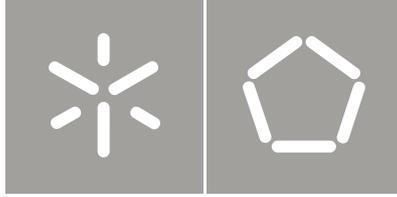




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

César André De Sá Martins

Produção de filmes finos de oxinitretos de alumínio e cromo por técnicas de PVD e sua caracterização em termos de propriedades físicas e químicas



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

César André De Sá Martins

Produção de filmes finos de oxinitretos de
alumínio e crómio por técnicas de PVD e sua
caracterização em termos de propriedades
físicas e químicas

Tese de Mestrado
Micro/Nano Tecnologias

Trabalho efectuado sob a orientação da
Professora Doutora Graça Maria Henriques Minas

Co-Orientador:
Professor Doutor Luís António Carvalho Gachineiro da
Cunha

Tese realizada sob a orientação científica da
Doutora Graça Minas e co-orientação
Do Doutor Luís Cunha, ambos Professores da
Universidade do Minho

Resumo

Este trabalho visa apresentar todo o processo de produção de um conjunto de filmes finos de oxinitreto de alumínio e de cromo e a sua caracterização química e física. O carácter inovador deste trabalho é desenvolver, e caracterizar este tipo de filmes finos, produzidos de forma económica, usando uma só configuração de câmara de deposição e usando somente uma garrafa de gás reactivo (N_2 e O_2 numa proporção de 17:3, respectivamente), além do gás de trabalho (Ar). Um dos principais objectivos deste trabalho além de obter os filmes de oxinitreto de cromo e de alumínio, é caracterizá-los opticamente. Espera-se que a variação gradativa da composição, resultante da produção dos filmes com variação do fluxo de gases reactivos, permita obter filmes com variação gradativa das propriedades ópticas, nomeadamente o índice de refração.

A composição química dos filmes de oxinitreto de alumínio produzidos variou desde uma concentração de alumínio de 100% (neste caso o filme é de alumínio e não de oxinitreto de alumínio) até 40% sendo a restante percentagem de oxigénio ou azoto. Para o oxinitreto de cromo a concentração de cromo variou entre 75% e 33% sendo a restante percentagem de oxigénio ou azoto, destacando-se também em três zonas, dependendo das condições de produção.

A estrutura cristalina dos filmes produzidos de oxinitreto de alumínio revelou, para menores fluxos gasosos, grãos cristalinos de alumínio, em que foram detectados picos de difracção correspondentes aos planos cristalográficos (1 1 1) e (2 0 0) da estrutura cúbica de faces centradas (fcc) do Alumínio. Neste caso a direcção preferencial de crescimento parece ser (111). No caso dos filmes de oxinitreto de cromo detectaram-se grãos cristalinos de nitreto de cromo (CrN). Detectam-se picos de difracção correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) da estrutura fcc do CrN.

A transmitância dos filmes de oxinitreto de alumínio produzidos com menor fluxo e de todos os filmes de oxinitreto de cromo foi nula, devido a serem filmes opacos na região visível do espectro electromagnético. Quanto à reflectância no oxinitreto de alumínio e oxinitreto de cromo o comportamento variou, dependendo da sua composição.

Este trabalho apresenta uma caracterização num grande espectro de fluxos de mistura de oxigénio e azoto na produção de oxinitreto de alumínio e oxinitreto de cromo, sendo ponto de partida para trabalhos futuros.

Abstract

This work presents the whole process of producing a set of oxynitride thin films of aluminum and chromium and their chemical and physical characterization. The innovative nature of this work is to develop and characterize this type of thin films produced economically using a single deposition chamber configuration and using only a bottle of reactive gas (N₂ and O₂ at a ratio of 17:3, respectively) beyond the working gas (Ar). One of the main objectives of this work in addition to obtaining the oxynitride films of chromium and aluminum is optically characterize them. It is hoped that the gradual change of the composition, resulting in production of films with a variation of the flow of reactive gases, capable of producing films with gradual variation of optical properties, namely the index of refraction.

The chemical composition of aluminum oxynitride films produced ranged from a concentration of 100% aluminum (in this case the film is not Aluminium oxynitride and aluminum) to 40% and the remaining percentage of oxygen or nitrogen. For the oxynitride chromium concentration of chromium ranged between 75% and 33% and the remaining percentage of oxygen or nitrogen, especially also in three areas, depending on production conditions.

The crystal structure of the films produced in aluminum oxynitride showed for smaller gas flows, crystalline grains of aluminum, that were detected diffraction peaks corresponding to the crystallographic planes (1 1 1) and (2 0 0) of the face-centered cubic structure (fcc) Aluminum. In this case the preferred direction of growth seems to be (111). In the case of chromium oxynitride films were found to be crystalline grains of chromium nitride (CrN). Are detectable diffraction peaks corresponding to planes (1 1 1), (2 0 0) and (2 2 0) fcc structure of CrN.

The transmittance of the films of aluminum oxynitride produced with lower flow and all films of chromium oxynitride was zero, because they are opaque films in the visible electromagnetic spectrum. As for the reflectance of aluminum oxynitride and oxynitride chromium behavior varied, depending on their composition.

This work presents a characterization in a wide range of flows of nitrogen and oxygen mixture in the production of aluminum oxynitride and chromium oxynitride, and it is a starting point for future work.

Agradecimentos

No desenrolar deste trabalho várias pessoas contribuíram com as suas sugestões e conhecimento. Sem essa contribuição não seria possível o seu término pelo que não posso deixar de expressar o meu sincero agradecimento.

À Doutora Graça Minas, minha orientadora, agradeço a orientação dada, os conselhos, a simpatia, confiança e apoio no decorrer deste projecto. Tenho ainda a agradecer-lhe as sugestões feitas na dissertação e revisão final.

Ao Doutor Luís Cunha, meu co-orientador, pelos esclarecimentos, os conselhos, a simpatia, ajuda e sugestões sempre oportunas e muito úteis.

Ao Doutor Filipe Vaz, do Departamento de Física, pelo apoio na deposição dos filmes finos, os conselhos e a simpatia.

Ao Doutor Marc Torrel e ao Joel Borges, do Departamento de Física, pelas sugestões e também pela ajuda na deposição dos filmes finos.

Por fim mas não necessariamente em último lugar quero agradecer a todos que de uma forma directa ou indirecta contribuíram para a realização deste trabalho, o meu sincero obrigado.

Índice

Lista de figuras.....	XII
Lista de tabelas.....	XV
Lista de equações.....	XVI
Lista de símbolos.....	XVII
<u>Capítulo I - Introdução</u>	
1 Introdução.....	1
1.1 Oxinitreto de alumínio.....	4
1.2 Oxinitreto de cromo.....	4
1.3 Estrutura da tese.....	5
1.4 Referências.....	6
<u>Capítulo II - Preparação de filmes finos AlO_xN_y e CrO_xN_y</u>	
2.1 Deposição por Pulverização Catódica – <i>Sputtering</i>	7
2.2 Princípio e funcionamento da pulverização catódica.....	8
2.3 Pulverização em magnetrão.....	9
2.4 O plasma.....	12
2.5 Equipamento usado na deposição dos filmes de alumínio e cromo.....	13
2.6 Preparação das amostras.....	15
2.7 Parâmetros de deposição.....	16
2.9 Referências.....	18
<u>Capítulo III - Análise da Composição e Espessura dos filmes de AlO_xN_y e CrO_xN_y</u>	
3.1 Técnicas de análise.....	19
3.1.1 Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS)	19
3.1.2 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)	20
3.2 Caracterização da composição química e espessura dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.....	22
3.3 Caracterização da composição química e espessura dos filmes finos de oxinitreto de cromo.....	25

3.6	Taxa de deposição dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.....	27
3.7	Taxa de deposição dos filmes finos de oxinitreto de crómio.....	28
3.8	Potencial do alvo de alumínio.....	29
3.9	Potencial do alvo de crómio.....	30
3.10	Discussão.....	31
3.11	Referências.....	32

Capítulo IV - Caracterização Estrutural e Morfológica dos filmes finos de oxinitreto de alumínio e crómio

4.1	Caracterização estrutural.....	33
4.1.1	Difracção de raio-X (XRD)	33
4.1.2	Caracterização estrutural dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.....	36
4.1.3	Caracterização estrutural dos filmes finos de oxinitreto de crómio.....	40
4.2	Caracterização Morfológica.....	44
4.2.1	Caracterização Morfológica dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.....	46
4.2.2	Caracterização Morfológica dos filmes finos de oxinitreto de crómio.....	49
4.3	Discussão.....	51
4.4	Referências.....	52

Capítulo V – Propriedades Ópticas dos filmes finos de oxinitreto de alumínio e crómio

5.1	Propriedades ópticas dos filmes.....	53
5.2	Transmitância dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.....	56
5.3	Transmitância dos filmes finos de oxinitreto de crómio.....	56
5.4	Reflectância dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.....	58
5.5	Reflectância dos filmes finos de oxinitreto de crómio.....	60
5.6	Quantificação da cor dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.....	62
5.7	Quantificação da cor dos filmes finos de oxinitreto de crómio.....	63

5.8 Discussão.....	64
5.9 Referências.....	66

Conclusões – Conclusões e Trabalho futuro

6.1 Conclusões.....	67
6.2 Trabalho futuro.....	72

Lista de figuras

Figura 2.1 - Esquema representativo da pulverização catódica	9
Figura 2.2 - Esquema do alvo em magnetrão.....	10
Figura 2.3 - Zona de erosão do alvo.....	11
Figura 2.4 - a) Representação do plasma para um magnetrão balanceado. b) Representação do plasma para um magnetrão não balanceado.....	11
Figura 2.5 - Ilustração da produção de plasma pela colisão de electrões com os átomos de árgon.....	12
Figura 2.6 - Representação esquemática do processo de obtenção do plasma e respectiva imagem.....	13
Figura 2.7 - Equipamento usado na deposição dos filmes.....	14
Figura 3.1 - Princípio de funcionamento de um microscópio electrónico de varrimento.....	21
Figura 3.2 - Emissão de sinais resultantes da interacção do feixe de electrões com a amostra.....	22
Figura 3.3 - Variação composição química dos filmes de finos AlO_xN_y produzidos em função do fluxo da mistura gasosa reactiva.....	23
Figura 3.4 - Imagem SEM da secção transversal do filme de oxinitreto de alumínio depositado com um fluxo de mistura reactiva de 3.6 sccm.....	24
Figura 3.5 - Variação da composição química dos filmes finos de oxinitreto de crómio em função do fluxo dos gases reactivos.....	25
Figura 3.6 - Imagem SEM do filme de oxinitreto de crómio produzido com um fluxo de mistura gasosa de 2 sccm.....	26
Tabela 3.7 - Taxa de deposição dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.....	27
Figura 3.8 - Taxa de deposição dos filmes finos de oxinitreto de crómio.....	28
Figura 3.9 - Potencial do alvo de alumínio.....	29
Figura 3.10 - Potencial do alvo de crómio.....	30
Figura 4.1 - Representação esquemática da geometria de difracção no modo simétrico.....	35
Figura 4.2 - Difractograma de raios-X para os filmes de oxinitreto de alumínio da zona I e da zona T.....	36
Figura 4.3 - Variação da deformação medida no pico de difracção do plano (111) do alumínio, para os filmes finos de oxinitreto de alumínio, em função do fluxo de mistura.....	37

Figura 4.4 - Variação da deformação medida no pico de difracção do plano (200) do alumínio, para os filmes finos de oxinitreto de alumínio, em função do fluxo de mistura.....	38
Figura 4.5 – Tamanho de grão de Alumínio, para os filmes finos de oxinitreto de alumínio, em função do fluxo de mistura obtidos a partir do pico (1 1 1).....	39
Figura 4.6 - Difractograma de raios-X para os filmes de oxinitreto de crómio zona I, zona T e zona II.....	40
Figura 4.7 -Variação da deformação medida no pico de difracção do plano (111) do nitreto de crómio, para os filmes finos de oxinitreto de crómio, em função do fluxo de mistura.....	42
Figura 4.8 – Tamanho de grão para os filmes finos de oxinitreto de crómio, em função do fluxo de mistura.....	43
Figura 4.9 - Representação esquemática da influência da temperatura do substrato e pressão do gás de pulverização na estrutura dos revestimentos metálicos preparados por pulverização catódica.....	45
Figura 4.10 - Micrografia da secção transversal do filme produzido sem fluxo de mistura gasosa.....	46
Figura 4.11 - Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 1.3 sccm.....	46
Figura 4.12 - Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 2.6 sccm.....	47
Figura 4.13 - Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 3.8 sccm.....	47
Figura 4.14 - Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 5.0 sccm.....	48
Figura 4.15 - Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 11.3 sccm.....	48
Figura 4.16 - Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 2 sccm.....	49
Figura 4.17 - Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 4 sccm.....	50
Figura 4.18 - Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 8 sccm.....	50
Figura 5.1 - Interação de um feixe de luz com a amostra.....	53
Figura 5.2 - Coordenadas da cor L*, a* e b* no espaço de cor CIELAB.....	55
Figura 5.3 - Espectros de transmitância dos filmes de finos de oxinitreto de crómio zona III.....	57
Figura 5.4 - Índice de refracção dos filmes finos de oxinitreto de crómio produzidos com fluxo de gás reactivo de 28 sccm e 32 sccm.....	57
Figura 5.5 - Espectros de reflectância de dois dos filmes de finos de oxinitreto de alumínio da zona I.....	58
Figura 5.6 - Espectro de reflectância dos filmes de finos de oxinitreto de alumínio zona T.....	59
Figura 5.7 - Espectro de reflectância dos filmes de finos de oxinitreto de alumínio zona II.....	59
Figura 5.8 - Espectro de reflectância dos filmes de finos de oxinitreto de crómio zona I.....	60

Figura 5.9 - Espectro de reflectância dos filmes de finos de oxinitreto de cromo zona II.....	61
Figura 5.10 - Espectro de reflectância dos filmes de finos de oxinitreto de cromo zona III.....	61
Figura 5.11 - Coordenadas da cor do espaço CIELab-1976 dos filmes oxinitreto de alumínio.....	62
Figura 5.12 - Fotografia dos filmes da zona I a), zona T b) e zona II c).....	63
Figura 5.13 - Coordenadas da cor do espaço CIELab-1976 dos filmes oxinitreto de cromo.....	63

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Parâmetros de deposição dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.....	17
Tabela 2.1 - Parâmetros de deposição dos filmes finos de oxinitreto de crómio.....	17
Tabela 3.1 - Composição e espessura dos filmes de oxinitreto de alumínio	22
Tabela 3.2 - Composição química e espessura dos filmes de oxinitreto de crómio	25

Lista de Equações

Equação 4.1 - Lei de Bragg	34
Equação 4.2 - Deformação	38
Equação 4.3 - Fórmula de Scherrer.....	39

Lista de Abreviaturas e símbolos

Símbolo	Descrição
Å	Angstrom
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
AlO _x N _y	Oxinitreto de alumínio
Ar	Árgon
Cr	Crómio
Cr ₂ O ₃	Óxido de crómio
CrN	Nitreto de crómio
CrO _x N _y	Oxinitreto de crómio
DC	Corrente contínua
eV	Electrão volte
H	Hidrogénio
He	Hélio
IR	Infravermelho
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
keV	Kilo Electrão volte
N	Azoto
n	Índice de refração
nm	Nanómetros
O	Oxigénio
Pa	Pascal
PVD	Deposição física na fase de vapores
R	Reflectância
r.p.m	Rotações por minuto
RBS	Espectrometria de retrodispersão de Rutherford
RX	Raio-X
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento
Si	Silício
Tr	Transmitância
UV	Ultra violeta
XRD	Difracção de raio-X
θ	Ângulo

1. Introdução

A Introdução deste trabalho visa apresentar todo o processo que envolveu a “Produção de filmes finos de oxinitretos de alumínio e crómio por técnicas de PVD e sua caracterização em termos de propriedades físicas, químicas e ópticas.” Pretende ainda contextualizar e indicar razões da importância deste estudo, tendo em conta as propriedades dos filmes sintetizados, de forma a aferir a sua aplicabilidade e funcionalidade.

Os primeiros processos de deposição física na fase de vapores (PVD) foram realizados por Grove em 1852 [1], que conjuntamente com Plucker (1858), verificaram que, quando se estabelecia uma descarga entre dois eléctrodos colocados sob vácuo no interior de uma câmara, depositava-se lentamente, quer sobre o ânodo quer sobre as próprias paredes da câmara, uma camada fina de material constituinte do cátodo. Com o advento da revolução tecnológica desenvolveram-se sistemas de vácuo, fontes de alimentação, entre outros componentes, permitindo qualidade de produção e custos cada vez mais baixos [1,2].

Actualmente são produzidos filmes finos dos mais variados materiais através das técnicas de PVD, sendo a pulverização catódica reactiva uma das técnicas mais versáteis. O controlo rigoroso dos parâmetros de deposição, tais como a pressão inicial e a de trabalho, espécies químicas envolvidas (quer sejam de trabalho, quer sejam de reactivas) e respectivos fluxos, a temperatura do substrato, as potências e tensões/correntes de alimentação e polarização do substrato, permitem controlar a composição e, em consequência, as propriedades dos materiais depositados [1,2].

O material a ser depositado é transportado duma fonte (um alvo no caso da pulverização catódica) para os substratos, sendo que ambos estão no interior da mesma câmara. Em técnicas PVD, o processo de obtenção dos espécimes químicos que se pretendem depositar é um processo físico. O mais consensual refere que há dois métodos que usam processos físicos: evaporação e pulverização catódica [2].

O objectivo principal deste trabalho consiste na preparação de filmes finos multifuncionais, com base em filmes de oxinitreto metálico, MeN_xO_y , em que $Me =$ Alumínio ou Crómio, por pulverização catódica reactiva em magnetrão e caracterizar as propriedades ópticas tentando-se obter vários índices de refração ao variar o fluxo de gás reactivo. Variações na concentração de alumínio, oxigénio e azoto permitem a variação de índice de refração. As relações entre a composição química do filme e características físicas, estruturais e ópticas serão uma meta importante.

Os filmes multifuncionais são aplicados em diversas aplicações, normalmente em produtos de consumo de alta qualidade, tais como armações de óculos, pulseiras de relógio, relógios, telemóveis, artigos de joalheria, etc. Servem para fornecer protecção contra a corrosão e resistência ao desgaste, além de serem esteticamente agradáveis. As exigências para a obtenção de produtos de baixo custo são cada vez maiores, o que implica que se devem desenvolver processos para produzir uma gama variada de revestimentos sem alteração da geometria e composição da câmara, tais como mudança de alvos, etc. A constante mudança de alvo para obter diferentes filmes multifuncionais é um processo economicamente caro. A importância da produção do conjunto de filmes estudados neste trabalho resulta do facto de que a variação da pressão parcial de oxigénio e do azoto permite variar a composição dos filmes produzidos entre o "puro metal", os nitretos (razoavelmente condutores) e os óxidos iónicos, essencialmente isolantes [2].

Estes materiais exibem um grande número de excepcionais propriedades físicas, incluindo a dureza relativamente alta, alto ponto de fusão, estabilidade química e resistência à corrosão [3]. Estas propriedades estão relacionadas com o mecanismo de ligação, que compreende três tipos de ligação: metálica, iónica e covalente [4,5]. Combinando estas três ligações dá origem a uma nova classe de materiais, os oxinitretos. A importância desta classe de materiais é baseada facto do oxigénio ser muito mais reactivo do que o azoto, com uma pequena quantidade de oxigénio induz a produção de ligações iónicas e ligações covalentes [6].

Este facto cria uma nova estrutura com diferentes propriedades, ópticas, eléctricas e mecânicas. O controlo da razão de óxido / nitreto permite o ajuste da ordem cristalografia entre óxido e nitreto e, em consequência, as propriedades electrónicas dos materiais. Entre o grupo de oxinitretos possível, os filmes finos de oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y) podem ter algumas aplicações interessantes em diferentes campos tecnológicos, devido a uma grande diferença nos dois materiais de base: nitreto de alumínio (AlN) e óxido de alumínio (Al_2O_3) [6].

No entanto, o conhecimento disponível sobre este sistema em particular é ainda muito reduzida e sua aplicação é ainda muito limitada. De qualquer forma à semelhança dos outros sistemas de oxinitreto já estudados, a grande variação entre as propriedades dos filmes de Al_2O_3 e os de AlN abre um número significativo de possíveis aplicações para o sistema $Al-N-O$, que numa primeira abordagem permitiria adequar as propriedades dos filmes de oxinitreto entre os dos filmes de puro óxido e nitreto, ou combinar algumas de suas vantagens, variando a concentração de oxigénio, alumínio e azoto no filme [7].

Quanto ao oxinitreto de cromo o CrN tem excelentes propriedades mecânicas, resistência à oxidação, estabilidade química, e tem sido usado para ferramentas de corte, moldes de plástico, metal e peças de atrito [8]. Ele também encontra aplicações na indústria automóvel como revestimentos lubrificados para sistemas tribológicos. Também são usados em moldes e pinos para fundição de alumínio, onde a resistência mecânica, a resistência à oxidação e a alta temperatura são requeridos [9]. Além disso, Cr_2O_3 tem bastante resistência mecânica e uma dureza relativamente alta. Em termos de aplicações baseadas em óptica, os filmes finos de Cr_2O_3 são usados para transmissores de infravermelho (IR) [6,10].

1.1 Oxinitreto de alumínio

Os filmes de oxinitreto de alumínio (AlO_xN_y) combinam as propriedades de dois grupos de materiais, os óxidos e os nitretos [11-14]. Estes filmes são aplicados como revestimentos de protecção contra o desgaste, contra a corrosão, em revestimentos ópticos, em áreas como a optoelectrónica, microelectrónica, assim como noutras áreas tecnológicas [12,14,15]. O AlO_xN_y é um material muito utilizado em filtros ópticos devido aos baixos coeficientes de extinção [5]. Há uma vasta possibilidade de variação da composição dos filmes de oxinitreto de alumínio produzidos com reflexo na variação das suas propriedades físicas e químicas [12,14].

Vários autores [15,16] já produziram oxinitretos de alumínio com vários fluxos de gás reactivo, mas não num tão largo espectro como realizarei neste trabalho, com análise das propriedades ópticas.

1.2 Oxinitreto de cromo

Os filmes de oxinitreto de cromo (CrO_xN_y), tais como os de AlO_xN_y , combinam as propriedades dos dois grupos de materiais, os óxidos e os nitretos [16-17]. Estes filmes são bastante aplicados na protecção de aços e aplicações decorativas, devido à possibilidade de obter cores distintas. Os filmes finos de oxinitreto de cromo apresentam várias cores que variam com a espessura e a composição [16]. Em comparação com o óxido de cromo (Cr_2O_3), têm uma elevada resistência à corrosão e podem apresentar uma melhor aderência [16].

Esta combinação de propriedades faz com que estes filmes sejam especialmente atraentes em aplicações onde as ferramentas são normalmente submetidas a ambientes agressivos, por exemplo, na indústria de injeção de plásticos, na qual o uso desses revestimentos pode substancialmente prolongar a vida útil das peças revestidas [17, 19].

Como no caso do oxinitreto de alumínio para o oxinitreto de cromo já foram produzidos por vários autores [18,19] oxinitretos de cromo com vários fluxos de gás reactivo, mas não num tão largo espectro como realizarei neste trabalho e com foco na análise das propriedades ópticas.

1.3 Estrutura da tese

Ao longo deste trabalho, será dada especial importância ao modo como a composição e estrutura dos filmes de AlO_xN_y e CrO_xN_y produzidos, influenciam algumas das suas propriedades físicas. Além disso este trabalho propõe dar a conhecer, o modo como as condições de deposição influenciam a composição química e estrutura, e em consequência, essas mesmas propriedades físicas.

Relativamente ao trabalho desenvolvido, importa referir que os filmes de AlO_xN_y e CrO_xN_y foram sintetizados por pulverização catódica reactiva em magnetrão com alimentação por corrente contínua (DC), usando alvos de Alumínio e Cromo puros, com temperaturas de substrato próximas dos 100°C . Além disso, e tendo em atenção as técnicas de análise a serem levadas a cabo neste trabalho, foram escolhidos para substratos o silício, com orientação (100) e vidro.

O capítulo II destina-se a abordar o processo experimental referente à preparação dos filmes finos de AlO_xN_y e CrO_xN_y assim como a sua descrição da técnica e do equipamento usado no processo de deposição.

No capítulo III são apresentados os conceitos fundamentais e resultados relativos às técnicas usadas na caracterização básica dos filmes finos preparados: composição química, espessura, através de imagens de Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM), taxa de deposição e potencial do alvo.

No capítulo IV é apresentado, a caracterização estrutural através da difracção de raio-X (XRD) e caracterização Morfológica. Este capítulo apresenta os conceitos fundamentais relativos às técnicas usadas e analisa os resultados experimentais obtidos no que diz respeito à estrutura e à morfologia dos filmes.

O capítulo V destina-se a abordar as propriedades ópticas dos filmes e a sua caracterização. Apresentando resultados de espectroscopia de transmitância, reflectância e medidas da cor dos filmes de oxinitreto de alumínio e oxinitreto de cromo produzidos.

Por último são discutidas as conclusões.

1.4 Referências

- [1] A. Bhushan, Handbook of nanotechnology, Boston, Springer, (2004) 197 – 233.
- [2] C. Tavares, Tese de doutoramento, Técnicas de Preparação das Multicamadas de TiAlN/Mo, Universidade do Minho (2002) 5-9
- [3] S.T. Oyama, Blackie Academic & Professional, New York (1996).
- [4] J.L. Calais, Adv. Phys. 26 (1977) 847–885.
- [5] K. Schwarz, Solid State Mater. Sci. 13 (1987) 211– 257.
- [6] J. Borges, F. Vaz, L. Marques, Applied Surface Science 257 (2010) 1478–1483
- [7] L. Igor, B. David, Journal of the American Ceramic Society 81 (1998) 1995–2012.
- [8] T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, Thin Solid Films 407 (2002) 118–121.
- [9] V. Ezirmik, E. Senel, K. Kazmanli, A. Erdemir, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 866–870.
- [10] N. Popovici, M.L. Paramês, R.C. Silva, O. Monnerea, Appl. Phys. A 79 (2004) 1409–1411.
- [11] Y. Lin, J. Cheng, Y. Ding and W. Wang, optical review Vol.16, No. 3 (2009) 400–403
- [12] W. Xiao, X. Jiang, Journal of Crystal Growth 264 (2004) 165–171
- [13] N. Parreira, T. Polcar, N. Martin, O. Banakh, Plasma Process. Polym. (2007), 4, S69–S75
- [14] S. Dreera, R. Krismerb, P. Wilhartitzc, G.Friedbacher, Thin Solid Films, 354, (1999) 43-49
- [15] P. Drusedau, T. Neubert, Surface and Coatings Technology 163 –164 (2003) 164–168
- [16] S. Agouram, F. Bodart, Surface and Coatings Technology 180 - 181 (2004) 164–168
- [17] T. Wierzchon, I. Ulbin-Pokorska, Surface and Coatings Technology, (2000), 274 -279
- [18] A. Cristobal, A. Conde, J. Housden, T.J. Tate, Thin Solid Films 484 (2005) 238 – 244
- [19] C. Nunes, V. Teixeira, M.L. Prates, N.P. Barradas, Thin Solid Films 442 (2003) 173–178

2. Preparação de filmes finos AlO_xN_y e CrO_xN_y

Este capítulo destina-se a abordar o processo experimental referente à preparação dos filmes finos de AlO_xN_y e CrO_xN_y à descrição da técnica e do equipamento usado no processo de deposição.

2.1 Deposição por Pulverização Catódica - *Sputtering*

A deposição por pulverização catódica “*sputtering*” é uma técnica que se baseia no bombardeamento de um alvo sólido com iões (Árgon, Oxigénio e Azoto), que resulta na erosão, e conseqüente remoção de átomos da sua superfície. Este bombardeamento da superfície resulta também na emissão de electrões e fotões [1]. Existem diversas variações deste processo básico em laboratórios de todo o mundo, permitindo produzir filmes finos dos mais variados materiais, em que o trabalho laboratorial pode ser facilmente aplicado ao nível industrial [1,2]. Esta técnica possui uma gama alargada de aplicações e é caracterizada por ser muito versátil, uma vez que permite controlar um grande número de parâmetros de deposição de forma a alterar as propriedades do produto final e a qualidade dos filmes produzidos [3]. De entre estes, podem destacar-se as áreas quer da microelectrónica, sendo elas a produção de semicondutores, materiais fotovoltaicos [4, 5], indústria automóvel, sensores [6], vidros decorativos, dispositivos ópticos [7], entre outros.

Existem diferentes tipos de pulverização catódica, dependendo do modo como ou onde é gerado o plasma. A formação do plasma pode suceder por excitação em corrente contínua, para alvos bons condutores (descarga luminescente), em rádio frequência, (essencialmente utilizada na deposição de materiais a partir de alvos isolantes) e, de uma forma mais sofisticada, em corrente pulsada (em crescente utilização) [3].

2.2 Princípio e funcionamento da pulverização catódica

O processo de pulverização inicia-se quando é introduzido na câmara de vácuo um gás inerte (geralmente o Argon), chamado gás de trabalho, que é ionizado positivamente por uma diferença de potencial aplicada entre o alvo e a câmara.

Este processo dá-se com a formação de um plasma. Este é constituído por iões do gás inerte e de outros gases inseridos na câmara, electrões, átomos e aglomerados de átomos.

No caso da pulverização catódica alimentada por fonte de corrente contínua (DC), o alvo fica polarizado negativamente e atrai os iões do gás de trabalho (Argon), originados pelo campo eléctrico criado pela diferença de potencial no interior da câmara, que chocam o alvo fazendo com que átomos da superfície sejam retirados, por troca de momento. Os átomos retirados movem-se em todas as direcções, mas preferencialmente na direcção perpendicular ao alvo, onde o substrato está colocado e onde alguns átomos acabam por se depositar, figura 2.1.

As condições presentes dentro da câmara de vácuo são determinantes em todo o processo de pulverização. A pressão interna da câmara, a temperatura do substrato, o tipo e fluxo dos gases introduzidos são determinantes para o tipo de filme fino produzido [1].

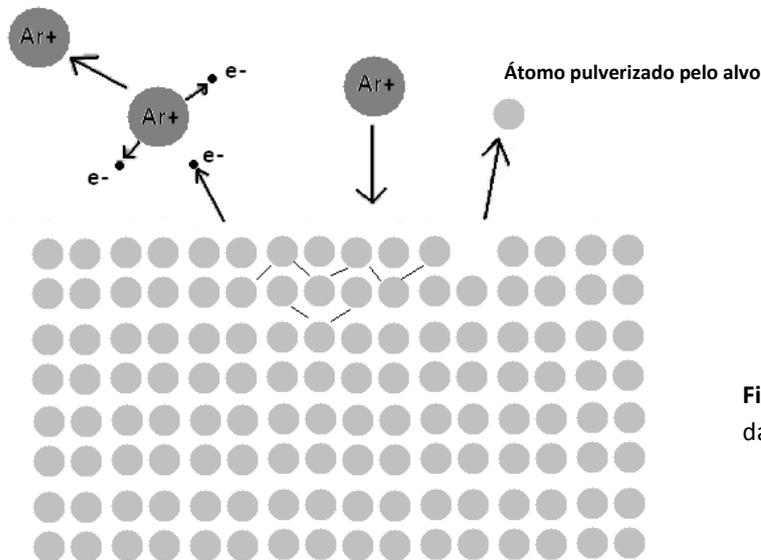


Figura 2.1 – Esquema representativo da pulverização catódica [1].

2.3 Pulverização em magnetrão

Na Pulverização Catódica DC por Magnetron utiliza-se um magnetron colocado atrás do alvo de modo a confinar o plasma produzido durante a deposição. Este confinamento é o resultado do aprisionamento de electrões perto da superfície do alvo devido ao campo magnético produzido pelo magnetron. Devido a este campo, os electrões são obrigados a descrever trajectórias do tipo helicoidal à volta das linhas de força do campo magnético. Desta forma, aumenta-se bastante a distância percorrida pelos electrões entre o cátodo e o ânodo, originando-se assim um aumento significativo na probabilidade de colisão dos electrões com os átomos de gás e na consequente ionização. A forma de magnetron utilizada é do tipo plano (Figura 2.2). Na parte traseira do alvo é acoplado o sistema de magnetron, que induz um campo magnético à superfície [8].

A eficiência de ionização, através do sistema de magnetron, permite que a pulverização se faça a tensões de trabalho relativamente mais baixas, que haja uma redução no bombardeamento do substrato pelos electrões que terá como vantagem o aumento da taxa de deposição, que a pressão de trabalho seja menor e que o aumento de temperatura do substrato, causado pelo impacto de electrões, seja menor.

As baixas pressões de trabalho dentro da câmara são importantes na medida em que contribuem para a redução de impurezas nos filmes, e aumento da taxa de deposição.

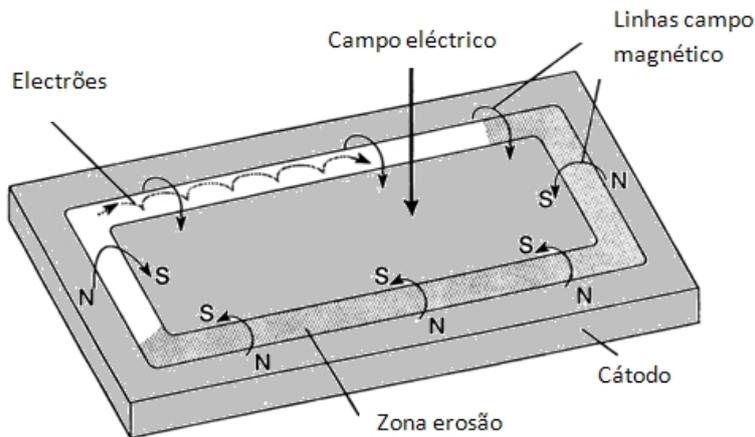


Figura 2.2 – Esquema do alvo em magnetron [2].

O confinamento do plasma, ou seja uma grande concentração do gás ionizado numa pequena região do espaço disponível na câmara de deposição, reduz a área de pulverização do alvo a uma área inferior a 30 % da sua área total, o que representa uma desvantagem entre todas as vantagens até agora enunciadas. A área do alvo onde ocorre a erosão é denominada de zona de erosão (figura 2.3). À medida que ocorre a sua erosão, as características do alvo alteram-se, o que pode levar a variações na taxa de pulverização dos átomos do metal, durante o seu período de vida útil, com consequente alteração nas propriedades do filme produzido [9]. No sentido de ultrapassar esta limitação, estão a ser desenvolvidos novos magnetrons, com a capacidade de serem balanceados no próprio local, mas a preparação dos filmes de oxinitreto de alumínio e cromo foram realizados por pulverização catódica em magnetron não balanceado em campo fechado.

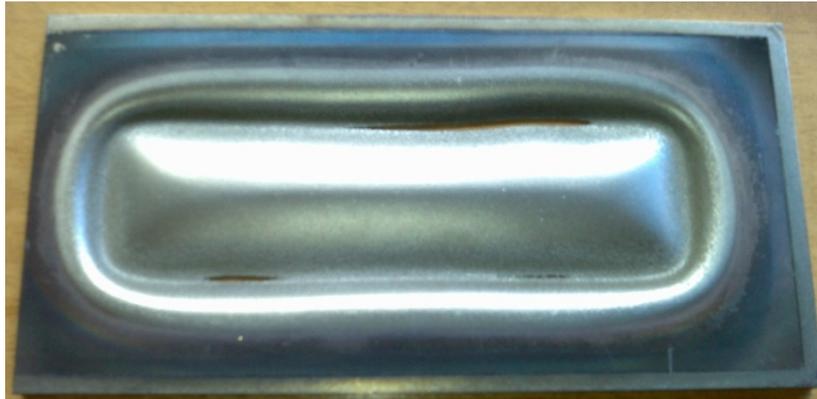


Figura 2.3 - Zona de erosão do alvo.

O facto de o magnetrão ser ou não balanceado, traduz-se em duas configurações distintas do magnetrão:

Tipo 1 - O magnetrão é balanceado e o plasma é fortemente confinado à região do alvo, ocupando uma região de distância aproximadamente 60 mm da sua superfície (figura 2.4a). Se o substrato se localiza dentro desta região, então os filmes produzidos são fortemente influenciados pelo bombardeamento iónico, se o substrato se localizar fora desta região o número de iões que atingem o substrato são insuficientes para alterar a estrutura do filme [9].

Tipo 2 - O magnetrão não é balanceado, quer isto dizer que nem todas as linhas do campo magnético são fechadas (figura 2.4b), algumas delas tomam a direcção do substrato e, conseqüentemente, alguns electrões secundários irão seguir nessa direcção, permitindo a ionização do gás de trabalho nessa região. Este foi o tipo de magnetrão usado na deposição dos filmes de oxinitreto de alumínio e crómio [9].

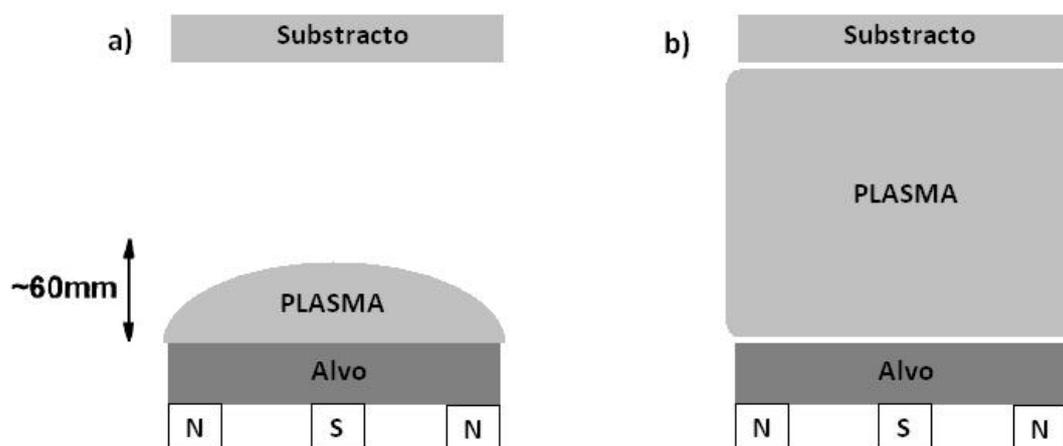


Figura 2.4 - a) representação do plasma para um magnetrão balanceado.
b) Representação do plasma para um magnetrão não balanceado [1].

2.4 O plasma

O plasma resulta da ionização do gás de trabalho (geralmente Árgon). Para que se proceda à ionização é fornecida energia ao gás de trabalho, que na pulverização catódica em magnetrão, consegue-se através da aplicação de campos eléctricos e magnéticos (quando se trabalha em magnetrão), obtendo-se o plasma a partir de uma descarga eléctrica luminosa a baixa pressão [10]. No início, a quantidade de iões e electrões existentes no gás é muito pequena sendo criada por interacção com radiação cósmica ou radiação radioactiva [11]. Contudo, após aplicação do campo eléctrico, estas partículas carregadas electricamente são aceleradas aumentando o número de colisões entre os electrões e os átomos neutros do gás, que acabam por receber energia suficiente para a produção de outras partículas carregadas (figura 2.5).

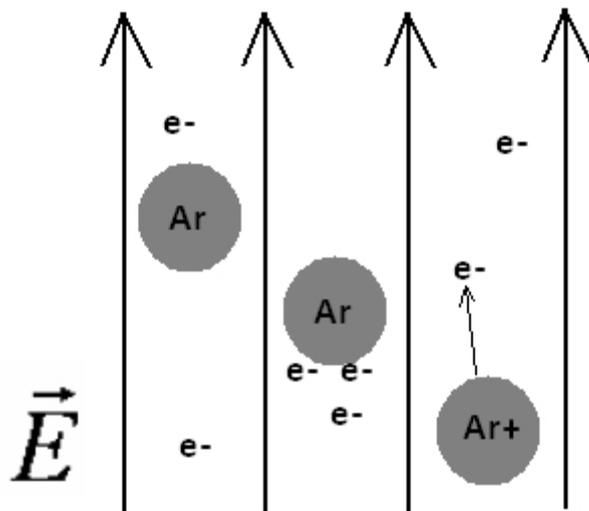


Figura 2.5 - ilustração da produção de plasma pela colisão de electrões com os átomos de argônio [1].

Para criar o plasma pode recorrer-se a uma variedade de fontes de alimentação que vão desde a corrente contínua, DC, até a corrente alternada, AC. Na pulverização catódica, em corrente contínua, gera-se uma diferença de potencial da ordem das centenas de volts entre o porta-substratos e o magnetrão, criando um campo eléctrico bastante intenso, podendo-se observar (figura 2.6) a descarga eléctrica luminosa a baixa pressão (plasma).

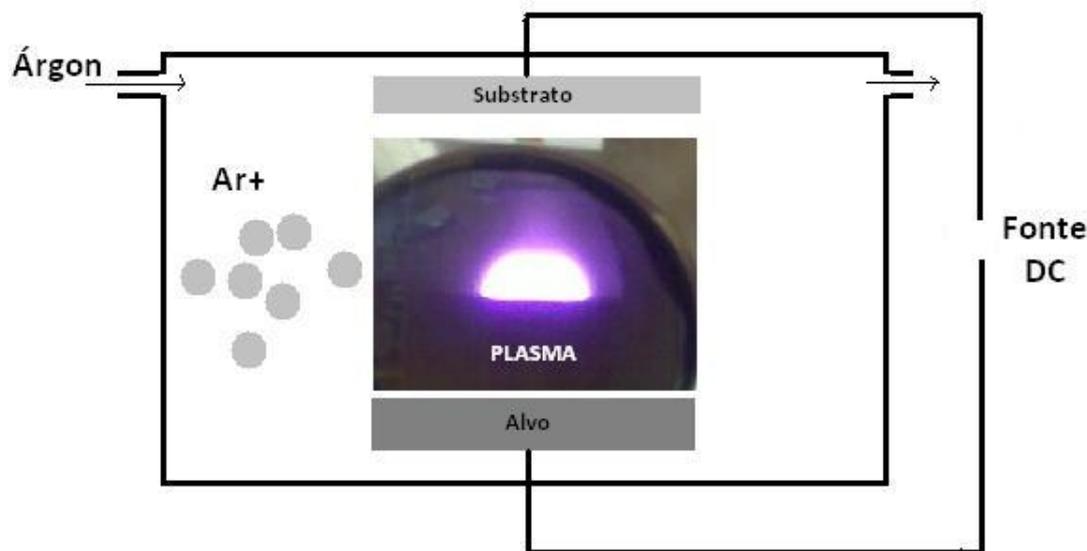


Figura 2.6 - Representação esquemática do processo de obtenção do plasma e respectiva imagem.

Tendo em conta o modo como o material é formado e o tipo de gases utilizados, a pulverização pode ser classificada: como não reactiva, quando apenas é usado o gás de trabalho; e reactiva, quando, além do gás de trabalho, são introduzidos outros gases, de substâncias que se pretende que entrem na composição dos filmes a produzir (gases reactivos). Na preparação dos filmes em estudo, foram utilizados dois gases reactivos, o oxigénio e o azoto. O gás de trabalho foi o argon.

2.5 Equipamento usado na deposição dos filmes de alumínio e cromo

Os filmes de oxinitreto de alumínio e cromo foram depositados num equipamento de pulverização catódica, construído no laboratório de filmes finos do Departamento de Física, no Campus de Azurém, na Universidade do Minho (figura 2.7). O sistema é composto, basicamente, por uma câmara de deposição, um sistema de vácuo, um sistema de controlo do fluxo de gás, um sistema eléctrico, para alimentar as fontes, aplicar polarização ou controlar a temperatura dos substratos uma antecâmara e uma unidade de controlo. A câmara de deposição tem uma forma cilíndrica, com um diâmetro de aproximadamente 0,4 m e um volume próximo de 0,14 m³.

Este sistema pode conter até quatro magnetrons; no caso das amostras depositadas no âmbito desta investigação, usou-se apenas um magnetron de forma rectangular, não balanceados do tipo 2 [12]. Os substratos foram colocados no centro da câmara de deposição num porta-substratos polarizado e com movimento de rotação de 9 rpm. O alvo tem a dimensão de $200 \times 100 \times 6 \text{ mm}^3$ localizado na frente do magnetron e arrefecido por água.



Figura 2.7 - Equipamento usado na deposição dos filmes.

O sistema de vácuo é constituído por duas bombas rotativas e por uma bomba turbomolecular. O vácuo primário na câmara (entre 0,3 e 0,4 Pa) é realizado por duas bombas rotativas paralelas: uma Trivac D8B e uma Balzers DUO 012A, com velocidades nominais de bombeamento de 2,36 L/se 3,33 L/s, respectivamente. A antecâmara está

associada a uma bomba rotativa E2M18 que permite aplicar um vácuo primário na ordem dos 2 Pa. Após atingido esse vácuo, o porta-substratos é introduzido na câmara principal, através da válvula localizada entre a câmara principal e a antecâmara. Este procedimento permite que se obtenha mais rapidamente a pressão de base (inferior a 2×10^{-4} Pa), pretendida para a deposição dos filmes. O sistema eléctrico é composto por dois geradores Hüttinger DC, um PFG 2500 DC e um PFG 7500 DC, com um máximo de potência de 2,5 kW e 7,5 kW, respectivamente. O porta-substratos é conectado a uma destas fontes, o que permite a pré-limpeza iónica dos substratos (*etching*), assim como a polarização dos substratos (*bias*). As fontes de alimentação, bem como as diferentes válvulas, são controladas por computador.

2.6 Preparação das amostras

A escolha dos substratos a revestir foi feita de forma cuidadosa uma vez que ela está directamente relacionada com as posteriores análises necessárias ao estudo e comportamento dos materiais revestidos. Como já foi referido, os objectivos deste estudo são caracterizar os filmes sintetizados em termos de propriedades físicas, químicas e ópticas. Foram usadas as seguintes amostras:

- Silício com orientação (100), para caracterização da estrutura, da composição e da análise morfológica;
- Vidro, para caracterização das propriedades ópticas.

Todos os substratos foram submetidos a uma limpeza feita em duas etapas:

- Limpeza com solvente: utilizou-se o etanol e a acetona;
- Limpeza por pré-pulverização (*etching*): ajuda a limpar a superfície de impurezas que ainda não tenham sido removidas na etapa anterior, remover a camada da superfície oxidante e provocar micro defeitos na superfície do substrato no sentido de favorecer a nucleação dos filmes.

2.7 Parâmetros de deposição

Os filmes finos de oxinitretos de alumínio e cromo foram depositados por pulverização catódica em corrente contínua, em modo magnetron. Os filmes foram depositados nos substratos, colocados num suporte posicionado a 70 mm do alvo em todas as deposições, sem polarização e uma densidade de corrente D.C. constante de 75 A.m². Foi utilizada uma atmosfera composta por argon, oxigênio e azoto. O fluxo de Ar foi mantido constante a 70 sccm para todas as deposições. O fluxo de gases reactivos é proveniente duma garrafa de gás contendo uma mistura oxigênio e azoto, numa proporção 3/17 e foram feitas um conjunto de deposições em que o fluxo variou, para diferentes deposições entre 0 sccm e 40 sccm. A temperatura de deposição foi ajustada para um valor de aproximadamente 100°C (tabela 2.1 e 2.2). A temperatura dos substratos foi monitorizada com um termopar, posicionado próximo do porta-amostras, mas não em contacto directo com este uma vez que as deposições foram realizadas em rotação. Antes de cada deposição, fez-se limpeza do alvo, fazendo pulverização somente com argon, para evitar a contaminação dos novos filmes, devido a efeitos de envenenamento do alvo em resultado de deposições precedentes e assegurar igualmente uma temperatura de deposição praticamente constante dos substratos, durante o crescimento dos filmes.

Parâmetros	Al1	Al2	Al3	Al4	Al5	Al6	Al7	Al8	Al9
Φ (N ₂ +O ₂) (sccm)	0	1,3	2,7	3,8	5,0	6,3	7,5	8,7	11,3
P (N ₂ +O ₂) (Pa)	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,09
Φ (Ar) (sccm)	70								
P (Ar) (Pa)	0,30								
P (total) (Pa)	0	0,31	0,32	0,33	0,34	0,35	0,36	0,37	0,39
Tempo de deposição (s)	7200								
Temperatura (°C)	~100								
Polarização do substrato (V)	GND								
Densidade de corrente (A/m ²)	75								

Tabela 2.1 – Parâmetros de deposição dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.

Parâmetros	Cr1	Cr2	Cr3	Cr4	Cr5	Cr6	Cr7	Cr8	Cr9
Φ (N ₂ +O ₂) (sccm)	2	4	8	12	16	20	24	28	32
P (N ₂ +O ₂) (Pa)	0,02	0,03	0,06	0,10	0,13	0,16	0,19	0,22	0,26
Φ (Ar) (sccm)	70								
P (Ar) (Pa)	0,30								
P (total) (Pa)	0,32	0,33	0,36	0,40	0,43	0,46	0,49	0,52	0,56
Tempo de deposição (s)	7200								
Temperatura (°C)	~100								
Polarização do substrato (V)	GND								
Densidade de corrente (A/m ²)	75								

Tabela 2.2 – Parâmetros de deposição dos filmes finos de oxinitreto cromo.

2.8 Referências

- [1] M. Santos, Tese de mestrado, Universidade do Minho, Departamento de Física, (1998).
- [2] C. Tavares, Tese de doutoramento, Técnicas de Preparação das Multicamadas de TiAlN/Mo, Universidade do Minho (2002) 5-9 [3] M. Ohring, Academic Press, NY, 2002
- [4] M. Pinarsbasi, N. Maley, M.J. Kushner, A. Mayers, *Sci. Technol. A*, A7 (1989) 1210.
- [5] P. Carcia, Z. Li, *J. Appl. Phys. Commun.*, 11 (1992) 532.
- [6] G.E. Collins, N.R. Armstrong, J.W. Pankov, C. Oden, *Vac. Sci. Technol.*, (1993), pag 143 - 151.
- [7] P.J. Martin, M.A. Macleod, R.P. Netterfield, C.S. Pacey, *Appl. Opt.*, 22 (1983) 178.
- [8] L. I. Maissel and R. Gland, McGraw-Hill, New York, USA, 1970
- [9] R.D. Arnell, P. J. Kelly, *Surface and Coatings Technology*, 112 (1999) 170.
- [10] S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo, W.D. Westwood, *Handbook of plasma processing technology*, New Jersey, (1989) 523.
- [11] H. Conrads, M. Schmidt, *Plasma Sources Sci. Technol.* 9 (2000) 441–454.
- [12] N. Window, B. Savvides, *Journal of Vac. Sc. Technol.* A4 (1986) 196.

3. Análise da Composição e Espessura dos filmes de AlO_xN_y e CrO_xN_y

Neste capítulo são apresentados os conceitos fundamentais e resultados relativos as técnicas usadas na caracterização básica dos filmes finos preparados: composição química RBS (Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford), imagens SEM (Microscopia Electrónica de Varrimento), taxa de deposição, espessura e potencial do alvo.

3.1 Técnicas de análise

3.1.1 Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (RBS)

A composição elementar quantitativa dos filmes de oxinitreto de alumínio e cromo produzidos neste trabalho, foi obtida por espectrometria de retrodispersão de Rutherford (RBS).

A Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford é um dos métodos mais importantes de análise na determinação da composição química dos filmes finos [1]. A alteração na trajectória e na energia dos feixes de iões de elevada energia (MeV), quando estes interagem com os átomos de um material, permite identificar e quantificar a concentração elementar. Esta técnica baseia-se no bombardeamento da amostra com um feixe monoenergético de iões positivos, onde uma pequena fracção das partículas incidentes colide com os núcleos dos átomos da amostra, que vão perdendo energia e são retrodispersos [2]. Estes iões podem penetrar na amostra até uma profundidade de alguns micrómetros, perdendo energia ao longo da sua trajectória, consequência das colisões inelásticas com electrões, que originam processos de excitação electrónica, da ionização dos átomos da amostra. Alguns dos velozes iões incidentes com energia elevada (He^+ ou H^+) penetram através da nuvem electrónica e sofrem uma estreita interacção com os núcleos dos átomos alvo.

Assim, e apesar de haver bombardeamento de uma superfície, não se verifica ejeção significativa de átomos da amostra durante o processo, razão pela qual se pode considerar esta técnica como não destrutiva. O estudo relativo à composição da amostra é basicamente obtido a partir da análise das partículas dispersas, segundo ângulos superiores a 90° em relação à direcção de incidência, tendo como ponto de partida as diferenças de energia, devido às sucessivas colisões [3,4]. Os iões utilizados são acelerados devido a elevada tensão gerada por um acelerador do tipo Van de Graaff, sendo, posteriormente, focados e colimados em direcção à amostra a analisar.

A composição dos filmes produzidos foi realizada em IBA v9.2e FDN a 2 MeV com partículas alfa (He^{2+}) com ângulos de espalhamento de 140° (detector padrão) e 180° (detector anelar) e ângulos de incidência de 0° e 20° .

3.1.2 Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM)

As propriedades do substrato e do filme estão directamente relacionadas com a espessura do filme depositado. Ultimamente, assistiu-se ao desenvolvimento de uma série de métodos laboratoriais para medir a espessura dos revestimentos. Seja qual for o método usado deve ter-se em conta que em geral, o filme é uma camada muito fina que pode não ser perfeitamente uniforme e por isso o revestimento pode não ter a mesma espessura em toda a área da amostra.

Neste estudo, a espessura dos filmes depositados foi determinada por microscopia electrónica de varrimento (SEM – “*Scanning Electron Microscope*”), uma técnica destrutiva, uma vez que a amostra tem de ser cortada de forma a se obter uma secção transversal que permite a observação directa do revestimento. Para além disso a amostra é revestida com uma camada muito fina de ouro, ou carbono para ter condutividade suficiente e evitar a acumulação de carga devido ao bombardeamento electrónico [5].

O microscópio electrónico de varrimento usa electrões para obter a formação de imagem e oferece muitas vantagens em relação aos microscópios tradicionais (figura 3.1): tem uma grande profundidade de campo e uma resolução muito superior quando comparada com microscópios ópticos. Utilizando-se um equipamento Leica Cambridge 5526.

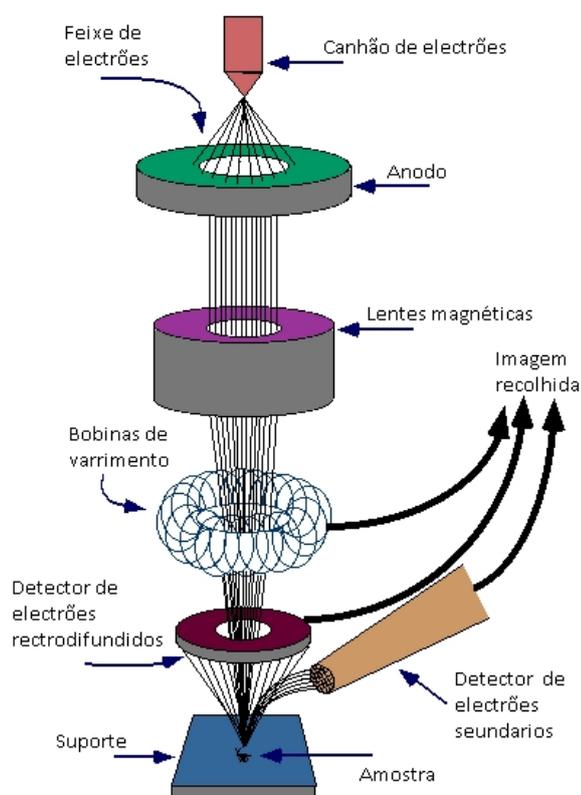


Figura 3.1 - Princípio de funcionamento de um microscópio electrónico de varrimento [6]

Quando o feixe de electroes incidente interage com a superfície da amostra, são emitidos fotões de raios-x e catodoluminescência e electrões de diferentes tipos: secundários, retrodifundidos, Auger (figura 3.2). A obtenção de informação em SEM é proveniente dos electrões secundários (resultantes da interacção entre os electrões incidentes e as orbitais dos átomos constituintes da amostra) e os electrões retrodifundidos [7]. Os electrões secundários permitem melhor informação sobre a topografia e os retrodifundidos são mais sensíveis ao número atómico dos átomos dos elementos constituintes da amostra.

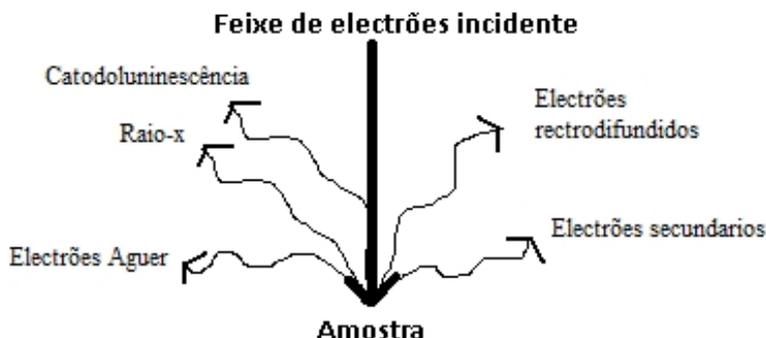


Figura 3.2 - Emissão de radiação e electrões resultantes da interacção do feixe de electrões com a amostra

[6]

3.2 Caracterização da composição química e espessura dos filmes finos de oxinitreto de alumínio

Como foi descrito na secção anterior, a caracterização da composição química dos filmes finos foi efectuada pela técnica de espectrometria de retrodispersão de Rutherford (RBS). A tabela 3.1 indica a composição e a espessura da series de 9 filmes finos depositados a partir do alvo de alumínio, produzidos com variação do fluxo de mistura de oxigénio e azoto, a espessura foi obtida por SEM. A incerteza nos resultados apresentados é 3%.

Fluxo de mistura (sccm)	Alumínio (at.%)	Oxigénio (at.%)	Azoto (at.%)	Espessura (nm)
0.0	100.0	0.0	0.0	3300
1.3	92.0	7.3	0.7	2800
2.6	88.6	8.1	3.2	3200
3.8	85.1	10.1	4.8	7500
5.0	69.9	16.2	13.9	5000
6.3	60.7	20.9	18.4	3500
7.5	40.0	60.0	0.0	600
8.7	40.0	60.0	0.0	400
11.3	40.0	60.0	0.0	400

Tabela 3.1 - Composição e espessura dos filmes de oxinitreto de alumínio.

Através da figura 3.3 é possível verificar que ao variar o fluxo de mistura se detecta três zonas bem distintas. Na zona I os filmes são constituídos maioritariamente por alumínio (superior a 85%), com a concentração de azoto e oxigénio a aumentar gradualmente. Nesta zona o fluxo dos gases reactivos é baixo (menor que 3,8 sccm), mas apesar da concentração de oxigénio na atmosfera reactiva ser muito menor que a de azoto, a maior reactividade do oxigénio faz com que a sua concentração nos filmes produzidos seja sempre superior à de azoto. A energia de ligação alumínio-oxigénio (1150 eV) [8] é cerca de 190 vezes maior que a energia de ligação alumínio-azoto (6.026 eV) [9]. Termodinamicamente a reacção com o oxigénio é mais favorável.

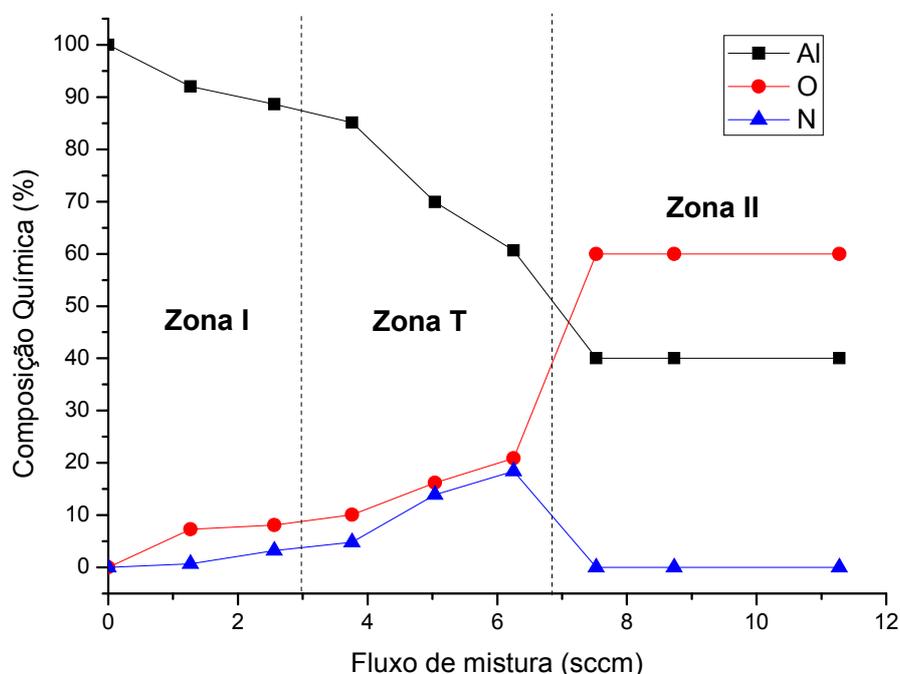


Figura 3.3 – Variação da composição química dos filmes de finos AlO_xN_y produzidos em função do fluxo da mistura gasosa reactiva.

Quanto à zona T (T de transição), localizada entre os 3.8 e 6.3 sccm, há uma diminuição mais significativa da concentração de alumínio com o aumento do fluxo dos gases reactivos. Essa diminuição é mais acentuada do que aquela que foi detectada para os aumentos de fluxo inferiores a 3.8 sccm. Consequentemente o aumento da concentração dos elementos não metálicos é maior, mas não se nota que a concentração de oxigénio se distinga do aumento de concentração do azoto.

A zona II é a zona onde, mesmo tendo em conta o erro experimental do RBS (3%), se deposita essencialmente óxido de alumínio. De acordo com os resultados de RBS a composição dos filmes corresponde ao óxido de alumínio estequiométrico (Al_2O_3).

Significa isto que, a partir do fluxo da mistura gasosa de 7.5 sccm, existe quantidade suficiente de oxigénio na atmosfera reactiva para impedir qualquer reacção do azoto com o alumínio. Por RBS não é detectada qualquer concentração de azoto nos filmes produzidos.

As espessuras dos filmes finos de oxinitreto de alumínio foram analisadas por Microscopia Electrónica de Varrimento - SEM. Na tabela 3.1 estão representadas as espessuras dos filmes produzidos.

O tempo de deposição de todos os filmes produzidos foi 2 horas. A espessura na zona I manteve-se aproximadamente constante, seguida de um aumento, para o início da zona T, onde decresce até ao início da zona II, e a partir desta zona permanece aproximadamente constante, mas menor que na zona I.

Na figura 3.4 pode ver-se a imagem SEM do filme produzido com um fluxo de mistura reactiva de 3.6 sccm e que permite ter uma ideia da morfologia da secção do filme e permite a obtenção da espessura do filme.

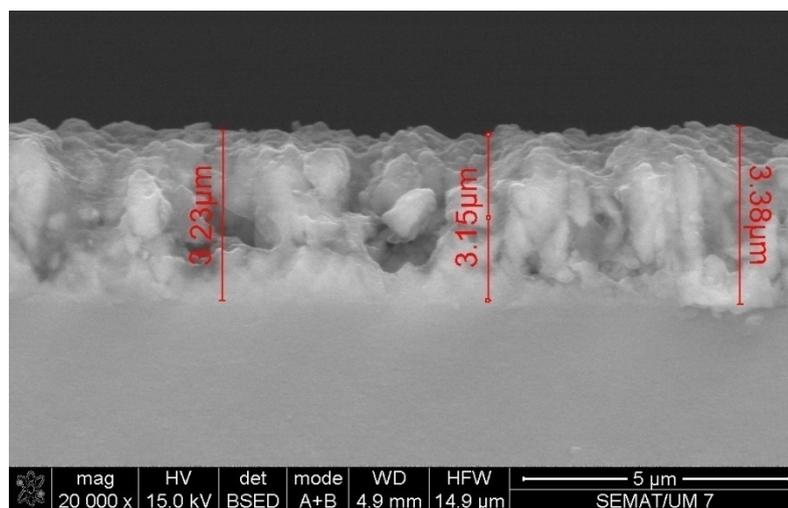


Figura 3.4 - Imagem SEM da secção transversal do filme de oxinitreto de alumínio depositado com um fluxo de mistura reactiva de 3.6 sccm.

3.3 Caracterização da composição química e espessura dos filmes finos de oxinitreto de cromo

A composição das amostras de oxinitreto de cromo foi também efectuada pela técnica de espectrometria de retrodispersão de Rutherford (RBS). Na tabela 3.2 apresentam-se os valores das concentrações elementares e espessura para os 9 filmes finos depositados com o alvo de cromo e com o fluxo variável da mistura de oxigénio e azoto, a espessura foi obtida por SEM.

Fluxo de mistura (sccm)	Crómio (at.%)	Oxigénio (at.%)	Azoto (at.%)	Espessura (nm)
2	75.0	13.4	11.6	6300
4	73.7	13.4	12.9	5500
8	57.9	21.3	20.8	5000
12	47.6	26.3	26.1	4400
16	46.8	26.9	26.3	5000
20	42.5	27.4	30.1	4600
24	40.7	43.7	15.6	3700
28	34.7	56.7	8.6	2000
32	32.7	56.8	10.5	1500

Tabela 3.2 - Composição e espessura dos filmes de oxinitreto de cromo.

Todos os filmes finos de CrN_xO_y apresentaram azoto, oxigénio e cromo na sua composição. Ao fazer o estudo da variação da concentração em função do fluxo da mistura reactiva, pode de igual modo dividir-se os filmes em 3 zonas (ver figura 3.5).

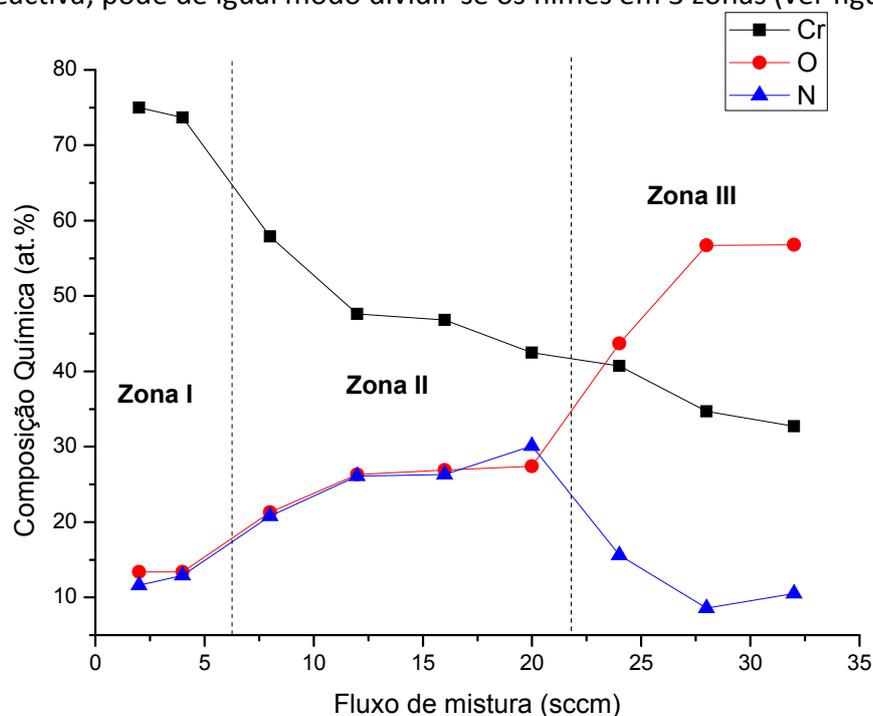


Figura 3.5 – Composição química dos filmes finos de oxinitreto de cromo em função do fluxo dos gases reactivos.

Na zona I entre os 2 e os 4 sccm é uma zona de relativamente baixa concentração de oxigénio e azoto e em que a concentração dos elementos se mantém sensivelmente constante (menor que 15% considerando a concentração de cada elemento não metálico).

Na zona II entre os 4 e os 20 sccm é a zona onde se detecta que o aumento de fluxo da mistura gasosa provoca uma acentuada diminuição da concentração de cromo, com o conseqüente aumento acentuado da concentração de oxigénio e azoto.

Na zona III entre os 20 e 32 sccm, a taxa de diminuição da concentração do cromo mantêm-se, mas a maior diferença relativamente à zona anterior corresponde a um aumento significativo da concentração do oxigénio (até estabilizar à volta dos 56%) e uma diminuição acentuada da concentração do azoto diminui, até estabilizar em cerca de 9%. A composição dos filmes obtidos com maior fluxo (28 e 32 sccm) parece indicar que se forma Cr_2O_3 com algum azoto.

As espessuras dos filmes finos de oxinitreto de cromo foram também analisadas por SEM - Microscopia Electrónica de Varrimento. Na tabela 3.2 estão apresentados os valores da espessura dos filmes.

O tempo de deposição para todos os filmes foi 2 horas. A espessura dos filmes finos de oxinitreto de cromo diminuiu em função do aumento do fluxo de mistura. Na figura 3.6 pode ver-se a imagem SEM para o cálculo da espessura do filme produzido com o fluxo da mistura de 2 sccm.

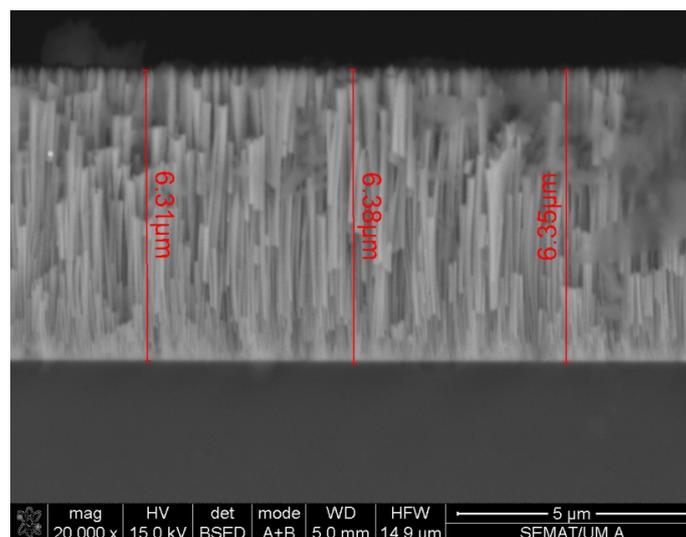


Figura 3.6 - Imagem SEM do filme de oxinitreto de cromo produzido com um fluxo de mistura gasosa de 2 sccm.

3.4 Taxa de deposição dos filmes finos de oxinitreto de alumínio

A taxa de deposição dos filmes foi calculada através do quociente entre a espessura e o tempo de deposição, (figura 3.7). Como seria de esperar, como o tempo de deposição foi o mesmo, a forma da curva de variação da taxa de deposição em função do fluxo de gás reactivo é igual.

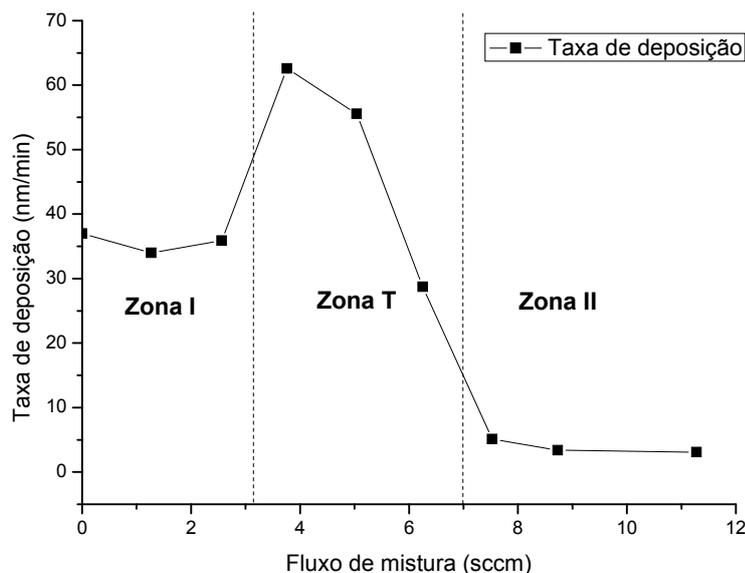


Figura 3.7 – Taxa de deposição dos filmes finos de oxinitreto de alumínio.

A taxa de deposição na zona I manteve-se aproximadamente constante, seguida de um aumento forte, para o início da zona T, onde decresce até ao início da zona II, permanecendo de novo aproximadamente constante, mas menor que na zona I. Na Zona II a taxa de deposição foi muito baixa. Esta diminuição da taxa de deposição está de acordo com a composição dos filmes obtidos com maior fluxo. São essencialmente óxidos e a baixa taxa de deposição é característica da deposição dos óxidos metálicos.

3.5 Taxa de deposição dos filmes finos de oxinitreto de cromo

A variação da taxa de deposição com o fluxo da mistura gasosa dos filmes de oxinitreto de cromo encontra-se registada na figura 3.8.

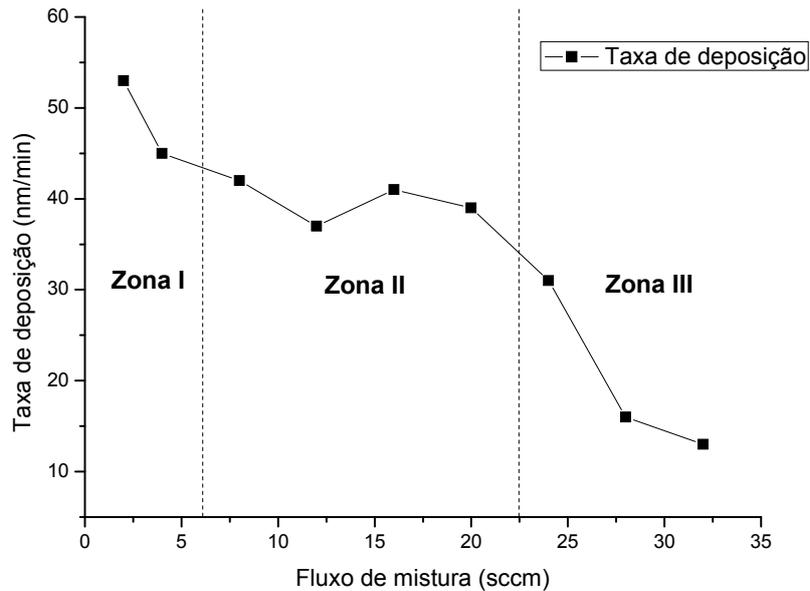


Figura 3.8 – Taxa de deposição dos filmes finos de oxinitreto de cromo.

De um modo geral a taxa de deposição diminui com o aumento do fluxo da mistura reactiva. Na zona III a diminuição da taxa de deposição com o aumento do fluxo é mais acentuada do que nas outras duas zonas.

3.6 Variação de potencial do alvo de alumínio

O potencial do alvo de alumínio, registado na figura 3.9, corresponde ao valor estabilizado deste parâmetro em casa deposição.

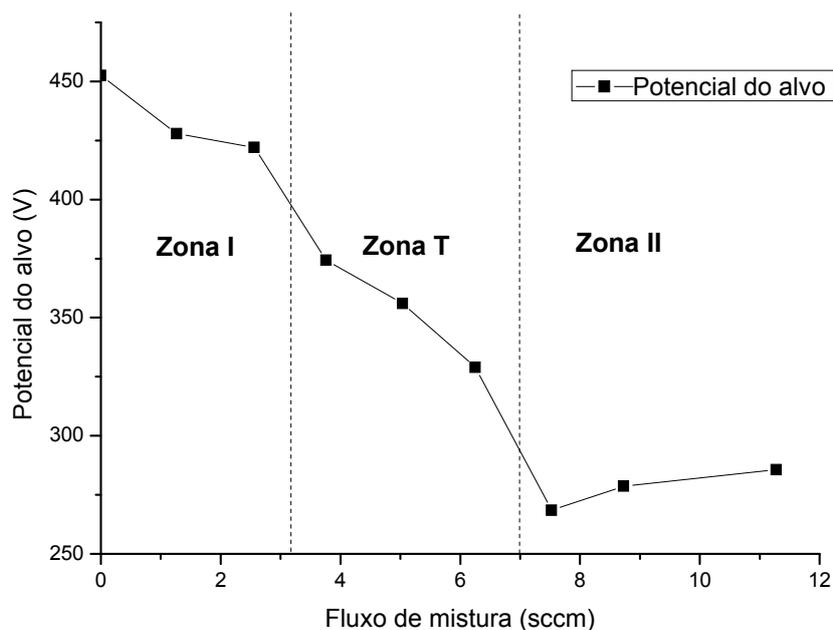


Figura 3.9 – Potencial do alvo de alumínio.

A variação do potencial em função do fluxo da mistura gasosa, não evidencia um comportamento diferente nas zonas I e T. O potencial do alvo de alumínio vai diminuindo devido à emissão de electrões secundários induzidos pelos iões do plasma. Na zona II nota-se um aumento do potencial, apesar de ligeiro, este efeito é devido ao envenenamento do alvo, o que é coerente com a baixa taxa de deposição nesta zona.

3.7 Variação de potencial do alvo de cromo

O registo do potencial do alvo de cromo foi obtido de modo semelhante ao do alumínio, descrito na secção anterior. O comportamento do potencial em função do fluxo dos gases reactivos é bastante diferente do comportamento do alvo de alumínio (figura 3.10).

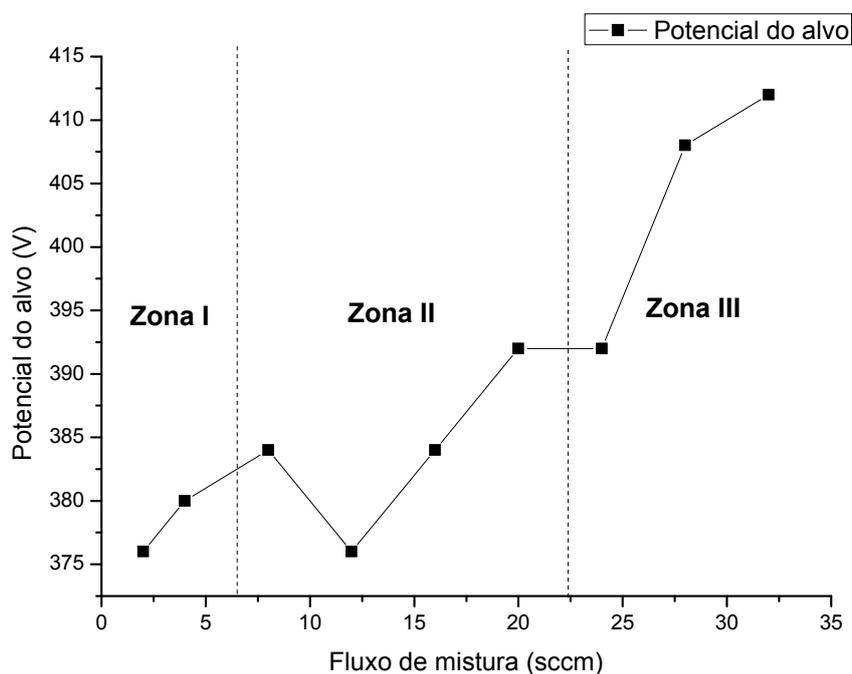


Figura 3.10 – Potencial do alvo de cromo.

Na zona I o potencial aumentou, na zona II houve uma pequena descida nos 12 sccm e depois continuou a subir até ao final da zona III. O aumento consistente do potencial é essencialmente devido ao efeito de envenenamento do alvo de cromo e é coerente com a diminuição da taxa de deposição.

3.8 Discussão

Neste capítulo apresentaram-se os resultados da composição química, espessura e taxa de deposição dos filmes produzidos, e o potencial do alvo durante a deposição. Estes dados foram apresentados em função do fluxo da mistura dos gases reactivos (oxigénio e azoto, numa relação 1 para 17)

Com a variação do fluxo de mistura, como era de prever a composição dos filmes foi-se alterando consoante a variação das concentrações dos gases reactivos na atmosfera da câmara e da reactividade relativa dos gases, durante a deposição. Esta variação permitiu produzir vários filmes, com diferentes concentrações, alterando apenas o fluxo de mistura dos gases oxigénio e azoto, isto verifica-se para os filmes de oxinitretos de alumínio como para os oxinitretos de cromo. Ou seja, com uma mesma garrafa de gases consegue-se passar de filmes essencialmente metálicos, para baixos fluxos da mistura gasosa, até filmes essencialmente óxidos, ou mesmo completamente óxidos. Isto é, há uma variação significativa das propriedades dos filmes de um modo muito económico, sendo esta a grande vantagem destes filmes.

A variação do fluxo de mistura, e conseqüentemente da pressão parcial dos gases no interior na câmara, influencia a espessura e, por sua vez a taxa de deposição dos filmes, tanto no caso dos filmes de oxinitreto de alumínio como nos de oxinitreto de cromo.

Quanto ao potencial do alvo, os dois materiais comportam-se de forma diferente. No alumínio o potencial desce, até um determinado valor de fluxo, devido à emissão de electrões secundários induzidos pelo bombardeamento iónico (*ion induced secondary electron emission coefficient*). Após esse valor o potencial aumenta devido ao efeito de envenenamento do alvo. No cromo o potencial aumenta com o aumento do fluxo de mistura. O efeito do envenenamento do alvo parece ser predominante.

3.9 Referências

- [1] J. R. Bird, J. S. Williams, Academic Press, Sydney, (1989).
- [2] P. E. J. Flewitt, R. K. Wild, London, (1994).
- [3] M. Ohring, Academic press Inc., San Diego, (1992).
- [4] C. Tavares, Tese de doutoramento, Técnicas de Preparação das Multicamadas de TiAlN/Mo, Universidade do Minho (2002) 5-9
- [5] I. F. Cristian, Tese de Doutoramento em Ciências, University “Transilvania” of Brasov, Romania e Universidade do Minho, (2009).
- [6] Visitado em 14 Novembro de 2010: <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>
- [7] C. Sá, “Caracterização morfológica, microestrutura e microanalítica de materiais por: microscopia electrónica de varrimento – SEM e microanalise por raio X – EMPA: EDS/WDS”, CEMUP, 2001.
- [8] H. Fukui, K. Misawa, S. Yoshida, S., *J. Applied Physics* (1979) 896.
- [9] G. J. Binczewski, 1995, *JOM* 47: 20.

4. Caracterização Estrutural e Morfológica dos filmes finos de oxinitreto de alumínio e cromo

Neste capítulo é apresentada a caracterização estrutural através da difracção de raio-X (XRD) e caracterização Morfológica. Apresentam-se assim os conceitos fundamentais relativos às técnicas utilizadas e analisam-se os resultados experimentais obtidos no que diz respeito à estrutura e à morfologia dos filmes.

4.1. Caracterização estrutural

4.1.1. Difracção de raio-X (XRD)

A difracção de raio-X (XRD - X-ray difracction) é uma das técnicas mais importante para a caracterização de materiais. O facto de ser uma técnica não destrutiva, não necessita de especial preparação das amostras e permite obter informações sobre a estrutura dessas amostras [1].

Os raio-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Roentgen (o primeiro cientista que recebeu de facto um prémio Nobel), sendo assim denominados pela natureza desconhecida que então lhes era característica. O comprimento de onda da radiação X situa-se entre 0,1 e 100 Å [2].

A distância entre os planos cristalinos é da ordem de grandeza do comprimento de onda desta radiação, pelo que, quando um feixe de raios-X interage com um cristal acontece difracção e interferência.

Este facto faz dos raio-X uma ferramenta poderosa no estudo da estrutura cristalina de diversos materiais, podendo dar informação sobre o estado cristalino, orientação preferencial dos cristais, tamanho de grão, deformações, tensão residual, entre outras [2].

Quando um feixe de raio-X monocromático incide com ângulo de incidência θ sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d , os feixes reflectidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenómeno da difracção. Isto é, se a diferença entre os percursos ópticos for múltiplo do comprimento de onda, haverá interferência construtiva, caso contrário, haverá interferência destrutiva, ou seja, não se observará qualquer sinal de raio-X difractado. A condição de interferências construtiva é descrita pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Equação 4.1

onde d é a distância entre planos cristalinos, θ é o ângulo entre a direcção do feixe incidente e a direcção do plano de Bragg responsável pela difracção e n é a ordem de difracção.

No método simétrico (geometria $\theta/2\theta$ ou geometria de Bragg-Brentano), representado na figura 4.1, o ângulo de incidência vai variando, sincronizado com o posicionamento do detector na direcção de difracção 2θ , relativamente ao feixe incidente, registando a intensidade de difracção. Com este tipo de difracção, são detectados apenas os raios difractados pelos planos cristalográficos paralelos à superfície da amostra, sendo, portanto, unicamente possível obter informações dos grãos, cujos planos sejam paralelos à superfície.

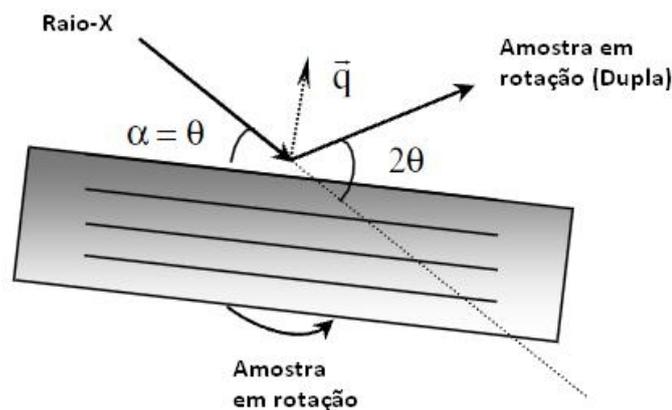


Figura 4.1 - Representação esquemática da geometria de difracção no modo simétrico [3].

O modo simétrico apresenta algumas limitações, pelo facto do vector de difracção \vec{q} (normal aos planos de difracção) ser normal à superfície da amostra. Por esta razão, apenas os planos cristalográficos paralelos à superfície estarão em posição de Bragg (condição para que ocorra a difracção). Assim, a informação obtida diz respeito apenas a um grupo de cristais presentes na amostra, caracterizados por terem uma determinada família de planos cristalinos (p.e. {111}, {200}, etc.) paralelos à referida superfície da amostra revestida (o que poderá traduzir numa análise incompleta do estado cristalino da amostra).

Uma análise precisa dos picos de difracção fornece informação muito valiosa sobre as características estruturais dos materiais sólidos que estão a ser analisados, em particular o tamanho dos grãos cristalinos (relacionado com a largura dos picos de difracção), o tipo de rede que está associado à posição angular dos picos de difracção.

O alargamento dos picos de difracção é o resultado de: i) defeitos ópticos do instrumento usado na obtenção dos espectros de difracção; ii) dispersão do comprimento de onda e iii) defeitos estruturais da amostra em análise. Fruto da constante evolução tecnológica, os dois primeiros factores tendem a minimizar-se, sendo que o terceiro é encarado como o principal responsável pelo alargamento desses picos. Assim, as variações que são detectadas na largura dos picos de difracção devem estar relacionadas com as características estruturais das amostras, isto é, tamanho do grão e o grau de cristalinidade. Foi utilizando um difratômetro Philips PW 1710 (radiação Cu-K α) operando na configuração de Bragg-Brentano.

4.1.2. Caracterização estrutural dos filmes finos de oxinitreto de alumínio

A estrutura e a distribuição das fases dos revestimentos foram analisadas por difracção de raios-X (XRD), utilizando um difractorómetro Philips PW 1710 (radiação Cu-K α) operando na configuração de Bragg-Brentano.

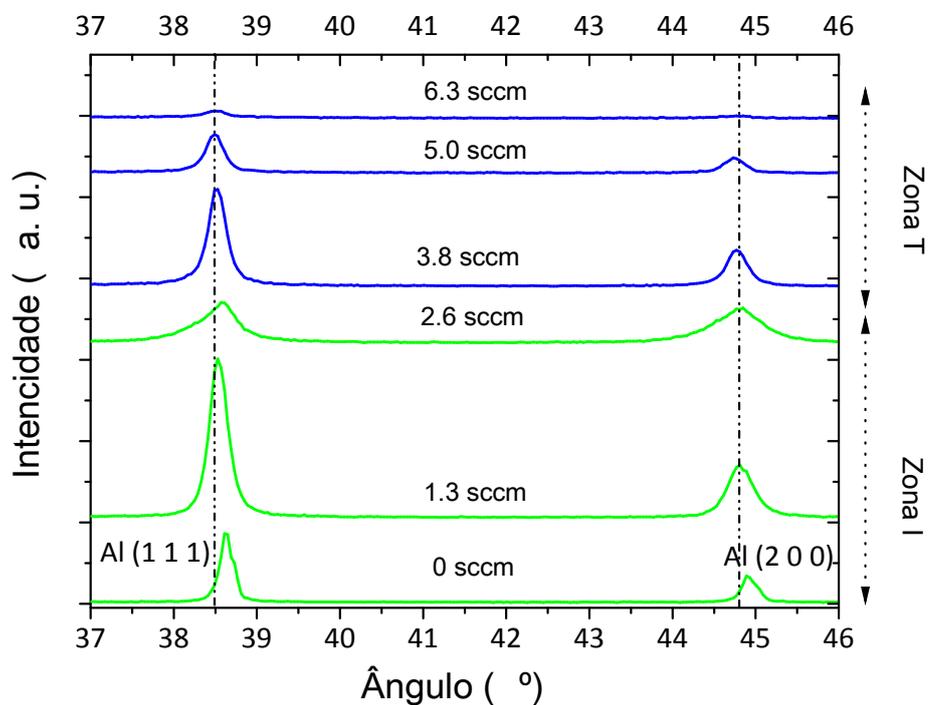


Figura 4.2 – Difractograma de raios-X para os filmes de oxinitreto de alumínio da zona I e da zona T.

Os padrões de difracção representados na figura 4.2 correspondem aos filmes da Zona I e da Zona T. Os filmes da Zona II são amorfos, não estando representados na figura. Nesta figura nota-se uma tendência para a amorfização dos filmes com o aumento do fluxo dos gases reactivos pois em geral a intensidade dos picos vai diminuindo.

Os filmes de oxinitreto de alumínio das zonas I e T revelam uma estrutura fcc do alumínio. Entre $37 < 2\theta < 46$ detectam-se somente picos de difracção correspondentes a reflexões nos planos (111) e (200) do Alumínio. Não há evidência da existência de cristais de óxido ou de nitreto de alumínio. Verifica-se, a partir da figura 4.2, que o aumento do fluxo dos gases provoca uma tendência para uma diminuição da intensidade e para o alargamento dos picos, até se obterem filmes amorfos para os maiores fluxos de gás reactivo (filmes da zona II).

Quando comparamos a posição dos picos com a posição tabelada, surge outra evidência. Os picos de difracção aparecem em posição angular maior que as posições tabeladas, mas vão-se deslocando para menores ângulos de difracção, com o aumento o fluxo do fluxo dos gases reactivos. Isto significa que a distância entre os planos cristalinos é menor que a tabelada (cristais sob tensão), mas vai crescendo com o aumento do fluxo. As figuras 4.3 e 4.4 mostram a deformação medida a partir dos picos de difracção correspondentes aos planos (111) e (200), respectivamente. Verifica-se uma diminuição da deformação com o aumento do fluxo gasoso reactivo.

A deformação (ε) foi calculada a partir da expressão:

$$\varepsilon = \frac{d-d_0}{d_0} \quad \text{Equação 4.2}$$

Em que d corresponde à distância entre os planos (111) ou (200) dos cristais de alumínio, para os diferentes filmes de oxinitreto de alumínio, e que foi obtido por aplicação da lei de Bragg (equação 4.1). O d_0 corresponde ao valor tabelado dessas mesmas distâncias interplanares entre aqueles planos e obtido nas tabelas JCPDS.

A deformação nos filmes de oxinitreto de alumínio no plano (111) e (200) diminuiu com o aumento do fluxo de mistura, figura 4.3 e 4.4. Nota-se no entanto uma inversão desta tendência do filme produzido com 1.3 sccm para o filme produzido com 2.6 sccm.

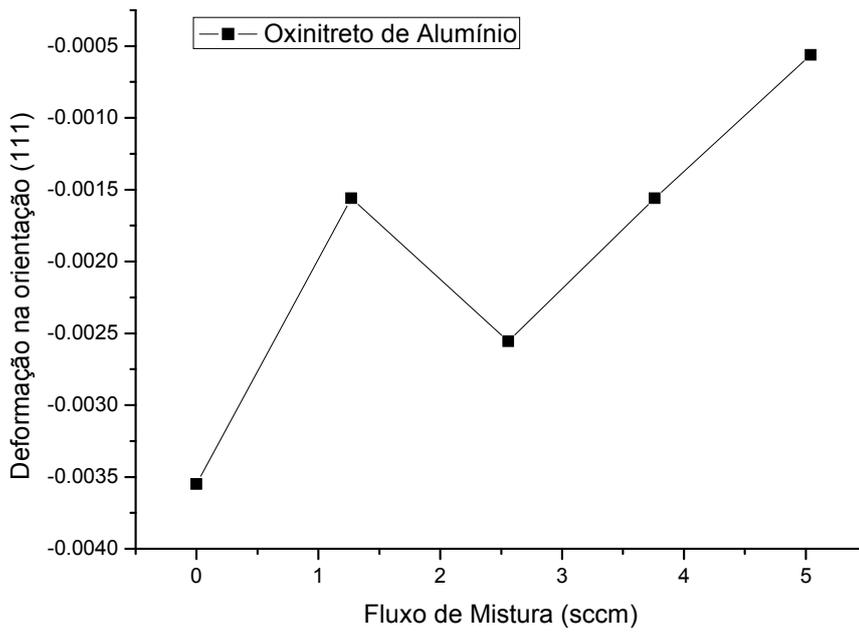


Figura 4.3 – Variação da deformação medida no pico de difração do plano (111) do alumínio, para os filmes finos de oxinitreto de alumínio, em função do fluxo de mistura.

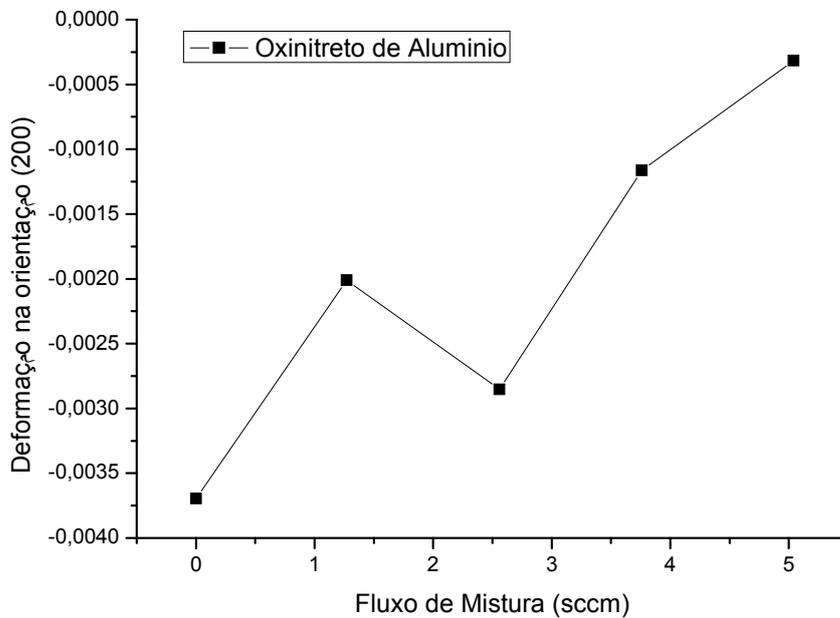


Figura 4.4 – Variação da deformação medida no pico de difração do plano (200) do alumínio, para os filmes finos de oxinitreto de alumínio, em função do fluxo de mistura.

Os padrões de difracção permitiram também medir a dimensão dos cristais. O tamanho de grão foi calculado pela fórmula de Scherrer (equação 4.3). Esta expressão permite calcular o tamanho de grão a partir da largura a meia altura dos picos de difracção [9]. O alargamento de um pico de difracção resulta de defeitos estruturais da amostra em análise, de factores instrumentais e à dispersão do comprimento de onda da radiação utilizada (porque nunca é completamente monocromática).

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação 4.3 - Fórmula de Scherrer.

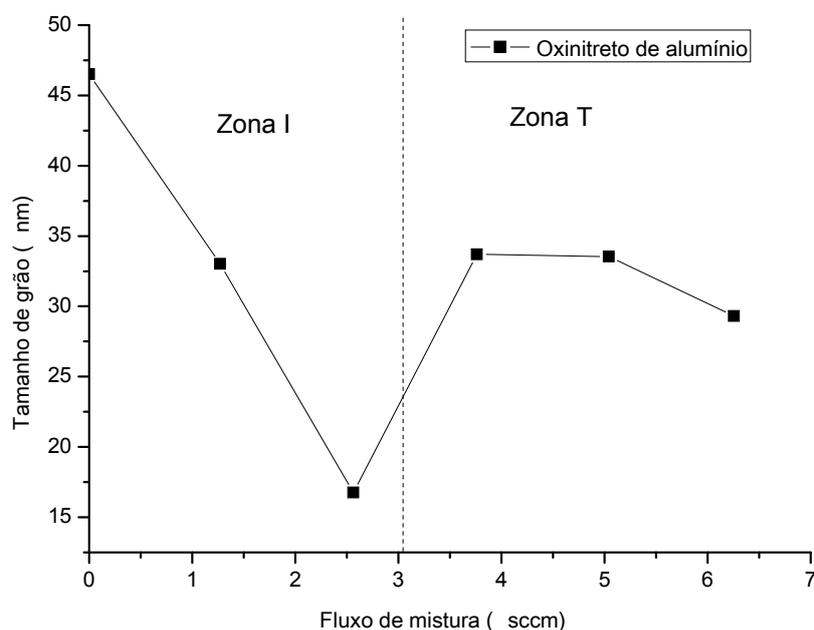


Figura 4.5 – Tamanho de grão de Alumínio, para os filmes finos de oxinitreto de alumínio, em função do fluxo de mistura obtidos a partir do pico (1 1 1).

O tamanho de grão para o filme na zona I diminuiu e na zona T aumentou e manteve-se constante figura 4.5.

4.1.3. Caracterização estrutural dos filmes finos de oxinitreto de cromo

A estrutura dos filmes de oxinitreto de cromo foi estudada a partir da obtenção de padrões de raios X com o mesmo equipamento usado para analisar os filmes de oxinitreto de alumínio (ver secção anterior). A figura 4.6 mostra os padrões de difracção dos filmes de oxinitreto de cromo produzidos.

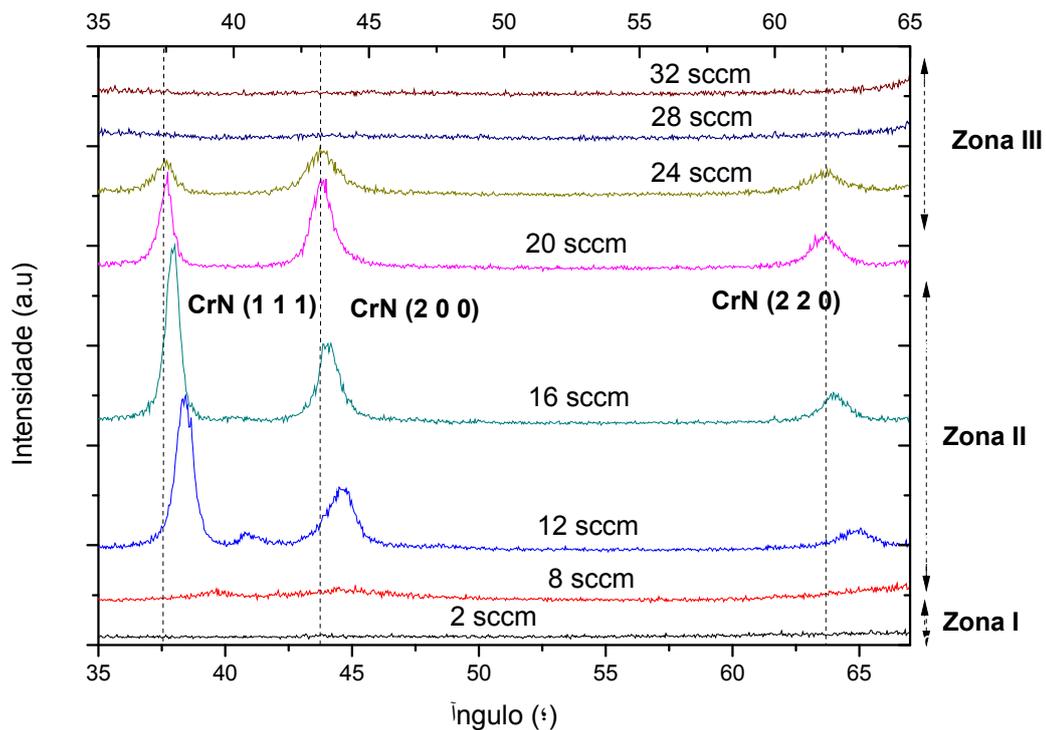


Figura 4.6 – Difractograma de raios-X para os filmes de oxinitreto de cromo zona I, zona II e zona III.

Verifica-se que o filme produzido com um fluxo de gás reactivo de 2 sccm (zona I) é amorfo. O filme produzido com um fluxo de 8 sccm, pertence já à zona II, é essencialmente amorfo, mas começam já a detectar-se bandas largas nas posições angulares dos picos correspondentes a difracções nos planos (111) e (200) da estrutura fcc do nitreto de cromo (CrN) [5]. Estes picos já são evidentes nos filmes desta zona produzidos com maiores fluxos (entre 12 e 24 sccm).

Nos padrões de difracção destes filmes nota-se também o pico de difracção (220). Pode-se extrapolar daqui que já com o fluxo de 8 sccm se nota uma tendência para a formação de cristais de nitreto de cromo, mas a quantidade de azoto ainda é deficiente e, em consequência, os cristais devem ser pequenos e deve haver lacunas provocadas por essa deficiência de azoto. O facto das pequenas bandas que se notam no padrão de difracção deste filme estarem centradas em ângulos maiores do que os tabelados para os planos (111) e (200) dos cristais de nitreto de cromo (de acordo com as tabelas JCPDS), é uma indicação disso mesmo.

Na zona III verifica-se que o filme produzido com um fluxo de 24 sccm apresenta ainda os picos correspondentes às difracções nos planos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) do CrN, mas os filmes produzidos com maiores fluxos (28 e 32 sccm) são amorfos. Consultando a tabela 3.2 do capítulo III verifica-se que a composição destes filmes próxima dos valores 40% de Cromo e 60% de Oxigénio, o que corresponde à estequiometria do óxido de cromo (Cr_2O_3). A formação dos óxidos leva a uma tendência para a amorfização dos filmes.

Exceptuando o caso das bandas do filme produzido com o fluxo gasoso reactivo de 8 sccm, todos os picos de difracção aparecem desviados para os maiores ângulos relativamente à posição tabelada. Isto significa que os cristais estão sob tensão, tal como se verificou nos cristais de alumínio dos filmes de oxinitreto de alumínio. A figura 4.6 mostra variação da deformação nos cristais de CrN, medida a partir dos picos indexados aos planos (111), em função do fluxo dos gases reactivos para os filmes de oxinitreto de cromo.

Curiosamente os filmes produzidos com fluxo gasoso de 12 e 16 sccm apresentam um crescimento preferencial na direcção (111), a partir de um fluxo de 20 sccm parece haver uma inversão da direcção preferencial de crescimento, com o pico (200) a mostrar-se com igual intensidade no filme produzido com 20 sccm, mas com maior intensidade no filme produzido com 24 sccm.

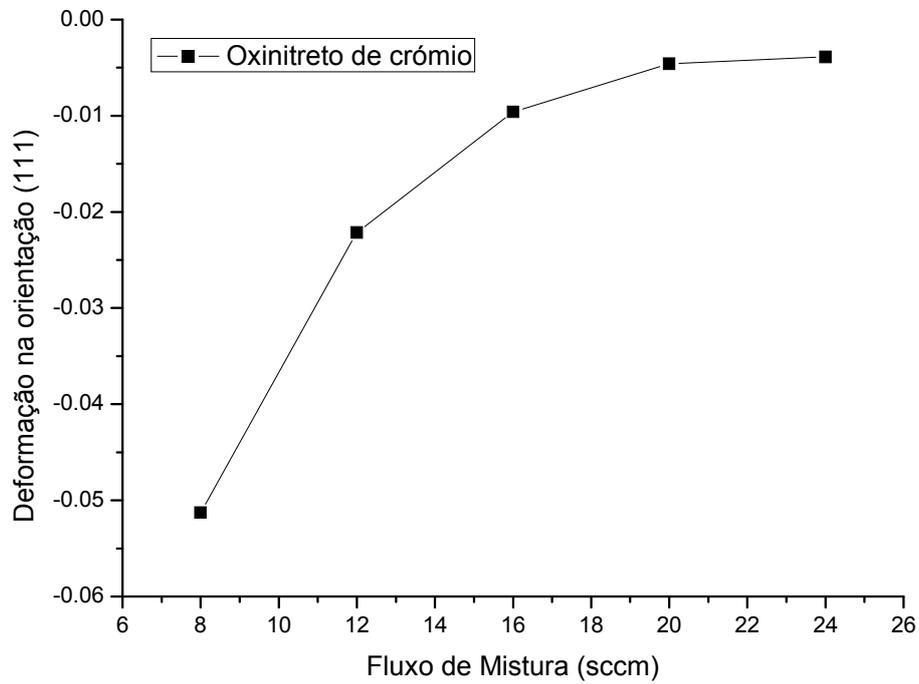


Figura 4.7 – Variação da deformação medida no pico de difracção do plano (111) do nitreto de cromo, para os filmes finos de oxinitreto de cromo, em função do fluxo de mistura.

A deformação nos filmes de oxinitreto de cromo obtidos a partir do plano (111) diminuiu com o aumento do fluxo de mistura, figura 4.7.

O tamanho de grão foi calculado pela fórmula de Scherrer como para o oxinitreto de alumínio.

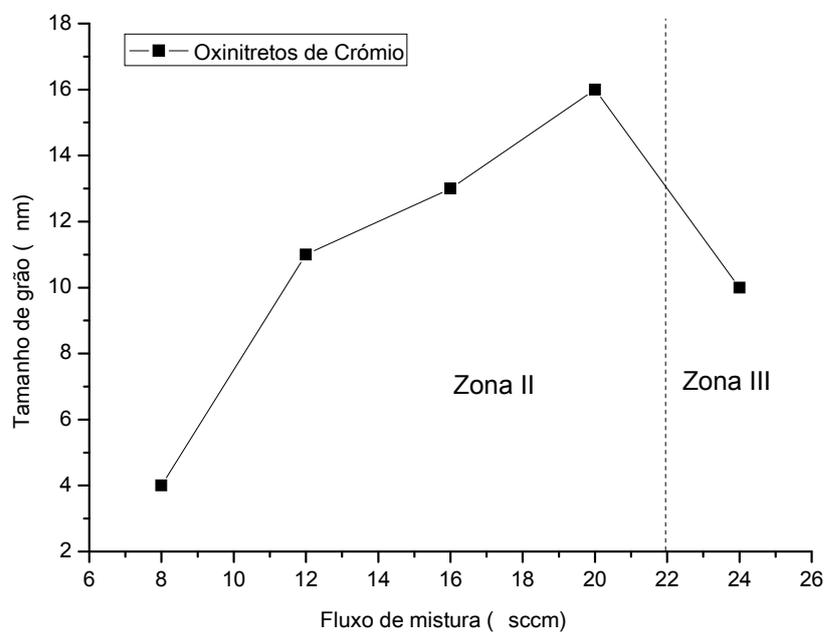


Figura 4.8 – Tamanho de grão para os filmes finos de oxinitreto de cromo, em função do fluxo de mistura.

O tamanho de grão para o filme na zona II aumentou e na transição para a zona III verifica-se que houve uma diminuição, comprovando a tendência para a amorfização com fluxos reactivos maiores.

4.2. Caracterização Morfológica

Os filmes policristalinos podem apresentar vários cristais com orientação e dimensão diferente, dependendo da técnica e das condições de deposição utilizadas. Existem diversos modelos estruturais que tentam relacionar os parâmetros de deposição com a microestrutura e as propriedades físicas desses revestimentos. O primeiro modelo foi proposto por Movchan and Demchistin [6].

No entanto, o modelo proposto por J. A. Thornton [7] é actualmente, o modelo de maior aceitação, para filmes preparados por pulverização catódica, pois apresenta uma visão geral da morfologia para uma variada gama de condições de deposição. Neste modelo, o desenvolvimento de uma determinada estrutura resulta da variação de dois parâmetros: i) a temperatura homóloga (T_d/T_f , sendo T_d a temperatura de deposição e T_f a temperatura de fusão do revestimento); ii) e a pressão do gás de trabalho. Como a mobilidade das espécies que atingem o substrato varia com a temperatura, este parâmetro influencia directamente a formação das estruturas cristalinas. Se a temperatura do substrato for relativamente baixa (abaixo dos 200 °C), a mobilidade das espécies, que atingem o filme em crescimento, é muito pequena, o que implica que a sua acomodação acontece em regiões muito próximas do ponto de embate, levando à formação de estruturas em forma de colunas [8]. O aumento da temperatura provoca nas espécies que atingem o filme em crescimento uma maior mobilidade, induzindo um melhor rearranjo das espécies depositadas, dando origem a estruturas tipicamente mais densas, onde a estrutura colunar se apresenta mais difícil de observar. A pressão de trabalho é outro factor fundamental que controla a energia das espécies que atingem o substrato, pois uma menor pressão de trabalho implica um maior percurso sem interagir com outras espécies do plasma e, conseqüentemente, uma menor perda de energia.

No modelo de Thornton existem quatro zonas (I, T, II e III), às quais correspondem quatro tipos de microestruturas (figura 4.9).

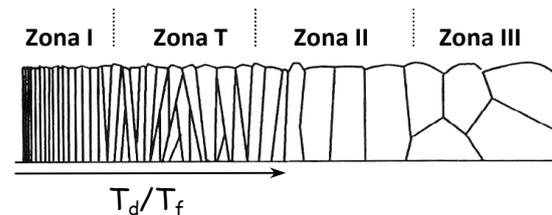
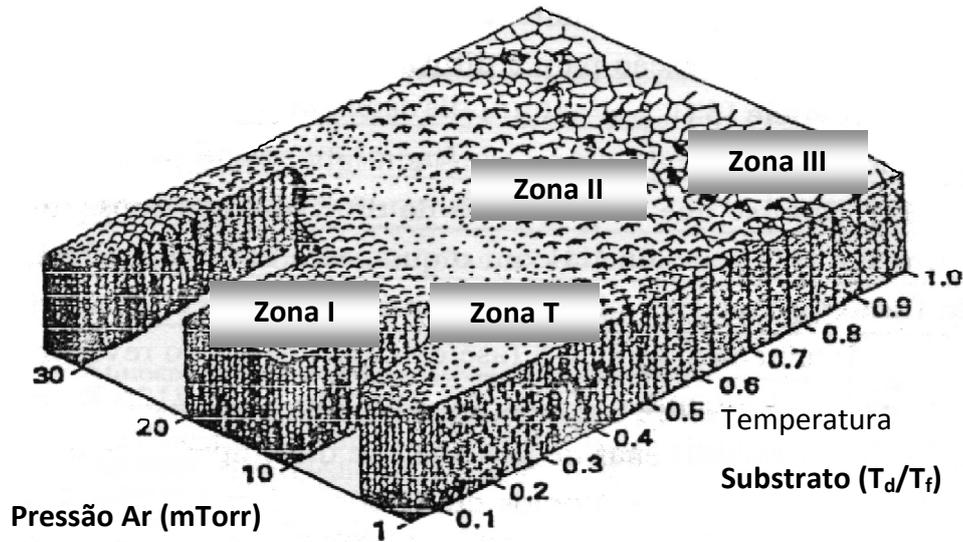


Figura 4.9 - Representação esquemática da influência da temperatura do substrato e pressão do gás de pulverização na estrutura dos revestimentos metálicos preparados por pulverização catódica [1].

A zona I corresponde a uma estrutura colunar porosa, uma vez que a difusão dos átomos é muito pequena para se poder eliminar os efeitos de sombreamento (“shadowing”). Esta zona é promovida por substratos de superfícies rugosas, orientações oblíquas do substrato relativamente ao fluxo de átomos pulverizados e por pressões elevadas de argon.

A zona T caracteriza-se por uma estrutura tipo colunar mas de maior densidade. Consiste numa matriz densa de colunas sem vazios pronunciados. É promovida para pressões de pulverização baixas, pois o bombardeamento energético do revestimento é mais acentuado, provocando um aumento da mobilidade dos átomos, originando assim uma maior densificação do revestimento.

As zonas II e III caracterizam-se pela predominância da difusão dos átomos depositados, ocorrendo para valores de T_d/T_f aproximadamente superiores a 0.3, apresentando colunas com grãos cristalinos largos ou processos de recristalização.

4.2.1 Caracterização Morfológica dos filmes finos de oxinitreto de alumínio

A caracterização morfológica dos filmes finos de oxinitreto de alumínio sintetizados, foi obtida através da análise da secção transversal das imagens obtidas por da microscopia electrónica de varrimento (SEM).

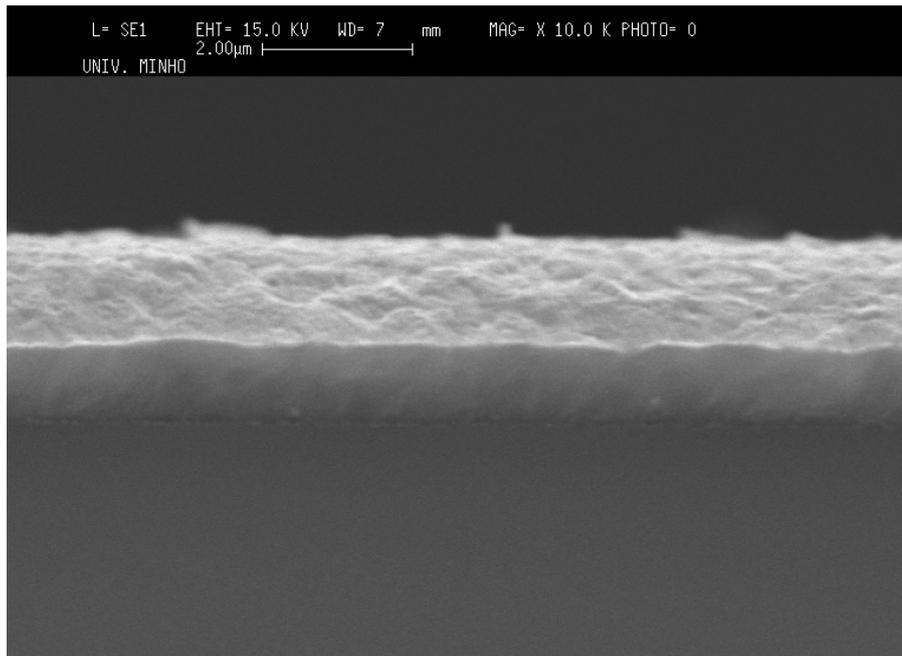


Figura 4.10 – Micrografia da secção transversal do filme produzido sem fluxo de mistura gasosa.

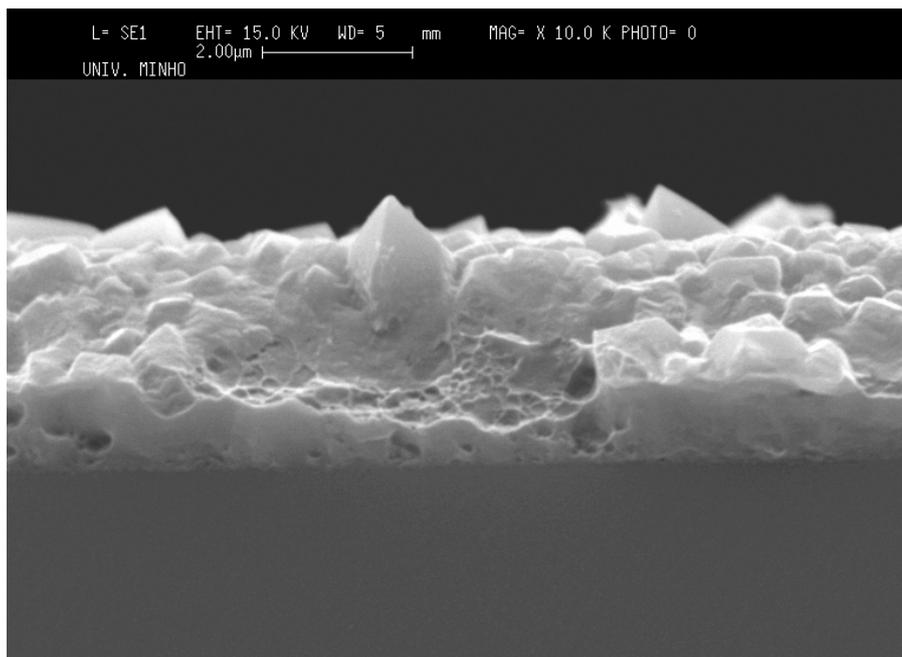


Figura 4.11 – Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 1.3 sccm.

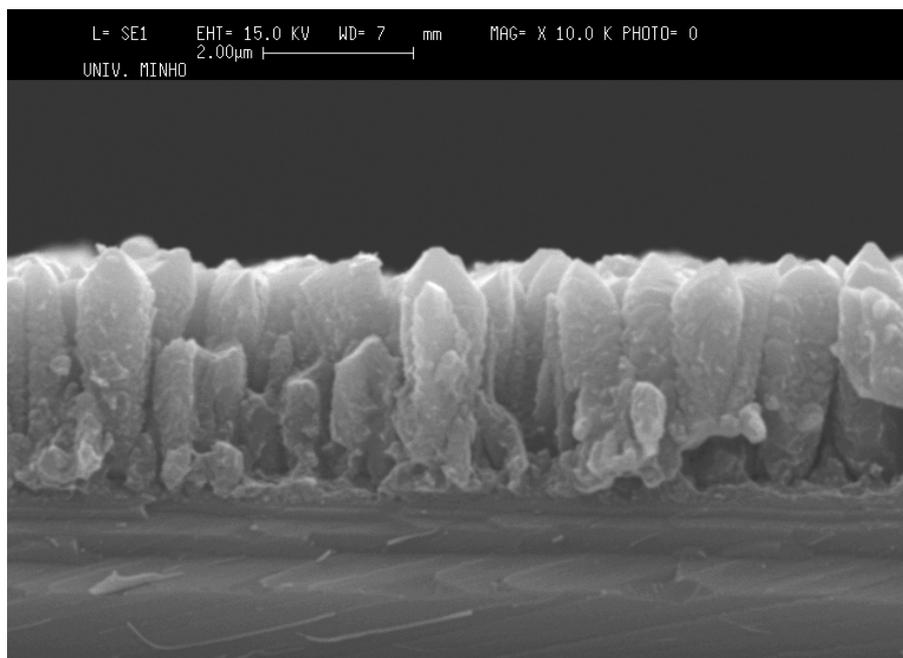


Figura 4.12 – Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 2.7 sccm.

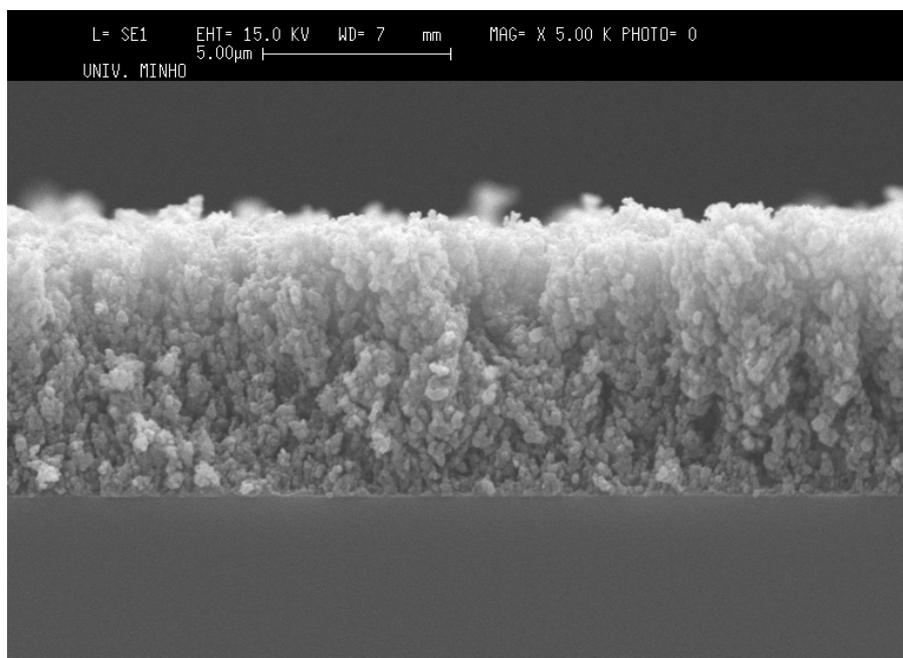


Figura 4.13 – Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 3.8 sccm.

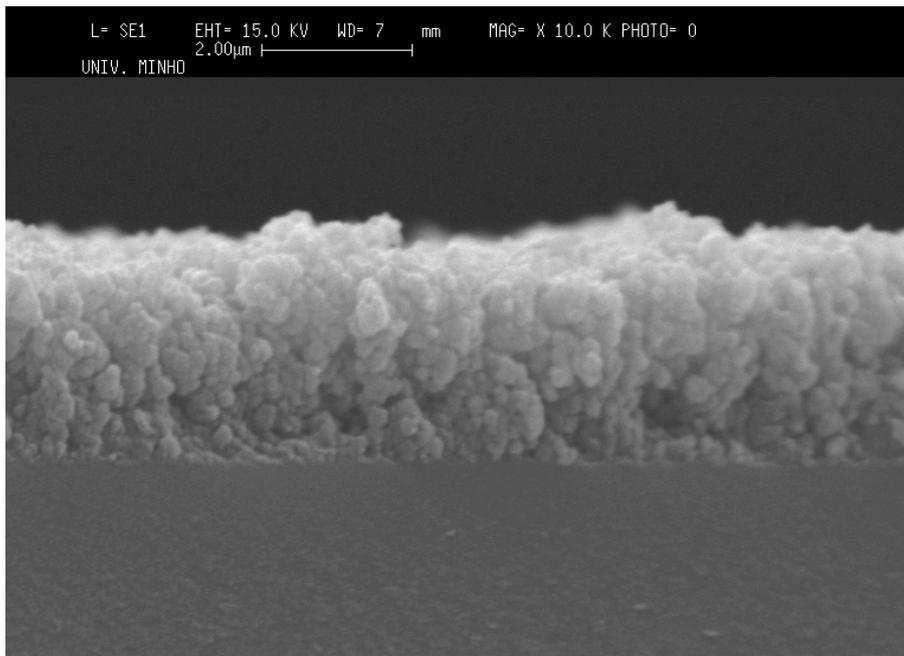


Figura 4.14 – Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 5.0 sccm.

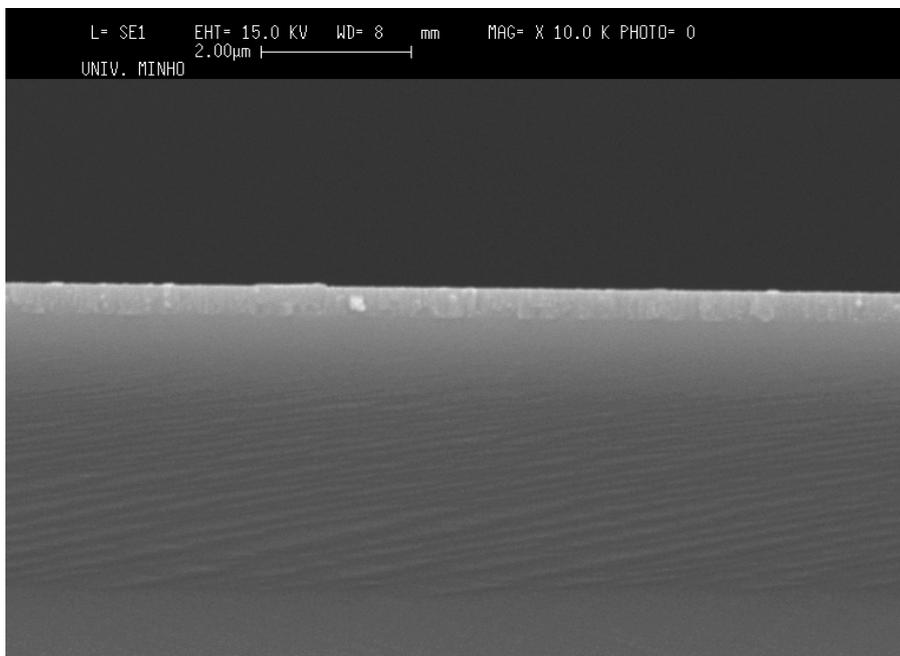


Figura 4.15 – Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 11.3 sccm.

O filme produzido sem fluxo de gás reactivo revelou uma microestrutura densa. O filme produzido com um fluxo de 1.3 sccm apresenta grandes grãos, com arestas bem marcadas, aparentando ser cristais. O padrão de difracção deste filme (figura 4.1) evidencia que é o que apresenta maior cristalinidade (picos de difracção com maior intensidade). O filme produzido com 2.6 sccm apresenta uma microestrutura colunar pouco densa, mas nítida. Os filmes produzidos com fluxos de gás reactivo até aos 6.25 sccm apresentam microestrutura do tipo couve-flor.

Os filmes produzidos com maior fluxo (entre os 7.5 e os 11.3 sccm) apresentam uma microestrutura densa.

4.2.2 Caracterização Morfológica dos filmes finos de oxinitreto de crómio

A caracterização morfológica dos filmes finos de oxinitreto de crómio sintetizados, fez-se por análise da secção transversal das imagens obtidas através da microscopia electrónica de varrimento (SEM).

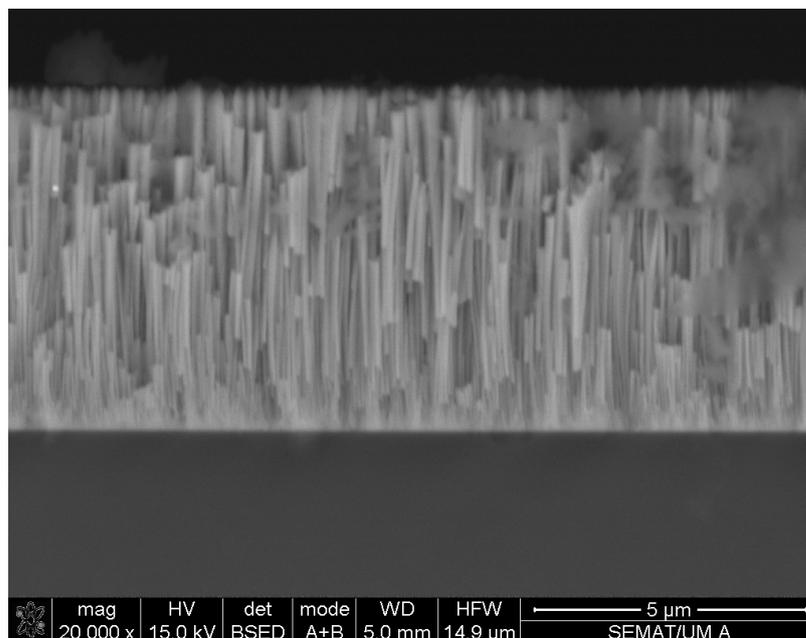


Figura 4.16 – Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 2 sccm.

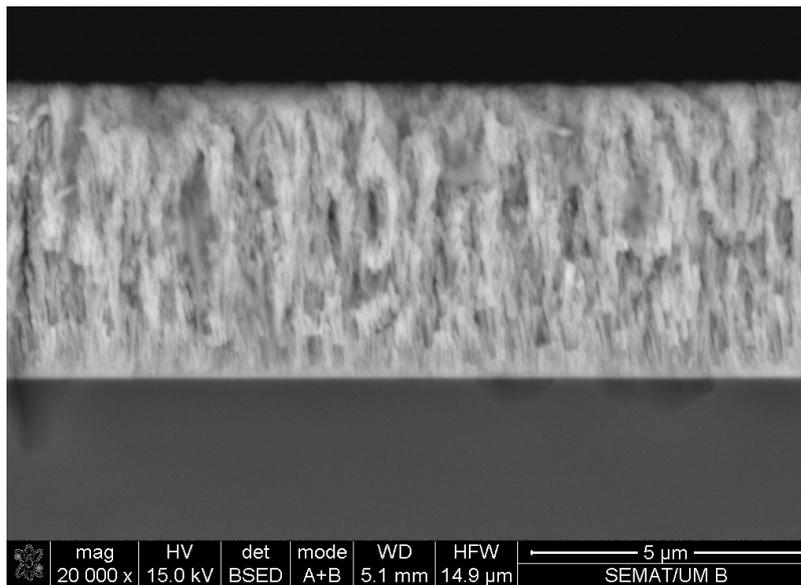


Figura 4.17 – Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 4 sccm.

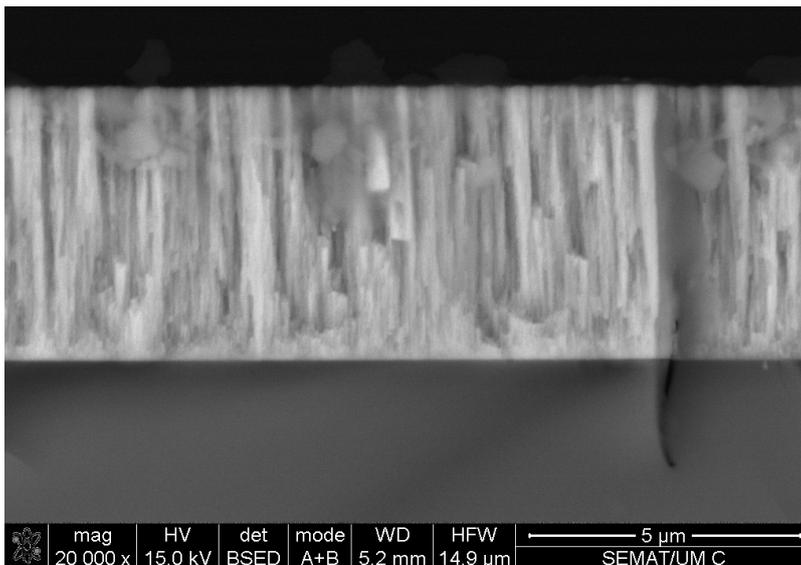


Figura 4.18 – Micrografia da secção transversal, do filme produzido com um fluxo de 8 sccm.

Só são apresentadas as imagens dos filmes produzidos com fluxo de gás reactivo entre 2 sccm e 8 sccm. As micrografias são representativas dos filmes produzidos. Todas apresentam uma microestrutura colunar densa.

4.3 Discussão

Neste capítulo mostram-se os resultados da análise estrutural e morfológica dos filmes de oxinitreto de alumínio e cromo.

Os padrões de difracção de raio-X, dos filmes de oxinitreto de alumínio, para fluxos de gases reactivos inferiores a 6.3 sccm apresentam picos de difracção que são indexados à estrutura fcc (face cúbica centrada) do Alumínio. São detectados as difracções nos planos (1 1 1) e (2 0 0) do Alumínio [4].

Para o oxinitreto de cromo, os filmes produzidos com um fluxo de gás reactivo mais baixo (2 e 8 sccm) e mais elevado (28 e 32 sccm) são essencialmente amorfos. Os filmes com fluxos intermédios apresentam picos de difracção que são indexados à estrutura fcc do nitreto de cromo (CrN). São detectados os picos (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0) do CrN [5]. Curiosamente os filmes produzidos com fluxo gasoso de 12 e 16 sccm apresentam um crescimento preferencial na direcção (111), a partir de um fluxo de 20 sccm parece haver uma inversão da direcção preferencial de crescimento, com o pico (200) a mostrar-se com igual intensidade no filme produzido com 20 sccm, mas com maior intensidade no filme produzido com 24 sccm.

Quanto à deformação nos filmes de oxinitreto de alumínio e cromo no plano (1 1 1) este diminuiu com o aumento do fluxo de mistura.

Quanto à morfologia das amostras do oxinitreto de alumínio segundo o modelo de Thornton, o filme produzido sem fluxo de gás reactivo revelou uma microestrutura densa. O filme produzido com um fluxo de 1.3 sccm apresenta grandes grãos, com arestas bem marcadas, aparentando ser cristais. O filme produzido com 2.56 sccm apresenta uma microestrutura colunar pouco densa, mas nítida. Os filmes produzidos com fluxos de gás reactivo até aos 6.3 sccm apresentam microestrutura do tipo couve-flor. Os filmes produzidos com maior fluxo (entre os 7.5 e os 11.3 sccm) apresentam uma microestrutura densa.

A morfologia dos filmes de oxinitreto de cromo, apresentaram todos morfologia colunar, correspondente a zona T e zona II do modelo de Thornton.

4.4 Referências

[1] F. Vaz, Tese de Doutorado em Ciências, Universidade do Minho (2002), 45-53

[2] M. Santos, Tese de mestrado, Universidade do Minho, Departamento de Física, (1998).

[3] D.A. Smith, Chapman & Hall, London, (1992) 212.

[4] S. Han, Vacuum 78 (2005) 539.

[5] T. Suzuki, Thin Solid Films, (2006) 2161.

[6] H. Hintermann, ed. CEI-Europe, Finspang, Sweden, (1986).

[7] F. Bunshah, Handbook of Hard Coatings, William Andrew publishing. (2003)

[8] M. Ohring, Academic press Inc., San Diego, (1992).

[9] B. D. Cullity, Addison-Wesley Publishing, Inc. (1978)

5. Propriedades Ópticas dos filmes finos de oxinitreto de alumínio e cromo

Este capítulo destina-se a abordar as propriedades ópticas dos filmes e a sua caracterização através da transmitância e reflectância dos filmes de oxinitreto de alumínio e oxinitreto de cromo

5.1. Propriedades ópticas dos filmes

Um feixe de luz, ao atingir um material transparente, parte da luz incidente é reflectido na superfície por reflexão especular ou reflexão difusa. Neste trabalho, as amostras foram, analisadas, do ponto de vista óptico através da espectroscopia de reflectância difusa, figura 5.1. [1].

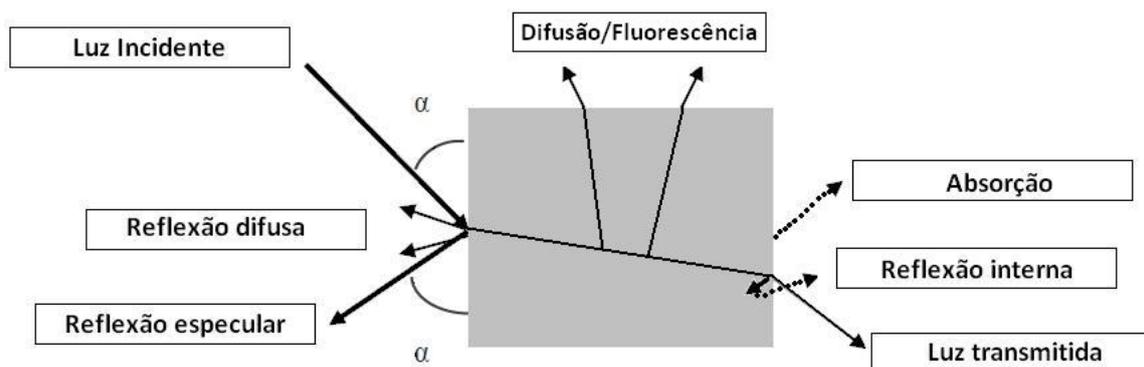


Figura 5.1 - Interação de um feixe de luz com a amostra [3].

A luz que não é reflectida penetra no material, sendo alguma absorvida pelo material, e depois re-emitada com comprimentos de onda maiores (fluorescência), outra poderá ser difundida internamente ou ser reflectida internamente noutra interface do material com o exterior (figura 5.1). Havendo conservação de energia, então, temos:

$$E_{Luz\ incidente} = E_{Luz\ reflectida} + E_{Luz\ difundida} + E_{Luz\ absorvida} + E_{Luz\ transmitida}$$

Uma parte da radiação absorvida pode ser convertida em calor ou ser re-emitada por processos de fluorescência [2,3].

Quando um feixe de luz incide num sólido, e após a absorção por parte deste, alguma da energia perdida pelo feixe pode ser convertida no aumento de energia de rotação e/ou vibração das moléculas e átomos do mesmo.

Existem muitas aplicações usadas em filtros ópticos, para vários intervalos de energia. A radiação na região do infravermelho (IV) induz vibrações nas ligações entre os átomos constituintes de moléculas, ou cristais, rotação (basicamente aumento da energia cinética (de vibração ou rotação, ou seja, aumento da temperatura); para energias na região dos ultravioleta (UV) e raios X (RX), a radiação ioniza átomos, removendo-lhes um ou mais electrões e pode quebrar ligações químicas e, em consequência, destruir moléculas [3].

Os espectros de reflectância das amostras produzidas, foram obtidos utilizando o espectrofotómetro Shimadzu UV-3101 PC, equipado com esfera integradora. Este equipamento, com esfera integradora, possibilita fazer medidas de reflectância e de transmitância, conforme os tipos de arranjos ópticos disponíveis. O feixe de radiação, quando incide na amostra, não tem uma direcção exactamente normal, faz um pequeno ângulo de cerca de 8 °. Atendendo ao diâmetro da esfera e aos pequenos orifícios por onde entram os feixes da amostra e da referência, compreende-se que, com esta geometria, sejam então detectadas a reflectância especular, bem como a difusa. Obtém-se, assim, a reflectância total da amostra, após ter sido traçada a designada linha de base (100 % de reflectância), usando como referência amostras de sulfato de bário BaSO₄ colocada na posição da referência e da amostra.

A cor não é propriedade física de um material (objecto), mas é resultante da luz incidente e da luz reflectida/transmitida pelo objecto. Para caracterizar a cor de um objecto é necessário recorrer a um sistema padronizado.

O arranjo tridimensional das sensações cromáticas (de cor) é designado por espaço de cor ou espaço cromático, sendo cada cor especificada por um ponto nesse espaço [4].

Um dos espaços de cor mais frequentemente usado, é especificado pelo CIE (“Commission Internationale d'Eclairage”), CIE 1976 ($L^*a^*b^*$), também designado de CIELab (devido às iniciais da designação da comissão e das coordenadas cromáticas L^* , a^* e b^*). Este sistema é, dos sistemas existentes, aquele em que a diferença de cor percebida pelo olho humano mais se aproxima da diferença de cor (ΔE diferença total de cor) traduzida através da diferença das coordenadas cromáticas $\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$ [5].

O espaço de cor CIE 1976 ($L^*a^*b^*$) permite a especificação da percepção da cor em termos de um espaço tridimensional (figura 5.2). O eixo vertical L^* traduz a luminosidade e varia entre 0 (preto) e 100 (branco). Os eixos horizontais, a^* e b^* , correspondem às coordenadas de cromaticidade e estão respectivamente associados aos atributos tonalidade e saturação. A magnitude, varia entre 0 (no centro da esfera) até 120 (ou -120). Estes extremos correspondem a saturação de cor. A coordenada a^* varia entre o verde (-120) e o vermelho (120). A coordenada b^* varia entre o azul (-120) até ao amarelo (120).

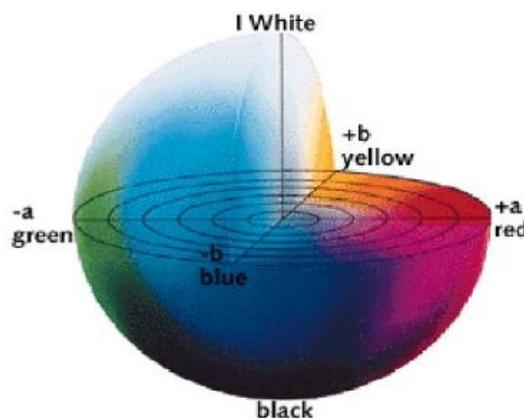


Figura 5.2 - Coordenadas da cor L^* , a^* e b^* no espaço de cor CIELab [3].

Para caracterizar a cor dos filmes sintetizados neste trabalho, usou-se um espectrofotômetro comercial portátil de marca MINOLTA, modelo CM-2600d, a operar numa gama de comprimentos de onda entre os 400 e os 700 nm, utilizando iluminação difusa com um ângulo de visualização de 8°. O espectrofotômetro está equipado com uma esfera integrada de diâmetro 52 mm e três lâmpadas pulsadas de xénon fazendo um ângulo de 10° com o observador.

5.2. Transmitância dos filmes finos de oxinitreto de alumínio

A transmitância foi caracterizada opticamente através do espectrofotômetro Shimadzu UV-3101 PC.

A transmitância registada nas amostras com os filmes de oxinitreto de alumínio foi nula, o que seria de esperar pois, para além da opacidade dos filmes na zona do visível, a espessura dos filmes é de alguns microns.

5.3. Transmitância dos filmes finos de oxinitreto de cromo

Na zona I e II a transmitância registada foi nula, o que seria de esperar pois, para além da sua espessura, os filmes eram opacos.

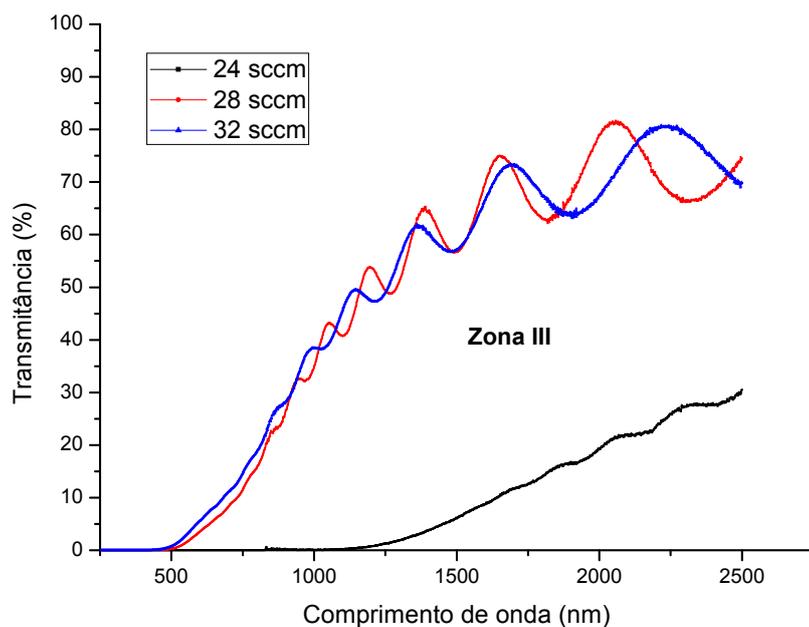


Figura 5.3 – Espectros de transmitância dos filmes de finos de oxinitreto de crómio zona III.

Os espectros de transmitância dos filmes de oxinitreto de crómio da zona III, produzidos com fluxos dos gases reactivos de 28 e 32 sccm, apresentam franjas de interferência. Este facto permite calcular o seu índice de refração através do software dCalc 1.0, desenvolvido no Departamento de Física da Universidade do Minho.

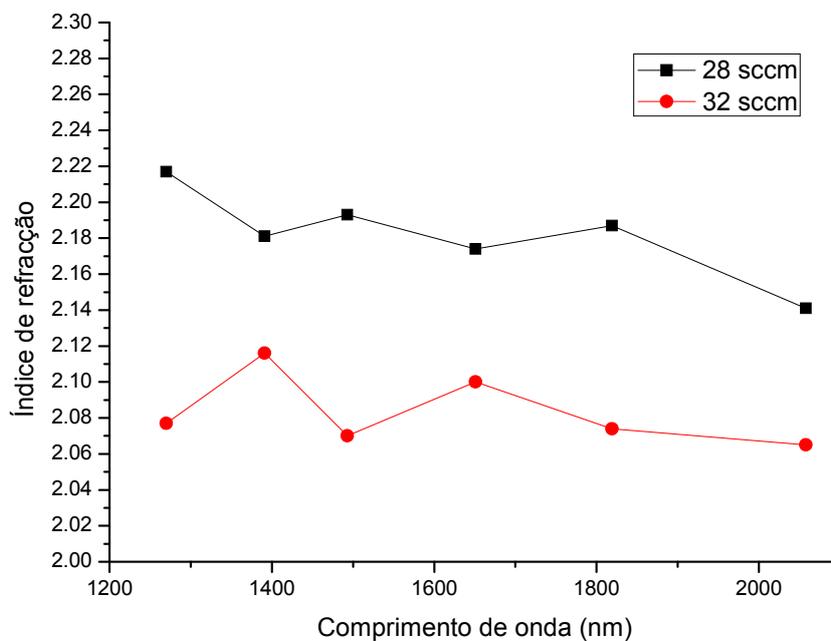


Figura 5.4 – Índice de refração dos filmes finos de oxinitreto de crómio produzidos com fluxo de gás reactivo de 28 sccm e 32 sccm.

A variação do índice de refração para ambos os filmes transparentes, produzido com um fluxo de gás reactivo de 28 e 32 sccm está representada na figura 5.4. Como é normal, o índice de refração diminui com o aumento do comprimento de onda.

5.4. Reflectância dos filmes finos de oxinitreto de alumínio

Os filmes da zona I apresentam uma reflectância relativamente elevada, similar à que se pode obter com filmes metálicos, que é o caso do filme depositado com fluxo de gases reactivo nulo. Mesmo o filme depositado com menor fluxo é essencialmente metálico, apesar da reflectância do filme produzido com um fluxo de gás reactivo de 2.6 sccm ser significativamente inferior à do filme produzido com 1.3 sccm.

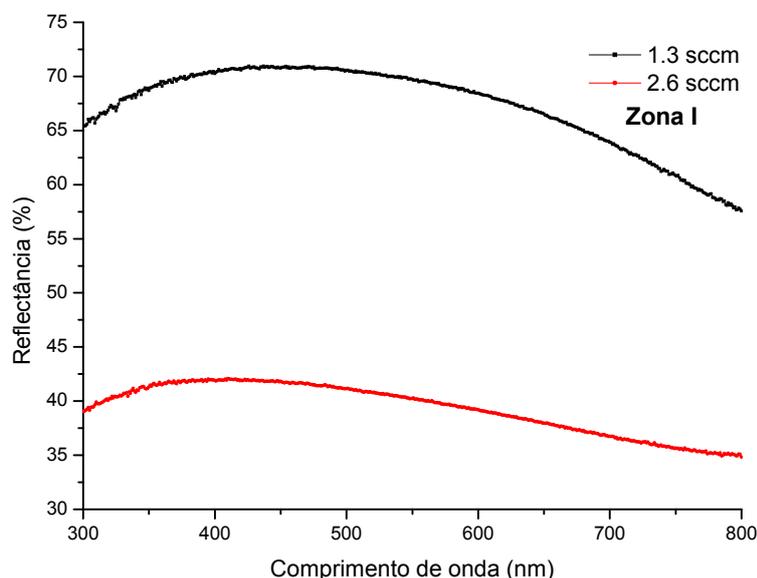


Figura 5.5 – Espectros de reflectância de dois dos filmes de finos de oxinitreto de alumínio da zona I.

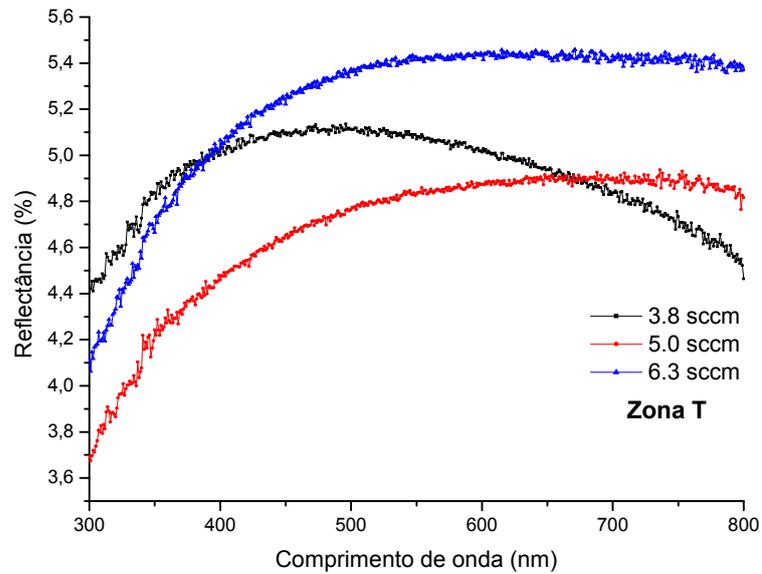


Figura 5.6 – Espectro de reflectância dos filmes de finos de oxinitreto de alumínio zona T.

Na zona T observa-se uma diminuição da reflectância com o comprimento de onda no filme de 3.8 sccm e um aumento da reflectância nos filmes 5.0 sccm e 6.3 sccm.

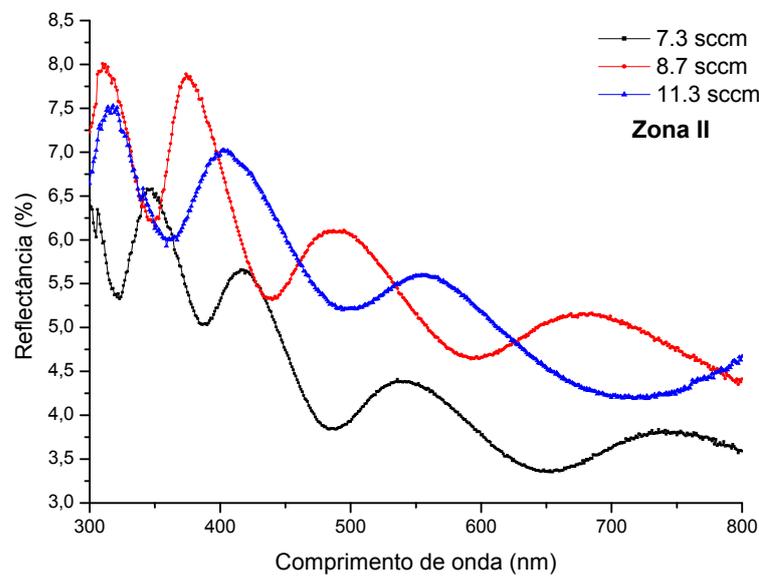


Figura 5.7 – Espectro de reflectância dos filmes de finos de oxinitreto de alumínio zona II.

Na zona II observa-se um comportamento de interferências típico de filmes óxidos.

5.5. Reflectância dos filmes finos de oxinitreto de cromo

Para os filmes da zona I observa-se que na zona do visível, há uma diminuição da reflectância com o comprimento de onda. O filme produzido com um fluxo de gases reactivos de 2 sccm apresenta reflectância nula. A mudança brusca aos 830nm é devido a troca de lâmpada do espectrofotómetro (figura 5.8).

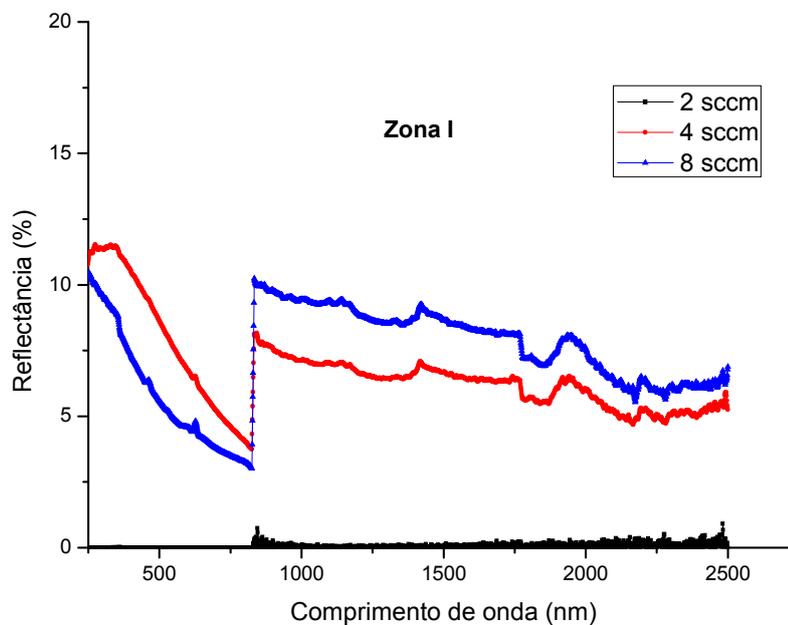


Figura 5.8 – Espectro de reflectância dos filmes de finos de oxinitreto de cromo zona I.

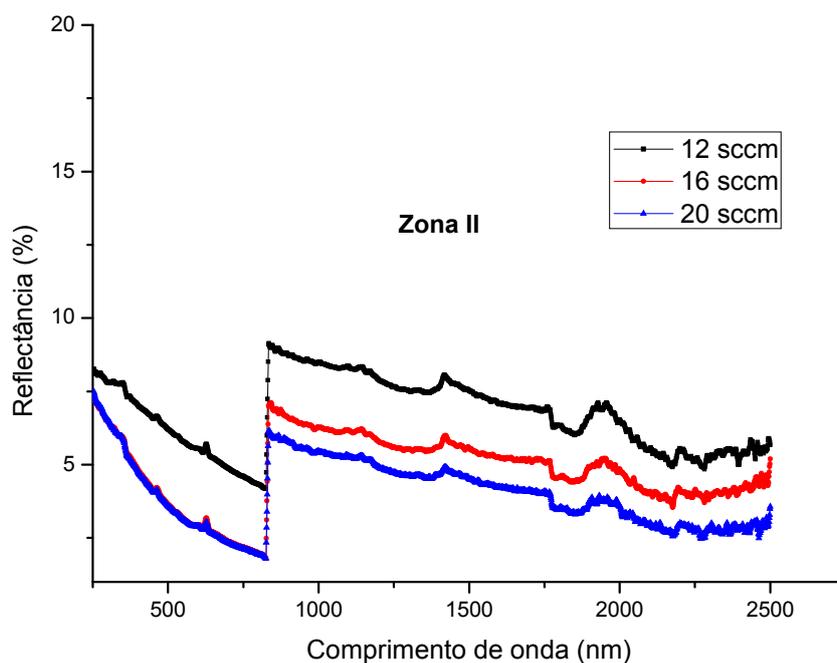


Figura 5.9 – Espectro de reflectância dos filmes de finos de oxinitreto de cromo zona II.

Na zona II observa-se uma diminuição da reflectância com o comprimento de onda, comportamento idêntico aos filmes da zona I. A mudança brusca aos 830nm é devido a troca de lâmpada do espectrofotômetro.

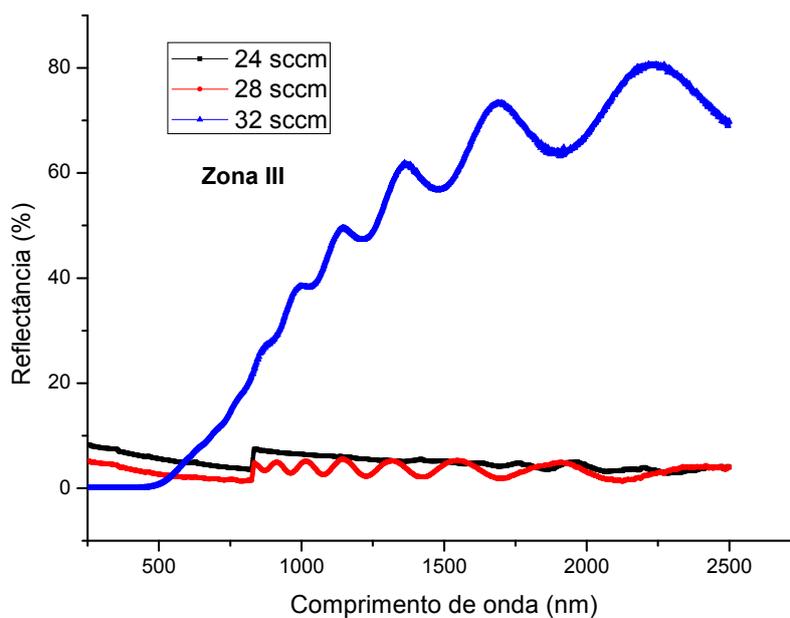


Figura 5.10 – Espectro de reflectância dos filmes de finos de oxinitreto de cromo zona III.

Na zona III observa-se um comportamento de interferências típico de filmes transparentes, como no caso de óxidos de cromo [3], principalmente para os filmes produzidos com fluxos de 28 e 32. A mudança brusca aos 830nm é devido a troca de lâmpada do espectrofotômetro.

5.6. Quantificação da cor dos filmes finos de oxinitreto de alumínio

Na figura 5.11 estão representadas as coordenadas de cor dos filmes de oxinitreto de alumínio em função do fluxo da mistura de gases.

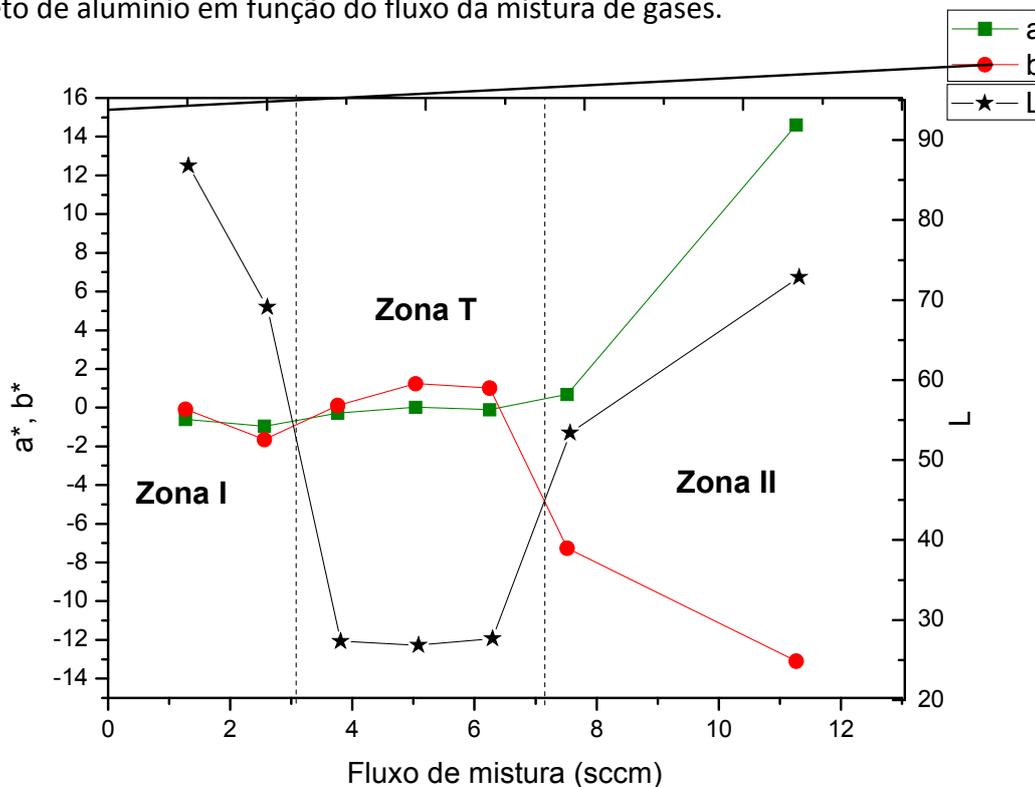


Figura 5.11 - Coordenadas da cor do espaço CIE Lab-1976 dos filmes oxinitreto de alumínio.

Na zona I os filmes têm aspecto metálico (cinzento brilhante, figura 5.12) e apresentam valores de luminosidade elevada ($L^* > 70$), e coordenadas a^* e b^* apresentam valores próximos de 0, o que justifica a aparência metálica dos filmes.

Os filmes da zona T são percebidos com cinzentos, figura 5.12, mas não são brilhantes, o que se traduz por baixos valores da coordenada L^* e coordenadas a^* e b^* destes filmes permanecem com valores próximos de zero.

Na zona II, os filmes apresentam cores de interferência (tipo "arco-íris") figura 5.12, típico do comportamento de filmes óxidos, o que é comprovado pelos resultados de composição apresentados no capítulo III. As coordenadas de cor apresentam valores elevados de L^* (a transparência dos filmes permite obter a luminosidade do substrato polido). A coordenada a^* desloca-se para a região vermelha e a coordenada b^* para a região azul.

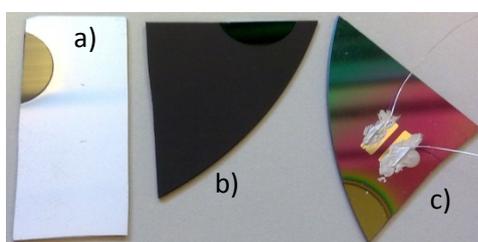


Figura 5.12 – Fotografia dos filmes da zona I a), zona T b) e zona II c).

5.7. Quantificação da cor dos filmes finos de oxinitreto de crómio

Na figura 5.13 estão representadas as coordenadas de cor dos filmes de oxinitreto de crómio em função do fluxo de gás reactivo.

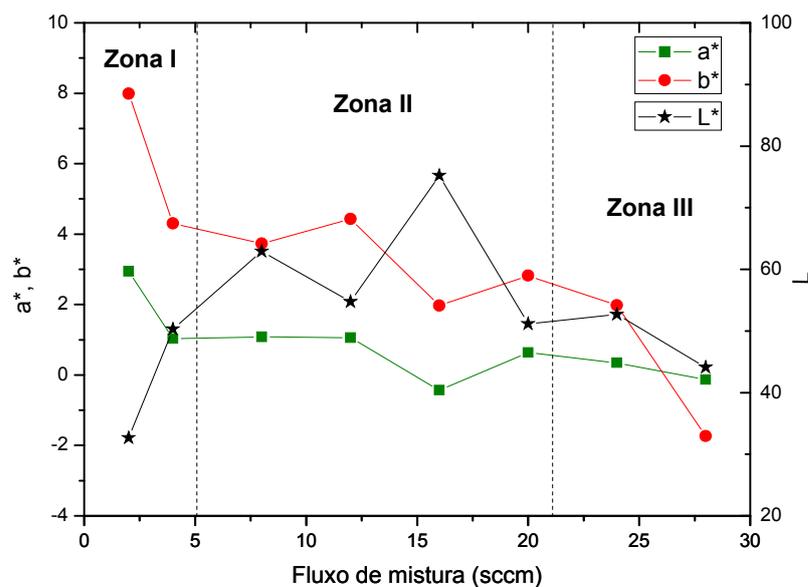


Figura 5.13 - Coordenadas da cor do espaço CIELab-1976 dos filmes oxinitreto de crómio.

Na zona I os filmes têm aspecto cinzento com valores de luminosidade, $L^* < 50$, a coordenada a^* , apresenta valores próximos de zero, mas varia de cerca de -2 a cerca de 1, deslocando-se no sentido da região vermelha do espaço de cor. A coordenada b^* apresenta valores positivos baixos (< 8), mas diminuindo até tomar valores próximos de 4.. Os filmes da zona II também são cinzentos, tendo valores mais elevados de $L^* > 50$, as coordenadas a^* destes filmes permanecem com valores próximos de zero e b^* vai diminuindo deslocando-se da região amarela para azul, mas não ultrapassando o valor 2 (no sentido negativo).

Na zona III os filmes são transparentes tendo valores de $L^* < 50$. Os valores de a^* são próximos de zero e o de b^* desloca-se para a região azul.

5.8. Discussão

Neste capítulo apresentou-se a transmitância, reflectância, índice de refração e quantificação da cor dos filmes produzidos de oxinitreto de alumínio e cromo.

A transmitância registada nas amostras com os filmes de oxinitreto de alumínio foi nula, o que seria de esperar pois, para além da opacidade do material propriamente dito, a espessura dos filmes é de alguns microns.

A transmitância nos filmes de oxinitreto de cromo na zona I e II foi nula devido aos filmes serem todos opacos na região do visível, como anteriormente dito estes filmes terem transmitância deviam ser produzidos com menos espessura. Os filmes da zona III são transparentes e os respectivos espectros de transmitância, apresentam franjas de interferência.

Os filmes de oxinitreto de alumínio na zona I apresentam uma reflectância relativamente elevada, similar à que acontece com filmes metálicos. Na zona T apresentam valores relativamente baixos de reflectância e na zona II apresentam franjas de interferência o que é típico para filmes óxidos. A reflectância para os filmes de oxinitreto de cromo na zona I diminui com o aumento do comprimento de onda,

apresentando reflectância nula nos 2 sccm. Na zona II há uma diminuição da reflectância com o aumento do comprimento de onda. Na zona III observa-se um comportamento de interferências típico de óxidos, principalmente para os filmes produzidos com fluxos de 28 e 32 sccm.

O índice de refração para os filmes de oxinitreto de cromo a 28 sccm foi de cerca de 2.25, diminuindo em função do comprimento de onda. O filme com 32 sccm apresentou um índice de refração de cerca de 2 diminuindo em função do comprimento de onda.

A quantificação da cor nos filmes de oxinitreto de alumínio, na zona I os filmes têm aspecto metálico (cinzento brilhante). Na zona T são percebidos com cinzentos mas não são brilhantes. Na zona II, os filmes apresentam cores de interferência (tipo "arco-íris"), típico do comportamento de filmes óxidos.

A quantificação da cor nos filmes de oxinitreto de cromo na zona I e II, os filmes têm aspecto cinzento. Na zona III os filmes são transparentes.

5.9 Referências

- [1] K. Nassau, Wiley Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York (1998).
- [2] H. Adnani, J.C. Plenet, Applied Physics, (2009) 717
- [3] M. Bass, Sponsored by the OPTICAL SOCIETY OF AMERICA, 2010
- [4] H. Palus, ed. Chapman & Hall, The University Press, Cambridge, Great Britain, 1998.
- [5] U. Beck, G. Reiners, U. Kopacz and H. A. Jehn, Surface and Coatings Technology, (1993) 389.

6. Conclusões e Trabalho futuro

Neste capítulo são efectuadas as devidas conclusões da dissertação, assim como é abordado o trabalho futuro que pode ser desenvolvido através dos resultados obtidos.

6.1 Conclusões

Os filmes de oxinitreto de alumínio e oxinitreto de crómio foram sintetizados por pulverização catódica em magnetron não balanceado com alimentação em corrente contínua (DC), usando como gases reactivos o oxigénio e o azoto, mas contidos numa só garrafa com uma razão de composição azoto/oxigénio de 17:1.

No **capítulo I** fez-se uma breve introdução e descreveu-se os objectivos deste trabalho. No **capítulo II** descreveu-se a técnica de síntese dos filmes finos, os parâmetros de deposição.

O **capítulo III** apresenta o resultado de espessura e, conseqüentemente a taxa de deposição dos filmes produzidos. É também feita a caracterização química e uma análise da variação do potencial do alvo durante a deposição em função do fluxo dos gases reactivos,

Dos resultados obtidos conclui-se que com a variação do fluxo de mistura gasosa reactiva (azoto e oxigénio), a composição dos filmes altera-se, resultante da variação da pressão parcial dos gases e da sua diferente reactividade.

Os resultados das diferentes análises e das condições de deposição dos filmes de oxinitreto de alumínio e de oxinitreto de crómio, permitiram dividir os filmes produzidos em 3 grupos distintos: no oxinitreto de alumínio zona I, zona T e zona II; no oxinitreto de crómio zona I, zona II e zona III.

Na zona I os filmes de oxinitretos de alumínio são essencialmente metálicos, constituídos maioritariamente por alumínio (superior a 85%), com a concentração de

azoto e oxigénio a aumentar gradualmente. Nesta zona o fluxo dos gases reactivos é baixo. Apesar da pressão parcial de oxigénio na atmosfera reactiva ser muito menor que a de azoto, a maior reactividade do oxigénio faz com que a sua concentração nos filmes produzidos seja sempre superior à de azoto. Na zona T (T de transição), há um aumento acentuado da concentração de oxigénio (10% ~ 20%) e azoto (4% ~ 18%) e uma diminuição acentuada da concentração de alumínio (85% ~ 60%). Na zona II a composição dos filmes corresponde ao óxido de alumínio estequiométrico (Al_2O_3), alumínio 60% e oxigénio 40%, devido à muito maior reactividade do oxigénio, o azoto não se consiga ligar ao alumínio.

Para os oxinitretos de cromo, na zona I os filmes são constituídos maioritariamente por cromo (75% ~ 74%) com uma baixa concentração de oxigénio (~ 13%) e azoto (~ 12%). Na zona II há um aumento acentuado da concentração de oxigénio (~ 21% a 27%) e azoto (~ 20% a 30%) e uma diminuição da concentração do cromo (~ 58% a 42%). Na zona III a concentração do oxigénio continua a aumentar até estabilizar nos cerca de ~60%, aproximando-se da composição do óxido de cromo (Cr_2O_3), e por sua vez a concentração do azoto diminui até estabilizar em cerca de ~10%.

Conclui-se que o fluxo de mistura, e consequentemente a pressão parcial dos gases no interior na câmara, influencia a espessura e, por sua vez a taxa de deposição dos filmes tanto no caso da série de filmes de oxinitreto de alumínio como na série de filmes de oxinitreto de cromo.

A variação do potencial do alvo, é diferente para cada série de filmes produzido. Quando se utiliza o alvo de alumínio para a produção dos filmes de oxinitreto de alumínio, o potencial desce, até ao fluxo de 11.3 sccm, devido à emissão de electrões secundários induzidos pelo bombardeamento iónico (*ion induced secondary electron emission coefficient*). Após esse valor de fluxo, o potencial do alvo aumenta devido ao efeito de envenenamento do alvo. No caso do alvo de cromo o potencial aumenta sempre com o aumento do fluxo de mistura. O efeito do envenenamento do alvo parece ser predominante.

No **capítulo IV** faz-se um estudo da estrutura e da morfologia dos filmes produzidos através da análise dos padrões de difracção de raios-X e dos resultados obtidos por microscopia electrónica de varrimento, respectivamente.

Os difractogramas de raios-X do oxinitreto de alumínio mostram que, para baixos fluxos da mistura de gases, obtém-se grãos cristalinos de alumínio, que cristaliza no sistema fcc (face cúbica centrada). Os picos dos difractogramas mais intensos correspondem à difracção nos planos (1 1 1) e (2 0 0). Com o aumento do fluxo, há uma tendência para a amorfização pois a intensidade dos picos diminui, até que, na Zona II os filmes são amorfos. Os picos dos difractogramas detectados aparecem desviados para ângulos menores relativamente à posição tabelada, o que significa que os cristais estão em tensão. Este estado de compressão resulta essencialmente da incorporação de átomos de oxigénio e/ou azoto na estrutura cristalina do alumínio.

Nas amostras de oxinitreto de crómio o filme produzido com um fluxo de gás reactivo de 2 sccm é amorfo. Na zona T o filme produzido com 8 sccm é essencialmente amorfo, mas o padrão de difracção mostra que ocorreu formação de pequenos cristais de nitreto de crómio (bandas largas que pouco se distinguem do fundo). A partir do fluxo de 12 sccm de fluxo e até aos 24 sccm, os padrões de difracção das amostras revelam picos dos difractogramas que estão associados a difracções nos planos cristalográficos (1 1 1) e (2 0 0) e (2 2 0) da estrutura fcc do nitreto de crómio. Os filmes produzidos com fluxos maiores do que 24 sccm são amorfos.

Através do cálculo da deformação nos filmes de oxinitreto de alumínio e oxinitreto de crómio, para o plano (111) diminui com o aumento do fluxo de mistura, havendo apenas uma pequena variação do filme produzido com 1.3 sccm do oxinitreto de alumínio. Verifica-se que a deformação diminui com o aumento do fluxo devido à incorporação de átomos de oxigénio e/ou azoto nas estruturas cristalinas do Alumínio e do Nitreto de Crómio, respectivamente.

Quanto à morfologia das amostras, segundo o modelo de Thornton, para os oxinitretos de alumínio, apareceram várias zonas de microestruturas. O filme produzido sem fluxo de gás reactivo revelou uma estrutura densa. O filme produzido

com um fluxo de 1.3 sccm apresenta estruturas que parecem cristais. Em termos cristalinos, este filme apresenta um crescimento dos cristais preferencialmente na direção (1 1 1), e situa-se entre a zona I e zona T no modelo de Thornton. Os filmes produzidos com fluxos de gás reactivo entre os 2.6 e os 6.3 sccm têm uma microestrutura granular localizando-se no modelo de Thornton na zona III. As amostras produzidas com fluxos entre os 7.5 e os 11.3 sccm apresentam uma estrutura colunar correspondente à zona I e à zona T do modelo de Thornton.

Por sua vez, os filmes de oxinitreto de cromo apresentaram toda morfologia colunar, correspondente à zona T e à zona II do modelo de Thornton.

No **capítulo V** apresentam-se os resultados da caracterização óptica das amostras, através dos espectros de transmitância e reflectância, índice de refração e quantificação da cor.

A transmitância nos filmes de oxinitreto de alumínio foi nula em todas as zonas, num trabalho futuro poder-se-á produzir filmes de oxinitreto de alumínio com menores espessura para se poder analisar a transmitância e por sua vez simular o índice de refração que era um objectivo importante para este trabalho.

A transmitância dos filmes de oxinitreto de cromo na zona I e II foi nula devido aos filmes serem todos opacos. Na zona III os espectros de transmitância apresentam franjas de interferência, revelando a sua transparência, o filme de 25 sccm apresentou uma transmitância baixa e os filmes de 28 e 32 sccm uma transmitância alta. Através da transmitância obtidas simulou-se o índice de refração, com um fluxo de 28 sccm, obteve-se um índice de refração médio de 2.25, para o filme de 32 sccm obteve um índice de refração aproximadamente de 2. Num trabalho futuro poder-se-á produzir filmes de oxinitreto de cromo com menores espessura para se poder analisar a transmitância e por sua vez simular o índice de refração para a zona I e zona II.

Os espectros de reflectância dos filmes de oxinitreto de alumínio na zona I revelaram uma reflectância relativamente elevada (> 40%), similar à que acontece com filmes metálicos. Os da zona T apresentam valores de reflectância relativamente baixos, e os da zona II apresentam franjas de interferência.

Os espectros de reflectância dos filmes de oxinitreto de crómio na zona I, revelaram uma diminuição da reflectância com o aumento do comprimento de onda. O filme produzido com 2 sccm apresenta reflectância nula. Na zona II verifica-se uma diminuição da reflectância com o aumento do comprimento de onda. Na zona III vê-se um comportamento de interferências típico de óxidos, principalmente para os filmes produzidos com fluxos de 28 e 32 sccm.

No que diz respeito à quantificação da cor dos filmes de oxinitreto de alumínio, na zona I os filmes têm aspecto metálico. Na zona T são percebidos com cinzentos mas não são brilhantes. Na zona II, os filmes apresentam cores de interferência (tipo "arco-íris").

A quantificação da cor nos filmes de oxinitreto de crómio na zona I e II, os filmes apresentaram um aspecto cinzento. Quanto a zona III os filmes são transparentes.

Conclui-se que estes materiais são muito versáteis e bastante baratos de produzir, uma vez que pode-se variar as características do filme apenas com a mudança do fluxo de gases reactivos azoto e oxigénio (17:3), ou seja, pode fazer-se vários filmes com diferentes características, sem abrir a câmara ou trocar de alvo, quanto as propriedades ópticas não se conseguiu o índice de refração de todos os filmes, apenas de dois.

6.2 Trabalho futuro

Tendo em conta que num dos objectivos deste trabalho seria produzir economicamente filmes com a possibilidade de variar controladamente o índice de refração na zona do visível, há vários caminhos para encontrar a solução adequada. Algumas ideias para perseguir esse objectivo podem ser as seguintes:

- Realizar mais deposições tanto para os oxinitretos de alumínio como de cromo, com intervalos menores de fluxos reactivos, permitindo uma maior resolução na caracterização deste tipo de materiais.
- Produzir filmes de oxinitretos de alumínio e cromo com menores espessuras, para simular o índice de refração através da transmitância.
- Depositar oxinitretos de outros metais de transição (e.g. tântalo)