

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida pelo aluno Jair Scarminio e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 18 de Julho de 1988

Mário B. D. J. A.

PROPRIEDADES MECÂNICAS EM FILMES

DE Nb/Pd

Jair Scarminio

Orientador: Prof. Dr. Sergio Moehleck

Tese apresentada no Instituto de Física da Unicamp para a obtenção do título de Doutor em Física.

Março 1989

A Ieda

e

Luigi

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho teve a colaboração de muitas pessoas. Algumas diretamente, permitindo o uso de laboratórios dos quais são responsáveis, ou então fazendo medidas que solicitei, ou ainda, auxiliando-me na montagem de equipamentos. Outras indiretamente, dando sugestões e incentivando-me durante o trabalho. A todos agradeço imensamente. Aqueles que relaciono abaixo são os que me lembro no momento, peço desculpas aos esquecidos por hora.

Inicialmente agradeço ao Prof. Sérgio Moehleck e pela oportunidade e orientação e pelos incentivos durante este trabalho.

A duas pessoas gostaria de fazer um agradecimento especial: ao Prof. Lisandro P. Cardoso e ao Doutorando J.M. Sazaki. Foi pelas medidas iniciais com técnicas de raios-X por eles realizadas, que pude verificar a viabilidade do trabalho e então continuá-lo. Agradeço-os ainda pela contínua disposição e interesse em atender-me nas muitas solicitações de medidas que lhes fiz e também pelas discussões que temos tido sobre o trabalho. Aproveito para agradecer ao Prof. Caticha Ellis por ter permitido o uso do Lab. de Cristalografia, sempre que necessitei.

Faço também um agradecimento especial ao pesquisador Luiz Otávio, pela grande ajuda na montagem do sistema de aquisição de dados por microcomputador. Sou particularmente grato à sua prestatividade e atenção sempre demonstradas.

Ao Francisco Chagas agradeço pelas sugestões e ajuda durante o uso do equipamento de deposição dos filmes e por sua pronta disponibilidade, demonstrada sempre que precisei de seu auxílio.

Ao Prof.Sérgio Gama gostaria de agradecer pela permissão ao uso do microscópio ótico e pela confiança depositada. Aos amigos Miguel Zelaya e Francisco Cabral pela gentileza em ensinar-me a usar este equipamento e pelas sugestões.

Agradeço aos Profs.Mário A.Bica de Moraes e Franco Decker pelo interesse nas minhas sugestões e idéias sobre a aplicabilidade do assunto deste trabalho aos tipos de filmes de suas pesquisas. Ao Prof.Mário agradeço particularmente sua atenção e interesse nas dúvidas que tenho levado a ele sobre o assunto filmes finos e ao Prof.Franco Decker pelo seu estímulo científico.

Ao Prof.Richard Landers fico grato pela análises por espectroscopia Auger e pelas discussões sobre o assunto. A Srta.Teresinha Fazan agradeço pelas medidas experimentais.

A minha esposa Ieda agradeço pela sua ajuda nos cálculos e gráficos com o computador, nas correções da tese e por sua constante compreensão.

Agradeço ao meu amigo Márcio C.de Andrade pela ajuda durante o trabalho e por sua amizade.

Aos técnicos do Instituto de Física da UNICAMP agradeço pela ajuda inestimável. Muitos dos seus serviços foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Entre eles cito: Piacenti (Oficina Mecânica), Maria Isabel (Lab.

de Conv. Fotov.), Charles e Vasco (Desenho), Silvano (Lab. de Cristal.), Neusa (Lab. de Baixas Temp.), à Sônia Ap. Ferreira pelo serviço de datilografia e a outros que certamente me ajudaram.

A Universidade de Londrina e a Capes pela oportunidade oferecida dentro do programa PICD. Aos meus colegas do Deptº de Física daquela Universidade, pela consideração demonstrada.

## RESUMO

Fizemos um estudo da tensão mecânica (interna e térmica), falhas mecânicas e adesão, em filmes poli cristalinos de Nb/Pd depositados pelas técnicas de "sputtering" e evaporação. Observou-se que a tensão residual depende das condições de deposição, em especial da pressão do gás do plasma de argônio nos filmes obtidos por "sputtering". Veri ficou-se também que padrões caracterizam as falhas por trincas e descolamentos, as quais ocorrem dependentemente dos parâmetros tensão residual, espessura do filme e adesão. Obteve-se ainda para estes filmes, as tensões de compressão críticas para a ocorrência de falhas por descolamentos. Com os resultados obtidos discutiu-se os modelos teóricos para a origem da tensão e falhas mecânicas em filmes finos. Um resumo atualizado das propriedades mecânicas destes materiais é também apresentado.

## ABSTRACT

Stress (internal and thermal), mechanical failures and adhesion were studied for Nb/Pd polycrystalline films, deposited by sputtering and evaporation techniques. A dependence between residual stress and depositions conditions, mainly with the plasma pressure in sputtered films was observed. Specific patterns characterize the failures by cracking and buckling, with occur depending on residual stress film thickness and adhesion parameters. The critical compressive stress to failures by bucking in these films was obtained experimentally. Based on these results theoretical models of the origin of stress and of mechanical failures in thin films were discussed. An up-to-date abstract about the mechanical properties in these materials is also presented.

## ÍNDICE DO TEXTO

### Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

#### 1.1- PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES FINOS

1.1a- Tensão mecânica .....	03
1.1b- Adesão .....	04
1.1c- Propriedades mecânicas intrínsecas .....	09

#### 1.2- MÉTODOS DE MEDIDAS DA TENSÃO MECÂNICA

1.2a- Análises do sistema elástico .....	09
1.2b- Técnicas do método de flexão .....	21
1.2c- Técnicas de medidas diretas da deformação .....	24
1.2d- Outros métodos e técnicas .....	26
1.2e- Cálculo da tensão térmica .....	26

#### 1.3- ORIGENS DA TENSÃO MECÂNICA EM FILMES

1.3a- Mecanismo básico de geração da tensão .....	29
1.3b- Tensões térmicas .....	31
1.3c- Tensões de crescimento (ou intrínsecas) .....	31

#### 1.4- FALHAS MECÂNICAS EM FILMES FINOS .....

OBJETIVOS DO TRABALHO .....	43
-----------------------------	----

### Capítulo 2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 2.1- OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

2.1a- Preparação dos substratos .....	48
2.1b- Deposição de filmes por "sputtering" de RF .....	53
2.1c- Deposição de filmes por evaporação por EB .....	57

#### 2.2- ANÁLISES DA MICROESTRUTURA E IMPUREZAS

2.2a- Análises por difratometria de raios-X ( $\theta$ -2 $\theta$ ) .....	60
2.2b- Análises por microscopia Auger .....	61
2.2c- Análises por microscopia eletrônica de transmissão .....	61

## 2.3- MEDIDAS DAS TENSÕES MECÂNICAS: TÉRMICA ( $\sigma_{term}$ ) E RESIDUAL ( $\sigma$ )

2.3a- Medidas de $\sigma_{term}$ : componente $\sigma_{\Delta\alpha}$ .....	62
2.3b- Determinação de $\sigma$ pela curvatura do substrato .....	64
2.3c- Medidas do raio de curvaturas por um método ótico-geométrico .....	68
2.3d- Determinação de $\sigma$ pela variação das distâncias interplanares .....	76

## 2.4- MEDIDAS DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA E DA ADESÃO

2.4a- Medidas da resistividade pelo método direto .....	77
2.4b- Medidas da adesão pelo método da arranca gem dos filmes .....	79

## 2.5- MEDIDAS DA TENSÃO CRÍTICA ( $\sigma_c$ )

2.5a- Observação das formas de falhas mecânicas .....	81
2.5b- Princípio físico da medida de $\sigma_c$ .....	81
2.5c- Descrição do equipamento de medida de $\sigma_c$ .....	82

# Capítulo 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

## 3.1- MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

3.1a- Amostras estudadas e análises de impurezas .....	86
3.1b- Estrutura cristalográfica e microestrutura .....	91

## 3.2- TENSÃO MECÂNICA

3.2a- Tensão térmica: Componente $\sigma_{\Delta\alpha}$ .....	93
3.2b- Tensão residual ( $\sigma$ ) x espessura do filme ( $t_f$ ) .....	99
3.2c- Tensão residual ( $\sigma$ ) x pressão de argônio ( $P_{Ar}$ ) ....	101
3.2d- Tensão residual ( $\sigma$ ) x taxa de deposição ( $t_x$ ) .....	104



### 3.3- PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS

3.3a- Deformação ( $\epsilon$ ) x espessura do filme ( $t_f$ ) .....	105
3.3b- Deformação ( $\epsilon$ ) x pressão de argônio ( $P_{Ar}$ ) .....	109
3.3c- Deformação ( $\epsilon$ ) x temperatura do substrato ( $T_s$ ) ....	112
3.3d- Deformação ( $\epsilon$ ) x natureza do substrato .....	115
3.3e- Tamanho de grão ( $G$ ) x espessura do filme ( $t_f$ ), pressão de argônio ( $P_{Ar}$ ) e taxa de deposição ( $t_x$ )...	117

### 3.4- RESISTIVIDADE ELÉTRICA

3.4a- Resistência elétrica ( $R$ ) x espessura do filme ( $t_f$ ) .....	120
3.4b- Resistividade elétrica ( $\rho$ ) x espessura do filme ( $t_f$ ) .....	122
3.4c- Resistividade elétrica ( $\rho$ ) x pressão de argônio ( $P_{Ar}$ ) e taxa de deposição ( $t_x$ ) .....	122

### 3.5- FALHAS MECÂNICAS E TENSÃO CRÍTICA

3.5a- Tipos e formas de falhas mecânicas .....	125
3.5b- Hidrogenação dos filmes de Nb/Pd .....	135
3.5c- Tensão máxima/crítica ( $\sigma_{max}, \sigma_c$ ) em filmes de Nb/Pd hidrogenados .....	140

### 3.6- ADESÃO

3.6a- Resultados gerais .....	144
-------------------------------	-----

## Capítulo 4 - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

4.1- TENSÃO MECÂNICA E PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO .....	147
4.2- TENSÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURA .....	158
4.3- DEFORMAÇÃO MECÂNICA E PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO .....	168
4.4- MODELO DE RELAXAÇÃO DO CONTORNO DE GRÃOS E DO EMPACOTAMENTO .....	173

4.5- TENSÃO MECÂNICA E RESISTIVIDADE ELÉTRICA .....	176
4.6- FALHAS MECÂNICAS .....	179
COMENTÁRIOS FINAIS .....	195
REFERÊNCIAS .....	201

## ÍNDICE DAS FIGURAS E TABELAS

Fig.1.1-	Distribuição da tensão mecânica em um sistema filme-substrato em função dos efeitos de relaxação .....	12
1.2-	Efeito de relaxação para uma mola deformada e presa a um suporte flexível .....	12
1.3-	Sentido da curvatura do conjunto filme-substrato sob a ação de tensões de compressão e tração .....	13
1.4-	Distribuição das forças resultantes em um sistema filme-substrato sob a ação de uma tensão uniforme e homogênea .....	17
1.5-	Parâmetros típicos ( $R, \Delta, \theta$ ) utilizados para caracterizar a deflexão de um sistema filme-substrato .....	17
Fig.2.1-	Esquema do método de corte de tiras de vidro Corning usadas como substratos e de seu suporte para medidas da tensão residual pelo método de flexão .....	51
2.2-	Esquema da unidade de "sputtering" e evaporação do equipamento Z-400 da Leybold-Heraeus .....	55
2.3-	Esquema da região do plasma no processo de deposição por "sputtering" e métodos usados para fixar-se os substratos no ânodo .....	55
2.4-	Gráfico de $t_x \times P_{Ar}$ para deposições de filmes de Nb a potências em torno de 180W. ....	58
2.5-	Gráfico da Potência $\times t_x$ para deposições de filmes de Nb por evaporação por EB. ....	58
2.6-	Esquema da técnica de medida do raio de curvatura pelo mapeamento do ângulo de Bragg . ....	66

2.7- Esquema do equipamento projetado e desenvolvido para medidas do raio de curvatura pela técnica de reflexão especular .....	69
2.8- Gráfico típico dos desvios $\Delta d$ do feixe de laser em função dos deslocamentos $\Delta x$ da amostra, no equipamento da figura anterior .....	73
2.9- Esquema do método usado nas medidas de resistividade .....	78
2.10- Esquema do hidrogenador usado para as medidas das tensões $\sigma_{\max}$ e $\sigma_c$ . ....	78
Fig.3.1- Espectros de difração de raios-X para filmes de Nb/Pd depositados por evaporação (EB) e "sputtering"(RF) .....	92
3.2- Figura de difração e fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão dos filmes de Nb/Pd. ....	94
3.3- Gráfico da temperatura de aquecimento x $t_f$ para filmes depositados por evaporação e "sputtering". ....	97
3.4- Gráfico de $\sigma_{\text{term}}$ x $t_f$ para filmes depositados por evaporação e "sputtering". ....	98
3.5- Gráfico $\sigma$ x $t_f$ , para filmes depositados por evaporação e por "sputtering" sobre vidro Corning. ....	100
3.6- Gráfico de $\sigma$ x $t_f$ , para filmes depositados por "sputtering" sobre Si monocristalino. ....	102
3.7- Gráfico de $\sigma$ x $P_{\text{Ar}}$ , para filmes depositados por "sputtering", $t_f = 1000\text{\AA}$ . ....	103
3.8- Gráfico de $\sigma$ x $t_x$ para filmes evaporados. ....	106
3.9- Gráfico de $\epsilon$ x $t_f$ , para filmes depositados por evaporação e "sputtering" sobre vidro Corning. ....	108

3.10- Gráfico de $\epsilon \times t_f$ e $\rho \times t_f$ para filmes depositados por "sputtering" sobre Si monocristalino. ....	110
3.11- Gráfico de $\epsilon \times P_{Ar}$ , para filmes depositados por "sputtering", $t_f = 1000\overset{O}{\text{Å}}$ . ....	111
3.12- Gráfico de $\epsilon \times P_{Ar}$ , para filmes depositados por "sputtering", $t_f = 500, 1000$ e $1500\overset{O}{\text{Å}}$ . ....	113
3.13- Gráfico de $\epsilon \times T_s$ , para filmes depositados por "sputtering". ....	114
3.14- Gráfico de $G \times t_f$ e $G \times P_{Ar}$ , para filmes depositados por evaporação e "sputtering". ....	118
3.15- Gráfico da resistência elétrica $\times t_f$ , para filmes depositados por evaporação e "sputtering". ....	121
3.16- Gráfico de $\rho \times t_f$ e $\rho \times P_{Ar}$ , para filmes depositados por "sputtering". ....	123
3.17- Gráfico de $\rho \times t_f$ e $\rho \times t_x$ , para filmes evaporados ....	124
3.18- Gráfico de $\rho \times P_{Ar}$ , para filmes depositados por "sputtering", $t_f = 500, 1000$ e $1500\overset{O}{\text{Å}}$ . ....	126
3.19- Fotomicrografias óticas de trincas em um filme de Nb/Pd, depositado por "sputtering" a $3,0 \times 10^{-2}$ mbar/Ar ..	128
3.20- Idem ao acima para $P_{Ar} = 3,0 \times 10^{-2}$ mbar e $t_f = 1000\overset{O}{\text{Å}}$ ..	129
3.21- Idem ao acima com $t_f = 500\overset{O}{\text{Å}}$ . ....	129
3.22- Fotomicrografias óticas de padrões senoidal de descolamentos em filmes depositados por "sputtering" sobre mica e NaCl a $3,0 \times 10^{-2}$ mbar/Ar. ....	131
3.23- Idem ao acima, para filmes depositados por "sputtering" a $9,5 \times 10^{-2}$ mbar/Ar sobre vidro Corning. ....	133

3.24-	Fotomicrografias óticas de padrões de falhas na forma de morros em filmes depositados por "sputtering" a $3,0 \times 10^{-2}$ mbar/Ar .....	134
3.25-	Idem ao acima, as falhas surgiram espontaneamente, $t_f = 1000\text{Å}$ .....	136
3.26-	Idem ao acima, as falhas foram rproduzidas pela hidrogenação do filme, $t_f = 3000\text{Å}$ .....	136
3.27-	Fotomicrografias óticas de padrões de falhas na forma de montanhas em filmes depositados por "sputtering" a $3,0 \times 10^{-2}$ mbar/Ar. ....	137
3.28-	Gráfico de $\sigma$ x tempo de hidrogenação para diferentes fluxos de $H_2$ . ....	139
3.29-	Gráfico de $\sigma_{\max}$ (estável) e $\sigma_c$ (falhas) x $t_f$ para filmes hidrogenados a fluxo constante de 2ml/min. ....	141
3.30-	Gráfico de $\sigma_{\max}$ x $P_{Ar}$ para filmes hidrogenados a fluxo constante de 2,0ml/min., $t_f = 500, 1000$ e $1500\text{Å}$ . ....	143
Tab.3.1-	Relação das amostras usadas neste trabalho. ....	87
3.2-	Resultado das amostras por espectroscopia Auger .....	90
3.3-	Deformação mecânica para filmes de Nb/Pd depositados em vários tipos de substratos .....	116
Fig.4.1-	Representação da estrutura de zona da microestrutura de um filme .....	160
4.2-	Micrografias de um filme de Nb depositado por "sputtering" a diferentes pressões de argônio .....	164
4.3-	Gráfico $\sigma$ x energia cinética dos átomos evaporados e es <u>que</u> ma da correspondente microestrutura .....	166
4.4-	Esquema da deformação de uma rede cristalina cúbica, pelo efeito da tensão $\sigma$ . ....	166

4.5- Gráfico do ajuste linear de $\sigma$ x $\epsilon$ para filmes de Nb/Pd depositado por "sputtering" (RF). .....	166
4.6- Variação do tamanho das regiões descoladas em um filme com gradiente de espessura. ....	170
4.7- Esquema do efeito de flambagem em um filme sob tensão de compressão. ....	187
4.8- Gráfico de $\sigma_c$ x $t_f$ . ....	187
4.9- Gráfico de $\epsilon$ x $t_f$ x $P_{Ar}$ para filmes de Nb/Pd depositado por "sputtering". ....	198

Tab.4.1- Relação dos principais trabalhos apresentados na literatura sobre falhas mecânicas em filmes finos .....	185
---	-----

# SÍMBOLOS USADOS (UNIDADES)

$d^{\perp}(\text{\AA})$	: distância entre os planos cristalinos de um filme, paralelos à sua superfície
$d^{\parallel}(\text{\AA})$	: distância entre os planos cristalinos de um filme, perpendiculares à sua superfície
$d_o(\text{\AA})$	: distância interplanar de um material em volume
$E(\text{dyn/cm}^2)$	: módulo de Young
EB	: eletron beam
$G(\text{\AA})$	: tamanho de grão de um material policristalino
$I(\text{A})$	: corrente elétrica
$P_{\text{Ar}}(\text{mbar})$	: pressão do plasma de argônio
$R(\text{m})$	: raio de curvatura
RF	: radio frequency
$t_f(\text{\AA})$	: espessura do filme
$t_s(\text{\AA})$	: espessura do substrato
$t_x(\text{\AA}/\text{s})$	: taxa de deposição
$T(^{\circ}\text{C})$	: temperatura
$V(\text{v})$	: tensão elétrica
$\alpha(^{\circ}\text{C}^{-1})$	: coeficiente de dilatação térmica
$\gamma(\text{dyn/cm}^2)$	: energia de adesão
$\epsilon$	: deformação mecânica ("strain")
$\nu$	: razão de Poisson
$\sigma(\text{dyn/cm}^2)$	: tensão mecânica residual
$\sigma(\text{ " " })_{\text{term}}$	: tensão mecânica de origem termica
$\sigma(\text{ " " })_{\Delta\alpha}$	: tensão mecânica devido a diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica
$\sigma(\text{ " " })_{\text{cresc}}$	: tensão mecânica originada no processo de deposição (crescimento) de um filme
$\sigma(\text{ " " })_c$	: tensão mecânica crítica para originar falhas no filme
$\sigma(\text{ " " })_{\text{max}}$	: tensão mecânica máxima, sem rompimento
$\rho(\Omega.\text{cm})$	: resistividade elétrica



## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

#### Objetivos do Capítulo:

Neste capítulo serão apresentados os conceitos básicos das propriedades mecânicas em filmes. Inicialmente será descrita cada propriedade específica, com ênfase na tensão mecânica, assunto central deste trabalho.

Será mostrado através da teoria de elasticidade como a tensão pode ser determinada pela medida da deformação mecânica do filme ou do conjunto filme-substrato. Descrever-se-á os métodos experimentais empregados para a determinação da tensão mecânica, com especial atenção para as técnicas do método de flexão, um dos mais utilizados.

Serão ainda discutidos os principais modelos propostos até o momento para explicar a origem da tensão mecânica em filmes e o fenômeno de falhas mecânicas nestes materiais. Finalmente, descrever-se-á os objetivos do trabalho.

## 1.1- PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES FINOS

É inegável atualmente a grande importância dos filmes e coberturas sólidas, tanto tecnológica quanto academicamente. O grande potencial técnico dos filmes finos, com aplicações que vão desde a microeletrônica à ótica integrada, tem resultado em um grande número de componentes, detetores e muitas outras aplicações. Por outro lado, fenômenos físicos peculiares à estrutura e dimensões deste sistema, tem estimulado estudos acadêmicos na área de física de estado sólido. Pode-se afirmar que hoje existe uma ciência e tecnologia em filmes finos.

De uma maneira geral, os estudos em filmes podem ser convencionalmente classificados em funções de suas propriedades elétricas, óticas, magnéticas, estruturais (crescimento) e mecânicas. Nesta última está incluído este trabalho.

O interesse nas propriedades mecânicas dos filmes tem caminhado lado a lado ao interesse em suas outras propriedades, e a principal razão disto deve-se ao fenômeno singular do desenvolvimento de uma energia elástica no sistema filme-substrato durante o crescimento do filme.

Nas propriedades mecânicas dos filmes estão incluídos, além da energia elástica ou tensão mecânica, como é comumente usado, estudos sobre a adesão (ou aderência) do filme à superfície depositada (substrato) e sobre as propriedades mecânicas intrínsecas, entendidas como aquelas propriedades estudadas em materiais sólidos com volumes ("bulk") como as curvas tensão-deformação, constantes elásticas, microdureza, etc.

Discutiremos abaixo cada propriedade resumidamente, procurando indicar as referências de revisão e aquelas mais significativas sobre aspectos específicos de interesse.

#### 1.1a- Tensão mecânica ("stress")

É certamente o assunto mais estudado entre as propriedades mecânicas de filmes, contando com uma grande quantidade de informações e referências. A razão disto reside no interesse acadêmico do fenômeno em si e na forte correlação observada entre a tensão mecânica e as propriedades físicas do filme. Atualmente este efeito é utilizado para se conseguir propriedades eletrônicas muito específicas em filmes semicondutores, que não seriam possíveis com o filme no estado normal.

O primeiro estudo sobre o assunto do qual se tem conhecimento foi feito por Mill (01) já em 1877, quando foram feitas medidas da tensão mecânica armazenada em filmes depositados quimicamente sobre bulbos de termômetros. Um estudo mais cuidadoso foi feito por Stoney em 1909, para filmes de Ni eletrodepositados (02). Desde então muitos estudos foram feitos, relatando medidas e análises da tensão mecânica para filmes de vários tipos de materiais depositados por diversas técnicas e condições.

Um resumo até 1976 sobre os resultados de medidas da tensão mecânica em filmes e dos modelos propostos até então para explicar suas origens, pode ser encontrado nas referências (03-06). Nestes livros, além da tensão mecânica são tratadas também a adesão e as propriedades mecânicas intrínse

cas.

De uma maneira geral a tensão mecânica residual observada em um filme após sua deposição, resulta de rearranjos atômicos que ocorrem durante a deposição do filme, que são parcialmente impedidos devido ao seu vínculo com o substrato. Estes rearranjos podem ocorrer simplesmente por expansão térmica diferenciada entre o filme e o substrato ou por alterações na microestrutura do filme. Tensões de tração e compressão tão altas quanto  $10^9$  a  $10^{10}$  dyn/cm<sup>2</sup> ( $10^8$  a  $10^9$  N/m<sup>2</sup>) são obtidas em filmes depositados pelas mais diversas técnicas e condições (05).

Como este trabalho está centrado no estudo das tensões mecânicas em filmes de Nb/Pd, trataremos com detalhes nas próximas seções deste capítulo, os métodos de medidas e os modelos existentes até o momento para explicar as origens das tensões mecânicas em filmes finos.

#### 1.1b- Adesão

Apesar de sua importância em aplicações tecnológicas, o estudo da adesão de filmes em superfícies sólidas, não se encontra tão avançado quanto os estudos sobre a tensão mecânica. Isto se deve às dificuldades tanto experimentais quanto teóricas, encontradas na abordagem do assunto.

A primeira tentativa de se medir a adesão em filmes foi feita em 1935 por Strong (07), usando o método da "fita scotch" (fita adesiva). Embora não produza resultados quantitativos, o método continua ainda em uso devido a facilidade de aplicação, podendo em muitas situações fornecer resul

tados qualitativos comparativos.

Atualmente os métodos experimentais de medidas de adesão são classificados em mecânicos e não-mecânicos, ambos subdivididos em métodos qualitativos e quantitativos. Um resumo descrevendo-os e apresentando resultados com numerosas referências é encontrado em (05), para trabalhos realizados até 1970. Um excelente resumo atualizado é encontrado em (08) que apresenta um enfoque conceitual da adesão entre duas superfícies e, em especial, entre um filme e seu substrato, bem como métodos experimentais mais atualizados para medidas da adesão em filmes, mostrando inclusive, equipamentos comerciais já existentes.

Conceitualmente a adesão é entendida como a intensidade das ligações entre duas superfícies. Estas ligações que são atômicas ou moleculares podem ser do tipo van der Waals, eletrostáticas ou ligações químicas, e ocorrem através de uma camada interfacial geralmente muito fina, formada entre o filme e o substrato. Entende-se que uma medida correta da adesão é feita quando a separação entre as superfícies ocorre na camada interfacial e não na região do filme ou do substrato.

Acredita-se que os parâmetros da camada interfacial como a ligação atômica que se forma, a tensão mecânica residual, as constantes elásticas e a resistência à fratura, são fundamentais na determinação da intensidade da adesão. Assim, alterações destes parâmetros acarretam mudanças no valor da adesão e podem explicar o grande espalhamento de resultados obtidos em filmes supostamente iguais, já que o seu controle é difícil.

Experimentalmente observa-se que de fato, muitos fatores influenciam a adesão entre um filme e seu substrato. Assim, nota-se que a natureza dos materiais do par filme-substrato é fundamental na adesão pois determinará o tipo de ligação e a natureza da interface a ser formada. Também a limpeza e tratamento dado ao substrato antes da deposição pode alterar o valor da adesão, já que uma camada artificial pode ser introduzida entre o filme e o substrato, dependendo do processo de limpeza utilizado. Neste sentido, nas deposições a vácuo são indicadas limpezas "in situ", para definir-se claramente quais são as superfícies que entrarão em contato.

As técnicas e condições de deposição também alteram as características da interface e então da adesão. Em geral filmes depositados por "sputtering" a baixas pressões do plasma, tem uma maior aderência que os evaporados, pois as energias dos átomos incidentes sobre o substrato é maior na primeira técnica, produzindo além de uma limpeza, por "resputtering" de contaminantes fracamente ligados ao substrato (como gases adsorvidos), uma maior penetração dos átomos incidentes. Da mesma forma, a temperatura também altera a adesão pois pode modificar a mobilidade, difusão e reatividade dos átomos do filme com a superfície do substrato.

Até o momento, dois métodos têm sido os mais utilizados para medidas da adesão em filmes: o método da arrancagem direta\* ("direct pull-off method") e o teste da risca gem ("scratch test") (08). Recentemente novos métodos têm sido desenvolvidos, como as de pulsos de laser (09) e de imagens

\* tradução pessoal

acústicas (10), as quais têm a vantagem de não serem destrutivas.

No método da arrancagem direta um pequeno pino ou barra é colado no filme, pelo qual é aplicado controladamente uma força de tração perpendicular. A adesão é dada pelo valor da força que arranca o filme do substrato. Embora bastante simples no seu princípio, o método apresenta o inconveniente da necessidade de usar-se um agente adesivo para fixar o pino. O adesivo pode penetrar no filme ou criar concentrações de tensão no local de sua aplicação, geradas durante o processo de secagem. Há ainda a limitação natural de que a força de adesão deve ser menor que a resistência à ruptura do adesivo. Para obter-se resultados significativos é importante que sejam feitas várias medidas na mesma amostra, para posterior tratamento estatístico dos resultados obtidos, como pode ser visto nas medidas de adesão de filmes de Ag sobre vidro (11) e de Cu, Ag, Au, Al, In, Sn e Pd sobre quartzo (12), onde as intensidades obtidas são de ordem de  $10^7$  a  $10^8$  N/m<sup>2</sup>, ou seja as interações na interface entre o filme e o substrato são do tipo van der Waals.

Atualmente existem equipamentos comerciais para a medida da adesão, baseados no método de arrancagem direta, como o "Adherence Tester Sebastian I" (Quad Group Inc., USA). Este equipamento foi usado nas medidas realizadas neste trabalho.

A medida da adesão pelo teste da riscagem surgiu dos testes de indentação, comumente usados para medidas da dureza de um material. Neste método um indentador é movimentado relativamente à superfície do filme, aplicando sobre este uma força normal que é progressivamente aumentada. A uma deter

minada carga ou força crítica o filme começa a ser retirado do substrato. Esta força normal crítica é considerada como uma medida da adesão entre o filme e o substrato. Os indentadores frequentemente usados são hemisféricos e de um material duro, geralmente diamante. A força crítica (adesão) é calculada a partir da carga crítica, da geometria do indentador e das dimensões do canal resultante da riscagem da superfície do filme, que é observado por microscopia ótica e eletrônica ou por técnicas mais sofisticadas como a de emissão acústica (13).

Diversos fatores influenciam as medidas da adesão pelo teste de riscagem, tais como a dureza do substrato e do filme, o raio do indentador, a espessura do filme e outros. Uma excelente revisão do método com muitas referências é encontrada em (09).

O teste da riscagem foi usado já em 1950 para estudos da adesão em filmes de Cr evaporados sobre vidro (14). Atualmente ele é particularmente usado para medidas de adesão de filmes e coberturas de alta dureza, geralmente empregados como superfícies de proteção. Por este método, adesões de até  $10^9 \text{ N/m}^2$ , ou cargas críticas de 5Kg são medidas para filmes de TiN (15,16).

De uma maneira geral as medidas da adesão entre um filme e seu substrato apresentam espalhamentos de resultados para diferentes técnicas de medidas, e principalmente entre os apresentados na literatura. Todavia, pela quantidade de informações adquiridas até o momento sobre o assunto, e com a evolução das técnicas de deposição e análises de filmes finos, o estudo da adesão neste sistema tende a evoluir bastante (17).



### 1.1c- Propriedades mecânicas intrínsecas

Um filme sólido quando livre do substrato tem propriedades mecânicas intrínsecas que podem ser muito diferentes das do mesmo material em volume.

O estudo das propriedades mecânicas intrínsecas de um filme é muito semelhante ao realizado para um material em volume, estando centralizado nos resultados obtidos das curvas tensão-deformação e nos mecanismos que possam explicá-los, à partir dos conceitos básicos de deslocamentos.

Vários métodos experimentais específicos para filmes finos têm sido propostos para a determinação experimental das curvas tensão-deformação, dos módulos elásticos, da resistência à tração, da microdureza e de outras propriedades características do assunto. Como neste trabalho não será feito nenhum estudo sobre as propriedades mecânicas intrínsecas dos filmes de Nb/Pd, não nos estenderemos na matéria, observando porém, que excelentes resumos são encontrados em (04,05) para trabalhos realizados até 1970 e recentemente em (18).

## 1.2- MÉTODOS DE MEDIDAS DA TENSÃO MECÂNICA EM FILMES FINOS

### 1.2a- Análise do sistema elástico

Voltando à questão da tensão mecânica, assunto principal deste trabalho, discutiremos nesta seção os principais métodos usados para medi-la e na próxima, os modelos propostos para explicar sua origem.

A tensão mecânica que permanece armazenada em

um filme, chamada tensão residual, é determinada pela medida da deformação mecânica do próprio filme ou do sistema filme-substrato. Da teoria da elasticidade é possível obter uma relação entre a deformação medida e a tensão mecânica que a gera.

Para filmes policristalinos, dois métodos têm sido quase que exclusivamente usados para a determinação da tensão mecânica. No primeiro, conhecido como método de flexão, o filme é depositado sobre substratos flexíveis que se deformam esfericamente pelo efeito da tensão. Medindo-se o raio de curvatura ou equivalentemente a deflexão no centro do substrato, pode-se calcular a tensão mecânica residual  $\sigma$ . Pelo segundo método mede-se diretamente a deformação mecânica do filme ("strain") por técnicas de difração de raios-X e de elétrons. Pela deformação, a tensão residual pode ser calculada diretamente pela lei de Hook. Evidentemente que o segundo método só é aplicável a filmes cristalinos (poli ou mono).

Antes de entrarmos nos detalhes experimentais dos dois métodos e nas origens da tensão mecânica, mostraremos como calculá-la à partir do raio de curvatura do sistema filme-substrato.

Como já mencionamos, todos os filmes independentemente de seu método de preparação, mostram após sua deposição uma tensão mecânica residual  $\sigma$ . A tensão pode ser de tração, quando o filme tende a se contrair paralelamente à superfície do substrato, ou pode ser de compressão, quando tende a se expandir. Em situações especiais, a tensão residual pode romper o filme, descolando-o do substrato quando uma tensão de compressão estiver presente, ou trincando-o, quando sob tração. Este último assunto será tratado em detalhes neste traba

lho sob o título "falhas mecânicas".

A tensão gerada em um filme é planar, estando distribuída no próprio plano do filme. Inicialmente uma tensão  $\sigma_0$  é gerada no interior do filme, Fig.1.1a. Como existe um vínculo entre o filme e o substrato uma força de reação é transmitida ao substrato deformando-o, que por sua vez retransmite uma outra força ao filme. Quando a força resultante sobre uma seção reta do filme for nula, o sistema entra em equilíbrio e a tensão inicial  $\sigma_0$  é relaxada a uma tensão final  $\sigma'$ , Fig.1.1b. Em princípio  $\sigma'$  varia ao longo da espessura do filme.

Um outro efeito ocorre ainda no sistema filme-substrato. As forças iguais e de sentido opostos presentes em cada elemento, formam um conjugado que exercendo um momento flexiona o sistema. Uma nova distribuição da tensão é então obtida, Fig.1.1c. Esta tensão residual é a que se determina experimentalmente.

A tensão residual resulta então dos efeitos de relaxação longitudinal e de flexão, de uma tensão  $\sigma_0$  gerada inicialmente no filme. O fenômeno pode ser visualizado se considerarmos uma mola distendida (tensão de tração) ou comprimida (tensão de compressão) presa por suas extremidades a uma tira de um material flexível (substrato) e então liberada, Fig.1.2.

O sentido da curvatura pode então ser usado como um método bastante simples para determinar-se a natureza da tensão residual, já que filmes sob tração curvam-se na forma côncava e sob compressão na forma convexa, quando ob

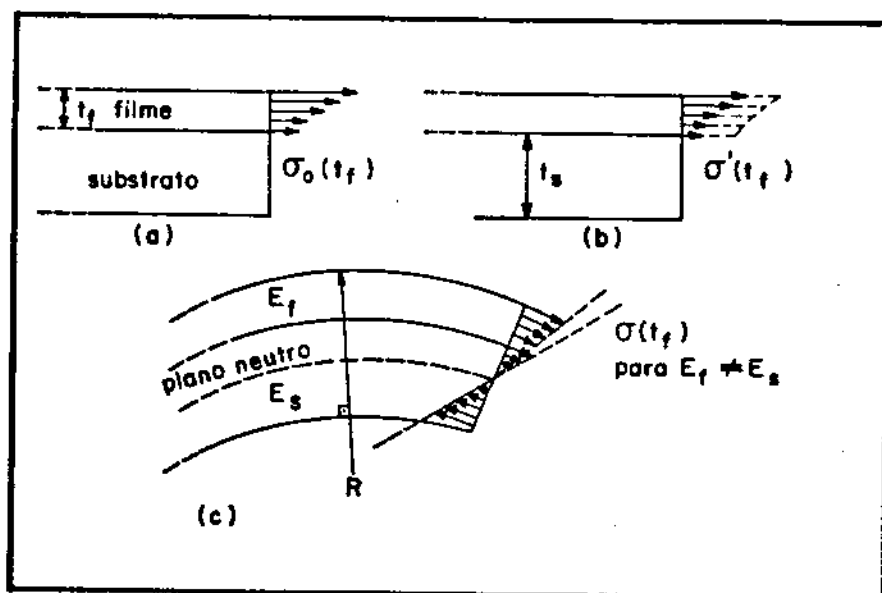


Fig.1.1- Uma tensãc mecânica  $\sigma_0$  gerada no filme (a) pode ser relaxada por uma deformação longitudinal, resultando em uma tensão  $\sigma'$  (b) ou por uma flexão esférica, resultando em uma tensão  $\sigma$ (c).

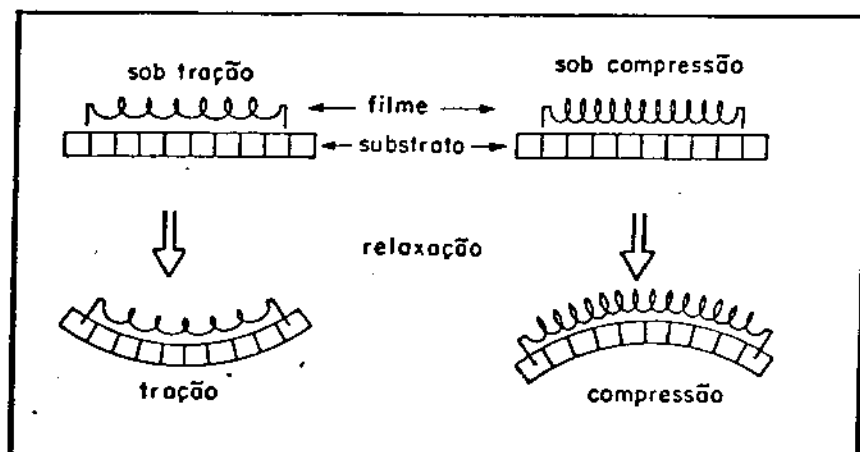


Fig.1.2- Relaxação por flexão de uma mola (filme) distendida e comprimida, presa a um suporte flexível (substrato).

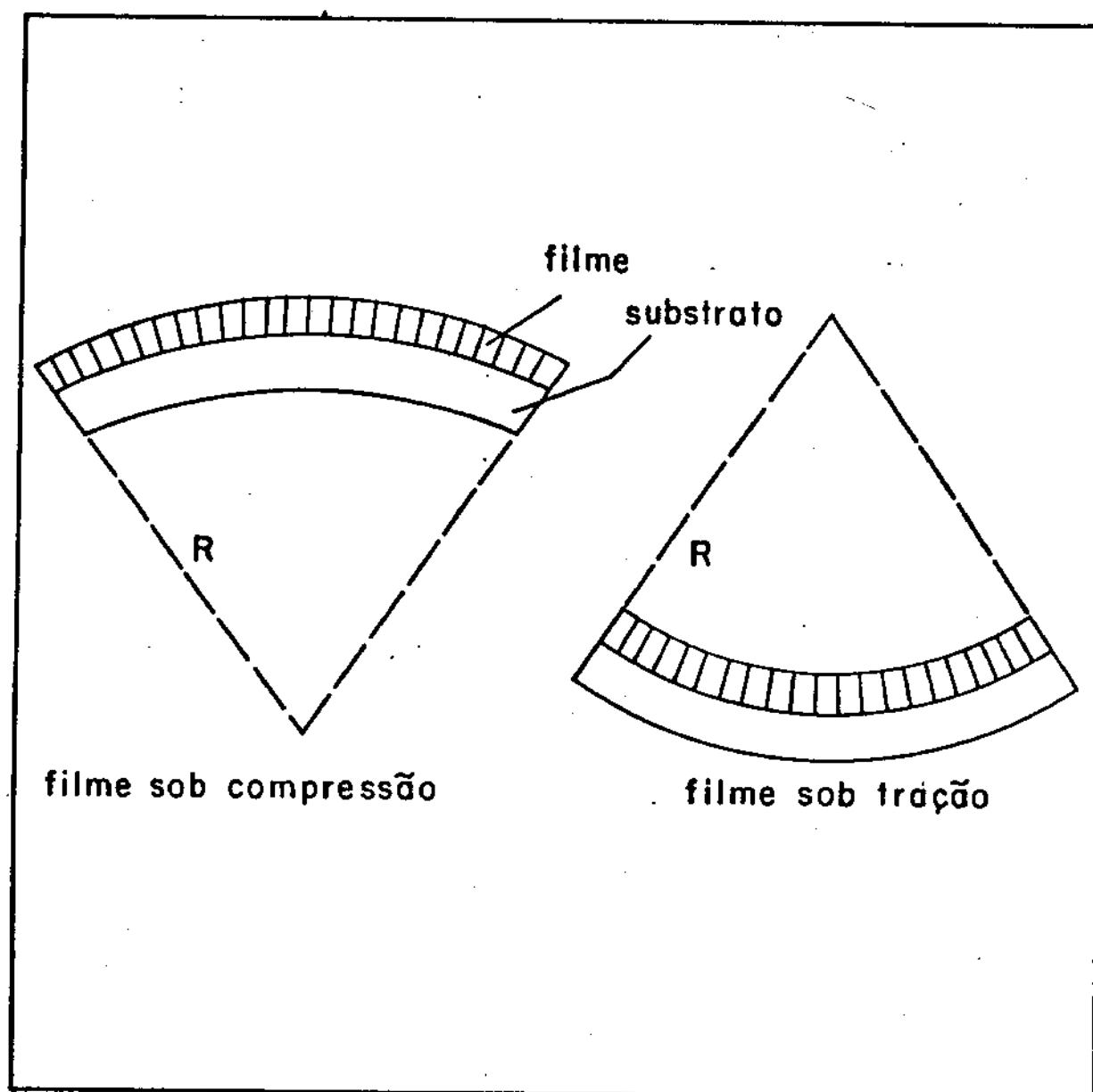


Fig.1.3- Deformações esféricas de raio  $R$  convexa e côncava sofridas pelo sistema filme-substrato quando é gerada no filme uma tensão mecânica de compressão e tração, respectivamente.

servados pelo lado do filme, Fig.1.3.

Uma análise detalhada do problema elástico envolvido no sistema filme-substrato é apresentada em (05), onde são mostrados cálculos do momento e da tensão residual  $\sigma$  para o caso particular de tensões homogêneas e isotrópicas. Numerosas referências são indicadas.

Em um excelente artigo, Röll determina a expressão da tensão residual para a situação genérica de não homogeneidade e anisotropia (19). A partir das condições de equilíbrio de forças e momento do sistema filme-substrato e da lei de Hook para tensões planares, é obtida uma expressão para a tensão  $\sigma_{ik}(x,y,z)$ , em função das constantes elásticas do sistema (módulo de Young  $E$  e razão de Poisson  $\nu$ ), das espessuras do filme e do substrato, da tensão inicial média  $\langle \sigma_{ik}^0(x,y,z) \rangle$  e dos tensores de deformação. Os cálculos, embora simples, são extensos e trabalhosos e não os apresentaremos aqui.

A grande maioria de métodos experimentais de determinação da tensão mecânica em filmes policristalinos consideram-na planar, homogênea e isotrópica. De fato, os modelos existentes até o momento para a origem das tensões nestes filmes, resultam em tensões homogêneas e isotrópicas, embora anisotropias tenham sido observadas em filmes de Fe evaporados (20). Da mesma forma, nenhum método experimental foi até então usado para verificar-se ou não a homogeneidade da tensão residual. Como neste trabalho também consideramos a isotropia e homogeneidade da tensão, deduziremos a expressão de  $\sigma$  para este caso especial.

A lei de Hooke para materiais isotrópicos e li

neares é escrita como:

$$\epsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_z + \sigma_x)] \quad (1.1)$$

$$\epsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)]$$

Para uma tensão planar e homogênea:

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma \quad \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \sigma_z = 0$$

Logo a tensão mecânica é escrita como:

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma = \frac{E}{(1-\nu)} \epsilon \quad (1.2)$$

ou

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma = - \frac{E}{2\nu} \epsilon_z$$

para

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon \quad \text{e} \quad \epsilon_z \neq 0.$$

Aplicando estas relações para um filme depositado sobre um substrato na forma de uma tira de largura  $L$ , pode-se obter a tensão mecânica armazenada no filme após a relaxação por flexão do substrato, Fig.1.1c.

Qualquer seção transversal do sistema filme-substrato estará em equilíbrio após as relaxações. Logo a força e o momento resultante sobre ela, devem ser nulos. Se  $F_f$  e  $F_s$  são as forças resultantes sobre o filme e o substrato respectivamente, aplicadas nos centros geométricos das duas seções retas, tem-se pela Fig.1.4a:

$$a) F_f - F_s = 0 \quad (1.3)$$

$$b) F_f \left( \frac{t_f + t_s}{2} \right) = F_s \left( \frac{t_f + t_s}{2} \right) = M_f + M_s \quad (1.4)$$

onde  $M_f$  e  $M_s$  são os momentos resultantes da ação das forças  $F_f$  e  $F_s$ .

Pela teoria da elasticidade aplicada a flexões puras (21), pode-se escrever:

$$F = \int_A dF = \int_A \sigma_y dA \quad (1.5)$$

$$M = - \int_A z dF = - \int_A z \sigma_y dA$$

$$\epsilon_x = \epsilon_y = - \frac{z}{R} \quad (1.6)$$

onde  $R$  é o raio de curvatura após a flexão do sistema.

Nestas expressões a coordenada  $z$  é orientada no sentido da curvatura do sistema e medida a partir do seu pla



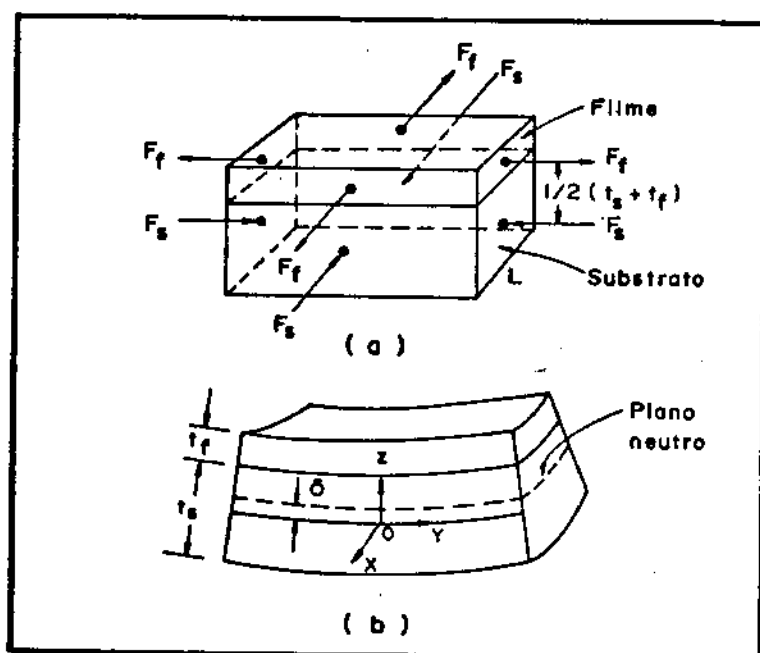


Fig.1.4- Forças resultantes aplicadas em um filme e seu substrato, para uma tensão mecânica de tração (a) e deslocamento  $\delta$  do plano neutro, em relação a um sistema de coordenadas com a origem em  $t_s/2$ .

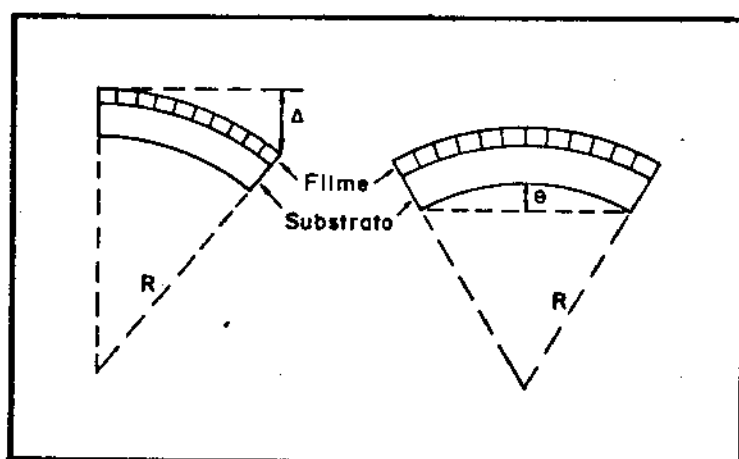


Fig.1.5- Parâmetros raio de curvatura  $R$ , deflexões  $\Delta$  e  $\theta$  de um sistema filme-substrato, comumente medidos para o cálculo da tensão mecânica residual  $\sigma$ .

no neutro (superfície que não se deforma com a flexão). Sem a presença do filme, este plano estaria situado no centro do subtrato, ou seja, em  $t_s/2$ . Depositado o filme ele se desloca de  $\delta$  em relação ao centro, Fig.1.4b.

Para um sistema de coordenadas com a origem em  $t_s/2$ , Fig.1.4b, a expressão (1.6) para a deformação é reescrita como:

$$\epsilon_x = \epsilon_y = - \frac{(z-\delta)}{R}$$

e de (1.2):

$$\sigma_x = \sigma_y = - \frac{E}{(1-\nu)R} \cdot (z-\delta)$$

logo, de (1.5):

$$M = \frac{E}{(1-\nu)R} \cdot \int (z-\delta)^2 Ldz \quad (1.7)$$

pois  $dA = Ldz$ .

Pode-se então calcular os momentos por:

$$M_f = \frac{E_f}{(1-\nu_f)R} \cdot \int_{t_s/2}^{t_s/2+t_f} (z-\delta)^2 Ldz$$

$$M_s = \frac{E_s}{(1-\nu_s)R} \cdot \int_{-t_s/2}^{t_s/2} (z-\delta)^2 Ldz \quad (1.8)$$

cujas soluções são:

$$M_s = \frac{E_s L}{(1-\nu_s) R} \cdot \left( \frac{t_s^3}{12} + t_s \delta \right) \quad (1.9)$$

$$M_f = \frac{E_f L}{(1-\nu_f) R} \cdot \left[ \frac{t_f^3}{12} + t_f \left( \delta - \frac{t_s + t_f}{2} \right) \right]$$

O deslocamento  $\delta$  pode ser calculado considerando-se a resultante das forças em uma seção reta do conjunto filme-substrato. Para um sistema de coordenadas com a origem no plano neutro tem-se:

$$\sum \int_A \sigma_y dA = \sum \int_A \frac{E}{(1-\nu) R} z dz = 0$$

ou seja,

$$E_s z^2 \Big|_{-(t_s/2+\delta)}^0 + E_s z^2 \Big|_0^{t_s/2-\delta} + E_f z^2 \Big|_{t_s/2-\delta}^{t_s/2-\delta+t_f} = 0$$

obtendo-se:

$$\delta = \frac{E_f t_f (t_s + t_f)}{2(E_s t_s + E_f t_f)} \quad (1.10)$$

Como geralmente  $t_f/t_s \ll 1$ ,  $\nu_s \approx \nu_f$  (aproximada

mente igual a  $1/3$ ), e mantendo-se apenas os termos lineares em  $t_f/t_s$ , obtém-se:

$$\delta = t_f/2$$

$$M_s = \frac{E_s L t_s^3}{12(1-\nu_s)R} \quad (1.11)$$

$$M_f = \frac{E_f L}{(1-\nu_s)R} \cdot \left( \frac{t_f^3}{12} + \frac{t_f \cdot t_s^2}{4} \right) \approx \frac{E_f L}{(1-\nu_s)R} \cdot \frac{t_f t_s^2}{4}$$

logo, de (1.4) e (1.11):

$$\begin{aligned} F_f &= \frac{2(M_f + M_s)}{(t_s + t_f)} = \frac{1}{(t_s + t_f)} \cdot \left[ \frac{E_s L t_s^3}{(1-\nu_s)R} \left( \frac{1}{6} + \frac{E_f t_f}{2E_s t_s} \right) \right] \\ &\approx \frac{E_s t_s^2 L}{6(1-\nu_s)R} \end{aligned}$$

Portanto uma tensão média no filme pode ser calculada por:

$$\langle \sigma \rangle = \frac{\bar{F}_f}{L \cdot t_f} = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)R} \cdot \frac{t_s^2}{t_f} \quad (1.12)$$

que dá a tensão média armazenada no filme após o relaxamento da tensão por flexão. Deve-se notar que neste cálculo não está incluído o relaxamento longitudinal.

A expressão (1.12) é usada para a determinação da tensão residual pelo método de flexão. Embora ela tenha sido obtida considerando-se apenas a deformação por flexão, Röll em (19) mostra que no caso de tensões homogêneas e isotrópicas a deformação pela relaxação longitudinal do substrato é de fato desprezível.

Uma variante do método é a medida da deflexão  $\Delta$  da extremidade livre da tira, ou a deflexão  $\theta$  do centro do sistema filme-substrato (geralmente circular). Em ambas as situações as extremidades dos substratos são livres, Fig.1.5, e as seguintes relações são válidas:

$$\Delta = \frac{l^2}{2R} \quad e \quad \theta = \frac{D^2}{8R} \quad (1.13)$$

onde  $l$  é o comprimento da tira e  $D$  o diâmetro do substrato circular.

#### 1.2b- Técnicas do método de flexão

Várias técnicas têm sido usadas para medir-se o raio de curvatura ou a deflexão da extremidade ou do centro de um sistema filme-substrato, e então determinar-se a tensão residual pela expressão (1.12). Estas técnicas chamadas de "flexão de barras (ou placas)" são apresentadas em (05) num excelente resumo até 1970. Desde então surgiram versões mais cuidadosas e automatizadas destas técnicas e outras novas. Faremos um resumo das mesmas até a situação atual, indicando as referências mais significativas.

De uma maneira geral, as técnicas podem ser classificadas em mecânicas, elétricas, óticas e técnicas de raios-X.

As técnicas mecânicas surgiram como o início das medidas de tensão e caracterizam-se pela necessidade de um contato mecânico com o substrato, geralmente usado como um dos braços de um sistema de alavancas (05). Como detetor dos deslocamentos (deflexões) costuma-se usar microbalanças (22, 23). Estas técnicas têm uso restrito pela possibilidade de mascaramento dos resultados devido ao acoplamento mecânico e também pelas dificuldades em adaptá-las para medidas "in-situ". Recentemente, Tsukamoto construiu um equipamento automatizado, baseado em um micro-indentador, onde além da tensão mecânica é possível medir-se o módulo de Young e a microdureza do filme (24). A tensão mecânica é determinada pela medida da deflexão central do substrato.

Medidas da deflexão pelas técnicas elétricas incluem o simples uso de um micrômetro acoplado com um multímetro, usado para detetar o contato mecânico com o filme (25), e principalmente a técnica capacitiva, onde o sistema filme-substrato é usado como uma das placas de um capacitor, ou como elemento modificador da capacitância (05). A técnica capacitiva tem sido bastante usada devido a sua alta sensibilidade e por permitir facilmente medidas "in-situ", mesmo em de posição a vácuo. Abermann utilizou-a em um extenso estudo sobre as origens da tensão mecânica em filmes finos e ultrafinos, obtendo sensibilidades de  $0,2 \text{ dyn/cm}$  em medidas típicas de dezenas e até centenas de  $\text{dyn/cm}$  (26). Recentemente a técnica tem sido utilizada para medir-se o módulo de Young e a

fricção interna de um filme, através da alteração da frequência de ressonância do sistema filme-substrato usado como placa vibrante (27). Sensibilidades típicas de  $2,0 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$  em filmes de  $1000\text{\AA}$  são obtidas pelas técnicas capacitivas, para filmes com tensões da ordem de  $10^9 \text{ dyn/cm}^2$ .

As técnicas óticas são indiscutivelmente as mais utilizadas nas medidas dos raios de curvatura pelo método de flexão, devido a simplicidade da montagem experimental, não necessitar de contatos mecânicos e pela facilidade em utilizá-las para medidas "in situ". Elas incluem desde a simples medida de deslocamento da extremidade livre do substrato por meio de um microscópio ótico (05) a medidas mais elaboradas do raio de curvatura pelo desvio de um feixe de luz incidente sobre o sistema filme-substrato (05,28,29). Recentemente projetamos e construímos um equipamento para medidas do raio de curvatura após a deposição dos filmes (30) e para medidas "in situ" em filmes obtidos por eletrodeposição (31), baseado no desvio sofrido por um feixe de laser de He-Ne ao refletir-se no substrato curvado pelo filme. Também recentemente, foi mostrado um equipamento para medidas "in situ" da deflexão central de amostras com bordas livres, pela dupla reflexão de um feixe de laser (32). As deflexões do sistema filme-substrato são medidas também por técnicas óticas de interferometria, pela observação das franjas de interferência resultantes da incidência de uma luz sobre a superfície curva da (05). Esta técnica é tão sensível quanto as capacitivas embora não seja tão simples operacionalmente, porém tem a grande vantagem de permitir medidas da anisotropia da tensão mecânica (20,33). A técnica foi utilizada por Butler para medidas

"in situ" da tensão e deformação mecânica em filmes eletrodepositados sobre eletrodos de fibras óticas (34).

As técnicas de raios-X para medidas da curvatura de um sistema filme-substrato exigem que o filme ou o substrato sejam monocristalinos, enquanto que as técnicas descritas acima são aplicáveis a quaisquer tipos de filme (incluindo os amorfos). Tem sido as técnicas mais utilizadas na determinação da tensão residual em semicondutores, já que os substratos e filmes são quase sempre monocristalinos. As técnicas baseiam-se no fato de que as condições de Bragg para a difração de um feixe de raios-X variam ao longo da amostra devido a sua curvatura. São usadas técnicas de topografia de raios-X por duplos cristais, que caracterizam-se por não exigirem movimentos da amostra (35) e técnicas de ajustes manuais ou automatizados do ângulo de Bragg pela rotação e/ou translação da amostra (36,37). Todas estas técnicas mostram uma sensibilidade tão alta quanto as óticas, embora sejam difíceis de serem usadas para medidas "in situ" da curvatura do conjunto filme-substrato.

#### 1.2c- Técnicas de medidas diretas da deformação mecânica

Finalmente comentaremos o método de determinação da tensão mecânica pela medida direta da deformação e por técnicas de difração de raios-X ou de elétrons, em filmes cristalinos. A deformação pode ser obtida pelo desvio da posição dos picos de difração do espectro do filme em relação aos picos de um monocristal do mesmo material do filme, ou pela variação da largura dos picos (05).



Na técnica usual de difração de raios-X por reflexão ( $\theta-2\theta$ ), determina-se à partir dos espectros o espaçamento  $d_f^1$  entre os planos cristalinos paralelos à superfície do filme e conseqüentemente a deformação  $\epsilon_z$ , pela qual a tensão residual pode ser calculada pela expressão (1.2):

$$\epsilon_z = \frac{d_f^1 - d_o}{d_o} \quad \text{logo,}$$

$$\sigma = - \frac{E_f}{2\nu_f} \epsilon_z = \frac{E_f}{2\nu_f} \cdot \left( \frac{d_o - d_f^1}{d_o} \right) \quad (1.14)$$

onde  $d_o$  é o espaçamento para a mesma família de planos do filme, mas medidos em um monocristal. Se por outro lado for medida a distância  $d''$  entre os planos perpendiculares a superfície do filme, tem-se:

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \frac{d_f'' - d_o}{d_o} \quad \text{logo,}$$

$$\sigma = \frac{E_f}{(1 - \nu_f)} \epsilon_x = \frac{E_f}{(1 - \nu_f)} \cdot \left( \frac{d_f'' - d_o}{d_o} \right). \quad (1.15)$$

Recentemente foi proposta uma técnica de difração de raios-X onde pode-se determinar o espaçamento entre planos cristalinos com ângulos variáveis em relação à superfície do filme (38), possibilitando inclusive o levanta

mento do perfil de deformação ao longo da sua espessura (39).

#### 1.2d- Outros métodos e técnicas

Muitas vezes são sugeridos métodos e técnicas pelas quais a tensão mecânica é determinada pelos efeitos provocados em alguma propriedade física do filme (05). A maioria destes processos não podem contudo ser considerados como métodos de determinação da tensão, pois não são feitas medidas da deformação mecânica do filme. Todavia, recentemente foi proposto um método de medida da deformação da rede cristalina de filmes epitaxiais, pela determinação do deslocamento do pico do espectro Raman de filmes sob tensão. Neste método a deformação é medida pela correlação existente entre o deslocamento do pico e a variação do parâmetro de rede do filme (40,41).

#### 1.2e- Cálculo da tensão térmica

Na determinação da tensão residual mede-se a deformação final do sistema filme-substrato independentemente dos mecanismos que a causaram. Todavia, pode-se calcular a componente da tensão originada por efeitos térmicos,  $\sigma_{term}$ .

Três mecanismos contribuem para a tensão térmica. Tensões podem surgir devido a gradientes de temperatura entre as faces e ao longo dos substratos, resultando nas componentes  $\sigma_{\Delta T}(norm)$  e  $\sigma_{\Delta T}(comp)$  respectivamente, e devido a diferenças nos coeficientes de dilatação térmica do material do filme e do substrato ( $\sigma_{\Delta \alpha}$ ). Pode-se então escrever:

$$\sigma_{\text{term}} = \sigma_{\Delta T}(\text{norm}) + \sigma_{\Delta T}(\text{comp}) + \sigma_{\Delta \alpha} . \quad (1.16)$$

As tensões térmicas  $\sigma_{\Delta T}(\text{norm})$  e  $\sigma_{\Delta T}(\text{comp})$  só existem para o sistema filme-substrato fora do equilíbrio térmico, como por exemplo nas medidas "in situ" da tensão residual. Mostra-se todavia, que suas contribuições à tensão total  $\sigma$  são desprezíveis (06,42).

A componente  $\sigma_{\Delta \alpha}$  surge quando ocorrerem diferenças de temperatura entre a deposição do filme e o estado em que o filme está sendo observado, se existirem diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato.

Supondo-se que: a) a temperatura do filme é a mesma do substrato, b) o filme está firmemente ligado ao substrato, c) as expansões térmicas são isotrópicas e que  $\alpha_f$  e  $\alpha_s$  sejam os coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato respectivamente, pode-se escrever a deformação mecânica gerada por este efeito térmico como:

$$\epsilon_{\text{term}} = \frac{\Delta l_s - \Delta l_f}{l_i} = \frac{(\alpha_s - \alpha_f) \Delta T l_i}{l_i} = \Delta \alpha \Delta T \quad (1.17)$$

e portanto,

$$\sigma_{\Delta \alpha} = \frac{E_f}{(1 - \nu_f)} \int_{T_d}^{T_m} \Delta \alpha dT \quad (1.18)$$

onde  $l_i$  é o comprimento inicial do filme e do substrato,  $T_m$  é a temperatura onde  $\sigma_{\Delta\alpha}$  é calculada e  $T_d$  a temperatura inicial ou média da deposição, se  $\sigma_{\Delta\alpha}$  é calculada após ou durante o crescimento do filme, respectivamente. O subscrito "s" refere-se a grandezas do substrato e "f" às do filme.

A tensão mecânica  $\sigma_{\Delta\alpha}$  nem sempre é desprezível podendo inclusive, ser a componente predominante da tensão residual, como por exemplo, na maioria do crescimento do filme por epitaxia (43).

A tensão térmica pode também ser determinada experimentalmente ao invés de calculada, medindo-se a deformação mecânica por ela causada (44). É necessário porém estar-se seguro que o processo de variação da temperatura não induza alterações na microestrutura do filme, que é um outro mecanismo de geração de tensão mecânica em filmes, como veremos a seguir.

### 1.3- ORIGEM DA TENSÃO MECÂNICA EM FILMES

Logo nos primeiros estudos da tensão mecânica em filmes policristalinos, observou-se que na grande maioria dos casos a tensão térmica não podia explicar os altos valores obtidos. Desta forma imaginou-se que uma outra tensão, originada no processo de crescimento do filme, deveria existir. Costuma-se então dividir a tensão residual em uma componente térmica,  $\sigma_{term}$  e outra componente de crescimento,  $\sigma_{cresc}$ , ou intrínseca como é muitas vezes chamada. Assim a tensão residual  $\sigma$  pode ser escrita como:

$$\sigma = \sigma_{\text{cresc}} + \sigma_{\text{term}} \quad (1.19)$$

A origem da tensão térmica é facilmente compreendida, como vimos na seção anterior, mas a origem da tensão de crescimento é ainda uma questão aberta. Vários modelos têm sido propostos mas a grande maioria deles com aplicabilidade limitada a situações específicas de deposição. Até 1976 vários artigos de revisão foram feitos sobre o assunto, destacando-se os trabalhos de Buckel (45), Kinoshita (46) e em especial os de Hoffmann (03). A partir de então, outros trabalhos surgiram, reanalisando os modelos já propostos ou sugerindo outros.

Nesta seção discutiremos os princípios básicos dos modelos que acreditamos serem os mais representativos dos processos físicos geradores de tensões mecânicas em filmes finos. Antes porém, passaremos a discutir a mecânica geral dos processos de geração da tensão mecânica.

### 1.3a- Mecanismo básico de geração da tensão

A origem da tensão mecânica em filmes reside no processo do deslocamento relativo entre os átomos do filme e do substrato e da presença de vínculos criados pelas ligações atômicas na interface filme-substrato, que restringe parcialmente estes deslocamentos. Estas alterações de posições dos átomos do filme que podem ocorrer durante ou após a deposição é que dão origem às deformações mecânicas e então à tensão.

A tensão mecânica surge então, do processo de

rearranjo dos átomos do filme ou equivalentemente da alteração do seu volume e do vínculo com o substrato. Se não houver rearranjos não haverá tensão, como é observado nos filmes amorfos de Bi e Sn, depositados a temperaturas abaixo de  $15^{\circ}\text{K}$ . Da mesma forma após retirar-se um filme de seu substrato a tensão residual se anula.

Duas questões surgem imediatamente: porque e como ocorrem os rearranjos atômicos no filme? A resposta à primeira questão é que filmes recém-depositados estão invariavelmente fora do equilíbrio, e o movimento atômico se dá na direção de um novo estado de equilíbrio ou em um de menor energia. Como o movimento dos átomos é apenas parcial pois é restringido pelas ligações com o substrato, este estado de menor energia não é atingido e o filme armazena uma energia elástica, ou uma tensão mecânica (evidentemente o sistema filme-substrato fica em um estado final de equilíbrio). Para a segunda quesção pode-se dizer que existem vários processos físicos de alteração do volume de um filme, como por exemplo: dilatação ou contração térmica, mudanças na microestrutura e composição e outros mecanismos. Cada um destes processos é considerado como um mecanismo de origem da tensão mecânica e serão discutidos a seguir.

O mecanismo básico de geração de tensão em um filme permite concluir que quando um processo físico acarreta uma dilatação no volume do filme, uma tensão de compressão é gerada e quando ocorre uma contração do volume, gera-se uma tensão de tração. Este mecanismo permite entender-se os sentidos de flexão de um substrato, relativamente à tensão mecânica gerada, Fig.1.3.

### 1.3b- Tensões térmicas

As tensões mecânicas geradas pela dilatação e contração térmica surgem devido as diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica do filme ( $\alpha_f$ ) e do substrato ( $\alpha_s$ ). Certamente é um dos mecanismos mais simples de variação volumétrica de um filme. Devido ao vínculo com o substrato, uma deformação mecânica planar e então uma tensão, origina-se na interface filme-substrato, cujas expressões são dadas pelas relações (1.17) e (1.18), respectivamente.

Para um substrato não aquecido externamente o próprio processo de deposição pode provocar um aquecimento no filme, com a temperatura variando com sua espessura. Neste caso uma temperatura média de deposição pode ser usada:

$$T_d = \frac{1}{t_f} \cdot \int_0^{t_f} T(t_f) dt_f \quad (1.20)$$

### 1.3c- Tensões de crescimento (ou intrínsecas)

De uma maneira geral os processos físicos que dão origem a tensões de compressão e tração são bem distintos entre si e variam com as técnicas e condições de deposição do filme.

É interessante observar que o modelo quantitativo conceitualmente mais bem elaborado é aplicado a filmes crescidos por epitaxia, ou seja, a filmes monocristalinos; em seguida vários modelos qualitativos e quantitativos de validade limitada ou específica são aplicáveis a filmes policrista

linos, não havendo porém nenhum modelo para explicar as origens das tensões mecânicas em filmes amorfos.

A grande maioria dos processos físicos geradores de tensões que passaremos a discutir abaixo, referem-se a filmes policristalinos (de interesse para este trabalho), depositados por evaporação e com tensões residuais de tração. Até o momento existe apenas um modelo proposto para explicar a tensão de compressão que é gerada em filmes depositados por "sputtering" em plasma de baixa pressão.

### 1- Modelo da tensão superficial

Nas primeiras fases de crescimento de um filme policristalino, pequenos cristais isolados entre si e de forma esférica são formados. Devido a tensão superficial, estes cristais estão comprimidos em relação ao espaçamento de um cristal sólido. Com a continuidade da evaporação, suas áreas aumentam diminuindo o efeito da força de tensão superficial e a rede cristalina dos pequenos cristais tende a expandir-se com seu crescimento. Porém, devido aos vínculos com o substrato, esta dilatação de volume é parcialmente impedida e uma tensão de compressão é gerada.

Mostra-se (47) que para um filme descontínuo formado por pequenos cristais de raio  $R$  o parâmetro de rede é dado por:

$$a = a_0 (1 - 2KY/3R) \quad (1.21)$$

onde  $K$  é o fator de compressibilidade do filme,  $Y$  a tensão superficial e  $a_0$  o parâmetro de rede do cristal sólido. Pode-se



verificar pela expressão acima, que de fato a rede se expande com o aumento de  $R$  e que portanto, para grandes valores de  $R$  (filme contínuo por exemplo) a tensão gerada por este mecanismo é desprezível, como sugerido por Abermann (26).

Abermann sugere ainda que no processo de coalescência onde pequenos grãos ( $<50\text{\AA}$ ) ainda isolados, se juntam para formar um filme contínuo, uma tensão de compressão é gerada pelo efeito da rápida expansão dos raios destes grãos (26). O filme ao fim desta fase é quase contínuo, apresentando uma quantidade muito grande de vazios entre os grãos e largos contornos de grãos. Até o momento o trabalho experimental de Abermann é o único onde é feito um estudo sistemático da origem da tensão mecânica em filmes ultra-finos. Os resultados são porém apenas qualitativos.

Os modelos que seguem referem-se ao desenvolvimento da tensão em filmes contínuos e quase todos concordam que o máximo da tensão de tração ocorre quando o filme torna-se completamente contínuo.

## 2- Modelo do crescimento estruturalmente desordenado

Em 1968, Klokholm e Berry propuseram um dos primeiros modelos que, embora qualitativo, continha os princípios fundamentais para outros modelos mais elaborados que surgiram posteriormente (48). Por este modelo, foi sugerido que uma tensão de tração era gerada pelo efeito de contração do material desordenado (fora de equilíbrio) formado logo abaixo da superfície do filme em crescimento. Este rearranjo se daria para criar uma estrutura cristalográfica mais ordenada do mate

rial altamente desordenado que se formaria na solidificação de cada camada em crescimento. Como os átomos do filme não podem contrair-se livremente devido ao vínculo com o substrato uma tensão biaxial seria então gerada. Klokholm considera que a cinética de rearranjos é extremamente rápida e que a mobilidade superficial dos átomos evaporados controla a geração da tensão, isto justificaria o abaixamento da tensão de tração com o aquecimento do substrato.

O modelo acima tem o mérito de propor um estado de não-equilíbrio como o mecanismo motor para os subsequentes rearranjos atômicos, mas este pode se dar por outros motivos (como veremos) e não necessariamente para promover um ordenamento cristalográfico.

### 3- Modelo de relaxação do contorno de grão

Um dos modelos mais aceitos até o momento é o modelo de Hoffmann, que propõe inclusive, uma expressão para o cálculo da tensão mecânica (03,49,50).

De acordo com este modelo uma tensão de tração é gerada devido a um processo de interação (relaxação) entre dois ou mais grãos vizinhos entre si. O processo se desenvolveria segundo os passos:

1- Os átomos condensando-se no filme em formação vão alargando os grãos gerados no processo de coalescência (nesta fase bem afastados entre si e com um número muito grande de canais de separação) que então aproximam-se entre si.

2- Quando o espaçamento entre as superfícies

de dois grãos separados aproxima-se das dimensões atômicas (entre  $a$  e  $2a$ , onde  $a$  é parâmetro de rede do sólido) forças de interações atuam entre os átomos dos dois grãos na região do contorno e uma diminuição  $\Delta$  ocorre no espaçamento entre os grãos (relaxação).

Como cada grão está ligado ao substrato a relaxação dos grãos produz uma deformação mecânica no interior do grão, gerando então por este processo de encolhimento uma tensão de tração.

Segundo o modelo, a interação entre os grãos ocorre pois produzirá um abaixamento da energia do filme com a formação de um contorno de grão. Uma expressão para a tensão gerada com a relaxação  $\Delta$ , é proposta em função do tamanho do grão  $G$ :

$$\sigma = \frac{E_f}{(1-\nu_f)} \cdot \frac{\Delta}{G} \quad (1.22)$$

O modelo é um pouco confuso pois determina que  $\Delta$  é igual a "metade da distância de maior aproximação entre os átomos", propondo os valores de 0,55; 0,90 e 0,81Å<sup>0</sup> para filmes de Fe, Ni e Cr, respectivamente.

A aplicação da expressão acima por Hoffmann em filmes policristalinos mostrou concordâncias razoáveis com os resultados experimentais (49,51). Todavia, Pulker obteve boa concordância entre os valores de  $\sigma$  medidos e calculados pela expressão acima porém adicionando a ela um termo multiplicativo correspondente a densidade dos filmes de  $MgF_2$  estudados, (50,52).

Porém o modelo tem sido revisado recentemente por Doerner e Nix (53) e recebido críticas. Eles consideram irrealista a hipótese (embutida no modelo) de que os átomos que chegam no contorno se posicionem de tal forma que sofram forças atrativas responsáveis pela geração da tensão de tração. Segundo os autores quando os átomos chegam no contorno, automaticamente se ajustam nas posições mais estáveis possíveis. Também descartam a formação de um contorno pelo processo de interação entre os grãos, sugerindo que este se forma simplesmente pelo aumento gradual do grão a medida que mais átomos vão sendo depositados.

#### 4- Modelo de contração de vazios dos contornos de grãos

Como um modelo alternativo ao de relaxação de contorno de grão, Doerner e Nix propuseram um modelo pelo qual a contração ou o desaparecimento dos vazios formados na região do contorno de grãos, levaria a uma tensão de tração no filme (53).

Segundo os autores, vazios e porosidades formam-se em um filme policristalino porque os átomos chegam à superfície do filme em crescimento mais rapidamente que a taxa necessária para se rearranjarem e pelo efeito de sombreamento.

A tensão de tração é gerada pelo desaparecimento dos vazios entre os contornos de grão, já que a energia superficial de um grão é sempre maior que a energia de um contorno. A contração dos vazios se daria pelo fluxo de átomos do contorno de grão para dentro dos vazios num processo de difu

são. Contudo, o "gap" formado quando os átomos são removidos do contorno para os vazios, só podem ser fechados novamente pela aproximação dos grãos entre si, os quais por estarem rigidamente ligados ao substrato, dariam origem a uma deformação elástica no interior do grão e consequentemente a uma tensão biaxial, já que os contornos de grãos existem em todas as direções da superfície.

Os autores fazem uma análise da cinética de geração da tensão mecânica, concluindo que para altas concentrações de pequenos vazios (raios de 5 a  $10\text{\AA}$ ) o mecanismo proposto pode gerar tensões significativas em um tempo muito curto, como é observado experimentalmente.

Deve-se observar que tanto este, quanto o modelo de Hoffmann partem do mesmo princípio geral que a tensão de tração resulta da alteração de uma microestrutura inicial aberta com vazios entre os contornos de grãos. Elas diferem apenas nas hipóteses dos processos que acarretam o progressivo fechamento dos vazios.

#### 5- Modelo do crescimento de grãos

Neste modelo, desenvolvido por Chaudhari (54), uma tensão mecânica é gerada quando dois ou mais grãos próximos se fundem para dar origem a um outro maior, eliminando os contornos entre os grãos iniciais. Como a densidade de átomos em um contorno é menor que no interior do grão, na sua eliminação pelo crescimento do grão ocorre uma diminuição do volume do filme, gerando consequentemente uma tensão de tração, já que cada grão está ligado ao substrato, e portanto

seu movimento não é livre.

A tensão biaxial associada com o crescimento do grão é dada por:

$$\sigma = \frac{E_f}{(1-\nu_f)} \cdot 2\Delta v \cdot \left( \frac{1}{G} - \frac{1}{G_0} \right) \quad (1.23)$$

onde  $\Delta v$  é o excesso de volume por unidade de área no contorno de grão,  $G$  e  $G_0$  o tamanho do grão final e inicial, respectivamente.

A força motora para o crescimento dos grãos de um filme policristalino é a diminuição na energia de contorno de grão com a redução de área de contorno. Todavia, como um termo positivo proveniente da energia de deformação é adicionado, o grão atingirá um tamanho crítico e pára de crescer quando um mínimo da energia total (de contorno e de deformação) é atingido.

Um estudo da cinética de geração da tensão mostra que para um filme de Ni com grãos iniciais de  $10^3 \text{Å}$ , tensões de  $10^9 \text{dyn/cm}^2$  são produzidas em poucos segundos (53).

## 6- Modelo do descasamento de redes cristalinas

Para o caso em que filmes monocristalinos são crescidos sobre substratos também monocristalinos, com uma diferença entre os parâmetros de rede na interface dos dois materiais, uma deformação é introduzida no filme com o deslocamento relativo dos átomos do filme, no sentido de promover um ajuste entre os dois parâmetros de rede. Tensões de compressão

e de tração podem ser geradas dependendo se o parâmetro de re de do filme paralelo ao substrato é maior ou menor que o do substrato, respectivamente.

O descasamento é um estado fora de equilíbrio que induz ao ajuste entre as redes pela deformação elástica do filme. Dependendo do grau de descasamento entre as redes e da espessura do filme, o ajuste pode se dar coerentemente entre as redes ou pela eliminação apenas parcial das deslocções de descasamentos (03).

Conceitualmente o modelo é bem desenvolvido , tendo uma aplicabilidade muito grande em filmes e multicamadas de materiais semicondutores, já que o grau de deformação influencia diretamente as propriedades eletrônicas destes materiais (55). Não entraremos em maiores detalhes, pois a literatura é extensa sobre o assunto.

## 7- Modelo do empacotamento atômico

Este é o único modelo proposto até o momento para explicar a origem da tensão mecânica de compressão em filmes finos. Tensões de compressão são obtidas comumente em filmes depositados por "sputtering" e mais recentemente para filmes evaporados sujeitos a bombardeamento iônico durante sua deposição (05,56).

O modelo foi proposto pela primeira vez por D'Heurle, sugerindo que a tensão de compressão observada em filmes de Al depositados por "sputtering" podia originar-se da ação de martelamento dos átomos em deposição, que chegando a

superfície do filme em crescimento com considerável energia cinética promoveria um empacotamento dos átomos em condensa  
ção, gerando então uma tensão biaxial de compressão.

A essência do modelo é o valor da energia ci  
nética da partícula que bombardeia a superfície da camada em  
crescimento. Por esta razão as baixas energias de átomos eva  
porados não são suficientes para promover um empacotamento da  
rede, a menos que, uma fonte externa de partículas neutras  
bombardeie a superfície em crescimento, como observado para  
filmes de Nb evaporados e depositados sob a ação de um feixe  
de íons de argônio (56). Desta forma, qualquer variável de  
deposição relacionada com a energia da partícula alterará a  
intensidade da tensão de compressão gerada.

Recentemente um modelo quantitativo foi pro  
posto por Windischmann a partir de conceitos teóricos do pro  
cesso de "sputtering" por transmissão (58). É proposta uma  
expressão para  $\sigma$ , igual a:

$$\sigma = K(E_p)^{1/2} \cdot j \cdot \frac{E_f M_f}{(1 - v_f) D_f} \quad (1.24)$$

onde K é uma constante,  $E_p$  e j são respectivamente a energia  
e o fluxo das partículas bombardeando o filme,  $E_f$  e  $v_f$  são  
suas constantes elásticas e,  $D_f$  e  $M_f$  a densidade e massa atô  
mica, respectivamente.

Medidas experimentais de  $\sigma$  para filmes de di  
ferentes materiais depositados por "sputtering" por feixe iô  
nico mostraram de fato um bom ajuste linear com a grandeza  
 $\gamma = E_f M_f / (1 - v_f) D_f$  (58).



Neste trabalho um tratamento especial será da do ao fenômeno de geração da tensão de compressão em filmes de Nb depositados por "sputtering" de rádio frequência (RF), sob diferentes condições; de forma que uma discussão mais am pla será feita posteriormente.

#### 8- Outros processos geradores de tensão mecânica

Sob este título resumiremos vários processos físicos que reconhecidamente dão origem a tensões mecânicas em filmes finos.

Um destes processos é a presença de impurezas, principalmente gases, que são incorporados ao filme du rante ou após sua deposição. Neste caso a tensão gerada é sem pre de compressão, já que ocorre um aumento restringido do volume do filme. Temos usado neste trabalho este processo pa ra controladamente gerar tensões de compressão, pela hidroge nação de filmes de Nb/Pd.

Um estudo sistemático sobre a influência de  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$  na tensão mecânica de filmes de Ag, Au e Cu foi feito por Abermann e colaboradores (59). Seus re sultados mostram que nesta situação tanto a intensidade quan to a própria cinética de geração da tensão mecânica é alterada pela presença dos gases.

Em geral a tensão de compressão gerada depen de diretamente da concentração dos gases absorvidos, podendo então diminuir a intensidade da tensão de tração em filmes e vaporados, em função da pressão de fundo da câmara de evapo

ração.

Outro processo que gera tensões em filmes são as transformações de fase, como a observada em filmes de Sb amorfo que se cristaliza acima de uma espessura crítica (60) e na cristalização por tratamentos térmicos de filmes amor<sup>fo</sup>s de silicetos de Ta, Ti e Mo (29).

#### 1.4- FALHAS MECÂNICAS EM FILMES FINOS

Um fenômeno relativamente comum em filmes fi  
*nos é a ocorrência de ruptura do filme durante ou após a sua*  
deposição (04,06). Certamente este fenômeno é indesejável, principalmente em aplicações tecnológicas, pois acarretam al  
terações nas propriedades físicas e mecânicas do filme e con  
sequentemente nos dispositivos e nas aplicações que fazem uso das suas propriedades.

Costuma-se chamar os processos de rupturas, de falhas mecânicas em filmes. Atualmente observa-se que exis  
tem dois tipos distintos de falhas em função da natureza da tensão mecânica residual do filme. Assim, filmes sob tração se rompem por trincas e filmes sob compressão se rompem por descolamento do substrato.

Falhas por descolamento são consideradas co  
mo um efeito de flambagem geradas pela ação da tensão de com  
pressão (04). Alguns tratamentos teóricos supõem que a ocor  
rência de flambagem em um filme é um processo de relaxação da energia elástica de deformação proveniente da tensão mecâni  
ca residual do filme. Assim, mostra-se que as falhas ocorrem em função de parâmetros críticos tais como: a espessura do

filme, a adesão, a intensidade da tensão residual, das propriedades elásticas do filme, do substrato e das dimensões de falhas iniciais (microregiões descoladas provenientes de contaminação superficial, defeitos do substrato, etc). Dependendo das intensidades relativas destas variáveis, as falhas podem não crescer, crescer até dimensões limitadas ou instavelmente. Nestes dois últimos casos formam-se padrões de descolamentos na forma de morros e ondas senoidais (61,62).

As falhas por trincas ocorrem pelo processo de fratura de um filme sob tensão de tração e dependem também de parâmetros críticos de espessura e constantes elásticas do filme, da adesão e da intensidade da tensão residual. Em filmes crescidos por epitaxia a geração de trincas está relacionada ao grau de descasamento entre os parâmetros de rede da interface filme-substrato (63). Simulações dos padrões de fratura em um filme tem sido recentemente apresentadas (64), embora nenhum modelo conceitual tenha sido ainda desenvolvido para explicar a ocorrência deste tipo de falhas em filmes policristalinos.

Neste trabalho apresentamos um estudo do fenômeno de ocorrência de falhas mecânicas em filmes de Nb/Pd, quando então faremos uma análise mais aprofundada sobre a assunto.

#### OBJETIVO DO TRABALHO

Como pode ser visto, o assunto propriedades mecânicas em filmes é bastante extenso e multidisciplinar. Sua divisão em tensão mecânica, adesão, falhas e propriedades

mecânicas intrínsecas é apenas acadêmica, pois seus conceitos estão inter-relacionados. Assim por exemplo, é impossível estudar falhas em filmes sem considerar os fenômenos da adesão e da tensão residual.

Por outro lado, cada item isolado apresenta conceitos e problemas específicos, a maioria deles ainda não solucionados. Assim, embora o assunto tensão mecânica tem sido até o momento o mais estudado, não existe ainda um modelo geral quantitativo que explique as origens da tensão mecânica em filmes.

Da mesma forma, apesar da grande importância tecnológica, o fenômeno de falhas mecânicas é pouco compreendido, existindo um ou outro modelo teórico sobre o assunto que sugere alguns processos físicos para a ocorrência das falhas, e a partir disto, predizem condições de estabilidade mecânica de um filme em função de seus parâmetros geométricos, elásticos e de deposição.

Raros são os trabalhos onde todas ou várias propriedades mecânicas de um filme são estudados simultaneamente. Em geral são feitos estudos sobre um ou outro aspecto específico de uma propriedade. Acreditamos que isto dificulta a obtenção de informações sobre a interdependência entre os seus parâmetros característicos.

Apresentamos neste trabalho um estudo da tensão mecânica, adesão e falhas, em filmes de Nb/Pd. O objetivo geral foi caracterizar o mais amplamente possível as propriedades mecânicas desta classe de filmes e observar a correlação entre as variáveis de cada uma delas. Procurou-se ainda verificar para estes filmes, a correlação entre uma pro

priedade física, no caso a resistividade, com a tensão mecânica residual.

Especificamente no estudo da tensão mecânica o objetivo foi verificar a dependência desta grandeza com as variáveis de deposição de um filme. Para isto foram obtidos filmes de Nb/Pd por diferentes técnicas e condições de deposição. Procurou-se ainda, a partir dos resultados das medidas da tensão e deformação mecânica nestes filmes, explicar as origens da tensão mecânica em filmes finos, através dos modelos já existentes ou sugerindo modificações destes ou ainda outros.

Em falhas mecânicas o objetivo foi fazer um estudo experimental mais sistemático e cuidadoso do assunto, já que os poucos trabalhos apresentados na literatura estudam o fenômeno observando falhas que ocorreram espontaneamente e a partir daí formulam alguns modelos conceituais.

Inicialmente procurou-se identificar claramente os padrões geométricos de falhas ocorridos nos filmes de Nb/Pd em função de suas tensões residuais e então que mecanismos físicos podiam explicá-las. Procurou-se ainda, estudar as tensões mecânicas críticas e sua dependência com outros parâmetros, para a ocorrência de falhas tipos descolamentos. Para isto foi proposto um método experimental de controle da tensão residual e então da ocorrência das falhas, pelo processo de hidrogenação dos filmes de Nb/Pd. Com estes resultados pode-se discutir os modelos teóricos propostos para explicar o fenômeno de falhas mecânicas em filmes finos.

No estudo do fenômeno da adesão nos filmes de Nb/Pd o objetivo não foi fazer uma análise detalhada da maté

ria, mas obter resultados que pudessem ser usados para verificar-se a correlação, teoricamente proposta, desta grandeza com parâmetros críticos relacionados com a ocorrência de falhas mecânicas em filmes. Evidentemente outras conclusões puderam ser feitas com os resultados obtidos.

É importante comentar que os estudos aqui realizados não foram feitos para um sistema de camada dupla de Nb e Pd depositados sobre um substrato. Em todos os filmes a camada de Pd tinha espessura constante e igual a  $120\overset{\circ}{\text{Å}}$ , com o propósito de evitar a oxidação do filme de Nb e facilitar a sua hidrogenação nos experimentos de falhas mecânicas.

Finalmente, gostaríamos de comentar que como acreditamos que este trabalho seja um dos poucos ou talvez o primeiro realizado no país sobre propriedades mecânicas em filmes finos e devido a grande importância do assunto atualmente, procuramos fazer um resumo do mesmo na Introdução, com referências atualizadas.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGIA

#### Objetivos do Capítulo:

Neste capítulo descrever-se-ã as técnicas e métodos experimentais empregados na caracterização dos filmes de Nb/Pd e nas medidas de suas propriedades mecânicas e físicas.

Os filmes foram depositados pelas técnicas de "sputtering" por rádio frequência (RF) e evaporação por feixe eletrônico (EB). A concentração de impurezas foi obtida por espectroscopia Auger. A estrutura cristalográfica e a morfologia foram analisadas por difração de raios-X ( $\theta$ -2 $\theta$ ) e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

As tensões mecânicas residuais nestes filmes, foram determinadas pela medida da curvatura dos substratos. Na ocorrência de falhas mecânicas, identificou-se padrões nas formas de trincas e descolamentos. Mediu-se a tensão crítica no momento de ocorrência de falhas mecânicas (descolamentos), induzindo-se de forma controlada o aparecimento destes defeitos pelo processo de hidrogenação dos filmes de Nb/Pd.

## 2.1- OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

### 2.1a- Preparação dos substratos

Foram depositados filmes de Nb/Pd sobre substratos de vidro Corning, Si monocristalino, KCl monocristalino, aço inox\* e mica. A grande maioria dos dados experimentais foram obtidos com deposições sobre vidro Corning.

Para os substratos de KCl, foram usados monocristais com área entre 0,30 a 1,0cm<sup>2</sup> e espessuras em torno de 3,0mm. Os substratos foram cortados nestas dimensões por clivagem dos planos (100) a partir de um monocristal maior, já clivado nestes planos. A clivagem foi feita usando-se lâminas semelhantes às de barbear e os substratos foram cuidadosamente selecionados entre aqueles que no processo de corte mostraram uma superfície lisa. Como estes cristais são higroscópicos, as clivagens foram feitas imediatamente antes de sua colocação na câmara de deposição.

Os substratos de aço inox na forma de tiras com larguras entre 2,0 a 5,0mm, comprimentos entre 20,0 a 50,0mm e espessuras de 0,15mm, foram cortados de uma folha original (Destaco, Slim Stock, tipo 301). Devido a boa planicidade da superfície, nenhum outro tratamento foi feito sobre a mesma. Os substratos foram limpos antes de cada deposição, seguindo o procedimento já conhecido (65): 10 a 15 minutos em solução de tricloroetileno fervente, seguido de 3 minutos de agitação em ultra-som, remoção dos resíduos do tricloroetileno por acetona e desta por álcool etílico, todos nas respectivas soluções ferventes, seguidas de ultra-som. Limpeza geral com água deioniza

\* Forma degenerada de inoxidável



da e ultra-som, operação repetida por 3 vezes, trocando-se em cada uma delas o recipiente usado (beckers). Secagem final em fluxo de  $N_2$  super-seco. Todos os solventes usados foram de grau PA e durante os procedimentos de limpeza os recipientes eram trocados quando da mudança dos solventes.

"Wafers" de silício monocristalino polido, com superfície no plano (001), espessura 0,30mm e diâmetro de 25,0mm foram usados como substratos, que foram obtidos cortando-se o "wafer" original em quatro quadrantes iguais. Devido a limpeza prévia dos "wafers", a limpeza dos substratos foi feita usando-se como solvente, apenas álcool etílico fervente durante 15 minutos, seguido de 5 minutos de agitação em ultra-som. O processo era repetido 3 vezes, trocando-se em cada um deles, o recipiente (becker) e o álcool etílico. Em seguida eram feitas 3 lavagens com água deionizada em ultra-som, novamente trocando-se os recipientes em cada lavagem e finalmente a secagem por fluxo de  $N_2$  super-seco.

Sobre mica foram feitas deposições com os substratos na forma de lâminas com 20,0 x 50,0mm, cortadas de placas de mica comercial, usadas como isolantes elétricos. Após o corte dos substratos na dimensão desejada, a mica era cuidadosamente clivada até encontrar-se uma superfície mais regular e plana possível. Observou-se contudo que a mica comercial apresenta uma quantidade muito grande de impurezas e defeitos estruturais, que dificultam o processo de clivagem e portanto a preparação de uma boa superfície de deposição. Nenhuma limpeza foi feita nestes substratos, tomando-se porém o cuidado de colocá-los na câmara de deposição logo após as clivagens.

Lamínulas de vidro Corning, "cover glass" nº 1,

espessura 0,15mm, foram usadas como substratos na grande maioria das deposições dos filmes de Nb/Pd, e nas medidas experimentais. As deposições foram feitas em dois tipos de substratos: em lamínulas de 16,6 x 30,0mm (tamanho original 22,0 x 30,0mm) e em tiras de 2,7 x 30,0mm (cortadas da mesma lamínula original). As deposições nas lamínulas foram usadas para análises de estrutura, microestrutura e aderência dos filmes obtidos, e aquelas nas tiras, para medidas da tensão mecânica residual  $\sigma$ , da resistividade  $\rho$  e da tensão crítica  $\sigma_c$  para ocorrência de falhas mecânicas.

Os substratos de vidro Corning na forma de tiras foram cortados de uma lamínula retangular (22,0 x 30,0mm) por um processo por nós desenvolvido, Fig.2.1. Como para as medidas da tensão residual é necessário que as tiras de vidro tenham uma geometria bem definida e constante (30), foi construído um aparato para cortá-las de modo uniforme e reproduzível. Em uma placa de vidro plano, 10,0 x 10,0cm e espessura de 0,6cm são coladas tiras do mesmo vidro, que servem de apoio para a lamínula de vidro Corning e de guia para o corte, Fig.2.1. O corte é feito com o auxílio de uma régua apoiada nos guias e sobre a lamínula, riscando-a com a ponta de uma agulha de diamante de toca-disco, embutida na ponta de uma lapiseira tipo "paper-mate" ou em uma pena de normógrafo. A lamínula é então apoiada em uma borda reta de placa de vidro, com o risco alinhado sobre a mesma e uma pressão uniforme é aplicada sobre a superfície livre da lamínula, separando a tira da mesma. O processo de corte nada mais é do que a fratura de um material frágil (vidro) na trinca artificialmente criada (risco pelo diamante). Este processo de corte por nós desenvolvido, mostrou-

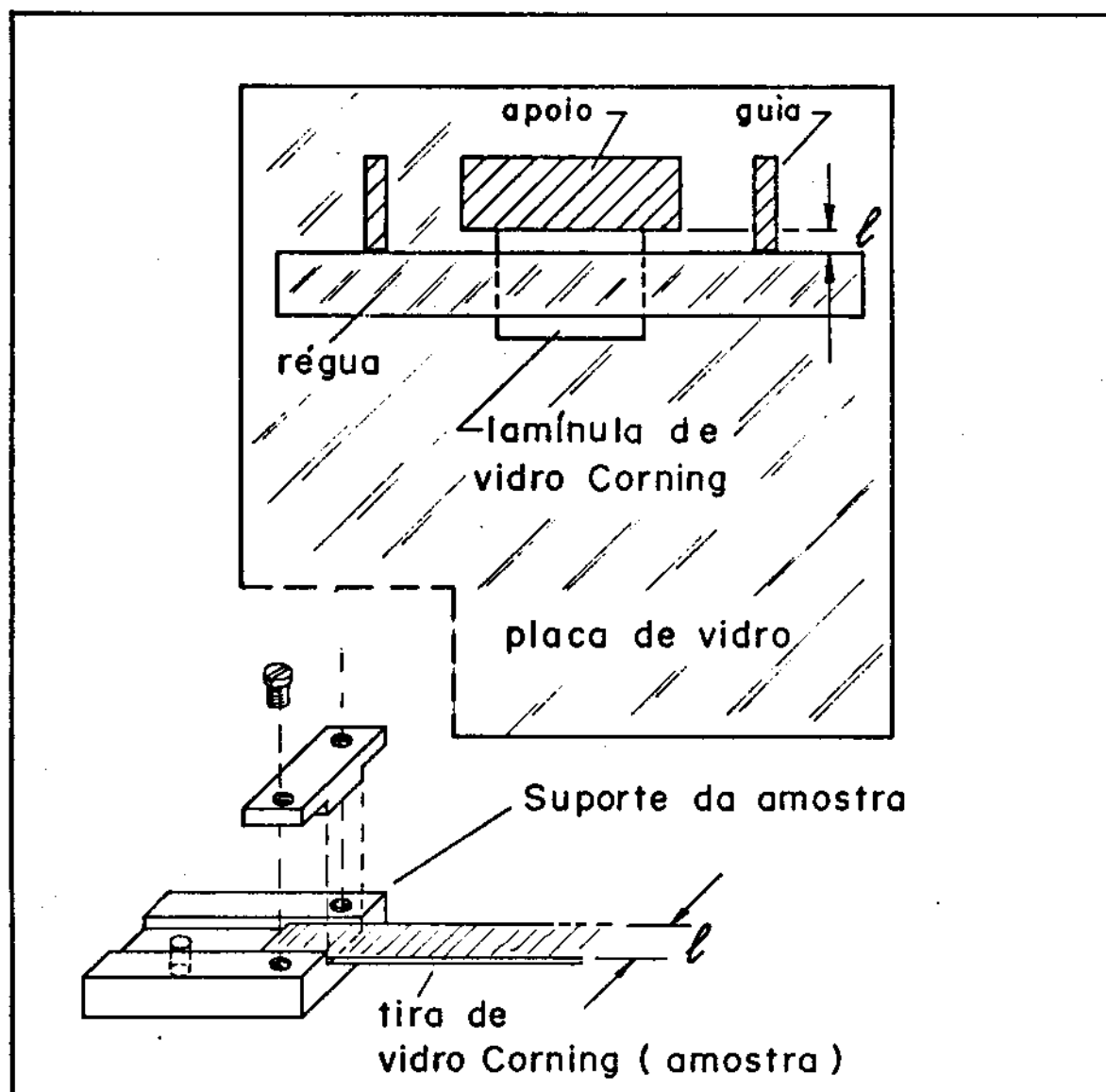


Fig.2.1- Processo desenvolvido para corte reprodutível de tiras de largura  $l$ , a partir de lâminulas de vidro tipo "co ver glass". No canto inferior, vê-se o suporte usado para prender a tira durante a deposição do filme e na medida da curvatura do substrato.

se muito mais eficiente que os cortadores de vidro comerciais existentes, pois estes além de não realizarem um corte bem de finido introduzem deformações mecânicas nas lamínulas. Com o processo de corte desenvolvido, aumentou-se em 90% o rendimen to dos cortes das lamínulas em forma de tiras e principalmente, não se observaram deformações nas mesmas.

Como veremos nos resultados, a limpeza dos subs tratos de vidro Corning influencia diretamente a aderência do filme e o surgimento de falhas mecânicas, por isso, atenção es pecial foi dada à mesma. Entre vários métodos testados, a limpe za em solução fervente de álcool etílico com lavagem em água deionizada e agitação em ultra-som, mostrou-se um procedimento dos mais rápidos, garantindo uma boa aderência do filme. Este processo foi usado em todas as limpezas de vidro Corning, pa dr onizando-se os procedimentos de tempo de fervura, de agita ção em ultra-som e os materiais usados (álcool etílico e água deionizada).

Na limpeza, três conjuntos, cada um formado por duas tiras cortadas de uma lamínula (22,0 x 30,0mm) e a lami nula restante, eram colocadas em fendas horizontais de um su porte de teflon. Os substratos eram então limpos simultaneamente em solução de álcool etílico, segundo o mesmo procedimento descrito atrás, para a limpeza de Si monocristalino.

Na montagem dos substratos, uma tira e uma la mínula eram colocadas lado a lado nos porta-substratos, de mo do que o filme era depositado simultaneamente nos dois tipos de substratos. Por esta razão eram cortadas duas tiras de ca da lamínula, uma servindo de reserva. Em algumas deposições as duas tiras eram montadas juntas com a lamínula, para veri

ficar-se a reprodutibilidade das medidas da tensão mecânica.

Convém observar que a limpeza dos substratos, in dependentemente dos processos utilizados, foi feita sempre no máximo 1 dia antes das deposições e em ambiente limpo.

Nas deposições sobre substratos de vidro Corning a temperatura ambiente, as tiras eram colocadas em um su porte especialmente projetado, onde eram presas firmemente por uma extremidade ficando a outra livre. O suporte, um pequeno bloco de cobre com uma fenda retangular de mesma largura da ti ra de vidro Corning, fixava-a sem tensioná-la. Fig.2.1 (inferior). O suporte era preso no porta-substrato por meio de um pa rafuso e ao lado de uma lamínula, presa também por uma extremi dade, através de uma presilha metálica e colocada sobre um apoio de vidro, desta forma, os dois substratos não tocavam a super fície do porta-substrato.

Nas deposições com aquecimento, os dois tipos de substratos eram colocados diretamente sobre o porta-substrato (que podia ser aquecido) e presos por uma extremidade por uma presilha flexível de aço inox (0,1mm de espessura) que per mitia a amostra deformar-se sem restrições.

## 2.1b- Deposição dos filmes por "sputtering" de RF

Nas deposições dos filmes de Nb/Pd sobre os di versos substratos descritos, usou-se duas técnicas: "sputtering" por rádio frequência (RF) e evaporação térmica por feixe ele trônico ("eletron-beam", EB), ambas pertencentes ao sistema de deposição Z-400 da Leybold-Heraeus (L-H).

A Fig.2.2 mostra um esquema do sistema de depo

sição Z-400 com as unidades de "sputtering" de RF e de evaporação por EB, que compartilham da mesma câmara de deposição e do mesmo sistema de vácuo, os quais passamos a descrever.

A câmara de deposição possui um carrossel com três porta-substratos (ânodos para a unidade de "sputtering"), e um medidor de taxa de deposição e espessura, separados entre si de  $90^{\circ}$ . O medidor de espessura (Inficon-XTM, L-H) é uma microbalança de cristal de quartzo. Este método de medida de es pessura baseia-se no princípio de que a frequência de oscilação de um cristal de quartzo depende da massa do cristal (66). O medidor fornece a taxa de evaporação ( $\text{\AA}/\text{s}$ ) e a espessura do filme evaporado, que são mostrados no display de uma unidade eletrônica. O sensor do quartzo é montado no cátodo rotatório (carrocel), de forma que a espessura de um filme depositado so bre um substrato qualquer, é obtida medindo-se (antes e após a deposição) a taxa de evaporação sobre o sensor e multipli cando-se este valor pelo tempo de evaporação do material sobre o substrato. A taxa de evaporação estabilizada é lida após 10 a 20 minutos de evaporação sobre o sensor de quartzo.

O sistema de vácuo consiste de uma bomba turbo molecular (Turbovac 450, L-H) e de uma bomba mecânica (Trivac, D16A, L-H) com uma válvula eletromagnética entre elas. Os equi pamentos de medida de vácuo consistem de um medidor (Penning vac PM 310, L-H) com sensor por ionização de cátodo frio, com faixa de medição entre  $10^{-2}$  a  $10^{-6}$  mbar; um medidor (Ionivac TM 110D, L-H) com faixa de 1 a  $10^{-5}$  mbar e dois medidores de bai xo vácuo tipo Pirani: (TM 112, L-H) com faixa de medição de 1 a  $10^{-2}$  mbar e (TM 210S, L-H) para as medidas na faixa de  $10^3$  a  $10^{-3}$  mbar.

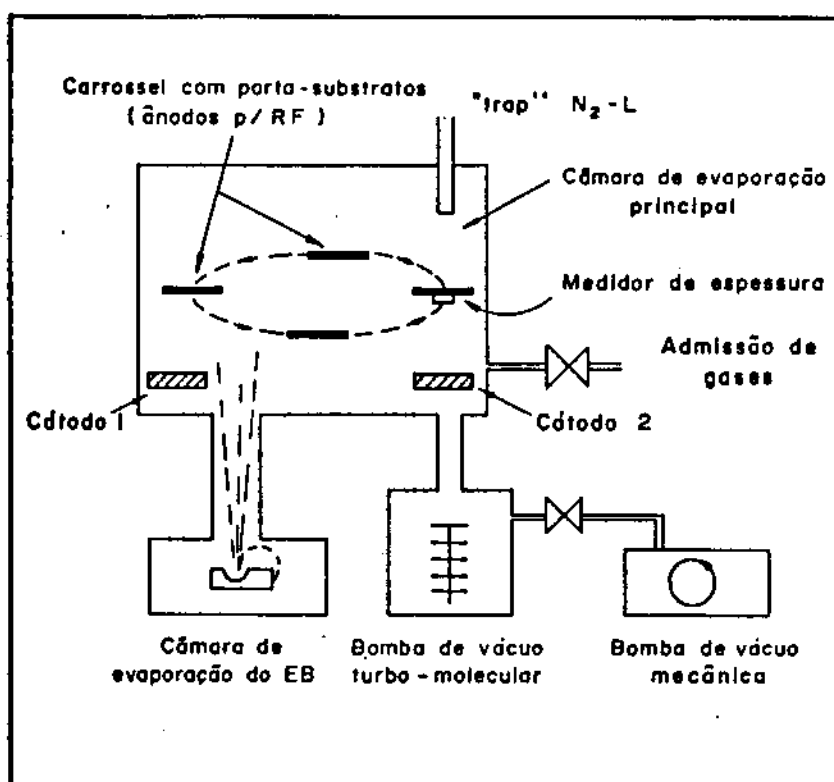


Fig.2.2- Esquema do sistema de deposição Z-400 da Leybold Heraeus com as unidades de "sputtering" (RF) e evaporação (EB), usado nas deposições dos filmes de Nb/Pd.

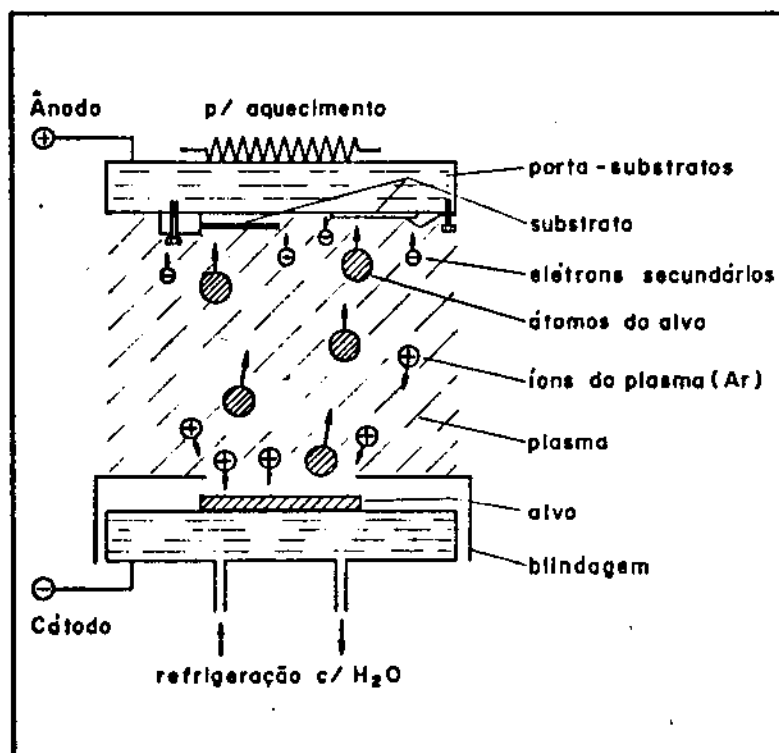


Fig.2.3- Configuração entre eletrodos planares da unidade de "sputtering" (RF).

A câmara de deposição contém ainda um "trap" de  $N_2$  líquido e entrada para admissão de gases, Fig.2.2. Os porta-substratos podem ser aquecidos até uma temperatura máxima de  $500^{\circ}C$ , por meio de uma unidade eletrônica de controle de temperatura.

A unidade de deposição por "sputtering" do sistema Z-400/L-H utilizada na deposição dos filmes de Nb/Pd é do tipo rádio frequência (RF). A Fig.2.3 mostra o esquema básico da configuração planar entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos) usada neste sistema. Detalhes sobre os dois métodos usados na fixação dos substratos aos porta-substratos são mostrados.

O oscilador de RF utilizado é um modelo de 400W e opera na frequência de 13,56Mhz. A potência aplicada é controlada externamente por meio de um potenciômetro. O sistema usa cátodos de Cu de 75,0mm de diâmetro, distantes 12,0cm dos porta-substratos (ânodos).

Usou-se alvos de Nb (MRC-99,6%) e de Pd (Varian-99,98%) na deposição dos filmes de Nb/Pd por "sputtering". Devido aos diâmetros de 50,0mm destes alvos uma blindagem de aço inox é usada para cobrir a área restante do cátodo.

Como gás do plasma, usou-se argônio (Ar) ultrapuro. A admissão do gás na câmara a pressões controladas é feita usando-se uma unidade de controle automático de pressão (DR2, L-H), que regula a entrada de gás por meio de uma válvula eletromagnética vibrante. A unidade de controle de pressão opera ligada ao medidor de pressão Ionivac TM 110D, anteriormente descrito. A pressão é ajustada manualmente no valor desejado, por meio de um potenciômetro.



A Fig.2.4 mostra a variação da taxa de deposição em função da pressão de argônio, medida na deposição de filmes de Nb por "sputtering" RF no sistema atrás descrito, operando a uma potência nominal de 180W ( $150 \pm 10$ mA de corrente de cátodo e  $1200 \pm 50$ V de tensão), pode-se observar que o máximo da taxa de deposição é obtido à pressão do plasma de argônio de  $5,0 \times 10^{-2}$ mbar.

Antes de cada deposição uma pressão de fundo em torno de  $1,0 \times 10^{-7}$ mbar era obtida. Para isto a câmara era aquecida por meio de fitas térmicas externas, e um "trap" de  $N_2$  líquido era usado.

Após as deposições dos filmes de Nb por "sputtering" de RF, uma camada de Pd de 120 a 140<sup>o</sup>Å era depositada sobre todos os filmes de Nb, também por "sputtering" de RF. O alvo de Pd era colocado no segundo cátodo existente na câmara de deposição, de forma que não havia quebra do vácuo para a deposição do filme de Pd sobre o filme de Nb.

Depositou-se filmes de Nb/Pd por "sputtering" de RF sobre substratos de vidro Corning, Si monocristalino, KCl monocristalino, aço inox e mica. Sobre vidro Corning, depositou-se filmes de espessuras variáveis, sob diferentes pressões de argônio e temperaturas do substrato. Os resultados das medidas feitas nestes filmes são apresentados no capítulo 3.

## 2.1c- Deposição dos filmes por evaporação por EB

A unidade de evaporação por feixe-eletrônico (eletron-beam, EB) do sistema Z-400/L-H, usa um cadinho de cobre (ESV3, L-H) refrigerado a água, com filamento de tungstê

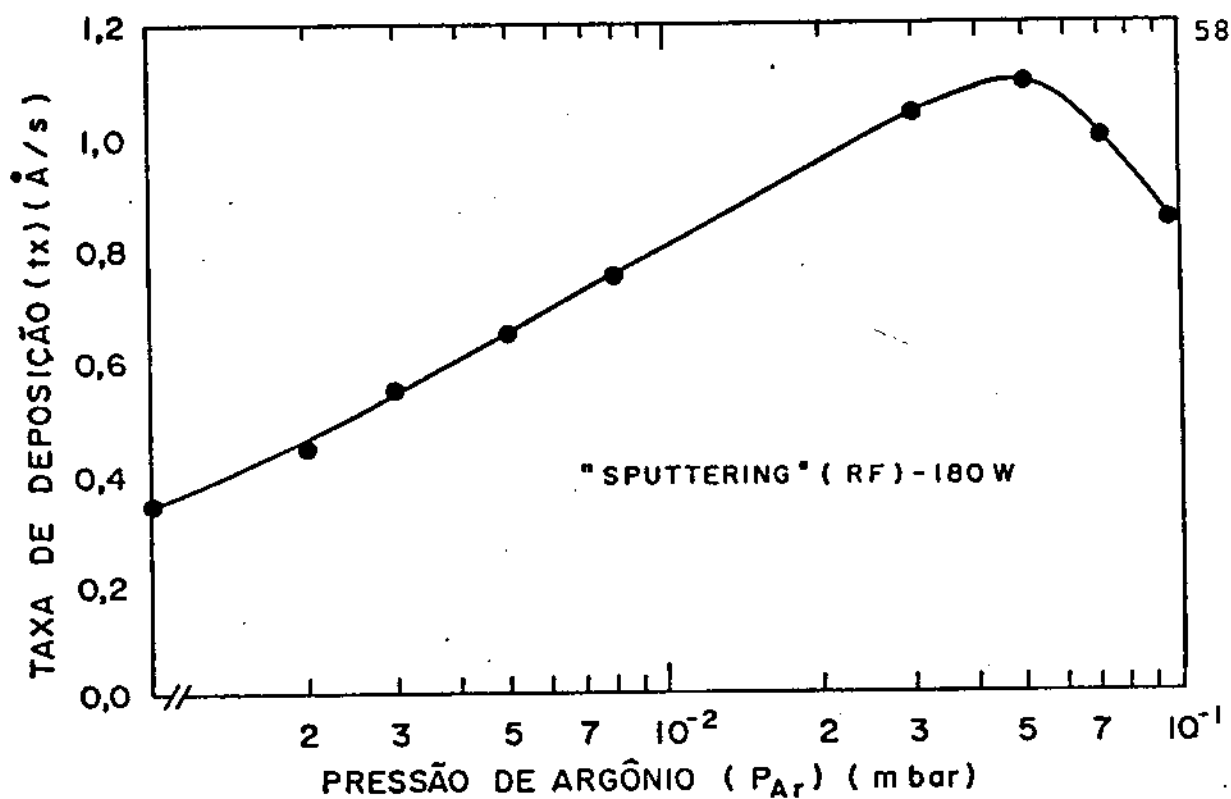


Fig.2.4- Dependência da taxa de deposição com a pressão do plasma de ar gônio, para a unidade de "sputtering" (Z-400, L-H) operada a 180W.

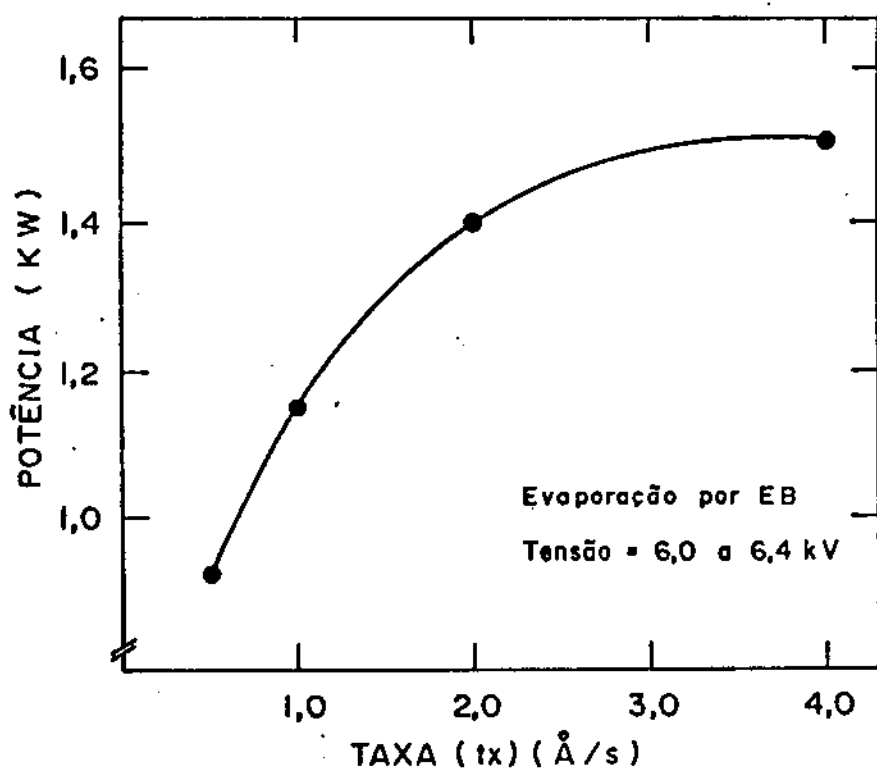


Fig.2.5- Dependência da taxa de deposição com a potência empregada, na unidade de evaporação (Z-400, L-H).

nio. Uma fonte de potência (HT3,L-H) de 3KW (6KV) foi usada. O feixe eletrônico pode ser posicionado diametralmente no cadinho por meio do controle da tensão na unidade de potência.

Uma câmara de vácuo especial contendo o cadinho, está situada 30,0cm abaixo da câmara de vácuo principal que contém os porta-substratos, Fig.2.2. As deposições no medidor de espessura e nos vários substratos são feitas rodando-se o carrossel até que os porta-substratos estejam diretamente sobre a abertura que liga a câmara principal à do EB.

Uma pressão de fundo de  $1,0 \times 10^{-6}$  mbar era obtida antes de se iniciar as deposições. Como somente a câmara principal podia ser aquecida externamente, já que a câmara do EB fica junto a componentes elétricos, uma evaporação de Nb era feita sobre o medidor de espessuras por 30 minutos, antes de se iniciar as deposições sobre os substratos. Durante as deposições usou-se um "trap" com  $N_2$  líquido. Da mesma maneira que nos crescimentos por "sputtering", uma limpeza por "glow discharge" era feita nos substratos, antes de cada deposição.

Como material evaporante usou-se pastilhas de Nb comercial purificado por fusão zonal (pureza estimada em torno de 90%).

Após a deposição de Nb sobre os substratos, por evaporação, um filme de Pd ( $120\text{\AA}$ )<sup>o</sup> era depositado por "sputtering" sobre o filme de Nb, sem a necessidade de quebrar-se o vácuo, apenas operando o sistema de "sputtering" (após desligar-se o sistema de evaporação) como descrito na seção anterior.

Depositou-se por evaporação, filmes de Nb/Pd sobre substratos de vidro Corning, com espessuras variáveis e

a diferentes taxas de evaporação. A Fig.2.5 mostra a dependência da taxa de evaporação com a potência nominal utilizada, para o sistema descrito. A grande maioria dos filmes foi depositada à taxa de  $2,0 \text{ Å/s}$  ( $1400 \text{ W}$ ). Os resultados das medidas feitas nestes filmes são apresentados no capítulo 3.

## 2.2- ANÁLISES DA MICROESTRUTURA E IMPUREZAS

A caracterização dos filmes de Nb/Pd foi feita usando-se técnicas de difração de raios-X, espectroscopia Auger e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

### 2.2a- Análises por difratometria de raios-X ( $\theta$ - $2\theta$ )

Técnicas de difração de raios-X foram usadas para caracterizar a estrutura cristalográfica e a microestrutura dos filmes de Nb/Pd. Varreduras ( $\theta$ - $2\theta$ ) foram feitas com um difratômetro de pó (Philips), usando-se radiação  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ Å}$ ) e filtro de Ni. Observa-se que estes filmes crescem com uma orientação preferencial normal ao plano do substrato. No caso do filme de Nb esta direção é a  $[110]$  e para o Pd é a  $[111]$ .

Os difratogramas obtidos foram usados ainda para a obtenção do ângulo de Bragg ( $2\theta$ ) do pico de difração (110) do Nb, cujo valor permite calcular a distância entre os planos cristalinos  $d_f^1$  paralelos ao substrato, pela lei de Bragg.

A caracterização da microestrutura dos filmes de Nb/Pd pela técnica de difração de raios-X, foi feita também pelo cálculo do tamanho de grão G, através da expressão de Scherrer:

$$G = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos\theta} = \frac{79,515}{\beta.\cos\theta} \text{ (\AA)} \quad (2.1)$$

onde,  $\beta$  (em graus) é a largura a meia altura do pico (110) do Nb e  $\theta$  o correspondente ângulo de Bragg (67), ambos medidos nos difratogramas, e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação usada (1,5405 $\text{\AA}$ ).

## 2.2b- Análises por espectroscopia Auger

As impurezas nos filmes de Nb/Pd foram analisadas por meio de um espectrômetro Auger (Single pass Varian CMA-coaxial eletron gun), nas seguintes condições de trabalho: pressão de fundo  $2 \times 10^{-10}$  Torr, tensão do canhão de elétrons 3KV, largura média do feixe de íons de argônio 100 $\mu\text{m}$ . A energia dos íons foi de 500 e 3KeV e a densidade de corrente de 0,11A/m<sup>2</sup>.

Foram feitas erosões na superfície e no interior dos filmes, e em uma amostra até a interface filme-substrato (vidro).

As análises foram feitas apenas nas amostras mais representativas, devido a possibilidade limitada de uso do equipamento.

## 2.2c- Análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microestrutura dos filmes obtidos foi analisada por um microscópio eletrônico de transmissão (JEOL-modelo 200CX), operando a 150KV. Foram feitas difração e micrografias por transmissão em alguns filmes de Nb/Pd depositados sobre NaCl e vidro Corning.

Para as análises de difração, o filme foi depositado sobre substratos de NaCl que eram então dissolvidos em água. Nas micrografias, os substratos de vidro Corning foram fraturados de modo a obter-se pequenas áreas do filme livre do substrato, nas quais o feixe era incidido.

Devido ao uso bastante limitado do equipamento apenas algumas amostras foram analisadas.

### 2.3- MEDIDAS DAS TENSÕES MECÂNICAS: TÉRMICA ( $\sigma_{term}$ ) E RESIDUAL ( $\sigma$ )

Como vimos na seção 1.3 (capítulo 1) a tensão mecânica residual em um filme é considerada como resultado do efeito de uma tensão de origem térmica  $\sigma_{term}$ , e outra intrínseca do processo de deposição do filme,  $\sigma_{cresc}$ :

$$\sigma = \sigma_{term} + \sigma_{cresc} \quad (2.2)$$

#### 2.3a- Medida de $\sigma_{term}$ : Componente $\sigma_{\Delta\alpha}$

Nos filmes de Nb/Pd a componente  $\sigma_{\Delta\alpha}$ , da tensão térmica  $\sigma_{term}$ , surge pela diferença do coeficiente de dilatação térmica do filme de Nb( $\alpha_f$ ) e da lamínula de vidro Corning usada como substrato( $\alpha_s$ ), pelo aquecimento do filme no processo de sua deposição, e pelo aquecimento externamente controlado do substrato. Nas deposições dos filmes por evaporação por EB, o aquecimento do filme se dá pela radiação infravermelha proveniente do material fundido, enquanto que nas deposições pela técnica de "sputtering" de RF, o filme é aquecido pela transferência de momento dos átomos de Nb e elé

trons para a superfície do filme em crescimento.

Medidas das variações de temperatura  $\Delta T$ , geradas nestas duas técnicas de deposição, foram feitas em função do tempo de deposição (ou espessura) dos filmes de Nb/Pd. Usou-se um termopar NiCr-Al com a junção achatada presa a uma lamínula de vidro Corning (substrato mais usado) na face oposta à deposição. Os resultados destas medidas são apresentados no capítulo 3.

No aquecimento provocado pelo processo de deposição, a temperatura do filme varia com sua espessura, e a tensão térmica que surge pelo resfriamento do filme à temperatura ambiente  $T_A$ , é dada por:

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{E_f}{1-\nu_f} \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot (T_A - \langle T \rangle) \quad (2.3)$$

para  $\langle T \rangle = \frac{1}{t_f} \int_0^{t_f} T(t_f) dt_f$

onde  $\langle T \rangle$  pode ser calculada da curva experimental  $\Delta T \times t_f$  obtida para as duas técnicas de deposição.

Na deposição de filmes a temperaturas controladas, os substratos foram presos no porta-substrato, cuja temperatura podia ser controlada pela unidade de aquecimento descrita no item 2.1b. Os substratos foram fixados por uma de suas extremidades, por meio de grampos de lâminas de aço inox (0.15mm de espessura), especialmente construídos de modo a permitir que as deformações (curvaturas) se processassem mais livremente possível.

Aqui a temperatura do substrato e do filme es tão em equilíbrio, logo a tensão térmica  $\sigma_{\Delta\alpha}$ , originada pelo resfriamento à temperatura ambiente  $T_A$ , quando o filme é depo sitado à temperatura  $T_s$ , é dada por:

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{E_f}{1-\nu_f} \cdot (\alpha_s - \alpha_f) \cdot (T_A - T_s) \quad (2.4)$$

Nas expressões (2.3) e (2.4) para o cálculo de  $\sigma_{\Delta\alpha}$ , estamos considerando que as constantes elásticas ( $E_f, \nu_f$ ) e térmicas ( $\alpha_s, \alpha_f$ ) não dependem da temperatura, e que a tempe ratura do filme é a mesma do substrato.

Neste trabalho não foram feitos cálculos das componentes  $\sigma_{\Delta T}$  (comp.) e  $\sigma_{\Delta T}$  (norm.) que se originam de gra dientes térmicos ao longo do comprimento e da espessura do fil me, respectivamente; já que suas contribuições à tensão térmi ca total  $\sigma_{term}$  são normalmente desprezíveis.

### 2.3b- Determinação de $\sigma$ pela curvatura do substrato

Como descrito no item 1.2 do capítulo 1, a ten são mecânica em filmes finos, pode ser determinada pela curvatura que a mesma provoca no substrato. Desta forma, a tensão mecâ nica residual  $\sigma$  em um filme pode ser calculada em função dos raios de curvatura  $R$ , por:

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \cdot \frac{t_s^2}{t_f} \cdot \left( \frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_i} \right) \quad (2.5)$$



onde,  $E_s$ ,  $\nu_s$ ,  $t_s$  são respectivamente, o módulo de Young, a razão de Poisson e a espessura do substrato;  $t_f$  a espessura do filme;  $R_i$  o raio de curvatura do substrato sem o filme (antes da deposição) e  $R_f$  o raio do conjunto filme-substrato.

Nos filmes de Nb/Pd, foram empregadas duas técnicas de medidas da curvatura. Para os filmes depositados sobre Si monocristalino utilizou-se a técnica de mapeamento do ângulo de Bragg da reflexão (400) dos substratos de Si, tendo a superfície orientada na direção [100]. Por esta técnica, um feixe fino incide sobre a amostra colocada na vertical, que é então orientada, de forma a obter-se um máximo de intensidade do pico de difração dos planos (400). A amostra é em seguida transladada perpendicularmente à direção desta orientação, de incrementos  $\Delta x$ . Devido a curvatura  $R$  do substrato de Si, a nova posição não é um máximo de difração, já que o novo ângulo de incidência é ligeiramente deslocado do ângulo de Bragg, anteriormente obtido. Um máximo na intensidade de difração nesta nova posição (condição de Bragg), é obtido girando-se a amostra de um ângulo  $\Delta\theta$ , em torno de um eixo de rotação perpendicular à normal da superfície, Fig.2.6. Pode-se mostrar (37) que o raio de curvatura  $R$  do substrato de Si é dado por:

$$R = \frac{\Delta x}{\Delta\theta} \quad (2.6)$$

para  $\Delta\theta$  medido em radianos. Se ao invés de um único par de pontos  $(\Delta\theta, \Delta x)$ , a amostra for deslocada de sucessivos incrementos  $\Delta x$ , a curvatura é calculada pela inclinação da reta  $(\Delta\theta, \Delta x)$ , ou seja:

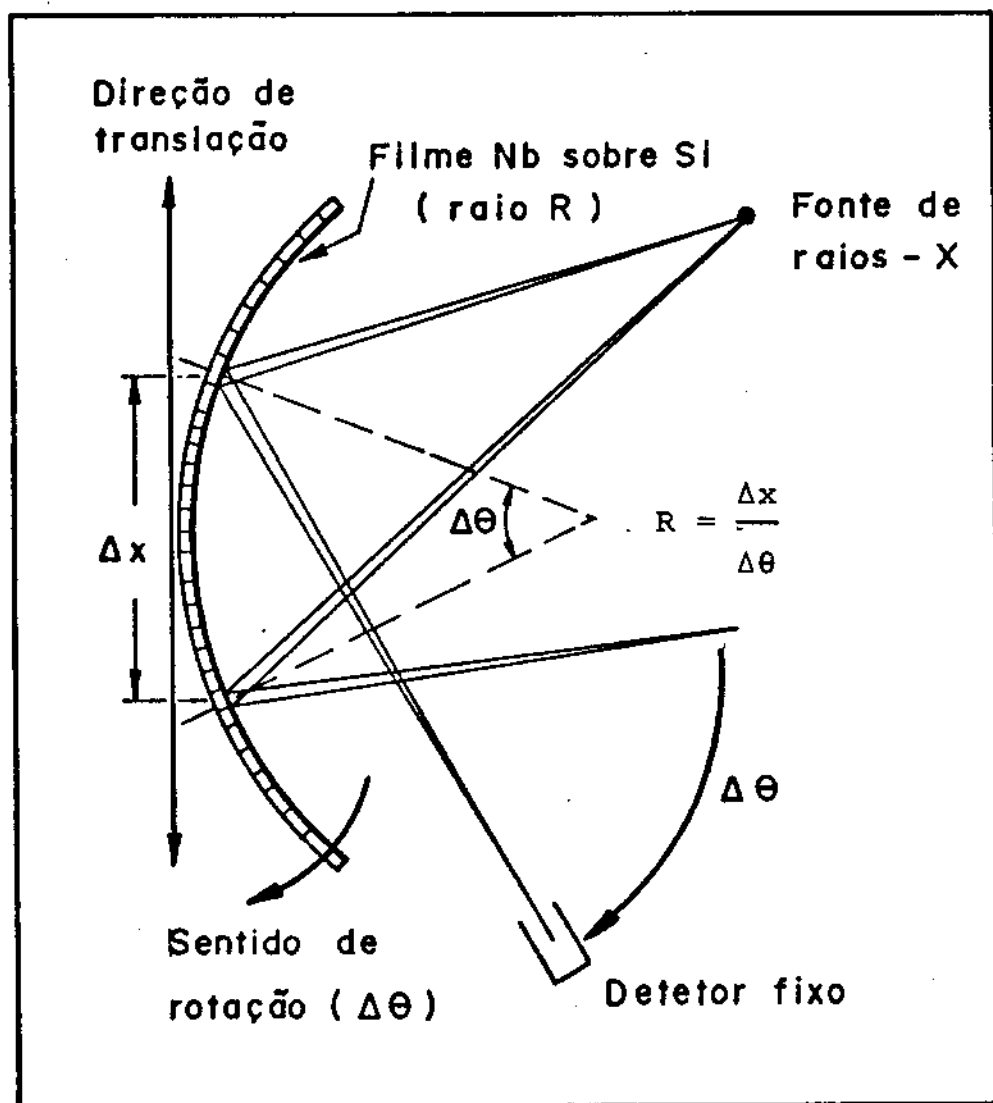


Fig.2.6- Esquema da técnica de medida do raio de curvatura de um substrato monocristalino, pelo mapeamento do ângulo de Bragg.

$$1/R = \text{inclinação}(\Delta\theta, \Delta x) \quad (2.7)$$

Como substratos usou-se "wafers" de Si de 2,5cm de diâmetro com uma superfície polida e orientada na direção [100]. Como fonte de raios-X usou-se um gerador de feixe divergente Microflex, alvo de Mo com tamanho efetivo de foco de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Para a medida de curvatura usou-se uma câmara topográfica de Lang, já que a mesma permite a colimação do feixe de raios-X e principalmente, uma grande estabilidade mecânica nos movimentos de translação e rotação da amostra. Na câmara usada o desvio mínimo na translação é de  $1 \mu\text{m}$  e na rotação  $5 \times 10^{-3}^\circ$ . Os deslocamentos  $\Delta x$  e  $\Delta\theta$  típicos, são de 0,2mm e  $12''$  de arco, respectivamente. A amostra era varrida em cerca de 20 pares de pontos  $(\Delta x, \Delta\theta)$  e o raio de curvatura  $R$ , era obtido do ajuste linear entre estas variáveis.

Usando-se o valor de  $E/(1-\nu) = 1,805 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$  para o substrato de Si orientado com a superfície no plano (001) (37) e com espessura de 0,30mm, a expressão (2.5) pode ser descrita como:

$$\sigma = 2,71 \times 10^8 \cdot \frac{1}{t_f} \cdot [\text{inclinação}(\Delta\theta, \Delta x)_f - \text{inclinação}(\Delta\theta, \Delta x)_i] \quad (2.8)$$

para  $t_f$  dado em cm, e  $\sigma$  em  $\text{dyn/cm}^2$ .

Na obtenção da tensão residual dos filmes de Nb/Pd depositados sobre vidro Corning, empregou-se uma técnica de reflexão ótica na superfície do filme, para a medida do raio de curvatura  $R$ . Para tanto foi construído um equipamento, por nós elaborado, detalhadamente descrito em (30). No entanto, devido ao equipamento ter sido utilizado pa

ra medidas na grande maioria das amostras, passamos a descrevê-lo abaixo.

### 2.3c- Medida do raio de curvatura por um método ótico-geométrico

A Fig.2.7 mostra o princípio físico do equipamento: se um feixe luminoso incide sobre uma superfície refletora esférica, de raio  $R$ , com a direção do feixe passando pelo centro de curvatura da superfície, a reflexão se dará pelo mesmo caminho ótico de incidência. Se todavia, este feixe for paralelamente deslocado em relação a esta incidência, de uma distância  $\Delta x$ , e uma tela for colocada a uma distância  $L$ , perpendicular ao caminho ótico de incidência, Fig.2.7a, teremos pela equivalência entre os triângulos ABE e DEO:

$$\frac{\Delta x}{\overline{DO}} = \frac{\overline{AC}/2}{L}$$

$$\overline{DO}^2 = -\Delta x^2 + R^2 \equiv R^2 \left[ 1 - \left( \frac{\Delta x}{R} \right)^2 \right]$$

$$\text{se } \Delta x \ll R, \quad \overline{DO} = R \left[ 1 - \left( \frac{\Delta x}{R} \right)^2 + \left( \frac{\Delta x}{R} \right)^4 + \dots \right] \approx R$$

$$\text{logo,} \quad R = 2L \cdot \frac{\Delta x}{\overline{AC}} \quad (2.9)$$

Se colocarmos um espelho semi-transparente (E.S.T.), a  $45^\circ$  com o feixe incidente, ou seja, a  $45^\circ$  com a horizontal, como mostra a Fig.2.7b, quando a incidência ocorrer perpendicularmente à superfície da amostra, a reflexão no espelho semi-transparente se desviará horizontalmente, determi

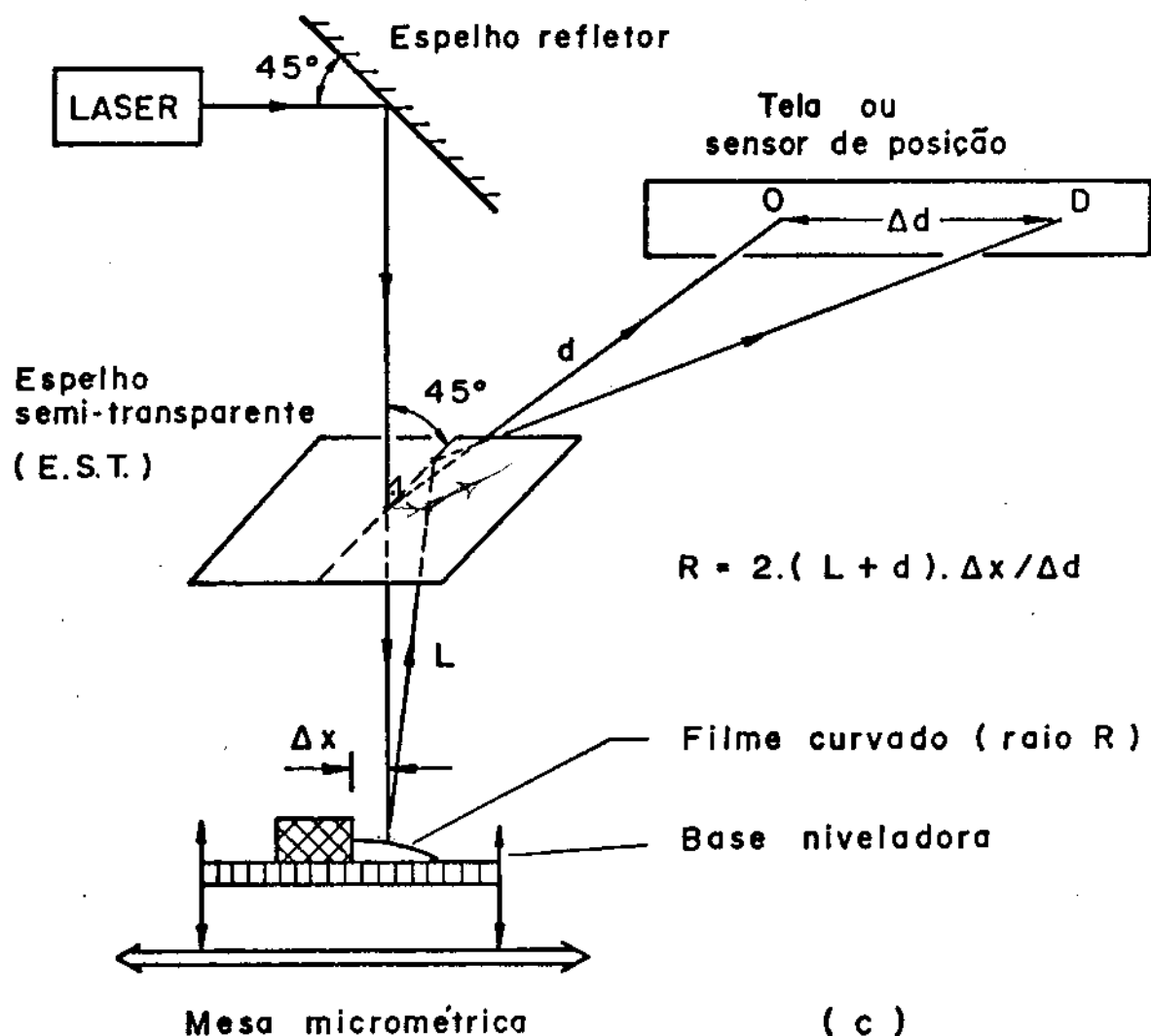
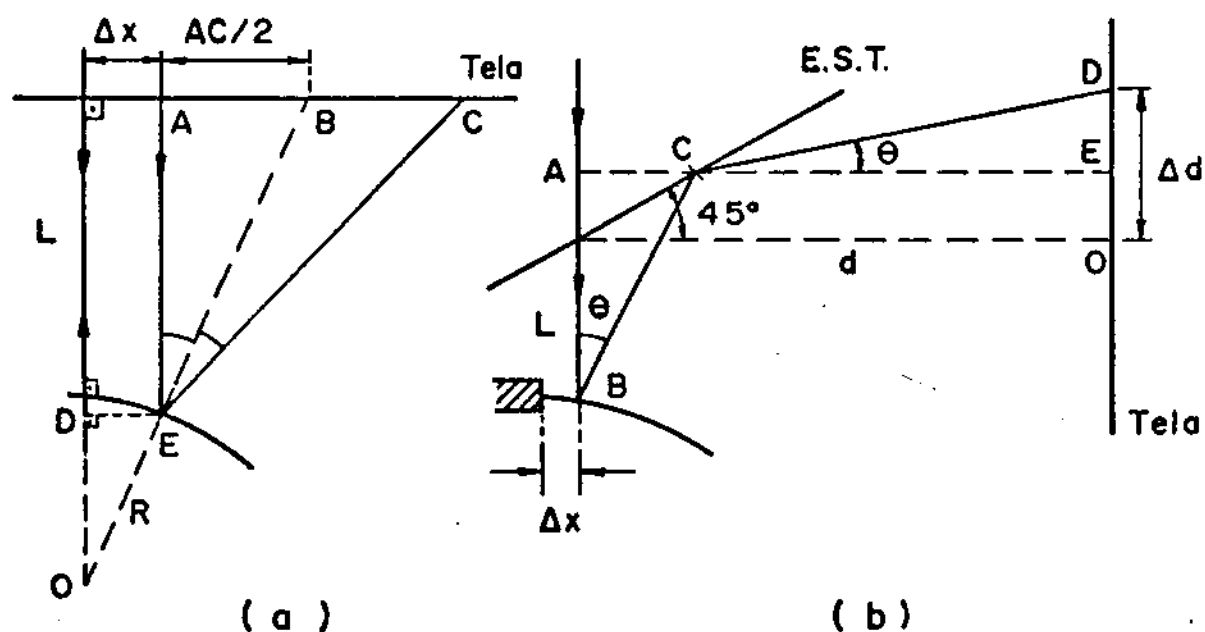


Fig.2.7- Princípio físico da reflexão de um feixe de laser (a) e (b), empregado na construção de um equipamento para a medida do raio de curvatura do sistema filme-substrato (c).

nando um ponto 0, sobre uma tela na horizontal . Ao deslocarmos a amostra de uma distância  $\Delta x$  (equivalente a deslocar o feixe da mesma distância), o desvio no espelho semi-transparente do feixe refletido agora na amostra curvada, determinará um ponto D na tela. Se d for a distância da tela ao E.S.T., o desvio  $\overline{OD} \equiv \Delta d$  na tela, pode ser determinado a partir da equivalência entre os triângulos ACB e EDC:

$$\frac{\overline{AC}}{L} = \frac{\overline{ED}}{d}$$

$$\overline{ED} = \frac{d \cdot \overline{AC}}{L}, \quad \overline{AC} = \overline{EO}, \quad \overline{OD} \equiv \Delta d$$

logo,  $\Delta d = \overline{ED} + \overline{EO} = \overline{AC} \cdot \left(1 + \frac{d}{L}\right),$  de (2.9):

$$\Delta d = 2L \cdot \frac{\Delta x}{R} \cdot \left(1 + \frac{d}{L}\right)$$

ou,  $R = 2(L + d) \cdot \frac{\Delta x}{\Delta d}$  (2.10)

ou seja:

$$\text{Raio da curvatura} = 2 \times \text{caminho ótico} \times \frac{\text{deslocamento da amostra}}{\text{desvio do feixe}}$$

Deslocando-se a amostra de sucessivos incrementos  $\Delta x$ , teremos vários pares de medidas  $(\Delta x, \Delta d)$ , e pode-se escrever:

$$\text{curvatura} \equiv \frac{1}{R} = \frac{1}{2(L+d)} \cdot \{ \text{inclinação } (\Delta d, \Delta x) \} \quad (2.11)$$

já que  $\Delta x$  e  $\Delta d$  são linearmente dependentes, pois  $R$  é constante ao longo de toda superfície do filme. Desta forma a expressão (2.5) para a tensão residual fica:

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \cdot \frac{t_s^2}{t_f} \cdot \frac{1}{2(L+d)} \cdot \{ \text{inclinação}(\Delta d, \Delta x)_f - \text{inclinação}(\Delta d, \Delta x)_i \} \quad (2.12)$$

Portanto, conhecendo-se as constantes elásticas do substrato, os parâmetros geométricos (as espessuras  $t_f$  e  $t_s$ ) e o caminho ótico  $(L+d)$ , bem como a inclinação das retas  $(\Delta d, \Delta x)$ , no estado inicial  $i$  (sem filme) e no estado final  $f$  (com filme), pode-se calcular o valor da tensão mecânica armazenada no conjunto filme-substrato, gerada durante a deposição.

A Fig.2.7c, mostra o esquema do equipamento projetado e construído. Usou-se um laser de He-Ne de 2,5mW (Opto Eletrônica) como fonte de luz. Os substratos usados foram tiras  $(2,7 \times 30,0\text{mm})$  de vidro Corning.

A amostra presa em seu suporte, Fig.2.1 (canto inferior), é colocada em uma base com nível horizontal ajustável, onde o conjunto, base mais suporte, pode ser deslocado por meio de uma mesa micrométrica. Desta forma, é determinado inicialmente na tela um ponto 0, correspondente ao feixe de laser refletido próximo a extremidade da amostra presa ao suporte e nivelada na horizontal. O nivelamento é feito fazendo-se o feixe refletido re incidir sobre a janela do tubo do laser. Em seguida, para um deslocamento  $\Delta x$  da amostra, o feixe refletido agora em sua superfície curvada (deformada), determinará um ponto D na tela, ou seja o desvio  $\Delta d$  do feixe do laser.

As medidas dos desvios  $\Delta d$ , podem ser feitas por meio de uma régua comum, no caso de curvaturas ou caminhos óticos grandes, ou então por sensores e medidores de posição (38). Em nossas medidas utilizamos uma régua opto-eletrônica para obter os deslocamentos lineares (Diadur, modelo VRZ 173-BS, curso de 27cm e resolução de  $2\mu\text{m}$ ) movida manualmente por uma mesa micrométrica. A definição das posições 0 e D, Fig.2.7c é feita pela centralização visual da imagem circular (diâmetro médio de 3mm) do feixe do laser, sobre um traço vertical em uma pequena tela, rigidamente acoplada ao cursor da régua.

Os valores de  $\Delta x$  e  $\Delta d$  são digitados simultaneamente à realização do experimento em um microcomputador (TK 3000-2e, Microdigital Eletrônica Ltda), onde um programa de ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados, fornece a inclinação ( $\Delta d, \Delta x$ ), bem como, parâmetros estatísticos do ajuste. Temos obtido coeficientes de correlação linear em torno de 0,99 e erros padrões na inclinação ( $\Delta d, \Delta x$ ), menores que 2%, o que mostra a aplicabilidade do método e do equipamento. A Fig.2.8, mostra o gráfico de ( $\Delta d, \Delta x$ ) para um filme de Nb/Pd típico.

No equipamento, um cuidado especial foi tomado com o alinhamento dos dois espelhos a  $45^\circ$ , Fig.2.7. Este é feito incidindo-se o feixe de um laser de He-Ne, cuidadosamente nivelado na horizontal, sobre o centro de rotação do espelho, que desviará verticalmente o feixe para um plano ótico também nivelado na horizontal. O espelho estará a  $45^\circ$  com a horizontal, quando o feixe do laser refletido pelo plano ótico re incidir sobre a janela do tubo do laser, desde que percorra o mesmo caminho ótico de incidência.

É necessário alinhar previamente os eixos de rotação dos espelhos a  $90^\circ$  com a direção de incidência do feixe



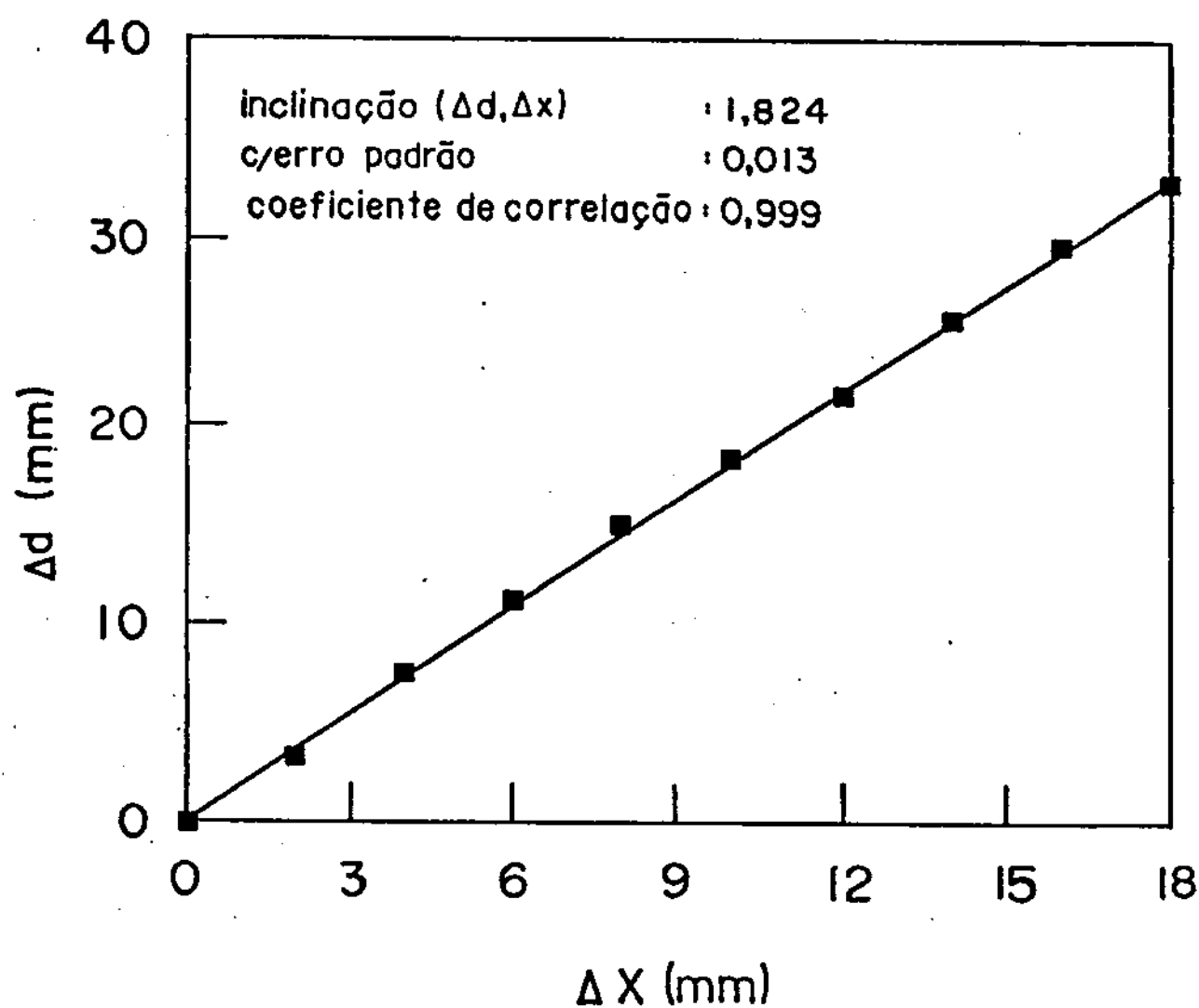


Fig.2.8- Correlação entre o desvio  $\Delta d$  sofrido pelo feixe de laser e o deslocamento  $\Delta x$  de uma superfície de raio  $R$ , medidos pelo equipamento da Fig.2.7.

do laser, o que é obtido quando, ao girar-se o espelho em torno de seu eixo, o sinal refletido do laser varrer uma direção vertical que passe pela janela do tubo do laser.

Calibrou-se o equipamento por dois métodos. No primeiro, um plano ótico nivelado horizontalmente é deslocado ao longo de 20,0mm por meio de uma mesa micrométrica. Obteve-se desvios de 0,2mm, estatisticamente distribuídos em torno de uma posição média. No segundo método mediu-se o raio de curvatura de um espelho refletor (Funbec, CO45-20), com uma diferença de 3% em relação ao valor nominal de 20cm do raio.

Raios de curvatura de até 10m, com erros relativos máximos de 10%, podem ser medidos para um caminho ótico, L, de 1,67m e um deslocamento total da amostra de 20,0mm. Todavia nos filmes de Nb depositados sobre vidro Corning, os raios de curvatura típicos são de poucas unidades de metros, com um erro de 2% em sua determinação. Para estes filmes o erro estimado na tensão mecânica residual pela expressão (2.12) é de 5%.

A sensibilidade convencionalmente definida como a tensão mínima observável em um filme de  $1000\text{\AA}$  (05) é de  $2,5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  para o equipamento. O valor típico da tensão para um filme de Nb desta espessura é de  $1 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ .

Convém observar porém, que tanto a sensibilidade quanto o raio máximo mensurável dependem do desvio mínimo Ad detetável. Sendo assim, estas grandezas podem ter seus valores melhorados, pelo uso de processos de maior resolução na localização do feixe de laser desviado (feito até agora pela centralização visual da imagem do feixe), ou pelo aumento do caminho ótico e/ou do comprimento da amostra.

A tensão mecânica residual em todos os filmes

depositados sobre substratos de vidro Corning foi determinada por esta técnica. Seu valor é obtido pela expressão (2.12), usando-se  $E = 7,0 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  e  $\nu = 0,22$ , valores típicos para vidro soda-lime (69). O caminho ótico ( $L+d$ ) na montagem experimental foi de 167,5cm. Obtem-se então para  $\sigma$ :

$$\sigma = 1,005 \times 10^5 \cdot \frac{1}{t_f} \cdot \{ \text{inclinação}(\Delta d, \Delta x)_f - \text{inclinação}(\Delta d, \Delta x)_i \} \quad (2.13)$$

onde  $\sigma$  é expresso em  $\text{dyn/cm}^2$ , para  $t_f$  dado em cm.

No cálculo de  $\sigma$  pela expressão acima, é suposto que a variação na curvatura da tira de vidro Corning é provocada apenas por dois efeitos: a dilatação térmica diferenciada entre o filme e o substrato e pela variação de volume do filme durante ou após a sua deposição ( $\sigma_{\text{cresc}}$ ).

Como os processos de deposição provocam aquecimento no filme e no substrato (Fig.3.3, capítulo 3), foi feita uma verificação experimental de possíveis deformações nas lamínulas de vidro Corning, que poderiam alterar sua curvatura e mascarar os resultados das medidas da tensão  $\sigma$ . Para isto tiras de vidro Corning presas em seus suportes foram aquecidas em uma mufla a temperaturas de 100 a 200°C em aumentos sucessivos de 30°C. Após 1 hora de aquecimento em cada temperatura a amostra era resfriada a temperatura ambiente e a curvatura era medida. Os resultados mostraram que as alterações produzidas representam no máximo 2% da curvatura final, abaixo portanto do erro estimado na medida de  $\sigma$ .

Nas medidas das curvaturas dos substratos de vidro Corning (sem o filme), padronizou-se o seguinte procedi

mento: após cortadas as tiras, media-se suas curvaturas e em seguida procedia-se a limpeza das mesmas e finalmente a deposição do filme. A curvatura com o filme era então medida e  $\sigma$  calculada pela expressão (2.12).

### 2.3d- Determinação de $\sigma$ pela variação da distância interplanar

Como vimos no capítulo 1, a tensão residual  $\sigma$  pode também ser determinada pela deformação  $\epsilon$  provocada na rede cristalina, pela expressão:

$$\sigma = \frac{E_f}{2\nu_f} \cdot \epsilon = \frac{E_f}{2\nu_f} \cdot \frac{d_o - d_f^i}{d_o} \quad (2.14)$$

onde  $E_f$  e  $\nu_f$  são respectivamente, o módulo de Young e a razão de Poisson do filme,  $d_f^i$  a distância interplanar entre os planos do filme paralelos a sua superfície (planos (110) do Nb).  $d_o$  esta mesma distância para o filme livre da tensão. Em geral considera-se  $d_o$ , igual a distância dos correspondentes planos do material na forma sólida.

As medidas de  $d_f^i$ , foram feitas por difração de raios-X, com um difratômetro de pó Phillips usando-se radiação  $\text{CuK}_{\alpha_1}$  ( $\lambda = 1,5405\text{\AA}$ ), filtro de Ni e operado a 40KV e 20mA. Difratogramas para as reflexões (110) do Nb são obtidos dos filmes de Nb/Pd, a partir dos quais a distância interplanar  $d_f^i$  é calculada pela lei de Bragg.

$$d_f^i = \frac{\lambda}{2\sin\theta} = \frac{0,77025}{\sin\theta} \quad (2.15)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de Bragg para a reflexão (110) do Nb.

Usando-se o valor  $d_0 = 2,33\text{\AA}$  do Nb sólido (70), a tensão  $\sigma$  pode ser calculada pela expressão:

$$\sigma = \frac{E_f}{2\nu_f} \cdot \left(1 - \frac{0,3306}{\sin\theta}\right) \quad (2.16)$$

desde que se conheça os valores de  $E_f$  e  $\nu_f$ . A expressão entre parênteses permite calcular a deformação  $\epsilon$ . Por este cálculo atribui-se convencionalmente valores positivos (negativos) à tensão de tração (compressão).

## 2.4- MEDIDAS DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA E DA ADESÃO

### 2.4a- Medida da resistividade elétrica pelo método direto

A Fig.2.9 mostra a montagem experimental empregada para a medida da resistividade pelo método direto, pelo qual mede-se a tensão  $V$  para uma corrente fornecida  $I$  entre um par de contatos separados de uma distância  $\ell$ . As mesmas amostras na forma de tiras longas (largura  $d$ ), usadas na determinação da tensão mecânica  $\sigma$ , foram usadas na determinação da resistividade, onde  $d/\ell < 0,1$ .

No experimento usou-se uma fonte de corrente operando entre 0,1 a 10mA (Keithley, modelo 225) e um multímetro (Keithley, modelo 117), com fundo de escala de 10mV para a medida de  $V$ . A ponta de contato usada foi de cobre, adaptada a um posicionador que permitia uma pressão controlada sobre o

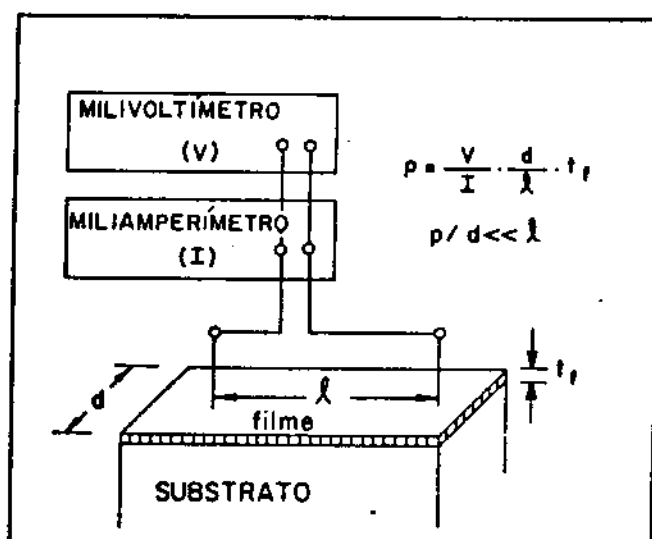


Fig.2.9- Esquema do método de medida empregado na determinação da resistividade dos filmes de Nb/Pd.

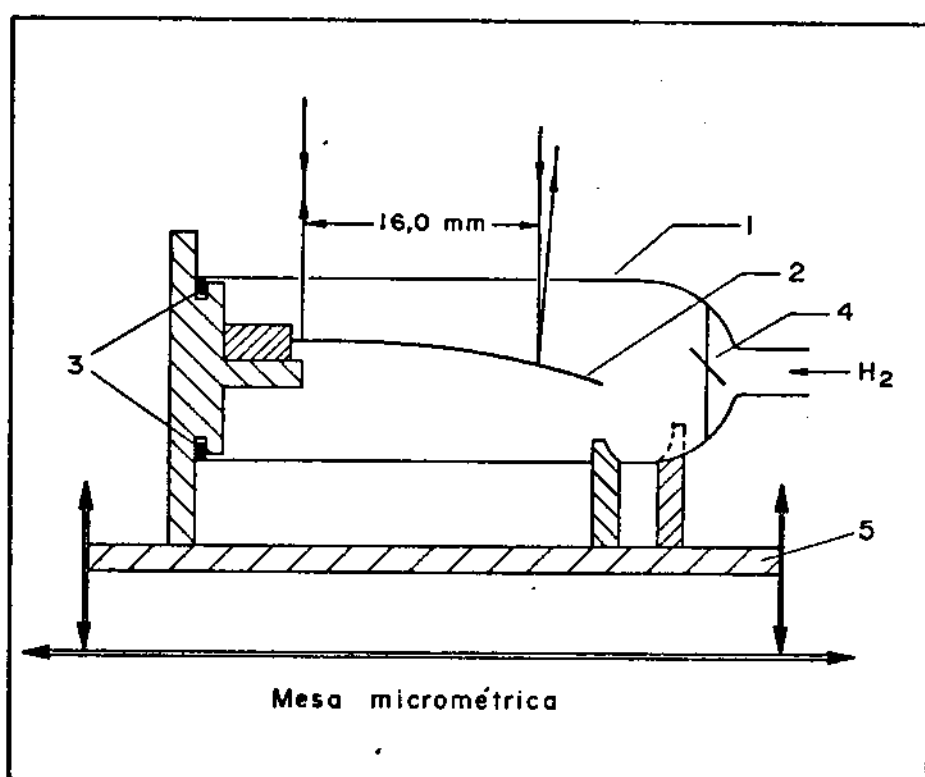


Fig.2.10- Esquema do hidrogenador empregado no estudo de falhas mecânicas nos filmes de Nb/Pd: (1) câmara de hidrogenação (2) amostra (3) "O-rings" (4) dispersor de H<sub>2</sub> (5) base de nivelamento horizontal.

filme. Todos os contatos foram ôhmicos, verificados pela inversão da polaridade da corrente no momento da medida.

Nas condições descritas a resistividade  $\rho$  é dada por:

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{d}{l} \cdot t_f \quad (2.17)$$

onde  $t_f$  é a espessura do filme.

Para melhorar os resultados de  $\rho$ , 10 pares de pontos (I,V) foram obtidos, e a razão V/I foi substituída pela inclinação da reta (V,I). A resistividade é então calculada pela expressão:

$$\rho = \text{inclinação (V,I)} \cdot \frac{d}{l} \cdot t_f \quad (2.18)$$

A camada de Pd (de espessura constante) sobre os filmes de Nb impedia que os filmes se oxidassem, tornando-se isolantes.

#### 2.4b- Medidas da adesão pelo método da arrancagem do filme

Como caracterização das propriedades mecânicas dos filmes de Nb/Pd mediu-se também sua adesão ao substrato de vidro Corning, pelo método da arrancagem direta do filme ("direct pull-off method").

As medidas foram feitas pelo equipamento comercial de medida de adesão, Adherence Tester, Sebastian I (Quad

Group Inc., USA). Detalhes de operação e características do equipamento são dadas em (08) e um resumo é dado abaixo.

Neste equipamento um pino metálico padrão com uma base achatada coberta de adesivo epóxi é colado perpendicularmente ao filme, que por sua vez é colado (pelo lado do substrato) em um pequeno pedaço de vidro plano. As colagens são feitas pela cura do epóxi a  $120^{\circ}\text{C}$  por 1 hora.

O conjunto é introduzido no equipamento de medida, que aplica controladamente uma força à interface filme-substrato. No momento em que o pino se solta do filme, o equipamento registra em um display o valor da tensão final aplicada.

Embora bastante simples em seu princípio operacional, as medidas não são tão simples como pode parecer, e resultados incorretos podem ser obtidos. Assim, a medida só é significativa se o descolamento se der na interface filme-substrato, arrancando toda área do filme coberto pelo pino. O método exige então várias medidas para um mesmo filme e posterior tratamento estatístico dos dados. Dependendo do agente ligante (epóxi), reações com o filme ou tensões mecânicas espúrias podem ser introduzidas. No equipamento utilizado o limite mensurável da adesão é de  $500\text{Kg}/\text{cm}^2$ .

Nos filmes de Nb/Pd determinou-se a adesão com duas medidas no máximo para cada filme. Na maioria dos filmes a adesão esteve acima dos limites de medida do equipamento usado.

## 2.5- MEDIDAS DA TENSÃO CRÍTICA ( $\sigma_c$ ) PARA OCORRÊNCIA DE FALHAS MECÂNICAS



## 2.5a- Observação das formas das falhas mecânicas

Nos filmes de Nb/Pd, o estudo das falhas mecânicas que ocorreram espontaneamente ou induzidas pelo processo de hidrogenação, iniciou-se pela observação das formas e padrões originados na ocorrência das falhas. Para isto usou-se um microscópio ótico metalográfico (Versamet-2, Union Opt. Co.- Japan), contendo acessórios de iluminação em campo claro e escuro, luz polarizada, prisma de Nomarski (que possibilita a obtenção de imagens coloridas) e uma câmara fotográfica de 35mm acoplada ao microscópio.

Ocorrendo falhas no filme, independentemente do processo que as gerou, estas eram cuidadosamente analisadas no microscópio, procurando-se identificar padrões de formas e correlações com a tensão residual, características da deposição e a adesão do filme ao substrato.

## 2.5b- Princípio físico da medida da tensão crítica ( $\sigma_c$ )

Na ocorrência das falhas espontâneas nos filmes de Nb/Pd, observou-se que a intensidade da tensão residual  $\sigma$  e a adesão eram fatores importantes do processo. Como a tensão residual nestas condições não era medida quando a falha ocorria, elaborou-se uma técnica onde controladamente podia-se provocar falhas no filme e ao mesmo tempo medir-se a tensão mecânica neste instante.

A técnica usada baseou-se no fato conhecido de que a absorção de gases por um filme aumenta sua tensão mecânica de compressão, proporcionalmente a concentração do gás ab

sorvido. Usou-se hidrogênio como gás a ser introduzido nos filmes de Nb/Pd, devido a alta capacidade de absorção deste gás por estes filmes, como já observado na literatura (71). Com a absorção de hidrogênio, uma tensão de compressão crescente em módulo era gerada no filme, que podia então se romper. A tensão neste momento foi chamada de tensão crítica,  $\sigma_c$ .

#### 2.5c- Descrição do equipamento de medida de $\sigma_c$

As medidas da tensão crítica  $\sigma_c$  foram feitas usando-se o mesmo equipamento descrito nos itens 2.3b e 2.3c deste capítulo para a medida da tensão residual  $\sigma$ . A tensão crítica foi calculada pela medida do raio de curvatura da amostra no momento em que ocorriam falhas no filme (raio crítico). Como amostras usou-se os mesmos filmes de Nb/Pd depositados sobre tiras de vidro Corning (0,15 x 2,7 x 30,0mm) após as medidas de suas tensões residuais.

Para medir-se o raio crítico usando-se o equipamento por nós desenvolvido, o filme era deslocado de uma distância  $\Delta x = 16,0\text{mm}$  após ter sido determinado o ponto 0 de nivelamento, e era então hidrogenado. Com a hidrogenação, a tensão de compressão gerada no filme proporcional a concentração de  $H_2$ , alterava o raio de curvatura do conjunto filme-substrato. No momento em que ocorria a falha o correspondente desvio do feixe do laser na tela era marcado, caracterizando um deslocamento  $\Delta d_{\text{max}}$  (a partir do ponto 0). Usou-se uma tela e não a régua sensora para se determinar os desvios do feixe de laser, pois estes eram muito rápidos quando era feita a hidrogenação, não permitindo seu acompanhamento com a régua sensora. Assim,

puro sob condições fixas de pressão  $0,5\text{Kgf/cm}^2$ , e fluxo de  $2\text{ml/min}$  equivalente em ar. O fluxo foi controlado por meio de uma válvula agulha e um fluxômetro de coluna (Manostat-modelo 36-541-12).

A ocorrência das falhas mecânicas na superfície dos filmes era detetada visualmente. Como a hidrogenação produz grandes deformações (pequenos raios de curvatura), o erro estimado nas medidas de  $\sigma_c$  é menor que 3%.

É importante observar que independentemente da natureza da tensão residual antes da hidrogenação (tração ou compressão), a tensão gerada com a hidrogenação é sempre de compressão e como veremos no capítulo 3, as falhas ocorridas são características desta natureza de tensão mecânica.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### Objetivos do Capítulo:

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos nas diversas medidas realizadas com os filmes de Nb/Pd, cuja metodologia experimental empregada foi descrita no capítulo anterior.

Inicialmente serão apresentados dados sobre a caracterização e análises das amostras, pelas técnicas de raios-X ( $\theta$ - $2\theta$ ), microscopia eletrônica (TEM) e espectroscopia Auger.

A seguir mostrar-se-ão os resultados das medidas da tensão mecânica residual ( $\sigma$ ), da deformação da rede cristalina ( $\epsilon$ ), da resistividade ( $\rho$ ) e do tamanho de grão ( $G$ ), para os filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" de RF e evaporação por EB, em função das variáveis: espessura do filme ( $t_f$ ), pressão do plasma de argônio ( $P_{Ar}$ ), taxa de deposição ( $t_x$ ) e temperatura do substrato ( $T_s$ ).

Serão mostrados ainda os padrões de falhas mecânicas observadas em filmes de Nb/Pd sob tensão de tração e compressão, bem como, os resultados das tensões máximas ou de ocorrência de falhas, tipo descolamento, oriundas da hidrogenação destes filmes.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### Objetivos do Capítulo:

Neste capítulo serão mostrados os resultados obtidos nas diversas medidas realizadas com os filmes de Nb/Pd, cuja metodologia experimental empregada foi descrita no capítulo anterior.

Inicialmente serão apresentados dados sobre a caracterização e análises das amostras, pelas técnicas de raios-X ( $\theta$ - $2\theta$ ), microscopia eletrônica (TEM) e espectroscopia Auger.

A seguir mostrar-se-ão os resultados das medidas da tensão mecânica residual ( $\sigma$ ), da deformação da rede cristalina ( $\epsilon$ ), da resistividade ( $\rho$ ) e do tamanho de grão ( $G$ ), para os filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" de RF e evaporação por EB, em função das variáveis: espessura do filme ( $t_f$ ), pressão do plasma de argônio ( $P_{Ar}$ ), taxa de deposição ( $t_x$ ) e temperatura do substrato ( $T_s$ ).

Serão mostrados ainda os padrões de falhas mecânicas observadas em filmes de Nb/Pd sob tensão de tração e compressão, bem como, os resultados das tensões máximas ou de ocorrência de falhas, tipo descolamento, oriundas da hidrogenação destes filmes.

### 3.1- MICROESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

#### 3.1a- Amostras estudadas e análise de impurezas

Ao todo cerca de 200 amostras de Nb/Pd foram preparadas entre aquelas usadas em testes de deposição e de reprodutividade de resultados. Na Tabela 3.1, estão listadas as amostras que foram usadas nas medidas e análises citadas neste trabalho, com informações sobre as técnicas e condições de suas deposições. Convém observar que a espessura indicada na tabela refere-se àquela da camada de Nb, já que a espessura da camada de Pd é constante e igual a  $120\text{\AA}$ .

Os filmes de Nb/Pd foram analisados por difração de raios-X e por microscopia Auger. Os difratogramas de raios-X não mostraram a formação de nenhum composto, além dos elementos Nb e Pd puros. Todavia, as análises por espectroscopia Auger indicam a presença de carbono na forma de carbetos (provavelmente de carbetos de Nb) e de oxigênio, no interior de todos os filmes analisados, Tabela 3.2.

Observa-se de imediato que a contaminação por  $O_2$ , no interior dos filmes, é maior para aqueles depositados por evaporação que por "sputtering". Isto certamente se deve ao fato de que a câmara de evaporação não pode ser aquecida externamente, ocorrendo maior degaseificação nas deposições por esta técnica que por "sputtering", onde era feito um aquecimento externo na câmara de deposição.

Na Tabela 3.2 mostra-se também, as concentrações relativas das impurezas na superfície, interior e inter

Tabela 3.1

Relação dos filmes cujos resultados de medidas constam deste trabalho e suas condições e técnicas de deposição.

Amostra	Nb/Pd	Espessura O (Å)	Técnica de deposição	Pressão de argônio (mbar)	Taxa de deposição O (Å/s)	Tipo de substrato
# 125		250	"sputtering" (RF)	$3,0 \times 10^{-2}$	1,0	"cover glass" nº1 <sup>(1)</sup>
# 116		500	"	"	"	"
# 123		1000	"	"	"	"
# 117		1500	"	"	"	"
# 124		2000	"	"	"	"
# 118		3000	"	"	"	"
# 127		5000	"	"	"	"
# 120		1000	"	$8,0 \times 10^{-3}$	"	"
# 121		"	"	$5,0 \times 10^{-3}$	"	"
# 119		"	"	$3,0 \times 10^{-3}$	"	"
# 128		"	"	$5,0 \times 10^{-2}$	0,9	"
# 129		"	"	$7,0 \times 10^{-2}$	"	"
# 130		"	"	$9,5 \times 10^{-2}$	0,8	"
# 61		500	"	$5,0 \times 10^{-3}$	1,0	"cover glass" nº0 <sup>(2)</sup>
# 58		"	"	$8,0 \times 10^{-3}$	"	"
# 56		"	"	$3,0 \times 10^{-2}$	"	"
# 62		1000	"	$5,0 \times 10^{-3}$	"	"
# 59		"	"	$8,0 \times 10^{-3}$	"	"
# 48		"	"	$3,0 \times 10^{-2}$	"	"
# 63		1500	"	$5,0 \times 10^{-3}$	"	"

Tabela 3.1 (continuação)

Amostra	Es espessura	Técnica de deposição	Pressão de argônio	Taxa de deposição	Tipo de
Nb/Pd	(Å)		(mbar)	(Å/s)	substrato
# 60	1500	"sputtering"(RF)	8,0 x 10 <sup>-3</sup>	1,0	"cover glass"nº0
# 24	"	"	3,0 x 10 <sup>-2</sup>	"	"
# 30	" (200°C) <sup>(3)</sup>	"	"	"	"
# 55	" (300°C)	"	"	"	"
# 33	3000	"	"	"	"
# 34	" (200°C)	"	"	"	"
# 49	" (370°C)	"	"	"	"
# A	500	"	"	"	Si-mono (100)
# B	1500	"	"	"	"
# C	3000	"	"	"	"
# 18	2000	"	"	"	NaCl-mono
# 44	1500	"	"	"	mica
# D	1500	"	"	"	aço inox
# 132	250	Evaporação(EB)	-	2,0	"cover glass"nº1
# 131	500	"	-	"	"
# 133	1000	"	-	"	"
# 134	1500	"	-	"	"
# 135	2000	"	-	"	"
# 136	2500	"	-	"	"
# 137	3000	"	-	"	"
# 138	4000	"	-	"	"
# 139	5000	"	-	"	"



Tabela 3.1 (continuação)

Amostra Nb/Pd	Espessura (Å)	Técnica de deposição	Pressão de argônio (mbar)	Taxa de deposição $\frac{\text{Å}}{\text{s}}$	Tipo de substrato
# 140	1000	Evaporação (EB)	-	4,0	"cover glass" nº1
# 142	"	"	-	1,0	"
# 141	"	"	-	0,5	"

Obs: (1) Espessura da lamínula "cover glass" nº1: 0,15mm

(2) Espessura da lamínula "cover glass" nº0: 0,10mm

(3) Refere-se à temperatura do substrato, quando não há indicações, significa que não houve aquecimento externo.

Análise de impurezas por espectroscopia Auger em filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" de RF e evaporação por EB sobre vidro Corning.

Amostra Nb/Pd	Espessura $\bar{O}$ (Å)	Condições de deposição (técnica - $P_{Ar}$ )	Concentrações atômicas relativas				Região da amostra
			Nb	Pd	C*	O	
# 124	2000	"sputt. "- $3,0 \times 10^{-2}$ mbar	0,947	0,032	0,013	0,008	interior
# 127	5000	"	0,930	0,037	0,018	0,012	"
# 133	1000	evaporação ( $2,0 \bar{O}$ Å/s)	0,068	0,889	0,023	0,018	superfície
"	"	"	0,896	0,025	0,051	0,027	interior
"	"	"	0,825	0,026	0,062	0,087	interface
# 142	"	evaporação ( $1,0 \bar{O}$ Å/s)	0,813	0,039	0,075	0,072	interior
# 137	3000	" ( $2,0 \bar{O}$ Å/s)	0,841	0,026	0,075	0,057	"
# 139	5000	"	0,890	0,026	0,052	0,031	"

\* na forma de carbetos

face de uma amostra de 1000Å<sup>o</sup>, depositada por evaporação (Nb # 133). Verifica-se que a presença de O<sub>2</sub> aumenta do interior para a interface filme-substrato.

Nota-se ainda que na amostra de 3000Å<sup>o</sup> depositada por evaporação (Nb # 137), a concentração de O<sub>2</sub> é maior que na amostra de 5000Å<sup>o</sup>. Este resultado aparentemente contraditório, explica-se pelo fato que o filme de 3000Å<sup>o</sup> foi o primeiro a ser depositado em uma "fornada" de 3 deposições sem quebra de vácuo (o de 5000Å<sup>o</sup> foi o terceiro). Acredita-se que a degaseificação da câmara de deposição diminui à medida que mais filmes são depositados.

Pode-se verificar a presença do elemento Pd nas análises feitas no interior e mesmo na interface dos filmes de Nb/Pd. Acreditamos que isto se deva a uma mistura de Pd da camada superficial com o Nb da camada interior do filme, durante o processo de erosão do filme por íons de argônio no espectrômetro Auger.

### 3.1b- Estrutura cristalográfica e microestrutura

A Fig.3.1 mostra os espectros de difração de raios-X, típicos para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" de RF e por evaporação por EB.

Observa-se que estes filmes crescem com uma orientação preferencial (textura) normal à superfície do substrato. Para a camada de Nb a direção preferencial é [110] e para o Pd [111]. Os filmes são policristalinos e medidas de difração de raios-X por transmissão em filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" D.C., indicam que nos grãos, os planos

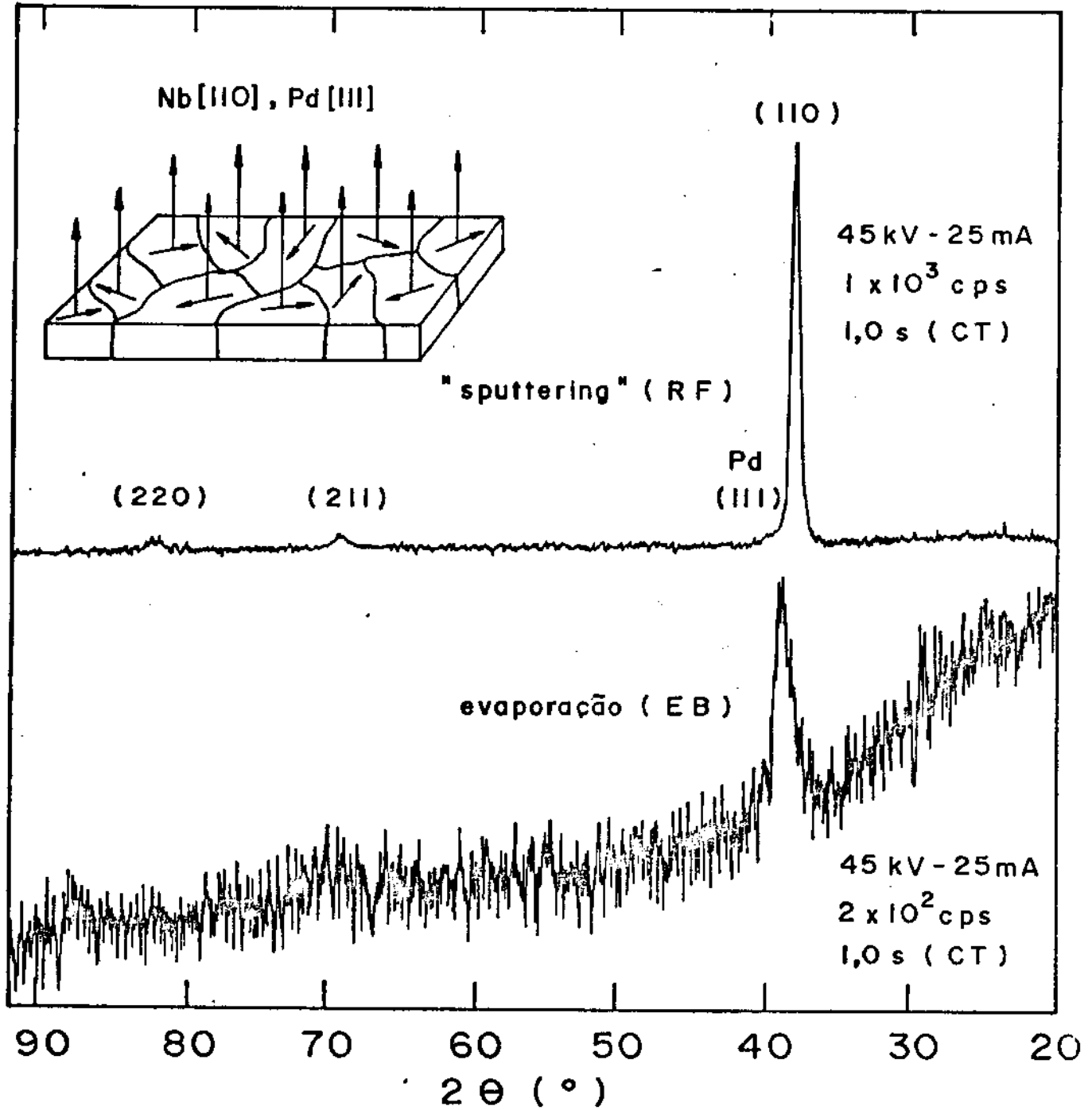


Fig.3.1- Espectros de difração de raios-X típicos, para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" (RF) e por evaporação (EB). A figura lateral mostra um esquema da microestrutura formada.

perpendiculares à superfície do filme tem uma orientação aleatória, Fig.3.1 lateral.

A natureza policristalina dos filmes de Nb/Pd pode ser observada também pela figura de difração e pela micrografia, obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), de um filme de  $1500\text{\AA}$  depositado por "sputtering" a uma pressão de plasma de argônio de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar, sobre vidro Corning, Fig.3.2.

Pode-se também verificar que o filme é polícristalino pelos anéis da figura de difração de elétrons, Fig. 3.2a, obtida na mesma amostra acima descrita.

Varreduras  $\omega$  ("rocking curves") sobre o pico (110) do Nb mostraram uma largura e meia altura de  $9^\circ$  para os filmes depositados por "sputtering" de RF indicando uma flutuação das direções de crescimento dos grãos em torno da direção [110]. Para filmes depositados por evaporação, a largura observada é de 2 a 3 vezes maior indicando um desordenamento muito grande para os grãos destes filmes, em torno da direção [110].

Informações sobre a microestrutura dos filmes de Nb/Pd foram obtidas também pela análise do tamanho de grãos, como será mostrado no item 3.3e deste capítulo.

### 3.2- TENSÃO TÉRMICA

#### 3.2a- Tensão térmica: Componente $\sigma_{\Delta\alpha}$

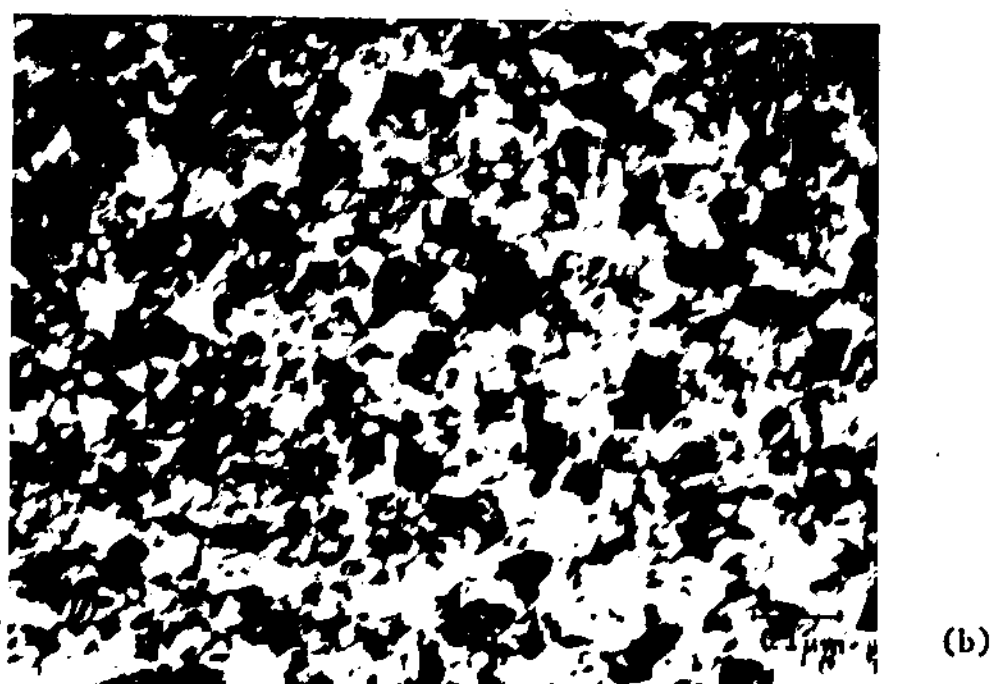


Fig.3.2- Natureza policristalina de um filme de Nb de 1500Å depositado por "sputtering" (RF) a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, sobre vidro Corning. (a) figura de difração e (b) micrografia, obtidos por TEM.

A determinação de  $\sigma_{\Delta\alpha}$  (uma das componentes de  $\sigma_{\text{term}}$ ), é feita pelas expressões (2.3) e (2.4) do capítulo 2. Nestas, é necessário conhecer o módulo de elasticidade  $E_f/(1-\nu_f)$  e o coeficiente de expansão térmica  $\alpha_f$  do filme. Verifica-se por resultados apresentados na literatura que os valores destas grandezas para um filme, pode ser diferente dos correspondentes valores para o material do filme na forma sólida (72). Como não foi objetivo deste trabalho, obter experimentalmente estas grandezas para os filmes de Nb/Pd e não existindo na literatura estes valores, o cálculo de  $\sigma_{\Delta\alpha}$  para estes filmes foi feito usando-se os valores do Nb sólido. Assim usou-se  $E_f = 9,55 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ ,  $\nu_f = 0,38$ , logo um módulo de elasticidade igual a  $1,54 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$  e  $\alpha_f = 7,1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (73). Para o vidro Corning "cover glass" usado como substrato um valor de  $7,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  foi empregado (74).

Desta forma as expressões (2.3) e (2.4) tornam-se:

$$\sigma_{\Delta\alpha} = 4,62 \times 10^5 \cdot \Delta T \text{ (dyn/cm}^2 \cdot ^\circ\text{C)} \quad (3.1)$$

para  $\Delta T$  igual a  $(T_A - \langle T \rangle)$  no caso do aquecimento do filme ocorrer apenas pelo processo de deposição, e igual a  $(T_A - T_s)$ , quando do aquecimento controlado do substrato a uma temperatura  $T_s$ .

Medidas experimentais realizadas "in-situ" no equipamento de medida de tensão mecânica por nós construído, mostram que o aquecimento dos filmes de Nb/Pd gera uma tensão de tração com o aumento da temperatura, indicando que efetivamente o coeficiente de expansão térmica do filme ( $\alpha_f$ ) é menor que o do vidro ( $\alpha_s$ ).

A Fig.3.3 mostra os resultados da variação  $\Delta T$  da temperatura (em relação à temperatura ambiente) provocado pelo processo de deposição, em função da espessura  $t_f$  de um filme de Nb depositado pela técnica de "sputtering" de RF à pressão de argônio de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar (taxa de  $1,0 \text{ Å/s}$ ) e também para um filme evaporado (EB) à potência de  $1400 \text{ W}$  ( $2 \text{ Å/s}$ ).

Pode-se verificar que no início das deposições o aquecimento por radiação no filme evaporado (EB) é ligeiramente maior que o produzido na deposição por "sputtering", onde o aquecimento se dá preferencialmente por transferência de momento. Todavia,  $\Delta T$  tende a estabilizar em torno de  $155^\circ \text{C}$  para espessuras acima de  $1800 \text{ Å}$  no filme depositado por evaporação e cresce assintoticamente com a espessura, na deposição por "sputtering".

A Fig.3.3 mostra ainda os resultados da temperatura média  $\langle \Delta T \rangle$  em função de  $t_f$ , calculada pela expressão (2.3) pela área sob a curva  $\Delta T \times t_f$ . Como a curva  $\Delta T \times t_f$  não difere muito para as duas técnicas de deposição, usou-se para ambas a mesma curva  $\langle \Delta T \rangle \times t_f$  para calcular-se  $\sigma_{\Delta\alpha}$ .

A Fig.3.4 mostra a dependência de  $\sigma_{\Delta\alpha}$  com a espessura  $t_f$ , calculada pela expressão (3.1) usando-se os valores de  $\langle \Delta T \rangle$  da Fig.3.3. Neste cálculo considerou-se que  $(T_A - \langle T \rangle) \approx -\langle \Delta T \rangle$  já que  $\Delta T$  é a variação da temperatura do filme em relação à temperatura ambiente  $T_A$ . A natureza da tensão mecânica  $\sigma_{\Delta\alpha}$  gerada pelo resfriamento do filme a temperatura de medida (ambiente) é de compressão pois  $\alpha_s > \alpha_f$  e  $(\langle \Delta T \rangle) > T_A$ . Verifica-se pelos resultados mostrados nesta figura que  $\sigma_{\Delta\alpha}$  é duas a três ordens de grandeza menor que a tensão residual  $\sigma$ , ou seja, a tensão  $\sigma_{\text{cresc}}$  é efetivamente a componente predomi



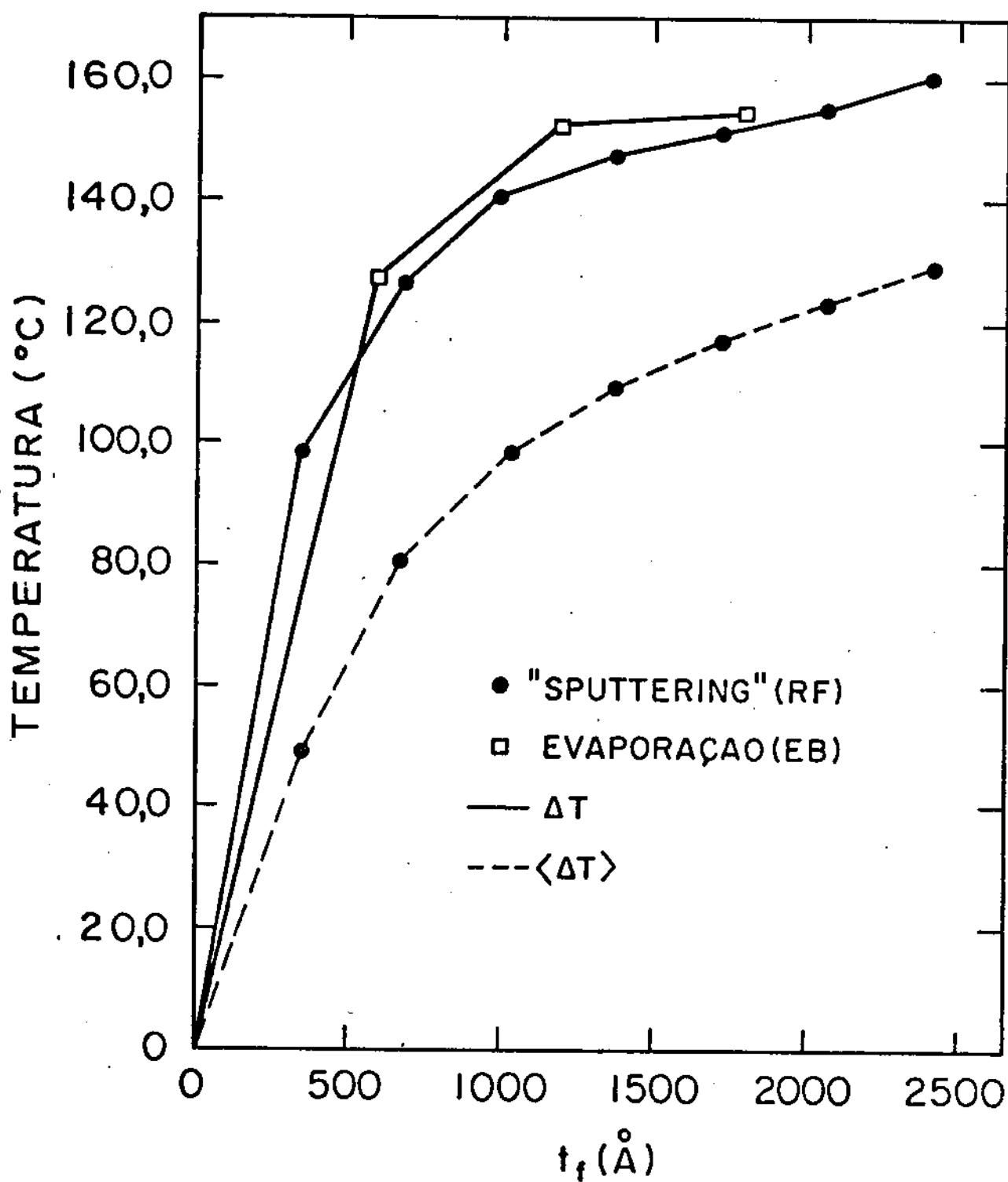


Fig.3.3- Aumento da temperatura  $\Delta T$  com a espessura  $t_f$  para um filme de Nb depositado por "sputtering" (RF) e por evaporação (EB) sobre substratos de vidro Corning, e a variação média  $\langle \Delta T \rangle$ .

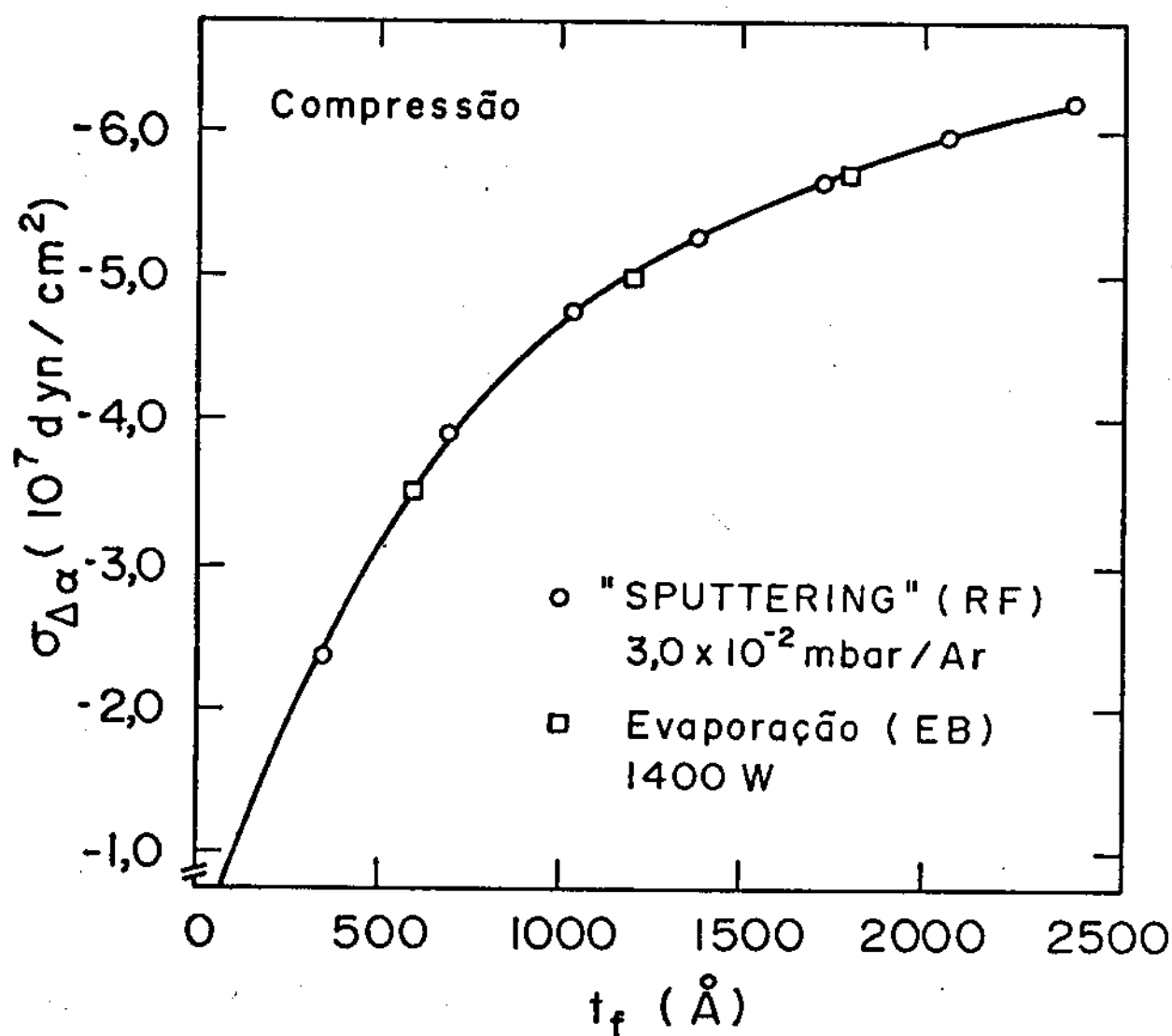


Fig.3.4- Tensão térmica  $\sigma_{\Delta\alpha}$  em função da espessura  $t_f$ , originada pelo resfriamento a temperatura ambiente, de um filme de Nb aquecido no processo de deposição por "sputtering" (RF) e por evaporação (EB).

nante na tensão total  $\sigma$ .

### 3.2b- Tensão residual ( $\sigma$ ) x espessura do filme ( $t_f$ )

Verificou-se uma dependência da tensão mecânica residual  $\sigma$  com a espessura dos filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" de RF, à pressão do plasma de argônio de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar e à taxa de deposição de  $1,0 \text{ Å/s}$  sobre substratos de vidro Corning e sobre "wafers" de Si monocristalino. Da mesma forma verificou-se que  $\sigma$  varia com  $t_f$  para filmes depositados por evaporação por EB, à taxa de  $2 \text{ Å/s}$  (1400W) sobre substratos de vidro Corning.

A Fig.3.5 mostra os resultados das medidas de  $\sigma \times t_f$ , para filmes depositados pelas duas técnicas mencionadas, com espessuras de até  $5000 \text{ Å}$ , sobre vidro Corning.  $\sigma$  foi calculado pela expressão (2.12) à partir das medidas dos raios de curvatura pelo método descrito no item 2.3c do capítulo 2.

Observa-se que nas condições de deposição descritas, os filmes depositados por "sputtering" estão sob tensão de compressão cuja intensidade diminui com o aumento da espessura dos filmes. Todavia, filmes depositados por evaporação estão sob tensão de tração e da mesma forma  $\sigma$  diminui com  $t_f$  para os filmes mais finos, mantendo-se aproximadamente constante para os mais grossos. O erro no cálculo de  $\sigma$  é maior para os filmes menores que  $500 \text{ Å}$  e em torno de 10%.

A Fig.3.6 mostra os resultados de  $\sigma \times t_f$  para filmes de Nb/Pd depositados sobre "wafers" de Si monocristalinos nas condições acima descritas. O cálculo de  $\sigma$  é feito pela expressão (2.8), com as curvaturas sendo medidas pela técnica

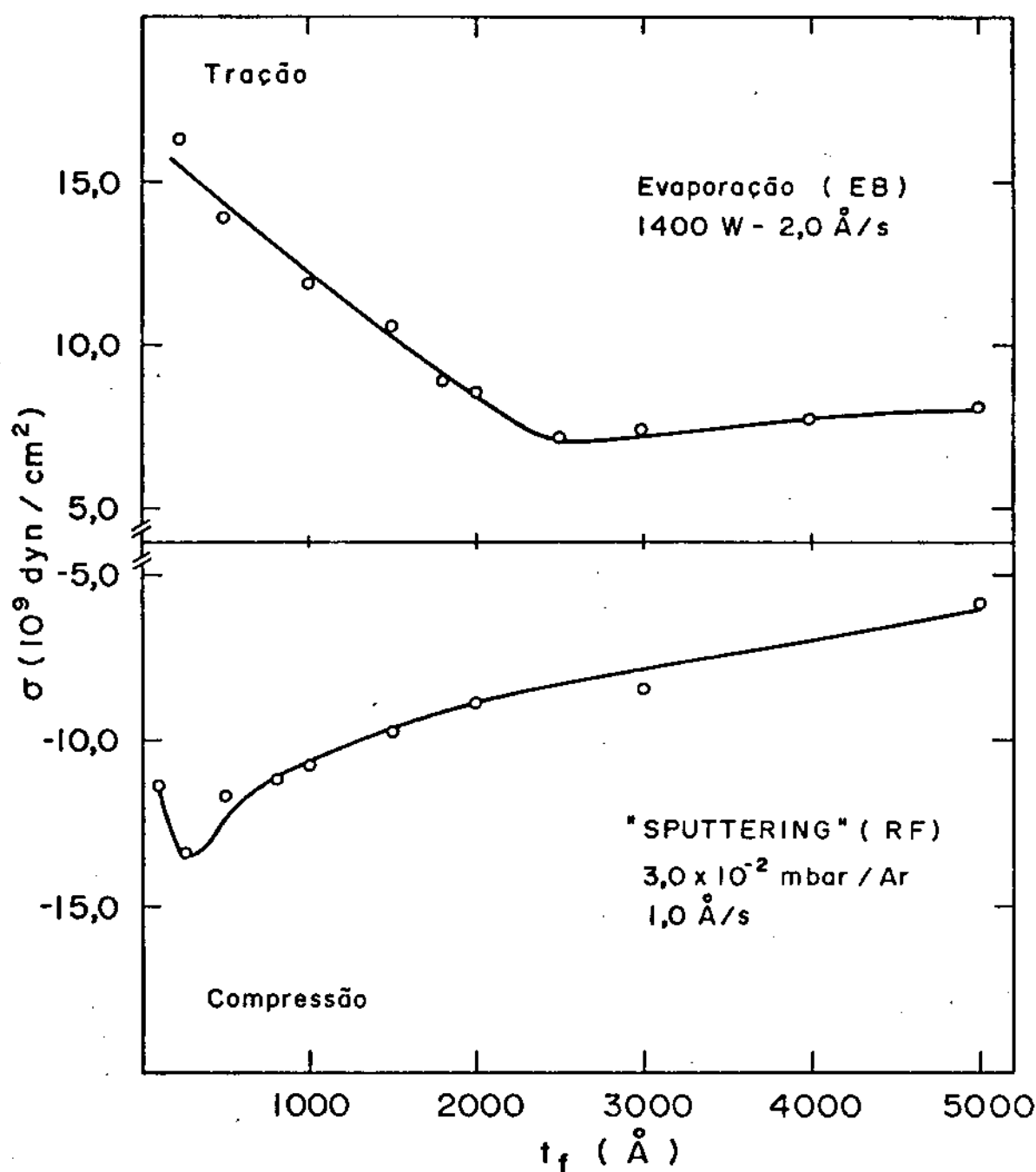


Fig.3.5- Variação da tensão residual  $\sigma$  com a espessura  $t_f$  de filmes de Nb depositados por "sputtering" (RF) à pressão de  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mbar/Ar}$  e por evaporação (EB) sobre substratos de vidro Corning. Todos os filmes foram cobertos com uma camada de Pd de 120 $\text{\AA}$ .

ca de mapeamento do ângulo de Bragg, descrita na seção 2.3b. É importante observar que nestas deposições o fluxo de argônio foi controlado por uma válvula agulha e a pressão nominal de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar foi lida em um medidor analógico tipo Pirani; contrário à grande maioria das deposições onde o controle do fluxo e a indicação da pressão eram feitos eletronicamente.

Embora com poucos dados, os resultados claramente indicam que nas condições de deposição utilizadas, a tensão residual  $\sigma$  é de compressão para filmes de 500Å e de tração para os de espessuras maiores e iguais a 1000Å.

### 3.2c- Tensão residual ( $\sigma$ ) x pressão de argônio ( $P_{Ar}$ )

Resultados importantes têm sido obtidos nas medidas da tensão mecânica em filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" a pressões variáveis do plasma de argônio.

A Fig.3.7 mostra a dependência de  $\sigma$  com a pressão de argônio  $P_{Ar}$ , para filmes de 1000Å depositados sobre vidro Corning. Variou-se  $P_{Ar}$  de  $5,0 \times 10^{-3}$  a  $9,5 \times 10^{-2}$  mbar. A taxa de deposição variou de 1,0 a 0,8Å/s mantendo-se a potência constante em 180W.

Observa-se que para pressões até  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar a natureza de  $\sigma$  é de compressão, já a  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar a tensão é de tração. Logo a tensão residual  $\sigma$  se anula entre as pressões  $3,0$  e  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar, nas condições de deposição descritas. A  $7,0 \times 10^{-2}$  mbar  $\sigma$  ainda é de tração mas com uma intensidade menor. Portanto, entre  $5,0$  e  $7,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar ocorre um máximo no valor da tensão de tração. A  $9,5 \times 10^{-2}$  mbar a tensão volta a ser de compressão.

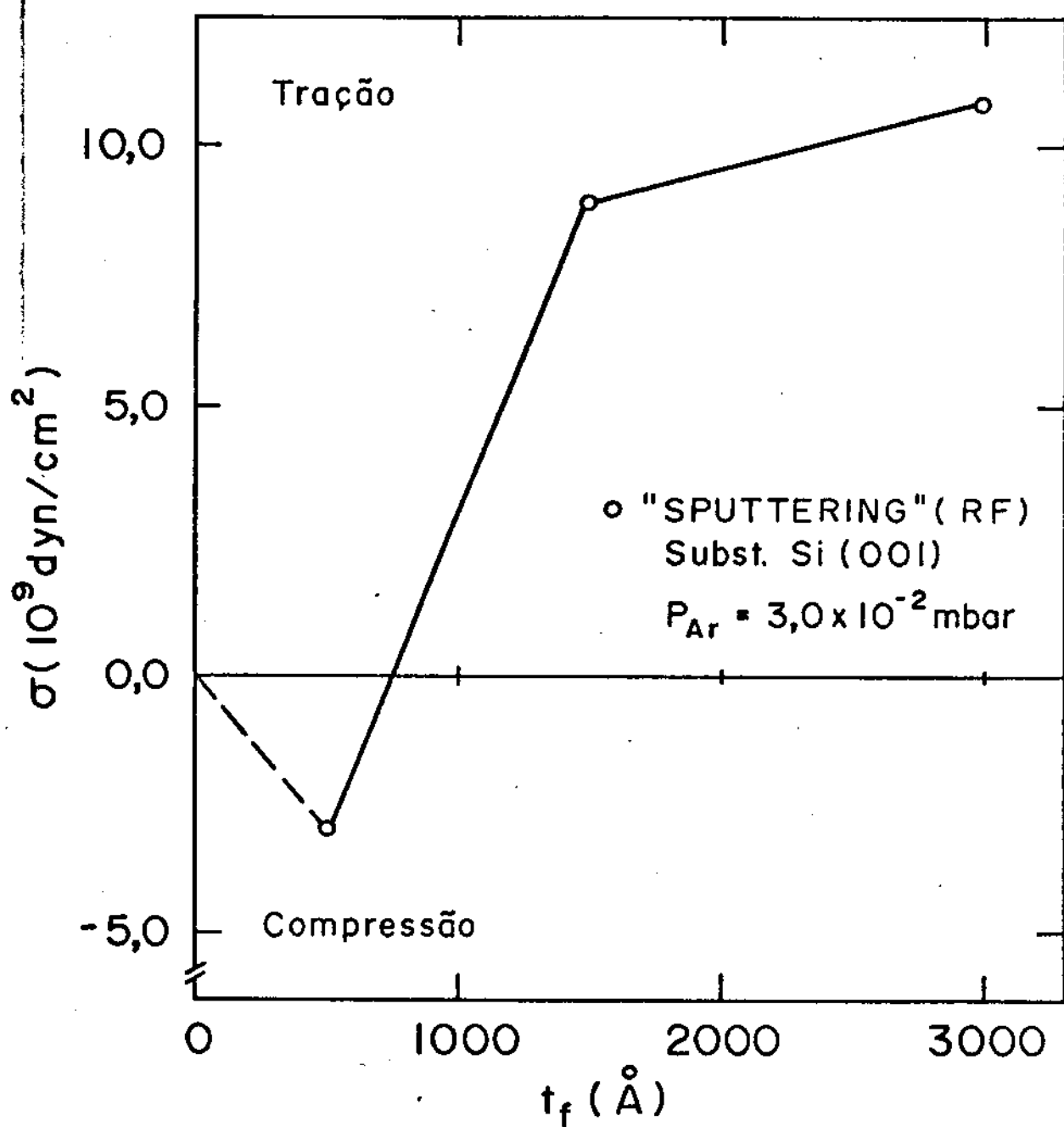


Fig.3.6- Variação da tensão residual  $\sigma$  com a espessura  $t_f$ , para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" (RF) a  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mbar/Ar}$ , sobre substratos de Si monocristalino.

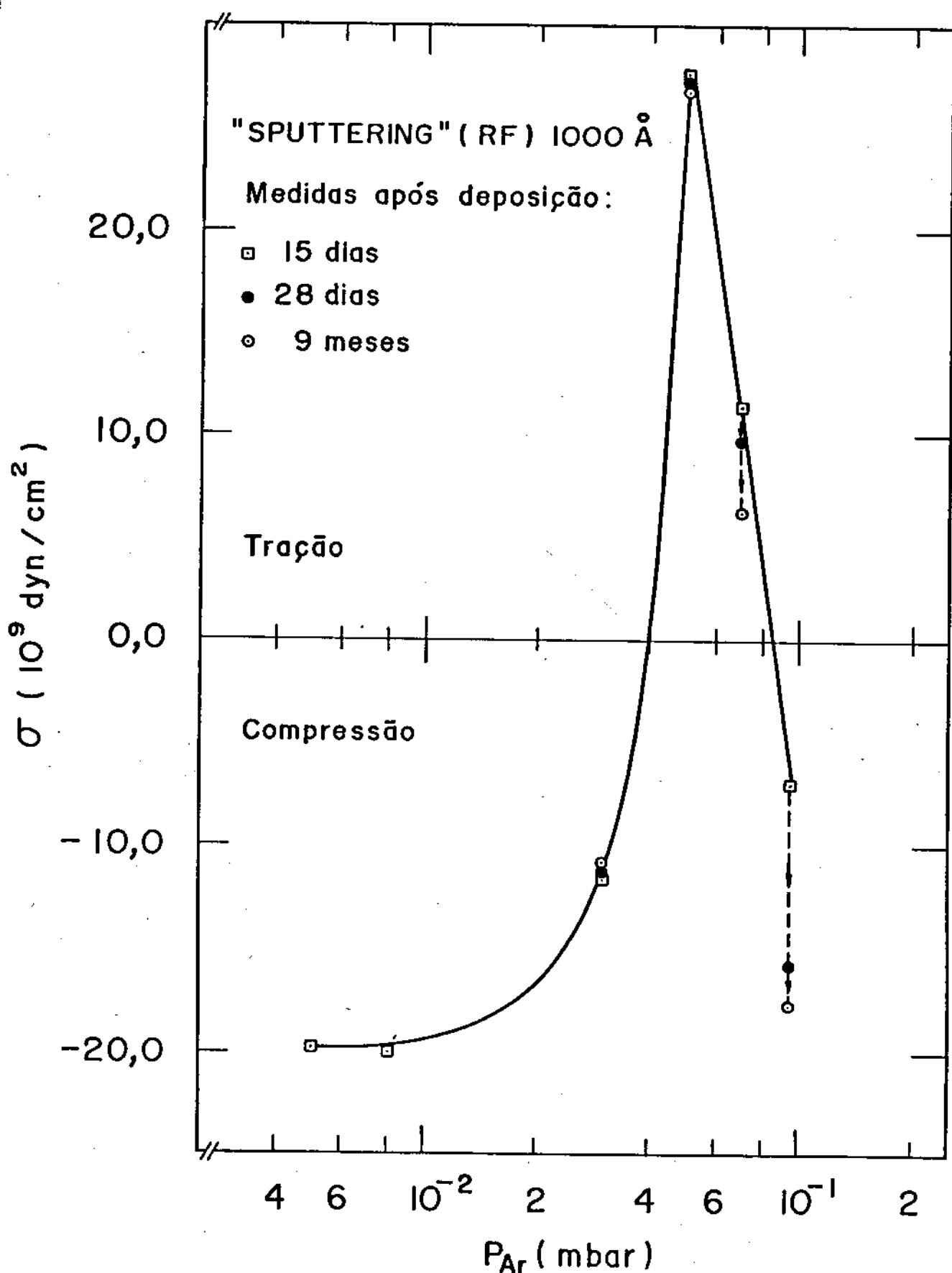


Fig.3.7- Dependência da tensão residual com a pressão do plasma de argônio  $P_{Ar}$ , para filmes de Nb/Pd de 1000Å depositados por "sputtering"(RF) à potência constante de 180W. Mostra-se também a variação de  $\sigma$  com o tempo.

Sucessivas medidas de  $\sigma$  feitas a intervalos de até 9 meses após a deposição dos filmes, mostram que aqueles depositados nas pressões de  $7,0$  e  $9,5 \times 10^{-2}$  mbar/Ar são bastante instáveis, com  $\sigma$  variando com o tempo. Nestes filmes, as alterações ocorrem com as tensões residuais deslocando-se progressivamente na direção de tensões de compressão, ou seja, uma componente de compressão (variável com o tempo) era adicionada à tensão residual. Os filmes depositados a pressões menores e iguais a  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar não apresentaram alterações no valor da tensão mesmo 9 meses após a deposição.

Observou-se ainda que falhas mecânicas ocorreram espontaneamente para os filmes depositados a  $5,0$  e  $9,5 \times 10^{-2}$  mbar/Ar cerca de 10 meses após. Este efeito será descrito detalhadamente no item 3.5 deste capítulo. Por outro lado para os filmes depositados a pressões menores e iguais a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, além da invariança no valor de  $\sigma$  com o tempo, nenhum tipo de falha mecânica ocorreu com estes filmes.

Nos filmes depositados a  $3,0$  e  $5,0 \times 10^{-2}$  observou-se uma alteração muito grande nas intensidades dos difratogramas de raios-X. Como estes filmes estão com tensões mecânicas residuais de compressão e tração respectivamente e na região de transição da natureza da tensão, a alteração nos difratogramas indica que a microestrutura correspondentemente também se altera. Estes resultados serão explorados no capítulo 4.

3.2d- Tensão residual ( $\sigma$ ) x taxa de deposição ( $t_x$ )



A Fig.3.8 mostra a variação da tensão mecânica residual  $\sigma$  com a taxa de deposição de filmes evaporados com espessuras constantes de  $1000\text{\AA}$ , sobre vidro Corning.

A variação na taxa é obtida pela alteração na potência do equipamento controlador do feixe de elétrons. Assim para as taxas de 0,5; 1,0; 2,0 e  $4,0\text{\AA}/s$  as potências foram: 913, 1150, 1400 e 1500W respectivamente. A potência foi alterada pela variação na corrente, mantendo-se a tensão aproximadamente igual a 6,3KV.

Observa-se pelos resultados que  $\sigma$  (de tração) cresce com a taxa de deposição. Não se observou variações significativas nas intensidades dos difratogramas destes filmes, embora o tamanho de grão diminua com a taxa de deposição, Fig. 3.14.

### 3.3- PARÂMETROS CRISTALOGRÁFICOS

As distâncias interplanares entre os planos (110) dos filmes de Nb/Pd ( $d_f^1$ ) e suas correspondentes deformações mecânicas ( $\epsilon$ ), foram determinadas pelas expressões (2.14) e (2.15) à partir dos espectros de difração de raios-X destas amostras. Como vimos no capítulo 2, com o valor de  $\epsilon$  de um filme é possível calcular-se a tensão  $\sigma$  de uma outra forma, pela expressão (2.16)

#### 3.3a- Deformação ( $\epsilon$ ) x espessura do filme ( $t_f$ )

A Fig.3.9 mostra a dependência de  $\epsilon$  com a espessura  $t_f$ , para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering"

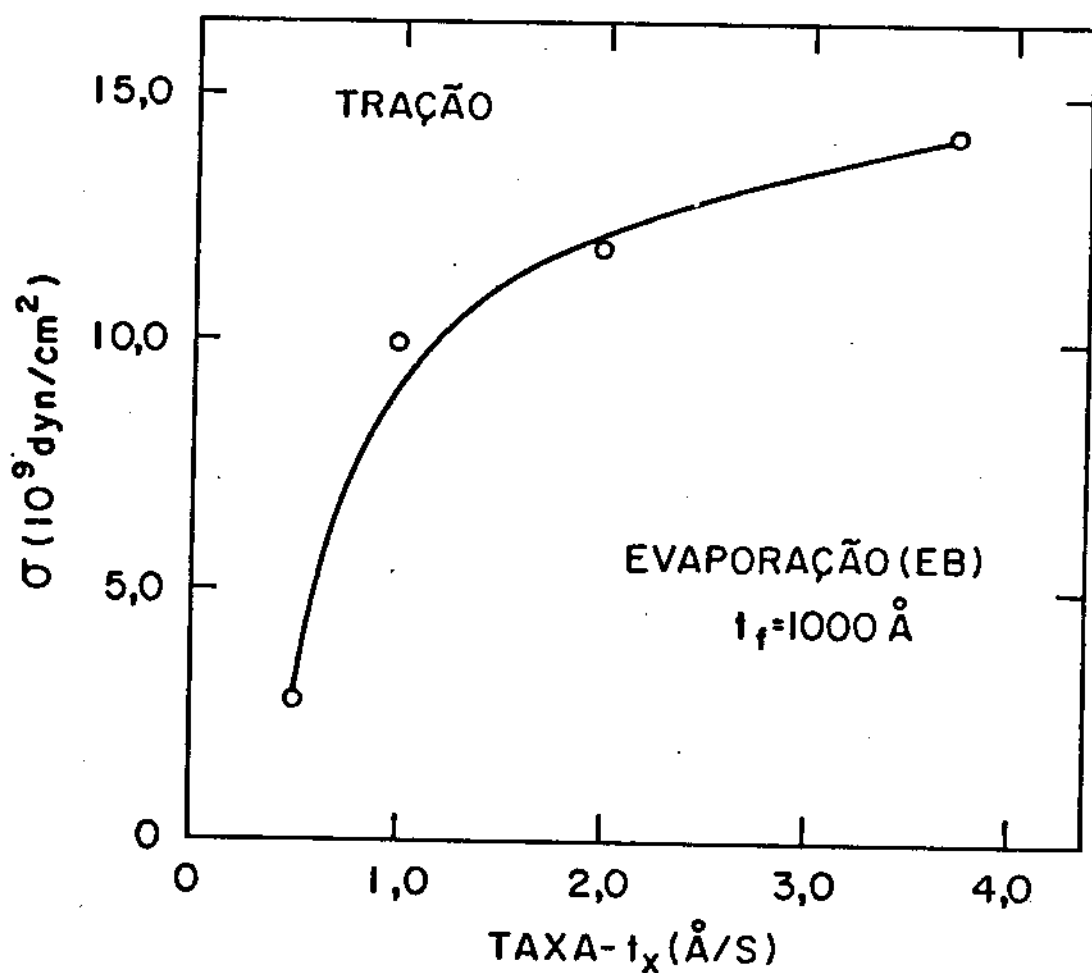


Fig.3.8- Dependência da tensão residual  $\sigma$  com a taxa de deposição  $t_x$ , para filmes de Nb/Pd com espessuras constantes de 1000Å, evaporados (EB) sobre vidro Corning.

e por evaporação. Como já comentado, a amostra para a determinação de  $\epsilon$  é uma laminula colocada ao lado de uma tira (usada na medida de  $\sigma$ ) sobre as quais o filme é depositado simultaneamente.

Observa-se que nos filmes depositados por "sputtering" na pressão de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar, as distâncias  $d_f^1$  entre os planos (110) do filme de Nb são sempre maiores que aquelas do Nb sólido ( $d_o = 2,330\text{\AA}$ ), ou seja,  $\epsilon = (d_o - d_f^1)/d_o$  é negativo ( $\epsilon < 0$ ), diminuindo em módulo com o aumento da espessura do filme. Pode-se notar ainda que a curva  $\epsilon \times t_f$  tem uma forma semelhante à correspondente curva  $\sigma \times t_f$ , quando a tensão residual é de compressão.

Para os filmes evaporados e mostra contudo, um sinal inverso  $\epsilon > 0$ , pois as distâncias  $d_f^1$  entre os planos (110) dos filmes de Nb depositados por esta técnica, são sempre menores que a correspondente distância interplanar para o Nb sólido. Porém para estes filmes não se obteve nenhuma correlação de  $\epsilon$  com a correspondente espessura  $t_f$  do filme. Pela Fig.3.9 observa-se um grande espalhamento nos valores de  $\epsilon$  em função de  $t_f$ . Talvez isto se deva à dificuldade na determinação do ângulo de Bragg do pico (110) do Nb nos difratogramas destes filmes, pois os mesmos mostram baixa intensidade e alto ruído. Deve-se recordar que os filmes depositados por evaporação estão sob tensão de tração.

A Fig.3.10 mostra a dependência de  $\epsilon$  com a espessura  $t_f$ , para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" a pressão de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, sob substratos de Si monocristalinos.

Os difratogramas de raios-X para a determina

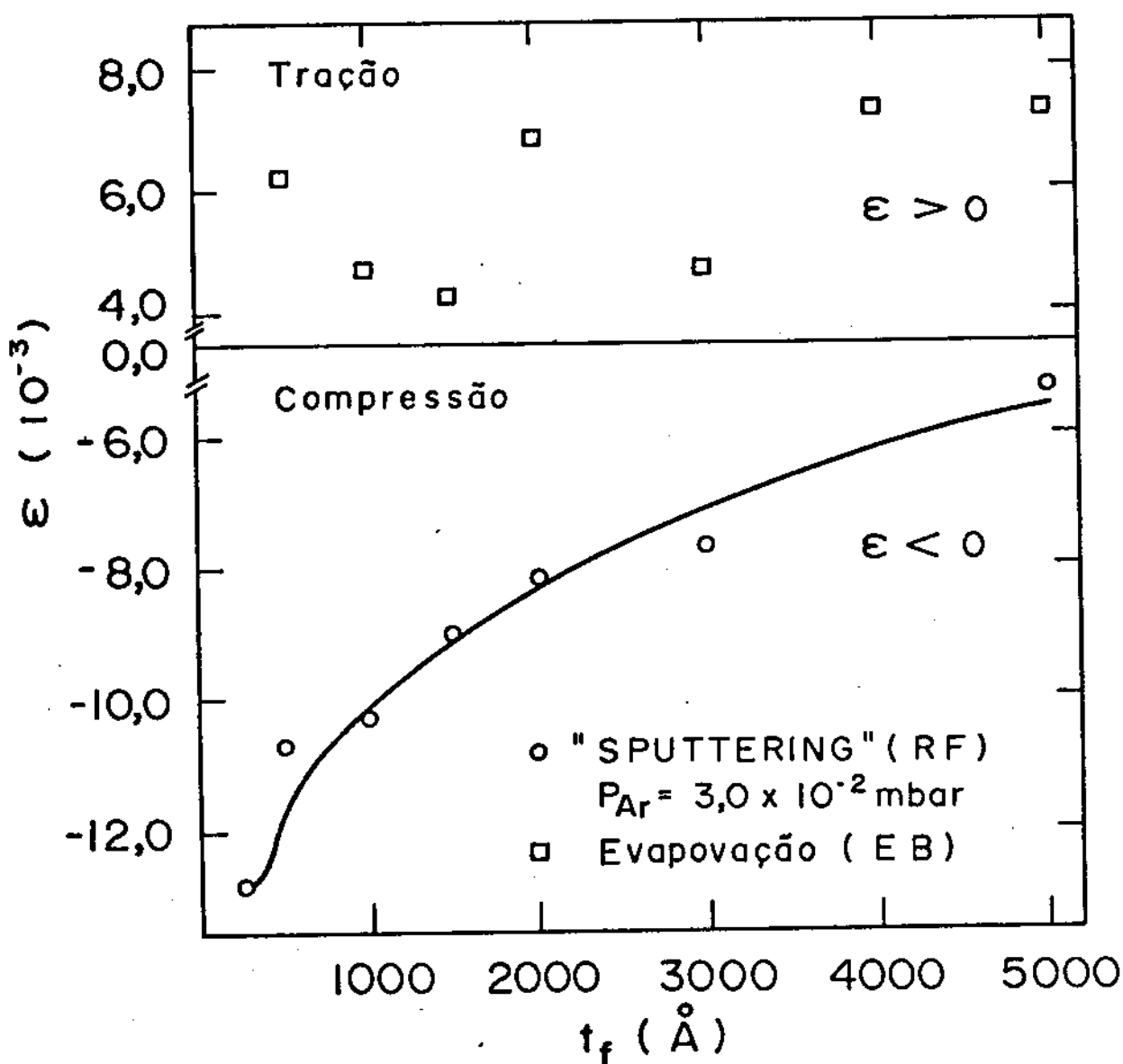


Fig.3.9- Variação da deformação  $\epsilon$  com a espessura  $t_f$ , para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" (RF) a pressão de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar e por evaporação (EB) sobre vidro Corning.

ção de  $\epsilon$  foram obtidos das mesmas amostras usadas na determinação de  $\sigma \times t_f$  da Fig.3.6. Um comentário sobre o controle do fluxo de argônio, usado especificamente na deposição destes filmes, é feito na seção 3.2b deste capítulo.

Verifica-se pela Fig.3.10 que efetivamente a tensão mecânica passa de compressão ( $\epsilon < 0$ ) para tração ( $\epsilon > 0$ ), quando  $t_f$  aumenta de 500 a 1500Å, como foi observado na curva  $\sigma \times t_f$  para estes filmes, Fig.3.6. Contudo  $\epsilon = 0$  para o filme de 3000Å, contrário ao valor de  $\sigma \neq 0$  determinado pela medida do raio de curvatura desta amostra, Fig.3.6.

### 3.3b- Deformação ( $\epsilon$ ) x pressão de argônio ( $P_{Ar}$ )

A Fig.3.11 mostra os resultados da dependência da deformação  $\epsilon$  com a pressão do plasma de argônio  $P_{Ar}$ , para filmes depositados por "sputtering", com espessuras constantes de 1000Å. Observa-se aqui também que  $\epsilon > 0$  para filmes sob tração e  $\epsilon < 0$  para filmes sob compressão, quando comparamos estes resultados com aqueles de  $\sigma \times P_{Ar}$  da Fig.3.7. Nota-se ainda que curvas semelhantes são obtidas nas duas figuras.

Os difratogramas de raios-X dos filmes da Fig.3.11 foram feitos cerca de 9 meses para os depositados a pressões menores e iguais a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar e a 14 dias para os outros filmes.

A Fig.3.12 mostra os resultados de  $\epsilon \times P_{Ar}$  para uma faixa menor de  $P_{Ar}$  ( $5,0 \times 10^{-3}$  mbar a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar) para três espessuras diferentes (500, 1000 e 1500Å), para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" sobre vidro Corning nº 0 (0,10mm de espessura). Observa-se que  $\epsilon$  é menor que zero

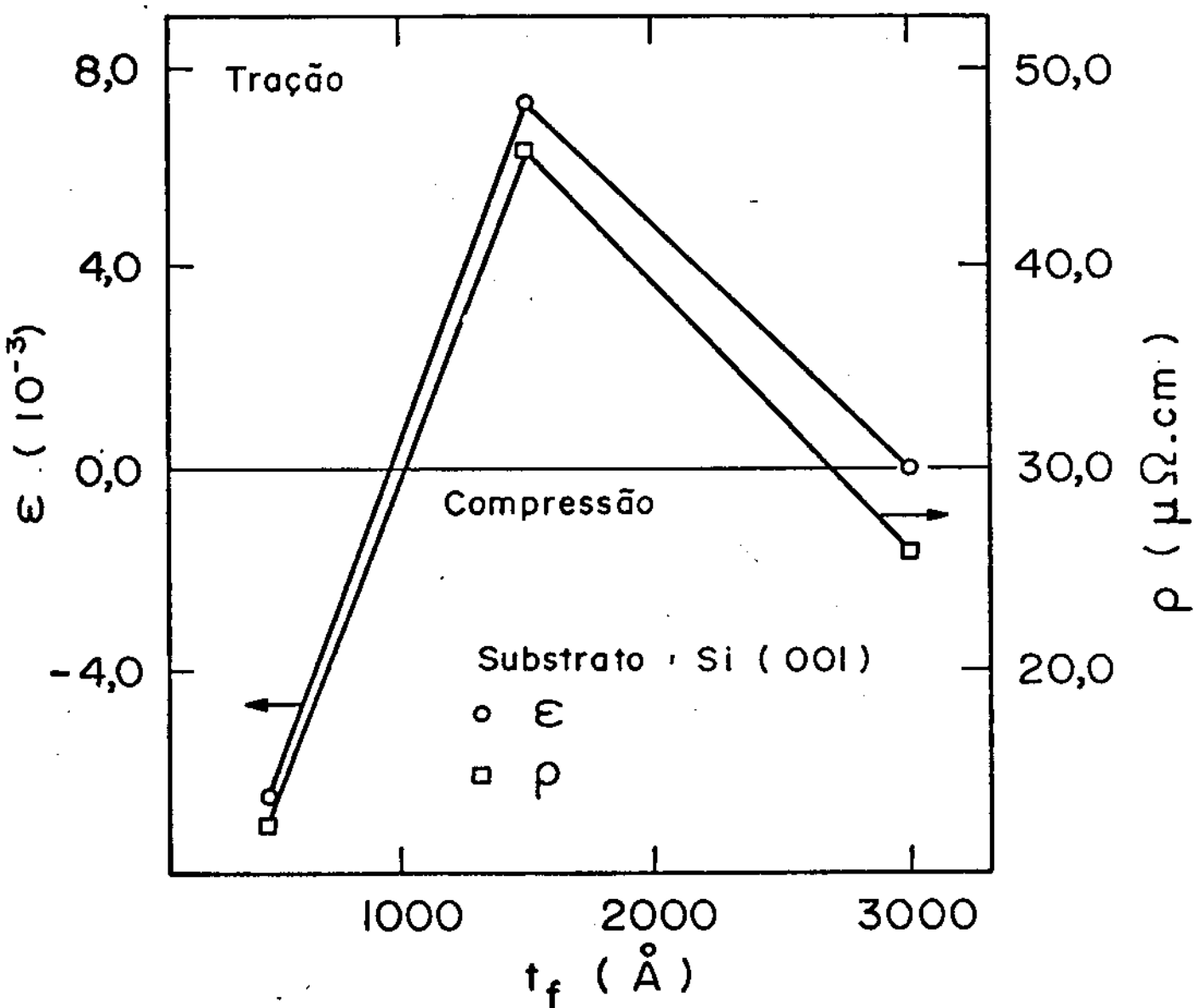


Fig.3.10- Variação da deformação  $\epsilon$  com a espessura  $t_f$ , para filmes de positados por "sputtering"(RF) a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, sobre substratos de Si monocristalino e variação da resistividade  $\rho$ .

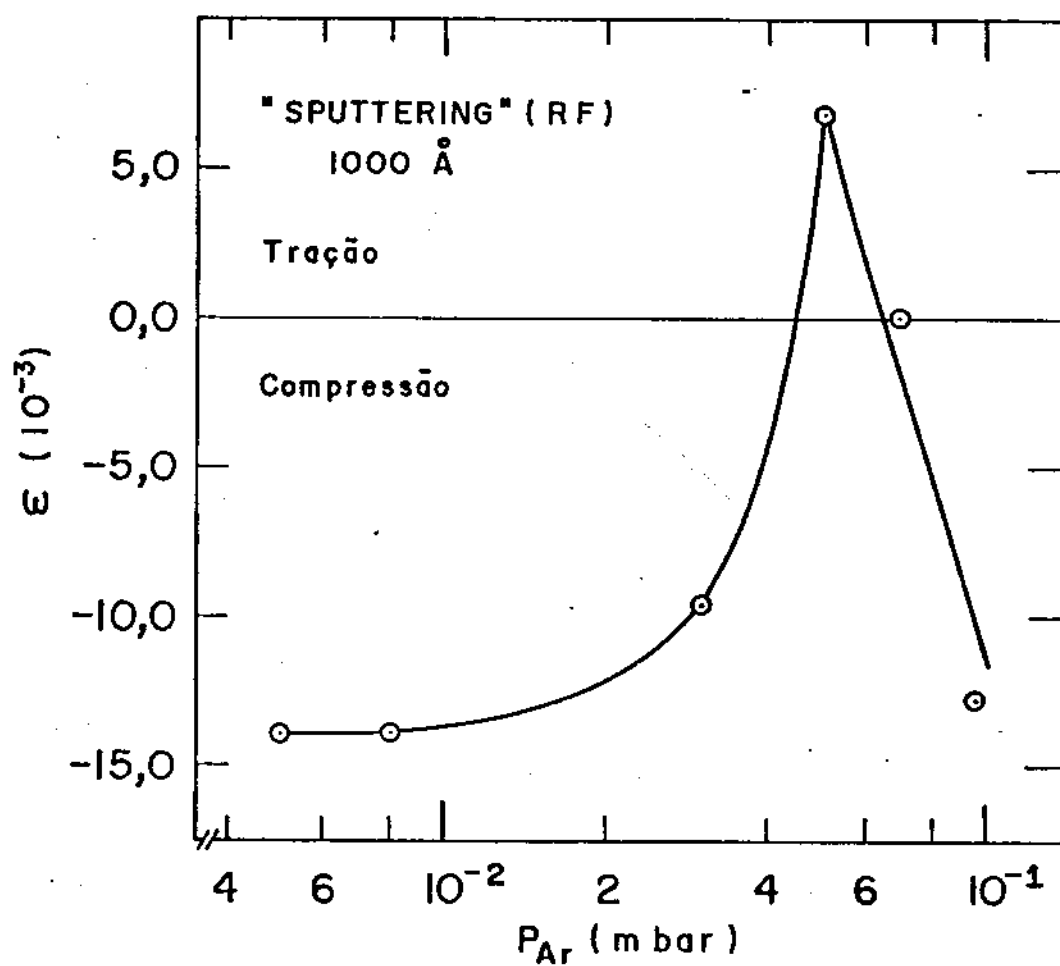


Fig.3.11- Variação de deformação  $\varepsilon$  com a pressão do plasma de argônio  $P_{Ar}$ , para filmes de Nb/Pd com 1000Å, depositados por "sputtering"(RF) sobre vidro Corning.

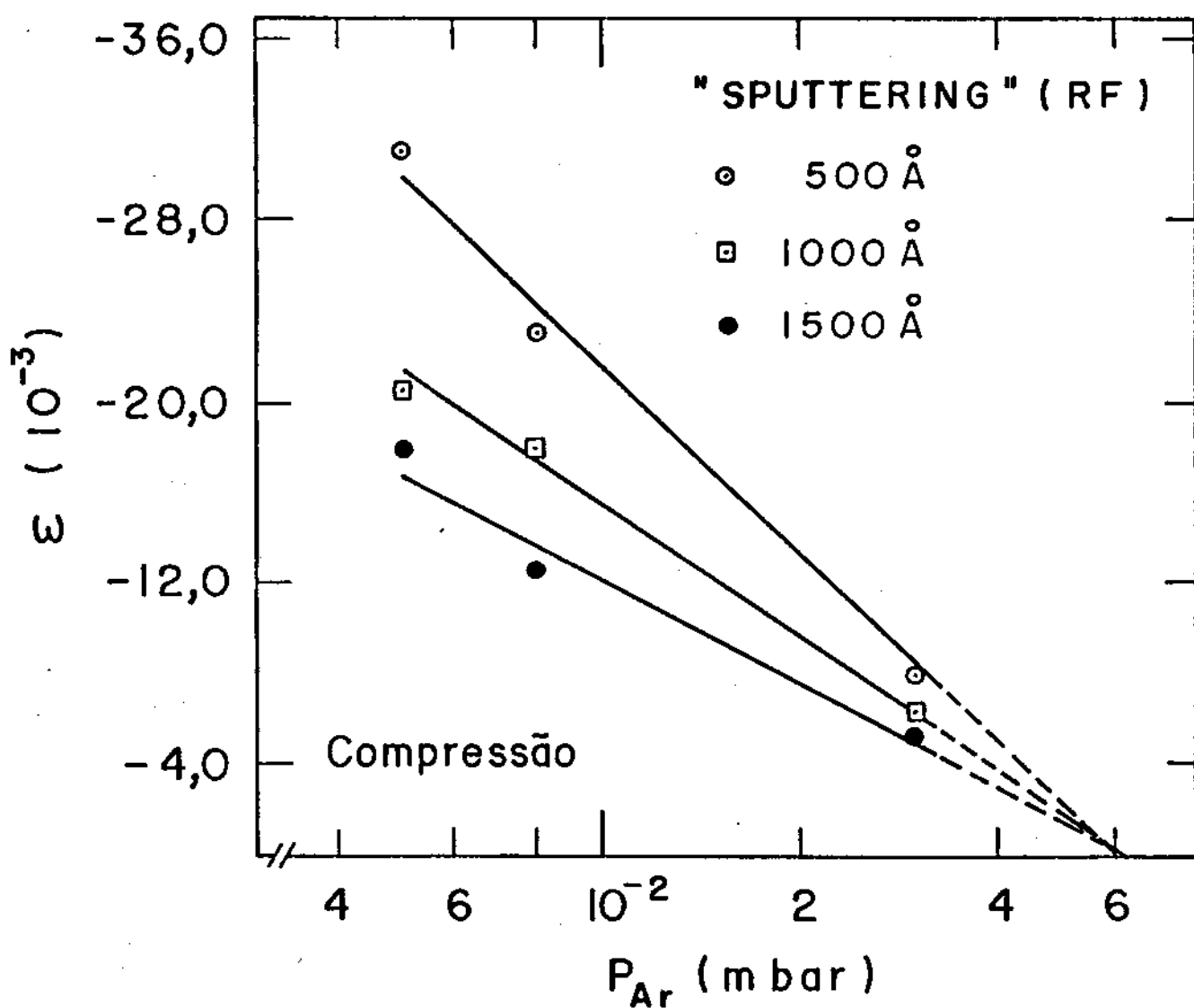
(tensão de compressão) e diminui em módulo com o aumento da pressão de argônio para as três espessuras estudadas. Nota-se ainda que para cada pressão,  $\epsilon$  diminui com o aumento da espessura, como observado em  $\sigma \times t_f$  para  $P_{Ar} = 3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar.

Extrapolando-se os resultados de  $\epsilon \times P_{Ar}$  para pressões maiores que  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar (parte pontilhada das retas), verifica-se que elas se cruzam na região de pressão entre  $5,0$  a  $6,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar e em torno de  $\epsilon = 0$ , ou seja, na região de  $P_{Ar}$  onde  $\sigma = 0$  conforme se verifica na Fig.3.7, na qual a tensão  $\sigma$  foi determinada pela medida do raio de curvatura do filme.

### 3.3c- Deformação ( $\epsilon$ ) x temperatura do substrato ( $T_s$ )

Depositou-se por "sputtering" de RF, filmes de Nb/Pd à pressão de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar sobre vidro Corning ("cover glass", nº 1) aquecido a temperaturas fixas. O processo de aquecimento e de montagem dos substratos é descrito com detalhes na seção 2.1a do capítulo 2 e na Fig.2.3. A Fig. 3.13 mostra os resultados das medidas de  $\epsilon$  em função da temperatura do substrato, para filmes com espessuras de 1500 e 3000Å. Deve-se observar que as temperaturas indicadas na figura, referem-se àquelas do início da deposição e não a temperatura efetivamente atingida com o aquecimento provocado pelo processo de deposição. Observa-se que  $\epsilon$  apresenta um mínimo para a temperatura nominal de 200°C para as duas espessuras estudadas. Como esperado,  $\epsilon$  é negativo (tensão de compressão) e diminui em módulo, quando  $t_f$  aumenta de 1500 para 3000Å.





**Fig.3.12-** Variação da deformação  $\varepsilon$  com a pressão do plasma de argônio  $P_{Ar}$  (com  $P_{Ar} \leq 3,0 \times 10^{-2}$  mbar) para três espessuras de filmes de Nb/Pd, depositados por "sputtering"(RF) sobre vidro Corning.

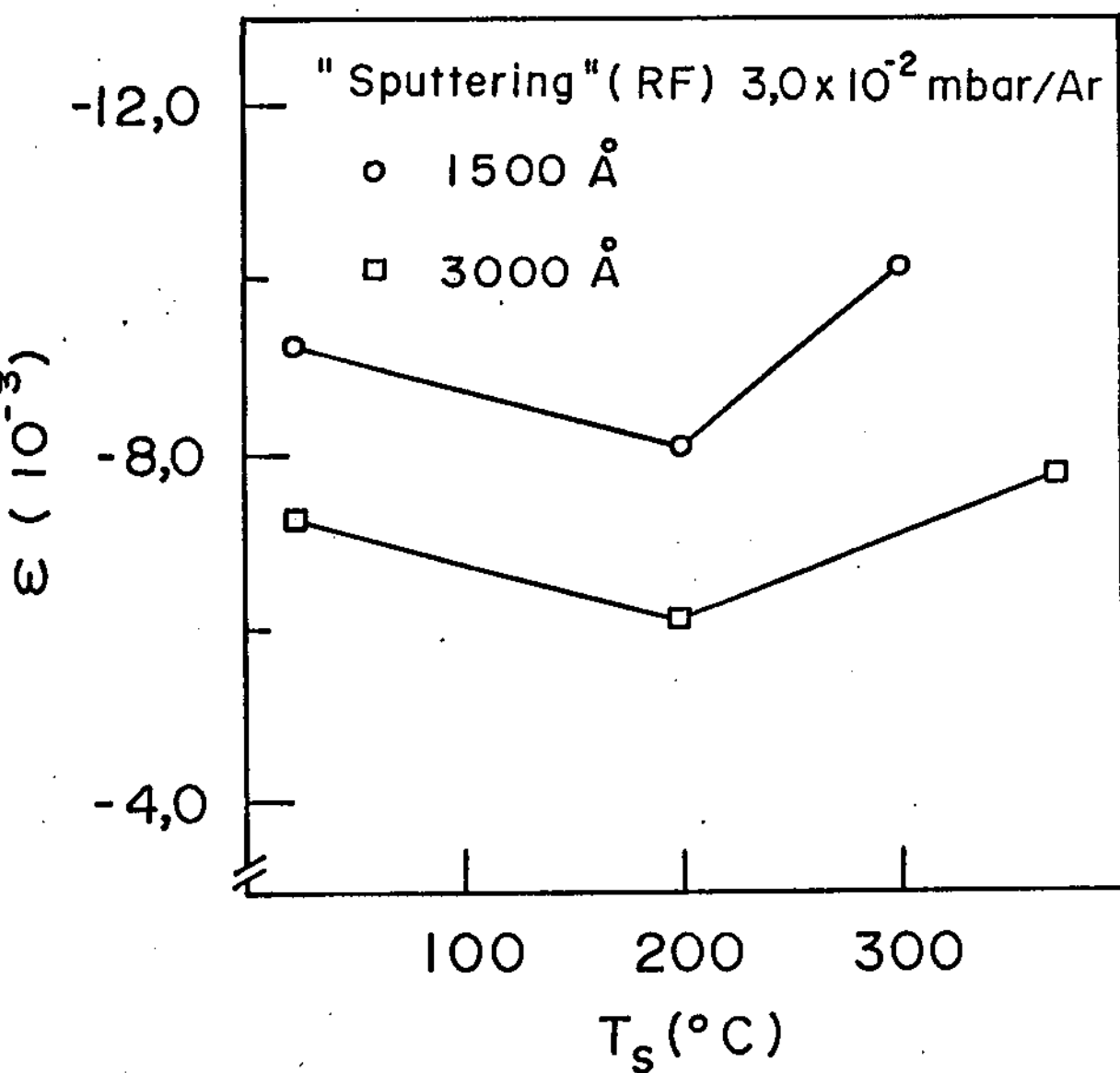


Fig.3.13- Variação da deformação  $\varepsilon$  com a temperatura do substrato  $T_s$  para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar sobre substratos de vidro Corning.

Em todas as deposições a taxa e a potência foi mantida constante e igual a 1,0 e 180W respectivamente.

### 3.3d- Deformação ( $\epsilon$ ) x natureza do substrato

A Tabela 3.3 mostra os resultados das medidas de  $\epsilon$  para filmes de 1500<sup>o</sup>Å depositados por "sputtering" de RF a pressão de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar de argônio, a taxa de 1,0<sup>o</sup>Å/s e a uma potência em torno de 200W, sob diferentes substratos.

Os substratos de vidro Corning usados foram lâminulas 0,15 x 16,6 x 30,0mm ("cover glass", nº 1). Os de Si monocristalino foram quadrantes de "wafers" polidos, com diâmetros iniciais de 25,0mm, espessura de 0,30mm e superfície orientada na direção [001]. Os de monocristais de NaCl foram pequenos cristais de espessuras em torno de 3,0mm obtidos por clivagens nas direções [100]. Como substrato de aço inox usou-se tiras com dimensões médias de 2,0 x 5,0mm e espessura de 0,15mm. Os de mica comercial foram lâminas com dimensões em torno de 20,0 x 50,0mm e espessuras de 0,20mm.

Observa-se que todos os filmes cresceram com uma tensão residual de compressão, pois  $\epsilon < 0$ , com exceção daquele depositado sobre Si monocristalino que mostrou uma tensão residual de tração.

Pode-se verificar uma dependência muito grande de  $\epsilon$  (logo, da tensão residual) com o tipo do substrato. Variações de até uma ordem de grandeza são observadas no valor de  $\epsilon$ . Deve-se lembrar que o mesmo procedimento de limpeza foi usado nos substratos de vidro, Si e aço inox. Para os de mica e NaCl não houve limpeza nas superfícies a serem depositadas,

Tabela 3.3

Deformação  $\epsilon$  transversal ( $\epsilon = \Delta d^{\perp} / d_0$ ) observada em filmes de Nb/Pd de 1500Å depositados por "sputtering" de RF a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, sobre diferentes tipos de substratos.

Tipo de substrato	2 $\theta$ p/pico (110) do Nb	$\epsilon (10^{-3})$
Mica comercial	38,55°	- 1,44
NaCl mono	38,51°	- 2,45
Si mono	38,90°	7,22
Vidro corning	38,25°	- 9,01
Aço inox	37,62°	- 25,27

apenas clivagem antes da deposição.

A Tabela 3.3 mostra que o maior valor de  $\epsilon$  é obtido para o filme de Nb/Pd sobre aço inox, indicando que uma alta tensão mecânica é armazenada no filme. De fato, após a deposição observou-se visualmente uma grande curvatura na tira de aço inox inicialmente plana. A curvatura é convexa (observada pelo lado do filme), indicando que realmente a tensão gerada é de compressão. Pelo teste da riscagem do filme observou-se ainda que a adesão era muito alta.

Nos filmes depositados sobre mica e NaCl ocorreram falhas mecânicas em algumas regiões das amostras, logo após a retirada dos filmes da câmara de deposição (do vácuo). As falhas foram descolamentos na forma de ondas senoidais, indicando que efetivamente a tensão gerada é de compressão, como indicado pelo sinal de  $\epsilon$ .

Em todas as deposições o controle do fluxo a medida da pressão de argônio foram feitas por um sistema eletrônico, com exceção da deposição sobre Si onde o fluxo foi controlado por uma válvula agulha e a pressão de Ar medida em um medidor tipo Pirani.

3.3e- Tamanho de grão ( $G$ ) x espessura do filme ( $t_f$ ), pressão de argônio ( $P_{Ar}$ ) e taxa de deposição ( $t_x$ )

A Fig.3.14 mostra em conjunto os resultados da dependência do tamanho de grão  $G$  com a espessura  $t_f$  dos filmes, com a pressão do plasma  $P_{Ar}$  e com a taxa de deposição  $t_x$ , para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" e evaporação sobre substratos de vidro Corning.  $G$  é calculado pela expres

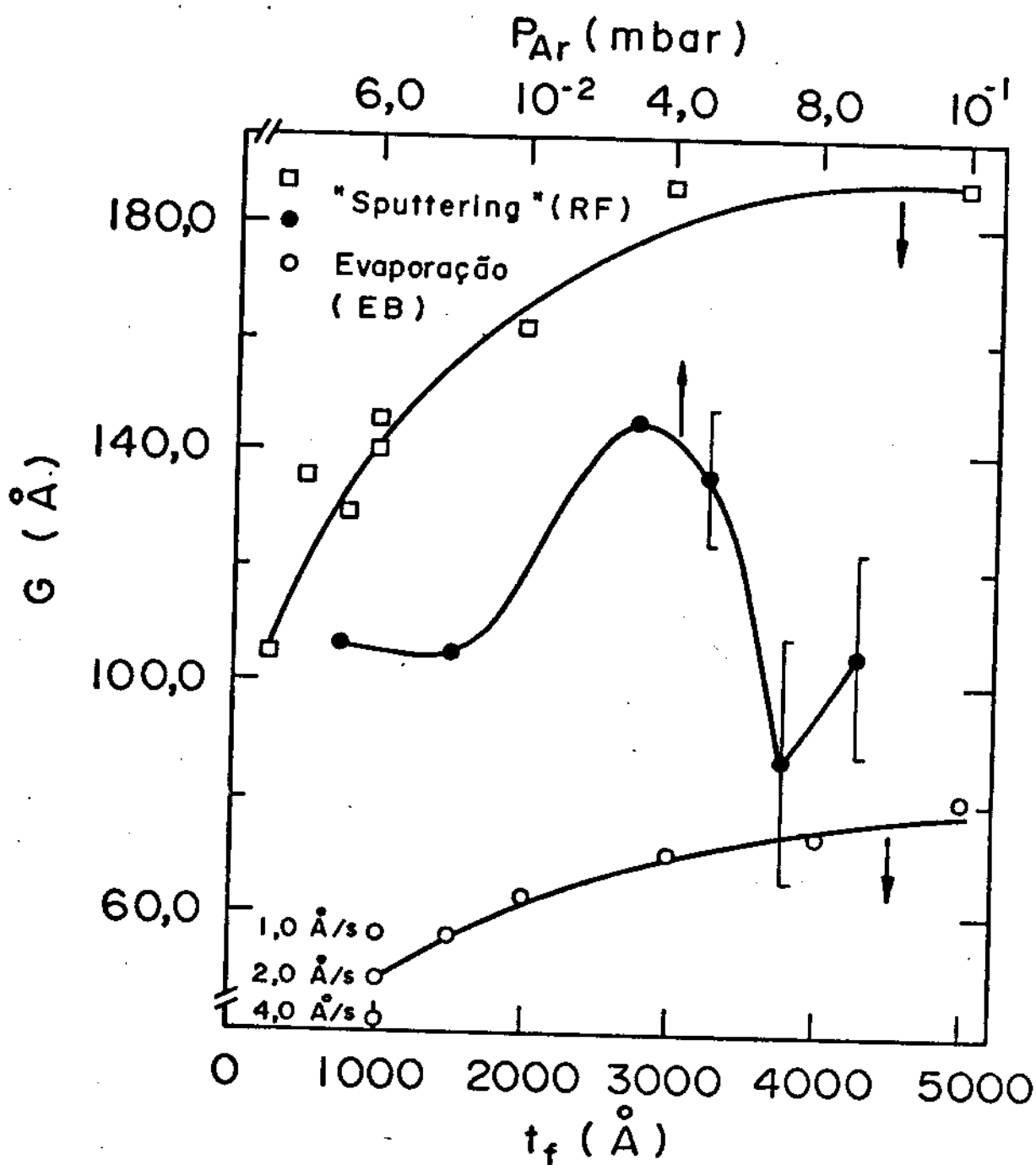


Fig.3.14- Dependência do tamanho de grão  $G$  com a espessura  $t_f$  para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" (RF) e evaporados (EB), e com a pressão do plasma de argônio  $P_{Ar}$  para filmes depositados por "sputtering".

são (2.1) do capítulo 2.

Os resultados de  $G \times t_f$  mostrados nesta figura para filmes depositados por "sputtering" de RF (curva superior) e por evaporação por EB (curva inferior), foram obtidos das amostras cujos resultados de  $\sigma \times t_f$  estão na Fig.3.5 e de  $\epsilon \times t_f$  na Fig.3.9.

Observa-se pela Fig.3.14 que o tamanho de grão para os filmes depositados por "sputtering" são maiores que aqueles depositados por evaporação. Em ambas as técnicas,  $G$  aumenta com  $t_f$ , de 130 para 185 $\overset{\circ}{\text{Å}}$  nas deposições por "sputtering" e de 48 para 80 $\overset{\circ}{\text{Å}}$  nos filmes evaporados, para as espessuras variando de 1000 a 5000 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ .

No canto esquerdo da Fig.3.14 vê-se os resultados da variação de  $G$  com a taxa de deposição de filmes de 1000 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ , por evaporação (EB). Observa-se que  $G$  diminui quando a taxa aumenta de 1,0 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ /s para 4,0 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ /s. Estes dados referem-se às amostras cujos resultados de  $\sigma \times t_x$ , estão na Fig.3.8. Dados de  $G \times t_f$  para filmes menores que 1000 $\overset{\circ}{\text{Å}}$  não foram possíveis de serem obtidos devido a imprecisão nas medidas dos difratogramas destas amostras.

No centro desta figura vê-se os resultados de  $G \times P_{Ar}$  para aqueles filmes de Nb/Pd de 1000 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ , depositados por "sputtering" de RF, a pressões variáveis de argônio. Estes dados correspondem às amostras da Fig.3.7 e da Fig.3.11. Observa-se que  $G$  tende a aumentar quando  $P_{Ar}$  varia de  $5,0 \times 10^{-3}$  a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar. Para  $P_{Ar}$  acima deste último valor o cálculo de  $G$  a partir dos difratogramas de raios-X é bastante impreciso devido a baixa intensidade dos picos de difração e a incerteza na determinação do valor de  $\beta$  (largura a meia altura).

Deve-se observar que em geral, a determinação de  $G$  pela medida da largura a meia altura nos difratogramas de raios-X tende a fornecer resultados menores que os obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, porém com os mesmos comportamentos qualitativos.

### 3.4- RESISTIVIDADE ELÉTRICA

#### 3.4a- Resistência elétrica ( $R$ ) x espessura do filme ( $t_f$ )

Nas medidas das tensões mecânicas usou-se para os substratos de vidro Corning, tiras de dimensões padronizadas de  $2,7 \times 30,0$ mm. Desta forma as resistividades elétricas dos filmes de Nb/Pd depositados nestes substratos podem ser comparadas entre si, desde que a distância  $\ell$  entre os contatos elétricos seja mantida constante, Fig.2.9.

A determinação de  $R$  foi feita pelo valor da inclinação da reta  $V \times I$ , como descrito na seção 2.4a do capítulo 2, com  $\ell$  em torno de  $24,0$ mm.

A Fig.3.15 mostra a dependência de  $R$  com a espessura  $t_f$ , para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" de RF a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar e por evaporação por EB ( $2\text{\AA}/s$ ). As medidas de  $R$  foram feitas nas próprias amostras cujos resultados de  $\sigma \times t_f$  são mostrados na Fig.3.5.

Pode-se observar pelos resultados, que a resistência diminui com o aumento da espessura do filme, sendo sempre maior para aqueles depositados por evaporação que por "sputtering", para filmes de mesma espessura.



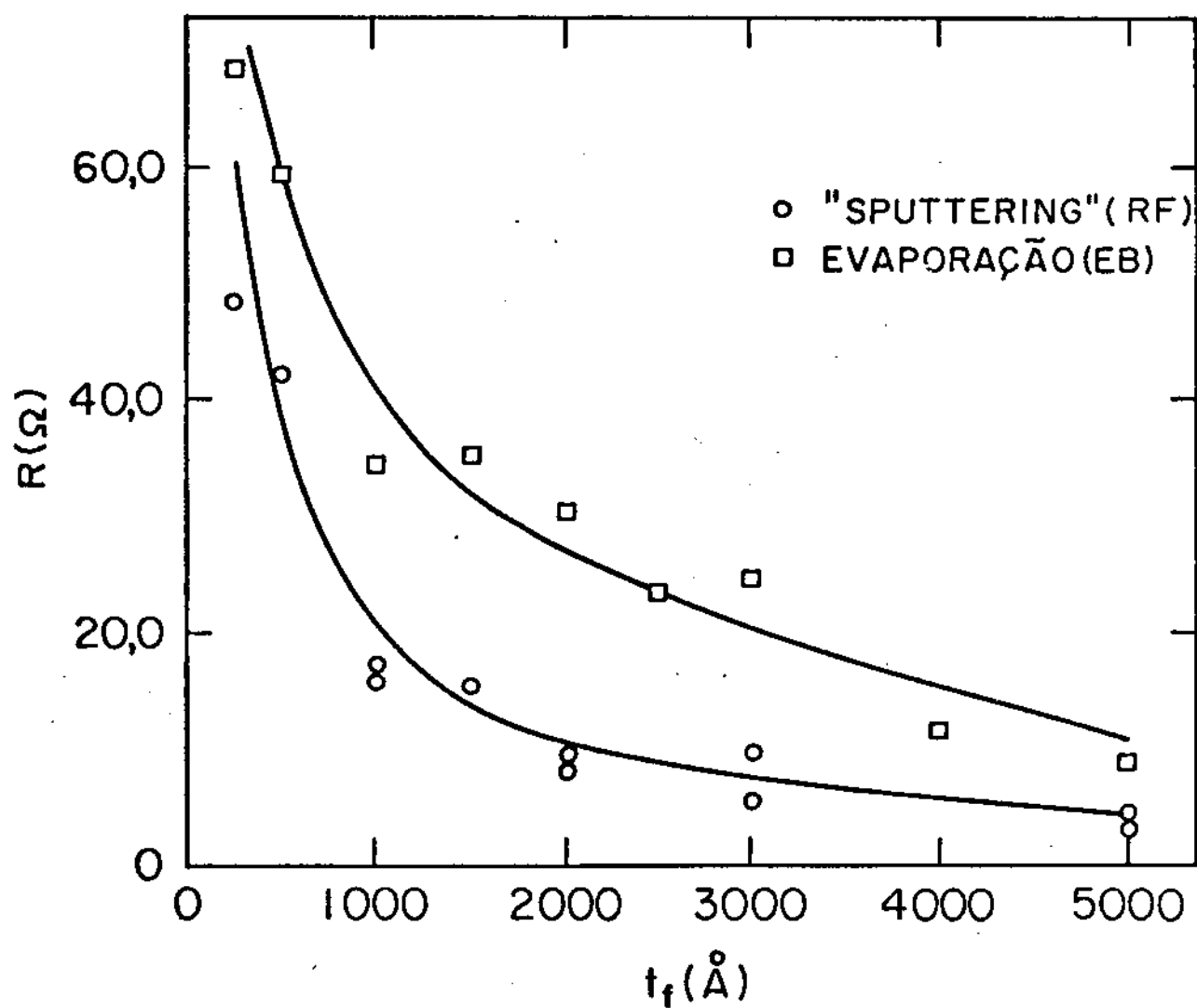


Fig.3.15- Dependência da resistência elétrica  $R$  com a espessura  $t_f$  de filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" (RF) e evaporados (EB).

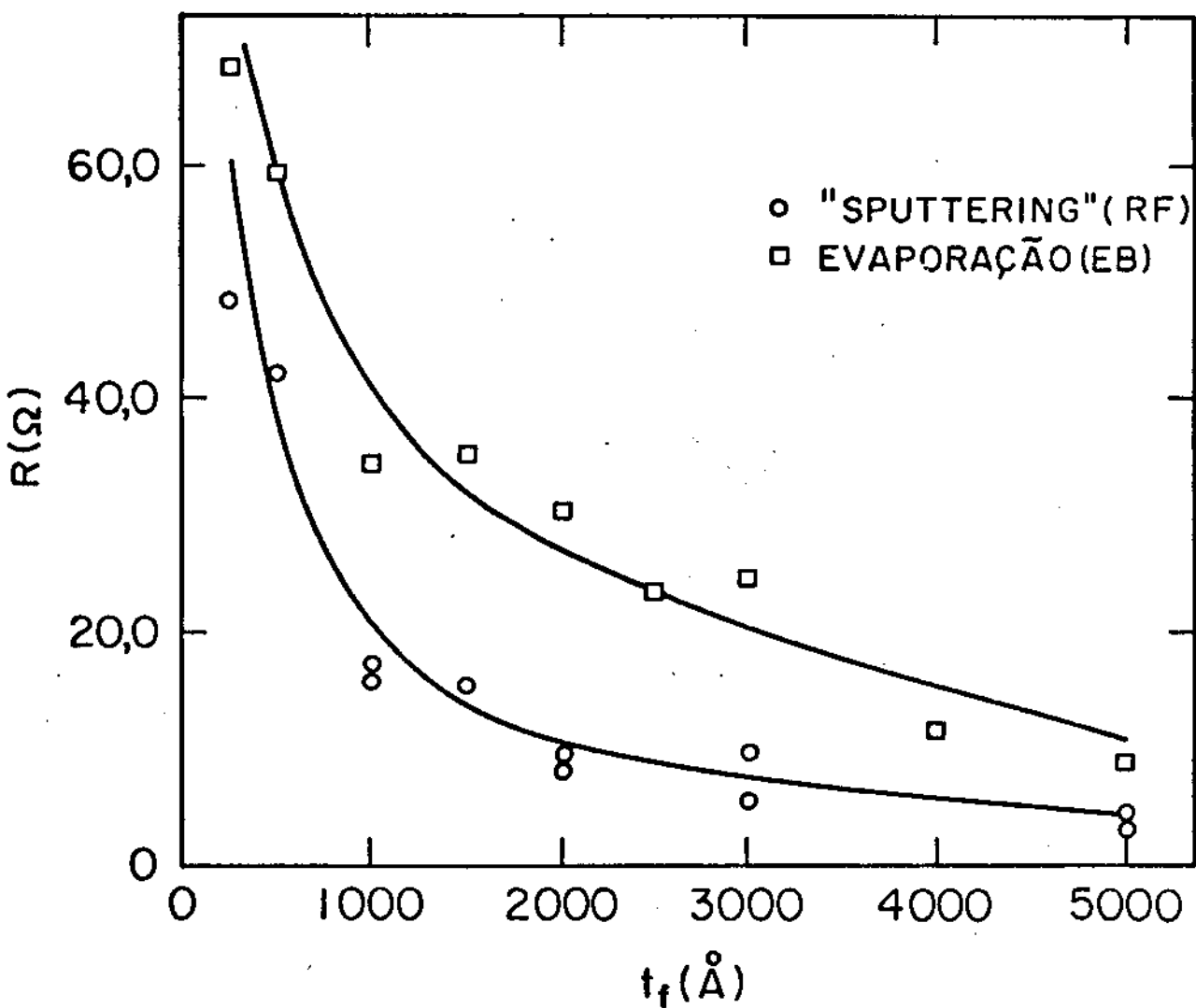


Fig.3.15- Dependência da resistência elétrica  $R$  com a espessura  $t_f$  de filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" (RF) e evaporados (EB).

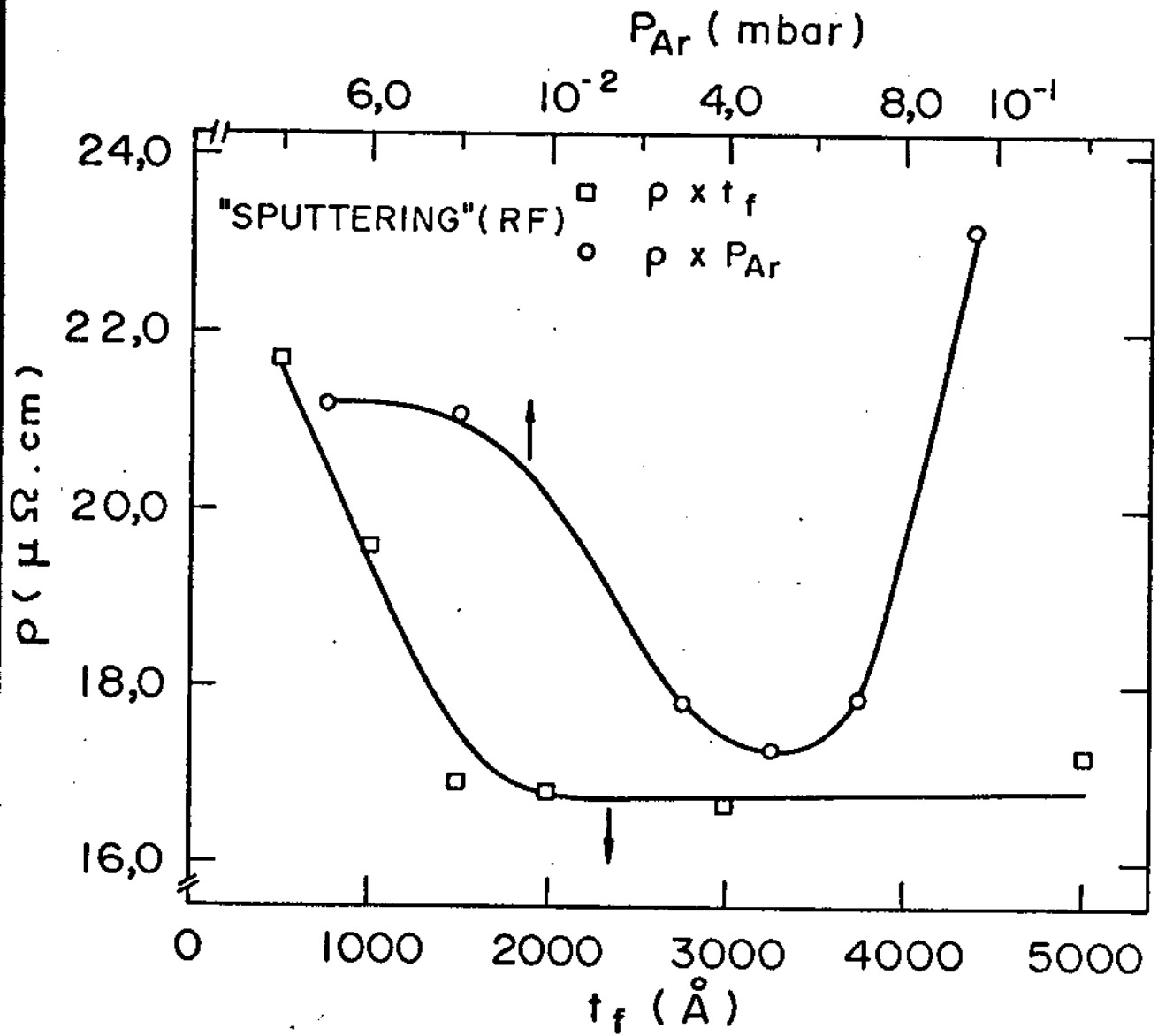


Fig.3.16- Variação da resistividade elétrica  $\rho$  com a espessura  $t_f$  e a pressão do plasma de argônio  $P_{\text{Ar}}$  para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" (RF).

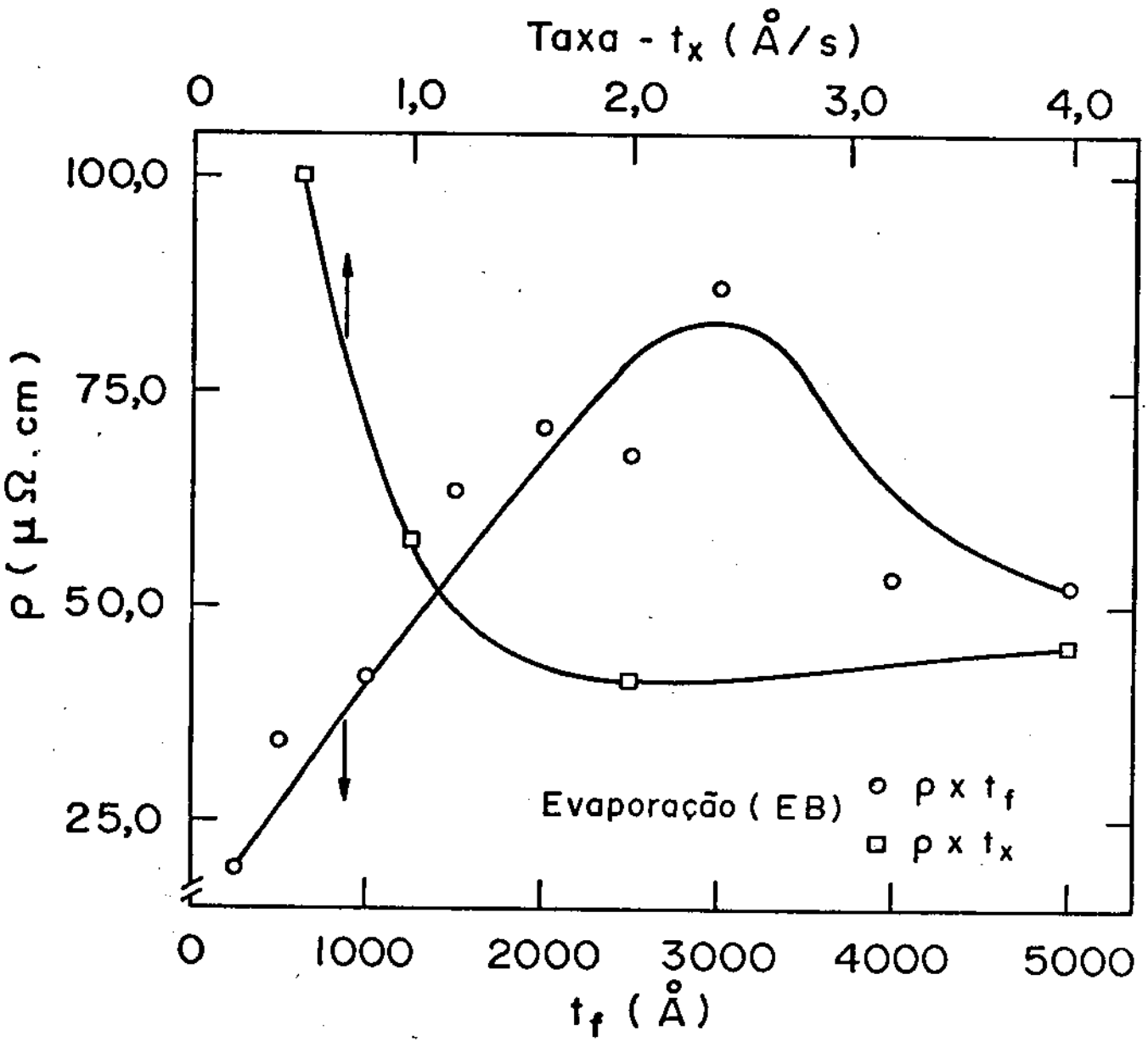


Fig.3.17- Variação da resistividade elétrica  $\rho$  com a espessura  $t_f$  e a taxa de deposição  $t_x$  para filmes de Nb/Pd evaporados por EB.

do a crescer com o aumento de  $P_{Ar}$ .

A Fig.3.18 mostra a dependência de  $\rho$  com a pressão de argônio variando de  $5,0 \times 10^{-3}$  mbar a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar, para filmes de 500, 1000 e 1500 Å. Estes dados foram obtidos das amostras cujas medidas de  $\sigma \times t_f$  são mostradas da Fig. 3.12. Verifica-se que  $\rho$  diminui com o aumento de  $P_{Ar}$  independentemente da espessura do filme, como é observado na Fig.3.16 especificamente para um filme de 1000 Å. Observa-se que os filmes mais finos têm maior resistividade a cada pressão estudada, como é observado na Fig.3.16 especificamente para a pressão de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar.

A Fig.3.17 mostra ainda a dependência de  $\rho$  com a taxa de deposição para filmes evaporados, tendo a espessura constante de 1000 Å. As medidas de  $\rho$  foram feitas nas mesmas amostras cujos resultados de  $\sigma \times t_x$  estão na Fig.3.8. Os resultados mostram que  $\rho$  diminui com o aumento de  $t_x$  até 2 Å/s, mantendo-se aproximadamente constante acima deste valor até 4 Å/s.

### 3.5- FALHAS MECÂNICAS E TENSÃO CRÍTICA

#### 3.5a- Tipos e formas de falhas em filmes de Nb/Pd

Em todas as falhas mecânicas ocorridas nos filmes de Nb/Pd (entendidas aqui como falhas na integridade física do filme), geradas espontaneamente ou pelo processo de hidrogenação, observou-se que uma classificação em dois tipos fundamentais podia ser feita, cada um deles representado por formas padronizadas de falhas. Os dois tipos foram: trincas e descolamentos.

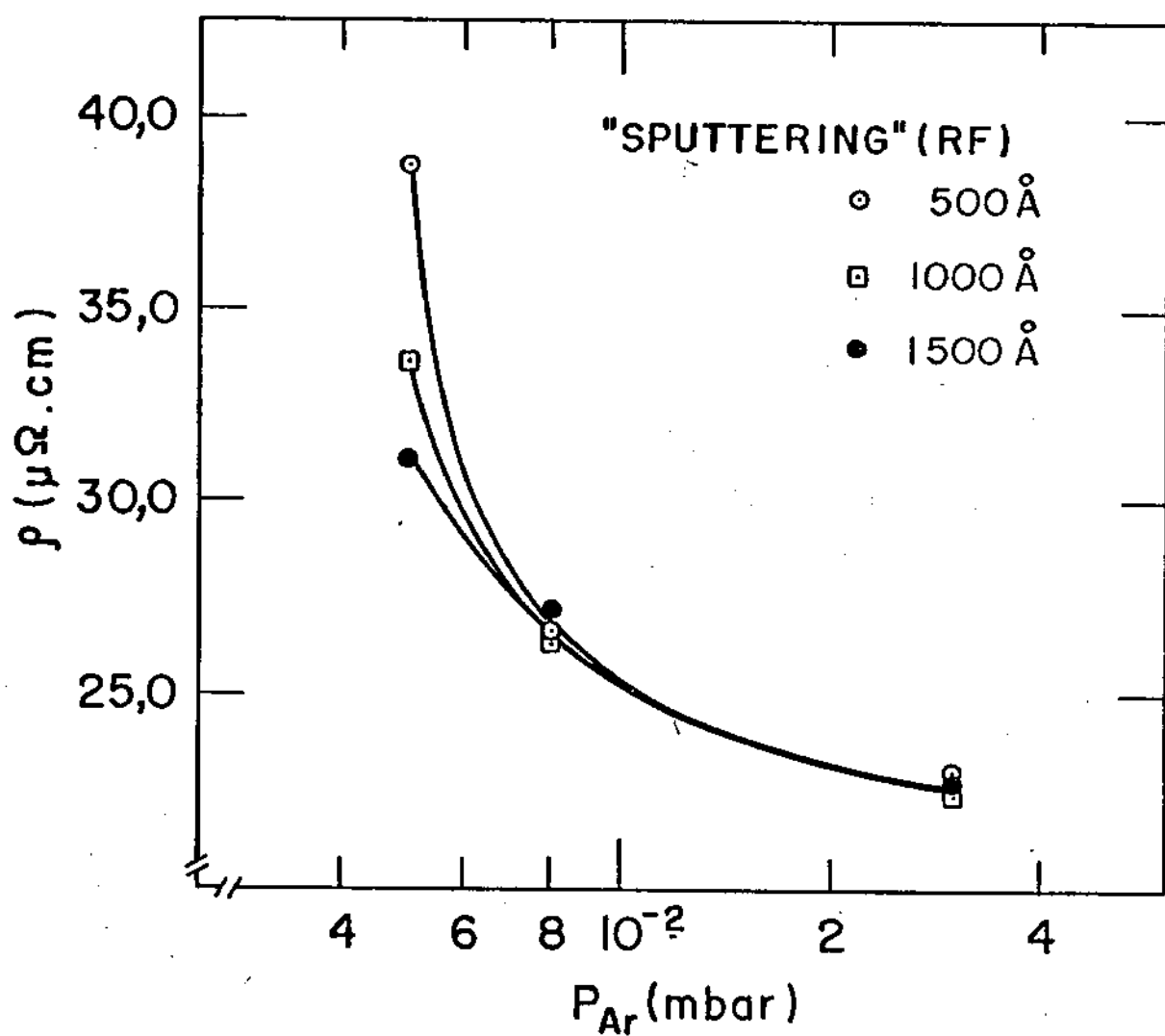


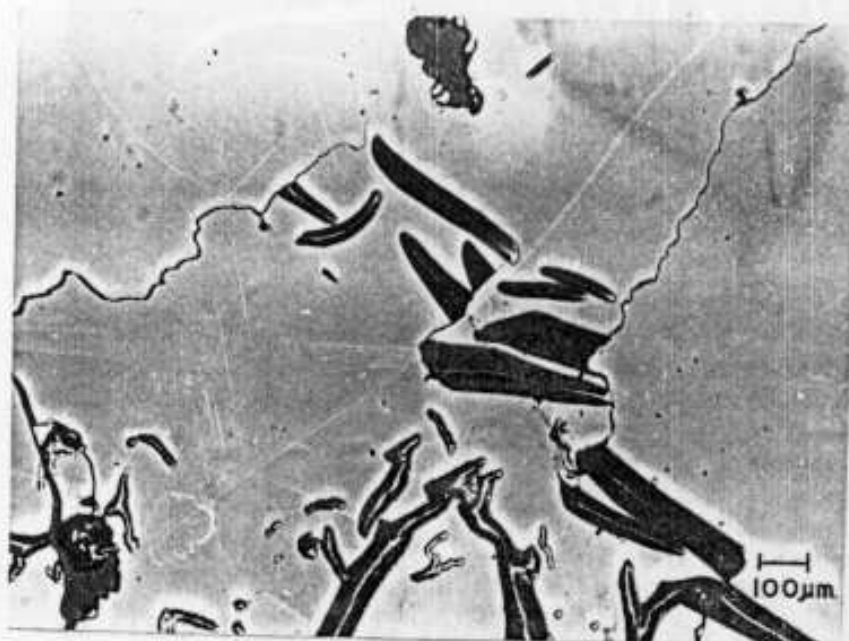
Fig.3.18- Variação da resistividade elétrica com a pressão do plasma de argônio  $P_{Ar}$  para filmes de Nb/Pd de diferentes espessuras depositados por "sputtering" (RF).

As do tipo trincas ocorreram em filmes sob tensão residual de tração e eram caracterizadas por linhas de fratura visíveis na superfície do filme.

Elas foram observadas em filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" a pressão de  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar (filme sob tração), sobre vidro Corning, Fig.3.19. Podem ser vistas as linhas de fratura na superfície do filme (linhas finas), bem como regiões onde o filme se descola do substrato formando dobras (segmentos retilíneos mais escuros), quase sempre perpendiculares às linhas de fratura. Nesta figura vê-se ainda regiões onde o filme desprende-se do substrato no contorno das linhas de fratura. Na Fig.3.19b pode ser vista uma ampliação de uma região contendo trincas.

A Fig.3.20 mostra também trincas que ocorreram em um filme de Nb/Pd depositado sobre lamínulas "cover glass" recoberta com um filme de Pd de 120<sup>o</sup>Å. A morfologia das camadas é então Pd/Nb/Pd/vidro. O filme de Nb tem espessura de 1800<sup>o</sup>Å e foi depositado por "sputtering" de RF, nominalmente a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, porém com o fluxo de argônio controlado por meio de uma válvula agulha. Observa-se aqui também que as dobras ocorrem perpendiculares às trincas. Na Fig.3.21 mostra-se as linhas de fraturas em um filme de Nb de 500<sup>o</sup>Å, depositado na mesma morfologia e condições descritas acima. É interessante observar que aqui as dobras ocorrem ao longo das linhas de fratura.

Em princípio os filmes depositados a pressão de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar devem estar sob tensões de compressão, como pode ser visto pela Fig.3.5. Porém recentemente observamos que filmes depositados por "sputtering", a pressão nominal de



(a)



(b)

Fig.3.19- Falhas tipo trincas ocorridas espontaneamente em um filme de Nb/Pd de 1000Å sob tensão mecânica residual de tração de  $27,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  (a), vista ampliada de uma região contendo trincas (b).



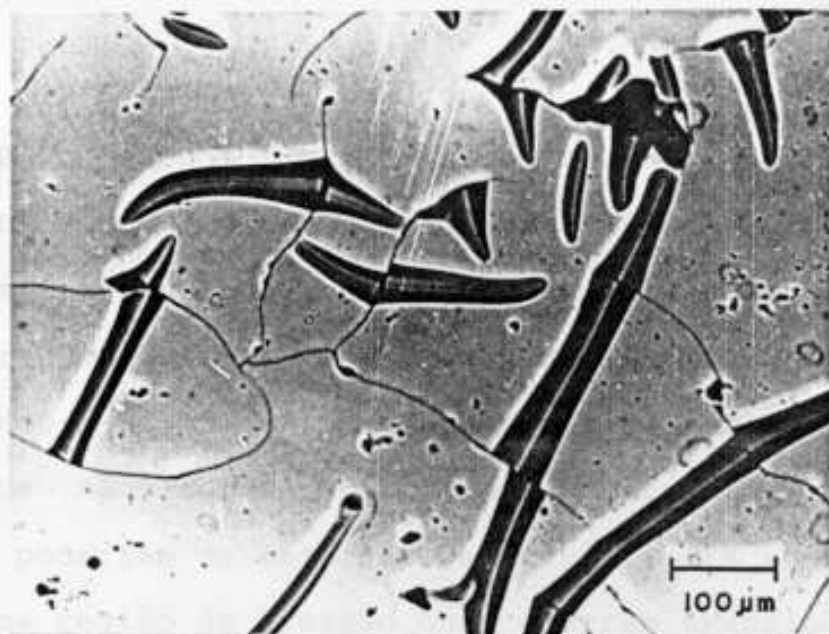


Fig.3.20- Falhas tipo trincas ocorridas espontaneamente em um filme de Nb/Pd de 1800Å, depositado sobre um substrato de vidro Corning recoberto com um filme de Pd de 120Å. Nota-se a ocorrência simultânea de dobras (descolamentos) do filme, perpendiculares às linhas de fratura.

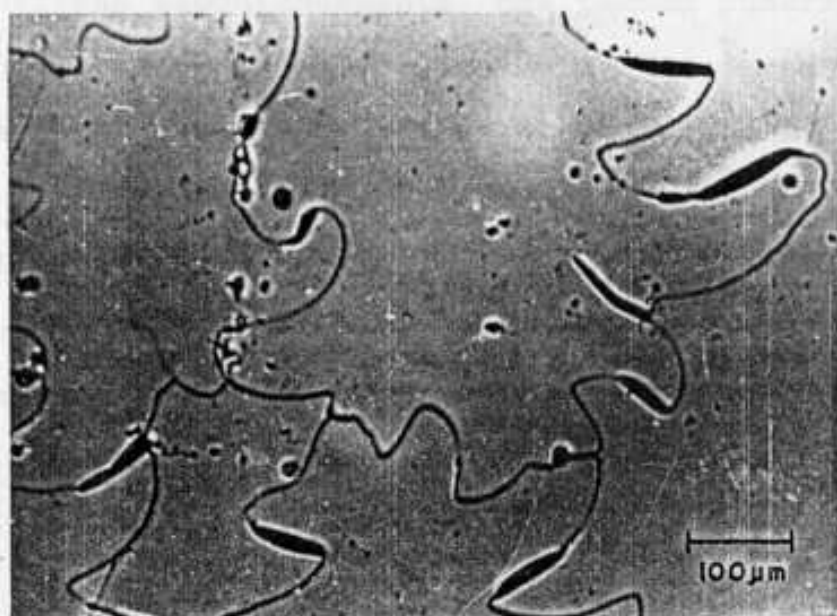


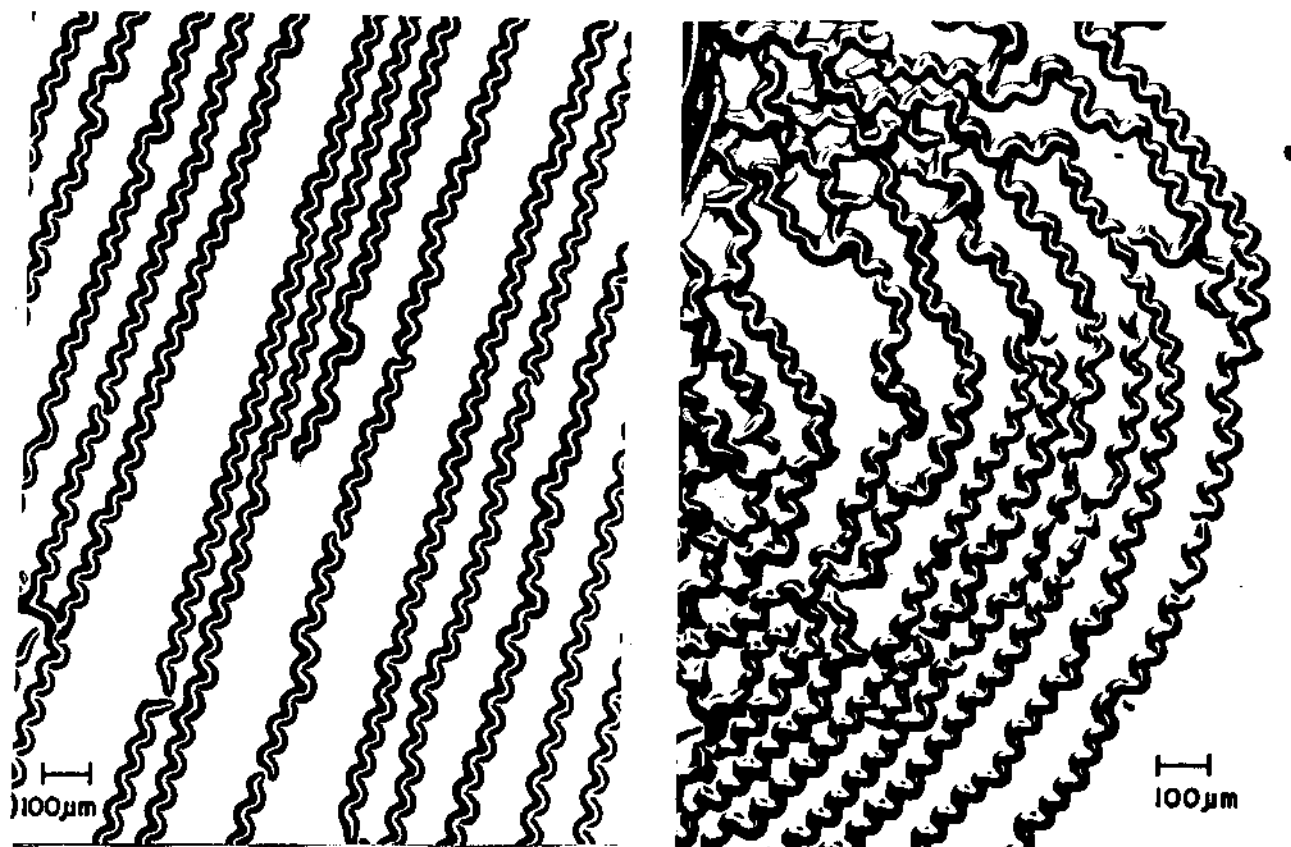
Fig.3.21- Idem acima, para um filme de Nb/Pd de 500Å. Nota-se descolamentos ao longo das linhas de fratura.

$3,0 \times 10^{-2}$  mbar, com fluxo de argônio controlado por uma válvula agulha e com a pressão da câmara lida em um medidor tipo Pirani, as tensões mecânicas residuais obtidas foram de compressão e tração. Ou seja, o controle do fluxo de Ar pela válvula agulha não é eficiente, podendo ter havido flutuações na pressão que não foram percebidas. Neste caso as tensões residuais poderiam de fato ser de tração, pois se está trabalhando em uma região de pressão onde ocorrem transições na natureza da tensão de compressão para tração, como pode ser visto pela Fig.3.17. Assim, é possível que os filmes das Fig.3.20 e 3.21 estejam de fato sob uma tensão residual de tração.

O segundo tipo de falhas, chamada de descolamentos, ocorreu quando a tensão residual dos filmes foi de compressão. Neste tipo de falha observou-se que o filme desprende-se do substrato em algumas regiões, em formas que se repetem (padrões). Como nas trincas, falhas do tipo descolamentos ocorreram espontaneamente, mas também puderam ser controladamente provocadas pelo processo de hidrogenação dos filmes, como veremos nos próximos itens.

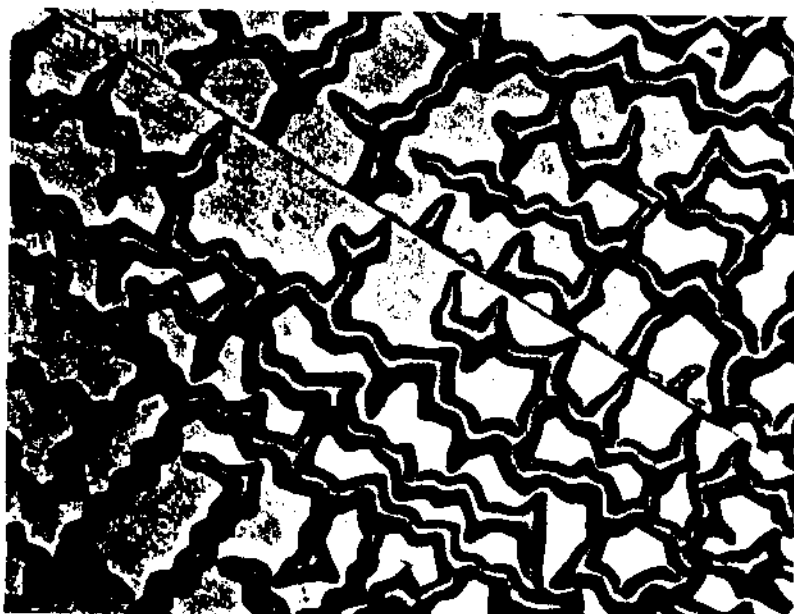
Dois padrões básicos puderam ser identificados nas falhas tipos descolamentos. No primeiro, ondulações senoidais se formam na região do filme descolado. No segundo, os descolamentos se apresentam em forma de morros ou montanhas. Muitas vezes os padrões se confundem, ou ambos estão presentes no mesmo filme com falhas.

As ondulações se apresentam com formas senoidais bem definidas e paralelas entre si, ou curvadas, ou ainda com formas ondulatórias indefinidas; como pode ser visto nas Figs.3.22(a,b,c) para falhas geradas em filmes de Nb/Pd



(a)

(b)



(c)

Fig.3.22- Falhas tipo descolamentos com padrões senoidal, ocorridas espontaneamente em filmes de Nb/Pd de 3000Å, sob tensão residual de compressão, depositados sobre mica comercial (a) e (b) e sobre monocristais de NaCl (c).

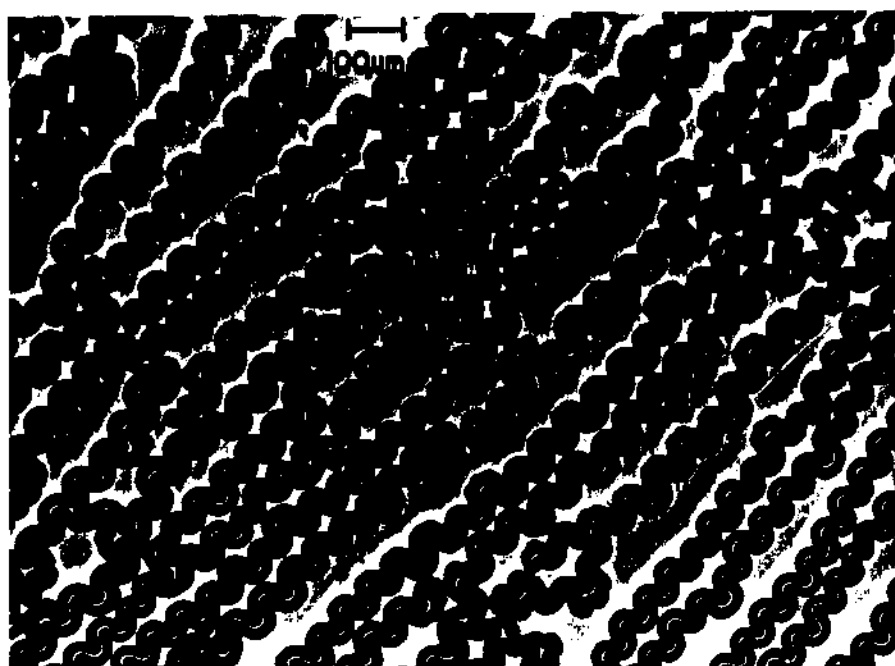
de 3000<sup>o</sup>Å, depositados por "sputtering" a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar sobre substratos de mica, Figs.3.22(a,b) e sobre monocristais de NaCl, Fig.3.22c. As falhas ocorreram espontaneamente, logo após a retirada dos filmes da câmara de deposição (vácuo) para o meio ambiente. Verificou-se que a adesão destes filmes ao substrato era baixa.

Falhas na forma senoidal ocorreram espontaneamente para o filme depositado por "sputtering" a  $9,5 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, Fig.3.23, cerca de 10 meses após a sua deposição. Observa-se pela Fig.3.7 que a tensão de compressão varia com o tempo para este filme.

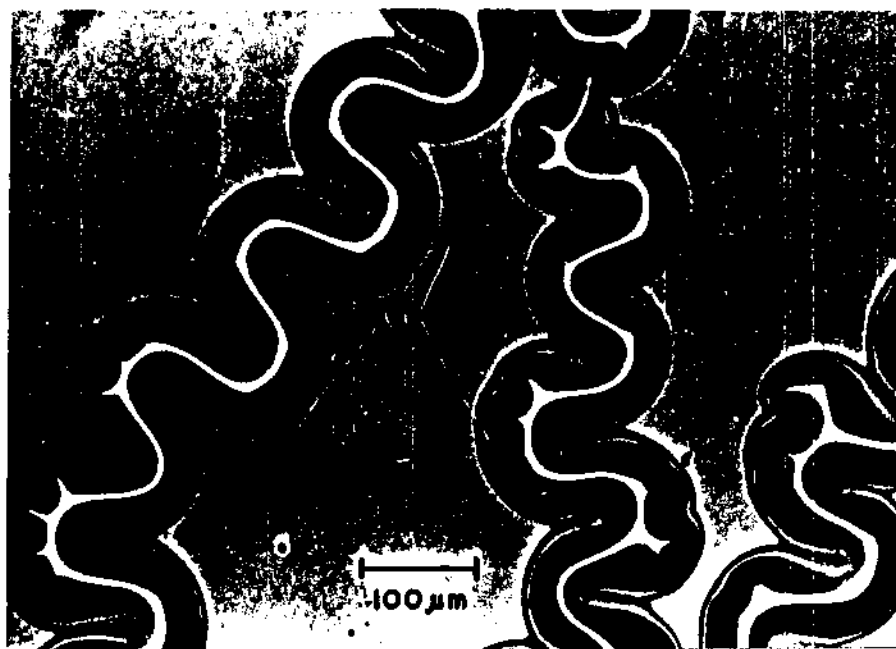
Falhas tipo descolamentos na forma de morros ou montanhas ocorreram espontaneamente, ou foram geradas pela hidrogenação dos filmes de Nb/Pd. As Figs.3.24 a 3.27 mostram as formas típicas destas falhas, todas originadas em filmes depositados por "sputtering" a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar, logo todos sob tensão residual de compressão.

As Figs.3.24 mostram as falhas originadas pela hidrogenação de um filme de 500<sup>o</sup>Å. Na Fig.3.24a vê-se morros isolados com diâmetros médios de 100µm. Na Fig.3.24b observa-se uma região da borda da amostra com descolamentos na forma de morros e montanhas cobrindo toda a amostra. O filme encontra-se quase que desligado do substrato.

Na Fig.3.25 observa-se falhas na forma de morros para um filme de 1000<sup>o</sup>Å, que surgiram espontaneamente durante sua deposição. Observou-se que a adesão do filme ao substrato de vidro Corning era muito baixa, pois propositadamente não foi feita limpeza no substrato. Um exame com um microscôpio ótico revelou que a superfície do vidro estava coberta com

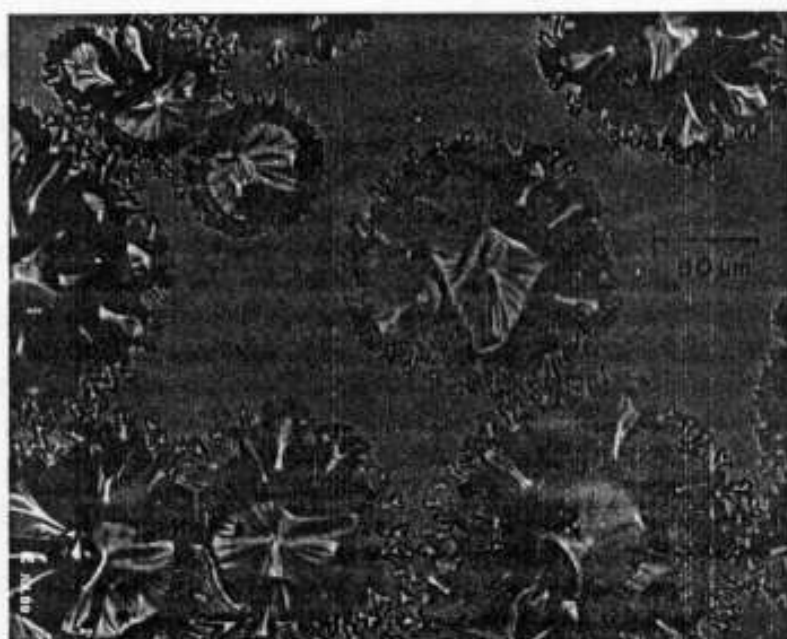


(a)

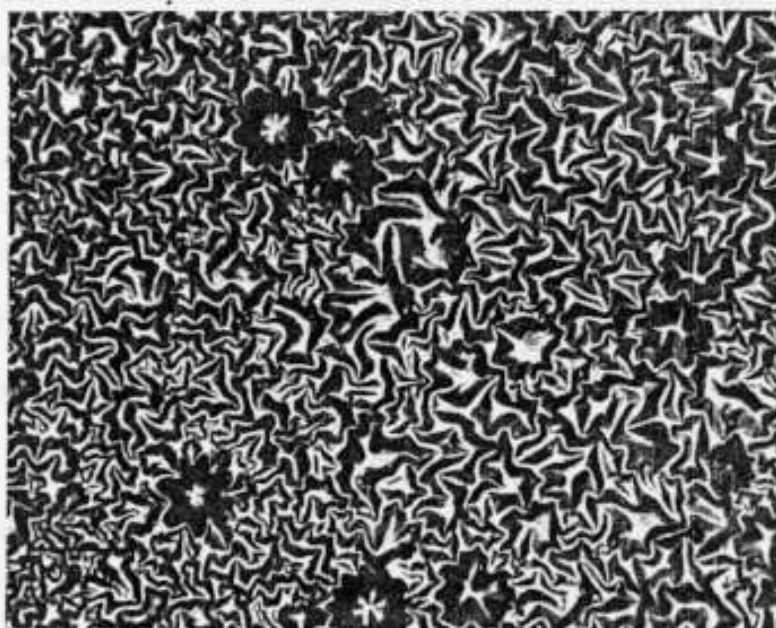


(b)

Fig.3.23- Falhas tipo descolamentos com padrões senoidal, ocorridas espontaneamente em um filme de Nb/Pd, cerca de 10 meses após sua deposição por "sputtering"(RF) a  $9,5 \times 10^{-2}$  mbar/Ar (a) vista ampliada de uma região contendo falhas(b).



(a)



(b)

Fig. 3.24- Início de falhas tipo descolamentos na forma de morros, originadas pelo processo de hidrogenação de filmes de Nb/Pd de 500 Å (a) e região da borda da amostra (b).

partículas de poeira, antes da deposição. O diâmetro médio dos morros formados é de  $300\mu\text{m}$ .

A Fig.3.26 mostra falhas para um filme de  $1500\text{\AA}$ , onde o morro central é rodeado de ramificações ou cadeias de montanhas menores. Neste filme os defeitos foram provocados pela hidrogenação do filme de Nb/Pd.

Nas Figs.3.27(a,b) vê-se descolamentos de um filme de  $3000\text{\AA}$ . Observa-se aqui que não existem morros isolados, mas cadeias de montanhas que se interligam. As falhas mostradas na Fig.3.27a surgiram espontaneamente durante a deposição do filme, quando utilizou-se substratos sem limpeza prévia. Os descolamentos mostrados na Fig.3.27b foram provocados posteriormente à deposição, pela hidrogenação do filme. Observa-se que nas duas situações o filme está quase todo desligado do substrato.

Em muitos outros filmes de Nb/Pd foram observadas falhas mecânicas, todas elas puderam sempre ser classificadas nos dois tipos, trincas e descolamentos, este último nas formas senoidais e morros ou montanhas.

### 3.5b- Hidrogenação dos filmes de Nb/Pd

Como já comentado, a hidrogenação dos filmes de Nb/Pd foi usada como uma técnica para se tentar produzir de forma controlada, falhas mecânicas nestes filmes, de modo que a tensão mecânica no momento da falha pudesse ser medida e posteriormente relacionada com as características da deposição do filme.

A hidrogenação foi feita usando-se o equipa

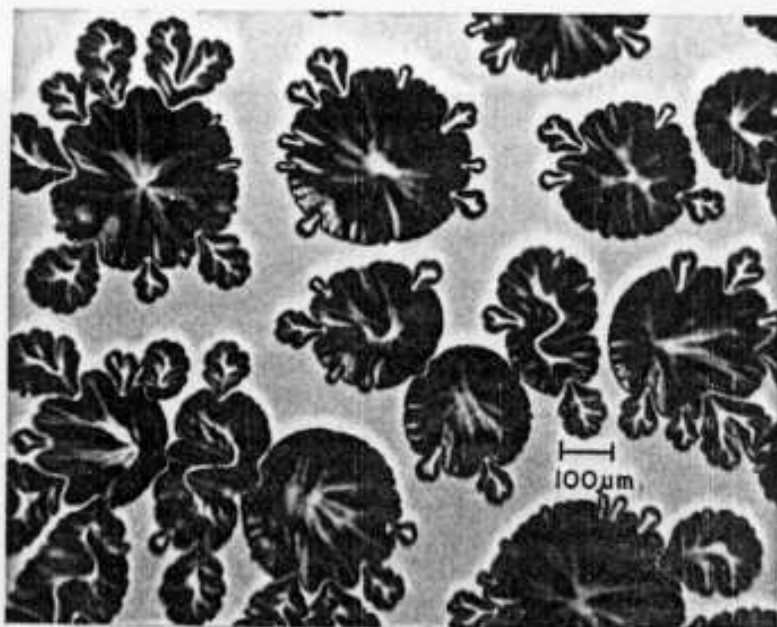


Fig.3.25- Falhas tipo descolamentos na forma de morros, surgidas espontaneamente em um filme de Nb/Pd depositado por "sputtering" (RF) a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, sobre substratos de vidro Corning não lavados.

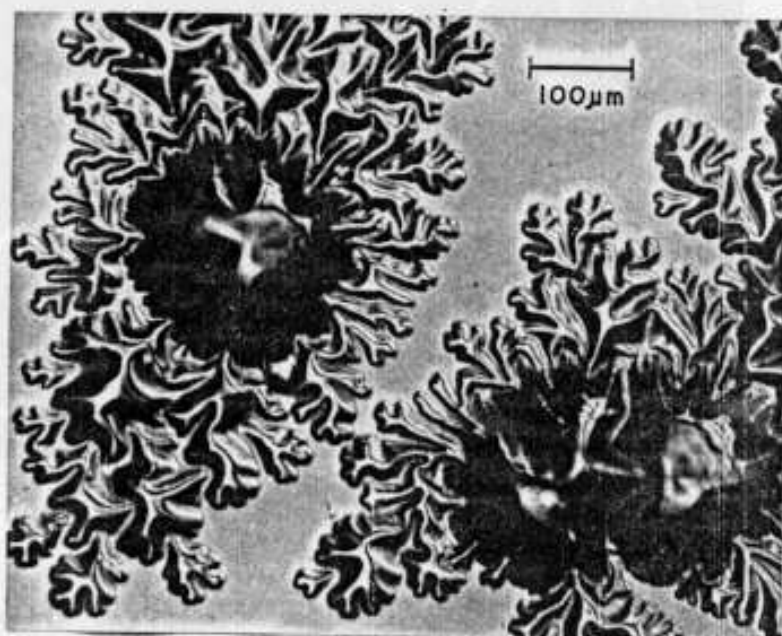


Fig.3.26- Falhas tipo descolamento na forma de morros com ramificações, ocorridas em um filme de Nb/Pd de 3000Å hidrogenado.





(a)



(b)

Fig.3.27- Falhas tipo descolamentos, ocorridas espontaneamente em um filme de Nb/Pd de 3000Å<sup>o</sup> depositado sobre vidro Corning não lavado (a) e provocadas pela hidrogenação de um filme depositada sobre vidro Corning limpo (b).

mento descrito no item 2.5b do capítulo 2. O filme (depositado sobre uma tira longa) colocado na câmara de hidrogenação montada no equipamento de medida da tensão  $\sigma$ , era deslocado de 16,0mm (após ter sido nivelado) e então hidrogenado. Pelo desvio  $\Delta d$  do feixe do laser, podia-se calcular o aumento da tensão de compressão  $\sigma$ , devido a absorção de hidrogênio pelo filme.

Nas condições constantes de hidrogenação (fluxo 2ml/min), observou-se que os filmes mais finos não se rompiam, atingindo uma curvatura de equilíbrio com um desvio máximo  $\Delta d_{\max}$ , cuja tensão correspondente chamada  $\sigma_{\max}$ , podia ser calculada pela expressão (2.19) substituindo-se  $\sigma_c$  por  $\sigma_{\max}$ . Porém acima de certa espessura os filmes se rompiam com a absorção de  $H_2$ , o desvio  $\Delta d_{\max}$  neste momento era medido e a tensão crítica  $\sigma_c$  calculada pela expressão (2.19).

A Fig.3.28 mostra um resultado típico da variação dos desvios  $\Delta d$  e da correspondente tensão  $\sigma$ , com o tempo de hidrogenação (proporcional ao hidrogênio absorvido) em um filme de Nb/Pd de  $1000\text{\AA}$ , para dois fluxos diferentes de hidrogênio.

Pode-se verificar que o desvio  $\Delta d$  depende do fluxo de  $H_2$  utilizado, principalmente no início do processo de absorção de  $H_2$  pelo filme. Acreditamos que um fluxo maior aumenta a pressão de  $H_2$  na câmara de hidrogenação facilitando sua absorção.

O filme hidrogenado (depositado por "sputtering") não se rompeu, obtendo-se portanto um desvio máximo  $\Delta d_{\max}$ , ou uma tensão  $\sigma_{\max}$  correspondente, após 60 minutos de hidrogenação, independentemente do fluxo de  $H_2$  utilizado.

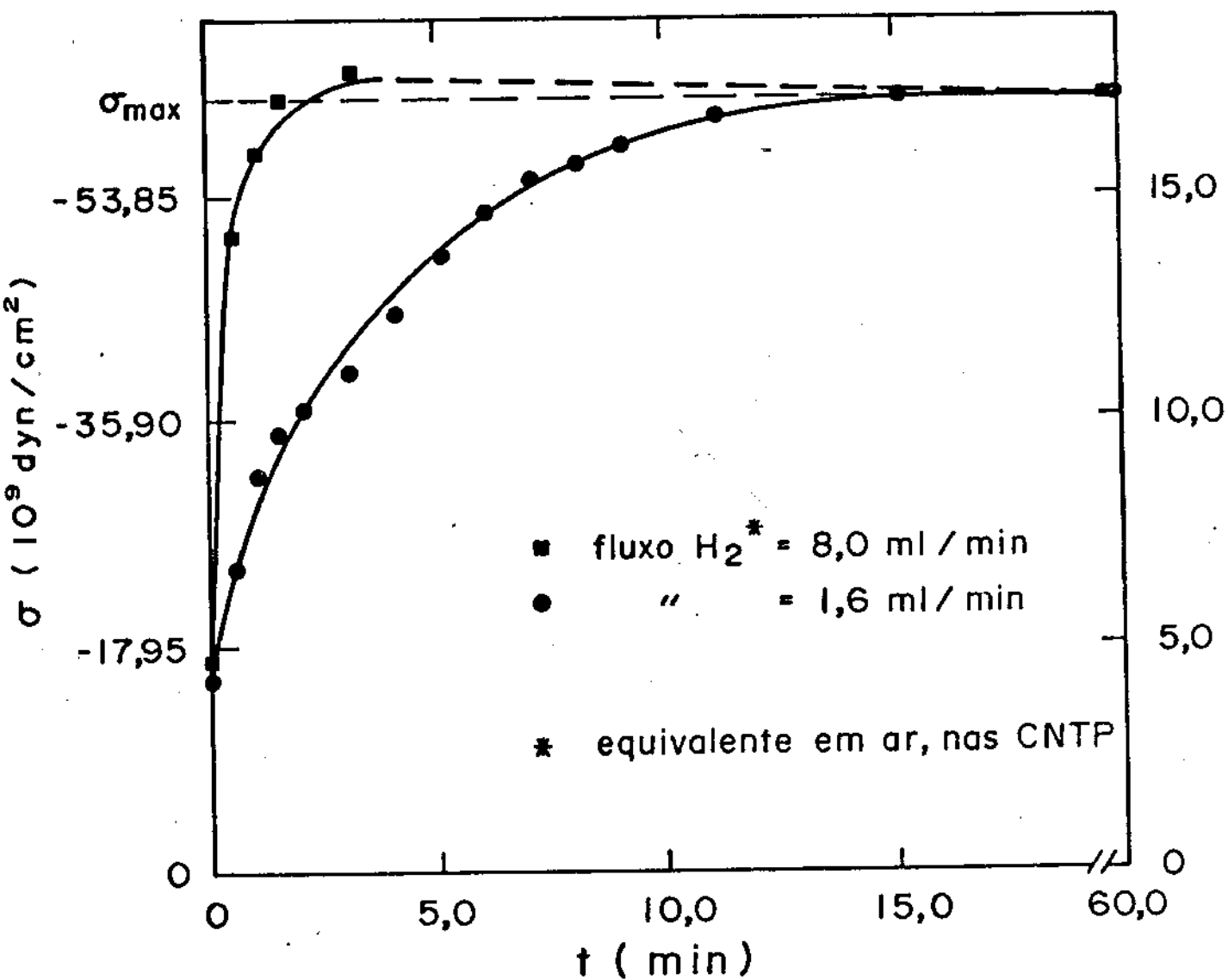


Fig.3.28- Dependência da tensão mecânica residual  $\sigma$  e do desvio  $\Delta d$  (veja Fig.2.7) com o tempo de hidrogenação de filmes de Nb/Pd, em fluxos de 8,0 e 1,6ml/min de  $\text{H}_2$ .

Verificou-se que a forma da Fig.3.28 é típica para todos os filmes de Nb/Pd hidrogenados, quer ocorram falhas ou não. Acreditamos que ela deve estar relacionada à cinética de absorção de  $H_2$  por estes filmes.

### 3.5c- Tensão máxima ( $\sigma_{\max}$ ) ou crítica ( $\sigma_c$ ) em filmes de Nb/Pd hidrogenados

As Figs.3.29 e 3.30, mostram os resultados obtidos com a hidrogenação de filmes de Nb/Pd depositados pelas técnicas de "sputtering" de RF e evaporação por EB. Os filmes foram hidrogenados sob um fluxo constante de 2ml/min equivalente em ar, nas CNTP (21°C, 1atm).

Mediu-se  $\sigma_{\max}$  (quando não havia rompimento) e  $\sigma_c$  (quando apareciam falhas), em filmes de diferentes espessuras e naqueles depositados a diferentes pressões do plasma de argônio,  $P_{Ar}$ . As medidas de  $\Delta d_{\max}$  e o cálculo da correspondente tensão ( $\sigma_{\max}$  e  $\sigma_c$ ) foram feitos usando-se exatamente as mesmas amostras utilizadas previamente nas medidas da tensão residual  $\sigma$  dos correspondentes filmes, Fig.3.5 e 3.7.

A Fig.3.29 mostra a dependência de  $\sigma$  ( $\sigma_{\max}$  e  $\sigma_c$ ) em função da espessura  $t_f$ , para filmes depositados por "sputtering" de RF ( $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar) e evaporação por EB ( $2,0 \overset{O}{A}/s$ ). A tensão mecânica residual destas amostras, é dada pela Fig. 3.5 atrás. Deve-se notar que embora a natureza das tensões residuais (tração e compressão) seja diferente para cada técnica de deposição, a hidrogenação sempre produz tensões de compressão.

Nas figuras  $\sigma_{\max}$  refere-se aos valores de  $\sigma$

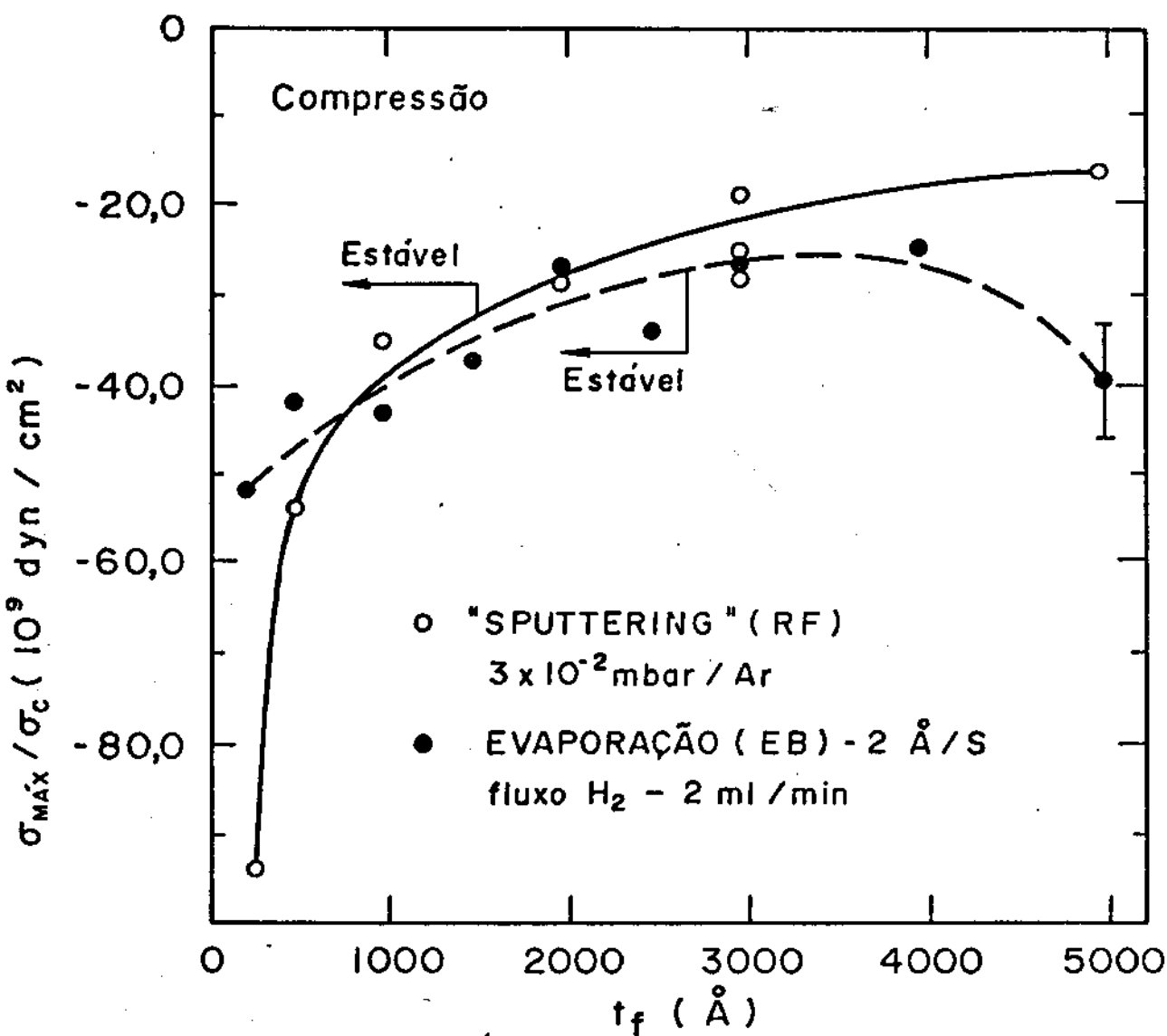


Fig.3.29- Tensões de compressão máxima  $\sigma_{\max}$  (filme estável) e crítica  $\sigma_c$  (filme com falhas mecânicas), em função da espessura de filmes de Nb/Pd hidrogenados a um fluxo de 2ml/min.

para os filmes que com a hidrogenação, continuaram estáveis, ou seja, não se romperam após a absorção (saturada) de  $H_2$ . Inversamente,  $\sigma_c$  refere-se aos valores de  $\sigma$  medidos no momento em que o filme se rompe, ou seja, sofre falhas mecânicas com a hidrogenação. Pode-se verificar pela Fig.3.29 que os filmes depositados por "sputtering" são estáveis até  $1500\text{\AA}$  e se rompem acima desta espessura. Todavia, filmes depositados por evaporação são estáveis até espessuras de  $2500\text{\AA}$  e se rompem acima destas.

As tensões  $\sigma_{\max}$  e  $\sigma_c$  (de compressão) diminuem suas intensidades com o aumento da espessura, com exceção dos filmes depositados por evaporação, onde observou-se um aumento em  $\sigma_c$  para o filme de  $5000\text{\AA}$ .

É interessante observar que para os filmes estáveis mais finos,  $\sigma_{\max}$  é muito maior naqueles depositados por "sputtering" que por evaporação. Ou seja, a absorção de  $H_2$  por um filme de Nb/Pd depende da técnica com que foi depositado, provavelmente devido a diferenças na microestrutura dos filmes produzidos pelos dois métodos de deposição.

A Fig.3.30 mostra os resultados da variação de  $\sigma_{\max}$  (nenhum filme se rompeu), com a pressão de argônio ( $P_{Ar}$ ), para filmes de diferentes espessuras depositados por "sputtering" de RF. A deformação  $\epsilon$  nestes filmes (proporcional a  $\sigma$  residual) é mostrada na Fig.3.12 atrás.

Verifica-se pelos resultados que  $\sigma_{\max}$  aumenta quando  $P_{Ar}$  aumenta de  $5,0 \times 10^{-3}$  para  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar, enquanto que a tensão residual (Fig.3.12) diminui. Observa-se também que na faixa de  $P_{Ar}$  utilizada,  $\sigma_{\max}$  diminui com a espessura dos filmes, independentemente da pressão de argônio, como já ob

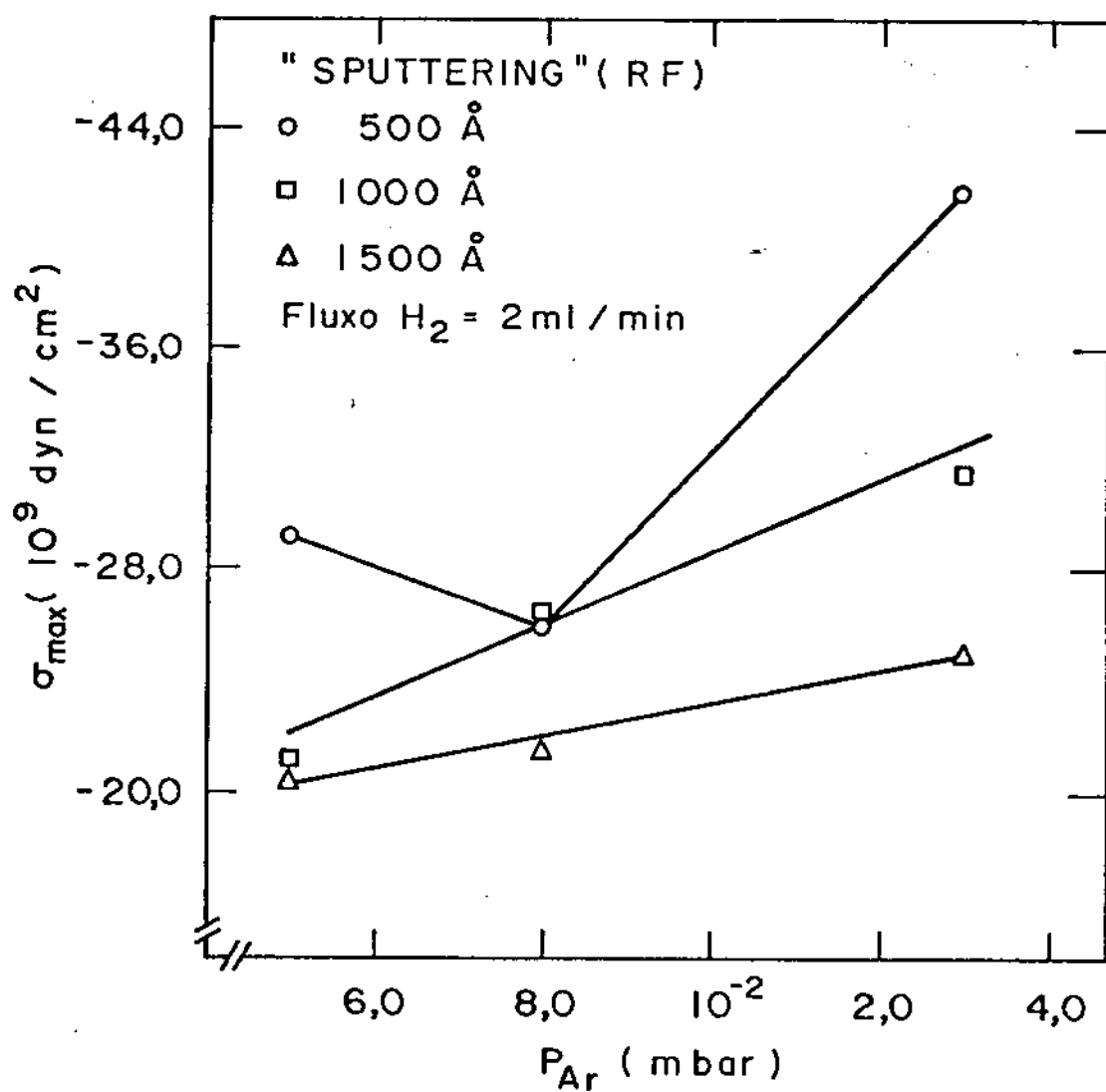


Fig.3.30- Tensão de compressão máxima  $\sigma_{\max}$  em função da pressão do plasma de argônio  $P_{Ar}$ , para filmes de Nb/Pd de 500, 1000 e 1500 Å hidrogenados.

servado na figura anterior, para  $P_{Ar} = 3,0 \times 10^{-2}$  mbar, com exceção para o filme de 500Å depositado a  $8,0 \times 10^{-3}$  mbar/Ar.

### 3.6- ADESÃO

#### 3.6a- Resultados gerais

Observou-se que a adesão dos filmes de Nb/Pd depende fortemente das condições de deposição e do substrato. Genericamente verificou-se que os filmes obtidos puderam ser distintamente classificados como de alta e baixa adesão.

Assim, em todos os filmes depositados por "sputtering" ou evaporação sobre substratos de NaCl, mica e vidro Corning mal lavado, a adesão foi sistematicamente baixa, observada pela facilidade com que o filme podia ser retirado do substrato, usando-se uma ponta metálica fina, ou o teste da "fita scotch". Nenhuma medida da adesão foi feita nestas amostras.

Para os filmes de Nb/Pd evaporados sobre vidro Corning lavado com os procedimentos descritos na seção 2.1a, a adesão foi alta, e medidas pelo método da "arrancagem direta" mostraram valores maiores que  $500 \text{Kgf/cm}^2$ , que era o limite de medida do equipamento usado.

Para filmes obtidos por "sputtering" (RF) sobre vidro, Si monocristalino e aço inox, obteve-se adesões também acima de  $500 \text{Kgf/cm}^2$ , para os filmes depositados com pressão do plasma de argônio menor que  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar. Todavia, para as deposições a  $7,0$  e  $9,5 \times 10^{-2}$  mbar/Ar a adesão foi menor, pois os filmes puderam ser riscados com uma pon



ta metálica, o que não podia ser feito com os outros.

Embora não foram obtidos dados quantitativos sistemáticos sobre a adesão nos filmes de Nb/Pd, os resultados qualitativos serão usados na análise do fenômeno de falhas mecânicas nestes filmes, como veremos no capítulo 4..

## CAPÍTULO 4

### DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

#### Objetivos do Capítulo:

Passaremos a discutir os resultados obtidos neste trabalho, procurando interpretá-los sob o ponto de vista de conceitos físicos básicos, comparando-os sempre que possível, com trabalhos semelhantes encontrados na literatura.

Deve-se ter sempre em mente que o objetivo básico do trabalho foi fazer um estudo das propriedades mecânicas dos filmes de Nb/Pd, centralizando a atenção na determinação da tensão mecânica gerada na deposição destes filmes, sob diferentes técnicas e condições de crescimento. Procurou-se ainda estudar, o quase sempre indesejável fenômeno de ocorrência de falhas na integridade física dos filmes, caracterizando-se os padrões de falhas e reproduzindo-as através de um método original de controle contínuo da tensão mecânica residual. Fez-se ainda medidas da resistividade elétrica procurando-se verificar a possibilidade de uma correlação entre esta propriedade física e a tensão mecânica nos filmes de Nb/Pd.

Um comentário final mostrando os avanços e generalizações obtidos no assunto com a realização deste trabalho, é apresentado.

#### 4.1- TENSÃO MECÂNICA E PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

Como já comentado, é atualmente aceito que a tensão mecânica residual  $\sigma$  em filmes finos é a soma de uma componente térmica  $\sigma_{\text{term}}$  e de outra, característica do processo de deposição do filme,  $\sigma_{\text{cresc}}$ .

Como viu-se no capítulo 1, a componente  $\sigma_{\text{term}}$  pode surgir devido a gradientes de temperaturas ao longo e/ou na espessura do filme,  $\sigma_{\Delta T}(\text{comp.})$  e  $\sigma_{\Delta T}(\text{norm.})$  respectivamente, e principalmente, devido a diferenças nos coeficientes de dilatação térmica do filme e do substrato,  $\sigma_{\Delta\alpha}$ . Como também visto, a maior contribuição para  $\sigma_{\text{term}}$  é devido ao termo  $\sigma_{\Delta\alpha}$ .

Desta forma, os estudos dos efeitos térmicos sobre a tensão mecânica residual  $\sigma$  nos filmes de Nb/Pd, restringiram-se a componente  $\sigma_{\Delta\alpha}$ .

Pela Fig.3.4 vê-se que nos filmes de Nb/Pd depositados sobre lamínulas "cover glass" da Corning, a componente da tensão térmica  $\sigma_{\Delta\alpha}$  ( $\sim 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ ) é duas a três ordens de grandeza menor que a tensão residual  $\sigma$  nestes filmes ( $10^9$  a  $10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ , Fig.3.5), quando se considera a variação de temperatura entre o aquecimento provocado pelo processo de deposição e o resfriamento a temperatura ambiente (onde  $\sigma$  é medido).

A principal razão dos valores de  $\sigma_{\Delta\alpha}$  serem tão baixos, é a pequena diferença entre os coeficientes de expansão térmica.  $\alpha_s - \alpha_f = 0,3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , o que normalmente ocorre para a maioria dos materiais do par filme metálicos-substratos de vidro.

No cálculo acima é usado para  $\alpha_f$  do filme de

Nb, o mesmo valor de  $\alpha$  do Nb sólido ( $7,1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Todavia, é reconhecido que tanto as constantes elásticas quanto o coeficiente de expansão térmica de um filme, podem ser diferentes dos valores das correspondentes grandezas, para o material do filme na forma sólida. Várias técnicas têm sido empregadas na determinação experimental destas grandezas em vários tipos de filmes (75-78,72). Os resultados obtidos são porém discrepantes entre si, indicando por exemplo para o módulo de Young  $E_f$  de filmes metálicos, valores muito próximos do sólido (77), ou muito menores (72). Recentemente, medidas aparentemente mais cuidadosas mostraram que para filmes de Cr depositados a temperatura ambiente, o módulo de elasticidade ( $E_f/(1-\nu_f)$ ) e o coeficiente de expansão térmica, são iguais a apenas 28% e 15% respectivamente, dos correspondentes valores do Cr sólido e variam com a temperatura (78). Se considerarmos variações equivalentes nas constantes elásticas e térmicas dos filmes de Nb/Pd, observa-se que  $\sigma_{\Delta\alpha}$  pode diminuir ainda mais, de forma que nas condições de deposição empregadas, pode-se assegurar que a tensão mecânica de crescimento é efetivamente a predominante nos filmes de Nb/Pd.

As formas das curvas  $\Delta T \times t_f$  e  $\langle \Delta T \rangle \times t_f$  para os filmes de Nb/Pd, Fig.3.3, concordam muito bem com as apresentadas na literatura (06) e em particular, os valores da curva  $\langle \Delta T \rangle \times t_f$ , concordam com aqueles apresentados para filmes de Cr depositados sobre quartzo (79).

Até onde sabemos, a determinação de  $\sigma_{\Delta\alpha} \times t_f$  onde o aquecimento é provocado pelo processo de deposição, não tem sido relatada na literatura para filmes de Nb/Pd, de forma que torna-se difícil uma comprovação dos resultados obti

dos.

Assim, nossos resultados indicam que a componente térmica da tensão mecânica  $\sigma_{\Delta\alpha}$ , gerada pelo aquecimento durante a deposição dos filmes de Nb/Pd, é desprezível para filmes menores que  $5000\text{\AA}$ . Estas conclusões são importantes, pois podemos estar seguros que os resultados obtidos nas medidas de  $\sigma$  residual, estão relacionados fundamentalmente a mecanismos de geração da tensão mecânica pelo processo de deposição, ou seja, relacionados com a microestrutura do filme depositado. Desta forma, qualquer modelo proposto para justificar os resultados das medidas de  $\sigma$ , deve levar isto em consideração.

Pela Fig.3.5 vemos que nas condições descritas, as deposições pela técnica de "sputtering" de RF geram tensões residuais de compressão, enquanto que as deposições pela técnica de evaporação, geram tensões de tração, ambas com o módulo de  $\sigma$  diminuindo com o aumento da espessura  $t_f$  do filme.

A dependência de  $\sigma$  com  $t_f$  tem sido extensivamente estudada, já desde os trabalhos pioneiros de Heavens and Smith (80), Blackburn e Campbell (81), Finegan e Hoffman (20) e outros. Seria praticamente impossível relatar aqui os resultados de todos eles, mas um resumo pode ser encontrado em (03, 04, 06). Todavia, as conclusões principais destes trabalhos iniciais (na maioria em filmes policristalinos) são as seguintes: a tensão residual em filmes finos cresce de zero até um máximo, quase sempre em torno de algumas centenas de angstroms, decaindo a seguir de forma assintótica, ou a um valor constante, com aumento da espessura.

Medidas mais recentes da dependência de  $\sigma$  x  $t_f$

para filmes depositados por "sputtering", confirmam que a tensão residual  $\sigma$  de compressão diminui com o aumento da espessura à partir de um valor máximo, como nos resultados obtidos na deposição de W sobre Si (82,83) e de carbono sobre substratos de vidro (24).

Não existe na literatura resultados sobre um estudo sistemático da dependência de  $\sigma$  com a espessura para filmes de Nb, depositados por "sputtering" de RF. O único trabalho que temos conhecimento é da medida da força por unidade de largura do filme (chamado de tensão integrada) em filmes de Nb depositados por "sputtering" DC com magnetron, com espessuras de 500, 1000, 2000 e 3000<sup>0</sup>Å, e a diferentes pressões de argônio. Embora neste trabalho não existam dados sobre a variação de  $\sigma$  com  $t_f$  para a pressão de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, é possível inferir pela tendência das curvas apresentadas, que a tensão seria de tração e não de compressão como temos obtido a esta presção. Todavia é indicado que a tensão de compressão máxima obtida em função da espessura é igual a  $9,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup> um valor próximo ao máximo de  $11,7 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>, que temos obtido para filmes de Nb/Pd com espessuras acima de 500<sup>0</sup>Å e sob compressão (84).

Para filmes evaporados termicamente ou por feixe eletrônico, a dependência de  $\sigma \times t_f$  tem sido citada na literatura para um grande número de filmes. Um resumo dos trabalhos iniciais é apresentado em (03). Para filmes metálicos policristalinos, pode-se citar os trabalhos pioneiros de Kinosita para filmes de Ag sobre mica (85) e o recente e cuidadoso estudo de M.Janda, para medidas de  $\sigma \times t_f$  em filmes de Cr sobre substratos de quartzo (79). Todos estes trabalhos mostram

um aumento da tensão de tração de zero até um máximo, decaindo em seguida com o aumento da espessura do filme.

Para filmes de Nb a dependência de  $\sigma \times t_f$  foi estudada já em 1968 para filmes evaporados sobre substratos de vidro à temperatura ambiente (48). Os resultados no entanto mostram que a tensão de tração  $\sigma$  aumenta com  $t_f$  na faixa estudada de 100 a 1200 $\text{\AA}$ , um comportamento contrário ao que observamos para os filmes de Nb/Pd. No entanto tensões de  $11,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  são encontradas para filmes de 1000 $\text{\AA}$ , concordando bem com nossos resultados para esta espessura ( $12,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ). É interessante notar que neste trabalho, medidas de  $\sigma \times t_f$  para filmes metálicos de altas temperaturas de fusão como V, Zr, Cr e Mo, mostram um decréscimo de  $\sigma$  com  $t_f$ , à partir de um máximo.

Um trabalho mais recente sobre filmes policristalinos de Nb evaporados por feixe eletrônico sobre substratos de Si e óxidos de Si, mostra que  $\sigma$  é de compressão para filmes menores e iguais a 100 $\text{\AA}$  e de tração acima desta espessura, atingindo um valor máximo para  $t_f$  em torno de 250 $\text{\AA}$ , diminuindo para espessuras maiores (86). Tensões de  $10,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  são geradas nestas deposições para um filme de 2300 $\text{\AA}$  para uma taxa de evaporação de 20,0 $\text{\AA}/\text{s}$ . Nos filmes de Nb/Pd evaporados a 2 $\text{\AA}/\text{s}$  e para  $t_f = 2300\text{\AA}$ , estimamos uma tensão igual a  $7,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ , Fig.3.5. Porém pela Fig.3.8, vemos que  $\sigma$  aumenta com a taxa de evaporação nestes filmes. Desta forma, vemos que os resultados de nosso trabalho concordam não só nos valores de  $\sigma$ , mas também na forma da dependência de  $\sigma \times t_f$ , apresentados neste trabalho.

É interessante notar que os valores de  $\sigma$  para

Cr evaporado sobre quartzo monocristalino para espessuras na faixa de 500 a 2500Å, concordam muito bem (diferenças menores que 10%) com os valores de  $\sigma$  por nós obtidos para os filmes de Nb/Pd sobre vidro, na mesma faixa de espessura.

Em nossas medidas de  $\sigma$ , deve-se considerar um erro maior para os filmes de 250Å e em especial para os de 100Å, já que a camada de Pd (120Å) nestes filmes é maior ou igual a 48% da camada de Nb. Todavia, sabe-se da literatura, que a tensão mecânica residual em filmes de Pd é baixa, com valor de  $1,4 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  para filmes de 1000Å e de tração (03). Medidas em filmes de 500Å de Nb evaporado por EB, com e sem cobertura de Pd, mostraram uma diferença entre os valores das tensões, menor que 3%.

Antes de entrarmos nas discussões sobre os possíveis mecanismos responsáveis para que, deposições por evaporação geram tensões de tração e deposições por "sputtering" geram tensões de compressão, nos filmes de Nb/Pd depositados nas condições descritas, Fig.3.5, observemos os resultados da Fig.3.7.

Nesta, mostra-se a dependência da tensão mecânica  $\sigma$  para filmes de Nb/Pd de 1000Å, depositados sobre diferentes pressões do plasma de argônio  $P_{Ar}$ , de  $5,0 \times 10^{-3}$  a  $9,5 \times 10^{-2}$  mbar. Verifica-se que com o aumento de  $P_{Ar}$   $\sigma$  passa de compressão para tração, caracterizando uma pressão de transição  $P_t$ , entre  $3,0$  a  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar; atinge um máximo de tração, volta a diminuir, e torna-se novamente de compressão com o aumento da pressão de Ar.

Na Fig.3.5, onde todas as deposições foram feitas na pressão de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, todas as tensões medidas são de compressão, em concordância com os resultados da Fig.3.7.

É interessante notar que os módulos das tensões de compressão e de tração, podem atingir valores muito altos



em função de  $P_{Ar}$  ( $\sim 20,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ), com valores típicos da tensão de escoamento e até mesmo de fratura do Nb sólido. A tensão máxima de compressão obtida ( $27,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) é maior que aquela obtida para o filme de Nb evaporado com  $1000\text{\AA}$ .

Medidas repetidas ao longo do tempo mostraram que os filmes depositados a  $7,0$  a  $9,5 \times 10^{-2} \text{ mbar/Ar}$  sofreram alterações no valor de  $\sigma$ , com as tensões iniciais (de tração e compressão) deslocando-se na direção de maiores tensões de compressão com o passar do tempo. Nos filmes depositados nas outras pressões a tensão  $\sigma$  se manteve constante, mesmo 9 meses após sua deposição.

Como as amostras foram guardadas em atmosfera ambiente, uma possível causa do aumento com o tempo da componente de compressão, seria a entrada de gases nestes filmes. É reconhecido que a entrada de gases em um filme causa tensões de compressão pelo aumento de seu volume (03), como temos observado também com a hidrogenação dos filmes de Nb/Pd.

Uma das primeiras observações sobre a alteração na natureza da tensão de tração para compressão, foi feita em filmes de Cr e Mo depositados por "sputtering" D.C., ao aplicar-se uma diferença de potencial negativa ao substrato (87,88). Da mesma forma verificou-se uma variação no módulo da tensão de compressão de filmes de Ta depositados por "sputtering", quando a pressão era aumentada de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mbar}$  para  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mbar}$  (89).

Estudos sistemáticos e minuciosos foram feitos em seguida por Hoffman e Thornton, depositando filmes de Cr, Ti, Ni, Mo, Al, V, Zr, Nb, W, Pt, Si, Gd e Fe, por "sputtering" de RF usando alvos cilíndricos e planares com magnetron

em deposições à temperatura ambiente, usando vários gases para o plasma (Ne, Ar, Kr e Xe), com pressões variando de  $7,0 \times 10^{-4}$  a  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar (90-96).

Nestes trabalhos foi observado que a pressão de transição  $P_t$ , na qual o filme passa da tensão de compressão (plasma a baixas pressões) para uma tensão de tração com o aumento da pressão do plasma, depende da massa atômica do material do alvo e do gás do plasma, mais exatamente, da razão  $M_{\text{alvo}}/M_{\text{gás}}$ , para todos os filmes metálicos estudados, exceto para filmes de Si, onde a natureza do gás do plasma não altera o valor de  $P_t$ . É possível então traçar uma curva  $P_t \times M_{\text{alvo}}/M_{\text{gás}}$ , que dá (pelo menos para os 12 materiais estudados) a pressão de transição em função do filme estudado ( $M_{\text{alvo}}$ ). Mais recentemente estes autores observaram que os valores de  $P_t$  para um mesmo filme, variam para deposições feitas em alvos planares e cilíndricos (ambos com magnetron) (96).

Com relação a filmes de Nb, dois trabalhos são encontrados na literatura sobre a dependência da tensão mecânica com a pressão do plasma, para filmes depositados por "sputtering". No primeiro, de Hoffman e Thornton (84), filmes de Nb são depositados por "sputtering" D.C. com magnetron e alvo cilíndrico, sobre substratos de vidro Corning "cover glass" (o mesmo que usamos). A taxa de deposição usada foi de  $10 \text{ Å/s}$  e a pressão de argônio foi variada de  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $4,0 \times 10^{-2}$  mbar. Para filmes de Nb depositados nestas condições, obteve-se para  $P_t$  um valor de  $8,0 \times 10^{-3}$  mbar. Esta pressão é bem menor que aquela por nós obtida ( $\sim 4,0 \times 10^{-2}$  mbar). Como já mencionado anteriormente, este trabalho mostra que filmes de Nb depositados a pressões de  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, estariam sob tensões de tra

ção e não de compressão como temos obtido.

Num segundo trabalho, Wu mostra a dependência de  $\sigma$  com  $P_{Ar}$  para filmes de Nb de 3000 $\text{\AA}$  depositados sobre vidro Corning por "sputtering" planar (RF) com magnetron, na faixa de  $3,0 \times 10^{-4}$  a  $5,3 \times 10^{-2}$  mbar (97). Uma pressão de transição igual a  $1,9 \times 10^{-2}$  mbar é obtida para a tensão mecânica. Este valor para  $P_t$  é muito maior que aquele obtido em (84) ( $8,0 \times 10^{-3}$  mbar/Ar) e da mesma ordem de grandeza daquele por nós obtido para os filmes de Nb/Pd. Neste trabalho deposições a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar também produziriam filmes sob tração. O valor máximo da tensão de compressão obtido é de  $10,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>, e o de tração igual a  $5,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>.

Resumindo, tem-se para os filmes de Nb :  $P_t = 8,0 \times 10^{-3}$  mbar/Ar para deposições por "sputtering" D.C. com magnetron e alvo cilíndrico,  $P_t = 1,9 \times 10^{-2}$  mbar/Ar para "sputtering" D.C. com magnetron e alvo planar, e  $P_t \approx 4,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar para deposições por "sputtering" de RF sem magnetron, para o nosso trabalho.

Bem recentemente, Thornton e Hoffman mostraram que  $P_t$  independe da taxa de deposição mas depende da voltagem (ou corrente) de descarga entre os eletrodos e da forma do cátodo (98). Assim, para deposições de filmes de Nb a 350V com magnetron planar ("sputtering" de RF), obtem-se  $P_t \approx 1,8 \times 10^{-3}$  mbar, bem abaixo dos  $8,0 \times 10^{-3}$  mbar de argônio, com magnetron cilíndrico (84). Estes valores da tensão e de  $P_t$  coincidem com aqueles relatados por Wu, para filmes de Nb depositados também com um magnetron planar (97), como anteriormente descrito.

Nos filmes de Nb que depositamos, as voltagens são muito altas (1200 a 1300V) e as correntes baixas ( $\sim 150$  mA),

enquanto que nas deposições usando-se magnetron, as tensões são de centenas de volts, mas as correntes de descarga, unidades de ampéres. Discutiremos adiante a possível influência destas diferentes tensões e correntes na tensão mecânica residual.

A importância de uma análise cuidadosa da dependência da tensão mecânica com a pressão do gás do plasma, resida no fato de que o fenômeno de alteração da tensão mecânica deve estar relacionado ao mecanismo básico da origem das tensões mecânicas em filmes finos. Assim a exploração completa deste fenômeno, junto com resultados da literatura pode ser um método eficiente para este estudo.

Nos filmes de Nb/Pd a alteração de  $\sigma$  com a variação de  $P_{Ar}$  não é um efeito térmico, pois como já mostramos, a tensão térmica é desprezível em relação a tensão residual  $\sigma$ , sendo portanto difícil vir a produzir as grandes variações observadas em  $\sigma \times P_{Ar}$ .

A entrada de gás de argônio nos filmes durante o processo de deposição, pode em princípio explicar as tensões de compressão obtidas para os filmes de Nb/Pd em  $\sigma \times P_{Ar}$ . Efetivamente tem sido mostrado em (95-97) que existe gás do plasma no interior de filmes metálicos depositados por "sputtering" em função da pressão do plasma e com uma concentração maior a baixas pressões (onde  $\sigma$  de compressão é maior), mas verificou-se também que não há uma dependência clara entre a tensão determinada e a concentração do gás obtida (97). Assim certamente a absorção de partículas do gás do plasma é um dos mecanismos geradores da tensão de compressão em filmes depositados por "sputtering", mas não o mecanismo principal. Desta forma é possível que a microestrutura, que é alterada no processo

de deposição por "sputtering" a pressões variáveis, seja o principal gerador da tensão em filmes finos.

Os difratogramas de raios-X dos filmes de Nb/Pd mostraram uma grande mudança entre os obtidos nos filmes depositados a pressões maiores que  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar e aqueles a pressões abaixo desta. Assim, entre os filmes depositados abaixo de  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, a intensidade nos picos de difração aumenta uma ordem de grandeza, e para aqueles depositados a pressões acima, as intensidades são 50% menores. É interessante notar que embora a tensão mecânica do filme depositado a  $9,5 \times 10^{-2}$  mbar seja novamente de compressão, o difratograma do pico (110) é semelhante àquele dos filmes sob tração.

O difratograma de um filme de Nb/Pd de 1000Å<sup>o</sup>, depositado por EB (tração) é muito semelhante àquele obtido nos filmes sob tração depositados por "sputtering" a altas pressões de argônio. Isto é uma indicação que a natureza da tensão mecânica em filmes finos, pode efetivamente estar relacionada à microestrutura do filme. As intensidades dos difratogramas dos filmes depositados por EB para qualquer espessura, são sistematicamente menores que as intensidades nos depositados por "sputtering" de mesma espessura a baixa pressão de Ar.

Na transição da tensão de compressão para tração com a pequena variação de  $P_{Ar}$  de 3,0 a  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar, observa-se que tanto a intensidade dos picos de difração quanto o tamanho dos grãos variam, Fig.3.14, indicando que ocorrem alterações na microestrutura do filme no processo de transição. Deve-se lembrar que a espessura nestes filmes é constante e igual a 1000Å<sup>o</sup>.

Como os espectros de difração dos filmes depo

sitados a pressões iguais e maiores que  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar mostram intensidades menores que aqueles depositados a pressões abaixo desta, e pela dependência temporal da tensão, pode-se supor que a microestrutura destes filmes seja mais aberta, enquanto que nos filmes depositados por "sputtering" a baixas pressões, a microestrutura seria mais densa, ou seja, mais em pacotada, dificultando a absorção de gases, como foi indicado pela constância das medidas de  $\sigma$  com o tempo nesta região de pressão.

Desta forma, é de esperar que a geração da tensão mecânica realmente deve estar relacionada com a microestrutura formada durante a condensação do filme, de forma que qualquer alteração nas condições de deposição que possa alterar a microestrutura, refletirá na alteração da tensão mecânica residual. No próximo item discutiremos com detalhes esta questão.

#### 4.2- TENSÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURA

Nos dois modelos mais aceitos como origem das tensões mecânicas em filmes policristalinos contínuos, a microestrutura é o mecanismo básico para explicar a natureza e a intensidade destas tensões. Embora não tenhamos feito medidas sistemáticas da microestrutura dos filmes de Nb/Pd, procuraremos nas discussões dos modelos, utilizar informações da literatura cujos resultados sejam bem comprovados e de validade geral para filmes metálicos policristalinos.

Como comentado no capítulo 1, a tensão de tração em filmes policristalinos pode ser explicada pelo mecanismo de relaxação dos contornos de grãos (03) pelo qual a ten

são de tração é gerada pela interação entre os grãos do filme, que é restringida pelo vínculo dos grãos com o substrato, induzindo uma deformação mecânica no interior do grão. Desta forma, filmes com grãos mais afastados entre si, tenderiam a ter uma tensão de tração maior. Por outro lado, se o filme crescer denso e empacotado, os contornos de grãos se formam mais facilmente, sem grandes deformações no seu interior (menor tensão de tração).

Sabe-se atualmente que a microestrutura de um filme depositado por "sputtering" depende da temperatura do substrato e da pressão do gás do plasma. Na Fig.4.1 uma representação esquemática das microestruturas em função das variáveis de deposição mencionadas é mostrada (99,100). À baixas temperaturas e altas pressões do plasma, a microestrutura é aberta e colunar, com fendas profundas e uma superfície rugosa (zona 1). À baixas temperaturas e baixas pressões, a microestrutura é mais densa e fibrosa, com uma superfície lisa (zona T).

Assim, a zona 1 é favorável à geração de tensões de tração e os filmes que se formam com esta microestrutura apresentam ainda alta resistividade elétrica e baixa refletância.

Estes resultados poderiam explicar as tensões de tração observadas nos filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" nas pressões de 5,0 e 7,0 x 10<sup>-2</sup> mbar/Ar, para os quais temos sugerido uma estrutura mais aberta. Poderiam também explicar a natureza das tensões de tração observadas sistematicamente nos filmes de Nb/Pd depositados por EB, que como vimos, mostram difratogramas muito semelhantes àqueles dos filmes de

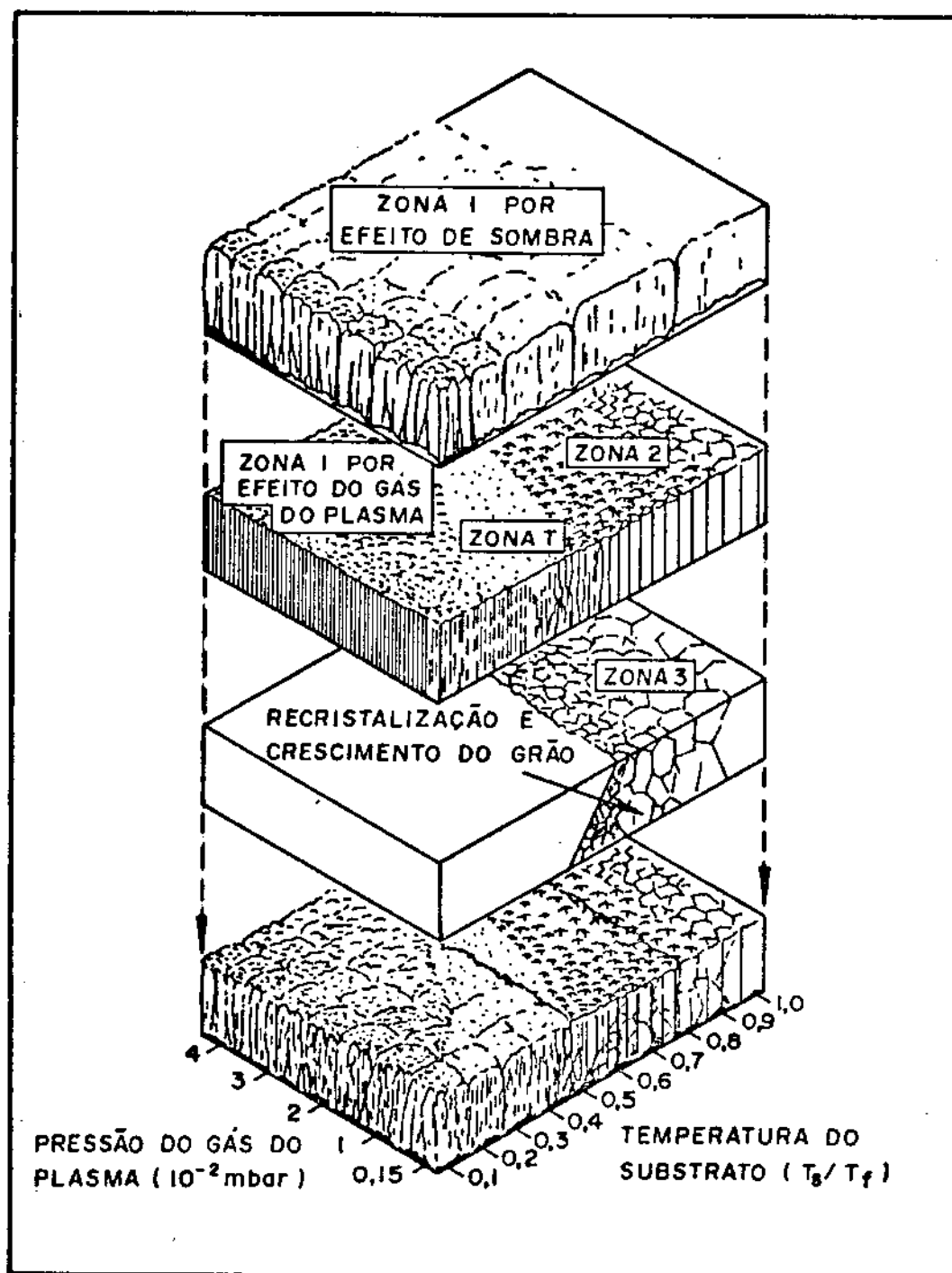


Fig.4.1- Representação esquemática de estrutura de zonas da microestrutura de um filme; proposta por Thornton (99). ( $T_f$ : temperatura de fusão).



positados por "sputtering" a altas pressões (tensão de tração) e resistividade elétrica maior que a dos filmes depositados por "sputtering", Figs. 3.15 a 3.17.

A natureza da tensão de compressão nos filmes depositados por "sputtering" a baixas pressões foi explicada por Hoffman e Thornton na série de trabalhos atrás citados (90-96). Segundo estes autores, a tensão de compressão é desenvolvida no filme pelo processo de martelamento atômico sugerido por D'Heurle (57), pelo qual partículas de altas energias atingindo a superfície do filme em crescimento, promovem o empacotamento de seus átomos, dando origem a tensão de compressão. As partículas podem ser os átomos ejetados do alvo, que a baixas pressões do plasma podem atingir o substrato com grande parte da energia cinética de "sputtering", ou átomos neutros do gás do plasma que se neutralizam próximo ao cátodo refletindo-se em sua superfície na direção do substrato(101).

A baixa pressão do plasma permite que os átomos do alvo ou as partículas neutras do gás do plasma atinjam o filme com altas energias, devido ao longo caminho médio possível. Desta forma, o efeito de martelamento é mais efetivo, ou seja, produz uma tensão de compressão de maior intensidade quanto menor for a pressão do plasma.

A formação de uma microestrutura mais empacotada (zona T), favoreceria o mecanismo de condução elétrica, podendo explicar a menor resistividade elétrica, observada nos filmes depositados sob compressão que sob tração, como observa-se nos filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" a baixas pressões.

Este modelo poderia então explicar a tensão de

compressão nos filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" a pressões menores e iguais a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar, Figs.3.5 e 3.7.

A alteração na natureza da tensão mecânica de compressão para tração pode ser explicada, se considerarmos que com o aumento da pressão do plasma a eficiência de martelamento diminui e a microestrutura vai tornando-se cada vez mais aberta, proporcionando o surgimento de uma componente de tração. Na pressão  $P_t$ , as duas componentes da tensão se equilibram e a tensão residual é nula. Nesta pressão a microestrutura do filme estaria cruzando as regiões entre as zonas l e T. A zona T, com microestrutura mais aberta é formada pelo efeito predominante de sombreamento do filme em crescimento, Fig.4.1, já que a altas pressões a mobilidade das partículas do filme em formação é pequena, devido a sua menor energia causada pe los espalhamentos na região do plasma.

Como a energia da partícula incidente sobre o filme em formação, parece ser fundamental no processo de alteração de sua microestrutura, logo na tensão mecânica, qualquer variável de deposição que altere esta energia, mudaria o valor de  $P_t$ . Isto talvez explique porque o valor de  $P_t$  que obtivemos para os filmes de Nb/Pd é diferente daqueles indicados na literatura (84,97), pois nosso sistema e as condições de deposição são diferentes daquelas, já que não usamos magnetron e a tensão elétrica de operação do sistema de deposição é maior. A mesma observação se aplica à Fig.4.1, onde os valores da presão do plasma para a zona T não coincidem com uma zona equivalente para os filmes de Nb/Pd.

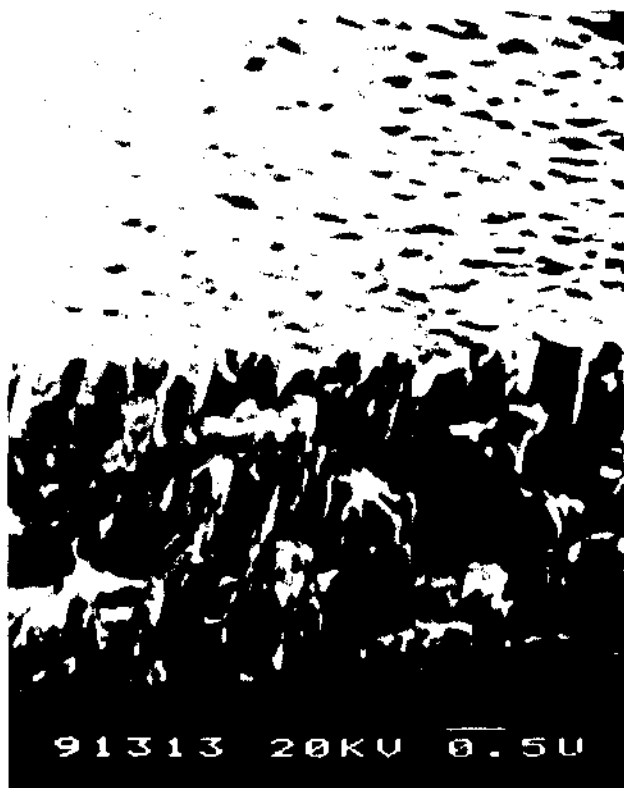
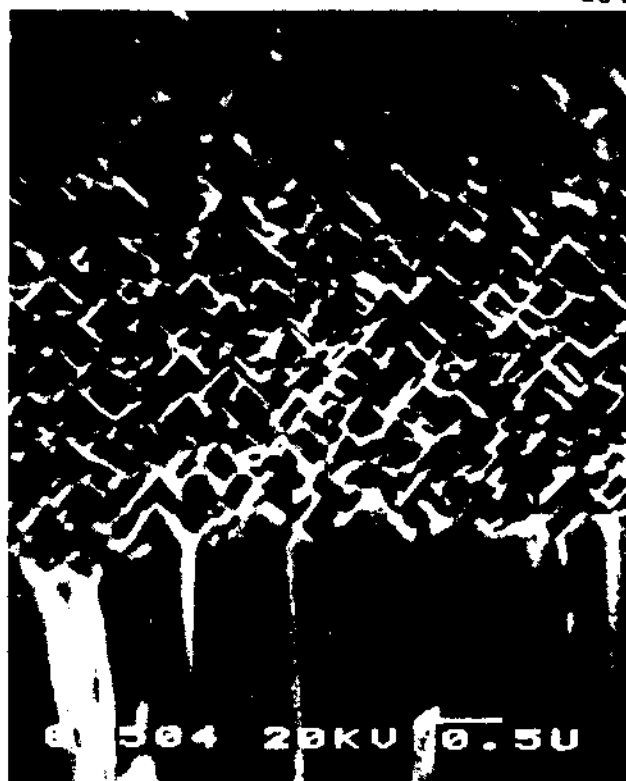
Comprovações experimentais de que o processo de bombardeamento é o responsável pela geração da tensão de

compressão, via alterações na microestrutura, foram feitas aplicando-se um potencial negativo ao substrato, ou seja, acelerando-se os íons do plasma sobre o filme em crescimento (87,88,97), e também pelo bombardeamento da superfície do filme durante sua deposição por uma fonte de íons de argônio externamente controlada (32,56,102). Verificou-se que aumentando a energia dos íons incidentes sobre o filme, foi possível mudar a tensão de tração para compressão em filmes depositados por evaporação, ou aumentar o módulo da tensão de compressão em filmes depositados por "sputtering" a baixas pressões. Análises da microestrutura de filmes de Nb depositados por "sputtering", mostraram um maior empacotamento de suas colunas quando uma tensão negativa era aplicada ao substrato (97).

A variação na microestrutura de filmes depositados por "sputtering" a diferentes pressões tem sido experimentalmente observada por microscopia eletrônica (99,100), e especialmente para filmes de Nb, por Wu (97), Fig.4.2, onde verifica-se as alterações na microestrutura do filme com o aumento da pressão de argônio e a concorrente alteração na tensão de compressão para tração, passando por  $\sigma = 0$ ; bem como, a planicidade da superfície do filme (refletividade).

Recentemente Müller em uma série de artigos (102,104,105) mostrou através de um modelo teórico da formação de um filme, que a microestrutura bem como a tensão mecânica, dependem da energia cinética dos átomos do alvo ou da dos íons neutros do plasma que bombardeiam a superfície do filme em formação.

Seus cálculos, cujos resultados estão apresentados na Fig.4.3, mostram que partindo de energias cinéticas

(a)  $\sigma$  de compressão(b)  $\sigma$  nulo $\sigma$  de tração

(c)

Fig.4.2- Micrografias eletrônicas de varredura obtidas por Wu (97), em filmes de Nb, depositados por "sputtering" DC a temperatura ambiente e a pressões do plasma de argônio de  $3,0 \times 10^{-3}$  (a),  $1,9 \times 10^{-2}$  (b) e  $2,7 \times 10^{-2}$  mbar (c).

próximas de zero (equivalente a altas pressões do plasma), a tensão mecânica de tração aumenta até um máximo e decai em seguida (na direção de tensões de compressão) com o aumento contínuo da energia (diminuição da pressão). Um comportamento idêntico é observado simulando-se o bombardeamento da superfície do filme em crescimento com átomos de Ar de diferentes energias. Simulações por computador da microestrutura formada, mostraram para energias cinéticas próximas de zero (baixo valor de  $\sigma$  de tração) uma estrutura colunar rica em defeitos (colunas abertas e vazios), Fig.4.3 (ponto a); para energias intermediárias ( $\sigma$  máximo) os vazios tornam-se menores e a estrutura mais interconectada, Fig.4.3 (ponto b); e a altas energias de incidência ( $\sigma$  próximo de zero) os defeitos tendem a desaparecer formando uma estrutura normal, Fig.4.3c. É interessante observar que o modelo prevê para um filme de Cr, uma tensão máxima de tração de  $20,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ , que concorda com a literatura (105).

Esta previsão teórica de um máximo na tensão de tração é confirmada pelos resultados que encontramos em  $\sigma \times P_{\text{Ar}}$  para os filmes de Nb/Pd e para filmes de W, Cr, Si e Nb (84,90,95-97), onde a variação da energia das partículas incidentes sobre o filme em formação é produzida pela variação da pressão do plasma.

A tensão de compressão observada em filmes de Nb/Pd depositados a  $9,5 \times 10^{-2} \text{ mbar/Ar}$ , tem sido mostrado na literatura para filmes de Cr e Si ambos depositados por "sputtering" a altas pressões do plasma (90,95), mas nunca para filmes de Nb.

Certamente a tensão de compressão a altas pres

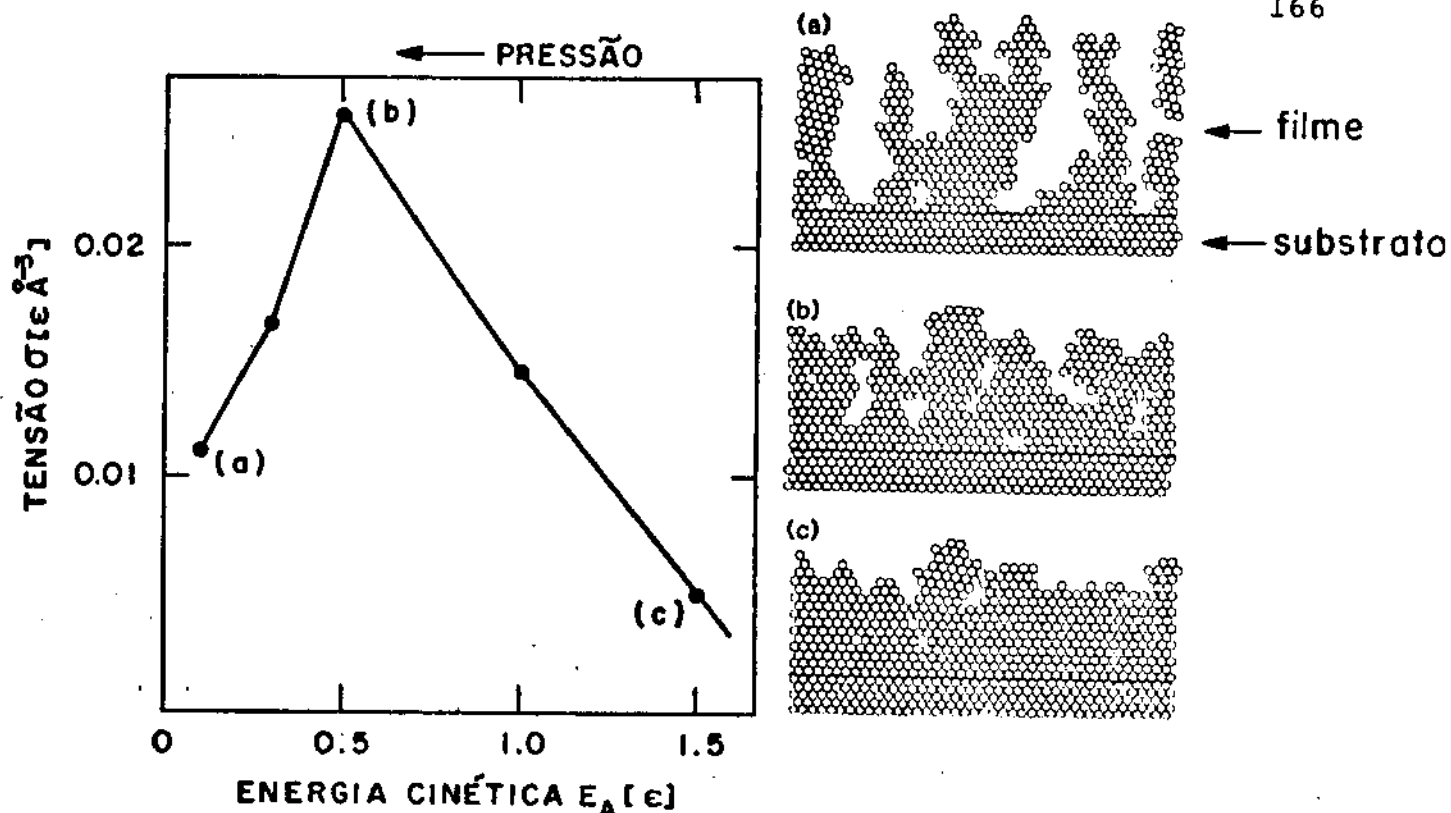


Fig.4.3.- Tensão mecânica  $\sigma$  em função da energia cinética  $E_A$  dos átomos absorvidos na superfície de um filme em crescimento e microestrutura dos correspondentes pontos (a), (b) e (c), obtidos por cálculos teóricos e simulação, por Müller (105).

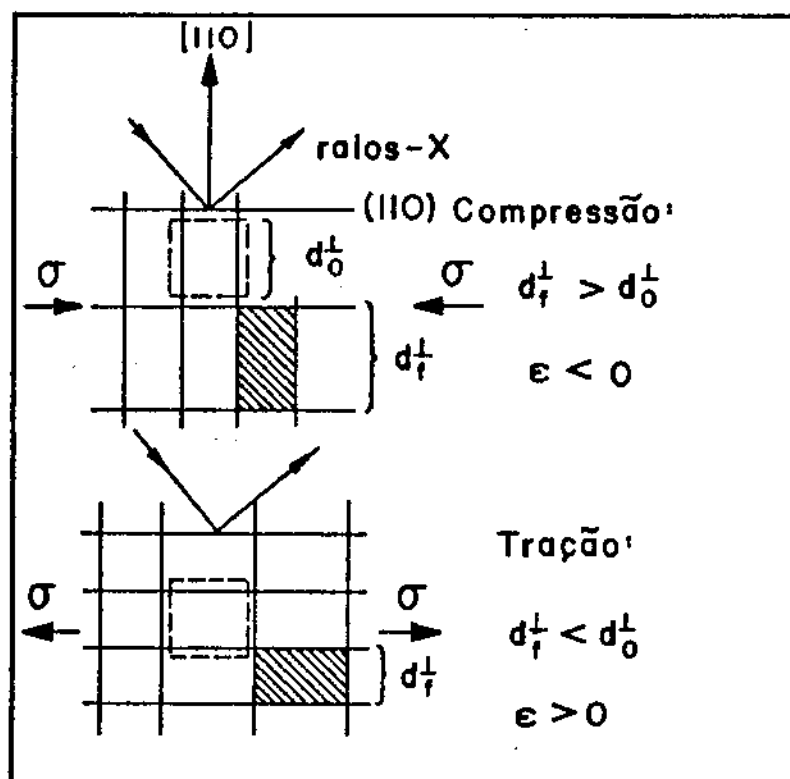


Fig.4.4- Deformação mecânica transversal (efeito de Poisson) da rede cristalina de um filme sujeito a uma tensão mecânica longitudinal,  $\epsilon = (d_o - d_f) / d_o$ .

sões do plasma não pode ser explicada pelo modelo de empacotamento da microestrutura, pois as energias com que os átomos (quase que exclusivamente do alvo) chegam à superfície do filme em formação é muito baixa devido aos inúmeros espalhamentos sofridos. É possível então que a tensão de compressão seja gerada pela absorção de gás pela microestrutura porosa do filme quando depositado a pressões tão altas. Deve-se observar que tanto nossas medidas em Nb/Pd quanto aquelas em Cr e Si citadas atrás, foram feitas após a deposição dos filmes e em atmosfera ambiente (ar). A porosidade do filme obtido facilitaria a oxidação do Nb, já que a camada de Pd depositada sobre a superfície do filme não poderia cobrir os vazios internos da sua microestrutura, gerando progressivamente uma componente de compressão para a tensão mecânica, que aumentaria com a concentração de  $O_2$  absorvido, daí a variação temporal de  $\sigma$  observada nestes filmes.

Nenhuma interpretação tem sido indicada na literatura para a origem da tensão de compressão a altas pressões, como também, nenhuma observação experimental foi feita ainda da dependência de  $\sigma$  com o tempo.

À altas energias ou equivalente à baixas pressões do plasma, o mecanismo de martelamento pode realmente ser o gerador das tensões de compressão, já que como pode ser visto pela micrografia da Fig.4.2a e aquela simulada, da Fig.4.3 (ponto c), a microestrutura é realmente empacotada no plano do filme e com menos vazios.

Temos citado nas discussões até o momento, valores das tensões mecânicas que foram determinados pelos raios de curvatura dos substratos. Como vimos no capítulo 1,  $\sigma$  pode

ser determinada pela medida da deformação  $\epsilon$ , através da expressão (2.14). Nesta expressão é necessário conhecer o módulo de Young  $E_f$  e a razão de Poisson  $\nu_f$  do filme, que como discutimos no início deste capítulo pode ser diferente das do material do filme na forma sólida. Desta forma discutiremos os resultados das medidas de  $\epsilon$  para filmes de Nb/Pd, com os quais será possível obter informações sobre as alterações na rede cristalina do filme.

#### 4.3- DEFORMAÇÃO MECÂNICA E PARÂMETROS DE DEPOSIÇÃO

As deformações  $\epsilon$  da rede cristalina dos filmes de Nb/Pd foram determinadas em relação à rede do Nb sólido, pela medida da distância entre os planos (110) do filme, paralelos à sua superfície ( $d_f^1$ ). Como as tensões  $\sigma$  que provocam as deformações  $\epsilon$  são planares, efetivamente estamos medindo o efeito de Poisson de  $\sigma$  sobre o filme, ou seja, a deformação transversal provocada pela tensão longitudinal.

Defato, se observarmos as Figs. 3.09 a 3.13 vemos que  $\epsilon > 0$  ( $\epsilon = d_o - d_f^1 / d_o$ ) para filmes sob tração e  $\epsilon < 0$  para filmes sob compressão. A Fig. 4.4 mostra um modelo idealizado do efeito. Assim a natureza da tensão mecânica (tração ou compressão) em qualquer filme cristalino pode facilmente ser determinada, apenas pela medida de  $d_f^1$ , a partir do espectro de difração de raios-X ( $\theta-2\theta$ ) do filme.

Na Fig. 3.9, a curva  $\epsilon \times t_f$  tem a mesma forma daquela de  $\sigma \times t_f$  (Fig. 3.5) para filmes depositados por "sputtering", portanto o valor de  $E_f / 2\nu_f$  da expressão (2.14) de  $\sigma$  deve ser constante, pois deve apenas transladar os valores de  $\epsilon$  para o valor de  $\sigma$  da espessura correspondente.



Um ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados entre os valores experimentais de  $\epsilon$  (medidas por difração de raios-X, Fig.3.9) e os de  $\sigma$  (medidas pelos raios de curvatura das amostras, Fig.3.5), nos dá:

$$\sigma = 1,01 \times 10^{12} \cdot \epsilon + 0,496 \times 10^9 \quad (\text{dyn/cm}^2) \quad (4.1)$$

com um erro padrão de  $4 \times 10^{-4}$ , Fig.4.5.

Teoricamente o coeficiente angular da expressão acima é igual a razão  $E_f/2\nu_f$ . Usando-se  $E = 9,55 \times 10^{11} \text{ dyn/cm}^2$  (106) e  $\nu = 0,38$  (73), que são valores para policristais de Nb, obtem-se  $E_f/2\nu_f = 1,256 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$ . Surpreendentemente um resultado muito próximo ao coeficiente de  $\epsilon$  na expressão acima. Isto parece indicar que as constantes elásticas  $E_f$  e  $\nu_f$  dos filmes de Nb não são muito diferentes das do Nb sólido.

Na expressão 4.1 o termo  $0,496 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  deveria ser nulo pela expressão (2.14). Todavia pode-se verificar que ele representa menos que 10% da menor tensão medida em  $\sigma \times t_f$ , estando dentro dos erros experimentais das medidas de  $\sigma$  e dos parâmetros  $\epsilon_f$  (onde nenhum método de correlação foi usado). Isto pode indicar também que a rede não deformada de um filme de Nb/Pd não tem os mesmos parâmetros cristalográficos do Nb sólido como foi suposto.

Apenas como estimativa, pode-se mostrar que supondo-se o mesmo coeficiente angular para a equação (4.1), alterações de 5% em  $\epsilon$  seriam suficientes para anular o termo independente desta equação. Estas alterações poderiam estar relacionadas com o valor de  $d_0$ , com os valores de  $E_f$  e  $\nu_f$  ou com erros experimentais nas determinações de  $\sigma$  e  $\epsilon$  e até com todos

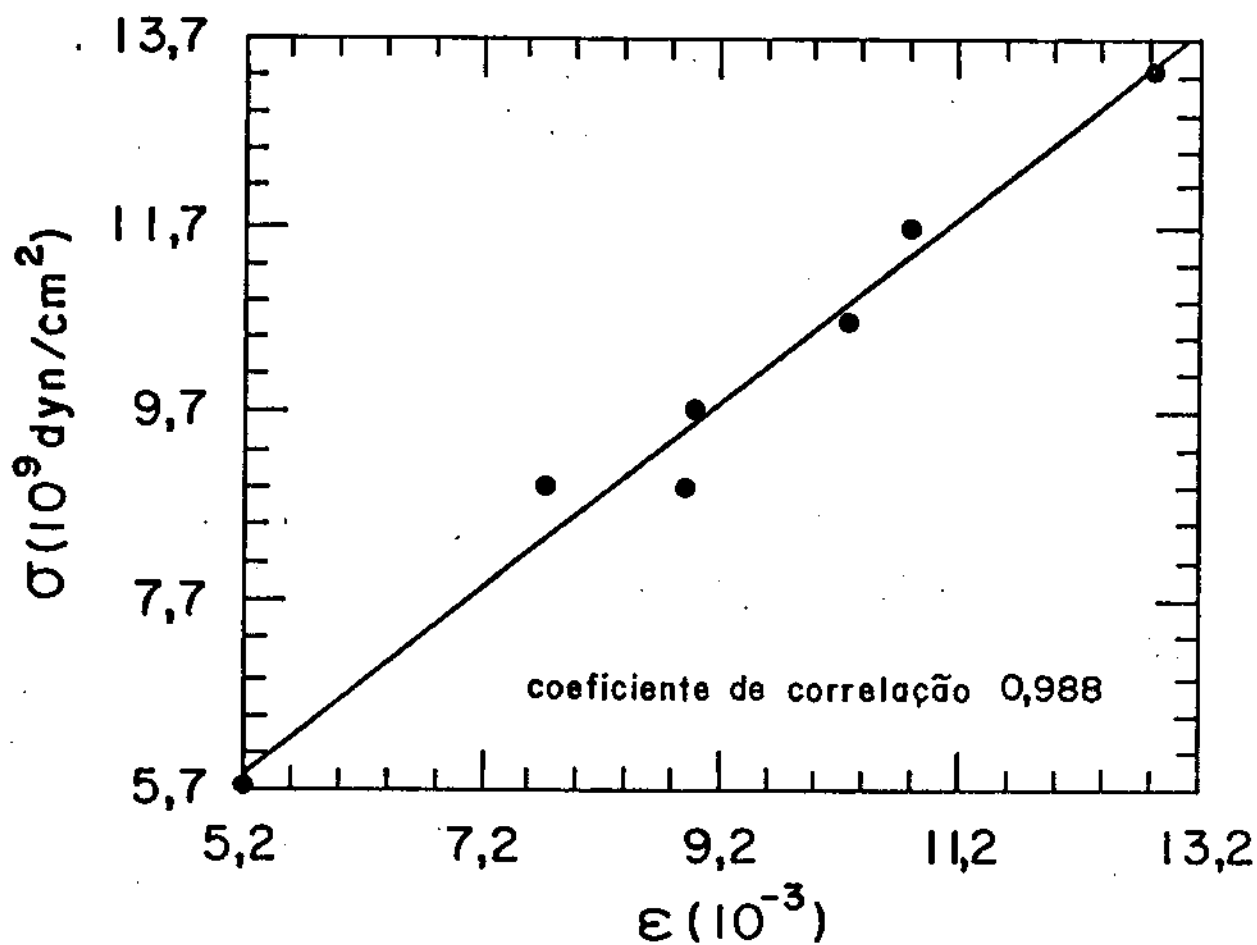


Fig.4.5- Ajuste linear entre os valores experimentais da tensão  $\sigma$  e da deformação mecânica  $\epsilon$ , para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" ( $P_{Ar} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ ) com espessuras variando de 500 a 5000Å.

estes parâmetros simultaneamente.

Até o momento, não temos conhecimento de nenhum outro trabalho onde medidas de tensões mecânicas em um mesmo filme, tenham sido feitas por duas técnicas diferentes e os resultados comparados entre si. Nossos resultados indicam que as metodologias experimentais que empregamos estão corretas e principalmente, que o equipamento projetado e construído para as medidas de  $\sigma$ , embora simples, produz bons resultados.

Para os filmes evaporados, as medidas de  $\epsilon$  em função da espessura não mostram contudo, nenhuma correlação mútua, e muito menos uma curva semelhante à obtida em  $\sigma \times t_f$  para estes filmes, Fig.3.5. Este fato parece aplicar-se a todas as situações onde a tensão é de tração, independentemente das condições de deposição que as geraram, enquanto que nas situações onde a tensão é de compressão, a curva de  $\epsilon$  em função de uma variável de deposição é muito semelhante à curva  $\sigma$  em função desta variável.

Assim, nos filmes evaporados sobre Si os resultados de  $\sigma \times t_f$  mostram que a tensão  $\sigma$  aumenta quando a espessura cresce de 1500 para 3000Å, Fig.3.6. Todavia os resultados de  $\epsilon \times t_f$  para os mesmos filmes, mostram que  $\epsilon$  diminui para zero ( $\epsilon = 0$ ) quando  $t_f = 3000\text{Å}$ , Fig.3.10. Da mesma forma, em  $\epsilon \times P_{Ar}$  obteve-se  $\epsilon = 0$  para o filme depositado a  $7,0 \times 10^{-2} \text{ mbar/Ar}$ , Fig.3.11, embora tenha sido obtido um valor diferente de zero para  $\sigma$  (medida pelo raio de curvatura) para este filme, Fig.3.7.

Um outro fato que se observa nas medidas de  $\epsilon$  em função das variáveis de deposição, é que as intensidades relativas desta grandeza diminuem quando a tensão é de tração. Assim se compararmos os gráficos de  $\epsilon \times t_f$  e  $\epsilon \times P_{Ar}$  com os cor

respondentes gráficos  $\sigma \times t_f$  e  $\sigma \times P_{Ar}$ , observa-se que as intensidades de  $\epsilon$  para os filmes sob tração diminuem relativamente às intensidades de  $\epsilon$  para os filmes sob compressão, quando comparadas às intensidades relativas de  $\sigma$  de tração e compressão, do correspondente gráfico. Por exemplo, os módulos de  $\epsilon$  dos filmes sob tração em  $\epsilon \times P_{Ar}$  são relativamente menores que os módulos de  $\epsilon$  dos filmes sob compressão, quando comparados aos módulos relativos de  $\sigma$  nestes dois estados de tensão.

A diminuição nas intensidades relativas de  $\epsilon$  não pode ser explicada pelo efeito de absorção de gases, mesmo porque no caso específico do filme depositado a  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, não se observou variações no módulo de  $\sigma$  com o tempo. Acreditamos que este efeito pode estar relacionado com as diferenças nas intensidades das forças de interação entre os átomos dos planos (110) do filme de Nb, já que pela assimetria do potencial de interação, a força de repulsão gerada pela aproximação dos átomos destes planos em um filme sob tração, é maior que a força de atração gerada na separação destes átomos em um filme sob compressão. Estes resultados sugerem ainda que a razão  $E_f/2v_f$  é maior para os filmes sob tração que sob compressão. Infelizmente nossos dados não permitem a confirmação desta sugestão.

Quando a espessura e a pressão de argônio são simultaneamente alteradas, o efeito sobre a deformação  $\epsilon$  (ou sobre  $\sigma$ ) é a soma de cada efeito separadamente, como é mostrado na Fig.3.12, onde observa-se que  $\epsilon$  diminui (em módulo) com o aumento da espessura e da pressão de argônio (para  $P_{Ar}$  variando de  $8,0 \times 10^{-3}$  a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar). Calculando-se os valores de  $\sigma$  com os dados de  $\epsilon$  para os filmes de 1000Å da Fig.3.12 pela equação 4.1, os resultados obtidos concordam razoavelmente

bem com os da Fig.3.7, onde  $\sigma$  é determinada pela medida do raio de curvatura.

Se na Fig.3.12 o valor de  $\epsilon$  é extrapolado para zero, ou seja, para tensões residuais nulas, obtem-se pressões de argônio em torno de  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar (não necessariamente iguais). Estas pressões seriam as de transição  $P_t$ , das tensões de compressão para tração, para os filmes de 500, 1000 e 1500 Å. Observa-se que estes valores de  $P_t$ , coincidem com aquele de terminado pelas medidas de  $\sigma$  em função de  $P_{Ar}$ , Fig.3.7.

Alterações na microestrutura de um filme podem ser provocadas também pelo aquecimento do substrato durante a deposição do filme; um fenômeno bastante conhecido e estudado. Dependendo da temperatura do substrato, aumento da mobilidade superficial ou difusão interna com crescimento dos grãos e recristalização podem ocorrer. A Fig.4.1 mostra esquematicamente estes efeitos em função da temperatura relativa do substrato  $T_s/T_f$ .

Nos filmes de Nb/Pd não foi feito nenhum estudo sistemático da dependência das propriedades mecânicas com a temperatura do substrato  $T_s$ . Todavia, para  $T_s$  até 370°C, observou-se que  $\epsilon$  apresenta um mínimo a 200°C para filmes de 1500 e 3000 Å. Embora resultados semelhantes tenham sido obtidos para filmes de Cr depositados sobre substratos de quartzo aquecidos até 350°C (78), será difícil qualquer interpretação dos efeitos térmicos nos filmes de Nb/Pd, já que não foram feitas outras medidas e análises.

#### 4.4- MODELO DE RELAXAÇÃO DO CONTORNO DE GRÃOS E DO EMPACOTAMENTO

Como vimos no capítulo 1 e também pelos argumentos apresentados neste capítulo, o modelo do empacotamento da rede e o da interação entre grãos, são considerados até o momento os mais aceitos para explicar as origens da tensão de crescimento (intrínseca) em filmes finos policristalinos. Os modelos são ainda essencialmente qualitativos.

Nenhuma medida direta foi feita nos filmes de Nb/Pd sob compressão (tração), para provar que efetivamente os planos perpendiculares à sua superfície, estejam mais próximos (afastados) entre si que no Nb sólido. Também não temos conhecimento destas medidas em qualquer outro filme policristalino. Por outro lado é bastante comum medidas da deformação  $\epsilon$  normal ao substrato, como fizemos nos filmes de Nb/Pd usando a técnica de difração de raios-X por reflexão, para o cálculo da tensão mecânica  $\sigma$ .

O afastamento entre os planos (110) ( $\epsilon < 0$ ) observado para filmes sob compressão e sua aproximação ( $\epsilon > 0$ ) observada para filmes sob tração, permite construir um modelo idealizado para a deformação da rede de um filme, sob a ação das tensões de compressão e tração, onde é suposto que a rede do filme não deformado (livre de tensão) é igual àquela do material na forma sólida, Fig.4.4.

O único modelo quantitativo formulado até o momento para a determinação da tensão mecânica em filmes policristalinos sob tração, foi o modelo de relaxação do contorno de grãos formulado por Hoffmann (50), onde essencialmente a tensão  $\sigma$  tem uma dependência inversa com o tamanho de grãos  $G$ . Como o modelo exige a determinação de outros parâmetros (constantes), faremos para os filmes de Nb/Pd uma análise qualitativa.

Pela Fig.3.14 observa-se que o tamanho de grão  $G$  para filmes de Nb/Pd evaporados (sob tração) aumenta com a espessura do filme, enquanto que  $\sigma$  diminui com  $t_f$ , Fig.3.5, concordando então qualitativamente com o modelo. Da mesma forma observa-se que  $G$  diminui com o aumento da taxa de deposição para filmes evaporados, Fig.3.14 canto inferior, enquanto  $\sigma$  coerentemente aumenta, Fig.3.8.

Embora nenhum modelo quantitativo tenha sido feito ainda para a determinação da tensão de compressão, a partir de informações da microestrutura do filme, pode-se observar contudo, que nos filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" (compressão) o tamanho do grão também aumenta com a espessura do filme, Fig.3.14.

É interessante observar que nos filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" a pressões variáveis e espessura constante de  $1000\text{\AA}$ ,  $G$  cresce quando  $P_{Ar}$  aumenta de  $5,0 \times 10^{-3}$  a  $3,0 \times 10^{-2}$  porém aparentemente diminui com o posterior aumento de  $P_{Ar}$ , Fig.3.14 centro. A diminuição de  $G$  quando  $P_{Ar}$  varia de  $5,0$  a  $7,0 \times 10^{-2}$  onde  $\sigma$  de tração também diminui entre estas duas pressões, Fig.3.7, é incoerente com o modelo de Hoffman, quando se leva em consideração apenas a dependência inversa com  $G$ . Deve-se considerar contudo o grande erro experimental na determinação de  $G$  para estas amostras.

Os valores de  $G$  da Fig.3.14 obtidos pela expressão (2.1) a partir dos difratogramas de raios-X são em geral menores que aqueles obtidos por microscopia eletrônica de transmissão. De fato um valor médio de  $280\text{\AA}$  é obtido para o tamanho de grão pela micrografia de um filme de Nb/Pd de  $1500\text{\AA}$  depositado por "sputtering", Fig.3.2, e um valor estimado em

torno de  $150\text{\AA}$ , quando calculado pelo difratograma de raios-X.

Um aumento de  $G$  com  $t_f$  é mostrado na literatura para filmes de W depositados por "sputtering" D.C., e da mesma forma valores de  $G$  determinados por microscopia eletrônica são sistematicamente maiores que aqueles determinados por raios-X. Observa-se contudo, que a forma da curva se mantém a mesma, apenas é deslocada na direção de maiores valores de  $G$  (82).

#### 4.5- TENSÃO MECÂNICA E RESISTIVIDADE ELÉTRICA

As medidas de resistividade nos filmes de Nb/Pd podem ser usadas para caracterizá-los, bem como, para verificar-se uma possível correlação da tensão mecânica com a propriedade física resistividade elétrica.

A resistividade em filmes policristalinos condutores surge dos efeitos de espalhamento eletrônico por defeitos estruturais do tipo, deslocamentos, vacâncias e contornos de grãos; de espalhamentos na superfície do filme (efeito Fucks de espessura de um filme) e de espalhamentos por impurezas, como gases absorvidos (106). Os valores de  $\rho$  obtidos nos filmes de Nb/Pd, sempre maiores que o valor de  $\rho$  para Nb sólido ( $14,5\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), são característicos da resistividade de filmes finos policristalinos, e deve-se a maior eficiência dos espalhamentos eletrônicos pelos mecanismos mencionados.

O espalhamento pelo efeito Fucks só é significativo quando  $t_f/\ell < 1$  (onde  $\ell$  é o caminho livre médio eletrônico), portanto aplicável aos filmes de Nb/Pd com espessuras menores que  $500\text{\AA}$  ( $\ell_{\text{Nb}} = 273\text{\AA}$ ). Desta forma a origem de  $\rho$  nestes filmes, deve-se fundamentalmente aos dois outros mecanis



mos de espalhamentos.

A menor resistividade, sistematicamente observada nos filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" que por evaporação, Fig.3.15 a 3.18, deve ocorrer pelo maior espalhamento nos contornos de grãos nos filmes depositados pela segunda técnica já que como pode ser visto pela Fig.3.14, os grãos são maiores (menos contornos) nas deposições por "sputtering". Ainda, as concentrações de impurezas (C e O<sub>2</sub>) são maiores nas deposições por evaporação, Tabela 3.2, contribuindo também para o aumento de  $\rho$ .

A dependência de  $\rho$  com a espessura dos filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering", Fig.3.16, sugere que o mecanismo de espalhamento por contornos de grãos é o responsável pela variação da resistividade observada, já que existe uma boa correlação entre a diminuição de  $\rho$  com o aumento de G, em função da espessura dos filmes, Fig.3.14. O efeito da presença de impurezas deve contribuir com um termo constante na resistividade total, pois aparentemente as concentrações não se alteram significativamente com o aumento da espessura, Tabela 3.2. Resultados e conclusões semelhantes são encontradas para filmes de W depositados por "sputtering" (83), ou em tratamentos teóricos (107).

A dependência de  $\rho$  com a pressão do plasma de argônio ( $t_f$  constante) é inesperada, Fig.3.16, pois em princípio esperar-se-ia uma resistividade menor nos filmes depositados a baixas pressões, que aumentaria com  $P_{Ar}$ , já que, como temos sugerido, a microestrutura estaria passando de uma forma compacta (com poucos defeitos) para uma aberta, com muitas vacâncias e deslocamentos.

A dependência de  $\rho$  com a espessura para filmes evaporados não pode ser explicada pelo mecanismo de espalhamento por contornos de grãos pois embora  $G$  cresça com  $t_f$ ,  $\rho$  também aumenta com  $t_f$  até 3000Å, Fig.3.17. Todavia, pela Tabela 3.2 pode-se verificar que a concentração de impurezas (C e O<sub>2</sub>) no interior dos filmes, aumenta quando a espessura varia de 1000 a 3000Å e volta a diminuir para  $t_f = 5000Å$ , exatamente como o comportamento observado em  $\rho \times t_f$ , Fig.3.17. Isto sugere que o mecanismo de espalhamento por impurezas pode ser o predominante. Deve-se notar que a variação da concentração de O<sub>2</sub> nos filmes depositados por evaporação, chega a ser uma ordem de grandeza maior que a observada nas deposições por "sputtering", Tabela 3.2.

A maior concentração de O<sub>2</sub> observada no filme de 3000Å que no de 5000Å (onde o tempo de deposição é maior) explica-se pela deposição destes filmes na sequência 3000, 4000 e 5000Å (sem quebra do vácuo), e como consequência maior de sorção de impurezas da câmara e cadinho nas deposições iniciais. Deve-se lembrar que o sistema de evaporação empregado é muito mais "sujo" que o de "sputtering".

A dependência de  $\rho$  com gases absorvidos é mostrado por exemplo para filmes de W (1200Å) em função da concentração de O<sub>2</sub> (108). Observa-se que uma variação de 2,7 a 5,7 em porcentagem atômica de O<sub>2</sub> dissolvido em solução sólida, provoca uma alteração na resistividade do filme de 47,0 para 98,0μΩ.cm. Se compararmos os resultados para os filmes de Nb/Pd na mesma faixa de variação de O<sub>2</sub>, Tabela 3.2, vê-se que  $\rho$  varia de 40,0 a 85,0μΩ.cm, Fig.3.17.

O espalhamento por impurezas parece ser também

o mecanismo responsável pela diminuição  $\rho$  com o aumento da taxa de evaporação de filmes de Nb/Pd evaporados, Fig.3.17, pois o tamanho do grão também diminui com a taxa, como já vimos anteriormente. De fato, pela Tabela 3.2 observa-se que para os filmes de  $1000\text{\AA}$  a concentração de  $\text{O}_2$  aumenta quando a taxa diminui de 2,0 para 1,0A/s. Todavia devido as poucas medidas realizadas é difícil afirmar que o espalhamento por impurezas seja de fato o mecanismo de alteração da resistividade, embora o aumento de  $\rho$  com a taxa tenha sido observado em filmes de W depositados por "sputtering", com concentrações desprezíveis de impurezas (83).

Pode-se concluir que nos filmes de Nb/Pd com espessuras maiores que  $500\text{\AA}$ , o mecanismo de espalhamento por contornos de grãos é o responsável pela resistividade nos filmes depositados por "sputtering", é para os filmes depositados por evaporação, o mecanismo predominante é o de espalhamento por impurezas absorvidas do próprio sistema de deposição.

Nenhuma correlação aparente entre a tensão mecânica  $\sigma$  e a resistividade  $\rho$  é encontrada nos filmes de Nb/Pd, havendo porém indicações de que nos filmes depositados por "sputtering" as alterações em  $\sigma$  e  $\rho$  estão diretamente relacionadas a alterações na microestrutura do filme.

#### 4.6- FALHAS MECÂNICAS

Já no início dos estudos com os filmes de Nb/Pd, observou-se que sob certas condições de deposição (técnica de deposição, limpeza do substrato, espessura do filme, etc) ocorriam falhas na superfície do filme depositado. Procurou-se então sistematizar-se os resultados obtidos, reproduzi-

los e obter outros, na tentativa de se ter informações gerais do fenômeno observado. A discussão que segue é uma interpretação destes resultados, comparando-os com os poucos que existem sobre o assunto na literatura.

Como já citado no capítulo 3, as falhas observadas puderam ser classificadas em dois tipos fundamentais: trincas e descolamentos. Nas do tipo trincas o filme sofria uma fratura ao longo de sua espessura em várias regiões, visíveis através das linhas de fratura em sua superfície, mas continuava aderente ao substrato. Nas falhas tipo descolamentos, observou-se que pequenas áreas do filme descolavam-se do substrato, tomando formas padronizadas do tipo senoidal e de morros ou montanhas. Como veremos adiante, estas formas originam-se do mesmo efeito, o da flambagem ("buckling") de um filme sob tensão de compressão.

As falhas do tipo trincas ocorreram em filmes sob tensões mecânicas de tração e as do tipo descolamentos sob tensão de compressão. Esta separação nítida dos tipos de falhas com a natureza da tensão mecânica, leva-nos a concluir que o fenômeno das falhas mecânicas em filmes está intimamente relacionado à tensão mecânica gerada no filme depositado.

Observando-se as condições onde as falhas surgiram espontaneamente, e a correspondente tensão mecânica, pode-se supor que a ocorrência de falhas seja um processo de relaxação da tensão mecânica armazenada no filme. A relaxação por falha ocorre quando certas condições são obedecidas tais como:

a- Intensidade da tensão mecânica: observou-

se a ocorrência de trincas no filme de Nb/Pd depositado por "sputtering" a  $5,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, Fig.3.19. Como já comentado, neste filme obteve-se a tensão de maior intensidade entre os filmes de Nb/Pd ( $\sigma = 27,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>, tração). Esta deve ser também a razão da ocorrência de falhas na região das bordas do substrato, observadas em alguns filmes de Nb/Pd, pois a intensidade da tensão é maior nestas regiões.

b- Adesão do filme ao substrato: verificou-se que filmes de Nb/Pd depositados sobre mica, NaCl, vidro não lavado e sobre um filme de Pd previamente depositado sobre vidro, a adesão era baixa, com os filmes podendo ser facilmente retirados, ocorrendo falhas espontâneas do tipo trincas, Fig.3.19 e 3.20, e tipo descolamentos, Fig.3.22, 3.25 e 3.27a.

c- Espessura do filme: recentemente observamos que os filmes mais espessos e estocados no meio ambiente sofreram descolamentos, enquanto que os mais finos continuam estáveis ainda. A Fig.4.6 mostra o descolamento quase total de um filme de Nb/Pd de  $5000\overset{\circ}{\text{Å}}$ , depositado aproximadamente a um ano atrás por "sputtering" a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar. Esta amostra é a mesma do gráfico  $\sigma \times t_f$  da Fig.3.5. Os outros filmes do mesmo gráfico continuam estáveis.

Embora nenhuma falha tenha sido observada em filmes recém-depositados sobre vidro, sobre mica ocorreram descolamentos para filmes de  $3000\overset{\circ}{\text{Å}}$  e nenhuma falha para os de  $1000\overset{\circ}{\text{Å}}$ , logo após suas deposições. Acreditamos também que a ocorrência de descolamentos com a hidrogenação, ocorridas preferencialmente nos filmes de Nb/Pd mais espessos, Fig.3.29, esteja relacionada com a condição de espessura de um filme para o aparecimento de falhas.



Fig.4.6- Aumento do tamanho das regiões descoladas (falhas) com a espessura de um filme de Nb/Pd de 5000Å de positado por "sputtering" (RF), (a) extremidade e (b) região central do filme.

Certamente as três condições acima devem atuar simultaneamente para dar origem a uma falha no filme, prevalecendo uma ou outra em algumas situações especiais de deposição. Assim os descolamentos ocorridos no filme de Nb/Pd de 1000<sup>o</sup>Å depositado a  $9,5 \times 10^{-2}$  mbar/Ar, Fig.3.23, devem ter originados dos efeitos da alta intensidade da tensão de compressão ( $20,0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>) e da menor adesão deste filme ao substrato (devido a baixa energia de incidência dos átomos de Nb na formação do filme), já que nos depositados a 8,0; 5,0 e  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar/Ar nenhum tipo de falha ocorreu.

Em alguns filmes depositados sobre mica e sobre NaCl as falhas tipo descolamentos surgiram logo após a retirada dos filmes da câmara de deposição. Isto sugere a possibilidade de oxidação de Nb, tendo como consequência o aumento da tensão de compressão, ou talvez a formação de uma interface com menor adesão, nos dois casos porém dando origem a falhas.

Observando-se falhas ocorridas, notou-se que suas dimensões dependem da espessura do filme. Este efeito pode ser visto na Fig.4.6, onde as falhas são menores na extremidade do substrato devido ao gradiente de espessura do filme.

São muito poucos os trabalhos sobre o fenômeno de falhas mecânicas relatados na literatura, apesar de sua importância sob o ponto de vista de aplicações tecnológicas. Embora observado desde 1960, a grande maioria dos artigos apenas relatam a observação do fenômeno, focalizando a atenção nas formas geométricas (padrões) observadas nas ocorrências das falhas. Só recentemente uns poucos tratamentos teóricos têm sido dados ao assunto. É reconhecido que as falhas tipo trincas

ocorrem em filmes sob tensão de tração e que filmes sob compressão geram falhas que são chamadas de flambagens ("buckling"). Dentre todos os trabalhos que temos conhecimento, as falhas tipo deslocamentos são mostrados apenas na forma senoidal, embora muitas vezes com direções de propagações aleatórias. Nenhuma falha tipo descolamentos na forma de morros ou montanhas é mostrada na literatura. Na Tabela 4.1 fizemos um resumo dos principais trabalhos onde são relatadas ocorrências de falhas em filmes finos.

As mesmas conclusões gerais a que temos chegado sobre falhas mecânicas observando os resultados dos filmes de Nb/Pd, são obtidos com outros tipos de filmes e deposições. Assim, a dependência com a espessura e com a adesão para originar-se uma falha, é observada nas deposições de W e Mo por "sputtering", onde uma espessura crítica de milhares de angstroms é encontrada para os filmes depositados sobre vidro, e de centenas de angstroms para filmes depositados sobre cristais iônicos, onde a adesão é menor (04). Da mesma forma, trincas em filmes de  $MgF_2$  depositados sobre vidro e quartzo aparecem a partir de espessuras de 5000 a 6000<sup>0</sup>Å (27,113).

O surgimento de falhas tipo flambagem, após a retirada do filme do vácuo, foi observado em carbono evaporado sobre vidro e em boro sobre monocristais de NaCl (27,112), bem como, em filmes de Ag evaporados sobre haletos alcalinos (115). É sugerido que os átomos do gás (ar) difundem na interface entre o filme e o substrato, reduzindo a adesão e iniciando as falhas.

Um trabalho bastante interessante relacionado com o controle do processo de falhas, foi feito evaporando-se



TABELA 4.1

Relação dos principais trabalhos apresentados na literatura sobre falhas mecânicas em filmes.

Filme	Substrato	Natureza das falhas	Técnica de deposição	Referências
ZnS	vidro	flambagem	evaporação térmica	(109)
W	vidro	flambagem e trincas	"sputtering"	(04)
W	mica	flambagem	"	"
W	vidro	"	"sputtering", (RF)	(83)
C (DLC)	vidro	"	"ion beam plating"	(110)
MgF <sub>2</sub> /Al	"	trincas	evaporação térmica	(111)
MgF <sub>2</sub> /Au	"	"	"	"
MgF <sub>2</sub>	"	"	"	(27)
C, B	"	flambagem	"	"
C	"	"	evaporação (EB)	(112)
MgF <sub>2</sub>	quartzo	trincas	evaporação térmica	(113)
C (DLC)	vidro	flambagem	"glow discharge" (DC e RF)	(114)
Ag	NaCl/KCl	flambagem	evaporação térmica	(115)
	KBr, KI			

MgF<sub>2</sub>, de diferentes espessuras sobre filmes de Al e Au. Como a tensão de tração do filme de MgF<sub>2</sub>, depende de sua espessura, o rompimento por trincas dos filmes de Al e Au, podia ser feito controladamente. Embora nenhuma medida da tensão crítica para o início das falhas tenha sido obtida, observou-se que um filme de 4000Å de MgF<sub>2</sub>, era suficiente para romper o filme de Al (111). Estes resultados concordam com nossa hipótese de que a intensidade da tensão mecânica é uma condição para o surgimento de falhas mecânicas.

Pelos resultados obtidos nos filmes de Nb/Pd e com os da literatura, pode-se concluir que a ocorrência de falhas mecânicas em filmes finos é um processo de relaxação da energia elástica armazenada no filme quando de sua deposição, sendo diretamente proporcional à intensidade da tensão mecânica residual e da espessura do filme, e inversamente proporcional à energia de adesão do filme ao substrato. Desta forma, uma possível metodologia para o estudo teórico do fenômeno de falhas mecânicas em filmes é pela análise da energia deste sistema.

Este procedimento tem sido seguido nos poucos tratamentos teóricos que têm surgido ultimamente sobre o assunto, todos eles analisando apenas o fenômeno de flambagem.

Quando um filme sob compressão sofre uma flambagem, ele se flexiona com um perfil do tipo mostrado na Fig. 4.7, no caso de uma tensão de compressão planar uniforme ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$ ), ou de uma unidimensional ( $\sigma_{xx} \neq 0$  e  $\sigma_{yy} = 0$ ). Uma amplitude A, um comprimento de deformação L e um deslocamento  $w(x,y)$ , podem ser definidos.

A energia deste sistema é a soma das energias

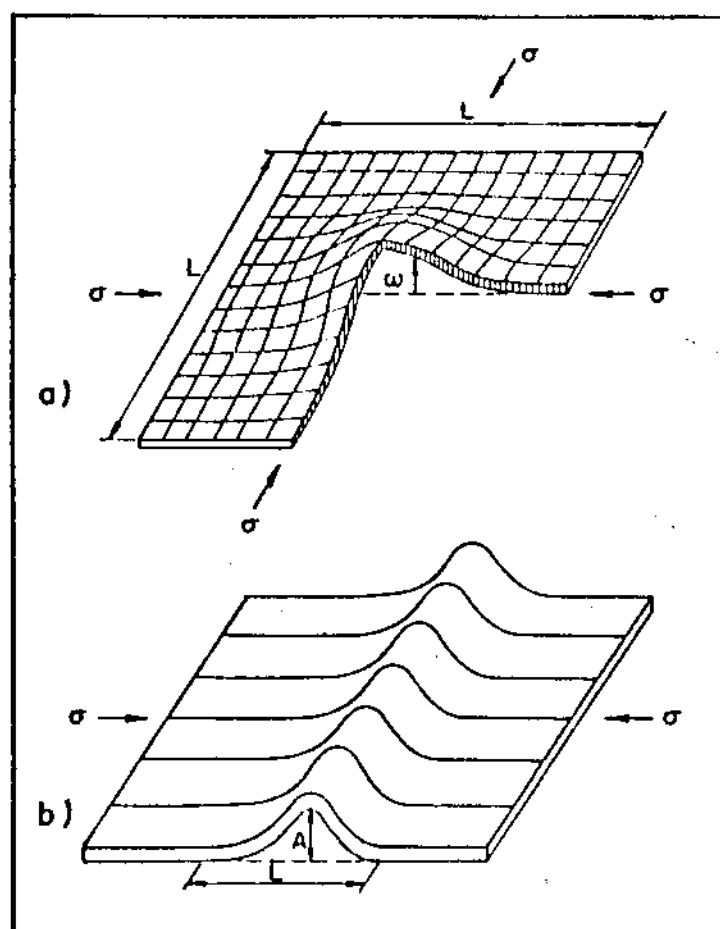


Fig.4.7- Flambagem de uma superfície sob o efeito de uma tensão mecânica planar uniforme (a) e de uma unidimensional (b).

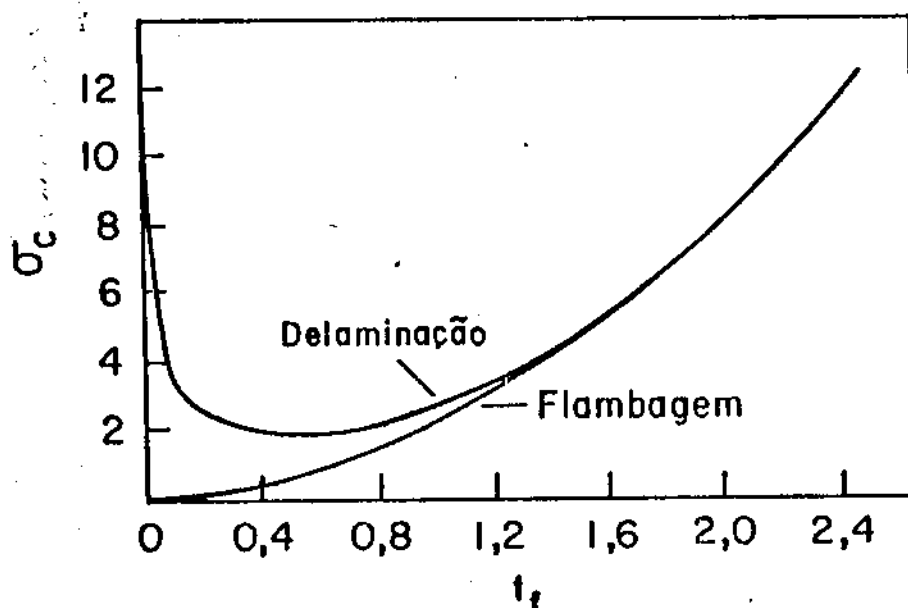


Fig.4.8- Tensão crítica  $\sigma_c$  de compressão para a ocorrência de falhas mecânicas por flambagem e delaminação em função da espessura  $t_f$  do filme, do modelo teórico proposto por Srolovitz (61).

elásticas de deformação  $W_d$  (trabalho realizado pela força de compressão) e de flexão do filme  $W_f$ , e de uma energia de adesão  $W_s$  quando a flambagem cresce de um comprimento inicial  $L_0$  para um final  $L$ . Portanto, a energia total  $E$  do sistema é dada por:

$$E = W_d + W_f + W_s \quad (4.2)$$

Supondo a ocorrência de falhas um processo de relaxação da energia armazenada no filme, informações sobre a sua dinâmica é obtida pela minimização da energia total  $E$ . Este é o procedimento seguido nos tratamentos teóricos até o momento (61, 61, 112). As diferenças estão apenas nas formulações usadas para as componentes das energias da equação (4.2), porém todos partem da teoria de elasticidade e chegam a resultados semelhantes.

Assim, a primeira formulação teórica foi feita por Matuda et al. (112), para o caso particular de uma tensão  $\sigma$  de compressão unidimensional. A partir de valores experimentais de  $A$  e  $L$  para um filme de carbono, e de uma equação para o deslocamento  $w(x)$  (geometria do perfil de flambagem) obteve-se uma equação para a energia de adesão do filme ao substrato. Porém os valores daí derivados foram muito baixos, pelo fato de não ter sido incluída a componente  $W_d$  da energia, na formulação proposta.

Os tratamentos feitos em (61) e (62) são muito semelhantes em seus objetivos pois descrevem as flambagens como fenômenos de instabilidades mecânicas, e estima-se as condições críticas para que se estabilizem, cresçam ou se pro

paguem. Embora diferindo nos tratamentos matemáticos, ambos concluem que as flambagens (na forma senoidal ou com outras formas) originam-se como instabilidades de microregiões do filme descolados do substrato, devido a defeitos na interface (contaminações, defeitos mecânicos do substrato, etc). Nos dois trabalhos é mostrado que existem faixas de valores bem definidos, onde combinações das grandezas: tensão residual  $\sigma$ , energia de adesão  $\gamma$ , constantes elásticas ( $E, \nu$ ) e espessura do filme  $t_f$ , pode levar a três situações:

1- o filme permanece plano e não ocorrem flambagens.

2- a região descolada sofre uma flambagem, mas não cresce além do tamanho original  $L_0$ .

3- a região sofre flambagem e cresce estavelmente até um tamanho  $L > L_0$ , ou instavelmente dando origem a um descolamento total do filme. Estas últimas situações são especialmente tratadas em (62).

Quantitativamente estas situações são descritas pela inequação:

$$1 < \frac{4E(1+\nu)\gamma}{(1-\nu)t_f\sigma^2} < \frac{4}{3} \quad (4.3)$$

onde a flambagem cresce até um comprimento finito se a inequação for obedecida, ou mantém-se estável no seu comprimento inicial quando a expressão entre os limites é maior que o limite superior, ou ainda cresce instavelmente quando a expressão é menor que 1, dando origem a um descolamento quase total do filme.

Estes resultados concordam muito bem com as

conclusões qualitativas que obtivemos para os filmes de Nb/Pd, podendo explicar o descolamento total observado para filmes de positados sobre vidro não lavado, ou seja, baixa energia de adesão  $\gamma$ , Fig.3.27a ou naqueles hidrogenados, ou seja, com alta tensão  $\sigma$ , Fig.3.24b e 3.27b.

Os descolamentos na forma de ondas senoidais têm sido qualitativamente explicados em (62) como sendo o resultado do crescimento limitado de uma flambagem sob a ação de tensões de compressão planares e ortogonais. A ação conjunta das duas tensões provocaria a forma senoidal da flambagem, pois se apenas uma tensão agisse, formar-se-ia uma flambagem retilínea de comprimento  $L$  e largura das dimensões da amostra (semelhante a um cano cortado pela metade ou mais exatamente, como os descolamentos retilíneos e perpendiculares às trincas, observadas na Fig.3.20. Um tratamento matemático das formas de relaxação, sob a ação de tensões planares e uniforme ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$ ), tem sido feito em (114) pela análise das soluções da equação do cume das flambagens. Mostra-se que uma das soluções é formada por duas famílias de retas paralelas, uma com inclinação positiva e outra negativa. A forma senoidal é explicada como sendo o caminho em zig-zag formado por segmentos do conjunto de retas, que o cume percorria ora numa família ora noutra. A razão da escolha deste caminho, e não simplesmente o de uma reta, é justificada por uma anisotropia da tensão de compressão, na direção perpendicular à direção de propagação da senóide.

Nenhuma flambagem do tipo morro, como a que obtivemos em alguns filmes de Nb/Pd é mostrada ou analisada na literatura. Acreditamos que ela é o crescimento de uma flambagem já nesta forma inicial, como a da Fig.4.7a e que seja tam

bém uma solução matemática da equação de flambagens.

No estudo da ocorrência de falhas mecânicas uma questão que surge é: para um filme de determinada espessura e energia de adesão, qual é a tensão mecânica crítica  $\sigma_c$  para que ocorram falhas? Experimentalmente este problema não é tão simples, pois é necessário variar-se a tensão residual do filme mantendo-se constantes todos os outros parâmetros que o caracterizam.

Sugerimos, já algum tempo, um método experimental para a análise do problema (116). É sabido que a absorção de gases por um filme gera uma tensão de compressão, devido ao aumento de seu volume restringido pelo seu vínculo com o substrato, que é proporcional a concentração do gás absorvido. Tem sido mostrado que a solubilidade do hidrogênio em filmes de Nb/Pd é muito maior que em Nb sólido (71). Assim, utilizamos o processo de hidrogenação como um método para se obter controladamente tensões variáveis, de compressão, nos filmes de Nb/Pd e com isto estudar o mecanismo de falhas por descolamentos nestes filmes. O item 3.5b do capítulo 3 descreve com detalhes a metodologia experimental empregada.

Nas condições de hidrogenação utilizadas (fluxo  $H_2 = 2\text{ml/min}$ , pressão de 1atm e temperatura ambiente) verificou-se que dois efeitos ocorreram, os filmes atingiam uma tensão máxima  $\sigma_{\text{max}}$  não apresentando falhas, ou se rompiam durante a hidrogenação, caracterizando uma tensão crítica  $\sigma_c$ . As falhas neste caso foram sempre flambagens que cresciam instavelmente, descolando o filme do substrato, principalmente nos filmes mais grossos, como pode ser verificados pelas Figs. 3.24a e b, 3.26 e 3.27b.

Experimentalmente procurou-se verificar a dependência de  $\sigma_c$  ou  $\sigma_{\max}$  nos filmes de Nb/Pd em função dos parâmetros espessura e pressão de argônio e das técnicas de deposição (evaporação e "sputtering").

Dos resultados de  $\sigma_c$  ou  $\sigma_{\max}$  em função de  $t_f$ , Fig.3.29, observa-se que existe uma espessura crítica  $t_f^c$ , igual a  $1500\text{\AA}$  e  $2500\text{\AA}$  para os filmes depositados por "sputtering" e evaporação, respectivamente, abaixo da qual os filmes não se rompem, ou seja, são estáveis fisicamente. Notou-se todavia, que  $\sigma_c$  é aproximadamente a mesma para os dois valores de  $t_f^c$  ( $-32,0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ). Resultados semelhantes foram obtidos em (71), para a hidrogenação de filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" D.C a 1atm, onde observou-se que filmes com espessuras menores que  $1200\text{\AA}$  são estáveis e se rompem acima de  $2200\text{\AA}$  (nenhuma observação foi feita na faixa intermediária destas espessuras).

Nos filmes estáveis, ou seja, onde a tensão de compressão máxima gerada pela hidrogenação não foi suficiente para romper o filme, acreditamos que  $\sigma_c$  deve ser maior que a tensão  $\sigma_{\max}$  alcançada. Porém nenhuma hidrogenação acima de 1atm, pela qual a concentração de  $H_2$  no filme aumentaria, foi feita para verificar-se esta hipótese.

A curva  $\sigma_{\max} \times t_f$  reflete a cinética de absorção de  $H_2$  (à pressão de 1atm) em filmes de Nb/Pd. O valor de  $\sigma_{\max}$  ou equivalentemente  $\Delta d_{\max}$  é obtido quando uma situação de equilíbrio entre absorção e desorção de  $H_2$  é atingida. Observa-se para os filmes estáveis, que  $\sigma_{\max}$  diminui em módulo com aumento da espessura, para os filmes depositados pelas duas técnicas. Isto pode ser interpretado como uma dependência in



versa da concentração de  $H_2$  com a espessura do filme. A diferença nas curvas  $\sigma_{max} \times t_f$  em função das técnicas de deposição, pode estar refletindo a diferença da microestrutura dos filmes depositados por "sputtering" (empacotada), e por evaporação (com vazios). Uma curva semelhante a esta tem sido obtida em (71) para a dependência  $\Delta a/a_0 \times t_f$ , para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" D.C e hidrogenados também a 1 atm, onde relacionou-se a variação do parâmetro de rede  $\Delta a$ , com a concentração de  $H_2$  absorvido pelo filme. Concluiu-se neste trabalho que filmes de  $400 \text{ \AA}$  mostram uma concentração atômica de  $H_2$  de até 130% em solução sólida, que diminui com o aumento da espessura, compatível com os altos valores de  $\sigma_{max}$  que obtivemos para os filmes de Nb/Pd de espessuras 250 e  $500 \text{ \AA}$ , depositados por "sputtering" de RF.

A dependência de  $\sigma_{max}$  com a microestrutura pode também ser inferida pelos resultados de hidrogenação dos filmes de Nb/Pd depositados a diferentes pressões de Ar, Fig. 3.30. Observa-se que para os filmes sob compressão, depositados por "sputtering" na faixa de  $5,0 \times 10^{-3}$  a  $3,0 \times 10^{-2}$  mbar, a espessura crítica para ocorrência de falhas é no mínimo igual a  $1500 \text{ \AA}$ , pois não ocorreram falhas com a hidrogenação destes filmes até esta espessura.

Nota-se ainda que  $\sigma_{max}$ , coerentemente diminui com o aumento de  $t_f$  em todas as pressões, exceto para um desvio observado a  $5,0 \times 10^{-3}$  mbar/Ar para um filme de  $500 \text{ \AA}$ . A importância da microestrutura no processo de absorção de  $H_2$  pode ser visto também nestes resultados, pois  $\sigma_{max}$  diminui com a pressão de Ar para cada espessura  $t_f$ . Se admitirmos a hipótese de que o aumento de pressão do plasma provoca uma microes

estrutura mais aberta, seria de esperar que os filmes depositados a maiores pressões possam receber mais hidrogênio, mas não é claro que isto deva provocar uma maior tensão  $\sigma_{\max}$ , como é observado.

Para os filmes que se romperam com a hidrogenação, Fig.3.29, verifica-se que  $\sigma_c$  diminui com o aumento de  $t_f$  para filmes depositados por "sputtering" e apresenta um mínimo com  $t_f$  para os evaporados. A diferença entre os valores de  $\sigma_c$  para uma mesma espessura, entre os filmes depositados por estas duas técnicas, pode estar refletindo as diferenças entre suas microestruturas.

Não existe nenhum trabalho experimental sobre a determinação da tensão crítica para ocorrência de falhas em filmes finos. O trabalho mais próximo é apresentado em (111), onde procurou-se determinar o número de pontos onde ocorreram falhas tipo trincas em filmes de Al e Au, sobre os quais eram depositados filmes de  $MgF_2$  (tensão residual de tração) com duas espessuras diferentes. Embora nenhum resultado é apresentado, o método talvez possa ser usado como uma outra alternativa para a determinação de  $\sigma_c$ .

Teoricamente o problema é tratado em (61) onde conclui-se que  $\sigma_c$  para a ocorrência de flambagens sem crescimentos é proporcional a  $t_f^2$ , e para a ocorrência de flambagem com crescimento instável (chamada de delaminação) é inversamente proporcional à adesão e proporcional a  $(t_f)^{1/2}$  para os filmes mais finos e a  $t_f^2$  para os filmes mais grossos, havendo então uma região de mínimo para  $\sigma_c$  entre as duas faixas de espessuras, Fig.4.8.

Nos filmes de Nb/Pd as falhas por hidrogena

ção são delaminações (pois o filme se pulveriza sobre o subtrato) e de fato observa-se que existe um mínimo no módulo de  $\sigma_c$ , que volta a crescer com a espessura (em  $t_f = 5000\text{\AA}$ ) para os filmes evaporados. Da mesma forma se supormos que  $\sigma_c$ , para os filmes que não se romperam, segue a mesma curva de  $\sigma_{\text{max}} \times t_f$ , haveria uma concordância na forma de  $\sigma_c \times t_f$  para os filmes de Nb evaporados, com a curva sugerida teoricamente, Fig.4.8 (61).

Embora o método que sugerimos para a medida de  $\sigma_c$  não tenha produzido resultados definitivos e conclusivos, mesmo porque, algumas questões ainda estão abertas, como a do possível mascaramento dos resultados de  $\sigma_c$  pela eventual formação de hidretos de Nb nos filmes mais grossos (71), acreditamos que os resultados parciais obtidos podem ser considerados satisfatórios, principalmente se levarmos em conta que não existe nada semelhante na literatura, tornando então impossível qualquer análise comparativa. Pode-se ver que o estudo experimental da ocorrência de falhas por descolamento em filmes finos não é simples, exigindo observações cuidadosas para se identificar os estágios dos descolamentos: sem crescimento, flambagens, flambagens com crescimento estável e flambagens com crescimentos instáveis.

#### COMENTÁRIOS FINAIS

Discutimos até o momento os resultados das medidas das propriedades mecânicas dos filmes de Nb/Pd, comparando-os com aqueles da literatura obtidos também em outros tipos de filmes policristalinos e, a partir disto, formulamos

algumas conclusões.

Embora alguns dos resultados apresentados já eram conhecidos para outros materiais, muito pouco ou quase nada tinha sido feito para filmes de Nb, como é o caso da dependência da tensão mecânica residual  $\sigma$  com a espessura destes filmes, quando depositados pelas técnicas de "sputtering" de RF e evaporação por EB.

Do mesmo modo, obtivemos também vários resultados originais, como a verificação experimental da dependência temporal da tensão  $\sigma$  para os filmes de Nb/Pd depositados a altas pressões, bem como, a formulação de um método, com os correspondentes resultados, de determinação da tensão crítica de ocorrência de falhas mecânicas pelo processo de hidrogenação destes filmes. Outros resultados não citados na literatura foram também comentados nas discussões deste trabalho.

Acreditamos ainda que o conjunto das várias medidas que fizemos em um único filme, pode ser uma fonte muito útil e segura para verificar-se as inter-relações entre as grandezas características das propriedades mecânicas de filmes finos, como por exemplo, o fenômeno da ocorrência de falhas mecânicas, onde mostramos que de fato, as grandezas intensidade e natureza da tensão mecânica, adesão e espessura de um filme são fundamentais na determinação da origem das falhas.

Este trabalho em conjunto com resultados da literatura permite-nos também formular algumas observações gerais que acreditamos serem importantes na solução de algumas questões relacionadas às propriedades mecânicas dos filmes finos.

Uma observação refere-se à origem da tensão mecânica residual em filmes finos. Tudo indica que a energia com que os átomos do filme chegam ao substrato ou em sua superfície em crescimento, é a variável principal na determinação da natureza e da intensidade da tensão mecânica, mas não a única, pois a adesão do filme ao substrato, a espessura e a temperatura do substrato\*, são variáveis que influenciam em escala menor a intensidade da tensão mecânica, porém aparentemente, nunca a natureza. Verificar a correlação entre a tensão e a microestrutura corresponde a observar o efeito em conjunto de todas estas variáveis na tensão mecânica.

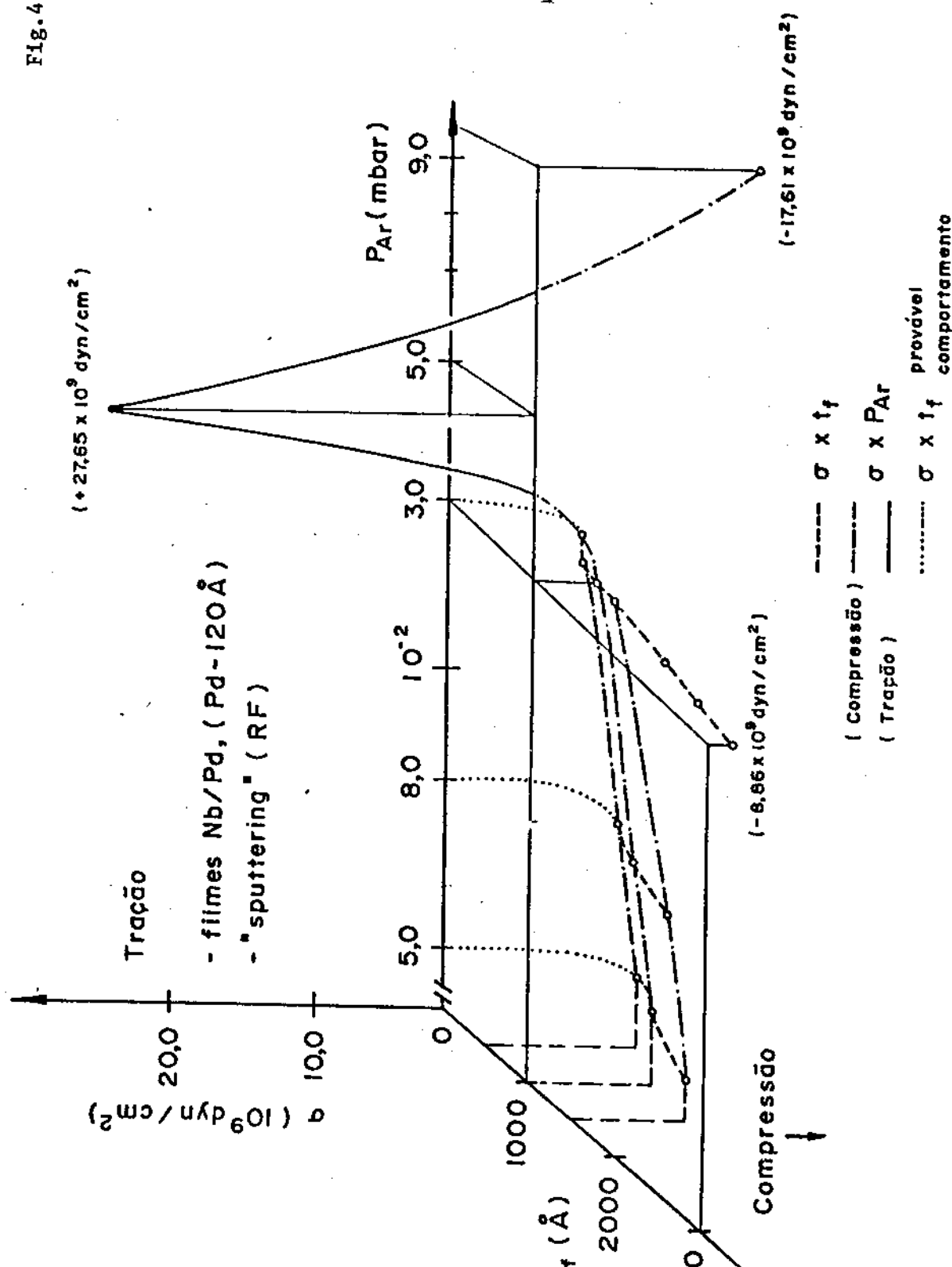
Estas conclusões podem ser visualizadas se observarmos em conjunto o efeito das variáveis: espessura do filme  $t_f$  e pressão do plasma de argônio  $P_{Ar}$  sobre a tensão mecânica residual  $\sigma$ , dos filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering". A Fig.4.9 mostra o gráfico de  $\sigma \times t_f \times P_{Ar}$ , construído a partir dos resultados obtidos em  $\sigma \times t_f$ ,  $\sigma \times P_{Ar}$  e  $t_f \times P_{Ar}$  para estes filmes. Como se verifica, a variável  $P_{Ar}$ , relacionada com a energia dos átomos de Nb incidentes sobre a superfície do filme em crescimento, é a fundamental na determinação da natureza e intensidade da tensão  $\sigma$ . A espessura  $t_f$  apenas altera ligeiramente esta intensidade. Nestes resultados não foi considerada a variável temperatura, pois nas condições de deposição empregadas ela não contribui para a intensidade de  $\sigma$ , tão pouco a variável adesão, por ser constante nas deposições a baixas pressões de argônio (maioria dos filmes).

\* Estamos considerando temperaturas bem abaixo do ponto de fusão do material do filme.

Fig. 4.9- Representação tridimensional da dependência da tensão mecânica residual  $\sigma$  com a espessura  $t_f$  e a pressão de argônio  $P_{Ar}$ , para filmes de Nb/Pd depositados por "sputtering" de RF sobre vidro Corning.

Obs:-  $t_f$  refere-se ao filme de Nb.

- A escala do eixo negativo de  $\sigma$  é arbitrária.



Por estas observações pode-se então levantar a questão se um modelo quantitativo para o cálculo da tensão mecânica não deveria ser feito a partir destas variáveis básicas. Os modelos do contorno de grãos fazem isto, mas olhando o efeito global via microestrutura do filme obtido.

Uma outra observação refere-se ao fenômeno de falhas mecânicas em filmes finos. Parece ser claro que a ocorrência de falhas mecânicas seja um efeito em conjunto das variáveis: tensão residual  $\sigma$ , adesão e espessura do filme.

Cada uma destas grandezas tem um valor crítico em função das outras, a partir do qual o filme se rompe. Assim uma alta tensão residual pode estar acima da tensão crítica determinada pelos valores específicos da adesão e da espessura de um filme, levando-o a romper-se.

Estes resultados foram verificados nos filmes de Nb/Pd pelo processo de hidrogenação (para adesões constantes), obtendo-se tensões críticas maiores que as residuais, em função das espessuras dos filmes. Para aqueles filmes onde a tensão de compressão, gerada com a hidrogenação, não atingiu seu valor crítico, os filmes mantiveram-se mecanicamente estáveis. A região onde os filmes depositados por "sputtering" não apresentaram falhas pode ser vista na Fig.4.9, pela superfície formada pelas curvas  $\sigma \times P_{Ar}$  (para  $P_{Ar} \leq 3,0 \times 10^{-2}$  mbar) e pelas curvas  $\sigma \times t_f$  (para  $t_f \leq 1500 \text{ \AA}$ ) ou seja, pela superfície formada pelas curvas tracejadas e traço-e-ponto, talvez estendendo-se pela superfície determinada também pelas curvas pontilhadas.

Acreditamos que este trabalho tenha produzido resultados importantes dentro do estudo das propriedades

mecânicas de filmes finos. Por outro lado, como é natural, no vas questões são levantadas, para as quais seriam necessários outros enfoques ou metodologias experimentais para a comple mentação do trabalho.

Assim, estamos certos que o modelo de correla ção entre microestrutura e tensão mecânica seria melhor abor dado se outras análises por microscopia eletrônica fossem fei tas, permitindo verificar-se "in loco" as alterações da micro estrutura em função das técnicas e condições de deposição dos filmes de Nb/Pd.

Da mesma forma, embora resultados simples mas originais tenham sido produzidos no estudo da tensão crítica para ocorrência de falhas mecânicas, há dúvidas sobre a for mação ou não de hidretos de Nb que seriam uma nova causa para o rompimento dos filmes de Nb/Pd, além da alta tensão residual. Disto surge a questão da necessidade de outros métodos experi mentais, onde pudesse ser feito estudos mais completos sobre a interdependência das variáveis relacionadas com o mecanismo de falhas em filmes finos.

Uma outra questão originada com o trabalho re fere-se aos valores da pressão de transição  $P_t$  para filmes de outras espessuras além dos de  $1000\overset{\circ}{\text{Å}}$  estudados, ou seja, como ficaria a Fig.4.9 complementando-se as medidas de  $\sigma \times P_{Ar}$  pa ra outras espessuras?

Certamente novas questões e outras metodolo gias experimentais existem no estudo das propriedades mecâni cas em filmes finos. Este trabalho todavia, não pretendeu con cluir este estudo, mas contribuir para ele, focalizando aten ção em algumas das propriedades mecânicas dos filmes de Nb/Pd.



## REFERÊNCIAS

- (01) E.J.Mills, Proc.Roy.Soc. London 26, 504 (1877).
- (02) G.G.Stoney, Proc.Roy.Soc. London 32(A), 172 (1909).
- (03) R.W.Hoffman, em "Physics of Thin Films", Editado por G.Hass e R.E.Thun, Acad.Press, Vol.3, 211 (1966).
- (04) K.L.Chapra, em "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Book Co., Cap.5, 266 (1969).
- (05) D.S.Campbell, em "Handbook of Thin Film Technology", Editado por L.I.Maissel e R.Glang, McGraw-Hill, Cap.12 (1970).
- (06) R.W.Hoffman, em "Physics of Nonmetallic Thin Films", Editado por C.H.S.Dupuy e A.Cachard, Plenum Press, Vol.14 da "Nato Adv.Study Inst.Series", 273 (1976).
- (07) J.Strong, Rev.Sci.Instr. 6, 97 (1935).
- (08) H.K.Pulker, em "Coating on Glass", Elsevier Sci.Publ. Co., Cap.5, 64 (1984).
- (09) J.Valli, J.Vac.Sci.Technol. 4A, 3007 (1986).
- (10) R.C.Bray, C.F.Quate, J.Calhoun e R.Koch, Thin Solid Films 74, 295 (1980).
- (11) A.Kikuchi, Thin Solid Films 124, 343 (1985).
- (12) S.A.Varchenya e G.P.Upit, Thin Solid Films 122, 59 (1984).
- (13) A.J.Perrin, Thin Solid Films 81, 357 (1981).
- (14) O.S.Heavens, J.Phys.Rad. 11, 355 (1950).
- (15) S.Baba, A.Kikushi e A.Kinbara, J.Vac.Sci.Technol. 4A, 3015 (1986).
- (16) U.Helmersson et al., J.Vac.Sci.Technol. 3A, 308 (1985).

- (17) J.E.E.Baglin, Mat.Sci.Eng. 1B, 1 (1988).
- (18) D.A.Hardwick, Thin Solid Films 154, 109 (1988).
- (19) K.Röll, J.Appl.Phys. 47, 3224 (1976).
- (20) J.D.Finegan e R.W.Hoffman, Transaction of the 8th.Vac. Symp. and 2nd.Int.Congress 2, 935 (1961).
- (21) Crandall/Dahl/Lardner em "An Introduction to the Mechanics of the Solids", McGraw-Hill Book Co., Sec.Edition, 1972.
- (22) R.E.Rottmayer e R.W.Hoffman, J.Vac.Sci.Technol. 8, 151 (1971).
- (23) R.W.Springer e R.W.Hoffman, J.Vac.Sci.Technol. 10, 238 (1973).
- (24) Y.Tsukamoto, H.Yamaguchi e M.Yanagisawa, Thin Solid Films 154, 171 (1987).
- (25) P.V.Plunkett, R.M.Johnson e C.D.Wiseman, Thin Solid Films 64, 121 (1979).
- (26) R.Abermann, R.Kramer e J.Mäser, Thin Solid Films 52, 214 (1978).
- (27) A.Kinbara, S.Baba, N.Matuda e K.Takamisawa, Thin Solid Films 84, 205 (1981).
- (28) H.K.Pulker, R.Buhl e J.Mäser, Proc.7th.Int.Vacuum Congress, Vienna, 1761 (1977).
- (29) J.T.Pan e I.Blech, J.Appl.Phys. 55, 2874 (1984).
- (30) J.Scarminio e S.Moehlecke, Revista de Física Aplicada e Instrumentação, (aceito para publicação) 1989.
- (31) J.Scarminio, S.N.Sahu e F.Decker, submetido a publicação em J.Phys.E: Scient.Instrum.
- (32) P.H.Wojciechowski, J.Vac.Sci.Technol. 6 A, 1924 (1988).

- (33) R.E.Cuthrell, D.M.Mattox, C.R.Peebles, P.L.Dreike e K.P.Lamppa, J.Vac.Sci.Technol. 6 A , 2914 (1988).
- (34) M.A.Butler e D.S.Ginley, J.Electrochem.Soc. 135, 45 (1988).
- (35) P.N.Ignacz, A.T.Nagy e L.Varga, Phys.Stat.Sol. 15(A), K87, (1973).
- (36) A.Bohg, Phys.Stat.Sol. 46A, 445 (1978).
- (37) A.Segmüller, J.Angilelo e S.J.La Placa, J.Appl.Phys. 51, 6224 (1980).
- (38) A.J.Perry e L.Chollet, J.Vac.Sci.Technol. 4A, 2801 (1986).
- (39) M.F.Doerner e S.Brennan, J.Appl.Phys. 63, 126 (1988).
- (40) F.Iikawa et al., Sol.State Comm. 68, 211 (1988).
- (41) S.Emura et al., Phys.Rev. 38B, 3280 (1988).
- (42) M.Laugier, Thin Solid Films 66, L7 e L11 (1980).
- (43) F.K.Reinhart e R.A.Logan, J.Appl.Phys. 44, 3171 (1973).
- (44) R.W.Vook e F.Witt, J.Appl.Phys. 36, 2169 (1965).
- (45) W.Buckel, J.Vac.Sci.Technol. 6, 606 (1969).
- (46) K.Kinosita, Thin Solid Films 12, 17 (1972).
- (47) C.W.Mays, J.S.Vermaak e D.Kuhlmann-Wilsdorf, Surface Science 12, 134 (1968).
- (48) E.Klokholm e B.S.Berry, J.Electrochem.Soc. 115, 823 (1968).
- (49) F.A.Doljack e R.W.Hoffmann, Thin Solid Films 12, 71 (1972).
- (50) H.K.Pulker e J.Mäser, Thin Solid Films 59, 65 (1979).
- (51) R.W.Hoffmann, Thin Solid Films 34, 185 (1976).
- (52) H.K.Pulker, Thin Solid Films 58, 371 (1979).

- (53) M.F.Doerner e W.D.Nix,"Critical Review in Solid State" (1987).
- (54) P.Chaudhari, J.Vac.Sci.Technol. 9, 520 (1972).
- (55) P.Voisin in "Third Brazilian School of Semiconductors Physics", Edited by C.E.T.Gonçalves da Silva, L.E. Oliveira e J.R.Leite, 47 (1988).
- (56) J.J.Cuomo et al., J.Vac.Sci.Technolog. 20, 349 (1982).
- (57) F.M.D'Heurle, Metall.Trans. 1, 725 (1970).
- (58) H.Windischmann, J.Appl.Pys. 62, 1800 (1987).
- (59) R.Abermann e R.Koch, Thin Solid Films 142, 65 (1986).
- (60) H.Horikoshi e N.Tamura, Jap.J.Appl.Phys. 2, 328 (1963).
- (61) D.J.Srolovitz e M.P.Anderson, Acta Metall. 32, 1089 (1984).
- (62) G.Gille e B.Rau, Thin Solid Films 120, 109 (1984).
- (63) J.W.Matthews e E.Klokholm, Mat.Res.Bull. 7, 213 (1972).
- (64) P.Meakin, Thin Solid Films 151, 165 (1987).
- (65) R.Brown, em "Handbook of Thin Film Technology", Editado por L.I.Maissel e R.Glang, McGraw-Hill, Cap.6 (1970).
- (66) R.Glang, idem ao acima, Cap.1.
- (67) B.D.Cullity, em "Elements of X-Ray Diffraction, Addison Wesley Publ.Co., 1978.
- (68) R.M.Madden, SPIE-Adv.Opt.Metrol. 153, 101 (1978).
- (69) E.B.Shand, em "Glass Enginnering Handbook", McGraw-Hill Co., 1958.
- (70) X-ray Powder Data File - Am.Soc.for Testing and Materials (ASTM), 1973

- (71) S.Moehlecke, C.F.Majkrzak e M.Strongin, Phys.Review 31B, 6804 (1985).
- (72) M.Janda, Thins Solid Films 112, 219 (1986).
- (73) A.H.Cottrell, em "The Mechanical Properties of the Matter", John Wiley Inc. N.Y., 1964.
- (74) Corning Glass Works, P.O.Box 2000, Corning, N.Y.,14831.
- (75) K.Uozumi, H.Honda e A.Kinbara, Thin Solid Films 37, L49 (1976).
- (76) A.Kuboṽy e M.Janda, Czech.J.Phys. B24, 1185 (1974).
- (77) A.Kinbara, S.Baba e N.Matuda, Thin Solid Films 141, 229 (1986).
- (78) M.Janda, Thin Solid Films 142, 37 (1986).
- (79) M.Janda e O.Stefan, Thin Solid Films, 112, 127 (1984).
- (80) O.S.Heavens e S.D.Smith, J.Opt.Soc.Am. 47, 469 (1957).
- (81) H.Blackburn e D.S.Campbell, Trans.of the 8th.Vac. Symp.and 2nd.Int.Congress 2, 943 (1961).
- (82) R.C.Sun, T.C.Tisone e P.D.Cruzan, J.Appl.Phys. 44, 1009 (1973).
- (83) R.C.Sun, T.C.Tisone e P.D.Cruzan, J.Appl.Phys. 46, 112 (1975).
- (84) D.W.Hoffmann and Thornton, Thin Solid Films 45, 387 (1977).
- (85) K.Kinosita, Proc.2nd.Colloq.on Thin Films, 31 (1967).
- (86) M.Murakami e T.Yogi, J.Appl.Phys. 57, 211 (1985).
- (87) R.Glang, R.A. Holmwood e P.C.Furois, Trans.3rd. Int. Vac.Congr. 2, 643 (1965).

- (88) A.G.Blachman, Metall.Trans. 2, 699 (1971).
- (89) P.R.Stuart, Vacuum 19, 507 (1969).
- (90) D.W.Hoffmann e J.A.Thornton, Thin Solid Films 40, 355 (1977).
- (91) J.A.Thornton e D.W.Hoffmann, J.Vac.Sci.Technol. 14, 164, (1977).
- (92) D.W.Hoffmann e J.A.Thornton, J.Vac.Sci.Technol. 16, 134 (1979).
- (93) J.A.Thornton, J.Tabock e D.W.Hoffmann, Thin Solid Films 64, 111 (1979).
- (94) D.W.Hoffmann e J.A. Thornton, J.Vac.Sci.Technol. 17, 380 (1980).
- (95) J.A.Thornton e D.W.Hoffmann, J.Vac.Sci.Technol. 18, 203 (1981).
- (96) D.W.Hoffmann e J.A.Thornton, J.Vac.Sci.Technol. 20, 355 (1982).
- (97) C.T.Wu, Thin Solid Films 64, 103 (1979).
- (98) J.A.Thornton e W.Hoffmann, J.Vac.Sci.Technol. 3A, 576 (1985).
- (99) J.A.Thornton, em "Ann.Rev.Mater.Sci.", 239 (1977).
- (100) J.A.Thornton, J.Vac.Sci.Technol. 11, 666 (1974).
- (101) H.D.Hadstrum, em "Inelastic Ion Surface Collisions" edited by N.H.Tolk, J.C.Tully, W.Heiland e C.White, Acad.Press, N.Y., 1977, p.1.
- (102) D.W.Hoffmann e M.R.Gaerttner, J.Vac.Sci.Technol. 17, 425 (1980).

- (103) K.H.Müller, Phys.Rev. B 35, 7906 (1987).
- (104) K.H.Müller, Surf.Sci. 184, L375 (1987).
- (105) K.H.Müller, J.Appl.Phys. 62, 1796 (1987).
- (106) A.C.Barata, em "Parâmetros elásticos e anelásticos do sistema Nb-H, 300K a 77,3K", Tese de Mestrado, Unicamp, 1980.
- (107) A.F.Mayadas e M.Shatzkes, Phys.Rev. B 1, 1382 (1970).
- (108) D.Gerstenberg e C.J.Calbick, J.Appl.Phys. 35, 402 (1964).
- (109) K.H.Behrndt, J.Vac.Sci.Technol. 2, 63 (1965).
- (110) Chr.Weissmantel et al., Thin Solid Films 61, L5 (1979).
- (111) A.Kinbara e S.Baba, Thin Solid Films 72, 211 (1980).
- (112) N.Matuda, S.Baba e A.Kinbara, Thin Solid Films 81, 301 (1985).
- (113) A.Kinbara, S.Baba, N.Matuda e K.Takamisawa, Thin Solid Films 89, 125 (1982).
- (114) Dan Nir, Thin Solid Films 112, 41 (1984).
- (115) M.I.Bêrjega, R.M.Bêrjega e N.Popescu-Pogrion, Thin Solid Films 131, 297 (1985).
- (116) S.Moehlecke e J.Scarminio, Anais do 7ºCBECIMAT, pág.215 (1986).