difusão *bulk* não é evidente, pelo menos para filmes com $47 \text{ nm} \leq E \leq 310 \text{ nm}$.

4.2.3 Dependência com a pressão parcial do Ar

Objetivando analisar o efeito da pressão parcial do gás Ar nas propriedades estruturais dos filmes, fabricamos as séries SP-Ti015, SP-Ti043 e SP-Zr032. O grau de OCP $i\{hkl\}$ dos filmes destas séries em função de P_{Ar} é apresentado na Figura 4.9 e as diversas reflexões presentes nos filmes são apresentadas nas Tabelas 4.IV e 4.V, bem como os valores de referência das fichas JCPDS.

Nos filmes de Ti da série SE-Ti015, observamos que o grau de OCP $i\{0002\}$ decai ligeiramente com o aumento de P_{Ar} de 0.8 mTorr para 13 mTorr, sendo sempre significativamente superior que o valor de referência (Figura 4.9(a)); à medida que P_{Ar} aumenta, observa-se uma tendência de aumento do grau de OC $i\{10\bar{1}1\}$ e OC $\{10\bar{1}0\}$ (Tabela 4.IV). Nos filmes de Ti da série SE-Ti043, observamos que com o aumento de P_{Ar} , o grau de OCP $i\{10\bar{1}1\}$ decai de forma mais acentuada do que o grau de OCP $i\{0002\}$ nos filmes da série SE-Ti015 (Figura 4.9(a)); à medida

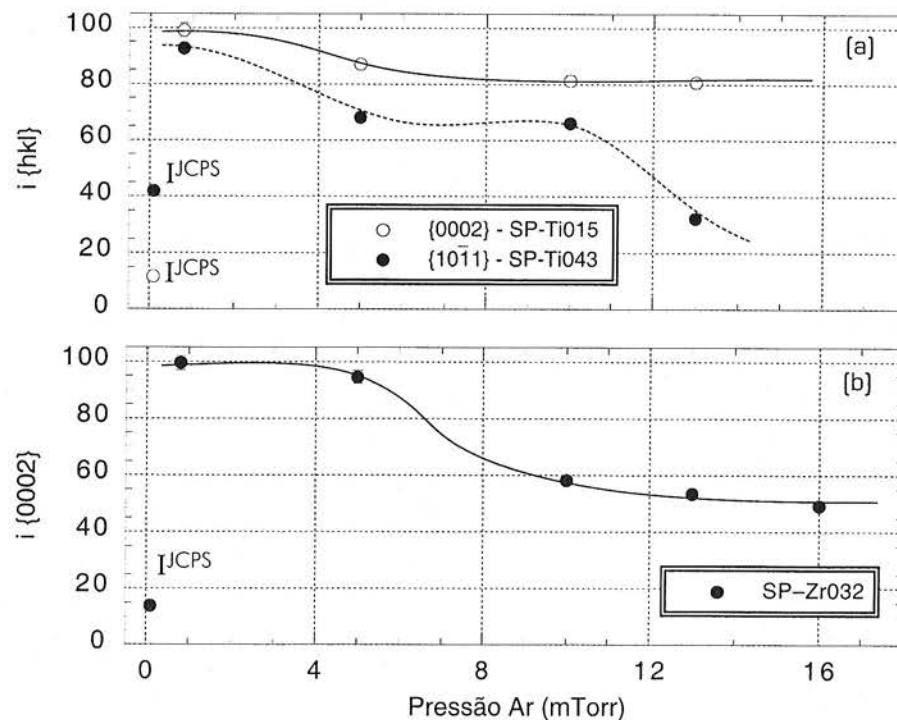


Figura 4.9: Grau de orientação cristalográfica preferencial $i\{hkl\}$ em função de P_{Ar} para [a] filmes de Ti depositados com $T_S/T_M = 0.15$ e 0.43 e [b] filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.32$.

que P_{Ar} aumenta, observa-se um aumento do grau de OC $i\{0002\}$ e para $P_{Ar} = 13$ mTorr os filmes apresentam a OCP $\{10\bar{1}2\}$ (Tabela 4.IV). A influência de P_{Ar} é mais acentuada nos filmes da série SE-Ti043 do que nos filmes da série SE-Ti015.

Nos filmes de Zr da série SE-Zr032, notamos que à medida que P_{Ar} aumenta, o grau de OCP $i\{0002\}$ diminui, enquanto o grau de OC $i\{10\bar{1}1\}$ aumenta e outras reflexões aparecem (Figura 4.9(b) e Tabela V). Para todo o intervalo de P_{Ar} estudado, o grau de OCP $i\{0002\}$ dos filmes é maior que o de referência.

Portanto, de acordo com nossos resultados, tanto para os filmes de Ti quanto para os de Zr, observamos uma tendência da OC dos filmes tornarem-se aleatórias à medida que P_{Ar} aumenta.

Tabela 4.IV: Grau de orientação cristalográfica das reflexões observadas nos difratogramas de raios X dos filmes das séries SP-Ti015 e SP-Ti043 e seus valores de referência.

Série SP-Ti015

P_{Ar} (mTorr)	$i\{10\bar{1}0\}$	$i\{0002\}$	$i\{10\bar{1}1\}$	$i\{10\bar{1}2\}$
referência JCPDS	13.17%	11.52%	41.98%	7.82%
0.8	0.84%	99.16%	–	–
5.0	1.18%	87.11%	5.95%	5.75%
10	–	81.15%	18.85%	–
13	10.21%	80.55%	9.24%	–

Série SP-Ti043

P_{Ar} (mTorr)	$i\{10\bar{1}0\}$	$i\{0002\}$	$i\{10\bar{1}1\}$	$i\{10\bar{1}2\}$	$i\{11\bar{2}0\}$	$i\{11\bar{2}2\}$	$i\{20\bar{2}1\}$
referência JCPDS	13.17%	11.52%	41.98%	7.82%	7.00%	6.58%	5.35%
0.8	0.26%	5.30%	92.65%	–	–	–	1.79%
5.0	6.91%	10.94%	68.13%	3.59%	10.44%	–	–
10	11.96%	10.26%	66.11%	–	7.83%	–	3.85%
13	7.92%	13.64%	32.27%	22.58%	–	9.70%	–

Tabela 4.V: Grau de orientação cristalográfica das reflexões observadas nos difratogramas de raios X dos filmes da série SP-Zr032 e seus valores de referência.

Série SP-Zr032

P_{Ar} (mTorr)	$i\{10\bar{1}0\}$	$i\{0002\}$	$i\{10\bar{1}1\}$	$i\{10\bar{1}2\}$	$i\{11\bar{2}0\}$	$i\{10\bar{1}3\}$	$i\{10\bar{1}4\}$
referência JCPDS	13.79%	13.79%	39.85%	6.51%	6.51%	6.90%	1.15%
0.8	0.37%	99.63%	–	–	–	–	–
5.0	0.50%	94.59%	4.54%	0.11%	0.27%	–	–
10	2.76%	58.14%	19.57%	4.89%	8.79%	5.84%	–
13	6.14%	53.50%	18.43%	4.76%	10.64%	5.06%	1.47%
16	5.62%	49.14%	26.30%	5.34%	8.51%	5.09%	–

A Figura 4.10 apresenta o comportamento de $D\{hkl\}$, referente à OCP dos filmes de Ti e Zr, como função de P_{Ar} . Nas séries SP-Ti015 e SP-Ti043, $D\{hkl\}$ tende a diminuir com o aumento de P_{Ar} .

indicando a perda da qualidade cristalina dos filmes como um todo. Estes resultados indicam que a formação da OC depende da energia com que os átomos chegam à superfície do filme e da mobilidade dos adátomos.

Na série SP-Zr032, $D\{0002\}$ é basicamente independente de P_{Ar} . Este resultado indica que a qualidade cristalina dos filmes é definida principalmente por T_S/T_M .

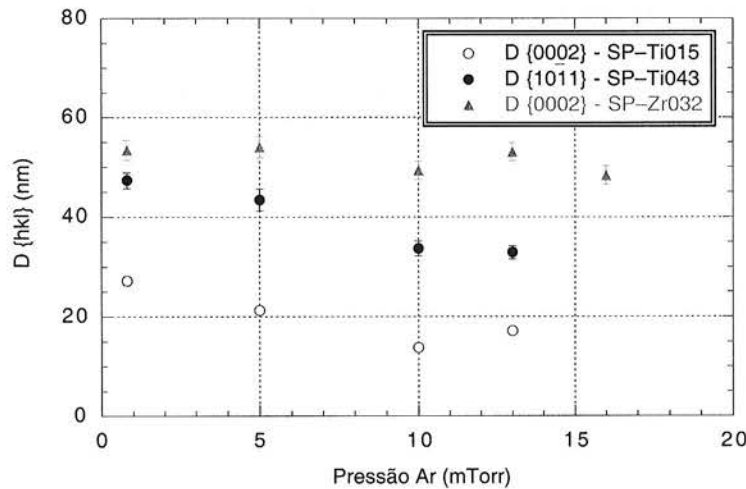


Figura 4.10: Tamanho do grão cristalino referente à OCP dos filmes de Ti depositados com $T_S/T_M = 0.15$ e 0.43 dos filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.32$, em função de P_{Ar} .

4.2.4 Dependência com o substrato

Para verificar o efeito do substrato nas propriedades microestruturais dos filmes de Zr, fabricamos a série SS-Zr. A Tabela 4.VI apresenta os resultados obtidos para o grau de OCP $i\{0002\}$, o grau de cristalinidade $*$, o tamanho do grão cristalino $D\{0002\}$ e os parâmetros de rede a e c , dos filmes que compõem a série.

Vemos que o grau de OCP $i\{0002\}$ dos filmes não depende do substrato utilizado, porém o filme depositado sobre o substrato amorfo (SiO_2) possui uma qualidade cristalina melhor do que os filmes depositados sobre os substratos cristalinos, Si (100) e Si (111), como evidenciado no seu grau de cristalinidade relativa e tamanho do grão cristalino $D\{0002\}$.

Dentro do erro das medidas, os valores de c dos filmes são iguais ao valor de referência, enquanto os valores de a dependem do substrato utilizado e são menores que o valor de referência. Espera-se que a seja mais suscetível que c a efeitos da interface filme-substrato, pois a OCP $\{0002\}$ dos filmes é bastante acentuada.

* O grau de cristalinidade é definido como a soma das intensidades integradas dos picos referentes a todas as reflexões cristalinas ($\sum I\{hkl\}$), normalizada pela espessura do filme ($\sum I\{hkl\}/E$). Para um conjunto de amostras, o grau de cristalinidade é ainda normalizado pelo maior valor encontrado de $\sum I\{hkl\}/E$.

Tabela 4.VI: Características cristalográficas dos filmes de Zr da série SS-Zr, depositados sobre diferentes substratos a $T_S/T_M=0.27$.

Filme	i {0002}	Grau de	D {0002}	a (nm)	c (nm)
referência JCPDS	13.8%	Cristalinidade	(nm)	0.3232	0.5147
Zr / Si (111)	98.3%	0.65	467(19)	0.3226(4)	0.5148(6)
Zr / Si (100)	98.8%	0.22	467(19)	0.3220(4)	0.5146(6)
Zr / SiO ₂	98.5%	1.00	524(20)	0.3215(4)	0.5145(6)

4.3 Morfologia de Superfície

Nesta seção apresentaremos imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Ti, Zr e Hf. Além disso, serão apresentados os comportamentos do diâmetro médio dos grãos (G_d) e da rugosidade RMS (R_{RMS}) em função de T_S/T_M , E e P_{Ar} .

4.3.1 Dependência com a temperatura de deposição

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 mostram, respectivamente, imagens de AFM representativas das superfícies dos filmes das séries ST-Ti, ST-Zr e ST-Hf, para $0.12 \leq T_S/T_M \leq 0.48$. Note que imagens com duas varreduras distintas, $1.0\mu\text{m} \times 1.0\mu\text{m}$ e $2.5\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m}$, são apresentadas nas figuras. A evolução da morfologia granular de superfície dos filmes de Zr e Hf com o aumento de T_S/T_M é, qualitativamente, semelhante entre si, ao que concerne à variação de G_d e às características dos contornos de grão. Por outro lado, o comportamento morfológico dos filmes de Ti, é bastante diferente do observado nos filmes de Zr e Hf.

Filmes de Ti, Zr e Hf depositados com $0.12 \leq T_S/T_M \leq 0.23$ mostram uma morfologia granular de superfície composta por pequenos grãos arredondados e por contornos de grão compactos. Nas condições experimentais consideradas, a mobilidade dos adátomos é baixa, porém suficiente para superar os efeitos de sombreamento.

Para $0.23 \leq T_S/T_M \leq 0.48$, observamos que, de modo geral, o aumento de T_S/T_M leva a um aumento de G_d . Nos filmes de Ti e Zr, os grãos tornam-se bastante facetados e nos filmes de Zr e Hf as distribuições dos valores de $G_{d,i}$ tornam-se mais estreitas.

A alteração relativa da morfologia granular de superfície dos filmes de Ti, depositados com $0.23 \leq T_S/T_M \leq 0.48$ é bastante evidente (Figura 4.11). Em todos os filmes depositados nesse intervalo de T_S/T_M , os grãos são facetados. Porém, devemos lembrar que, para $0.36 \leq T_S/T_M \leq 0.39$, ocorre uma troca na OCP dos filmes de Ti (Seção 4.2), sendo esse fato refletido na forma pela qual os grãos são facetados.

Para os filmes de Zr e Hf, depositados com $0.22 < T_S/T_M < 0.39$, os contornos de grão são acentuados, característicos de uma microestrutura formada por grãos colunares. Nos filmes de Zr, depositados com $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.43$, observamos que a superfície dos grãos é bastante lisa, e que o percentual da área superficial do filme composta por contornos de grão é menor que o observado em filmes depositados com $0.14 \leq T_S/T_M \leq 0.34$. A evolução observada para a morfologia granular

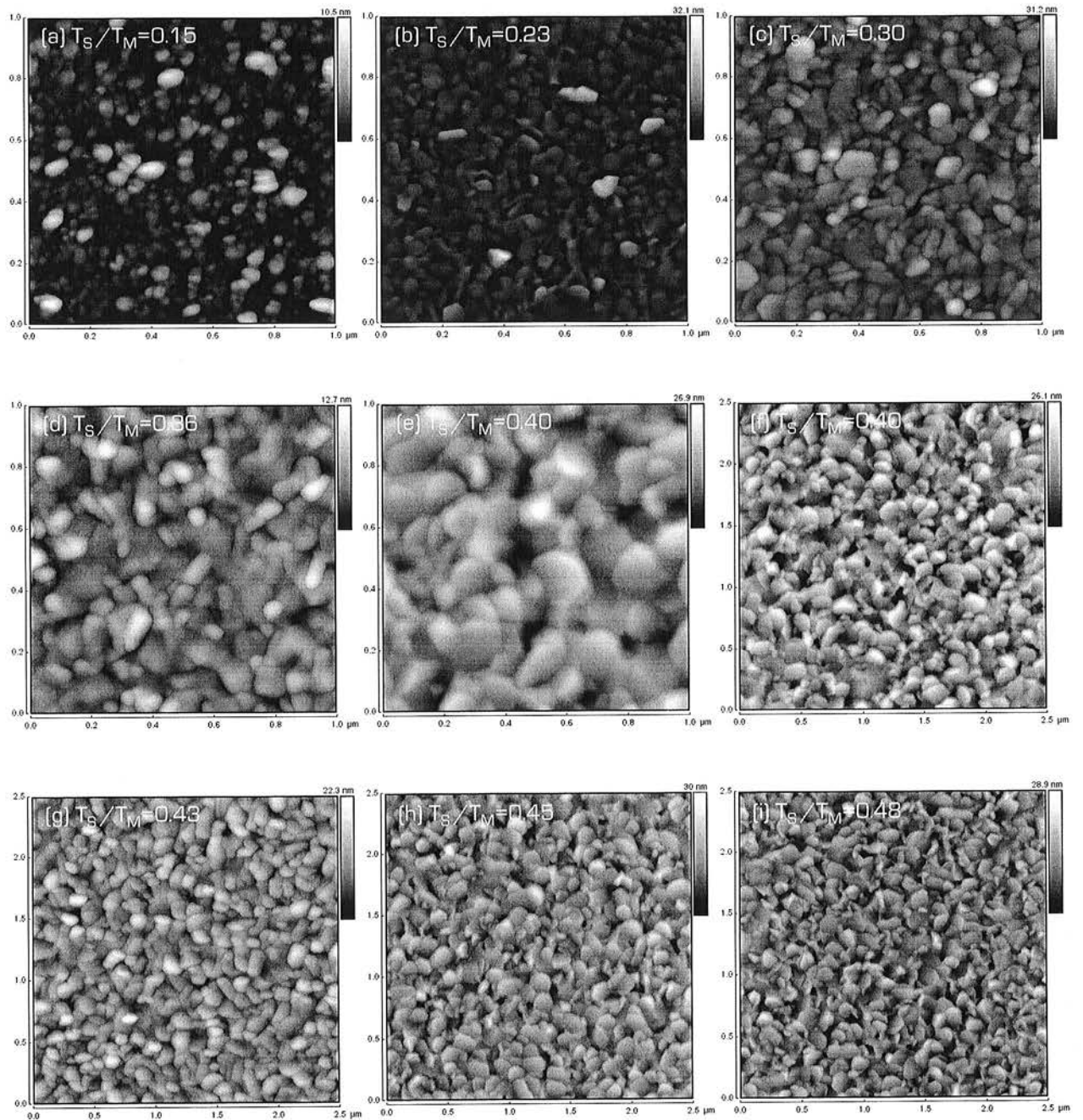


Figura 4.11: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Ti da série ST-Ti depositados com $0.15 \leq T_S/T_M \leq 0.48$.

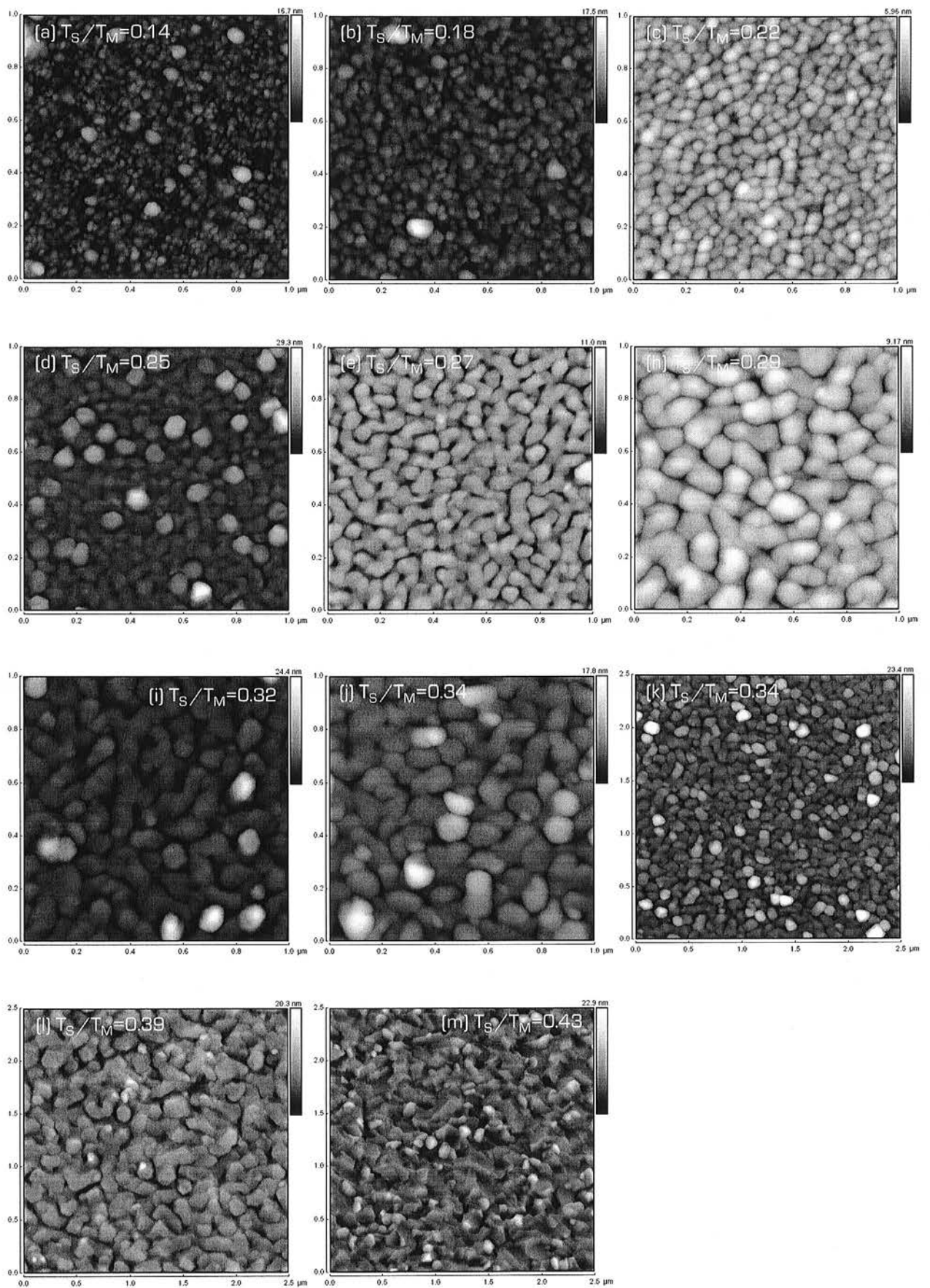


Figura 4.12: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Zr da série ST-Zr depositados com $0.14 \leq T_S/T_M \leq 0.43$.

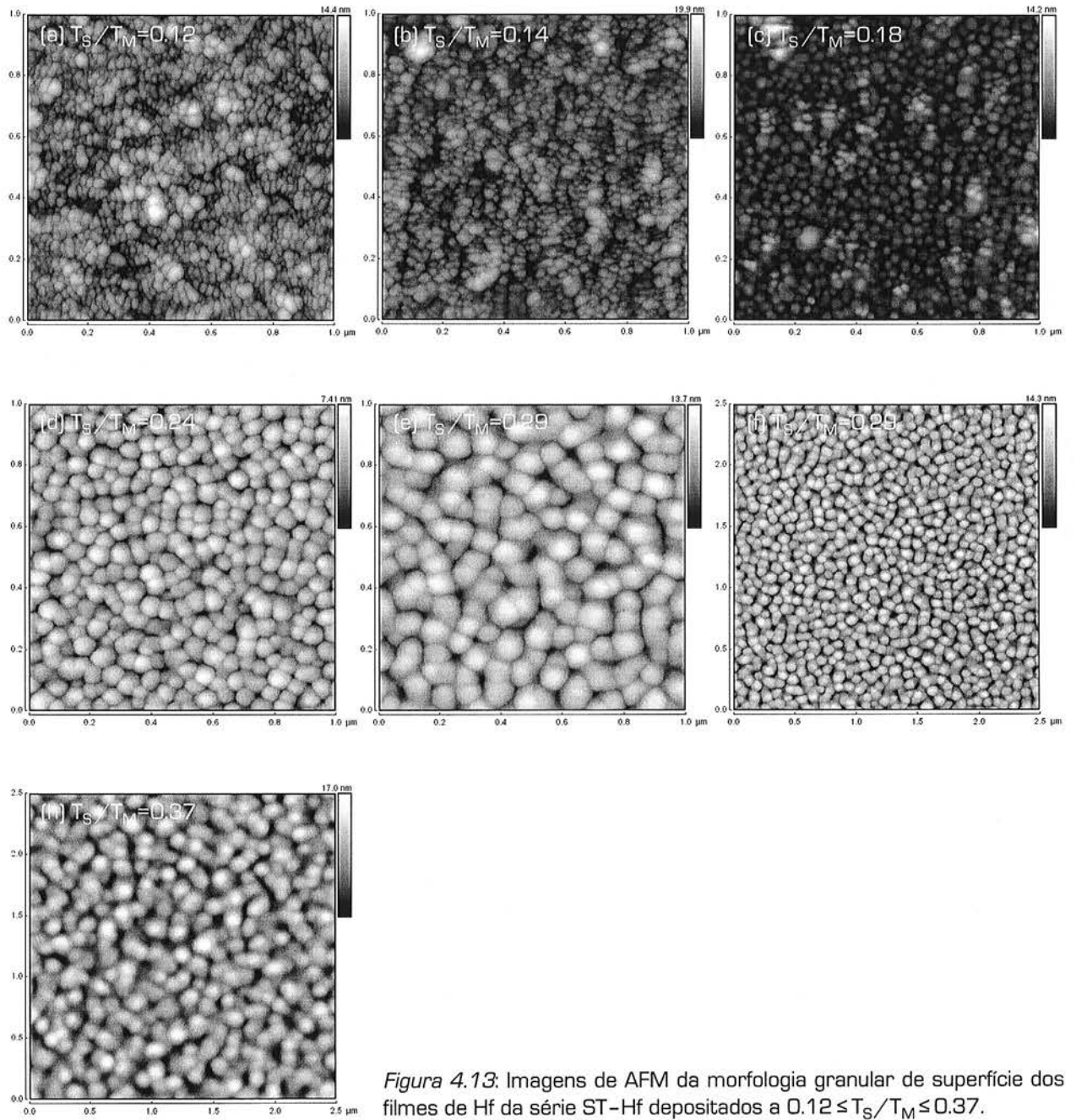


Figura 4.13: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Hf da série ST-Hf depositados a $0.12 \leq T_s/T_m \leq 0.37$.

de superfície é consequência do aumento da difusão de superfície, da difusão bulk e da mobilidade dos contornos de grão, à medida que T_S/T_M aumenta.

A Figura 4.14 apresenta o valor de G_d em função de T_S/T_M para os filmes das séries ST-Ti, ST-Zr e ST-Hf. A incerteza no valor de G_d foi considerada como sendo igual ao desvio padrão da média dos valores de $G_{d,i}$ (veja Capítulo 3, Seção 3.4.4). O valor de G_d dos filmes de Ti aumenta de 36.6(8) nm para 92(2) nm no intervalo $0.15 \leq T_S/T_M \leq 0.36$, o que corresponde a uma taxa média $\Delta G_d/\Delta(T_S/T_M) = 235(18)$. No intervalo $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.48$, G_d atinge um patamar em torno de 120 nm. Para os filmes de Zr, a partir da curva média traçada na Figura 4.14, é possível identificar quatro regiões de T_S/T_M , com diferentes taxas de variação de G_d . Na região $0.14 \leq T_S/T_M \leq 0.22$, o aumento de G_d não é muito acentuado, apresentando uma taxa média de variação $\Delta G_d/\Delta(T_S/T_M) = 183(18)$. Na região $0.22 \leq T_S/T_M \leq 0.32$ a taxa média de variação de G_d é a maior observada neste trabalho, sendo igual a $\Delta G_d/\Delta(T_S/T_M) = 602(29)$. Na região $0.32 < T_S/T_M \leq 0.38$ observamos um ponto de inflexão da curva média e na região $0.38 \leq T_S/T_M \leq 0.43$, G_d é praticamente constante e igual a 193 nm. As diferentes taxas de variação de G_d em relação T_S/T_M estão relacionadas com a importância relativa dos diferentes mecanismos de crescimento dos grãos que atuam durante a evolução da microestrutura dos filmes. Esses mecanismos serão discutidos na Seção 4.5. Como já esperado da análise qualitativa das imagens de AFM, os filmes de Zr e os de Hf apresentam comportamentos semelhantes para a evolução de G_d em relação T_S/T_M .

A Figura 4.15 apresenta os valores de R_{RMS} em função de T_S/T_M dos filmes das séries ST-Ti, ST-Zr e ST-Hf. A incerteza no valor de R_{RMS} foi considerada como sendo o desvio padrão de R_{RMS} (veja Capítulo 3, Seção 3.4.4). Nos filmes de Ti, R_{RMS} apresenta um ponto de máximo em $T_S/T_M = 0.39$. Podemos também observar dois pontos, correspondentes a $T_S/T_M = 0.36$ e $T_S/T_M = 0.43$, que não se ajustam à curva média traçada para os dados (linha cheia). Sabemos que na região $0.36 \leq T_S/T_M \leq 0.39$ os filmes de Ti têm sua OCP alterada de $\{0002\}$ para $\{10\bar{1}1\}$. Portanto, essa região de T_S/T_M corresponde a uma região de transição cristalográfica e, conseqüentemente, nela o grau de reprodutibilidade dos mecanismos atômicos que levam à evolução da morfologia granular dos filmes diminui. De acordo com a curva traçada em linha pontilhada no gráfico da Figura 4.15, é possível ainda supor que na região $0.36 \leq T_S/T_M \leq 0.39$ existe um ponto de mínimo nos valores de R_{RMS} . Para uma compreensão melhor, seriam necessários estudos adicionais do comportamento de R_{RMS} dos filmes de Ti em relação à T_S/T_M .

A evolução de R_{RMS} com T_S/T_M é semelhante nos filmes de Zr e Hf. Em ambos os casos, a curva média dos dados apresenta um ponto de mínimo (em $T_S/T_M = 0.27$ para o Zr e em $T_S/T_M = 0.24$ para o Hf). Para temperaturas altas, $0.32 \leq T_S/T_M \leq 0.43$, o R_{RMS} dos filmes de Zr atinge um patamar de saturação com $R_{RMS}^{sat} \sim 2.3$ nm e nos filmes de Hf, R_{RMS} tende a $R_{RMS}^{sat} \sim 2.9$ nm. Os pontos de mínimo de R_{RMS} ocorrem em temperaturas a partir das quais a taxa de variação de G_d aumenta e o grau OCP $i\{0002\}$ atinge praticamente 100%. Nos filmes de Zr, o patamar de saturação de R_{RMS} ocorre para filmes com morfologia granular de superfície compacta (Figura 4.12).

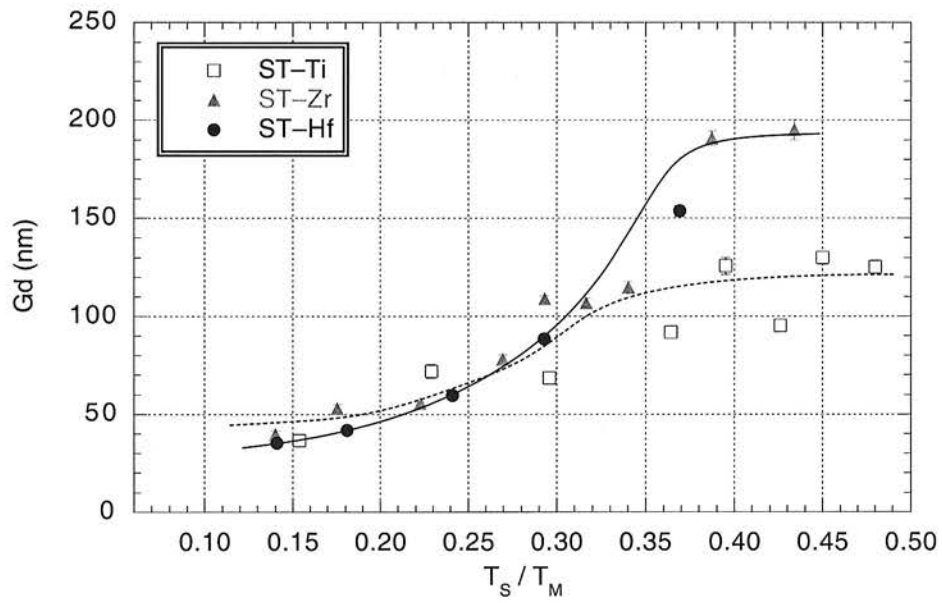


Figura 4.14: Diâmetro médio dos grãos em função de T_s/T_M para os filmes de Ti, Zr e Hf.

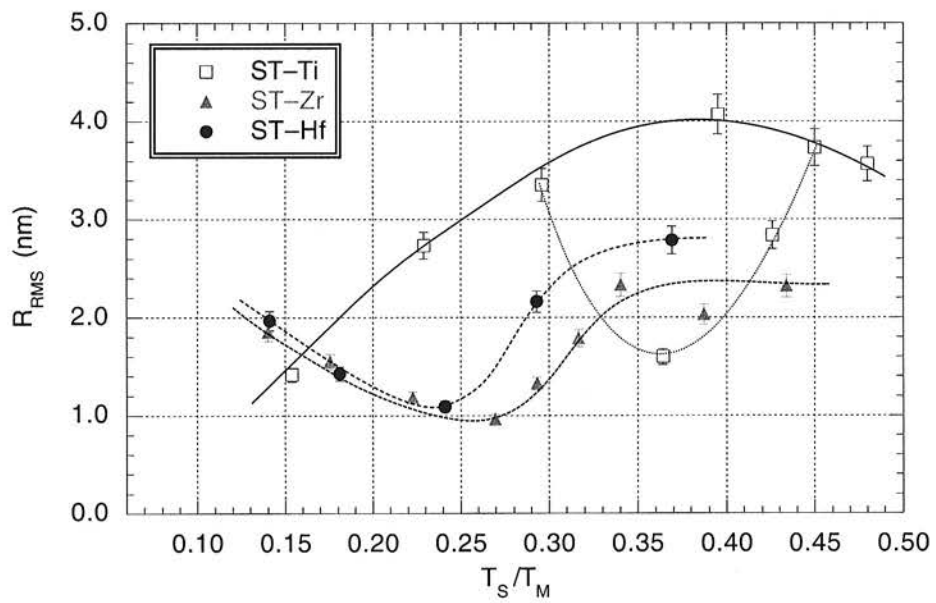


Figura 4.15: Rugosidade RMS em função de T_s/T_M para os filmes de Ti, Zr e Hf.

4.3.2 Dependência com a espessura

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam, respectivamente, imagens de AFM representativas das superfícies dos filmes de Ti da série SE-Ti015 e dos filmes de Zr da série SE-Zr014, para $46 \text{ nm} \leq E \leq 320 \text{ nm}$. Note que imagens com duas varreduras distintas, $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ e $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$, são apresentadas nas figuras. Para os filmes depositados a baixas temperaturas, observamos, para todas as espessuras estudadas, uma morfologia granular de superfície composta por grãos pequenos e contornos de grãos compactos. As origens físicas desse tipo de morfologia granular foram discutidas na Seção 4.3.1.

Nos filmes de Ti da série SE-Ti015, à medida que E aumenta, observamos uma alteração significativa na morfologia granular de superfície com a formação de grãos salientes, principalmente, em filmes com $220 \text{ nm} \leq E \leq 320 \text{ nm}$. A formação desses grãos mais altos pode estar relacionada com a ativação de um processo de renucleação de grãos sobre a superfície do filme já depositado. Como para $E \geq 220 \text{ nm}$ o tempo de deposição dos filmes é relativamente grande, $t > 50$ minutos, contaminações presentes durante a deposição poderiam levar à passivação da superfície, o que favoreceria a renucleação. Um comportamento semelhante ao dos filmes de Ti é observado nos filmes de Zr com $E = 302 \text{ nm}$.

As Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 apresentam, respectivamente, imagens de AFM representativas das superfícies dos filmes de Ti da série SE-Ti043 e dos filmes de Zr das séries SE-Zr027 e SE-Zr032, para $28 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$. Note que imagens com duas varreduras distintas, $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ e $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$, são apresentadas nas figuras. Nos filmes de Ti depositados com $T_S/T_M = 0.43$ (Figura 4.18), observamos uma alteração significativa na morfologia granular de superfície, à medida que E aumenta de 47 nm para 310 nm ; os grãos tornam-se maiores, mais facetados e a dispersão nos valores de $G_{d,i}$ diminui. Esse comportamento está relacionado com o aumento do grau de OCP $\{10\bar{1}1\}$ do filme, à medida que sua espessura aumenta.

A morfologia granular de superfície dos filmes de Zr da série SE-Zr027 apresenta duas características distintas à medida que E aumenta. As imagens das Figuras 4.19(a), (b), (c), (f) e (g) apresentam superfícies com valores de R_{RMS} maiores que os observados nas superfícies das imagens das Figuras 4.19(d),(e), (h), (i) e (j). Essas características distintas apresentadas pela morfologia granular de superfície podem estar relacionadas a uma transição microestrutural que ocorre nos filmes de Zr depositados com $T_S/T_M \sim 0.27$, como será discutido na Seção 4.5. Nas superfícies com R_{RMS} menores, observamos que os grãos são mais facetados e os contornos de grãos melhor definidos do que nas superfícies com R_{RMS} maiores. Para filmes com $E \geq 120 \text{ nm}$ podemos ainda observar a formação de grãos dendríticos.

Nos filmes de Zr da série SE-Zr032 (Figura 4.20), observamos que os grãos apresentam uma superfície lisa e que para $120 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$ os grãos são bastante facetados e dendríticos. Os contornos de grão são bastante acentuados, indicando uma microestrutura formada por grãos colunares [14, 54]. O aumento de T_S/T_M leva a um aumento da mobilidade dos adátomos e dos contornos de grãos, originando uma morfologia granular de superfície com características semelhantes às observadas.

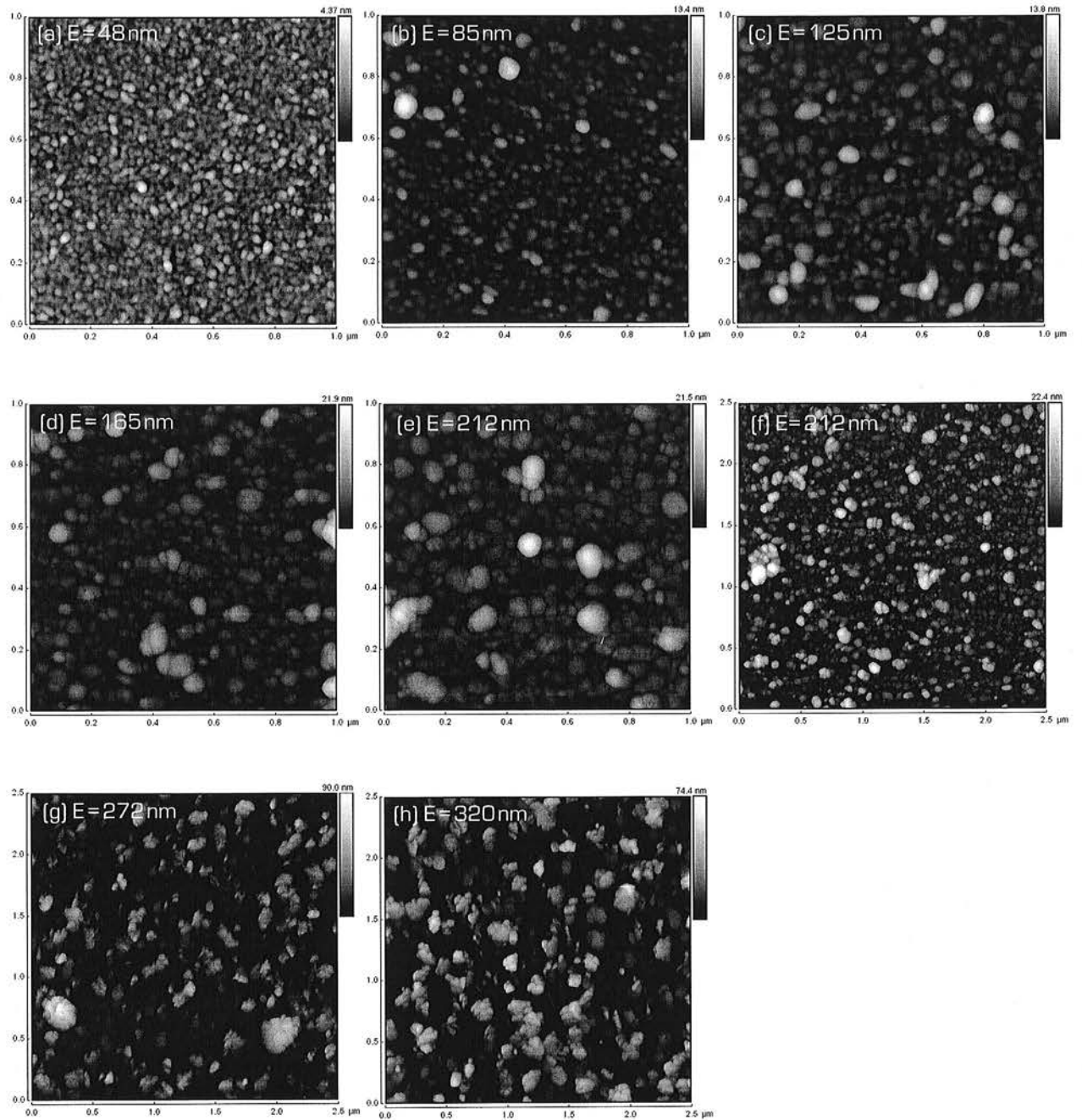


Figura 4.16: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Ti depositados a $T_S/T_M = 0.15$, com $48 \text{ nm} \leq E \leq 320 \text{ nm}$.

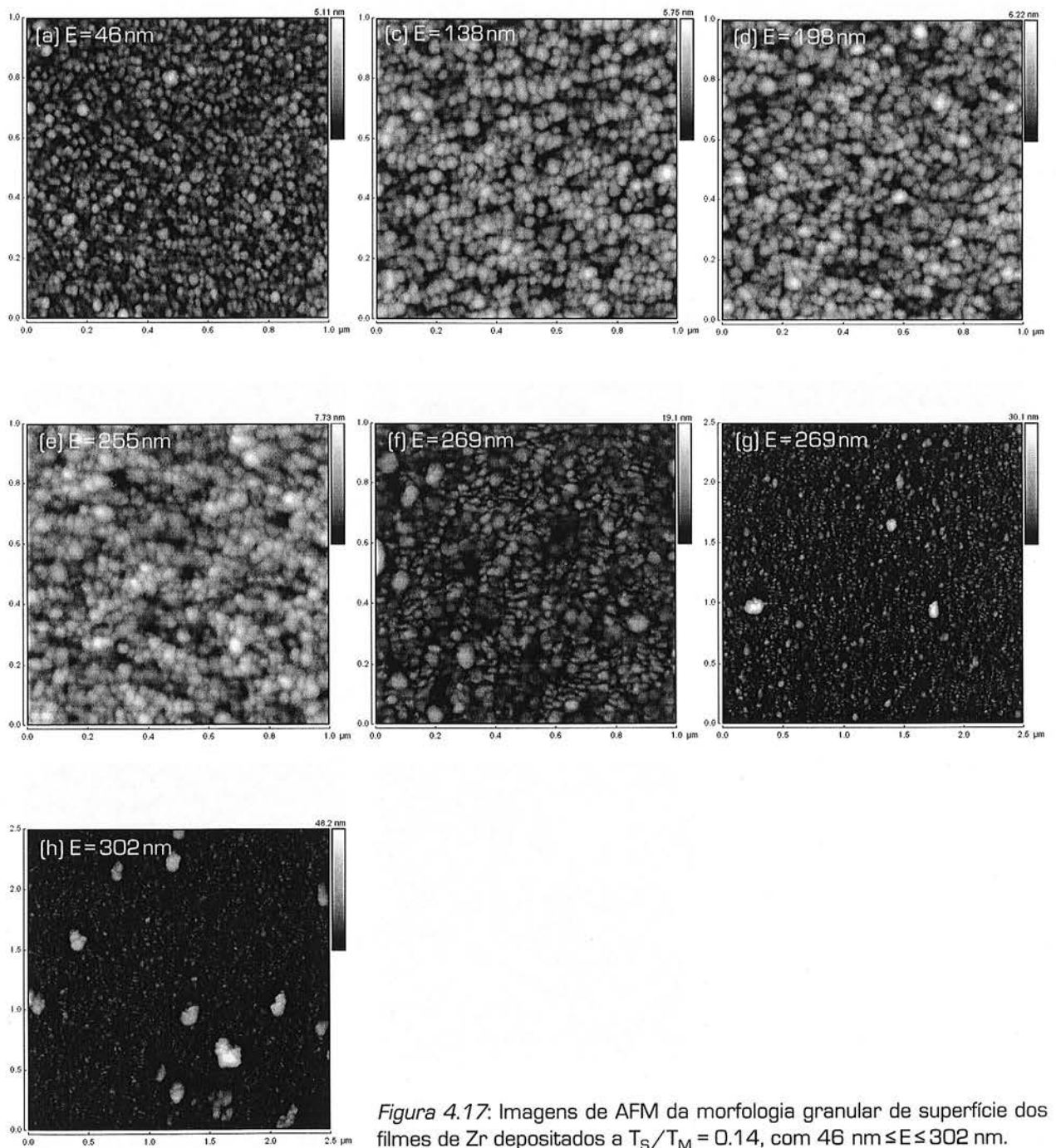


Figura 4.17: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Zr depositados a $T_S/T_M = 0.14$, com $46 \text{ nm} \leq E \leq 302 \text{ nm}$.

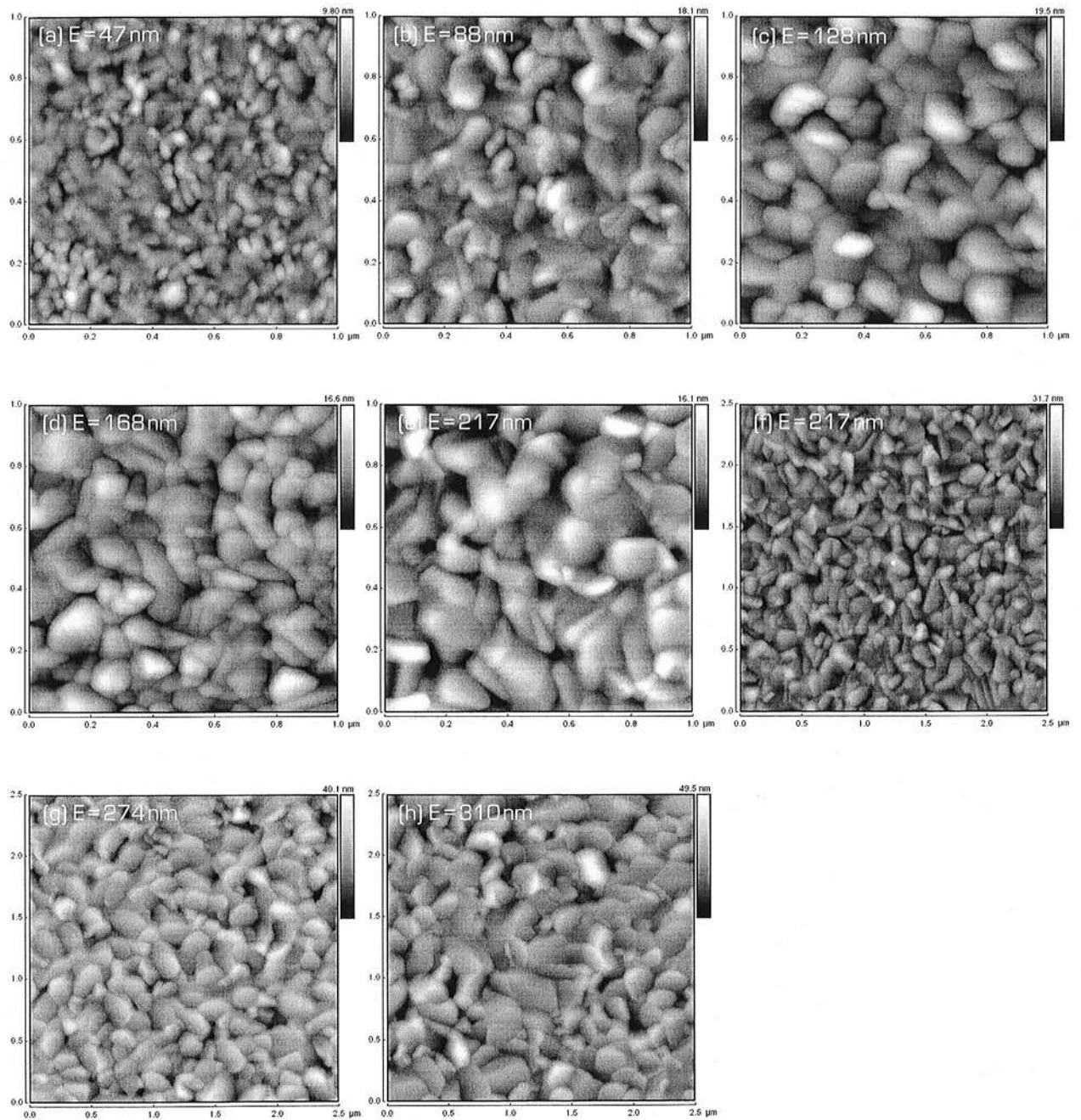


Figura 4.18: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Ti depositados a $T_S/T_M = 0.43$, com $47 \text{ nm} \leq E \leq 310 \text{ nm}$.

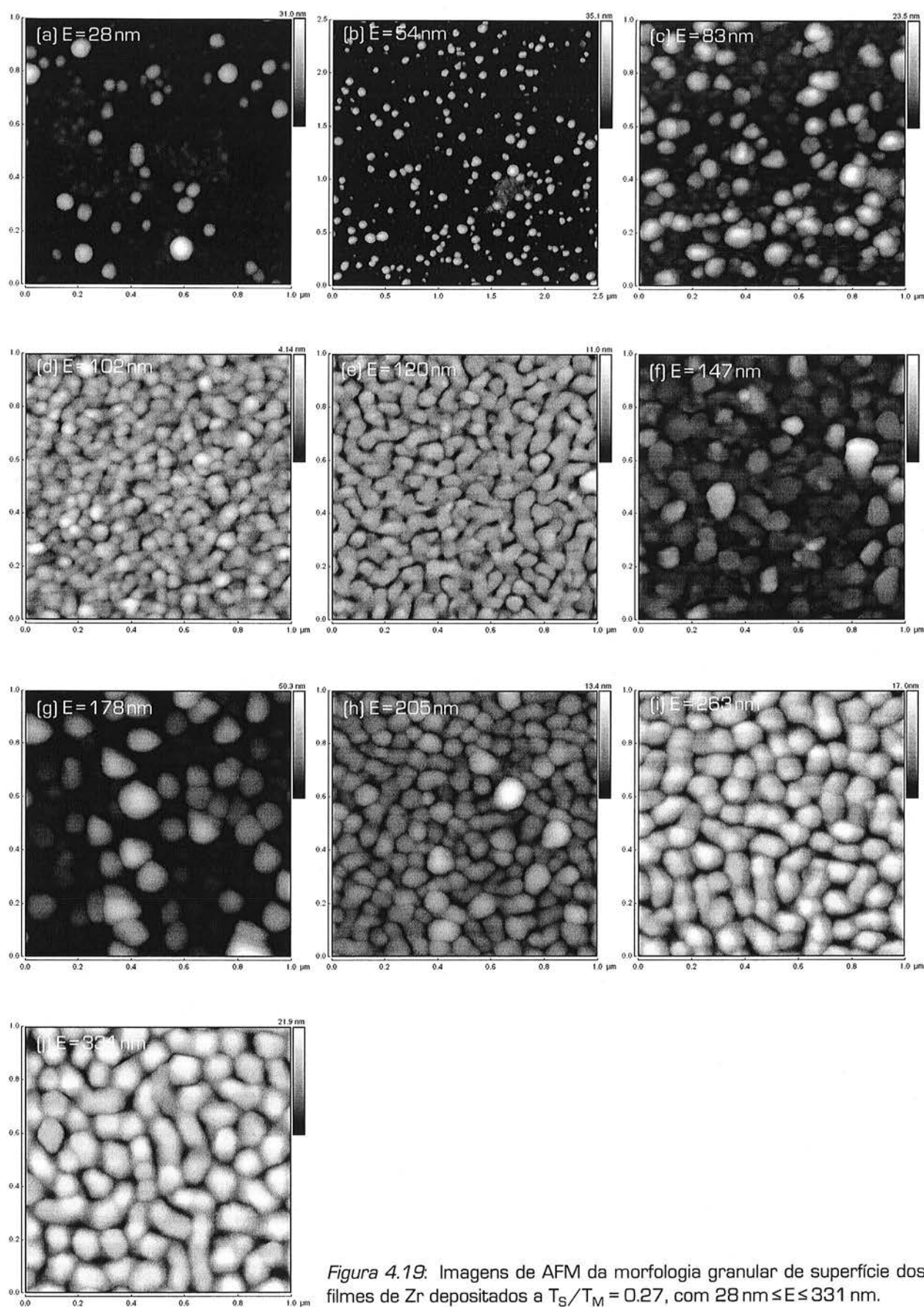


Figura 4.19: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Zr depositados a $T_S/T_M = 0.27$, com $28 \text{ nm} \leq E \leq 331 \text{ nm}$.

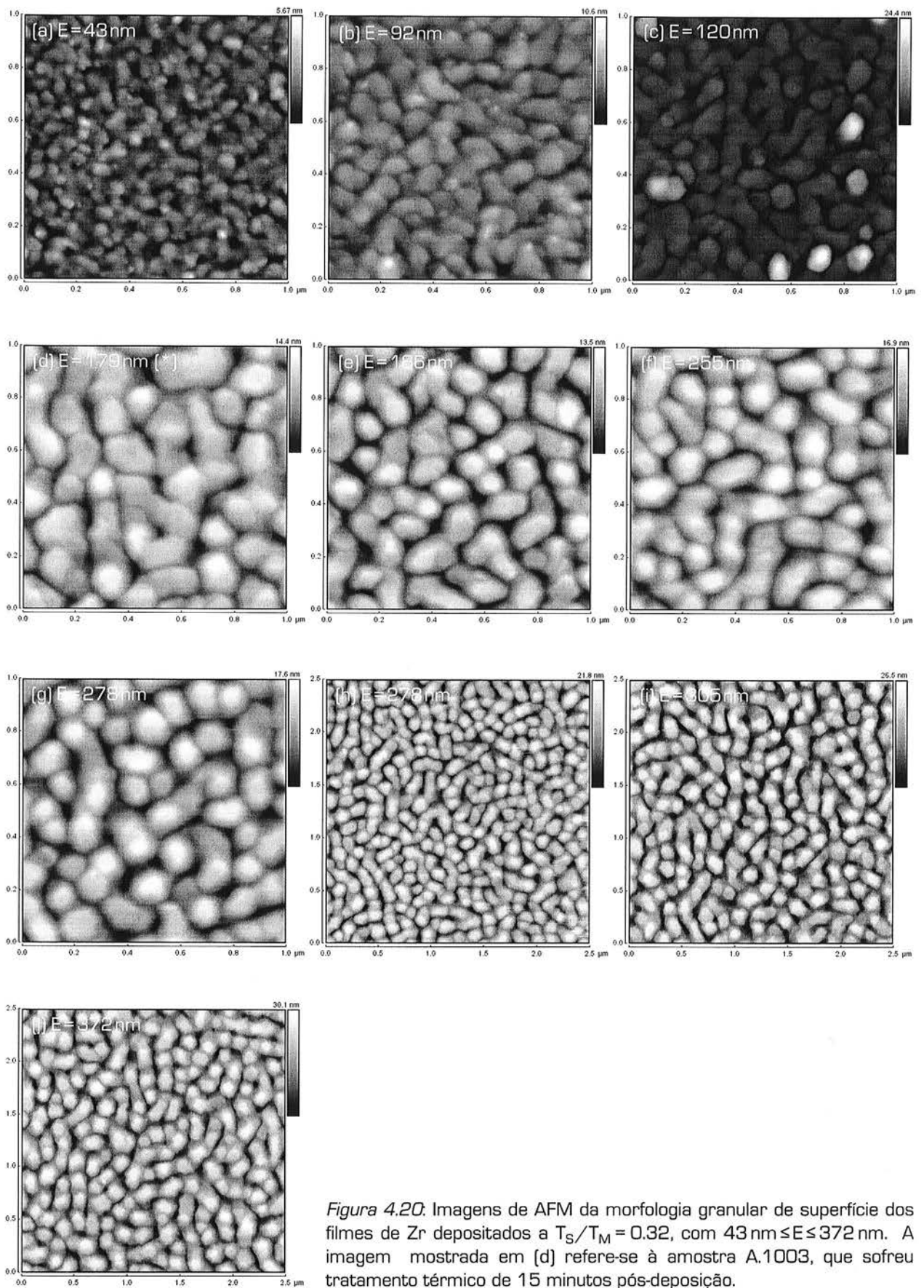


Figura 4.20: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Zr depositados a $T_S/T_M = 0.32$, com $43\text{ nm} \leq E \leq 372\text{ nm}$. A imagem mostrada em (d) refere-se à amostra A.1003, que sofreu tratamento térmico de 15 minutos pós-deposição.

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam os valores de G_d dos filmes de Ti e Zr, respectivamente, em função de E para os filmes das séries SE-Ti015, SE-Ti043, SE-Zr014, SE-Zr027 e SE-Zr032. Em todos os casos aqui considerados, G_d aumenta quando E aumenta. Além disso, tanto os valores de G_d quanto sua taxa média de variação em relação a E ($\Delta G_d/\Delta E$) aumentam, à medida que T_S/T_M aumenta.

Utilizando os modelos teóricos para o crescimento dos grãos, apresentados no Capítulo 2, Seção 2.1.2, ajustamos aos dados experimentais as curvas $G_d = G_{d1}E^{b1}$ e $G_d = G_{d2}(E+1)^{b2}$ que correspondem, respectivamente, aos modos de crescimento normal e competitivo de grãos [65, 66, 71]. Além disso, calculamos também $\Delta G_d/\Delta E$. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 4.VII. Das séries estudadas, a série SE-Ti043 é a que apresenta a maior variação de G_d em relação a E . Esses resultados serão discutidos na Seção 4.5.

Tabela 4.VII: Expoentes b_1 e b_2 , resultantes dos ajustes das curvas $G_d = G_{d1}E^{b1}$ e $G_d = G_{d2}(E+1)^{b2}$ e taxa média de variação de G_d em relação a E .

Série	b_1	b_2	$\Delta G_d/\Delta E$
SE-Ti015	0.49(3)	0.54(3)	0.168(9)
SE-Ti043	0.54(3)	0.65(4)	0.47(2)
SE-Zr014	0.10(6)	0.09(6)	0.02(1)
SE-Zr027	0.32(6)	0.32(6)	0.14(3)
SE-Zr032	0.35(3)	0.32(3)	0.24(3)

O efeito do tempo de deposição dos filmes sobre o comportamento de G_d também deve ser considerado. Para isso, lembremos da amostra A.1003 * ($E = 179$ nm), indicada na Figura 4.22. O valor de G_d da amostra A.1003 ($G_d = 153.7(2.4)$ nm) é maior que os das amostras A.516 ($G_d = 122.6(3.2)$ nm) e A.856 ($G_d = 136.6(2.1)$ nm). Comparando as amostras A.1003 e A.516 vemos que o tratamento térmico pós-deposição levou a um aumento de 26% em G_d . Quando analisamos a qualidade cristalina dos filmes de Zr com $200 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$ (veja Figura 4.8(a)), observamos que mecanismos de difusão *bulk*, presentes durante a deposição do filme, alteram significativamente a taxa de variação de $D\{0002\}$ em relação a E . No caso do comportamento de G_d em relação a E , o tratamento térmico pós-deposição levou a um aumento considerável no valor de G_d . No entanto, parece que efeitos de mecanismos de difusão *bulk* são menos relevantes para a evolução de G_d do que para a de $D\{0002\}$, uma vez que $\Delta G_d/\Delta E$ diminui à medida que E aumenta.

A Figura 4.23 apresenta os valores de R_{RMS} dos filmes de Ti das séries SE-Ti015 e SE-Ti043 em função de E . Filmes depositados com $T_S/T_M = 0.15$, mostram três comportamentos distintos. Na região $48 \text{ nm} \leq E \leq 212 \text{ nm}$, R_{RMS} aumenta de $0.48(2)$ nm para $2.7(1)$ nm, na região $212 \text{ nm} < E < 272 \text{ nm}$, observamos um salto em R_{RMS} e na região $272 \text{ nm} \leq E \leq 310 \text{ nm}$, R_{RMS} é praticamente constante com valor aproximadamente igual a 9.0 nm. O salto em R_{RMS} , consequência de claras alterações na morfologia granular de superfície dos filmes com $220 \text{ nm} \leq E < 320 \text{ nm}$ (veja a Figura 4.16), pode estar relacionado com o início de uma renucleação de grãos sobre a superfície

* Veja detalhes da fabricação da amostra A.1003 na página 62.

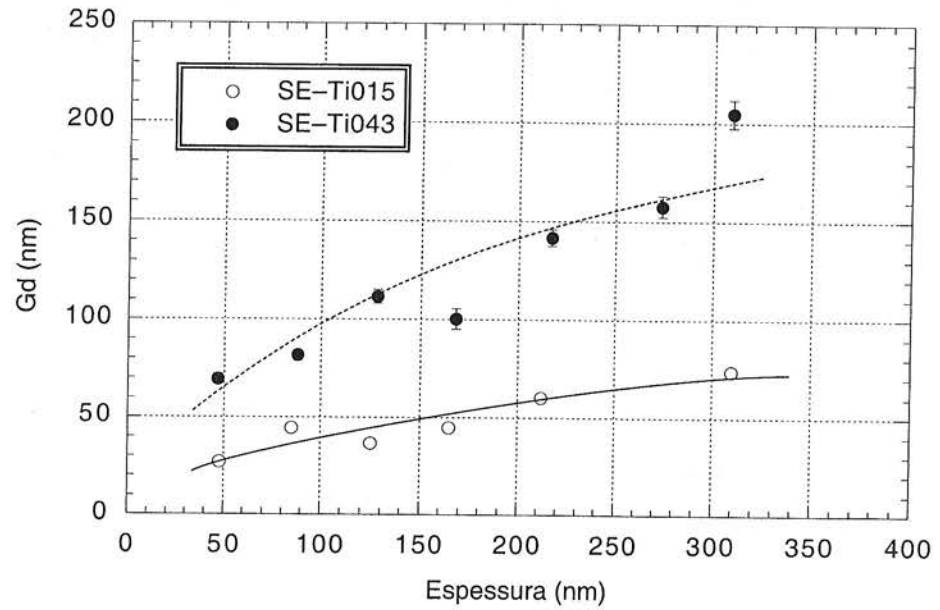


Figura 4.21: Diâmetro médio dos grãos dos filmes de Ti depositados com $T_S/T_M = 0.15$ e 0.43 em função de E .

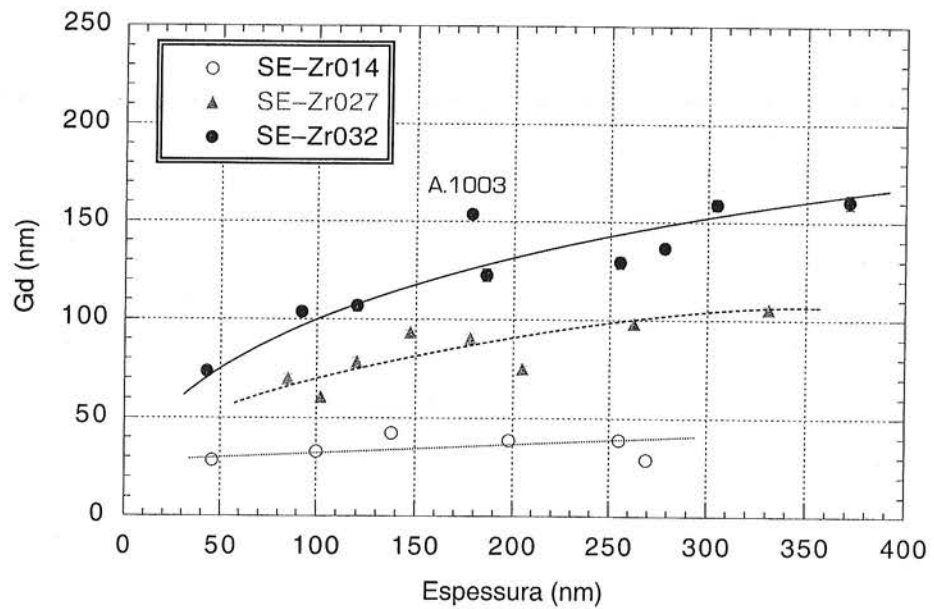


Figura 4.22: Diâmetro médio dos grãos dos filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.14$, 0.27 , e 0.32 em função de E .

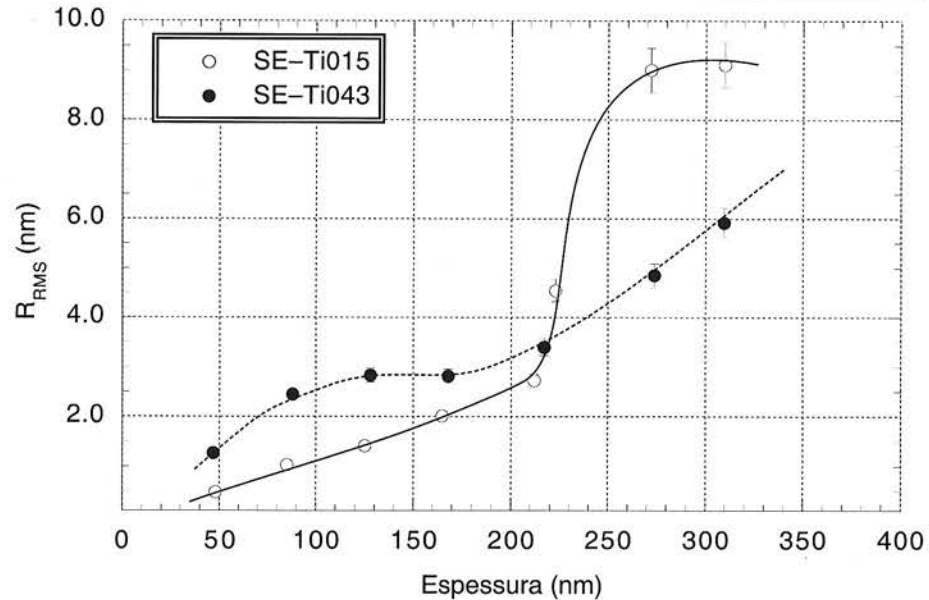


Figura 4.23: Rugosidade RMS dos filmes de Ti depositados com $T_S/T_M = 0.15$ e 0.43 em função de E .

dos filmes durante a deposição, como já discutido no início desta seção. No caso dos filmes depositados com $T_S/T_M = 0.43$, a curva média dos pontos R_{RMS} em função de E apresenta um ponto de inflexão em torno na região $170 \text{ nm} < E < 220 \text{ nm}$. O ponto de inflexão está relacionado com alterações da eficiência relativa dos mecanismos que governam a formação do filme, como será discutido na Seção 4.5.

A Figura 4.24 apresenta os valores de R_{RMS} dos filmes de Zr das séries SE-Zr014, SE-Zr027 e SE-Zr032 em função de E . Para os filmes de Zr com $46 \text{ nm} \leq E < 300 \text{ nm}$ e depositados a $T_S/T_M = 0.14$, R_{RMS} é praticamente constante e igual a 1.2 nm . Para o filme com $E = 300 \text{ nm}$ obtivemos dois valores distintos de rugosidade, $R_{RMS} = 1.50(7) \text{ nm}$ e $R_{RMS} = 3.8(2) \text{ nm}$, dependendo da varredura da imagem de AFM utilizada para a medida. Isto é consequência direta do método de medida utilizado e reflete a presença de grãos salientes na superfície do filme (veja a Figura 4.17(g)). Pela mesma razão (veja a Figura 4.19), observamos para os filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.27$, dois comportamentos distintos para R_{RMS} em função de E , indicados como “ramo superior” e “ramo inferior” na Figura 4.24. Em ambos os ramos R_{RMS} é crescente com E . Para os filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.32$, R_{RMS} aumenta com E de forma aproximadamente linear. No caso da amostra A.1003 ($E = 179 \text{ nm}$), indicada na Figura 4.24, nenhuma alteração significativa em R_{RMS} foi observada como consequência do tratamento térmico.

Como foi discutido no Capítulo 2, Seção 2.2, ajustes de curvas do tipo $R_{RMS} = aE^b$ aos dados experimentais podem fornecer indicativos sobre os mecanismos atuantes na formação da microestrutura dos filmes. Ajustamos curvas desse tipo aos nossos dados experimentais e os resultados são mostrados na Tabela 4.VIII. Os significados dos valores obtidos para b serão discutidos na Seção 4.5.

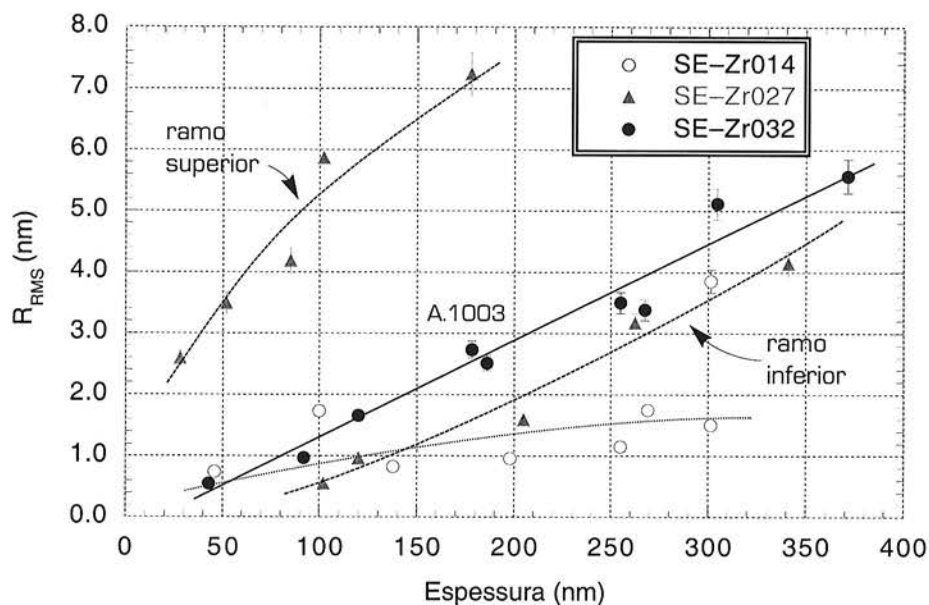


Figura 4.24: Rugosidade RMS dos filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.14, 0.27$ e 0.32 em função de E .

Tabela 4.VIII: Expoente b resultante do ajuste de curvas do tipo $R_{RMS} = aE^b$ aos dados experimentais de R_{RMS} em função a E .

Série	b
SE-Ti 015	
$48 \text{ nm} \leq E \leq 212 \text{ nm}$	1.14(3)
SE-Zr 014	0.39(8)
SE-Zr 027	
ramo superior	0.57(1)
ramo inferior	1.60(2)
SE-Zr 032	1.11(2)

4.3.3 Dependência com a pressão parcial do Ar

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam, respectivamente, imagens de AFM representativas da morfologia granular de superfície e os valores de R_{RMS} em função de P_{Ar} para os filmes das séries SP-Ti015 e SP-Ti043. Com o aumento de P_{Ar} de 0.8 mTorr para 5.0 mTorr , os filmes de Ti depositados com $T_S/T_M = 0.15$ mostram um aumento no diâmetro médio de grão, na porosidade dos filmes e um aumento acentuado na rugosidade, de $R_{RMS} = 1.42(7)$ para $R_{RMS} = 15.3(8)$. A energia média dos átomos que chegam à superfície do filme durante a deposição diminui quando P_{Ar} aumenta, acentuando os efeitos de sombreamento que levam ao aumento da porosidade e da rugosidade dos filmes. Para os filmes de Ti depositados com $T_S/T_M = 0.43$, observamos à medida que P_{Ar} aumenta, uma diminuição no valor de G_d , um aumento na dispersão dos valores de $G_{d,i}$ e a formação de grãos facetados. Além disso, R_{RMS} apresenta um valor máximo em torno de 5.0 mTorr . Efeitos de sombreamento nesses filmes são menores que os observados nos filmes de Ti depositados com $T_S/T_M = 0.15$, uma vez que a temperatura de deposição é maior.

As Figuras 4.27 e 4.28 mostram imagens de AFM representativas da morfologia granular de

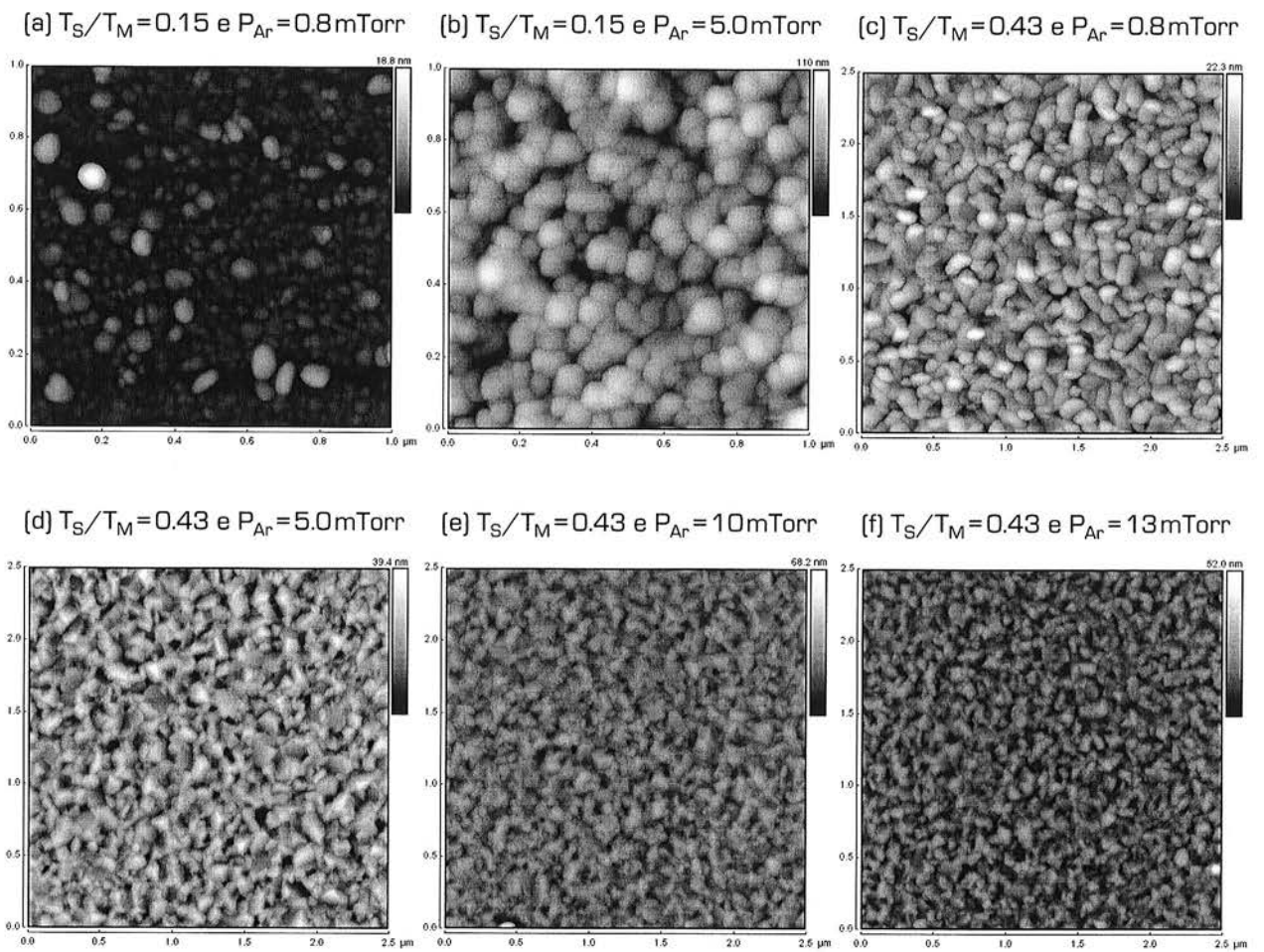


Figura 4.25: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Ti, depositados com $T_S/T_M=0.15$ e $T_S/T_M=0.43$, para $0.8\text{mTorr} \leq P_{Ar} \leq 13\text{mTorr}$,

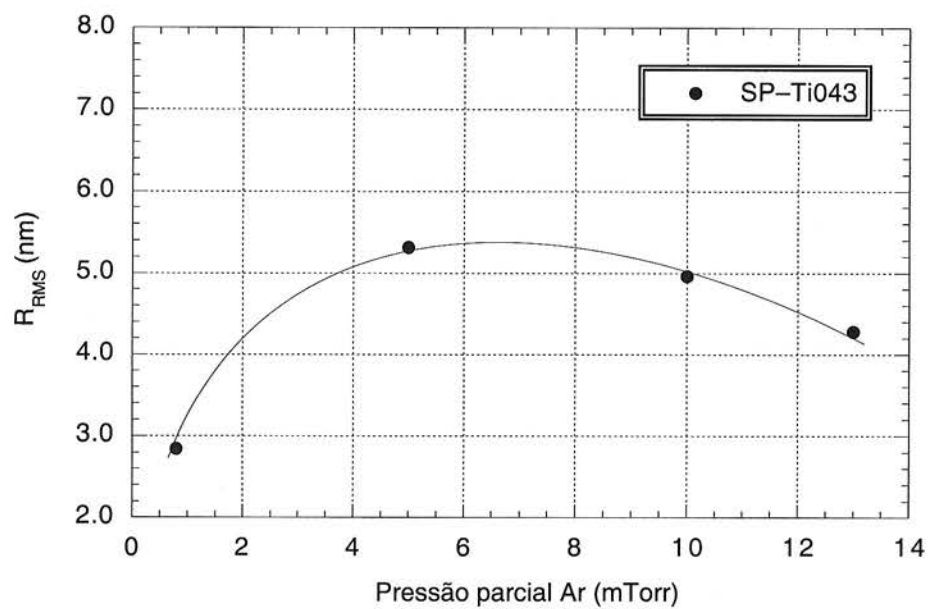


Figura 4.26: Rugosidade RMS dos filmes de Ti depositados com $T_S/T_M=0.43$ em função de P_{Ar} .

superfície e os valores de R_{RMS} em função de P_{Ar} , respectivamente, para os filmes da série SP-Zr032. Observamos que, para filmes depositados com $P_{Ar} = 0.8$ mTorr, o diâmetro dos grãos é bastante uniforme. À medida que P_{Ar} aumenta, a dispersão dos valores dos valores de $G_{d,i}$ e de R_{RMS} aumenta e para $P_{Ar} = 16$ mTorr observamos uma fina estrutura granular, definida pela baixa de mobilidade dos adátomos.

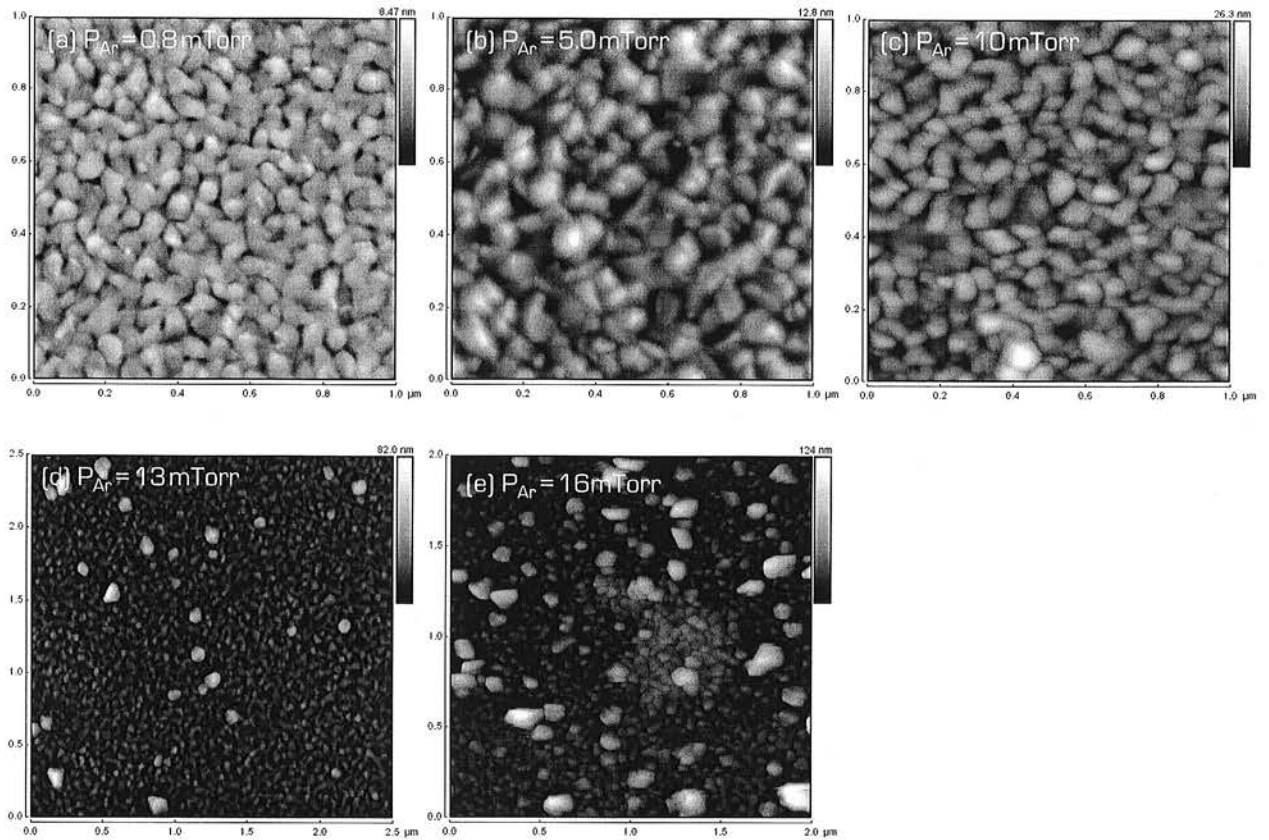


Figura 4.27: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície dos filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.32$ para $0.8 \text{ mTorr} \leq P_{Ar} \leq 16 \text{ mTorr}$.

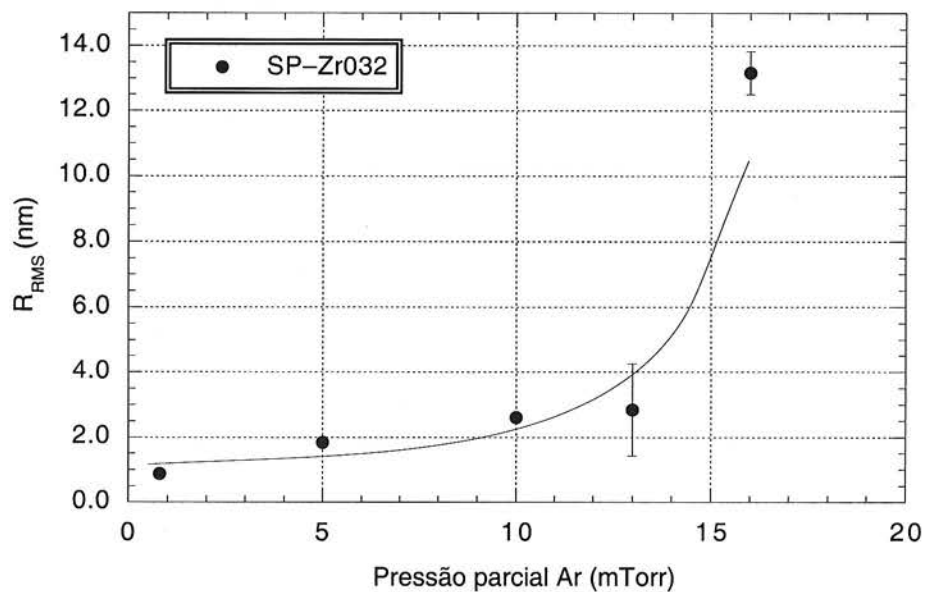


Figura 4.28: Rugosidade RMS dos filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.32$ em função de P_{Ar} .

4.4 Dependência das propriedades cristalográficas e morfológicas dos filmes de Ti e Zr em função do grau de contaminação de O

4.4.1 Os filmes de Ti

Acredita-se que a alteração da OCP dos filmes de Ti, com o aumento de T_S/T_M , possa estar relacionada à presença de O nos filmes, o que inibiria o crescimento do plano cristalino que minimiza a energia livre de superfície [18, 35, 67, 77]. Além disso, alterações na energia de interface filme-substrato, como consequência de variações nos parâmetros de deposição, poderiam favorecer a formação de diferentes OCs nos filmes de Ti [35, 131, 132].

Para quantificar com maior precisão o grau de contaminação de O, estudos de RBS foram complementados com estudos de NRA, para alguns filmes de Ti. Buscamos aqui, encontrar uma possível correlação entre o grau de contaminação de O dos filmes e a OCP dos mesmos. Analisamos filmes de Ti com OCP $\{0002\}$ e $\{10\bar{1}1\}$, previamente fabricados, e depositamos a amostra A.1007, enriquecida com O, utilizando um processo de sputtering magnetron reativo. A amostra A.1007 tem espessura $E = 162 \text{ nm}$, foi depositada com $T_S/T_M = 0.30$ e $P_{Ar+O} = 0.8 \text{ mTorr}$. Para cada um dos filmes das séries estudadas nesta seção, a Tabela 4.IX apresenta o parâmetro de deposição variável (T_S/T_M , E ou C_i de O), a OCP, a espessura e o grau de contaminação de O da camada superficial e da camada que compõe o restante da espessura do filme e a técnica utilizada para a medida.

Tabela 4.IX: Parâmetro de deposição variável do filme, OCP e resultados das medidas do grau de concentração de O e da espessura para as camadas de superfície e do restante da espessura dos filmes.

Filmes	Parâmetro de deposição	OCP	O na camada superficial do filme (at%)	Espessura da camada superficial (nm)	O no restante da espessura do filme (at%)	Espessura do restante do filme (nm)	Técnica de Medida
ST-Ti		T_S/T_M					
A.420	0.15	$\{0002\}$	18.0	35	2.0	100	NRA
A.850	0.30	$\{0002\}$	20.0	34	2.0	90	NRA
A.724	0.36	$\{0002\}$	0	0	0	130	RBS
A.735	0.43	$\{10\bar{1}1\}$	21.8	28	2.0	100	NRA
A.998	0.45	$\{10\bar{1}1\}$	33	8	9	110	RBS
A.999	0.48	$\{10\bar{1}1\}$	23	15	9	110	RBS
SE-Ti043		E					
A.725	88 nm	$\{10\bar{1}1\}$	19.9	43	0.9	56	NRA
A.735	128 nm	$\{10\bar{1}1\}$	21.8	28	2.0	100	NRA
A.731	217 nm	$\{10\bar{1}1\}$	18.0	30	0	185	NRA
SC-Ti0030		C_i					
A.1007	at% O	indefinida	31	97	29	65	RBS
A.850	at% O	$\{0002\}$	20.0	34	2.0	90	NRA

Notamos que nos filmes das séries ST-Ti e SE-Ti043 a concentração de O é pequena ($C_i \leq 9 \text{ at\%}$) e não possui nenhuma correlação clara nem com a troca da OCP dos filmes (série ST-Ti, Figura 4.3) nem com o grau de OCP $\{10\bar{1}1\}$ (série SE-Ti043, Figura 4.6(a)). Por exemplo, vamos comparar a concentração de O nos filmes das amostras A.420 e A.850, que possuem OCP $\{0002\}$, com a dos filmes das amostras A.735 e A.725, que possuem OCP $\{10\bar{1}1\}$. Os valores de C_i nas amostras A.420 e A.850 são iguais ao observado na amostra A.735 e maiores que o observado na amostra A.725. A partir de nossos resultados, podemos concluir somente que, se a troca da OCP dos filmes de Ti for conseqüência de contaminações de O, elas devem ser maiores que 2 at%, em filmes depositados a $T_S/T_M \leq 0.36$ e menores ou iguais a 0.9 at% em filmes depositados a $T_S/T_M \geq 0.39$.

Num outro cenário, a alteração da OCP dos filmes de Ti poderia estar relacionada não só com a energia de interface entre o plano $(10\bar{1}1)$ e o substrato de SiO_2 , mas também com o balanço das energias de superfície relativas aos planos (0002) , $(10\bar{1}1)$ e $(10\bar{1}0)$. Discutiremos essa hipótese com mais detalhe na Seção 4.5.1.

A Figura 4.29 apresenta os difratogramas de raios X das amostras A.1007 e A.850. A amostra A.850, que possui baixo grau de contaminação de O ($C_i = 2 \text{ at\% O}$) e foi depositada com $T_S/T_M = 0.30$ e $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$, apresenta OCP $\{0002\}$ acentuada. A amostra A.1007, com alto grau de contaminação de O, possui um grau de cristalinidade menor que a amostra A.850. O único pico de reflexão apresentado pela amostra A.1007 está em $2\theta \sim 40^\circ$, ou seja, em um ponto intermediário entre as reflexões dos planos (0002) e $(10\bar{1}1)$. Assim, a alta concentração de O parece ter levado a tensões na rede cristalina, o que justificaria o deslocamento da posição do pico de difração. No entanto, não é possível afirmar se a OCP do filme é $\{0002\}$ ou $\{10\bar{1}1\}$.

4.4.2 Os filmes de Zr

A Figura 4.30 apresenta os difratogramas de raios X das amostras da série SC-ZrO032. Esta série é composta por duas amostras, a A.1008 e a A.152, ambas depositadas com $T_S/T_M = 0.32$. A amostra A.1008 tem espessura $E = 177 \text{ nm}$ e foi depositada com $P_{Ar+O} = 0.8 \text{ mTorr}$. A amostra A.152 tem espessura $E = 177 \text{ nm}$ e foi depositada com $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$. O único pico de reflexão apresentado pelas amostras está em $2\theta \sim 34.5^\circ$, o qual corresponde ao plano (0002) . Observamos que a amostra A.1008 ($C_i \sim 35 \text{ at\% O}$) possui um grau de cristalinidade significativamente menor que o da amostra A.152 ($C_i < 2 \text{ at\% O}$) e que a posição do seu pico de difração se desloca para valores mais baixos de 2θ . O deslocamento da posição do pico de difração pode estar relacionado com tensões na rede cristalina, como conseqüência da alta concentração de O no filme.

4.4.3 Morfologia granular de superfície

A Figura 4.31 apresenta imagens de AFM representativas da morfologia granular de superfície dos filmes das séries SC-TiO030 e SC-ZrO032. Comparando para o caso do Ti, as Figuras 4.31(a) e 4.31(b), que correspondem, respectivamente, aos filmes com $C_i = 30 \text{ at\% O}$ e $C_i = 2 \text{ at\% O}$ e para o caso do Zr, as Figuras 4.31(c) e 4.31(d), que correspondem, respectivamente, aos filmes com

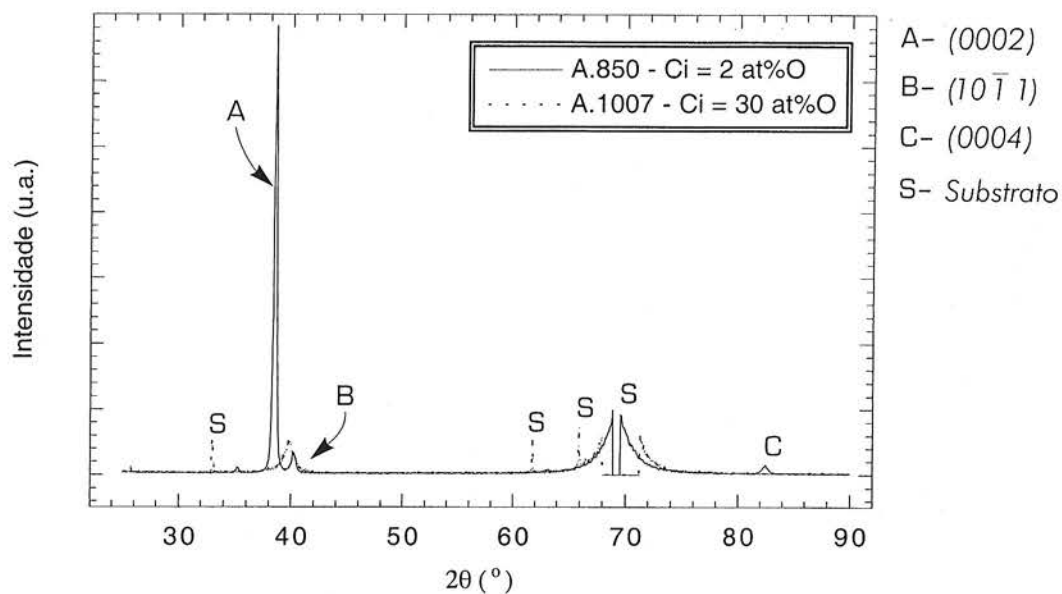


Figura 4.29: Difratomogramas de raios X de um filme de Ti [A.850] com baixo grau de contaminação de O ($C_i = 2 \text{ at}\%$) e de um filme de Ti [A.1007] com alto grau contaminação de O ($C_i = 30 \text{ at}\%$).

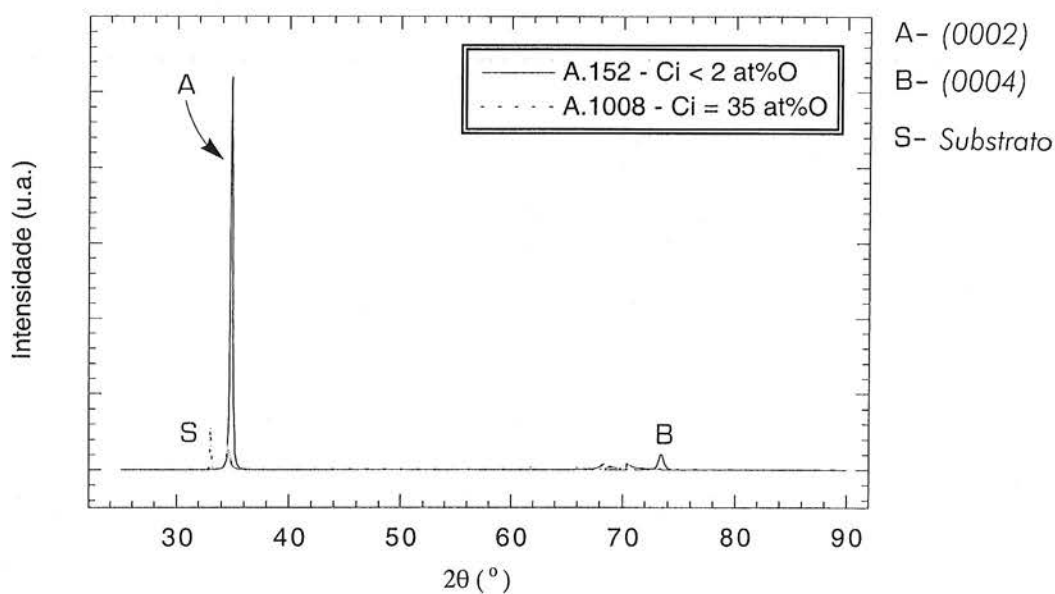


Figura 4.30: Difratomogramas de raios X de um filme de Zr [A.152] com baixo grau de contaminação de O ($C_i < 2 \text{ at}\%$) e de um filme de Zr [A.1008] com alto grau de contaminação de O ($C_i = 35 \text{ at}\%$).

$C_i = 35 \text{ at\% O}$ e $C_i < 2 \text{ at\% O}$, observamos que a morfologia granular de superfície dos filmes com maior concentração de O é formada por grãos menores e contornos de grão mais compactos do que os que formam a morfologia dos filmes com baixa concentração de O.

Em geral, quando um filme possui impurezas e mobilidade atômica suficiente, as impurezas segregam preferencialmente para os contornos de grão. Quanto maior a concentração de impurezas, menor a mobilidade dos contornos de grão, o que leva à diminuição do diâmetro médio dos grãos [15, 18, 67, 70].

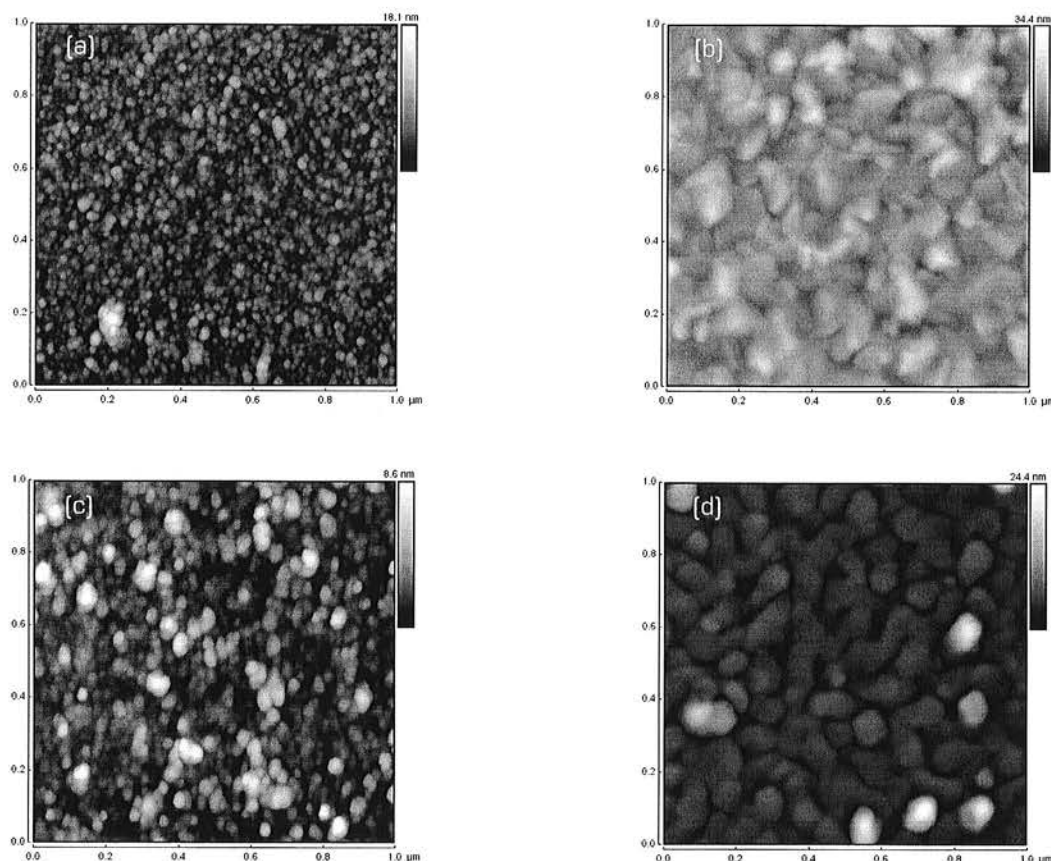


Figura 4.31: Imagens de AFM representativas da morfologia granular de superfície dos filmes de (a) Ti com $C_i = 30 \text{ at\% O}$ (A.1007) (b) Ti com $C_i = 2 \text{ at\% O}$ (A.850), (c) Zr com $C_i = 35 \text{ at\% O}$ (A.1008) e (d) Zr com $C_i < 2 \text{ at\% O}$ (A.152).

4.5 Discussão dos Resultados e Modelos de Zonas Estruturais

Nesta seção faremos uma discussão geral dos resultados obtidos. Utilizando os resultados do estudo das características cristalográficas e morfológicas de superfície de filmes finos de Ti, Zr e Hf, em função dos parâmetros de deposição, proporemos diagramas de zonas estruturais. Consideraremos os possíveis mecanismos que levaram ao desenvolvimento das diferentes microestruturas observadas nos filmes e sugeriremos modelos para sua evolução.

4.5.1 Os filmes de Ti

Temperaturas de deposição baixas e intermediárias ($0.15 \leq T_S/T_M \leq 0.36$)

A Tabela 4.X apresenta um resumo dos resultados obtidos para filmes de Ti com $48 \text{ nm} \leq E \leq 320 \text{ nm}$ e depositados a $T_S/T_M = 0.15$. O alto grau de OCP dos filmes, basicamente independente de E , sugere que filmes de Ti depositados a baixas temperaturas possuem uma microestrutura colunar ao longo da espessura. Os valores de $D\{0002\}$, relativamente pequenos e independentes de E , sugerem a existência de um número significativo de falhas de empilhamento ao longo dos grãos colunares. A variação de R_{RMS} em relação a E indica que ocorre um processo de renucleação em filmes com $E \geq 220 \text{ nm}$.

Nossos resultados sugerem que dois mecanismos atuam para a formação da microestrutura colunar. Um deles, a *epitaxia granular*, está relacionado ao alto grau de OCP do filmes. O outro mecanismo está relacionado à *mobilidade dos contornos de grão*. O valor de b_1 , próximo ao valor esperado para o crescimento normal, e o aumento de G_d com E indicam que, mesmo a baixas temperaturas, a mobilidade dos contornos de grão não é desprezível.

Tabela 4.X: Resumo dos resultados experimentais obtidos para filmes de Ti com $48 \text{ nm} \leq E \leq 320 \text{ nm}$ e depositados a $T_S/T_M = 0.15$.

Resultado	Comentários
OCP $i\{0002\} \geq 98\%$	basicamente independente de E
$D\{0002\} \sim 26 \text{ nm}$	basicamente independente de E
características da morfologia granular de superfície	G_d pequeno; contorno de grão compacto
$26.9(4) \text{ nm} \leq G_d \leq 74(2) \text{ nm}$	taxa média de crescimento $\Delta G_d/\Delta E = 0.168(9)$
$b_1 = 0.49(3)$	próximo ao valor esperado para o crescimento normal
R_{RMS}	renucleação para filmes com $E \geq 220 \text{ nm}$
$b = 1.14(3)$	deposição balística descartada para $48 \text{ nm} \leq E \leq 212 \text{ nm}$

Filmes de Ti com $115 \text{ nm} \leq E \leq 145 \text{ nm}$ e depositados a $0.15 \leq T_S/T_M \leq 0.36$ também possuem alto grau de OCP ($99\% \leq i\{0002\} \leq 85\%$). Assim, a formação de filmes com microestrutura colunar pode ser generalizada para esse intervalo de T_S/T_M . O aumento de T_S/T_M leva ao aumento da mobilidade dos contornos de grãos e, como consequência, G_d aumenta de

36.6(8) nm para 92(2) nm, o que corresponde a uma taxa média de $\Delta G_d / \Delta(T_S / T_M) = 235(18)$, no intervalo de T_S / T_M considerado.

Portanto, a partir dos resultados da análise cristalográfica e das características da morfologia granular de superfície dos filmes, classificamos como *Zona I* a microestrutura dos filmes de Ti, acima considerados.

Trabalhos experimentais apresentados por Barna et al. [17, 18, 70], mostram que para filmes com $300 \text{ nm} \leq E \leq 1 \mu\text{m}$, depositados por evaporação térmica resistiva sobre substratos amorfos com $0.27 \leq T_S / T_M \leq 0.50$ e $0.3 \text{ nm/s} \leq t_d \leq 5 \text{ nm/s}$ (veja Seção 2.1.3 e Tabela 2.1), a OC dos núcleos é aleatória e, como consequência, o filme não possui OCP bem definida. Além disso, a partir da análise de R_{RMS} em função de E , sugerem que a microestrutura do filmes forma-se a partir de deposição balística. Os resultados apresentados por Barna et al., correspondem a filmes fabricados com altas taxas de deposição. Nestas condições, a mobilidade dos adátomos não é um mecanismo eficiente durante o desenvolvimento da microestrutura dos filmes. Assim, a formação de uma OCP nos filmes é prejudicada e a deposição balística se torna um mecanismo relevante para a evolução da microestrutura.

Nossos resultados mostram que os baixos valores de t_d ($\sim 0.09 \text{ nm/s}$) utilizados na fabricação dos filmes acentuam os efeitos da mobilidade dos adátomos e dos contornos de grão, favorecendo a formação de filmes com boa qualidade cristalina. Além disso, obtivemos um valor de b muito acima do esperado para a deposição balística, evidenciando que os átomos não permanecem estáticos ao entrarem em contato com a superfície, como previsto nesse modelo teórico.

Temperaturas de deposição altas ($0.36 \leq T_S / T_M \leq 0.48$)

A tabela 4.XI apresenta um resumo dos resultados obtidos para filmes de Ti com $47 \text{ nm} \leq E \leq 310 \text{ nm}$ e depositados a $T_S / T_M = 0.43$. Os resultados do grau de OCP dos filmes, de $D \{10\bar{1}1\}$, de G_d e as alterações observadas nas características morfológicas granulares de superfície dos filmes com o aumento de E sugerem que a microestrutura dos filmes ao longo da espessura é formada por grãos em formato "V". Essa morfologia granular é consequência do crescimento competitivo de grãos de diferentes OCs, principalmente $\{0002\}$ e $\{10\bar{1}1\}$, sendo que os grãos com OC $\{10\bar{1}1\}$ crescem mais rapidamente que os demais.

O crescimento competitivo cessa quando todos os grãos na superfície do filme possuem a mesma OC. A partir daí, se a deposição prossegue, desenvolve-se uma microestrutura colunar. Os resultados do grau de OCP $\{10\bar{1}1\}$ em função de E e as alterações significativas das características da morfologia granular de superfície, indicam que os filmes aqui apresentados não chegam ao estágio de desenvolver a microestrutura colunar.

A Tabela 4.XII apresenta um resumo dos resultados obtidos para filmes de Ti com $110 \text{ nm} \leq E \leq 145 \text{ nm}$ e depositados a $0.36 \leq T_S / T_M \leq 0.48$. O grau de OCP dos filmes e os valores de G_d , praticamente independentes de T_S / T_M , e a pouca variação das características da morfologia granular de superfície para $T_S / T_M > 0.39$, confirmam que o crescimento competitivo de grãos é o mecanismo dominante para a evolução da microestrutura dos filmes de Ti depositados a altas

temperaturas. Lembremos que as alterações do grau de OCP, dos valores de G_d , e da morfologia granular de superfície, para filmes que se formam a partir do crescimento competitivo, são fortemente dependentes de E .

Tabela 4.XI: Resumo dos resultados experimentais obtidos para filmes de Ti com $47\text{nm} \leq E \leq 310\text{nm}$ e depositados a $T_S/T_M = 0.43$.

Resultado	Comentários
OCP $i\{10\bar{1}1\}$	aumenta com o aumento E
$D\{10\bar{1}1\}$	para $47\text{nm} \leq E \leq 168\text{nm}$, $\Delta D\{10\bar{1}1\}/\Delta E = 0.255(1)$ para $168\text{nm} \leq E \leq 310\text{nm}$, $\Delta D\{10\bar{1}1\}/\Delta E = 0.110(3)$
características da morfologia granular de superfície	alterações significativas com o aumento de E
$69(2)\text{nm} \leq G_d \leq 205(7)\text{nm}$	maior taxa média de variação observada em nossos estudos, $\Delta G_d/\Delta E = 0.47(2)$
$b_2 = 0.65(4)$	valor maior que o esperado para o crescimento competitivo
R_{RMS}	três comportamentos distintos em relação a E

Tabela 4.XII: Resumo dos resultados experimentais obtidos para filmes de Ti com $110\text{nm} \leq E \leq 145\text{nm}$ e depositados a $0.36 \leq T_S/T_M \leq 0.48$.

Resultado	Comentários
OCP $i\{10\bar{1}1\} \sim 91\%$	aproximadamente constante para $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.45$
$31(3)\text{nm} \leq D\{10\bar{1}1\} \leq 58(2)\text{nm}$	aumenta com o aumento de T_S/T_M
$D\{0002\} \sim 40\text{nm}$	aproximadamente constante para $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.48$
a, c e c/a	ponto de mínimo em $T_S/T_M \sim 0.40$
características da morfologia granular de superfície	alteração significativa no intervalo $0.36 \leq T_S/T_M \leq 0.39$ pouca variação para $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.48$
$G_d \sim 120\text{nm}$	aproximadamente constante para $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.48$
R_{RMS}	alteração da taxa de crescimento em $T_S/T_M \sim 0.36$

O modelo teórico para o crescimento competitivo discutido no Capítulo 2, Seção 2.1.2, tem como hipóteses que a mobilidade dos contornos de grão é desprezível e que a evolução de G_d em relação a E depende somente de fatores geométricos [71]. Nestas condições, espera-se que $0.50 \leq b_2 \leq 0.58$. Nossos dados fornecem um valor de b_2 maior que o esperado por esse modelo teórico (Tabela 4.XI). Assim, podemos prever que há, além do crescimento competitivo, pelo menos mais um mecanismo de crescimento governando a evolução da microestrutura dos filmes, à medida que estes se tornam mais espessos. Como os filmes em questão foram depositados com altos valores de T_S/T_M e os resultados do grau de OCP evidenciam que os grãos tem OCPs diferentes, um dos possíveis mecanismos adicionais em questão é, muito provavelmente, o crescimento anormal de grãos, que ocorre via efeitos da mobilidade dos contornos de grão, cuja magnitude da força motriz

está relacionada tanto a T_S/T_M quanto à OC dos grãos.

Assim, de acordo com as características cristalográficas e morfológicas de superfície observadas, classificamos a microestrutura dos filmes de Ti depositados a altas temperaturas como Zona T.

Nossos resultados mostram que mecanismos diferentes governam a formação da microestrutura dos filmes de Ti depositados com $T_S/T_M \leq 0.36$ e $T_S/T_M \geq 0.39$. Além das já discutidas, são evidências adicionais da alteração desses mecanismos em função de T_S/T_M , as variações de R_{RMS} em função de E e de T_S/T_M , o valor mínimo de c em $T_S/T_M \sim 0.40$ e os valores praticamente constantes de a em filmes depositados com $T_S/T_M \geq 0.39$, ou seja em filmes com OCP $\{10\bar{1}1\}$.

Proposta do Modelo de Zonas Estruturais - Ti

De acordo com a compilação dos resultados, propomos na Figura 4.32 os SZMs para os filmes de Ti aqui estudados. A evolução da microestrutura dos filmes em função de E é apresentada na Figura 4.32(a) e em função de T_S/T_M na Figura 4.32(b). Os contornos de grão (representados pelas linhas cheias), os valores de $D\{hkl\}$ (indicados pelas linhas tracejadas) e a espessura dos filmes estão em escala com os dados experimentais. Destacamos que a região de transição entre a Zona I e a Zona T é a região na qual ocorre a troca da OCP dos filmes de Ti. As características das Zona I e Zona T, propostas para os filmes de Ti, são descritas abaixo.

Zona I - microestrutura colunar

- (i) Intervalo de temperatura: $0.10 \leq T_S/T_M \leq (T_S/T_M)_C$, onde $0.36 \leq (T_S/T_M)_C \leq 0.39$
é o intervalo de temperatura crítica no qual ocorre a troca da OCP dos filmes
- (ii) Pressão parcial do Ar: 0.8 mTorr
- (iii) Mecanismos de desenvolvimento da microestrutura: epitaxia granular e mobilidade dos contornos de grão
- (iv) Características gerais

Os filmes possuem uma microestrutura colunar ao longo da espessura. A morfologia granular de superfície é composta por grãos de diâmetro médio pequeno e contornos de grão compactos. A OCP é acentuada, porém, com grande número de defeitos cristalinos (falhas de empilhamento) ao longo da espessura.

Zona T - grãos em formato "V"

- (i) Intervalo de temperatura/espessura: $T_S/T_M \geq (T_S/T_M)_C$ até espessuras críticas (E_C) a partir das quais a superfície do filme possui somente um único plano cristalino.
- (ii) Pressão parcial do Ar: 0.8 mTorr
- (iii) Mecanismos de desenvolvimento da microestrutura: crescimento competitivo e crescimento abnormal

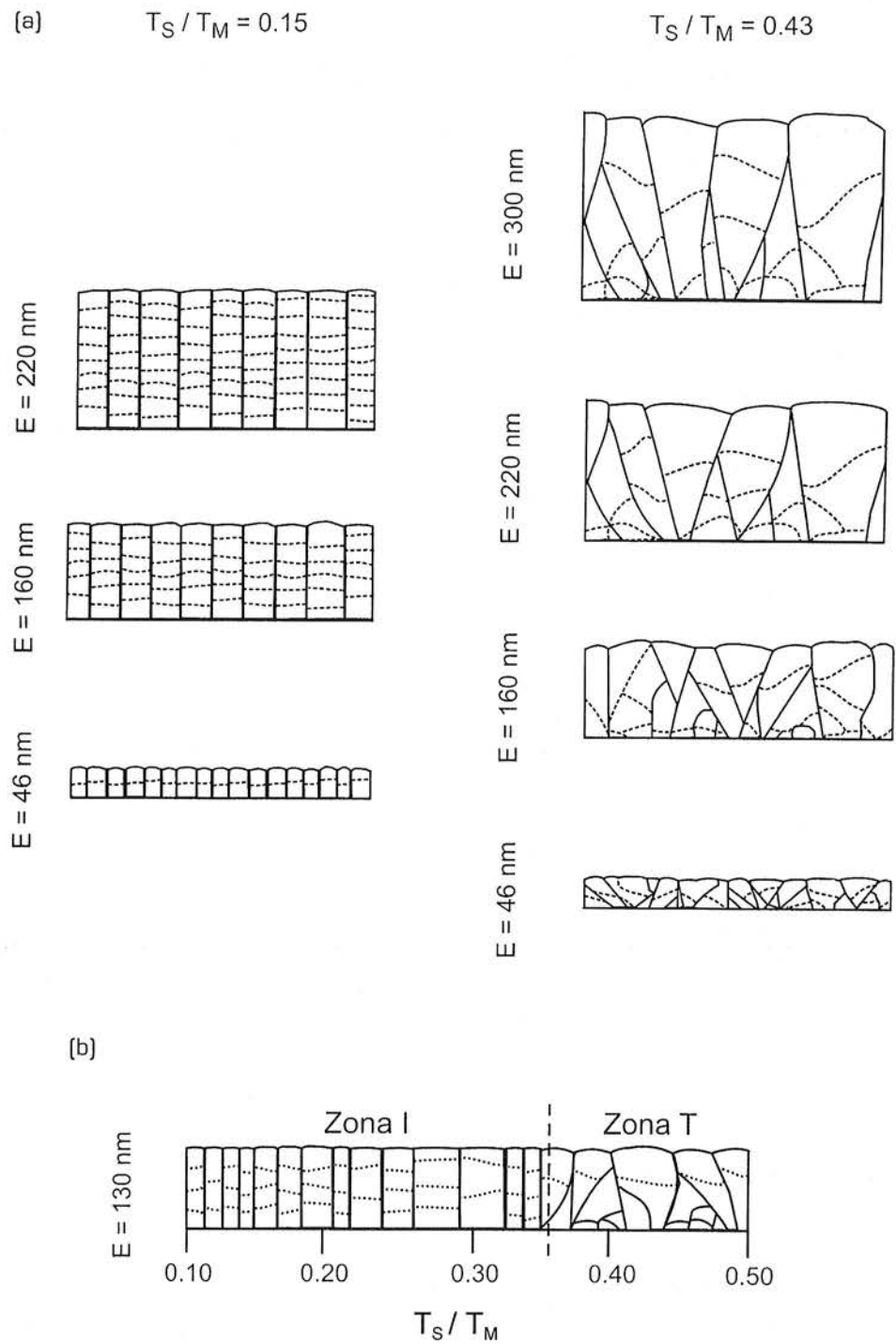


Figura 4.32: Diagramas de zonas estruturais para filmes de Ti (a) em função da espessura e (b) em função da temperatura de deposição.

(iv) Características gerais:

Os filmes possuem grãos em formato "V" ao longo da espessura do filme. O grau de OCP dos filmes, os valores de $D\{hkl\}$ e de G_d aumentam à medida que o filme é depositado.

Troca da orientação cristalográfica preferencial

Com base nos resultados, foi possível analisar as duas hipóteses sobre a troca da OCP de $\{0002\}$ para $\{10\bar{1}1\}$ observada nos filmes de Ti depositados a $0.36 \leq T_S/T_M \leq 0.39$. A primeira hipótese está relacionada a processos de segregação do O para os contornos de grão, processos estes ativados como consequência dos altos valores de T_S/T_M , e levando a alterações das energias de superfície e interface em relação a filmes livres de impurezas [35, 59, 67]. De acordo com nossos resultados, se e a troca da OCP dos filmes de Ti for consequência de contaminações de O, então $C_i > 2 \text{ at\% O}$ em filmes depositados a $T_S/T_M \leq 0.36$ e $C_i \leq 0.9 \text{ at\% O}$ em filmes depositados a $T_S/T_M \geq 0.39$.

A segunda hipótese para a troca da OCP está relacionada à energia livre de interface filme-substrato, que poderia favorecer a formação da OCP $\{10\bar{1}1\}$. Além dessa hipótese, complementamos a análise considerando também as energias de superfície relativas aos planos (0002), $(10\bar{1}1)$ e $(10\bar{1}0)$. A Figura 4.33 esquematiza a OC de núcleos dos filmes de Ti, depositados sobre substratos de SiO_2 , para diferentes valores de T_S/T_M . As energias livres de superfície e interface são denotadas pela letra Γ . Quando elas se referem aos planos cristalinos, ao substrato e a fase de vapor, a letra Γ vem acompanhada, respectivamente, dos índices referentes aos planos " $\{hkl\}$ ", do termo " SiO_2 " e do termo " Ti ". Assim, a energia $\Gamma_{(0002)-\text{SiO}_2}$ refere-se à energia de interface entre o plano cristalino (0002) e o substrato. Nos filmes depositados a $0.15 \leq T_S/T_M \leq 0.36$, a OC dos núcleos é aquela que minimiza a energia livre de superfície, ou seja, o plano (0002) é paralelo à superfície do substrato (Figura 4.34(a)). Nos filmes depositados a $0.36 < T_S/T_M \leq 0.48$, existem núcleos que se formam com OC $\{10\bar{1}1\}$, como mostra a Figura 4.34(b). De acordo com nossos resultados, essa é a OC que minimiza a energia livre total do sistema, a qual depende das energias de interface plano cristalino - vapor ($\Gamma_{(10\bar{1}0)-\text{Ti}} + \Gamma_{(0002)-\text{Ti}} + \Gamma_{(10\bar{1}1)-\text{Ti}}$), plano cristalino - substrato ($\Gamma_{(10\bar{1}1)-\text{SiO}_2}$), e vapor - substrato ($\Gamma_{(\text{Ti}-\text{SiO}_2)}$). Os núcleos com OC $\{10\bar{1}1\}$ dão origem a grãos com a mesma OC que durante o desenvolvimento da estrutura

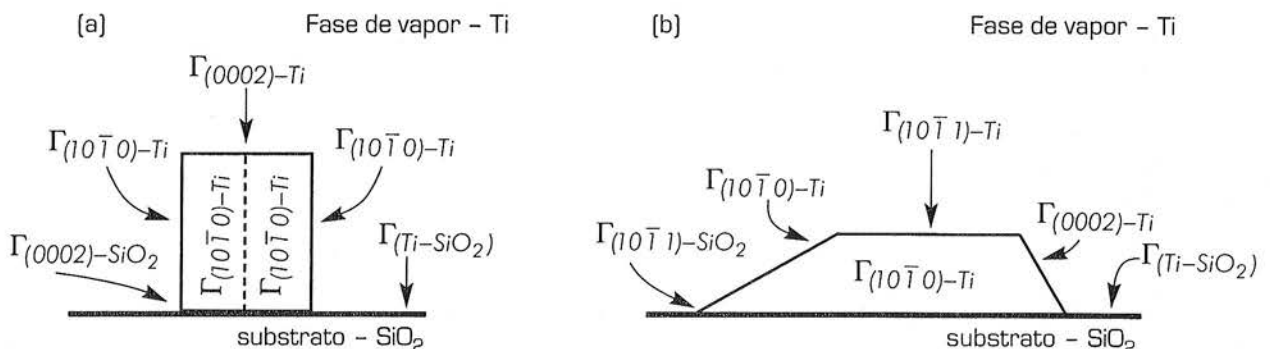


Figura 4.33: Esquematização da orientação cristalográfica de núcleos dos filmes de Ti (a) depositados a $0.15 \leq T_S/T_M \leq 0.36$ e (b) depositados a $0.36 < T_S/T_M \leq 0.48$.

granular do filme irão crescer mais rapidamente que outros com OCs diferentes, originando a OCP $\{10\bar{1}1\}$ do filme.

A identificação inequívoca dos mecanismos que levam à troca da OCP nos filmes de Ti requer estudos adicionais e a questão permanece aberta.

4.5.2 Os filmes de Zr e de Hf

A evolução das características cristalográficas e morfológicas de superfície dos filmes de Zr e Hf em função de T_S/T_M são muito semelhantes entre si. Filmes de ambos os materiais sofrem uma transição microestrutural para temperaturas no intervalo $0.27 \leq T_S/T_M \leq 0.30$, como será discutido a seguir.

Baixas temperaturas ($0.12 \leq T_S/T_M < 0.27$)

A Tabela 4.XIII apresenta um resumo dos resultados obtidos para filmes de Zr com $46 \text{ nm} \leq E \leq 302 \text{ nm}$, depositados a $T_S/T_M = 0.14$. O grau de OCP dos filmes, os valores de $D\{0002\}$, de G_d e de R_{RMS} , todos basicamente independentes de E , sugerem que filmes de Zr depositados a baixas temperaturas possuem uma microestrutura formada pela múltipla nucleação de grão sobre grão. De acordo com o valor de b_1 os efeitos da mobilidade dos contornos de grão e dos adátomos são desprezíveis. A ausência da difusão de superfície, durante a deposição do filme, é refletida no valor de b , o qual é próximo ao valor esperado para a deposição balística. A ocorrência da múltipla nucleação pode estar relacionada à falta de mobilidade dos adátomos, o que não favorece a epitaxia granular.

Tabela 4.XIII: Resumo dos resultados experimentais obtidos para filmes de Zr com $46 \text{ nm} \leq E \leq 302 \text{ nm}$ e depositados a $T_S/T_M = 0.14$.

Resultado	Comentários
OCP $i\{0002\} \sim 88\%$	basicamente independente de E
$D\{0002\} \sim 30 \text{ nm}$	basicamente independente de E
características da morfologia granular de superfície	G_d pequeno; contorno de grão compacto
$G_d \sim 36 \text{ nm}$	basicamente independente de E
$b_1 = 0.10(6)$	descarta crescimentos normal e competitivo
R_{RMS}	basicamente independente de E
$b = 0.39(8)$	valor próximo ao previsto para a deposição balística

Microestruturas formadas pela múltipla nucleação de grão sobre grão foram propostas por Grovenor et al. [15, 75, 76] para filmes com $100 \text{ nm} \leq E \leq 14 \mu\text{m}$, depositados por evaporação térmica por canhão de elétrons, com $1 \text{ nm/s} \leq t_d \leq 16 \text{ nm/s}$ e $0.05 \leq T_S/T_M \leq 0.13$ (veja Seção 2.1.3 e Tabela 2.1). De acordo com os autores, a formação desse tipo de microestrutura deve-se à falta de mobilidade dos contornos de grãos; o crescimento dos grãos é bloqueado no momento que um grão

entra em contato com outro, formando um contorno de grão que será imóvel.

Para $0.12 \leq T_S/T_M < 0.27$, as características cristalográficas (OCP e $D\{0002\}$) e morfológicas de superfícies (morfologia granular, G_d e R_{RMS}) dos filmes de Zr com $120 \text{ nm} \leq E \leq 155 \text{ nm}$ são muito semelhantes à dos filmes de Hf com $150 \text{ nm} \leq E \leq 168 \text{ nm}$. Nesse intervalo de temperaturas, à medida que T_S/T_M aumenta, o grau de OCP $i\{0002\}$, e os valores de $D\{0002\}$ e G_d aumentam, enquanto o valor de R_{RMS} diminui, indicando que os mecanismos relacionados às mobilidades dos contornos de grãos e de superfície se tornam mais efetivos com o aumento de T_S/T_M .

Considerando os resultados da análise cristalográfica e as características observadas para a morfologia granular de superfície dos filmes de Zr e Hf, classificamos a microestrutura dos filmes depositados a $0.12 \leq T_S/T_M < 0.27$ como Zona I.

Temperaturas de transição [$0.27 \leq T_S/T_M < 0.32$] e Altas temperaturas [$0.32 \leq T_S/T_M \leq 0.43$]

As Tabelas 4.XIV e 4.XV mostram, respectivamente, um resumo dos resultados obtidos para filmes de Zr com $28 \text{ nm} \leq E \leq 331 \text{ nm}$, depositados a $T_S/T_M = 0.27$ e para filmes de Zr com $43 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$, depositados a $T_S/T_M = 0.32$. Em ambos os casos, o alto grau de OCP e as características da morfologia granular de superfície sugerem que os filmes possuem uma microestrutura colunar ao longo da espessura. Os valores de $D\{0002\}$ e de $D\{0002\}/E$, refletem a alta qualidade cristalina dos grãos colunares e a presença de mecanismos de difusão *bulk* durante a deposição dos filmes. O aumento de G_d não é muito acentuado com o aumento de E , como confirmam os valores de b_1 . No entanto, para filmes depositados com $T_S/T_M = 0.32$, a morfologia granular de superfície indica que a taxa de variação de G_d em relação a E e o *coarsening* de grãos são mais acentuados do que para filmes depositados com $T_S/T_M = 0.27$. Nas duas temperaturas, o *coarsening* de grãos é tanto mais acentuado quanto mais espesso é o filme. Assim, nossos resultados sugerem que, nas condições experimentais consideradas, a *epitaxia granular* e a *mobilidade dos contornos de grão* são os mecanismos responsáveis pelo desenvolvimento da microestrutura colunar nos filmes de Zr.

Observamos que o grau de OCP $i\{0002\}$ aumenta com E até que, para os filmes com $E \geq 120 \text{ nm}$ e depositados a $T_S/T_M = 0.27$ e os filmes com $E \geq 90 \text{ nm}$ e depositados a $T_S/T_M = 0.32$, o grau de OCP $i\{0002\}$ atinge valores em torno de 100%. Sabemos que a mobilidade dos contornos de grão tendem a (i) eliminar os grãos cuja OC seja diferente da preferencial, aumentando assim o grau de OCP dos filmes e (ii) eliminar os próprios contornos de grão, minimizando as energias livres de superfície e interface. Sabemos, ainda, que a mobilidade dos contornos de grão é mais acentuada nos filmes depositados com valores mais altos de T_S/T_M . Portanto, nossos resultados sugerem que o aumento observado no grau de OCP $i\{0002\}$ dos filmes é consequência do *crescimento abnormal*. O crescimento competitivo pode ser descartado aqui, uma vez que não observamos alterações significativas na morfologia granular de superfície dos filmes à medida que estes se tornam mais espessos.

Tabela 4.XIV: Resumo dos resultados experimentais obtidos para filmes de Zr com $28\text{ nm} \leq E \leq 331\text{ nm}$ e depositados a $T_S/T_M=0.27$.

Resultado	Comentários
OCP $i\{0002\}$	aumenta até $E = 120\text{ nm}$; $\sim 100\%$ para $E \geq 120\text{ nm}$
$17.0(5)\text{ nm} \leq D\{0002\} \leq 89(4)\text{ nm}$	aumenta com E , sendo a taxa de variação média $\Delta D\{0002\}/\Delta E = 0.148(3)$
características da morfologia granular de superfície	grãos bem definidos, lisos e facetados com contornos de grão acentuados; observa-se o <i>coarsening</i> de grãos
$70(2)\text{ nm} \leq G_d \leq 106(2)\text{ nm}$ (para $85\text{ nm} \leq E \leq 331\text{ nm}$)	varia pouco com E , sendo a taxa de variação média $\Delta G_d/\Delta E = 0.14(3)$
$b_1 = 0.32(6)$	reflete a pouca variação de G_d com E
R_{RMS}	dois comportamentos distintos em relação a E
$b = 0.57(1)$ e $1.60(2)$	refletem a presença de dois mecanismos diferentes que atuam durante a formação da microestrutura dos filmes

Tabela 4.XV: Resumo dos resultados experimentais obtidos para filmes de Zr com $43\text{ nm} \leq E \leq 372\text{ nm}$ e depositados a $T_S/T_M=0.32$.

Resultado	Comentários
OCP $i\{0002\}$	aumenta até $E = 90\text{ nm}$; $\sim 100\%$ para $E \geq 90\text{ nm}$
$33.3(1.3)\text{ nm} \leq D\{0002\} \leq 157(9)\text{ nm}$	para $43\text{ nm} \leq E \leq 186\text{ nm}$, $\Delta D\{0002\}/\Delta E = 0.16(3)$ para $186\text{ nm} \leq E \leq 372\text{ nm}$, $\Delta D\{0002\}/\Delta E = 0.546(14)$
$D\{0002\}/E$	aproximadamente constante e igual a 0.43 para $255\text{ nm} \leq E \leq 372\text{ nm}$, o que reflete efeitos da difusão <i>bulk</i>
características da morfologia granular de superfície	grãos bem definidos, lisos e facetados com contornos de grão acentuados; observa-se o <i>coarsening</i> de grãos
$73.4(1.3)\text{ nm} \leq G_d \leq 161(4)\text{ nm}$	varia pouco com E , sendo a taxa de variação média $\Delta G_d/\Delta E = 0.24(3)$
$b_1 = 0.32(3)$	reflete a pouca variação de G_d com E
R_{RMS}	aumenta com E
$b = 1.11(2)$	descarta deposição balística

Os filmes de Zr com $28\text{ nm} \leq E \leq 331\text{ nm}$ e depositados a $T_S/T_M=0.27$ apresentam duas características morfológicas distintas, como observado nas imagens de AFM e evidenciado nos valores obtidos para b . Os filmes que compõem o chamado ramo inferior (veja a Figura 4.24) possuem uma morfologia granular de superfície razoavelmente uniforme e semelhante à dos filmes depositados com $T_S/T_M=0.32$. Já os filmes do chamado ramo superior (veja a Figura 4.24) apresentam uma densidade considerável de grãos altos em sua superfície, indicando a possível existência de renucleação de grãos. Além dessa diferença na morfologia granular de superfície dos filmes, observamos transições das características cristalográficas e morfológicas nos filmes de Zr com $120\text{ nm} \leq E \leq 152\text{ nm}$ e depositados a $0.27 \leq T_S/T_M < 0.32$, como discutido nas Seções 4.2.1 e

4.3.1. Portanto, temos evidências que o intervalo de temperaturas $0.27 \leq T_S/T_M < 0.32$ corresponde a uma região de transição microestrutural dos filmes de Zr, que vão de uma microestrutura formada pela nucleação de grão sobre grão para uma microestrutura colunar. Essa transição ocorre como conseqüência do aumento gradual das mobilidades dos contornos de grãos e dos adátomos à medida que T_S/T_M aumenta. Assim, de acordo com as características acima apresentadas, classificamos a microestrutura dos filmes de Zr, depositados no intervalo de T_S/T_M em questão, como Zona T.

Filmes de Hf depositados a $0.27 \leq T_S/T_M < 0.32$ possuem características microestruturais semelhantes às dos filmes de Zr. Assim, nesse intervalo de T_S/T_M também classificamos sua microestrutura como Zona T.

A Tabela 4.XVI resume os resultados obtidos para filmes de Zr com $120 \text{ nm} \leq E \leq 155 \text{ nm}$ e depositados a $0.32 \leq T_S/T_M \leq 0.43$. No intervalo $0.32 \leq T_S/T_M < 0.39$, o grau de OCP dos filmes e a morfologia granular de superfície evidenciam a formação de uma microestrutura colunar, como conseqüência da epitaxia granular e da mobilidade dos contornos de grãos. O aumento de $D\{0002\}$ reflete a melhora da qualidade cristalina dos grãos ao longo da espessura dos filmes e o aumento acentuado de G_d com T_S/T_M reflete o aumento da mobilidade dos contornos de grão à medida que T_S/T_M aumenta. De acordo com os resultados acima, classificamos a microestrutura dos filmes de Zr, depositados no intervalo $0.32 \leq T_S/T_M < 0.39$, como Zona II.

Da mesma forma que os filmes de Zr, os filmes de Hf depositados a $0.30 < T_S/T_M \leq 0.37$ apresentam alto grau de OCP $i\{0002\}$, contornos de grão acentuados e grãos lisos e facetados, sugerindo que, os filmes de Hf também são formados por uma microestrutura colunar. Portanto, para o intervalo de T_S/T_M considerado, classificamos a microestrutura dos filmes de Hf como Zona II.

Nos filmes de Zr depositados com $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.43$, observamos que R_{RMS} é basicamente constante, os contornos de grão são compactos, os grãos são bastante facetados e o valor de G_d é aproximadamente constante e maior que E . Essas características sugerem que a microestrutura dos filmes é formada por grãos aproximadamente equiaxiais como conseqüência de mecanismos acentuados de difusões de superfície e bulk. A partir dessas características, classificamos a microestrutura dos filmes de Zr, depositados no intervalo de T_S/T_M considerado, como Zona III.

Tabela 4.XVI: Resumo dos resultados experimentais obtidos para filmes de Zr com $120 \text{ nm} \leq E \leq 155 \text{ nm}$ e depositados a $0.32 \leq T_S/T_M \leq 0.43$.

Resultado	Comentários
OCP $i\{0002\} \sim 100\%$	basicamente independente de T_S/T_M
$52(2) \text{ nm} \leq D\{0002\} \leq 100(4) \text{ nm}$	taxa de variação acentuada com T_S/T_M
características da morfologia granular de superfície	grãos bem definidos, lisos e facetados com contornos de grão acentuados; observa-se o <i>coarsening</i> de grãos; para $T_S/T_M > 0.39$ os contornos de grão são mais compactos
$107(3) \text{ nm} \leq G_d \leq 191(4) \text{ nm}$	aumento acentuado no intervalo $0.32 \leq T_S/T_M \leq 0.39$
$G_d \sim 193 \text{ nm}$	aproximadamente constante no intervalo $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.43$, sendo maior que E
R_{RMS}	atinge valor de saturação em $T_S/T_M = 0.34$

Em $T_S/T_M \sim 0.40$, os filmes de Hf mostram a mesma tendência de transição da Zona II para a Zona III que os filmes de Zr. Porém, como não fabricamos filmes de Hf com $T_S/T_M > 0.37$, não temos os dados experimentais necessários para comprovar essa transição.

Proposta do Modelo de Zonas Estruturais – Zr e Hf

De acordo com a compilação de resultados, propomos na Figura 4.34 os SZMs para os filmes de Zr e Hf aqui estudados. A evolução da microestrutura dos filmes de Zr em função de E é apresentada na Figura 4.34(a) e em função de T_S/T_M na Figura 4.34(b). A evolução da microestrutura dos filmes de Hf em função de T_S/T_M está representada na Figura 4.34(c). Os contornos de grão (representados pelas linhas cheias), os valores de $D\{hkl\}$ (indicados pelas linhas tracejadas) e a espessura dos filmes estão em escala com os dados experimentais.

As características das zonas I, T, II e III, propostas para os filmes de Zr e Hf, são descritas abaixo.

Zona I – nucleação de grão sobre grão

- (i) Intervalo de temperatura: $0.12 \leq T_S/T_M < 0.27$
- (ii) Pressão parcial do Ar: 0.8 mTorr
- (iii) Mecanismos de desenvolvimento da microestrutura: deposição balística / mobilidade desprezível dos adátomos

(iv) Características gerais

A microestrutura dos filmes é formada pela renucleação periódica de grãos. Como consequência, o grau de OCP, G_d e $D\{hkl\}$ independem de E . A OC dos filmes segue a orientação dos núcleos. A difusão de superfície é basicamente inexistente, os valores de G_d e de $D\{hkl\}$ são pequenos e os contornos de grãos compactos. A rugosidade do filme desenvolve-se de acordo com a deposição balística.

Zona T – nucleação de grão sobre grão/microestrutura colunar

- (i) Intervalo de temperatura: $0.27 \leq T_S/T_M < 0.32$
- (ii) Pressão parcial do Ar: 0.8 mTorr
- (iii) Mecanismos de desenvolvimento da microestrutura: aumento gradual, com o aumento de T_S/T_M , da difusão de superfície e da mobilidade dos contornos de grãos

(iv) Características gerais:

A microestrutura dos filmes possui características da Zona I ou da Zona II, dependendo de quais são os mecanismos mais eficientes para a formação da microestrutura do filme durante sua deposição.

Zona II – microestrutura colunar

- (i) Intervalo de temperatura: $0.32 \leq T_S/T_M < 0.39$
- (ii) Pressão parcial do Ar: 0.8 mTorr
- (iii) Mecanismos de desenvolvimento da microestrutura: epitaxia granular, mobilidade dos contornos de grão e crescimento abnormal

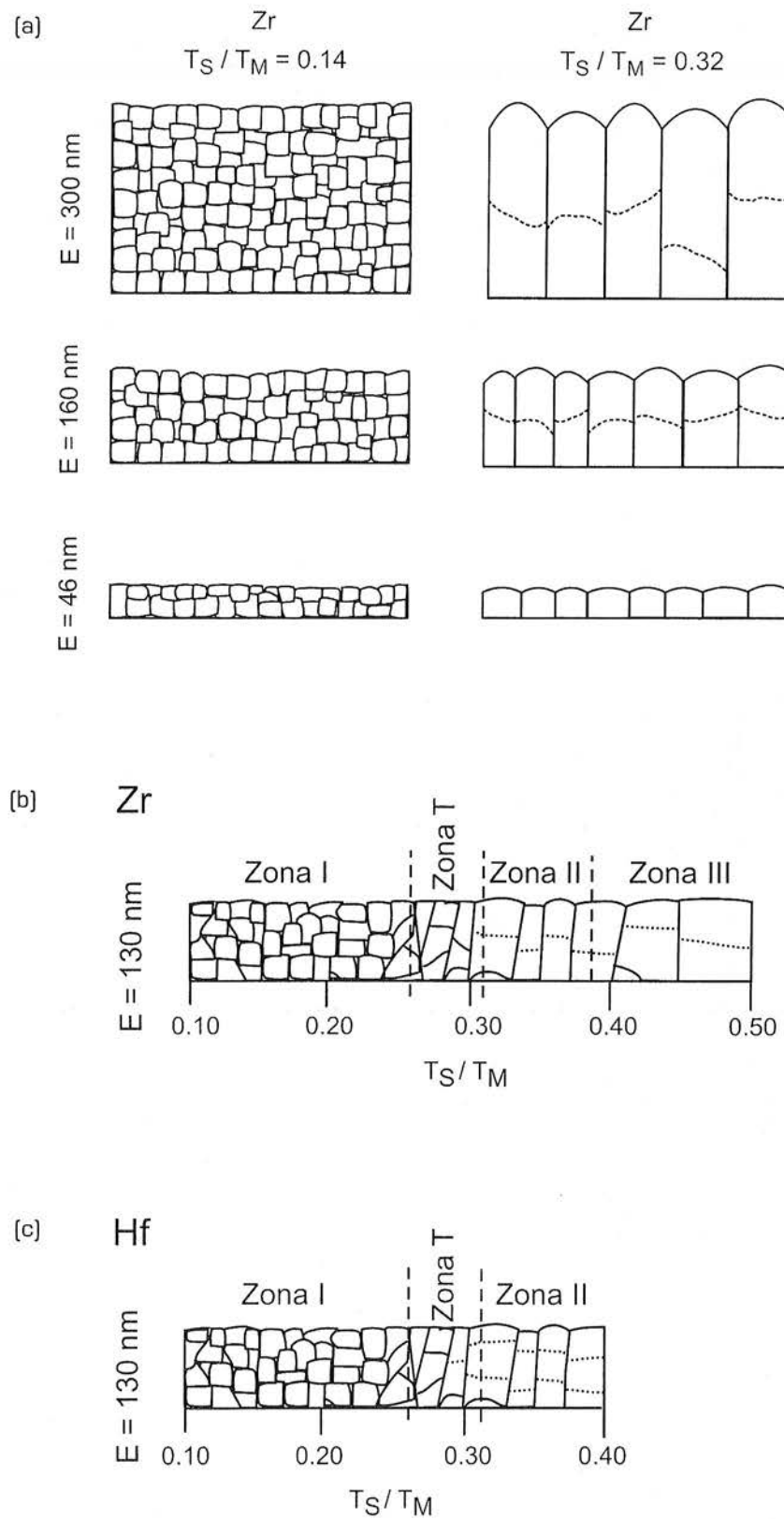


Figura 4.34: Diagramas de zonas estruturais para filmes de Zr em função (a) da espessura, (b) da temperatura de deposição e para (c) filmes de Hf em função da temperatura de deposição.

(iv) Características gerais:

Os filmes possuem uma microestrutura colunar ao longo da espessura. Com o aumento de T_S/T_M os efeitos das difusões de superfície e *bulk* se tornam consideráveis e levam ao aumento dos valores de G_d e de $D\{hkl\}$. A morfologia granular de superfície é composta por grãos facetados, com superfície lisa, e os contornos de grão são bem definidos. A OCP do filme é acentuada e os grãos possuem poucas falhas de empilhamento.

Zona III – grãos equiaxiais

(i) Intervalo de temperatura: $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.43$

(ii) Pressão parcial do Ar: 0.8 mTorr

(iii) Mecanismos de desenvolvimento da microestrutura: epitaxia granular, mobilidade dos contornos de grão

(iv) Características gerais:

A microestrutura dos filmes é formada por grãos equiaxiais e os filmes possuem alto grau de OCP. Os contornos de grão são compactos e os grãos são facetados e lisos. Efeitos das difusões de superfície e *bulk* são acentuados.

4.5.3 Os filmes de Ti e Zr em função da pressão parcial de Ar

Filmes de Ti com $71 \text{ nm} \leq E \leq 128 \text{ nm}$, depositados a $T_S/T_M = 0.15$ com $P_{Ar} > 0.8 \text{ mTorr}$, apresentam grau de OCP $i\{0002\}$ acentuado ($\sim 80\%$) e constante. Os valores de G_d e R_{RMS} aumentam com o aumento de P_{Ar} e o valor de $D\{0002\}$ independe de P_{Ar} . A morfologia granular de superfície dos filmes apresenta contornos de grãos porosos.

Nos filmes de Ti com $73 \text{ nm} \leq E \leq 125 \text{ nm}$, depositados a $T_S/T_M = 0.43$ com $P_{Ar} > 0.8 \text{ mTorr}$, observamos a formação de uma OCP $\{10\bar{1}1\}$ menos acentuada que a observada nos filmes depositados com $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$. Os valores de G_d e de $D\{10\bar{1}1\}$ diminuem à medida que P_{Ar} aumenta.

Os filmes de Zr com $123 \text{ nm} \leq E \leq 141 \text{ nm}$, depositados a $T_S/T_M = 0.32$ e com $P_{Ar} > 0.8 \text{ mTorr}$, mostram-se cristalograficamente pobres, ou seja, possuem baixo grau de OCP e alta densidade de defeitos cristalinos. A morfologia de superfície dos filmes mostra a formação de grãos de diâmetro médio menor que o observado nos filmes depositados com $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$ e contornos de grão porosos. Em filmes depositados com $P_{Ar} \geq 13 \text{ mTorr}$, ocorre a renucleação de grãos sobre a superfície.

O aumento de P_{Ar} diminui a energia com que os átomos da fase de vapor chegam ao substrato, diminuindo sua mobilidade na superfície. Isto acentua os efeitos de mecanismos de sombreamento durante a deposição. A proposta de um SZM para filmes depositados com diferentes valores de P_{Ar} , requer estudos adicionais da microestrutura dos filmes em função de outras temperaturas de deposição, como por exemplo, $T_S/T_M = 0.14$ e $T_S/T_M = 0.43$ para os filmes de Zr e em função da espessura dos filmes, como por exemplo, $30 \text{ nm} \leq E \leq 400 \text{ nm}$ para os filmes de Ti e Zr.

4.5.4 Considerações finais sobre a microestrutura dos filmes de Ti, Zr e Hf

Os resultados mostram que as temperaturas de transição das Zonas Estruturais, para nossos filmes finos de Ti, Zr e Hf, são menores do que as propostas nos SZMs de Thornton, Grovenor et al. e Barna et al. [14, 15, 17]. Esse desvio das temperaturas de transição resulta, muito provavelmente, das baixas taxas de deposição, $0.07 \text{ nm/s} \leq t_d \leq 0.12 \text{ nm/s}$, utilizadas para a fabricação de nossos filmes. Note que, à medida que t_d diminui, a eficiência de mecanismos de difusão de superfície aumenta. Além disso, sabemos que a presença de impurezas é prejudicial para a mobilidade atômica. Assim, as baixas concentrações de impurezas observadas em nossos filmes (Ti: $C_i < 2.2 \text{ at\%}$; Zr: $C_i < 0.8 \text{ at\%}$ e Hf: $C_i < 4.7 \text{ at\%}$) podem, também, ter contribuído para o aumento da eficiência de mecanismos de difusão (superfície e bulk), auxiliando no desvio das temperaturas de transição para valores mais baixos.

A Tabela 4.XVII apresenta os resultados obtidos para os expoentes característicos das morfologias de superfície observadas para os filmes e a classificação das microestruturas dos filmes segundo os SZMs aqui propostos.

Tabela 4.XVII: Expoentes característicos obtidos a partir dos ajustes das curvas $G_d = G_{d1}E^{b_1}$, $G_d = G_{d2}(E+1)^{b_2}$ e $R_{RMS} = aE^b$ referentes às características morfológicas dos filmes de Ti e Zr.

Série	T_s/T_M	b_1	b_2	b	Zona
SE-Ti015	0.15	0.49(3)			I
48 nm $\leq E \leq$ 212 nm			1.14(3)		
SE-Ti043	0.43		0.65(4)		T
SE-Zr014	0.14	0.10(6)		0.39(8)	I
SE-Zr027	0.27	0.32(6)			T
ramo superior				0.57(1)	
ramo inferior				1.60(2)	
SE-Zr032	0.32	0.35(3)		1.11(2)	II

Destacamos que os filmes das séries SE-Ti015, SE-Zr027 (ramo inferior) e SE-Zr032 apresentam valores semelhantes para os expoentes b_1 e b , possuem microestruturas colunares e alto grau de OCP $i\{0002\}$. Os mecanismos que levam à evolução da microestrutura colunar nos filmes dessas séries são semelhantes, ou seja, epitaxia granular e mobilidade de contornos de grão. Os valores de G_d e de R_{RMS} dependem dos parâmetros de deposição utilizados, porém seus comportamentos em relação a E são semelhantes para as três séries. O valor do expoente b_2 , para a série SE-Ti043, e do expoente b_1 , para a série SE-Zr014, diferem substancialmente dos demais e, de fato, os mecanismos que levam à evolução das microestruturas dos filmes dessas séries também são distintos. Portanto, observamos que parece haver uma correlação entre os expoentes b_1 e b , que dependem somente das características morfológicas de superfície, e as características microestruturais dos filmes.

4.6 Análise dos aglomerados de grãos nos filmes de Zr

Aglomerados de grãos foram observados em filmes finos de Zr depositados sob diversas condições experimentais. Analisamos suas características geométricas (d_m , D_F , A_{agl} e \bar{z}_{agl}) em função de T_S/T_M , de E , de P_{Ar} e do substrato. As características gerais dos aglomerados mostraram-se reprodutíveis em função dos parâmetros de deposição estudados.

A complexidade dos mecanismos que governam o problema fica evidente quando consideramos a escala dos aglomerados e as unidades básicas que os formam (ver Capítulo 2, Seção 2.3). A Figura 4.35(a) apresenta uma imagem de microscopia óptica da superfície de um filme de Zr de 152 nm de espessura, depositado com $T_S/T_M = 0.27$ e $P_{Ar} = 0.8$ mTorr, sobre um substrato de SiO_2 . A distribuição espacial dos aglomerados na superfície do filme é razoavelmente uniforme e, como característico das condições experimentais utilizadas, os aglomerados possuem $d_m \sim 20 \mu m$, são bastante ramificados e possuem geometria semelhante à de aglomerados do tipo DLA [82]. As Figuras 4.35(b) e 4.35(c) mostram imagens de AFM de um dos aglomerados e da estrutura granular do filme*, respectivamente. Nossos estudos mostram que os aglomerados são formados por grãos, cujos valores de G_d são semelhantes aos dos grãos que compõem a estrutura granular do filme.

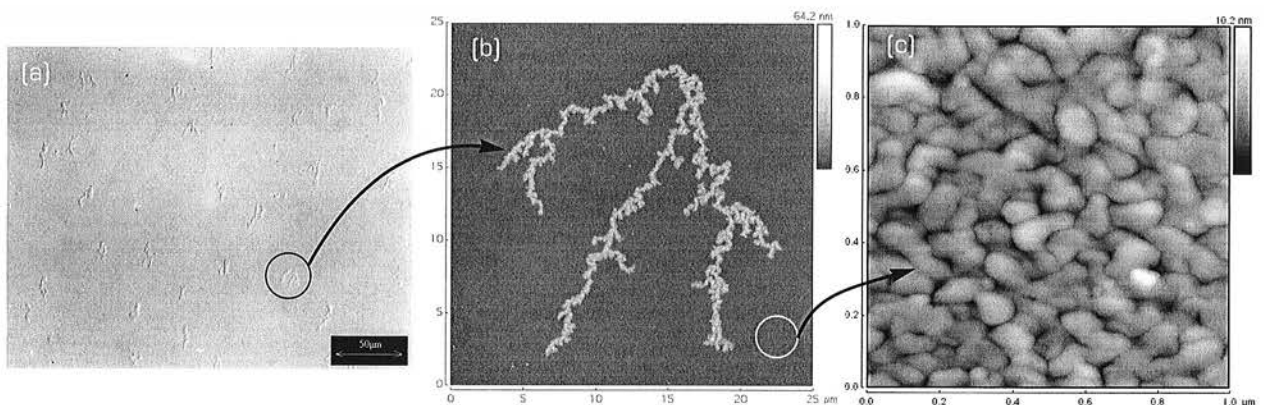


Figura 4.35: (a) Imagem de microscopia óptica da superfície de um filme de Zr de 152 nm de espessura, depositado com $T_S/T_M = 0.27$ e $P_{Ar} = 0.8$ mTorr, (b) imagem de AFM de um dos aglomerados de grãos do filme e (c) imagem de AFM da estrutura granular do filme.

De modo geral, a direção de ramificação dos aglomerados pode ser relacionada com a direção de incidência do fluxo de átomos do alvo no substrato durante o processo de deposição dos filmes. A Figura 4.36(a) apresenta um diagrama esquemático ilustrativo de uma seção transversal da câmara de deposição. A partir das posições relativas do alvo e do substrato, definimos a direção de incidência do fluxo de átomos. Para correlacionar essa direção com a direção de ramificação dos aglomerados, indicamos com a letra "D" o lado do substrato mais distante do alvo, e com a letra "P" o lado do substrato mais próximo do alvo. A Figura 4.36(b) apresenta uma imagem de AFM de um aglomerado, onde identificamos com as letras "D" e "P", a posição do substrato em relação ao alvo durante a deposição. De forma análoga, todas as imagens de AFM apresentadas nesta seção têm o lado "D" do substrato na parte superior da imagem e o lado "P" na parte inferior.

*A nomenclatura "estrutura granular" e "aglomerado de grãos" foi definida no cap. 3, pág. 51.

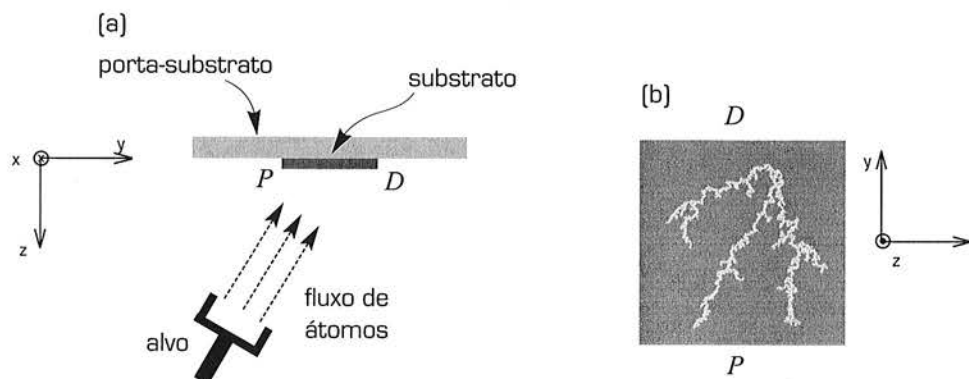


Figura 4.36: (a) Diagrama esquemático ilustrativo de uma seção transversal da câmara de deposição. As letras "D" e "P" indicam o lado do substrato mais distante do alvo e o lado mais próximo, respectivamente. (b) Identificamos com as letras "D" e "P" a posição do substrato em relação ao alvo durante a deposição do filme.

Como as unidades básicas que formam os aglomerados são os grãos do filme, os modelos teóricos existentes para explicar a formação de estruturas do tipo DLA não podem ser aplicados, já que não seria razoável considerar a difusão de grãos como mecanismo relevante para a formação dos aglomerados. Abordamos aqui, esse intrigante problema de forma empírica, realizando um estudo sistemático das características geométricas dos aglomerados em função dos parâmetros de deposição e correlacionando-as com as características microestruturais do filme.

As Figuras 4.37(a) a 4.37(g) apresentam imagens de AFM de aglomerados de grãos presentes em filmes de Zr com $46 \text{ nm} \leq E \leq 186 \text{ nm}$, depositados sobre SiO_2 com $0.14 \leq T_S/T_M \leq 0.43$ e $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$. Note que as imagens de AFM possuem diferentes tamanhos de varredura. Nas imagens podemos observar, qualitativamente, a variação de d_m e do seu grau de ramificação em função de E e de T_S/T_M .

Nas seções seguintes serão apresentados os resultados do estudo das características geométricas dos aglomerados de grãos presentes nos filmes de Zr das séries ST-Zr, SE-Zr014, SE-Zr027, SE-Zr032, SP-Zr032 e SS-Zr.

4.6.1 Dependência com a temperatura de deposição

A Figura 4.38 apresenta imagens de AFM de aglomerados de grãos representativos dos observados nos filmes da série ST-Zr*. Para filmes depositados com $T_S/T_M < 0.25$ os aglomerados são mais compactos e menores do que os observados para filmes depositados com $T_S/T_M > 0.25$.

Filmes distintos de mesma espessura e depositados na mesma temperatura para $0.25 < T_S/T_M < 0.32$ apresentam aglomerados com duas características diferentes. Nos filmes apresentados nas Figuras 4.38(e) e 4.38(g), correspondentes a $T_S/T_M = 0.27$ e $T_S/T_M = 0.29$, observamos aglomerados grandes, com d_m em torno de $20 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$, respectivamente. Esses aglomerados são bastante ramificados com $D_F = 1.47(2)$ para $T_S/T_M = 0.27$ e $D_F = 1.59(7)$ para $T_S/T_M = 0.29$. Nos outros filmes depositados nas mesmas temperaturas (Figuras 4.38(f) e 4.38(h)),

*A imagem de AFM apresentada na Figura 4.38(i) foi publicada no calendário da Digital Instruments de 1999 e no site da empresa durante aquele ano (www.di.com).

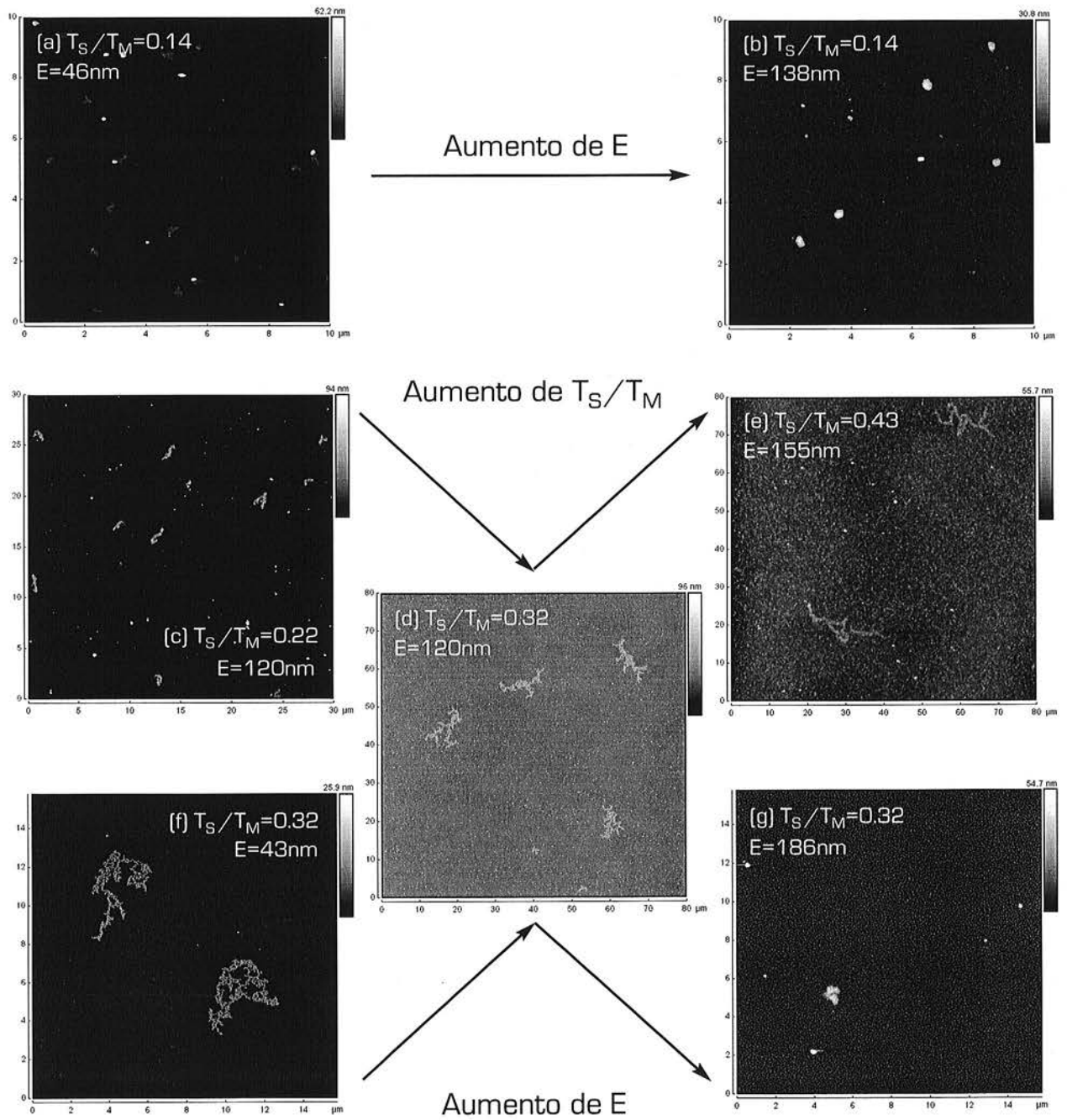


Figura 4.37: Imagens de AFM de aglomerados de grãos presentes em filmes de Zr de diferentes espessuras, depositados com diferentes valores de T_S/T_M e com $P_{Ar} = 0.8$ mTorr. Os valores de E e de T_S/T_M estão identificados nas imagens.

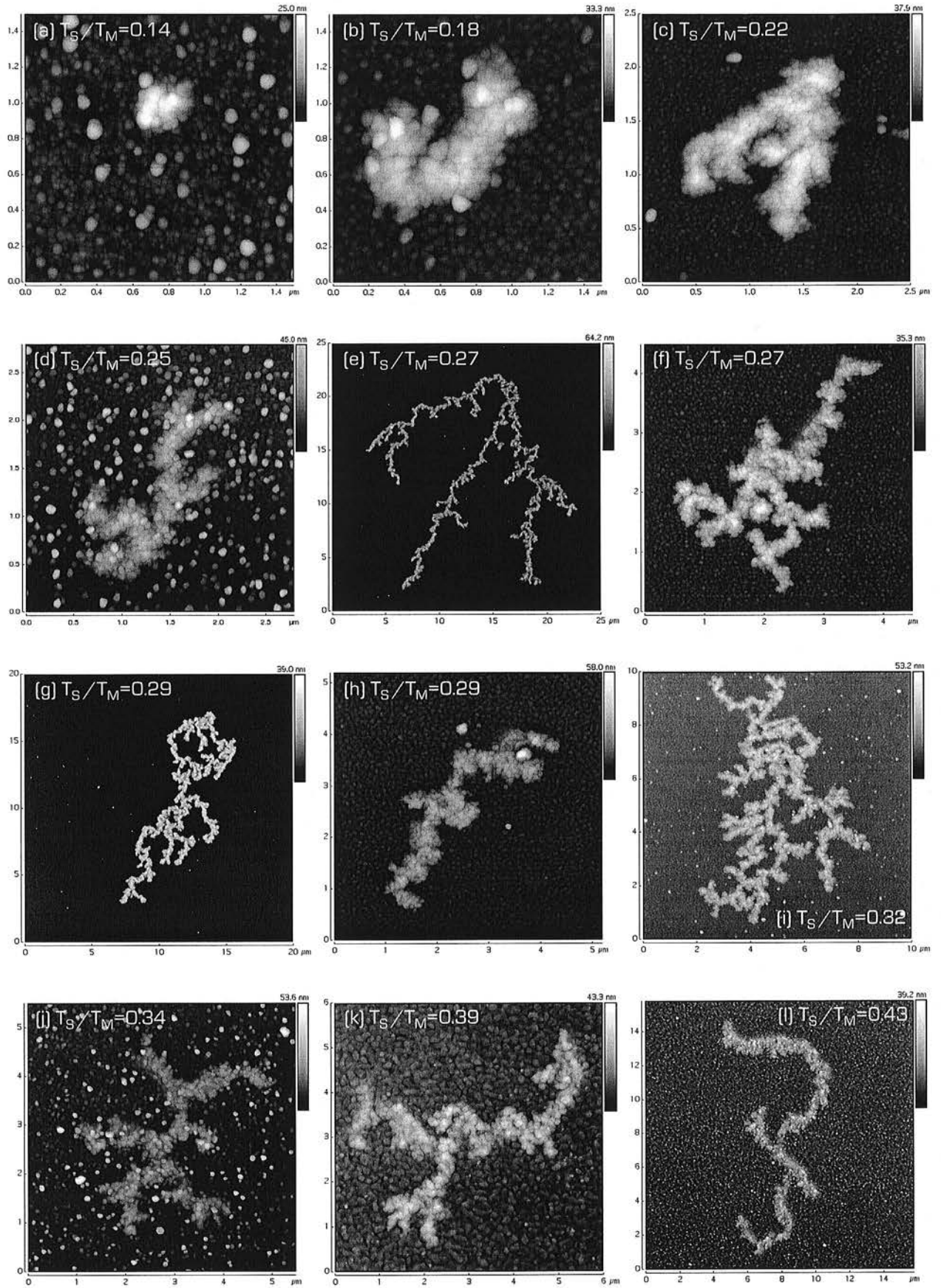


Figura 4.38: Imagens de AFM de aglomerados de grãos presentes em filmes de Zr com espessuras semelhantes depositados com diferentes valores de T_S/T_M e com $P_{Ar} = 0.8$ mTorr. Os valores de T_S/T_M estão identificados nas imagens.

observamos aglomerados menores ($d_m \sim 4 \mu\text{m}$) e menos ramificados ($D_F = 1.72(4)$).

A Figura 4.39 apresenta os valores de D_F em função de T_S/T_M . Cada ponto experimental, apresentado no gráfico, representa o valor médio da dimensão fractal dos aglomerados analisados no respectivo filme (veja Capítulo 3, Seção 3.4.4). Observamos um ponto de mínimo de D_F no intervalo $0.27 \leq T_S/T_M \leq 0.32$. As elipses de linhas contínuas indicam os valores de D_F de aglomerados semelhantes aos mostrados nas Figuras 4.38(e) e 4.38(g) e as elipses de linhas pontilhadas indicam os valores de D_F de aglomerados semelhantes aos mostrados nas Figuras 4.38(f) e 4.38(h). A linha contínua em $D_F = 1.7$, representa o valor esperado para aglomerados do tipo DLA.

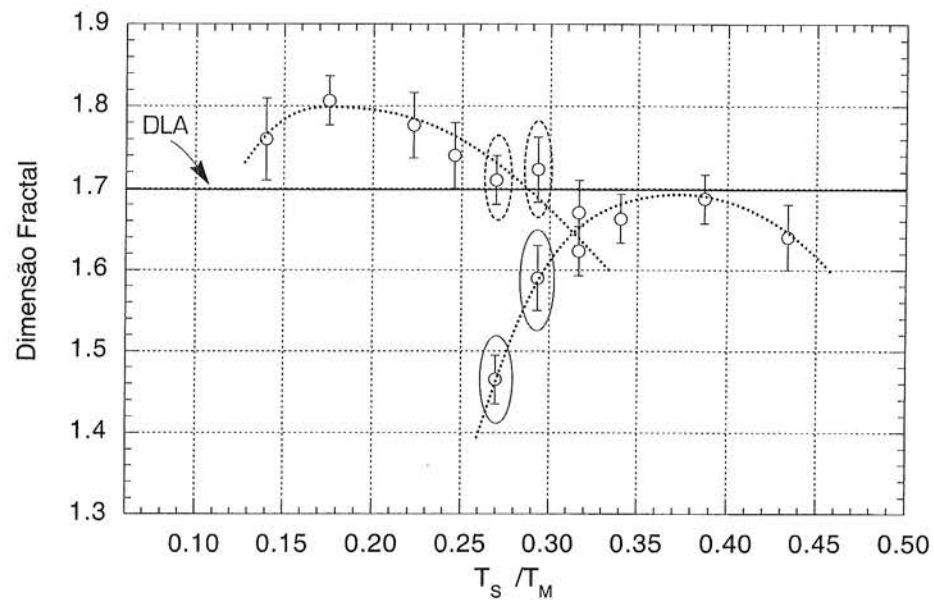


Figura 4.39: Dimensão fractal dos aglomerados de grãos presentes nos filmes de Zr em função da temperatura de deposição T_S/T_M .

Nas Seções 4.2, 4.3 e 4.5, vimos que no intervalo $0.27 \leq T_S/T_M < 0.32$ a microestrutura dos filmes de Zr muda, de uma característica de nucleação de grão sobre grão ($T_S/T_M < 0.27$) para uma do tipo colunar ($T_S/T_M \geq 0.32$). Essa alteração na microestrutura é consequência do aumento da mobilidade dos adátomos e dos contornos de grão. Assim, nossos resultados sugerem que existe uma correlação entre as características microestruturais dos filmes e os mecanismos que governam a formação dos aglomerados, uma vez que o intervalo de temperatura onde ocorre a transição microestrutural dos filmes é o mesmo onde se observa a troca das características geométricas dos aglomerados.

Em estudos por simulação numérica [97, 98], analisou-se a formação de aglomerados magnéticos e a sua dimensão fractal como função do parâmetro de acoplamento de curto alcance das unidades magnéticas básicas (*spins*). Os resultados apresentaram um valor mínimo da dimensão fractal próximo ao valor crítico do parâmetro de acoplamento. O valor crítico do parâmetro de acoplamento é definido como sendo aquele a partir do qual a magnetização dos aglomerados é diferente de zero.

Fazendo uma analogia do nosso problema com o do estudo teórico dos aglomerados

magnéticos, podemos considerar a temperatura de deposição (T_S/T_M) como um “parâmetro de acoplamento”. Assim, a partir de um valor crítico de T_S/T_M (~ 0.30), o aumento da mobilidade dos adátomos e dos contornos de grão torna-se um mecanismo importante para a formação da microestrutura colunar do filme, alterando significativamente a geometria dos aglomerados de grãos.

4.6.2 Dependência com a espessura dos filmes

Nesta seção vamos analisar as características dos aglomerados de grãos em filmes de Zr de diferentes espessuras. O objetivo da análise é estudar a evolução geométrica dos aglomerados à medida que os filmes se tornam mais espessos.

Para os filmes da série SE-Zr014 ($46 \text{ nm} < E < 302 \text{ nm}$), os aglomerados são bastante compactos e com $d_m < 0.5 \mu\text{m}$. A Figura 4.40 mostra aglomerados representativos dos observados nessa série em filmes com $E = 46 \text{ nm}$ e com $E = 138 \text{ nm}$. Não foram observados aglomerados em filmes da série SE-Zr014 com $E > 255 \text{ nm}$. Nos filmes das séries SE-Zr027 ($28 \text{ nm} < E < 331 \text{ nm}$) e SE-Zr032 ($43 \text{ nm} < E < 372 \text{ nm}$) observamos aglomerados com $0.6 \mu\text{m} \leq d_m \leq 12 \mu\text{m}$, cujas geometrias podem ser compactas ou ramificadas, dependendo da espessura dos filmes. As Figuras apresentadas a seguir, numeradas de 4.41 a 4.45, referem-se às séries SE-Zr027 e SE-Zr032.

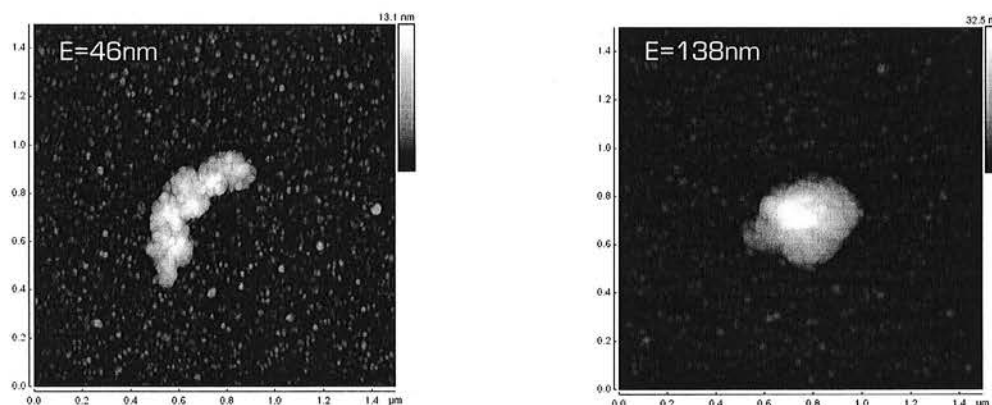


Figura 4.40: Imagens de AFM de aglomerados de grãos presentes em filmes de Zr de diferentes espessuras e depositados com $T_S/T_M = 0.14$. Os valores de E estão identificados nas imagens.

Imagens representativas dos aglomerados de grãos observados nas séries SE-Zr027 e SE-Zr032 são mostrados, respectivamente, nas Figuras 4.41 e 4.42. Os aglomerados foram observados em todos os filmes dessas séries. Na série SE-Zr027, com o aumento de E , observamos a formação de aglomerados mais compactos e com tamanho médio menor ($D_F > 1.75$ e $d_m < 3.0 \mu\text{m}$). Notamos que para o filme de Zr com $E = 331 \text{ nm}$, Figura 4.41(j), o aglomerado difere de forma sutil da estrutura granular do filme. Na série SE-Zr032, com o aumento de E , observamos também a tendência de formação de aglomerados mais compactos ($D_F > 1.75$). A variação de d_m com o aumento de E não mostra uma tendência clara e, infelizmente, não temos informações sobre aglomerados em filmes com $E \geq 268 \text{ nm}$.

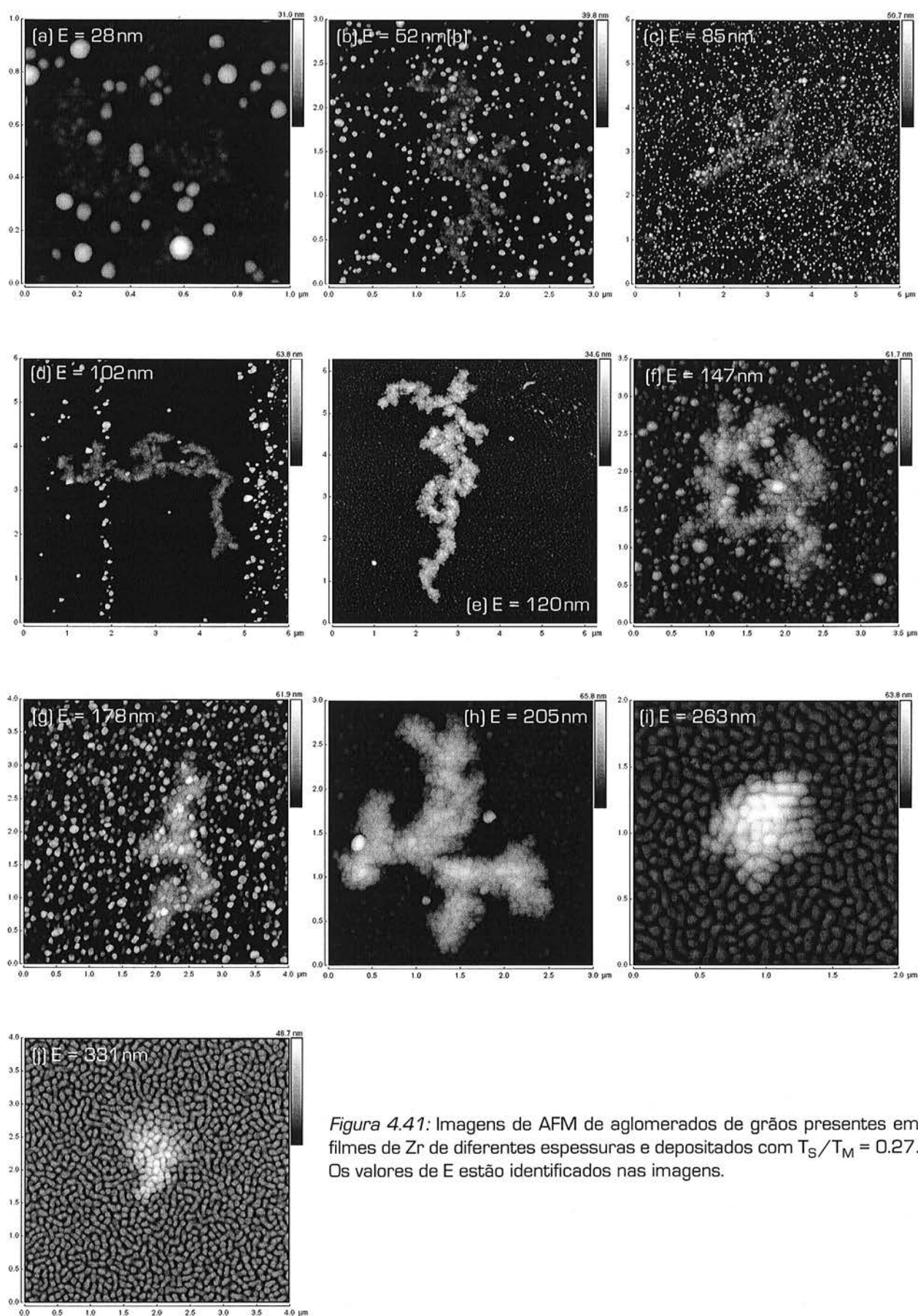


Figura 4.41: Imagens de AFM de aglomerados de grãos presentes em filmes de Zr de diferentes espessuras e depositados com $T_S/T_M = 0.27$. Os valores de E estão identificados nas imagens.

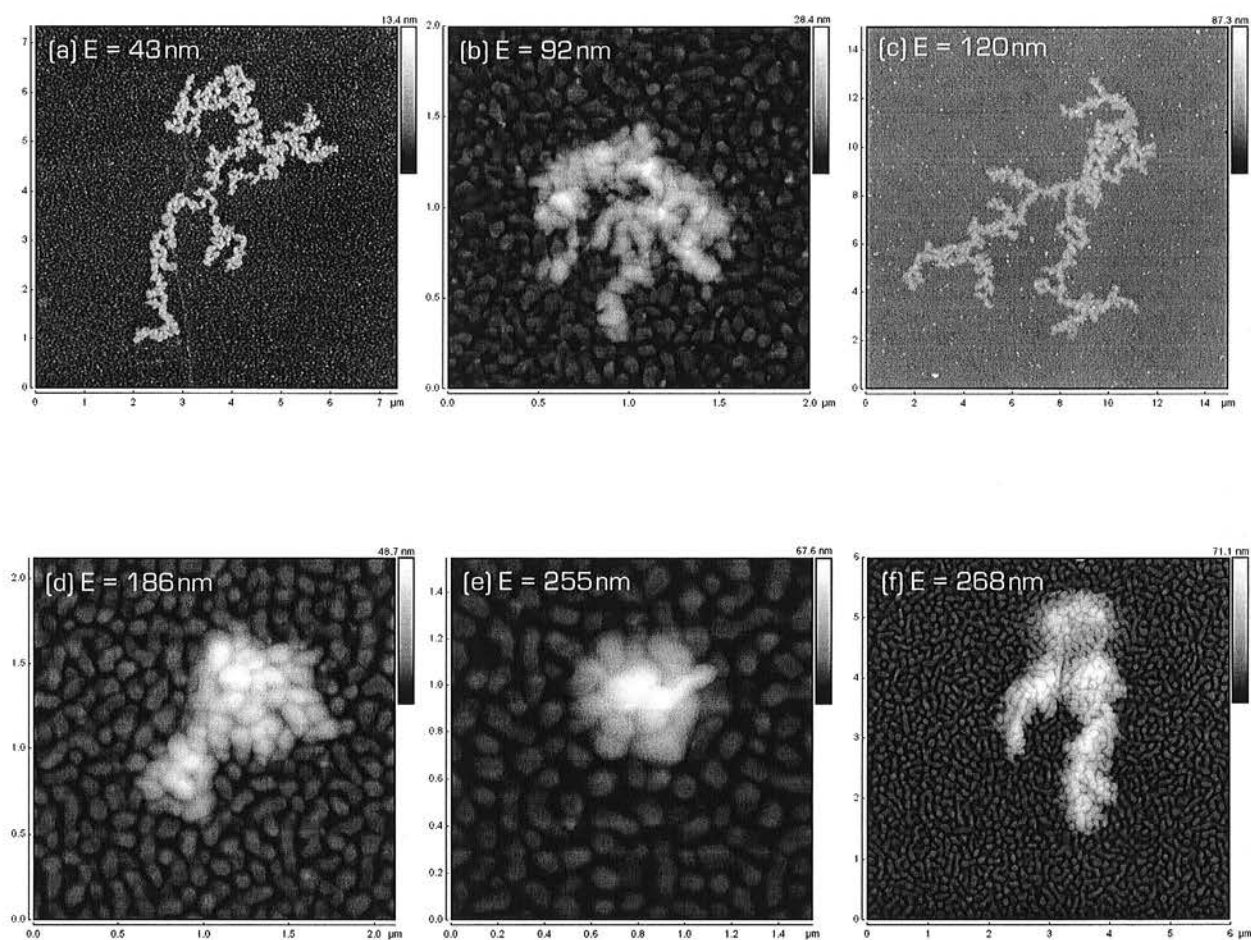


Figura 4.42: Imagens de AFM de aglomerados de grãos presentes em filmes de Zr de diferentes espessuras e depositados com $T_S/T_M = 0.32$. Os valores de E estão identificados nas imagens.

A Figura 4.43 apresenta os valores de D_F em função de E . O aumento de D_F com o aumento de E reflete a geometria mais compacta dos aglomerados, observada nas imagens de AFM, em filmes mais espessos.

A Figura 4.44 apresenta os valores de \bar{z}_{agl} em função de E . \bar{z}_{agl} aumenta com o aumento de E , de forma aproximadamente linear para filmes com $28 \text{ nm} \leq E \leq 268 \text{ nm}$, indicando que há uma deposição preferencial de material sobre o aglomerado. O filme de Zr da série SE-Zr027 com $E = 331 \text{ nm}$, possui um valor de \bar{z}_{agl} menor que do filme com $E = 268 \text{ nm}$.

A Figura 4.45 apresenta A_{agl} em função de E . Em ambas as séries, o valor de A_{agl} apresenta um máximo acentuado em $E \sim 130 \text{ nm}$; para filmes com $E > 130 \text{ nm}$, os valores de A_{agl} diminuem com o aumento de E . Na figura, os valores de máximo estão divididos por 10 por restrições de escala.

4.6.3 Dependência com a pressão parcial do Argônio

A Figura 4.46 apresenta aglomerados de grãos representativos de filmes da serie SP-Zr032, depositados com diferentes P_{Ar} ($0.8 \text{ mTorr} \leq P_{Ar} \leq 16 \text{ mTorr}$). À medida que P_{Ar} aumenta, d_m varia de $10 \mu\text{m}$ a $0.5 \mu\text{m}$ e os aglomerados vão se tornando mais compactos. Os aglomerados de grãos observados em filmes depositados com $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$ são mais ramificados do que os observados em filmes depositados com $P_{Ar} \geq 5.0 \text{ mTorr}$.

4.6.4 Análise dos elementos vizinhos

Fabricamos filmes finos de Y e Nb sobre substratos de SiO_2 (séries ST-Y e ST-Nb, respectivamente) com o objetivo de verificar se filmes de elementos de massas atômicas semelhantes à do Zr, também apresentavam a formação de aglomerados de grãos. Filmes de Ti e Hf, por sua vez, foram analisados para verificar se filmes de materiais com comportamentos químicos semelhantes ao do Zr possuíam aglomerados. Filmes de Ti e Hf, que já faziam parte das amostras de nosso estudo anterior sobre a correlação da microestrutura dos filmes com os parâmetros de deposição, foram também utilizados para o estudo dos aglomerados de grãos.

Filmes de Y e Nb possuem, respectivamente, estrutura cristalina hcp e cúbica de corpo centrado (bcc). Nossos filmes de Y possuem OCP $\{0002\}$ mas, dependendo dos valores de T_S/T_M , os difratogramas de raios X apresentam outras reflexões, possivelmente, relacionadas à formação de óxidos de Y. Nos filmes de Nb a OCP é $\{110\}$, independentemente de T_S/T_M .

A Figura 4.47 apresenta imagens de AFM representativas das superfícies de filmes de Ti, Hf, Y e Nb. Os aglomerados observados nos filmes de Ti e Hf (Figuras 4.47(a) e 4.47(b), respectivamente) possuem valores menores de d_m e são mais compactos, do que os observados em filmes de Zr depositados nas mesmas condições experimentais. Além disso, de todos os filmes das séries ST-Ti, SE-Ti015, SE-Ti043, SP-Ti015, SP-Ti043 e ST-Hf, somente as amostras A.186 e A.422, de Ti e Hf, respectivamente, apresentaram aglomerados semelhantes aos mostrados nas Figuras 4.47(a) e 4.47(b). Nos filmes de Nb e Y (Figuras 4.47(c) a 4.47(f)) não foram observados aglomerados. Notamos também que esses filmes possuem uma microestrutura granular de superfície bastante diferente da observada nos filmes de Zr. Os filmes de Y são bastante porosos, provavelmente, como

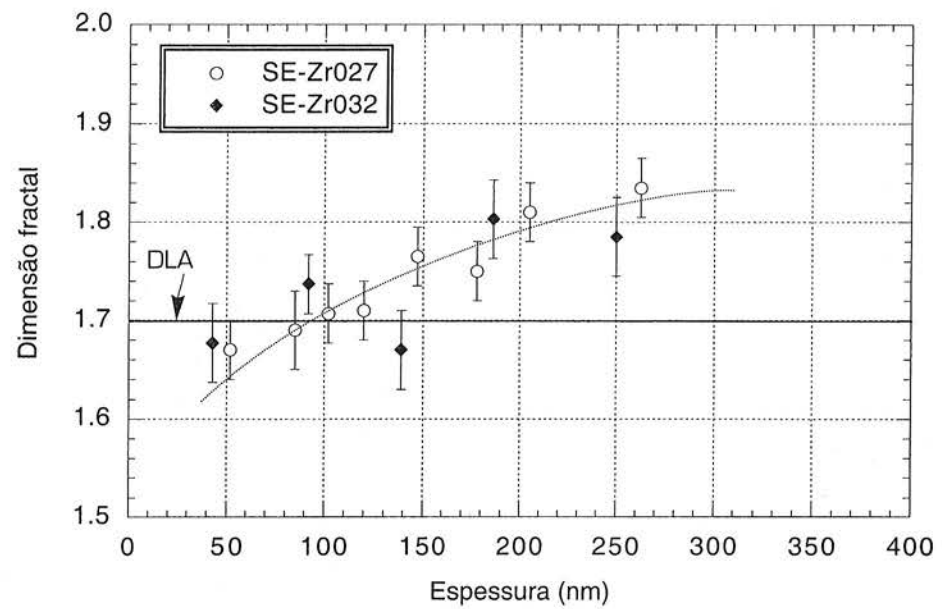


Figura 4.43: Dimensão fractal dos aglomerados de grãos presentes nos filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.27$ e $T_S/T_M = 0.32$ em função da espessura.

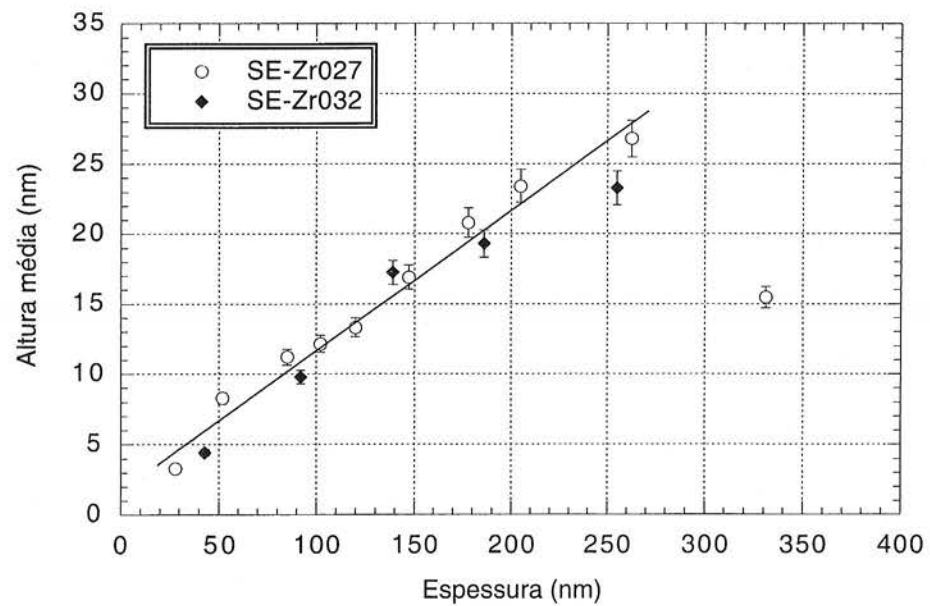


Figura 4.44: Altura média dos aglomerados de grãos presentes nos filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.27$ e $T_S/T_M = 0.32$ em função da espessura.

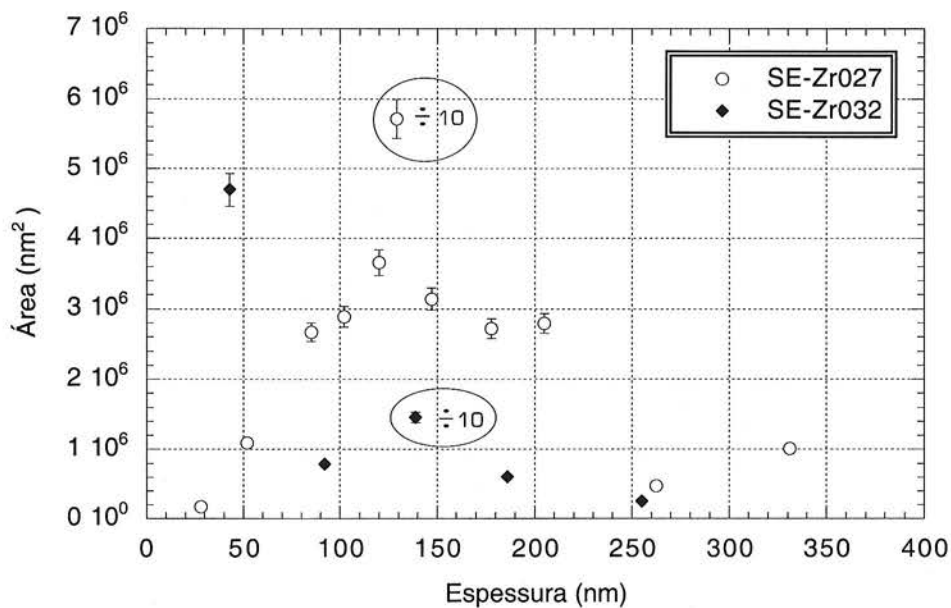


Figura 4.45 Área média dos aglomerados de grãos presentes nos filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.27$ e $T_S/T_M = 0.32$ em função da espessura.

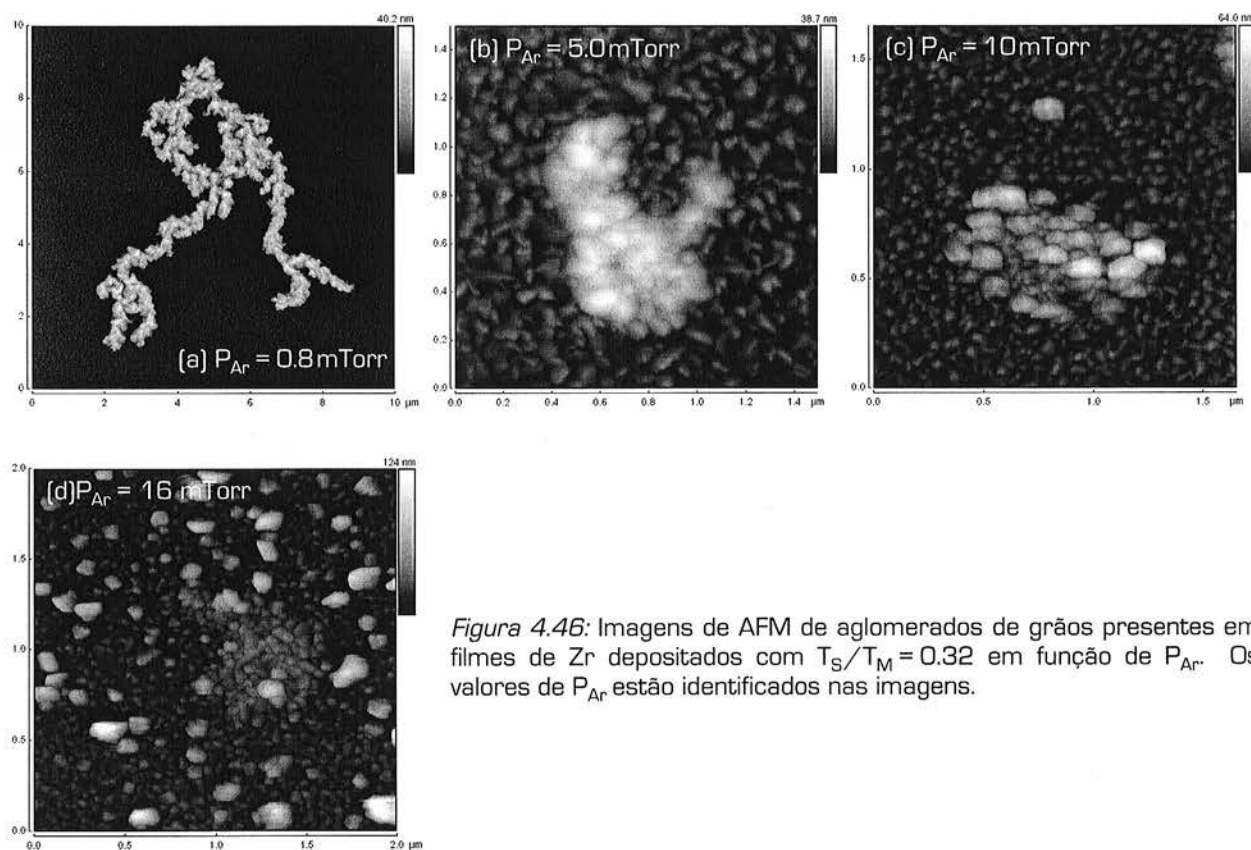


Figura 4.46: Imagens de AFM de aglomerados de grãos presentes em filmes de Zr depositados com $T_S/T_M = 0.32$ em função de P_{Ar} . Os valores de P_{Ar} estão identificados nas imagens.

conseqüência do seu alto grau de contaminação com O na superfície. Os filmes de Nb possuem grãos alongados e contornos de grãos compactos, mesmo em filmes depositados a altas temperaturas.

Este estudo inicial, visando isolar fatores balísticos de fatores químicos, não foi conclusivo no sentido de elucidar os mecanismos atuantes durante a formação dos aglomerados de grãos nos filmes de Zr.

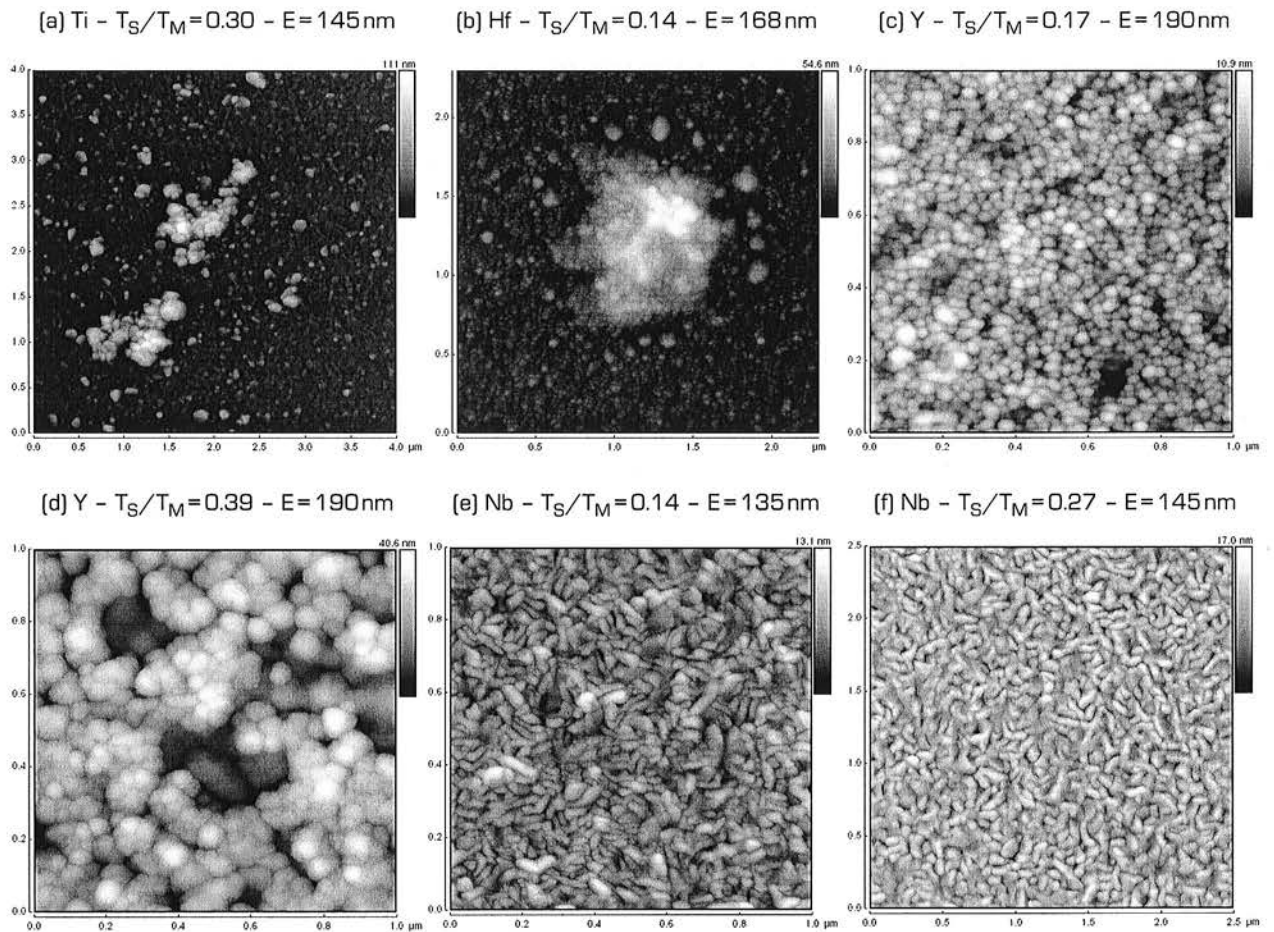


Figura 4.47: Imagens de AFM de aglomerados de grãos presentes em filmes de (a) Ti e (b) Hf e microestrutura granular de superfície dos filmes de Y [(c) e (d)] e Nb [(e) e (f)]. Os valores de E e de T_S/T_M estão identificados nas imagens.

4.6.5 Dependência com o substrato

Para verificar a influência do substrato na formação dos aglomerados de grãos, realizamos uma deposição simultânea de filmes de Zr sobre superfícies de: SiO_2 , Si cristalino com texturas $\{111\}$ e $\{100\}$ e Carbono amorfo (α -C) (série SS-Zr). Filmes de 150 nm de espessura foram depositados com $T_S/T_M = 0.27$. A Tabela 4.XVIII resume os resultados obtidos para o grau de OCP $i\{0002\}$, R_{RMS} e D_F . O filme depositado sobre α -C apresentou problemas de adesão e não foi possível obter resultados quantitativos dos difratogramas de raios X.

As Figuras 4.48(a), 4.48(c), 4.48(e) e 4.48(g) apresentam a morfologia granular de superfície dos filmes da série SS-Zr. Os filmes depositados sobre SiO_2 , Si(111), e Si(100) apresentam valores semelhantes de G_d ($G_d \sim 63(13)nm$) e do grau de OCP. Já os valores de R_{RMS} para os filmes depositados sobre substratos cristalinos são, aproximadamente, 25% maiores que os valores obtidos

para os filmes depositados sobre substratos amorfos. Os valores de d_m e de D_F dos aglomerados (Figuras 4.48(b), 4.48(d), 4.48(f) e 4.48(h)) também são semelhantes para todos os filmes da série SS-Zr. A morfologia granular de superfície do filme depositado sobre a-C é composta por uma fina estrutura granular e os aglomerados são pequenos, $d_m < 1.0\mu\text{m}$, e bastante compactos.

Tabela 4.XVIII: Grau de OCP $i\{0002\}$ e valores de R_{RMS} e D_F obtidos para filmes de Zr com $E = 150\text{ nm}$, depositados com $T_S/T_M = 0.27$ sobre substratos de SiO_2 , Si (111), Si (100) e a-C.

Filme	$i\{0002\}$	R_{RMS}	D_F
Zr / Si (111)	98.3%	1.18(6)	1.72(4)
Zr / Si (100)	98.8%	1.18(6)	1.71(5)
Zr / SiO_2	98.5%	0.94(5)	1.76(3)
Zr / a-C		0.95(5)	1.70(6)

Aglomerados de grãos, com características geométricas semelhantes, aparecem nos filmes de Zr depositados sobre substratos de Si (100), Si (111) e SiO_2 . Assim, sua formação não parece estar relacionada a particularidades do SiO_2 , substrato utilizado nos demais filmes estudados.

4.6.6 Discussões dos resultados obtidos para os aglomerados de grãos

Com base nos resultados apresentados nas Seções 4.6.1 a 4.6.5, levantamos algumas hipóteses sobre a formação e a evolução dos aglomerados de grãos em função de T_S/T_M e de E . Vimos que a microestrutura dos filmes de Zr, depositados no intervalo de temperatura $0.27 \leq T_S/T_M < 0.32$, muda como consequência do aumento da mobilidade dos adátomos e dos contornos de grão. Nessa mesma região de temperatura observamos alterações nas características geométricas dos aglomerados, indicando que existe uma correlação entre as características microestruturais dos filmes e os mecanismos que governam a formação dos aglomerados.

Observamos que os aglomerados estão presentes em filmes de Zr com $E \geq 28\text{ nm}$. Isso sugere que eles se formam nas fases iniciais da deposição dos filmes, possivelmente durante o processo de nucleação. À medida que filmes com $28\text{ nm} \leq E \leq 268\text{ nm}$ são fabricados, ocorre uma deposição preferencial dos átomos de Zr nas regiões dos aglomerados, uma vez que \bar{z}_{agl} aumenta à medida que o filme se torna mais espesso. Para filmes depositados com $E > 268\text{ nm}$, os resultados sugerem que \bar{z}_{agl} tende a diminuir com o aumento de E . De acordo com as características geométricas apresentadas pelos aglomerados em filmes de Zr, vimos que quanto maior a espessura dos filmes, mais compactos e menores são os aglomerados.

A partir desses resultados, uma possível hipótese para o estágio de formação inicial dos aglomerados pode ser obtida fazendo-se uma analogia com o modo de crescimento de filmes Volmer-Weber (veja Capítulo 2, Seção 2.1). Neste modo, os átomos que são depositados possuem ligações químicas mais fortes entre si do que com os átomos do substrato, formando ilhas tridimensionais. Trazendo essa idéia para o nosso problema, podemos considerar que durante o estágio inicial da formação do filme, ocorre o crescimento preferencial tridimensional das ilhas que

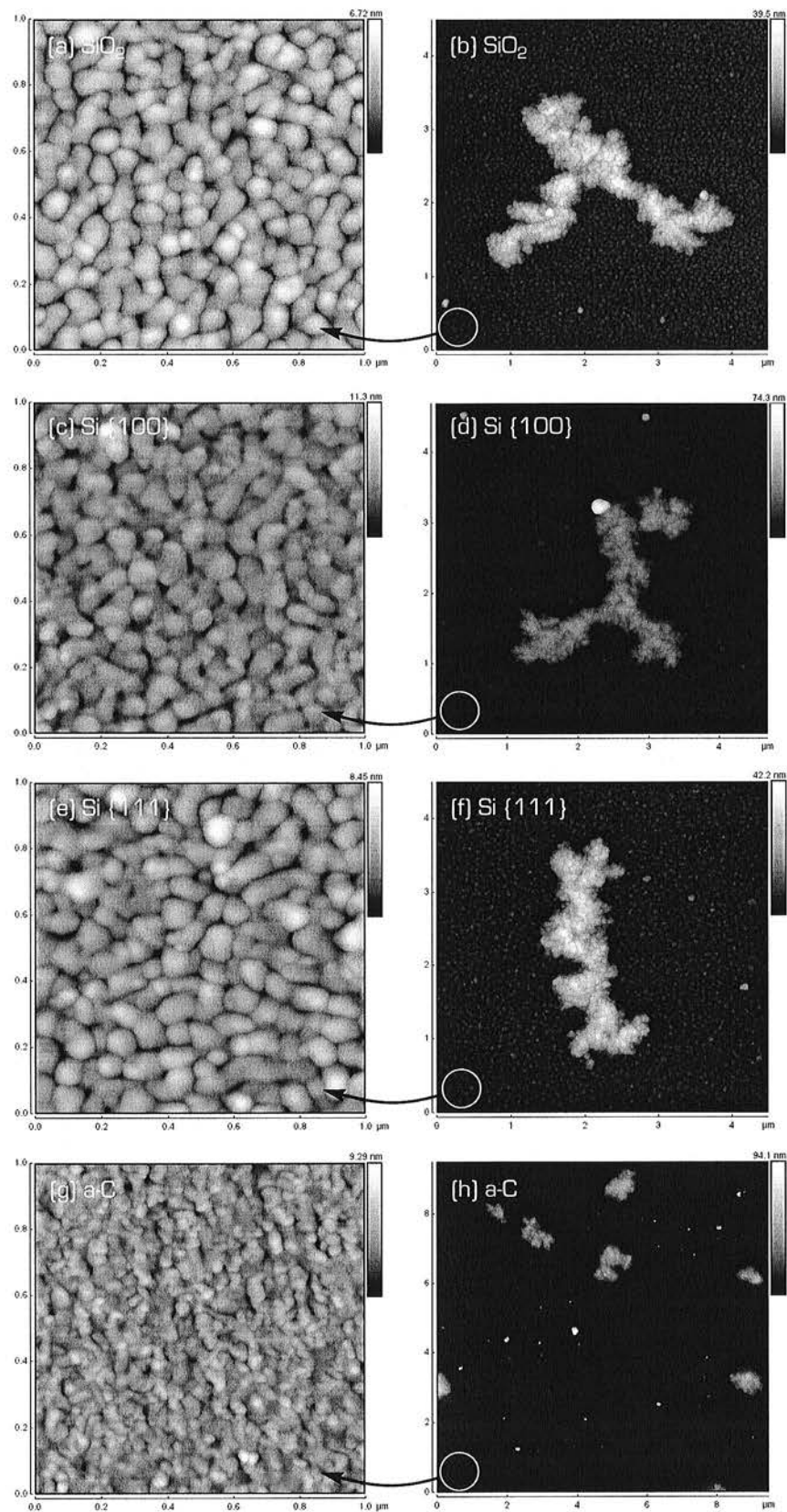


Figura 4.48: Imagens de AFM da morfologia granular de superfície e dos aglomerados de grãos para filmes de Zr com $E = 150$ nm e depositados com $T_S/T_M = 0.27$ sobre diferentes substratos. Os substratos utilizados estão identificados nas imagens.

virão a compor os aglomerados. Quando a continuidade do filme é atingida, o balanço das energias de superfície da estrutura granular e do aglomerado favorece a deposição preferencial dos átomos de Zr nas regiões dos aglomerados para filmes com até $E \sim 268$ nm. Sabemos que, quanto maior é o aglomerado, maior é a energia livre de superfície associada a ele. Assim, a aniquilação dos aglomerados é um mecanismo que diminuiria a energia livre de superfície do filme. Observamos que à medida que o filme é depositado, os aglomerados diminuem de tamanho, até que seja atingida uma dada espessura na qual os aglomerados se aniquilam.

Esse modelo para a formação dos aglomerados não explica porque as ilhas tridimensionais se posicionam de tal forma a originar aglomerados com uma geometria ramificada acentuada quando o filme é fabricado com determinados parâmetros de deposição, permanecendo essa questão ainda em aberto.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Análise microestrutural dos filmes de Ti, Zr e Hf

Neste tópico do trabalho realizamos um estudo sobre os mecanismos de formação da microestrutura de filmes finos do Grupo IV-B (Ti, Zr e Hf), fabricados por *sputtering magnetron* DC, em função dos parâmetros de deposição. Filmes de espessuras $28 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$ foram depositados com $t_d \sim 0.09 \text{ nm/s}$, $0.12 \leq T_S/T_M \leq 0.48$ e $0.8 \text{ mTorr} \leq P_{Ar} \leq 16 \text{ mTorr}$, sobre substratos de SiO_2 , Si (100), Si (111) e a-C. Para a análise morfológica da superfície dos filmes utilizamos a Microscopia de Força Atômica e para a caracterização cristalográfica dos filmes utilizamos a Difração de Raios X. As medidas de espessura e do grau de contaminação dos filmes foi realizada com a Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford e com a Análise Nuclear Ressonante.

Os resultados obtidos para as características cristalográficas dos filmes (grau de OC $i\{hkl\}$ e $D\{hkl\}$) e para as características morfológicas de superfície (G_d , R_{RMS} e análise qualitativa da morfologia granular de superfície), nos forneceram indicativos sobre os mecanismos responsáveis pelo desenvolvimento da microestrutura dos filmes em função de E e de T_S/T_M . A partir da compilação desses resultados propusemos Modelos de Zonas Estruturais para filmes finos de Ti, Zr e Hf, com alto grau de OCP, e depositados com baixos valores de t_d e de P_{Ar} .

Filmes de Ti de espessuras $47 \text{ nm} \leq E \leq 320 \text{ nm}$ e depositados com $0.15 \leq T_S/T_M \leq 0.48$ e $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$ apresentaram duas microestruturas diferentes. Para $0.15 \leq T_S/T_M \leq 0.36$, os filmes possuem OCP $\{0002\}$ e uma microestrutura colunar ao longo da espessura, com alta densidade de defeitos cristalinos (falhas de empilhamento). Essa microestrutura é definida principalmente pela epitaxia granular e pela mobilidade de contornos de grão. A evolução de G_d ocorre via o mecanismo de crescimento normal de grãos. Para $0.36 < T_S/T_M < 0.39$, ocorre uma troca da OCP dos filmes de Ti de $\{0002\}$ para $\{10\bar{1}\}$. Como consequência, os filmes depositados com $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.48$ possuem uma microestrutura formada por grãos em formato "V", que se desenvolvem a partir do crescimento competitivo de grãos com diferentes OC; o crescimento dos grãos com OC $\{10\bar{1}\}$ é favorecido em relação aos demais. O aumento do grau de OCP $i\{10\bar{1}\}$ está relacionado com o crescimento competitivo e com o crescimento anormal de grãos. Observamos ainda, que nos filmes de Ti depositados a $T_S/T_M = 0.15$, ocorre um processo de renucleação de grãos para $E > 220 \text{ nm}$.

Para os filmes de Ti, a microestrutura colunar foi classificada como Zona I e a microestrutura formada por grãos em formato "V" foi classificada como Zona T. A temperatura de transição da Zona

I para a Zona T abrange o intervalo $0.36 < T_S/T_M < 0.39$, que coincide com o intervalo no qual ocorre a troca da OCP dos filmes.

Levantamos duas hipóteses a respeito de mecanismos que podem ter contribuído para a troca da OCP dos filmes de Ti. Na primeira delas, consideramos que a troca da OCP é consequência da segregação de impurezas de O ($C_i > 2 \text{at\% O}$ em filmes depositados a $T_S/T_M \leq 0.36$ e $C_i \leq 0.9 \text{at\% O}$ em filmes depositados a $T_S/T_M \geq 0.39$) para a superfície dos grãos e para os contornos de grãos. O processo de segregação se torna significativo para altos valores de T_S/T_M , alterando as energias de superfície e interface e favorecendo a formação da OCP $\{10\bar{1}\}$. A segunda hipótese está relacionada ao balanço das energias de interface filme-substrato, vapor-substrato e filme-vapor que, durante o processo de nucleação do filme, levaria à formação de núcleos com OC $\{10\bar{1}\}$. De acordo com nossos resultados, a partir de uma dada temperatura de deposição ($0.36 < T_S/T_M < 0.39$), essa é a OC que minimiza a energia livre total do sistema, o que induziria o posterior desenvolvimento da OCP $\{10\bar{1}\}$ nos filmes. Notamos entretanto, que a identificação inequívoca dos mecanismos que levam à troca da OCP nos filmes de Ti requer ainda estudos adicionais.

Filmes de Zr de espessuras $28 \text{ nm} \leq E \leq 372 \text{ nm}$ e depositados com $0.14 \leq T_S/T_M \leq 0.43$ e $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$ apresentaram quatro microestruturas distintas. Em todos os casos, os filmes possuem OCP $\{0002\}$. Os filmes de Hf de espessuras $150 \text{ nm} \leq E \leq 168 \text{ nm}$ e depositados com $0.12 \leq T_S/T_M \leq 0.37$ e $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$ apresentaram três microestruturas diferentes e também, neste caso, todos os filmes apresentaram OCP $\{0002\}$. A evolução da microestrutura dos filmes de Zr e Hf com T_S/T_M apresentou características muito semelhantes.

Para $0.12 \leq T_S/T_M < 0.27$, a microestrutura dos filmes de Zr e Hf é formada pela renucleação periódica de grãos; a difusão de superfície é praticamente inexistente e o efeito da mobilidade dos contornos de grão é desprezível. No intervalo $0.27 \leq T_S/T_M < 0.32$ ocorre uma transição estrutural nos filmes, que passam de uma microestrutura formada pela renucleação periódica de grãos para uma microestrutura colunar. Essa transição ocorre como consequência do aumento gradual das mobilidades dos contornos de grãos e dos adátomos, à medida que T_S/T_M aumenta. Para $0.32 \leq T_S/T_M < 0.39$, a microestrutura dos filmes de Zr e Hf é colunar ao longo da espessura, possuindo um pequeno número de defeitos cristalinos (falhas de empilhamento). Essa microestrutura se forma a partir da epitaxia granular e de uma acentuada mobilidade dos contornos de grão. Notamos também que, com o aumento de T_S/T_M , os efeitos das difusões de superfície e bulk se tornam cada vez mais relevantes. A evolução do grau de OCP $\{0002\}$ ocorre via crescimento anormal de grãos. Para $0.39 \leq T_S/T_M \leq 0.43$, a microestrutura dos filmes de Zr é formada por grãos aproximadamente equiaxiais, como consequência de efeitos acentuados de mecanismos de difusões de superfície e bulk.

Para os filmes de Zr e Hf, a microestrutura formada pela renucleação periódica de grãos foi classificada como Zona I e a microestrutura colunar como Zona II. A microestrutura de transição entre a Zona I e a Zona II foi classificada como Zona T. Para os filmes de Zr, a microestrutura formada por grãos equiaxiais foi classificada como Zona III.

Em relação aos modelos da literatura, as temperaturas referentes às transições de zonas estruturais dos filmes de Zr e Hf estudados neste trabalho são menores. Esse desvio é resultado, muito

provavelmente, das baixas taxas de deposição ($0.07 \text{ nm/s} \leq t_d \leq 0.12 \text{ nm/s}$) utilizadas para a fabricação de nossos filmes e das baixas concentrações de contaminantes observadas nos filmes (Ti: $C_i < 2.2 \text{ at\%}$, Zr: $C_i < 0.8 \text{ at\%}$ e Hf: $C_i < 4.7 \text{ at\%}$). Assim, tanto t_d quanto C_i , podem ter contribuído para o aumento da eficiência de mecanismos de difusão (superfície e *bulk*), auxiliando no desvio das temperaturas de transição para valores mais baixos.

O aumento da pressão parcial do gás de trabalho (Ar) diminui a energia com que os átomos da fase de vapor chegam ao substrato, diminuindo sua mobilidade na superfície. Como conseqüência, o grau de OCP $i\{hkl\}$ dos filmes de Ti e Zr depositados com $P_{Ar} > 0.8 \text{ mTorr}$ é menor do que o dos filmes depositados com $P_{Ar} = 0.8 \text{ mTorr}$. Além disso, a morfologia granular de superfície dos filmes apresenta contornos de grãos porosos, mostrando que efeitos de sombreamento durante a deposição dos filmes se fazem relevantes, como resultado da falta de mobilidade dos adátomos.

Filmes depositados sobre diferentes substratos (Si (100), Si (111), SiO_2 e $\alpha\text{-C}$) apresentaram e mesmo grau de OCP $i\{0002\}$, porém, o filme depositado sobre o substrato amorfo de SiO_2 apresentou uma qualidade cristalina melhor do que os filmes depositados sobre os substratos cristalinos, Si (100) e Si (111). A morfologia granular de superfície mostrou-se semelhante ao que concerne os valores de G_d para todos os filmes e os valores de R_{RMS} para os filmes depositados sobre substratos cristalinos são, aproximadamente, 25% maiores que os valores obtidos para os filmes depositados sobre substratos amorfos.

5.2 Análise dos aglomerados de grãos nos filmes de Zr

Neste tópico do trabalho realizamos um estudo sobre as características geométricas (d_m , D_F , A_{agl} e \bar{z}_{agl}) dos aglomerados de grãos, observados em filmes de Zr, em função dos parâmetros de deposição (T_S/T_M , E , P_{Ar}) e do substrato. A partir dos resultados, levantamos algumas hipóteses sobre a formação e a evolução dos aglomerados em função dos parâmetros de deposição e, conseqüentemente, em função da microestrutura dos filmes.

Em $0.27 \leq T_S/T_M \leq 0.32$, os valores de D_F apresentaram um ponto de mínimo, os aglomerados de grãos possuem geometria fractal do tipo DLA e os filmes de Zr sofrem uma transição microestrutural, de uma formada pela renucleação periódica de grãos para uma colunar. Esses resultados indicam que existe uma correlação entre as características microestruturais dos filmes e os mecanismos que governam a formação dos aglomerados.

Os aglomerados de grãos foram observados em filmes com espessuras $28 \text{ nm} \leq E \leq 331 \text{ nm}$, o que sugere que eles se originam durante os estágios iniciais de formação dos filmes. Nossos resultados indicam que a evolução das características geométricas dos aglomerados em função de E está associada a minimizações da energia livre de superfície dos aglomerados. Observamos que à medida que o filme é depositado, os aglomerados se tornam menores e menos ramificados. Supomos então que existe uma espessura mínima na qual os aglomerados se aniquilam e que sua presença não deve ser esperada para filmes suficientemente espessos.

Capítulo 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

O estudo aqui apresentado, mostrou-se bastante amplo e interessante, deixando um bom leque de opções para trabalhos futuros. Nas seções abaixo, são apresentadas algumas sugestões para a continuação e/ou complementação dos estudos conduzidos neste trabalho.

6.1 Análise microestrutural dos filmes de Ti, Zr e Hf

[i] Estudo da morfologia granular ao longo espessura dos filmes, por meio da análise da seção transversal dos filmes de Ti, Zr e Hf, utilizando TEM. Este estudo forneceria resultados que complementaríamos os SZMs propostos nesta tese. Ele poderia ainda auxiliar numa compreensão melhor dos mecanismos básicos envolvidos na formação da microestrutura dos filmes.

[ii] Análise da textura dos filmes de Ti, Zr e Hf utilizando Figuras de Pólo. A utilização de Figuras de Pólo é importante para a completa caracterização cristalográfica dos filmes e nos auxiliaria a relacionar, de modo mais preciso, o comportamento de G_d com o grau de OCP $i\{hkl\}$, ou seja, a obter informações mais detalhadas sobre o crescimento anormal dos grãos.

[iii] Estudo da viabilidade de utilização dos *Power Spectral Density* unidimensionais e bidimensionais [1D-PSD e 2D-PSD] para medidas de G_d .

[iv] Para melhor entender a troca da OCP dos filmes de Ti com o aumento de T_S/T_M , podemos estudar filmes depositados com os mesmos parâmetros de deposição utilizados neste trabalho, porém sobre substratos diferentes do SiO_2 . Podemos também complementar o estudo dos filmes de Ti depositados por *sputtering magnetron* reativo com O, de modo que seja possível verificar a evolução da microestrutura dos filmes de Ti em função do grau de contaminação de O.

[v] Complementar o estudo da microestrutura dos filmes de Ti, Zr e Hf em função P_{Ar} , de modo a tornar possível a proposta de um SZM em função desse parâmetro de deposição.

[vi] Análise do alargamento de pico de difração utilizando o método de Warren. Com este método podemos separar as contribuições para o alargamento do pico relativas ao tamanho dos grãos cristalinos e ao *stress* na rede cristalina.

6.2 Aglomerados de grãos nos filmes de Zr

(i) Para complementar o estudo dos aglomerados de grãos observados nos filmes de Zr, as séries de filmes depositados com $T_S/T_M = 0.27$ e $T_S/T_M = 0.32$ (SE-Zr027 e SE-Zr032, respectivamente) devem ser completadas com a fabricação de filmes mais espessos. Assim, nossa hipótese de desaparecimento dos aglomerados em filmes espessos pode ser confirmada ou derrubada.

(ii) Realizar um estudo de séries de filmes de Zr com diferentes espessuras e depositados a temperaturas $T_S/T_M > 0.32$ e um estudo de filmes de Zr depositados com uma taxa de deposição mais alta ($t_d > 0.09$ nm/s). Ambos os parâmetros alteram as condições de nucleação dos filmes e a mobilidade de superfície dos adátomos, o que poderia nos esclarecer sobre os mecanismos que levam à formação dos aglomerados.

6.3 Análise microestrutural de outros materiais

(i) Uma extensão interessante da abordagem do projeto desta tese, seria estudar os nitretos de Ti, Zr e Hf. Estes compostos possuem características mecânicas de interesse tecnológico e industrial. O conhecimento adquirido neste trabalho, sobre alguns dos mecanismos que governam a formação da microestrutura dos filmes de Ti, Zr e Hf, pode ser um ponto de partida para o estudo da microestrutura e das propriedades mecânicas do TiN, ZrN e HfN.

(ii) O estudo sobre a formação da microestrutura de filmes finos pode ser estendido elementos que possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (Cu, Ag, Au, Pt etc.) e para elementos que possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (Nb, Cr, Ta etc.). Estudos preliminares de filmes finos de Au, Pt, Nb e Cr forneceram correlações interessantes entre a morfologia granular de superfície dos filmes e suas OCPs.

Apêndice I

Fichas JCPDS e cálculo da intensidade relativa para amostras sem orientação preferencial

Neste apêndice, apresentamos as fichas JCPDS para os elementos do Grupo IV-B (Ti, Zr e Hf) e para o Nb e o Y. Apresentamos também os cálculos das intensidades relativas esperadas para as reflexões $\{0002\}$ e $\{10\bar{1}1\}$ (I^{JCPDS}) em amostras sem orientação cristalográfica preferencial. Para obter os valores de I^{JCPDS} para as reflexões de interesse, seguimos os passos abaixo descritos.

(i) Calculamos a intensidade total (I_T) de todas reflexões a partir da soma das intensidades das reflexões, $int\{hkl\}$ (veja as fichas JCPDS abaixo), dos planos cristalinos no intervalo $30^\circ < 2\theta < 90^\circ$, ou seja, $I_T = \sum_{2\theta=30^\circ}^{90^\circ} int\{hkl\}$.

(ii) A intensidade relativa I^{JCPDS} é obtida da razão: $I^{JCPDS} = \frac{int\{hkl\}}{I_T}$, onde $\{hkl\}$ refere-se às reflexões $\{0002\}$ e $\{10\bar{1}1\}$.

O cálculo das intensidades relativas das reflexões dos planos $\{0002\}$ e $\{10\bar{1}1\}$ para amostras sem OCP, será apresentada a seguir para os elementos Ti, Zr e Hf.

Titânio

Ficha JCPDS

05-0682	Quality: I	Ti
CAS Number: 7440-32-6		Titanium
Molecular Weight: 47.90		Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 4 (1954)
Volume[CD]: 35.32		
Dx: 4.504	Dm:	
S.G.: P6 ₃ /mmc (194)		
Cell Parameters:		
a 2.950	b	c 4.686
α	β	γ
SS/FOM: F21=20(0.045, 23)		
I/lor: 1.820		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.5405		
Filter: Ni		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Titanium, syn		

2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
35.063	30	1	0	0	76.294	16	1	1	2	114.17	10	1	1	4
38.402	26	0	0	2	77.320	13	2	0	1	119.27	4	2	1	2
40.150	100	1	0	1	82.277	2	0	0	4	122.25	4	1	0	5
53.008	19	1	0	2	86.707	2	2	0	2	126.28	2	2	0	4
62.960	17	1	1	0	92.611	3	1	0	4	129.56	4	3	0	0
70.657	16	1	0	3	102.23	6	2	0	3	139.46	12	2	1	3
74.263	2	2	0	0	109.05	11	2	1	1	146.39	9	3	0	2

Cálculo de I^{JCPDS}

Intensidade Total para 30° < 2 θ < 90°: I_T = \sum int{hkl} = 243

Intensidade relativa da reflexão {0002} para uma amostra sem OCP:

$$I^{JCPDS} = \frac{\text{int}(0002) + \text{int}(0004)}{I_T} = \frac{26 + 2}{243} = 12\%$$

Intensidade relativa da reflexão {10 $\bar{1}$ 1} para uma amostra sem OCP:

$$I^{JCPDS} = \frac{\text{int}(10\bar{1}1) + \text{int}(20\bar{2}2)}{I_T} = \frac{100 + 2}{243} = 42\%$$

Zircônio

Ficha JCPDS

05-0665	Quality: I	Zr
CAS Number: 7440-67-7		Zirconium
Molecular Weight: 91.22		Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 2, 11 (1953)
Volume[CD]: 46.56		
Dx: 6.506	Dm:	
S.G.: P6 ₃ /mmc (194)		
Cell Parameters:		
a 3.232	b	c 5.147
α	β	γ
SS/FOM: F25=38(0.025, 26)		
I/ICor:		
Rad: CuKα1		
Lambda: 1.5405		
Filter: Ni		
d-sp:		

2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l	2θ	int	h	k	l
31.958	33	1	0	0	73.523	4	0	0	4	108.78	2	2	0	4
34.838	32	0	0	2	77.573	4	2	0	2	111.34	3	3	0	0
36.509	100	1	0	1	82.440	3	1	0	4	117.64	5	2	1	3
47.993	17	1	0	2	90.540	4	2	0	3	122.84	3	3	0	2
56.932	17	1	1	0	93.350	2	2	1	0	127.80	1	0	0	6
63.537	18	1	0	3	96.058	6	2	1	1	136.53	2	2	0	5
66.813	3	2	0	0	99.890	3	1	1	4	139.84	2	1	0	6
68.534	18	1	1	2	103.87	2	2	1	2					
69.578	12	2	0	1	105.75	4	1	0	5					

Cálculo de I^{JCPDS}

Intensidade Total para 30° < 2θ < 90°: I_T = Σ int{hkl} = 261

Intensidade relativa da reflexão {0002} para uma amostra sem OCP:

$$I_{JCPDS} = \frac{int(0002) + int(0004)}{I_T} = \frac{32 + 4}{261} = 14\%$$

Háfnio

Ficha JCPDS

05-0670 (Deleted)	Hf
CAS Number: 7440-58-6	Hafnium
Molecular Weight: 178.49	Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 5, 18 (1954)
Volume[CD]: 44.76	
Dx: 13.243 Dm:	
S.G.: P63/mmc (194)	
Cell Parameters:	
a 3.196 b c 5.057	
α β γ	
SS/FOM: F24=38(0.022, 28)	
I/lor:	
Rad: CuK α 1	
Lambda: 1.5405	
Filter: Ni	
d-sp:	

2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
32.314	27	1	0	0	70.414	12	2	0	1	105.58	2	2	1	2
35.435	34	0	0	2	75.019	4	0	0	4	108.31	5	1	0	5
36.992	100	1	0	1	78.762	3	2	0	2	111.18	3	2	0	4
48.759	16	1	0	2	84.074	3	1	0	4	120.06	5	2	1	3
57.594	14	1	1	0	92.119	4	2	0	3	125.39	4	3	0	2
64.674	16	1	0	3	94.800	1	2	1	0	132.10	1	0	0	6
67.578	2	2	0	0	97.473	6	2	1	1	141.12	2	2	0	5
69.519	16	1	1	2	101.91	5	1	1	4	145.74	3	2	1	4

Cálculo de I_{JCPDS}

Intensidade Total para 30° < 2θ < 90°: I_T = Σ int{hkl} = 247

Intensidade relativa da reflexão {0002} para uma amostra sem OCP:

$$I_{JCPDS} = \frac{int(0002) + int(0004)}{I_T} = \frac{34 + 4}{247} = 15\%$$

Ítrio

Ficha JCPDS

33-1458	Quality: *	Y
CAS Number:		Yttrium
Molecular Weight: 88.91		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18, 77 (1981)
Volume[CD]: 65.99		
Dx: 4.474	Dm:	
S.G.: P63/mmc (194)		
Cell Parameters:		
a 3.647	b	c 5.728
α	β	γ
SS/FOM: F21=85(0113, 22)		
I/cor:		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.540598		
Filter:		
d-sp:		

2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
28.227	26	1	0	0	60.120	14	1	1	2	82.481	5	2	1	1
31.194	25	0	0	2	60.770	11	2	0	1	86.311	3	1	1	4
32.352	100	1	0	1	65.069	2	0	0	4	88.704	1	2	1	2
42.570	12	1	0	2	67.688	2	2	0	2	91.324	2	1	0	5
49.991	14	1	1	0	72.410	2	1	0	4	93.106	1	2	0	4
56.260	12	1	0	3	78.528	3	2	0	3	94.041	1	3	0	0
58.369	2	2	0	0	80.377	1	2	1	0	99.121	3	2	1	3

Nióbio

Ficha JCPDS

35-0789	Quality: *	Nb
CAS Number: 7440-03-1		Niobium
Molecular Weight: 92.91		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 19, 67 (1984)
Volume[CD]: 36.15		
Dx: 8.534	Dm:	
S.G.: Im3m (229)		
Cell Parameters:		
a 3.306	b	c
α	β	γ
SS/FOM: F 8=146(0069, 8)		
I/cor: 6.990		
Rad: CuK α 1		
Lambda: 1.5405981		
Filter: Graph		
d-sp: diffractometer		

2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l	2 θ	int	h	k	l
38.475	100	1	1	0	82.453	5	2	2	0	121.28	4	3	2	1
55.542	16	2	0	0	94.903	4	3	1	0	137.44	<1	4	0	0
69.587	20	2	1	1	107.60	1	2	2	2					

Apêndice II

Tabelas das amostras

As tabelas All.I a All.XVI apresentam as amostras que compõem cada série de filmes fabricada. As tabelas possuem a nomenclatura utilizada para a identificação de cada amostra, as informações sobre os parâmetros de deposição (T_S/T_M , E , P_{Ar} , t_d e fluxo dos gases) e a pressão de base da câmara antes do início das deposições ($P. Base$). Alguns filmes apresentaram graus consideráveis de contaminação de O. Nestes casos, a composição e a espessura das camadas utilizadas para as simulações dos espectros de RBS e/ou NRA dos filmes estão explicitadas.

Tabela All.I: Filmes da série ST-Ti depositados com diferentes valores de T_S/T_M e com $P_{Ar} = 0.8mTorr$.

Amostras	T_S (°C)	T_S/T_M	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.420	25	0.15	120	0.083	3.4×10^{-8}
A.187	170	0.23	145	0.069	2.7×10^{-7}
A.186	300	0.30	145	0.069	3.3×10^{-7}
A.850	300	0.30	115	0.077	2.1×10^{-7}
A.724	430	0.36	130	0.087	4.4×10^{-7}
A.855	490	0.40	110	0.073	2.0×10^{-7}
A.735	550	0.43	128	0.085	3.7×10^{-7}
A.998	600	0.45	8	0.073	6.1×10^{-7}
			Ti ₆₇ O ₃₃		
			115		
			Ti ₉₁ O ₉		
A.999	650	0.48	15	0.072	8.5×10^{-7}
			Ti ₇₇ O ₂₃		
			108		
			Ti ₉₁ O ₉		

Tabela AII.II: Filmes da série ST-Zr depositados com diferentes valores de T_S/T_M e com $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$.

Amostras	T_S (°C)	T_S/T_M	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.129	25	0.14	133	0.089	4.3×10^{-7}
A.133	100	0.18	126	0.086	3.2×10^{-7}
A.188	200	0.22	120	0.080	9.7×10^{-8}
A.153	250	0.25	120	0.080	2.3×10^{-7}
A.155	300	0.27	120	0.080	1.8×10^{-7}
A.132	300	0.27	129	0.086	3.2×10^{-7}
A.340	350	0.30	152	0.100	4.2×10^{-7}
A.342	350	0.30	148	0.099	2.0×10^{-7}
A.152	400	0.32	120	0.080	1.2×10^{-7}
A.154	450	0.34	120	0.080	2.0×10^{-7}
A.120	550	0.39	148	0.099	2.5×10^{-7}
A.508	650	0.43	155	0.092	9.8×10^{-7}

Tabela AII.III: Filmes da série ST-Hf depositados com diferentes valores de T_S/T_M e com $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$.

Amostras	T_S (°C)	T_S/T_M	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.732	25	0.12	163	0.105	4.4×10^{-7}
A.422	80	0.14	168	0.112	2.2×10^{-8}
A.858	130	0.16	158	0.105	2.1×10^{-7}
A.520	180	0.18	160	0.107	4.7×10^{-7}
A.857	330	0.24	150	0.100	2.1×10^{-7}
A.734	330	0.24	159	0.101	2.7×10^{-7}
A.470	460	0.29	164	0.109	5.2×10^{-6}
A.469	650	0.37	164	0.109	1.0×10^{-6}

Tabela AII.IV: Filmes da série ST-Y depositados com diferentes valores de T_S/T_M e com $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$.

Amostras	T_S (°C)	T_S/T_M	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.468	25	0.17	190	0.127	2.6×10^{-7}
A.472	430	0.39	190	0.127	2.6×10^{-7}

Tabela AII.V: Filmes da série ST-Nb depositados com diferentes valores de T_S/T_M e com $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$.

Amostras	T_S (°C)	T_S/T_M	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.418	110	0.14	135	0.090	1.3×10^{-7}
A.471	460	0.27	145	0.097	1.0×10^{-7}

Tabela AII.VI: Filmes da série SE-TiO15 depositados com $T_S/T_M = 0.15$ ($T_S = 25^\circ\text{C}$),
 $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$ e de diferentes espessuras.

Amostras	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.720	48	0.087	5.8×10^{-7}
A.722	85	0.083	6.9×10^{-7}
A.733	125	0.083	3.4×10^{-8}
A.723	165	0.083	3.1×10^{-7}
A.849	188	0.075	3.3×10^{-7}
A.719	212	0.084	4.5×10^{-7}
A.852	223	0.074	2.1×10^{-7}
A.981	272	0.076	2.4×10^{-7}
A.988	310	0.076	2.1×10^{-7}

Tabela AII.VII: Filmes da série SE-TiO43 depositados com $T_S/T_M = 0.43$ ($T_S = 550^\circ\text{C}$),
 $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$ e de diferentes espessuras.

Amostras	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.721	45	0.082	1.2×10^{-6}
A.737	47	0.084	4.9×10^{-7}
A.853	80	0.078	2.4×10^{-7}
A.725	88	0.086	7.7×10^{-7}
A.735	128	0.085	3.7×10^{-7}
A.729	168	0.085	3.6×10^{-7}
A.731	217	0.086	4.5×10^{-7}
A.985	274	0.076	2.4×10^{-7}
A.990	310	0.074	2.4×10^{-7}

Tabela AII.VIII: Filmes da série SE-ZrO14 depositados com $T_S/T_M = 0.14$ ($T_S = 25^\circ\text{C}$),
 $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$ e de diferentes espessuras.

Amostras	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.727	46	0.096	3.4×10^{-7}
A.728	100	0.098	2.8×10^{-7}
A.848	100	0.098	3.5×10^{-7}
A.736	138	0.092	3.5×10^{-7}
A.726	198	0.094	5.1×10^{-7}
A.851	198	0.094	2.2×10^{-7}
A.730	255	0.092	4.2×10^{-7}
A.979	269	0.085	2.7×10^{-7}
A.977	302	0.084	5.0×10^{-7}

Tabela AII.IX: Filmes da série SE-ZrO27 depositados com $T_S/T_M = 0.27$ ($T_S = 300^\circ\text{C}$),
 $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$ e de diferentes espessuras.

Amostras	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.142	28	0.093	4.0×10^{-7}
A.143	52	0.090	1.9×10^{-7}
A.144	85	0.093	1.6×10^{-7}
A.147	102	0.085	3.6×10^{-7}
A.155	120	0.080	1.8×10^{-7}
A.149	147	0.082	2.3×10^{-7}
A.148	178	0.085	1.5×10^{-7}
A.150	205	0.085	7.5×10^{-8}
A.1004	263	0.088	2.3×10^{-7}
A.1006	331	0.085	2.3×10^{-7}

Tabela AII.X: Filmes da série SE-ZrO32 depositados com $T_S/T_M = 0.32$ ($T_S = 400^\circ\text{C}$),
 $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$ e de diferentes espessuras.

Amostras	Espessura (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.519	43	0.090	3.8×10^{-7}
A.517	92	0.090	4.3×10^{-7}
A.152	120	0.080	1.2×10^{-7}
A.516	186	0.089	3.8×10^{-7}
A.1003 *	179	0.085	2.3×10^{-7}
A.978	205	0.085	4.3×10^{-7}
A.515	250	0.091	4.1×10^{-7}
A.1000	268	0.089	3.2×10^{-7}
A.856	278	0.093	2.1×10^{-7}
A.1005	305	0.085	2.3×10^{-7}
A.1002	372	0.088	2.9×10^{-7}

* A amostra A.1003 sofreu um tratamento térmico pós-deposição de 15 minutos com $T_S/T_M = 0.32$.

Tabela AII.XI: Filmes da série SP-TiO15 depositados com $T_S/T_M = 0.15$ ($T_S = 25^\circ\text{C}$) e diferentes pressões parciais de Ar.

Amostras	P_{Ar} (mTorr)	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.989 $Ti_{56}O_{44}$	13	22	0.047	2.1×10^{-7}
$Ti_{74}O_{26}$		82		
A.987 $Ti_{63}O_{37}$	10	132	0.053	2.6×10^{-7}
A.983 $Ti_{69}O_{31}$	5	100		2.3×10^{-7}
$Ti_{74}O_{26}$		62		
A.733	0.8	125	0.085	3.7×10^{-7}

Tabela AII.XII: Filmes da série SP-TiO43 depositados com $T_S/T_M = 0.43$ ($T_S = 550^\circ\text{C}$) e diferentes pressões parciais de Ar.

Amostras	P_{Ar} (mTorr)	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.991 $Ti_{89}O_{11}$	13	73	0.048	2.3×10^{-7}
A.986	10	90	0.060	3.7×10^{-7}
A.980 $Ti_{67}O_{33}$	5	15	0.077	5.8×10^{-7}
Ti		100		
A.735	0.8	128	0.083	3.4×10^{-7}

Tabela AII.XIII : Filmes da série SP-ZrO32 depositados com $T_S/T_M = 0.32$ ($T_S = 400^\circ\text{C}$) e diferentes pressões parciais de Ar.

Amostras	P_{Ar} (mTorr)	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.512	16	141	0.094	1.5×10^{-7}
A.854	13	128	0.085	2.4×10^{-7}
A.513	10	123	0.082	4.6×10^{-7}
A.514	5	142	0.095	3.0×10^{-7}
A.510	0.8	139	0.093	3.8×10^{-7}

Tabela AII.XIV: Filmes da série SS-Zr depositados com $T_S/T_M = 0.27$, $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$ e sobre diferentes substratos.

Amostras	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)	Substrato
A.341	120	0.10	4.8×10^{-7}	Si (111) Si (100) C amorfo (α -C) SiO ₂

Tabela AII.XV: Filmes da série SC-TiO30 depositados com $T_S/T_M = 0.30$ ($T_S = 300^\circ\text{C}$),
 $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$ e com diferentes concentrações de O.

Amostras	Fluxo (sccm)	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.1007 - $Ti_{69}O_{31}$	13.1 - Ar 0.9 - O	97	0.11	2.3×10^{-7}
$Ti_{71}O_{29}$		65		
A.850 - $Ti_{80.0}O_{20.0}$	14.0 - Ar	34	0.077	2.1×10^{-7}
$Ti_{98.0}O_{2.0}$		90		

Tabela AII.XVI: Filmes da série SC-ZrO032 depositados com $T_S/T_M = 0.32$ ($T_S = 400^\circ\text{C}$),
 $P_{Ar} = 0.8\text{mTorr}$ e com diferentes concentrações de O.

Amostras	Fluxo (sccm)	E (nm)	t_d (nm/s)	P. Base (Torr)
A.1008 - $Zr_{63}O_{37}$	13.1 - Ar 0.9 - O	90	0.12	3.0×10^{-7}
$Zr_{67}O_{33}$		87		
A.152	14.0 - Ar	120	0.080	1.2×10^{-7}

Referências

- [1] M. Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press Ltd. (1991)
- [2] "Thin Films: News", *Science* 273, 841 (1996)
- [3] *MRS Bulletin* 27(1) (01/2002) – seleção de artigos sobre propriedades mecânicas em pequenas dimensões
- [4] A. Ishida, V. Martynov. *MRS Bulletin*, 27(2), 111, (2002)
- [5] J. Schoenmaker, I. C. Oppenheim, and E. F. Chinaglia, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 226, parte 2, 1653 (2001)
- [6] M. M. Watanabe, I.C. Oppenheim, F.P. Missel, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 159, 282 (1995)
- [7] E. F. Chinaglia, I. C. Oppenheim, *Materials Science Forum*, 302–303, 86 (1999)
- [8] D. M. Mattox, *Plating & Surface Finishing*, 60, (09/2001)
- [9] D. M. Mattox, *Plating & Surface Finishing*, 46, (11/2000)
- [10] D. M. Mattox, *Plating & Surface Finishing*, 59 (03/2000)
- [11] D. M. Mattox, *Plating & Surface Finishing*, 58 (04/2000)
- [12] B. A. Movchan, A.V. Demchishin, *Fiz. Met. Metalloved*, 28, 653 (1969)
- [13] *Chemisorption and Reactions on Metallic Films*, 1, J.V.Sanders, Capítulo 1, Ed. J.R. Anderson (1971)
- [14] J. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11(4), 666 (1974)
- [15] C. R. M. Grovenor, H.T.G. Hentzell, D.A. Smith, *Acta Metall.*, 32(5), 773 (1984)
- [16] R. Messier, A.P. Giri and R. A. Roy, *J.Vac.Sci.Technol. A*2(2), 500 (1984)
- [17] P. B. Barna and M.Adamik, *Science and Technology of Thin Films*, ed. F.C.Matacotta & G.Ottaviani, World Scientific, 1, (1995)
- [18] P. B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films*, 317, 27 (1998)
- [19] H. P. Klug and L.E. Alexander, "X-ray diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous materials", Wiley, New York (1974)
- [20] B. E. Warren, "X-Ray Diffraction", Addison-Wesley (1990)
- [21] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys.Rev.Let.*, 49, 57 (1982)
- [22] H. K. Wickramasinghe, *Acta Mater*, 48, 347 (2000)
- [23] K. L. Westra and D.J. Thomson, *Thin Solid Films*, 257, 15 (1995)
- [24] A. E. Lita, J. E. Sanchez Jr, *Phys. Rev. B.*, 61, 7692 (2000)
- [25] R. Wiesendanger, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications", Cambridge University Press (1994)
- [26] S. Dror, "Scanning Force Microscopy; with applications to electric, magnetic, and atomic forces", Oxford series in Optical and Imaging Sciences, Rev. Ed. (1994)
- [27] I. C. Oppenheim, D. J. Trevor, C. E. D. Chidsey, P. L. Trevor, K. Sieradzki, *Science*, 254, 687 (1991)

- [28] J. W. Mayer, E. Rimini, "Ion beam handbook for materials science", Academic Press, (1977)
- [29] J. B. Hudson, "Surface Science: an introduction", J. Wiley & Sons, Inc., Wiley-Interscience (1988)
- [30] W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press (1978)
- [31] S. Shinkai, H. Yanagisawa, K. Sasaki, Y. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 643 (1998)
- [32] S. Shinkai, K. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 3646 (1999)
- [33] S. Zaima, N. Wakai, T. Yamauchi, Y. Yasuda, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 74(11), 6703 (1993)
- [34] T. Yamauchi, S. Zaima, K. Mizuno, H. Kitamura, Y. Koide and Y. Yasuda, *J. Appl. Phys.*, 69(10), 7050 (1991)
- [35] D. B. Knorr, S. M. Merchant, M. A. Bilberger, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16(5), 2734 (1998)
- [36] I. Tomov, M. Adamik, P. B. Barna and V. Yamakov, *Vacuum*, 50(3-4), 497 (1998)
- [37] L. Pichon, T. Girardeau, A. Straboni, F. Lignou, P. Guérin, J. Perrière, *Appl. Surf. Sci.*, 150, 115 (1999)
- [38] S. Logothetidis, E. I. Meletis, G. Stergioudis, A. A. Adjaottor, *Thin Solid Films*, 338, 304 (1999)
- [39] S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jcquet, M. Nardin, *Mat. Sci. Eng.*, B57, 28 (1998)
- [40] E. F. Chinaglia, I. C. Oppenheim, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 672, O3.26.1 (2001)
- [41] E. F. Chinaglia, and I. C. Oppenheim, "Crystallographic and morphological analysis of sputtered Ti, Zr, and Hf thin films", XXI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CEBRAVIC), São José dos Campos - SP, Brazil, 31 de Julho - 1 de Agosto, 2000
- [42] E. F. Chinaglia, and I. C. Oppenheim, "Crystallographic and morphological properties of magnetron sputtered Ti and Zr thin films", Materials Research Society (MRS) - 2001 Spring Meeting, San Francisco - CA, USA, Abril 2001
- [43] E. F. Chinaglia, and I. C. Oppenheim, "Analysis of grain aggregates in sputtered Zr thin films", XXI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CEBRAVIC), São José dos Campos - SP, Brazil, 31 de Julho - 1 de Agosto, 2000
- [44] E. F. Chinaglia, I. C. Oppenheim, and M. U. Kleinke, "Observations of DLA-type grain aggregates in sputtered Zr thin films", Materials Research Society (MRS) - 2000 Spring Meeting, San Francisco - CA, USA, Abril 2000
- [45] E. F. Chinaglia, I. C. Oppenheim, and M. U. Kleinke, "Nanostructural analysis of Zr thin films", XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, São Lourenço - MG, Brazil, Maio 1999
- [46] E. F. Chinaglia, and I. C. Oppenheim, "Nanostructural characterization of Ti, Zr, and Hf thin films", XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambú - MG, Brazil, Junho 1998
- [47] C. M. Ferreira Chaves, *Ciência Hoje*, 10, 55, p.27-32, 1989
- [48] M. B. Ribeiro and A. Y. Miguelote, *Brazilian Journal of Physics*, 28, 132 (1998)
- [49] *Johns Hopkins Magazine*, (APR/1993)
- [50] A. L. Barabási and H. R. Stanley, "Fractal Concepts in Surface Growth", Cambridge University Press (1995)
- [51] W. T. Elam, S. A. Wolf, D. U. Gunser, D. Van Vechten, G. L. Bartz Jr, *Phys.Rev.Lett.*, 54, 7, 701 (1985)
- [52] D. T. Smith, J. M. Valles Jr, R. B. Hallock, *Phys.Rev.Lett.*, 54, 24, 2646 (1985)

- [53] B. Lewis and J. C. Anderson, "Nucleation and growth of thin films", Academic Press, New York (1978)
- [54] H. van Kranenburg, C. Lodder, *Mat. Sci. Eng.*, R11, 295 (1994)
- [55] Handbook of Thin Film Technology, "Condensation, Nucleation, and Growth of Thin Films", C. A Neugebauer, Capítulo 8, 8-3 (1970)
- [56] J. A. Venables, G.D.T. Spiller and M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.*, 47, 399 (1984)
- [57] L. Chen, C. Chen, Y. Lee, *Surf. Sci.*, 429, 150 (1999)
- [58] Z. Zhang and M. G. Lagally, *Science*, 276, 377 (1997)
- [59] C. V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30, 159 (2000)
- [60] A. van der Drift, *Philips Res. Repts*, 22, 267 (1967)
- [61] H. Röder, E. Hahn, H. Brune, J. Bucher, K. Kern, *Nature*, 366, 11, 141 (1993)
- [62] H. Brune, C. Romainczyk, H. Röder, K. Kern, *Nature*, 369, 9, 469 (1994)
- [63] B. Yoon, V. M. Akulin, Ph. Cahuzac, F. Carlier, M. de Frutos, A. Masson, C. Mory, C. Colliex and C. Brechignac, *Surf. Sci.*, 443, 76 (1999)
- [64] M. Adamik, P. B. Barna, I. Tomov, *Thin Solid Films*, 359, 33 (2000)
- [65] C. V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 20, 245 (1990)
- [66] D. J. Srolovitz, *J. Vac. Technol. A*, 4(6), 2925 (1986)
- [67] M. Adamik, P. B. Barna, I. Tomov, D. Bíró, *Phys. Stat. Sol. A*, 145, 275 (1994)
- [68] M. P. Anderson, D. J. Srolovitz, G. S. Grest and P. S. Sahni, *Acta Metall*, 32, 783 (1984)
- [69] C. V. Thompson, *J. Mater. Res.*, 14, 3614 (1999)
- [70] P. B. Barna, M. Adamik, *Protective Coatings and Thin Films*, Y. Pauleau e P. B. Barba (eds.), 279 (1997)
- [71] A. B. R. Navarro, *Thin Solid Films*, 389, 288 (2001)
- [72] J. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7, 239 (1977)
- [73] T. A. Polley and W. B. Carter, *Thin Solid Films*, 384, 177 (2001)
- [74] J. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12(4), 830 (1975)
- [75] H. T. G. Hentzell, B. Anderson and S. E-Karlsson, *Acta Metall*, 31, 12, 2103 (1983)
- [76] H. T. G. Hentzell, C. R. M. Grovenor, D. A. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2(2), 218 (1984)
- [77] M. Adamik, P. B. Barna, I. Tomov, *Thin Solid Films*, 317, 64 (1998)
- [78] P. Meakin, *Physics Report*, 235, 485, 189 (1993)
- [79] B. Mandelbrot, "The fractal geometry of nature", NY, Freeman (1982)
- [80] J. Feder, "Fractals", Plenum Press, NY (1988)
- [81] M. Eden, "Proceedings of the fourth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability", ed. J. Neyman, vol IV, 223, University of California Press, Berkeley (1961)
- [82] T. Witten, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett. B*, 47(19), 1400 (1981)
- [83] T. Witten and L. M. Sander, *Physical Review B*, 27, 5686 (1983)
- [84] M. Brady, R. C. Ball, *Nature*, 309, 225 (1984)
- [85] L. Vazquez, R. C. Salvarezza, P. Ocon, P. Herrasti, J. M. Vara and A. J. Arvia, *Physical Review E*, 49, 1507 (1994)
- [86] V. Fleury, J.H. Kaufman and D.B. Hibbert, *Nature*, 367, 435 (1994)
- [87] J. R. Ding, *Phys. Rev. B*, 40, 9, 5934 (1989)

- [88] B. X. Liu, J. Wang, Z. Z. Fang, *J.Phys. Cond. Matter*, 3, 9551 (1991)
- [89] R. Q. Hwang, J. Schröder, C. Günther and R. J. Behn, *Phys.Rev.Letters*, 67, 3279 (1991)
- [90] K. Bromann, C. Félix, H. Brune, W. Harbich, R. Monot, J. Buttet, K. Kern, *Science*, 274, 8, 956, (1996)
- [91] L. Balazs, V. Fleury, F. Duclos and A. Van Herpen, *Phys. Rev. E*, 54, 599 (1996)
- [92] V. Fleury and L. Balazs, *Physica A*, 233, 640 (1996)
- [93] P. Jensen, A-L. Barabási, H. Larralde, S. Havlin, H. E. Stanley, *Phys.Rev. E*, 50, 1, 618 (1994)
- [94] W. Huang, D. B. Hibbert, *Phys.Rev. E*, 53, 1B, 727 (1996)
- [95] R. F. Voss, *J. Stat. Phys.*, 36, 5-6, 861 (1984)
- [96] R. F. Xiao, J. I. D. Alexander and R. Rosenberger, *Phys. Rev. A*, 38, 2447 (1988)
- [97] N. Vandewalle, M. Ausloos, *Phys. Rev. E*, 50(2), R635 (1994)
- [98] N. Vandewalle, M. Ausloos, *Phys. Rev. E*, 51(1), 597 (1995)
- [99] T. Nagatani, *J. Phys. Soc. Japan*, 62, 981 (1993)
- [100] M. C. Bartelt, J.W.Evans, *Surface Science*, 314, L829 (1994)
- [101] D. M. Mattox, *Plating & Surface Finishing*, 84 (Jun/2000)
- [102] Charles Evans and Associates - www.cealabs.com - RBS por Scott M. Baum, <http://www.eaglabs.com/literature/rbsoverview.pdf>
- [103] L. C. Feldman and J. W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", Elsevier Science Publishing Co., Inc., (1986)
- [104] J. R. Cameron, *Phys. Rev*, 90(5), 839 (1953)
- [105] M. H. Tabacniks, "The Laboratory For Material Analysis With Ion Beams. LAMFI - USP" Nuclear Physics, Eds. S.R. Souza, O. D. Gonçalves, C. L. Lima, L. Tomio, V. R. Vanin, World Scientific, Singapore, 1998.
- [106] M. H. Tabacniks, *Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos, LAMFI-USP Relatório de Atividades, Biênio 1999-2000. IFUSP. Publicação IF - 1533/01 (2001)*
- [107] L. R. Doolittle, *Nucl. Instr. Meth. Phys Res.*, B9, 344 (1985)
- [108] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 7a. ed, John Wiley & Sons, Inc. (1996)
- [109] N. W. Ashcroft, N. D. Mernin, "Solid State Physics", Saunders College Publishing, (1976)
- [110] B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2a. ed, Addison Wesley (1978)
- [111] JCPDS-International center for diffraction data (1995), Ti - 05-0682, Zr - 05-0665, Hf - 05-0670, Nb - 35-0789, Y - 33-1458.
- [112] M. C. Fantini, A. Gorenstein, K. Subramanian, N. Mainkar, R. L. Stockbauer, R. L. Kurtz, *Brazilian Journal of Physics*, 24, 3, 775 (1994)
- [113] C. S. Barrett, T. B. Massalski, "Structure of Metals", 3a ed., Oxford, NY Pergamon (1980)
- [114] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57 (1982)
- [115] G. Binning and H. Rohrer, *Reviews of Modern Physics*, 59, 3 (1987)
- [116] M. G. Heaton and F. M. Serry *Scanning Probe / Atomic Force Microscopy Technology Overview and Update, Digital Instruments, www.di.com*
- [117] G. Binning, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Letters*, 56, 930 (1986)
- [118] *Nanoscope Command Reference Manual, versão 4.22ce, Digital Instruments (1997)*
- [119] S. H. Cohen, M. T. Bray and M. L. Lightbody, *Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy (1994)*

- [120] THERMOMICROSCOPES – A Practical Guide of Scanning Probe Microscopy
- [121] Multimode™ SPM Instruction Manual, versão 4.22, Digital Instruments (1996)
- [122] <http://spm.phy.bris.ac.uk/techniques/AFM/>
- [123] <http://www.di.com>
- [124] <http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/firstpag.htm>
- [125] <http://www.nanoworld.org>
- [126] K. Kjoller and S.T. Yau, Proc. of 2001 MRS Spring Meeting, Tutorial Program: "Morphology and Dynamics of Crystal Surfaces in Molecular and Systems", San Francisco –CA – USA (Abr/2001)
- [127] M. Heaton, New Nanoprobe Buyers' Guide, Digital Instruments (1996)
- [128] C. B. Prater, P. G. Maivald, K. J. Kjoller and M. G. Heaton, TappingMode™ Imaging – Applications and Technology Digital Instruments, www.di.com
- [129] Corel PHOTO-PAINT 10, Copyright 2000 Corel Corporation, versão 10.410
- [130] Manual do programa RUMP, Command Reference, Computer Graphics System, 1988, 1989
- [131] Y. C. Feng, D. E. Laughlin and D. N. Lambeth, J. of Appl. Phys, 76(11), 7311 (1994)
- [132] D. E. Laughlin, B. Cheong, Y. C. Feng, D. N. Lambeth, L. Lee, B. Wong, Scripta Metall. Mat., 33(10/11), 1525 (1995)