



INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 4012 Ex. 1

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

Medidas do Módulo Elástico de Filmes Finos Metálicos

Alfredo Rodrigues Vaz

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Cecília B.S. Salvadori

Co-Orientador: Prof. Dr. Mauro S.D. Cattani

Tese apresentada ao Instituto de Física para
a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Membros da Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori - IFUSP

Prof^a. Dr^a. Naira Maria Balzaretto - UFRGS

Prof. Dr. Patrick Bernard Verdonck - EPUSP

Prof. Dr. Frank Patrick Missell - IFUSP

Prof. Dr. Hercilio Rodolfo Rechenberg - IFUSP

São Paulo
2004

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

del. 2004/04

530414

V393m

D

Ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Vaz, Alfredo Rodrigues

Medidas do Módulo Elástico de Filmes Finos Metálicos.
São Paulo, 2004.

Tese (Doutoramento) Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Depto. de Física Aplicada

Orientador: Profa: Dra. Maria Cecília B.S. Salvadori
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Módulo Elástico;
2. Filmes Finos; 3. Materiais Nanoestruturados;
4. Vibrações em Meios Elásticos Contínuos.

USP/IF/SBI-016/2004

SBI-IFUSP



305M810T4012

Agradecimentos

Agradeço à Professora Maria Cecília pela orientação deste trabalho e por toda a sua dedicação e apoio nesta etapa tão importante do meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Ao Professor Mauro Cattani pelas discussões e pelo apoio em várias etapas do projeto.

Aos colegas do grupo de Filmes Finos do IFUSP: Deilton, Leonidas, Reginaldo, Rodrigo e Fernanda pela colaboração e convivência.

Ao Laboratório de Cristalografia do IFUSP, pelas análises por Difração de raios X.

Ao Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), pelas análises dos filmes por RBS.

Aos meus pais, Alfredo e Leonilda, aos meus irmãos, Leandro e Stella e à minha avó Aide pela amizade e carinho de todos esses anos.

Aos moradores, anexos, amigos, agregados e transeuntes da G-1 por esse longos anos de convivência, aprendizado e amizade.

Às agências financiadoras CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro.

Abstract

In this work we have determined the elastic moduli of nanostructured metallic thin films. The analyzed metals, platinum, gold and palladium, have been deposited using the technique Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. A new method was adopted to determine the elastic moduli, where cantilevers of atomic force microscopy were uniformly coated with thin films. The resonance frequencies of the cantilevers have been measured before and after the films coating. The elastic moduli were finally obtained using the vibration beam theory. The determined elastic constants are smaller than the respective bulk moduli: about 12% for Pt and Au and about 7% for Pd. A simple model is proposed to explain the softening of the elastic moduli taking into account the nanostructured character of the films. Additional characterizations have been done like: scanning tunneling microscopy, X-ray diffraction and RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).

Resumo

Neste trabalho determinamos o módulo elástico de filmes finos metálicos nanoestruturados. Os metais estudados, platina, ouro e paládio foram depositados utilizando a técnica de *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*. Um novo método foi utilizado para as medidas de módulo elástico, no qual cantiléveres de microscopia de força atômica são uniformemente recobertos com os filmes finos metálicos. Medidas das frequências de ressonância dos cantiléveres foram realizadas antes e depois dos recobrimentos com os filmes. Usando a teoria de vibração de barras, determinamos os valores dos módulos elásticos desses filmes. Obtivemos valores que estão entre 7 e 12% menores do que os respectivos módulos elásticos dos metais na forma de *bulk*. Um modelo simples é proposto para explicar essa diminuição do módulo elástico, levando em conta o caráter nanoestruturado dos materiais. Caracterizações complementares foram realizadas como: microscopia de tunelamento, difração de raios X e RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry).

Sumário

Introdução	11
1 Vibrações de barras e o módulo elástico de filmes finos	17
1.1 Sobre o módulo elástico (E)	17
1.2 Equação do movimento para uma barra flexionada	18
1.3 Módulo elástico de filmes finos	26
1.4 Desvio quadrático σ no módulo elástico do filme fino E_2	33
2 Materiais e Métodos	35
2.1 Sobre a técnica de deposição	35
2.2 O sistema de deposição MePIIID	36
2.3 Medida da frequência de Ressonância	39
2.4 Deposição dos Filmes	41
2.5 Determinação do Módulo Elástico dos Filmes	44
2.6 Determinação da densidade dos filmes	45
2.7 Tamanho dos grãos e orientação dos filmes	47

SUMÁRIO	6
2.8 Microscopia de Força Atômica e Tunelamento	49
2.8.1 Modo AFM de contato	49
2.8.2 Modo STM	50
3 Resultados e Discussões	52
3.1 Recobrimento dos cantilêveres com filmes metálicos. . .	53
3.2 Microscopia de Tunelamento dos filmes metálicos . . .	56
3.3 Difração de raios X dos filmes de ouro, platina e paládio	58
3.4 Densidade dos filmes	63
3.5 Razão de frequência em função das espessuras	63
3.6 Efeito do intergrão no módulo elástico	66
4 Microfabricação de hastes metálicas - Proposta	71
Súmula e Conclusões	75
Referências Bibliográficas	79
A Trabalhos Publicados	85

Lista de Figuras

1	Um sistema constituído de filme e substrato compõe dois elementos elásticos em série.	14
1.1	Forças atuantes em um pequeno elemento de uma barra durante uma oscilação.	19
1.2	Barra oscilante fixa em apenas uma extremidade.	23
1.3	Forma do primeiro modo de vibração para uma barra oscilante fixa em uma extremidade.	25
1.4	Seção reta de uma barra retangular.	27
1.5	Seção reta de uma barra retangular recoberta com filme fino.	28
2.1	Vista superior da câmara utilizada para a deposição por MePIIID.	37
2.2	Esquema de deposição por MePIIID.	37
2.3	Micrografia de um cantiléver, com sua respectiva ponta, usado para AFM de contato intermitente e microfabricado em silício.	40
2.4	Esquema da montagem experimental para a deposição de filmes sobre o cantiléver de AFM.	42

2.5	Porta amostra rotatório.	43
2.6	Geometria da montagem da técnica de difração de raios X. . .	48
3.1	Micrografia do filme de Pt obtida por STM.	57
3.2	Micrografias dos filmes de Au e Pd obtidas por STM.	58
3.3	Padrões de difração de raios X típicos de filmes crescidos por MePIIID para Pt e Au.	60
3.4	Gráficos do tamanho de grão cristalográfico em função das espessuras dos filmes de platina (a) e ouro (b) depositados por MePIIID sobre sílcio.	62
3.5	Gráfico da razão de frequência de ressonância ν_c/ν_u em função das espessuras dos filmes de platina e ouro.	64
3.6	Gráfico da razão de frequência ν_c/ν_u em função das espessuras dos filmes de paládio.	65
3.7	Modelo de materiais nanoestruturados com diminuição do módulo elástico em comparação com o valor de <i>bulk</i>	67
3.8	Modelo em cadeia linear composto de nanogrãos quase cristalinos, com dimensões D , e contornos de grãos formados por estruturas desordenadas com espessura d	68
4.1	Desenho esquemático da sequência proposta para a microfabricação das hastes.	73

4.2 Desenho esquemático da máscara a ser utilizada na microfabrição das hastes. 74

Lista de Tabelas

3.1	Dimensões e frequências dos cantiléveres.	53
3.2	Cantiléver recoberto com platina.	54
3.3	Cantiléver recoberto com ouro.	55
3.4	Cantiléver recoberto com paládio.	55
3.5	Espessuras e rugosidades dos filmes apresentados nas micro- grafias.	56
3.6	Tamanho do grão cristalográfico em função da espessura dos filmes de platina e ouro depositados sobre silício.	61
3.7	Módulo Elástico de <i>bulk</i> , módulo elástico medido neste tra- balho e o desvio percentual correspondente a esses valores para platina, ouro e paládio.	65
3.8	Módulos elásticos de <i>bulk</i> (E_b), módulos elásticos medidos (E_2), x dado por d/D , módulo elástico interfacial (E_i), cal- culado pela Eq. 3.5.	69

4.1 Cálculo das dimensões e frequências de ressonância de cantiléveres propostos para microfabricação.	76
--	----

Introdução

Os materiais nanoestruturados têm sido amplamente estudados por interesses acadêmicos e tecnológicos^[18, 20, 22, 26]. Estes materiais podem ser definidos como sendo compostos por estruturas com dimensões (D) numa faixa de 1 à 100 nm. Estas estruturas podem ser na forma de *clusters*, cristais ou moléculas, desde que estejam em dimensões nanométricas. Essas nanoestruturas geram mudanças significativas nas propriedades físicas desses materiais, devido às dimensões e ligações entre as referidas nanoestruturas constituintes do material. Assim, os materiais nanoestruturados se destacam dos demais por apresentarem propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e magnéticas surpreendentemente distintas dos mesmos materiais em forma de *bulk*^[29, 31].

Os efeitos mecânicos e elétricos gerados em filmes finos, micro e nanocristalinos têm sido objeto de investigação já há muitos anos. Estas propriedades ainda não são bem conhecidas ou compreendidas, constituindo objeto de pesquisa tanto na área experimental, como na área teórica. Alguns exemplos de propriedades peculiares de materiais nano-estruturados podem ser citados como cerâmicas dúcteis ^[8], metais com alta dureza ^[10], metais com módulo

elástico inferior ao conhecido para a forma de *bulk* [20, 35, 36, 37], resistividade variando com a espessura de filmes finos metálicos [6, 11, 19, 23, 30, 40]. Discussões sobre propriedades dos materiais nanoestruturados têm sido feitas com base em tamanhos de grão, interfaces de grãos [9, 10, 35, 36], fases presentes em intergrãos, porosidade, densificação, mas o fato é que ainda não entendemos perfeitamente o que ocorre.

Um dos fatores que mais impulsionaram pesquisas na área de filmes finos nanoestruturados foi sua aplicação direta na fabricação de MEMS (Micro-ElectroMechanical Systems) e NEMS (NanoElectroMechanical Systems). Essas aplicações geraram uma urgência tecnológica em busca das propriedades de filmes nanoestruturados.

Especificamente neste trabalho foi estudado o módulo elástico de filmes finos nanoestruturados de platina, ouro e paládio.

A forma convencional de medir o módulo elástico de filmes finos é através da nanoindentação. A técnica de indentação consiste essencialmente em comprimir o material a ser analisado, utilizando uma ponta fabricada com um material de propriedades mecânicas conhecidas. A nanoindentação é definida da mesma forma, mas utilizando penetração da ponta no material em escala nanométrica. A maior dificuldade encontrada na técnica de nanoindentação de filmes finos é evitar a influência do substrato nas medidas realizadas^[27]. A Figura 1 ilustra um modelo no qual uma ponta comprime a superfície de

um sistema composto de um filme fino sobre um substrato. Durante a carga, o indentador atua não somente no filme, como também no substrato, dificultando ou impossibilitando medidas precisas das propriedades mecânicas do filme.

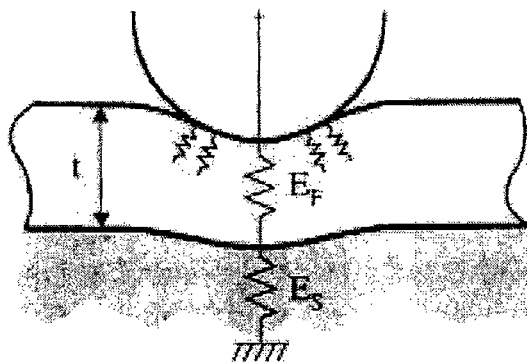


Figura 1: Um sistema constituído de filme e substrato compõe dois elementos elásticos em série.

Informações quantitativas podem ser obtidas em testes de nanoindentação em filmes finos^[27], mas a influência do substrato é praticamente inevitável nessas medidas, embora seja possível minimizar este efeito, restringindo a profundidade máxima de penetração em 10% da espessura do filme.

Assim, para evitar as desvantagens que a técnica de nanoindentação acarreta na medida do módulo elástico, utilizamos neste trabalho uma maneira dinâmica de medir o módulo elástico de filmes finos^[35, 36]. Para isso, foram depositados filmes finos do material que se desejava estudar sobre microbarra de silício com dimensões conhecidas e suas frequências de ressonância

foram medidas. Então, utilizando o formalismo tradicional da teoria das vibrações elásticas em meios contínuos^[3], determinamos o módulo elástico do material do filme fino. As microbarras utilizadas foram cantiléveres de silício microfabricados, usadas em microscopia de força atômica. As medidas das frequências de ressonância desses cantiléveres foram feitas em um microscópio de força atômica. A microscopia de força atômica se subdivide em diversos modos de operação. Entre eles podemos destacar os modos de não-contato ou de contato intermitente, onde a ponta oscila durante a varredura sobre a superfície. Neste último caso, a ponta, presa a um cantiléver, oscila próximo à sua frequência de ressonância, que é medida com precisão pelo próprio microscópio^[13, 15]. Assim, neste trabalho fizemos uso dessa facilidade do microscópio de força atômica, medindo as frequências de ressonância dos cantiléveres antes e após seu recobrimento com o filme fino.

Os filmes finos nanoestruturados foram depositados utilizando plasma gerado por descarga de arco catódico, mais precisamente pela técnica conhecida por *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (MePIIID)^[21], disponível no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP.

Assim, neste trabalho determinamos o módulo elástico da platina, ouro e paládio na forma de filmes finos, com espessuras nanométricas onde os grãos que compõem o filme são da mesma ordem de grandeza da espessura dos filmes. Como resultado obtivemos valores inferiores aos respectivos módulos

elásticos dos materiais na forma de *bulk*, o que é justificado e interpretado como sendo devido ao caráter nanoestruturado do material.

No Capítulo 1 apresentaremos o formalismo teórico de vibrações de barras, onde as equações utilizadas neste trabalho são fornecidas e discutidas dentro do contexto de interesse. No Capítulo 2 são descritos os equipamentos envolvidos nos experimentos e detalhes da metodologia aplicada. No Capítulo 3 os resultados são apresentados e discutidos, incluindo um modelo para a justificativa dos valores reduzidos dos módulos elásticos obtidos neste trabalho. No Capítulo 4 propomos um trabalho futuro onde mediremos os módulos elásticos de filmes livres de substrato. Nesta proposta serão microfabricadas hastes dos próprios materiais a serem estudados. Finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas a súmula e conclusão do trabalho. Como Apêndice foram colocadas cópias dos trabalhos publicados referentes ao assunto desta Tese.

Capítulo 1

Vibrações de barras e o módulo elástico de filmes finos

1.1 Sobre o módulo elástico (E)

Será apresentada aqui uma descrição sucinta sobre o módulo elástico de um sólido (módulo de *Young*) não levando em conta a estrutura atômica microscópica, tratando-o como um contínuo.

O módulo elástico ou módulo de *Young* (E) de um sólido é definido pela razão da tensão de tração (*Força/Área*) pela deformação correspondente a tração ($\Delta l/l_0$). Assim temos:

$$E = \frac{F/A}{\Delta l/l_0} \quad (1.1)$$

onde $\Delta l = l - l_0$

As bases físicas para a teoria clássica de vibrações de corpos rígidos, tais como barras e cordas, já foram estabelecidas há muito tempo conforme

podemos ver nos trabalhos sobre vibrações em meios elásticos contínuos encontrados no livro de R.E.D. Bishop e D.C. Johnson.^[3]

1.2 Equação do movimento para uma barra flexionada

O método de análise do movimento de uma barra flexionada que será desenvolvido aqui, é conhecido como a teoria de *Bernoulli-Euler*, onde assumimos que a seção reta de uma barra plana permanece plana durante a flexão e que o raio de curvatura da barra flexionada é grande quando comparado com a espessura da barra^[3]. A Figura-1.1 a seguir mostra um pequeno elemento de área da barra que apresenta um comprimento δx e é contornado por faces planas que são perpendiculares ao eixo longitudinal da barra. As faces são identificadas pelos números **1** e **2**.

As forças e acoplamentos que agem sobre o elemento também são mostradas na Figura-1.1, elas são as forças de cisalhamento S_1 e S_2 , os momentos fletores M_1 e M_2 e a carga lateral aplicada $F\delta x$. Se a deflexão da barra é pequena, como a teoria pressupõe, então a inclinação do elemento da barra na posição não estirada também é pequena. Nestas condições, a equação do movimento perpendicular com relação ao eixo **0-x** da barra não defletida será:

$$S_1 - S_2 + F\delta x = (\rho A \delta x) \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}, \quad (1.2)$$

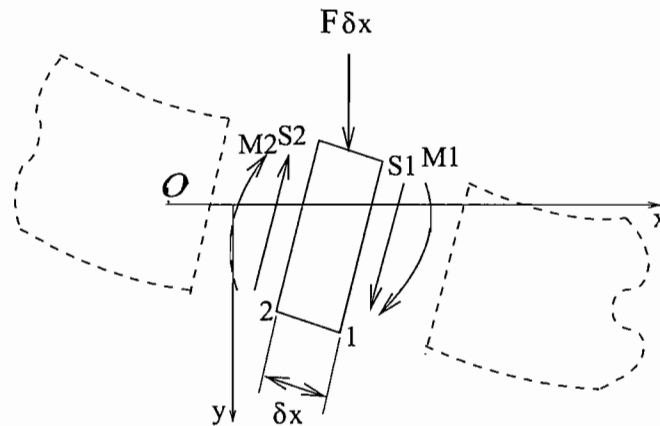


Figura 1.1: Forças atuantes em um pequeno elemento de uma barra durante uma oscilação.

onde A é a área da seção reta, ρ é a densidade do material e y é a deflexão. Se a equação for dividida por δx e se o comprimento do elemento for feito infinitesimal, a equação do movimento será expressa da seguinte forma

$$\frac{\partial S}{\partial x} + F = \rho A \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}. \quad (1.3)$$

Se além disso, assumimos que a mudança do momento angular do elemento com relação ao seu centro de gravidade possa ser desprezado, então a equação para o movimento de rotação do elemento pode ser escrita como

$$S\delta x + M_1 - M_2 = 0. \quad (1.4)$$

Quando o comprimento do elemento é feito pequeno, esta equação se torna

$$S = -\frac{\partial M}{\partial x}. \quad (1.5)$$

O momento fletor da barra é definido através da seguinte relação:

$$M = -EI \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \quad (1.6)$$

onde E é o módulo de *Young* do material e I é o segundo momento da área da seção reta da barra.^[2, 3] Se esta equação é combinada com a Equação 1.5 obtemos que

$$S = -EI \frac{\partial^3 y}{\partial x^3}. \quad (1.7)$$

Esta expressão para S pode ser substituída na Equação 1.3 fornecendo uma equação diferencial parcial de quarta ordem que descreve o movimento de vibração da barra conforme veremos a seguir:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{EI}{A\rho} \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = \frac{F}{A\rho}. \quad (1.8)$$

Para a resolução da Equação 1.8 precisamos levar em conta condições de contorno adequadas. Podemos aplicar uma força externa para colocar a barra para oscilar e em seguida retiramos essa força. Nessa situação podemos omitir o termo do lado direito desta equação e será possível obter através de cálculos apropriados uma solução exata para o problema da vibração bidimensional de uma barra de seção reta retangular uniforme e infinitamente

longa. A Eq. 1.8 descreve bem o movimento de uma barra vibrando nos seus modos de vibração mais baixos e está de acordo com outras previsões mais exatas para tal movimento.

No caso de barras delgadas o problema da vibração pode ser simplificado. Uma discussão mais completa dos problemas de vibração de sistemas elásticos pode ser encontrado no famoso livro de Lord Rayleigh, intitulado *Theory of Sound*^[1]. Um modelo mais simples pode ser utilizado quando os cálculos das vibrações são estendidos para a escala dos modos principais. O procedimento é então aplicar pequenas correções às equações até que elas satisfaçam o modelo de vibração proposto.

Durante a vibração a energia cinética do elemento mostrado na Figura-1.1 é:

$$\delta T = \frac{1}{2}(A\rho\delta x) \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2. \quad (1.9)$$

Para uma barra de comprimento finito a energia cinética será:

$$T = \frac{A\rho}{2} \int_0^l \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 dx. \quad (1.10)$$

A integração para essa expressão deve ser realizada ao longo do comprimento da barra. A energia potencial devido à flexão do elemento será:

$$\delta V = \frac{1}{2}M \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right) \delta x = \frac{EI}{2} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right) \delta x = \frac{EI}{2} \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right)^2 \delta x \quad (1.11)$$

Assim a expressão acima também deve ser integrada ao longo do comprimento da barra resultando em:

$$V = \frac{EI}{2} \int_0^l \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right)^2 dx. \quad (1.12)$$

Na situação onde a barra oscila livremente após a retirada da força que deu origem à oscilação, omitiremos o termo $F/A\rho$ na equação diferencial 1.8, assim teremos:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{EI}{A\rho} \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} = 0. \quad (1.13)$$

Dessa forma as soluções da equação serão do mesmo tipo daquelas encontradas para sistemas excitados harmonicamente com frequência ω , sendo escrita da seguinte forma:

$$y = X(x)e^{i\omega t}. \quad (1.14)$$

Se esta expressão é substituída na Eq. 1.13, a equação diferencial obtida em termos da função $X(x)$ é dada por:

$$\frac{d^4 X}{dx^4} - \frac{\omega^2 A\rho}{EI} X = 0, \quad (1.15)$$

onde a forma geral da solução $X(x)$ é:

$$X = A\cos\lambda x + B\sin\lambda x + C\cosh\lambda x + D\sinh\lambda x, \quad (1.16)$$

e λ é dado por:

$$\lambda^4 = \frac{\omega^2 A \rho}{EI}. \quad (1.17)$$

e A, B, C e D são constantes que são determinadas por condições de contorno apropriadas relacionadas à geometria da barra, à deflexão y e à inclinação $\partial y / \partial x$.

Assim como exemplo tomamos uma barra fixa em uma das extremidades e livre na outra conforme vemos na Figura-1.2. Uma força harmônica \vec{F} com frequência ω age sobre a extremidade livre.

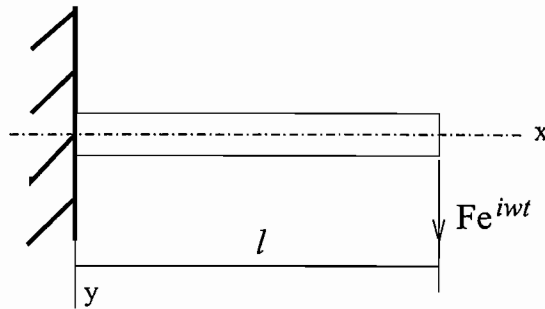


Figura 1.2: Barra oscilante fixa em apenas uma extremidade.

As condições de contorno apropriadas neste caso são:

$$y = \frac{\partial y}{\partial x} = 0 \quad \text{quando } x = 0$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial^3 y}{\partial x^3} = -\frac{F}{EI} e^{i\omega t} \quad \text{quando } x = l \quad (1.18)$$

Os valores das constantes A, B, C e D , correspondentes às condições de contorno dadas acima e em função da força \vec{F} , são:

$$\begin{aligned}
 A &= -C = \frac{-F(\sin \lambda l + \sinh \lambda l)}{2EI\lambda^3(1 + \cos \lambda l \cosh \lambda l)}, \\
 B &= -D = \frac{F(\cos \lambda l + \cosh \lambda l)}{2EI\lambda^3(1 + \cos \lambda l \cosh \lambda l)}.
 \end{aligned} \tag{1.19}$$

Se substituirmos os valores das constantes de volta na equação 1.16 obteremos a deflexão y e a inclinação $\partial y/\partial x$ para qualquer seção da barra que são dadas pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned}
 y &= -\frac{(\sin \lambda l + \sinh \lambda l)(\cos \lambda x - \cosh \lambda x) - (\cos \lambda l + \cosh \lambda l)(\sin \lambda x - \sinh \lambda x)}{2EI\lambda^3(1 + \cos \lambda l \cosh \lambda l)} \\
 &* Fe^{i\omega t}, \\
 \frac{\partial y}{\partial x} &= \frac{(\cos \lambda l + \cosh \lambda l)(\cos \lambda x - \cosh \lambda x) + (\sin \lambda l + \sinh \lambda l)(\sin \lambda x + \sinh \lambda x)}{2EI\lambda^3(1 + \cos \lambda l \cosh \lambda l)} \\
 &* Fe^{i\omega t}.
 \end{aligned} \tag{1.20}$$

Os valores de λ são obtidos resolvendo numericamente esse sistema de equações. Esses valores podem ser encontrados na tabela 7.2(c) da referência^[3], de onde extraímos $(\lambda l)^4 = 12, 36$, para o primeiro modo de vibração:

$$\omega_1^2 = 12, 36 \frac{EI}{A\rho l^4}. \tag{1.21}$$

As soluções obtidas por esse método são mais precisas, mas os cálculos são mais extensos. Podemos simplificar o problema de uma barra oscilando com

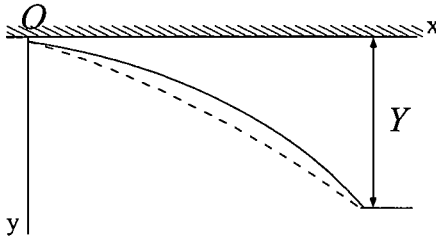


Figura 1.3: Forma do primeiro modo de vibração para uma barra oscilante fixa em uma extremidade

uma extremidade fixa aplicando o *Princípio de Rayleigh* que é comumente usado para calcular as frequências naturais mais baixas para uma barra. O primeiro modo de deformação para uma barra é mostrado na Figura-1.3:

$$y = Y \left(1 - \cos \frac{\pi x}{2l} \right), \quad (1.22)$$

onde a amplitude Y é uma constante (o primeiro modo propriamente dito, é mostrado através da linha pontilhada da Figura-1.3). A deflexão quando a barra está vibrando apresenta uma dependência temporal e pode ser escrita da seguinte maneira

$$y = p_1(t) \left(1 - \cos \frac{\pi x}{2l} \right), \quad (1.23)$$

onde $p_1(t)$ é uma coordenada principal do sistema. Se esta expressão for substituída nas expressões de energia 1.10 e 1.12, teremos:

$$\begin{aligned}
2T &= A\rho \int_0^1 \left(\frac{\partial y}{\partial t} \right)^2 dx = A\rho \dot{p}_1^2 \int_0^1 \left(1 - \cos \frac{\pi x}{2l} \right)^2 dx \\
&= A\rho l \dot{p}_1^2 \left(\frac{3\pi - 8}{2\pi} \right) = a_1 \dot{p}_1^2,
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
2V &= EI \int_0^1 \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \right)^2 dx = EI \dot{p}_1^2 \frac{\pi^2}{4l^2} \int_0^1 \left(\cos^2 \frac{\pi x}{2l} \right)^2 dx \\
&= EI \dot{p}_1^2 \frac{\pi^4}{32l^3} = c_1 \dot{p}_1^2.
\end{aligned} \tag{1.24}$$

Se o movimento for harmônico, obtemos:

$$\omega_1^2 = \frac{c_1}{a_1} = \frac{\pi^5}{16(3\pi - 8)} \frac{EI}{A\rho l^4} = 13,45 \frac{EI}{A\rho l^4}. \tag{1.25}$$

Comparando a Eq. 1.21 com a solução obtida através do critério de *Rayleigh*, mostrada na Eq. 1.25, temos uma diferença de cerca de 4,3%.

Adotaremos ao longo deste trabalho a solução numérica para a obtenção do módulo elástico dos filmes, dada pela Eq. 1.22.

1.3 Módulo elástico de filmes finos

Após a abordagem teórica apresentada na seção anterior a respeito de barras oscilantes, partiremos agora para a obtenção das frequências de vibração de barras recobertas por filmes. A frequência de ressonância de uma barra se altera quando a recobrimos com um filme pois estamos alterando a

rigidez da barra. Conforme vimos na seção anterior, a frequência de vibração flexional ω de uma barra com densidade ρ uniforme é dada por:

$$\omega_1^2 = 12,36 \frac{EI}{A\rho l^4} \quad (1.26)$$

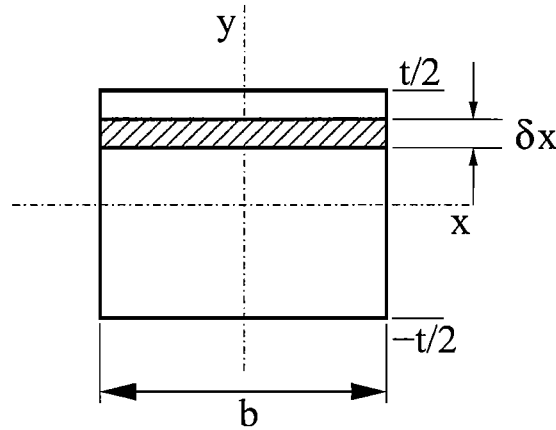


Figura 1.4: Seção reta de uma barra retangular.

A grandeza I conforme a referência [2, 3] é dada por:

$$I = \int_{-a}^a x^2 dA, \quad (1.27)$$

onde dA é o elemento de área e é dado por $dA = b\delta x$.

Assim, I , de acordo com a Figura-1.4 é obtido da seguinte forma:

$$I = \int_{-t/2}^{t/2} x^2 dA = b \int_{-t/2}^{t/2} x^2 dx = \frac{bt^3}{12} \quad (1.28)$$

onde x e b são as dimensões da seção reta da barra.

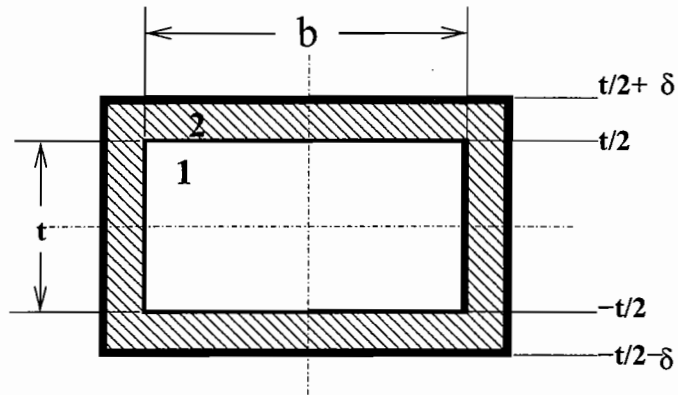


Figura 1.5: Seção reta de uma barra retangular recoberta com filme fino.

Vamos supor nesse momento que a barra seja formada por dois materiais diferentes, **1** e **2**, com a seção reta dada pela Figura-1.5:

Se o filme fino **2** tem espessura δ e for depositado sobre uma barra conforme a Figura-1.5, teremos novos valores para A e I :

$$A_2 = 2\delta t + 2\delta(b + 2\delta) = 2\delta(b + t) + 4\delta^2, \quad (1.29)$$

$$I_2 = \frac{b\delta t^2}{2} + \frac{\delta t^3}{6} \quad (1.30)$$

Segundo a referência [3], numa aproximação de Rayleigh e usando a Eq. 1.23 temos que a energia cinética T é dada por:

$$\begin{aligned}
2T &= \int A(y)\rho(y)dy \int_0^l \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)^2 dx = \alpha l p_1^2 \int A(y)\rho(y)dy \\
&= \alpha l p_1^2 [A_1 \rho_1 + A_2 \rho_2] = \Theta p_1^2
\end{aligned} \tag{1.31}$$

onde $\Theta = \alpha l [\rho_1 b t + \rho_2 2\delta(b + t)]$.

Por outro lado, a energia potencial fica escrita como:

$$2V = \int E(y)I(y)dy \int_0^l \left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}\right)^2 dx = \beta \frac{1}{l^3} p_1^2 [E_1 I_1 + E_2 I_2] = \Psi p_1^2, \tag{1.32}$$

onde $\Psi = \beta \frac{1}{l^3} p_1^2 [E_1 I_1 + E_2 I_2]$, lembrando que $I_1 = \frac{bt^3}{12}$ e $I_2 = \frac{b\delta t^2}{2} + \frac{\delta t^3}{6}$.

Os fatores α e β que aparecem acima são definidos de tal modo a implementar a aproximação de *Rayleigh* onde $\beta/\alpha = 12, 36$.

Desse modo,

$$\Psi = \beta t^2 \left[\frac{E_1 b t}{12} + E_2 \delta \left(\frac{b}{2} + \frac{t}{6} \right) \right]. \tag{1.33}$$

Se o movimento é harmônico temos que $\omega^2 = \Psi/\Theta$, de onde tiramos que

$$\omega^2 = \frac{12, 36 t^2 [E_1 \frac{bt}{12} + E_2 \delta (\frac{b}{2} + \frac{t}{6})]}{l^4 [\rho_1 b t + 2\rho_2 \delta (b + t)]}, \tag{1.34}$$

usando $\omega = 2\pi\nu$, temos que

$$\nu = \frac{3,51t}{2\pi l^2} \left[\frac{[E_1 \frac{bt}{12} + E_2 \delta (\frac{b}{2} + \frac{t}{6})]}{[\rho_1 bt + 2\rho_2 \delta (b+t)]} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.35)$$

Fazendo $\delta \rightarrow 0$ obtemos:

$$\nu_0 = \frac{1,01t}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{E_1}{\rho_1}} \quad (1.36)$$

que corresponde a frequência de vibração de uma barra feita de um único material.

Assim, a razão de frequências $R_f = \nu/\nu_0$ é dada por:

$$R_f = \frac{3,51}{1,01} \sqrt{\frac{\rho_1}{E_1}} \left[\frac{[E_1 \frac{bt}{12} + E_2 \delta (\frac{b}{2} + \frac{t}{6})]}{[\rho_1 bt + 2\rho_2 \delta (b+t)]} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.37)$$

Analisando a equação 1.37 podemos ver que nela aparecem a densidade e o módulo elástico da barra antes do recobrimento (ρ_1, E_1) que são valores encontrados na literatura para materiais na forma *bulk*. Além disso aparecem as dimensões da barra (b, t), a espessura do filme depositado (δ) e a razão entre as frequências de vibração da barra antes e depois do recobrimento (ν_0 e ν). A densidade do filme (ρ_2) foi medida com a técnica de RBS (*Rutherford Backscattering*).^[7] Assim, através de um ajuste (*best fit*) da curva experimental da razão da frequência R_f em função da espessura do filme podemos encontrar o valor de E_2 correspondente ao módulo elástico do filme.

A barra utilizada neste experimento foi um cantiléver microfabricado em silício utilizado em Microscopia de Força Atômica. Detalhes do cantiléver e

de como foram medidas as frequências e espessuras dos filmes (δ) são descritos no Capítulo 2.

A razão de frequência pode ser escrita de modo um pouco diferente para facilitar os cálculos na obtenção de E_2 através de um *best fit* com método de χ^2 [12].

Elevando ao quadrado os dois lados da equação 1.37 temos:

$$R_f^2 = R_q = 12 \frac{\rho_1}{E_1} \left[\frac{E_1 \frac{bt}{12} + E_2 \delta \left(\frac{b}{2} + \frac{t}{6} \right)}{\rho_1 bt + 2\rho_2 \delta (b + t)} \right]. \quad (1.38)$$

Para simplificação, escrevemos a Eq. 1.38 da seguinte forma:

$$R_f^2 = R_q = \frac{A(b, t) + E_2 \delta B(b, t)}{C(b, t) + \delta D(b, t)}. \quad (1.39)$$

onde

$$\begin{aligned} A(b, t) &= C(b, t) = \rho_1 bt, \\ B(b, t) &= \frac{12\rho_1}{E_1} \left(\frac{b}{2} + \frac{t}{6} \right), \\ D(b, t) &= 2\rho_2 (b + t) \end{aligned} \quad (1.40)$$

Usando a equação 1.39 e o conjunto de equações 1.40, e adotando o processo convencional do tipo χ^2 iremos determinar E_2 . Assim, para um *best fit* de E_2 , usaremos as Eqs. 1.39 e 1.40.

No nosso caso, χ^2 é dado por:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (R_{q_i}^{exp} - R_{q_i}^{teor})^2, \quad (1.41)$$

onde N é o número de medidas realizadas. Onde definimos

$$A = A(b, t)$$

$$B = B(b, t)$$

$$C = C(b, t)$$

$$D = D(b, t)$$

Impondo a condição de mínimo $\partial\chi^2/\partial E_2 = 0$ obtemos:

$$\frac{\partial\chi^2}{\partial E_2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 2(R_{q_i}^{exp} - R_{q_i}^{teor}) \left(\frac{B\delta_i}{C + D\delta_i} \right), \quad (1.42)$$

ou seja,

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{R_{q_i}^{exp} \delta_i}{C + D\delta_i} \right) - \sum_{i=1}^N \frac{(A + BE_2\delta_i)\delta_i}{(C + D\delta_i)^2} = 0, \quad (1.43)$$

Podemos simplificar os termos acima da seguinte forma:

$$BE_2 = \underbrace{\sum_i \frac{\delta_i^2}{(C + D\delta_i)^2}}_{S_1} = \underbrace{\sum_i \frac{R_{q_i}^{exp} \delta_i}{(C + D\delta_i)}}_{S_2} - A \underbrace{\sum_i \frac{\delta_i}{(C + D\delta_i)^2}}_{S_3}.$$

Dessa forma, usando a notação acima teremos:

$$E_2 = \frac{(S_2 - AS_3)}{BS_1}. \quad (1.44)$$

Assim, a determinação de E_2 é feita usando a Eq. 1.44 e os resultados experimentais apresentados no Capítulo 2. Os cálculos do desvio quadrático, σ , no valor de E_2 , são apresentados a seguir.

1.4 Desvio quadrático σ no módulo elástico do filme fino E_2

Através de uma análise numérica preliminar, verificamos que os erros nas medidas de espessura (δ) são praticamente os únicos que contribuem de modo significativo na determinação de E_2 . Assim, na estimativa do desvio quadrático σ_2 , levaremos em conta somente os erros σ_i nas espessuras, ou seja, $\delta_i \pm \sigma_i$. Desse modo, fazendo uso da Eq. 1.44 e o erros σ_i , obtemos:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial E_2}{\partial \delta_i} \right)^2 \sigma_i^2. \quad (1.45)$$

Consideraremos as derivadas de S_i dadas por

$$\frac{\partial E_2}{\partial \delta_i} = \frac{S_{2,i} - AS_{3,i}}{BS_1} - \frac{(S_2 - AS_3)S_{1,i}}{BS_i^2}, \quad (1.46)$$

onde definimos $S_{1,i} = \frac{\partial S_1}{\partial \delta_i}$, $S_{2,i} = \frac{\partial S_2}{\partial \delta_i}$, ... ou genericamente, $S_{n,i} = (DS_n)_i = \frac{\partial S_n}{\partial \delta_i}$.

Como exemplo temos,

$$(DS_1)_i = \frac{\partial S_1}{\partial \delta_i} = \frac{\partial}{\partial \delta_i} \left[\frac{\delta_i^2}{(C + D\delta_i)^2} \right]. \quad (1.47)$$

Desse modo teríamos que:

$$\frac{\partial E_2}{\partial \delta_1} = \frac{(S_{2,1} - AS_{3,1})}{BS_1} - \frac{(S_2 - AS_3)S_{1,1}}{BS_1^2} \equiv \xi_1.$$

Definimos um termo geral ξ_n como sendo

$$\xi_n = \frac{\partial E_2}{\partial \delta_n} = \frac{(S_{2,n} - AS_{3,n})}{BS_1} - \frac{(S_2 - AS_3)S_{1,n}}{S_1^2}$$

Assim, o desvio quadrático σ^2 será dado por:

$$\sigma^2 = (\xi_1\sigma_1)^2 + \dots + (\xi_n\sigma_n)^2. \quad (1.48)$$

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1 Sobre a técnica de deposição

Os filmes estudados neste trabalho foram crescidos pela técnica de MePIIID (*Metal plasma immersion ion implantation and deposition*).^[21] Conceitualmente, a idéia de deposição de filmes através de técnicas que utilizam descarga elétrica no vácuo não é recente tendo pelo menos 1 século de existência. A novidade está na possibilidade de unirmos deposição e implantação em um único equipamento ampliando o rol de aplicações. A tecnologia para o desenvolvimento dos micros e nanodispositivos como os *MEMS* e *NEMS* (*Micro-electromechanical and nanoelectromechanical systems*)^[34] têm exigido cada vez mais esse tipo de deposição, acompanhada da caracterização de suas propriedades físicas. A técnica de MePIIID permite a deposição de filmes metálicos, ligas metálicas, óxidos, nitretos, carbetos, DLC (*Diamond-Like Carbon*) sem hidrogênio.^[21] Os filmes crescidos por esta técnica apresentam

pureza e boa aderência em vários tipos de substrato. Além disso, a técnica apresenta uma outra particularidade que é a possibilidade de aplicação de potencial no porta amostra, permitindo a implantação iônica em baixa energia, o que leva a uma interdifusão de materiais na interface.^[21]

2.2 O sistema de deposição MePIIID

O sistema de deposição consiste basicamente de uma câmara de vácuo dentro da qual se instala um canhão de plasma, um filtro de partículas e um porta amostra metálico para possibilitar aplicação de polarização (*bias*). O vácuo necessário para o sistema é da ordem de $10^{-6} - 10^{-7}$ Torr. No sistema MePIIID utilizado neste trabalho o pré-vácuo é feito através de uma bomba mecânica (modelo E2M40 da Edwards) atingindo cerca de 10^{-3} Torr, em seguida entram em funcionamento as bombas turbo molecular (modelo ExT501 da Edwards) e criogênica (modelo Cryodrive 3 da Edwards) permitindo que a pressão caia até $\approx 10^{-7}$ Torr. Uma vista superior da câmara juntamente com o sistema de vácuo é apresentada na Figura-2.1.

O canhão é formado por um catodo na forma de bastão, feito do material que se pretende depositar o filme, e um anodo cilíndrico, estando estas duas peças isoladas por um cilindro cerâmico em torno do catodo (*vide* figura-2.2). Durante a descarga, que é pulsada, ocorre um faiscamento distribuído aleatoriamente na superfície do catodo formando pequenos sítios ativos onde

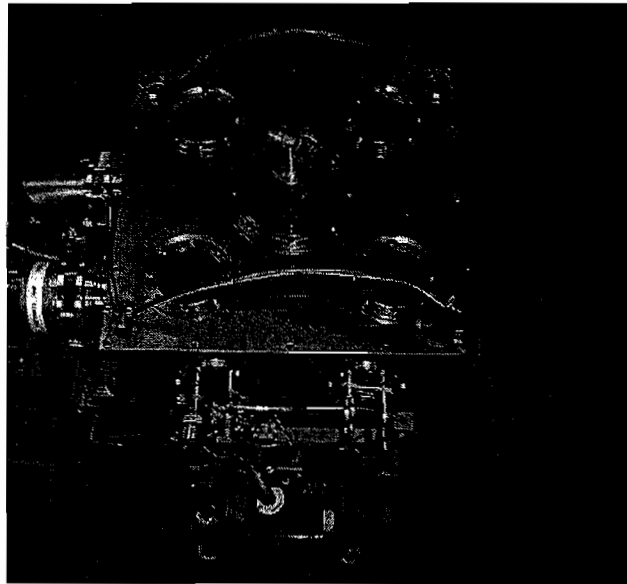


Figura 2.1: Vista superior da câmara utilizada para a deposição por MePIIID.

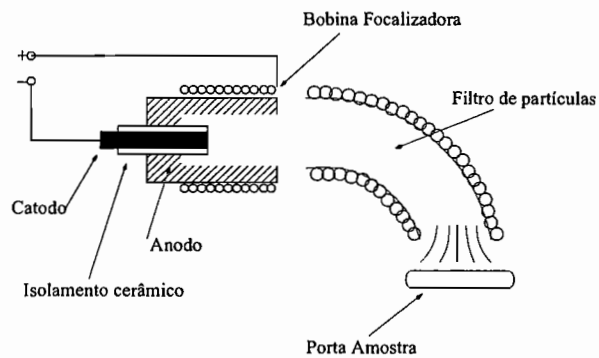


Figura 2.2: Elementos utilizados na deposição por MePIIID: canhão de plasma, bobina focalizadora e filtro de partículas.

o metal é vaporizado, ionizado e emitido como um jato de plasma. O anodo é passivo, agindo como um coletor de elétrons. Ao sair do canhão, o plasma

é focalizado e penetra no filtro de partículas. Essa focalização é produzida por um campo magnético axial, gerado por uma bobina enrolada no próprio anodo e ligada em série com o catodo e anodo. A corrente que provoca o arco de plasma é tipicamente de 200 A, a duração do arco é de 5 ms e normalmente é utilizada uma frequência de pulsos de 1 Hz. O campo magnético produzido pela bobina focalizadora é cerca de 150 *mT*. O plasma contém basicamente elétrons, íons, uma pequena fração de átomos neutros e micropartículas.

O filtro de partículas é uma peça importante para a qualidade da deposição e consiste de uma bobina com a forma de um quarto de toróide ligada em série com o catodo, anodo e bobina focalizadora. A idéia para a filtragem das micropartículas é guiar o arco de plasma por um campo magnético, através de um tubo curvo até o substrato. Esse transporte de plasma se faz devido ao fato dos elétrons seguirem trajetórias helicoidais em torno das linhas de campo magnético produzidas pelo solenóide com a forma de um quarto de toróide, obrigando os íons a acompanhá-los, para que o plasma se mantenha neutro. Assim, o plasma realiza uma curva, acompanhando o tubo, e as partículas, por possuírem grande inércia, terão trajetórias praticamente retilíneas, não atingindo o substrato. Nesse transporte de plasma, feito pelo filtro de partículas, ocorre uma grande perda do plasma originado no canhão, apenas cerca de 25% do metal chega na saída do filtro. Mas, considerando o benefício em termos de qualidade para o filme a ser

depositado, esta perda fica justificada.

Segundo a descrição do sistema dada acima, fica evidente que a deposição de qualquer filme metálico depende unicamente da colocação de um catodo deste material no canhão. A deposição de *diamond-like carbon* é feita utilizando-se um catodo de grafite. Para deposições de óxidos ou nitretos, o procedimento é semelhante, utilizando como catodo o metal desejado e introduzindo-se ainda uma atmosfera de O_2 ou N_2 , passando-se assim a trabalhar numa pressão dinâmica (com entrada e saída contínua de gás reagente). Ligas metálicas ou carbetos podem ser também depositados através da utilização de dois canhões de plasma funcionando simultaneamente.

2.3 Medida da frequência de Ressonância

Esta medida será realizada utilizando uma facilidade de um Microscópio de Força Atômica (AFM), como será descrito a seguir. Um AFM se subdivide em diversos modos de operação. Entre eles podemos destacar o modo de contato, durante o qual a ponta permanece em contato permanente com a superfície, e os modos de não-contato ou contato intermitente (*tapping mode*), onde a ponta oscila durante a varredura sobre a superfície. Neste último caso, a ponta presa a um cantiléver, oscila próximo à sua frequência de ressonância, o que exige do microscópio de força atômica uma medida

precisa desta grandeza, para cada ponta a ser utilizada.

Neste trabalho faremos uso dessa facilidade do AFM, utilizando os próprios cantiléveres com as pontas de AFM para serem recobertos com filmes finos. Os cantiléveres, com suas respectivas pontas, são fabricados por fotolitografia e são comercializados em uma grande variedade de materiais e dimensões, e portanto, várias constantes elásticas. Os materiais mais comumente utilizados são o silício monocristalino e o nitreto de silício (Si_3N_4). Uma micrografia do cantiléver tipicamente utilizado para as deposições deste trabalho é vista na Figura 2.3.

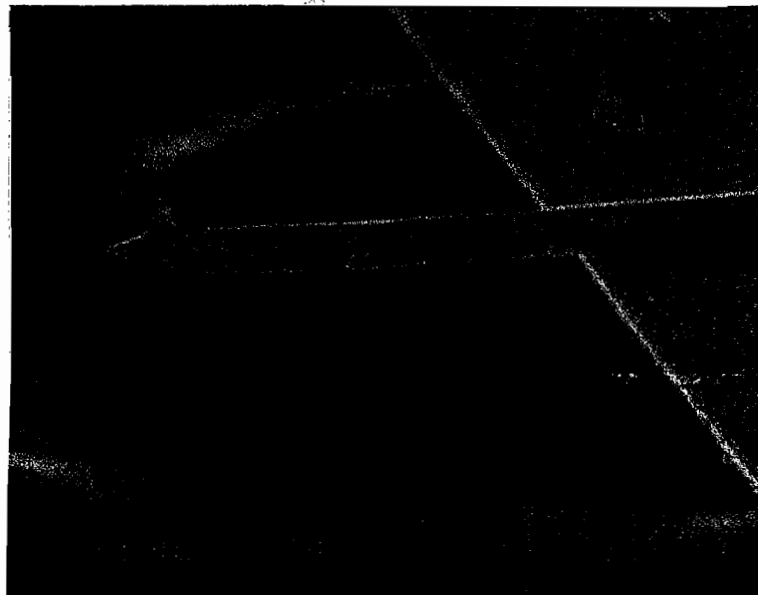


Figura 2.3: Micrografia de um cantiléver, com sua respectiva ponta, usado para AFM de contato intermitente e microfabricado em silício.

O cantiléver de AFM usado neste trabalho é manufacturado em silício

monocristalino e sua geometria é muito próxima de uma barra de seção transversal retangular. Esse tipo de cantiléver é tipicamente usado para o modo AFM de contato intermitente. Suas dimensões são aproximadamente as seguintes: o comprimento, l , varia entre 130 e 140 μm , sua largura, w , está entre 30 e 40 μm e sua espessura, t , entre 3, 5 e 5 μm . A densidade, ρ_1 , e o módulo elástico, E_1 , do silício, necessários para os cálculos, foram obtidos na literatura^[25] e seus valores são $\rho_1 = 2,33 \text{ g/cm}^3$ e $E_1 = 162 \text{ GPa}$. Sabemos que o módulo elástico do silício não é isotrópico, apresentando valores distintos para as três direções cristalográficas. Adotaremos neste trabalho uma média dos valores para as três direções ($[111] = 188 \text{ GPa}$, $[100] = 130 \text{ GPa}$ e $[110] = 168 \text{ GPa}$), o que se justifica com o fato de todas as direções estarem envolvidas durante a deformação da barra na oscilação.

2.4 Deposição dos Filmes

A deposição dos filmes nos cantilêveres deve ser feita uniformemente em torno de seu eixo maior. A possibilidade de utilizar um filme depositado unicamente em uma das faces do cantiléver não foi considerada, pois isto acarretaria uma deflexão permanente dele, devido à tensão normalmente presente no filme^[24]. Este recobrimento uniforme foi possível com o uso de um porta amostra rotatório com eixo de rotação coincidente com o comprimento l do cantiléver conforme vemos na Figura-2.4. A distância entre a saída do filtro

de partículas e o cantiléver para todas as deposições foi de 4cm . Esse porta amostra foi construído utilizando um motor de baixa rotação, um sistema de engrenagens que permite transmitir o movimento para o eixo do porta amostra e uma fonte de corrente variável que controla a velocidade do motor. Esse sistema foi desenvolvido no Laboratório de Filmes Finos (LFF), especialmente para este trabalho. Uma foto da parte externa do porta amostra rotatório é apresentada na Figura-2.5.

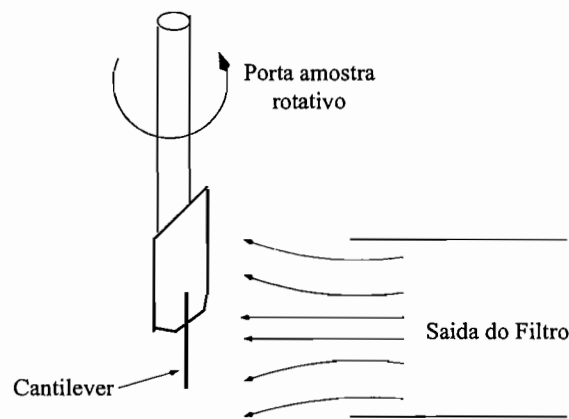


Figura 2.4: Esquema da montagem experimental para a deposição de filmes sobre o cantiléver de AFM (para viabilizar o desenho, o cantiléver foi feito fora da escala).

A frequência de rotação para uma tensão aplicada ao motor de $\approx 4V$ é da ordem de 1-2 rpm, o que significa que durante uma volta completa serão dados 30 a 60 pulsos do canhão de plasma. Assim, teremos a garantia de um recobrimento uniforme ao redor do cantiléver.

As medidas das espessuras dos filmes depositados neste trabalho foram

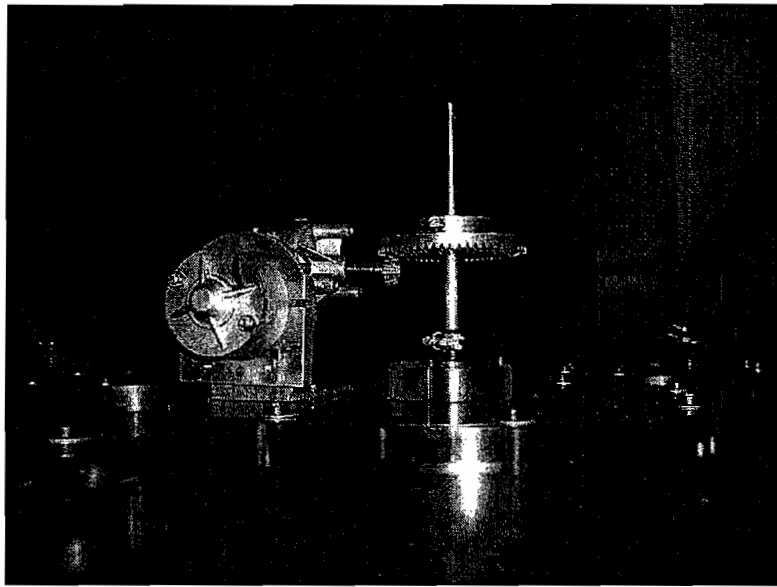


Figura 2.5: Vista externa do porta amostra rotatório.

feitas com Microscópio de Força Atômica no modo de contato. A técnica permite medidas topográficas de superfícies com resolução na faixa de *Ångstron*, o que corresponde a uma precisão muito acima da própria uniformidade dos filmes, assim, a incerteza das medidas de espessura foi obtida através de métodos estatísticos. A espessura do filme foi medida usando-se um pequeno substrato de silício, girando juntamente com a amostra, com parte de sua superfície coberta por tinta. Após a deposição, a tinta foi removida e o degrau formado foi medido por AFM.

2.5 Determinação do Módulo Elástico dos Filmes

Assim, os filmes foram depositados através da técnica de MePIIID que permitiu um recobrimento uniforme e uma ótima adesão com a superfície. Durante cada deposição o cantiléver foi colocado para girar perpendicularmente em relação à direção de deposição conforme descrito anteriormente. Com base no modelo teórico para a oscilação de uma barra apresentado no Capítulo 1 e os procedimentos experimentais descritos neste Capítulo, foi possível determinar o módulo elástico dos filmes finos.

Dois procedimentos de medidas foram utilizados: i) Primeiramente eram medidas as frequências de ressonância de diversos cantilêveres originais, em seguida esses cantilêveres eram recobertos com diferentes espessuras de filmes e depois eram feitas novas medidas da frequência de ressonância de cada um. Utilizando esse método notamos que os cantilêveres, apesar de serem removidos de um mesmo *wafer* microfabricado, apresentavam variações de até 6% em suas dimensões, o que gera uma grande incerteza para o módulo elástico do filme. ii) No segundo procedimento medimos a frequência de ressonância original de um único cantiléver e o utilizamos de forma que a cada nova deposição acrescentamos espessura no filme e medíamos a nova frequência de ressonância correspondente. Este segundo procedimento foi adotado ao longo de todo o trabalho, por apresentar erros menores para o valor do Módulo Elástico.

2.6 Determinação da densidade dos filmes

A densidade dos filmes finos é fortemente dependente das nanoestruturas que compõem o filme que, muitas vezes, são bem diferentes do material na forma de *bulk*. Durante a deposição dos filmes podem ocorrer formas diferentes de compactação e essas modificações na estrutura atômica por sua vez provocam redução da densidade (ou um aumento da porosidade) no filme. Uma maneira de medir a densidade de forma precisa é através da técnica de *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS).^[7]

As análises por RBS foram feitas no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) no IFUSP, onde um feixe de íons monoenergético incide sobre a amostra, e é retro-espalhado atingindo um detector que lhes mede a energia. Nas colisões envolvidas no processo, parte da energia é transferida da partícula incidente para o átomo alvo. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite determinar a identidade do átomo alvo. Além da identificação dos átomos do alvo, um parâmetro físico importante que podemos obter é o número de átomos por área, N_s , ou seja, a probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo é obtida através do número total de partículas detectadas, A , para um certo número, Q , de partículas incidentes. As grandezas A e Q estão relacionadas através da seção de choque de espalhamento. Finalmente, a profundidade onde ocor-

reu a colisão pode ser inferida a partir da perda da energia da partícula em seu percurso no interior da amostra, pois quando o íon se move através da matéria, ele perde energia por meio de colisões com os elétrons no material. Devido à reduzida dimensão do núcleo atômico, a probabilidade de espalhamento nuclear é muito pequena quando comparada com a interação com os elétrons, podendo por isso ser desprezada numa primeira aproximação. Mas considerando que essa pequena perda de energia é diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pela partícula no interior da amostra, é possível estabelecer uma escala de profundidade e associar a energia da partícula detectada à profundidade que ocorreu a colisão.

O grande sucesso das análises RBS com feixes de H^+ e He^+ com energia da ordem de $2MeV$, deve-se, entre outros, à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de primeiros princípios apenas supondo um espalhamento clássico em campo de força central.

Para um alvo fino de espessura t com N átomos/cm³, o número N_s de átomos alvo por unidade de área é determinado pela probabilidade de uma colisão entre o número de partículas incidentes, Q , que pode ser escrita como a seção de choque diferencial $d\sigma$, definida como:

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \cdot d\Omega \cdot N_s = \frac{\text{N}^\circ. \text{ de part. detectadas no ângulo sólido } d\Omega}{\text{N}^\circ. \text{ de partículas incidentes}} \quad (2.1)$$

onde N_s é o número de átomos de uma determinada espécie, por unidade de área na amostra. N_s é o parâmetro físico importante que extraímos das análises por RBS.

Em seguida medimos as espessuras dos filmes através da Microscopia de Força Atômica. Com isso calculamos a densidade dos filmes através da seguinte expressão:

$$\rho = \frac{N_s}{\delta} \cdot \left(\frac{M_A}{N_A} \right) \quad (2.2)$$

onde M_A é a massa atômica do elemento do filme e N_A é o número de *Avogadro*.

2.7 Tamanho dos grãos e orientação dos filmes

Para analisar a nanoestrutura cristalina dos filmes, utilizamos a técnica de difração de raios X. A geometria do experimento está ilustrada na Figura 2.6. O equipamento usado foi um difratômetro *Rigaku*, com resolução de $0,05^\circ$, do Laboratório de Cristalografia do IFUSP. Os raios X foram produzidos por um gerador convencional de cobre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54178\text{\AA}$), monocromatizado por um cristal de grafite.

O tamanho do grão cristalográfico, D_{hkl} , foi determinado através da seguinte equação, conhecida como fórmula de *Scherrer*.^[5]

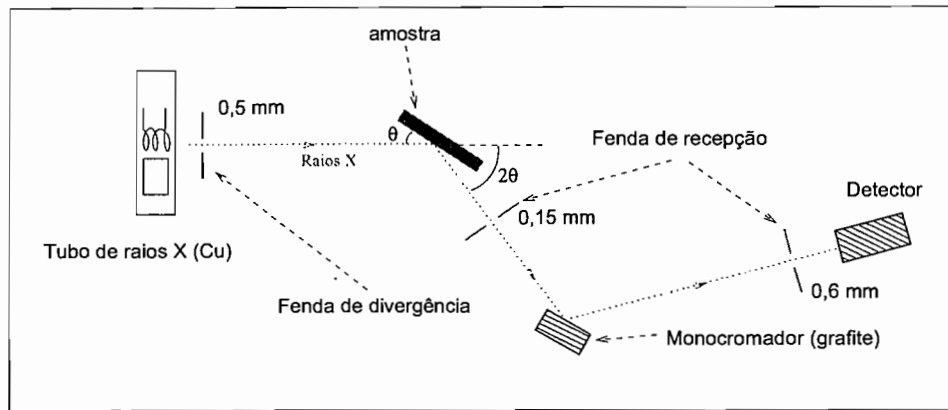


Figura 2.6: Geometria da montagem da técnica de difração de raios X.

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{B_{hkl}\cos(\theta)} \quad (2.3)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X, B_{hkl} e θ são a largura a meia altura e o ângulo do pico de difração, respectivamente. Neste caso,

$$B_{hkl} = \sqrt{\beta_{hkl}^2 - b_{hkl}^2} \quad (2.4)$$

onde β_{hkl} é a medida experimental e b_{hkl} é a largura associada a efeitos instrumentais, avaliada com um policristal de silício padrão.

A textura ou orientação preferencial dos nanocristais que compõem os filmes foi analisada por comparação com os difratogramas padrões de pó, fornecidos pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

2.8 Microscopia de Força Atômica e Tunelamento

As microscopias de força atômica e de tunelamento foram feitas em um *Scanning Probe Microscope* (SPM) instalado no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP. Este equipamento na verdade é uma família de microscópios onde uma sonda varre a superfície da amostra, registrando ponto a ponto algum tipo de interação entre sonda e amostra. Conforme o tipo de interação, a microscopia tem um nome específico, por exemplo, quando a interação é uma passagem da corrente de tunelamento, chamamos de Microscópio de Tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscope*). O SPM utilizado neste trabalho foi um **Nanoscope IIIA** da Digital Instruments. A seguir será feita uma breve descrição dos modos AFM (*Atomic Force Microscopy*) de contato e modo STM.

2.8.1 Modo AFM de contato

Neste modo de operação, a sonda é uma ponta presa a um cantiléver, que se mantém em contato com a superfície da amostra durante a varredura. Quando a ponta varre a superfície da amostra, passa por diferentes alturas, gerando variação na deflexão do cantiléver. Esta deflexão é medida através de um feixe de *laser* refletido na extremidade do cantiléver, chegando até um fotodiodo. Através de um *feedback* com o computador, a deflexão do cantiléver é mantida constante durante a varredura, movendo a amostra verticalmente,

a cada ponto. A posição vertical da amostra, juntamente com a posição (x, y) correspondente da varredura, são armazenadas durante uma varredura completa, formando uma imagem topográfica da superfície da amostra.

2.8.2 Modo STM

Neste caso a sonda é uma ponta condutora (tungstênio ou platina-irídio) muito fina, por onde passa uma corrente de tunelamento, mediante a aplicação de uma pequena diferença de potencial entre amostra e ponta.

Como sabemos, a corrente de tunelamento depende exponencialmente da distância ponta e amostra, isto é:

$$I_t \approx V e^{-Cd} \quad (2.5)$$

onde I_t é a corrente de tunelamento, V é a diferença de potencial aplicada, C é a constante que depende dos materiais envolvidos e d é a distância entre ponta e a superfície da amostra. Tipicamente os valores de corrente são em nA, os de potencial aplicado são em mV e as distâncias d envolvidas podem chegar a frações de nm.

Quando a ponta varre a superfície da amostra, passa por pontos de diferentes alturas, gerando variação na corrente de tunelamento. Através de um *feedback* com um computador, a corrente de tunelamento é mantida constante durante a varredura, e a ponta move-se verticalmente a cada ponto. A posição vertical da ponta, juntamente com a posição (x, y) correspondente,

é armazenada em computador formando a imagem topográfica da superfície da amostra.

Capítulo 3

Resultados e Discussões

A barra utilizada como substrato para os filmes metálicos foi um cantiléver microfabricado em silício e sua micrografia feita por SEM (*Scanning Electron Microscopy*), já foi apresentada na Figura-2.3 do capítulo anterior. Podemos ver na micrografia, que a seção reta do cantiléver é aproximadamente um retângulo. O comprimento, l , e a largura, w , dos cantilêveres foram medidos com o auxílio de um microscópio ótico acoplado a uma câmera de vídeo. As espessuras dos cantilêveres foram medidas de forma indireta, usando a teoria de vibração de uma barra (*vide* Eq. 1.36 do Cap. 1), assim a partir da Equação 3.1 apresentada a seguir foram obtidos os valores de t :

$$t = 1,94\nu_0\pi l^2 \sqrt{\frac{\rho_1}{E_1}} \quad (3.1)$$

Assim, para o cálculo da espessura t , utilizamos o comprimento l do cantiléver, medido através do microscópio ótico, e os valores da densidade, ρ , e o módulo elástico, E , para o silício, foram obtidos da literatura,^[33] e as

freqüências de ressonância dos cantiléveres foram medidas antes de serem recobertos pelos filmes metálicos. As freqüências originais dos cantiléveres, as dimensões dos cantiléveres e os metais utilizados para deposição são apresentadas na Tabela-3.1. Esses metais foram escolhidos pelas suas qualidades, tais como: baixa reatividade em atmosfera oxidante e boa aderência no substrato de silício.

Tabela 3.1: Dimensões e freqüências dos cantiléveres utilizados, antes dos depósitos de Pt, Au e Pd

<i>Material de recobrimento</i>	<i>Comprimento</i> $l \pm 1,0 (\mu\text{ m})$	<i>Largura</i> $b \pm 1,0 (\mu\text{ m})$	<i>Espessura</i> $t \pm 0,06 (\mu\text{ m})$	<i>Freqüência original do cantiléver</i> $(\nu_u \pm 0,05)\text{kHz}$
Pt	138,8	41,2	4,37	309,92
Au	136,9	39,3	4,23	308,75
Pd	135,0	41,2	4,23	317,29

3.1 Recobrimento dos cantiléveres com filmes metálicos.

Assim como descrito no Capítulo 2 os cantiléveres foram recobertos com filmes finos metálicos através da técnica de MePIIID e as freqüências de ressonância dos cantiléveres foram medidas usando uma das facilidades do modo intermitente do microscópio de força atômica. Os resultados experimentais para as medidas das espessuras dos filmes de Pt, Au e Pd medidas

por AFM de contato e das frequências de ressonância dos cantiléveres recobertos são apresentadas nas Tabelas 3.2, 3.3 e 3.4. Note que, como já descrito, a espessura de cada filme corresponde à soma das espessuras das deposições anteriores, o que justifica o aumento na incerteza das medidas conforme o filme se torna mais espesso. Na primeira coluna de cada uma das referidas tabelas é dado o número de pulsos disparado pelo canhão, acumulados ao longo das deposições. A coluna denominada *Frequência antes do recobrimento* corresponde à frequência de ressonância original de cada um dos três cantiléveres utilizados (um para cada metal), sendo um único cantiléver para cada série de deposições acumuladas. Finalmente, a coluna denominada *Frequência após o recobrimento* corresponde à frequência de ressonância do cantilever com a espessura acumulada.

Tabela 3.2: Medidas das frequências de ressonância do cantiléver antes (ν_u) e depois (ν_c) do recobrimento com os filmes de platina e suas respectivas espessuras (δ).

<i>Nº de pulsos acumulados</i>	<i>Frequência antes do recobrimento</i> ($\nu_u \pm 0,05$)kHz	<i>Espessuras dos filmes de platina</i> δ (nm)	<i>Frequência após o recobrimento</i> ($\nu_c \pm 0,05$)kHz
600	309,92	21,7 \pm 0,5	302,27
1200	309,92	31,3 \pm 0,9	296,62
1800	309,92	39,6 \pm 1,2	291,30
2400	309,92	57,9 \pm 1,1	286,61
3000	309,92	61,2 \pm 1,0	282,01
3600	309,92	72,9 \pm 1,1	277,84

Tabela 3.3: Medidas das frequências de ressonância do cantiléver antes (ν_u) e depois (ν_c) do recobrimento com os filmes de ouro e suas respectivas espessuras (δ).

<i>Nº de pulsos acumulados</i>	<i>Frequência antes do recobrimento ($\nu_u \pm 0,05$)kHz</i>	<i>Espessuras dos filmes de ouro δ(nm)</i>	<i>Frequência após o recobrimento ($\nu_c \pm 0,05$)kHz</i>
600	308,75	18,8 \pm 0,4	300,85
1200	308,75	28,6 \pm 0,3	294,54
1800	308,75	39,7 \pm 0,3	288,67
2400	308,75	54,2 \pm 0,5	283,14
3000	308,75	61,6 \pm 0,4	277,75

Tabela 3.4: Medidas das frequências de ressonância do cantiléver antes (ν_u) e depois (ν_c) do recobrimento com os filmes de paládio e suas respectivas espessuras (δ).

<i>Nº de pulsos acumulados</i>	<i>Frequência antes do recobrimento ($\nu_u \pm 0,05$)kHz</i>	<i>Espessuras dos filmes de paládio δ(nm)</i>	<i>Frequência após o recobrimento ($\nu_c \pm 0,05$)kHz</i>
600	317,29	20,7 \pm 0,4	310,66
1200	317,29	42,7 \pm 0,5	306,68
1800	317,29	62,6 \pm 1,0	303,18
2400	317,29	77,9 \pm 1,0	300,29
3000	317,29	94,2 \pm 1,3	297,81
3600	317,29	110,7 \pm 1,6	295,26

Comparando as tabelas para os três elementos (Pt, Au e Pd), percebemos um comportamento semelhante, ou seja à medida que vamos aumentando a espessura dos filmes a frequência de ressonância diminui mostrando uma diminuição na rigidez do cantiléver.

3.2 Microscopia de Tunelamento dos filmes metálicos

A morfologia da superfície dos filmes foi analisada pela técnica de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) e as micrografias típicas dos filmes de platina, ouro e paládio são apresentadas nas Figuras 3.1 e 3.2. Podemos ver que a área de varredura é a mesma para os três filmes ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) e a escala vertical é de 10 nm para o ouro e platina e 12 nm para o paládio. A corrente de tunelamento, a tensão de polarização e a frequência de varredura utilizadas foram, respectivamente, 1 nA, 200 mV e 2 Hz para as três micrografias apresentadas.

Nas imagens de STM dos filmes fica claro o caráter nanoestruturado desses materiais depositados pela técnica MePIIID.

As espessuras e rugosidades referentes aos filmes mostrados nas Figuras 3.1 e 3.2 são apresentadas na Tabela-3.5:

Tabela 3.5: Espessuras e rugosidades dos filmes apresentados nas Figuras 3.1 e 3.2.

<i>Material do filme</i>	<i>Espessura</i> [nm]	<i>Rugosidade</i> [nm]
Pt	$18,79 \pm 0,23$	0,35
Au	$44,49 \pm 0,94$	1,49
Pd	$25,00 \pm 0,13$	0,43

É de conhecimento geral que o tamanho de grão, assim como a rugosidade,

dos filmes aumentam com a espessura.^[38, 39] Nosso objetivo em apresentar as rugosidades na Tabela-3.5 é mostrar que estes filmes são tipicamente de baixa rugosidade, o que lhes confere uniformidade suficiente para a aplicação da teoria proposta neste trabalho.

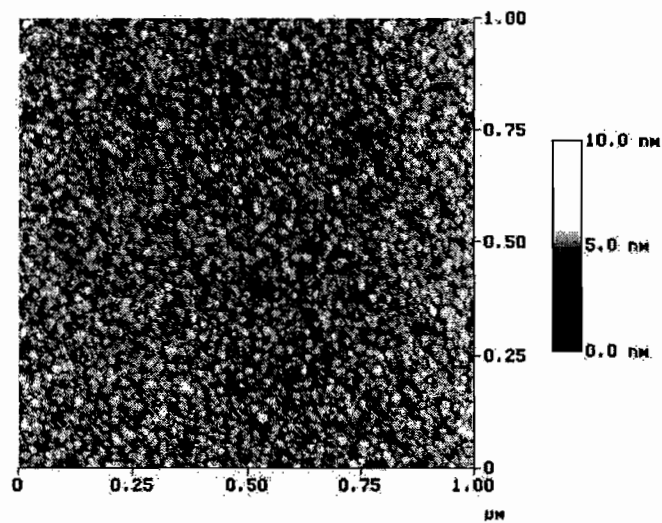


Figura 3.1: Micrografia do filme de Pt com espessura de 19 nm obtida por STM.

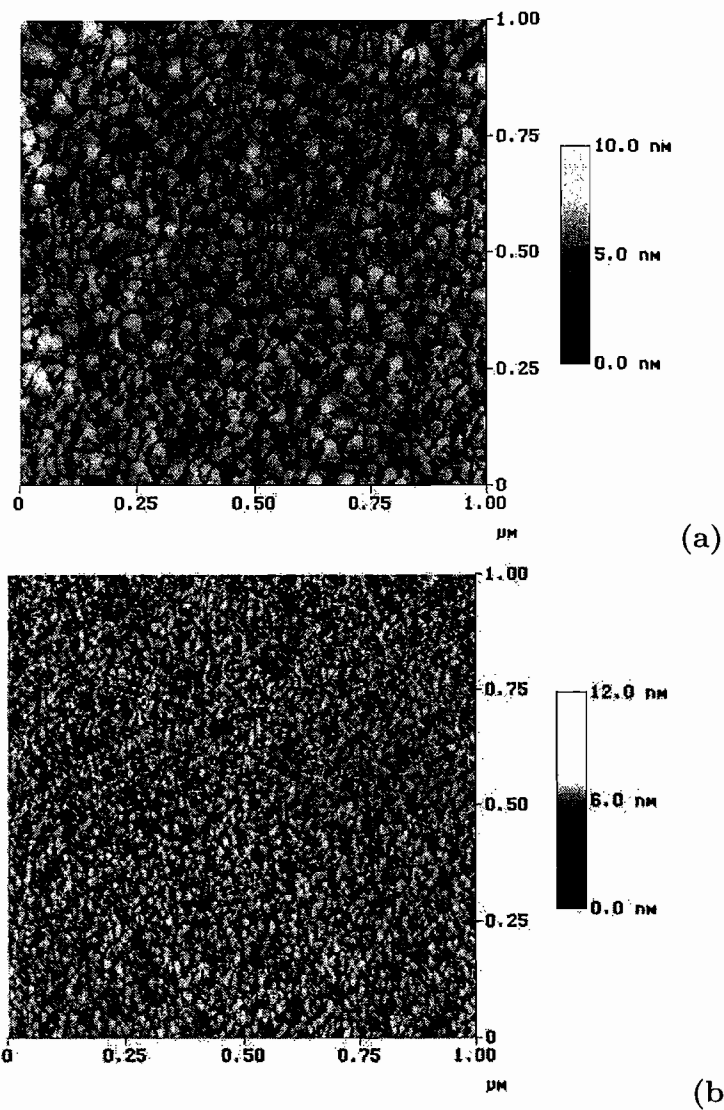


Figura 3.2: Micrografias dos filmes de Au(a) com espessura de 44 nm e de Pd(b) com espessura de 25 nm obtidas por STM.

3.3 Difração de raios X dos filmes de ouro, platina e paládio

As medidas de tamanho de grão cristalino (D_{hkl}) e textura dos filmes foram obtidas através de difração de raios X.^[4] Para esta análise uma série de

amostras de diferentes espessuras foi depositada para cada um dos metais (Pt, Au e Pd), utilizando substrato de silício monocristalino.

Os filmes de paládio apresentaram como resultado uma única banda larga, evidenciando que esse material é depositado na forma amorfa pela técnica de MePIIID. De fato, a literatura mostra que o paládio nanoestruturado pode ocorrer na forma cristalina ou amorfa^[41, 42], dependendo da forma como é depositado ou tratado. A Figura-3.3 apresenta difratogramas típicos dos filmes de platina e ouro. Comparando os resultados obtidos nos difratogramas com os dados obtidos de padrões de pó, do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, podemos afirmar que tanto os filmes de platina como os de ouro são altamente orientados na direção [111], embora apresentem também alguns outros picos, além do pico correspondente ao substrato de silício.

Os resultados de tamanho de grão obtidos para as séries de filmes de platina e ouro são apresentados na Tabela-3.6. Essas medidas de tamanho de grão se referem aos cristais orientados na direção [111] e foram obtidas deconvoluindo-se a largura instrumental dos valores obtidos experimentalmente. A Figura-3.4 apresenta gráficos do tamanho de grão cristalográfico em função da espessura dos filmes para a série de platina e de ouro. Os gráficos indicam que o tamanho dos grãos cristalinos D_{hkl} aumenta com a espessura dos filmes até um certo ponto de saturação onde o grão pára de crescer. Os tamanhos de grão do filme de ouro atingem a saturação em

torno de 75 nm de espessura e os da platina atingem em torno de 100 nm de espessura do filme.

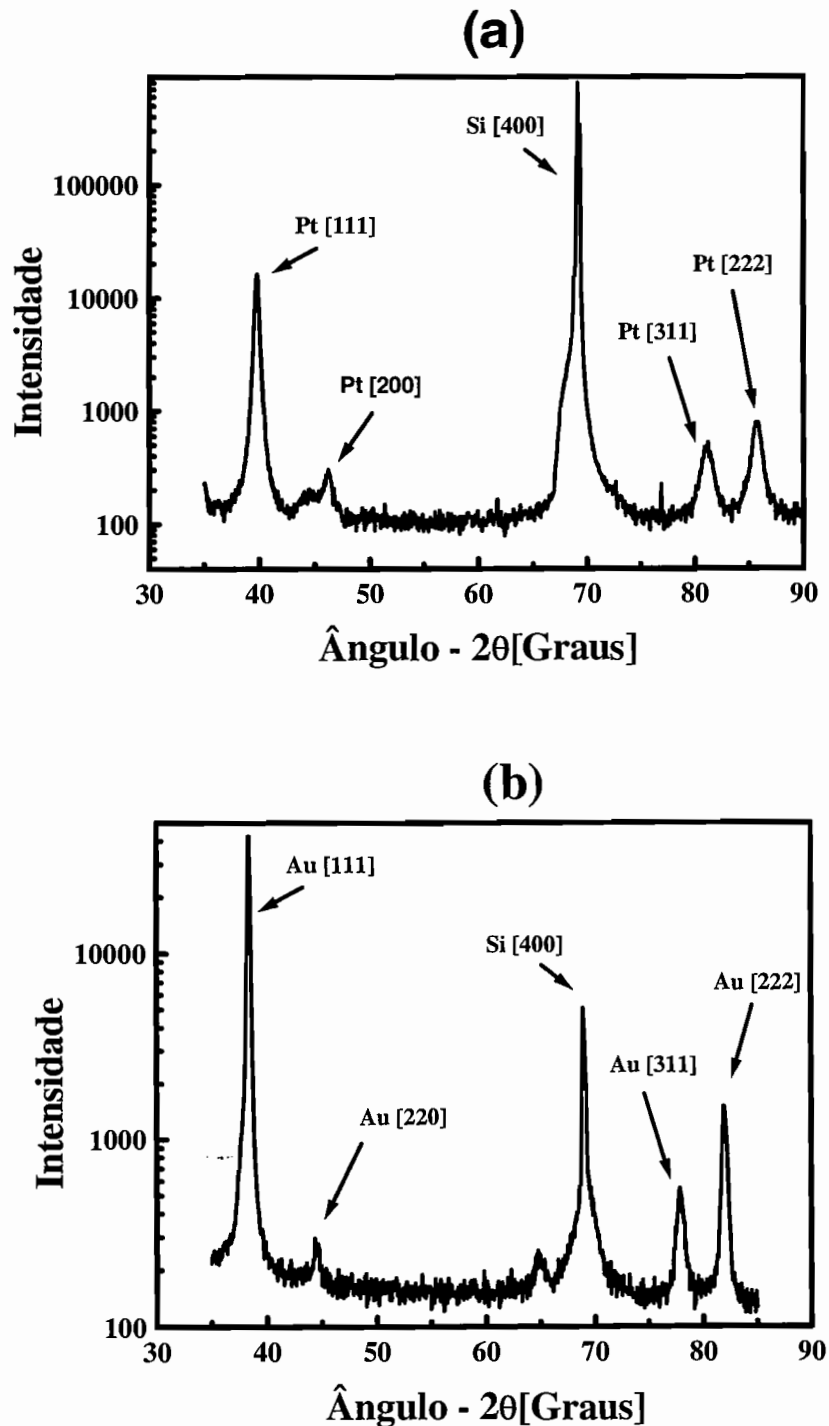


Figura 3.3: Espectros de raios X típicos de filmes crescidos por MePIIID par a Pt (a) e Au (b).

Tabela 3.6: Tamanho do grão cristalográfico em função da espessura dos filmes de platina e ouro depositados sobre silício.

<i>Nº de Pulsos</i>	<i>Espessura δ [nm]</i>	<i>Grão Crist. D [nm]</i>
Série da platina		
360	26±1	10±1
480	33±1	12±2
600	42±1	15±3
780	45±1	17±3
960	52±1	17±4
1260	72±2	18±4
1740	105±1	21±5
1980	116±2	22±6
2760	160±1	23±7
3480	217±2	23±7
Série do ouro		
200	38±1	25±1
325	46±1	31±2
420	49±1	36±3
540	75±1	38±3
685	98±1	47±7
870	118±1	48±8
1140	174±1	45±6
1440	200±1	45±6
1800	269±1	49±9
2340	347±1	47±7
3000	439±1	50±9

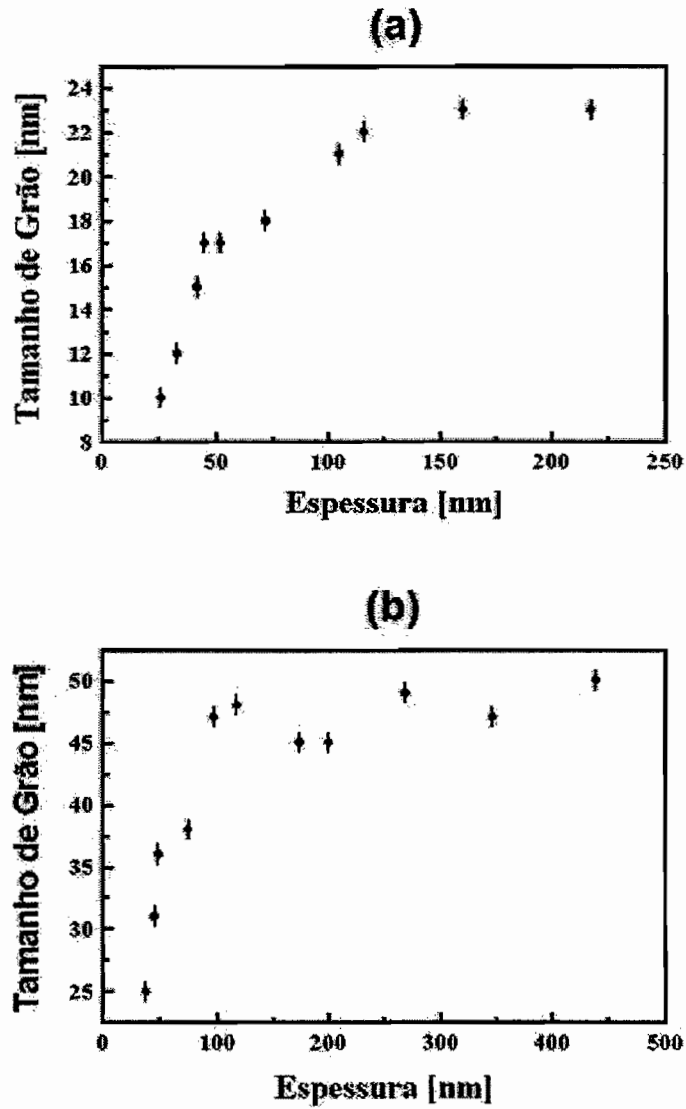


Figura 3.4: Gráficos do tamanho de grão cristalográfico em função das espessuras dos filmes de platina (a) e ouro (b) depositados por MePIIID sobre sílicio

3.4 Densidade dos filmes

As densidades dos filmes de Pt, Au e Pd, obtidas por *Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)* concordaram com os valores de *bulk*,^[33] obtidos da literatura, com desvio em torno de 2%. Os valores das densidades dos filmes de platina, ouro e paládio em g/cm^3 são respectivamente, 21,45; 19,32 e 12,02.

3.5 Razão de frequência em função das espessuras

Os módulos elásticos dos filmes de platina, ouro e paládio foram determinados através do ajuste da razão de frequência de ressonância teórica ν_c/ν_u dada pela Eq. 1.38, com as medidas experimentais das razões de frequência de ressonância dos cantilêveres. Os gráficos das razões de frequência em função da espessura δ para os três metais são apresentados nas Figuras 3.5 e 3.6. Nos três gráficos os círculos indicam os dados experimentais. A curva sólida corresponde ao ajuste teórico ($\delta = 0$ correspondendo à $\nu_c/\nu_u = 1$ foi tomado como um ponto de referência). O melhor ajuste para cada um dos metais estudados nos fornece o módulo elástico E_2 .

A Tabela 3.7 apresenta os valores do módulo elástico de bulk, retirado da literatura^[33], do módulo elástico medido neste trabalho e o desvio percentual correspondente a esses valores, para cada um dos metais.

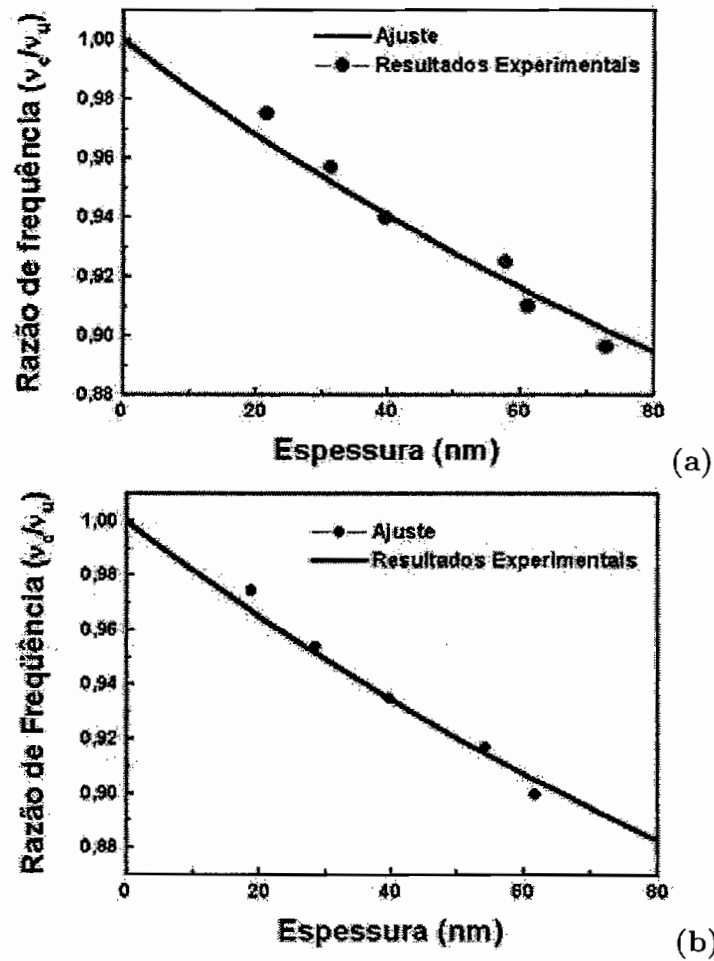


Figura 3.5: Gráficos da razão de frequência de ressonância ν_c/ν_u em função das espessuras dos filmes (δ) de platina (a) e ouro (b). Os círculos representam os pontos experimentais e as curvas sólidas representam os ajustes teóricos.

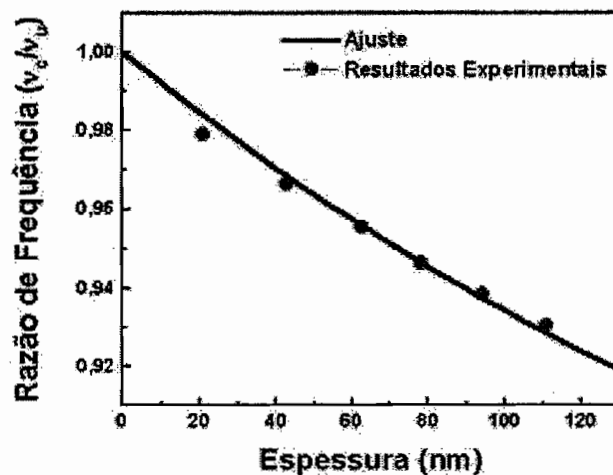


Figura 3.6: Gráfico da razão de frequência ν_c/ν_u em função da espessura do filme de paládio(δ). Os círculos representam os pontos experimentais e a curva sólida representa o ajuste teórico.

Tabela 3.7: Módulo Elástico de *bulk*, módulo elástico medido neste trabalho e o desvio percentual correspondente a esses valores para platina, ouro e paládio.

<i>Material de recobrimento</i>	<i>Módulo Elástico de "bulk"</i> [GPa]	<i>Módulo Elástico medido</i> [GPa]	<i>Desvio</i> %
Pt	158	140±3	12
Au	78,9	69±3	12
Pd	124	115±2	7

3.6 Efeito do intergrão no módulo elástico

As propriedades mecânicas dos materiais nanoestruturados dependem da interação entre os nanogrãos. Um dos fatores que limitam o entendimento desta interação, está ligado à dificuldade em se medir algumas propriedades mecânicas, como o módulo elástico em escala nanométrica.

As constantes elásticas de um material estão diretamente relacionadas com a força de ligação atômica^[18, 20, 26, 28]. Modelos teóricos mostram que o módulo elástico de materiais nanocristalinos^[16, 18, 20, 26] são influenciados pelo tamanho dos grãos D e pelas estruturas presentes no contorno dos grãos.

A energia de ligação entre os grãos e conseqüentemente, a tensão interfacial depende criticamente da estrutura interfacial. É esperado que uma estrutura interfacial desordenada produza uma diminuição no módulo elástico do material^[9, 16, 18, 20, 22, 26, 28]. De fato, simulações computacionais,^[16] apontam os efeitos interfaciais entre grãos como responsáveis pela diminuição do módulo elástico em materiais nano-estuturados. Esses efeitos de diminuição do módulo elástico foram observados em nossos resultados experimentais.

O modelo que propomos para justificar a redução do módulo elástico nos filmes metálicos cristalinos (platina e ouro) estudados neste trabalho é descrito a seguir. Primeiramente, assumimos que o filme seja composto de grãos cristalinos quase cúbicos, com dimensões D , e que os contornos de grãos sejam formados por estruturas desordenadas ou altamente defeituosas com

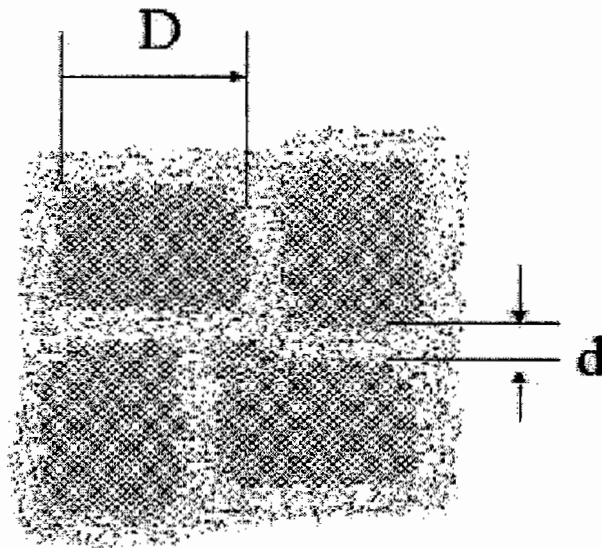


Figura 3.7: Modelo de materiais nanoestruturados composto de grãos cúbicos quase cristalinos, com dimensões D , e com contornos de grãos formados por estruturas desordenadas com espessura d .

espessura d ,^[35] de acordo com a Figura-3.7. Em seguida, chamamos de E_i o módulo elástico do material interfacial e de E_b o módulo elástico de *bulk*. Suporemos ainda que d é uma pequena fração de D e portanto obedece à relação $d/D = x$ onde $1 \gg x \neq 0$. Com estas suposições e usando os valores experimentais obtidos para o módulo elástico dos filmes (E_2) de platina e ouro, podemos estimar o módulo elástico interfacial para estes materiais.

A partir da Figura-3.7 podemos escolher um conjunto linear que contenha regiões compostas por nanocristais com módulo elástico de *bulk* (E_b) e regiões com módulo elástico interfacial (E_i) conforme a Figura-3.8.

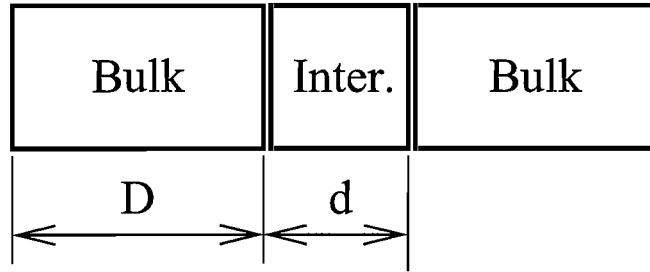


Figura 3.8: Modelo em cadeia linear composto de nanogrãos quase cristalinos, com dimensões D , e contornos de grãos formados por estruturas desordenadas com espessura d .

Supondo uma cadeia com N regiões, podemos escrever que $L = N(D+d)$, sendo L o comprimento da cadeia. Então usando a relação $d = xD$, temos que $L = ND(1+x)$ e $\Delta L = N(\Delta D + \Delta d)$. Assim, utilizando a definição de módulo elástico dada pela Eq. 1.1, temos que o E_2 (medido neste trabalho) será dado por:

$$E_2 = \frac{(F/A)}{(\Delta L/L)} \quad (3.2)$$

e portanto

$$E_2 = \frac{F/A}{\frac{N(\Delta D + \Delta d)}{N[D(1+x)]}} = \frac{F/A}{\frac{(\Delta D + \Delta d)}{[D(1+x)]}} = \frac{F/A(1+x)}{\frac{\Delta D}{D} + \frac{\Delta d}{D}} \quad (3.3)$$

Mas, a cadeia toda está submetida à mesma pressão, assim, podemos escrever:

$$E_b = \frac{(F/A)}{(\Delta D/D)} \Rightarrow \frac{1}{(F/A)} \cdot \frac{\Delta D}{D} = \frac{1}{E_b} \quad e$$

$$E_i = \frac{(F/A)}{(\Delta d/d)} \Rightarrow \frac{1}{(F/A)} \cdot \frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{E_i}. \quad (3.4)$$

A partir das Equações 3.3 e 3.4, podemos escrever E_2 como:

$$E_2 = \frac{(1+x)}{\frac{1}{E_b} + \frac{x}{E_i}} \quad (3.5)$$

Pela Eq. 3.5, se não há estruturas interfaciais, ou seja, $x = 0$, nos teremos $E_2 = E_b$.

Aplicando a Eq. 3.5 para a platina e ouro, temos os resultados apresentados na Tabela 3.8. Nessa tabela são apresentados os módulos elásticos de *bulk* (E_b), os módulos elásticos obtidos neste trabalho (E_2), uma estimativa para x , onde tomamos $x = 0,2$ nos baseando na referência [16] e, finalmente, o valor do módulo elástico interfacial (E_i).

Tabela 3.8: Módulos Elásticos de *bulk* (E_b), módulos elásticos medidos (E_2), x dado por d/D , módulo elástico interfacial (E_i), calculado pela Eq. 3.5.

<i>Material</i>	E_b [GPa]	E_2 [GPa]	$x = d/D$	E_i [GPa]
Platina	158	140	0,2	89
Ouro	79	69	0,2	44

Considerando os valores dos módulos elásticos interfaciais obtidos através deste modelo, notamos que eles podem ser associados (ou comparados) a outros materiais de natureza bastante distinta. Por exemplo, a platina apre-

senta módulo interfacial próximo ao da prata (≈ 80 GPa) e o ouro apresenta módulo interfacial semelhante ao magnésio (44 GPa). O objetivo dessa comparação é considerar que os módulos elásticos interfaciais obtidos são compatíveis com materiais existentes, o que coloca este modelo dentro de uma possibilidade real.

Consideremos agora uma justificativa para o módulo elástico obtido para o paládio. Observando os resultados da Tabela 3.7, a platina e o ouro, que apresentam nanoestruturas cristalinas, têm uma redução de 12% no módulo elástico. O paládio que se apresenta apenas como material amorfo, tem uma redução de 7% no valor dessa grandeza. Assim, no caso da platina e ouro, onde temos duas fases presentes (nanocristais com material interfacial amorfo), a redução no valor do módulo elástico é maior que no caso do paládio, onde temos apenas uma fase, a amorfa. Dessa forma, os resultados parecem sugerir que os materiais que possuem interfaces entre diferentes fases apresentam uma maior redução em seu módulo elástico, provavelmente por apresentarem uma ligação mais frágil nessa região.

Capítulo 4

Microfabricação de hastes metálicas - Proposta

Neste capítulo propomos um método similar ao adotado neste trabalho, onde o módulo elástico de filmes finos pode ser medido. A proposta consiste na microfabricação de hastes feitas dos materiais que foram estudados nos capítulos anteriores, medindo então sua frequência de ressonância. A teoria para isso é bastante simples, desde que basta a utilização da equação da frequência de ressonância de uma barra simples (Eq. 1.36), onde é possível determinar o módulo elástico (E) a partir do comprimento e espessura da haste e da densidade do material de que ela é feita. Da mesma forma que medimos frequência de ressonância de cantilêveres comerciais, podemos também medir a frequência de ressonância das hastes microfabricadas. Mas para tanto, devemos escolher dimensões adequadas para que as frequências de ressonância das hastes estejam dentro dos limites mensuráveis, utilizando os recursos do AFM para essa finalidade, e que uma extremidade da haste esteja ligada a

um suporte (por exemplo, de silício) com dimensões também adequadas para que encaixe no referido equipamento. O interesse em medir o módulo elástico utilizando o método proposto neste capítulo está no fato de nossas medidas, até o momento, terem sido feitas em filmes aderidos a substrato de silício, assim, verificar se a diminuição observada nos módulos elásticos se mantém no caso de filmes livres de substrato é um aspecto importante.

A fabricação do dispositivo deve ser feita através de métodos clássicos de microfabricação^[32]. A deposição dos filmes pode ser realizada no próprio sistema MePIIID utilizado nesta Tese.

A seguir propomos uma sequência de etapas de microfabricação que está ilustrada na Figura-4.1. O substrato sugerido é silício por ser um material classicamente usado em processos de microfabricação.^[32, 34]

Primeiramente partimos de uma lâmina de silício sobre a qual é feita uma limpeza padrão, Figura-4.1-A. Em seguida é feita uma oxidação úmida do Si, onde a lâmina de Si é colocada em um forno térmico convencional em alta temperatura, $\approx 1000^{\circ}C$ e em ambiente de vapor d'água e de O_2 , Figura-4.1-B, o filme de óxido gerado neste método tem cerca de $1\mu m$ de espessura. Após a oxidação, uma camada fina de fotorresiste de $\approx 1\mu m$ é aplicada, Figura-4.1-C, e em seguida é feita uma cura do fotorresiste. Na próxima etapa é utilizada uma máscara com o desenho do dispositivo e o fotorresiste é exposto à luz ultravioleta. A região do fotorresiste sensibilizada pela luz, se

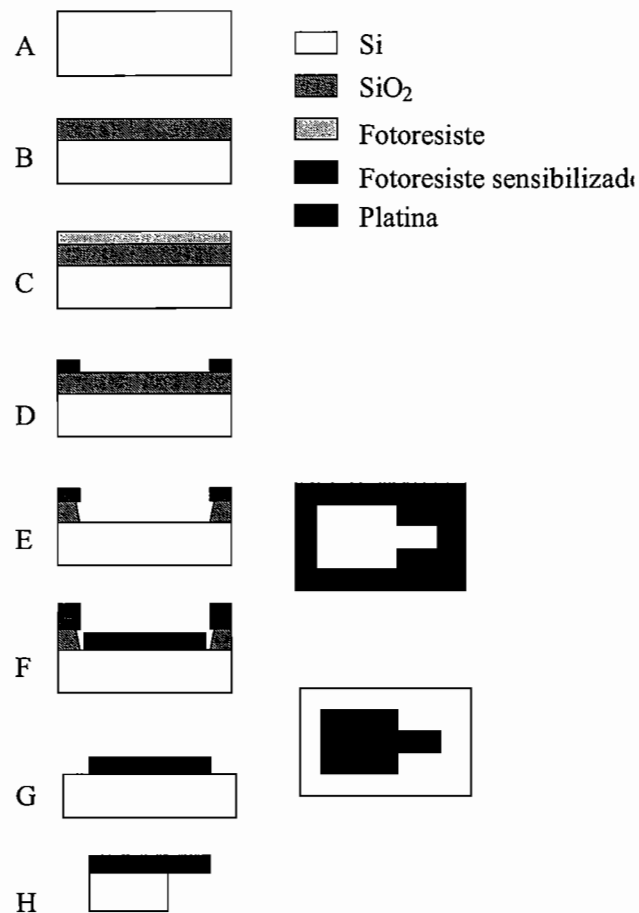


Figura 4.1: Desenho esquemático da sequência proposta para a microfabricação das hastes.

torna um polímero rígido e o fotoresiste não sensibilizado pela luz é removido com acetona (Figura-4.1-D). Neste ponto, é importante discutir brevemente o desenho da máscara a ser utilizado. A Figura-4.2 apresenta um desenho esquemático fora de escala para que seja possível a visualização de detalhes. O retângulo maior corresponde ao suporte a ser fixado no porta amostra do

microscópio de força atômica. Assim, suas dimensões são da ordem de $4 \times 2 \text{ mm}^2$. A haste, na figura Figura-4.2, é representada pelo retângulo menor. Não seria possível apresentá-la em escala neste desenho, pois suas dimensões são da ordem de $100 \times 40 \mu\text{m}^2$. Esta haste, no dispositivo final, deverá ficar suspensa, isto é, livre do substrato para permitir sua livre oscilação durante a medida da frequência de ressonância. Note que no desenho da Figura-4.2 foi omitida a periodicidade da máscara, isto é, serão centenas de dispositivos sendo fabricados conjuntamente, com diferentes dimensões para as hastes.

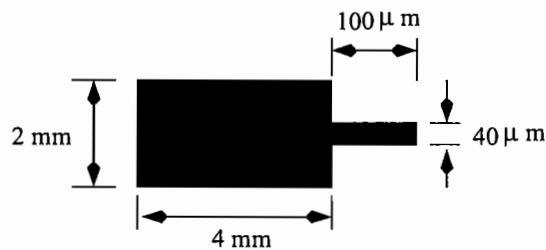


Figura 4.2: Desenho esquemático da máscara a ser utilizada na microfabricação das hastes. O desenho é apresentado fora de escala para que seja possível a visualização de detalhes.

Retornando às etapas de microfabricação, após a remoção do fotorresistivo não sensibilizado, passamos para o processo de corrosão seletiva do óxido de silício, onde apenas a parte exposta é corroída por via úmida (Figura-4.1-E), utilizando uma solução contendo HF. A corrosão é isotrópica e todo o óxido de silício exposto deve ser corroído. Então, um filme do material que se pretende estudar é depositado, sendo que neste exemplo consideraremos ser a platina, Figura-4.1-F. A seguir, parte do filme de platina é removido

por *lift-off* (Figura-4.1-G). Numa última etapa, é realizado um processo no qual a taxa de corrosão do silício na direção vertical é muito superior à taxa de corrosão lateral (corrosão anisotrópica). Assim, após a corrosão de toda a espessura da placa de silício, a haste estará livre do substrato por possuir apenas cerca de 40μ m de largura (Figura-4.1-H), o que permite sua livre oscilação durante a medida da frequência de ressonância. Para definir as dimensões das hastes foram feitas alguns cálculos simulando vários tamanhos de haste e as possíveis faixas de frequência de ressonância que estas deveriam ter. Uma planilha de cálculo para três comprimentos de haste feitas de diversos materiais é apresentada na Tabela-4.1 Os valores das frequências de ressonância foram obtidos a partir da Eq. 1.36 do Capítulo 1.

As frequências de ressonância da Tabela-4.1 estão todas dentro da faixa mensurável do Microscópio de Força Atômica utilizado nesta Tese. Note que para os cálculos foram utilizados os valores do módulo elástico de *bulk*. Mas sabemos que por se tratar de cantiléveres feitos a partir de filmes finos nanoestruturados, o valor do módulo elástico deve ser diferente, mas bastante próximo.^[35, 36]

Tabela 4.1: Cálculo das dimensões e frequências de ressonância de cantiléveres propostos para microfabricação.

<i>Material</i>	<i>Densidade do elemento.</i> $10^3[\text{kg}/\text{m}^3]$	<i>Módulo Elástico de bulk.</i> [GPa]	<i>Comprimento</i> [μm]	<i>Espessuras</i> [nm]	<i>Frequência de ressonância.</i> [kHz]
Pt	21,45	158,00	40	200	55,61
Au	19,32	78,90	40	200	41,41
Ta	16,60	18,28	40	200	68,00
Pd	12,02	124,00	40	200	24,10
Al	2,71	70,00	40	200	104,10
—	—	—	—	—	—
Pt	21,45	158,00	80	200	13,90
Au	19,32	78,90	80	200	10,35
Ta	16,60	18,28	80	200	17,00
Pd	12,02	124,00	80	200	16,45
Al	2,71	70,00	80	200	26,04
—	—	—	—	—	—
Pt	21,45	158,00	120	200	6,17
Au	19,32	78,90	120	200	4,60
Ta	16,60	18,28	120	200	7,55
Pd	12,02	124,00	120	200	7,31
Al	2,71	70,00	120	200	11,57

Súmula e Conclusões

Neste trabalho determinamos o módulo elástico de filmes finos nanoestruturados de platina, ouro e paládio. Os filmes foram depositados através da técnica de *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*.

Um método novo é utilizado para as medidas de módulo elástico. Nele recobrimos cantiléveres de microscopia de força atômica com os filmes finos metálicos, medimos as frequências de ressonância dos cantiléveres antes e depois dos recobrimentos com os filmes e, usando a teoria de vibração de barras, determinamos os valores dos módulos elásticos desses filmes.

Os valores de módulo elástico obtidos foram: 140 ± 3 GPa para a platina, 69 ± 3 GPa para o ouro e 115 ± 2 GPa para o paládio. Os valores correspondentes à platina e ao ouro são 12% menores que os respectivos módulos elásticos dos metais na forma de *bulk*, e o valor do módulo elástico do paládio é 7% inferior ao de *bulk*.

Análises por difração de raios X mostraram que os filmes de platina e ouro são nanocristalinos, enquanto que os filmes de paládio são amorfos.

Para o caso da platina e do ouro propomos um modelo simples para ex-

plicar a diminuição do módulo elástico, levando em conta o caráter nanoestruturado desses materiais. Nesse modelo assumimos que o filme é composto por grãos nanocristalinos com contornos de grãos formados por estruturas desordenadas. É atribuído o valor de módulo elástico de *bulk* para a fase cristalina e um valor E_i , a ser determinado, para o módulo elástico da fase desordenada (de intergrão). Obtivemos $E_i = 89$ GPa no caso da platina e de $E_i = 44$ GPa para o ouro. Esses valores são menores do que os correspondentes de *bulk*, como é de se esperar para estruturas desordenadas.

O paládio não pode ser enquadrado nesse modelo, pois não apresenta estrutura cristalina, sendo constituído por uma única fase amorfa. No caso da platina e do ouro, onde temos duas fases presentes (nanocristalina com material interfacial amorfo), a redução no valor do módulo elástico (12%) é maior que no caso do paládio (7%), onde temos apenas uma fase, a amorfa. Dessa forma, os resultados sugerem que materiais que possuem interfaces entre diferentes fases apresentam uma maior redução em seu módulo elástico. Provavelmente isso acontece porque materiais que apresentam uma única fase sejam mais coesos.

O caráter nanoestruturado de nossos filmes metálicos foi também investigado através da microscopia de tunelamento. Com esta técnica observamos os grãos nos três filmes. Os grãos em questão são cristalinos na platina e no ouro, enquanto que no paládio, são aglomerados desordenados em escala

nanométrica.

Através da difração de raios X, também foram medidos os tamanhos de grãos cristalográficos para os filmes de platina e ouro. Verificamos que os tamanhos dos grãos aumentam com a espessura do filme até atingir um valor de saturação. Outra constatação interessante observada por esta técnica foi uma alta orientação preferencial na direção cristalográfica [111].

Através de uma análise por RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), verificamos que as densidades dos filmes são as mesmas desses materiais na forma de *bulk*.

Como comentário final, a adesão dos filmes aos substratos pode gerar *stress* em suas estruturas internas, influenciando os módulos elásticos dos materiais. Essa possibilidade não pode ser investigada dentro do contexto do novo método proposto nessa Tese. Assim, foi também proposto um trabalho futuro para a medida do módulo elástico de filmes finos livres de substratos.

Referências Bibliográficas

- [1] Lord Rayleigh, *Theory of Sound* 2^a. Ed. 1894-1896.
- [2] Arnold J.W. Sommerfeld, *Mechanics of Deformable Bodies*, The William Byrd Press, 1^a. Ed. (1950)
- [3] R.E.D. Bishop e D.C. Johnson, *The Mechanics of Vibration*, University Press - Cambridge (1960)
- [4] H.P. Klug and L.E. Alexander, *X-ray diffraction produces for polycrystalline and amorphous materials*. John Wiley & Sons, New York, 2^a Ed. 1974.
- [5] B.D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc. 2^a Ed. 1978.
49, 57 (1982).
- [6] C.R. Tellier, A.J. Tossier *Size effects in Thin Films*, Elsevier Scientific Publishing Company (1982).

- [7] Leonard C. Feldman and James W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, (PTR Prentice-Hall, Inc. NJ, 1986).
12, 930 (1986).
- [8] J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature* **330**, 556 (1987).
3(5), 931-942 (1988).
- [9] B.M. Clemens and G.L. Eesley, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2356 (1988)
- [10] G.W. Neiman, J.R. Weertman, R.W. Siegel, *Scripta Metallurgica et Materialia* **24**, 145 (1990).
- [11] G. Fishman, D. Calecki, *Phys. Rev.* **43**, 11581 (1991).
- [12] José H. Vuolo, *Fundamentos da Teoria dos Erros*, Ed. Blücher (1992)
- [13] J.P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, P.K. Hansma, *Rev. Sci. Instrum.* **64** (2), 403 (1993).
- [14] A. Anders, S. Anders and I. G. Brown, *J. Appl. Phys.* **74**, 4239-41, 1993.
- [15] T. Thundat, G.Y. Chen, R.J. Warmack, D.P. Allison, E.A. Wachter, *Anal. Chem.* **67** (3), 519 (1995).
- [16] J. Wang, D. Wolf, S. R. Phillpot and H. Gleiter *Philos. Mag.* **A73**, 517 (1996).

- [17] J.V. Mantese, I.G. Brown, N.W. Cheung and G.A. Collins, Plasma Processing of Advanced Materials, *MRS Bulletin* **21**(8), 52-56 (1996).
- [18] N. Cowlam, *Solid State Phenom.* **56**, 145 (1997).
- [19] G. Palasantzas, *Physical Review B* **58**, 9685-9688 (1998).
- [20] X.Y. Qin, X.R. Xang, G.S. Cheng and L.D. Zhang, *Nanostruct. Mater.* **10**, 661 (1998).
- [21] André Anders, *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, (Wiley, New York, 2000).
- [22] H. Gleiter, *Acta Mater.*, **48**, 1 (2000).
- [23] M. Avrekh, O.R. Monteiro, I.G. Brown, *Applied Surface Science* **158**, 217-222 (2000).
- [24] P. Lemoine, J.F. Zhao, A. Bell, P. Maguire and J. McLaughlin, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 94 (2001).
- [25] M.C. Salvadori, M.C. Fritz, C. Carraro, R. Maboudian, O.R. Monteiro and I.G. Brown, *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 2190 (2001).
- [26] P. Moriarty, *Rep. Progr. Phys.* **64**, 297 (2001).
- [27] Anthony C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer-Verlag New York, Inc (2002)

- [28] L.H. Liang, J.C. Li and Q. Jiang, *Solid State Comm.* **121**, 453 (2002).
- [29] A.R. Layson, J.W. Evans, P.A. Thiel *Phys. Rev.*, **65**, 193409 (2002).
- [30] G. Palasantzas, Y. P. Zhao, G. C. Wang and T. M. Lu, *Phys. Rev.* **61B**, 11109 (2002).
- [31] C. Mathioudakis, P.C. Kelriles, Y. Panagiotatos, P. Patsalas, C. Charitidis, S. Logothetidis *Phys. Rev.*, **65**, 205203 (2002).
- [32] M.J. Madou *Fundamentals of Microfabrication. The Science of Miniaturization*, (CRC - Press, 2^a 2002).
- [33] *Material Property Database* homepage <http://www.jahm.com> (2003).
- [34] John A. Pelesko e David H. Bernstein, *Modeling MEMS and NEMS*, Chapman&Hall/CRC, 1^a. Ed. (2003)
- [35] M.C. Salvadori, A.R. Vaz, L.L. Melo and M. Cattani *Surf. Rev. Lett.*, **10**, 571 (2003).
- [36] M.C. Salvadori, I.G. Brown, A.R. Vaz, L.L. Melo and M. Cattani *Phys. Rev. B*, **67**, 153404 (2003).
- [37] A.R. Vaz, M.C. Salvadori and M. Cattani *Proceeding of the Nanotechnology Conference and Trade Show (NanoTech 2003), San Francisco, California, USA, 23 a 27 de fevereiro de 2003*, pp 177-179.

- [38] M.C. Salvadori, L.L. Melo, M. Cattani, O.R. Monteiro and I.G. Brown *Measurement of critical exponents of platinum thin films. Surface Review and Letters*, **10**, 1-5 (2003).
- [39] L.L. Melo, M.C. Salvadori and M. Cattani *Measurement of critical exponents of gold thin films. Aceito para publicação no periódico Surface Review and Letters em 2003.*
- [40] M.C. Salvadori, A.R. Vaz, R.J.C. Farias e M. Cattani, *Electrical Resistivity of Platinum Thin Films*. Submetido para publicação na Revista *Physical Review B* em 2003.
- [41] Lu, W., Wang, B., Wang, K.D., Wang, X.P. and Hou, J.G. *Langmuir*, **19**(14), 5887-5891 (2003).
- [42] Wille, A., Buchwald, R. and Al-Shamery, K. *Applied Physics A - Material Science & Processing*, **78**(2), 205-211 (2004).

Apêndice A

Trabalhos Publicados

Measurement of the elastic modulus of nanostructured gold and platinum thin films

M. C. Salvadori,¹ I. G. Brown,² A. R. Vaz,¹ L. L. Melo,¹ and M. Cattani¹

¹*Institute of Physics, University of São Paulo, Caixa Postal 66318, CEP: 05315-970, São Paulo, São Paulo, Brazil*

²*Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Road, Berkeley, California 94720*

(Received 30 September 2002; published 25 April 2003)

Cantilevers of atomic force microscope (AFM) have been uniformly coated with gold and platinum thin films. These films are nanostructured with thickness between 18 and 73 nm. Measuring the resonance frequencies of the cantilevers, before and after the Pt and Au coatings, and using the vibrating beam theory we determined the elastic moduli E_2 of the films. We have obtained $E_2 = 69.1 \pm 2.6$ GPa for gold and $E_2 = 139.7 \pm 2.7$ GPa for platinum, that are about 12% lower than the respective bulk elastic moduli.

DOI: 10.1103/PhysRevB.67.153404

PACS number(s): 68.55.-a, 68.60.Bs

Over the past decade there was an explosion in both academic and industrial interest in nanostructured materials (ns materials).¹⁻³ These materials may be defined as those materials whose structural element clusters, crystallites, or molecules have dimensions D in the 1 to 100 nm range. This is due to the remarkable variations in fundamental electrical, optical, mechanical,^{4,5} and magnetic properties. So, such materials have been developed and have attracted great interest due to both scientific and technological significance in recent years.

Nanostructured materials have manifested some novel or superior mechanical properties,⁶⁻⁸ probably due to their grain sizes (typically $D < 100$ nm) and large fraction of interfaces (grain boundaries). Investigations, for instance, on the elastic properties of ns-Ag (Ref. 6) showed that the Poisson's ratio, the shear and the Young's modulus (E_2) are smaller than the corresponding bulk polycrystalline Ag values. According to these analysis⁶ and recent works,¹⁻⁹ the relations between grain sizes, grain boundaries, and porosity, with the sound and mechanical properties of ns materials, are not fully understood. These are essential aspects that still remain to be clarified, experimentally and theoretically, in the future. With this in mind, a method was recently proposed¹⁰ to measure E_2 for thin films. This procedure was adopted because the determined values by nanoindentation, which is the classical method to measure E_2 , in thin films, is affected by the substrate. With this technique Salvadori *et al.*¹⁰ have obtained $E_2 = 616$ GPa for diamondlike films (DLC's). This result is in good agreement with $E_2 = 580$ GPa found recently by Brillouin scattering.¹¹ Note that this E_2 for the elastic constant of DLC films is about 40% smaller than the diamond bulk modulus, given by $E_2 = 1000$ GPa. This elastic constant softening is expected due to the amorphous structure of the DLC, in contrast with the crystalline one of the diamond.¹⁻⁹

In this work, the same procedure adopted in the precedent work¹⁰ will be used to measure the Young modulus of gold and platinum thin films. These films are deposited in AFM cantilevers with a system of metal plasma immersion ion implantation and deposition (MePIIID).^{10,12-14} As will be shown, the films are nanostructured. The Au and Pt elastic moduli are determined by measuring the resonance frequencies of the cantilevers. The resonance frequencies of vibrating cantilevers depend not only on the properties of the origi-

nal cantilevers, but also on the coating properties: elastic modulus, density, and thickness of the films. We have carried out a systematic investigation of vibrating cantilevers coated with several thicknesses of Au and Pt films. The elastic modulus determination is performed using the vibrating beam theory and taking into account the measured resonance frequencies of the coated and uncoated cantilevers.

The deposition of the Au and Pt films was carried out inside a vacuum chamber with a plasma gun and a particle filter (MePIIID).^{10,12-14} The gun cathodes were made from Au and Pt, which were the material sources for the films deposition. The plasma of the cathode material is produced by a discharge between cathode and anode. This plasma is guided to the substrate through the particle filter, eliminating macroparticles produced during the discharge. The parameters used for the gold and platinum thin films deposition were 180 A for the arc current, 5 ms for arc duration, and 1 Hz for the pulse frequency.

A uniform coating around the cantilevers was important to prevent the cantilevers from bending.¹⁵ To have a uniform coating around the cantilever, we used a rotating holder.¹⁰ The rotation axis was in the direction of the cantilever length. The holder rotation frequency was between 1 and 2.5 rpm, which means that in each complete turn the plasma gun has been shot between 24 and 60 times, covering the cantilever uniformly around the direction perpendicular to the rotation axis. The AFM cantilevers used in this work, and in the precedent one,¹⁰ were commercial ones microfabricated with silicon.

In our technique, for the E_2 determination, the thickness of the film is the more sensitive parameter, so we have used a very precise method to measure it. A small piece of silicon, with an ink mark, was placed close to the cantilever, rotating coupled with it.¹⁰ After the deposition, the ink was removed and the step obtained was measured with an atomic force microscope. We have measured about ten different regions of the silicon piece. Then an average value and its error were calculated for each sample.

We first measured the resonance frequencies of the original cantilevers. Note that we have used only one cantilever for each metal (Pt and Au). These measurements have been done using a NanoScope IIIA microscope in AFM tapping mode. This equipment allows us to measure the resonance frequency as a part of the oscillation mode procedure. Then

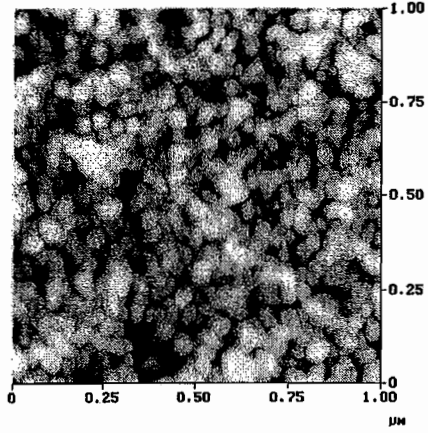


FIG. 1. Scanning tunneling micrograph with a typical morphology of our Au films.

the thinner film was deposited and the new resonance frequency was measured. Then one more deposition was carried out on the same cantilever and the new resonance frequency was measured and so on, until obtaining the thicker film.

According to the elasticity theory,^{10,16} the fundamental vibration frequency ν , in the Rayleigh approximation, of a clamped-free beam with length ℓ and rectangular cross section, with thickness t and width w , is given by

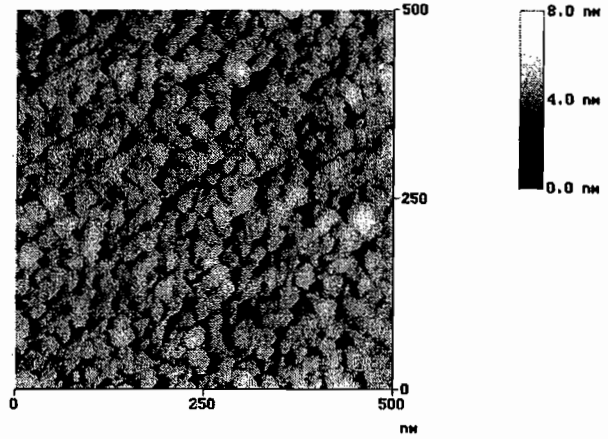


FIG. 2. Scanning tunneling micrograph with a typical morphology of our Pt films.

$$\nu^2 = \frac{1.03}{(2\pi)^2} \frac{t^2 E_1}{\ell^4 \rho_1}, \quad (1)$$

where E_1 and ρ_1 are, respectively, the Young modulus and the density of the beam.

Let us assume now that this beam is coated with a different material, with density ρ_2 and elastic modulus E_2 . For a thin and uniform coating, with thickness δ , where thin means $w, t \gg \delta$, the resonance frequency of the coated beam will be given by¹⁶

$$\nu_c^2 = \frac{12.36t^2}{(2\pi)^2 \ell^4} \frac{E_1(wt/12) + E_2\delta[(w+2\delta)(1/2 + \delta/t + \delta^2/2t^2) + t/6]}{\rho_1 tw + 2\rho_2\delta(w+t+2\delta)}, \quad (2)$$

where higher order terms in δ/w and δ/t are now taken into account, improving Eq. (2) of our preceding work.¹⁰

In what follows, the original beam frequency ν [see Eq. (1)] will be written as ν_u , to indicate “uncoated” beam frequency. From Eqs. (1) and (2) we get the frequency ratio

$$\frac{\nu_c^2}{\nu_u^2} = \frac{\rho_1 wt + 12(E_2/E_1)\delta[(w+2\delta)(1/2 + \delta/t + \delta^2/2t^2) + t/6]}{\rho_1 tw + 2\rho_2\delta(w+t+2\delta)}. \quad (3)$$

The elastic modulus E_2 of gold and platinum films will be determined by fitting the theoretical frequency ratios ν_c/ν_u given by Eq. (3), with the experimentally measured frequency ratios.

In Figs. 1 and 2 we have scanning tunneling micrographs presenting the typical morphologies of our Au and Pt films. These pictures show clearly the nanostructured character of the films.

In Table I are given the film thicknesses δ and the corresponding measured frequencies of the uncoated and coated cantilevers. The dimensions of the cantilever used in the Au coating set are $w = 39.38 \mu\text{m}$, $\ell = 136.9 \mu\text{m}$, and $t = 4.23 \mu\text{m}$. The cantilever used in the Pt coating set, has $w = 41.23 \mu\text{m}$, $\ell = 138.8 \mu\text{m}$, and $t = 4.41 \mu\text{m}$.

The grain sizes, for Au and Pt, increase with the film

thickness. The average grain size $\langle D \rangle$ goes from 10 to 40 nm for gold films, and from 20 to 35 nm for platinum films.

For the AFM silicon cantilevers, the density is $\rho_1 = 2.33 \text{ g/cm}^3$ and the elastic modulus is $E_1 = 162 \text{ GPa}$.¹⁰ The gold and platinum films densities ρ_2 , obtained by Rutherford back scattering (RBS) were found to be equal to the bulk values, for both cases, with an error around 2%. In this way, taking into account the bulk densities $\rho_2^{\text{Au}} = 19.32 \text{ g/cm}^3$ and $\rho_2^{\text{Pt}} = 21.44 \text{ g/cm}^3$, we determined the elastic modulus E_2 of the Au and Pt films by fitting the theoretical frequency ratios ν_c/ν_u , given by Eq. (3), with the experimental measured frequency ratios. Note that the E_2 obtained here are the elastic constants for Au and Pt films with thickness between 18 and 73 nm.

Figures 3 and 4 show the ν_c/ν_u plot as a function of the

TABLE I. The film thicknesses δ and uncoated (ν_u) and coated (ν_c) resonance frequencies of the cantilevers.

Cantilevers Coated with Au			Cantilevers Coated with Pt		
Uncoated frequency ($\nu_u \pm 0.050$) kHz	Film thickness δ (nm)	Coated frequency ($\nu_c \pm 0.050$) kHz	Uncoated frequency ($\nu_u \pm 0.050$) kHz	Film thickness δ (nm)	Coated frequency ($\nu_c \pm 0.050$) kHz
308.745	18.78 ± 0.40	300.849	309.924	21.67 ± 0.53	302.267
308.745	28.55 ± 0.25	294.537	309.924	31.33 ± 0.87	296.623
308.745	39.68 ± 0.32	288.672	309.924	39.6 ± 1.2	291.300
308.745	54.19 ± 0.51	283.135	309.924	57.9 ± 1.1	286.614
308.745	61.62 ± 0.40	277.756	309.924	61.2 ± 1.0	282.013
			309.924	72.9 ± 1.1	277.837

film thickness δ , for Au and Pt, respectively. The circles indicate the experimental data. The solid curves correspond to the theoretical fitting (the $\delta=0$ is taken only as a point of reference). With the best fit we obtained $E_2 = 69.1 \pm 2.6$ GPa for the gold films and $E_2 = 139.7 \pm 2.7$ GPa for the platinum films.

The resonance frequencies of the cantilever, as seen in Figs. 3 and 4, decreased with the thickness δ of the Au and Pt films, according to the predictions of the vibrating beam theory.¹⁶ For Au films, the elastic modulus was found to be $E_2 = 69.1 \pm 2.6$ GPa, about 12% smaller than the bulk elastic modulus $E_2 = 78.9$ GPa. For the Pt films $E_2 = 139.7 \pm 2.7$ GPa, also about 12% smaller than the Pt bulk modulus $E_2 = 158$ GPa. As is well known,^{1-3,6-9} the elastic constants of a material are directly related to its atomic bonds strength. Theoretical models show that the elastic moduli of nanocrystalline materials^{1-3,6,17} are essentially due to the grain sizes D and the grain boundaries structures. The interfacial adhesive energy between grains and, consequently, the interfacial strain, depends critically on the interfacial structure. It is expected that the interfacial structure, which is disordered and highly defected, produces an elastic softening.^{1-3,6,17,18} According to computer simulations,¹⁷ interfacial effects be-

tween grains are responsible for elastic moduli softening in ns materials. This predicted softening effect is observed in our experimental results. In order to get an estimate of the elastic softening of the interfacial structure, let us propose a simple model. First, let us assume that it is composed of almost cubic crystalline grains, with dimensions D , and the grain boundaries are formed by disordered and highly defected structures with thickness d .¹⁷ Second, the Young modulus of the interfacial material would be given by E_i and of the grains would be the bulk modulus E_b . Third, d being a small fraction of D will obey the relation $d/D = x$, where $1 \gg x \neq 0$. With these assumptions and knowing that $E_i/E_b = (\Delta D/D)/(\Delta d/d)$, we can easily show that E_2 of the ns material can be written as

$$E_2 \approx \frac{(1+x)}{(x/E_i + 1/E_b)}. \quad (4)$$

According to Eq. (4), if there is no interfacial structure, that is, $x=0$, we have $E_2 = E_b$. Now, let us use Eq. (4) to estimate E_i for our Au films. So, taking $E_b = 79$ GPa, $E_2 = 69$ GPa, and assuming that $x=0.2$, which is a reasonable

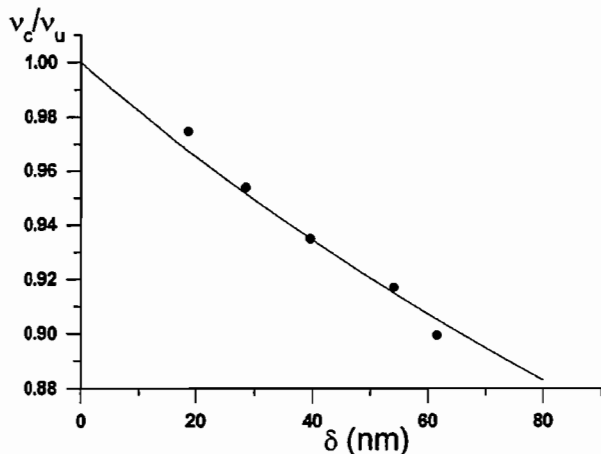


FIG. 3. Plot of the frequency ratio ν_c/ν_u as a function of the gold film thickness δ . The circles give the experimental data and the solid curve shows the theoretical fitting.

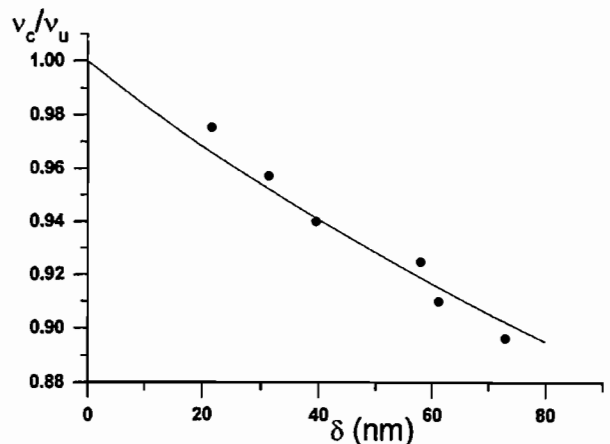


FIG. 4. Plot of the frequency ratio ν_c/ν_u as a function of the platinum film thickness δ . The circles give the experimental data and the solid curve shows the theoretical fitting.

value for this parameter,¹⁷ we obtain $E_i \approx 44$ GPa. Thus, the interfacial structure of our Au films would have an elastic constant similar, for instance, to the Mg bulk modulus. However, in order to get a clear understanding and a precise quantitative estimate of this softening, more detailed experimental and theoretical analysis of the interfacial structures and their effects will be necessary.

This work was supported by the FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) and by the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). The authors are grateful to the “Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos” (LAMFI) of the Institute of Physics of the University of São Paulo, for the RBS analysis.

- ¹P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297 (2001).
- ²N. Cowlam, *Solid State Phenom.* **56**, 145 (1997).
- ³H. Gleiter, *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
- ⁴A. R. Layson, J. W. Evans, and P. A. Thiel, *Phys. Rev.* **65**, 193409 (2002).
- ⁵C. Mathioudakis, P. C. Kelires, Y. Panagiotatos, P. Patsalas, C. Charitidis, and S. Logothetidis, *Phys. Rev. B* **65**, 205203 (2002).
- ⁶X. Y. Qin, X. R. Xang, G. S. Cheng, and L. D. Zhang, *Nanostruct. Mater.* **10**, 661 (1998).
- ⁷J. Karch, R. Birringer, and H. Gleiter, *Nature (London)* **330**, 556 (1987).
- ⁸G. W. Nieman, J. R. Weertman, and R. W. Siegel, *Scr. Metall. Mater.* **24**, 145 (1990).
- ⁹L. H. Liang, J. C. Li, and Q. Jiang, *Solid State Commun.* **121**, 453 (2002).
- ¹⁰M. C. Salvadori, M. C. Fritz, C. Carraro, R. Maboudian, O. R. Monteiro, and I. G. Brown, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 2190 (2001).
- ¹¹O. R. Monteiro, I. G. Brown, R. Sooryakumur, and M. Chirita, in *Materials Modification and Synthesis by Ion Beam Processing*, edited by Dale E. Alexander *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. No. 438* (Materials Research Society, Warrendale, PA, 1997), p. 599.
- ¹²A. Anders, *Surf. Coat. Technol.* **93**, 158 (1997).
- ¹³O. R. Monteiro, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **148**, 12 (1999).
- ¹⁴I. G. Brown, A. Anders, M. R. Dickinson, R. A. MacGill, and O. R. Monteiro, *Surf. Coat. Technol.* **112**, 271 (1999).
- ¹⁵P. Lemoine, J. F. Zhao, A. Bell, P. Maguire, and J. McLaughlin, *Diamond Relat. Mater.* **10**, 94 (2001).
- ¹⁶R. E. D. Bishop and D. C. Johnson, *The Mechanics of Vibration* (Cambridge University Press, Cambridge, 1960).
- ¹⁷J. Wang, D. Wolf, and S. R. Phillpot, *Philos. Mag. A* **73**, 517 (1996).
- ¹⁸B. M. Clemens and G. L. Eesley, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2356 (1988).

NANOSTRUCTURED GOLD THIN FILMS: YOUNG MODULUS MEASUREMENT

M. C. SALVADORI,* A. R. VAZ, L. L. MELO and M. CATTANI

*Institute of Physics, University of São Paulo,
 CP 66318, CEP-05315-970, São Paulo, SP, Brazil*

*mcsalvadori@if.usp.br

Received 23 September 2002

We have uniformly coated the cantilever of an atomic force microscope (AFM) with gold thin films. These films are nanostructured with thickness going from 19 to 62 nm. The resonance frequencies of this cantilever have been measured, before and after the Au coatings. Taking into account these frequencies and the vibrating beam theory, we determined the Young modulus of the Au films, obtaining $E_2 = 69.1 \pm 2.6$ GPa, i.e. about 12% lower than the respective bulk elastic modulus.

Keywords: Gold thin films; Young modulus; nanostructured material.

1. Introduction

Nanostructured materials (ns materials) have been studied largely due to their technological applications and academic interest.^{1–3} They may be defined as those materials whose structural element clusters, crystallites or molecules, have dimensions D between 1 and 100 nm. They present considerably different electrical, optical, mechanical and magnetic properties, when compared with the corresponding bulk polycrystalline material.

Specifically, the mechanical properties of ns materials have presented remarkable experimental results,^{4–7} probably due to their typical small grain sizes ($D < 100$ nm), large fraction of interfaces (grain boundaries) and, frequently, porosity. For instance, investigations of the elastic properties of ns-Ag showed⁶ that the Poisson ratio, the shear and the Young modulus (E_2) are smaller than the bulk polycrystalline Ag values.

The discrepancies between the properties of ns materials and the corresponding bulk materials are not fully understood. These are essential aspects that still remain to be clarified, experimentally and theoretically, in the near future of thin films. With this in mind, there was proposed recently⁸ a new method to measure E_2 . This method⁸ yielded

$E_2 = 616$ GPa for diamond-like carbon (DLC) films. This result is in good agreement with $E_2 = 580$ GPa, found recently by Brillouin scattering.⁹ Note that this E_2 for the DLC films is about 40% smaller than the diamond bulk modulus, given by $E_2 = 1000$ GPa. This DLC elastic constant softening is expected due to the amorphous character of this material, in contrast with the crystalline one of the diamond.

In this work, the same procedure developed by Salvadori *et al.*⁸ was adopted to measure the Young modulus of gold thin films. These films are deposited in AFM cantilevers with a system of “metal plasma immersion ion implantation and deposition” (MePIIID).^{8,10–12} As will be shown, the films are nanostructured. The Au elastic modulus is determined by measuring the resonance frequencies of the cantilever before and after the film deposition. The resonance frequency of the vibrating cantilever depends not only on the properties of the original cantilevers, but also on the coating properties: elastic modulus, density and thickness of the films. We have carried out a systematic investigation of a vibrating cantilever coated with several thicknesses of Au films. The elastic modulus determination is performed using the vibrating beam theory and taking into account the measured resonance frequencies of the coated and uncoated cantilevers.

2. Materials and Methods

2.1. Film deposition and resonance frequency measurements

The technique used in this work to deposit gold thin films was “metal plasma immersion ion implantation and deposition” (MePIIID).^{8,10–12} The deposition of the films was carried out inside a vacuum chamber with a plasma gun and a particle filter. The plasma, made of the cathode material, is produced by a discharge between cathode and anode. In this work we have used a Au cathode. This plasma is guided to the substrate through a particle filter, eliminating macroparticles produced during the discharge. In the film depositions, the plasma gun was operated in a repetitively pulsed mode, with an arc current of 180 A, 5 ms for arc duration and at a rate of 1 pulse per second. The vacuum pressure during the depositions was about 3×10^{-6} Torr.

A uniform coating around the cantilever was important for preventing the cantilever from bending.¹³ So, to have a uniform coating, we used a rotating holder⁸ located about 4 cm distant from the solenoid exit. The rotation axis was in the direction of the cantilever length. The holder rotation frequency was between 1 and 2.5 rpm, which means that, in each complete turn, the plasma gun had been shot between 24 and 60 times, covering the cantilever uniformly around the direction perpendicular to the rotation axis. The AFM cantilevers used in this work, and in the preceding one,⁸ were commercial ones microfabricated with silicon.

The thickness of the film was monitored using a small piece of silicon, which rotated coupled with the cantilever, with an ink mark. After the deposition, the ink was removed and the step was measured by contact AFM.

We first measured the resonance frequencies of the original cantilevers. Note that we have used only one cantilever for all film thicknesses. These measurements have been done using a NanoScope IIIA microscope in AFM tapping mode. This equipment allows measurement of the resonance frequency as part of the oscillation mode procedure. The thinner gold film was deposited and the new resonance frequency was measured. Then, one more gold deposition was carried out on the same cantilever and the new resonance frequency was measured. And so on, up to getting the thicker film.

2.2. Vibrating beam theory

According to the elasticity theory,¹⁴ the fundamental vibration frequency ν , of a clamped-free beam with density ρ_1 , Young modulus E_1 , length ℓ and a cross-section with area A , in the Rayleigh approximation, is given by

$$\nu^2 = \frac{12.36}{(2\pi)^2} \frac{E_1 I}{A \rho_1 \ell^4}, \quad (1)$$

where I is the second moment of area of the cross-section about the neutral axis through its centroid. For a beam with a rectangular cross-section, with thickness t and width w , we have $I = wt^3/12$. In this case, Eq. (1) can be written as¹⁴

$$\nu^2 = \frac{1.03}{(2\pi)^2} \frac{t^2 E_1}{\ell^4 \rho_1}. \quad (2)$$

Let us assume now that this beam is coated with a different material, with density ρ_2 and elastic modulus E_2 . For a thin and uniform coating, with thickness δ , where “thin” means that $w, t \gg \delta$, the resonance frequency of the coated beam will be given by¹⁴

$$\nu_c^2 = \frac{12.36t^2 E_1 (wt/12) + E_2 \delta [(w + 2\delta)(1/2 + \delta/t + \delta^2/2t^2) + t/6]}{(2\pi)^2 \ell^4 (\rho_1 t w + 2\rho_2 \delta (w + t + 2\delta))}, \quad (3)$$

where higher order terms in δ/w and δ/t are now taken into account, improving Eq. (2) of our preceding work.⁸

In what follows, the original beam frequency ν [see Eq. (2)] will be written as ν_u , to indicate “uncoated” beam frequency. From Eqs. (2) and (3) we get the frequency ratio:

$$\frac{\nu_c^2}{\nu_u^2} = \frac{\rho_1 w t + 12(E_2/E_1)\delta[(w + 2\delta)(1/2 + \delta/t + \delta^2/2t^2) + t/6]}{\rho_1 t w + 2\rho_2 \delta (w + t + 2\delta)}. \quad (4)$$

The elastic modulus E_2 of gold films will be determined by fitting the theoretical frequency ratios, ν_c/ν_u , given by Eq. (4), with the experimentally measured frequency ratios.

3. Results

Figure 1 is a scanning tunneling micrograph presenting a typical morphology of our Au films. The nanostructure of our films is clearly shown. Note that the scale, in the z direction, is 10 nm/division and in the x and y directions, 200 nm/division. So, the image is expanded in the z direction, emphasizing the grain profile. The roughness (rms) of this film is 0.8 nm, which means that it is very smooth.

In Table 1 are shown the uncoated cantilever frequency (ν_u), the film thicknesses δ and the corresponding measured coated cantilever frequencies (ν_c).

By the X-ray analysis we observed that the films are highly oriented in the (111) direction and that

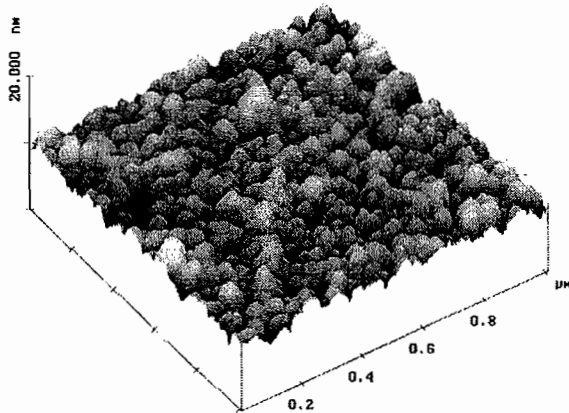


Fig. 1. Scanning tunneling micrograph with the typical morphology of our Au films.

Table 1. The films thicknesses and the frequencies of the uncoated and the coated cantilever.

Frequency uncoated ($\nu_u \pm 0.050$) kHz	Thickness of the Au film δ (nm)	Frequency coated ($\nu_c \pm 0.050$) kHz
308.745	18.78 ± 0.40	300.849
308.745	28.55 ± 0.25	294.537
308.745	39.68 ± 0.32	288.672
308.745	54.19 ± 0.51	283.135
308.745	61.62 ± 0.40	277.756

the grain sizes increase with δ . The average grain size $\langle D \rangle$ goes from about 10 to 40 nm.

The cantilever used in our experiment had the following dimensions: $w = 39.38 \mu\text{m}$, $\ell = 136.9 \mu\text{m}$ and $t = 4.23 \mu\text{m}$. For the AFM silicon cantilever, the density is $\rho_1 = 2.33 \text{ g/cm}^3$ and the elastic modulus is $E_1 = 162 \text{ GPa}$.⁸ The gold films density, obtained by RBS (Rutherford back scattering), was found to be equal to the gold bulk density $\rho_2 = 19.32 \text{ g/cm}^3$. Taking into account these values we determined the elastic modulus E_2 of the Au films by fitting the theoretical frequency ratios ν_c/ν_u , given by Eq. (4), with the experimental measured frequency ratios. Note that the E_2 obtained here is the elastic constant for Au films with thickness between 10 and 40 nm.

Figure 2 shows the ν_c/ν_u plot as a function of the gold film thickness δ ; the circles indicate the experimental data and the solid curve corresponds to the theoretical fitting. With the best fit we obtained $E_2 = 69.1 \pm 2.6 \text{ GPa}$, about 12% smaller than the bulk elastic modulus $E_2 = 78.9 \text{ GPa}$.

4. Summary and Discussions

In this work we used a successful method to uniformly coat an AFM cantilever with ns gold thin films. The resonance frequency of the cantilever, as seen Fig. 2, decreased with the thickness δ of the Au films, according to the predictions of the vibrating beam theory.¹⁴ For these films, the elastic modulus

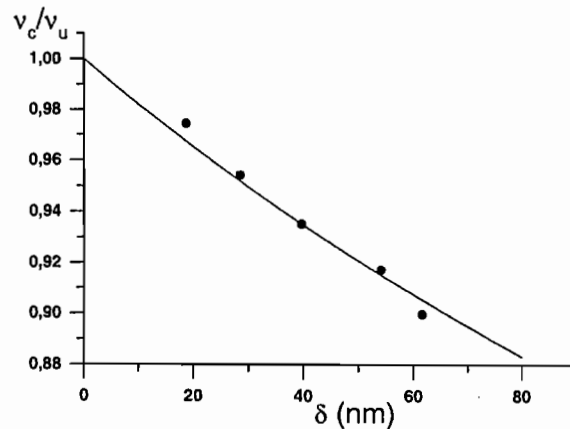


Fig. 2. Plot of the frequency ratio, ν_c/ν_u , as a function of the gold film thickness δ . The solid curve shows the theoretical fitting and the circles give the experimental data ($\delta = 0$ is taken only as a point of reference).

was found to be $E_2 = 69.1 \pm 2.6$ GPa. It is about 12% smaller than the bulk elastic modulus $E_2 = 78.9$ GPa. As is well known,¹⁻⁷ the elastic constants of a material are directly related to its atomic bond strength. Theoretical models show that the elastic moduli of nanocrystalline materials^{1-4,15} are essentially due to the grain sizes D and the grain boundary structures. The interfacial adhesive energy between grains, and consequently the interfacial strain, depend critically on the interfacial structure. It is expected that the interfacial structure, which is disordered and highly defective, produces an elastic softening.^{1-4,15,16} According to computer simulations,¹⁵ interfacial effects between grains are responsible by an elastic modulus softening in ns materials. This predicted softening effect is observed in our experimental results. In order to get an estimate of the elastic softening of the interfacial structure, let us propose a simple model. First, let us assume that it is composed of almost cubic crystalline grains, with dimensions D , and the grain boundaries are formed by disordered, highly defective structures with thickness d ,¹⁵ according to Fig. 3. Second, the Young modulus of the interfacial material would be given by E_i and of the grains would be the bulk modulus E_b . Third, d , being a small fraction of D , will obey the relation $d/D = x$,

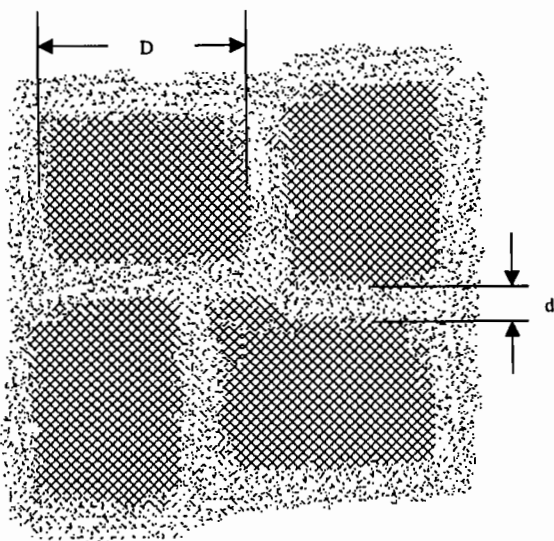


Fig. 3. Simple model of ns material composed of almost cubic crystalline grains, with dimensions D , and grain boundaries formed by disordered, highly defective structures with thickness d .

where $1 \gg x \neq 0$. With these assumptions and knowing that $\frac{E_i}{E_b} = \frac{(\Delta D/D)}{(\Delta d/d)}$, we can easily show that E_2 of the ns material can be written as

$$E_2 \approx \frac{1+x}{x/E_i + 1/E_b}. \quad (5)$$

By Eq. (5), if there is no interfacial structure, i.e. $x = 0$, we have $E_2 = E_b$. Now, let us use Eq. (5) to estimate E_i for our Au films. So, taking $E_b = 79$ GPa, $E_2 = 69$ GPa and assuming that $x = 0.2$, which is a reasonable value for this parameter,¹⁵ we obtain $E_i \approx 44$ GPa. Thus, the interfacial structure of our Au films would have an elastic constant similar, for instance, to the Mg bulk modulus. However, in order to get a clear understanding and a precise quantitative estimate of this softening, more detailed experimental and theoretical analysis of the interfacial structures and their effects will be necessary.

Acknowledgments

This work was supported by the FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) and by the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). The authors are grateful to the Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) and to the Laboratório de Cristalografia of the Institute of Physics of the University of São Paulo, for the RBS analysis and the X-ray analysis, respectively.

References

1. P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297 (2001).
2. N. Cowlam, *Solid State Phenom.* **56**, 145 (1997).
3. H. Gleiter, *Acta Mater.* **48**, 1 (2000).
4. X. Y. Qin, X. R. Xang, G. S. Cheng and L. D. Zhang, *Nanostruct. Mater.* **10**, 661 (1998).
5. J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter, *Nature* **330**, 556 (1987).
6. G. W. Nieman, J. R. Weertman and R. W. Siegel, *Scripta Metallurgica et Materialia* **24**, 145 (1990).
7. L. H. Liang, J. C. Li and Q. Jiang, *Solid State Commun.* **121**, 453 (2002).
8. M. C. Salvadori, M. C. Fritz, C. Carraro, R. Maboudian, O. R. Monteiro and I. G. Brown, *Diam. Relat. Mat.* **10**, 2190 (2001).
9. O. R. Monteiro, I. G. Brown, R. Sooryakumar and M. Chirita, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **438**, 599 (1997).
10. A. Anders, *Surf. Coat. Technol.* **93**, 158 (1997).

11. O. R. Monteiro, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B148**, 12 (1999).
12. I. G. Brown, A. Anders, M. R. Dickinson, R. A. MacGill and O. R. Monteiro, *Surf. Coat. Technol.* **112**, 271 (1999).
13. P. Lemoine, J. F. Zhao, A. Bell, P. Maguire and J. McLaughlin, *Diam. Relat. Mat.* **10**, 94 (2001).
14. R. E. D. Bishop and D. C. Johnson, *The Mechanics of Vibration* (Cambridge University Press, 1960).
15. J. Wang, D. Wolf and S. R. Phillpot, *Philos. Mag.* **A73**, 51 (1996).
16. B. M. Clemens and G. L. Eesley, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2356 (1988).

Young Modulus Measurement of Nanostructured Palladium Thin Films

A.R. Vaz, M.C. Salvadori, M. Cattani

Institute of Physics, University of São Paulo, C.P. 66318, CEP: 05315-970, São Paulo, SP, Brazil, mcsalvadori@if.usp.br

Abstract

We have uniformly coated cantilever of an Atomic Force Microscope (AFM) with palladium thin films. These films are nanostructured with thickness going from 20.9 up to 111 nm. The resonance frequencies of this cantilever have been measured, before and after the Pd coatings. Taking into account these frequencies and the vibrating beam theory, we determined the Young modulus of the Pd films, obtaining $E_2 = 115.1 \pm 2.1$ GPa, that is about 7 % lower than the respective bulk elastic modulus.

Keyword: thin films, Young modulus, nanostructures

1. Introduction

Nanostructured materials (ns-materials) have been largely studied due to their technological applications and academic interest.¹⁻³ These ns-materials may be defined as those material whose structural elements-clusters, crystallites or molecules, have dimensions D between 1 and 100 nm. They present considerable different electrical, optical, mechanical and magnetic properties, when compared with the corresponding bulk polycrystalline material.

Specifically the mechanical properties of nanostructured materials have presented remarkable experimental results,⁴⁻⁷ probably due to their typical small grain sizes ($D < 100$ nm), large fraction of interfaces (grain boundaries) and, frequently, porosity. Investigations, for instance, on the elastic properties of ns-Ag showed⁶ that the Poisson's ratio, the shear and the Young modulus (E_2) are smaller than the bulk polycrystalline Ag values.

The discrepancies between the properties of the ns-materials and the corresponding bulk materials are not fully understood. These are essential aspects that still remain to be clarified, experimentally and theoretically, in the next thin films future. With this in mind, it was proposed recently⁸ a new method to measure E_2 . With this method,⁸ they have obtained $E_2 = 616$ GPa for diamond-like carbon (DLC) films. This result is in good agreement with $E_2 = 580$ GPa, found recently by Brillouin scattering.⁹ Note that, this E_2 for the

DLC films is about 40% smaller than the diamond bulk modulus, given by $E_2 = 1000$ GPa. This DLC elastic constant softening is expected due to the amorphous character of this material, in contrast with the crystalline one of the diamond.

In this work, the same procedure developed by Salvadori et al.⁸ was adopted to measure the Young modulus of palladium thin films. These films are deposited in AFM cantilevers with a system of "metal plasma immersion ion implantation and deposition" (MePIID).^{8,10-12} As will be shown, the films are nanostructured. The Pd elastic modulus is determined by measuring the resonance frequencies of the cantilever before and after the film deposition. The resonance frequency of vibrating cantilever depends, not only on the properties of the original cantilevers, but also on the coating properties: elastic modulus, density and thickness of the films. We have carried out a systematic investigation of vibrating cantilever coated with several thicknesses of Pd films. The elastic modulus determination is performed using the vibrating beam theory and taking into account the measured resonance frequencies of the coated and uncoated cantilevers.

2. Materials and Methods

2.1. Films Deposition and Resonance Frequency Measurements

The technique used in this work to deposit palladium thin films was "metal plasma immersion ion implantation and deposition" (MePIID).^{8,10-12} The deposition of the films was carried out inside a vacuum chamber with a plasma gun and a particle filter. The plasma, formed of the cathode material, is produced by a discharge between cathode and anode. In this work we have used a Pd cathode. This plasma is guided to the substrate through a particle filter, eliminating macroparticles produced during the discharge. In the film depositions, the plasma gun was operated in a repetitively pulsed mode, with an arc current of 180 A, 5 ms for arc duration and at a rate of 1 pulse per second. The vacuum pressure during the depositions was about 3×10^{-6} Torr.

An uniform coating around the cantilever was important to prevent the cantilever bending.¹³

So, to have a uniform coating, we used a rotating holder⁸ located about 40 mm distant from the solenoid exit. The rotation axis was in the direction of the cantilever length. The holder rotation frequency was between 1 and 2.5 rpm, which means that, in each complete turn, the plasma gun has been shot between 24 and 60 times, covering the cantilever uniformly around the direction perpendicular to the rotation axis. The AFM cantilevers used in this work, and in the precedent one,⁸ were commercial ones microfabricated with silicon.

The thickness of the film was monitored using a small piece of silicon, which rotates coupled with the cantilever, with an ink mark. After the deposition, the ink was removed and the step was measured by contact AFM.

We first measured the resonance frequencies of the original cantilevers. Note that, we have used only one cantilever for all film thicknesses. These measurements have been done using a NanoScope IIIA microscope in AFM tapping mode. This equipment allows measuring the resonance frequency as part of the oscillation mode procedure. Then, the thinner palladium film was deposited and the new resonance frequency was measured. Then, one more palladium deposition was carried out on the same cantilever and the new resonance frequency was measured. And so on up to get the thicker film.

2.2. Vibrating beam theory

According to the elasticity theory,¹⁴ the fundamental vibration frequency ν , of a clamped-free beam with density ρ_1 , Young modulus E_1 , length ℓ and cross section with area A , in the Rayleigh approximation, is given by

$$\nu^2 = \frac{12.36}{(2\pi)^2} \frac{E_1 I}{A \rho_1 \ell^4}, \quad (1)$$

where, I is the second moment of area of the cross-section about the neutral axis through its centroid. For a beam with rectangular cross-section, with thickness t and width w , we have $I = w t^3/12$. In this case, Eq. (1) can be written as:¹⁴

$$\nu^2 = \frac{1.03}{(2\pi)^2} \frac{t^2 E_1}{\ell^4 \rho_1}. \quad (2)$$

Let us assume now, that this beam is coated with a different material, with density ρ_2 and elastic modulus E_2 . For a thin and uniform coating, with thickness δ , where thin means $w, t \gg$

δ , the resonance frequency of the coated beam will be given by:¹⁴

$$\nu_c^2 = \frac{12.36 t^2}{(2\pi)^2 \ell^4} \frac{E_1 w t / 12 + E_2 \delta (w/2 + t/6)}{\rho_1 t w + 2 \rho_2 \delta (w + t)}. \quad (3)$$

In what follows, the original beam frequency ν (see Eq. (2)) will be written as ν_u , to indicate "uncoated" beam frequency. From Eqs. (2) and (3) we get the frequency ratio:

$$\frac{\nu_c^2}{\nu_u^2} = \frac{12 \rho_1}{E_1} \frac{E_1 w t / 12 + E_2 \delta (w/2 + t/6)}{\rho_1 t w + 2 \rho_2 \delta (w + t)} \quad (4)$$

The elastic modulus E_2 of palladium films will be determined by fitting the theoretical frequency ratios, ν_c/ν_u , given by Eq. (4), with the experimentally measured frequency ratios.

3. Results

In Figure 1 we have a scanning tunneling micrograph with the morphology of the thicker Pd films. The nanostructure of our films is clearly shown. Note that the scale, in the z direction, is 10 nm/division and, in the x and y directions, is 100 nm/division. So, the image is expanded in the z direction, emphasizing the grains profile. The roughness (rms) of this film is about 0.8 nm, what means that it is very smooth. As it can be seen, the average grain sizes $\langle D \rangle$ in this micrograph is about 20 nm.

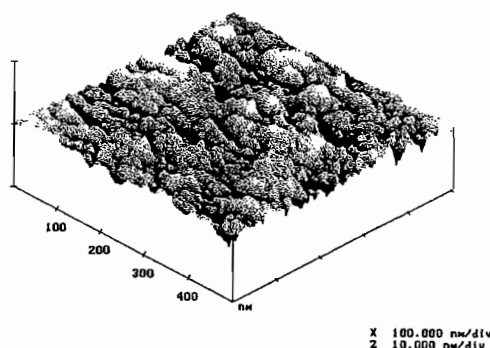


Figure 1. Scanning tunneling micrograph with the morphology of the thicker Pd films.

In Table I are shown the cantilever uncoated frequency (ν_u), the films thicknesses δ and the corresponding measured coated cantilever frequencies (ν_c).

Frequency Uncoated ($\nu_u \pm 0.050$) kHz	Thickness of the Pd film δ (nm)	Frequency Coated ($\nu_c \pm 0.050$) kHz
317.293	20.86 ± 0.39	302.267
317.293	42.66 ± 0.49	296.623
317.293	62.52 ± 0.95	291.300
317.293	77.92 ± 0.99	286.614
317.293	94.3 ± 1.3	282.013
317.293	110.7 ± 1.7	277.837

Table 1. The films thicknesses, the frequencies of the uncoated and coated cantilever.

The cantilever used in our experiment had the following dimensions: $w = 41.23 \mu\text{m}$, $\ell = 135 \mu\text{m}$ and $t = 4.23 \mu\text{m}$. For the AFM silicon cantilever, the density is $\rho_1 = 2.33 \text{ g/cm}^3$ and the elastic modulus is $E_1 = 162 \text{ GPa}$.⁸ The palladium films density, obtained by RBS (Rutherford Back Scattering) was found to be equal to the palladium bulk density $\rho_2 = 12.02 \text{ g/cm}^3$. Taking into account these values we determined the elastic modulus E_2 of the Pd films by fitting the theoretical frequency ratios ν_c/ν_u , given by Eq.(4), with the experimental measured frequency ratios. Note that the E_2 obtained here is the elastic constant for Pd films with thickness between 20.9 and 111 nm. Increasing the film thickness, that is for δ larger than 110 nm, the elastic modulus tends to the bulk value.

Figure 2 shows the ν_c/ν_u plot as a function of the palladium films thickness δ ; the circles indicate the experimental data and the solid curve corresponds to the theoretical fitting. With the best fit we obtained $E_2 = 115.1 \pm 2.1 \text{ GPa}$, about 7 % smaller than the bulk elastic modulus $E_2 = 124 \text{ GPa}$.

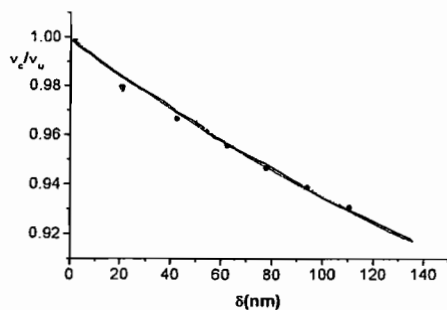


Figure 2. Plot of the frequency ratio, ν_c/ν_u , as a function of the palladium film thickness δ . The solid curve shows the theoretical fitting and the circles give the experimental data ($\delta = 0$ is taken only as a point of reference).

4. Summary and Discussions.

In this work we used a successful method to uniformly coat an AFM cantilever with ns-palladium thin films. The resonance frequency of the cantilever, as is seen Figure 2, decreased with the thickness δ of the Pd films, according to the predictions of the vibrating beam theory.¹⁴ For these films, the elastic modulus was found to be $E_2 = 115.1 \pm 2.1 \text{ GPa}$. It is about 7 % smaller than the bulk elastic modulus $E_2 = 124 \text{ GPa}$. As well known,¹⁻⁷ the elastic constants of a material are directly related to its atomic bonds strength. Theoretical models show that the elastic moduli of nanocrystalline materials^{1-4,15} are essentially due to the grain sizes D and the grain boundaries structures. The interfacial adhesive energy between grains and, consequently, the interfacial strain, depends critically of the interfacial structure. It is expected that the interfacial structure, which is disordered, highly defected, produces an elastic softening.^{1-4,15,16} According to computer simulations,¹⁵ interfacial effects between grains are responsible by an elastic moduli softening in ns-materials. This predicted softening effect is observed in our experimental results.

Acknowledgements

This work was supported by the FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) and by the CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico). The authors are grateful to the "Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos" (LAMFI) of the Institute of Physics of the University of São Paulo, for the RBS analysis.

References

1. P. Moriarty, Rep. Progr. Phys. 64, 297 (2001).
2. N. Cowlam, Solid State Phenom. 56, 145 (1997).
3. H. Gleiter, Acta Mater. 48, 1 (2000).
4. X.Y. Qin, X.R. Xang, G.S. Cheng and L.D. Zhang, Nanostruct. Mater. 10, 661 (1998).
5. J. Karch, R. Birringer and H. Gleiter, Nature 330, 556 (1987).
6. G.W. Nieman, J.R. Weertman and R.W. Siegel, Scripta Metallurgica et Materialia 24, 145 (1990).
7. L.H. Liang, J.C. Li and Q. Jiang, Solid State Comm. 121, 453 (2002).
8. M.C. Salvadori, M.C. Fritz, C. Carraro, R. Maboudian, O.R. Monteiro and I.G. Brown, Diam. Relat. Mat. 10, 2190 (2001).
9. O.R. Monteiro, I.G. Brown, R. Sooryakumur and M. Chirita, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 438, 599 (1997).

-
10. A. Anders, Surf. Coat. Technol. 93, 158 (1997).
 11. O.R. Monteiro, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B148, 12 (1999).
 12. I.G. Brown, A. Anders, M.R. Dickinson, R.A. MacGill and O.R. Monteiro, Surf. Coat. Technol. 112, 271 (1999).
 13. P. Lemoine, J.F. Zhao, A. Bell, P. Maguire and J. McLaughlin, Diam. Relat. Mat. 10, 94 (2001).
 14. R.E.D. Bishop and D.C. Johnson—"The Mechanics of Vibration", Cambridge University Press, 1960.
 15. J. Wang, D. Wolf and S. R. Phillpot, Philos. Mag. A73, 51 (1996).
 16. B.M. Clemens and G.L. Eesley, Phys. Rev. Lett.61, 2356 (1988).