

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Física

# **NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DE GRÃOS EM FILMES DE AI NANOESTRUTURADOS**

*Dissertação apresentada no Instituto  
de Física da UFRGS como requisito  
parcial para obtenção do título de  
Mestre em Física.*

Orientador:

Prof. Dr. Fernando Cláudio Zawislak

Co-orientador:

Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

Flavia Piegas Luce

Porto Alegre

2008

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Fernando C. Zawislak, pela orientação, sugestões, oportunidade de realizar este trabalho e pelo exemplo de pessoa que é.

Ao professor Paulo F. P. Fichtner, pela co-orientação, discussões, paciência em esclarecer todas as minhas dúvidas, pelos ensinamentos de MET e pela motivação durante todo o trabalho.

Ao professor Schelp e a todos os membros do Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos - UFSM, onde foram realizadas as deposições dos filmes e onde fui muito bem acolhida por todos. A ajuda de vocês foi de extrema importância.

Ao pessoal do Laboratório de Microeletrônica – UFRGS, por me ensinarem e ajudarem com as oxidações. E também pelo delicioso Microelectronics Cooking Challenge.

A todos os integrantes do Laboratório de Filmes Finos – UFRGS onde foram feitos os tratamentos térmicos. Agradeço, em especial, ao Adriano pelas discussões e ajuda incondicional, sempre.

Aos professores do Grupo de Implantação Iônica, ao engenheiro Agostinho e aos técnicos: Clodomiro, Manuel, Paulo Borba e Péricles (Péco) pela ajuda com as medidas de RBS e pelo bom convívio.

Aos colegas do Implantador, pela excelente companhia e ótimas conversas. Em especial ao Galvão, por me ajudar sempre, e ao Augusto, por me ensinar a preparar amostras de MET.

Aos membros do Centro de Microscopia – UFRGS. Em especial as técnicas: Mari, Aline e Katiane, por me ensinarem a operar o MET e por me encorajarem a usá-lo sem medo.

Ao pessoal da Universidade Federal de Santa Catarina, em especial aos professores André Avelino Pasa e Alexandre Viegas, pelas de medidas de MET.

Aos meus velhos e novos amigos e amigas pelas festas, junções, churrascos, mates, conversas, viagens... Enfim, vocês são tudo de bom pra mim.

A toda minha família. Pai, Mãe e Robas, vocês são os mais importantes na minha vida.

## RESUMO

A eletromigração é um dos principais problemas que limitam a vida útil dos dispositivos microeletrônicos. Normalmente o que se utiliza na indústria são interconexões feitas de filmes finos de Al e/ou Cu com estrutura colunar. Em muitos casos o efeito da eletromigração leva ao rompimento destas interconexões metálicas. Uma alternativa para reduzir ou até mesmo eliminar este problema seria a utilização de interconexões com estrutura diferente da colunar. Tomando este aspecto como motivação, desenvolveu-se, neste trabalho, um estudo detalhado de um filme de Al tipo mosaico formado por grãos nanoscópicos. Foram analisadas as interfaces e fronteiras de grãos, bem como o comportamento do filme quando submetido a diferentes tratamentos térmicos. Para isso foram crescidos filmes de Al com estrutura tipo colunar e tipo mosaico. Ambos foram depositados sobre óxido de Si utilizando a técnica de *sputtering*, porém o processo de deposição de cada um desses filmes se deu de maneira distinta. O tipo colunar foi crescido da maneira usual de deposição contínua de filmes finos. A formação da estrutura tipo mosaico é o resultado da deposição de uma camada seguida de um intervalo de tempo em que o substrato não ficou sob a ação do plasma. Após este tempo a deposição foi retomada. Este processo é repetido até obter-se o número desejado de camadas.

As temperaturas de recozimento variaram de 300 a 500°C e o tempo foi fixado em uma hora. A técnica de Retroespalhamento Rutherford (RBS) foi utilizada para identificar os componentes das amostras estudadas, a espessura da camada de SiO<sub>2</sub> e do filme de Al e as contaminações presentes. A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) permitiu caracterizar com riqueza de detalhes fronteiras de grãos, interfaces e superfície das amostras. Também foi possível medir a espessura do filme de Al e da camada de óxido, assim como medir o tamanho dos grãos presentes nas amostras estudadas.

Os resultados obtidos com estas análises mostraram que os dois tipos de filmes respondem de maneira diferente aos tratamentos térmicos. O filme com estrutura de grãos colunares não apresentou alteração significativa na largura média de suas colunas, que permaneceram com valores da ordem de 80 nm, mesmo depois de recozido a 500°C por uma hora. No entanto, os grãos de Al presentes no filme tipo mosaico parecem obedecer a

dois mecanismos distintos de crescimento. Para temperaturas de recozimento até 462°C, os grãos aumentaram tridimensionalmente de tamanho, sendo caracterizados por seus diâmetros efetivos que variaram de 27 a 54 nm. Esta etapa do crescimento foi analisada considerando-se a teoria clássica de crescimento de grãos descrita por uma lei temporal de natureza parabólica. Para temperaturas acima deste valor, observou-se um crescimento abrupto. A 462°C o filme perdeu a característica de mosaico e passou a apresentar grãos com estrutura tendendo a colunar, atingindo altura próxima à espessura do filme (200 nm). A 475°C os grãos cresceram lateralmente, aumentando de 60 nm para valores médios da ordem de 900 nm. Este tipo de crescimento anômalo de grãos também foi verificado para temperatura de recozimento de 500°C e discutido em termos da forma e da velocidade de movimento das fronteiras de grão. Uma contribuição importante desta dissertação foi caracterizar e entender o processo de se obter, a partir de grãos nanométricos, grãos grandes com comprimentos da ordem de micrômetros. Este estudo pode contribuir significativamente na busca de uma solução para o problema da eletromigração em interconectores de circuitos integrados bem como em outras áreas. Um exemplo seria a aplicação dos filmes tipo mosaico em revestimentos duros e superduros.

## ABSTRACT

The disruption of metallic interconnects (Al, Cu and Al/Cu alloy films) in microelectronic devices via electromigration is a severe problem limiting the lifetime of chips. The standard procedure used in industry is to grow interconnects with a bamboo-like structure.

In this work we investigate an alternative process to produce Al films, producing mosaic-like structure. The effects of temperature on both bamboo and mosaic films are presented and discussed. The bamboo-like films were obtained by the standard continuous deposition process. A step-wise deposition method was used to grow the mosaic-like films.

Annealing temperatures were in the range of 300 to 500°C and the time was fixed in one hour. Rutherford Backscattering (RBS) technique was used to identify the composition, the thickness and the contaminations present in the Al/SiO<sub>2</sub> films. The details of grain size and interfaces and also the thickness of the Al/SiO<sub>2</sub> films were observed via Transmission Electron Microscopy (TEM).

The results show that each kind of film react differently during the annealing. The bamboo-like films are composed by elongated grains extending from the Al/SiO<sub>2</sub> interface to the film surface. The measured grain width of the columnar films is of  $\approx 80$  nm and does not change for annealing temperature up to 500°C. A different behavior as a function of annealing temperature is observed for the mosaic-like films. In a first stage up to 462°C the nanosized grains grow, in average, from  $\approx 27$  nm in the as-deposited film to  $\approx 54$  nm at 462°C. For annealing in the range of 462 to 500°C we observe a very abrupt growth stage with the grains reaching a size of  $\approx 1000$  nm. The first stage of grain growth is analyzed by using a classic theory described by a temporal parabolic law. The fast growing mechanism in the 462 and 500°C range is discussed in terms of theoretical approaches of abnormal growing from the literature.

Our results show that a controlled annealing process of mosaic-like Al thin films can produce nanograins with size varying from 27 to 1000 nm. This technique can be important in the study of electromigration phenomena present in microelectronic devices as well as in the area of superhard nanocomposite coatings.

# SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. Introdução.....  | 7  |
| 2. Aspectos Termodinâmicos e Cinéticos do Crescimento de Filmes de Al.....                            | 10 |
| 2.1. Energia livre .....  | 10 |
| 2.2. Fronteiras de grão .....   | 11 |
| 2.2.1. Migração termicamente ativada.....   | 13 |
| 2.3. Cinética de crescimento de grãos .....   | 16 |
| 3. Técnicas e Procedimentos Experimentais .....   | 19 |
| 3.1. Confeção das amostras para estudo .....  | 19 |
| 3.1.1. Oxidação do Silício .....  | 19 |
| 3.1.2. Deposição dos Filmes de Alumínio.....  | 20 |
| 3.1.3. Tratamentos Térmicos .....   | 24 |
| 3.2. Técnicas de caracterização das amostras.....   | 26 |
| 3.2.1. Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford .....  | 26 |
| 3.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....   | 30 |
| 4. Resultados Experimentais .....   | 38 |
| 4.1. Filme tipo colunar.....  | 38 |
| 4.1.1. Caracterização por Retroespalhamento Rutherford.....   | 38 |
| 4.1.2. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....                                  | 39 |
| 4.2. Filme tipo mosaico .....   | 43 |
| 4.2.1. Caracterização por Retroespalhamento Rutherford.....   | 45 |
| 4.2.2. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....                                  | 45 |
| 5. Discussão dos Resultados.....  | 69 |
| 5.1. Filmes tipo colunar .....  | 69 |
| 5.2. Filmes tipo mosaico.....   | 71 |
| 5.2.1. Análise do comportamento térmico até $T=462^{\circ}\text{C}$ .....                             | 74 |
| 5.2.2. Análise do comportamento térmico entre $T=462^{\circ}\text{C}$ e $T=500^{\circ}\text{C}$ ..... | 80 |
| 6. Conclusões.....  | 87 |
| Referências Bibliográficas.....   | 90 |

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Atualmente o que a indústria e os consumidores buscam são equipamentos eletrônicos de pequeno porte e alta eficiência. O estudo cada vez mais aprofundado que vem sendo realizado na área de materiais tem permitido tal evolução. Ao mesmo tempo em que surgem novos materiais, os já existentes vêm sendo intensamente estudados tendo em vista a modificação e a melhoria de suas propriedades através de modificações em escala micro ou nanoscópica.

Um dos grandes responsáveis por esse avanço tecnológico é a evolução do circuito integrado, que está tendo suas dimensões reduzidas gradativamente. Contudo, esta redução de tamanho não foi acompanhada de uma diminuição das intensidades de corrente elétrica, o que resultou em um aumento da densidade de corrente nas interconexões para valores superiores a  $1 \text{ MA/cm}^2$ . Como consequência das altas frequências de operação, a temperatura dos circuitos também aumentou alcançando valores superiores a  $100^\circ\text{C}$ . Nessas condições de corrente e temperatura, a microestrutura do material começa a sofrer modificações que podem levar inclusive à ruptura das interconexões e dos contatos. Isto se deve principalmente ao fenômeno denominado eletromigração. Hoje em dia as falhas por eletromigração são consideradas como um dos principais problemas que limitam a vida útil dos dispositivos microeletrônicos.

A eletromigração está relacionada com altas densidades de corrente elétrica. Nessas condições ocorre um aumento significativo da possibilidade de colisão dos elétrons de condução com os átomos da matriz. Assim, ocorre um aumento da probabilidade de ocorrer transferência de momentum suficiente para deslocar átomos de suas posições de rede. Mais ainda, o “vento de elétrons” contribui para acelerar a difusão dos átomos deslocados na direção de movimento dos elétrons. Esta combinação de eventos induz transporte de massa na direção de movimento dos elétrons e excesso de vacâncias na direção oposta. Quando este excesso de vacâncias está acima da concentração de equilíbrio termodinâmico, o resultado é a formação de aglomerados que coalescem formando cavidades. À medida que a corrente elétrica vai passando as cavidades crescem, podendo causar o rompimento da

interconexão. Assim, pode-se dizer que a eletromigração é o resultado da combinação de efeitos elétricos e térmicos que levam ao transporte de massa – ou seja, envolve fluxo de átomos e de elétrons e a maneira como este fluxo está distribuído na interconexão é o fato mais importante no que diz respeito às falhas. Em regiões com poucos defeitos, ambas distribuições são uniformes e a probabilidade de existir falha por eletromigração é baixa. Já em regiões da microestrutura da interconexão que contém grande número de defeitos estendidos, tais como fronteiras de grão, interface entre fases ou até mesmo discordâncias, a probabilidade de ocorrer tal falha é alta, pois essas regiões são centros de nucleação heterogênea de cavidades. Em interconexões de Al as fronteiras de grão triplas atuam como centros de divergência de fluxo atômico, levando a supersaturação de vacâncias e se tornando locais de nucleação e crescimento de vacâncias [1], favorecendo as falhas por eletromigração.

O presente trabalho enfoca o estudo da evolução térmica do crescimento de grãos em filmes de Al produzidos de forma a simular interconexões em circuitos integrados. Promover o crescimento dos grãos significa diminuir o número de sítios iniciais de falha, tais como fronteiras de grão, que levam a falha por eletromigração. Portanto, o estudo está diretamente relacionado com a otimização da estabilidade de interconexões metálicas frente a degradação por eletromigração. Para isto foram crescidos dois tipos diferentes de filmes finos de Al. Um com uma estrutura colunar – denominado de filme tipo bambu – e outro nanogranular, formado por grãos de dimensão nanométrica – denominado filme tipo mosaico. O filme comumente usado na indústria é o do tipo colunar e, portanto, o método de deposição e os problemas relacionados a este tipo de filme são conhecidos. Por estas razões optou-se por estudar um filme com estrutura distinta da colunar. O filme tipo mosaico foi crescido usando uma estratégia diferente e inovadora de deposição, mas que utiliza o mesmo processo aplicado na indústria. Os dois tipos de filme responderam de maneira completamente diferente ao tratamento térmico: o colunar manteve sua estrutura de colunas praticamente inalterada, enquanto o mosaico passou de uma estrutura nanogranular para uma de grãos grandes, diminuindo significativamente a densidade total de interfaces em relação ao filme virgem.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi a principal técnica de análise utilizada neste trabalho. Com ela caracterizou-se com riqueza de detalhes a evolução dos



filmes de Al, analisando suas fronteiras de grãos, interfaces com o óxido, planos cristalinos e franjas de interferência. Também foi possível obter o tamanho médio dos grãos presentes nos diferentes tipos de filmes produzidos bem como um valor médio da espessura da camada de SiO<sub>2</sub> e do filme de Al. Dados da espessura do filme e da camada de óxido também foram obtidos através da espectrometria por Retroespalhamento Rutherford, mas a principal aplicação desta técnica foi para caracterizar as contaminações presentes nos filmes.

Os resultados para o filme tipo mosaico indicam a existência de dois mecanismos atômicos distintos que governam o processo de crescimento de grãos. Estes mecanismos são discutidos, principalmente, em termos da forma das interfaces e fronteiras de grão e da energia de ativação envolvida no crescimento.

Após esta introdução, o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica onde são introduzidos os principais conceitos básicos da cinética de crescimento de grãos. Uma descrição das técnicas e procedimentos experimentais é feita no Capítulo 3. Os resultados são apresentados no Capítulo 4 e discutidos no Capítulo 5. Finalmente, as conclusões e perspectivas de continuidade do trabalho são apresentadas no Capítulo 6.

## CAPÍTULO 2

# ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DO CRESCIMENTO DE FILMES DE ALUMÍNIO

No presente trabalho será estudado o crescimento de grãos de Al em filmes finos depositados sobre substratos de SiO<sub>2</sub>/Si <100>. Tendo em vista fundamentar as discussões, neste capítulo serão apresentados de maneira sucinta os principais conceitos termodinâmicos e cinéticos deste processo. Descrições mais aprofundadas podem ser encontradas nas referências [2, 3]

### 2.1. Energia livre

A energia livre de um sistema com volume  $V$  e área de interface  $A$  pode ser escrita como:

$$G = g_0V + \gamma A, \quad (2.1)$$

onde  $g_0$  é a energia livre por unidade de volume (supondo que todo o material do sistema tem as propriedades do sistema massivo) e  $\gamma$  é a energia livre por unidade de área decorrente da formação da interface.

Em temperaturas elevadas (perto do ponto de fusão) a mobilidade atômica é suficientemente alta a ponto de tornar a energia de interface independente da área, ou seja,  $d\gamma/dA = 0$ . Assim, a tensão de superfície e a energia livre específica de interface apresentam uma correlação simples:  $|\vec{F}| = \gamma$  [2].

Pela definição de energia livre de Gibbs, pode-se escrever a energia livre de superfície como sendo:

$$\gamma = H + PV - TS. \quad (2.2)$$

Nesta equação  $H$  é a entalpia relacionada com a energia interna do sistema (cinética e potencial),  $P$  é a pressão,  $V$  é o volume,  $T$  é a temperatura e  $S$  a entropia. Em sistemas

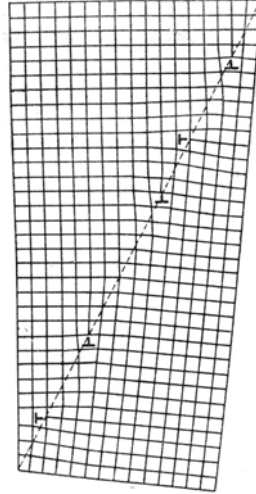
sólidos, devido a sua baixa compressibilidade, a contribuição do termo ' $PV$ ' geralmente pode ser desprezada. Em uma primeira aproximação, também não se considera o excesso de entropia decorrente da modificação das vibrações atômicas dos átomos de interface, pois os mesmos são em número muito pequeno frente aos de volume. Assim, geralmente se considera que  $\gamma$  não depende explicitamente da temperatura. Por outro lado, com a quebra de ligações, a superfície de um cristal introduz um excesso de entalpia positivo, dependente apenas de fatores estruturais.

Em outras palavras, a origem da energia livre de interface resulta da quebra de ligações atômicas que ocorre com a formação de uma interface. A formação de um sólido decorre da redução da energia livre do sistema devido às ligações químicas que se formam entre os átomos. Assim, cada ligação introduz um termo negativo contribuindo para a energia de coesão. Portanto, pode-se atribuir algum excesso de energia à presença da superfície [3]. Desprezando processos de relaxação e reconstrução, pode-se aproximar a densidade de energia livre de superfície (i.e.  $\gamma$ ) como sendo equivalente ao número de ligações rompidas por unidade de área, multiplicada por uma energia  $\varepsilon/2$ , sendo  $\varepsilon$  correspondente à energia de uma ligação completa no sistema massivo.

## 2.2. Fronteiras de grão

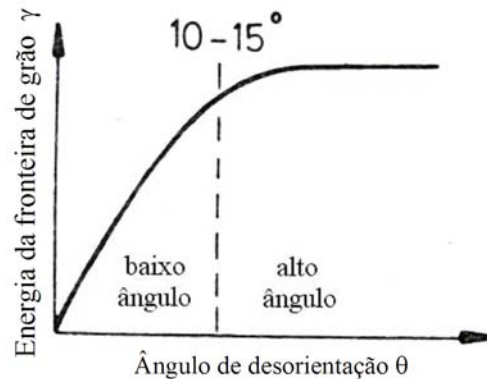
A natureza de uma fronteira de grão depende da mudança de orientação da rede cristalina entre dois pedaços (i.e. grãos) adjuntos do mesmo material. Basicamente as fronteiras de grãos podem ser divididas em dois tipos: baixo e alto ângulo.

Em fronteiras de baixo ângulo a maioria dos átomos forma ligações completas em ambas as redes deixando pouco volume livre. O desajuste entre as posições atômicas de cada grão se concretiza em ligações rompidas apenas em regiões restritas onde se formam discordâncias. Isto está exemplificado na Fig.2.1.



**Figura 2.1. Esquema de uma fronteira de grão de baixo ângulo [2].**

A energia de interface deste tipo de fronteira está relacionada com a densidade de discordâncias presentes no material. O espaçamento entre as discordâncias depende do ângulo  $\theta$  no qual os grãos estão desorientados em relação à fronteira. Para pequenos valores deste ângulo o espaçamento entre as discordâncias é muito grande e a energia de interface  $\gamma$  da fronteira de grão é aproximadamente proporcional à densidade de discordâncias na fronteira ( $\gamma \propto \theta$ ). À medida que  $\theta$  cresce os campos de tensão das discordâncias se cancelam progressivamente fazendo com que a energia  $\gamma$  aumente a uma taxa decrescente, como ilustra o gráfico abaixo:



**Figura 2.2. Variação esquemática da energia da fronteira de grão  $\gamma$  em função do ângulo de desorientação  $\theta$  [2].**

Quando  $\theta > 10 - 15^\circ$  diz-se que é uma fronteira de alto ângulo. Elas possuem grandes áreas onde a quebra de ligações não depende da desorientação entre as redes cristalinas, fazendo com que a fronteira tenha uma estrutura relativamente aberta. O fato das ligações entre os átomos serem quebradas ou altamente distorcidas faz com que esse tipo de fronteira seja associado a uma energia relativamente alta [2].

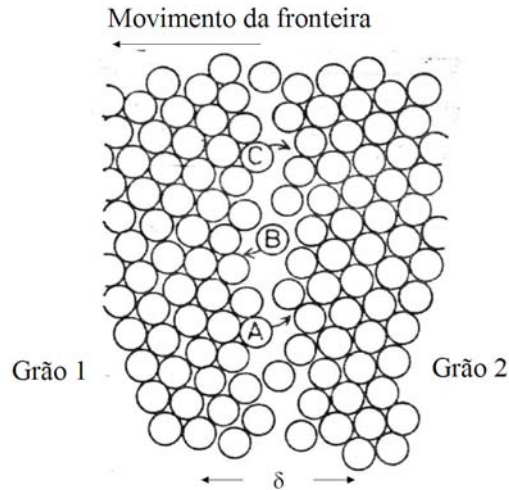
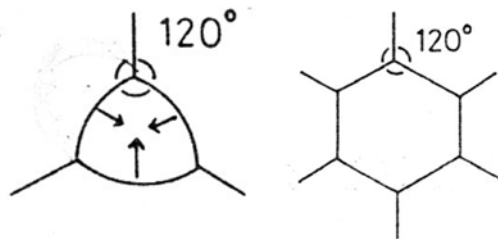


Figura 2.3. Ilustração esquemática de uma fronteira de grão de alto ângulo [2].

### 2.2.1. Migração termicamente ativada

Para uma estrutura de grãos estar em equilíbrio metaestável, as tensões de superfície devem estar balanceadas em todas as faces das fronteiras entre as junções. Materiais metálicos apresentam, tipicamente, agrupamento policristalino com grãos orientados aleatoriamente e fronteiras de grão curvas. Isso faz com que tal estrutura seja instável e, quando submetida a tratamento térmico em altas temperaturas, as forças não balanceadas fazem com que as fronteiras de grão migrem em direção aos centros de curvatura. Por simplicidade está sendo suposto que o equilíbrio em cada junção de fronteira acontece quando as tensões superficiais se equilibram. Se os valores de  $\gamma$  forem iguais, isto ocorre para ângulos de  $120^\circ$ , como ilustrado na Fig.2.4. Neste caso é geometricamente mais favorável um grão ter suas fronteiras planas. Se as interfaces do grão forem curvas, tanto côncavas quanto convexas, as tensões superficiais não são tão facilmente equilibradas, facilitando o movimento das fronteiras de grão.



**Figura 2.4.** Configuração de ângulos e concavidades das fronteiras de grão em duas dimensões. As setas indicam a direção de migração das fronteiras durante o crescimento de grãos [2].

O crescimento de grãos pode ser analisado através do movimento das fronteiras de grão. Na região de fronteira o movimento dos átomos é um processo termicamente ativado, com átomos se desprendendo da estrutura de um grão e se incorporando na estrutura do outro. O movimento da fronteira de grão se dá quando começa a ocorrer uma transferência preferencial de átomos do grão que está encolhendo em direção ao que está crescendo. Este processo é chamado de migração de fronteira e está ilustrado na Figura 2.3. Por exemplo, se o átomo A salta do grão 1 para o 2, a fronteira vai avançar localmente uma pequena distância. Se a taxa de saltos do grão 1 para o 2 é maior do que a taxa de saltos do grão 2 para o 1, a fronteira vai migrar para a esquerda.

A curvatura das interfaces pode ser identificada como um dos fatores que induzem o movimento preferencial dos átomos. O diâmetro de curvatura  $D$  provoca uma pressão  $p=4\gamma/D$  [2] resultando em uma variação de energia livre ( $\Delta G$ ) ou de potencial químico ( $\Delta\mu$ ), expressa como:

$$\Delta G = \frac{4\gamma V_m}{D} = \Delta\mu, \quad (2.3)$$

onde  $V_m$  corresponde ao volume molar. Essa diferença de energia livre pode ser pensada como força motriz que puxa as fronteiras de grão em direção ao grão com maior energia livre, provocando sua diminuição de curvatura e/ou tamanho e, portanto, diminuindo a energia livre do sistema como um todo.

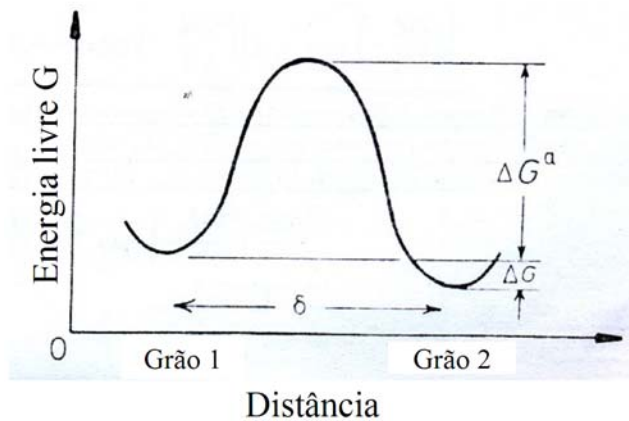


Figura 2.5. Energia livre de um átomo durante o salto de um grão a outro [2].

O gráfico acima mostra a energia livre  $G$  em função da posição em uma fronteira de grão.  $\Delta G^a$  corresponde à energia de ativação para os saltos atômicos.  $\Delta G$  corresponde à diferença de energia livre entre os grãos decorrente, por exemplo, da curvatura das fronteiras. Para  $\Delta G = 0$ , os dois grãos estão em equilíbrio e não existe movimento de fronteiras. Para  $\Delta G \neq 0$ , induz um abaixamento de energia e, portanto, uma direção preferencial de saltos atômicos levando ao movimento da fronteira de grão. A velocidade deste movimento é proporcional a força motriz  $\Delta G/V_m$ , sendo:

$$v = M \frac{\Delta G}{V_m}, \quad (2.4)$$

onde a constante de proporcionalidade  $M$  é chamada de mobilidade da fronteira. Ela aumenta exponencialmente com a temperatura e diminui exponencialmente com a energia de ativação:

$$M = \frac{C}{T} \exp\left(\frac{-\Delta G^a}{RT}\right) \quad (2.5)$$

Nesta expressão a constante  $C$  está relacionada com a quantidade de átomos por unidade de área em uma posição favorável para saltar, com a probabilidade desses átomos se acomodarem no grão e com o fluxo de átomos de um grão para outro. Se a distância entre os grãos aumenta será necessário mais energia para os átomos saltarem, ou seja,  $\Delta G^a$

será maior e conseqüentemente a mobilidade diminuirá. Esse é o caso das fronteiras de alto ângulo. Nas de baixo ângulo os átomos estão mais próximos um do outro e a energia de ativação será menor, refletindo em uma maior mobilidade das fronteiras.

### 2.3. Cinética de crescimento de grãos

Quando um material policristalino é aquecido, suas fronteiras de grão migram para diminuir a energia livre do sistema através da redução do número total de grãos presentes na amostra. Esta diminuição é resultado do aumento do tamanho médio dos grãos. A taxa em que este diâmetro médio  $\bar{D}$  aumenta com o tempo depende da mobilidade  $M$  da fronteira de grão e da força motriz média ( $4\gamma/\bar{D}$ ) para o crescimento de grãos:

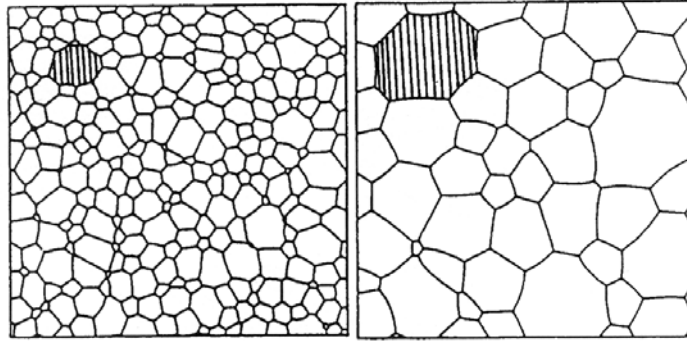
$$\frac{d\bar{D}}{dt} \approx \alpha M \frac{4\gamma}{\bar{D}}, \quad (2.6)$$

onde  $\alpha$  é uma constante de proporcionalidade da ordem da unidade e  $\gamma$  é a energia livre de interface. A integração desta equação resulta em uma lei parabólica para o crescimento de grãos:

$$\bar{D}^2 = \bar{D}_0^2 + Kt \quad (2.7)$$

onde  $\bar{D}_0$  é o tamanho médio dos grãos em  $t=0$  e  $K = (K'/T)\exp(-\Delta G^a/kT)$  é independente do tempo mas fortemente dependente da temperatura.  $K'$  é fracamente dependente da temperatura e está relacionado com a energia de interface  $\gamma$  e a parte da exponencial e do inverso da temperatura está relacionada com a mobilidade  $M$  das fronteiras (Eq.2.5). A lei parabólica descreve o crescimento normal de grãos: alguns grãos crescem e outros diminuem, ou até mesmo desaparecem, fazendo com que o tamanho médio total dos grãos aumente, diminuindo a área total das fronteiras de grão. Tais fatos resultam na diminuição da energia do sistema devido à redução do excesso de energia livre associada com as fronteiras de grão.





**Figura 2.6. Esquema mostrando o crescimento normal dos grãos em um filme fino. Grãos grandes tendem a aumentar de tamanho enquanto os pequenos tendem a encolher e desaparecer [4].**

O uso da lei parabólica para descrever o crescimento de grãos, como obtido através de considerações fenomenológicas desenvolvidas acima, pode ser justificado com base em uma teoria clássica de crescimento de grãos. Esta teoria foi proposta por Lifshitz e Slyozov [16] e Wagner [17], comumente chamada de LSW. Ela foi inicialmente desenvolvida para o caso do crescimento competitivo de precipitados de uma segunda fase dispersa em uma matriz sólida. A teoria LSW foi adaptada por Hillert [19] para descrever o crescimento de grãos. A partir de uma lei de crescimento para grãos individuais, ele obteve a equação da taxa de crescimento normal de grãos e a sua distribuição em tamanho dentro do material. Com o passar dos anos esta aproximação foi reexaminada e adaptada para outros tipos de crescimento de grão: tridimensional, bidimensional e anômalo, apenas para citar alguns exemplos [20, 21].

A teoria LSW adaptada para grãos parte da consideração de que a taxa de variação de volume dos grãos dependerá de como se dá a troca de átomos entre os grãos. Esta taxa, também chamada de razão de crescimento dos grãos, será positiva para grãos grandes e negativa para os pequenos [22]:

$$\frac{dD}{dt} \propto \left( \frac{1}{D^*} - \frac{1}{D} \right). \quad (2.8)$$

Nesta expressão  $D^*$  é o diâmetro crítico para o qual o grão está em equilíbrio com a matriz e  $D$  é o diâmetro do grão. Ou seja, um grão cresce se  $D > D^*$  e diminui se  $D < D^*$ . Um ponto importante da teoria de LSW é que quando o sistema atinge o estado de equilíbrio dinâmico ( $t \rightarrow \infty$ ), o diâmetro crítico  $D^*$  passa a corresponder ao diâmetro

médio  $\bar{D}$  dos grãos. Então, nesta etapa, faz-se necessária uma maneira de obter o valor de  $\bar{D}$ .

Considerando um sistema descrito pela Eq.2.8, porém com  $D^* = \bar{D}$ , é possível obter uma solução descrevendo a evolução deste sistema em termos de uma distribuição em tamanho dos grãos dada por uma função  $f(D,t)$ . A solução matemática desta função não será apresentada neste trabalho. De acordo com Lifshitz e Slyozov [16] só existe uma forma de equilíbrio dinâmico para esta distribuição em tamanho dos grãos.

No entanto realizou-se um estudo comparativo da distribuição em tamanho de grãos, obtida de forma analítica a partir da teoria de LSW adaptada, com simulações computacionais baseadas em diferentes métodos, mostrados na referência [22]. Como resultado comprovou-se que a lei parabólica usada para descrever o crescimento de grãos vale sempre, independente da forma da distribuição em tamanho de grãos. Ou seja, a lei parabólica é válida tanto para distribuições em tamanho de grãos que apresentam uma cauda mais acentuada para a esquerda quanto para a direita. Com todos estes fatos e evidências é possível concluir que a lei parabólica é uma lei coerente para descrever o crescimento de grãos. A Eq.2.7 será usada como base para discutir os resultados obtidos neste trabalho.

## CAPÍTULO 3

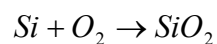
### TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo serão descritos os procedimentos experimentais de confecção das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas, objetivando fornecer subsídios para melhor compreensão dos resultados. A confecção das amostras e os processos de tratamento térmico das mesmas são descritos na seção 3.1 e as técnicas de caracterização são apresentadas na seção 3.2 (Retroespalhamento Rutherford e Microscopia Eletrônica de Transmissão).

#### 3.1. Confecção das amostras para estudo

##### 3.1.1. Oxidação do Silício

Quando exposta ao oxigênio, a superfície de uma lâmina de silício tende a reagir formando um composto denominado sílica ou simplesmente óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). O processo de oxidação é conduzido termicamente a temperaturas tipicamente entre 900 e 1200°C, em uma atmosfera contendo ou oxigênio puro (oxidação seca) ou vapor d'água (oxidação úmida). Como a temperatura é relativamente alta, tanto o oxigênio quanto o vapor d'água difundem facilmente através do óxido de silício. O oxigênio puro (ou seco) que chega a superfície do silício se combina com ele para formar o óxido de silício. À medida que o óxido cresce, o silício é consumido dando origem à camada de óxido [5], através da reação química:



As amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas usando oxidação seca realizada no Laboratório de Microeletrônica da UFRGS. Antes de irem ao forno os substratos de Si <100> passaram por um processo de limpeza química pelo método RCA [29]. As amostras limpas foram secas sob um jato de nitrogênio seco e oxidadas em um forno de fluxo de  $\text{O}_2$  a 1100°C. O tempo de oxidação e a temperatura do forno foram

determinados com base na Fig.3.1, para que se formasse uma camada de aproximadamente 200 nm de espessura de SiO<sub>2</sub>.

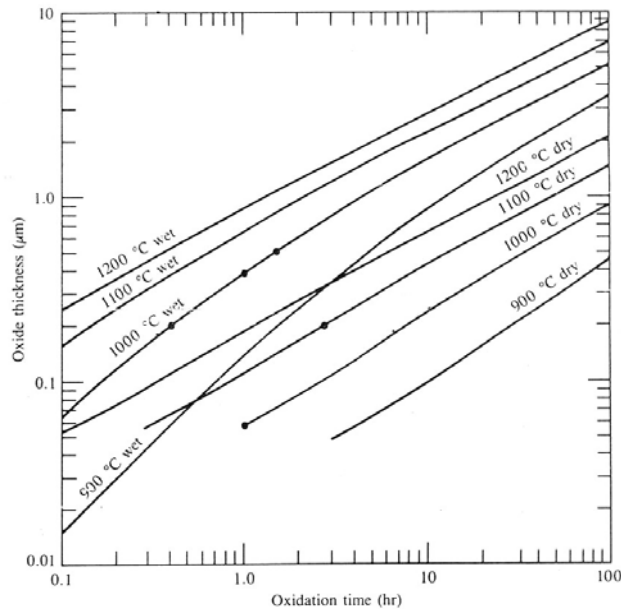


Figura 3.1. Relação entre espessura do óxido de Si e tempo de oxidação para substrato de Si <100>, para oxidação seca e úmida [5].

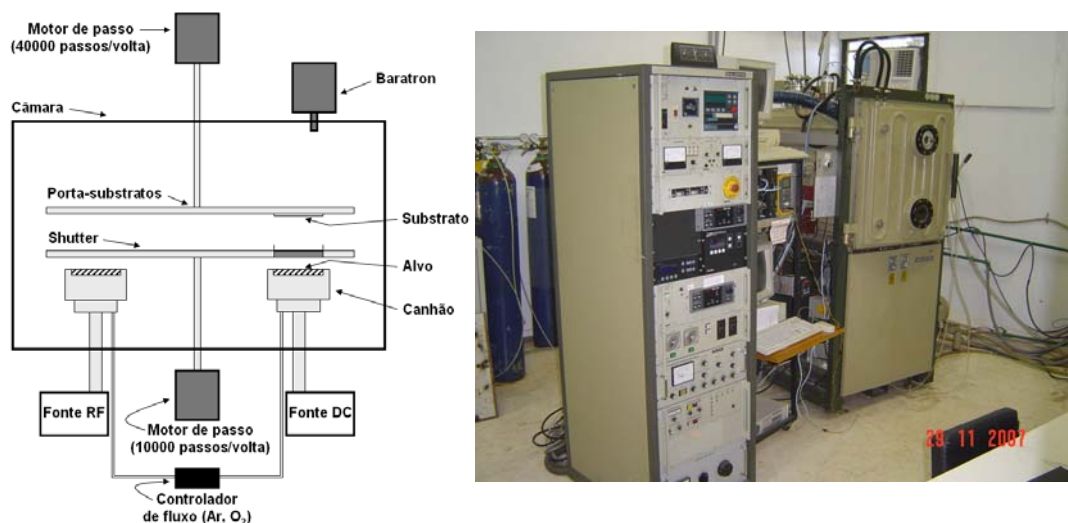
### 3.1.2. Deposição dos Filmes de Alumínio

Os filmes utilizados neste trabalho foram depositados com o emprego da técnica de *magnetron sputtering*, usando uma fonte DC. Em linhas gerais, a técnica de *sputtering* consiste em bombardear o alvo usando íons energéticos (tipicamente argônio) extraídos de um plasma. Assim os átomos da superfície do alvo são arrancados e tendem a se depositar no substrato. No *magnetron sputtering* são incorporados ao sistema ímãs que geram um campo magnético que tem como função principal modificar a órbita dos elétrons, aumentando a ionização – pois se aumenta a velocidade e, por conseqüência, a energia - facilitando assim o processo de *sputtering*.

As deposições dos filmes de Al foram feitas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos (LMMM) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Foram crescidos dois tipos diferentes de filme de Al. Um com estrutura colunar, referenciado como C, e outro com estrutura tipo mosaico, referenciado como <sup>n</sup>M, onde n representa o

número de camadas. Em ambos os casos as deposições foram realizadas com substratos em movimento, para melhorar a uniformidade dos filmes.

As deposições foram feitas em uma plataforma Balzers BAK 600 mostrada na Fig.3.2. No processo foram utilizados dois canhões AJA International A300 MDX500 em um ângulo reto com o substrato, uma fonte de alimentação RF5S RFPP (RF) e uma fonte de alimentação MDX500 ADVANCED ENERGY (DC). O elemento pulverizador do alvo de Al foi argônio e o alvo de Al usado foi um com 99,9% de pureza. A figura abaixo ilustra este equipamento.



**Figura 3.2.** Esquema e foto da câmara de deposição utilizada para crescer os filmes de Al no LMMM da UFSM.

Inicialmente o substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  passa por um processo de limpeza, utilizando os passos iniciais da limpeza RCA [29]. O substrato é então colocado em uma das quatro posições do porta-substrato, que é então posicionado de maneira a não ficar na frente da janela de ação do plasma. Quando a deposição começa a janela é aberta e o porta-substrato é colocado em movimento uniforme. A partir deste ponto o processo de deposição dos dois tipos de filme se dá de maneira diferente, como será explicado abaixo.

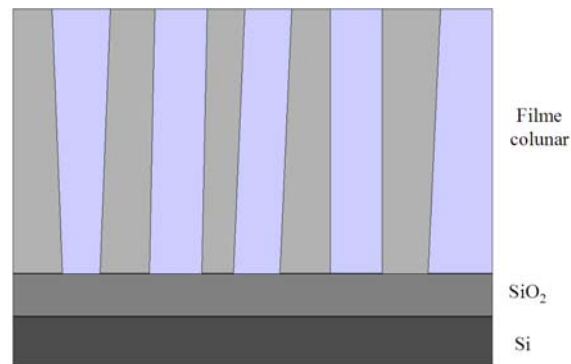
### 3.1.2.1. Deposição do filme tipo colunar

Para depositar o filme tipo colunar (C), a janela foi deixada aberta durante todo o processo e o substrato passou oito vezes em frente a ela, em um movimento de vai e vem,

de modo que o substrato nunca ficasse parado em frente ao alvo. Os parâmetros tipicamente utilizados nesta deposição foram:

- pressão de base: 0,3  $\mu$ Pa
- pressão de argônio: 0,66 Pa
- velocidade de deposição: 15 pulsos/segundo
- taxa de deposição: 0,252 nm/s
- corrente: 50 mA
- potência: 16 W
- tensão: 343 V
- tempo de deposição: 1640 s

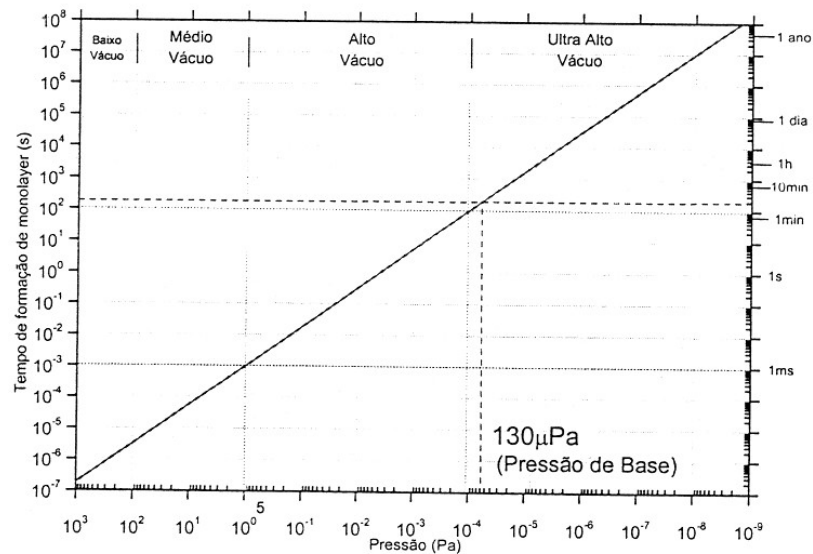
A figura abaixo mostra um desenho esquemático do filme obtido nesta deposição:



**Figura 3.3. Desenho esquemático do filme tipo colunar sobre substrato de SiO<sub>2</sub>/Si.**

### 3.1.2.2. Deposição do filme tipo mosaico

Para crescer este tipo de filme foi utilizada uma estratégia de deposição diferente, que consiste em depositar uma camada de filme sobre o substrato e esperar alguns minutos sem que o substrato esteja exposto ao plasma, para só então depositar a próxima camada. Neste trabalho, os filmes tipo mosaico foram obtidos através de quatro ou oito passagens do substrato em frente à janela de ação do plasma, com um intervalo de tempo determinado pelo gráfico da Fig.3.4 entre a deposição de uma camada e outra. Este é um gráfico de tempo de formação de uma monocamada de óxido de Al em função da pressão de base utilizada antes da introdução do Ar para estabelecimento do plasma.



**Figura 3.4.** Curva de tempo de formação de uma monocamada de óxido de Al em função da pressão de base utilizada antes da introdução do Ar [13, 26].

O caso mais estudado foi o do filme com quatro camadas (i.e.  $4M$ ). Os parâmetros de deposição utilizados foram:

- pressão de base:  $0,1 \mu\text{Pa}$
- pressão de argônio:  $0,69 \text{ Pa}$
- velocidade de deposição: 8 pulsos/segundo
- taxa de deposição:  $0,252 \text{ nm/s}$
- corrente:  $50 \text{ mA}$
- potência:  $17 \text{ W}$
- tensão:  $339 \text{ V}$
- tempo de deposição de cada camada:  $13,125 \text{ s}$

Essa estratégia de deposição mostrou-se muito confiável e altamente reprodutível. A Fig.3.5 ilustra esquematicamente a estrutura deste tipo de filme:

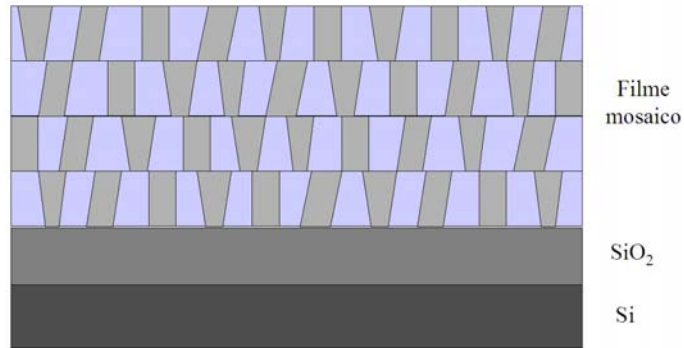


Figura 3.5. Desenho esquemático, fora de escala, do filme tipo mosaico sobre óxido de Si sobre Si.

### 3.1.3. Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados nas amostras com o objetivo de relaxar e crescer os grãos de Al presentes nos filmes. Foram recozidos os filmes tipo C e tipo <sup>4</sup>M. Os recozimentos foram realizados a temperaturas entre 300 e 500°C, por tempos de 1h em regime de alto vácuo (pressões de base típicas de 1 mPa). Todos os tratamentos térmicos foram realizados no Laboratório de Filmes Finos da UFRGS utilizando um forno tubular, como esquematizado na Fig.3.6.

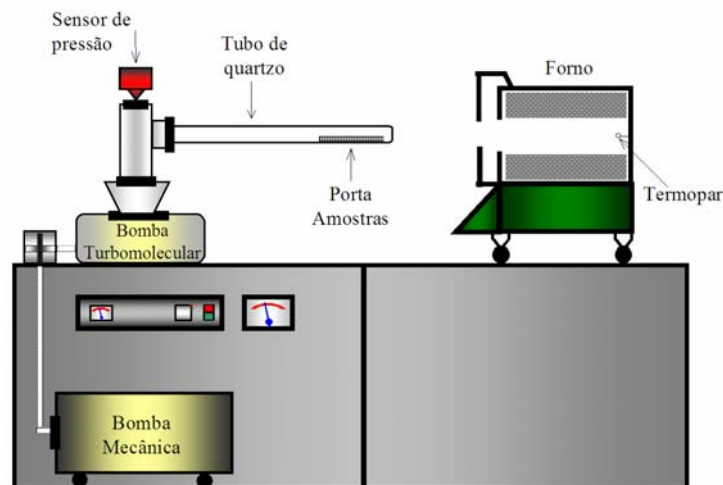
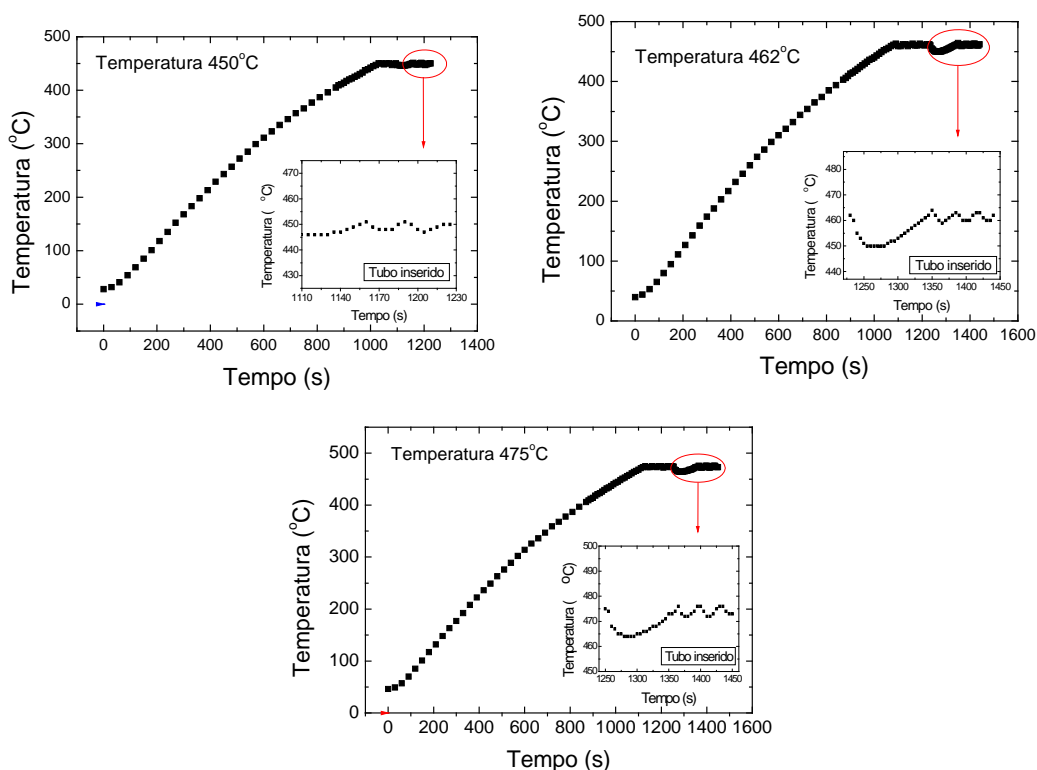


Figura 3.6. Esquema do forno do LFF-UFRGS usado para fazer os tratamentos térmicos.

O procedimento de recozimento das amostras foi sempre o mesmo: elas foram inseridas no forno quando este já estava na temperatura estabelecida; passado o tempo determinado para o tratamento elas foram retiradas do forno e resfriadas ainda em vácuo.



Como o controle da temperatura é um parâmetro de extrema importância no crescimento dos grãos, foi realizado um estudo do comportamento do forno. As temperaturas foram monitoradas a cada 30 segundos, desde o momento em que o forno foi ligado até quando atingiu a temperatura de 400°C. A partir deste ponto o monitoramento foi feito a cada 10 segundos, até ser atingida a temperatura de interesse. Inseriu-se então o tubo de quartzo e fez-se o registro da temperatura de 5 em 5 segundos, até que a estabilidade térmica fosse retomada. Os resultados, expressos graficamente na Fig.3.7, permitem concluir que o forno apresenta oscilações muito pequenas, diminuindo no máximo 10°C no momento em que o tubo é inserido. Em 100 segundos o forno já atinge a temperatura programada e oscila  $\pm 2^\circ\text{C}$  durante o tratamento.



**Figura 3.7.** Gráficos mostrando os resultados do estudo do comportamento do forno feito para as temperaturas de 450°C, 462°C e 475°C. Os detalhes mostram as oscilações resultantes da inserção do tubo de quartzo.

Os gráficos acima são importantes para o presente estudo, pois mostram que os tratamentos térmicos são consistentes justamente em um intervalo muito pequeno de temperatura onde ocorrem mudanças bruscas na microestrutura das amostras. O fato da temperatura do forno diminuir quando o tubo é inserido garante que tais mudanças

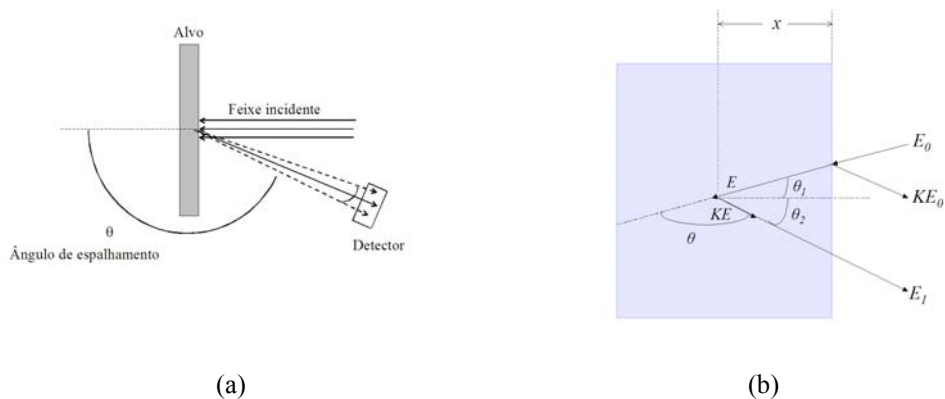
ocorreram durante o tempo e temperaturas propostas. Caso o transiente de temperatura fosse positivo, não seria possível ter essa certeza, pois as mudanças poderiam ter acontecido neste curto espaço de tempo em que a temperatura estaria elevada.

## **3.2. Técnicas de caracterização das amostras**

### **3.2.1. Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford**

A espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS) é uma técnica de análise não destrutiva usada para determinar composição química, densidade areal e distribuição das impurezas em filmes finos como função da profundidade. Esta técnica aplica-se principalmente para a caracterização de filmes finos e de regiões próximas à superfície, como no caso do presente trabalho. Em linhas gerais, a técnica de RBS está baseada em dois processos de interação de íons com a matéria. O processo de perda de energia elástico, que envolve colisões elásticas binárias íon-átomo, e o processo inelástico, que envolve principalmente colisões entre íons e elétrons. Para maiores detalhes consultar as referências [6, 7].

A análise é feita incidindo um feixe colimado com energia inicial  $E_0$  de íons leves em um alvo. Se este alvo é suficientemente fino, a grande maioria das partículas incidentes o atravessa, sofrendo apenas uma redução em sua energia inicial. No entanto, alguns íons incidentes colidem com átomos do alvo transferindo para eles parte de sua energia inicial, ficando com  $KE_0 < E_0$ . Tais íons são então retroespalhados e contados em um detector como esquematizado na Fig.3.8(a). A determinação da massa do núcleo atômico que atuou como centro espalhador é feita a partir do fator cinemático  $K$ , definido pela relação entre a energia de retroespalhamento e a energia de incidência. Assim, é possível discriminar os elementos que compõe a amostra. A profundidade onde estes elementos se encontram também pode ser calculada considerando-se perdas de energia inelásticas.

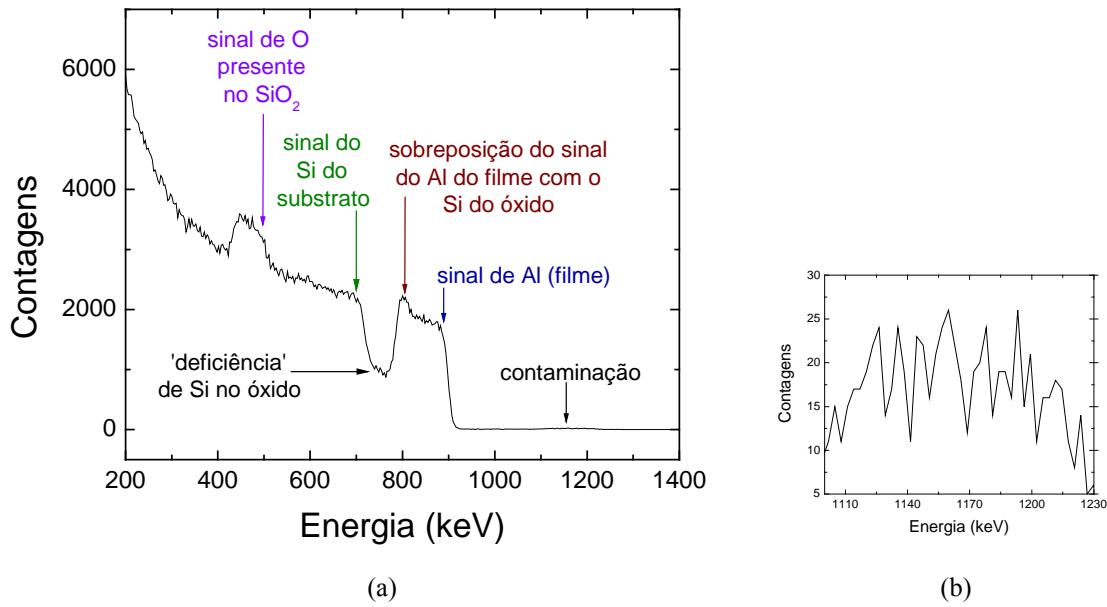


**Figura 3.8. Esquema (a) do arranjo experimental na análise de RBS e (b) da interação do íon incidente com a amostra alvo.**

O esquema das energias e dos ângulos envolvidos nos processos de colisão e retroespalhamento também está mostrado na Fig.3.8(b). A partir dele é possível determinar a profundidade  $x$  em que um projétil colidiu com um átomo ali localizado e assim estimar a espessura do filme usando a relação:

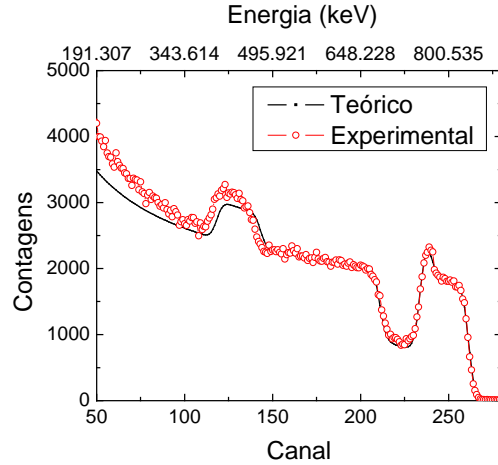
$$x = \frac{\Delta E}{[\varepsilon]N} \quad (3.1)$$

onde  $\Delta E$  é a diferença de energia detectada entre o projétil retroespalhado por um átomo na superfície e a uma profundidade  $x$ ,  $N$  é a densidade atômica da amostra e  $[\varepsilon]$  é a seção de choque de freamento, cujo conceito está baseado na perda média de energia de um íon se movendo no alvo. Para ilustrar qualitativamente como é feito o cálculo da espessura do filme, na figura abaixo está mostrado um típico exemplo de um espectro experimental obtido por RBS de uma amostra formada por um filme fino de Al, depositado sobre uma camada de SiO<sub>2</sub> sobre Si, obtido no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, usando o acelerador HVEE Tandetron de 3 MV. Neste exemplo a análise foi feita utilizando um feixe de He<sup>+</sup> com uma energia de 1,5 MeV.



**Figura 3.9. (a) Espectro experimental obtido por RBS para uma amostra de Al/SiO<sub>2</sub>/Si expresso em termos do número de contagens de partículas retroespalhadas em função de sua energia. (b) Ampliação do sinal da contaminação presente na amostra.**

Por ser o elemento mais leve presente na amostra, o sinal do oxigênio aparece na região de baixa energia do espectro, sobreposto ao sinal do Si do substrato. Já a menor densidade de Si presente no óxido em relação ao Si do substrato faz com que o número de contagens diminua, originando uma depressão no espectro. O sinal do Al e do Si aparecem sobrepostos porque suas massas atômicas são muito próximas, 27 para o Al e 28 para o Si, e a técnica de RBS não tem resolução para discriminar tais elementos. Na região de mais alta energia estão os sinais das contaminações presentes no filme, que são os elementos mais pesados. Como o espectro contém informações sobre elementos diferentes localizados em regiões distintas da amostra, é preciso fazer uma calibração para se obter informações relevantes como espessura e concentração de impurezas. Os dados deste trabalho foram calibrados com Al por ser o elemento que se ajusta melhor na região de médias energias, onde é feito o cálculo da espessura do filme. Os resultados obtidos para tais espessuras corroboram os obtidos por MET, que é uma técnica muito mais acurada. Os dados de RBS apresentam erro associado à calibração e à sobreposição dos sinais de Al e de Si. Os erros de sobreposição podem ser minimizados através de ajuste de curvas simulando medidas como, por exemplo, através do programa RUMP [8].



**Figura 3.10.** Exemplo de um espectro de RBS obtido experimentalmente e de um simulado no RUMP, expresso em termos do número de contagens de partículas retroespalhadas em função de sua energia e do canal em que foi detectada.

Tanto no filme colunar quanto no mosaico foi possível detectar um sinal de contaminação na região de mais alta energia do espectro, indicando a presença de átomos mais pesados. Uma eventual contaminação de elementos leves não pode ser detectada devido ao seu sinal estar sobreposto aos sinais de elementos majoritários. Usando aproximação de superfície foram identificados elementos entre Cu e Ge. No entanto, a maior probabilidade de ocorrência é a do Cu, por dois fatores: i) o suporte do alvo no equipamento de *sputtering* é feito de Cu e ii) o alvo de Al usado é 99,9% puro, podendo conter pequena contaminação de Cu. Por essas razões será suposto que a impureza presente no filme é Cu e sua concentração  $N_{Cu}$  será calculado a partir da relação [6]:

$$\frac{N_{Cu}}{N_{Al}} = \frac{H_{Cu,0} \sigma_{Al}(E_0) [\varepsilon_0]_{Cu}^{Al}}{H_{Al,0} \sigma_{Cu}(E_0) [\varepsilon_0]_{Al}^{Al}} \quad (3.2)$$

onde  $N_{Al}$  é a densidade atômica do Al,  $H_{Cu,0}$  e  $H_{Al,0}$  são a altura do sinal do Cu e do Al no espectro de RBS,  $\sigma_{Al}(E_0)$  e  $\sigma_{Cu}(E_0)$  são as seções de choque de espalhamento do Al e do Cu,  $[\varepsilon_0]_{Cu}^{Al}$  e  $[\varepsilon_0]_{Al}^{Al}$  são o fator da seção de choque de freamento para o Cu em matriz de Al e para Al em matriz de Al, respectivamente.

Vale ressaltar que estes cálculos foram feitos usando aproximação de superfície ( $E_0$ ), pois ela fornece resultados muito satisfatórios para o presente trabalho, pois os filmes estudados são finos.

### **3.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão**

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica que possibilita caracterizar detalhadamente a microestrutura de materiais sólidos. Como os elétrons interagem fortemente com a matéria, a aplicação da técnica requer amostras suficientemente finas para que o feixe transmitido contenha informação útil. Isso significa obter amostras com espessuras variando tipicamente entre 10 e 500 nm, dependendo do tipo de material e da informação que se deseja obter. As amostras são preparadas utilizando-se diferentes técnicas de afinamento e desbaste, que podem introduzir danos no material. Assim, uma boa amostra é aquela que contém regiões suficientemente finas onde a microestrutura original do material se encontra preservada [9]. Esta seção apresenta uma breve descrição dos métodos de preparação e das técnicas de formação de imagem utilizados no presente trabalho. O principal objetivo é fornecer subsídios para uma compreensão simples a leitores não familiarizados com as técnicas. Maiores detalhes podem ser obtidos nas referências [10, 11].

#### **3.2.2.1. Preparação das amostras**

As amostras estudadas neste trabalho são formadas por um filme fino de Alumínio depositado sobre uma camada de óxido de Silício crescido sobre um substrato de Silício (seção 3.1). Para serem analisadas elas foram preparadas na geometria de seção transversal, que possibilita obter informações sobre a microestrutura em função da distância abaixo da superfície livre do material. A preparação deste tipo de amostra requer um conjunto de cortes e colagens para então passar por um processo de afinamento mecânico seguido de um desbaste por feixe de íons. O Laboratório dispõe de dois equipamentos de afinamento mecânico: um para desbaste côncavo, denominado “Dimpler-Grinder”, e outro para desbaste plano denominado de método “Tripod”. Este último foi o mais utilizado. Ele consiste em utilizar um suporte apoiado em três pontos, sendo dois pontos suportados por parafusos de ajuste micrométrico, e um ponto com suporte de vidro onde a amostra é

fixada. O processo de polimento e desbaste mecânico é realizado com o emprego de uma politriz de baixa rotação, utilizando-se um conjunto de lixas de polimento incrustadas com grãos de diamante de diferentes granulometrias. O desbaste iônico é feito utilizando o Ion Milling.

### 3.2.2.2. Conceitos de Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Transmissão

Basicamente um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) é um equipamento que acelera, com uma determinada voltagem, um feixe de elétrons em direção a uma amostra fina. A interação deste feixe com o alvo resulta em uma distribuição não uniforme de elétrons que emerge da amostra, possibilitando assim a obtenção da informação do objeto que está sendo analisado – tanto suas características químicas quanto estruturais.

Abaixo está um esquema dos principais componentes de um MET, e em seguida uma explicação um pouco mais detalhada de seu funcionamento [11].



Figura 3.11. Esquema do interior da coluna do Microscópio Eletrônico de Transmissão e a foto do MET 200 kV do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

A formação do feixe de elétrons ocorre por emissão termiônica de um filamento aquecido a altas temperaturas (tipicamente entre 1000 e 2000°C). Os elétrons são acelerados por um potencial elétrico e o feixe é configurado através de uma lente eletrostática (sistema Whenelt), colimadores (denominados aberturas) e por um conjunto de

lentes magnéticas, denominado lentes condensadoras. As principais características do feixe devem ser sua coerência espacial e temporal. A coerência espacial requer que os elétrons tenham trajetórias muito semelhantes de modo a incidirem na amostra distribuídos uniformemente e com uma única direção de incidência. A coerência temporal implica que a dispersão em energia dos elétrons seja muito pequena, da ordem de  $\Delta E/E \approx 10^{-6}$ . No presente trabalho as observações foram feitas com feixe acelerado a 200 kV, o que rende elétrons relativísticos, com velocidades da ordem de  $0,7c$  (onde  $c$  é a velocidade da luz), massa de  $1,391m_o$  ( $m_o$  é a massa de repouso) e comprimentos de onda  $\lambda$  de De Broglie de 0,00251 nm.

O feixe de elétrons de alta energia e com coerência espacial e temporal incide sobre a amostra suficientemente fina e obtém dela informações microestruturais. A amostra está localizada dentro de um conjunto de lentes magnéticas chamado lentes objetivas, cujo ponto focal inferior (“back focal plane”) define o plano de formação do espectro de difração. Abaixo dele se localiza o plano de formação da imagem. Um conjunto de lentes, denominado lentes intermediárias, possibilita selecionar a informação contida no plano focal inferior (espectro de difração) ou, alternativamente, a informação contida no plano de formação da imagem da lente objetiva. Tal informação é ampliada por um terceiro conjunto de lentes, denominado lentes projetoras, e observada na tela fluorescente ou na câmera CCD. O armazenamento das informações obtidas como resultado da análise é feito eletronicamente (gravação via CCD) ou através de gravação por emulsão química (negativos).

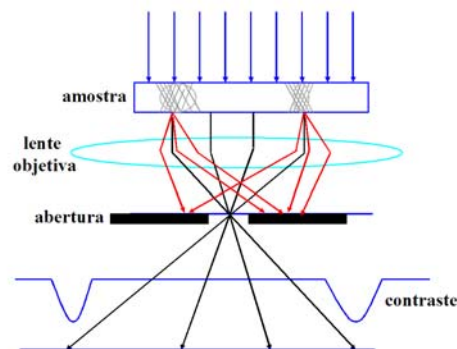
A imagem formada por MET corresponde a uma projeção planar das linhas, áreas e volumes característicos de elementos da microestrutura, distribuídos em toda a espessura do material. Justamente por ser uma projeção podem ocorrer superposições das imagens de domínios individuais. O principal foco de estudo deste trabalho se refere à caracterização de grãos e suas interfaces, bem como cavidades e/ou precipitados contidos na amostra. Diferenças de espessura, de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons, orientação cristalográfica e campos de deformação elástica e plástica são alguns dos fatores que dão origem ao contraste nas imagens formadas por MET. Assim, é importante conhecer a origem física dos processos de formação de imagem para alinhar o microscópio de modo a



satisfazer as condições apropriadas para cada tipo de imagem. Uma descrição sucinta destes conceitos será apresentada a seguir.

i) *Formação de contraste de massa-espessura:*

Este contraste tem origem no espalhamento inelástico dos elétrons, através de interações com o sistema eletrônico, e no espalhamento elástico incoerente, através do espalhamento com o núcleo dos átomos alvo. Átomos com maior número atômico possuem maior densidade eletrônica e maior intensidade de potencial coulombiano do núcleo. Tais fatos acarretam maior seção de choque para eventos inelásticos e/ou incoerentes de espalhamento, desviando a trajetória dos elétrons. O número de elétrons espalhados aumenta com o aumento do número atômico, da densidade atômica ou da espessura de uma região localizada da amostra. Assim, posicionando-se uma pequena abertura no ponto focal inferior da lente objetiva pode-se permitir apenas a propagação dos elétrons não espalhados. O resultado é a formação de uma imagem onde as regiões mais escuras (mínimos da curva de contraste na Fig.3.12) correspondem aos locais da amostra em que ocorre o maior número de eventos de espalhamento. A imagem observada representa, portanto, a distribuição espacial de regiões de maior densidade de massa ou maior espessura da amostra de MET. Cabe ressaltar que no presente trabalho não se esperam variações locais de número atômico ou densidade atômica, por se tratar de observações de grãos em um filme de Al puro.



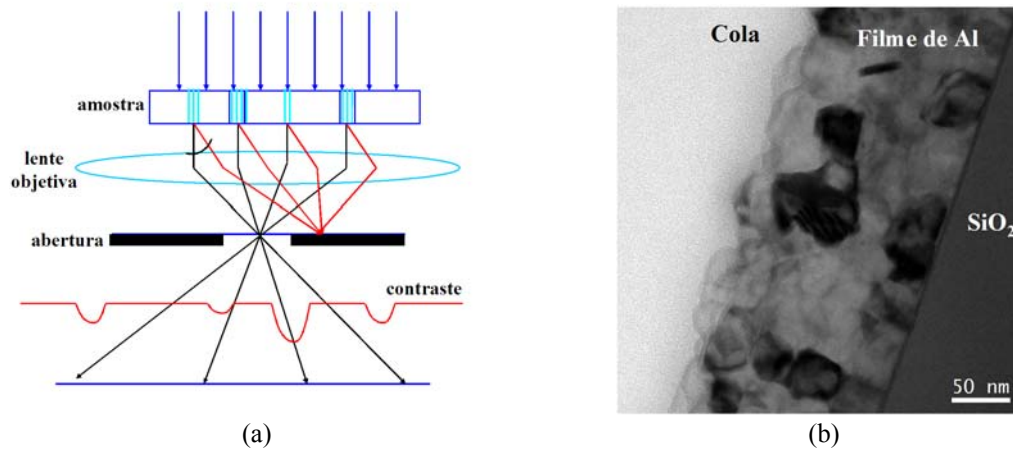
**Figura 3.12. Contraste massa-espessura.**

ii) *Formação de contraste de difração:*

Este contraste tem origem no espalhamento elástico e coerente dos elétrons que interagem como uma onda espalhada simultaneamente por vários átomos. Tal espalhamento ocorre em ângulos específicos onde se dá a interferência construtiva, descrita pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta_b \quad (3.3)$$

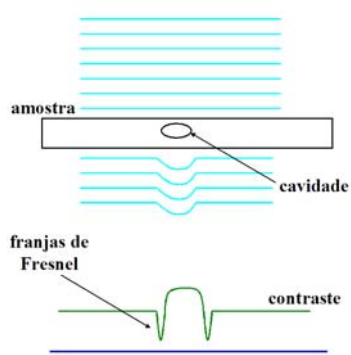
O contraste de difração sempre aparece sobreposto ao de massa-espessura, mas se torna amplamente predominante em amostras cristalinas. Ele pode ser utilizado de forma geral, onde a abertura da objetiva bloqueia qualquer feixe difratado fazendo com que apareçam mais escuras as regiões da amostra que estão em condição de difração. Também pode ser utilizado de maneira específica, orientando a amostra de modo a gerar apenas um feixe difratado, correspondendo especificamente à apenas uma família de planos cristalinos. Assim, a imagem formada apresentará regiões com diferentes intensidades, como mostra curva de contraste ilustrada na Fig.3.13(a). Tais diferenças dependem basicamente de dois fatores. Um deles refere-se aos planos cristalinos, onde os de mais alta ordem difratam com maior intensidade que os de mais baixa ordem. Outro se refere aos ângulos de espalhamento, que satisfazem a lei de Bragg em diferentes níveis. Os que satisfazem completamente geram imagens bem escuras, pois estão difratando mais. Os que não a satisfazem plenamente dão origem a imagens mais claras, acinzentadas. Nas amostras deste trabalho tal contraste é bastante usado para definir e resolver os grãos superpostos, como mostra a Fig.3.13(b).



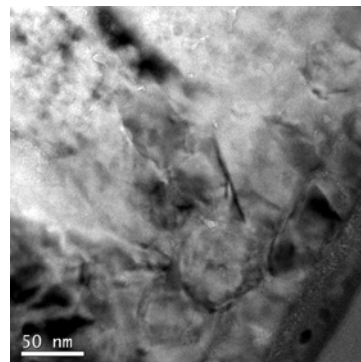
**Figura 3.13. (a) Ilustração esquemática da formação do contraste de difração e (b) uma imagem obtida por MET do filme tipo M exemplificando na prática este tipo de contraste.**

*iii) Formação do contraste de fase (franjas de Fresnel):*

Este tipo de contraste surge quando ondas que apresentam deslocamentos de fase distintos interagem entre si, provocando interferência construtiva ou destrutiva. As diferenças de fase surgem quando a onda incidente atravessa regiões de densidade atômica distintas na amostra. No presente trabalho, a porosidade presente em alguns filmes e a interface  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  representam essa diferença de densidade, como ilustra a imagem mostrada na Fig.3.14(b). Fronteiras de grão também fazem surgir contraste de fase, pois elas apresentam uma pequena diferença de espessura (da ordem de um nanômetro) em relação ao resto da amostra. Como uma amostra de MET é bastante fina essa pequena diferença é capaz de provocar o deslocamento de fase e gerar o contraste [10]. No entanto, este efeito é observado apenas quando a lente objetiva está fora de foco. Se estiver em foco, a onda resultante terá um valor de amplitude praticamente igual ao valor da amplitude da onda transmitida, fazendo com que não se tenha contraste [12]. Se a lente está sub-focada (*underfocus*) as cavidades aparecem como regiões mais claras circundadas por um anel (franja de Fresnel) mais escuro. Já se a lente está sobrefocada (*overfocus*) as cavidades aparecem como regiões mais escuras envoltas por um anel mais claro. O mesmo efeito ocorre para as interfaces e fronteiras de grão. Na curva de contraste mostrada na Fig.3.14(a) está ilustrada a condição de *underfocus*, onde os mínimos de intensidade representam as regiões mais escuras.



(a)

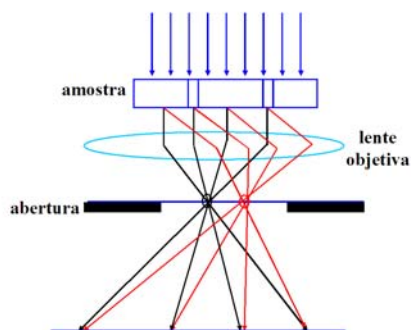


(b)

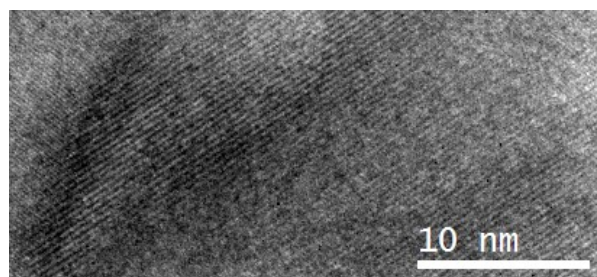
Figura 3.14. (a) Esquema da formação do contraste de fase e (b) uma imagem de MET com porosidades e fronteiras de grão aparecendo devido a este contraste.

iv) *Formação do contraste de fase (imagem de rede):*

Este tipo de contraste gera imagens de alta resolução (ou imagens de rede). Para ter este efeito é preciso orientar a amostra de modo que o feixe de elétrons incida alinhado com um eixo cristalino, gerando múltiplos “spots” de difração. Ao atravessar a amostra, o feixe de elétrons fica com uma componente direta e outra difratada. Assim, é introduzida uma diferença de fase devido a diferença de caminho óptico entre essas duas componentes e às imperfeições da lente objetiva. A interferência da onda direta com a difratada resulta em uma imagem relacionada com a periodicidade dos planos cristalinos que estão difratando. Como no caso anterior, é necessário a lente objetiva estar fora de foco para se observar a imagem de rede.



(a)

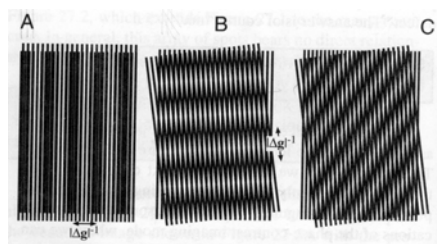


(b)

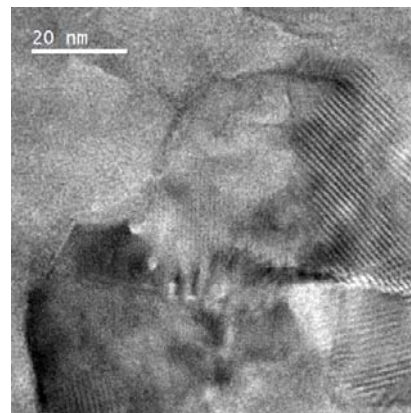
Figura 3.15. (a) Esquema do contraste de fase que permite obter imagens de rede e (b) imagem obtida por MET mostrando os planos atômicos do Al.

v) *Formação do contraste de fase (franjas de moiré):*

Quando dois conjuntos de linhas com aproximadamente a mesma espessura e espaçamento são sobrepostos, o resultado que se obtém é um padrão de interferência chamado de padrão de moiré (Fig.3.16(a)). Considerando que tais conjuntos de linhas são os planos de um cristal (grãos, para o caso deste trabalho), diz-se que as franjas de moiré são o resultado da interferência deles, como ilustra a Fig.3.16(b). Em microscopia, tais padrões correspondem à interferência entre dois feixes, um gerado no grão superior e outro no inferior. Assim, cada reflexão do feixe do grão superior atua como um feixe incidente para o grão inferior, produzindo um padrão de difração do grão inferior ao redor de cada reflexão do feixe superior [10].



(a)



(b)

**Figura 3.16. (a) Esquema da formação do contraste de fase que possibilita a observação das franjas de moiré [10] e (b) um exemplo delas obtida por MET.**

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados experimentais obtidos para os filmes colunar (C) e mosaico ( $^4\text{M}$ ) através das técnicas de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), mostrados no capítulo anterior.

Para se fazer uma análise mais crítica dos resultados a serem apresentados é necessário levar em conta o problema de amostragem das análises. Diferenças observadas nas medidas de tamanho de grão e espessura dos filmes vêm do fato que todas as medidas e observações foram feitas em pedaços de dimensões muito pequenas. Como ilustração, cabe ressaltar que os pedaços de Si levados à câmara de deposição possuem dimensões típicas de 5 cm x 3 cm. Porém, as observações no microscópio são feitas em uma área de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  x 100 nm. Este valor é 100 vezes menor que a área média da seção transversal de um fio de cabelo (100  $\mu\text{m}^2$ ). Contudo, a experiência empírica demonstra que, no caso de filmes finos depositados em substratos uniformes e utilizando técnicas que garantam a uniformidade de deposição, estas pequenas áreas de observação são representativas do material como um todo. A incerteza nas medidas de espessura e de tamanho de grãos é entre 10 e 20%, sendo que aqui estão sendo levadas em conta as incertezas estatísticas, de medida e de hipótese.

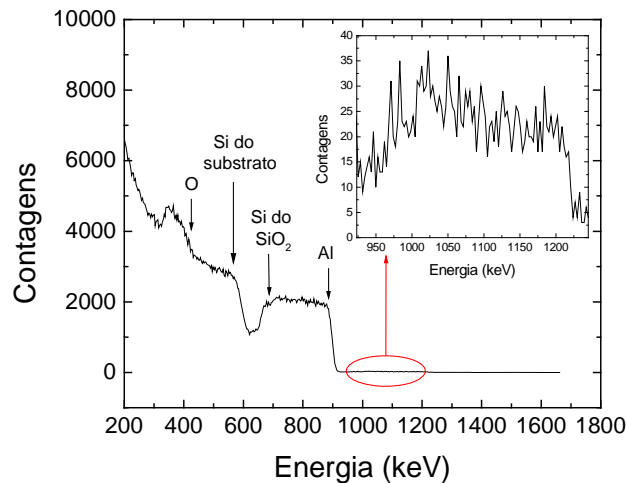
#### 4.1. Filme tipo colunar

A amostra chamada de colunar (C) consiste de um filme de Al formado por colunas que se estendem por toda a espessura do filme, depositado sobre uma camada de  $\text{SiO}_2$  crescido sobre Si conforme descrito no Capítulo 3.

##### 4.1.1. Caracterização por Retroespalhamento Rutherford

A técnica de RBS foi usada com o objetivo de determinar a espessura do filme e identificar as contaminações nele presentes. Apenas o filme tipo colunar como-depositado

foi analisado com esta técnica. Como resultado obteve-se o espectro mostrado na Fig.4.1. Nele está identificado o sinal do Al constituinte do filme, do Si do substrato e do O presente no óxido. A região ampliada corresponde à contaminação presente em toda a extensão do filme. A principal impureza é o Cu (seção 3.2.1). No entanto sua concentração é baixa, em torno de  $8 \times 10^{19}$  átomos/cm<sup>3</sup> = 0,13 % át., não acarretando problemas nas análises realizadas.



**Figura 4.1.** Espectro de RBS da amostra C obtido usando um feixe de He de 1,5 MeV de energia. No detalhe a ampliação da contaminação presente no filme.

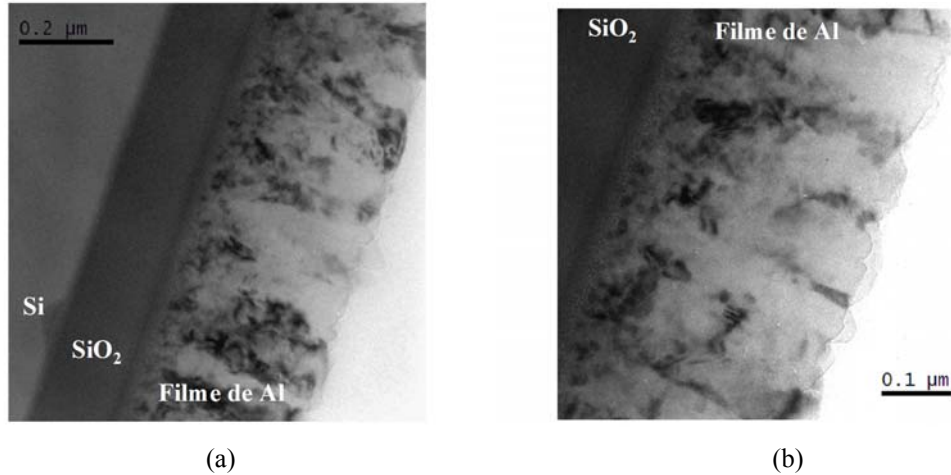
#### 4.1.2. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

##### Amostra como-depositada (C)

A imagem de MET da Fig.4.2(a) permite que se tenha uma visão geral da amostra, mostrando o substrato de Si, a camada de SiO<sub>2</sub> e o filme de Al com estrutura colunar relativamente uniforme. A partir de várias imagens foi feita uma média da espessura do filme e do óxido:

- espessura média do SiO<sub>2</sub>: 160 nm
- espessura média do filme de Al: 385 nm

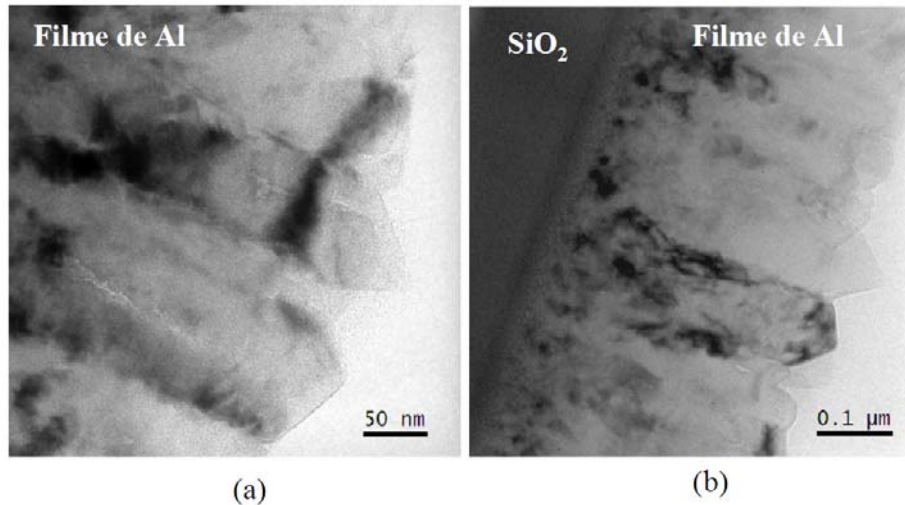
A difração feita no filme de Al resultou em uma estrutura de anéis, comprovando assim sua característica de filme policristalino.



**Figura 4.2.** (a) Visão geral da amostra C. Filme de Al com estrutura colunar, camada de SiO<sub>2</sub> e o substrato de Si. (b) Imagem mais ampliada dos grãos colunares, mostrando a porosidade na interface Al/SiO<sub>2</sub>.

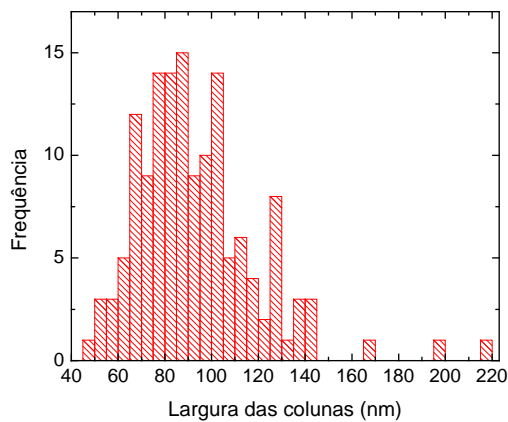
Na interface do filme de Al com o óxido observa-se uma região porosa (Fig.4.2(b)), resultante da reação entre a contaminação na superfície do SiO<sub>2</sub> e o plasma no processo de *sputtering*. Também foi observada porosidade entre as colunas (Fig.4.3(a)). Esta porosidade não tem a mesma origem da encontrada na interface. Trata-se de um problema relacionado à metodologia de deposição do filme, usualmente chamado de *sombreamento*. Após a nucleação, os grãos colunares começam a crescer, sendo possível a formação de colunas com planos de menor energia aproximadamente perpendiculares ao substrato de SiO<sub>2</sub>. Esses planos dão origem a reentrâncias, que podem dificultar a chegada de átomos nessas regiões, causando então a porosidade. Quanto à superfície do filme pode-se dizer que é bastante homogênea, apresentando pouca rugosidade em sua extensão. Porém em algumas regiões da amostra foram observadas colunas com pontas facetadas e salientes como as mostradas na Fig.4.3(b).





**Figura 4.3. (a) Detalhe da porosidade presente entre as colunas e (b) uma região do filme com superfície rugosa, com destaque para as pontas facetadas das colunas.**

As micrografias também foram usadas para determinar a largura média das colunas. Os resultados dessas medidas estão resumidos na tabela abaixo e seu histograma está mostrado na Fig.4.4.

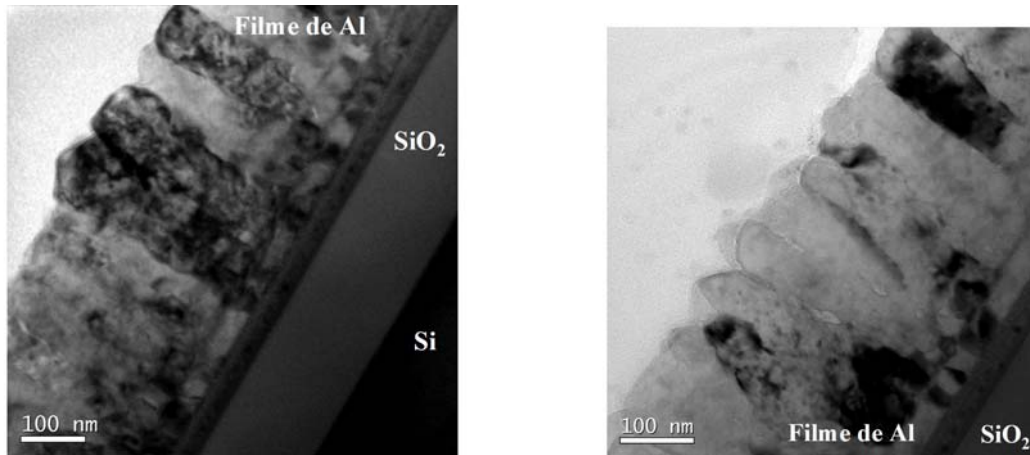


| Parâmetros    | Largura (nm) |
|---------------|--------------|
| valor médio   | 93           |
| desvio padrão | 26           |

**Figura 4.4. Distribuição em tamanho da largura dos grãos colunares medidos na amostra C. Tabela com os parâmetros (valor médio da largura das colunas e do desvio padrão) desta distribuição.**

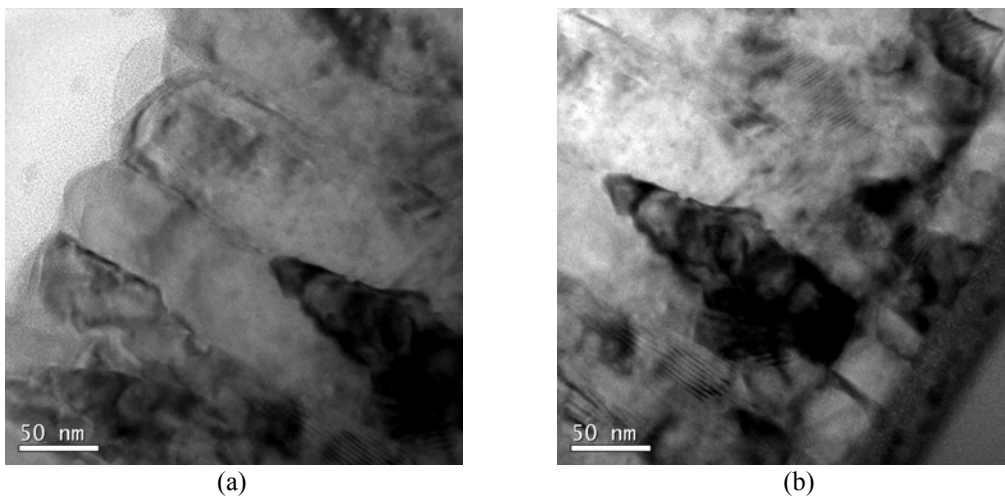
#### **Amostra recozida a 500°C (C<sub>500</sub>°C)**

A amostra C foi tratada termicamente a 500°C por uma hora em vácuo. Como pode ser visto pelas imagens mostradas na Fig.4.5, a estrutura colunar do filme foi mantida.



**Figura 4.5.** Micrografias da amostra  $C_{500}^{\circ}C$ . Na imagem da esquerda está o filme de Al, a camada porosa surgida durante o recozimento, o  $SiO_2$  e o substrato de Si. Na imagem da direita, detalhe das colunas e da porosidade entre elas.

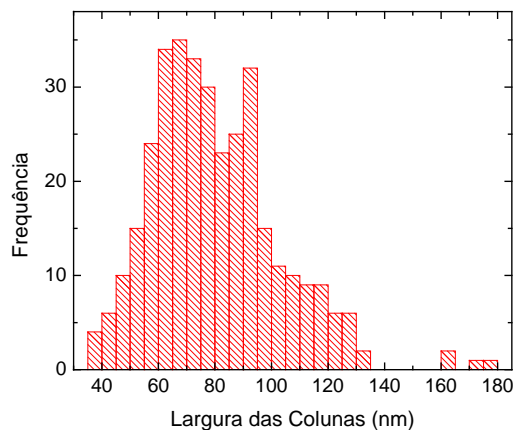
A porosidade presente na amostra como-depositada deu origem a uma camada mais definida e também porosa, localizada na interface Al/ $SiO_2$ . No entanto, tal camada não comprometeu o comportamento esperado para o filme colunar após ser recozido a  $500^{\circ}C$  por uma hora. Sua estrutura permaneceu colunar e a porosidade entre as colunas continuou presente (Fig.4.5), como na amostra sem tratamento térmico.



**Figura 4.6.** (a) Detalhe da superfície do filme, das fronteiras de grão, (b) da interface entre o filme de Al e a camada porosa e das franjas de moiré.

A superfície da amostra tratada termicamente apresenta praticamente a mesma rugosidade da amostra como depositada. Já as fronteiras de grão estão mais definidas nesta amostra em comparação com as da amostra sem tratamento térmico. Na Fig.4.6(b) se vê franjas de moiré, indicando a sobreposição de dois grãos. A partir das imagens obtidas por

MET mediu-se o tamanho médio das colunas desta amostra. Resultados de tamanho médio e dispersão em torno da média (desvio padrão), bem como o histograma das medidas estão mostrados na Fig.4.7.



| Parâmetros    | Largura (nm) |
|---------------|--------------|
| valor médio   | 80           |
| desvio padrão | 22           |

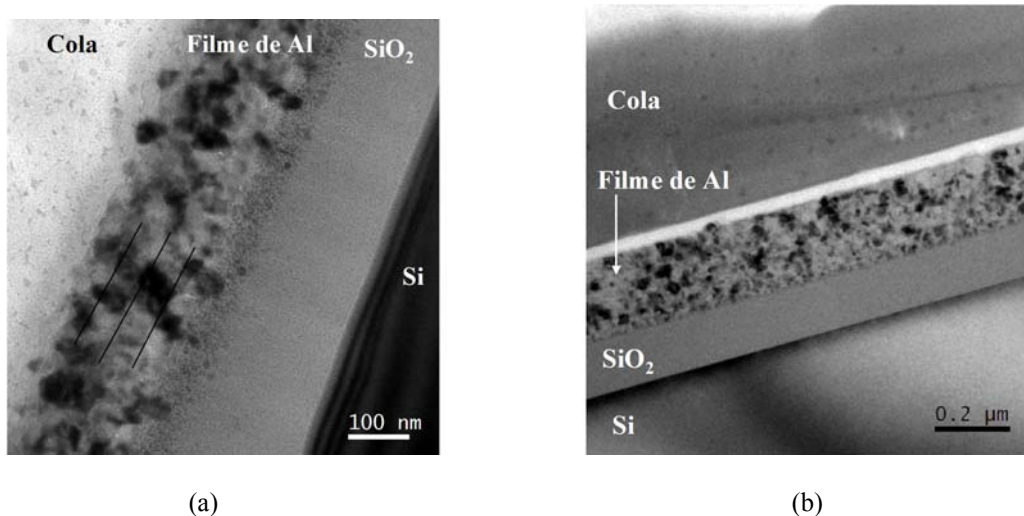
**Figura 4.7. Distribuição em tamanho da largura dos grãos colunares medidos na amostra  $C_{500}^{\circ}C$ . Tabela com os parâmetros (valor médio da largura das colunas e do desvio padrão) desta distribuição.**

Comparando o valor da largura dos grãos colunares das amostras sem e com tratamento térmico, se constata uma redução de 14% no tamanho médio deles. Esta diferença está dentro da incerteza da medida. Além disso, as imagens obtidas da amostra C não estão muito nítidas, pois não foram encontradas regiões finas o suficiente para se obter bom contraste e resolver melhor os grãos e suas fronteiras. Também é natural que quando o filme é recozido a altas temperaturas, suas fronteiras de grão fiquem melhor definidas, facilitando assim a medida da largura de seus grãos colunares. O aspecto mais importante desse resultado é que a estrutura colunar do filme foi mantida.

## 4.2. Filme tipo mosaico

Neste trabalho, o filme denominado de mosaico consiste de um filme de multicamadas de Al depositado sobre uma camada de  $SiO_2$  crescida no substrato de Si. Esta deposição foi feita usando um método inovador que permite criar filmes com estrutura nanogranular, ou seja, contendo grãos de dimensões nanométricas (seção 3.1.2.2), como será mostrado a partir de agora. Com esta técnica também é possível crescer filmes formados por várias camadas, criadas através da espera entre a deposição de uma camada e outra. O tempo de espera é baseado no gráfico mostrado na Fig.3.4. Ele relaciona o tempo

de formação de uma monocamada de óxido de Al em função da pressão de base utilizada antes da introdução do Ar. Contudo não é possível saber se ocorre a formação de apenas uma monocamada de óxido de Al ou mais. O importante é que o óxido de Al seja suficientemente espesso para que as camadas do filme de Al percam a correlação entre si. Ao mesmo tempo a camada de óxido de Al precisa ser suficientemente fina para que os grãos possam crescer durante os tratamentos térmicos. Pela pressão de base atingida durante o experimento viu-se, pelo gráfico, que o intervalo de espera deveria ser em torno de 20 minutos. No entanto, constatou-se experimentalmente que este tempo foi muito longo. Face à dificuldade de determinar com precisão a pressão de base, foram realizados alguns testes experimentais variando o tempo de espera. A partir dos resultados obtidos decidiu-se esperar 7 minutos entre uma deposição e outra. Sendo assim foram crescidos dois tipos de filme mosaico: um formado por quatro e outro por oito camadas, ambos com a mesma espessura total, mas com camadas de diferentes espessuras – como pode ser visto na Fig.4.8. As linhas contínuas sobrepostas à Fig.4.8(a) guiam os olhos, facilitando a identificação das camadas.



**Figura 4.8. Filme de Al tipo mosaico formado por (a) quatro camadas e (b) por oito camadas.**

Com base nas micrografias acima pode-se ver que ambas as amostras contém pequenos grãos que formam um filme policristalino de multicamadas. As interfaces cola/Al, Al/SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Si estão melhor definidas na Fig.4.8(b), porém isso é consequência da deposição dos filmes, mas sim das condições no momento de preparar as amostras para serem analisadas no microscópio. Essa hipótese é coerente uma vez que tal

efeito não foi observado nas imagens que se seguem nesse trabalho – como será visto nas próximas seções. Fora esse aspecto, os filmes mostrados acima diferem muito pouco – praticamente só o que muda é o número total de camadas e o tamanho inicial dos grãos – por isso apenas um deles foi escolhido para dar continuidade aos estudos de crescimento de grãos: o mosaico formado por quatro camadas ( ${}^4M$ ). Então, a partir de agora todos os resultados e informações que seguem serão sobre esse tipo de amostra.

#### 4.2.1. Caracterização por Retroespalhamento Rutherford

Assim como para a amostra colunar, a medida de RBS foi realizada com o objetivo de determinar a espessura do filme e os elementos que o compõe. No gráfico mostrado na Fig.4.9 é observado o sinal do Al, do Si e do O, bem como uma contaminação espalhada ao longo de toda a extensão do filme. Também neste caso, o principal elemento presente é o Cu e como sua concentração também é baixa (aproximadamente 0,13 % át.) ele não interfere nos resultados deste trabalho.

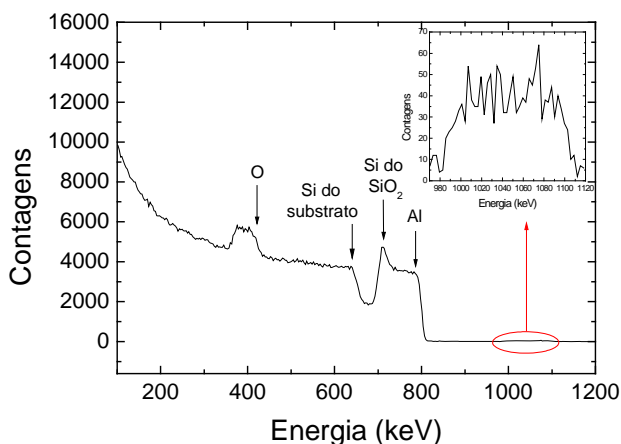


Figura 4.9. Espectro de RBS da amostra  ${}^4M$  obtido usando um feixe de He de 1,5 MeV de energia. No detalhe a ampliação da contaminação presente no filme.

#### 4.2.2. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

##### Amostra como-depositada ( ${}^4M$ )

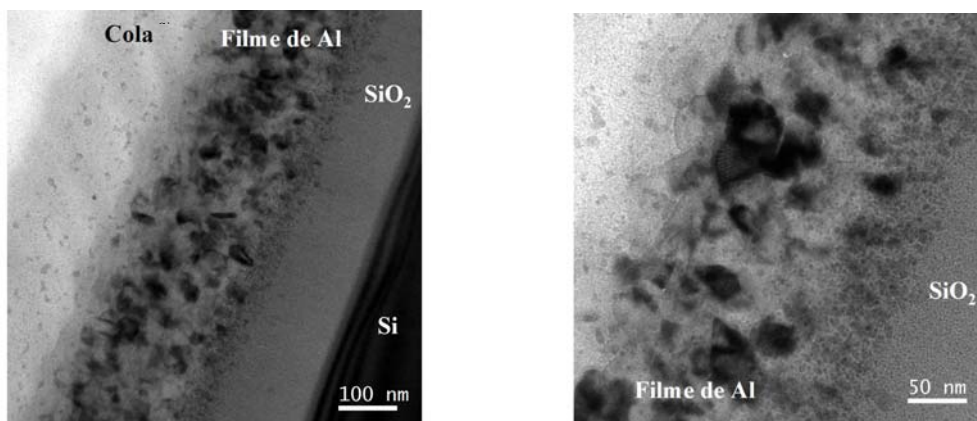
A Fig.4.10 fornece uma visão geral da amostra multicamada, permitindo ver claramente a estrutura de grãos pequenos que compreende toda a extensão do filme de Al.

A partir das imagens obtidas por MET, foi medida a espessura total do filme e da camada de óxido. Os valores médios obtidos foram:

- espessura média do  $\text{SiO}_2$ : 130 nm
- espessura total média do filme de Al: 180 nm

Esses valores são uma média das medidas feitas para todas as amostras do tipo mosaico de quatro camadas que foram recozidas em diferentes temperaturas, apresentadas nesta dissertação. Além do problema de amostragem citado no início deste capítulo, a espessura do filme de Al apresenta uma pequena variação de amostra para amostra devido, principalmente, a dois fatores:

- o filme não é completamente homogêneo em toda sua extensão, apresentado variações de espessura dependendo da região da amostra selecionada;
- durante a análise no microscópio inclina-se o porta amostra para obter mais contraste na imagem e algumas vezes essa inclinação faz com que as bordas da amostra não fiquem tão bem definidas – levando assim a imprecisões.



**Figura 4.10. Micrografias da amostra <sup>4</sup>M: cola/filme de Al/ $\text{SiO}_2$ /Si. A imagem da direita mostra o filme multicamada de Al.**

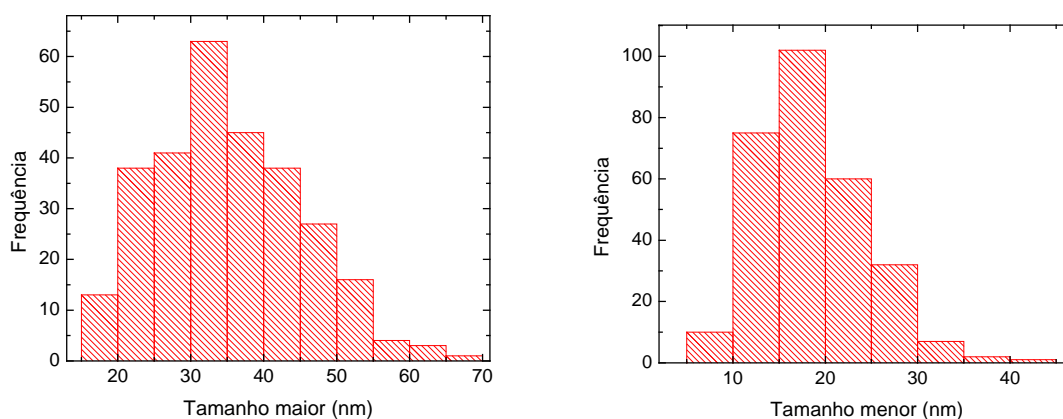
Como o principal objetivo desta dissertação é estudar e compreender o mecanismo de crescimento de grãos, é importante saber o tamanho médio dos grãos presentes na amostra. Também é relevante que tais medidas sejam realizadas de forma sistemática e coerente umas com as outras, para dar credibilidade e confiabilidade a elas. Em um primeiro momento as medidas de tamanho médio de grãos feitas neste trabalho foram

obtidas medindo a maior e a menor dimensão de cada grão, não importando se este estava paralelo ou perpendicular à interface Al/SiO<sub>2</sub>. Esses resultados estão organizados na Tab.4.1.

| Parâmetros    | Dimensão maior (nm) | Dimensão menor (nm) |
|---------------|---------------------|---------------------|
| valor médio   | 35                  | 18                  |
| desvio padrão | 10                  | 6                   |

**Tabela 4.1.** Valores médios e desvios padrões obtidos com as medidas das dimensões de tamanho dos grãos da amostra <sup>4</sup>M.

A partir desses valores foi calculada a razão de aspecto dos grãos, definida como a razão entre a maior e a menor dimensão. O valor obtido foi 1,91.



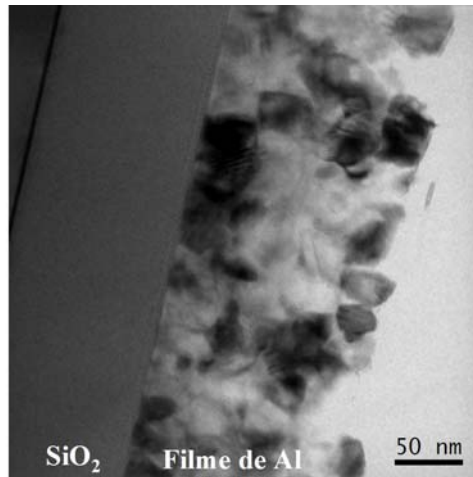
**Figura 4.11.** Histogramas gerados com os valores do maior e do menor tamanho dos grãos da amostra <sup>4</sup>M. Ambos apresentam uma cauda para a direita.

#### Amostra recozida a 300°C (<sup>4</sup>M<sub>300°C</sub>)

Esta é a amostra <sup>4</sup>M recozida a 300°C em vácuo por uma hora. Na Fig.4.12 tem-se uma visão geral dela, onde se vê as quatro camadas do filme de Al, o SiO<sub>2</sub> e o substrato de Si. Comparando-a com a Fig.4.10(b) é possível perceber que as quatro camadas estão melhor definidas na amostra tratada termicamente, assim como a interface Al/SiO<sub>2</sub> e as



fronteiras de grão. A superfície do filme recozido parece estar mais definida e menos rugosa do que a do como-depositado.



**Figura 4.12.** Visão geral da amostra <sup>4</sup>M tratada termicamente a 300°C por uma hora.

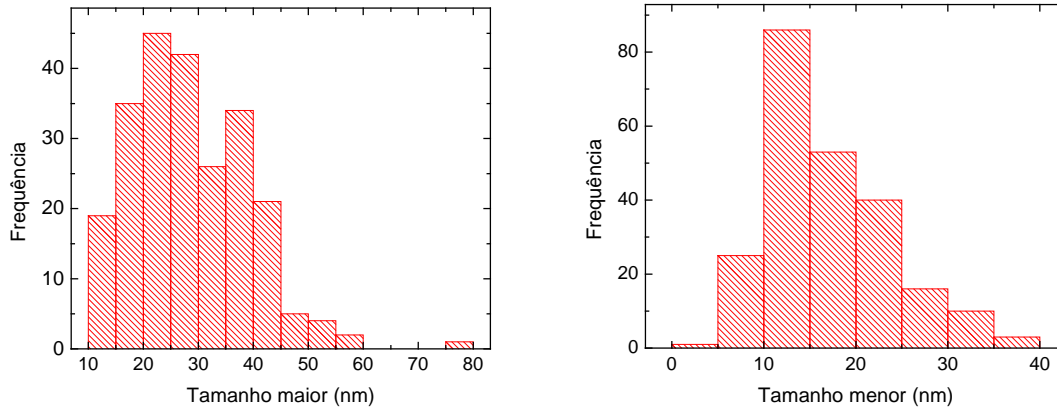
As medidas de tamanho de grão dessa amostra foram realizadas da mesma maneira que as feitas para a amostra como-depositada. Os resultados estão sintetizados na Tab.4.2.

| Parâmetros    | Dimensão maior (nm) | Dimensão menor (nm) |
|---------------|---------------------|---------------------|
| valor médio   | 29                  | 17                  |
| desvio padrão | 10                  | 7                   |

**Tabela 4.2.** Valores médios da dimensão maior e menor dos grãos da amostra <sup>4</sup>M<sub>300°C</sub>, bem como seus desvios padrão.

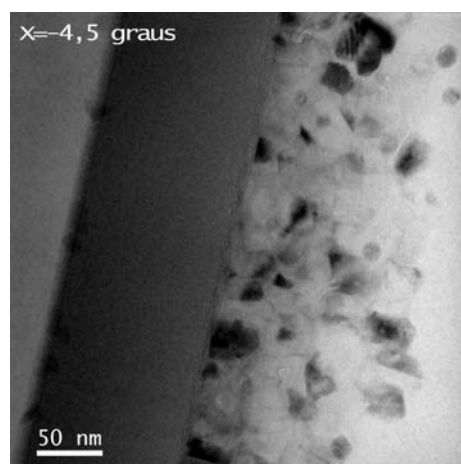
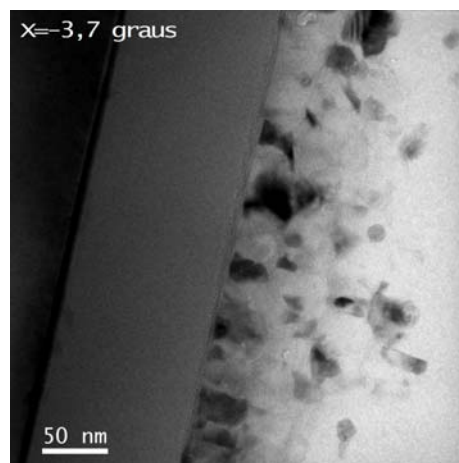
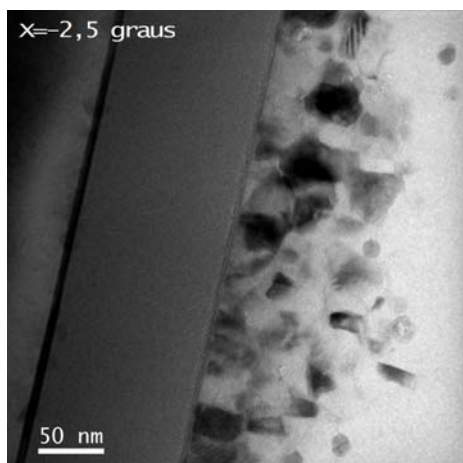
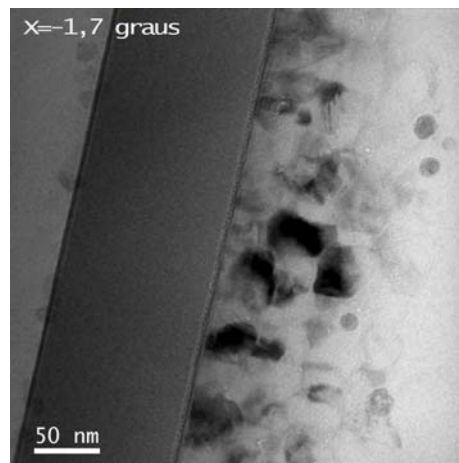
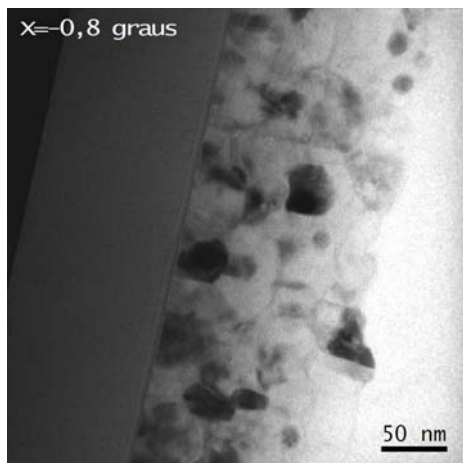
A razão de aspecto calculada para os grãos dessa amostra resultou em 1,69; indicando que dimensões maior e menor dos grãos desse filme diferem menos umas das outras, em comparação com as do filme sem tratamento térmico. Porém, os valores dos tamanhos dos grãos dessa amostra são menores do que os valores de tamanho dos grãos da amostra como depositada. Os histogramas gerados a partir das medidas dos grãos estão mostrados na Fig.4.13.





**Figura 4.13. Histogramas das medidas de maior e menor tamanho dos grãos da amostra  ${}^4\text{M}_{300}{}^\circ\text{C}$ . Também neste caso, existe uma cauda para a direita.**

Uma imagem de MET é uma projeção da amostra no plano. Por isso, em muitos casos, são observadas sobreposições de elementos que compõe a amostra. No caso das amostras aqui estudadas tem-se a sobreposição de grãos. Este fenômeno muitas vezes prejudica a contagem e a medição do tamanho dos grãos. Então a solução encontrada para minimizar este problema foi escolher uma região qualquer da amostra e fazer diversas imagens variando a inclinação do porta-amostra. As imagens obtidas estão mostradas na Fig.4.14. Este procedimento é de grande importância, pois permite fazer uma melhor estatística da quantidade e do tamanho dos grãos que estão difratando em cada posição diferente.



**Figura 4.14.** Micrografias de uma mesma região da amostra obtidas variando o eixo de inclinação do porta-amostra.

### Amostra recozida a 375°C ( ${}^4M_{375}^{\circ}C$ )

A amostra  ${}^4M$  também passou por um tratamento térmico a uma temperatura de 375°C por uma hora em vácuo. Abaixo está uma imagem de MET dando uma visão geral da amostra.

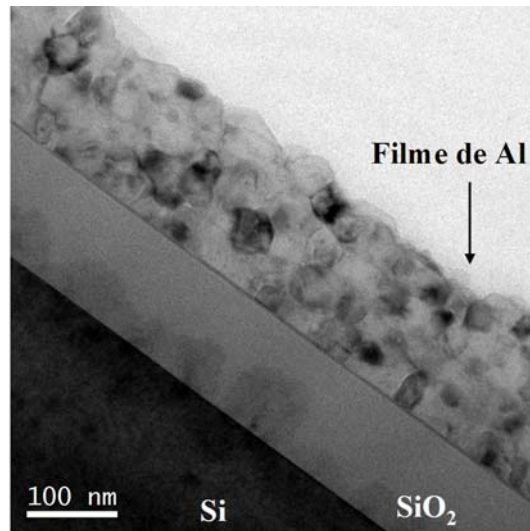


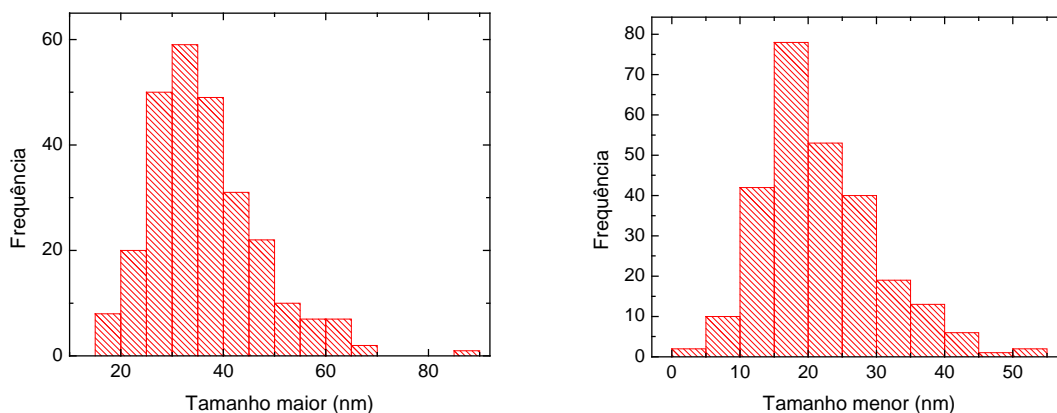
Figura 4.15. Imagem de MET mostrando uma visão geral da amostra  ${}^4M_{375}^{\circ}C$ : Si/SiO<sub>2</sub>/Al/cola.

Mesmo após o recozimento a 375°C o filme continua multicamada, mantendo sua estrutura com as quatro camadas muito bem definidas. Com relação à rugosidade da superfície do filme, pode-se concluir que está mais acentuada quando comparada com o recozido a 300°C (Fig.4.12) e as fronteiras de grãos estão mais definidas – mais retas. Esse fato indica que os grãos estão passando por um processo de crescimento, minimizando a energia livre de interface.

Como nos dois casos anteriores, foi feita uma estatística do tamanho dos grãos com base nas imagens obtidas por MET. Esses resultados estão organizados de maneira sucinta na tabela abaixo (Tab.4.3) e plotados na forma de histogramas (Fig.4.16).

| Parâmetros    | Dimensão maior (nm) | Dimensão menor (nm) |
|---------------|---------------------|---------------------|
| valor médio   | 36                  | 22                  |
| desvio padrão | 10                  | 8                   |

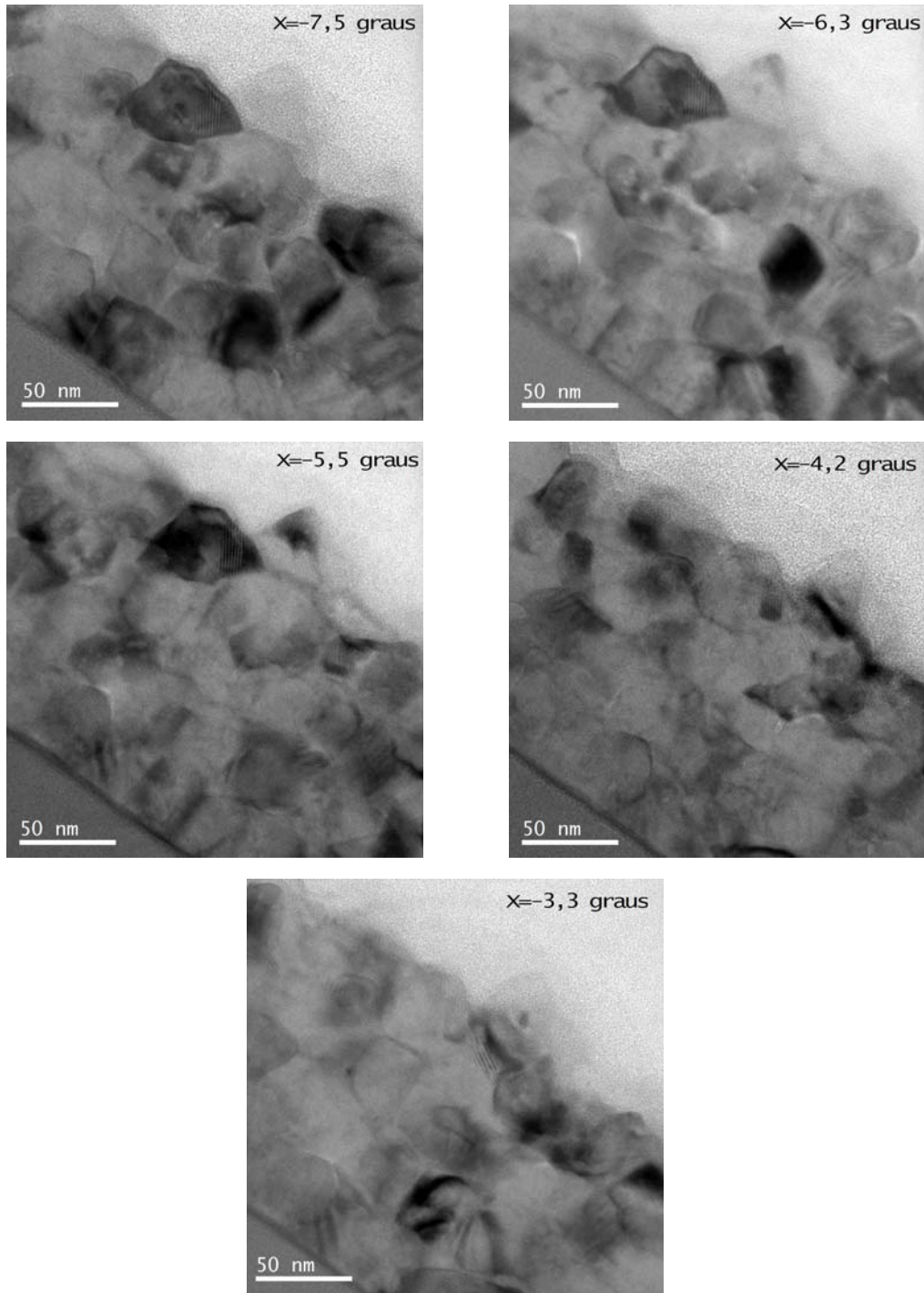
**Tabela 4.3. Valores médios das medidas do maior e menor tamanho dos grãos. Os valores dos desvios padrão destas medidas também estão mostrados.**



**Figura 4.16. Histogramas das medidas de maior e menor tamanho dos grãos da amostra  ${}^4M_{375}^{\circ}C$ . Também neste caso, existe uma cauda para a direita.**

A razão de aspecto calculada para os grãos dessa amostra é 1,66; valor que praticamente não difere do obtido para a amostra  ${}^4M_{300}^{\circ}C$  (1,69). Mas quando comparados os valores da dimensão maior e menor dos grãos dessas duas amostras (Tab.4.2 e 4.3) fica evidente que houve um aumento considerável desses parâmetros.

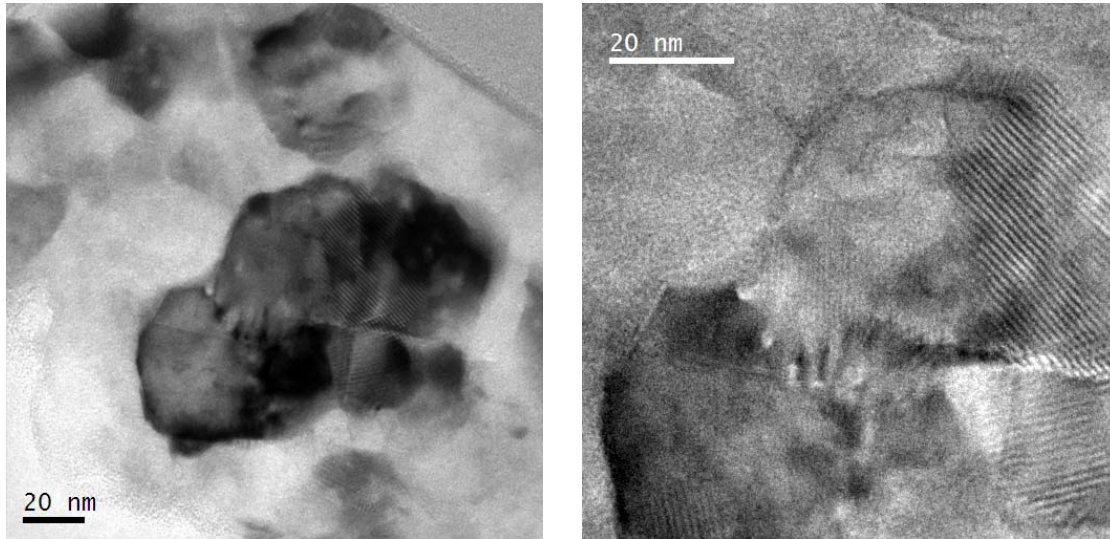
A seqüência de imagens abaixo (Fig.4.17) foi feita de uma mesma região da amostra, porém variando a inclinação do porta-amostra. Os ângulos escolhidos estão escritos em cada uma das imagens.



**Figura 4.17. Micrografias de uma mesma região da amostra  ${}^4M_{375}^{\circ}C$  obtidas variando o eixo de inclinação do porta-amostra.**

Em todas as imagens mostradas acima aparecem franjas de moiré. Essas franjas surgem devido à sobreposição de dois grãos que gera interferência (seção 3.2.2.2). Esse fato dificulta no momento de contar e medir os grãos, pois o que aparentemente é um único

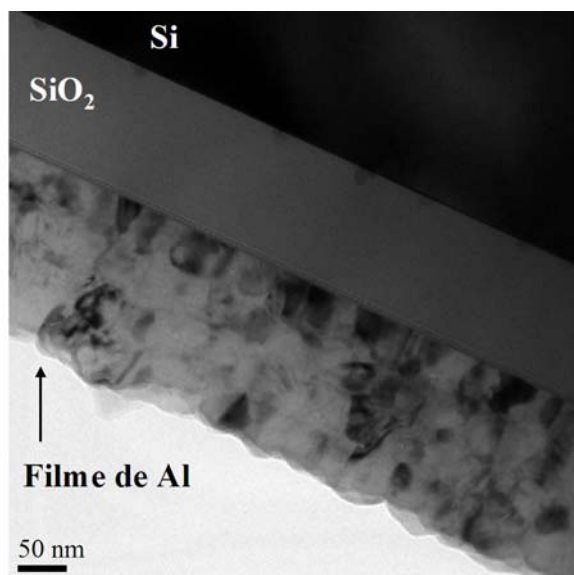
grão acaba se mostrando como sendo mais de um. Uma maneira de minimizar, ou em alguns casos eliminar este inconveniente, é justamente inclinar a amostra em diferentes ângulos do porta-amostra, fazendo com que os grãos fiquem melhor resolvidos. A Fig.4.18 mostra em detalhe alguns grãos que estão agrupados e sobrepostos, dando origem às franjas de moiré.



**Figura 4.18.** A micrografia da esquerda mostra um grupo de grãos sobrepostos originando franjas de moiré, mostradas no detalhe da imagem da direita. A complexidade da estrutura tridimensional dos grãos não permite correlacionar a interferência de apenas dois grãos, mas sim de um grupo deles.

#### **Amostra recozida a 400°C ( $^4M_{400}^{\circ}C$ )**

Seguindo na seqüência de recozimentos, foi feito um tratamento térmico da amostra como -depositada a 400°C por uma hora em vácuo.



**Figura 4.19.** Imagem de MET da amostra recozida a 400°C. Filme de Al, camada de SiO<sub>2</sub> e substrato de Si.

Mesmo após este tratamento térmico, o filme de Al ainda apresenta as quatro camadas, como mostra a Fig.4.19 que fornece uma visão geral da amostra. Aparentemente a superfície desse filme está mais uniforme do que a superfície do filme recozido a 375°C (Fig.4.15), mais uma vez indicando que os grãos estão evoluindo, causando mudanças na microestrutura do filme. Tais mudanças também afetaram as fronteiras de grãos que ficaram com as interfaces melhor definidas. De uma maneira geral, os grãos dessa amostra parecem estar mais simétricos e organizados em comparação com as amostras apresentadas anteriormente.

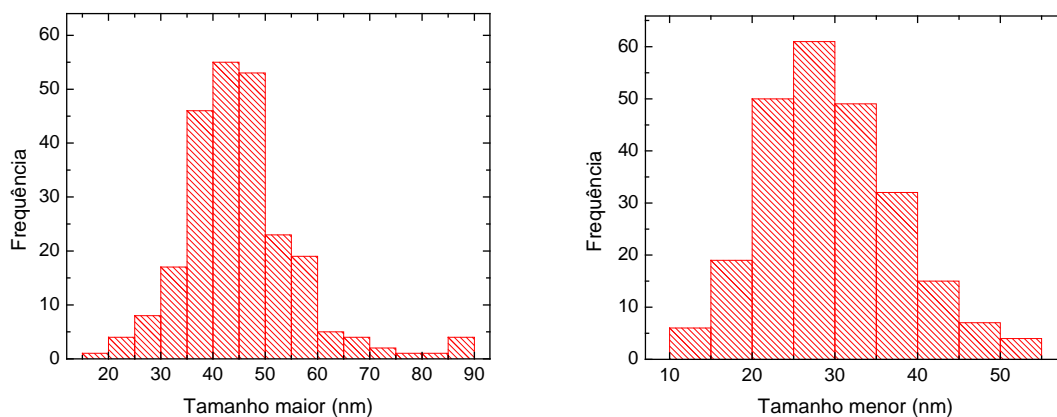
A Tabela 4.4 concentra o resumo das medidas de tamanho de grão feitas com base nas micrografias obtidas. Esses resultados corroboram o fato observado na imagem anterior: o crescimento dos grãos. A razão de aspecto calculada para essa amostra foi de 1,53.

| Parâmetros    | Dimensão maior (nm) | Dimensão menor (nm) |
|---------------|---------------------|---------------------|
| valor médio   | 46                  | 30                  |
| desvio padrão | 11                  | 8                   |

**Tabela 4.4.** Valores médios das medidas do maior e menor tamanho dos grãos. Os valores dos desvios padrão destas medidas da amostra <sup>4</sup>M<sub>400°C</sub> também estão mostrados.



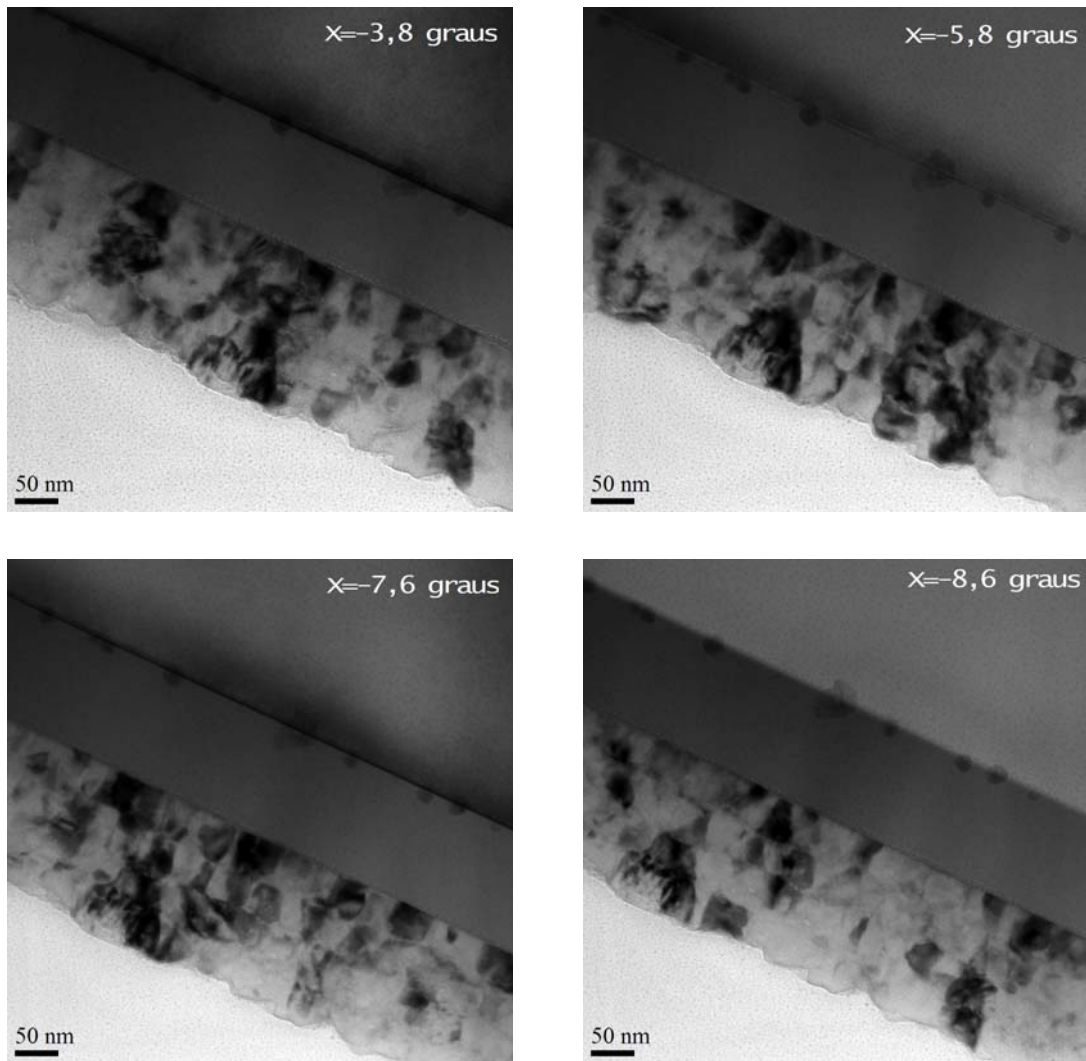
A partir dos valores obtidos para a dimensão maior e menor dos grãos, foram plotados histogramas, mostrados na figura abaixo. Eles também apresentam cauda acentuada para a direita.



**Figura 4.20. Histogramas das medidas de maior e menor tamanho dos grãos da amostra  ${}^4M_{400}^{\circ}C$ . Também neste caso, existe uma cauda para a direita.**

Com o objetivo de conseguir uma melhor estatística do número e do tamanho dos grãos formadores do filme de Al, escolheu-se uma região qualquer da amostra e variou-se sua inclinação. As imagens obtidas estão mostradas na Fig.4.21.

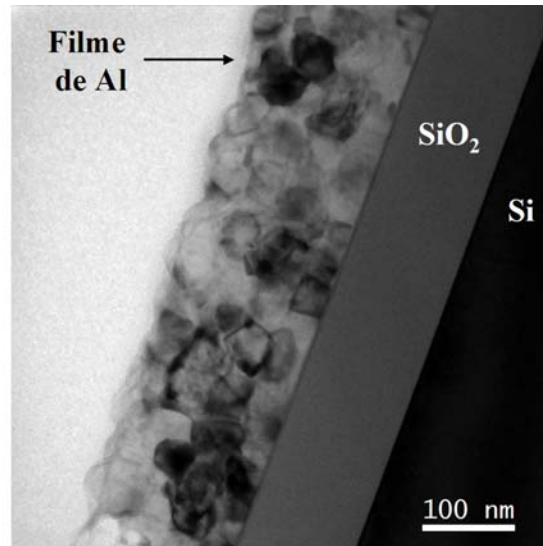




**Figura 4.21.** Micrografias de uma mesma região da amostra  ${}^4M_{400}{}^{\circ}C$ , porém variando a inclinação do porta-amostra.

#### **Amostra recozida a $450^{\circ}C$ ( ${}^4M_{450}{}^{\circ}C$ )**

Dando continuidade aos recozimentos, a amostra  ${}^4M$  foi tratada termicamente a  $450^{\circ}C$  por uma hora em vácuo.



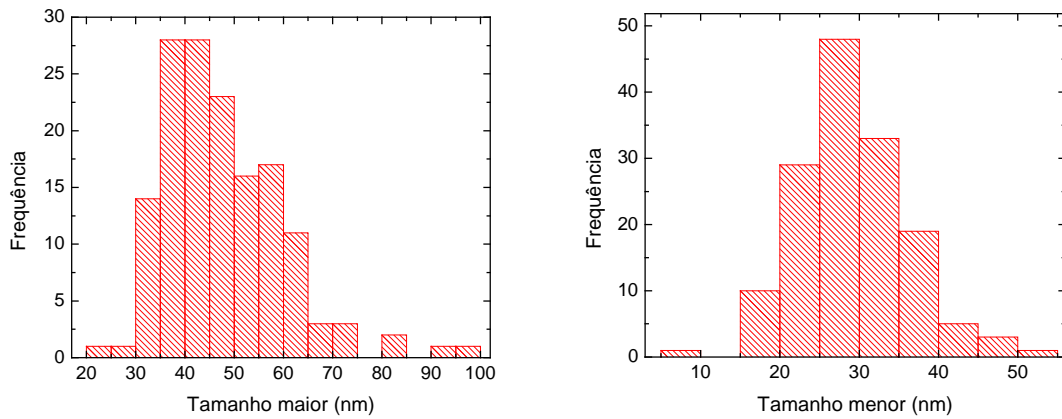
**Figura 4.22.** Imagem de MET da amostra  ${}^4M_{450}^{\circ}C$  mostrando a cola, o filme de Al, a camada de  $SiO_2$  e o substrato de Si.

Com a visão geral da amostra  ${}^4M_{450}^{\circ}C$  proporcionada pela micrografia mostrada na Fig.4.22, se vê que as quatro camadas continuam evidentes, podendo ser facilmente identificadas. Quanto à superfície, é possível afirmar que sua rugosidade praticamente não se alterou, se comparada com a amostra recozida a  $400^{\circ}C$  (Fig.4.19). Já as fronteiras de grão apresentam mudanças, se mostrando ainda mais retas e definidas comparadas com o caso anterior. Porém o tamanho médio dos grãos não mudou muito, como pode ser visto na tabela abaixo, que resume os resultados obtidos através das medidas de tamanho de grão usando as imagens de MET.

| Parâmetros    | Dimensão maior (nm) | Dimensão menor (nm) |
|---------------|---------------------|---------------------|
| valor médio   | 48                  | 29                  |
| desvio padrão | 12                  | 7                   |

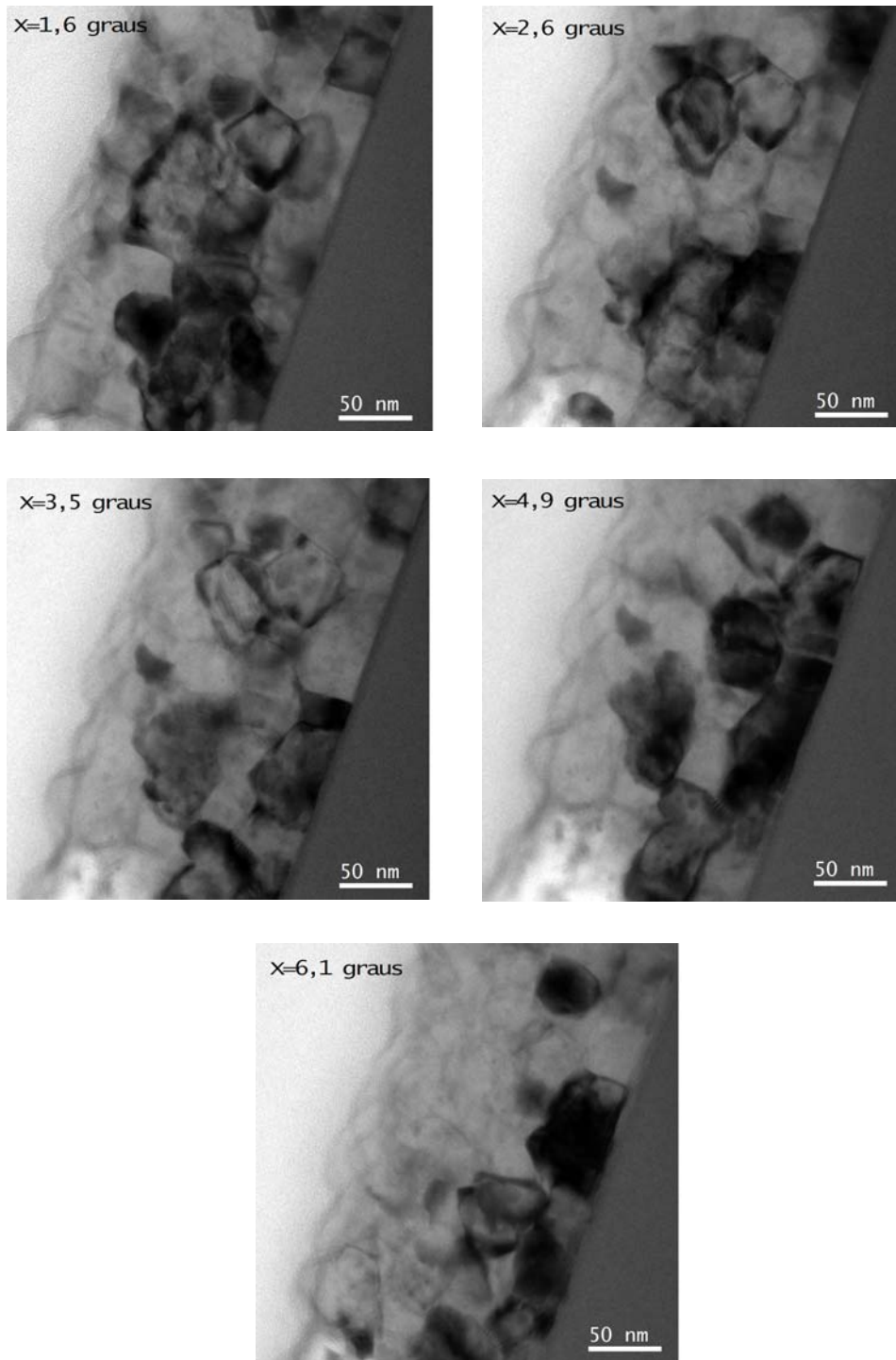
**Tabela 4.5.** Valores médios das medidas do maior e menor tamanho dos grãos da amostra  ${}^4M_{450}^{\circ}C$ . Os valores dos desvios padrão destas medidas também estão mostrados.

O valor obtido para a razão de aspecto desta amostra foi de 1,62.



**Figura 4.23. Histogramas das medidas de maior e menor tamanho dos grãos da amostra  ${}^4M_{450}{}^{\circ}C$ . Também neste caso, existe uma cauda para a direita.**

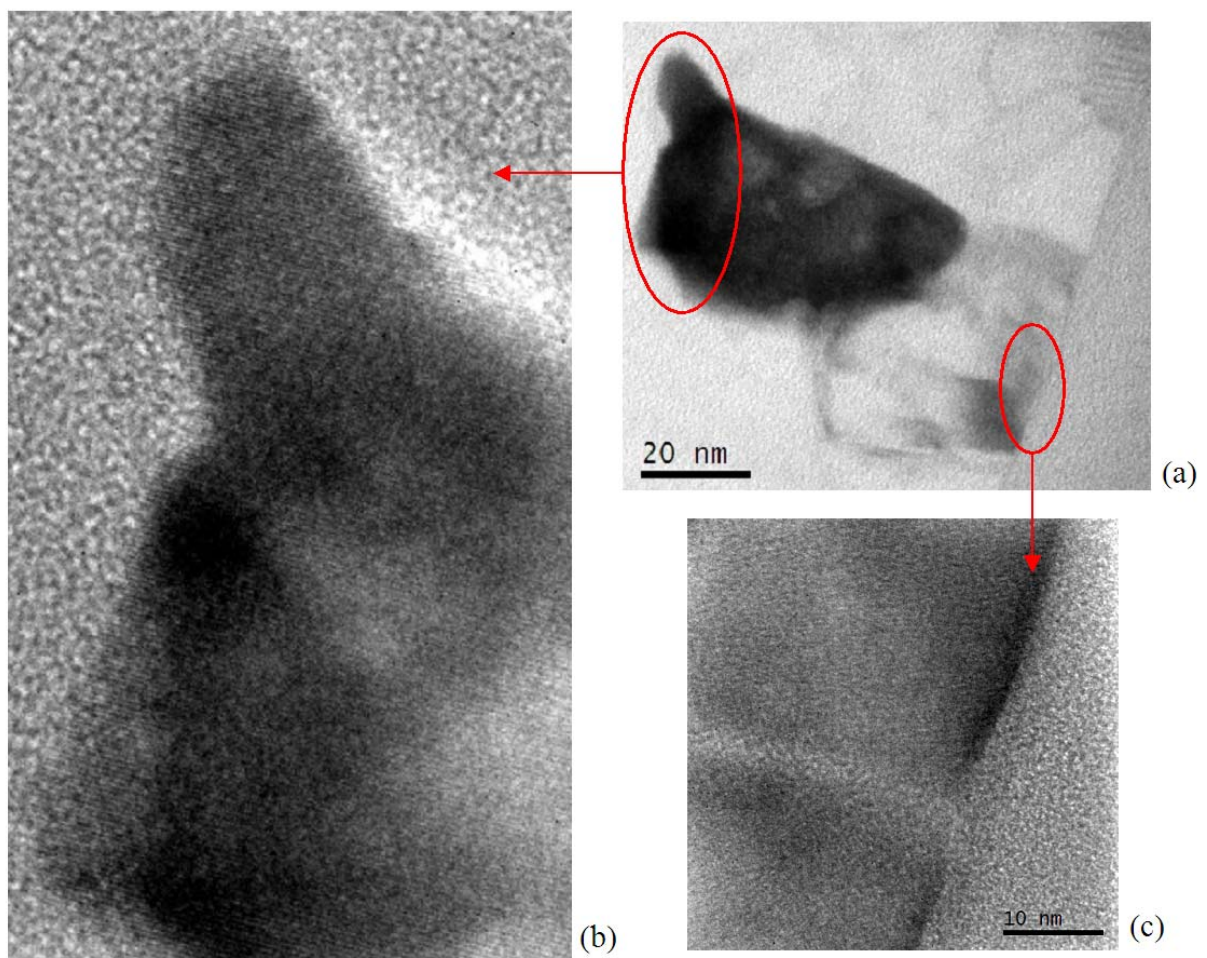
Da mesma maneira feita para os casos anteriores, foram obtidas imagens de microscopia de uma mesma região da amostra, porém variando a inclinação do porta-amostra. Tais imagens estão mostradas na figura a seguir:



**Figura 4.24.** Micrografias de uma mesma região da amostra  ${}^4M_{450}C$ , porém variando a inclinação do porta-amostra. Os ângulos estão mostrados em cada uma das imagens.

Como no dia em que estas imagens de MET foram obtidas o microscópio estava em excelentes condições foi possível fazer imagens com magnificação maior, permitindo assim

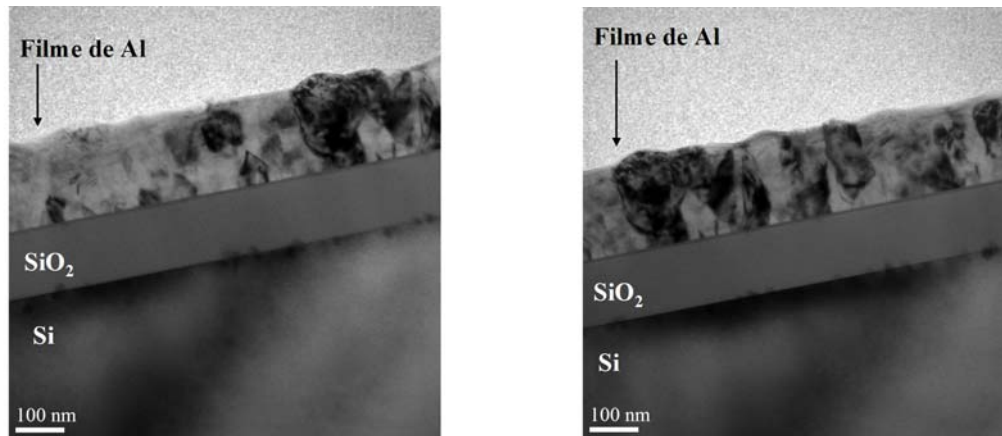
obter detalhes do filme. A Fig.4.25(a) mostra um grão mais escuro, pois está difratando mais, sobre dois grãos que estão difratando menos, aparecendo assim mais claros na imagem. Aumentando a magnificação do microscópio foram feitas imagens da ponta do grão e da interface de dois grãos com o  $\text{SiO}_2$ . Na imagem ampliada (Fig.4.25(b)) se observam os planos atômicos do grão, comprovando assim a cristalinidade do filme. Na Fig.4.25(c) os planos cristalinos não aparecem, mas pode-se ver que a interface dos grãos de Al com o  $\text{SiO}_2$  não apresenta porosidade, indicando que deve haver boa aderência do filme sobre o óxido.



**Figura 4.25. (a) Micrografia de um grão que está difratando mais sobre outro que está difratando menos. (b) Ampliação da ponta do grão mais escuro, mostrando os planos atômicos. (c) Detalhe da interface Al/ $\text{SiO}_2$  e da fronteira de grão.**

### Amostra recozida a 462°C ( ${}^4M_{462}^{\circ}C$ )

A Figura 4.26 fornece uma visão geral da amostra depois de passar por tratamento térmico a 462°C em vácuo por uma hora.



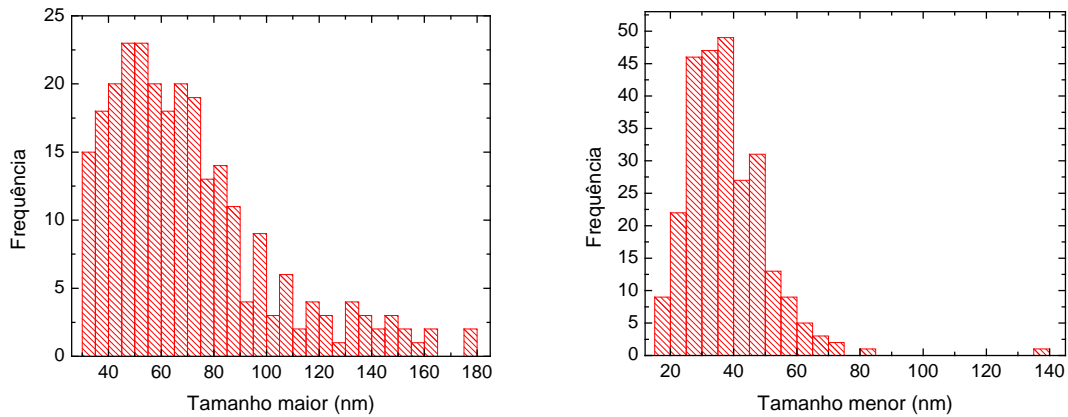
**Figura 4.26.** Micrografias mostrando a visão geral da amostra tratada termicamente a 462°C. Aqui os grãos não são mais do mesmo tamanho e as quatro camadas não existem mais.

Nessa temperatura de recozimento o filme de Al apresentou um comportamento distinto do que vinha sendo observado para as temperaturas anteriores. A estrutura multicamada, formada pelas quatro camadas de Al, já não é mais observada, dando lugar a uma coleção de grãos de vários tamanhos e formas, sem uma organização preferencial. Tais evidências indicam que o crescimento dos grãos começa a acontecer de forma mais acentuada a 462°C. Os números mostrados na tabela abaixo confirmam que tal aumento aconteceu tanto na dimensão maior quanto na menor.

| Parâmetros    | Dimensão maior (nm) | Dimensão menor (nm) |
|---------------|---------------------|---------------------|
| valor médio   | 70                  | 38                  |
| desvio padrão | 31                  | 13                  |

**Tabela 4.6.** Valores médios das medidas do maior e menor tamanho dos grãos da amostra  ${}^4M_{462}^{\circ}C$ . Os valores dos desvios padrão destas medidas também estão mostrados.

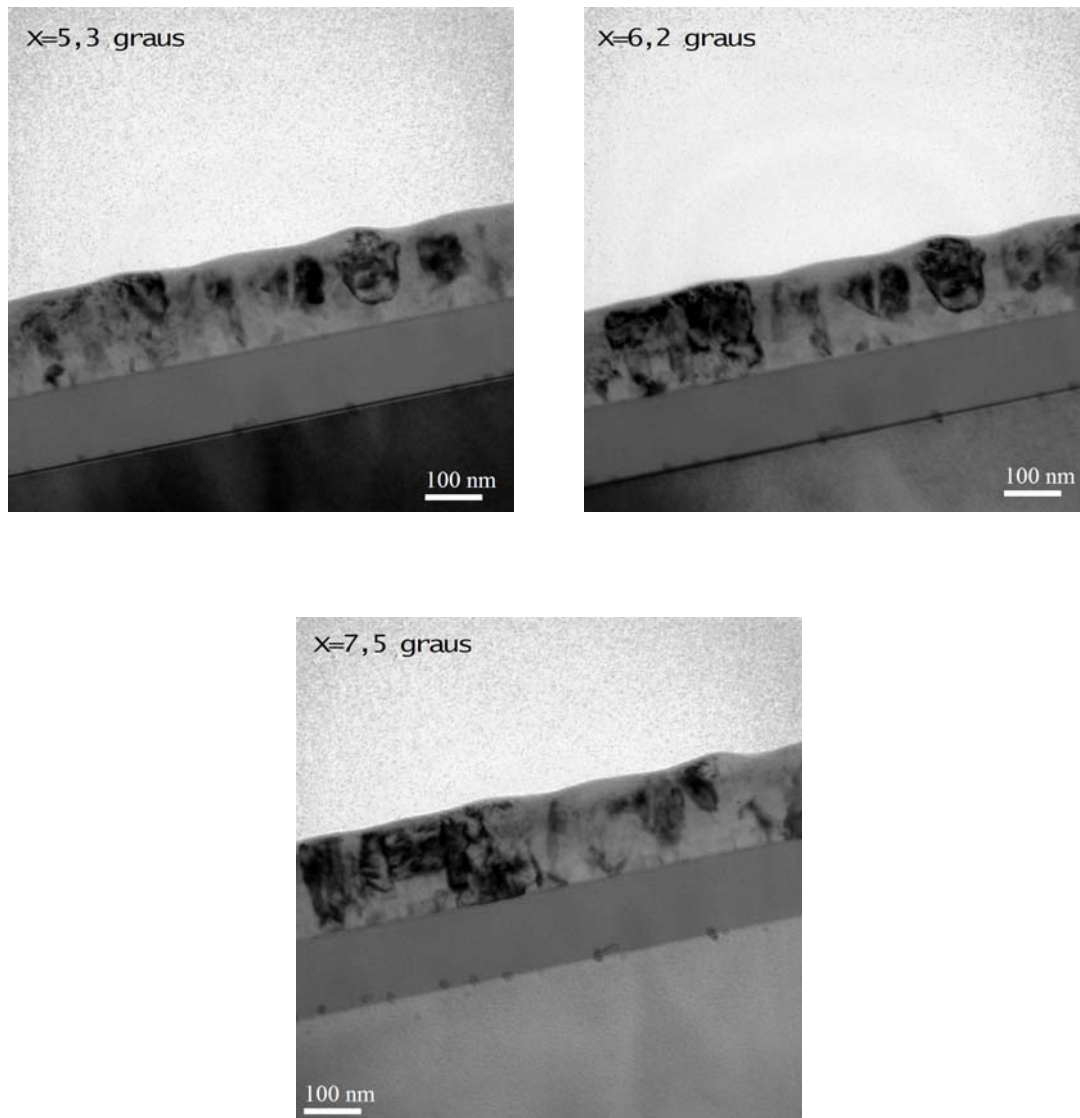
Os histogramas obtidos com as medidas da maior e menor dimensão dos grãos também apresentam uma cauda para a direita.



**Figura 4.27. Histogramas das medidas de maior e menor tamanho dos grãos da amostra  ${}^4M_{462}^{\circ}C$ . Também neste caso, existe uma cauda para a direita.**

Selecionando uma região da amostra e inclinando o porta-amostra em diferentes ângulos, foram feitas imagens que mostram os grãos difratando em posições distintas, permitindo uma melhor estatística da quantidade, tamanho e forma dos grãos. Essas imagens estão colocadas na Fig.4.28 e mostram uma grande quantidade de grãos distintos que difratam a cada nova posição do porta-amostra.





**Figura 4.28.** Micrografias de uma mesma região da amostra  ${}^4M_{462}^{\circ}C$ , porém variando o ângulo de inclinação do porta-amostra.

#### **Amostra recozida a $475^{\circ}C$ ( ${}^4M_{475}^{\circ}C$ )**

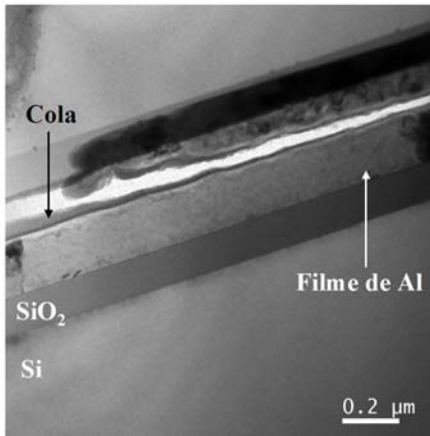
A amostra  ${}^4M$  foi tratada termicamente em vácuo a  $475^{\circ}C$  por uma hora. Com as imagens de microscopia foi possível obter informações sobre essa amostra.

A  $475^{\circ}C$  aconteceu o crescimento efetivo dos grãos de Al. A estrutura nanogranular encontrada na amostra como-depositada deu lugar a um filme formado por grãos com até 1500 nm de comprimento. As quatro camadas já não existem mais, pois os grãos de Al cresceram tudo o que era possível na direção vertical, atingindo a espessura total do filme.

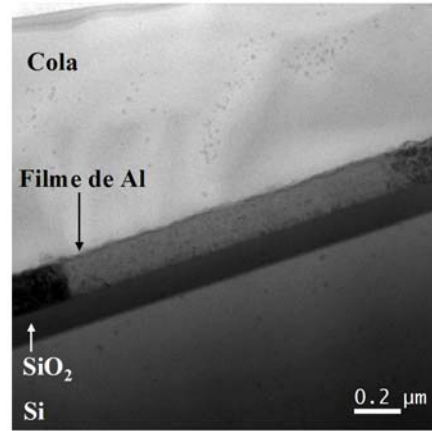


Nesse ponto não tem mais sentido plotar histogramas, pois a dimensão menor será sempre a mesma – no caso a espessura do filme – e a dimensão maior variará muito de um grão para outro. As imagens obtidas por microscopia para essa amostra ilustram o que foi dito.

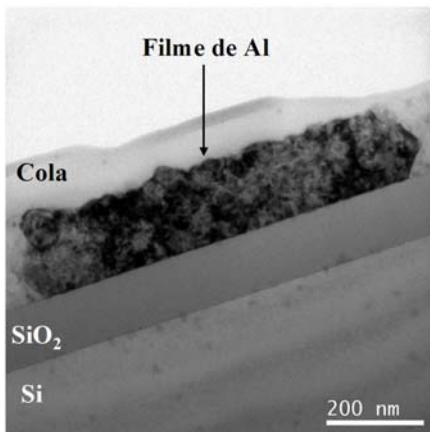
Para se ter certeza de o que está sendo observado é realmente um único grão é necessário inclinar o porta-amostra em diferentes ângulos – como foi feito para as outras amostras. Se o suposto grão selecionado seguir difratando de maneira uniforme em todas as posições do porta-amostra está provado que ele é de fato um único grão. Este procedimento foi feito para todos os grãos mostrados na Fig.4.29, porém mostrou-se nesta dissertação uma única imagem de cada um deles.



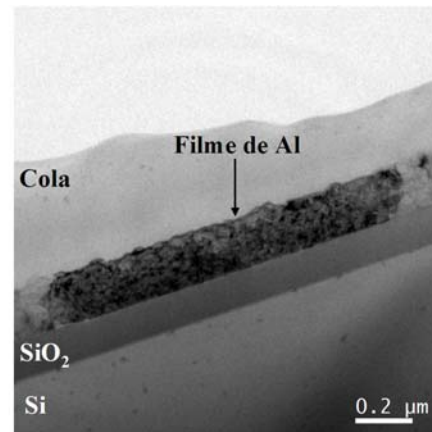
Tamanho médio desse grão:  
1417 nm



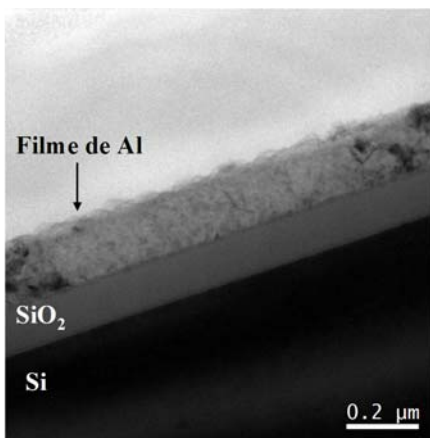
Tamanho médio desse grão:  
1500 nm



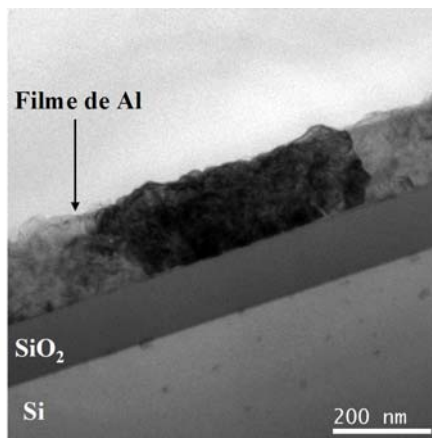
Tamanho médio desse grão:  
804 nm



Tamanho médio desse grão:  
1282 nm



Tamanho médio desse grão:  
931 nm

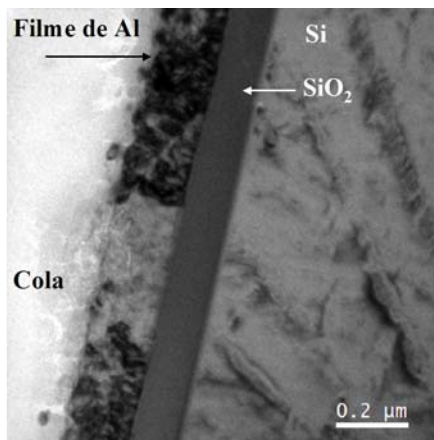


Tamanho médio desse grão:  
514 nm

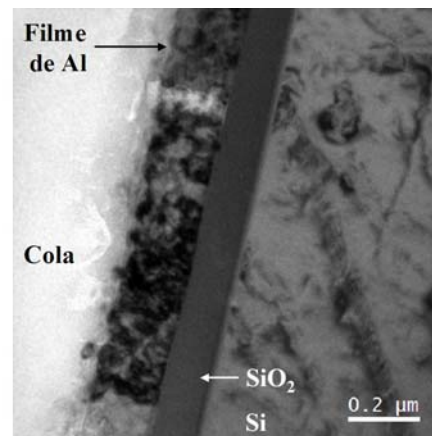
**Figura 4.29.** Imagens de MET da cada um dos grãos encontrados na amostra  ${}^4M_{475}{}^0C$ . Embaixo de cada micrografia está o valor médio do comprimento de cada grão.

### Amostra recozida a 500°C ( ${}^4M_{500}^{\circ}C$ )

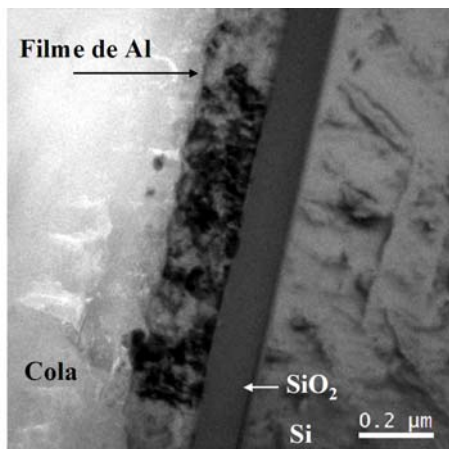
Esta é a última temperatura na qual a amostra como-depositada foi tratada termicamente por uma hora em vácuo. Para esta temperatura de recozimento o resultado obtido foi exatamente o mesmo que o alcançado para a amostra recozida a 475°C, portanto todas as considerações e observações feitas para ela valem também para esta amostra. A figura abaixo mostra os grãos que foram encontrados nesse filme através da microscopia, fazendo o mesmo procedimento de inclinar o porta-amostra – como explicado anteriormente.



Tamanho médio deste grão:  
371,6nm



Tamanho médio deste grão:  
802,87nm



Tamanho médio deste grão:  
881,63nm

Figura 4.30. Micrografias mostrando os grãos encontrados na amostra  ${}^4M_{500}^{\circ}C$ . Em cada micrografia está o valor médio do comprimento de cada grão.

O que é surpreendente nos resultados apresentados nesse capítulo é que o crescimento dos grãos aconteceu de maneira abrupta, pois até 462°C ainda pode-se dizer que o filme apresenta uma estrutura granular, com grãos não muito grandes. Mas em 475°C tal estrutura não existe mais – o que surge são grãos extremamente grandes que se estendem por toda a espessura o filme. E essa mudança brusca de crescimento se dá em uma faixa de apenas 13°C (entre 462 e 475°C). Tal fato leva a crer que existam dois mecanismos distintos que governam o crescimento dos grãos. A discussão completa dos resultados será feita no capítulo seguinte.

## CAPÍTULO 5

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No capítulo anterior ficou claro que os processos de deposição dos filmes geram dois tipos distintos de configurações estruturais. Quando a deposição é feita de maneira contínua é originado um filme com estrutura colunar. Já o processo de deposição realizado em etapas determina a formação de um filme do tipo mosaico, composto por grãos nanométricos. Essas duas configurações distintas de grãos de Al evoluem de forma diferente quando submetidas a tratamentos térmicos. No presente capítulo será discutida a formação de tais filmes durante a deposição bem como suas evoluções durante os diferentes tratamentos térmicos.

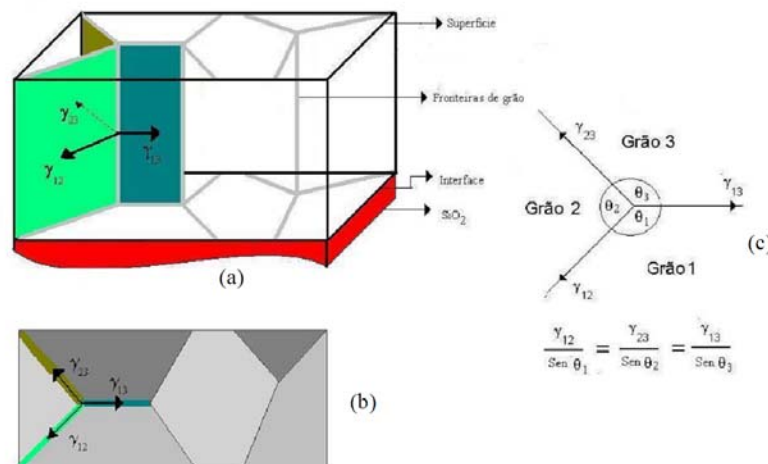
#### 5.1. Filmes tipo colunar

A deposição contínua do filme de Al pelo método de *sputtering* resultou em um filme com estrutura de grãos na forma de colunas alongadas que se estendem desde a camada de óxido de Si até a superfície. Filmes com esta estrutura são comumente usados na indústria. A largura média das colunas constituintes das amostras como-depositadas estudadas neste trabalho é de  $\approx 90$  nm (Fig.4.2).

Os principais conceitos físicos que estão por trás da formação deste tipo de microestrutura são a minimização da energia específica de interface  $\gamma$  e os efeitos de equilíbrio entre as tensões superficiais das interfaces comuns a uma mesma fronteira de grão. Para entender como se dá a formação do filme colunar, considera-se que a energia de interface entre o SiO<sub>2</sub> e o Al ( $\gamma_{Al/SiO_2}$ ) é relativamente alta e que, mesmo a temperatura ambiente, os átomos de Al são suficientemente móveis sobre a superfície do óxido. Tais condições fazem com que, inicialmente, os átomos de Al que estão sendo depositados possam difundir e se aglomerar sobre o substrato de Si, formando pequenas ilhas que são as sementes de cada grão colunar. Esta primeira etapa do processo de crescimento do filme é chamada de nucleação, mas ela satura rapidamente impedindo a formação de novas ilhas. A partir deste ponto começa o processo de crescimento destas ilhas, tanto lateral quanto

verticalmente. É durante esta etapa que surgem porosidades em algumas regiões. No processo de deposição utilizado (ver seção 3.1.2.1), a espessura total do filme é determinada, basicamente, pela velocidade de deslocamento do porta-amostra e pela taxa e tempo de deposição. Porém outros parâmetros que controlam o processo de deposição (temperatura do substrato, tensão de ionização do plasma, pressão do gás) influenciam na taxa de deposição, nucleação, crescimento das ilhas e porosidade.

Comparando a amostra como-depositada (Fig.4.2) com a recozida a 500°C por 1h (Fig.4.5), conclui-se que o tratamento térmico não causou mudanças significativas no filme, mantendo sua estrutura colunar praticamente inalterada. Este resultado é muito interessante, pois mostra que o processo de crescimento de grãos – que tem como força motriz a diminuição da energia livre relacionada com a área de interface - não se desenvolve de forma efetiva para temperaturas até 500°C. Uma provável explicação para isso é a formação de interfaces com tensões superficiais equilibradas, como esquematizado na Fig.5.1.



**Figura 5.1.** (a) Visão tridimensional e (b) superior do diagrama das fronteiras de três grãos na estrutura colunar. Em (c) está um esquema das energias e ângulos envolvidos e a relação entre eles.

A força motriz que induz o crescimento de grãos é a diminuição da energia livre de interface. Esta diminuição pode dar-se através da modificação da forma das interfaces ou da redução da área total de interface. Quanto às tensões superficiais, este crescimento pode ser analisado através do movimento das fronteiras de grão que acontece quando estas tensões não estão equilibradas. Tal movimento é um processo termicamente ativado e se dá através

da transferência preferencial de átomos do grão que está encolhendo em direção ao que está crescendo. A curvatura das interfaces pode ser identificada como um dos fatores que induzem este movimento preferencial.

No entanto, uma análise detalhada das imagens de MET obtidas para os filmes colunares (seção 4.1) revelam alguns aspectos importantes de suas estruturas. Tanto na amostra como-depositada quanto na tratada termicamente a 500°C as fronteiras de grão apresentaram interfaces aparentemente planas. Também foi verificada a presença de porosidade entre os grãos colunares.

O fato das interfaces serem planas está relacionado com as tensões superficiais. É possível que elas estejam equilibradas e introduzam uma estabilidade da interface frente a movimentos, dificultando assim o crescimento dos grãos [2]. Além disso, interfaces retas não geram diferença de pressão entre os grãos, resultando em uma variação de energia livre  $\Delta G \approx 0$  (ver Fig.2.5). Assim os dois grãos estão em equilíbrio e não existe movimento de fronteiras, pois não ocorre transferência de átomos em uma direção preferencial.

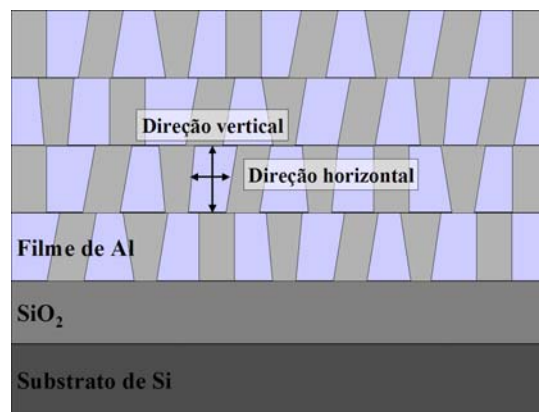
A presença de porosidade entre as colunas também contribui para o fato dos grãos colunares não terem crescido durante o tratamento térmico. Ela acarreta um aumento da distância entre um grão colunar e outro. Conseqüentemente, faz-se necessário uma maior energia de ativação  $\Delta G^a$  para que um átomo salte de um grão para outro, pois a mobilidade diminui.

## 5.2. Filmes tipo mosaico

A deposição do filme tipo mosaico foi feita pelo método de *sputtering* (seção 3.1.2.2). Os conceitos físicos envolvidos no crescimento deste filme de Al formado por grãos nanométricos são os mesmos que descrevem a deposição do filme colunar. No entanto a deposição do filme mosaico foi feita em camadas, com um intervalo de tempo de 7 minutos entre a deposição de uma camada e outra. A escolha do intervalo de tempo em que o substrato não ficou exposto ao alvo de Al foi baseada, inicialmente, no gráfico do tempo da formação de uma monocamada de óxido de Al em função da pressão de base utilizada antes da introdução do Ar para estabelecimento do plasma (Fig.3.4). No entanto, não se sabe quantas monocamadas de óxido de Al são necessárias para que se obtenha a

estrutura tipo mosaico. Além disso, em uma situação dinâmica, a pressão de base muda de acordo com algumas variações do sistema, dificultando precisar exatamente seu valor. Por essas razões o intervalo de tempo foi ajustado empiricamente em 7 minutos.

Durante este espaço de tempo é muito provável terem se formado algumas monocamadas de óxido de Al na superfície livre do filme. Devido à camada de óxido ser amorfa, a próxima camada de Al depositada não mantém nenhuma relação epitaxial com a anterior, dando origem à estrutura mosaico. Ou seja, a deposição seguinte pode apresentar as mesmas características de nucleação e crescimento de grãos que a anterior, explicando assim a formação de um filme em camadas com estrutura nanogranular. Uma ilustração esquemática deste filme está mostrada na Fig.5.3.



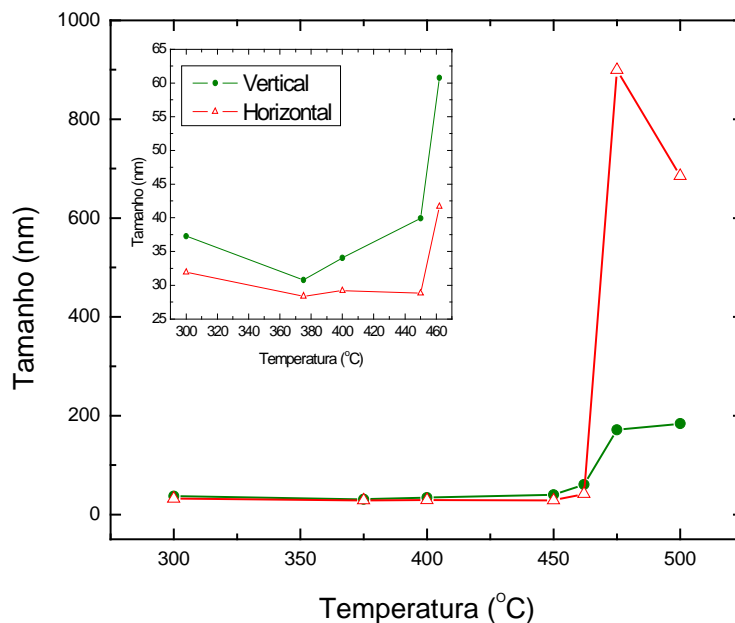
**Figura 5.3.** Ilustração esquemática da direção vertical e horizontal medidas nos grãos das amostras formadas tipo mosaico formadas por filme de Al de quatro camadas.

Este método inovador de deposição faz com que os filmes resultantes apresentem comportamento inesperado quando tratados termicamente. Diferentemente do observado para os filmes tipo C, os filmes tipo M apresentaram crescimento significativo de seus grãos depois de recozidos a uma temperatura de 475°C. O tamanho médio de seus grãos aumentou de 27 nm (na amostra como-depositada) para 900 nm (na amostra recozida a 475°C). Entretanto, o processo de crescimento destes filmes apresentou um comportamento bastante peculiar. O gráfico a seguir mostra a evolução do tamanho de grão das amostras tipo M para diferentes temperaturas. Para um estudo mais detalhado do crescimento dos grãos eles foram medidos na direção vertical e horizontal em relação ao substrato de Si (Fig. 5.3). Com esse tipo de medida será analisado se o crescimento dos grãos aconteceu



em alguma direção preferencial. A Fig.5.4 apresenta os valores da dimensão aparente dos grãos na direção vertical e horizontal em função da temperatura.

A Fig.5.4 mostra que para temperaturas até 450°C os grãos não apresentaram um aumento significativo de tamanho. Tanto na direção vertical quanto na horizontal o crescimento dos grãos foi praticamente igual. A partir delas constatou-se que a média da dimensão maior dos grãos aumentou de 35 nm na amostra como-depositada para 48 nm na amostra tratada termicamente a 450°C. Já entre 450 e 462°C os grãos aumentaram ligeiramente de tamanho, apresentando um crescimento levemente maior na direção vertical. No entanto, o que mais chama atenção nestes resultados é que para temperatura apenas 13°C mais elevada, os grãos apresentaram um aumento abrupto de tamanho. Na direção vertical o crescimento cessou quando os grãos atingiram a espessura total do filme. Porém na direção horizontal o aumento de tamanho foi consideravelmente maior, atingindo dimensões da ordem de micrometros.



**Figura 5.4.** Gráfico do crescimento dos grãos tanto na direção vertical quanto horizontal, em relação ao substrato de Si, em função da temperatura de recozimento. O gráfico menor é uma ampliação dos pontos até 462°C.

Surpreendentemente estes resultados apontam para a existência de dois mecanismos dominantes distintos que governam o crescimento de grãos. Um deles parece responder às temperaturas até 462°C e outro às temperaturas maiores que este valor. Mas quais mecanismos são esses? Quais fatores os diferenciam e quais princípios físicos estão por trás

de cada um? A energia de ativação tem algum papel nesta distinção? As sessões seguintes têm por objetivo tentar responder estas perguntas, indicando os caminhos mais prováveis que levem ao entendimento do problema. Esta análise será feita com base no conceito de crescimento de grãos (Capítulo 2). Resumidamente pode-se dizer que ele se dá quando os átomos de um grão se soltam de sua rede cristalina e se realocam na rede de outro grão. No entanto, para isto ocorrer é necessário que o átomo adquira, através de ativação térmica, uma energia de ativação  $\Delta G^a$  [2]. Esta energia de ativação está relacionada, principalmente, com o tipo de fronteira de grão e com a forma das interfaces. Assim  $\Delta G^a$  será diferente para amostras com diferentes características estruturais, resultando em mecanismos distintos de crescimento de grãos.

### 5.2.1. Análise do comportamento térmico até T=462°C

A Figura 5.4 mostra que até 462°C os grãos aumentam de tamanho gradativamente, crescendo em todas as direções (i.e. crescimento tridimensional). Este crescimento pode ser analisado considerando-se que o mesmo seja governado por um único mecanismo atômico com uma energia de ativação bem definida. Assim, a taxa de crescimento dos grãos deve seguir um comportamento de Arrhenius [2] e pode ser expressa como:

$$\frac{dp}{dt} = C e^{-\Delta G^a/kT} \quad (5.1)$$

Nesta expressão  $T$  é a temperatura absoluta,  $k$  a constante de Boltzmann,  $C$  uma constante,  $t$  o tempo e  $p$  o parâmetro que está sendo variado. Para o sistema estudado neste trabalho o parâmetro  $p$  é o diâmetro médio  $\bar{D}$  dos grãos de Al que caracteriza as amostras como-depositada e as tratadas termicamente até 462°C. Ele é obtido fazendo-se a média da dimensão maior e menor medidas nos grãos dessas amostras.

Para obter o valor da energia de ativação completa de um processo de crescimento de grãos é preciso fazer um conjunto de medidas sistemáticas considerando tanto o comportamento isócrono quanto o isotérmico da variação de diâmetro médio dos grãos. Este método de se obter a energia de ativação é chamado de Meechan-Brinkman [15]. Com ele é possível saber se um ou mais mecanismos estão envolvidos no crescimento de grãos.

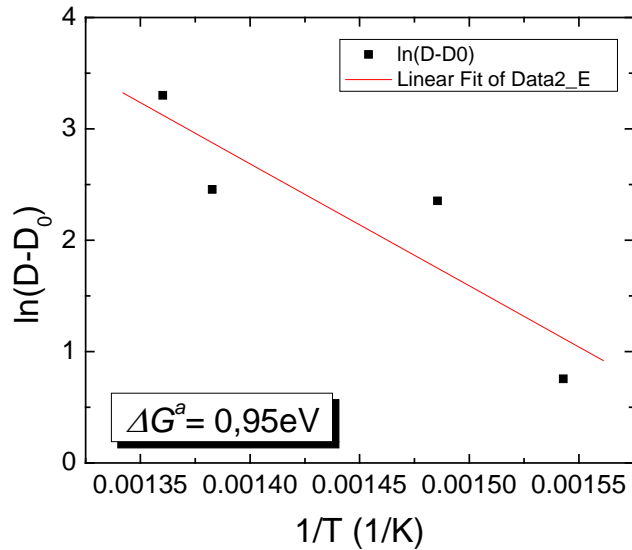
No entanto, no presente trabalho foi seguida uma estratégia alternativa. Como os próprios dados experimentais demonstram, as variações de tamanho de grão durante os recozimentos a temperatura  $T \leq 462^{\circ}\text{C}$  são muito pequenas, o que tornaria uma investigação isotérmica muito pouco eficaz. Então, o que se fez foi um estudo sistemático do crescimento de grãos através da variação da temperatura de recozimento, mantendo o tempo de recozimento constante. Quando é variado apenas um parâmetro do sistema não é possível saber quantos mecanismos estão envolvidos no processo de crescimento de grãos. Assim, o resultado obtido com essa análise é uma energia de ativação que não é completa. Na literatura [18] ela é comumente chamada de energia de ativação aparente, pois resulta da análise de apenas uma variável do sistema, neste caso a temperatura. A energia de ativação aparente foi calculada pela expressão:

$$D - D_0 = C e^{-\Delta G^a / kT}, \quad (5.2)$$

sendo  $D$  o diâmetro médio dos grãos obtido através da média das dimensões maior e menor medidas para os grãos das amostras recozidas até  $462^{\circ}\text{C}$ ,  $D_0$  o diâmetro médio dos grãos da amostra como-depositada e  $C$  uma constante. A Eq.5.2 é reescrita como:

$$\ln(D - D_0) = \ln C - \frac{\Delta G^a}{kT}. \quad (5.3)$$

Fazendo um gráfico de  $\ln(D - D_0)$  em função de  $1/T$  é possível ajustar uma reta, como mostrado na Fig.5.4.



**Figura 5.5.** Gráfico do  $\ln(D-D_0)$  dos pontos experimentais para temperaturas de 375°C, 400°C, 450°C e 462°C em função do inverso da temperatura de recozimento. A curva cheia é o ajuste linear destes pontos, que forneceu um valor para a energia de ativação do processo de crescimento.

A partir dos valores dos parâmetros obtidos com o ajuste pode-se obter o valor da energia de ativação aparente do crescimento de grãos, para temperaturas até 462°C. Vale lembrar que esta é a energia de ativação necessária para um átomo que está em uma fronteira de grão romper sua ligação e migrar para um grão vizinho. A energia de ativação para a migração de um átomo dentro da rede é de 1,47 eV [2]. Portanto, em uma fronteira de grão espera-se que este valor seja aproximadamente a metade, pois estes átomos têm algumas de suas ligações rompidas. Assim, o valor obtido para a energia de ativação dos átomos de uma fronteira de grão ( $\Delta G^a = 0,95 \text{ eV}$ ) parece consistente com os processos que ocorrem em temperaturas não muito altas, mesmo sem ter sido feito o uso do método Meechan-Brinkman completo.

O crescimento de grãos pode ser descrito pela teoria clássica de LSW adaptada. Esta teoria possibilita estimar tanto a forma da distribuição em tamanho quanto a taxa de crescimento normal de grãos através de uma lei parabólica, como expressa pela Eq. 2.7. As medidas das dimensões dos grãos presentes nas amostras estudadas nesta dissertação resultaram em distribuições em tamanho com uma cauda acentuada para a direita, enquanto a teoria clássica previa uma cauda para a esquerda. No entanto, um estudo [22] comprovou que a lei parabólica é válida para descrever o crescimento de grãos, independente da forma da distribuição em tamanho (seção 2.3). Assim, esta lei é válida também para descrever os

resultados deste trabalho. Para comodidade do leitor a Eq.2.7 que descreve a lei parabólica será reescrita aqui:

$$\bar{D}^2 = \bar{D}_0^2 + Kt, \quad (5.4)$$

onde  $\bar{D}$  é o diâmetro médio dos grãos de cada amostra tratada termicamente a diferentes temperaturas,  $\bar{D}_0$  é o diâmetro médio dos grãos da amostra como depositada e  $t$  é o tempo de recozimento. A constante  $K$  pode ser expressa como:

$$K = \frac{K'}{T} e^{\left(\frac{-\Delta G^a}{kT}\right)}, \quad (5.5)$$

onde  $K'$  está relacionada com a energia de interface  $\gamma$ . O termo exponencial e a dependência com o inverso da temperatura estão relacionados com a mobilidade  $M$  das fronteiras de grãos (ver Eq.2.5).

Com base na lei parabólica, pretende-se verificar se os resultados experimentais obtidos neste trabalho são representativos da teoria existente para crescimento de grãos. Para isso são necessários valores para  $\Delta G^a$  e  $K'$ . O gráfico de Arrhenius foi utilizado para obter um valor aproximado para a energia de ativação do processo de crescimento de grãos. Já um valor para  $K'$  foi obtido através da substituição da Eq.5.5 na Eq.5.4. Isolando  $K'$ , calculou-se seu valor para cada temperatura de recozimento e tomou-se um valor médio. Este valor médio ( $K' = 8,664 \times 10^8 K \text{ nm}^2 / s$ ) e o valor da energia de ativação ( $\Delta G^a = 0,95 \text{ eV}$ ) foram usados como parâmetros iniciais para o ajuste dos dados experimentais. A equação usada para fazer este ajuste foi a obtida através da substituição da Eq.5.5 na Eq.5.4:

$$\ln(\bar{D}^2 - \bar{D}_0^2) = \ln\left(\frac{K'}{T}\right) - \frac{\Delta G^a}{kT} + \ln t. \quad (5.6)$$

O resultado deste ajuste está mostrado no gráfico a seguir.

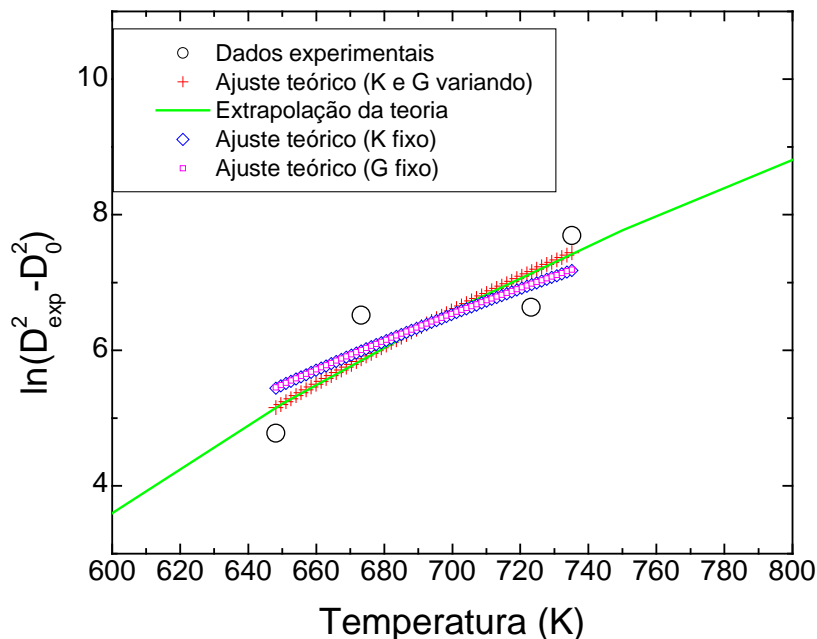
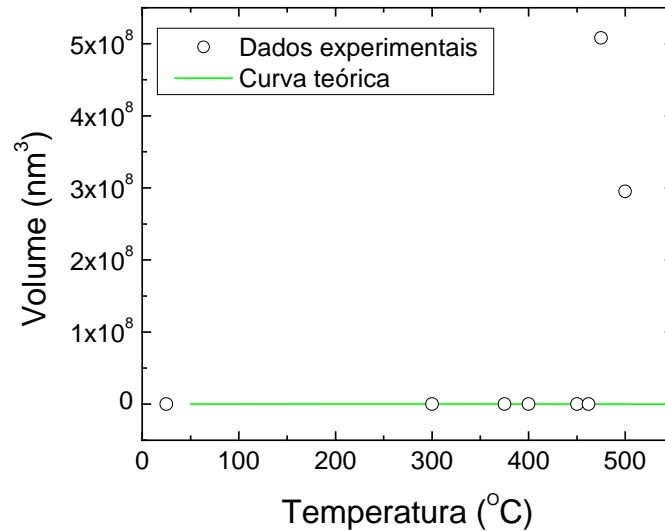


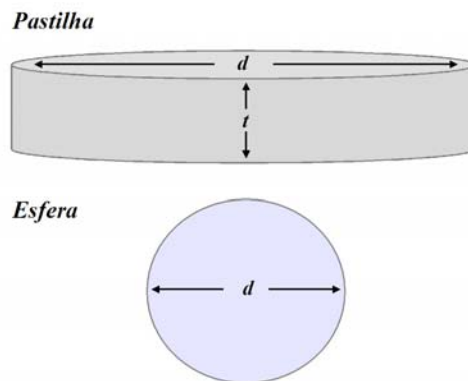
Figura 5.6. Ajuste dos pontos experimentais para as temperaturas de 375°C, 400°C, 450°C e 462°C usando a teoria. A curva (+) foi obtida deixando  $K'$  e  $\Delta G^a$  soltos e a linha cheia é uma extrapolação teórica dela, para diversos valores de temperatura. A curva ( $\square$ ) foi obtida mantendo  $\Delta G^a$  fixo e a curva ( $\diamond$ ) foi obtida mantendo  $K'$  fixo. As linhas representadas pelos símbolos  $\square$  e  $\diamond$  aparecem sobrepostas neste gráfico.

A curva teórica que melhor se ajustou aos dados experimentais foi a obtida com  $K'$  e  $\Delta G^a$  fixos como parâmetros iniciais, podendo variar livremente durante o processo iterativo (curva vermelha na Fig.5.6). As curvas ( $\square$ ) e ( $\diamond$ ) que aparecem sobrepostas, neste mesmo gráfico, foram obtidas mantendo  $\Delta G^a$  e  $K'$  fixos durante a iteração, respectivamente. A linha cheia é uma extrapolação da curva teórica (+) para outros valores de temperatura. Pode-se dizer que ela ajusta de maneira satisfatória os pontos experimentais correspondentes a  $T \leq 462^\circ C$ . A Fig.5.7 reforça esta idéia. Nela estão reunidos os pontos experimentais representativos de todas as medidas realizadas ao longo deste trabalho.



**Figura 5.7.** Volume dos grãos em função da temperatura de recozimento das amostras. A curva teórica (linha cheia) se ajusta bem aos pontos experimentais até 462°C, indicando a possível existência de dois mecanismos distintos de crescimento de grãos.

No gráfico acima os pontos experimentais estão expressos em termos de volume, para ser mais próximo da realidade, pois os grãos são tridimensionais. Os grãos presentes nos filmes recozidos até 462°C foram aproximados por esferas. Já os presentes nos filmes recozidos a temperaturas superiores a 462°C foram aproximados por pastilhas. A Fig.5.8 mostra uma ilustração destas aproximações.



**Figura 5.8.** Os grãos das amostras recozidas até 462°C foram aproximados por esferas e os das amostras recozidas a 475°C e 500°C foram aproximados por pastilhas.

Para manter a coerência, a Eq.5.6 foi reescrita em termos do volume da esfera, representada pela curva verde da Fig.5.7. Esta curva mostra que a teoria usada para descrever o crescimento de grãos representa de maneira muito satisfatória os dados

experimentais até 462°C. Os histogramas das medidas da dimensão menor e maior dos grãos mostram que, à medida que eles vão crescendo, sua distribuição em tamanho se mantém uniforme. Tal mecanismo de crescimento é comumente observado, tanto em filmes finos [4, 23] quanto em materiais massivos [24] e é chamado de crescimento normal de grãos.

Porém, esta mesma afirmação não é válida para os pontos experimentais representativos das amostras recozidas a temperaturas acima de 462°C. A curva teórica (Fig.5.7) está longe de ajustar os dados correspondentes as temperaturas de 475 e 500°C. Mesmo assim, tentou-se obter um ajuste teórico para estes pontos experimentais usando a lei parabólica, reescrevendo a Eq.5.6 em termos do volume da pastilha. Partindo da mesma metodologia de ajuste e condições iniciais usadas para o ajuste até 462°C estimou-se valores para  $\Delta G^a$  e  $K'$ . Com isso foi possível calcular o valor da energia de ativação e ter uma idéia do mecanismo responsável pelo crescimento abrupto dos grãos destas amostras. No entanto, o valor obtido para a energia de ativação foi extremamente alto, sem significado físico no contexto de crescimento normal de grãos. Assim, conclui-se que os dados experimentais representativos das amostras tratadas termicamente a 475 e 500°C não podem ser descritos pela lei parabólica. É necessário então buscar uma explicação alternativa que ao menos sinalize para alguma resposta a este comportamento anômalo.

### **5.2.2. Análise do comportamento térmico para $T > 462^\circ\text{C}$**

A partir das imagens de MET da amostra  ${}^4\text{M}_{462}^\circ\text{C}$  (Fig.4.26) constatou-se que ela respondeu de maneira distinta ao tratamento térmico, quando comparada com as amostras recozidas até 450°C. A média da dimensão maior dos grãos da amostra tratada termicamente a 462°C foi de 70 nm, representando aumento de 200% em relação à amostra como-depositada e 150% em relação à amostra  ${}^4\text{M}_{450}^\circ\text{C}$ . Também ocorreu mudança na forma dos grãos e suas interfaces. Alguns ficaram alongados, tendendo a uma estrutura colunar e atingindo praticamente toda a espessura do filme. Outros ficaram mais largos e maiores enquanto alguns poucos diminuíram de tamanho. Na amostra recozida a 475°C, temperatura esta apenas 13°C mais elevada que a anterior, os grãos aumentaram drasticamente de tamanho. Na direção vertical eles atingiram a espessura do filme. Na



direção horizontal alcançaram um tamanho médio de 900 nm, sendo que um dos grãos observados apresentou um comprimento de 1500 nm.

Uma alteração importante observada nas amostras tratadas termicamente a 475 e 500°C em comparação com as tratadas até 462°C foi a mudança de dimensionalidade, que influencia nas teorias usadas para descrever o crescimento de grãos. Nas amostras recozidas a temperaturas mais baixas os grãos cresceram tridimensionalmente, permitindo que suas dimensões maior e menor fossem medidas, e assim seus diâmetros médios calculados. No entanto, para o caso das amostras tratadas a 475 e 500°C, o crescimento de seus grãos se deu bidimensionalmente. A dimensão menor passou a ser a espessura total do filme enquanto a dimensão maior é o diâmetro característico de cada grão encontrado nessas amostras. O crescimento passou a ser somente na direção horizontal, em relação ao óxido de Si. Assim, não faz mais sentido falar em diâmetro médio de grãos esféricos, mas sim de pastilhas.

Outro fator importante de se analisar é a velocidade mínima de movimento das fronteiras de grãos. Diz-se ser mínima porque o crescimento dos grãos pode ter acontecido nos instantes iniciais do tratamento térmico, ou seja, em intervalo de tempo menor do que o tempo de recozimento de uma hora. Uma estimativa desta velocidade pode ser feita considerando-se que pode ser aproximada pela razão  $d/t$ . Aqui  $d$  seria a diferença entre os diâmetros médios dos grãos de duas amostras recozidas a diferentes temperaturas e  $t$  o tempo de tratamento térmico, no caso uma hora. Assim, pode-se estimar a velocidade mínima de crescimento de grãos da amostra 475°C como sendo  $\approx 14 \text{ nm/min}$  contra  $\approx 0,26 \text{ nm/min}$  para a amostra recozida a 462°C.

Os resultados obtidos com as amostras tratadas até 462°C foram interpretados através da lei parabólica, que é expressa em termos do diâmetro médio de grãos considerados como esféricos. Esta lei era válida porque estes grãos cresceram tridimensionalmente, permitindo que suas dimensões maior e menor fossem medidas, e o diâmetro médio calculado. Já nas amostras recozidas a 475 e 500°C o crescimento passou a ser bidimensional, não fazendo mais sentido falar em diâmetro médio de grãos e, conseqüentemente, em lei parabólica para descrever tais resultados. O valor obtido para a velocidade mínima de movimento das fronteiras de grão da amostra  ${}^4M_{475^\circ\text{C}}$  também

influencia para que esta lei não seja mais válida. Se for aplicada, resulta em um valor extremamente alto para a energia de ativação, sem significado físico algum (seção 5.2.1).

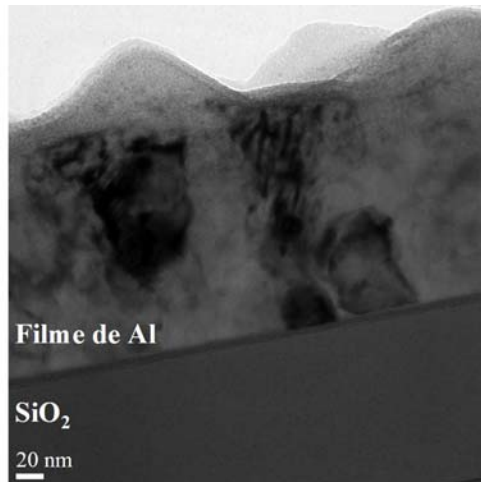
Então como se pode descrever o crescimento abrupto dos grãos das amostras  ${}^4M_{475}^{\circ}C$  e  ${}^4M_{500}^{\circ}C$ ? Que tipo de crescimento é esse? Na tentativa de responder estas questões, a equação da velocidade de movimento de uma fronteira de grão (Eq.2.4) será reescrita em termos da mobilidade (Eq.2.5) como:

$$v = \frac{C}{T} \frac{\Delta G}{V_m} \exp\left(\frac{-\Delta G^a}{RT}\right). \quad (5.7)$$

Os termos da equação acima que mais influenciam no crescimento de grãos são a diferença de energia livre entre os grãos ( $\Delta G$ ) e a energia de ativação para os saltos atômicos ( $\Delta G^a$ ). Assim, serão propostas duas hipóteses para descrever o comportamento observado nas amostras tratadas termicamente a 475 e 500°C.

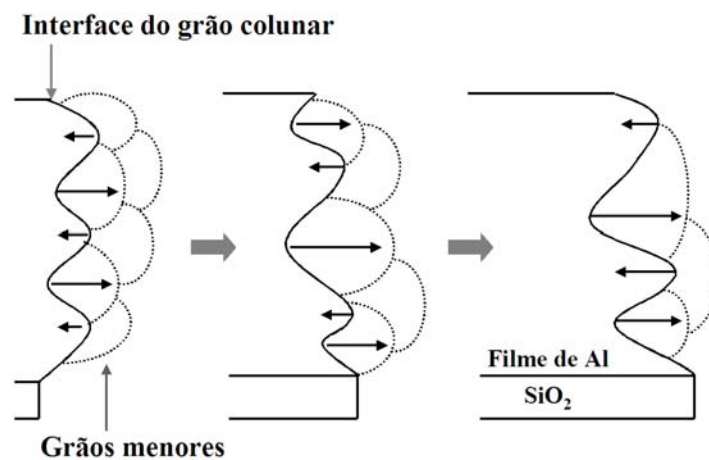
É pouco provável que a energia de ativação para as amostras recozidas nestas temperaturas tenha variado significativamente em comparação com as amostras tratadas até 462°C. Esta suposição é razoável, uma vez que a natureza das interfaces dos grãos presentes nos filmes estudados permaneceu a mesma. Continuam sendo fronteiras entre grãos de Al. Assim, os saltos atômicos praticamente não mudaram, refletindo pequena variação em  $\Delta G^a$ .

A hipótese baseada na energia livre entre os grãos se mostra como a mais favorável para explicar o comportamento observado nas amostras tratadas termicamente a 475 e 500°C. Ela parte da suposição de que o aumento significativo do tamanho dos grãos teve início a partir de um único grão que apresentava condições favoráveis de crescimento. Tais condições podem estar relacionadas com a forma das interfaces. Na amostra  ${}^4M_{462}^{\circ}C$  as fronteiras de grãos deixaram de ser retas, apresentando saliências e curvas, como pode ser visto na Fig.5.9.



**Figura 5.9.** Imagem de MET da amostra tipo mosaico recozida a 462°C por uma hora. Grãos de diferentes tamanhos e com interfaces curvas.

Esta nova forma das interfaces pode ter causado diferença de pressão entre grãos vizinhos. É possível tal diferença originar uma diferença em energia livre  $\Delta G$  que atua como a força motriz responsável pelo crescimento mais rápido dos grãos das amostras recozidas a 475 e 500°C. Em termos especulativos, pode-se considerar que estas interfaces rugosas dão origem a um efeito sinérgico favorecendo o crescimento dos grãos que atingiram uma estrutura colunar com a dimensão da espessura do filme tendo em torno de si ainda grãos pequenos. Assim, estes “novos” grãos colunares poderiam aumentar de tamanho às custas dos grãos menores. Uma ilustração esquemática deste efeito está mostrada na Fig.5.10. Esse mecanismo sinérgico faz com que, aos poucos, os grãos menores desapareçam e o grão colunar aumente rapidamente de tamanho.

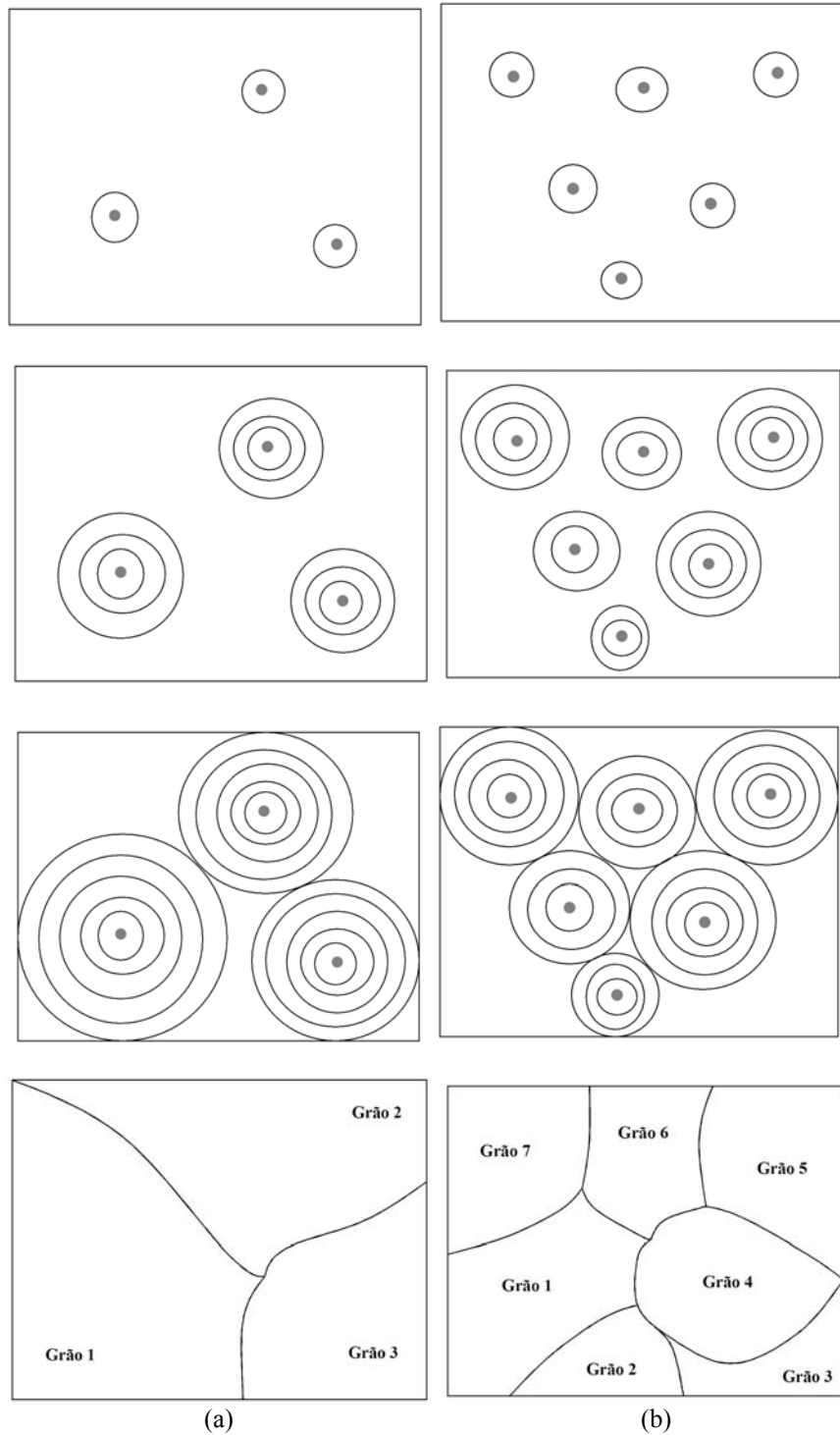


**Figura 5.10.** Desenho esquemático do crescimento dos grãos devido à rugosidade das interfaces.

Os argumentos apresentados até aqui indicam que os grãos das amostras  ${}^4M_{475}^{\circ}C$  e  ${}^4M_{500}^{\circ}C$  cresceram através de um processo anômalo. Na literatura existem vários trabalhos mostrando crescimento anormal de grãos em materiais massivos [24, 14]. Este tipo de crescimento anômalo também se caracteriza pelo crescimento de alguns poucos grãos que começam a se expandir, consumindo os grãos menores que os cercam. Tais grãos atingem diâmetros muito grandes fazendo com que a estrutura original do filme seja substituída por um arranjo de poucos grãos grandes [2].

Na referência [25], a cinética deste tipo de crescimento é tratada em termos do tamanho relativo dos maiores grãos presentes em uma amostra. Tais grãos normalmente são associados com taxas de crescimento mais altas do que as dos grãos menores. Essa vantagem em tamanho permite que esses grãos maiores continuem crescendo mais rápido que seus vizinhos, aumentando ainda mais a disparidade das taxas de crescimento em relação aos grãos menores. Esta diferença de tamanho de grãos presentes em um mesmo filme foi observada neste trabalho na amostra  ${}^4M_{462}^{\circ}C$ . Aqui o crescimento anormal está sendo observado de forma inédita em um filme fino e mostra o momento exato antes de se dar este crescimento. Os grãos maiores seriam os chamados grãos anormais, que deram início a este crescimento, resultando em grãos grandes nas amostras tratadas termicamente a 475 e 500°C.

Além disso, foi observado experimentalmente que os grãos da amostra tratada a 500°C são menores dos que os da amostra tratada a 475°C (Fig.5.4). Duas explicações podem ser consideradas para este caso. Uma delas é que este pode ser um problema estatístico, pois foi possível medir apenas três grãos na amostra  $M_{500}^{\circ}C$ , enquanto que na amostra  $M_{475}^{\circ}C$  foi medido o tamanho médio de sete grãos. A outra hipótese é a de que a 475°C tenha ocorrido, inicialmente, a nucleação de uma menor quantidade de grãos, como ilustrado esquematicamente na Fig.5.11(a). Assim, esses poucos grãos que nuclearam cresceram mais (horizontalmente), pois demoraram um tempo maior para encontrar uma barreira que os impedisse de continuar crescendo. Tal barreira seria um outro grão tão grande quanto ele próprio. Na amostra tratada a 500°C, por se tratar de uma temperatura mais alta, pode ter nucleado um número maior de grãos, como mostra a Fig.5.11(b). Estes grãos demoraram um tempo menor para encontrar outros grãos e assim serem impedidos de continuar crescendo. O resultado seria grãos menores.



**Figura 5.11.** Ilustração esquemática da nucleação de grãos vista de cima nas amostras (a)  ${}^4\text{M}_{475}^{\circ}\text{C}$  e (b)  ${}^4\text{M}_{500}^{\circ}\text{C}$ .

Para verificar esta hipótese está sendo projetado um novo conjunto de experimentos. Em uma primeira etapa seriam realizados tratamentos térmicos a temperaturas mais altas, entre 475 e 600°C, em vácuo durante uma hora. Uma segunda etapa compreenderia a

análises destas amostras. A Microscopia Eletrônica de Transmissão em visão transversal continuaria sendo usada e a análise em visão planar seria adicionada ao estudo. Também seriam realizadas análises com Microscopia Ótica e de Varredura, para obter diferentes características destas amostras.

A continuidade de um estudo mais aprofundado da deposição de filmes tipo mosaico pela técnica de *sputtering*, utilizando outros materiais para formar os filmes, é de extrema importância tanto para investigações mais aprofundadas sobre o fenômeno da eletromigração quanto em outras áreas, por exemplo, em revestimentos duros e superduros. Tais revestimentos são utilizados desde os anos 70 para proteger e, principalmente, aumentar a vida útil de ferramentas de corte usadas nas indústrias [27]. Atualmente a maioria desses revestimentos apresenta estrutura colunar. No entanto, pesquisas recentes [28] mostram que a substituição de filmes com grãos colunares por filmes com estrutura tipo mosaico está sendo considerada como alternativa para aumentar a dureza de recobrimentos duros. Hoje em dia esse tipo de revestimento é obtido através do bombardeamento com íons energéticos durante a deposição do filme. O resultado é um filme formado por grãos de dimensões nanométricas. A dureza máxima é atingida quando aproximadamente uma monocamada do material (por exemplo, nitreto) recobre a superfície dos nanocristais metálicos. No entanto, os danos causados pela irradiação do filme que está sendo depositado fazem com que o revestimento seja termicamente instável, prejudicando propriedades importantes da película protetora. O modo como os filmes tipo mosaico foram depositados nesta dissertação resulta em camadas formadas por grãos nanométricos recobertas por monocamadas de óxido. Parece possível então aplicar o método de deposição aqui desenvolvido para crescer os revestimentos. Isto eliminaria a necessidade do uso da irradiação que além de acarretar custos pode também prejudicar a resistência dos revestimentos.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a evolução da microestrutura de filmes finos de Al submetidos a diferentes temperaturas de recozimento. O principal objetivo foi analisar a evolução e o crescimento dos grãos presentes nestes filmes.

Para isso foram confeccionados dois tipos de filmes finos de Al, com morfologias distintas, através de processos diferentes de deposição. O produto final foi um filme com estrutura colunar e outro com estrutura tipo mosaico, formado por grãos de Al de dimensões nanométricas. Com isso provou-se que estas técnicas de deposição são reprodutíveis e confiáveis, pois os filmes obtidos aqui têm praticamente as mesmas características dos obtidos em trabalho anterior.

O filme colunar como depositado foi tratado termicamente a 500°C em vácuo por uma hora. Análises feitas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostraram que, mesmo depois de recozido, o filme manteve sua estrutura colunar, com grãos de mesmo tamanho. As interfaces planas observadas nos grãos colunares estão relacionadas com as tensões superficiais. Possivelmente tais tensões estão equilibradas fazendo com que as fronteiras de grãos fiquem estáveis frente a movimentos. Além disso, fronteiras planas não geram uma diferença de pressão entre estes grãos, resultando em uma variação de energia livre praticamente nula. A porosidade presente entre as colunas também contribuiu para que o crescimento dos grãos colunares não tenha se desenvolvido de maneira mais eficiente. Esta porosidade aumentou a distância de um grão a outro, exigindo assim maior energia de ativação para que os saltos atômicos entre grãos acontecessem.

Diferentemente do comportamento observado no filme tipo colunar, o filme tipo mosaico respondeu de maneira distinta quando recozido em diferentes temperaturas por uma hora em vácuo. Os resultados obtidos foram surpreendentes:

- i) até 462°C observou-se, a partir das imagens obtidas por MET, um crescimento gradual dos grãos. Este crescimento foi analisado usando a teoria clássica de LSW adaptada para grãos. Com base nesta teoria aplicou-se a lei parabólica para

descrever os dados experimentais. O resultado obtido com este ajuste comprovou que os grãos das amostras estudadas neste trabalho aumentam de tamanho obedecendo ao crescimento chamado normal.

- ii) para temperaturas acima de  $462^{\circ}\text{C}$  observou-se um crescimento abrupto dos grãos. O filme deixou de ser do tipo mosaico e passou a apresentar grãos com tamanho máximo de até  $\approx 1500$  nm de comprimento. As fronteiras de grão curvas observadas na amostra  ${}^4\text{M}_{462^{\circ}\text{C}}$  levaram a uma interpretação fenomenológica para explicar este crescimento. Esta interpretação está baseada na diferença de energia livre entre os grãos e na velocidade mínima de movimento das interfaces. A combinação destes fatores indica uma forte tendência de que estes grãos tenham crescido obedecendo a um mecanismo comumente chamado de crescimento anômalo de grãos.

Um resultado importante obtido com este trabalho foi o registro do instante pré-crescimento anormal, representado aqui pela amostra tratada termicamente a  $462^{\circ}\text{C}$ . Pode-se dizer que ela representa de fato tal instante, pois a amostra recozida a  $450^{\circ}\text{C}$  ainda tem uma estrutura do tipo mosaico e a recozida a  $475^{\circ}\text{C}$  já apresenta grãos grandes.

O fato dos grãos presentes no filme tipo mosaico terem crescido diminui a quantidade de fronteiras de grão. Em interconexões de Al as fronteiras de grão triplas podem servir de centros de divergência de fluxo atômico, levando a supersaturação de vacâncias e se tornando locais de nucleação e crescimento de cavidades. Tais cavidades podem levar a ruptura da interconexão, causando falha por eletromigração. A comprovação experimental deste fato pode ser feita através da realização de medidas de resistividade elétrica em interconexões de filmes de Al, tanto com estrutura mosaico como-depositado como os com grãos já grandes. Este estudo está planejado e será uma continuidade do presente trabalho. Para efeitos de comparação, este mesmo estudo também será realizado com os grãos tipo colunar, pois estes são comumente usados na indústria.

No entanto, outras dúvidas ainda permanecem. Se a espessura do filme tipo mosaico fosse variada, os resultados se repetiriam? A hipótese de que o tamanho médio dos grãos observados nas amostras tipo mosaico recozidas a  $475$  e  $500^{\circ}\text{C}$  tende a diminuir a medida



que se aumenta a temperatura de tratamento é verdadeira? As fronteiras de grãos curvas são realmente as principais responsáveis pelo crescimento anormal dos grãos nas amostras tratadas a 475 e 500°C? Existe um modelo teórico que se aplique a estes casos, a exemplo da lei parabólica para as amostras recozidas até 462°C?

Estas dúvidas abrem caminhos para novas explorações no que diz respeito ao crescimento de grãos. Elas servem de motivação para dar continuidade ao presente estudo e reforçam a importância e riqueza do material aqui apresentado. Acredita-se que o esclarecimento destas e de outras dúvidas resultará em um material de grande importância acadêmica e tecnológica. Além disso, a maneira inovadora de deposição utilizada para crescer os filmes finos de Al tipo mosaico, desenvolvida neste trabalho, pode servir como base para formar filmes compostos por outros materiais. Um candidato a ser testado seria o Cu, que hoje em dia é amplamente usado em interconexões e que também apresenta falhas por eletromigração.

Finalmente, cabe ressaltar que os resultados aqui apresentados talvez possam ser utilizados com outros propósitos. Filmes a base de nitretos de Titânio, entre outros, com grãos nanoscópicos (i.e. microestrutura tipo mosaico) têm sido produzidos utilizando técnicas de deposição e irradiação iônica *in situ*, onde se mostra que este tipo de arranjo estrutural introduz um aumento da resistência mecânica de revestimentos protetores. Haverá possibilidade de inovação no processo de produção destes filmes utilizando o método descrito no Capítulo 3? Podem os mesmos apresentar crescimento anormal como observado no presente trabalho? Em caso afirmativo, para qual temperatura isto ocorre?

Conclui-se, portanto, que esta dissertação apresenta um conjunto de resultados que demonstram um efeito de crescimento de grãos bastante peculiar, em uma faixa de temperatura muito estreita. O tratamento térmico controlado permite que sejam obtidos grãos que variam de  $\approx 30$  nm a mais de 1000 nm, em média. A análise dos dados e a interpretação dos resultados mostram que o fenômeno tem potencial para ser explorado positivamente, visando reduzir falhas por eletromigração em circuitos integrados e aprimorando áreas como a de recobrimentos duros e superduros. Além disso, o trabalho apresenta novas questões científicas e potencial tecnológico visando distintas aplicações.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. N. Tu; J. Appl. Phys., 94, 9 (2003) 5451.
- [2] D. A. Porter, K. E. Easterling; Phase Transformation in Metals and Alloys, 2 ed., London: Chapman & Hall, 1992.
- [3] A. Kelly, G. W. Groves, P. Kidd; Crystallography and Crystal Defects, 2 ed., Willey, 2000.
- [4] C. V. Thompson, R. Carel; J. Mech. Phys. Solids., 44, 5 (1996) 657.
- [5] R. C. Jaeger; Introduction to Microelectronic Fabrication (Modular Series on Solid State Devices, v. 5), Addison-Wesley Publishing Company, 1993.
- [6] W. -K. Chu, J. W. Mayer, M. -A. Nicolet; Backscattering Spectrometry, New York: Academic Press, 1978.
- [7] J. R. Tesmer, M. Nastasi; Handbook of Modern Ion Beam Material Analysis, Pittsburg: Materials Research Society, 1995.
- [8] L. R. Doolittle; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 9 (1985) 344
- [9] A. F. Padilha; Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- [10] D. B. Williams, C. B. Carter; Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science, New York: Plenum Press, 1996.
- [11] D. Chescoe, P. J. Goodhew; The Operation of the Transmission Electron Microscope, New York: Oxford University Press, 1984.
- [12] L. Reimer; Transmission Electron Microscopy, 3 ed., 1993.
- [13] C. S. Camacho; Influência de Bolhas de Hélio e da Microestrutura Sobre a Evolução Térmica de Filmes Finos de Alumínio Implantados com Cobre. Dissertação (Mestrado em Física) Programa de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2002).
- [14] Koo J. B., Yoon D. Y., Henry M. F.; Metall. And Mater. Trans. A-Phys. Metall. and Mater. Science, 33 (2002) 3803
- [15] C. J. Meechan, J. A. Brinkman; Phys. Rev., 103, 5 (1956) 1193.
- [16] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov; J. Phys. Chem. Solids, 19, 1/2 (1961) 35.
- [17] C. Z. Wagner; Elektrochem., 65 (1961) 581.
- [18] N. Canikoglu, N. Toplan, K. Yildiz, H. O. Toplan; Ceramics Int., 32 (2006) 127
- [19] M. Hillert; Acta Metall., 13 (1965) 227.
- [20] L. C. Brown; Acta Metall., 37 (1989) 71.
- [21] S. D. Coughlan, M. A. Fortes; Scripta Metall. Mater., 28 (1993) 1471.
- [22] P. R. Rios; Scripta Mater., 40, 6 (1999) 665.
- [23] Schlenker T., Valero M. L., Schoock H. W., Werner J. H.; J. Crystal Growth, 264 (2004) 178

- [24] Choi J. S., Yoon D. Y.; *ISIJ Int.*, 43 (2003) 245
- [25] P. R. Rios, M. E. Glicksman; *Acta Mater.*, 54 (2006) 5313
- [26] C. S. Camacho, P. F. P. Fichtner, F. C. Zawislak, G. Feldmann; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 792 (2004) R7.10.1
- [27] J. Musil; *Surf. And Coat. Tech.*, 125 (2000) 322
- [28] S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka; *Thin Solid Films*, 476 (2005) 1
- [29] W. Kern, D. A. Puotinen; *RCA Rev.* 31 (1970) 187