



• U • C •

FCTUC

FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Estudo e controlo da microestrutura de filmes finos de Tântalo depositados por DOMS

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na Especialidade de Produção e Projeto

Study and control of Tantalum thin films microstructure deposited by DOMS

Autor

Cláudio José Soares de Sousa

Orientadores

Doutor João Carlos Barbas de Oliveira

Professor Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho

Júri

Presidente Professora Doutora Ana Paula Bettencourt Martins Amaro
Professora Auxiliar da Universidade de Coimbra

Vogal Professora Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho
Professora Auxiliar da Universidade do Minho

Orientador Doutor João Carlos Barbas de Oliveira
Investigador Principal da Universidade de Coimbra

Coimbra, Setembro, 2016

“Our greatest glory is not in never failing, but in rising up every time we fail.”

Ralph Waldo Emerson

Aos meus pais.

Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Ao Doutor João Carlos Barbas de Oliveira, por todo o conhecimento transmitido, pela sua integridade profissional, ajuda, esclarecimento de dúvidas, incentivo e voto de confiança. Uma pessoa excepcional, fundamental para a realização deste trabalho. Difícil de transcrever por palavras tudo o que fez por mim, por isso resta-me dizer MUITO OBRIGADO.

Ao Professor Doutor Albano Augusto Cavaleiro Rodrigues de Carvalho, não só pela oportunidade da realização deste trabalho como também, pela possibilidade de trabalhar com uma equipa fantástica. Agradeço todo o conhecimento transmitido e toda a ajuda proporcionada.

Ao Fábio Ferreira, pelo seu imenso envolvimento neste trabalho. Pelo conhecimento transmitido e pela ajuda na concretização do mesmo. Uma pessoa imprescindível a qual tive a oportunidade de trabalhar. MUITO OBRIGADO.

Ao Doutor Ricardo Gil Henriques Serra e ao Doutor Manuel Peralta Evaristo pelos conhecimentos transmitidos e por todos os testes de caracterização que realizaram, imprescindíveis para a elaboração deste trabalho.

A toda a equipa que faz parte do CEMUC pelo acolhimento fantástico.

Aos meus pais, duas pessoas magníficas que em todas as etapas da minha vida me incentivaram e ajudaram da melhor forma que podiam. Pela educação, persistência e outros valores transmitidos. Não existe palavras por tudo que fizeram por mim. MUITO OBRIGADO.

Resumo

O presente trabalho insere-se no estudo das potencialidades de uma fonte HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) adquirida pelo Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (CEMUC) que tem a particularidade de operar em modo DOMS (*Deep Oscillations Magnetron Sputtering*), uma variante de HiPIMS onde os impulsos de potência são constituídos por um conjunto de oscilações. Este trabalho objetiva no estudo e controlo da morfologia de filmes finos de Tântalo (Ta) previamente depositados por HiPIMS DOMS. Atendendo a esta finalidade, foi estudada a influência da natureza do bombardeamento proveniente da alteração da potência de pico (P_p) e da polarização do substrato (bias).

A taxa de deposição dos filmes de Ta depositados por DOMS diminui tanto por alteração da natureza como da intensidade do fluxo de material. Neste trabalho, as descargas geradas com a fonte DOMS apresentam uma alta eficiência de ionizações de espécies metálicas (Ta^+ e Ta^{2+}), um fenómeno característico deste tipo de fonte. Independentemente da sua natureza, o alto bombardeamento iónico favorece a deposição de α -Ta com uma orientação preferencial [110]. A aplicação de uma P_p de 130 kW sem polarização do substrato resultou na co-deposição das fases α e β do Ta enquanto a aplicação de uma polarização no substrato, independentemente do seu valor, resultou na deposição de α -Ta.

De forma geral, o aumento do bombardeamento gerado através quer do aumento da P_p e quer da polarização no substrato densifica as estruturas colunares, conduz ao aparecimento de diferentes estruturas superficiais e diminui a rugosidade superficial. O filme obtido com uma polarização do substrato de -120 V apresenta o maior valor do módulo de Young (235 GPa) assim como a maior dureza (21 GPa).

Palavras-chave: HiPIMS, DOMS, Tântalo.

Abstract

The present work is part of the study of the potential of a HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) power source, recently acquired by the Centre of Mechanical Engineering of Coimbra University (CEMUC) which has the particularity to operate in DOMS mode (Deep Oscillations Magnetron Sputtering), a HiPIMS variant where the power impulses consist in a set of oscillations. This work aimed to control both the structure and morphology of Tantalum (Ta) thin films previously deposited by HiPIMS DOMS. In order to achieve this purpose, the influence of the bombardment was studied by changing the peak power (P_p) and the substrate bias.

The deposition rate of the Ta films deposited by DOMS decreases by changing the nature as well as the material flow intensity. In this work, the discharges generated with DOMS source revealed a high ionization efficiency of metal species (Ta^+ and Ta^{2+}), a specific characteristic phenomenon of this type of power source. Regardless of the nature of the bombarding species, the high sputter bombardment favors the α phase with a [110] preferential orientation. A 130 kW P_p application without substrate biasing resulted in the co-deposition of α and β -Ta phases while applying a substrate bias, regardless of its value, resulted in the deposition of α -Ta.

In general, increasing the P_p or the substrate bias densifies the columnar structures, leads to different surface morphologies and decreases the surface roughness. The film deposited with a -120 V substrate bias has the highest Young's modulus value (235 GPa) as well as the highest hardness value (21 GPa).

Keywords HiPIMS, DOMS, Tantalum.

ÍNDICE

Índice	ix
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xv
Simbologia e Siglas	xvii
Simbologia.....	xvii
Siglas	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. Estado de Arte	3
2.1. Tântalo	3
2.1.1. Propriedades e aplicações do Tântalo.....	3
2.1.2. Polimorfismo do Tântalo.....	4
2.2. Pulverização catódica com impulsos de alta potência (IPVD).....	5
2.2.1. HiPIMS.....	6
2.2.2. HiPIMS modo DOMS	8
2.3. Morfologia dos filmes depositados por DCMS e HiPIMS	9
2.4. Filmes de Tântalo depositados por pulverização catódica.....	11
2.4.1. Influência do substrato.....	12
2.4.2. Contaminação residual	13
2.4.3. Bombardeamento durante a deposição.....	14
2.4.4. Microestrutura e morfologia superficial dos filmes de Ta	16
2.4.5. Filmes de Ta depositados por HiPIMS.....	18
3. Materiais e Métodos	21
3.1. Técnicas de caracterização.....	21
3.1.1. Análise do plasma.....	21
3.1.2. Difração por raios-X (DRX).....	22
3.1.3. Nanoidentação	23
3.1.4. Perfilometria	23
3.1.5. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	24
3.1.6. Microscopia de força atómica (AFM)	24
3.2. Materiais e processo de deposição	24
3.2.1. Materiais utilizados	24
3.2.2. Câmara de deposição	25
3.2.3. Fonte HiPIMS DOMS	26
3.2.4. Estratégia deposição HiPIMS DOMS	27
3.2.5. Fonte DCMS.....	28
3.2.6. Polarização do substrato	29
3.2.7. Parâmetros de deposição comuns	29
3.3. Processo de deposição	30
3.3.1. Metodologia utilizada nas deposições	30
4. Resultados e Discussão.....	31

4.1. Estudos preliminares.....	31
4.1.1. Análise da distribuição de energia dos iões em DOMS	31
4.2. Deposição de filmes de Ta por DCMS	34
4.3. Efeito da P_p em DOMS na deposição de filmes de Ta	36
4.4. Efeito da polarização do substrato em DOMS	42
4.5. Estudo qualitativo da reprodução de uma deposição de Ta.....	48
5. Conclusões e Trabalhos Futuros	53
5.1. Conclusões.....	53
5.2. Trabalhos futuros.....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
ANEXO A – Técnicas de Caracterização	63
1. Difracção Raios-X.....	63
2. Nanoidentação	64
3. Perfilometria.....	65
4. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	66
5. Microscopia de Força Atómica (AFM).....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Microscopia eletrônica de varrimento em corte transversal em substratos de Cu (modificado de [23]) em técnicas: a) convencionais magnetirão; b) IPVD.	6
Figura 2.2. Taxa de deposição relativa em HiPIMS em comparação com a taxa em DCMS (modificado de [19]).	7
Figura 2.3. Tensões de descarga em HiPIMS para um alvo de Cr (modificado de [5]).	8
Figura 2.4. Diagrama SZD proposto por Thornton para pulverização catódica (modificado de [31]).	9
Figura 2.5. Diagrama SZD proposto por Anders et al. (modificado de [33]).	11
Figura 2.6. Quantidade relativa de β -Ta a diferentes polarizações de substrato (modificado de [47]).	15
Figura 2.7. Dependência da formação de fases de Ta em substratos de SiO ₂ . em deferimento da energia iônica cinética e fluxo de iões (modificado de [50]).	16
Figura 2.8. Microestruturas dos filmes depositados por Navid et al. a diferentes pressões de deposição (modificado de [36]).	17
Figura 2.9. Morfologia de superfície dos filmes depositados Navid et al. (modificado de [36]): a) 1,4 Pa; b) 0,7 Pa e c) 0,3 Pa.	17
Figura 2.10. Morfologia dos filmes depositados por Ren et al. em substratos de Si (modificado de [51]): a) α -Ta; b) β -Ta; c) (α + β) Ta.	18
Figura 2.11. Estrutura dos filmes depositados por Lin et al. (modificado de [52]).	19
Figura 2.12. Morfologia em corte transversal dos filmes depositados por Lin et al. (modificado de [52]): a) 0 V; b) -30 V; c) -50 V e d) -70 V.	19
Figura 2.13. Difração raios-X das amostras obtidas por Alami et al. (modificado de [53]).	20
Figura 2.14. Imagens SEM em corte transversal de β -Ta (modificado de [54]): a) HiPIMS com espessura de 600 nm, b) DCMS com espessura de 650 nm.	20
Figura 3.1. Câmara de deposição Hartec: a) câmara aberta; b) câmara fechada.	25
Figura 3.2. Forma dos sinais gerados pela fonte Zpulsar Cyprium III, durante a deposição de filmes finos de Ta: a) Forma de onda da corrente [A] e da voltagem [V] do alvo; b) Pequenas oscilações pulsadas que ocorrem durante a aplicação de um longo pulso.	26
Figura 4.1. IEDFs em plasma DOMS e DCMS durante a deposição de filmes de Ta numa atmosfera rica em Ar das espécies não metálicas: a) $^{40}\text{Ar}^+$ e b) $^{40}\text{Ar}^{2+}$	32
Figura 4.2. IEDFs em plasma DOMS e DCMS durante a deposição de filmes de Ta numa atmosfera rica em Ar das espécies metálicas: a) $^{181}\text{Ta}^+$ e b) $^{181}\text{Ta}^{2+}$	33

Figura 4.3. Influência da P_p de acordo com o número de contagens e fluxo de iões normalizado em DOMS em comparação com DCMS.....	33
Figura 4.4. Influência da P_p de acordo com a energia e fração de iões metálicos em DOMS em comparação com DCMS.	34
Figura 4.5. Difrátogramas dos filmes de Ta depositados por DCMS em função da polarização do substrato.....	35
Figura 4.6. Imagens SEM em corte transversal e de superfície dos filmes de Ta depositados por DCMS com diferentes polarizações de substrato: a, b) 30 V; c,d) -80 V; e,f) -120 V.....	36
Figura 4.7. Taxa de deposição e espessura dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS em função da P_p	37
Figura 4.8. Difrátogramas dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS em função da P_p	38
Figura 4.9. Imagens SEM, em corte transversal e de superfície, dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS a diferentes P_p : a e b) 49 kW; c e d) 66 kW; e e f) 82 kW; g e h) 105 kW; i e j) 130 kW.....	39
Figura 4.10. AFM dos filmes depositados de Ta por HiPIMS DOMS em função de I_p : a) $P_p=49$ kW; b) $P_p=66$ kW; c) $P_p=82$ kW; d) $P_p=105$ kW; e) $P_p=130$ kW.	40
Figura 4.11. Influência da P_p na rugosidade (R_a) para os filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS.....	41
Figura 4.12. Influência da P_p na dureza e módulo de elasticidade para os filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS.....	41
Figura 4.13. Taxa de deposição e espessura dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS em função do módulo da polarização do substrato.	42
Figura 4.14. Difrátogramas dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS em função da polarização do substrato.	43
Figura 4.15. Imagens SEM, em corte transversal e de superfície dos filmes de Ta depositados a diferentes polarizações do substrato: a e b) 0 V; c e d) -30 V; e e f) -50 V; g e h) -80 V; i e j) -120 V.....	45
Figura 4.16. AFM dos filmes depositados de Ta por HiPIMS DOMS em função da polarização do substrato: a) 0 V, b) -30 V; c) -50 V; d) -80 V; e) -120 V.....	46
Figura 4.17. Influência da polarização do substrato na rugosidade (R_a) para os filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS.....	46
Figura 4.18. Influência da polarização do substrato na dureza e módulo de elasticidade nos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS.....	47
Figura 4.19. Difrátogramas dos filmes de Ta HiPIMS-Ta-14 e HiPIMS-Ta-19, depositados por HiPIMS DOMS.	49
Figura 4.20. Imagens SEM, em corte transversal e de superfície, dos filmes depositados por HiPIMS DOMS: a e b) HiPIMS-Ta-14; c e d) HiPIMS-Ta-19.	49

Figura 4.21. Análise AFM dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS: a) HiPIMS-Ta-14; b) HiPIMS-Ta-19.....	50
Figura 4.22. Análise relativamente a um plano à face de cada um dos grãos: a) HiPIMS-Ta-14; b) HiPIMS-Ta-19.....	50
Figura 4.23. Análise segundo a transformada de Fourier, na direção vertical e horizontal, relativamente a cada grão para ambas as amostras: a) e c) direção vertical; b) e d) direção horizontal.	51
Figura A1. Esquema do fenómeno da ocorrência da difração interplanar.	63
Figura A2. Figura ilustrativa de um perfilómetro.....	66
Figura A3. Figura ilustrativa dos componentes usados em SEM.....	67
Figura A4. Tipos de radiação emitida por uma amostra quando submetida a um feixe de elétrões (modificado de [58]).	68
Figura A5. Figura ilustrativa da técnica experimental AFM (modificado de [60]).	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Resumo de algumas das propriedades consoante as estruturas fásicas dos filmes de Tântalo.	5
Tabela 3.1. Técnicas de caracterização.	21
Tabela 3.2. Parâmetros DRX.	23
Tabela 3.3. Parâmetros HiPIMS DOMS.	27
Tabela 3.4. Parâmetros de deposição DOMS e polarização do substrato usados na deposição de filmes finos de Ta ($P_m=1,2$ kW).	28
Tabela 3.5. Parâmetros de deposição DCMS e valores de polarização do substrato usados no estudo preliminar.	29
Tabela 3.6. Parâmetros de deposição mantidos constantes em ambos os processos de deposição.	29

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

A_c – Área de contacto

Ar – Árgon

Ar^+ – Ião de Árgon

Ar^{2+} – Ião duplamente carregado de Árgon

Cr – Crómio

Cu – Cobre

DC_{int} – Tensão de carga da fonte DOMS

D_i – Duração do impulso

E – Módulo de elasticidade

E_i – Módulo de elasticidade do indentador

E_r – Módulo de elasticidade reduzido

F_i – Frequência do impulso

$F_{máx}$ – Força máxima

h_c – Profundidade da deformação plástica

I_p – Corrente de pico

P – Pressão

P_m – Potência média

P_p – Potência de pico

T – Período

Ta – Tântalo

Ta^+ – Ião de Tântalo

Ta^{2+} – Ião duplamente carregado de Tântalo

t_{on} – Tempo ON das oscilações

V – Tensão

V_p – Tensão de pico

Siglas

AFM – Atomic Force Microscopy

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

CCC – Estrutura Cúbica de Corpo Centrado

DC – Direct Current

DCMS – Direct Current Magnetron Sputtering

DOMS – Deep Oscillation Magnetron Sputtering

DRX – Difração Raios-X

IEDF – Ion Energy Distribution Function

HiPIMS – High Power Impulse Magnetron Sputtering

HPPMS – High Power Pulse Magnetron Sputtering

IPVD – Ionized Physical Vapor Deposition

LBNL – Lawrence Berkeley National Laboratory

MPPMS – Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering

PVD – Physical Vapor Deposition

RF – Radio Frequency

RFMS – Radio Frequency Magnetron Sputtering

SCCM – Standard Cubic Centimeters per Minute

SEM – Scanning Electron Microscopy

SIORMINP – Sistema de Informação de Ocorrências e Recursos Minerais

Portugueses

SZD – Structure Zone Diagram

T – Estrutura Tetragonal

1. INTRODUÇÃO

A procura por filmes finos especificamente desenvolvidos e otimizados para cada aplicação tem despoletado o desenvolvimento e aparecimento de novas técnicas de pulverização catódica. Na última década, a tecnológica designada por *High Power Impulse Magnetron Sputtering* (HiPIMS) tem vindo a suscitar cada vez maiores interesses tanto a nível académico como a nível industrial. Esta variante de pulverização catódica baseia-se na aplicação de impulsos de alta potência de forma a aumentar a densidade do plasma e assim conseguir um maior controlo do bombardeamento do filme em crescimento, através da ionização por impacto eletrónico do material pulverizado. O presente trabalho constitui a parte de um estudo que tem vindo a ser desenvolvido nos últimos dois anos no Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (CEMUC) e que visa a avaliação das potencialidades de uma fonte de HiPIMS de última geração, que opera em modo de *Deep Oscillations Magnetron Sputtering* (DOMS).

Na sequência dos trabalhos já realizados no CEMUC relativamente á deposição de filmes metálicos de Cr [1,2] e de filmes de nitretos [3–5], neste estudo pretende-se investigar a deposição de Tântalo (Ta) por DOMS. A escolha do Ta como elemento de estudo deve-se ao facto deste elemento poder apresentar duas fases distintas quando depositado por pulverização catódica. A fase α -Ta apresenta uma estrutura estável cúbica de corpo centrada (CCC) característica do Ta maciço, enquanto a fase β -Ta apresenta uma estrutura tetragonal (T) metastável e só é sintetizada em filmes finos. Apesar de existirem aplicações para ambas as fases, na maior parte dos casos a presença da fase β -Ta afeta negativamente a performance dos filmes devido sobretudo à sua maior fragilidade. No entanto a deposição da fase β -Ta é muito mais comum do que a fase α -Ta em filmes finos depositados por PVD, só sendo possível obter filmes puros desta última fase em condições de deposição bastante restritas. Apesar da existência de vários estudos focados na identificação dos principais fatores que originam a formação da fase β -Ta, este assunto ainda suscita controvérsia na literatura. No entanto, a natureza do bombardeamento a que os filmes de Ta estão sujeitos durante o seu crescimento é quase sempre referido como um dos fatores que mais influência tem, na formação da fase β -Ta. Tendo em conta que a principal mais-valia do processo DOMS é o

acrescido controlo do fluxo de partículas que incidem no filme em crescimento, o principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar a capacidade deste processo de deposição no que se refere ao controlo da composição fásica dos filmes de Ta e, nomeadamente, à deposição de filmes monofásicos de α -Ta.

A revisão bibliográfica apresentada no capítulo 2 encontra-se dividida em quatro secções. A primeira secção apresenta de uma forma muito resumida uma perspetiva histórica do Ta e das suas principais propriedades. Na segunda secção são apresentados os princípios de funcionamento do processo de deposição HIPIMS assim como do processo DOMS, a variante do HIPIMS que foi utilizada neste trabalho para depositar os filmes de Ta. A terceira secção consiste num resumo alargado da influência dos principais parâmetros e condições de deposição no que se refere a composição fásica dos filmes depositados. Na última secção são apresentadas de forma resumida as principais propriedades e características dos filmes de Ta depositados por HiPIMS. No capítulo 3 são referidos os materiais, equipamentos e métodos utilizados neste trabalho, quer para a caracterização quer para a deposição de filmes, assim como os parâmetros experimentais utilizados em cada caso. As técnicas de caracterização encontram-se também descritas com maior detalhe no anexo A. Os resultados obtidos neste trabalho são descritos e discutidos no capítulo 4. Este capítulo está dividido em cinco secções. As quatro primeiras correspondem à análise qualitativa dos iões gerados na descarga DOMS com um alvo de Ta, à deposição de filmes de Ta por DCMS e ao efeito da potência de pico e da polarização do substrato nos filmes de Ta depositados por DOMS. Na última secção é feita uma comparação entre dois filmes de Ta depositados por DOMS com parâmetros de deposição idênticos mas em diferentes momentos deste trabalho. Por último, as principais conclusões decorrentes deste trabalho e os estudos futuros que podem ser realizados futuramente, encontram-se compiladas no capítulo 5.

2. ESTADO DE ARTE

2.1. Tântalo

Descoberto por Anders Gustaf Ekeberk em 1802 e posteriormente isolado, com razoável grau de pureza por Jons Berzelius em 1820, o Tântalo é um elemento químico pertencente à classe dos metais de transição, grupo 5, período 6 e bloco d da Tabela Periódica. Apresenta o número atômico de 73 (73 prótons e 73 elétrons), massa molar de 180,9479 g/mol, encontra-se no estado sólido à temperatura ambiente e possui uma cor azul acinzentada muito brilhante, típica dos metais de transição. No estado maciço o Ta cristaliza com uma estrutura cubica de corpo centrado (α -Ta) [6,7].

O início do seu uso comercial é datado de 1905 após Werner von Bolt dois anos antes, ter sido capaz de conceber Tântalo dúctil o suficiente para a produção de fio metálico para substituição dos filamentos de carbono em lâmpadas elétricas [6]. Embora o Ta seja pouco abundante na crosta terrestre, segundo o SIORMINP (Sistema de Informação de Ocorrências e Recursos Minerais Portugueses) só em Portugal existem 24 explorações que se dedicam à extração deste elemento [8].

2.1.1. Propriedades e aplicações do Tântalo

O Tântalo possui uma variedade de aplicações, seja em metal puro, óxido ou ligas. O Ta é um metal pesado, dúctil, duro, com elevado ponto de fusão (ultrapassado apenas pelo Tungsténio e pelo Rénio), muito resistente à erosão e à corrosão por ácidos excluindo ataques por ácido fluorídrico ou por soluções ácidas que contenham fluoreto ou trióxido de enxofre. O Ta é também biocompatível, um excelente condutor de calor e condutor elétrico, assumindo um comportamento supercondutor a temperaturas inferiores a $-288,7$ °C. Este metal possui ainda uma elevada estabilidade química, alto índice de refração e baixo coeficiente de absorção [6].

Na indústria eletrónica o Ta é usado principalmente na produção de condensadores, substituindo os equivalentes eletrolíticos de alumínio, sobretudo em montagens onde o espaço é muito reduzido, visto que, o óxido de Tântalo possui uma

constante dielétrica muito maior que o óxido de alumínio [9]. É usado ainda em transístores, conversores de corrente elétrica, alterna e contínua, e mais recentemente usado como barreira de difusão em circuitos impressos de Silício que contenham conexões em cobre [10,11]. A sua biocompatibilidade, dureza e ductilidade torna possível o seu uso em implantes médicos e odontologia [12].

O Ta é também usado para a produção de ligas metálicas com altos pontos de fusão (ex: motores a jato e reatores nucleares), como elemento endurecedor, elemento anticorrosivo (evitando o fenómeno de corrosão intergranular em aços inoxidáveis Cromo-Níquel), como elemento protetor de desgaste ou como elemento decorativo. Podem ser aplicados ainda revestimentos na área ótica (antireflectores), mecânica (em ferramentas de corte e furo, parafusos, brocas, equipamentos de polimento, etc.), armamento (no cano de armas), entre outros [13–15].

2.1.2. Polimorfismo do Tântalo

Quando depositado por técnicas PVD (Deposição Física de Vapor) os filmes finos de Tântalo podem apresentar duas fases cristalinas ou uma mistura destas (mais comum). Para além da fase α -Ta correspondente ao estado maciço, é também formada a fase β -Ta. Descoberta em 1965 por Read et al. [7], esta fase apresenta uma estrutura metastável tetragonal compacta (T) e possui uma densidade muito semelhante à do α -Ta. No entanto, em relação à fase α a sua dureza triplica, a sua resistividade elétrica aumenta, enquanto a sua resistência a ataques químicos diminui. Existe ainda uma temperatura de transição fásica de β para α -Ta, compreendida entre 750-1000 °C [16]. As principais aplicações de β -Ta focam a área da eletrónica (resistências SMD), aplicações litográficas de raios-X e como interface do elemento de calor em impressoras térmicas [17,18]. Inicialmente os investigadores nesta área, questionavam-se se a fase β era uma forma alotrópica de α -Ta ou uma espécie de impureza estável na fase de Ta. Read et al. [7] demonstraram que os filmes de β -Ta possuíam um nível pureza igual ou superior aos filmes de α -Ta. Na Tabela 2.1 são resumidas as propriedades de cada uma das fases em termos de estrutura cristalina, parâmetro de rede, densidade, dureza, ductilidade, módulo de Young, resistividade elétrica e estabilidade térmica.

Tabela 2.1. Resumo de algumas das propriedades consoante as estruturas fásicas dos filmes de Tântalo.

Propriedades	Unidades	Estrutura Fásica	
		α -Ta	β -Ta
Estrutura Cristalina	---	CCC, S.G. Im3m	T, S.G. P42/mnm
Parâmetro de Rede	nm	a=b=c= 0,33058	a=b=10194; c= 0,5313
Densidade	g/cm ³	16,55	16,9
Dureza	GPa	8 - 12	16 - 20
Ductilidade	---	Elevada	Baixa
Módulo de Young	GPa	170 ± 20	265 ± 30
Resistividade	$\mu\Omega/cm$	15 - 60	170 - 210
Estabilidade Térmica	°C	$T_{fusão} = 2996$	$T_{\beta \rightarrow \alpha} = 750 - 1000$

Outras estruturas metastáveis foram observadas na deposição de materiais onde o elemento de partida possui uma estrutura cristalina BCC como no Tungsténio [19] e no Crómio [20]. No entanto, nenhuma delas se apresenta de forma tão estável como acontece com β -Ta. Apesar da maior parte da investigação estar focada nos processos de pulverização catódica a fase β do Tântalo pode também ser depositada por evaporação por feixe de eletrões [21].

2.2. Pulverização catódica com impulsos de alta potência (IPVD)

Desde o seu aparecimento que os processos de deposição por técnicas PVD têm vindo a desempenhar um papel muito importante na indústria, sendo atualmente integrados no fabrico dos mais diversos produtos. De modo a suprir a procura de filmes com melhores propriedades e maior performance, novas técnicas têm vindo a ser desenvolvidas. Perante esta abordagem, surgiram as técnicas IPVD (*Ionized Physical Vapor Deposition*) caracterizadas pelo facto de gerarem mais de metade do fluxo de material pulverizado sob a forma de iões, aumentando assim a capacidade de difusão dos adátomos durante a formação do filme [22]. Estas técnicas permitem não só diminuir a temperatura de deposição, já que ocorre uma transferência direta de quantidade de movimento (momento linear) para o filme, como favorecem o controlo de material pulverizado. Esta última vantagem é ilustrada na

Figura 2.1 onde se mostra a diferença na deposição de um filme de Cobre (Cu) com espessura uniforme sobre um substrato com cavidades entre o método convencional magnetron e a técnica IPVD.

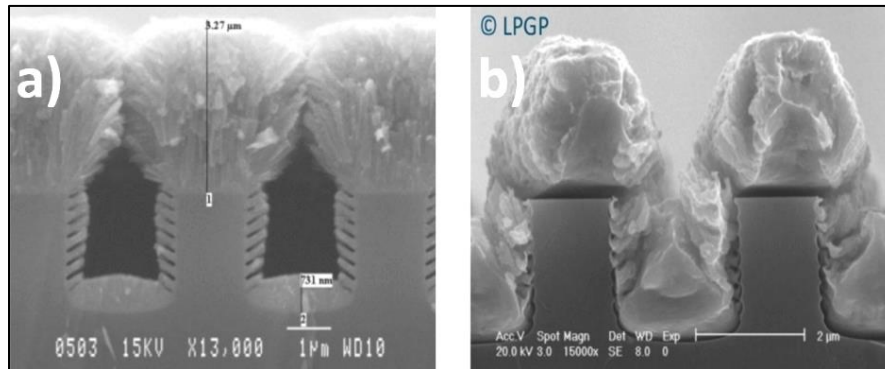


Figura 2.1. Microscopia eletrônica de varrimento em corte transversal em substratos de Cu (modificado de [23]) em técnicas: a) convencionais magnetron; b) IPVD.

2.2.1. HiPIMS

Krouznetsov et al. [24] introduziram em 1999 uma nova técnica que tem como característica principal a aplicação de uma elevada potência sob a forma de impulsos em curtos espaços de tempo, a qual batizou de HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) também conhecida como HPPMS (*High Power Pulse Magnetron Sputtering*). O reduzido intervalo de tempo de cada impulso permite a aplicação de potências máximas superiores em mais de duas ordens de grandeza em relação ao DCMS, sem que ocorra um aumento da potência média. Esta técnica permite obter densidades de plasma muito elevadas que provocam a ionização de uma fração significativa do material pulverizado, sendo por isso considerada como uma técnica IPVD.

Associados aos impulsos de potência, existem impulsos de tensão que podem atingir valores máximos na ordem dos kV e picos de corrente de centenas de amperes, ambos superiores ao DCMS. Uma vez que estes impulsos são repetitivos no tempo, coexiste uma frequência compreendida até valores de 500 Hz. A forma exata dos impulsos obtidos na deposição por HiPIMS é conseguida através do efeito combinado da fonte de potência com o tipo de descarga formada no sistema de deposição (configuração dos magnetrons, material do alvo, estrutura do campo magnético e do tipo e pressão do gás).

A grande desvantagem do processo HiPIMS assenta na redução significativa da taxa de deposição em comparação com o processo DCMS, o que em termos industriais significa perda de tempo na deposição de filmes finos e consecutivamente “perda de dinheiro”. Enquanto que no processo DCMS se obtêm taxas de deposição elevadas para materiais metálicos, no processo HiPIMS as taxas de deposição para os mesmos rondam 20 a 80% do obtido pelo processo DCMS (Figura 2.2) [25,26].

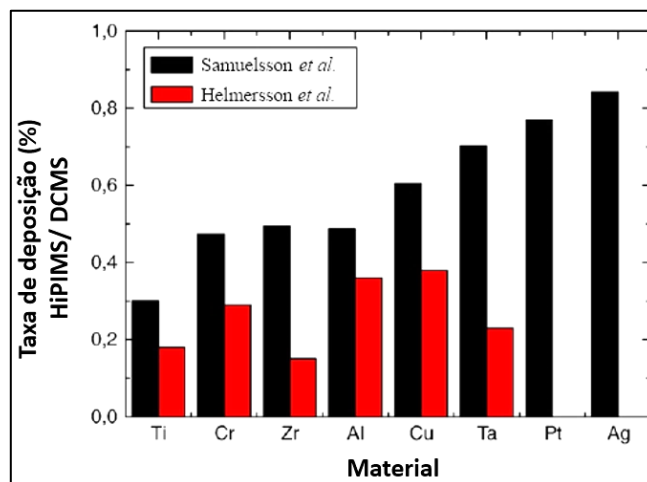


Figura 2.2. Taxa de deposição relativa em HiPIMS em comparação com a taxa em DCMS (modificado de [19]).

Existem muitos estudos referentes a esta redução na taxa de deposição relativamente ao processo DCMS. De entre eles, destacam-se os fenómenos de “*back-attraction*” e o valor de tensões na descarga no processo HiPIMS [27–29].

O fenómeno de “*back-attraction*” é consequência direta da ionização das espécies pulverizadas suficientemente perto do alvo, sem uma energia cinética suficientemente alta, capaz de vencer a influência do potencial negativo do alvo. Estes iões ao invés de serem atraídos para o substrato, são atraídos de volta para o alvo. Assim sendo, estes iões deixam de contribuir para o crescimento do filme, diminuindo a taxa de deposição.

Associada à tensão aplicada na descarga do processo HiPIMS, está a variação do coeficiente de pulverização com a energia de iões incidentes. Para uma gama de valores de energias mais baixas, o coeficiente de pulverização aumenta, com o aumento da energia de iões incidentes. No entanto, a partir de um certo valor de energia, é estabelecida a relação oposta e o coeficiente de pulverização diminui com o aumento da tensão de descarga, contribuindo para o decréscimo da taxa de deposição.

2.2.2. HiPIMS modo DOMS

À medida que se aumenta a tensão de descarga do processo de pulverização, aumenta a probabilidade de ocorrência de arcos, mesmo para valores de pressão muito baixos. Os arcos são fenómenos prejudiciais que ocorrem na pulverização, que acontecem devido à presença de impurezas (ex: espécies reativas) num plasma altamente energético que pode influenciar negativamente a qualidade dos filmes depositados. Como, tanto no processo HiPIMS como em MPPMS, são usadas tensões de descarga muito elevadas, a probabilidade da ocorrência de arcos aumenta de forma significativa.

Com o intuito de minimizar estes fenómenos, foi desenvolvida e comercializada uma fonte de HIPIMS que gera sinais de tensão sem variações bruscas de tensão. Neste processo de deposição os impulsos de tensão e corrente são divididos num conjunto de oscilações, onde tanto a tensão como a corrente aumentam até um valor máximo e diminuem até aproximadamente zero, de forma suave e contínua (Figura 2.3). Por esse motivo o processo foi denominado de DOMS (*Deep Oscillations Magnetron Sputtering*), no entanto, como existe sempre a possibilidade da ocorrência arcos, esta fonte está também munida com um sistema de supressão dos mesmos [30].

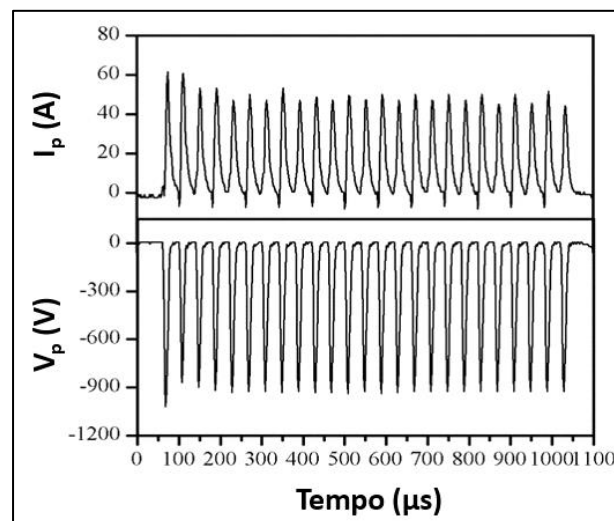


Figura 2.3. Tensões de descarga em HiPIMS para um alvo de Cr (modificado de [5]).

Uma vez que a tensão e a corrente aplicadas variam entre um valor máximo e um valor mínimo, a taxa de ionização irá corresponder à potência de pico (P_p), definida como o produto da tensão de pico (V_p) pela corrente de pico (I_p):

$$P_p = V_p \times I_p \quad (2.1)$$

onde V_p representa a tensão máxima em valor absoluto em Volts [V] e I_p a corrente máxima em valor absoluto em Amperes [A]. A fonte utilizada neste trabalho é uma fonte HiPIMS DOMS da marca *Zpulsar*, modelo *CYPRIMUM III*.

2.3. Morfologia dos filmes depositados por DCMS e HiPIMS

Recorrendo a dois parâmetros principais: a temperatura homóloga (definida como sendo o quociente entre a temperatura de deposição e a temperatura de fusão do material a depositar), e a pressão de deposição, Thornton et al. [31] publicaram um diagrama de zonas estruturais SZD (*Structure Zone Diagram*) para filmes depositados por DCMS dividido em quatro zonas distintas, consoante a morfologia obtida nos filmes depositados por este processo (Figura 2.4). Desde a sua publicação que este diagrama tem sido utilizado por inúmeros investigadores para interpretar de forma qualitativa a microestrutura dos filmes, sendo uma das figuras mais citadas na área da pulverização catódica magnetron.

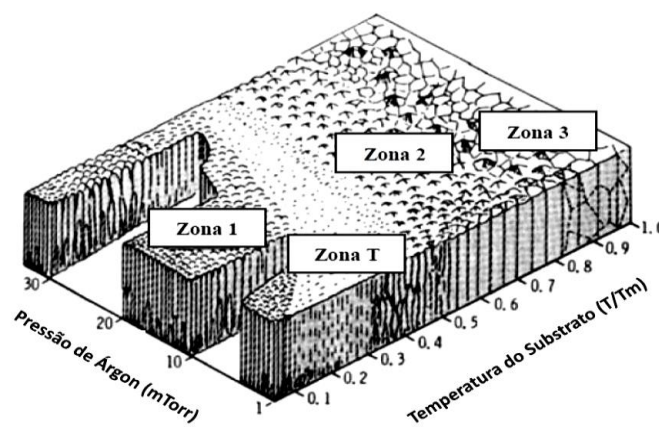


Figura 2.4. Diagrama SZD proposto por Thornton para pulverização catódica (modificado de [31]).

Os filmes obtidos para valores de temperatura homóloga mais baixos apresentam uma morfologia colunar, aberta ou porosa, sendo representados pela Zona 1. Observa-se uma grande quantidade de defeitos e poros nas fronteiras de grão. Esta evidência está relacionada com a baixa mobilidade dos adátomos na superfície do filme em crescimento e do efeito “sombra”. Existe uma nucleação contínua de grãos na superfície do filme, que se desenvolvem na direção do fluxo de vapor incidente e terminando em forma de abóboda. É

nesta Zona onde estão representados os filmes com uma diminuição na performance de propriedades relativamente ao material maciço.

A Zona T é representada para valores de temperatura homóloga e Pressão (P) imediatamente superiores ao limite superior da Zona 1. Apresentam uma estrutura colunar extremamente densa a qual está relacionada com a mobilidade dos adátomos pelo aumento da temperatura homóloga. A densificação é então favorecida pela diminuição da pressão de pulverização visto que o valor máximo da distribuição de energia das espécies que bombardeiam o filme em crescimento aumenta a mobilidade dos adátomos. A difusão através das fronteiras de grão é então comprometida e relativamente limitada, pelo que ocorre um crescimento competitivo dos grãos que originam colunas em forma de “V” e uma estrutura não homogénea ao longo da espessura do filme. Normalmente os filmes localizados nesta zona apresentam tensões de compressão e propriedades muito próximas às correspondentes do material maciço.

Através da Zona 2 estão reproduzidos os filmes com uma morfologia colunar, densa com tamanhos de grão crescentes que se podem estender por toda a espessura do filme, consequência da alta mobilidade dos adátomos e pelo facto do processo dominante se focar na difusão superficial. Por último subsiste a Zona 3 onde a difusão maciça é favorecida e onde ocorrem processos de recristalização, resultando filmes extremamente densos com tamanhos de grão elevados. Em ambas as zonas, a pressão não realiza uma influência apreciável pelo que a principal responsável pelo processo de transformação do tipo de estrutura cristalina é de facto a mobilidade dos adátomos.

Uma vez que o SZD proposto por Thornton não considera o efeito do bombardeamento iónico adicional provocado pela polarização do substrato (*bias*), Messier et al. [32] propuseram um diagrama modificado SZD, onde o eixo de pressão é permutado por um eixo de energia dos iões. No entanto, os seus esforços revelaram-se infrutíferos uma vez que, nesse diagrama não estavam representadas a importância do rácio de átomos/iões que chegam ao substrato, a diferença de massa entre iões e átomos do filme e a eventual larga distribuição de energia que os iões possam conter. Respondendo a estas necessidades, André Anders [33] propôs recentemente um novo diagrama SZD para o processo HiPIMS seguindo as zonas familiares do SZD de Thornton com o mesmo significado (Figura 2.5). Para tal, ao invés de usar um eixo da temperatura homóloga recorreu a um eixo de temperatura generalizada adicionando um termo que tem em conta o efeito da energia

potencial das partículas que chegam ao substrato sobre temperatura. Substitui o eixo linear de pressão por um eixo logaritmo de energia normalizada, tendo em consideração os movimentos e efeitos de aquecimento devido à energia cinética das partículas bombardeantes. Acrescentou e definiu um novo eixo Z que tem em consideração a espessura do filme, refletindo a variação desta com a densificação do filme.

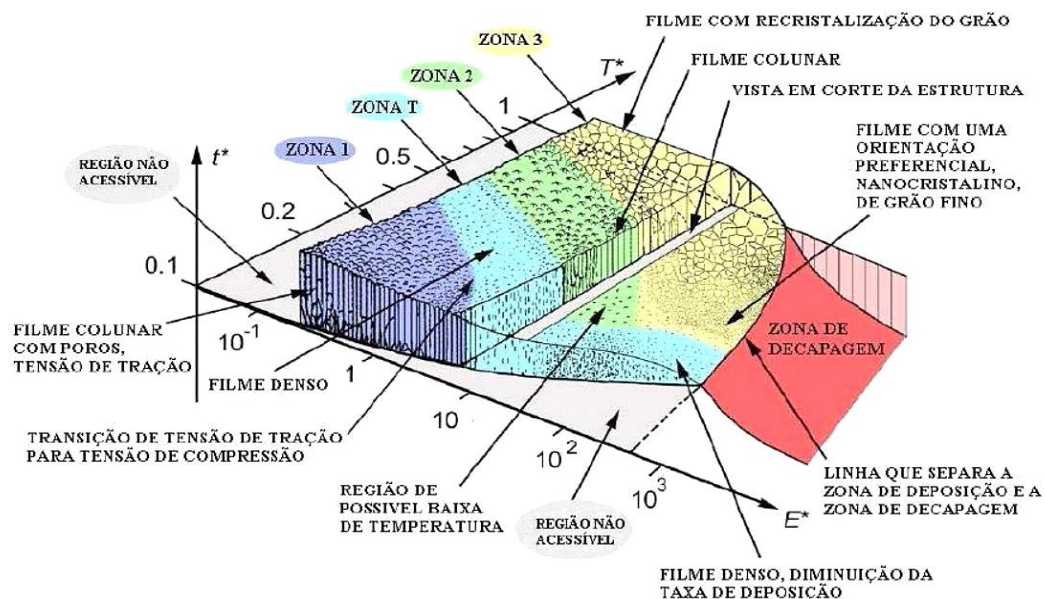


Figura 2.5. Diagrama SZD proposto por Anders et al. (modificado de [33]).

Através desta última abordagem Anders et al. [33] inseriu uma nova zona à qual deu o nome de Zona de Decapagem. Nesta zona, os valores de energia são superiores ao valor crítico, consequência da diminuição da espessura dos filmes para valores mais altos do eixo de energia normalizado. Estendeu a Zona T para valores maiores de energia normalizados dando origem à deposição de filmes mais densos e a Zona 3 advinda da deposição de filmes nanocristalinos com baixo tamanho de grão e orientação preferencial.

2.4. Filmes de Tântalo depositados por pulverização catódica

Até aos dias de hoje, não existe um consenso sobre as causas e os parâmetros de deposição responsáveis pelo aparecimento de β -Ta na deposição de filmes finos por pulverização catódica. Alguns autores afirmam que o mecanismo responsável pela deposição das fases α e β para o Tântalo está diretamente relacionado com o tipo de substrato utilizado.

A incorporação de impurezas é outra razão dada para a transformação fásica. Por outro lado, a energia dos iões que bombardeiam o filme durante a deposição tem uma forte influência na estrutura cristalográfica. As principais conclusões referidas na literatura acerca de cada um destes fatores são apresentadas nas três primeiras partes desta secção. Na última parte é feita uma breve revisão acerca da microestrutura e morfologia dos filmes de Ta.

2.4.1. Influência do substrato

Feinstein et al. [34] depositaram filmes de Tântalo sobre diversos tipos de substratos, os quais dividiram em três categorias diferentes, concluindo que:

- Óxidos ou substratos que formam óxidos à superfície à temperatura ambiente (vidro, Ta₂O₅, Quartzo, Safira, Cu, Si e SiO₂) favorecem a nucleação da fase β;
- Materiais que não formam óxidos na superfície à temperatura ambiente (Au, Pt, Rh, Be e W) beneficiam a nucleação da fase α;
- Os restantes substratos, que não formam óxidos à temperatura ambiente, mas quando expostos a temperaturas elevadas os formam (Mo, Ta₂N, Si₃N₄) originam à temperatura ambiente α-Ta e quando oxidadas β-Ta.

Esta abordagem sugere a existência de um forte efeito cristalográfico epitaxial da fase nucleada, no entanto, existem vários estudos contraditórios a esta abordagem, tendo sido detetadas exceções à conclusão do autor. Recentemente, Hieber et al. [35] sugerem que a formação da fase β depende da capacidade de reação dos átomos depositados de Tântalo com o substrato, uma vez que, como resultado desta reação, poderia ser gerada uma intercamada que iria favorecer o crescimento de β. Por outro lado, Navid et al. [36] indicam que a influência do substrato pode ser anulada se o substrato conter uma intercamada de α-Ta, que por sua vez, irá favorecer a deposição e crescimento de mais α-Ta.

Lubica et al. [37] verificaram uma forte influência quanto ao material do substrato, após terem observado o depósito de α-Ta em substratos Ti-Al-Nb e, β-Ta em substratos Co-Cr-Mo para as mesmas condições de deposição. No entanto, por alteração quer das condições de limpeza, polarização de substrato ou potência do processo de deposição, a composição fásica presente nos filmes de Tântalo era alterada contrariando o estudo de Feinstein et al. [34].

Aquecendo um substrato que contenha um filme de β -Ta durante a deposição a temperaturas superiores a 750 °C, pode ocorrer uma transformação de fase, sendo possível obter α -Ta revogando o papel do substrato. Contudo, este aquecimento durante a deposição pode ser prejudicial e pode conduzir a uma alteração do tamanho de grão, afetando e conduzindo a uma mudança drástica do estado de tensões no filme, como demonstrado por Clevenger et al. [16].

2.4.2. Contaminação residual

As condições de contaminação são extremamente importantes na deposição de filmes finos, especialmente referentes ao teor de gases residuais presentes na câmara de deposição como: Azoto, vapor de água e Oxigénio. Estes gases residuais são conhecidos por possuírem uma grande afinidade com os mais diversos materiais, não sendo o Tântalo uma exceção. São designados como gases reativos e em certas quantidades formar nitretos, óxidos ou hidretos, assim como introduzir tensões indesejáveis, modificando a estrutura e morfologia dos filmes depositados nas mais diversas técnicas de deposição catódica.

Read et al. [7] referem que o crescimento preferencial de α -Ta está diretamente relacionado com as pressões residuais de gases reativos presentes na câmara de deposição na realização do vácuo, pois à medida que estas aumentavam, a fase α prevalecia sobre a fase β . Elaborando a ideia que a estrutura cristalina CCC de α -Ta seria uma estrutura mais “aberta”, G. Das [38] refere que os interstícios (impurezas) se poderiam de certa forma, reordenar em concentrações extremamente baixas, conduzindo à nucleação e crescimento de outro tipo de estrutura diferente da sua estrutura principal, onde as principais responsáveis por esse fenómeno, seriam as tensões de tração e compressão existentes no filme. Os autores indicam ainda que várias impurezas reativas e não reativas poderiam ficar aprisionados no sistema de vácuo e durante a deposição as impurezas reativas poderiam reagir com o Tântalo, influenciando a composição física dos filmes obtidos.

Lubica et al. [37] apoiam este pressuposto ao obterem uma mudança de fase de β para α com o aumento do teor em Oxigénio para os seus substratos. Relacionaram a obtenção da fase α nas suas deposições, com o aumento de tensões compressivas causadas pela introdução de Oxigénio no decorrer da deposição, no mesmo modo que, Gersteng et al. [39], Krikorian [40] e Baker [41] observaram que para as mesmas condições de deposição onde outrora predominava a fase β , um aumento na concentração de Oxigénio ou Azoto na

atmosfera de descarga era possível obter a fase α . Contrariando os autores acima mencionados, Westwood et al. [42] arguiu que o incremento do teor de pressão parcial de Oxigénio na descarga, estava relacionado com a formação da fase β e interpretou esta fase como sendo uma estrutura fásica estável com a finalidade de acomodar as impurezas a níveis superiores aos níveis de solubilidade limite da fase α .

Feinstein et al. [34] concluíram que a presença de Oxigénio ou Hidróxidos na superfície do substrato era uma condição essencial para que num estágio inicial de nucleação fosse possível obter a fase β e não essencial para a fase de crescimento do filme. Por outro lado, Schauer et al. [43,44] contrariaram esta afirmação, indicando que as impurezas não só contribuíam para a nucleação, como também para o crescimento de β -Ta. Zhou et al. [45] verificaram que era possível diminuir o teor em Oxigénio e outros tipos de impurezas pelo aumento da potência do processo de deposição, e apesar de apenas terem conseguido obter filmes com a fase β , existia uma mudança no crescimento preferencial de β (200) para β (202). Concluíram ainda que á medida que a relação O/ Ta diminuía, ocorria uma redução do tamanho de grão responsável por esta alteração da estrutura que conduziria a uma mudança na propriedade de resistência elétrica.

Até aos dias de hoje permanece uma incógnita como a incorporação de uma contaminação no processo de deposição influencia ou favorece a formação de uma das fases cristalinas do Tântalo no processo de pulverização catódica.

2.4.3. Bombardeamento durante a deposição

Os estudos realizados sobre papel do efeito da polarização do substrato na deposição de filmes finos de Tântalo não são claros e não se sabe com exatidão qual o seu verdadeiro impacto, no crescimento preferencial de uma das fases. Vários autores mencionam que a polarização do substrato contribui para a melhoria das condições de vácuo ou mesmo da superfície dos substratos, influenciando assim indiretamente as fases depositadas. Por exemplo, G. Das [38] menciona que a utilização de uma polarização do substrato de valor igual ou inferior a -100 V em RF e DC induz o aparecimento de β -Ta em amostras que anteriormente apenas possuíam α -Ta, atribuindo esta alteração ao efeito combinado da polarização do substrato com o teor residual de gases reativos. Referiu que ao aplicar uma polarização no substrato, as impurezas fracamente ligadas seriam repulverizadas contribuindo para um aumento do bombardeamento e melhorando as condições de vácuo e

limpeza. Em conformidade com os autores mencionados, Maissel et al. [46] concluem que a fase β era obtida para valores de polarizações de substrato muito baixos uma vez que, os iões positivos eram atraídos para o substrato com valores demasiado baixos para que o bombardeamento fosse eficiente. No entanto, ao aumentarem a polarização do substrato, era possível obter uma limpeza mais eficiente e seria formado α -Ta.

É sabido que a polarização no substrato aumenta o bombardeamento pelo que vários autores concluíram que as propriedades dos filmes de Ta são diretamente influenciadas pela transferência de momento e energia para o filme em crescimento. Por exemplo, Catania et al. [47,48] reportaram que a fase β -Ta era depositada através para uma polarização do substrato igual ou inferior a -100 V, sem uma mudança dramática nos níveis de impureza do filme obtido (Figura 2.6).

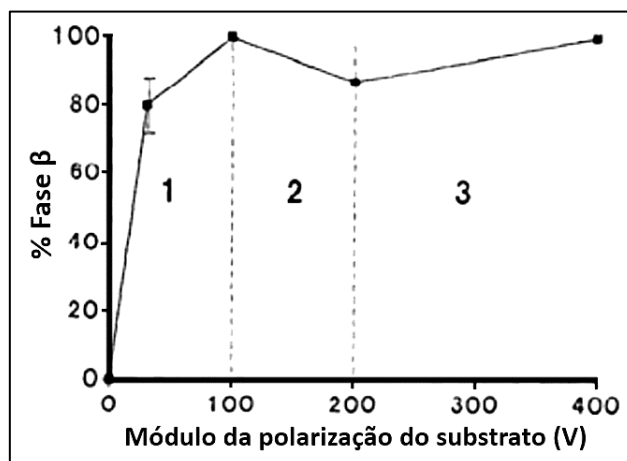


Figura 2.6. Quantidade relativa de β -Ta a diferentes polarizações de substrato (modificado de [47]).

Esses resultados sugeriram que a formação de β -Ta não seria controlada por efeito da impureza, mas pela relação da dispersão e modificação de tensões no filme. Em outro estudo [49] estes autores indicam que a aplicação de uma polarização do substrato tardia no estágio de crescimento do filme seria mais importante que durante a nucleação deste no substrato, e este deslocamento de condições iniciais favoreciam a formação da fase oposta. Concluíram que a esta transformação de fase estaria associada a um *momentum* e a sua transferência seriam os fatores principais na formação de fases.

Ino et al. [50] publicaram um diagrama de deposição de fases experimental em que as fases presentes nos filmes depositados são assinaladas em função da energia dos iões

que incidentes no filme em crescimento e do fluxo normalizado de iões (Ar^+/Ta). A deposição de filmes puros de α -Ta só foi conseguida para energias inferiores a 20 eV, i. e., para polarizações negativas do substrato inferiores a -20 V, e fluxos iónicos normalizados acima de 14. É de notar, no entanto, que os elevados valores de fluxo iónico foram obtidos através de um processo de ionização adicional do plasma. A deposição da fase β -Ta a mais altas energias foi atribuída ao excessivo bombardeamento e consequente criação de defeitos nos filmes. Por outro lado, a baixa energia a mesma fase é obtida se o fluxo iónico não for suficiente para fornecer energia necessária à formação da fase α -Ta (Figura 2.7).

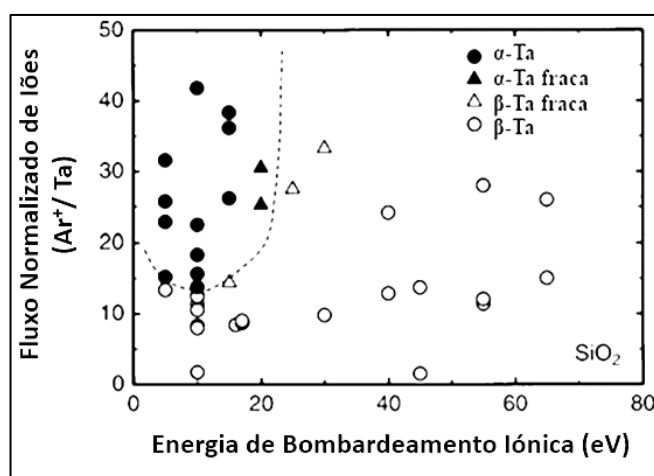


Figura 2.7. Dependência da formação de fases de Ta em substratos de SiO_2 , em deferimento da energia iónica cinética e fluxo de iões (modificado de [50]).

Por último, Ren et al. [51] usando o processo de RF afirmam que a energia despendida pelos iões durante bombardeamento durante o processo de deposição afeta de forma significativa a estrutura cristalográfica dos filmes finos de Tântalo. Surpreendentemente nos seus resultados conseguiu obter a fase α para polarizações de substrato superiores a -100 V usando substratos de Si. Para energias mais baixas, obteve a fase β ou uma fase mista composta por α e β contrariando os estudos existentes que demonstravam o aparecimento de α -Ta para polarizações de substrato iguais ou inferiores a -20 V e β -Ta ou fase mista para valores de polarizações do substrato superiores.

2.4.4. Microestrutura e morfologia superficial dos filmes de Ta

Estudando o efeito da pressão de deposição na produção de Filmes finos de Ta em DCMS, Navid et al. [36] depositaram filmes finos de Ta em substratos de Si, observando

microestruturas (Figura 2.8) e morfologias (Figura 2.9) distintas à medida que a pressão de deposição aumentava de 0,3 para 1,4 Pa. Para filmes que apenas apresentavam β -Ta com picos de difração (101), (400) e (621), a sua morfologia aparentemente densa, indicava estruturas com características angulares, não muito definidas e de baixo volume. O aumento da pressão de deposição para 0,7 Pa, conduziu a uma transformação de fase de β para α -Ta, exibindo picos desta última fase relativamente a (110), (200) e (211). Em relação à morfologia do filme depositado, os autores observaram a perda das características angulares e o ganho em características lamelares do tipo filamentos. A 1,4 Pa, os autores voltam a obter β -Ta, no entanto, com um maior número de picos de difração: (002), (202), (602), (513). Assistiram ainda a uma nova alteração na morfologia, mais próxima do obtido a 0,3 Pa. Este último resultado seria o esperado pelos autores, devido à constituição física do filme depositado, uma vez que tal como o filme depositado a 0,3 Pa, este apenas continha β -Ta.

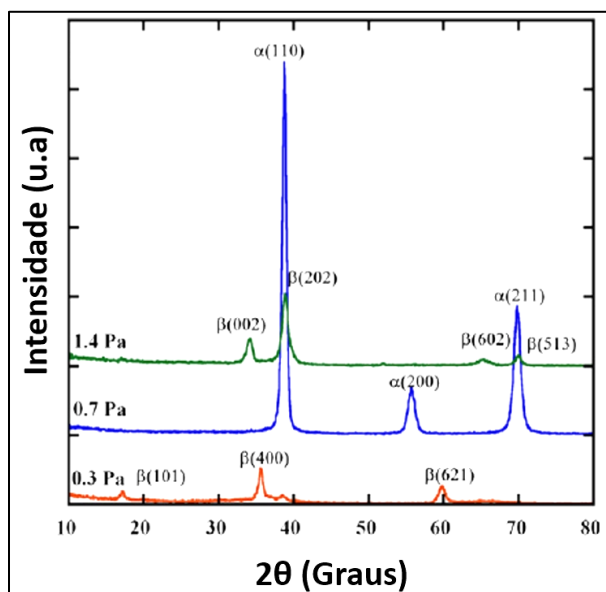


Figura 2.8. Microestruturas dos filmes depositados por Navid et al. a diferentes pressões de deposição (modificado de [36]).

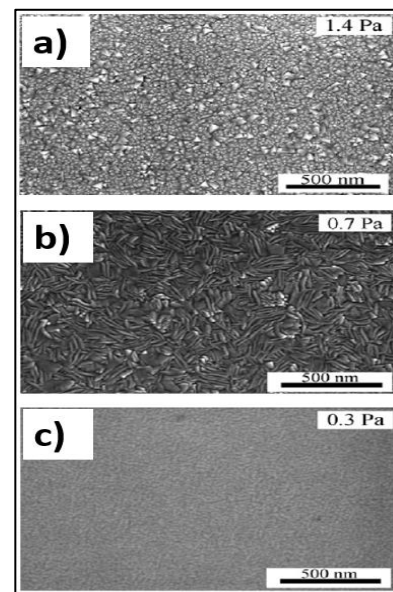


Figura 2.9. Morfologia de superfície dos filmes depositados Navid et al. (modificado de [36]): a) 1,4 Pa; b) 0,7 Pa e c) 0,3 Pa.

Ren et al. [51] no estudo relativo ao bombardeamento em filmes finos de Ta puderam observar estruturas e morfologias diferentes consoante a polarização do substrato aplicada (Figura 2.9). Quando a única fase presente nos filmes era correspondente a α -Ta, estes apresentavam uma morfologia densa com grãos bem definidos igualmente espaçados com características lamelares (Figura 2.10-a). Em contraste, os filmes que continham apenas β -Ta apresentavam uma morfologia com características mais finas com grãos distribuídos

numa rede de “nervuras” (Figura 2.10-b). Por último, quando os filmes continham um misto de fases ($\alpha+\beta$) Ta, a morfologias da sua superfície apresentavam estruturas menos regulares e com características menos distintas (Figura 2.10-c). Estes filmes apresentavam ainda um maior valor de rugosidade, consequência que os autores atribuíram à quantidade de saliências que estes filmes apresentavam.

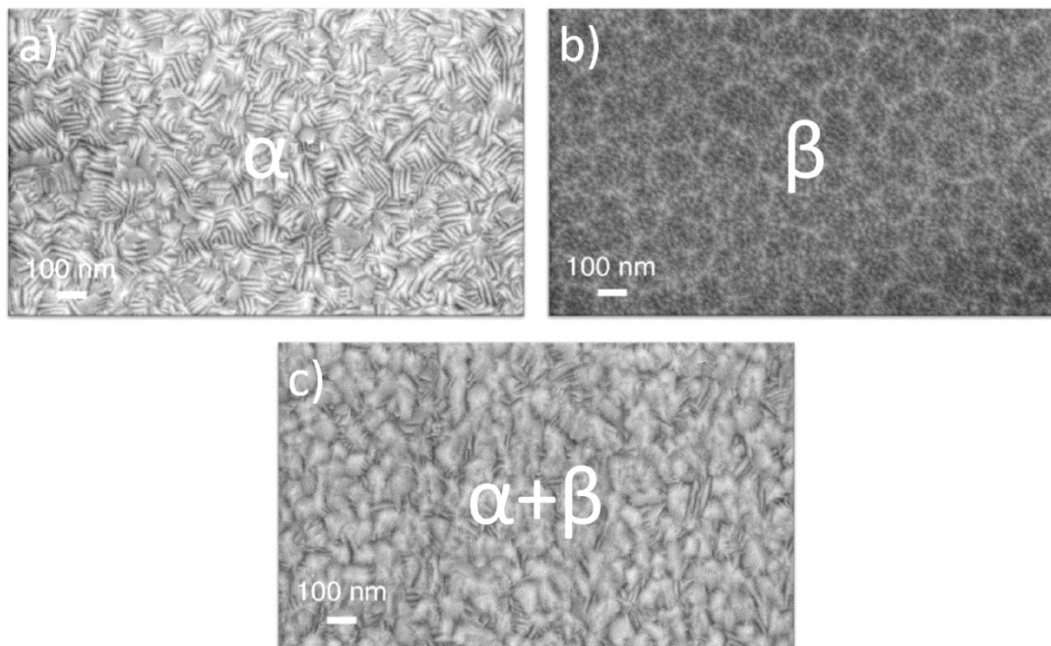


Figura 2.10. Morfologia dos filmes depositados por Ren et al. em substratos de Si (modificado de [51]): a) α -Ta; b) β -Ta; c) ($\alpha+\beta$) Ta.

2.4.5. Filmes de Ta depositados por HiPIMS

Contrariamente a outros processos de pulverização catódica, as potencialidades do processo HiPIMS na deposição de filmes de Ta foi, até à data, pouco explorada e tem despertado muita curiosidade no seio científico.

Lin et al. [52] observaram que o aumento da polarização do substrato conduzia para uma alteração da estrutura e morfologia dos filmes depositados de Ta, tal como Ren et al. [51]. Com uma polarização do substrato de -30 V a composição fásica do filme de Ta sofria uma alteração, deixando de exibir apenas a fase β segundo as orientações preferenciais (002) e (513), assumindo uma composição fásica mista com o aparecimento de reflexões de α -Ta (110), (211) e (200). Para uma polarização do substrato de -50 V e superiores, β -Ta desaparecia e a fase correspondente a α -Ta prevalecia (Figura 2.10). Observaram ainda que tanto as larguras destes difratogramas como a posição relativa aos picos de difração, diminuía com a aplicação de uma polarização do substrato superiores a -50 V. Os autores

atribuíram este efeito ao acréscimo provocado pelo bombardeamento iônico que por sua vez iria favorecer o alívio de tensões. Além desta consequência, puderam observar a densificação e a perda das características das estruturas colunares (Figura 2.11), assim como, um decréscimo na dureza e um aumento no módulo de Young.

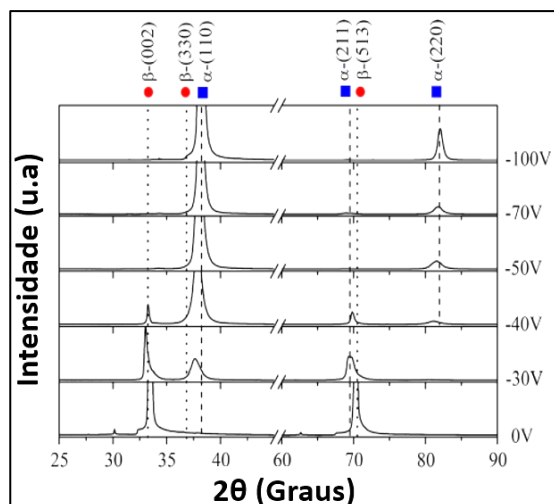


Figura 2.11. Estrutura dos filmes depositados por Lin et al. (modificado de [52]).

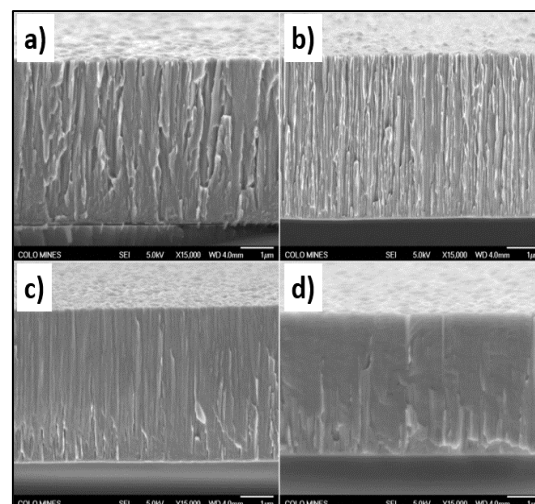


Figura 2.12. Morfologia em corte transversal dos filmes depositados por Lin et al. (modificado de [52]): a) 0 V; b) -30 V; c) -50 V e d) -70 V.

Alami et al. [53] estudaram o efeito da polarização do substrato em deposições de Ta em HiPIMS em substratos de Si (Figura 2.12). Observaram que todos os difratogramas sofriam um pequeno desvio à esquerda quando comparados com os picos padrão de β -Ta devido à alteração do plano de tensões, consequência do forte bombardeamento iônico que ocorre durante o crescimento do filme inerente ao processo HiPIMS, sendo este efeito, manifestado fortemente para o filme obtido para uma polarização de substrato de -90 V. Todos os seus filmes possuíam β -Ta com uma direção preferencial (002), no entanto, usando uma polarização de -70 V a quantidade relativa desta fase em comparação a α -Ta (110) era extremamente reduzida. Os autores foram capazes de obter duas mudanças de fase nas suas deposições. Partindo de β -Ta (002) o aumento da polarização do substrato para -50 V permitiu os autores obterem um filme constituído por α (110) e β (002). Aumentando a uma polarização de substrato para -90 V o filme obtido apenas continha β (002).

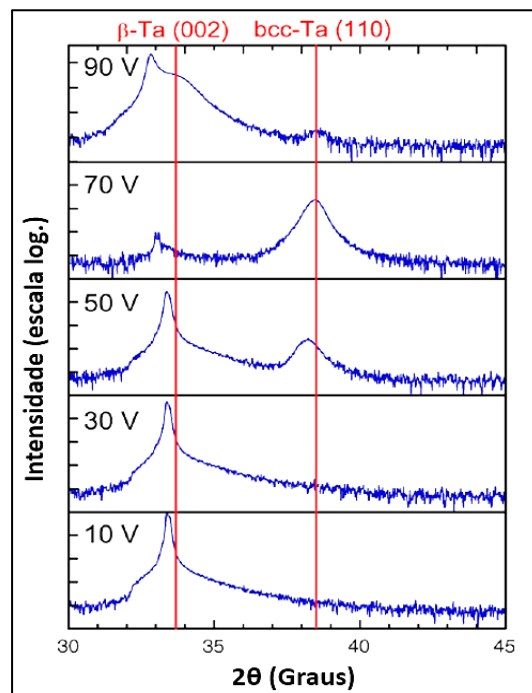


Figura 2.13. Difração raios-X das amostras obtidas por Alami et al. (modificado de [53]).

Hans et al. [54] foram incapazes de obter α -Ta, ou quaisquer vestígios desta mesma fase, em deposições de Ta em substratos de Si tanto no processo HiPIMS como em DCMS. Da análise estrutural por difração de raios-X, verificaram que todos os filmes continham β -Ta com direções preferenciais (002), (003) e (006). Apesar dos filmes obtidos pelos autores conterem apenas β -Ta, a morfologia retratada por SEM em corte transversal era diferente (Figura 2.13). Ambos os filmes continham estruturas colunares, no entanto estas eram muito mais pronunciadas no filme obtido por DCMS. Por outro lado, o filme realizado por HIPIMS possuía uma zona mais densa, entre a superfície do filme e as estruturas colunares, indiciando um crescimento colunar diferente durante a deposição de Ta.

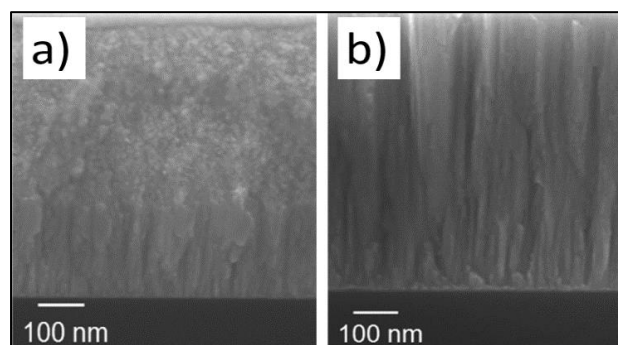


Figura 2.14. Imagens SEM em corte transversal de β -Ta (modificado de [54]):
a) HiPIMS com espessura de 600 nm, b) DCMS com espessura de 650 nm.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Técnicas de caracterização

O presente trabalho conteve uma componente prática dedicada à análise e caracterização dos filmes de Tântalo no que diz respeito à sua estrutura, dureza, morfologia e espessura. Na Tabela 3.1 estão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho assim como a sua finalidade. Nas secções seguintes são apresentados os equipamentos utilizados tanto para a deposição, como para a caracterização dos filmes de Ta sendo ainda apresentados os seus principais parâmetros de funcionamento. Uma análise mais profunda e pormenorizada sobre cada técnica de caracterização pode ser consultada por leitura do Anexo A.

Tabela 3.1. Técnicas de caracterização.

Técnica de Caracterização	Propriedade
Difração Raios-X	Estrutura
Nanoidentação	Dureza
Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) Microscopia de Força Atómica (AFM)	Morfologia
Perfilometria Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)	Espessura

Para além destas técnicas de caracterização foi realizado ainda um exame de distribuição de energia dos iões (IEDF) que chegam ao substrato num estudo preliminar. A sua medição, objetiva a descrição qualitativa das energias envolvidas durante o processo de pulverização DOMS nas deposições de Tântalo.

3.1.1. Análise do plasma

A distribuição de energia dos iões do plasma gerado por DOMS com um alvo de Ta (IEDF - Ion Energy Distribution Function) foi medida no Lawrence Berkeley National

Laboratory (LBNL) em San Francisco nos Estados Unidos da América. Para esse efeito foi utilizado um espectrómetro electroestático de massa de plasma de quatro polos (*HIDEN EQP 300*). Este equipamento possui a capacidade de medição até 1 kV/carga e é assistido por uma bomba turbo de 70 l/s. O alvo de Tântalo, com 99,95 % de pureza com diâmetro de 760 mm, foi colocado em frente ao orifício do espectrómetro *EQP* (100 µm diâmetro) a uma distância de 10 cm entre eles. Foi usada uma potência média de 600 W para ambos os processos de pulverização catódica DOMS e DCMS. As leituras IEDFs foram obtidas entre 0 e 100 V, um passo de 0,5 V e um tempo de aquisição de 1000 ms. Após as leituras, os dados obtidos em bruto foram corrigidos para os iões de carga dupla, multiplicando a tensão de verificação por dois e dividindo o número de contagens por dois. Foram analisadas as distribuições de energia para os iões: Ta⁺, Ta²⁺, Ar⁺ e Ar²⁺.

Como já foi referido a medição das distribuições de energia dos iões foi realizada no LBNL numa câmara de deposição diferente da utilizada para a deposição de filmes de Ta neste trabalho. Assim de algumas das condições experimentais (tamanho do alvo, campos magnéticos gerados pelo cátodo, distância ao substrato, ...) utilizadas para gerar os plasmas durante as medidas das distribuições de energia foram necessariamente diferentes daquelas utilizadas durante as deposições. Já os parâmetros experimentais (pressão de trabalho, densidade de potência média no tempo e de potência de pico) foram escolhidos para minimizar a diferença entre os plasmas utilizados durante as deposições e durante as medidas de distribuição de energia dos iões dentro dos limites experimentais. Enquanto as distribuições de energia dos iões obtidas com os valores mais baixos de P_p devem ser semelhantes em ambas as câmaras, já que em ambos os casos correspondem aos valores experimentais mínimos para geral o plasma, as distribuições obtidas para valores mais altos de P_p podem ser significativamente diferentes. Assim os resultados obtidos na análise do plasma devem ser utilizados de uma forma qualitativa, i.e., devem ser interpretados em termos de tendências mais do que em termos quantitativos.

3.1.2. Difração por raios-X (DRX)

A análise estrutural dos filmes foi realizada por difração de raios-X recorrendo a um difractómetro *PANalytical X'Pert PRO*. Este equipamento contém uma ampola com foco em linha (PW3373/10) com anticátodo de cobre ($K\alpha_1=0,15406$ nm). Na Tabela 3.2 são apresentadas as condições experimentais utilizadas para a aquisição dos difratogramas.

Todos os difratogramas foram adquiridos em geometria simétrica ($\theta/2\theta$) com um feixe de raios-X de reduzida divergência. O tratamento de dados foi realizado recorrendo ao programa *X'pert Graphics* tendo-se procedido à identificação e indexação das fases presentes dos filmes obtidos.

Tabela 3.2. Parâmetros DRX.

Parâmetros	Condições	Unidades
Modo	Convencional	---
Tensão de aceleração	45	kV
Corrente de feixe	40	mA
Passo	0,025	°
Tempo de aquisição	1,5	s

3.1.3. Nanoidentação

Para a medição da dureza foi utilizado o equipamento da marca *MicroMaterials NanoTest*. Foi utilizado um indentador de diamante Berkovich com um módulo de Young de 1040 GPa e um coeficiente de Poisson de 0,07, sendo o coeficiente de Poisson (ν) para o Tântalo de 0,36 e o do Silício de 0,3. A carga máxima ($F_{m\acute{a}x}$) utilizada para a medição da dureza foi de 10 mN.

3.1.4. Perfilometria

A espessura dos filmes foi determinada numa primeira abordagem através do uso de um perfilómetro da marca *MAHR*, modelo *Perthometer S4P*. Este equipamento tem a particularidade de estar munido de um apalpador ótico (*MAHR Perthen-Focodyn*) capaz de efetuar o varrimento da superfície dos filmes obtidos numa gama de 0,5 μm . Uma vez obtidas as leituras das espessuras por este equipamento, foi numa abordagem posterior, realizado o confronto com o resultado das imagens obtidas por SEM em corte transversal. Os resultados deste exame permitiram o cálculo da taxa de deposição que foi calculada através da razão entre a espessura e o tempo decorrido de cada deposição.

3.1.5. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Os estudos morfológicos dos filmes finos depositados foram realizados através de um microscópio eletrónico de varrimento ambiental de alta resolução (*Schottky*), com microanálise por raios-X e análise de padrões de difração de eletrões retro difundidos, modelo *Quanta 400FEG ESEM*, marca *EDAX Genesis X4M*. As imagens foram obtidas com uma ampliação de 25000 com feixe de 2 kV em corte transversal. Mantendo a mesma voltagem do feixe, foram ainda obtidas imagens das morfologias de topo das amostras a uma ampliação de 100000.

3.1.6. Microscopia de força atómica (AFM)

Para as análises efetuadas recorreu-se ao modo de contacto onde a ponta do cantilever e as amostras estão em contacto permanente durante a varredura por rastreio (linha a linha). Os contornos das superfícies são medidos diretamente através da deflexão do cantilever.

Foi utilizado um equipamento da marca *Bruker* modelo *Innova* com um scanner com capacidade até 100x100 μm^2 e com uma ponta de Silício com cerca de 8 nm de diâmetro. Para análise dos resultados foi usado o software *Gwyddion*.

3.2. Materiais e processo de deposição

3.2.1. Materiais utilizados

Para as deposições foi usado um alvo de Ta, com uma pureza de 99,99 % com uma dimensão de 150x150 mm^2 e uma espessura de 100 μm . Como substratos, foram utilizados substratos de Silício ajustados às dimensões 20x20 mm^2 e 10x10 mm^2 a partir de bolachas de Silício monocristalino com orientação preferencial [100]. Tipicamente foram usados quatro substratos de Si, dois 20x20 mm^2 e dois 10x10 mm^2 . Previamente a cada deposição os substratos foram sujeitos a uma limpeza por ultrassons num banho de acetona e álcool durante 10 min. De seguida, estes foram secos e colados com cola prata em porta-substratos de Alumínio. Nos substratos de Silício de menores dimensões, foi colocado ainda uma gota de boro e feito um risco por caneta de acetato de modo a que após deposição possa ser removida mecanicamente com recurso a uma solução de acetona e seja praticável a medição da espessura do filme depositado.

3.2.2. Câmara de deposição

O processo de pulverização catódica foi realizado recorrendo a um equipamento de marca *Hartec* (Figura 3.1). Na sua essência, este equipamento é constituído por uma câmara de deposição, um sistema de vácuo e um sistema de manipulação de gases. A câmara de deposição consiste num cubo de aço inoxidável de dimensões 40x40x40 cm³. No seu interior, junto a uma das paredes, está um cátodo arrefecido a água com um sistema móvel, o qual possibilita o ajustamento da sua distância em relação ao porta-substratos, situado no centro da câmara de deposição. Para que seja possível o funcionamento em modo magnetrão, estão colocados ímanes por detrás do cátodo com o intuito da criação de um campo magnético, usado para sustentar a descarga na vizinhança do alvo. Estando as paredes da câmara ligadas à terra, estas irão funcionar como ânodo e deste modo é possível estabelecer a diferença de potencial fornecida pela fonte. A fim de evitar a contaminação dos substratos durante a fase inicial do processo de pulverização definido para a preparação do alvo existe um anteparo metálico (*shutter*) capaz de estabelecer uma barreira física entre os substratos e o alvo.

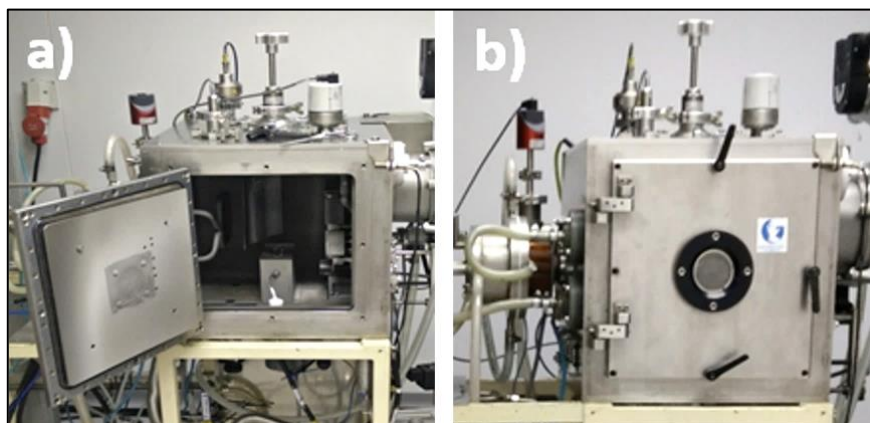


Figura 3.1. Câmara de deposição Hartec: a) câmara aberta; b) câmara fechada.

Em relação ao sistema de vácuo, este é constituído por uma bomba mecânica rotativa *Pfeiffer DUO 20M* e por uma bomba turbo molecular *Pfeiffer TMU 521*. A primeira bomba tem como finalidade a geração do vácuo primário (até 0,4 Pa), assim como, prestar assistência à segunda para a realização de alto vácuo. Anexada à câmara de deposição, encontra-se uma sonda da marca *Pfeiffer Single Gauge*, capaz de realizar a leitura da pressão dentro da câmara de deposição. O sistema de manipulação de gases permite introduzir e controlar o gás de descarga, Ar 99,999 %, através de uma válvula de fuga servo-assistida.

3.2.3. Fonte HiPIMS DOMS

Tal como já referido, a fonte usada para a realização das deposições HiPIMS DOMS é uma fonte proveniente da marca *Zpulsar Cyprium III*. Esta recorre a uma fonte DC interna que carrega um conjunto de condensadores. Uma vez carregados, existe uma descarga fornecendo a tensão ao alvo na forma de impulsos de curta duração, constituídos por um conjunto de oscilações tal como exemplificado na Figura 3.2.

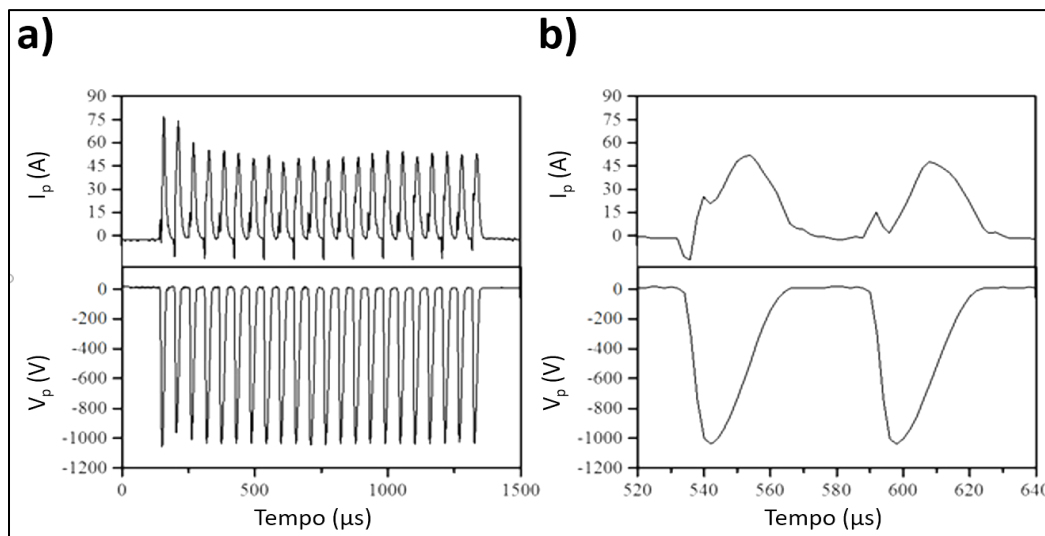


Figura 3.2. Forma dos sinais gerados pela fonte Zpulsar Cyprium III, durante a deposição de filmes finos de Ta: a) Forma de onda da corrente [A] e da voltagem [V] do alvo; b) Pequenas oscilações pulsadas que ocorrem durante a aplicação de um longo pulso.

A forma dos sinais de tensão gerados é caracterizada recorrendo a seis parâmetros. O tempo total do impulso é dado por D_i e através no número de impulsos por segundo obtém-se F_i . Como cada um dos impulsos é constituído por oscilações, é necessário definir o tempo que é aplicada a tensão no alvo t_{on} , assim como, o tempo decorrido para cada oscilação T . O parâmetro que tem influência direta no valor da tensão de cada uma das oscilações é definido por DC_{int} que representa a voltagem de carga da fonte DC interna do HiPIMS. Uma breve descrição sobre estes parâmetros, assim como as respetivas gamas de valores podem ser consultadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Parâmetros HiPIMS DOMS.

Abr.	Parâmetro	Descrição	Gama de Valores
DC_{int}	Voltagem da fonte interna	Voltagem de carga dos condensadores da fonte DC interna do HiPIMS	200 a 400 V
F_i	Frequência dos impulsos	Número de impulsos por segundo	1 a 1400 Hz
D_i	Duração do impulso	Tempo total dos impulsos	500 a 3000 μ s
T	Período das oscilações	Intervalo de tempo entre o início das oscilações	6 a 400 μ s
t_{on}	Tempo On das oscilações	Tempo que é fornecido tensão ao alvo	2 a 16 μ s
P_m	Potência média	Potência média de descarga	0,001 a 5 kW

Acoplado à fonte *Cyprium* existe um osciloscópio da marca *Owon* modelo *SDS7102*, que permite não só controlar como analisar a forma dos impulsos durante a descarga. Apesar da fonte poder operar em dois modos de funcionamento: manual e modo de controlo na potência de descarga, apenas este último foi explorado, objetivando o estudo e controlo da estrutura/microestrutura de filmes finos de Tântalo depositados por DOMS. Deste modo, durante o trabalho experimental foi assim necessário programar um ficheiro que definam os parâmetros D_i , t_{on} , T e P_m , enquanto que o parâmetro DC_{int} foi programado manualmente.

3.2.4. Estratégia deposição HiPIMS DOMS

Foram realizadas duas séries de deposições de filmes de Ta por DOMS assim como uma repetição de uma das deposições. A primeira série incidiu sobre o estudo da P_p , a segunda sobre a polarização do substrato. A repetição de uma deposição (HiPIMS-Ta-19) foi realizada com o intuito de efetuar uma comparação com a amostra HiPIMS-Ta-14. O nome atribuído a cada filme depositado por HiPIMS DOMS consiste na abreviação HiPIMS (referente ao processo usado), Ta (indicativo do material que se pretende depositar) e o número da amostra. Os parâmetros de deposição utilizados na elaboração deste trabalho, estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Parâmetros de deposição DOMS e polarização do substrato usados na deposição de filmes finos de Ta ($P_m=1,2$ kW).

Amostra	Tempo (min.)	DC_{int} (V)	F_i (Hz)	D_i (μ s)	t_{on}/T (μ s)	P_p (kW)	Polarização (V)
HiPIMS-Ta-10	80	270	272	1250	6/50	49	0
HiPIMS-Ta-11	80	300	219	1250	6/50	66	0
HiPIMS-Ta-12	95	330	180	1250	6/50	82	0
HiPIMS-Ta-13	105	360	148	1250	6/50	105	0
HiPIMS-Ta-14	115	400	120	1250	6/50	130	0
HiPIMS-Ta-15	115	400	120	1250	6/50	130	-30
HiPIMS-Ta-16	125	400	121	1250	6/50	130	-50
HiPIMS-Ta-17	125	400	121	1250	6/50	130	-80
HiPIMS-Ta-18	144	400	120	1250	6/50	130	-120
HiPIMS-Ta-19	115	400	121	1250	6/50	130	0

3.2.5. Fonte DCMS

Para a realização das deposições em DCMS, foi utilizada uma fonte DC *Hüttinger PFG 7500*, com controlo de potência (corrente e voltagem) de forma a igualar a potência média em DCMS à potência de pico das deposições em DOMS (1,2 kW). Desta forma, foram efetuadas cinco deposições a diferentes polarizações de substrato compreendidas entre 0 a -120 V, mantendo a voltagem e a corrente do alvo a 333 V e 3,75 A, respetivamente.

Todas as deposições em DCMS foram realizadas como referência para posterior comparação da descarga com as deposições realizadas por HiPIMS DOMS. O nome atribuído a cada filme depositado por DCMS consiste na abreviação DCMS (referente ao processo usado), Ta (indicativo do material que se pretende depositar) e o número da amostra. As condições da realização destas deposições podem ser analisadas em pormenor através da Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Parâmetros de deposição DCMS e valores de polarização do substrato usados no estudo preliminar.

Amostra	Tempo (min)	Potência (kW)	Polarização (V)
DCMS-Ta-02	40	1,2	0
DCMS-Ta-03	41	1,2	-30
DCMS-Ta-04	42	1,2	-50
DCMS-Ta-05	44	1,2	-80
DCMS-Ta-06	45	1,2	-120

3.2.6. Polarização do substrato

Para que fosse possível estabelecer uma polarização do substrato foi usada uma fonte da marca *Zpulsar*, modelo *Vesta*. Esta fonte está diretamente ligada ao porta-substratos, que através de um computador de controlo e software fornecido pela mesma marca da fonte, permitiu examinar e controlar o valor do potencial fornecido ao porta-substratos, tendo sido usado o valor constante de -800 V durante 20 min durante o processo de limpeza do alvo. Após a limpeza do alvo o valor da polarização do substrato foi ajustado consoante as exigências da deposição. No caso das deposições realizadas com polarizações nulas, o substrato foi mantido isolado do resto da câmara de deposição.

3.2.7. Parâmetros de deposição comuns

Neste trabalho foi investigado o efeito da potência de pico em DOMS e o efeito da polarização do substrato, em DCMS e DOMS, na deposição de filmes de Ta. Os restantes parâmetros de deposição foram mantidos constantes com os valores apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Parâmetros de deposição mantidos constantes em ambos os processos de deposição.

Gás	Fluxo (sscm)	Pressão de deposição (Pa)	Distância alvo-substrato (mm)	Rotação do substrato (rpm)
Árgon	15	0,7	80	23,5

3.3. Processo de deposição

3.3.1. Metodologia utilizada nas deposições

A deposição de filmes de Ta por DOMS e DCMS consistiram em duas etapas. Numa primeira etapa, foi realizada a preparação e limpeza do alvo e dos substratos. Após regulação da rotação do porta-substratos e introdução de Árgon a um fluxo de 15 sccm e com o anteparo em frente ao porta-substratos, foi efetuada a regulação da pressão para 0,7 Pa através do ajuste da válvula que separa a câmara de deposição da bomba turbo-molecular (*gate*). De seguida, procedeu-se a um aumento de DC_{int} de forma gradual e cuidada, verificando a existência de arcos elétricos e o valor de pressão, corrigindo-a caso necessário. Mantendo a vigia e correção da pressão, procedeu-se ao aumento do valor da polarização do substrato até -800 V, uma vez mais de forma gradual e cuidada. Uma vez alcançado o valor desejado de polarização deu-se o início da limpeza do alvo, o qual perdurou durante 20 min.

Na etapa seguinte, realizou-se a deposição dos filmes através da diminuição do valor da polarização do substrato até ao estabelecido para deposição do filme e da remoção do anteparo para início da deposição.

Realizada a deposição, os substratos foram mantidos dentro da câmara de deposição, à mesma rotação inicial durante cerca de 2 horas de forma a minimizar os efeitos da diferença de pressões entre o interior da câmara e pressão atmosférica, uma vez que poderiam comprometer o estado de tensões dos filmes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudos preliminares

4.1.1. Análise da distribuição de energia dos iões em DOMS

A Figura 4.1 representa as distribuições de energia dos iões (IEDF) não metálicos ($^{40}\text{Ar}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{2+}$) que ocorrem nos plasmas DCMS e DOMS gerados a partir de um alvo de Ta. As IEDFs obtidas em modo DOMS foram medidas nos plasma gerados a diferentes potências de pico (37, 52, 84 e 114 kW). As distribuições de energia dos iões de Ar^+ exibem um pico centrado perto dos 5 eV com energia máxima por volta dos 8 eV (Figura 4.1-a) tanto em DOMS como em DCMS. Este pico é gerado pelos iões Ar^+ existentes no plasma em equilíbrio térmico e que são acelerados junto ao substrato devido a diferença de potencial entre este e o plasma. Este resultado está de acordo com os estudos de análise do plasma efetuados por Lin et al. [52] numa descarga MPPMS também com um alvo de Ta. Em relação à IEDF dos iões Ar^{2+} (Figura 4.1-b) observa-se para ambos os processos um pico centrado perto dos 9 eV que também tem origem na aceleração destes iões junto ao substrato devido ao potencial do plasma. O maior valor de energia deste pico em comparação com o pico observado na IEDF dos iões de Ar^+ deve-se a carga dupla dos iões de Ar^{2+} . Note-se que o número de iões de Ar^{2+} gerados em DOMS é cerca de uma ordem de grandeza superior ao gerado em DCMS enquanto quantidades semelhantes de iões Ar^+ são geradas em ambos plasmas. Todas as IEDFs dos iões Ar^{2+} obtidas em modo DOMS aprestam uma cauda a altas energias cujo máximo varia 30 e 48 eV com o aumento da P_p . Esta cauda não é observada quer nas IEDFs dos iões de Ar^+ quer nas IEDFs dos iões de Ar^{2+} obtidas em modo DCMS. Uma das possíveis causas para o aparecimento de iões energéticos poderá ser a transferência de momento entre os iões de Ar^+ e os iões as espécies metálicas (Ta^+ e Ta^{2+}) altamente energéticas geradas na descarga DOMS. Note-se, no entanto, que a grande maioria de iões Ar^{2+} possui baixa energia pelo que estes iões praticamente não exercem qualquer influência no crescimento do filme.

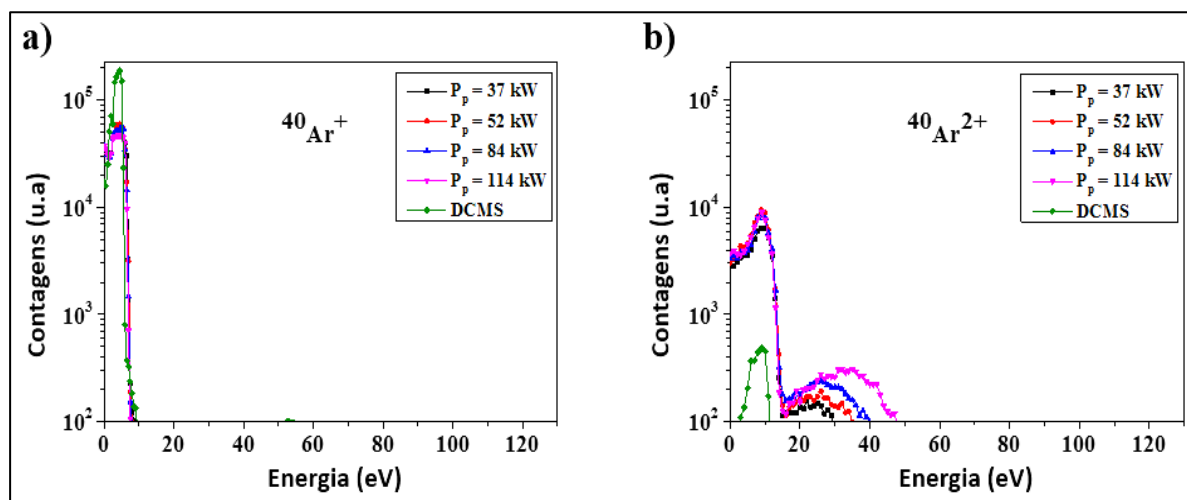


Figura 4.1. IEDFs em plasma DOMS e DCMS durante a deposição de filmes de Ta numa atmosfera rica em Ar das espécies não metálicas: a) $^{40}\text{Ar}^+$ e b) $^{40}\text{Ar}^{2+}$.

As distribuições de energia dos iões Ta^+ (Figura 4.2.- a) também apresentam um valor máximo por volta dos 5 eV, quer em DCMS quer em DOMS, resultante mais uma vez dos iões acelerados junto do substrato. No entanto, a IEDF dos iões de Ta^+ obtida em DCMS estende-se até aos 20 eV pelo que estes iões são significativamente mais energéticos do que os iões de Ar^+ produzidos na mesma descarga. Relativamente ao DOMS, as IEDFs estende-se até valores muito superiores do que em DCMS (acima dos 60 eV) independentemente do valor de P_p . A descarga DOMS produz portanto, iões metálicos de Ta^+ com energias muito superiores à descarga DCMS. Uma das possíveis causas para este resultado é a geração de voltagens muito superiores no cátodo em DOMS do que em DCMS. Note-se que o número de iões Ta^+ gerados diminui com o aumento da P_p o que deverá estar relacionado com o fenómeno de *back-attraction* já que valores mais elevados de P_p implicam um maior número de iões de Ta^+ atraídos de volta para o alvo.

Mais uma vez as IEDFs medidas para os iões Ta^{2+} apresentam um pico de baixa energia quer em DCMS quer em DOMS correspondente aos iões acelerados junto do substrato (Figura 4.2 b). À semelhança do observado para os iões de Ta^+ , as IEDFs dos iões de Ta^{2+} obtidas em modo DOMS estende-se até valores muito superiores de energia (entre 95 e 120 eV consoante a P_p aplicada) do que a IEDF obtida em DCMS. Por outro lado, tanto a energia máxima como o número de iões Ta^{2+} gerados nas descargas em DOMS aumenta com o aumento da P_p .

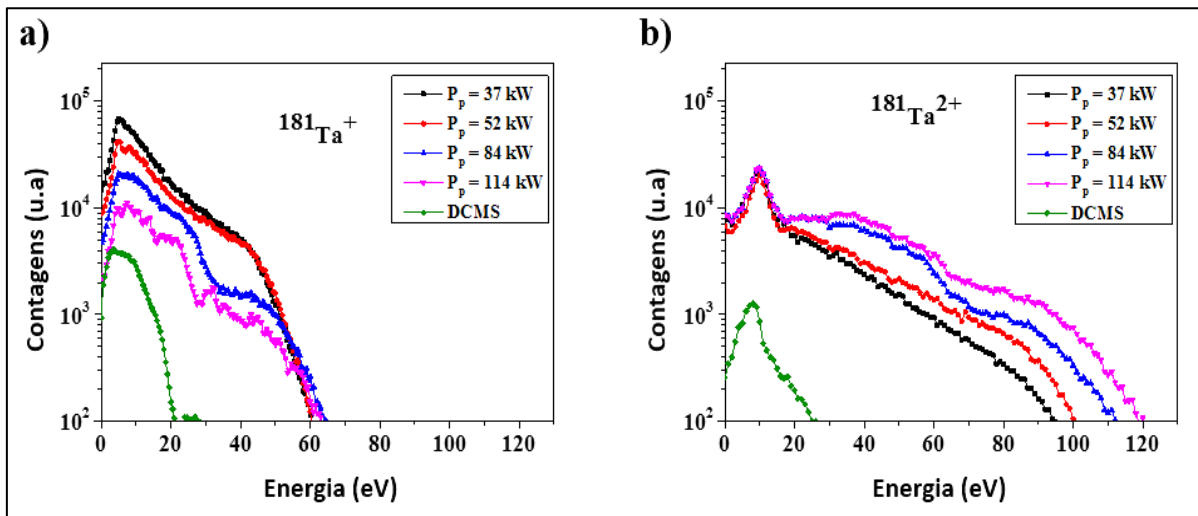


Figura 4.2. IEDFs em plasma DOMS e DCMS durante a deposição de filmes de Ta numa atmosfera rica em Ar das espécies metálicas: a) $^{181}\text{Ta}^+$ e b) $^{181}\text{Ta}^{2+}$.

Na figura 4.3 são apresentados o número de íons Ar^+ , Ar^{2+} , Ta^+ e Ta^{2+} gerados nas descargas correspondentes as figuras 4.1 e 4.2, calculados por integração das respectivas IEDFs. Apresenta-se também o número total de íons gerados em cada descarga. Enquanto a descarga DCMS é dominada pelos íons de Ar^+ , em DOMS a maioria dos íons gerados são metálicos. Para valores baixos de P_p a descarga é claramente dominada pelos íons de Ta^+ . Para valores mais altos de P_p são geradas quantidades semelhantes de íons Ar^+ e Ta^+ enquanto o número de íons de Ta^{2+} cresce significativamente. O número total de íons gerados é máximo na descarga obtida com $P_p = 37$ kW decrescendo para valores semelhantes ao DCMS com o aumento de P_p devido ao já referido efeito de *back-attraction*.

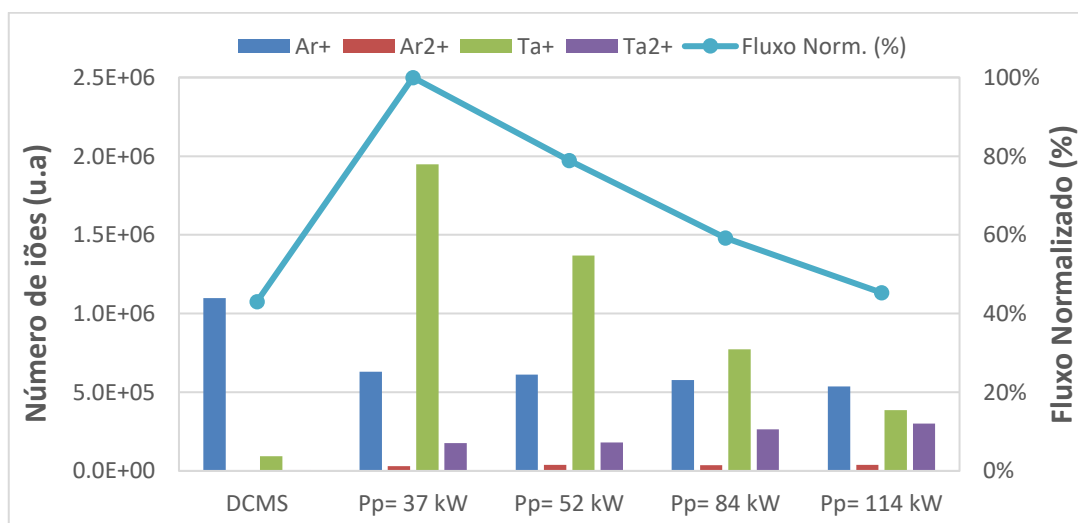


Figura 4.3. Influência da P_p de acordo com o número de contagens e fluxo de íons normalizado em DOMS em comparação com DCMS.

Na figura 4.4 são apresentadas as energias médias dos iões Ar^+ , Ar^{2+} , Ta^+ e Ta^{2+} gerados nas descargas correspondentes as figuras anteriores 4.1 e 4.2 assim como as correspondentes frações de iões metálicos. E energia média dos iões de Ar^+ gerados em DCMS, que constituem a esmagadora maioria das espécies iónicas geradas neste modo, é inferior a 5 eV pelo que o bombardeamento iónico em DCMS pouco deve influenciar o filme em crescimento. A energia média dos iões Ta^+ que dominam o plasma gerado por DOMS com baixos valores de P_p é de cerca de 15 eV, i.e., é cerca de 3 vezes superior a energia média dos iões de Ar^+ em DCMS. Por outro lado, a energia média dos iões de Ta^{2+} aumenta significativamente com o aumento da P_p enquanto a energia média dos iões de Ta^+ se mantém praticamente inalterada. Assim a energia média dos iões metálicos que dominam a descarga DOMS aumenta com o aumento da P_p . Tal como esperado, a fração de iões metálicos nas descargas DOMS é sempre significativamente superior do que na descarga DCMS apesar de diminuir com o aumento da P_p .

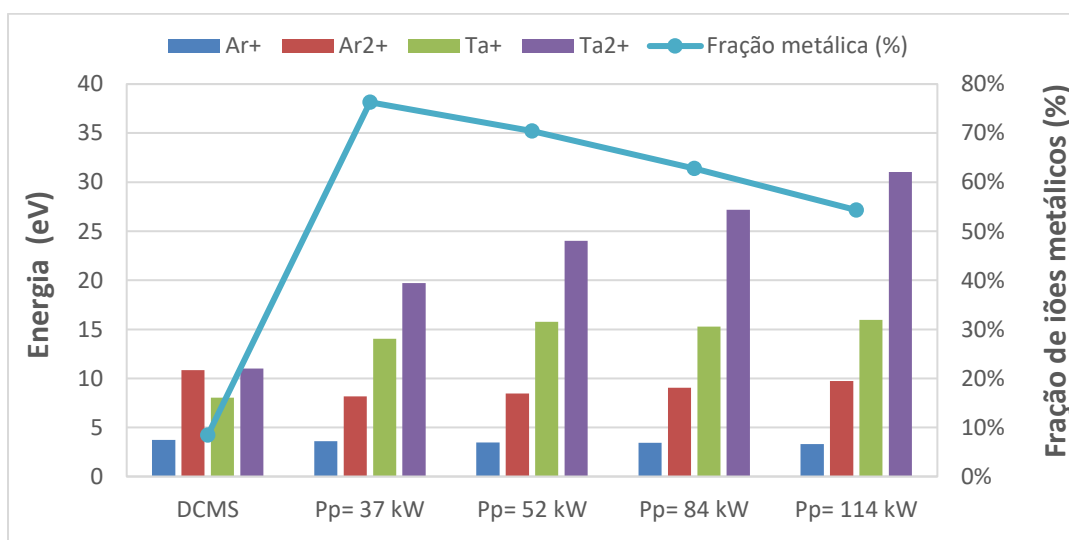


Figura 4.4. Influência da P_p de acordo com a energia e fração de iões metálicos em DOMS em comparação com DCMS.

4.2. Deposição de filmes de Ta por DCMS

Neste trabalho foi realizada uma série de deposições de filmes de Ta por DCMS com vista à comparação das suas propriedades com os filmes depositados por DOMS. Esta série é constituída por cinco filmes depositados com diferentes polarizações do substrato: 0, -30, -50, -80 e -120 V. A estrutura dos filmes produzidos por DCMS foi obtida por difração de raios-X em modo convencional no intervalo de 30 a 45° (Figura 4.5).

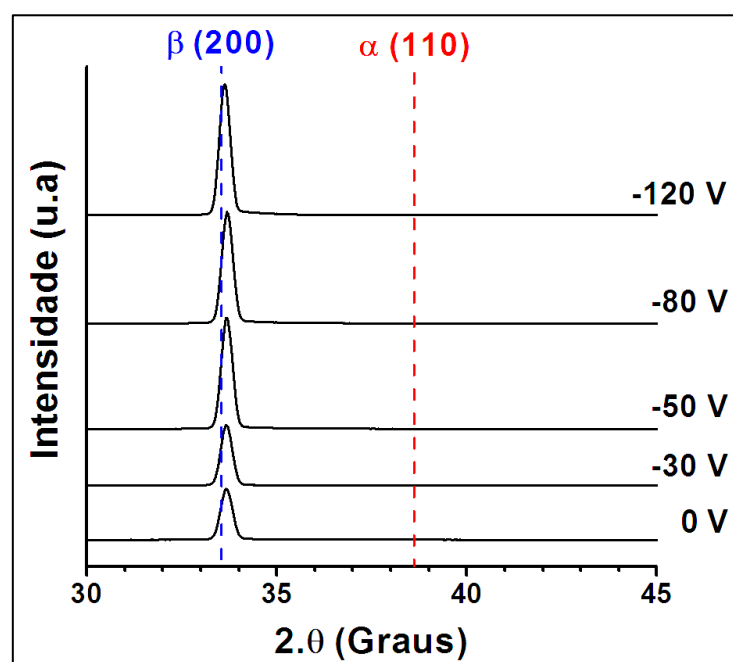


Figura 4.5. Difratogramas dos filmes de Ta depositados por DCMS em função da polarização do substrato.

Independentemente da polarização do substrato usada em DCMS, todos os filmes apresentam apenas a fase β com orientação preferencial [100]. É observado um pequeno desvio do pico (200) em relação a posição do material livre de tensões (ICDD 19-1290), que diminui com o aumento do valor da polarização do substrato, consequência direta da diminuição das tensões existentes na rede cristalina. Este resultado pode ser explicado como um aumento do bombardeamento de íons de Ar^+ e diminuição de espécies pulverizadas a partir do alvo de Ta. Apesar deste pequeno desvio, a largura a meia altura dos picos é semelhante em todos os difratogramas.

Todos os filmes apresentam uma morfologia colunar e uma fratura frágil (Figura 4.7), típica da Zona T do diagrama SZD de Thornton [31]. Estes resultados são coincidentes com o observado por Myers et al. [55]. Ambos os filmes obtidos a -30 e -80 V possuem na sua superfície estruturas triangulares multifacetadas dispostas segundo uma orientação preferencial. Para -120 V é observada a substituição de estruturas triangulares por estruturas elipsoidais mantendo-se, no entanto, uma orientação preferencial.

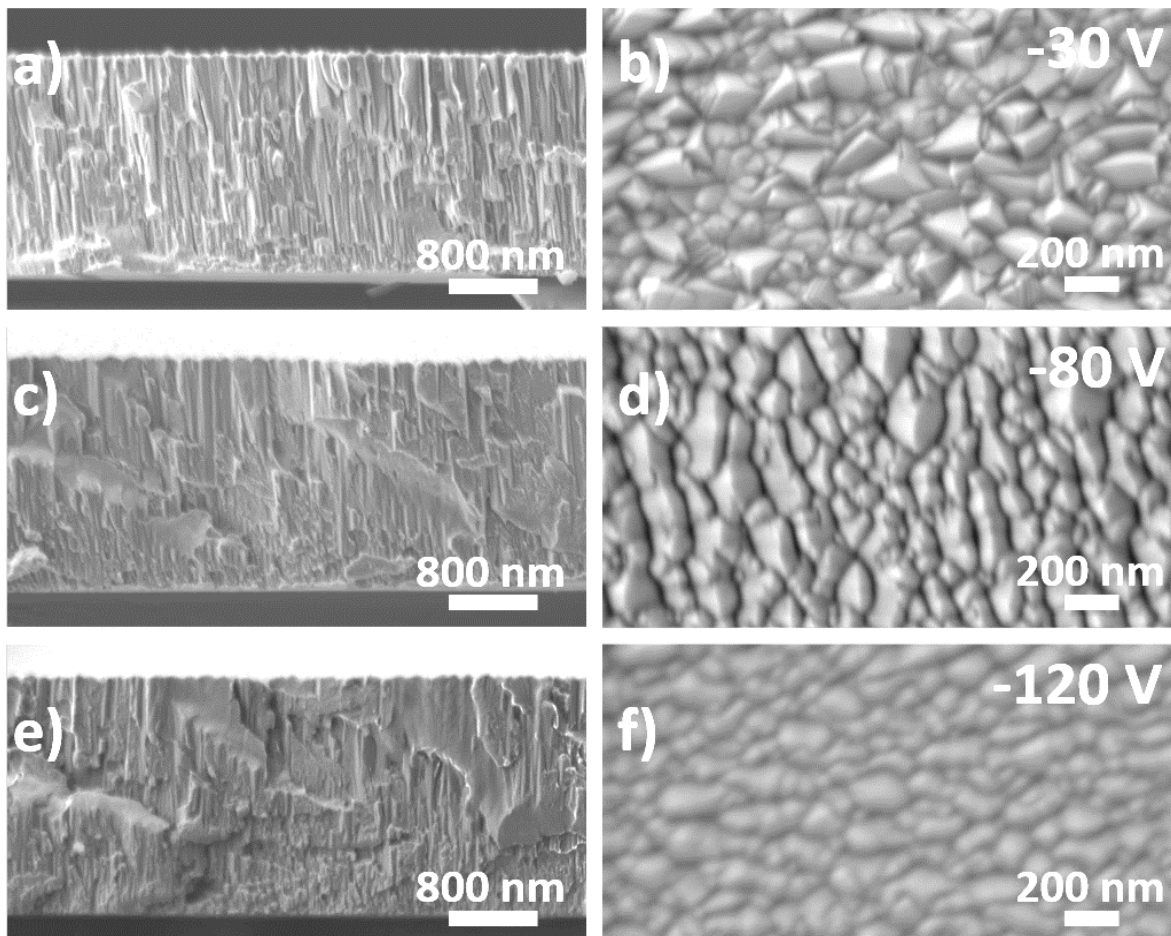


Figura 4.6. Imagens SEM em corte transversal e de superfície dos filmes de Ta depositados por DCMS com diferentes polarizações de substrato: a, b) 30 V; c,d) -80 V; e,f) -120 V.

4.3. Efeito da P_p em DOMS na deposição de filmes de Ta

A taxa de deposição dos filmes depositados por DOMS decresce com o aumento da P_p (Figura 4.7) mas apresenta uma tendência para estabilizar a mais altos valores deste parâmetro. Como referido no capítulo do estudo da arte, os iões metálicos que não conseguem vencer a barreira de potencial junto ao alvo regressam em direção ao alvo e não contribuem para o crescimento do filme. Uma vez que a fração de ionização das espécies metálicas pulverizadas aumenta com o aumento da P_p , existem cada vez mais iões metálicos atraídos de volta para o alvo o que acarreta uma diminuição da taxa de deposição.

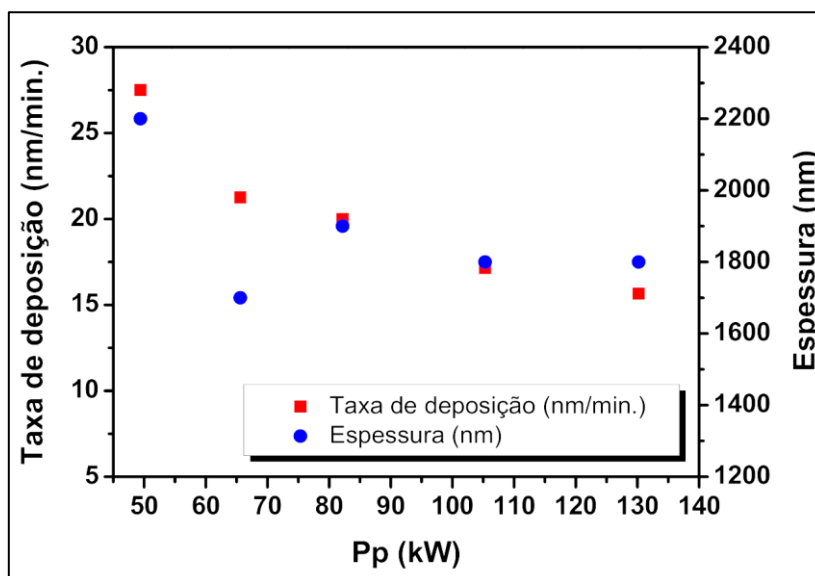


Figura 4.7. Taxa de deposição e espessura dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS em função da P_p .

Os difratogramas dos filmes depositados com diferentes P_p estão representados na figura 4.8. Todos os filmes depositados com uma P_p inferior a 105 kW apenas exibem o pico (110) da fase α -Ta enquanto o filme obtido com uma potência de 130 kW apresenta também o pico (200) da fase β -Ta. Observa-se um desvio do pico da fase α -Ta para menores ângulos de difração relativamente ao pico de referência (ICCD 01-1182) que diminui com o aumento da P_p . Este resultado corresponde a uma diminuição das tensões de compressão com o aumento da P_p , à semelhança do observado em DCMS para o pico (200) do β -Ta com o aumento da polarização do substrato (Figura 4.5). Pelo contrário, a posição do pico (200) do β -Ta no difratograma do filme depositado com o maior valor de P_p coincide com a do material livre de tensões.

Os picos de difração dos filmes depositados por DOMS apresentam uma largura a meia altura significativamente superior à dos filmes depositados por DCMS o que denota um menor tamanho de grão nos filmes depositados por DOMS. No estudo conduzido por Ren et al. [51] os autores propuseram que o menor tamanho de grão de α -Ta pode estar relacionado com o alto bombardeamento iónico que pode ocorrer em sítios específicos da superfície do substrato aumentando a probabilidade de nucleação. Note-se que a largura a meio altura dos picos de difração do filme em que foram depositadas ambas as fases do Ta é superior à dos filmes depositados com menores valores de P_p . Por outro lado, a intensidade dos picos é muito inferior.

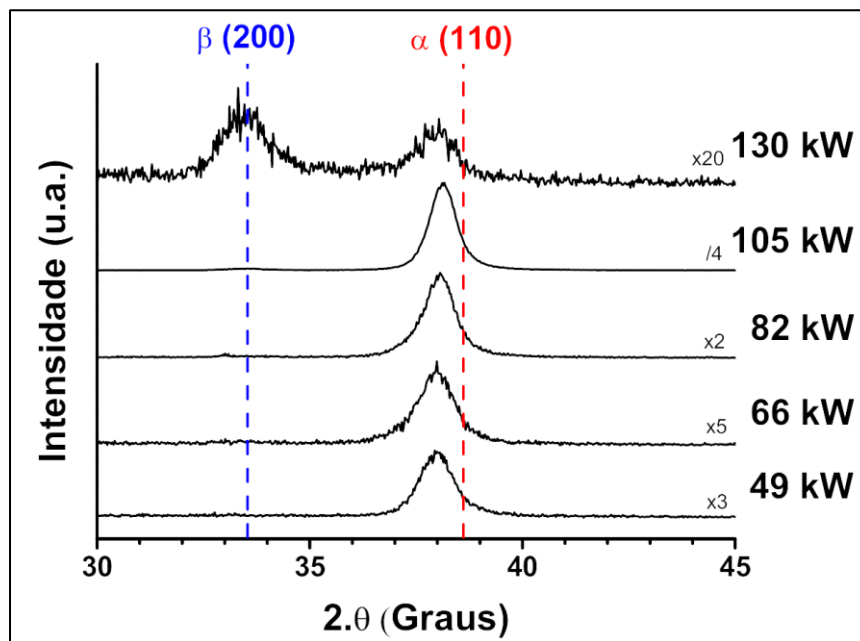


Figura 4.8. Difratogramas dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS em função da P_p .

Os filmes de Ta apresentam microestruturas colunares bem definidas independentemente da P_p utilizada durante as deposições (Figura 4.9), correspondentes à zona 2 no diagrama SZD de Anders et al. [33]. Uma morfologia colunar semelhante foi observada por Lin et al. em deposições sem polarização dos substratos de Silício [52]. A secção transversal do filme depositado com o maior valor de P_p apresenta duas zonas distintas com aspetos correspondentes a uma fratura frágil na parte inferior e a uma fratura dúctil na parte superior (Figura 4.9-f). Tendo em conta que ambas as fases do Ta foram depositadas neste filme, este resultado deve corresponder a deposição de β -Ta na parte inferior do filme e α -Ta na parte superior.

As superfícies dos filmes são constituídas por estruturas angulares multifacetadas cujas dimensões diminuem com o aumento da P_p (Figura 4.9) resultando em superfícies difíceis de focar nos maiores valores de P_p . Contrariamente ao estudo realizado por Navid et al. [56], em condições de deposição a uma pressão de 0,7 Pa, não foram observadas a formação de estruturas filamentosas na superfície dos filmes. De uma forma geral a evolução da microestrutura dos filmes com o aumento da P_p é consistente com um aumento progressivo do bombardeamento iónico durante as deposições.

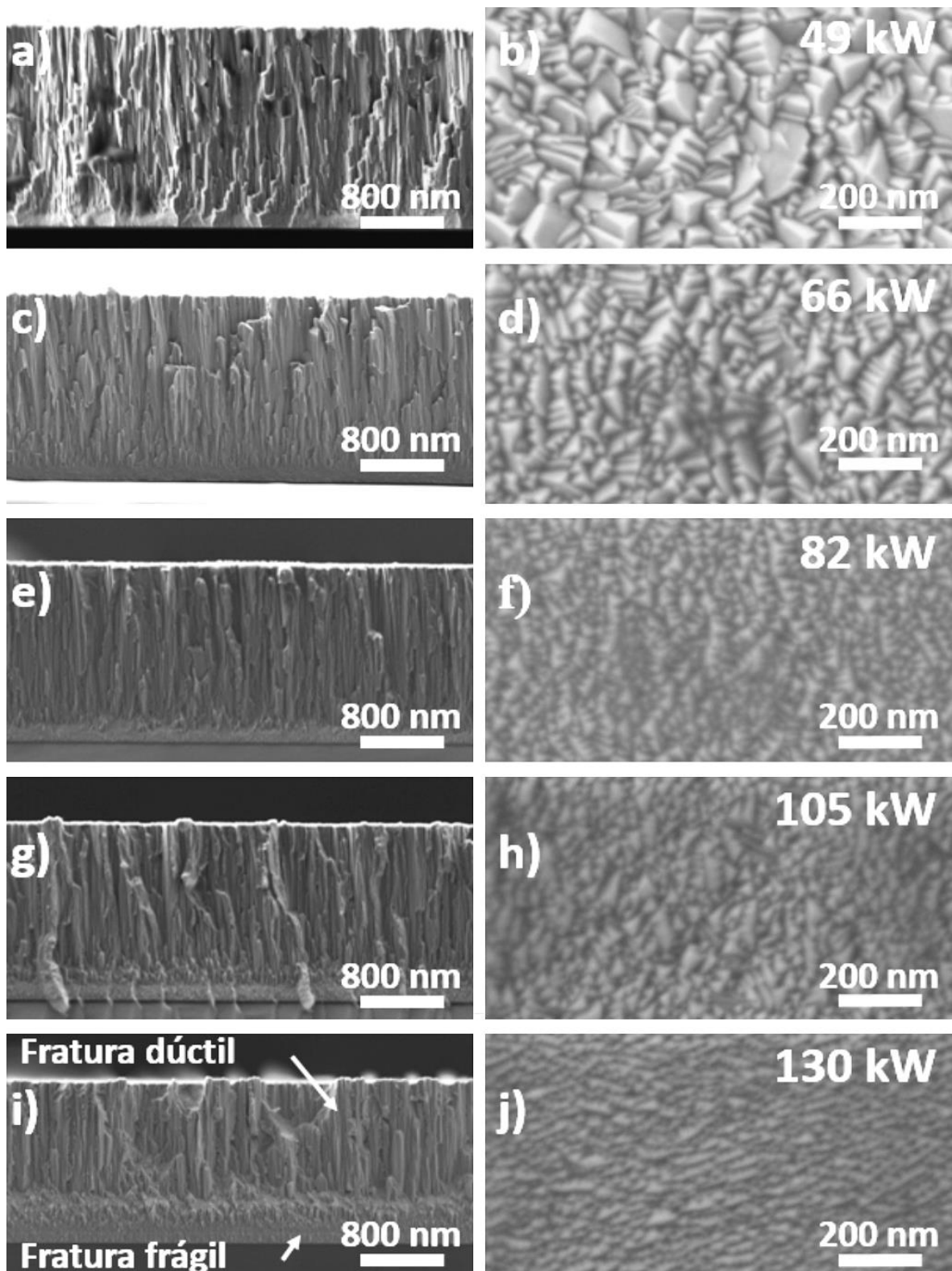


Figura 4.9. Imagens SEM, em corte transversal e de superfície, dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS a diferentes P_p : a e b) 49 kW; c e d) 66 kW; e e f) 82 kW; g e h) 105 kW; i e j) 130 kW.

A diminuição das estruturas presentes na superfície dos filmes com o aumento da P_p é confirmada pelas análises das superfícies por AFM (Figura 4.10).

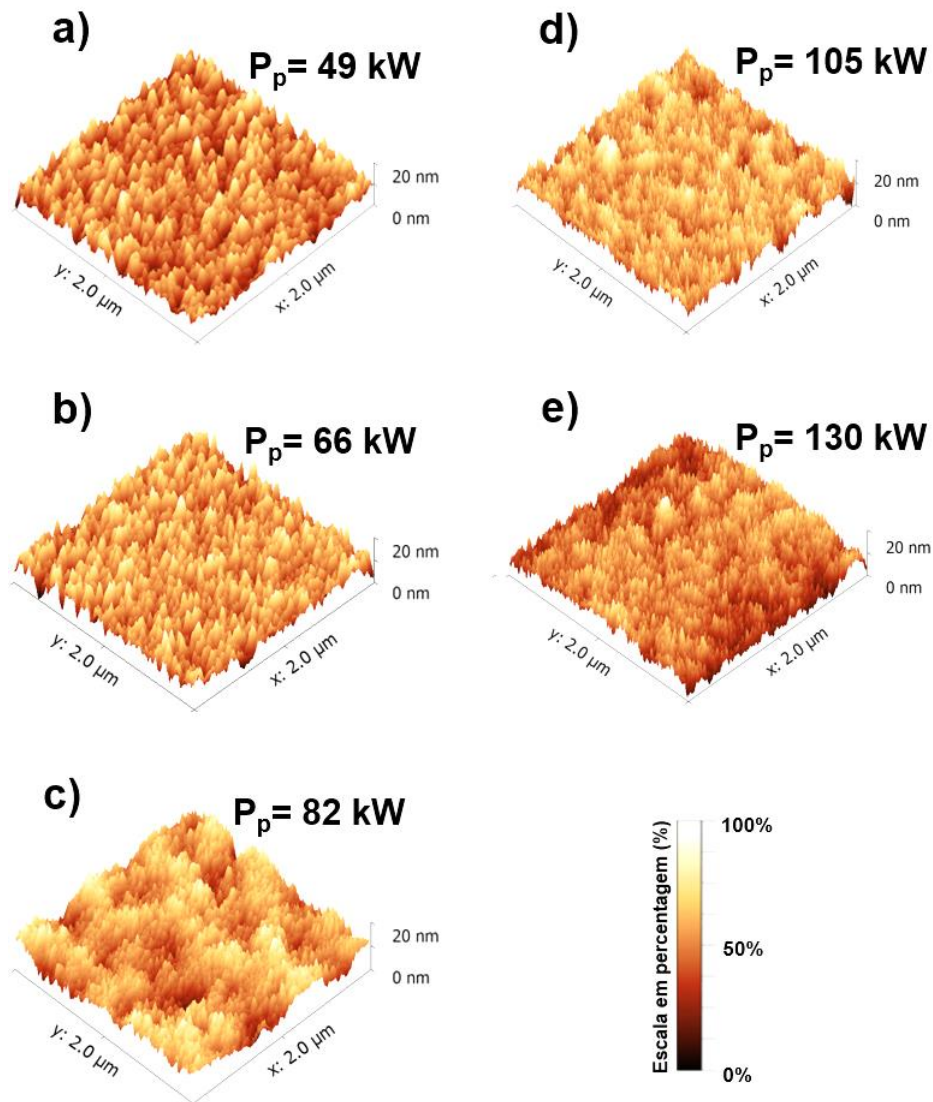


Figura 4.10. AFM dos filmes depositados de Ta por HiPIMS DOMS em função de I_p : a) $P_p=49$ kW; b) $P_p=66$ kW; c) $P_p=82$ kW; d) $P_p=105$ kW; e) $P_p=130$ kW.

A rugosidade (R_a) dos filmes de Ta depositados por DOMS foi calculada a partir das imagens obtidas por AFM. Tal como se pode observar na Figura 4.11, a rugosidade superficial dos filmes diminui com o aumento da P_p o que, tal como já foi referido acima, se deve ao aumento do bombardeamento iónico que ocorre com o aumento da P_p .

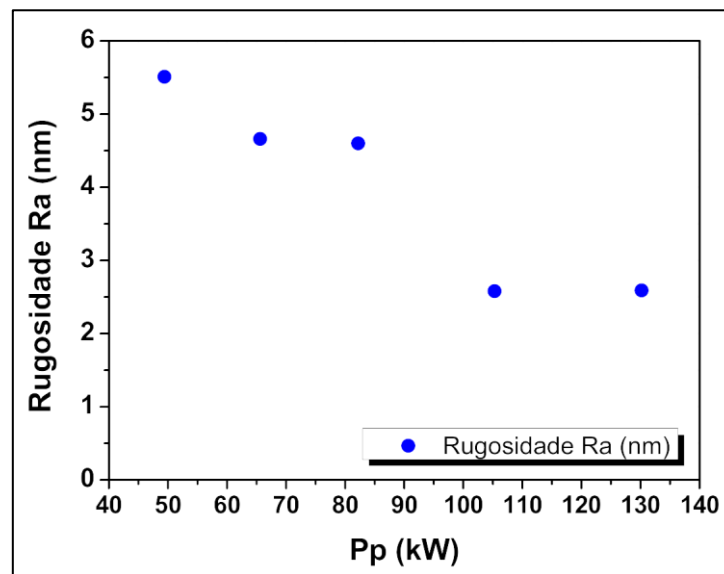


Figura 4.11. Influência da P_p na rugosidade (Ra) para os filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS.

Os filmes depositados por DOMS com P_p até 105 kW apresentam valores de dureza semelhantes perto dos 11,5 GPa (Figura 4.12). O filme depositado com o maior valor de P_p apresenta uma dureza ligeiramente superior aos anteriores (12,7 GPa) o que é consistente com a deposição de ambas as fases do Ta neste filme já que a dureza da fase β é superior à da fase α (Tabela 2.1). O módulo de Young dos filmes apresenta uma tendência de diminuição com o aumento da P_p apesar de todos os filmes possuírem um módulo de Young compreendido entre 205 a 225 GPa (Figura 4.12).

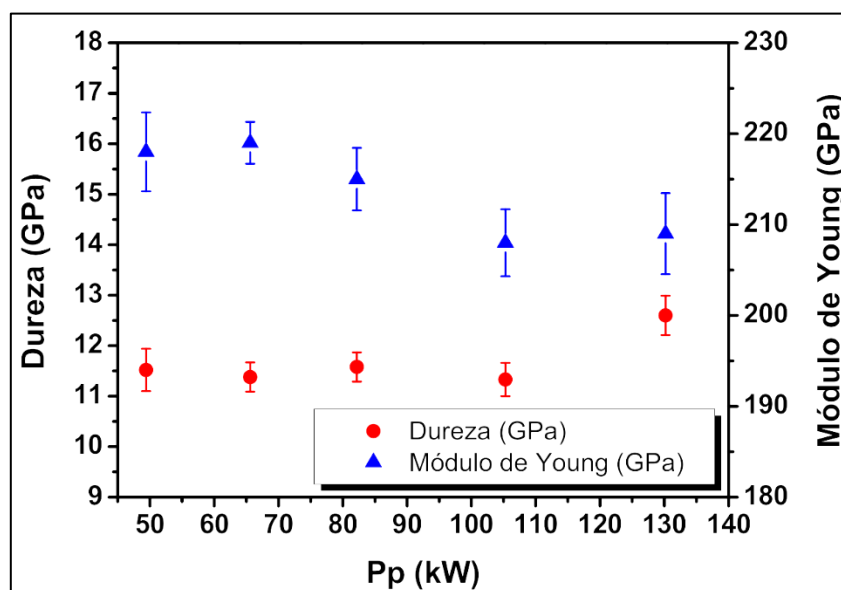


Figura 4.12. Influência da P_p na dureza e módulo de elasticidade para os filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS.

4.4. Efeito da polarização do substrato em DOMS

À semelhança da série de deposições realizada em DCMS foram depositados filmes de Ta por DOMS com diferentes valores de polarização do substrato: 0, -30, -50, -80 e -120 V. Todas as deposições foram realizadas com uma carga de 400 V na fonte DOMS, ou seja, com o maior valor de P_p disponível. Assim, o filme depositado sem polarização do substrato nesta série é o mesmo da série anterior obtido com o maior valor de P_p .

A taxa de deposição diminui com o aumento da polarização do substrato (Figura 4.13). Esta diminuição é quase linear e não se verifica uma tendência para estabilizar a valores mais altos de polarização do substrato tal como observado nos filmes depositados por DOMS com diferentes valores da P_p (Figura 4.7). Este efeito ocorre devido à repulverização dos átomos depositados, consequência direta do bombardeamento do filme em crescimento com iões metálicos e do gás de descarga. Tal efeito aumenta com o valor da polarização do substrato.

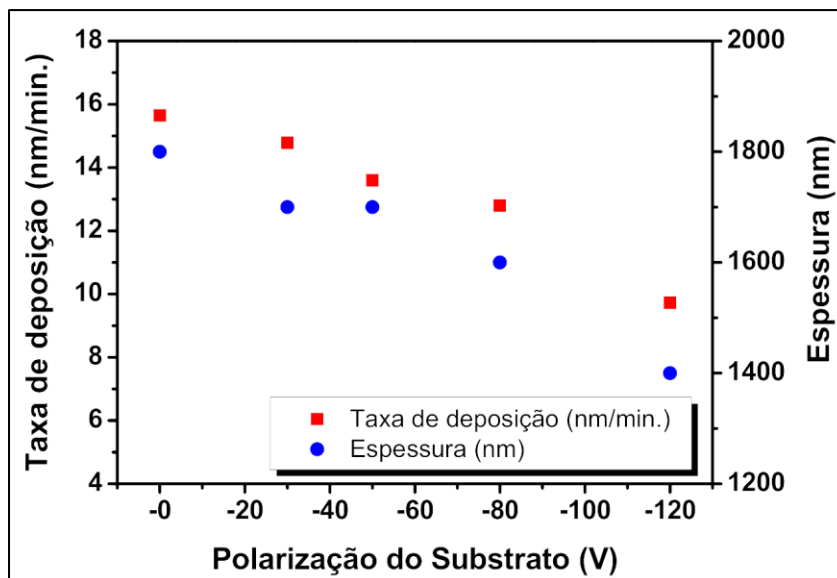


Figura 4.13. Taxa de deposição e espessura dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS em função do módulo da polarização do substrato.

Os difratogramas dos filmes depositados por DOMS com diferentes valores de polarização do substrato estão representados na Figura 4.14. A aplicação de uma polarização do substrato resulta na deposição de filmes de α -Ta com orientação preferencial [110] em vez do filme bifásico obtido sem polarização do substrato. Mais uma vez os picos de difração

correspondentes à fase α -Ta estão deslocados para menores ângulos de difração em relação ao material standard o que inicia a formação de tensões de compressão. No entanto a posição dos picos não varia com a aplicação de diferentes polarizações do substrato ao contrário do observado na série anterior com o aumento da P_p .

Todos os filmes depositados com polarização do substrato apresentam unicamente o pico (110) do α -Ta contrariamente ao observado por Ren et al. [7]. O bombardeamento adicional causado por aplicação de uma polarização do substrato refuta o papel do substrato contrariando a hipótese de Feinstein et al. acerca do favorecimento da nucleação de β -Ta em substratos de Si [34], assim como, a hipótese elaborada por Catania et al. da deposição da fase β para polarizações do substrato inferiores a -100 V [47,48]

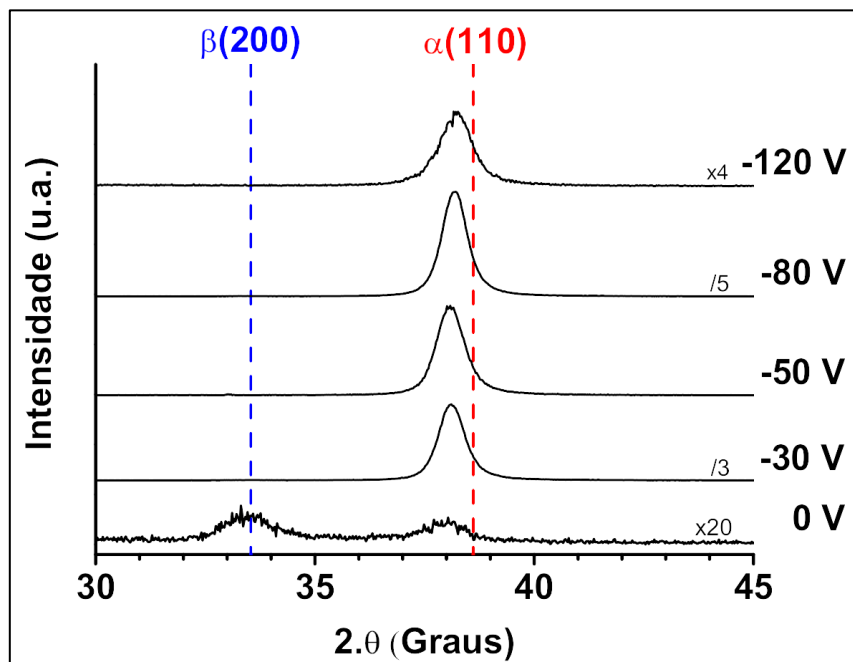


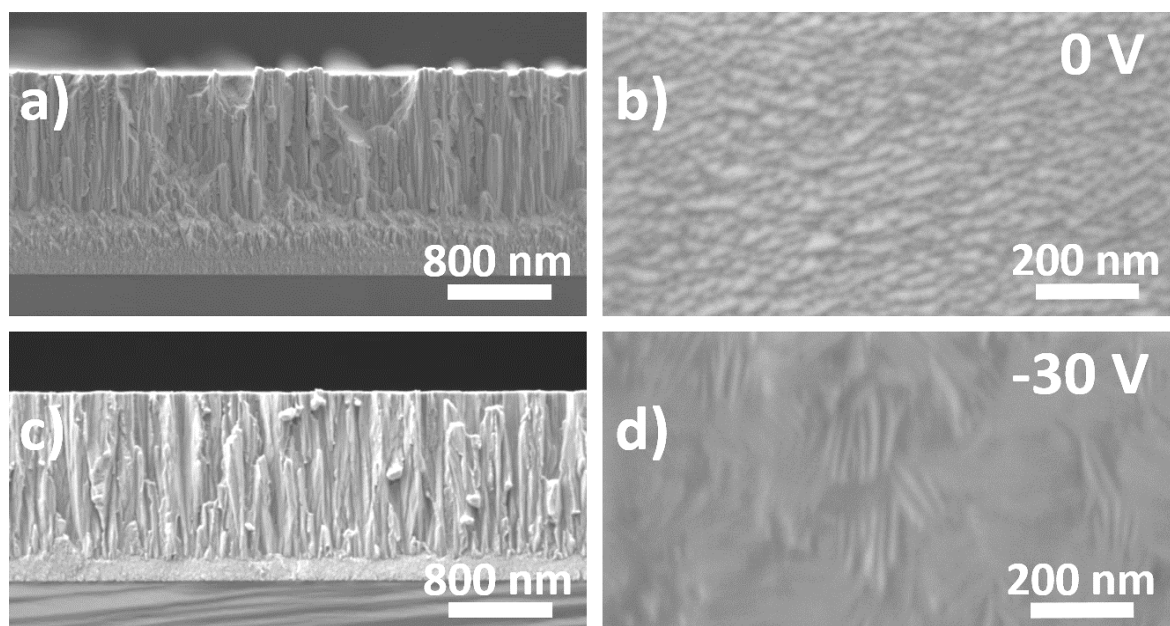
Figura 4.14. Difratogramas dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS em função da polarização do substrato.

A evolução da morfologia em corte transversal em função do valor da polarização do substrato pode ser observada na Figura 4.15. Os filmes depositados com polarização do substrato apresentam uma intercamada mais densa na sua parte inferior à semelhança do que foi observado para o filme depositado sem polarização. No entanto, a espessura da intercamada é menor nos filmes depositados com polarização do substrato. Na secção anterior esta intercamada foi associada à deposição da fase β -Ta junto ao substrato.

No entanto esta fase não foi detetada nos filmes depositados com polarização do substrato (Figura 4.15).

A transformação da morfologia dos filmes depositados em corte transversal torna-se evidente com a aplicação de uma polarização de substrato. Apesar de ainda se poder observar alguns vestígios de colunas na secção transversal para o filme com uma polarização do substrato de -120 V, o mesmo apresenta uma morfologia muito mais compacta e muito mais densa que os restantes. Com a exceção deste filme, que se encontra no limiar entra a Zona 2 e a Zona T, todos os outros se situam mais uma vez do Zona 2 no diagrama SZD proposto por André Anders [33]. Uma transformação semelhante na morfologia foi observada por Lin et al. [52].

O aumento da polarização do substrato acarreta também modificações da morfologia da superfície. Com o aumento do valor da polarização do substrato as estruturas granulares fortemente empacotadas dão lugar à formação de estruturas filamentosas embebidas numa matriz homogénea tal como observado por Ren et al. [51] com maiores polarizações do substrato do que as utilizadas neste trabalho. Apesar de a quantidade de estruturas filamentosas aumentar com a polarização do substrato, as suas dimensões diminuem de tal forma que já não são observadas na superfície do filme depositado com a maior polarização. Apesar da formação de estruturas filamentosas se encontrar referida em alguns trabalhos na literatura estando associada a aplicação de uma polarização do substrato durante as deposições [36,51], ainda não foi encontrada uma explicação satisfatória para a sua formação.



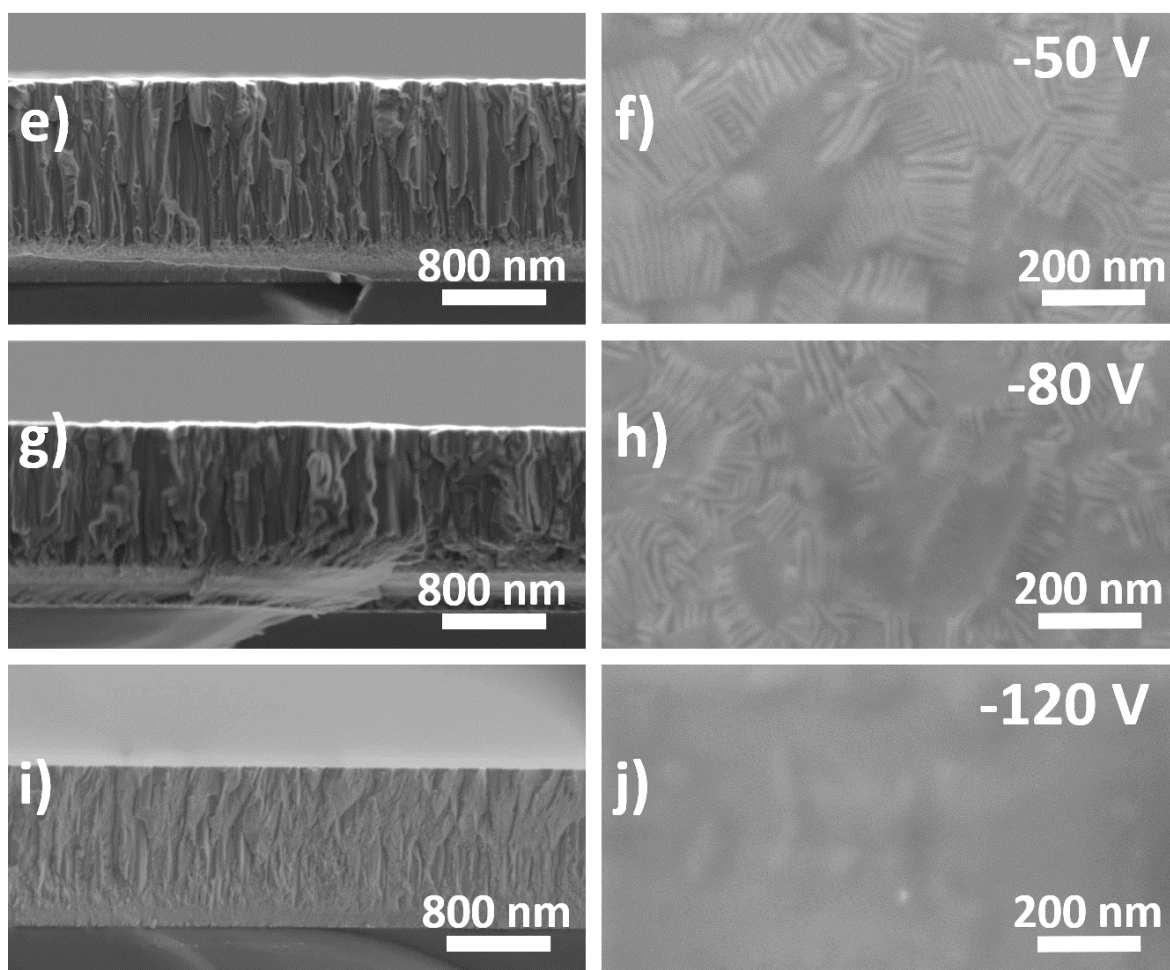


Figura 4.15. Imagens SEM, em corte transversal e de superfície dos filmes de Ta depositados a diferentes polarizações do substrato: a e b) 0 V; c e d) -30 V; e e f) -50 V; g e h) -80 V; i e j) -120 V.

As imagens da superfície dos filmes obtidas por AFM (Figura 4.16) confirmam a transformação da morfologia superficial com a aplicação de uma polarização do substrato. Os filmes depositados com polarização do substrato apresentam uma superfície mais grosseira associada à formação das estruturas filamentosas apesar de estas não serem claramente visíveis nas imagens. No entanto a rugosidade dos filmes diminui para maiores valores de polarização do substrato (Figura 4.17) até valores de cerca de 1 nm.

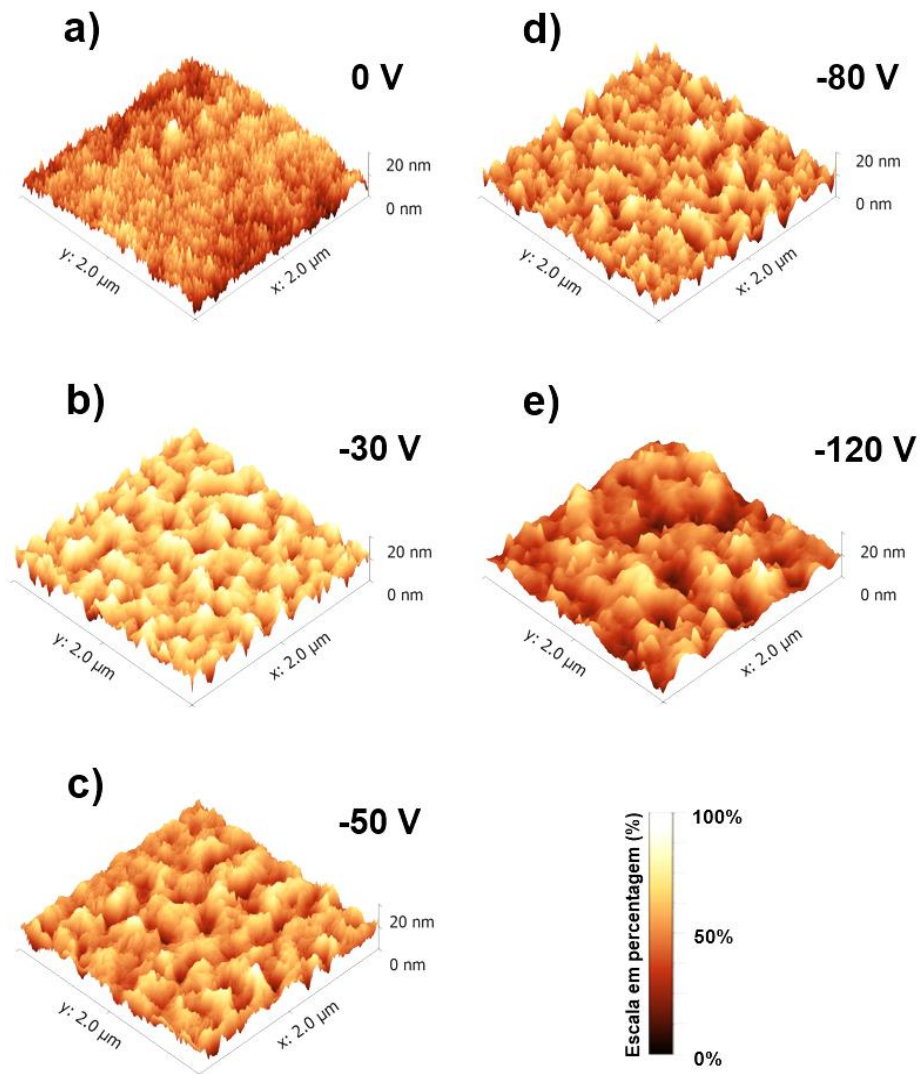


Figura 4.16. AFM dos filmes depositados de Ta por HiPIMS DOMS em função da polarização do substrato: a) 0 V, b) -30 V; c) -50 V; d) -80 V; e) -120 V.

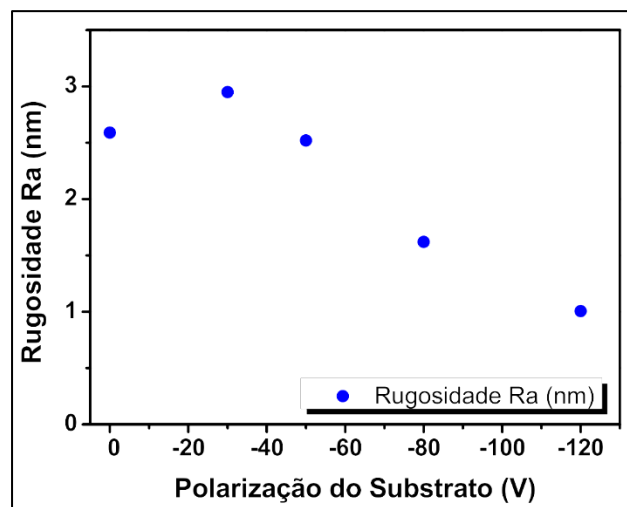


Figura 4.17. Influência da polarização do substrato na rugosidade (Ra) para os filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS.

Tanto a dureza como o módulo de Young dos filmes não são significativamente alterados com a aplicação de uma polarização do substrato até -80 V (Figura 4.18). Estes filmes apresentam uma dureza de cerca de 12 GPa, semelhante à obtida no filme depositado sem polarização. Tal como no caso deste último filme, os valores de dureza são superiores aos publicados na literatura para o α -Ta pelo que seria de esperar a presença de β -Ta. No entanto esta última fase não foi detetada por difração de raios-X. O filme depositado a uma polarização de -120 V apresenta a maior dureza (22,4 GPa) e módulo de elasticidade (235 GPa). Este resultado poderia ser devido à maior energia dos iões que bombardeiam o substrato durante o crescimento do filme, originando um filme com uma microestrutura mais compacta tal como observado na Figura 4.15. No entanto, neste caso, o aumento da polarização do substrato deveria traduzir-se num aumento gradual da dureza e do módulo dos filmes e não explica o aumento repentino destas propriedades observado a -120 V tal como observado na Figura 4.18. A dureza do filme depositado com maior polarização é semelhante à dureza referida na literatura para o β -Ta pelo que o maior valor de dureza poderia corresponder à deposição desta fase em maior quantidade do que nos filmes anteriores. No entanto, mais uma vez, a deposição de β -Ta não é detetada por difração de raios-X.

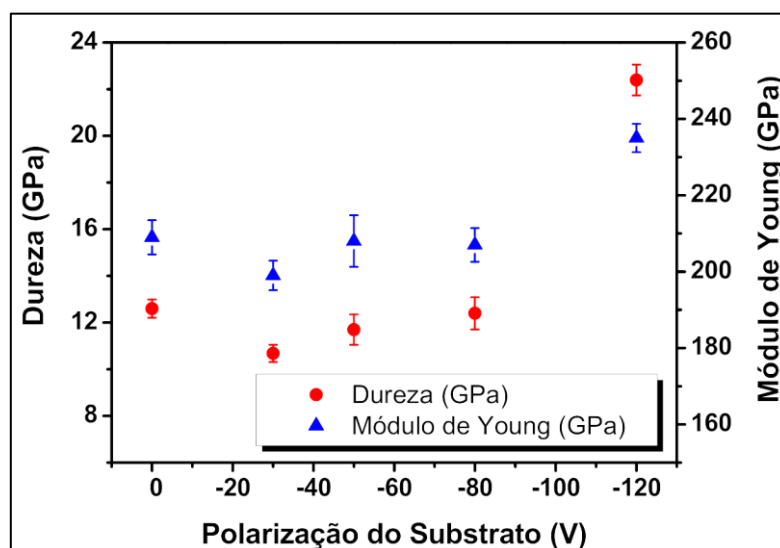


Figura 4.18. Influência da polarização do substrato na dureza e módulo de elasticidade nos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS.

De uma forma geral, a utilização de uma polarização do substrato induz um modo de crescimento dos filmes significativamente diferente do observado quer nas

deposições por DCMS quer por DOMS sem polarização. Este modo de deposição resulta na formação de estruturas filamentosas embebidas numa matriz mais homogénea. Por outro lado, os resultados apresentados nesta secção são algo contraditórios. Nomeadamente as propriedades mecânicas dos filmes apontam para deposição da fase β -Ta apesar de esta não ser detetada nos respetivos difratogramas.

4.5. Estudo qualitativo da reprodução de uma deposição de Ta

Tal como referido na literatura, a composição física dos filmes de Ta depositados por pulverização catódica é extremamente sensível às condições de deposição (natureza do substrato, intensidade de bombardeamento, presença de contaminação, ...). Na última parte deste trabalho foi repetida a deposição do filme obtido com o maior valor de P_p e sem polarização do substrato com o intuito de verificar a reprodutibilidade do processo. Para tal, recorreu-se às condições de deposição do filme HiPIMS-Ta-14 e reproduziu-se esta deposição a qual tomou o nome de HiPIMS-Ta-19. Para esta nova deposição foram também mantidos o tempo de vácuo (19 horas) e o tempo de repouso dos substratos dentro da câmara de (cerca de 2 horas) de modo a manter, tanto quanto possível, as mesmas condições de deposição.

Os filmes obtidos apresentam taxas de deposição, espessuras, durezas e módulos de elasticidade idênticos. No entanto, o difratograma do filme HiPIMS-Ta-19 apenas apresenta o pico de difração (110) do α -Ta enquanto ambas as fases do Ta tinham sido detetadas na primeira deposição (Figura 4.19). Por outro lado, o pico (110) do α -Ta no filme HiPIMS-Ta-19 encontra-se mais próximo do ângulo de difração do α -Ta livre de tensões do que o mesmo pico no filme HiPIMS-Ta-19. Este resultado indica que no primeiro caso a fase α -Ta está sujeita a menores tensões de compressão. Assim, apesar da utilização de condições de deposição semelhantes obtiveram-se estruturas diferentes.

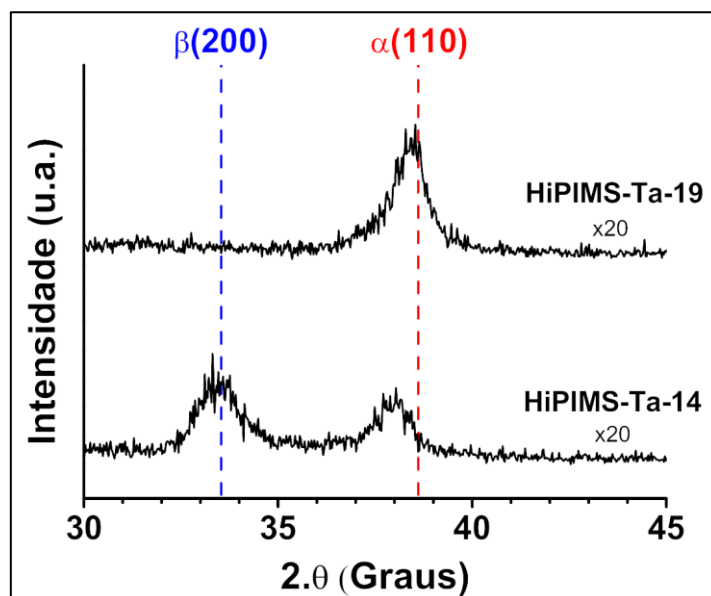


Figura 4.19. Difratogramas dos filmes de Ta HiPIMS-Ta-14 e HiPIMS-Ta-19, depositados por HiPIMS DOMS.

A observação dos filmes em secção transversal não revela diferenças evidentes entre os filmes HiPIMS-Ta-14 e HiPIMS-Ta-19. Ambos os filmes apresentam uma intercamada na sua parte inferior, com espessuras similares, e estruturas colunares muito semelhantes. Apesar da morfologia das superfícies dos filmes serem também muito semelhantes, observa-se que as estruturas superficiais são menos isotrópicas no caso do filme HiPIMS-Ta-14 já que apresentam um alongamento segundo uma direção preferencial.

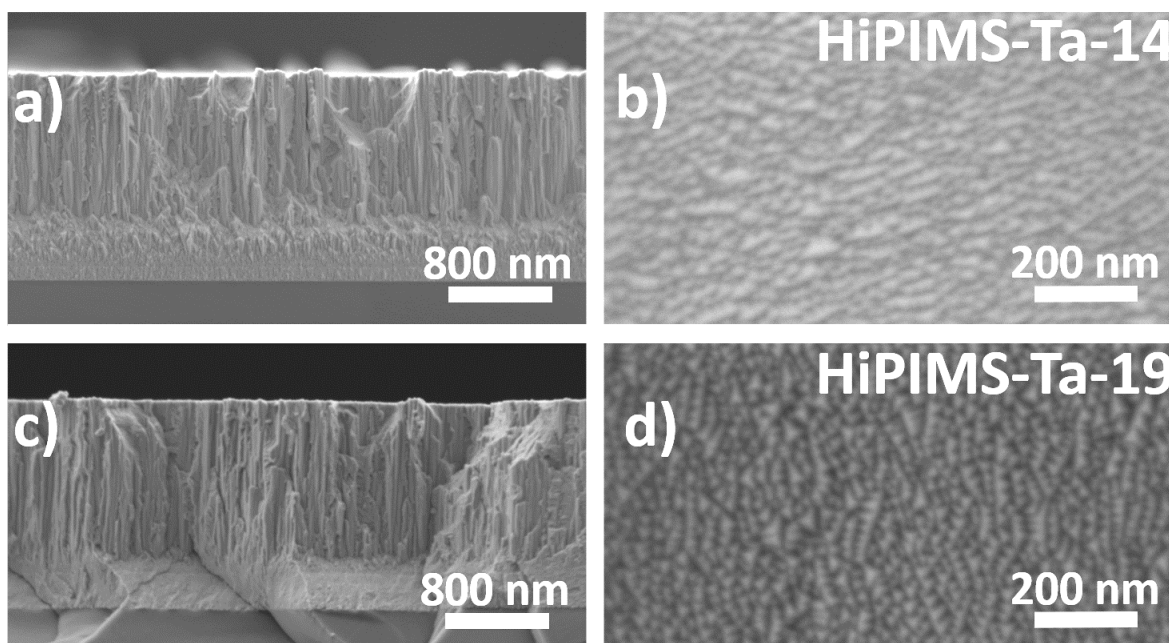


Figura 4.20. Imagens SEM, em corte transversal e de superfície, dos filmes depositados por HiPIMS DOMS: a e b) HiPIMS-Ta-14; c e d) HiPIMS-Ta-19.

As imagens obtidas por AFM das superfícies dos filmes HiPIMS-Ta-14 e HiPIMS-Ta-19 não evidenciam qualquer diferença significativa (Figura 4.21). No entanto, o filme HiPIMS-Ta-19 possui uma rugosidade inferior em 28,5 % ($R_a = 2,16$ nm) em relação ao filme HiPIMS-Ta-14 ($R_a = 3,02$ nm).

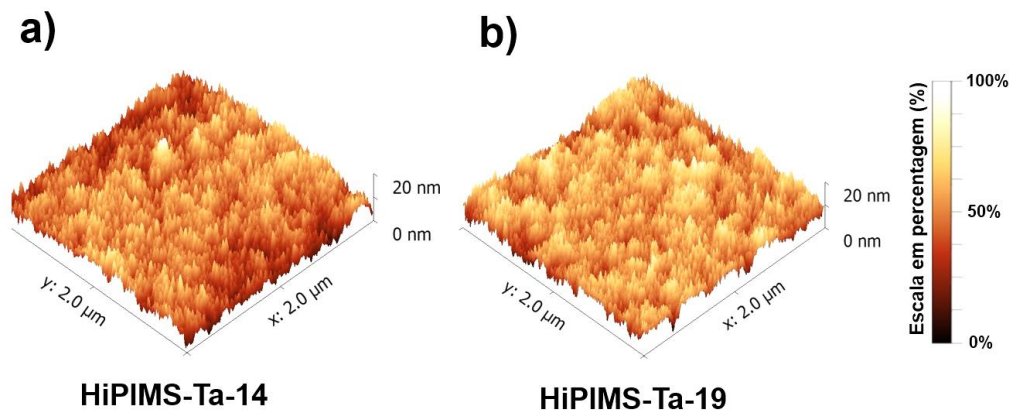


Figura 4.21. Análise AFM dos filmes de Ta depositados por HiPIMS DOMS: a) HiPIMS-Ta-14; b) HiPIMS-Ta-19.

As transformadas de Fourier a 2D das imagens obtidas por AFM (Figura 4.23) confirmam a maior isotropia da morfologia superficial do filme HiPIMS-Ta-19 tal como se pode concluir a partir da maior esfericidade do padrão central na respetiva imagem (Figura 4.22-a).

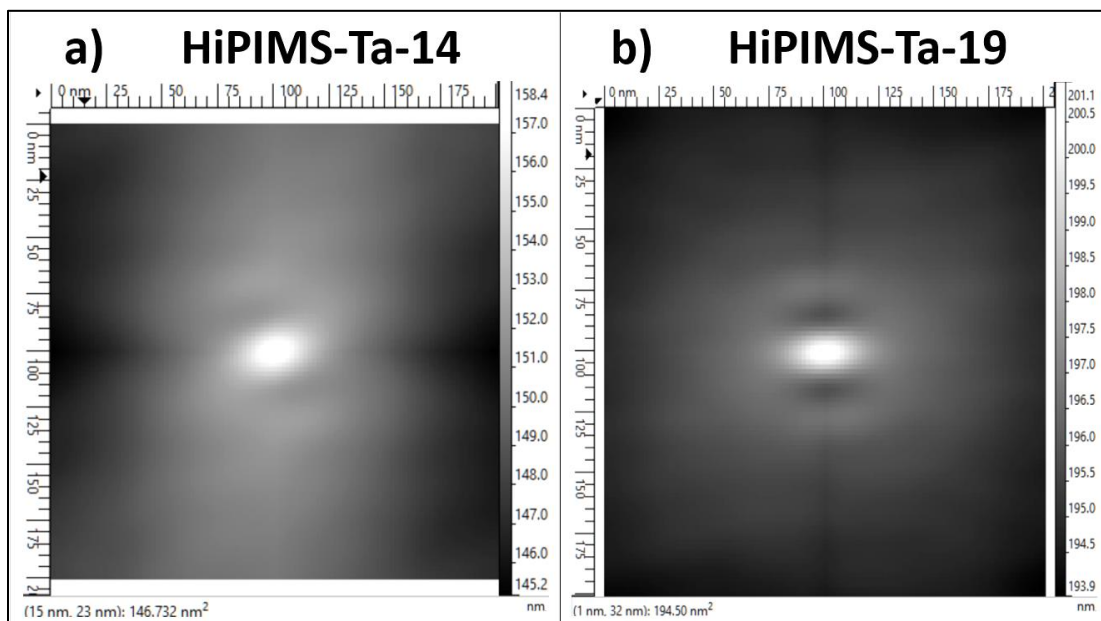


Figura 4.22. Análise relativamente a um plano à face de cada um dos grãos:
a) HiPIMS-Ta-14; b) HiPIMS-Ta-19.

De forma obter alguma informação adicional acerca da superfície dos filmes foram calculadas as funções de correlação em altura segundo os eixos verticais e horizontais (Figura 4.23) das imagens de AFM da Figura 4.21. A função de correlação em altura da superfície do filme HiPIMS-Ta-19 apresenta claramente uma frequência natural em ambas as direções tal como se pode concluir pela presença de “bossas” nas respetivos gráficos. Este efeito denota a formação de uma com estruturas regularmente distribuídas (não aleatória) que deverá ser formada devido aos diferentes efeitos de sombra da direção de rotação do filme e na depreciação perpendicular a esta última.

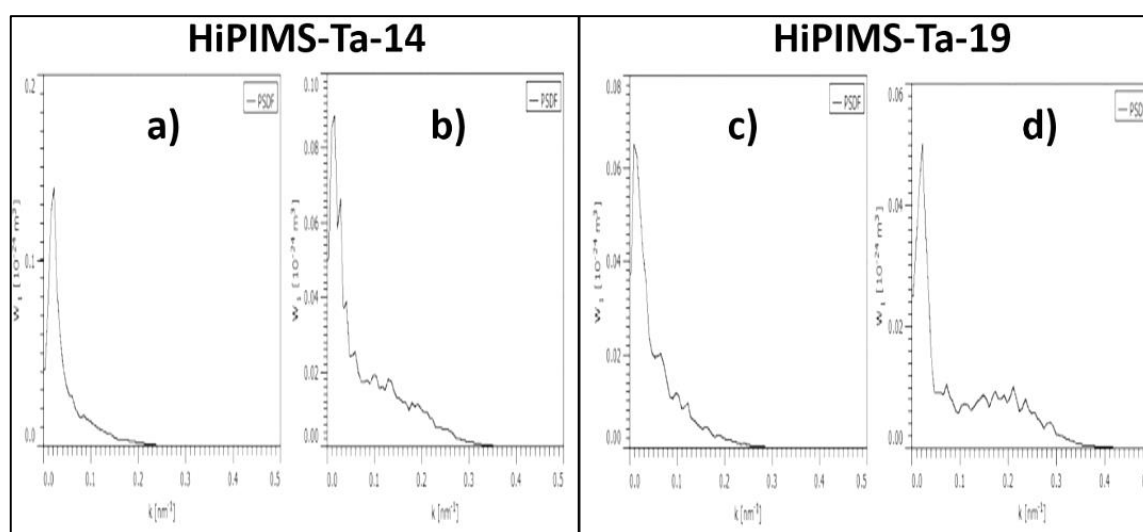


Figura 4.23. Análise segundo a transformada de Fourier, na direção vertical e horizontal, relativamente a cada grão para ambas as amostras: a) e c) direção vertical; b) e d) direção horizontal.

Os resultados apresentados nesta secção confirmam a dificuldade de reprodução das propriedades dos filmes de Ta depositados por técnicas de pulverização catódica. Nomeadamente, obtiveram-se filmes com composições fásicas diferentes apesar de se terem utilizado condições idênticas de deposição. Já na secção anterior tinha sido referido que os resultados obtidos por difração de raios-X eram algo contraditórios com as propriedades mecânicas dos filmes. A elucidação desta problemática encontra-se para além dos objetivos deste trabalho já que envolveria a utilização de técnicas de caracterização mais avançadas as quais não se podem recorrer tendo em conta as limitações temporais para a realização desta tese. Note-se, no entanto, que os resultados obtidos neste trabalho nos filmes depositados com polarização do substrato sugerem que a fase β -Ta pode ser depositada com orientações preferenciais muito fortes segundo direções dependentes das condições de deposição e,

nomeadamente, não perpendiculares ao substrato. Desta forma esta fase pode não ser detetada por difração de raios-X em configuração $\theta/2\theta$, já que nesta configuração só podem difratar os planos paralelos ao substrato, apesar de estar presente no filme.

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

As análises das distribuições de energia dos iões gerados no plasma DOMS com alvo de Ta revelaram a ocorrência de um bombardeamento iónico altamente energético (até 120 eV) de espécies metálicas. Existe um aumento até 52 % da fração de iões metálicos de Ta que chegam ao substrato no processo HiPIMS DOMS quando comparados com a fração de iões metálicos que chegam ao substrato no processo DCMS. Este aumento confirma a alta eficiência de ionizações destas espécies tal como esperada numa descarga HiPIMS. Assim, as propriedades dos filmes são principalmente determinadas pelo bombardeamento dos iões metálicos tendo os iões do gás de descarga um papel muito menos relevante do que em DCMS. Deste modo, foi possível obter a fase α -Ta em substratos de Si [100] por DOMS sem necessidade da aplicação de uma polarização ou temperatura no substrato.

A taxa de deposição dos filmes de Ta depositados por DOMS diminui com o aumento da P_p como com o aumento do valor da polarização do substrato. No entanto, no primeiro caso esta diminuição deriva principalmente do aumento da ionização das espécies pulverizadas e do conseqüente fenómeno *back-attraction* enquanto no segundo é principalmente devida a repulverização dos átomos de Ta do filme em crescimento. Assim, a diminuição da taxa de deposição apresenta diferentes dependências da P_p e da polarização do substrato.

A deposição de filmes com uma P_p inferior a 130 kW resulta na deposição de filmes constituídos exclusivamente pela fase α -Ta. Os filmes apresentam estruturas colunares compactas e durezas próximas do α -Ta maciço. O filme depositado com 130 kW possui uma estrutura bifásica de α -Ta + β -Ta e uma dureza superior aos anteriores, compatível com a formação da fase β -Ta. Os difratogramas dos filmes de Ta depositados por DOMS com polarização do substrato apresentam somente o pico de difração (110) do α -Ta apesar das suas propriedades mecânicas indicarem a deposição da fase β -Ta. Em particular o filme depositado com uma polarização do substrato possui uma dureza muito superior aos restantes e semelhante à da fase β -Ta maciça. Independentemente das condições

de deposição ambas as fases do Ta apresentam sempre uma orientação preferencial completa ([110] para o α -Ta e [200] para β -Ta).

O bombardeamento energético advindo do aumento da P_p fez com que a morfologia colunar com estruturas superficiais de maior dimensão, fosse pouco a pouco substituídas por uma morfologia mais densa com estruturas superficiais mais equiaxiais e de menor dimensão. Por sua vez, o aumento da polarização do substrato induz a uma morfologia colunar com maior grau de densificação e a estruturas do tipo filamentos com características diferentes das observadas por alteração da P_p . Independentemente da natureza do bombardeamento a rugosidade R_a diminui com o aumento da P_p ou da polarização do substrato. Desta forma, o filme de Ta depositado a 49 kW exibe a maior rugosidade (5,5 nm) enquanto o filme depositado a uma polarização do substrato de -120 V apresenta o menor valor desta propriedade (1 nm).

A repetição de uma das deposições realizadas neste trabalho, mantendo condições de deposição tão idênticas quando possível, resultou em filmes com propriedades relativamente diferentes. Nomeadamente, o pico de difração da fase β -Ta foi detetado no difratograma do filme obtido na repetição enquanto difratograma do filme original só mostrava a presença da fase α -Ta. Este resultado confirma a extrema sensibilidade dos filmes de Ta em relação as condições de deposição que pode também estar na origem dos resultados algo contraditórios obtidos nos filmes depositados com polarização do substrato.

O facto de não ter sido necessário a necessidade da aplicação de uma polarização ou uma temperatura no substrato para obtenção de α -Ta revela uma possível integração a nível industrial do processo HiPIMS DOMS na obtenção de filmes finos de Ta, revelando ser um processo de pulverização catódica menos dispendioso ao combater o tempo perdido das baixas taxas de deposição com a obtenção imediata de α -Ta como fase preferencial.

5.2. Trabalhos futuros

Com os conhecimentos adquiridos e com a experiência alcançada no desenvolvimento desta dissertação, é possível sugerir alguns trabalhos futuros importantes passíveis de serem realizados. Como referido na revisão bibliográfica não existem muitos estudos da deposição de filmes finos de Ta nas mais diversas variantes de HiPIMS, pelo que

seria importante dar continuidade a esta investigação, uma vez que revelou ser uma técnica promissora na deposição de α -Ta.

Propõe-se uma análise e caracterização detalhada em relação à propriedade de resistividade, uma vez que esta propriedade é uma das mais importantes no sector da Engenharia Eletrónica e o ramo onde se concentram as principais aplicações do Ta.

Uma vez que existe muita discordância em relação ao papel do substrato e o efeito da incorporação de impurezas na deposição de filmes finos do Ta, seja na superfície do substrato ou por a existência de gases na câmara de deposição, seria interessante verificar se o bombardeamento em DOMS seria capaz de refutar estes efeitos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ferreira, F. (2013), "Pulverização catódica magnetrão com impulsos de alta potência (HiPIMS) em modo DOMS", Tese de Mestrado em Sistemas de Produção. Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [2] Ferreira, F., Serra, R., Oliveira, J.C. e Cavaleiro, A. (2014), "Effect of peak target power on the properties of Cr thin films sputtered by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode", *Surface and Coatings Technology*, 258, 249–256.
- [3] Chang, C. (2014), "Caracterização de filmes finos de CrN depositados por DOMS (Deep Oscillations Magnetron Sputtering)", Tese de Mestrado em Sistemas de Produção. Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra.
- [4] F., Ferreira, Oliveira, J.C. e Cavaleiro, A. (2016), "CrN thin films deposited by HiPIMS in DOMS mode", *Surface and Coatings Technology*, 291, 365–375.
- [5] Oliveira, J.C., Fernandes, F., Ferreira, F. e Cavaleiro, A. (2015), "Tailoring the nanostructure of Ti-Si-N thin films by HiPIMS in deep oscillation magnetron sputtering (DOMS) mode", *Surface and Coatings Technology*, 264, 140–149.
- [6] Maria, R., De Sousa, F. e Aparecida, T. (2016), "Tântalo: Breve histórico, propriedades e aplicações", *Educación Química*, 24, 343–346.
- [7] Read, M.H. e Altman, C. (1965), "A new structure in Tantalum thin films", *Applied Physics Letters*, 7, 51.
- [8] Laboratório Nacional de Energia e Geologia (2010), "SIORMINP - Ocorrências e Recursos Minerais Portugueses". Acedido em 29 de Setembro de 2015, em: <http://geoportal.lneg.pt/geoportal/egeo/bds/siorminp/>
- [9] Braga, Newton C. (2014), "Como funcionam os capacitores de Tântalo (ART604)". Acedido em 2 de Dezembro de 2015, em: <http://www.newtonbraga.com.br/index.php/como-funciona/4379-art604>.
- [10] Holloway, K., Fryer, P.M., Cabral, C., Harper, J.M.E., Bailey, P.J. e Kelleher, K.H.

- (1992), "Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon: Failure mechanism and effect of nitrogen additions", *Journal of Applied Physics*, 71, 5433.
- [11] Dittmar, K., Engelmann, H.J., Peikert, M., Wieser, E. e Borany, J. V. (2005), "Investigation of ultrathin tantalum based diffusion barrier films using AES and TEM", *Applied Surface Science*, 252, 185–188.
- [12] Leng, Y.X., Chen, J.Y., Yang, P., Sun, H., Wang, J. e Huang, N. (2006), "The biocompatibility of the tantalum and tantalum oxide films synthesized by pulse metal vacuum arc source deposition", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 242, 30–32.
- [13] Radun, A.V. (1989), "High power density switched reluctance motor drive for aerospace applications", em: *Conference Research IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*, IEEE, 1989: pp. 568–573.
- [14] Maeng, S., Axe, L., Tyson, T.A. e Cote, P. (2006), "Corrosion behaviour of electrodeposited and sputtered Cr coatings and sputtered Ta coatings with α and β phases", *Surface and Coatings Technology*, 200, 5767–5777.
- [15] Matson, D.W., McClanahan, E.D., Lee, S.L. e Windover, D. (2001), "Properties of thick sputtered Ta used for protective gun cobe coatings", *Surface and Coatings Technology*, 146–147, 344–350.
- [16] Clevenger, L.A., Mutscheller, A., Harper, J.M.E., Cabral, C. e Barmak, K. (1992), "The relationship between deposition conditions, the beta to alpha phase transformation, and stress relaxation in tantalum thin films", *Journal of Applied Physics*, 72, 4918–4924.
- [17] Yoshihara, T. e Suzuki, K. (1994), "Sputtering of fibrous-structured low-stress Ta films for x-ray masks", *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 12, 4001.
- [18] Wu, D.S., Lee, M.L. e Lin, T.Y. (1996), "Properties of multilayered thin films for thermal ink-jet printing devices", *Applied Surface Science*, 92, 626–629.
- [19] Rosnagel, S.M., Noyan, I.C. e Cabral, C. (2002), "Phase transformation of thin sputter-deposited tungsten films at room temperature", *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 20, 2047.
- [20] O'Keefe, M.J., Horiuchi, S., Rigsbee, J.M. e Chu, J.P. (1994), "Effect of oxygen and carbon on the formation and stability of A-15 crystal structure chromium thin films",

- Thin Solid Films, 247, 169–177.
- [21] Neal, W.E.J. e Bombin, R.M.A. (1977), "Deposition parameters, structure and electrical properties of evaporated tantalum films", Thin Solid Films, 44, 169–183.
- [22] Helmersson, U., Lattemann, M., Bohlmark, J., Ehasarian, A.P. e Gudmundsson, J.T. (2006), "Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications", Thin Solid Films 513 1–24.
- [23] Minea, T. (2015), "HiPIMS : technology , physics and thin film applications.",em: Laboratoire de Physique des Gaz et Plasmas, HiPIMS Technology , Physics of Thin Films Applied, Paris, France.
- [24] Kouznetsov, V., Macák, K., Schneider, J.M., Helmersson, U. e Petrov, I. (1999), "A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities", Surface and Coatings Technology, 122, 290–293.
- [25] Sarakinos, K., Alami, J. e Konstantinidis, S. (2010), "High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art", Surface and Coatings Technology, 204, 1661–1684.
- [26] Samuelsson, M., Lundin, D., Jensen, J., Raadu, M.A., Gudmundsson, J.T. e Helmersson, U. (2010), "On the film density using high power impulse magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology, 205, 591–596.
- [27] Sarakinos, K., Alami, J., Konstantinidis, S. (2010), "High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art", Surface Coatings and Technology, 204, 1661–1684.
- [28] Anders, A. (2009), "Deposition Rates of High Power Impulse Magnetron Sputtering : Physics and Economics Deposition Rates of High Power Impulse Magnetron Sputtering : Physics and Economics", 1–18.
- [29] Brenning, N., Huo, C., Lundin, D., Raadu, M.A., Vitelaru, C., Stancu, G.D., Minea, T., e Helmersson, U. (2012), "Understanding deposition rate loss in high power impulse magnetron sputtering: I. Ionization-driven electric fields", Plasma Sources Science Technology, 21, 25005.
- [30] Chistyakov, R. e Abraham, B. (2012), "HIPIMS Arc-Free Reactive Sputtering of Non-conductive Films Using the ENDURA 200 mm Cluster Tool: Direct Comparison Between Pulsed DC Pinnacle ® Plus and HIPIMS Cyprium™", Society of Vacuum Coaters, 2, 26–31.

- [31] Thornton, J. (1987), "Structure-Zone Models Of Thin Films", Modeling of Optical Thin Films SPIE, Volume 821.
- [32] Messier, R. (1984), "Revised structure zone model for thin film physical structure", Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films, 2, 500.
- [33] Anders, A. (2010), "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching", Thin Solid Films 518 (2010) 4087–4090.
- [34] Feinstein, L.G., Huttemann, R.D. (1973), "Factors controlling the structure of sputtered Ta films", Thin Solid Films, 16, 129–145.
- [35] Hieber, K. e Lautenbacher, E. (1980), "Stabilization of sputtered β -tantalum by a tantalum silicide interlayer", Thin Solid Films, 66, 191–196.
- [36] Navid, A.A. e Hodge, A.M. (2010), "Controllable residual stresses in sputtered nanostructured alpha-tantalum", Scripta Materialia, 63, 867–870.
- [37] Hallmann, L. e Ulmer, P. (2013), "Effect of sputtering parameters and substrate composition on the structure of tantalum thin films", Applied Surface Science, 282, 1–6.
- [38] Das, G. (1972), "A new structure of sputtered tantalum", Thin Solid Films, 12, 305–311.
- [39] Gerstenberg, D. e Calbick, C.J. (1964), "Effects of Nitrogen, Methane, and Oxygen on Structure and Electrical Properties of Thin Tantalum Films", Journal of Applied Physics, 35, 402.
- [40] Krikorian, E. e Sneed, R.J. (1966), "Deposition of Tantalum, Tantalum Oxide, and Tantalum Nitride with Controlled Electrical Characteristics", Journal of Applied Physics, 37, 3674.
- [41] Baker, P.N. (1970), "R.f. sputtered tantalum films deposited in an oxygen doped atmosphere", Thin Solid Films, 6, R57–R60.
- [42] Westwood, W.D. e Livermore, F.C. (1970), "Phase composition and conductivity of sputtered tantalum", Thin Solid Films, 5, 407–420.
- [43] Schauer, A. e Peters, W. (1975), "The influence of film thickness on the formation of β -Ta and b.c.c.-Ta", Thin Solid Films, 27, 95–99.
- [44] Schauer, A., Peters, W. e Juergens, W. (1971), "A very pure thin film tantalum phase", Thin Solid Films, 8, R9–R12.
- [45] Zhou, Y.M., Xie, Z., Xiao, H.N., Hu, P.F. e He, J. (2011), "Effects of deposition

- parameters on tantalum films deposited by direct current magnetron sputtering in Ar-O₂ mixture", *Applied Surface Science*, 258, 1699–1703.
- [46] Maissel, L.I. e Schaible, P.M. (1965), "Thin Films Deposited by Bias Sputtering", *Journal of Applied Physics*, 36, 237.
- [47] Catania, P., Roy, R.A. e Cuomo, J.J. (1993), "Phase formation and microstructure changes in tantalum thin films induced by bias sputtering", *Journal of Applied Physics*, 74, 1008–1014.
- [48] Roy, R.A., Catania, P., Saenger, K.L., Cuomo, J.J. e Lossy, R.L. (1993), "Role of energetic atoms and ions in Ta films grown by different physical vapor deposition methods", *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 11, 1921.
- [49] Catania, P., Doyle, J.P. e Cuomo, J.J. (1992), "Low resistivity body-centered cubic tantalum thin films as diffusion barriers between copper and silicon", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 10, 3318.
- [50] Ino, K., Shinohara, T., Ushiki, T. e Ohmi, T. (1997), "Ion energy, ion flux, and ion species effects on crystallographic and electrical properties of sputter-deposited Ta thin films", *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 15, 2627.
- [51] Ren, H. e Sosnowski, M. (2008), "Tantalum thin films deposited by ion assisted magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 516, 1898–1905.
- [52] Lin, J., Moore, J.J., Sproul, W.D., Lee, S.L. e Wang, J. (2010), "Effect of Negative Substrate Bias on the Structure and Properties of Ta Coatings Deposited Using Modulated Pulse Power Magnetron Sputtering", *IEEE Transactions on Plasma Science*, 38, 3071–3078.
- [53] Alami, J., Eklund, P., Andersson, J.M., Lattemann, M., Wallin, E., Bohlmark, J., Persson, P. e Helmersson, U. (2007), "Phase tailoring of Ta thin films by highly ionized pulsed magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, 515, 3434–3438.
- [54] Högberg, H., Tengdelius, L., Samuelsson, M., Jensen, J. e Hultman, L. (2014), "B-Ta and α -Cr thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering and direct current magnetron sputtering in hydrogen containing plasmas", *Physica B: Condensed Matter*, 439, 3–8.
- [55] Myers, S., Lin, J., Souza, R.M., Sproul, W.D. e Moore, J.J. (2013), "The alpha to beta

- phase transition of tantalum coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 214, 38–45.
- [56] Navid, A.A., Chason, E. e Hodge, A.M. (2010), "Evaluation of stress during and after sputter deposition of Cu and Ta films", *Surface and Coatings Technology*, 205, 2355–2361.
- [57] Cullity, B.D. (1978), "Elements Of X-Ray Difraccction", 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [58] Monteiro, A. (2014), "Capítulo 4 – Técnicas de Caracterização de Revestimentos", RepositóriUM, Universidade do Minho. Acedido em 15 de Janeiro de 2016, em: <https://repositorium.sdum.uminho.pt/>
- [59] Keysight Technologies (2011), "AFM/SPM Principles", Atomic Force Microscopy Resource Library. Acedido em 17 de Janeiro de 2016, em: <http://afmuniversity.em.keysight.com/index.php/2011-07-25-05-54-22/afmspm-principles>.
- [60] Wikipedia (2001), "Atomic-Force Microscopy". Acedido em 17 de Janeiro de 2016, em: https://en.wikipedia.org/wiki/Atomic-force_microscopy.

ANEXO A – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

1. DIFRAÇÃO RAIOS-X

Pertencente à família das técnicas de caracterização não destrutivas, a difração de raios-X possibilita a análise estrutural dos mais diversos materiais. Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para efetuar a identificação e análise das fases cristalinas presentes nos filmes de Ta e, nomeadamente, para obter informação não só acerca da estrutura cristalina como a sua orientação preferencial.

Sempre que a superfície de um material cristalino é irradiada por um feixe de raios-X ocorre o fenómeno de difração uma vez que, o comprimento de onda do feixe incidente é tipicamente semelhante às distâncias interatómicas nos materiais. A radiação incidente é refletida pelos sucessivos planos cristalinos que atravessa, dando origem a múltiplas reflexões que só interferem construtivamente para determinados ângulos de incidência (Figura A.1).

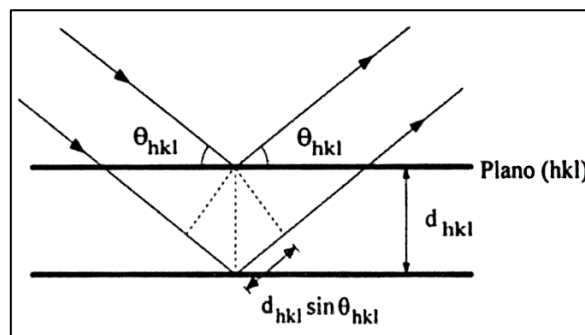


Figura A1. Esquema do fenómeno da ocorrência da difração interplanar.

Os ângulos de incidência para os quais ocorre difração são característicos de um dado material e estão definidos pela lei de Bragg [57] que relaciona a distância entre dois planos paralelos consecutivos de uma dada família de planos cristalinos (d_{hkl}) o ângulo de difração (2θ), com a ordem de difração (n) e o comprimento de onda (λ) dos raios-X:

$$n \times \lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin\theta \quad (1.1)$$

Um difratograma de raios-X apresenta assim picos de difração para ângulos bem definidos, cujas posições, intensidades relativas e larguras a meio altura estão relacionadas com diferentes características estruturais da amostra em estudo. A intensidade do feixe difratado depende da composição química, estrutura e volume do material analisado enquanto os ângulos de difração dependem das distâncias interplanares características das fases presentes no material.

A forma dos picos de difração está relacionada com as dimensões, deformações e com a heterogeneidade de cada domínio coerente permitindo obter informações acerca do tamanho de grão e da presença de microdeformações. A elevada energia associada aos raios-X confere-lhes um elevado poder de penetração pelo que no caso de um filme fino, depositado sobre um substrato, o difratograma resultante possa conter informação proveniente do próprio substrato. Por exemplo, a ocorrência de sobreposições entre os picos do filme e do substrato pode dificultar ou até comprometer a análise estrutural do filme. De notar, que para que a difração ocorra é necessário que a lei de Bragg seja satisfeita, e mesmo reunindo as condições de difração não existe, pode não ocorrer difração seja pelo facto do anticátodo não possuir um comprimento de onda suficientemente energético, seja pelo facto do grão que constitui o filme esteja com um rearranjo tal que não permita difração.

2. NANOIDENTAÇÃO

Técnica de caracterização simples, de baixo poder destrutivo e baixo custo, a nanoindentação permite a determinação de duas propriedades mecânicas essenciais na caracterização mecânica de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos: a dureza (H) e o módulo de Young (E).

Para a medição da dureza foi utilizado o equipamento *MicroMaterials Nanotest* constituído por um sistema de carga e um sistema capacitivo que permite a identificação da posição do indentador. Este equipamento possibilita a aquisição, registo e tratamento de dados, que serão processados posteriormente pelo programa *Nanotest Plataform*. Foi ainda utilizado um indentador Bekovich com ponta diamante e forma de pirâmide de três lados.

Nesta técnica, o indentador atua sobre a superfície de uma amostra através da aplicação de uma força F . Esta aplicação, variável no tempo, é submetida a uma taxa pré-determinada até alcançar um valor máximo $F_{máx}$. A força é então mantida constante num

determinado intervalo de tempo, permitindo assim a acomodação do material. Por fim, a carga é controladamente retirada e o indentador removido da amostra. O facto de ser possível utilizar pequenas cargas no ensaio, permite minimizar ou mesmo evitar por completo a influência do substrato.

De acordo com a teoria de Oliver-Pahrr, o valor da dureza (H) é calculado através do quociente entre a carga máxima aplicada durante o teste ($F_{m\acute{a}x}$) e a área de contacto projetada para o ponto de carga máxima (A_c):

$$H = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_c} \quad (2.1)$$

Por sua vez, a área de contacto pode ser determinada pela seguinte equação:

$$A_c = A + B \times h_c + C \times h_c^2 \quad (2.2)$$

sendo h_c a profundidade de deformação plástica e A , B e C as constantes determinadas com os testes de calibração. O módulo de elasticidade E pode ser obtido através do módulo de elasticidade reduzido E_r . Este é geralmente dependente dos módulos de elasticidade do material em análise e do indentador e pode ser obtido através da seguinte equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 + \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (2.3)$$

onde ν e ν_i correspondem respetivamente aos coeficientes de Poisson da amostra e do indentador e E_i o módulo de elasticidade do indentador. No que diz respeito a desvantagens desta técnica, a rugosidade e o número de inclusões à superfície da amostra podem apresentar a sua maior limitação, uma vez que, quanto maior for a rugosidade à superfície da amostra, maior será a dispersão de resultados.

3. PERFILOMETRIA

Usada para medir as espessuras dos filmes, esta técnica exerce uma análise menos pormenorizada que a microscopia de varrimento eletrónica (SEM). No entanto a perfilometria é uma técnica experimental de custo inferior e mais simples que SEM.

O perfilómetro usado neste estudo é da marca *MAHR*, modelo *Perthometer S4P*, que possui um apalpador ótico (*MAHR Perthen- Focodyn*) que pela diferença de alturas em

cada ponto do seu percurso, mede as irregularidades à superfície da amostra através de um feixe laser. Dessa diferença, resultam sinais elétricos convertidos pelo transdutor que possibilitam a análise do perfil de rugosidade na amostra, onde a espessura corresponderá ao valor máximo deste perfil (Fig. A2).

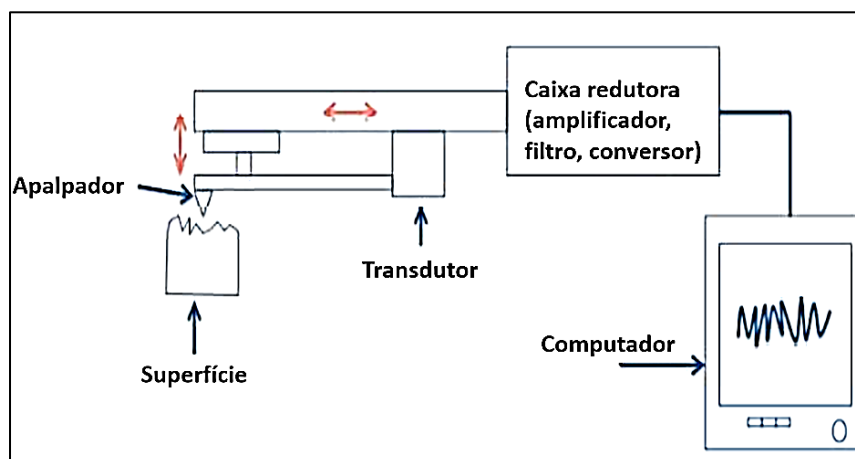


Figura A2. Figura ilustrativa de um perfilómetro.

Para que se pudesse observar a espessura no perfilómetro criou-se intencionalmente um degrau entre a superfície do substrato e o revestimento, através da colocação de uma gota de uma solução de nitrato de Boro na superfície do substrato, antes da realização da deposição. Após deposição, a gota de nitrato de Boro foi removida mecanicamente com a ajuda de uma solução de acetona. Deste procedimento foi possível obter um desnivelamento entre o filme depositado e a superfície do substrato que corresponderá à espessura do filme.

A vantagem do uso de perfilómetros óticos nas profundidades/ espessuras dos filmes finos assentam na redução de problemas de contacto com a superfície do filme e permitem uma avaliação bidimensional.

4. MICROSCOPIA ELETRÓNICA DE VARRIMENTO (SEM)

É uma técnica mais precisa que a microscopia ótica por ser possível alcançar uma gama de ampliação e profundidades superiores. Devido a este facto, a microscopia

eletrónica de varrimento (SEM) possibilita um excelente agregado de informações quanto a características morfológicas, orientação dos cristais, da presença e localização de defeitos e impurezas. Podem ser realizadas microscopias que incidam diretamente sobre a superfície da amostra (SEM SURFACE), como também por corte transversal (SEM CROSS). Por este último, pode-se ainda obter informações sobre o crescimento e adesão do filme depositado. Permite ainda um exame mais aprofundado em relação à perfilometria de filmes finos.

Realizada em vácuo, resulta da recolha de sinais eletrónicos provenientes da incidência de um feixe de eletrões finamente focado por um sistema ótico (composto por uma lente condensadora e uma lente objetiva) sobre um ponto de superfície da amostra (Figura A3).

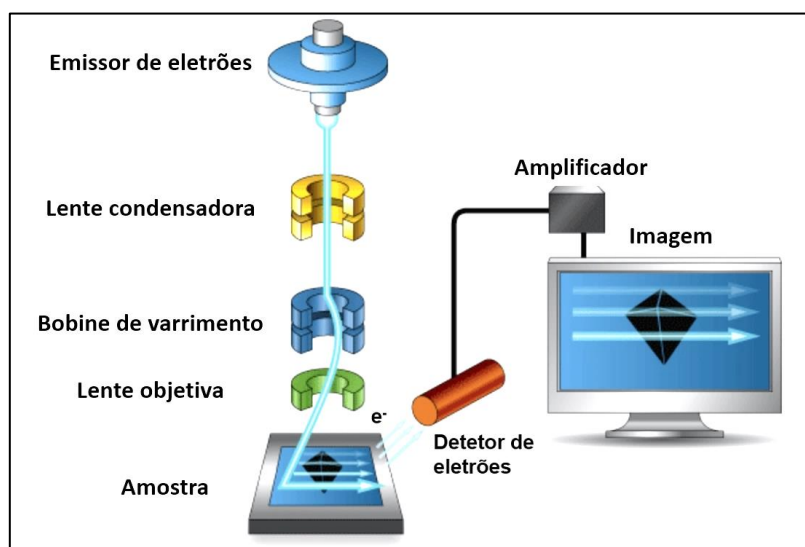


Figura A3. Figura ilustrativa dos componentes usados em SEM.

Um feixe primário emitido por um cátodo quando sujeito a um determinado potencial ao passar por um conjunto de bobines de varrimento, irá defletir esse feixe de na direção horizontal e vertical sobre uma dada área da amostra. Ao interagir com a amostra, os eletrões irão perder parte da sua energia por dispersão e absorção, emitindo vários tipos de eletrões que vão ser acelerados em direção a um ânodo (Figura A4). Da interpretação da chegada de eletrões secundários realizada por detetores específicos, resultam sinais elétricos levando á produção de uma imagem com informações sobre a topografia do filme. O contraste da imagem é alcançado a partir dos eletrões retro difundidos como consequência direta das diferenças de composição [58].

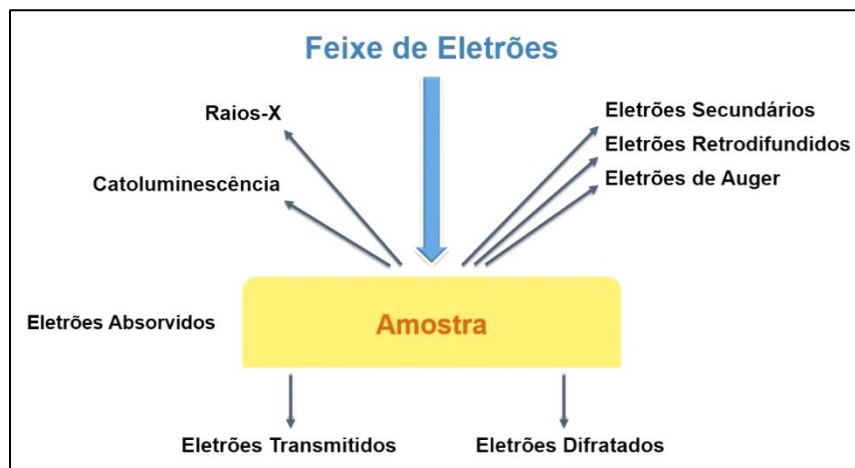


Figura A4. Tipos de radiação emitida por uma amostra quando submetida a um feixe de elétrons (modificado de [58]).

As amostras só podem ser caracterizadas por microscopia eletrónica se apresentarem boa condutividade elétrica superficial. Caso contrário, será necessário recorrer à aplicação de um revestimento fino condutor, na superfície da amostra, para que exista dispersão do feixe de elétrons (ex: Au, C). É necessário ainda que as amostras suportem vácuo e possuam estabilidade física e química nas condições de observação/ interação com o feixe eletromagnético.

5. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA (AFM)

Recente e inovadora, a microscopia de varrimento de força atómica pode ser uma técnica adicional ao SEM para a caracterização morfologia de filmes finos. Pertencente à família de técnicas de caracterização não destrutivas, permite obter a rugosidade da superfície da amostra através de uma representação tridimensional da superfície de elevada resolução. Ao fazer uso de resoluções superiores e de maior contraste, permite imagens com maior nível definição e oposição de tons, possibilitando obter uma imagem muito mais completa da morfologia da superfície a analisar. Recorrendo a software de terceiros (ex: *Gwyddion*) permite que imagem gerada seja submetida a uma observação mais pormenorizada da rugosidade em qualquer direção, alteração de contrastes, observação do grão de um filme e do seu comportamento em relação a um plano de corte.

O AFM é constituído por um cantilever com uma ponta afiada (geralmente com 10 a 20 μm e com menos de 10 nm de diâmetro), um scanner piezoelétrico, um laser e um

fotodíodo (Figura A5) O cantilever, em contacto ou em grande proximidade com a amostra, age como uma sonda ao executar um varrimento da superfície desta. No momento de contacto, existem diferentes forças que atuam sobre a amostra e o cantilever, as quais estão relacionadas com as deflexões produzidas por este. No instante que um laser é apontado para a ponta do cantilever e este último altera a sua posição como resposta á topografia do filme, um fotodíodo mede as reflexões dos feixes refletidos. As alterações no feixe são posteriormente calculadas e os valores são depois registados e processados por um programa direcionado para o tratamento de imagem. Os dados recolhidos pelo fotodíodo (em Volts) correspondem a uma imagem em amplitude. Do tratamento de dados resulta a criação de uma imagem topográfica, correspondendo à distância percorrida pela ponta do cantilever até ao retorno da amplitude ao ponto de ajuste [59,60].

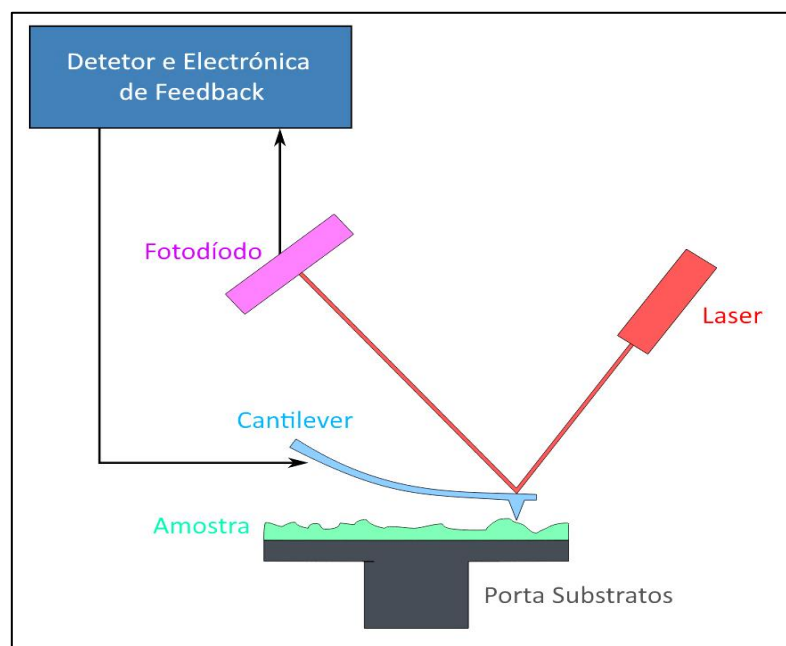


Figura A5. Figura ilustrativa da técnica experimental AFM (modificado de [60]).