



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Joel Nuno Pinto Borges

**Otimização do processo de deposição de
oxinitretos metálicos por pulverização
reativa magnetrão**

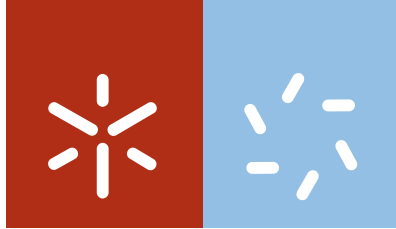
**Otimização do processo de deposição de oxinitretos
metálicos por pulverização reativa magnetrão**

Joel Nuno Pinto Borges

UMinho | 2013

Abril de 2013





Universidade do Minho
Escola de Ciências

Joel Nuno Pinto Borges

**Otimização do processo de deposição de
oxinitretos metálicos por pulverização
reativa magnetron**

Tese de Doutoramento em Ciências
Especialidade em Física

Trabalho realizado sob a orientação do
Professor Doutor Luís Silvino Alves Marques
e do
Professor Doutor José Filipe Vilela Vaz

Abril de 2013

DECLARAÇÃO

Nome: Joel Nuno Pinto Borges.

Endereço eletrónico: joelborges@fisica.uminho.pt / joelborges22@gmail.com

Telefone: 966484144

Título da Tese: “Otimização do processo de deposição de oxinitretos metálicos por pulverização reativa magnetrão”

Orientadores: Luís Silvino Alves Marques (Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade do Minho) e José Filipe Vilela Vaz (Professor Associado com Agregação do Departamento de Física da Universidade do Minho)

Ano de conclusão: 2013

Designação: Tese de Doutoramento em Ciências - Especialidade em Física

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Este trabalho nasceu da minha vontade em querer sempre “aprender mais”. Agradeço, por isso, aos meus orientadores, o Professor Doutor Luís Marques e o Professor Doutor Filipe Vaz, bem como à coordenadora do GFCT, Professora Doutora Marta Ramos, por me terem proporcionado todas as condições necessárias para a concretização deste trabalho.

Durante este longo percurso, várias pessoas, quer da Universidade do Minho, quer de instituições Nacionais e Estrangeiras, colaboraram e tiveram contributos positivos para a realização deste trabalho. De todas elas, destacam-se, em primeiro lugar, os meus orientadores, pela sua amizade e pelo seu enorme contributo para a minha formação intelectual e académica. Ao Professor Luís Marques agradeço, também, a paciência e disponibilidade para ouvir todas as minhas dúvidas e pelas longas horas de discussão de resultados. Agradeço, ainda, o facto de ter estado sempre presente aquando dos primeiros contactos com os equipamentos usados nas medições, quer na Universidade do Minho, quer nas minhas deslocações ao estrangeiro. Ao professor Filipe Vaz agradeço o seu constante empenho na procura e obtenção dos financiamentos indispensáveis à efetivação deste trabalho, bem como no estabelecimento de colaborações com diversos grupos de investigação Nacionais e Estrangeiros. Agradeço também todas as discussões relacionadas com a interpretação dos resultados e da sua apresentação nos artigos científicos.

Agradeço ainda...

Ao Professor Carlos Fonseca, da FEUP, todo o apoio prestado na realização dos ensaios eletroquímicos e nas discussões dos resultados.

Ao Doutor Eduardo Alves e ao Doutor Nuno P. Barradas, do Instituto Tecnológico e Nuclear, pela realização dos ensaios de RBS, para a determinação da composição química das amostras.

Ao Doutor Nicolas Martin, pelo acolhimento no Instituto FEMTO-ST (Besançon, França), onde me disponibilizou vários equipamentos para a realização das medições de Propriedades Elétricas, e onde realizei também algumas sessões de aprendizagem em termos de deposição de filmes e caracterização do plasma durante a deposição. Agradeço-lhe, também, a ajuda na interpretação dos resultados e a enorme simpatia.

Ao Professor Jean Paul Rivière, do Instituto PPRIME (Poitiers, França), pelo seu contributo na efetivação da colaboração existente entre os nossos laboratórios e pelo acolhimento e simpatia. A sua ajuda foi também fundamental para me colocar em contacto com alguns especialistas em diversas áreas, durante as minhas duas visitas à Universidade de

Poitiers. Assim, agradeço ao Doutor Dominique Eyidi e à Doutora Marie-France Beaufort, pela contribuição prestada nas análises por TEM, bem como ao Maxime Vallet, pela ajuda na preparação das amostras. Ao Doutor Thierry Girardeau agradeço pelas medições de XPS e REELS, bem como pela discussão dos resultados obtidos. Ao Doutor Fabien Paumier, por ter disponibilizado o equipamento para medições de propriedades elétricas. À Doutora Sophie Camelio, pela disponibilização dos equipamentos para medições de propriedades óticas.

Ao Professor Luis Rebouta por ter facultado o programa comercial de simulação de propriedades óticas (SCOUT).

Ao Professor Senen Lanceros Mendez e seus colaboradores, pela disponibilização de vários equipamentos de medição de propriedades elétricas.

À Professora Maria de Jesus Gomes e seus colaboradores, pela disponibilização de equipamentos de medição de propriedades elétricas.

Ao Doutor Javier Martín-Sánchez, pela ajuda na obtenção e tratamento das imagens de *AFM*.

Ao Sr. Américo Rodrigues, ao Sr. Adão Ferreira e ao Engenheiro José Santos pelo apoio técnico.

Aos colegas que tiveram um contributo positivo para este trabalho.

Por fim, agradeço o apoio da minha família e de todos os meus amigos. Agradeço em especial à Lara, por partilhar as minhas alegrias e frustrações, por todo o apoio e amizade e por me ter oferecido o Voucher “ler a tese de doutoramento”.

Agradeço à Fundação para a Ciência e Tecnologia o financiamento obtido através da bolsa de Investigação (Doutoramento), com a referência SFRH/BD/47118/2008 (financiada pelo POPH – QREN – Tipologia 4.1 – Formação Avançada, participado pelo Fundo Social Europeu e por fundos nacionais do MCTES). Este trabalho foi também financiado por outros projetos: Fundos FEDER através do Programa Operacional Factores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, no âmbito do projecto estratégico PEST-C/FIS/UI607/2011; Projeto PTDC/CTM/69362/2006; Projeto PTDC/CTM-NAN/112574/2009 e Programa Pessoa 2010/2011, Cooperação Portugal/França, Proc.º441.00, Project “*COLOURCLUSTER*”.



RESUMO

TÍTULO: Otimização do processo de deposição de oxinitretos metálicos por pulverização reativa magnetrão.

O sistema ternário de oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y) oferece a possibilidade de obter um gradiente de respostas, combinando as propriedades do Al, AlN e do Al_2O_3 no mesmo material, abrindo um leque variado de possíveis aplicações. Um dos principais objetivos deste trabalho foi correlacionar as propriedades elétricas e óticas de filmes finos de AlN_xO_y , com a sua composição, tipo de ligações químicas e características microestruturais, tomando como referência os sistemas binários base de AlN_x e AlO_y . As condições de processamento dos filmes (estado do alvo, parâmetros de plasma e características de deposição) foram monitorizadas e correlacionadas com o fluxo de gás reativo, visando a otimização do processo de produção e facilitar a sua transposição para outros sistemas de deposição e/ou para a indústria.

Os filmes finos de AlN_xO_y foram produzidos usando a técnica de pulverização catódica reativa por descarga magnetrão de corrente contínua, com recurso a um alvo de alumínio e a uma atmosfera gasosa composta por argon e uma mistura de gás reativo de N_2+O_2 (17:3). A pressão parcial de N_2+O_2 foi gradualmente aumentada, mantendo a corrente de descarga constante (75 A.m^{-2}), obtendo-se um largo gradiente de composições. De acordo com os resultados de espectroscopia ótica de emissão, o gás reativo é essencialmente consumido pelas superfícies da câmara de deposição (alvo, paredes e substratos), uma vez que apenas foram detetadas linhas de emissão do argon e do alumínio.

O aumento da pressão parcial de gás reativo (N_2+O_2) promoveu um gradual envenenamento do alvo e, conseqüentemente, o aumento do coeficiente de emissão secundária de elétrons por impacto iónico, sendo este um dos fatores determinantes nas características da descarga, bem como nas variações observadas nos parâmetros de plasma. Com efeito, foi observada uma diminuição quase linear do potencial do alvo (regime I), até atingir valores aproximadamente constantes (regime II). Assistiu-se também a um gradual aumento da temperatura eletrônica e a uma ligeira diminuição do fluxo iónico perto do cátodo, à medida que a pressão parcial de N_2+O_2 foi aumentada.

A evolução da taxa de deposição dos filmes foi também correlacionada com o aumento da pressão parcial de gás reativo e com as características da deposição, encontrando-se quatro tendências de variação. O tipo de crescimento dos filmes evoluiu de colunar (zona Ia) para “couve-flor” (zona T), terminando denso e compacto (zona II-C). As razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} aumentaram progressivamente desde 0.0 até 0.85, dentro das zonas Ia e T, assistindo-se à formação de filmes quase estequiométricos de Al_2O_3 na zona II-C.

A caracterização da estrutura e da ligação química revelou uma gradual diminuição do carácter metálico do filmes, devido ao aumento das ligações iônicas e/ou covalentes. Foi observada uma estrutura típica do alumínio na zona Ia e na zona T, com uma gradual perda de cristalinidade nesta última, até que uma completa amorfização foi obtida para os filmes indexados à zona II-C. A microestrutura granular, rugosa e com vazios, de alguns filmes (zona T), foi correlacionada com a inibição da coalescência dos grãos durante o seu crescimento, devido à baixa mobilidade dos átomos de alumínio em camadas de óxido e à diminuição da temperatura do substrato em função da pressão parcial de N_2+O_2 .

Os resultados da caracterização dos filmes sugeriram, também, a formação de materiais nanocompósitos (zona T), nos quais nanopartículas de Al estão dispersas numa matriz amorfa de AlN_xO_y . As nanopartículas podem estar em contacto ou separadas por material semiconductor/isolante, formando uma rede de percolação que confere aos filmes resistividades elétricas até quatro ordens de grandeza acima do alumínio. Por outro lado, as características estruturais e morfológicas dos filmes provocaram uma transição gradual nos coeficientes de temperatura, desde valores positivos até valores negativos, à medida que a razão atômica de C_{N+O}/C_{Al} aumentou. Os filmes revelaram igualmente propriedades ópticas peculiares, com os perfis de reflectância a variar, desde os típicos do alumínio metálico, para espectros aproximadamente constantes e com valores tão baixos quanto 5%.

Com o propósito de estabelecer os limites práticos de aplicação destes filmes em futuras aplicações, quer elétricas, quer óticas, foi também estudada a estabilidade térmica das amostras depositadas (em termos estruturais e de propriedades óticas) e ainda a sua resistência à corrosão ao longo do tempo, usando métodos de caracterização eletroquímica (voltametria e espectroscopia de impedância eletroquímica). Os resultados demonstraram um aumento da resistência à corrosão, mesmo quando imersos durante algumas semanas, e boa estabilidade térmica, até temperaturas de recozimento de 600 °C.

ABSTRACT

TITLE: Optimization of the deposition process of metallic oxynitrides by reactive magnetron sputtering.

The ternary aluminium oxynitride (AlN_xO_y) system offers the possibility to obtain a wide range of responses, by tailoring the properties between Al, AlN and Al_2O_3 , opening a significant number of possible applications. One of the main objectives of this work was to correlate the electrical and optical properties of AlN_xO_y thin films with their composition, bonding characteristics and microstructural features, taking as reference the binary systems AlN_x and AlO_y . Furthermore, the processing conditions, such as the target condition, plasma parameters and deposition characteristics were also monitored and correlated with the flow of reactive gas, aiming to optimize the deposition process and facilitate the transfer of technology to other deposition systems and/or to the industry.

The AlN_xO_y thin films were produced by reactive DC magnetron sputtering, in a wide composition range, using an aluminium target, and an atmosphere composed of argon and a reactive gas mixture of N_2+O_2 (17:3 ratio). The partial pressure of the reactive gas mixture was increased, maintaining the discharge current constant ($75 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$).

According to optical emission spectroscopy results, the reactive gas should be mainly consumed by the chamber surfaces (target, walls and the substrates), since it was only detected the presence of argon and aluminium lines.

The increase of the partial pressure of the reactive gas (N_2+O_2) promoted a gradual poisoning of the target, and a consequent increase of its ion induced secondary electron emission coefficient. This was one of the main factors controlling the discharge characteristics and, as well, the changes observed in the plasma parameters. In fact, it was measured an almost linear decrease of the target potential (regime I), until it reached constant values (regime II) for higher partial pressures of the reactive gas, as well as a gradual increase of the electron temperature (T_e) and a slight decrease of the ion flux (Γ^+) near the cathode, as the partial pressure of N_2+O_2 increased.

Within the two identified regimes of the target, four different tendencies for the deposition rate were found and a morphological evolution of the films from columnar (zone Ia) towards cauliflower-type (zone T), ending up as dense and featureless (zone II-C). The

atomic ratio of C_{N+O}/C_{Al} progressively increased from 0.0 to 0.85, within zone Ia and T, and it increased up to ~ 1.5 in zone II-C, where close stoichiometric Al_2O_3 films were formed.

Both bonding characteristics results and structural characterization revealed a gradual decrease of the metallic character of the films, due to the rise of ionic/covalent bonds. Furthermore, it was observed an Al-type structure in zone Ia and zone T, with a gradual loss in crystallinity in the latter, until a complete amorphization was achieved by the films lying in zone II-C. The voided and rough microstructure found in some films (zone T) was correlated to the inhibition of the grain coalescence during film growth, due to the low mobility of aluminium adatoms on oxide layers and also to the decrease of the substrate temperature, as a function of the partial pressure of N_2+O_2 . These films developed also a nanocomposite structure, where Al nanoparticles are dispersed in an amorphous matrix of AlN_xO_y compounds (zone T), with a wide range of electrical and optical responses, tailored between metallic-like to semiconducting and insulating ones.

The nanoparticles can be in contact or separated by semiconducting/insulating layers, forming a percolation network, which induced an increase of the electrical resistivity up to four orders of magnitude higher than Al. The particular combination of morphological and structural features also provoked a gradual transition from positive to negative TCR values, as the atomic ratio of C_{N+O}/C_{Al} increased. Furthermore, the films revealed unusual optical properties, with the reflectance profiles evolving from those typical of metallic aluminium to flat and low reflectance ones, with values as low as 5 %.

In order to establish the limits of practical applicability of these films in future applications, either electrical or optical, the thermal stability (in terms of structure and properties) of the deposited samples was studied, as well as the corrosion behaviour, using electrochemical methods (voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy). The results showed an increase of the corrosion resistance, even when immersed for several weeks, and good stability for annealing temperatures up to 600 °C.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS/ACRÓNIMOS	xxi

INTRODUÇÃO	1
MOTIVAÇÃO	1
PRINCIPAIS OBJETIVOS DO TRABALHO	6
ORGANIZAÇÃO DO MANUSCRITO	7
Referências	10

CAPÍTULO 1	
PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE AlN_xO_y POR PULVERIZAÇÃO REATIVA MAGNETRÃO	19
1.1. INTRODUÇÃO	19
1.1.1. Pulverização catódica	19
1.1.2. Caracterização e controlo do processo de pulverização catódica reativa por descarga magnetrão de corrente contínua	26
1.1.2.1. A sonda de Langmuir e sonda flutuante	27
1.1.2.2. Espectroscopia ótica de emissão	31
1.2. DETALHES EXPERIMENTAIS	31
1.2.1. Sistema de deposição	31
1.2.2. Substratos utilizados	33
1.2.3. Condições de deposição	34
1.2.3.1. Deposição de filmes do sistema AlN_xO_y	34
1.2.3.2. Deposição de filmes dos sistemas binários AlN_x e do AlO_y .	35
1.2.4. Caracterização e controlo das deposições	36
1.2.4.1. Monitorização dos parâmetros da descarga magnetrão CC	36
1.2.4.2. Monitorização de alguns parâmetros de plasma recorrendo a uma sonda flutuante de plasma	37
1.2.4.3. Monitorização das linhas de emissão de algumas espécies químicas do plasma: espectroscopia ótica de emissão	39
1.2.5. Medição da espessura dos filmes	39
1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
1.3.1. Potencial do cátodo	39
1.3.2. Caracterização da descarga magnetrão CC em função da pressão parcial da mistura de gás reativo (N_2+O_2)	45
1.3.2.1. Evolução da temperatura eletrónica, fluxo iónico e densidade de plasma junto ao alvo	45

1.3.2.2.	Temperatura eletrônica, fluxo iônico e densidade de plasma junto ao substrato	49
1.3.2.3.	Espectroscopia ótica de emissão	51
1.3.3.	Taxas de deposição dos filmes	55
1.3.4.	Evolução da temperatura do substrato em função da pressão parcial de N ₂ +O ₂	60
1.4.	CONCLUSÕES	63
	Referências	65
CAPÍTULO 2		
COMPOSIÇÃO E LIGAÇÃO QUÍMICA		69
2.1.	INTRODUÇÃO	69
2.2.	DETALHES EXPERIMENTAIS E ALGUMAS CONSIDERAÇÕES ACERCA DAS TÉCNICAS UTILIZADAS	74
2.2.1.	Espectrometria de retrodispersão de Rutherford (<i>RBS</i>): análise de composição química (média e em profundidade)	74
2.2.2.	Espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (<i>XPS</i>): análise da ligação química	76
2.2.3.	Espectroscopia por perda de energia de elétrons: detecção da presença de plasmões do alumínio por <i>REELS</i>	78
2.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
2.3.1.	Composição química	81
2.3.2.	Ligação química	92
2.4.	CONCLUSÕES	96
	Referências	98
CAPÍTULO 3		
MICROESTRUTURA		101
3.1.	INTRODUÇÃO	101
3.1.1.	Estrutura cristalina	102
3.1.2.	Modelos de estrutura de zonas	104
3.2.	DETALHES EXPERIMENTAIS E ALGUMAS CONSIDERAÇÕES ACERCA DAS TÉCNICAS UTILIZADAS	107
3.2.1.	Difração de raios-X (<i>XRD</i>)	107
3.2.2.	Microscopia eletrônica de varrimento (<i>SEM</i>)	110
3.2.3.	Microscopia de força atômica (<i>AFM</i>)	111
3.2.4.	Microscopia eletrônica de transmissão (<i>TEM</i>)	112
3.2.4.1.	Difração de elétrons em <i>TEM</i>	114
3.2.4.2.	Espectroscopia por perda de energia da estrutura fina próxima dos bordos das bandas de ionização (<i>ELNES</i>)	115
3.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	117
3.3.1.	Caracterização estrutural	117
3.3.1.1.	Estrutura cristalina	117
3.3.1.2.	Tamanho de grão e parâmetro de rede	121
3.3.2.	Caracterização morfológica	123
3.3.2.1.	Tipo de crescimento e rugosidade	123

3.3.2.2.	Identificação e análise das fases nanocristalinas	130
3.3.2.3.	Composição das fases nanocristalinas e amorfas	135
3.4.	CONCLUSÕES	137
	Referências	140
CAPÍTULO 4		
	PROPRIEDADES ELÉTRICAS	143
4.1.	INTRODUÇÃO	143
4.1.1.	Resistividade elétrica (conceitos gerais)	143
4.1.2.	Condução elétrica em filmes finos policristalinos	145
4.2.	DETALHES EXPERIMENTAIS E ALGUMAS CONSIDERAÇÕES ACERCA DAS TÉCNICAS UTILIZADAS	148
4.2.1.	Resistividade elétrica: métodos das quatro pontas em linha	148
4.2.2.	Resistividade elétrica: geometria de Van der Pauw	150
4.2.3.	Efeito de Hall	152
4.2.4.	Resistividade elétrica: método das duas pontas	153
4.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	154
4.3.1.	Resistividade elétrica dos filmes à temperatura ambiente	154
4.3.2.	Resistividade elétrica em temperatura: medição do <i>TCR</i> dos filmes	157
4.3.3.	Medição das mobilidades e das densidades de portadores de carga por Efeito de Hall	165
4.4.	CONCLUSÕES	166
	Referências	169
CAPÍTULO 5		
	PROPRIEDADES ÓTICAS	171
5.1.	INTRODUÇÃO	171
5.1.1.	Propriedades óticas dos materiais	171
5.1.2.	Modelos para simular as propriedades óticas	174
5.1.2.1.	O modelo do oscilador clássico de Lorentz	174
5.1.2.2.	O modelo de Drude para materiais com elétrons livres	176
5.1.3.	Estrutura de bandas de um material (conceitos básicos)	178
5.1.4.	Interferência em filmes finos	180
5.1.5.	Modelos habitualmente utilizados na simulação das propriedades óticas dos materiais base: Al, Al ₂ O ₃ e AlN	184
5.1.5.1.	Alumínio (Al)	184
5.1.5.2.	Nitreto de alumínio (AlN)	184
5.1.5.3.	Alumina (Al ₂ O ₃)	185
5.2.	DETALHES EXPERIMENTAIS	185
5.2.1.	Medição das coordenadas de cor	185
5.2.2.	Medição da reflectância e transmitância dos filmes	186
5.2.3.	Simulação dos espectros de transmitância e/ou reflectância usando o programa SCOUT	189
5.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	190
5.3.1.	Coordenadas de cor dos filmes opacos	190

5.3.2.	Reflectância e Transmitância dos filmes	191
5.3.3.	Determinação das constantes óticas dos filmes	195
5.4.	CONCLUSÕES	197
	Referências	199
CAPÍTULO 6		
	PROPRIEDADES FUNCIONAIS	201
6.1.	INTRODUÇÃO	201
6.1.1.	A corrosão do alumínio	202
6.2.	DETALHES EXPERIMENTAIS E ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A TÉCNICAS UTILIZADAS	209
6.2.1.	Estudo eletroquímico dos filmes	209
6.2.1.1.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	209
6.2.1.2.	Curvas de polarização (voltametria cíclica e linear)	211
6.2.2.	Análise morfológica e composicional da superfície das amostras	213
6.2.3.	Medição da reflectância dos filmes (após imersão em solução de NaCl)	213
6.2.4.	Medição da emissividade dos filmes	214
6.2.5.	Estabilidade térmica: estudo da estrutura e das propriedades após recozimento	214
6.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	214
6.3.1.	Ensaio eletroquímico nos filmes de AlN_xO_y em solução de NaCl	214
6.3.1.1.	Potencial de circuito aberto	215
6.3.1.2.	Análise de voltametria e a sua correlação com a morfologia dos filmes	216
6.3.1.3.	Estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica	223
6.3.2.	Influência da imersão em solução de NaCl na reflectância dos filmes de AlN_xO_y	232
6.3.3.	Emissividades dos filmes de AlN_xO_y e dos sistemas binários	233
6.3.4.	Estabilidade térmica dos filmes de AlN_xO_y	234
6.3.4.1.	Evolução da estrutura cristalina com a temperatura de recozimento	234
6.3.4.2.	Evolução da resistividade elétrica com a temperatura de recozimento	235
6.3.4.3.	Evolução da reflectância com a temperatura de recozimento	236
6.4.	CONCLUSÕES	237
	Referências	239
	CONCLUSÕES GERAIS	243
	TRABALHO FUTURO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES DO SISTEMA DE AlN_xO_y	247
	JANELA ÓTIMA DE PROCESSAMENTO DOS FILMES DE AlN_xO_y	249

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1.2.1 – Resumo das condições de deposição dos filmes de AlN_xO_y .	35
Tabela 1.2.2 – Resumo das condições de deposição dos filmes de AlN_x e AlO_y .	36
Tabela 1.2.3 – Alguns detalhes sobre os equipamentos / instrumentos conectados ao multímetro multicanal usado para aquisição, e fórmulas de cálculo dos parâmetros a partir das tensões de saída desses equipamentos / instrumentos.	37
Tabela 1.3.1 – Linhas de emissão mais intensas detetadas na descarga $Ar/(N_2+O_2)$.	53

CAPÍTULO 2

Tabela 2.3.1 – Composição química dos filmes do sistema ternário de AlN_xO_y para os diferentes fluxos/pressões parciais de N_2+O_2 utilizados, bem como as razões atômicas (C_{N+O}/C_{Al}), estequiometrias e espessuras (estimadas usando microscopia eletrônica de varrimento).	83
Tabela 2.3.2 – Razões atômicas (C_N/C_{Al}) dos filmes do sistema binário de AlN_x para os diferentes fluxos/pressões parciais de N_2 utilizados, bem como as estequiometrias e espessuras (estimadas usando microscopia eletrônica de varrimento).	87
Tabela 2.3.3 – Razões atômicas (C_O/C_{Al}) dos filmes do sistema binário de AlO_y para os diferentes fluxos/pressões parciais de O_2 utilizados, bem como as estequiometrias e espessuras (estimadas usando microscopia eletrônica de varrimento, <i>SEM</i>).	88

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1.1 – Classificação das redes cristalinas por sistema de cristalização.	102
---	-----

CAPÍTULO 4

Tabela 4.3.1 – Resumo das propriedades elétricas dos filmes depositados: resistividades elétricas à temperatura ambiente e coeficientes de temperatura (TCR_{300K}).	164
---	-----

CAPÍTULO 5

Tabela 5.3.1 – Comparação entre a espessura simulada no <i>SCOUT</i> , utilizando os modelos óticos, e a espessura medida experimentalmente através de <i>SEM</i> .	195
--	-----

CAPÍTULO 6

Tabela 6.2.1 – Componentes do circuito elétrico equivalente, habitualmente utilizados para simular o comportamento eletroquímico de uma interface filme/solução.	211
Tabela 6.3.1 – Composição, espessura e resistividade das amostras sujeitas a ensaios eletroquímicos.	215

CONCLUSÕES GERAIS

Tabela C-1: Na tabela estão resumidas (i) as condições de processamento, (ii) as características de deposição e parâmetro do plasma e (iii) as características e propriedades dos filmes, correspondentes à janela de processamento para a produção de filmes na zona de transição do sistema de AlN_xO_y .	250
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

INTRODUÇÃO

- Figura 1** – Os oxinitretos de metal (MeN_xO_y) são uma classe de materiais versátil, uma vez que abrem a possibilidade de obter um largo gradiente de diferentes propriedades incluídas entre as do óxido (MeO_y) e as do nitreto (MeN_x) do mesmo metal. 2
- Figura 2** – O oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y) abre a possibilidade de combinar as principais vantagens dos materiais base: Al, AlN e Al_2O_3 . 6

CAPÍTULO 1

- Figura 1.1.1** – Representação esquemática de algumas das interações que podem ocorrer entre os iões e a superfície do alvo (cátodo). 20
- Figura 1.1.2** – Diagrama de uma descarga de corrente contínua e o correspondente perfil de potencial elétrico. V_p representa o potencial de plasma e $-V_{CC}$ o potencial do cátodo (ou potencial do alvo). 22
- Figura 1.1.3** – Representação esquemática do perfil das linhas de campo de um magnetron (não balanceado do tipo 2) usado na pulverização catódica por descarga magnetron de corrente contínua. 24
- Figura 1.1.4** – Representação da trajetória dos eletrões em torno das linhas de campo magnético, numa descarga magnetron de corrente contínua. Imagem reimpressa (adaptada) da revista Vacuum; Vol. 84 (*issue 12*); G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöl, R. Bandorf; *Magnetron sputtering – Milestone of 30 years*; pág. 1354-1359; ©2010, com permissão da Elsevier. 25
- Figura 1.1.5** – Curva I-V (experimental) característica de uma sonda de Langmuir, colocada a cerca de 1.8 cm do alvo (alumínio), numa descarga magnetron CC em argon. 28
- Figura 1.1.6** – (a) Valores das soluções $I_n(x)$ da equação modificada de Bessel do primeiro tipo (I_1 e I_2) e rácio de I_1/I_2 . (b) Valores das soluções $I_n(x)$ da equação modificada de Bessel do primeiro tipo (I_0 e I_1) e rácio I_0/I_1 . 30
- Figura 1.2.1** – Sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica reativa por descarga magnetron de corrente contínua, do Departamento/Centro de Física da Universidade do Minho, *campus* de Azurém. 32
- Figura 1.2.2** – Representação esquemática da sonda flutuante com indicação da sua posição no interior da câmara (junto ao alvo). 38
- Figura 1.3.1** – Evolução do potencial do alvo, em função da pressão parcial de gás reativo para os sistemas de (a) AlN_xO_y e (b) AlN_x . 40
- Figura 1.3.1 (cont.)** – Evolução do potencial do alvo, em função da pressão parcial de gás reativo para o sistema de (c) AlO_y . A pressão parcial de argon utilizada nas deposições foi de 3×10^{-1} Pa. O potencial do alvo foi estimado a partir da média dos valores adquiridos pelo sistema de aquisição, depois de estes estabilizarem. A incerteza na medição da pressão foi de 10% e o desvio médio relativo de cada valor de potencial do alvo foi inferior a 1%. 41
- Figura 1.3.2** – Temperatura eletrónica, em função da pressão parcial da mistura reativa. Os valores da frequência (f) e amplitude da onda (V_0) aplicadas e da resistência elétrica (R_Ω), onde se mediu a tensão de saída, estão indicados no gráfico. A sonda foi colocada na frente da pista de erosão, a cerca de 1.8 cm do alvo. As barras de erro foram estimadas a partir das incertezas dos valores dos harmónicos medidos com o osciloscópio digital, pois, durante a descarga, a intensidade de cada harmónico oscilava em torno de um valor mínimo e máximo, cerca de 5% inferior/superior ao valor médio. 46

Figura 1.3.3 – Representação de algumas funções de densidade de probabilidade de energia dos elétrons (FPDE) de Maxwell-Boltzmann para diferentes valores de temperatura eletrônica.	47
Figura 1.3.4 – (a) Fluxos iônicos e (b) densidade de plasma, em função da pressão parcial da mistura reativa (a 1.8 cm de distância do alvo). As barras de erro foram estimadas por propagação de erros, assumindo que a principal incerteza é devida à temperatura eletrônica.	48
Figura 1.3.5 – (a) Temperatura eletrônica e (b) fluxo iônico em função da pressão parcial de gás reativo (2.2 cm do substrato).	50
Figura 1.3.5 (cont.) – (c) Densidade de plasma, em função da pressão parcial de gás reativo (2.2 cm do substrato).	51
Figura 1.3.6 – Espectros de emissão obtidos no processo de pulverização catódica reativa magnetrão CC, em função da pressão parcial de N_2+O_2 (porta-substratos em modo estático). O periscópio usado para refletir a radiação para a fibra ótica ficou colocado a cerca de 7 cm da região do plasma, recolhendo radiação deste, de um volume considerável.	52
Figura 1.3.7 – Intensidades médias das principais linhas de emissão detetadas, normalizadas à intensidade das linhas para a descarga sem gás reativo. As medições de espectroscopia ótica de emissão foram repetidas tantas vezes quantas as condições da sonda de plasma. A partir das várias medições foi possível estimar o desvio máximo em relação à média, expresso nas barras de erros apresentadas.	54
Figura 1.3.8 – Taxas de deposição (ou crescimento) dos filmes, em função da pressão parcial de gás reativo para os sistemas de (a) AlN_xO_y e (b) AlN_x .	56
Figura 1.3.8 (cont.) – Taxas de deposição (ou crescimento) dos filmes, em função da pressão parcial de gás reativo para os sistemas de (c) AlO_y . Associada a cada zona está uma imagem de microscopia eletrônica de varrimento de uma amostra representativa desse intervalo.	57
Figura 1.3.9 - Temperatura a que o substrato estabilizou durante a descarga em $Ar/(N_2+O_2)$, em função da pressão parcial de N_2+O_2 . O sensor de temperatura (<i>RTD</i>) foi colocado junto à face do substrato de silício não exposta ao plasma e as medições foram efetuadas com o porta-substratos em modo estático.	62
CAPÍTULO 2	
Figura 2.1.1 – Fatores que influenciam as propriedades dos materiais.	70
Figura 2.1.2 – Diagrama ternário que mostra o conjunto de composições químicas que o sistema de AlN_xO_y pode oferecer.	72
Figura 2.2.1 – (a) Representação esquemática dos vários processos de perda de energia para uma partícula que sofre retrodispersão a uma dada profundidade. (b) Perda de energia por colisão elástica entre a partícula incidente e o átomo do filme. A partícula pode perder energia ao penetrar no material, através de colisões inelásticas, no choque com o átomo (colisão elástica) e ainda na saída do material (colisões inelásticas).	75
Figura 2.2.2 – (a) Diagrama de energia dos elétrons do cerne do átomo de alumínio e (b) representação esquemática do fenômeno de <i>XPS</i> . Os valores das energias de ligação que, por definição, são relativas ao nível de Fermi, foram retirados da base de dados de <i>XPS</i> (LaSurface.com).	77
Figura 2.2.3 – Representação esquemática da técnica de espectroscopia de perda de energia dos elétrons em modo de reflexão (<i>REELS</i>).	79

Figura 2.3.1 – Espectros de <i>RBS</i> para algumas amostras representativas dos filmes de AlN_xO_y .	81
Figura 2.3.1 (cont.) – Espectros de <i>RBS</i> para algumas amostras representativas dos filmes de AlN_xO_y . Os espectros, experimentais (“ <i>data</i> ”) e simulados usando o código NDF (“ <i>fit</i> ”), correspondem ao bombardeamento por $^4He^+$ com o detetor colocado a 0° .	82
Figura 2.3.2 – Evolução da (a) concentração atômica e (b) razão atômica C_{N+O}/C_{Al} , em função da pressão parcial de mistura de gás reativo (N_2+O_2). As concentrações de oxigênio e azoto foram determinadas com uma incerteza de 3 a 5% (em percentagem atômica).	84
Figura 2.3.3 – Razão entre a concentração (% atômica) de elementos não metálicos (N e/ou O) e a de alumínio (Al), em função da pressão parcial de gás reativo: O_2 no sistema de AlO_y , N_2 no sistema de AlN_x e N_2+O_2 (17:3) no sistema de AlN_xO_y .	89
Figura 2.3.4 – Diagrama ternário para as amostras do sistema de AlN_xO_y , onde foram colocadas também as amostras dos sistemas binários, AlN_x e AlO_y .	90
Figura 2.3.5 – Comparação entre os sistemas binários e ternário no que diz respeito ao (a) coeficiente x e (b) ao coeficiente y. Os intervalos de pressões parciais de N_2 e O_2 usados correspondem à fração de cada um dos gases na mistura reativa, ou seja, 85% de N_2 e 15% de O_2 . As regiões sombreadas correspondem às condições experimentais que deram origem a filmes de alumina (Al_2O_3) quase-estequiométrica usando a mistura reativa (N_2+O_2).	91
Figura 2.3.6 – Espectros <i>XPS</i> de amostras representativas do sistema de AlN_xO_y , correspondente à ionização das orbitais Al-2p e Al-2s.	93
Figura 2.3.7 – Espectro <i>XPS</i> de amostras representativas do sistema de AlN_xO_y , correspondente à ionização das orbitais (a) N-1s e (b) O-1s.	95
Figura 2.3.8 – Espectro de perda de energia dos elétrons (<i>REELS</i>) de amostras representativas do sistema de AlN_xO_y .	96

CAPÍTULO 3

Figura 3.1.1 – Representação da célula unitária.	102
Figura 3.1.2 – (a) Exemplo de uma estrutura hexagonal (<i>wurtzite</i>), como a do AlN; (b) Estrutura cúbica (<i>spinel</i>) do Oxinitreto de Alumínio (AlON) - imagem reimpressa da revista Chemical Physics Letters; Vol. 494 (<i>issues</i> 4-6); O. U. Okeke, J. E. Lowther; <i>Elastic constants of oxynitride aluminum spinel phases</i> ; pág. 323-325; ©2010, com permissão da Elsevier.	103
Figura 3.1.2 (cont.) – (c)-(i) Estrutura da alumina amorfa e (ii) estrutura trigonal da alumina (fase mais estável) - imagem reimpressa com permissão da Macmillan Publishers Ltd: Nature Publishing Group, [Lee, S.K., Lee, S.B., Park, S.Y., Yi, Y.S. & Ahn, C.W. Structure of amorphous aluminium oxide. <i>Phys. Rev. Lett.</i> 103 , 095501 (2009)], ©2009.	104
Figura 3.1.3 – Resumo do modelo de estrutura de zonas proposto por S. Mahieu e coautores. Imagens reimpressas da revista Thin Solid Films, Vol. 515 (<i>issue</i> 4), S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse; <i>Biaxial alignment in sputter deposited films</i> ; pag. 1229-1249; ©2006, com permissão da Elsevier.	106
Figura 3.2.1 – (a) Representação de uma estrutura cúbica de faces centradas (<i>fcc</i>) e (b) condição de difração de Bragg para um conjunto de planos com espaçamento d_{hkl} .	108
Figura 3.2.2 – Representação esquemática dos vários tipos de interações que podem ocorrer entre o feixe de elétrons e a amostra, durante a microscopia eletrônica de varrimento (<i>SEM</i>).	110
Figura 3.2.3 – Esquema de um sistema de microscopia de força atômica (<i>AFM</i>).	112

Figura 3.2.4 – Representação esquemática dos vários tipos de interações que podem ocorrer, entre o feixe de elétrons e a amostra, durante a microscopia eletrônica de transmissão (<i>TEM</i>).	113
Figura 3.2.5 – Exemplos de padrões de difração típicos de materiais (a) amorfos, (b) monocristalinos e (c) policristalinos.	115
Figura 3.2.6 – Exemplo de um espectro de perda de energia da estrutura fina próxima dos bordos das bandas de ionização (<i>ELNES</i>) para a banda O-K (orbital O-1s), de um filme de AlN_xO_y . A borda de ionização aparece a um valor de perda de energia dos elétrons de ~ 531 eV.	117
Figura 3.3.1 – Difractogramas de raios-X dos filmes do sistema de (a) AlN_x , (b) AlO_y e (c) AlN_xO_y .	118
Figura 3.3.2 – Tamanho médio de grão dos filmes cristalinos dos sistemas de (a) AlN_x , (b) AlO_y e (c) AlN_xO_y , em função da razão atômica. Os picos de difração foram ajustados com a função <i>Pearson VII</i> , recorrendo ao programa <i>WinFit</i> , e usando o método da largura integral.	122
Figura 3.3.3 – Imagens de <i>SEM</i> de filmes representativos do sistema de AlN_x .	125
Figura 3.3.4 – Imagens de <i>SEM</i> de filmes representativos do sistema de AlO_y .	126
Figura 3.3.5 – Imagens de <i>SEM</i> de filmes representativos do sistema de AlN_xO_y .	127
Figura 3.3.6 – Imagens processadas (programa <i>Nanotec-WSxM</i>) de microscopia de força atômica (<i>AFM</i>) de filmes representativos do sistema de AlN_xO_y .	129
Figura 3.3.7 – (a) Padrão de difração de elétrons de uma amostra indexada à zona Ia ($AlN_{0.01}O_{0.08}$) e imagens em campo escuro (<i>dark field</i>), utilizando os pontos assinalados como (a) g1, plano <111>, (b) g2, <plano 200> e (c) g3, plano 220.	131
Figura 3.3.8 – (a) Padrão de difração de elétrons de uma amostra da zona Ib ($AlN_{0.09}O_{0.09}$) e (b) imagem em campo escuro (<i>dark field</i>) formada usando o ponto brilhante “dark field 3” assinalado. As imagens de alta resolução (<i>HRTEM</i>) em (c) e (d) mostram grãos cristalinos (possivelmente de alumínio) embutidos numa matriz não cristalina (de óxido, nitreto e/ou oxinitreto), junto à interface.	133
Figura 3.3.9 – As imagens em campo escuro (<i>dark field</i>) em (c) e (d) foram obtidas selecionando os pontos brilhantes, g1 e g2, dos padrões de difração de duas zonas diferentes do filme, (a) e (b) , correspondendo a orientações <200> e <111>, respetivamente. As imagens de <i>HRTEM</i> , (e) e (f) , mostram, principalmente, áreas não cristalinas.	134
Figura 3.3.10 – Espectro de <i>EELS</i> na zona de perdas altas, onde se podem observar as bordas de ionização das bandas (a) Al-L ₂₃ (orbital Al-2p), numa área cristalina e numa área amorfa do filme; e os espectros <i>ELNES</i> das bandas (b) N-K (orbital N-1s) e (c) O-K (orbital O-1s).	136

CAPÍTULO 4

Figura 4.1.1 – A resistividade de um material (b) policristalino é geralmente superior ao correspondente (a) material mono-cristalino. No material nanocompósito (c) , só existe condução elétrica se houver caminhos de percolação pelas nanopartículas condutoras.	146
Figura 4.2.1 – Esquema da montagem para medir a resistividade elétrica, usando método das quatro pontas em linha.	148
Figura 4.2.2 – Esquema da montagem para medir a resistividade elétrica, usando o método de Van der Pauw.	151

Figura 4.3.1 – Resistividade elétrica, medida à temperatura ambiente, dos filmes de (a) AlN_xO_y , (b) AlN_x e (c) AlO_y , em função da razão atômica. O símbolo ● corresponde à geometria de 4 pontas em linha, o símbolo ○ à geometria Van der Pauw e o símbolo ■ ao método das duas pontas.	155
Figura 4.3.2(a) – Evolução da resistividade elétrica dos filmes de AlN_xO_y , em função da temperatura.	158
Figura 4.3.2(cont.) – Evolução da resistividade elétrica dos filmes de (b) AlN_x e (c) AlO_y , em função da temperatura.	159
Figura 4.3.3 – Coeficientes de temperatura (TCR), α_{300K} , dos filmes de (a) AlN_xO_y , (b) AlN_x e (c) AlO_y , em função da razão atômica entre a concentração de elementos não metálicos e a concentração de alumínio.	161
Figura 4.3.4 – Evolução da resistividade elétrica de filmes representativos do sistema de AlN_xO_y , em função da temperatura (80 K a 350 K).	163
Figura 4.3.5 – Evolução da densidade de portadores de carga (n_e) e mobilidade de Hall (μ_H) de filmes de AlN_xO_y , representativos da zona de transição, em função da temperatura.	166
 CAPÍTULO 5	
Figura 5.1.1 – Fenômenos que podem ocorrer quando a radiação eletromagnética incide sobre um material.	172
Figura 5.1.2 – De acordo com o modelo do oscilador harmônico de Lorentz, existe uma forte absorção, quando há ressonância entre a radiação incidente e as frequências de transição dos átomos do meio. Os espectros (α , R e T) de um hipotético filme foram simulados no programa <i>SCOUT</i> .	176
Figura 5.1.3 – Espectros de reflectância do alumínio usando apenas o modelo de Drude (com parâmetros de diferentes autores) e o modelo proposto por Palik. Espectros simulados no programa <i>SCOUT</i> .	177
Figura 5.1.4 – Esquema simplificado do diagrama de energias para (a) um metal e para (b) um semicondutor ou um isolante.	179
Figura 5.1.5 – Esquema do percurso de um feixe de radiação que incide numa direção normal à superfície de um filme fino. Quando a espessura do filme é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente, ocorrem fenômenos de interferência.	181
Figura 5.1.6 – Espectros de reflectância e transmitância de um hipotético material, constituído por duas camadas: um filme fino de Al_2O_3 e um substrato de vidro (simulado no programa <i>SCOUT</i>).	183
Figura 5.2.1 – Coordenadas de cor, L^* , a^* e b^* , no espaço de cor CIELab.	186
Figura 5.2.2 – Esquema para as medições da (a) reflectância e da (b) transmitância usando a esfera integradora.	187
Figura 5.2.3 – Exemplo da correção do espectro de reflectância do filme de Al.	188
Figura 5.3.1 – Coordenadas de cor dos filmes de (a) AlN_x , (b) AlO_y e (c) AlN_xO_y .	191
Figura 5.3.2 – Reflectância experimental e ajustada das amostras opacas dos sistemas de (a) AlN_x , (b) AlO_y e (c) AlN_xO_y .	192
Figura 5.3.3 – Espectros de reflectância e transmitância, experimentais e ajustados, das amostras semi-transparentes do sistema de (a) AlN_x e (b) de uma amostra do tipo Al_2O_3 .	194

Figura 5.3.4 – Valores do índice de refração e coeficiente de extinção simulados, em função do comprimento de onda, dos filmes indexados ao sistema de **(a)** AlN_x , **(b)** AlO_y e **(c)** AlN_xO_y . 197

CAPÍTULO 6

Figura 6.1.1 – **(a)** Camada de óxidos que se formam na superfície do alumínio e **(b)** corrosão por picadas do alumínio comercial (pureza: 99.5%), após 7 dias de imersão em solução de NaCl. Imagem reimpressa com autorização da revista Materials Sciences and Applications, Vol. 3, No. 5, 2012, pp. 287-293 (doi: 10.4326/mas.2012.35042). 203

Figura 6.1.2 – Polarização do alumínio em contacto com água (diagrama de Evans). 206

Figura 6.1.3 – **(a)** Interface metal-solução (dupla camada eletroquímica) e **(b)** possível circuito elétrico equivalente para a interface. 207

Figura 6.1.4 – Quando o Al (com a sua camada nativa de óxido) é colocado em solução, o campo elétrico criado pela separação de cargas na dupla camada eletroquímica favorece a migração de iões pelo óxido, que irá promover o espessamento da camada de Al_2O_3 . 208

Figura 6.3.1 – Evolução do potencial de circuito aberto, durante as duas horas iniciais de imersão das amostras estudadas na solução de NaCl. 215

Figura 6.3.2 – Voltamogramas cíclicos do filme de **(a)** Al e **(b)** de uma amostra representativa da zona de transição ($AlN_{0.40}O_{0.35}$). Na figura estão representadas as curvas para apenas algumas taxas de variação representativas (correspondentes ao quarto ciclo). 217

Figura 6.3.3 – Capacidade da dupla camada eletroquímica (normalizada ao filme de Al) e taxa de deposição (crescimento) dos filmes, em função da razão atômica de C_{N+O}/C_{Al} . 220

Figura 6.3.4 – Curvas de polarização (*LSV*) dos filmes de AlN_xO_y , medidas com uma taxa de variação do potencial de $1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 221

Figura 6.3.5 – Imagens de *SEM* da amostra de $AlN_{0.17}O_{0.14}$ **(a)** antes e **(b)** após o ensaio de *LSV*. 222

Figura 6.3.6 – Evolução do potencial de circuito aberto, ao longo do tempo de mergulho na solução de NaCl (0.9 %). 223

Figura 6.3.7 – Diagramas de Bode (módulo da impedância e ângulo de fase *vs.* frequência) do filme de Al e de amostras representativas da zona de transição. Os diagramas apresentados correspondem a **(a)** ensaios realizados após algum tempo de estabilização do potencial (dia “0”) e **(b)** após um mês de mergulho e de ensaios *EIS*. Os símbolos correspondem às medidas experimentais e a linha a cheio corresponde ao espectro simulado usando o circuito elétrico equivalente. 224

Figura 6.3.8 – Circuitos elétricos equivalentes, propostos para a simulação dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface AlN_xO_y /eletrólito. 225

Figura 6.3.9 – Diagramas de Bode de uma amostra representativa da zona de transição ($AlN_{0.40}O_{0.35}$), em diferentes dias após imersão. 226

Figura 6.3.10 – Evolução dos parâmetros, **(a)** capacidade do *CPE*, **(b)** parâmetro α do *CPE*, **(c)** coeficiente de Warburg e **(d)** resistência à transferência de carga, do circuito elétrico equivalente, proposto para os filmes de AlN_xO_y , ao longo do tempo de imersão. 227

Figura 6.3.11 – Imagens de topo de filmes representativos de AlN_xO_y **(a-i,ii,ii)** como depositados e **(b-i,ii,iii)** após trinta e cinco dias de imersão, durante os quais foram realizados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. 230

- Figura 6.3.12** – Análise de *EDS* a dois filmes da zona de transição **(a,b-i)** antes e **(a,b-ii)** após trinta e cinco dias de mergulho na solução isotónica de NaCl. Os resultados demonstram o espessamento da camada protetora de Al_2O_3 . 231
- Figura 6.3.13** – Reflectância de filmes representativos de AlN_xO_y , para diferentes dias de imersão na solução de NaCl (0.9 %), ao longo de 4 meses. 232
- Figura 6.3.14** – Imagens de *SEM* da amostra $AlN_{0.26}O_{0.31}$ **(a)** antes e **(b)** após quatro meses de mergulho durante os quais foram realizadas as medições de reflectância. 233
- Figura 6.3.15** – Evolução da emissividade dos filmes opacos depositados, em função da razão atómica. 234
- Figura 6.3.16** – Evolução estrutural em função da temperatura de recozimento para três amostras representativas do sistema de AlN_xO_y . 235
- Figura 6.3.17** - Evolução da resistividade eléctrica (medida à temperatura ambiente), em função da temperatura de recozimento dos filmes. O primeiro ponto de cada gráfico corresponde ao filme “como depositado”, estando também indicado o valor do TCR_{300K} correspondente. 236
- Figura 6.3.18** - Evolução da reflectância do filme de $AlN_{0.47}O_{0.35}$ (zona T), medida na região visível do espectro eletromagnético, em função da temperatura de recozimento dos filmes. 237

CONCLUSÕES GERAIS

- Figura C-1** - O oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y) abre a possibilidade de combinar as principais vantagens dos materiais base: Al, AlN e Al_2O_3 , através da adição de azoto (N) e oxigénio (O) ao filme de alumínio (Al) em crescimento, à semelhança de outros sistemas de oxinitretos metálicos. 244
- Figura C-2** - O aumento da pressão parcial da mistura de gás reativo (N_2+O_2) permitiu obter um gradiente de composições químicas com uma diminuição do carácter metálico das ligações e conseqüente substituição por ligações covalentes/iónicas. As características da deposição tiveram também implicações na estrutura e morfologia dos filmes, assistindo-se a uma gradual evolução microestrutural. 245
- Figura C-3** – O sistema de AlN_xO_y ofereceu uma gradual transição de propriedades eléctricas, que vão desde a típica resposta do Al até às propriedades isolantes do Al_2O_3 , passando por uma região de razões atómicas de C_{N+O}/C_{Al} com valores de resistividade eléctrica crescentes e uma gradual transição de coeficientes de temperatura (TCR_{300K}) positivos para valores negativos. 246
- Figura C-4** – O sistema de AlN_xO_y permitiu obter uma gradual transição de propriedades óticas, que vão desde a típica resposta do Al até às propriedades semi-transparentes do Al_2O_3 , passando por uma região de filmes opacos entre os 250 e os 2500 nm e em que o perfil de reflectância é aproximadamente constante, podendo chegar a valores tão baixos quanto 5%. 247
- Figura C-5** – Exemplos de possíveis aplicações dos filmes de AlN_xO_y . **(a)** Imagens do esquema da central CSP, reimpressas com autorização da SPIE (<http://spie.org/x37901.xml>). **(b)** Imagem de EEG, utilizada com permissão da pessoa interveniente. 248

LISTA DE ABREVIATURAS/ACRÓNIMOS

<i>PVD</i>	Deposição física em fase de vapor, do Inglês <i>Physical Vapour Deposition</i>
<i>CC/ DC</i>	Corrente contínua, do Inglês <i>Direct Current</i>
<i>CA/ AC</i>	Corrente alternada, do Inglês <i>Alternating Current</i>
<i>SCCM</i>	Centímetros cúbicos por minuto, do Inglês <i>Standard Cubic Centimetres per Minute</i>
<i>OES</i>	Espectroscopia ótica de emissão, do Inglês <i>Optical Emission Spectroscopy</i>
<i>RTD</i>	Sensor de temperatura, do Inglês <i>Resistance Temperature Sensor</i>
C_{N+O}/C_{Al}	Razão entre as concentrações atômicas de azoto e oxigénio e a concentração atômica de alumínio
<i>RBS</i>	Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford, do Inglês <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
<i>XPS</i>	Espectroscopia Fotoeletrónica por Raios-X, do Inglês <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
<i>EELS</i>	Espectroscopia de perda de energia de eletrões, do Inglês <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
<i>REELS</i>	Espectroscopia de perda de energia de eletrões em modo de reflexão, do Inglês <i>Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
<i>ELNES</i>	Espectroscopia por perda de energia da estrutura fina próxima dos bordos das bandas de ionização, do Inglês <i>Energy Loss Near Edge Structure</i>
<i>XRD</i>	Difração de Raios-X, do Inglês <i>X-Ray Diffraction</i>
<i>SEM</i>	Microscopia Eletrónica de Varrimento, do Inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>
<i>AFM</i>	Microscopia de Força Atômica, do Inglês <i>Atomic Force Microscopy</i>
<i>TEM</i>	Microscopia Eletrónica de Transmissão, do Inglês <i>Transmission Electron Microscopy</i>
<i>FCC</i>	Estrutura Cúbica de Faces Centradas, do Inglês <i>Face Centered Cubic</i>
<i>EDS/ EDX</i>	Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia, do Inglês <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
<i>TCR</i>	Coeficiente de temperatura, do Inglês <i>Temperature Coefficient of Resistance</i>
<i>OCF</i>	Potencial em Circuito Aberto, do Inglês <i>Open Circuit Potential</i>
<i>EIS</i>	Espectroscopia de impedância eletroquímica, do Inglês <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
<i>LSV</i>	Voltametria Linear, do Inglês <i>Linear Sweep Voltammetry</i>

<i>CPE</i>	Elemento de Fase Constante, do Inglês <i>Constant Phase Element</i>
<i>SCE</i>	Elétrodo Saturado de Calomelanos, do Inglês <i>Saturated Calomel Electrode</i>

INTRODUÇÃO

MOTIVAÇÃO

A investigação na área dos filmes finos é impulsionada pela crescente exigência da indústria em encontrar soluções de alta tecnologia que resolvam alguns dos problemas que limitam o funcionamento de determinados materiais em dispositivos [1]. Os materiais produzidos na forma de um filme fino (ou revestimento) deverão, então, conseguir responder a diferentes solicitações do mercado, melhorando o desempenho dos dispositivos usados nas diversas aplicações e, simultaneamente, ter um custo de produção o mais baixo possível dentro das restrições ambientais. Para cumprir estes objetivos, torna-se então fundamental expandir o leque de possibilidades de novos materiais e ajustar as suas características e propriedades à aplicação desejada. Idealmente, a tendência é desenvolver sistemas que configurem um comportamento multifuncional, ou seja, que combinem diferentes propriedades num único material [2-4]. Estes materiais são, em geral, produzidos sob a forma de um filme fino, através do recurso a técnicas de deposição assistidas por plasma, das quais se destaca a pulverização em magnetrão, uma vez que oferece uma boa relação custo/qualidade do produto final [5-9]. Neste processo, é fundamental controlar criteriosamente as condições de processamento (condições da descarga, composição do plasma, características da deposição, etc.) e perceber de que forma se relacionam com as características (composição, estrutura, morfologia, etc.) e propriedades (ópticas, elétricas, eletroquímicas, mecânicas, etc.) dos filmes finos depositados, tendo em vista a sua reprodutibilidade e a definição de janelas ótimas de processamento, facilitando a transferência do processo para novas aplicações em ambiente industrial.

INTRODUÇÃO

Uma classe importante de materiais, que tem vindo a suscitar um grande interesse na última década, são os oxinitretos de elementos metálicos, MeN_xO_y ($\text{Me} = \text{metal}$), devido às suas propriedades interessantes em diferentes domínios tecnológicos, incluindo a proteção de materiais, as aplicações decorativas, os dispositivos optoelectrónicos, a microeletrónica, as células solares, etc. Os oxinitretos de metal permitem obter no mesmo sistema uma vasta gama de variação das diferentes propriedades, alterando simplesmente a concentração dos seus constituintes durante o processo de produção [3, 10-52]. O interesse no estudo dos sistemas de oxinitretos ternários, MeN_xO_y , surge no seguimento do vasto conhecimento adquirido pela comunidade científica acerca dos correspondentes sistemas binários base, MeN_x e MeO_y , que ao longo das últimas décadas se tornaram bastante importantes em diversas áreas tecnológicas [3, 53, 54].

A maior reatividade do oxigénio, em comparação com a do azoto, induz ligações metal-oxigénio predominantemente mais polares do que as ligações metal-azoto o que, por si só, permite, em princípio, obter uma transição entre ligações tipicamente metálicas e a prevalência de ligações covalentes e/ou iónicas, através da adição de pequenas quantidades de oxigénio e azoto ao metal [3, 15, 17, 39]. Assim, a possibilidade de preencher o hiato de composições que existe entre o metal (Me) e os sistemas binários correspondentes (MeN_x e MeO_y) permite obter um conjunto de materiais com diferentes características estruturais e morfológicas, e do qual pode resultar um inesperado e promissor gradiente de propriedades entre as típicas respostas do metal e as dos óxido e nitreto correspondentes [3, 20, 30, 34, 37, 39, 46], figura 1.



Figura 1 – Os oxinitretos de metal (MeN_xO_y) são uma classe de materiais versátil, uma vez que abrem a possibilidade de obter um largo gradiente de diferentes propriedades incluídas entre as do óxido (MeO_y) e as do nitreto (MeN_x) do mesmo metal.

Trabalhos recentes, realizados no âmbito do desenvolvimento de filmes finos de diversos tipos de oxinitretos, têm demonstrado de forma inequívoca que, variando a concentração de elementos não metálicos no filme (oxigénio e azoto), é possível obter um

gradiente de diferentes propriedades e, assim, responder a um conjunto de várias solicitações, isoladamente ou em conjunto (multifuncionalidade). Por exemplo, N. Martin e coautores [13], F. Vaz e coautores [20], J.M. Chappé e coautores [34] e S. Venkataraj e coautores [30] estudaram o sistema de TiN_xO_y e demonstraram que estes compostos exibem uma estrutura complexa e revelam características intermédias entre o TiN (metálico) e o TiO_2 (isolante). De facto, à semelhança de outros oxinitretos de metal, o sistema de TiN_xO_y beneficia de um conjunto de características e propriedades dos respetivos nitretos (elevada dureza, resistência ao desgaste, etc.) e dos correspondentes óxidos (resistência química, propriedades óticas, etc.). Outros exemplos são os trabalhos de P. Carvalho e coautores [3, 22], que estudaram o sistema de ZrN_xO_y tendo em vista aplicações decorativas, demonstrando, ainda, que é possível obter um largo gradiente de composições com diferentes tipos de ligação química e estruturas, que induzem diferentes propriedades, das quais se destaca a possibilidade de obter diferentes cores intrínsecas, variando simplesmente as concentrações de oxigénio e azoto no filme. Noutros trabalhos, O. Banakh e coautores [24] estudaram o TaN_xO_y ; R. Mientus e coautores [23] o CrN_xO_y ; N. Parreira e coautores [37] o WN_xO_y ; M. Futsuhara e coautores o ZnN_xO_y [11]; M. Fenker e coautores, o NbN_xO_y [25]; C. Petitjean e coautores, o FeN_xO_y [42]; S. Venkataraj e coautores o HfN_xO_y [30]; e J. Barbosa e coautores o MoN_xO_y [32]; demonstrando que é possível ajustar as propriedades destes materiais através do controle da concentração de oxigénio e azoto no filme.

De entre as várias possibilidades de oxinitretos, o oxinitreto de alumínio, AlN_xO_y , apesar de não existir praticamente nenhuma referência ao seu estudo sistemático, é sem dúvida um sistema que poderá ser bastante atrativo para se explorar, dadas as características e propriedades bastante distintas dos três materiais de base: o alumínio (Al) - um metal - o nitreto de alumínio (AlN) - um semicondutor - e o óxido de alumínio (Al_2O_3) - um isolante. A grande diferença entre as propriedades destes três materiais permite, em princípio, combinar algumas das principais vantagens de cada um deles num material, simplesmente variando a concentração de cada elemento no filme.

O alumínio (Al) é o metal mais representativo da crosta terrestre (~8% em massa) e o terceiro elemento químico mais abundante, logo a seguir ao oxigénio (O), com ~47%, e ao Silício (Si), com ~28% [55, 56]. Na sua forma metálica (Al monocristalino), o material alumínio tem uma densidade relativamente baixa, cerca de 2.7 g.cm^{-3} , que é uma importante propriedade para reduzir a massa de alguns materiais usados na construção de aviões e automóveis (por exemplo) e, desta forma, torná-los energeticamente mais eficientes. O

INTRODUÇÃO

alumínio é também um material muito atrativo para a manufatura, uma vez que é dúctil, maleável e tem um ponto de fusão baixo, cerca de 660 °C [56]. Outra característica importante é a formação de uma camada natural de óxido (Al_2O_3) na sua superfície, que o protege da corrosão, permitindo também a sua utilização em utensílios de cozinha, embalagem para alimentos e na construção de portas, janelas, etc. No entanto, o alumínio puro revela baixa resistência mecânica, quando comparado com o aço ou o ferro, sendo normalmente comercializado na forma de liga metálica, em que lhe são adicionadas pequenas quantidades de outros metais para melhorar algumas das suas propriedades [57]. O alumínio, puro ou em liga, é um dos condutores elétricos mais importantes, sendo usado em diversas áreas, tais como elétrodo em vários tipos de dispositivos, como por exemplo em díodos [58, 59] e em condensadores metal-isolante-metal (MIM) [60], sendo também importante no domínio da microeletrónica [61], e, nos últimos anos, tem sido estudado como um potencial candidato a ser usado como intercamada (*buffer layer*) em circuitos integrados [62, 63]. O alumínio é também utilizado em diversas aplicações óticas, como por exemplo no fabrico de espelhos e em células solares [64, 65], bem como em muitas outras aplicações [66-68].

O nitreto de alumínio (AlN) é considerado um excelente condutor térmico [69, 70], com grande estabilidade e resistência química [71] e com um baixo coeficiente de expansão térmica [72, 73], sendo um importante material cerâmico usado em muitas aplicações, nomeadamente como substrato em dispositivos de microeletrónica [74]. Habitualmente é mencionado como um semicondutor de “hiato de energia” elevado (~6.2 eV) [70] na sua estrutura mais estável (estrutura hexagonal – *wurtzite*) [75], sendo transparente numa gama relativamente larga de comprimentos de onda, possuindo um índice de refração entre 1.8 e 2.2 (dependendo da cristalinidade) [68, 76]. Para além desta importante característica, o AlN exhibe ainda valores relativamente elevados de resistividade elétrica ($> 10^{14} \Omega\cdot\text{m}$) [77] e de dureza [78], boas propriedades dielétricas [70], sendo também um material com características piezoelétricas [76, 79, 80]. Este vasto conjunto de características e propriedades tem permitido o uso do AlN no fabrico de sensores óticos na região UV [81]; díodos emissores de luz com um dos comprimentos de onda mais baixos (210 nm) [82]; em dispositivos piezoelétricos [81, 83, 84]; em memórias não voláteis [85]; entre outros exemplos [86, 87].

Por fim, o óxido de alumínio, ou alumina (Al_2O_3), é muitas vezes referido como constituindo uma barreira protetora contra a corrosão eletroquímica e desgaste mecânico,

mesmo a elevadas temperaturas [88, 89]. Pode ser sintetizado sob a forma de várias estruturas cristalinas metastáveis [90], mas a mais vulgar é a estrutura trigonal (α - Al_2O_3). A alumina pode ter um hiato de energia que chega aos 9 eV, revela excelentes propriedades dielétricas [91] e possui um baixo índice de refração (1.7 - 1.8) [92-95]. As suas propriedades permitem o seu uso em revestimentos óticos; circuitos de memórias não voláteis [96, 97]; transístores orgânicos de filme fino [98, 99]; entre outros [100, 101]. Nos últimos anos têm também aparecido algumas referências a alguns estudos sobre materiais compósitos constituídos por óxidos (e também nitretos) de alumínio com nanopartículas de Al, tendo em vista aplicações solares [68, 102, 103].

A possibilidade de ajustar as propriedades dos filmes de oxinitreto de alumínio entre as típicas respostas do Al e as dos compostos base, AlN e Al_2O_3 , ou de combinar algumas das suas principais vantagens, abre um leque alargado de possíveis aplicações do sistema ternário Al-N-O (figura 2), para além daquelas relacionadas com o uso deste material como cerâmico.

Com efeito, o oxinitreto de alumínio (AlNO ou AlON), por vezes designado por “ALON”, é conhecido por ser um material cerâmico que cristaliza numa estrutura cúbica de faces centradas (*spinel*) e é o resultado da estabilização da alumina numa estrutura cúbica com azoto a elevadas temperaturas [104]. É, então, uma solução sólida de Al_2O_3 e AlN [105] com composição química (aproximada) de $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ [106, 107]. Possui um ponto de fusão acima de 2000 °C, com dureza relativamente elevada [108], uma transmitância acima de 80% (230 – 4000 nm) e um índice de refração próximo do da alumina (1.6 - 1.8), oferecendo algumas vantagens quando comparado com o vidro (SiO_2) e a safira (Al_2O_3) [109, 110]. Estas propriedades levaram a que fosse testado em janelas nos blindados usados pelo armamento Americano [110], bem como em díodos *LASER* [111], condensadores [70], entre outras aplicações [112-116].

INTRODUÇÃO

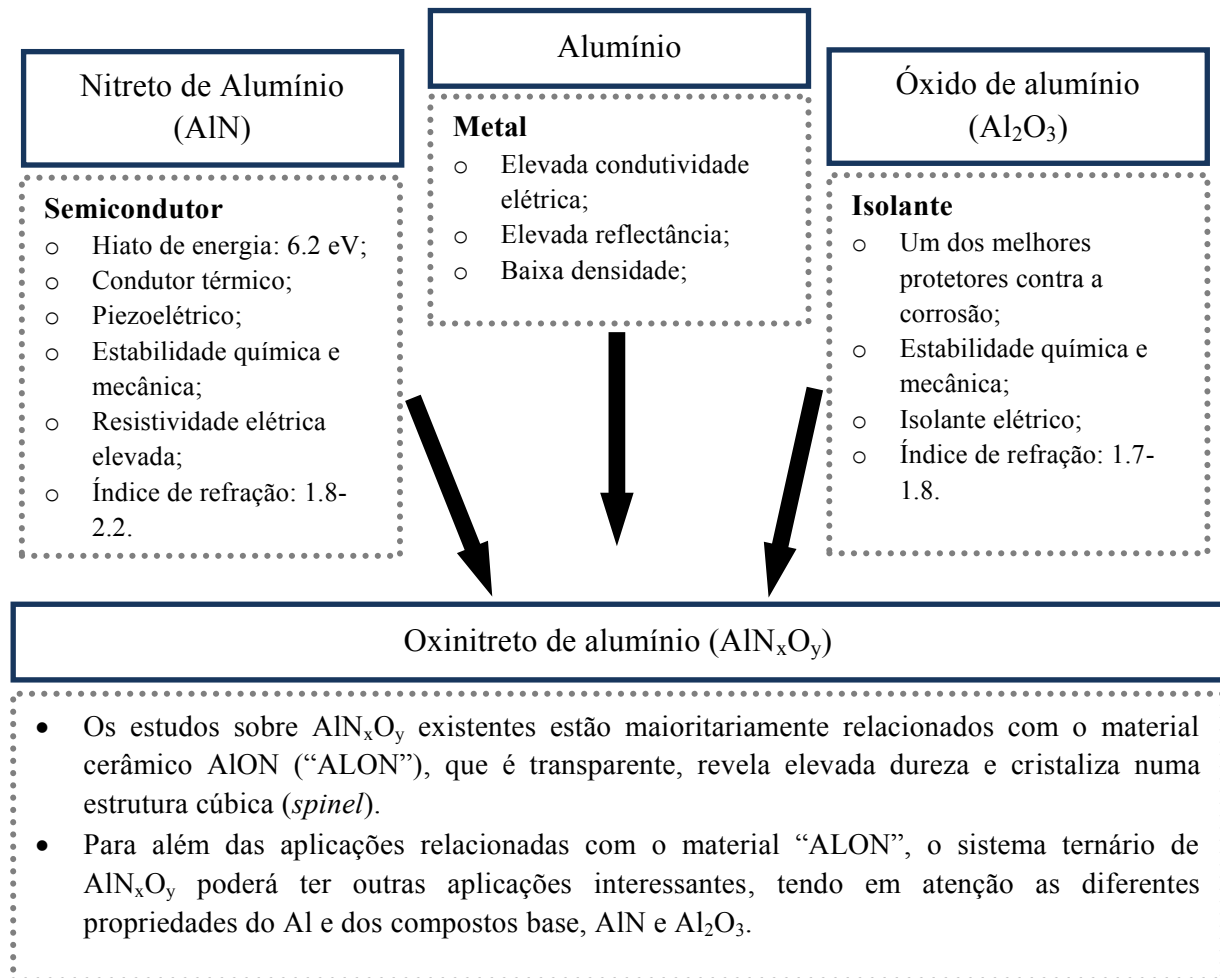


Figura 2 – O oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y) abre a possibilidade de combinar as principais vantagens dos materiais base: Al, AlN e Al_2O_3 .

PRINCIPAIS OBJETIVOS DO TRABALHO

O conhecimento básico do sistema de oxinitreto de alumínio é, então, fundamental para estabelecer os limites práticos de utilização de revestimentos com este material em futuras aplicações. Assim, tendo como ponto de partida, não só o conhecimento e as elevadas potencialidades reveladas pelos sistemas binários (nitreto e óxido de alumínio), mas ainda as reduzidas menções a possíveis aplicações do oxinitreto de alumínio, o trabalho que aqui se apresenta tem como objetivos primordiais:

- i) Depositar um conjunto de filmes de AlN_xO_y e dois conjuntos de filmes correspondentes aos sistemas binários, AlN_x e AlO_y , usando a técnica de pulverização catódica reativa por descarga magnetron de corrente contínua, com

- um gradiente de composições químicas entre o Al e os materiais base correspondentes (AlN e/ou Al₂O₃);
- ii) Controlar as condições de processamento dos filmes, tendo em vista a otimização do processo e a transferência para outros sistemas de deposição a nível (semi)-industrial;
 - iii) Relacionar a condição do alvo, as características da deposição e alguns parâmetros de plasma com a variação do fluxo de gás reativo;
 - iv) Estudar a composição química em função do fluxo de gás reativo e a evolução do tipo de ligações químicas estabelecidas entre as espécies químicas;
 - v) Compreender a influência das condições de processamento, da composição e ligação químicas nas características estruturais e morfológicas dos filmes;
 - vi) Estudar propriedades elétricas e óticas e a sua dependência na composição, ligação química, estrutura e morfologia dos filmes depositados;
 - vii) Discutir possíveis aplicações dos filmes depositados e algumas das suas propriedades funcionais, tais como a resistência à corrosão e estabilidade térmica.

ORGANIZAÇÃO DO MANUSCRITO

Apresenta-se agora um resumo do modo como está organizada a distribuição do conteúdo deste trabalho, ao longo dos diferentes capítulos desta tese.

Assim, o capítulo 1 contém o essencial da produção de filmes finos de AlN_xO_y, AlN_x e AlO_y usando a técnica de pulverização catódica reativa por descarga magnetron de corrente contínua. Ao longo deste capítulo, descreve-se a montagem experimental usada na produção dos filmes finos, bem como as técnicas de diagnóstico usadas para caracterizar os parâmetros mais importantes da descarga (tensão no alvo, temperatura eletrónica do plasma, fluxo iónico e densidade de plasma) e a composição do plasma, durante o processo de deposição dos filmes finos. São ainda discutidas algumas características da deposição, tais como a taxa de deposição dos filmes e a temperatura do substrato durante a deposição. Os resultados apresentados neste capítulo foram parcialmente publicados em dois jornais científicos internacionais [117, 118] e num capítulo de um livro [119], tendo sido apresentados em vários congressos nacionais e internacionais, sob a forma de comunicação oral [120-123] e em painel [124-130].

INTRODUÇÃO

No capítulo 2 é apresentada a caracterização dos filmes finos em termos de composição e ligações químicas. Neste contexto, é discutida a evolução da composição química dos filmes finos e identificadas as espécies químicas presentes nas suas camadas mais superficiais. Os resultados deste capítulo fazem parte de várias publicações em jornais científicos internacionais [117, 118, 131, 132] e de um capítulo de um livro [119], tendo sido também apresentados em congressos nacionais e internacionais, sob a forma de comunicação oral [120-123] e em painel [124-130].

O capítulo 3, por sua vez, apresenta a caracterização microestrutural. A microestrutura dos filmes foi discutida em termos de estrutura cristalina (tamanho de grão, parâmetro de rede, orientações preferenciais), morfologia (tipo de crescimento e rugosidade) e composição das fases, tendo sido correlacionada com algumas características da deposição. Os resultados deste capítulo constam de várias publicações e comunicações em congressos nacionais e internacionais (os mesmos referenciados para o capítulo 2).

No capítulo 4 são apresentadas algumas propriedades elétricas dos filmes. Neste contexto, é discutida a influência da composição e de algumas características microestruturais na resistividade elétrica dos filmes e nos coeficientes de temperatura (TCR_{300K}) correspondentes. São também apresentadas as resistividades elétricas a baixa temperatura, bem como as mobilidades e densidades de portadores de carga dos filmes. Os resultados apresentados neste capítulo foram parcialmente publicados num jornal científico internacional [118], num capítulo de um livro [119], assim como em vários congressos nacionais e internacionais, sob a forma de comunicação oral [121, 123] e em painel [125-130].

No capítulo 5 são discutidas algumas propriedades óticas dos filmes. Deste capítulo constam os resultados das medidas dos coeficientes óticos de reflexão (reflectância) e de transmissão (transmitância), que foram simulados, com o intuito de se obterem as constantes óticas dos filmes (índice de refração, coeficiente de extinção, *bandgap*), usando um programa de simulação. Os resultados deste capítulo fazem parte de jornais científicos internacionais [131, 132], de um capítulo de um livro [119], e foram apresentados em vários congressos nacionais e internacionais, sob a forma de comunicação oral [121-123] e em painel [125-130].

O capítulo 6 engloba, por seu turno, a descrição das propriedades funcionais dos filmes finos. São apresentados resultados da estabilidade térmica das amostras depositadas, em termos estruturais e de propriedades óticas, e ainda a sua resistência à corrosão ao longo

do tempo, usando métodos de caracterização eletroquímica (voltametria e espectroscopia de impedância eletroquímica). Os resultados deste capítulo foram submetidos para publicação num jornal científico internacional [133] e foram aceites para apresentação em congressos internacionais, sob a forma de comunicação oral [134, 135].

Por fim, são apresentadas as Conclusões Gerais deste trabalho e propostas algumas perspectivas para trabalhos futuros.

INTRODUÇÃO

Referências

- [1] M. Ohring, *Material Science of Thin Films (Deposition & Structure)*, Academic Press, 2002.
- [2] S. Nemat-Nasser, S. Nemat-Nasser, T. Plaisted, A. Starr, A.V. Amirkhizi, *Multifunctional Materials*, in: Y. Bar-Cohen (Ed.) *Biomimetics: Biologically Inspired Technologies*, CRC Press, 2005.
- [3] P. Carvalho, J.M. Chappe, L. Cunha, S. Lanceros-Mendez, P. Alpuim, F. Vaz, E. Alves, C. Rousselot, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, Influence of the chemical and electronic structure on the electrical behavior of zirconium oxynitride films, *Journal of Applied Physics*, 103 (2008) 104907.
- [4] R.F. Gibson, A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures, *Composite Structures*, 92 (2010) 2793-2810.
- [5] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, 56 (2000) 159-172.
- [6] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, *Thin Solid Films*, 475 (2005) 208-218.
- [7] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, R. Bandorf, Magnetron sputtering – Milestones of 30 years, *Vacuum*, 84 (2010) 1354-1359.
- [8] C.A. Bishop, 22 - Reactive Sputter Deposition: Setup and Control, in: C.A. Bishop (Ed.) *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils (Second Edition)*, William Andrew Publishing, Oxford, 2011, pp. 375-387.
- [9] R. De Gryse, J. Haemers, W.P. Leroy, D. Depla, Thirty years of rotatable magnetrons, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5833-5845.
- [10] R. Franchy, Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces, *Surface Science Reports*, 38 (2000) 195-294.
- [11] M. Futsuhara, K. Yoshioka, O. Takai, Optical properties of zinc oxynitride thin films, *Thin Solid Films*, 317 (1998) 322-325.
- [12] S. Collard, H. Kupfer, G. Hecht, W. Hoyer, H. Moussaoui, The reactive magnetron deposition of CrN_xO_y films: first results of property investigations, *Surface and Coatings Technology*, 112 (1999) 181-184.
- [13] N. Martin, O. Banakh, A.M.E. Santo, S. Springer, R. Sanjinés, J. Takadoum, F. Lévy, Correlation between processing and properties of TiO_xN_y thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing technique, *Applied Surface Science*, 185 (2001) 123-133.
- [14] N. Martin, R. Sanjinés, J. Takadoum, F. Lévy, Enhanced sputtering of titanium oxide, nitride and oxynitride thin films by the reactive gas pulsing technique, *Surface and Coatings Technology*, 142-144 (2001) 615-620.
- [15] S. Venkataraj, O. Kappertz, R. Jayavel, M. Wuttig, Growth and characterization of zirconium oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, 92 (2002) 2461-2466.
- [16] Y.G. Shen, Y.-W. Mai, Reactively sputter-deposited $\text{Mo-O}_x\text{-N}_y$ thin films, *Materials Science and Engineering: B*, 95 (2002) 222-229.
- [17] S.H. Mohamed, O. Kappertz, J.M. Ngaruiya, T. Niemeier, R. Drese, R. Detemple, M.M. Wakkad, M. Wuttig, Influence of nitrogen content on properties of direct current sputtered TiO_xN_y films, *Physica Status Solidi (A)*, 201 (2004) 90-102.
- [18] J.M. Chappé, N. Martin, J.F. Pierson, G. Terwagne, J. Lintymer, J. Gavaille, J. Takadoum, Influence of substrate temperature on titanium oxynitride thin films prepared by reactive sputtering, *Applied Surface Science*, 225 (2004) 29-38.

- [19] S. Agouram, F. Bodart, G. Terwagne, Characterisation of reactive unbalanced magnetron sputtered chromium oxynitride thin films with air, *Surface and Coatings Technology*, 180–181 (2004) 164-168.
- [20] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, P. Goudeau, J.P. Riviere, K. Pischow, J. de Rijk, Structural, optical and mechanical properties of coloured TiNxOy thin films, *Thin Solid Films*, 447-448 (2004) 449-454.
- [21] P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, S. Carvalho, L. Cunha, P. Goudeau, J.P. Riviere, E. Alves, A. Cavaleiro, Structural stability of decorative ZrNxOy thin films, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 748-752.
- [22] P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, L. Cunha, C.J. Tavares, C. Moura, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau, E. Le Bourhis, J.P. Riviere, J.F. Pierson, O. Banakh, Structural, electrical, optical, and mechanical characterizations of decorative ZrOxNy thin films, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 023715-023718.
- [23] R. Mientus, R. Grötschel, K. Ellmer, Optical and electronic properties of CrO_xN_y films, deposited by reactive DC magnetron sputtering in Ar/N₂/O₂(N₂O) atmospheres, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 341-345.
- [24] O. Banakh, P.A. Steinmann, L. Dumitrescu-Bufoarn, Optical and mechanical properties of tantalum oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 513 (2006) 136-141.
- [25] M. Fenker, H. Kappl, O. Banakh, N. Martin, J.F. Pierson, Investigation of Niobium oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 4152-4157.
- [26] D. Herman, J. Sícha, J. Musil, Magnetron sputtering of TiOxNy films, *Vacuum*, 81 (2006) 285-290.
- [27] H. Le Dreo, O. Banakh, H. Keppner, P.A. Steinmann, D. Briand, N.F. de Rooij, Optical, electrical and mechanical properties of the tantalum oxynitride thin films deposited by pulsing reactive gas sputtering, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 952-956.
- [28] O. Banakh, C. Csefalvay, P.A. Steinmann, M. Fenker, H. Kappl, Evaluation of adhesion and tribological behaviour of tantalum oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering onto steel substrates, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 6500-6504.
- [29] L. Cunha, F. Vaz, C. Moura, L. Rebouta, P. Carvalho, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau, J.P. Rivière, Structural evolution in ZrNxOy thin films as a function of temperature, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 2917-2922.
- [30] S. Venkataraj, D. Severin, S.H. Mohamed, J. Ngaruiya, O. Kappertz, M. Wuttig, Towards understanding the superior properties of transition metal oxynitrides prepared by reactive DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 502 (2006) 228-234.
- [31] C. Moura, P. Carvalho, F. Vaz, L. Cunha, E. Alves, Raman spectra and structural analysis in ZrO_xN_y thin films, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1132-1137.
- [32] J. Barbosa, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, F. Vaz, S. Carvalho, E. Alves, E. Le Bourhis, P. Goudeau, J.P. Rivière, Properties of MoNxOy thin films as a function of the N/O ratio, *Thin Solid Films*, 494 (2006) 201-206.
- [33] N.M.G. Parreira, N.J.M. Carvalho, F. Vaz, A. Cavaleiro, Mechanical evaluation of unbiased W–O–N coatings deposited by d.c. reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 6511-6516.
- [34] J.-M. Chappé, N. Martin, J. Lintymer, F. Sthal, G. Terwagne, J. Takadom, Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 5312-5316.

INTRODUÇÃO

- [35] N. Martin, J. Lintymer, J. Gavaille, J.M. Chappé, F. Sthal, J. Takadoum, F. Vaz, L. Rebouta, Reactive sputtering of TiO_xN_y coatings by the reactive gas pulsing process. Part I: Pattern and period of pulses, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 7720-7726.
- [36] S.H. Mohamed, A. Anders, I. Montero, L. Galán, Structural and optical evaluation of WO_xN_y films deposited by reactive magnetron sputtering, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68 (2007) 2227-2232.
- [37] N.M.G. Parreira, T. Polcar, N. Martin, O. Banakh, A. Cavaleiro, Optical and Electrical Properties of W-O-N Coatings Deposited by DC Reactive Sputtering, *Plasma Processes and Polymers*, 4 (2007) S69-S75.
- [38] M. Liu, Q. Fang, G. He, L.Q. Zhu, L.D. Zhang, Characteristics of HfO_xN_y thin films by rf reactive sputtering at different deposition temperatures, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 034107.
- [39] M. Grafouté, C. Petitjean, C. Rousselot, J.F. Pierson, J.M. Grenèche, Structural properties of iron oxynitride films obtained by reactive magnetron sputtering, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19 (2007) 226207.
- [40] J.M. Chappé, P. Carvalho, S. Lancers-Mendez, M.I. Vasilevskiy, F. Vaz, A.V. Machado, M. Fenker, H. Kappl, N.M.G. Parreira, A. Cavaleiro, E. Alves, Influence of air oxidation on the properties of decorative NbO_xN_y coatings prepared by reactive gas pulsing, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 2363-2367.
- [41] L. Cunha, L. Rebouta, F. Vaz, M. Staszuk, S. Malara, J. Barbosa, P. Carvalho, E. Alves, E. Le Bourhis, P. Goudeau, J.P. Rivière, Effect of thermal treatments on the structure of MoN_xO_y thin films, *Vacuum*, 82 (2008) 1428-1432.
- [42] C. Petitjean, M. Grafouté, C. Rousselot, J.F. Pierson, Reactive gas pulsing process: A method to extend the composition range in sputtered iron oxynitride films, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 4825-4829.
- [43] A. Portinha, V. Teixeira, Influence of nitrogen flow rate on the physical properties of $\text{ZrO}_x\text{N}_{1-x}$ coatings produced by magnetron sputtering, *Vacuum*, 82 (2008) 1517-1521.
- [44] A. Rizzo, M.A. Signore, L. Mirengi, T. Di Luccio, Synthesis and characterization of titanium and zirconium oxynitride coatings, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5956-5964.
- [45] C. Pedro, C. Luis, A. Eduardo, M. Nicolas, B. Eric Le, V. Filipe, ZrO_xN_y decorative thin films prepared by the reactive gas pulsing process, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (2009) 195501.
- [46] S.H. Mohamed, E.R. Shaaban, Investigation of the refractive index and dispersion parameters of tungsten oxynitride thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 121 (2010) 249-253.
- [47] V. Godinho, M.C.J.d. Haro, J. García-López, V. Goossens, H. Terryn, M.P. Delplancke-Ogletree, A. Fernandez, SiO_xN_y thin films with variable refraction index: Microstructural, chemical and mechanical properties, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 4548-4553.
- [48] S.K. Rawal, A.K. Chawla, V. Chawla, R. Jayaganthan, R. Chandra, Structural and optical investigation of sputter deposited hydrophobic chromium oxynitride films, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7686-7693.
- [49] M. Fenker, H. Kappl, P. Carvalho, F. Vaz, Thermal stability, mechanical and corrosion behaviour of niobium-based coatings in the ternary system Nb-O-N, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 2457-2463.
- [50] M. Radecka, E. Pamula, A. Tenczek-Zajac, K. Zakrzewska, A. Brudnik, E. Kusior, N.T.H. Kim-Ngan, A.G. Balogh, Chemical composition, crystallographic structure and impedance spectroscopy of titanium oxynitride TiN_xO_y thin films, *Solid State Ionics*, 192 (2011) 693-698.

- [51] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, J. Patscheider, Tuning the crystallographic and electronic properties of chromium oxynitride films, *Journal of Applied Physics*, 109 (2011) 053720.
- [52] J. Shirahata, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, Y. Nakajima, K. Niihara, Preparation of Cr(N,O) thin films by RF reactive unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 3497-3500.
- [53] R. Franchy, Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces, *Surface Science Reports*, 38 (2000) 195-294.
- [54] J.M. Ngaruiya, O. Kappertz, S.H. Mohamed, M. Wuttig, Structure formation upon reactive direct current magnetron sputtering of transition metal oxide films, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 748-750.
- [55] J. Emsley, *Nature's Building Blocks*, Oxford University Press, 2001.
- [56] D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2005.
- [57] H. Schafer, H.R. Stock, Improving the corrosion protection of aluminium alloys using reactive magnetron sputtering, *Corrosion Science*, 47 (2005) 953-964.
- [58] Z. Wei, T.P. Chen, L. Yang, Y. Ming, Z. Sam, W.L. Zhang, S. Fung, Charging-Induced Changes in Reverse Current-Voltage Characteristics of Al/Al-Rich Al₂O₃/p-Si Diodes, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 56 (2009) 2060-2064.
- [59] D.E. Yildiz, S. Altindal, On the temperature dependence of series resistance and interface states in Al/SiO₂/p-Si (MIS) Schottky diodes, *Microelectronic Engineering*, 85 (2008) 289-294.
- [60] G. Yip, J. Qiu, W.T. Ng, Z.H. Lu, Effect of metal contacts on the electrical characteristics of Al₂O₃ dielectric thin films, *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 122911.
- [61] J.M. Camacho, A.I. Oliva, Morphology and electrical resistivity of metallic nanostructures, *Microelectronics Journal*, 36 (2005) 555-558.
- [62] N. Joshi, A.K. Debnath, D.K. Aswal, K.P. Muthe, M. Senthil Kumar, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, Morphology and resistivity of Al thin films grown on Si(111) by molecular beam epitaxy, *Vacuum*, 79 (2005) 178-185.
- [63] D.K. Aswal, J. Niraj, A.K. Debnath, K.P. Muthe, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, V. Dominique, Morphology-dependent electric transport in textured ultrathin Al films grown on Si, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 026103.
- [64] Y.A. Akimov, W.S. Koh, Resonant and nonresonant plasmonic nanoparticle enhancement for thin-film silicon solar cells, *Nanotechnology*, 21 (2010) 235201.
- [65] Y. Akimov, W.S. Koh, Design of Plasmonic Nanoparticles for Efficient Subwavelength Light Trapping in Thin-Film Solar Cells, *Plasmonics*, 6 (2011) 155-161.
- [66] A. Rai, D. Lee, K. Park, M.R. Zachariah, Importance of Phase Change of Aluminum in Oxidation of Aluminum Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 14793-14795.
- [67] I. Gryczynski, J. Malicka, Z. Gryczynski, K. Nowaczyk, J.R. Lakowicz, Ultraviolet Surface Plasmon-Coupled Emission Using Thin Aluminum Films, *Analytical Chemistry*, 76 (2004) 4076-4081.
- [68] S. Zhao, E. Wäckelgård, The optical properties of sputtered composite of Al-AlN, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 1861-1874.
- [69] Q. Xia, H. Xia, A.L. Ruoff, Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition, *Journal of Applied Physics*, 73 (1993) 8198-8200.
- [70] K.R. Bray, R.L.C. Wu, S. Fries-Carr, J. Weimer, Aluminum oxynitride dielectrics for multilayer capacitors with higher energy density and wide temperature properties, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 366-371.

INTRODUÇÃO

- [71] N. Rakov, A. Mahmood, M. Xiao, Surface metallic state of aluminum-nitride (AlN) thin films prepared by direct current (DC)-reactive magnetron sputtering: optical spectroscopic analysis with incoherent light, *Scripta Materialia*, 50 (2004) 589-592.
- [72] Z. An, C. Men, Z. Xu, P.K. Chu, C. Lin, Electrical properties of AlN thin films prepared by ion beam enhanced deposition, *Surface and Coatings Technology*, 196 (2005) 130-134.
- [73] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 4168-4174.
- [74] P. Rong, H.-p. Zhou, X.-s. Ning, Y.-b. Lin, X. Wei, The study and fabrication of Al/AlN substrate, *Materials Letters*, 56 (2002) 465-470.
- [75] R.D. Vispute, J. Narayan, J.D. Budai, High quality optoelectronic grade epitaxial AlN films on $[\alpha]$ -Al₂O₃, Si and 6H-SiC by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, 299 (1997) 94-103.
- [76] V. Mortet, M. Nesladek, K. Haenen, A. Morel, M. D'Olieslaeger, M. Vanecek, Physical properties of polycrystalline aluminium nitride films deposited by magnetron sputtering, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 1120-1124.
- [77] J. Wang, W.L. Wang, P.D. Ding, Y.X. Yang, L. Fang, J. Esteve, M.C. Polo, G. Sanchez, Synthesis of cubic aluminum nitride by carbothermal nitridation reaction, *Diamond and Related Materials*, 8 (1999) 1342-1344.
- [78] L. Yate, J.C. Caicedo, A.H. Macias, F.J. Espinoza-Beltrán, G. Zambrano, J. Muñoz-Saldaña, P. Prieto, Composition and mechanical properties of AlC, AlN and AlCN thin films obtained by r.f. magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009) 1904-1907.
- [79] D. Marc-Alexandre, M. Paul, Properties of aluminum nitride thin films for piezoelectric transducers and microwave filter applications, *Applied Physics Letters*, 74 (1999) 3032-3034.
- [80] F. Martin, P. Muralt, M.A. Dubois, A. Pezous, Thickness dependence of the properties of highly c-axis textured AlN thin films, journal article, 22 (2004) 361-365.
- [81] Q.X. Guo, M. Yoshitugu, T. Tanaka, M. Nishio, H. Ogawa, Microscopic investigations of aluminum nitride thin films grown by low-temperature reactive sputtering, *Thin Solid Films*, 483 (2005) 16-20.
- [82] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres, *Nature*, 441 (2006) 325-328.
- [83] J. Xiong, H.-s. Gu, K. Hu, M.-z. Hu, Influence of substrate metals on the crystal growth of AlN films, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 17 (2010) 98-103.
- [84] W.-J. Liu, S.-J. Wu, C.-M. Chen, Y.-C. Lai, C.-H. Chuang, Microstructural evolution and formation of highly c-axis-oriented aluminum nitride films by reactively magnetron sputtering deposition, *Journal of Crystal Growth*, 276 (2005) 525-533.
- [85] P. Chakraborty, S.S. Mahato, T.K. Maiti, M.K. Bera, C. Mahata, S.K. Samanta, A. Biswas, C.K. Maiti, Performance improvement of flash memory using AlN as charge-trapping Layer, *Microelectronic Engineering*, 86 (2009) 299-302.
- [86] D.G. Georgiev, L.W. Rosenberger, Y.V. Danylyuk, R.J. Baird, G. Newaz, G. Shreve, G. Auner, Excimer laser modification of thin AlN films, *Applied Surface Science*, 249 (2005) 45-53.
- [87] C. Giordano, I. Ingrosso, M.T. Todaro, G. Maruccio, S. De Guido, R. Cingolani, A. Passaseo, M. De Vittorio, AlN on polysilicon piezoelectric cantilevers for sensors/actuators, *Microelectronic Engineering*, 86 (2009) 1204-1207.

- [88] A. Aryasomayajula, S. Canovic, D. Bhat, M.H. Gordon, M. Halvarsson, Transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis of alumina coating by alternate-current inverted magnetron-sputtering technique, *Thin Solid Films*, 516 (2007) 397-401.
- [89] J.M. Schneider, W.D. Sproul, A. Matthews, Reactive ionized magnetron sputtering of crystalline alumina coatings, *Surface and Coatings Technology*, 98 (1998) 1473-1476.
- [90] I. Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1998) 1995-2012.
- [91] R.K. Bhan, A. Jain, D. Kumar, S.K. Mehta, Conduction, dielectric and interface properties of Al_2O_3 films on GaAs deposited by the e-beam evaporation technique, *Semiconductor Science and Technology*, 24 (2009) 095017.
- [92] K.K. Shih, D.B. Dove, Deposition of aluminum oxide films with high refractive index, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12 (1994) 321-322.
- [93] W.D. Sproul, M.E. Graham, M.S. Wong, S. Lopez, D. Li, R.A. Scholl, Reactive direct current magnetron sputtering of aluminum oxide coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 13 (1995) 1188-1191.
- [94] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 240-248.
- [95] T.P. Drüsedau, T. Neubert, A.N. Panckow, The properties of aluminum oxide and nitride films prepared by d.c. sputter-deposition from metallic targets, *Surface and Coatings Technology*, 163-164 (2003) 164-168.
- [96] J. Kolodzey, E.A. Chowdhury, T.N. Adam, Q. Guohua, I. Rau, J.O. Olowolafe, J.S. Suehle, C. Yuan, Electrical conduction and dielectric breakdown in aluminum oxide insulators on silicon, *IEEE Transactions on Electron Devices*, 47 (2000) 121-128.
- [97] Y.B. Li, S. Zhang, Y. Liu, T.P. Chen, T. Sritharan, C. Xu, Magnetron Sputtered nc-Al/ α - Al_2O_3 Nanocomposite Thin Films for Nonvolatile Memory Application, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 9 (2009) 4116-4120.
- [98] W.H. Ha, M.H. Choo, S. Im, Electrical properties of Al_2O_3 film deposited at low temperatures, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 303 (2002) 78-82.
- [99] M.A. Rahman, H. Kim, Y.K. Lee, C. Lee, H. Nam, J.-S. Lee, H. Soh, J.-K. Lee, E.-G. Lee, J. Lee, High Performance Flexible Organic Thin Film Transistors (OTFTs) with Octadecyltrichlorosilane/ Al_2O_3 /Poly(4-vinylphenol) Multilayer Insulators, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12 (2012) 1348-1352.
- [100] C. Lin, J. Kang, D. Han, D. Tian, W. Wang, J. Zhang, M. Liu, X. Liu, R. Han, Electrical properties of Al_2O_3 gate dielectrics, *Microelectronic Engineering*, 66 (2003) 830-834.
- [101] H. Bartzsch, D. Glöß, B. Böcher, P. Frach, K. Goedicke, Properties of SiO_2 and Al_2O_3 films for electrical insulation applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 174-175 (2003) 774-778.
- [102] L.W. Zhu, Y.D. Feng, Y. Wang, Z.M. Wang, K. Zhao, X.M. Su, J.W. Qiu, A New Solar Selective Absorbing Structure of Al- Al_2O_3 Cermet Composite Films by Pulsed Direct Current Magnetron Sputtering, in: S. Yang, H. Gao (Eds.) *Surface Finishing Technology and Surface Engineering*, Trans Tech Publications Ltd, Stafa-Zurich, 2008, pp. 349-353.
- [103] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K.S. Rajam, A. Biswas, Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Al}/\text{Al}_x\text{O}_y$ multilayer absorber coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 315-323.
- [104] N.D. Corbin, Aluminum oxynitride spinel: A review, *Journal of the European Ceramic Society*, 5 (1989) 143-154.

INTRODUÇÃO

- [105] W. Xidong, W. Fuming, L. Wenchao, Synthesis, microstructures and properties of γ -aluminum oxynitride, *Materials Science and Engineering: A*, 342 (2003) 245-250.
- [106] *SURMET*; ALON - Technical Data; Endereço: http://www.surmet.com/docs/Product_sheet_ALON.pdf. Acedido em 03/2013.
- [107] X. Wang, W. Li, S. Seetharaman, Thermodynamic study and synthesis of γ -aluminum oxynitride, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 31 (2002) 1-6.
- [108] J.J. Guo, K. Wang, T. Fujita, J.W. McCauley, J.P. Singh, M.W. Chen, Nanoindentation characterization of deformation and failure of aluminum oxynitride, *Acta Materialia*, 59 (2011) 1671-1679.
- [109] T.M. Hartnett, S.D. Bernstein, E.A. Maguire, R.W. Tustison, Optical properties of ALON (aluminum oxynitride), *Infrared Physics & Technology*, 39 (1998) 203-211.
- [110] A. Pallone, J. Demaree, J. Adams, Application of nondestructive ion beam analysis to measure variations in the elemental composition of armor materials, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219-220 (2004) 755-758.
- [111] T. Kamikawa, Y. Kawaguchi, P.O. Vaccaro, S. Ito, H. Kawanishi, Highly reliable 500 mW laser diodes with epitaxially grown ALON coating for high-density optical storage, *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 031106-031103.
- [112] S. Dreer, R. Krismer, P. Wilhartitz, G. Friedbacher, Statistical evaluation of refractive index, growth rate, hardness and Young's modulus of aluminium oxynitride films, *Thin Solid Films*, 354 (1999) 43-49.
- [113] A.G. Erlat, B.M. Henry, J.J. Ingram, D.B. Mountain, A. McGuigan, R.P. Howson, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, Y. Tsukahara, Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films, *Thin Solid Films*, 388 (2001) 78-86.
- [114] N.J. Ianno, H. Enshashy, R.O. Dillon, Aluminum oxynitride coatings for oxidation resistance of epoxy films, *Surface and Coatings Technology*, 155 (2002) 130-135.
- [115] M. Zhu, C.-H. Tung, Y.-C. Yeo, Aluminum oxynitride interfacial passivation layer for high-permittivity gate dielectric stack on gallium arsenide, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 202903.
- [116] F. Zhang, S.W. Wang, X.J. Liu, L.Q. An, X.Y. Yuan, Upconversion luminescence in Er-doped gamma-ALON ceramic phosphors, *Journal of Applied Physics*, 105 (2009) 093542.
- [117] J. Borges, F. Vaz, L. Marques, Al_NxO_y thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 257 (2010) 1478-1483.
- [118] J. Borges, N. Martin, N.P. Barradas, E. Alves, D. Eyidi, M.F. Beaufort, J.P. Riviere, F. Vaz, L. Marques, Electrical properties of Al_NxO_y thin films prepared by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 6709-6717.
- [119] J. Borges, N.P. Barradas, E. Alves, N. Martin, M.F. Beaufort, S. Camelio, D. Eyidi, T. Girardeau, F. Paumier, J.P. Riviere, F. Vaz, L. Marques, Tuneable Properties of Aluminium Oxynitride Thin Films, in: F. Vaz, N. Martin, M. Fenker (Eds.) *Metallic Oxynitride Thin Films by Reactive Sputtering and Related Deposition Methods*, Bentham Science Publishers, 2013, pp. 195-229.
- [120] J. Borges, F. Vaz, L. Marques, Correlation between the discharge parameters and physical properties of aluminium oxynitride thin films deposited by DC magnetron sputtering. Apresentação na conferência: *11th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials*, Guimarães, Portugal (09/2010). Tipo de comunicação: Oral.

- [121] J. Borges, R. Arvite, R. Sousa, F. Vaz, L. Marques, AlN_xO_y thin films for electrical applications. Apresentação na conferência: *VI International Materials Symposium - MATERIAIS*, Guimarães, Portugal (04/2011). Tipo de comunicação: Oral.
- [122] J. Borges, E. Alves, F. Vaz, L. Marques, Optical properties of AlN_xO_y thin films deposited by DC magnetron sputtering. Apresentação na conferência: *International Conference on Applications of Optics and Photonics - AOP2011*, Braga, Portugal (05/2011). Tipo de comunicação: Oral.
- [123] J. Borges, N. Martin, N.P. Barradas, E. Alves, F. Vaz, L. Marques, Electrical and Optical Properties of AlN_xO_y Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. Apresentação na conferência: *Física 2012 - 18ª Conferência Nacional de Física*, Aveiro, Portugal (09/2012). Tipo de comunicação: Oral.
- [124] J. Borges, F. Vaz, L. Marques, Optical and electrical properties of aluminium oxynitride thin films deposited by DC magnetron sputtering. Apresentação na conferência: *EMRS 2010 - Spring Meeting*, Strasbourg, França (06/2010). Tipo de comunicação: Painel.
- [125] J. Borges, R. Arvite, N. Martin, F. Vaz, L. Marques, Electrical properties of AlN_xO_y thin films deposited by DC magnetron sputtering. Apresentação na conferência: *CIP 2011 - 18th International Colloquium on Plasma Processes*, Nantes, França (07/2011). Tipo de comunicação: Painel.
- [126] J. Borges, R. Arvite, M.M.D. Ramos, N. Martin, F. Vaz, L. Marques, Electrical properties of AlN_xO_y thin films deposited by DC magnetron sputtering. Apresentação na conferência: *EMRS 2011 - Spring Meeting*, Nice, França (05/2011). Tipo de comunicação: Painel.
- [127] J. Borges, R. Arvite, N.P. Barradas, E. Alves, S. Camelio, T. Girardeau, F. Paumier, F. Vaz, L. Marques, Effects of annealing on the electrical and optical properties of AlN_xO_y thin films. Apresentação na conferência: *PSE2012: 13th International Conference on Plasma Surface Engineering*, Garmisch-Partenkirchen, Germany (09/2012). Tipo de comunicação: Painel.
- [128] J. Borges, N. Martin, N.P. Barradas, E. Alves, D. Eyidi, M.F. Beaufort, T. Girardeau, F. Paumier, F. Vaz, L. Marques, Electrical and optical properties of AlN_xO_y thin films deposited by reactive DC magnetron sputtering. Apresentação na conferência: *PSE2012: 13th International Conference on Plasma Surface Engineering*, Garmisch-Partenkirchen, Germany (09/2012). Tipo de comunicação: Painel.
- [129] J. Borges, N. Martin, F. Vaz, L. Marques, Optical emission spectroscopy study of a DC magnetron discharge in Ar/(O₂-N₂). Apresentação na conferência: *PSE2012: 13th International Conference on Plasma Surface Engineering*, Garmisch-Partenkirchen, Germany (09/2012). Tipo de comunicação: Painel.
- [130] J. Borges, F. Vaz, L. Marques, Properties of MeN_xO_y Thin Films prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. Apresentação na conferência: *E-MRS Spring Meeting*, Strasbourg, França (05/2012). Tipo de comunicação: Painel.
- [131] J. Borges, E. Alves, F. Vaz, L. Marques, Optical properties of AlN_xO_y thin films deposited by DC magnetron sputtering, in: M.F. Costa (Ed.) *International Conference on Applications of Optics and Photonics*, SPIE, Braga, 2011, pp. 80010F.
- [132] J. Borges, N.P. Barradas, E. Alves, M.F. Beaufort, D. Eyidi, F. Vaz, L. Marques, Influence of stoichiometry and structure on the optical properties of AlN_xO_y films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46 (2013) 015305.
- [133] J. Borges, C. Fonseca, N.P. Barradas, E. Alves, T. Girardeau, F. Paumier, F. Vaz, L. Marques, Influence of composition, bonding characteristics and microstructure on the electrochemical and optical stability of AlO_xN_y thin films, *Electrochimica Acta*, Under revision (2013).

INTRODUÇÃO

[134] J. Borges, N. Martin, N.P. Barradas, E. Alves, J.P. Riviere, D. Eyidi, M.F. Beaufort, T. Girardeau, F. Paumier, C. Fonseca, F. Vaz, L. Marques, Influence of composition, bonding characteristics and microstructure on the properties of AlN_xO_y films. Apresentação na conferência: *EMRS- 2013 Spring Meeting*, Strasbourg, França (05/2013). Tipo de comunicação: Oral.

[135] J. Borges, N. Martin, N.P. Barradas, E. Alves, J.P. Riviere, D. Eyidi, M.F. Beaufort, T. Girardeau, F. Paumier, C. Fonseca, F. Vaz, L. Marques, Influence of stoichiometry and microstructural evolution on the electrical and optical responses of AlN_xO_y films. Apresentação na conferência: *IVC-19/ICSS-15 AND ICN+T 2013 JOINTLY ORGANISED WITH ITFPC 2013/MIATEC 2013/CIP 2013/RSD 2013*, Paris, França (09/2013). Tipo de comunicação: Oral.

CAPÍTULO 1

PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE AlN_xO_y POR PULVERIZAÇÃO REATIVA MAGNETRÃO

1.1. INTRODUÇÃO

A deposição física em fase de vapor (*Physical Vapour Deposition, PVD*) consiste na produção, por meios físicos, de uma fase de vapor a partir de um alvo, nomeadamente por evaporação (via térmica, feixe de fótons ou elétrons) ou por pulverização catódica (colisão de partículas energéticas) e a sua subsequente condensação num substrato, sob a forma de um filme fino [1-3].

A pulverização catódica é dos processos *PVD* mais difundidos atualmente (em paralelo com a evaporação), com aplicação em inúmeras áreas, como por exemplo, revestimentos decorativos, revestimentos duros, multicamadas funcionais, aplicações solares, superfícies bio-compatíveis, sensores para aplicações médicas, entre outras [4-9]. A sua popularidade em ambientes industriais e na investigação científica deve-se à facilidade de controlo dos parâmetros de deposição, à elevada qualidade dos filmes produzidos que habitualmente é obtida, bem como à sua versatilidade, já que, por se tratar de um processo cinético, praticamente qualquer material sólido pode ser pulverizado [1, 3, 10-18].

1.1.1. Pulverização catódica

A pulverização catódica (*sputtering*) consiste na remoção de partículas de uma superfície por impacto de partículas muito energéticas, em geral iões. O mecanismo de

CAPÍTULO 1

pulverização depende da energia dos iões incidentes e, de acordo com J. Sigmund [19], podem distinguir-se diferentes regimes, dos quais se destaca o de “colisão em cascata linear”, por ser o dominante na maioria dos casos [1]. Neste regime, as partículas incidentes possuem energias cerca de duas ordens de grandeza acima das energias de ligação dos átomos superficiais, podendo quebrar algumas ligações próximas do ponto de impacto. A penetração das partículas incidentes no alvo (até ~10 nm) resulta numa cascata de colisões atômicas, que deslocam os átomos das suas posições de equilíbrio, causando, eventualmente, a ejeção de um ou mais átomos da superfície do alvo [1, 20]. Outros processos associados à pulverização do alvo incluem (i) a reflexão dos iões incidentes; (ii) a implantação dos iões no alvo; (iii) a formação de compostos (óxidos, nitretos, etc.); (iv) a danificação da rede cristalina do metal; (v) a emissão de raios-X e radiação de outros comprimentos de onda; (vi) a emissão de eletrões secundários. Na figura 1.1.1 estão ilustrados esquematicamente alguns destes processos.

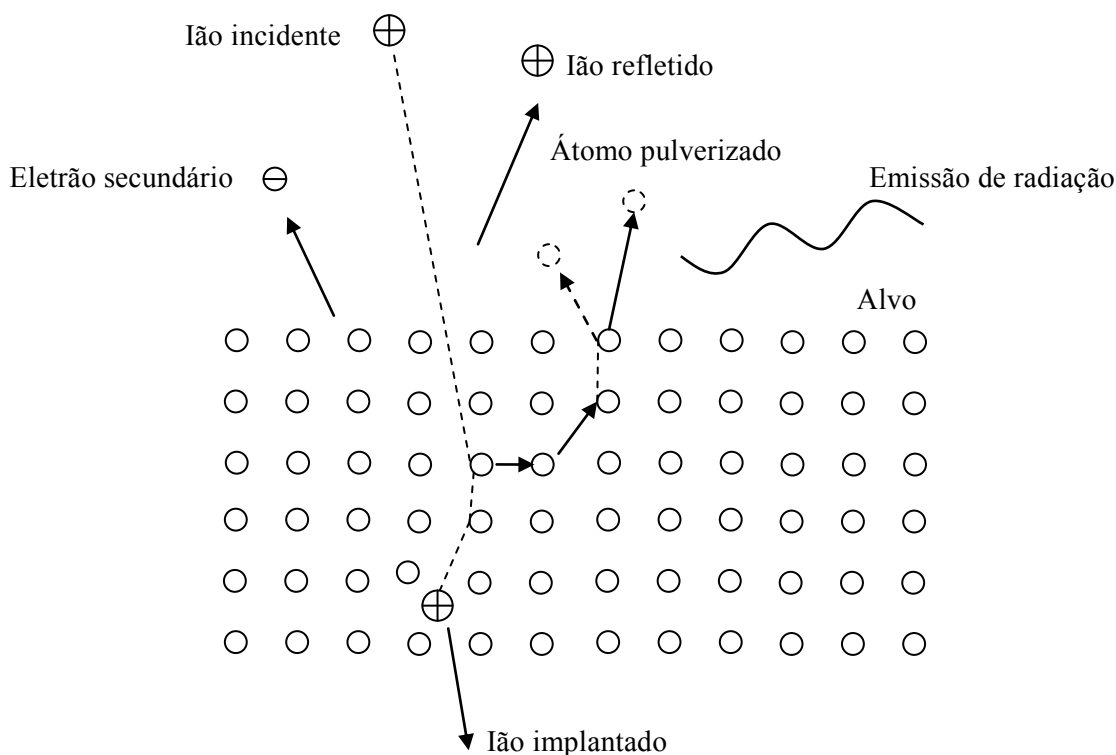


Figura 1.1.1 – Representação esquemática de algumas das interações que podem ocorrer entre os iões e a superfície do alvo (cátodo).

Uma das características fundamentais da pulverização catódica consiste no denominado rendimento de pulverização (*sputtering yield*), Y , que se define como a razão entre o número de átomos ejetados e o número de partículas incidentes [21, 22]. Para a

20

ocorrência de pulverização é necessário que a energia das partículas incidentes seja superior a um limite mínimo (dezenas de eV), fortemente dependente do material, valor abaixo do qual a energia transferida para os átomos do alvo é inferior à energia de ligação superficial. Acima deste limiar, o rendimento de pulverização aumenta com a energia das partículas incidentes, atingindo-se um valor máximo tipicamente entre os 5 e os 50 keV. Para energias superiores, o rendimento diminui, pois nestas circunstâncias as partículas de elevada energia penetram profundamente no alvo, sendo por isso mais provável a sua implantação no interior do mesmo [1]. O rendimento de pulverização depende de vários parâmetros, tais como da massa, da energia e do ângulo das partículas incidentes, da energia de ligação dos átomos da superfície do alvo, bem como das massas das partículas do material do alvo [20, 22]. Uma extensiva comparação entre valores experimentais de rendimentos de pulverização e valores calculados, analítica e numericamente, foi efetuada em 2007, por W. Eckstein [20].

Nos sistemas de pulverização catódica comuns são usados plasmas como fonte de iões energéticos. O plasma define-se como um gás quase neutro, constituído por iões, electrões e partículas neutras [10, 11, 23, 24]. No plasma podem ocorrer desvios da neutralidade eléctrica, à escala microscópica, no seu interior e, à escala macroscópica, nas fronteiras com as paredes da câmara, regiões designadas por bainhas. Na pulverização catódica, o plasma é produzido ionizando parcialmente um gás a baixa pressão, por aplicação de uma diferença de potencial entre dois eléctrodos, podendo o plasma ser visível como uma descarga eléctrica luminosa. No caso da tensão aplicada ser contínua, então designa-se pulverização catódica por descarga de corrente contínua (CC), tal como ilustrado na fig. 1.1.2. A tensão mínima para que a descarga se inicie é designada por tensão de rutura (*breakdown voltage*) e depende do material do cátodo, da pressão do gás e da distância entre os eléctrodos, de acordo com a relação de Paschen [3] para uma descarga entre dois eléctrodos planos paralelos num campo eléctrico uniforme. A descarga começa quando um electrão é acelerado junto ao cátodo, pelo campo eléctrico, no sentido do ânodo, por aplicação de uma tensão mínima. O electrão pode, então, ganhar energia suficiente para ionizar um átomo do gás, dando origem a um ião e a um novo electrão (por exemplo, para ionizar um átomo de argón no estado fundamental, o electrão precisa no mínimo de 15.7 eV [11]).

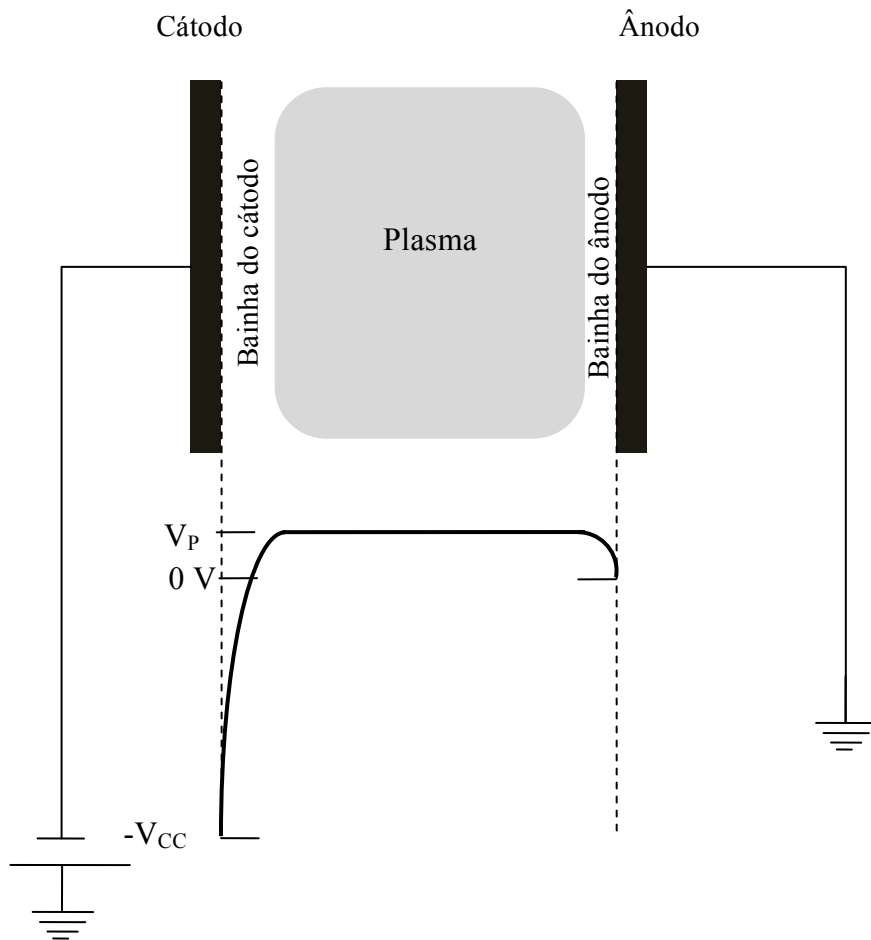


Figura 1.1.2 – Diagrama de uma descarga de corrente contínua e o correspondente perfil de potencial elétrico. V_P representa o potencial de plasma e $-V_{CC}$ o potencial do cátodo (ou potencial do alvo).

Os íons produzidos na descarga são acelerados na bainha, junto ao cátodo, dirigindo-se em direção a este, adquirindo energia suficiente para pulverizar o material do alvo. A taxa de erosão do alvo (R') será, então, proporcional ao produto do rendimento de pulverização (Y) pela densidade de corrente iônica (intensidade de corrente por unidade de área, I^+) [25, 26]:

$$R' \propto I^+ \times Y \quad \text{Eq. 1.1.1}$$

Ao colidirem com o alvo, os íons dão, igualmente, origem à emissão de elétrons secundários, os quais são acelerados pelo campo elétrico da bainha em direção ao plasma. Estes, durante o seu trajeto, efetuam colisões inelásticas com átomos (e/ou moléculas, em

alguns casos) do gás neutro, dando origem a novos iões, que mantêm a descarga, e ainda a uma grande variedade de espécies excitadas e radicais. O número de eletrões ejetados por partícula incidente é designado por coeficiente de emissão secundária, ou rendimento de emissão secundária (γ) [27]. O coeficiente de emissão secundária por impacto de iões (γ_i), o mais importante nestas descargas, varia de material para material, dependendo ainda do grau de contaminação da superfície, uma vez que esta está sujeita à implantação de partículas do gás durante o próprio processo de pulverização, podendo ainda oxidar ou reagir quimicamente com outras partículas reativas da atmosfera gasosa [28]. Este é o processo vulgarmente conhecido por envenenamento do alvo [14], altamente prejudicial quando em situações de produção em massa, tal como o ambiente industrial. A principal vantagem deste tipo de sistemas é a utilização eficiente do material do alvo, já que, devido à uniformidade da descarga, o alvo é envolvido igualmente em toda a sua superfície. A principal desvantagem desta técnica consiste na baixa taxa de deposição que se pode obter em determinadas circunstâncias (excesso de gases reativos ou de trabalho, envenenamento do alvo), nomeadamente em ambiente industrial.

A pulverização catódica por descarga magnetron de corrente contínua é uma técnica de deposição de filmes finos, que permite resolver o problema das baixas taxas de deposição da pulverização catódica. Na pulverização catódica por magnetron é adicionado um campo magnético permanente (magnetron) atrás do cátodo, dando origem a linhas de campo magnético, tal como ilustrado no esquema da Fig. 1.1.3 [13].

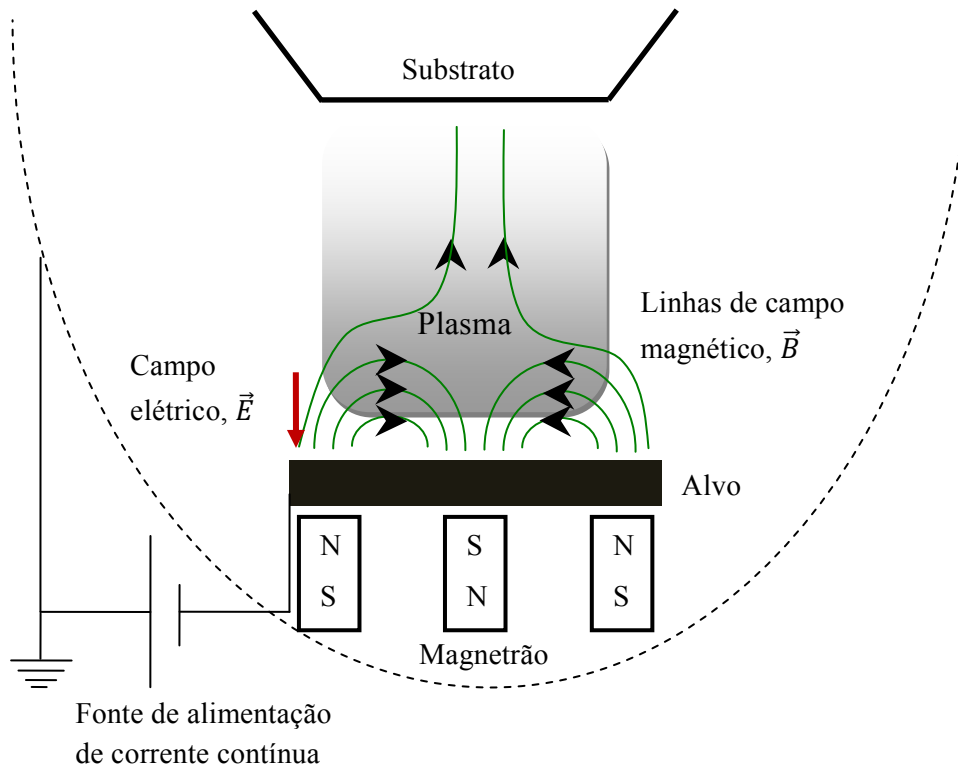


Figura 1.1.3 – Representação esquemática do perfil das linhas de campo de um magnetron (não balanceado do tipo 2) usado na pulverização catódica por descarga magnetron de corrente contínua.

O campo magnético obriga os elétrons a descreverem trajetórias cicloidais em torno das suas linhas de campo [1], aumentando, assim, o seu livre percurso médio e a probabilidade de ionizar um átomo neutro do gás de trabalho, antes de serem recolhidos nas paredes. A ação combinada dos campos, elétrico (\vec{E}) e magnético (\vec{B}), força igualmente os elétrons a deslocarem-se na direção perpendicular aos dois campos (direção $\vec{E} \times \vec{B}$), devido à deriva das órbitas cicloidais dos elétrons, em torno das linhas de campo magnético. Com uma adequada configuração do campo magnético é possível fazer com que os elétrons se desloquem num percurso fechado, devido à componente de deriva ($\vec{E} \times \vec{B}$), permanecendo, assim, confinados à região toroidal junto ao cátodo [29-31]. Na figura 1.1.4 pode observar-se uma representação esquemática do tipo de movimento dos elétrons, numa descarga magnetron por corrente contínua [17, 32].

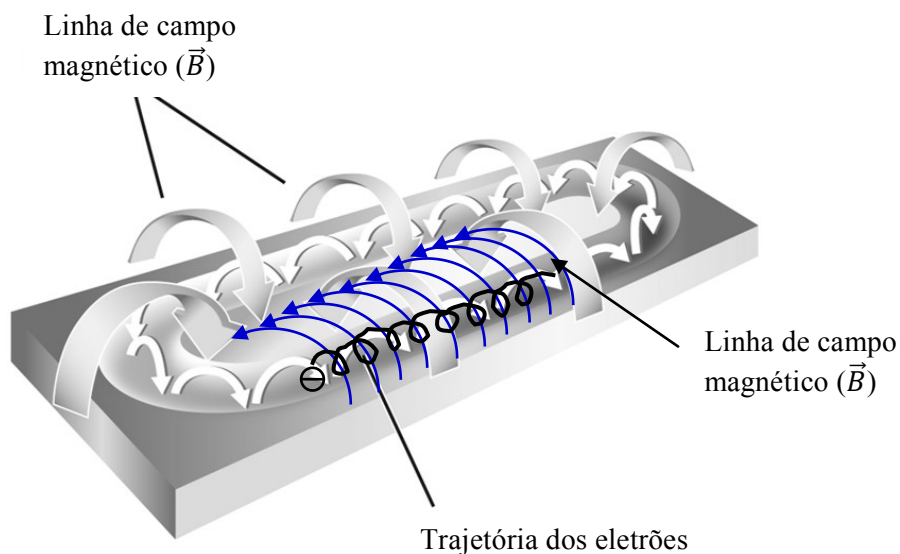


Figura 1.1.4 – Representação da trajetória dos elétrons em torno das linhas de campo magnético, numa descarga magnetrão de corrente contínua. Imagem reimpressa (adaptada) da revista Vacuum; Vol. 84 (issue 12); G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöl, R. Bandorf; *Magnetron sputtering – Milestone of 30 years*; pág. 1354-1359; ©2010, com permissão da Elsevier.

Em resultado deste aprisionamento dos elétrons, a eficiência de ionização aumenta, bem como a densidade de iões produzidos junto ao cátodo e, por conseguinte, do número de iões que chega a este. Consequentemente, na pulverização por magnetrão obtêm-se taxas de erosão do alvo e de deposição de material no substrato mais elevadas, para pressões de trabalho mais baixas, comparativamente à pulverização catódica sem magnetrão. A utilização do magnetrão apresenta ainda outras vantagens, nomeadamente, o aumento da eficiência do transporte das partículas ejetadas do alvo, a diminuição da concentração de impurezas no filme e a redução do bombardeamento eletrónico do substrato, pelo facto dos elétrons estarem essencialmente confinados à zona do alvo. Por outro lado, como a densidade de plasma é maior junto à “pista toroidal”, criada pelo movimento dos elétrons sujeitos à ação dos campos magnético e elétrico, figura 1.1.4., a erosão do alvo ocorre preferencialmente nesta região, conduzindo a uma utilização ineficiente do alvo. Estima-se uma utilização abaixo dos 30% do material do alvo para a deposição de filmes por pulverização catódica magnetrão [17], o que constitui uma desvantagem deste tipo de processo.

A pulverização catódica reativa magnetrão CC pode ser utilizada para a deposição de filmes complexos a partir de alvos metálicos simples, introduzindo na câmara de deposição,

CAPÍTULO 1

além dos gases inertes de trabalho (árgon), também gases reativos, como azoto, oxigénio, hidrogénio, metano ou acetileno, destinados a fazer parte do filme. De acordo com I. Safi [14], que elaborou uma revisão de alguns aspetos desta técnica, a importância da pulverização reativa por descarga magnetron de corrente contínua de alvos metálicos está ainda relacionada com outros fatores, dos quais se destacam (i) a capacidade de controlo da composição química / estequiometria dos filmes a depositar; (ii) a obtenção de boas taxas de deposição e (iii) a deposição de filmes com grande pureza. Para além disso, (iv) no caso de o alvo ser um bom condutor elétrico, pode evitar-se o uso de fontes de alimentação mais caras e difíceis de controlar (como por exemplo as de radiofrequência) e, (v) nas situações de alvos com materiais de boa condutividade térmica, o arrefecimento do mesmo será mais eficiente, evitando que fique danificado (com fendas, por exemplo). A técnica de pulverização catódica reativa magnetron possibilita, ainda, a deposição de filmes a temperaturas baixas o que, por si só, é bastante interessante (por exemplo, a nível industrial), porque permite revestir, não só substratos convencionais (aço, vidro e silício), mas também substratos poliméricos. Para os autores P.J. Kelly e R.D. Arnell [13], a pulverização reativa magnetron destaca-se das outras técnicas de *PVD* por se conseguirem obter revestimentos com elevada dureza, boa resistência à oxidação e desgaste, cores variadas e com boas propriedades elétricas e óticas. A desvantagem da pulverização reativa reside na sua complexidade, pois as reações podem acontecer no substrato, durante o transporte dos átomos ejetados, ou no alvo (envenenamento do alvo). Neste último caso, o composto formado no alvo é pulverizado, tendo como consequência uma redução drástica do rendimento de pulverização (e da taxa de deposição). Pode também registar-se a ocorrência de arcos elétricos durante a deposição de óxidos [13, 33], devido à formação de camadas de material isolante na superfície do alvo, o que pode provocar a fusão de zonas do alvo e a deposição de micropartículas (*droplets*) no substrato.

1.1.2. Caracterização e controlo do processo de pulverização catódica reativa por descarga magnetron de corrente contínua

As propriedades e a microestrutura dos filmes depositados por pulverização catódica reativa magnetron dependem fortemente das condições de deposição usadas [34]. De acordo com inúmeros estudos, as propriedades dos filmes são influenciadas por vários parâmetros, tais como a pressão total de gás, a pressão parcial de gás reativo, a temperatura de substrato,

a polarização do substrato, a corrente de descarga, a energia e o fluxo iônico para o substrato e a configuração do campo magnético [6, 13, 17, 30, 34-44]. Deste modo, o controlo das propriedades dos filmes depositados requer um conhecimento aprofundado dos mecanismos fundamentais envolvidos na descarga magnetron CC e das relações existentes entre as condições de deposição e as propriedades dos filmes obtidos, o que facilita igualmente a reprodutibilidade e a transferência do processo para outros sistemas de deposição.

Existem diversos meios de diagnóstico para caracterizar as descargas elétricas em gases [30, 40, 45, 46], que permitem estudar a composição química do plasma criado e medir algumas das suas propriedades, nomeadamente, a densidade eletrónica, a energia média dos eletrões e das espécies iónicas, os fluxos de partículas e de energia (iões, eletrões e neutros), bem como o potencial de plasma.

1.1.2.1. A sonda de Langmuir e sonda flutuante

A sonda de Langmuir [1, 11, 12, 47] consiste num pequeno condutor elétrico, de forma cilíndrica, o qual é polarizado negativa ou positivamente em relação a um potencial conhecido (normalmente em relação à massa, tal como o porta substratos e as paredes da câmara). Quando introduzida num plasma, este tipo de sonda permite medir alguns parâmetros deste, tais como a temperatura e a densidade eletrónica (T_e, n_e) [1, 11, 48], a partir da curva característica da corrente coletada, em função da tensão aplicada à sonda, figura 1.1.5. Na prática, a sonda de Langmuir encontra-se ligada a uma fonte de alimentação (CC) em série com uma resistência elétrica (R_Ω), onde se mede a intensidade de corrente coletada pela sonda. Na figura 1.1.5 está representada a curva I-V característica de uma sonda de Langmuir, obtida durante uma descarga por magnetron de corrente contínua em argón à pressão de 3×10^{-1} Pa (nas condições usadas para a deposição dos filmes).

No gráfico da figura 1.1.5, o eixo das ordenadas representa a intensidade de corrente coletada pela sonda e o eixo das abcissas a tensão aplicada a esta, relativamente à massa. Para polarizações muito negativas (regime de saturação iónica), a corrente elétrica coletada pela sonda (I_{sat}^+) é devida essencialmente ao fluxo iónico. À medida que a polarização aumenta, a corrente iónica (I^+) diminui e a corrente eletrónica (I^-) aumenta. Para um certo potencial, a intensidade de corrente total ($I = I^+ + I^-$) a fluir para a sonda é nula e o potencial, correspondente a esta situação, é designado por potencial flutuante (*floating*

CAPÍTULO 1

potential). Acima do potencial flutuante (regime de retardamento eletrónico), o fluxo de eletrões para a sonda torna-se dominante e a corrente coletada aumenta exponencialmente com a tensão aplicada. Para tensões aplicadas positivas mais elevadas (superiores ao potencial de plasma), atinge-se o regime de saturação eletrónica (I_{sat}^-), no qual a corrente eletrónica continua a aumentar, embora a uma taxa menor.

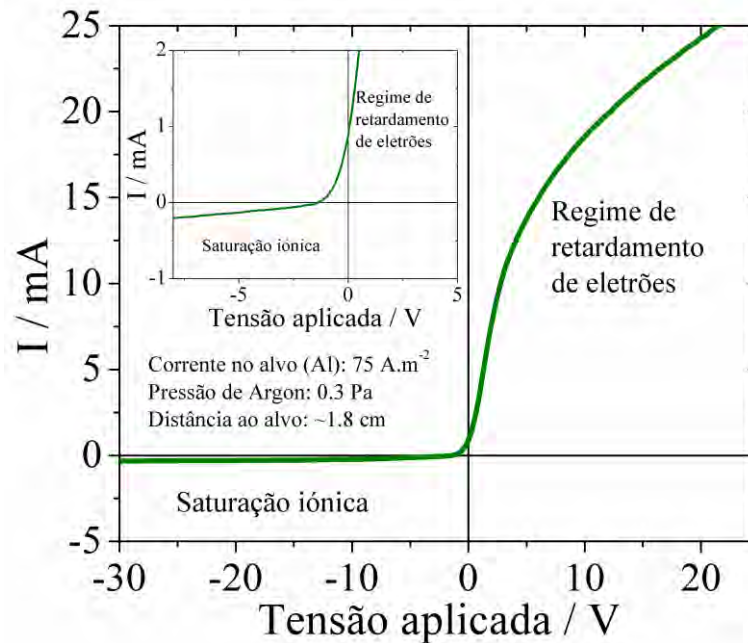


Figura 1.1.5 – Curva I-V (experimental) característica de uma sonda de Langmuir, colocada a cerca de 1.8 cm do alvo (alumínio), numa descarga magnetrão CC em árgon.

No caso em que os eletrões do plasma possuem uma distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann [18, 49, 50], é possível extrair a temperatura eletrónica (T_e) e o potencial do plasma (V_p), a partir do declive da característica I-V da sonda no regime de retardamento [11]. Conhecida a temperatura (T_e), é possível obter a densidade de plasma, n_i , a partir da corrente de saturação iónica [46]:

$$n_i = \frac{1}{0.61Aq_e v_B} I_{sat}^+ \quad \text{Eq. 1.1.2}$$

onde A corresponde à área de coleção da sonda, q_e à carga do eletrão, e v_B à velocidade de Bohm, que se calcula por [45]:

$$v_B = \sqrt{\frac{k_B T_e}{M_i}} \quad \text{Eq. 1.1.3}$$

A velocidade de Bohm é definida como sendo a velocidade mínima com que os iões entram na bainha (da sonda, neste caso) e depende da temperatura eletrónica (T_e) e da massa do ião (M_i).

Uma das principais limitações das sondas de Langmuir está relacionada com a sua utilização em sistemas de pulverização reativa, podendo ocorrer a deposição de revestimentos (óxidos, nitretos, etc...) na sua superfície, impedindo a sonda de coletar corrente e impossibilitando, deste modo, a obtenção duma curva I-V.

Para evitar alguns destes problemas, são correntemente utilizadas sondas flutuantes, em que é aplicada à sonda uma tensão de polarização alternada, através de um condensador de capacidade elevada, de modo a bloquear a componente contínua da corrente coletada pela sonda. A partir da análise espectral da corrente alternada coletada pela sonda, é possível extrair os parâmetros importantes do plasma (temperatura e densidade eletrónicas), na localização da sonda. Assim, mesmo quando a superfície da sonda está contaminada, a corrente alternada continua a fluir para a sonda, o que permite a sua utilização em atmosferas reativas [46].

Nas sondas flutuantes, a fonte de tensão CC usada na montagem de Langmuir é agora substituída por um gerador de sinal de corrente alternada. Aplicando à sonda uma tensão sinusoidal com uma frequência (f) na ordem das dezenas de kHz, é possível medir uma corrente alternada com vários harmónicos [51-53], devido às características não lineares da bainha da sonda [54]. As intensidades dos vários harmónicos podem ser obtidas, fazendo a análise espectral da corrente coletada, recorrendo à função de transformada rápida de Fourier de um osciloscópio digital. É possível demonstrar que o rácio entre as intensidades dos dois primeiros harmónicos da corrente coletada obedece à seguinte equação [54]:

$$\frac{i_{1f}}{i_{2f}} = \frac{I_1(V_0/T_e)}{I_2(V_0/T_e)}, \quad \text{Eq. 1.1.4}$$

onde i_{1f} e i_{2f} são as intensidades do primeiro e do segundo harmónicos da corrente, respetivamente, T_e refere-se à temperatura eletrónica em eV, V_0 corresponde à amplitude da

CAPÍTULO 1

tensão aplicada à sonda e I_1 e I_2 são as funções modificadas de Bessel de ordem 1 e 2, respetivamente. A temperatura eletrónica pode ser obtida traçando o gráfico do rácio I_1/I_2 , em função de $x = q_e V_0/T_e$, figura 1.1.6(a), e obtendo a abcissa para a qual $I_1/I_2 = i_{1f}/i_{2f}$ [51].

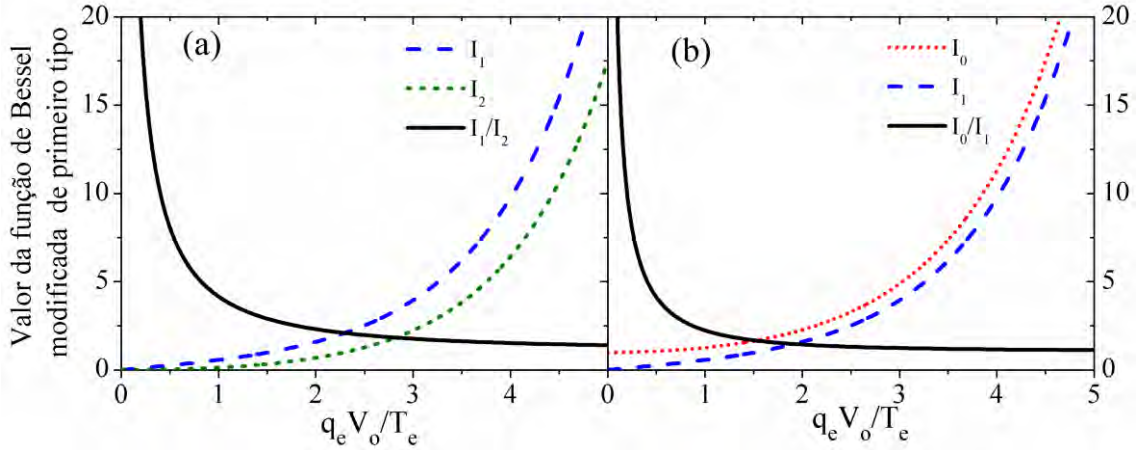


Figura 1.1.6 – (a) Valores das soluções $I_n(x)$ da equação modificada de Bessel do primeiro tipo (I_1 e I_2) e rácio de I_1/I_2 . **(b)** Valores das soluções $I_n(x)$ da equação modificada de Bessel do primeiro tipo (I_0 e I_1) e rácio I_0/I_1 .

É possível, igualmente, determinar o fluxo iónico para a sonda, o qual pode ser calculado através da seguinte equação [54]:

$$\Gamma^+ = \frac{i_{1f}}{2} \frac{I_0(V_0/T_e)}{I_1(V_0/T_e)} \quad \text{Eq. 1.1.5}$$

onde i_{1f} é a intensidades do primeiro harmónico da corrente, T_e a temperatura eletrónica em eV, V_0 é a amplitude da tensão alternada aplicada à sonda e I_0 e I_1 são as funções modificadas de Bessel de ordem 0 e 1, respetivamente. Para obter o fluxo iónico, traça-se o gráfico de I_0/I_1 , novamente em função $x = q_e V_0/T_e$, figura 1.1.6(b), e determina-se o rácio I_0/I_1 correspondente à temperatura eletrónica entretanto calculada. A densidade iónica (n_i), ou densidade de plasma, pode, em seguida, ser estimada usando a equação 1.1.2 (sabendo que $I^+ = \Gamma^+ q_e A$) [46]:

$$n_i = \frac{\Gamma^+}{0.61 v_B} \quad \text{Eq. 1.1.6}$$

1.1.2.2. Espectroscopia ótica de emissão

A principal fonte de iões criados na descarga resulta da ionização das partículas neutras pelos eletrões na região do plasma [11]. Para além de ionizarem as espécies neutras do plasma, os eletrões podem também provocar excitação/desexcitação eletrónica destas e, no caso de moléculas, a sua dissociação e mudanças dos seus estados de vibração e rotação. As espécies químicas, ao regressarem ao estado fundamental, através dos processos de decaimento radiativo e/ou desexcitação eletrónica, emitem radiação eletromagnética visível, tornando a descarga luminosa, bem como radiação de outros comprimentos de onda, fora da região visível, nomeadamente infravermelha e ultravioleta.

A espectroscopia ótica de emissão (*optical emission spectroscopy, OES*) baseia-se na recolha e análise dessa radiação, de modo a obter-se informação qualitativa e quantitativa do plasma. Esta ferramenta permite conhecer e monitorizar as espécies químicas presentes no plasma em tempo real e, em determinadas condições, obter alguns parâmetros de plasma, tais como a temperatura e a densidade eletrónicas, a partir do conhecimento das intensidades relativas das linhas de emissão [50]. Uma vez que a radiação pode ser recolhida no exterior da câmara através de uma janela transparente, uma das grandes vantagens da espectroscopia ótica de emissão é o facto de ser não invasiva, ou seja, não perturba o plasma, como acontece quando se “mergulha” uma sonda no seu interior. Por outro lado, os resultados não são perturbados pelos campos magnéticos usados em alguns tipos de descargas (como por exemplo, nas descargas em magnetron). Os espectros de emissão são relativamente fáceis de obter, mas a interpretação para obter os parâmetros do plasma pode ser complexa, particularmente em plasmas de baixa temperatura e baixa pressão, onde não há equilíbrio termodinâmico entre as várias populações de espécies do plasma (eletrões, espécies neutras, iões), como é o caso da descarga magnetron de corrente contínua [40].

1.2. DETALHES EXPERIMENTAIS

1.2.1. Sistema de deposição

No âmbito desta investigação, foram preparados três sistemas de filmes, o sistema ternário de filmes de AlN_xO_y e os sistemas binários, AlN_x e AlO_y , usando pulverização

CAPÍTULO 1

catódica reativa em magnetrão por corrente contínua. Para o efeito, utilizou-se o sistema de deposição mostrado na figura 1.2.1, que está localizado no Departamento/Centro de Física da Universidade do Minho, *campus* de Azurém. Este sistema é constituído, genericamente, por uma câmara de deposição e uma pré-câmara, um sistema de vácuo, pelos vários controladores de fluxo de gases, fontes de alimentação elétricas e uma unidade de controlo (computador).

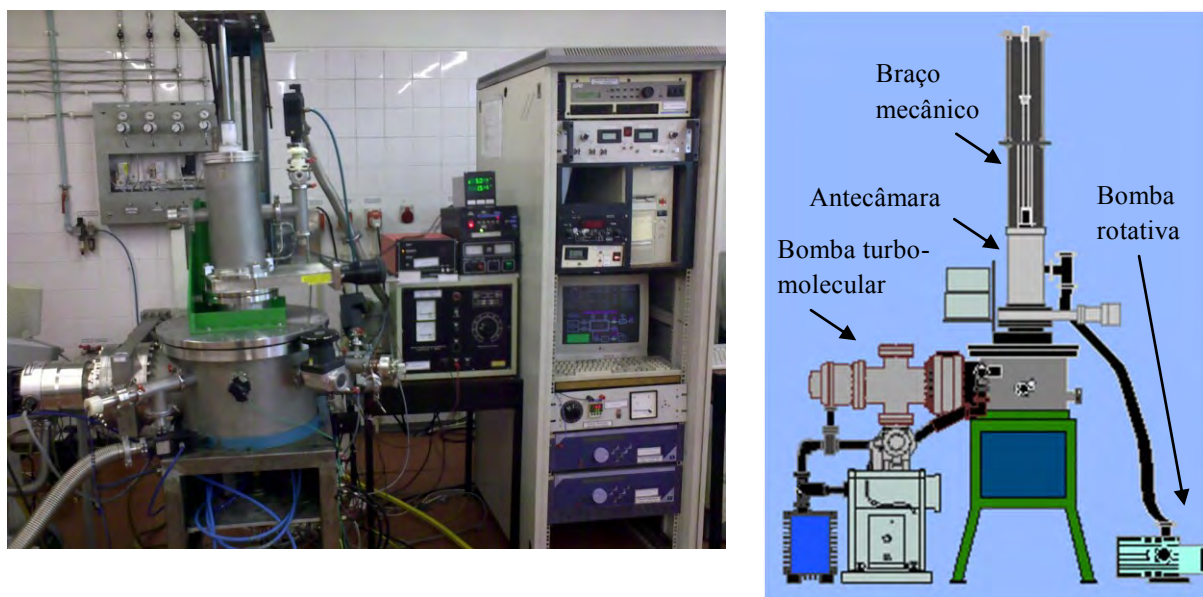


Figura 1.2.1 – Sistema de deposição de filmes finos por pulverização catódica reativa por descarga magnetrão de corrente contínua, do Departamento/Centro de Física da Universidade do Minho, *campus* de Azurém.

A câmara de deposição apresenta geometria cilíndrica, com um diâmetro interno de ~ 40 cm e um volume de ~ 0.04 m³. Pode conter quatro magnetrões em simultâneo, no entanto, neste trabalho, apenas foi utilizado um magnetrão não balanceado do tipo 2 [13, 55], refrigerado com água e alimentado por uma fonte de corrente contínua (*Hüttinger Elektronik*, modelo *PPG 7500DC*)

O vácuo primário da câmara (com pressões na ordem dos 3×10^{-1} Pa) é conseguido através de duas bombas rotativas paralelas. A pressão de base para iniciar as deposições, ou vácuo secundário (com pressões muito próximas de 10^{-4} Pa), é obtida por uma bomba turbomolecular da Alcatel, modelo PTM 5400 (400 L.s⁻¹). Para medir a pressão de gás no interior da câmara são utilizados dois medidores de pressão, um para baixo vácuo (10^{-2} – 10^5 Pa), da *Leybold Vakuum GMBH*, modelo *Sky-Pirani Gauge TR090*, e outro para alto

32

vácuo ($10^{-7} - 10^0$ Pa), também da *Leybold Vakuum GMBH*, modelo Penningvac PTR225. Estes dois sensores encontram-se ligados a um mostrador digital da *Leybold Vakuum GMBH*, onde podem ser lidas as pressões medidas por cada um deles.

O sistema está equipado com uma antecâmara, na qual é possível obter um vácuo primário na ordem dos 2 Pa, através de uma bomba rotativa e, assim, facilitar a introdução de novos substratos na câmara principal e a recuperação do vácuo secundário no intervalo entre deposições.

Os ajustes dos valores dos fluxos de argon (Ar) e da mistura de gás azoto+oxigénio (N_2+O_2) são feitos manualmente, através de um módulo da *Bronkhorst High-Tech B. V.*, modelo *E-5752-AAA*, que alimenta os dois controladores de fluxo, também da *Bronkhorst High-Tech B.V.*, modelo *El-Flow mass flow meter/controller*. Os valores dos fluxos de azoto (N_2) e de oxigénio (O_2) são controlados por um computador, que está conectado a um módulo da *Brooks Instrument B.V.*, modelo *0154*, que alimenta os controladores de fluxo desses gases, ambos também da *Brooks Instrument B.V.*, modelo *5058S smart mass flow*.

Para a deposição dos filmes foi usando um alvo de alumínio (99.6% de pureza) com dimensões $200 \times 100 \times 6$ mm³. O porta-substratos, com possibilidade de rotação, situa-se a cerca de 70 mm do alvo e é aquecido por uma resistência, a cerca de 80 mm, controlada por um termopar, tipo K, ligado a um termóstato. A fonte de alimentação ligada ao magnetrão, as válvulas do sistema de vácuo, a rotação do porta-substratos e o tempo de deposição são controlados por computador.

1.2.2. Substratos utilizados

Os filmes foram depositados em três tipos de substratos:

- i) Vidro em lamelas (NORMAX, Marinha Grande, Portugal), com dimensões 76×26 mm e espessura de ~ 1 mm, de acordo com a norma ISO 8037. Cada lamela foi partida em duas partes para a deposição. No vidro, foi medida a espessura dos filmes e observado o seu tipo de crescimento, através de microscopia eletrónica de varrimento. Foram também efetuadas medidas de resistividade elétrica, efeito de Hall, medidas de reflectância e transmitância, bem como ensaios eletroquímicos.
- ii) Silício (Si) monocristalino com uma face polida (onde se depositou o filme), orientação $\langle 100 \rangle$ e resistividade elétrica de 40-60 Ω .cm. A “bolacha” de Si

CAPÍTULO 1

foi partida em pequenos pedaços (1-4 cm²) antes da deposição. Neste tipo de substrato foi também medida a espessura dos filmes (usando a microscopia eletrônica de varrimento), a sua rugosidade (através da microscopia de força atômica), a composição química (por espectrometria de retrodispersão de Rutherford), o tipo de ligações químicas (usando a espectroscopia fotoeletrônica por raios-X), a estrutura cristalina (por difração de raios-X) e algumas características microestruturais (por microscopia eletrônica de transmissão).

iii) Aço inoxidável (AISI 316) para ensaios eletroquímicos.

Antes de serem colocados dentro da câmara de deposição, os substratos foram sujeitos a uma limpeza por ultrassons, usando etanol e água destilada como solventes. Imediatamente antes da deposição, com os substratos no interior da câmara e uma pressão de base próxima de 10⁻⁴ Pa, foi efetuada uma limpeza dos substratos por pré-pulverização (*etching*), numa atmosfera de argon com uma pressão de ~3×10⁻¹ Pa, correspondendo a um fluxo de 70 *sccm* (*standard cubic centimeters per minute*), durante 15 minutos, usando uma fonte pulsada de corrente contínua da ENI, modelo RGP-50A DC Power Generator, ligada ao porta-substratos. Utilizou-se o modo de regulação pela corrente elétrica, que se fixou numa intensidade de 0.6 A, com períodos de funcionamento (T_{on}) de 1536 ns e frequência de 200 kHz. Este tratamento de plasma ajuda, por um lado, a remover impurezas e camadas de óxido da superfície dos substratos, que, eventualmente, ainda não tenham sido removidas nas etapas anteriores e, por outro, provoca a criação de micro defeitos que favorecem a nucleação dos filmes, melhorando a adesão destes ao substrato.

1.2.3. Condições de deposição

1.2.3.1. Deposição de filmes do sistema AlN_xO_y

Após a limpeza, *in situ*, dos substratos, por bombardeamento iônico (*etching*), procedeu-se à deposição dos filmes de oxinitreto de alumínio, AlN_xO_y, usando o processo de pulverização catódica reativa por descarga magnetrão de corrente contínua. O gerador de corrente contínua, ligado ao cátodo (alvo de alumínio), operou no modo de regulação pela corrente elétrica, sendo a intensidade de corrente fixada em 1.5 A (75 A.cm⁻²), correspondendo a um valor típico utilizado para deposição de outros sistemas de oxinitretos

e que assegura uma descarga estável. Para este estudo, não se polarizou o ânodo (porta substratos), o qual ficou ligado à massa. A atmosfera de trabalho utilizada foi de argon, com um fluxo de ~ 70 *sccm*, que permite obter uma pressão parcial de trabalho de $\sim 3 \times 10^{-1}$ Pa. O gás reativo é constituído por uma mistura de azoto e oxigénio, N_2+O_2 , na proporção de 17:3 (15% em volume de O_2 e 85% em volume de N_2). Esta mistura contém menos O_2 do que N_2 , como forma de garantir que os filmes contenham quantidades apreciáveis de azoto, uma vez que o oxigénio tem uma maior reatividade com metais do que o azoto, bastando pequenos fluxos de oxigénio para que se formem óxidos metálicos estequiométricos [4, 56]. Antes de colocar os substratos no interior da câmara, procedeu-se a uma limpeza do alvo, durante cerca de 20-30 minutos, por forma a remover eventuais camadas de nitreto e/ou óxido de deposições anteriores, aplicando uma corrente contínua com o mesmo valor usado nas deposições, numa atmosfera de argon (70 *sccm*), mantendo todos os outros parâmetros inalteráveis. Na tabela 1.2.1 estão resumidas as condições usadas na deposição dos filmes de AlN_xO_y .

Parâmetro	Valor
Pressão de base	$\sim 1 \times 10^{-3}$ Pa
Fluxo / pressão parcial de argon	70 <i>sccm</i> / $\sim 3 \times 10^{-1}$ Pa
Fluxo de mistura reativa, N_2+O_2 (17:3)	≤ 40 <i>sccm</i>
Pressão total	$\sim 3 \times 10^{-1}$ Pa a $\sim 4 \times 10^{-1}$ Pa
Corrente contínua (DC) aplicada ao alvo	75 A.m ⁻²
Polarização dos substratos	GND
Rotação do porta-substratos	9 r.p.m.
Distância do alvo ao porta-substratos	~ 70 mm
Temperatura da resistência de aquecimento	~ 100 °C, a 80 mm do porta substratos

Tabela 1.2.1 – Resumo das condições de deposição dos filmes de AlN_xO_y .

1.2.3.2. Deposição de filmes dos sistemas binários AlN_x e do AlO_y .

A preparação dos filmes finos de cada um dos sistemas binários, nitreto de alumínio, AlN_x , e óxido de alumínio, AlO_y (que servirão como referência para o estudo do

CAPÍTULO 1

comportamento do sistema ternário), foi semelhante ao sistema ternário, com exceção do gás reativo. Assim, no primeiro caso, foi usado N₂ (pureza: > 99.999 % mol) com uma contaminação inferior a 2 partes por milhão (ppm) de O₂, de acordo com o fornecedor, *ALPHAGAZ*. No segundo caso, foi usado o O₂ como gás reativo (pureza: > 99.5 % vol.), com uma contaminação de H₂O inferior a 200 ppm. A tabela 1.2.2 resume as condições utilizadas na deposição dos filmes de AlN_x e de AlO_y.

Parâmetro	Valor
Pressão de base	$\sim 1 \times 10^{-3}$ Pa
Fluxo / pressão parcial de Árgon	70 sccm / $\sim 3 \times 10^{-1}$ Pa
Fluxo de gás reativo, N ₂	≤ 45 sccm
Fluxo de gás reativo, O ₂	≤ 9 sccm
Pressão total, usando N ₂	$\sim 3 \times 10^{-1}$ Pa a $\sim 6 \times 10^{-1}$ Pa
Pressão total, usando O ₂	$\sim 3 \times 10^{-1}$ Pa
Corrente contínua (CC) aplicada ao alvo	75 A.m ⁻²
Polarização dos substratos	GND
Rotação do porta-substratos	9 r.p.m.
Distância do alvo ao porta-substratos	~ 70 mm
Temperatura da resistência de aquecimento	~ 100 °C

Tabela 1.2.2 – Resumo das condições de deposição dos filmes de AlN_x e AlO_y.

1.2.4. Caracterização e controlo das deposições

1.2.4.1. Monitorização dos parâmetros da descarga magnetron CC

Para este trabalho, foi montado um sistema de aquisição de dados, de forma a poder monitorizar-se alguns dos parâmetros e características da descarga, tais como, o potencial e a intensidade de corrente do alvo, a pressão total, os fluxos de gases e a temperatura do substrato. A fonte de alimentação, os sensores de pressão e os módulos que controlam os fluxos de gases possuem saídas analógicas, que se ligaram através de cabos elétricos blindados (fios de cobre de 0.5 mm de diâmetro), a um multímetro multicanal, *Data Acquisition/Switch Unit* da Agilent Technologies, modelo 34970A, com um módulo

multifuncional, modelo 334907A. Esta unidade de aquisição, ligada ao computador pelo interface RS232, permitiu medir as tensões de saída do gerador e dos equipamentos/instrumentos de medida, antes e após a descarga, em modo de rotação dos substratos. Alguns pormenores podem ser consultados na tabela 1.2.3. Os dados foram adquiridos utilizando o programa de computador *Benchmark Data Logger III*. Foi também colocado um sensor RTD (*Resistance Temperature Detector*) Pt 100 na face do substrato (de silício) não exposta ao plasma. Este sensor foi ligado à unidade de aquisição, de modo a permitir a leitura da temperatura do substrato em tempo real durante a deposição, com o porta-substratos em modo estático, mas mantendo o resto das condições mencionadas da Tabela 1.2.1.

Equipamento / Instrumento	Tensão de saída (U_n) da fonte e equipamentos/instrumentos	Precisão	Equação
Tensão da fonte (máx: 1000 V)	U_1 : 0 a 10 V	Alta	$U_{\text{fonte}}(V) = U_1 \times 10$
Corrente no alvo (máx: 9.37 A)	U_2 : 0 a 9.27 V	Alta	$I_{\text{fonte}}(A) = U_2 \times 0.937$
Pressão, p_{av} (alto vácuo, PTR 225)	U_3 : 0 a 10 V	~ 30%	$p_{av}(Pa) = 10^{(U_3-12.66)/1.33} \times 100$
Pressão, p_{bv} (Baixo vácuo, TR090)	U_4 : 0 a ~ 10.3 V	~ 10%	$p_{bv}(Pa) = 10^{0.778(U_4-3.572)}$
Fluxo Ar (ϕ_{Ar})	U_5 : 0.5 a 5 V (máx. 500 sccm)	~ 1%	$\phi_{Ar}(sccm) = 100. U_5$
Fluxo N_2+O_2 ($\phi_{\text{N}_2+\text{O}_2}$)	U_6 : 0 a 5 V (máx. 50 sccm)	~ 1%	$\phi_{\text{N}_2+\text{O}_2}(sccm) = 10. U_6$
Fluxo O_2 (ϕ_{O_2})	U_7 : 0 a 5 V (máx. 15 sccm)	~ 1%	$\phi_{\text{O}_2}(sccm) = 3. U_7$
Fluxo N_2 (ϕ_{N_2})	U_8 : 0 a 5 V (máx. 50 sccm)	~ 1%	$\phi_{\text{N}_2}(sccm) = 10. U_8$
RTD (Pt100)	-	< 1 K	Leitura direta no multímetro

Tabela 1.2.3 – Alguns detalhes sobre os equipamentos / instrumentos conectados ao multímetro multicanal usado para aquisição, e fórmulas de cálculo dos parâmetros a partir das tensões de saída desses equipamentos / instrumentos.

1.2.4.2. Monitorização de alguns parâmetros de plasma recorrendo a uma sonda flutuante de plasma

Com a finalidade de se estudarem algumas características do plasma, foi instalada uma sonda flutuante (secção 1.1.2.1), que permitiu fazer medidas da temperatura eletrónica, do fluxo iónico e da densidade de plasma. Na figura 1.2.2 está representado um esquema do

CAPÍTULO 1

circuito elétrico utilizado para instalar a sonda flutuante, bem como algumas imagens de alguns dos seus componentes.

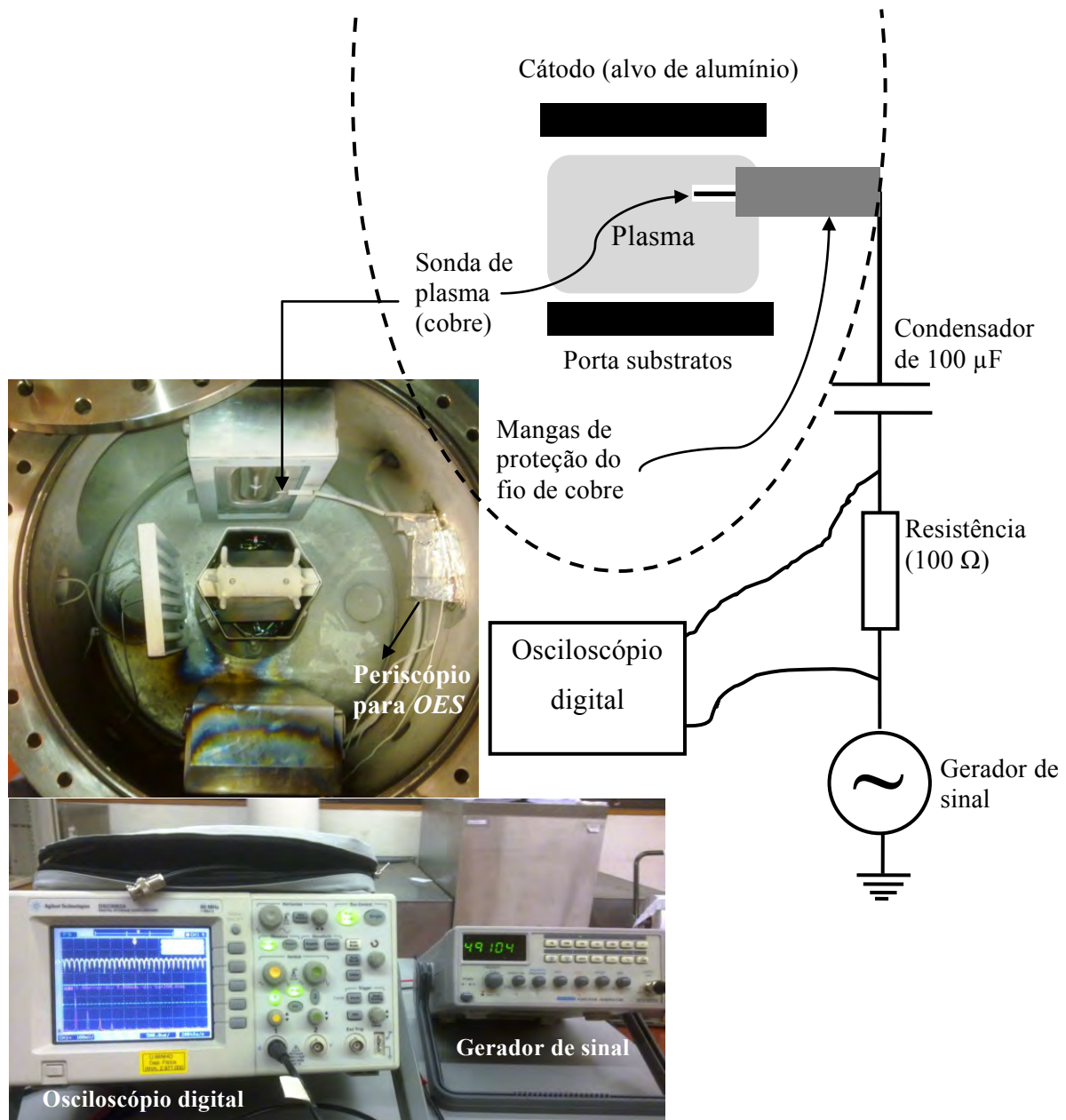


Figura 1.2.2 – Representação esquemática da sonda flutuante com indicação da sua posição no interior da câmara (junto ao alvo).

O sistema é constituído pela sonda (fio de cobre), um condensador de capacidade 100 μF, uma resistência elétrica (47 ou 100 Ω) e um osciloscópio digital. O fio de cobre, usado como sonda, exposto ao plasma, tem ~0.1 cm de diâmetro e comprimento ~1.25 cm, ou seja, uma área de ~0.4 cm². A parte restante do fio de cobre ficou protegida térmica e eletricamente do plasma, com mangas de teflon e tubos de alumina. Usando um gerador de sinal, foram aplicadas tensões alternadas (sinusoidais) de frequência de ~5 kHz ou ~15 kHz,

entre a sonda e a massa, e amplitudes, V_0 , de 2 - 4 V. A corrente total coletada pela sonda foi obtida através da medição da diferença de potencial numa resistência elétrica, com um osciloscópio digital. Em simultâneo com as medições, o osciloscópio calcula as intensidades dos harmónicos do sinal registado, efetuando a transformada rápida de Fourier (*fast Fourier transform, FFT*). A corrente alternada total, que flui pelo circuito representado na figura 1.2.2, foi medida usando o osciloscópio.

As medições foram realizadas em duas posições diferentes, uma a cerca de ~ 1.8 cm de distância do alvo e outra a ~ 2.2 cm do porta-substratos, com este em modo estático.

1.2.4.3. Monitorização das linhas de emissão de algumas espécies químicas do plasma: espectroscopia ótica de emissão

Em simultâneo com as medições, usando a sonda flutuante, a radiação emitida pelo plasma foi recolhida por um espectrómetro (*Ocean Optics*, modelo HR 4000), através de uma fibra ótica, que se colocou numa das janelas da câmara de deposição. Uma vez que a janela não estava alinhada com o plasma, foi construído um periscópio em alumínio para refletir a radiação para a fibra ótica, como também pode ser observado na figura 1.2.2. Antes de iniciar a deposição, foi feita uma linha de base (para eliminar o ruído), sendo depois o espectro de emissão do plasma monitorizado através de um computador.

1.2.5. Medição da espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi obtida efetuando a análise das amostras em secção transversal por microscopia eletrónica de varrimento. Estas análises foram realizadas no departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, utilizando um microscópio eletrónico modelo *Leica Cambridge S360*.

1.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.3.1. Potencial do cátodo

A evolução do potencial do alvo de alumínio para a série de filmes de AlN_xO_y pode ser observada na figura 1.3.1(a), em função da pressão parcial da mistura gasosa reativa

CAPÍTULO 1

(N_2+O_2), medida antes de iniciada a deposição (proporcional ao fluxo de gás). Nas figuras 1.3.1(b) e (c) estão representados os valores do potencial do alvo, em função da pressão parcial de gás reativo, respetivamente N_2 e O_2 . Estas duas séries de filmes de AlN_x e AlO_y foram produzidas após a série de AlN_xO_y , com o intuito de comparar as características e propriedades do sistema principal em estudo com os sistemas binários correspondentes.

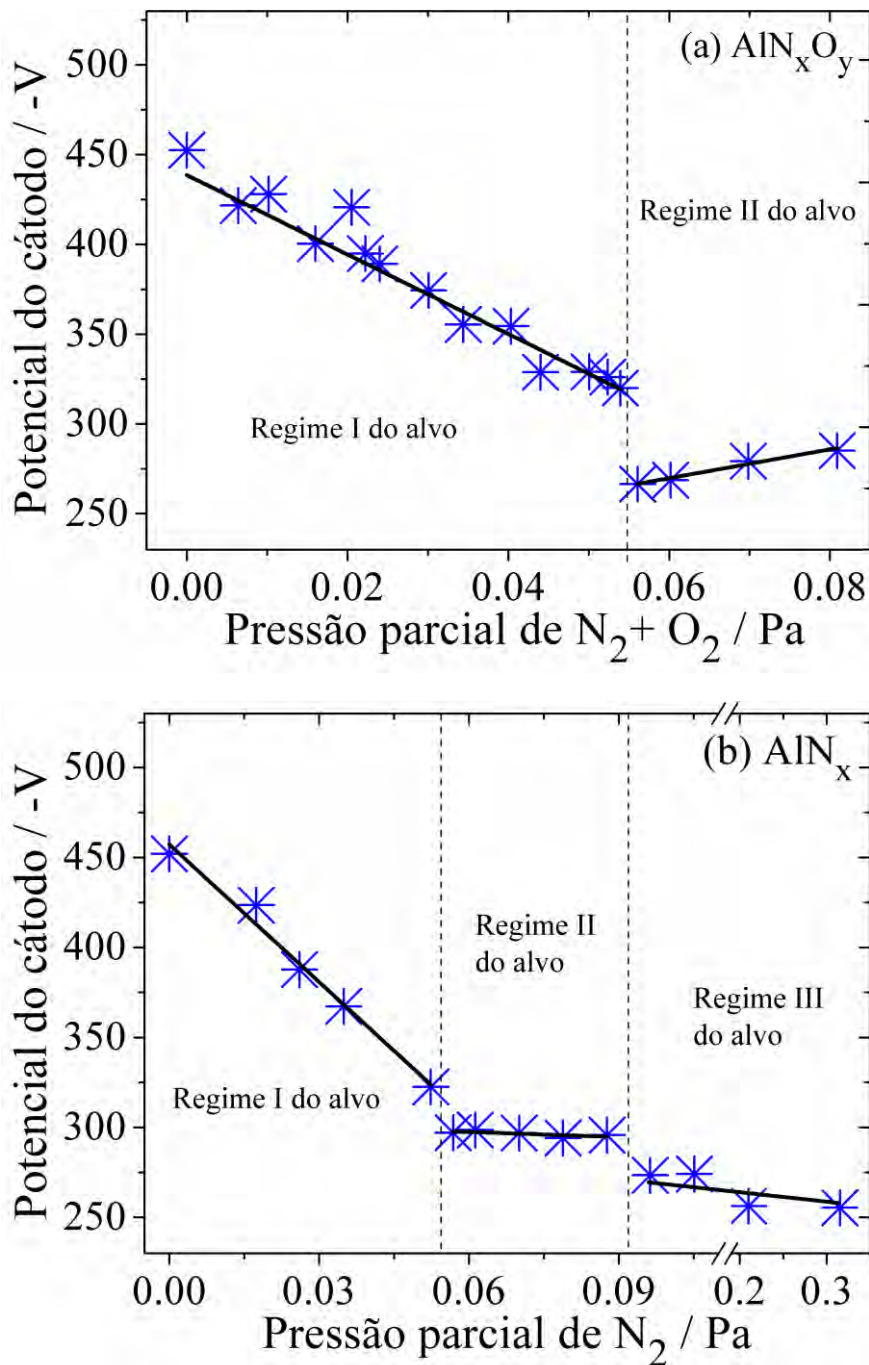


Figura 1.3.1 – Evolução do potencial do alvo, em função da pressão parcial de gás reativo para os sistemas de (a) AlN_xO_y e (b) AlN_x .

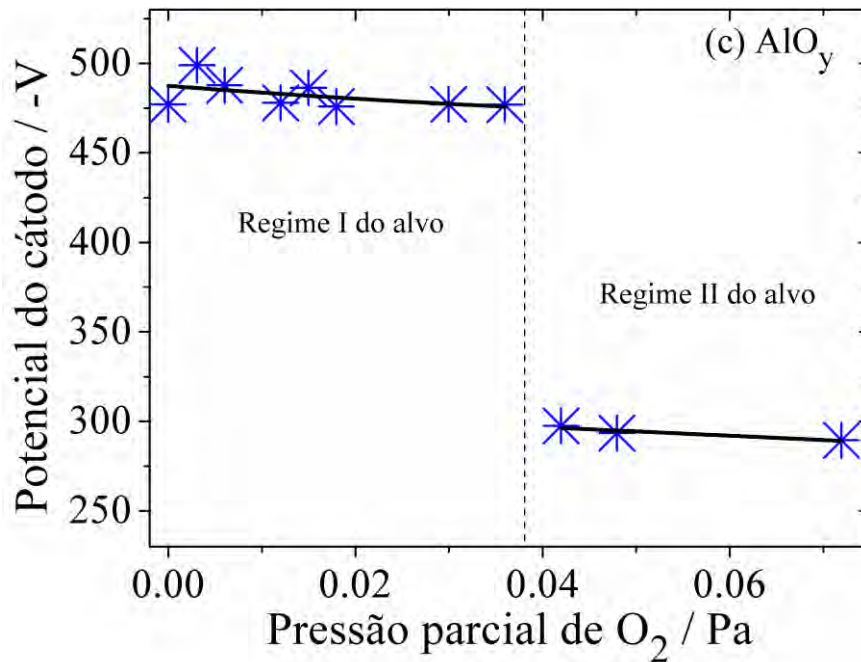


Figura 1.3.1 (cont.) – Evolução do potencial do alvo, em função da pressão parcial de gás reativo para o sistema de (c) AlO_y . A pressão parcial de argon utilizada nas deposições foi de 3×10^{-1} Pa. O potencial do alvo foi estimado a partir da média dos valores adquiridos pelo sistema de aquisição, depois de estes estabilizarem. A incerteza na medição da pressão foi de 10% e o desvio médio relativo de cada valor de potencial do alvo foi inferior a 1%.

A partir da análise dos resultados apresentados na figura 1.3.1(a), é possível constatar claramente a existência de dois regimes de operação do alvo. Um primeiro regime, identificado como regime I na figura 1.3.1(a), onde os valores de potencial do cátodo diminuem quase linearmente, à medida que a pressão parcial da mistura de gás reativo aumenta. Com efeito, o potencial do cátodo diminui, em valores absolutos, desde 452 V (para o filme depositado sem gás reativo) para um valor de 320 V, quando a pressão parcial de N_2+O_2 é gradualmente aumentada até o valor de 5.4×10^{-2} Pa, correspondendo a uma diminuição de cerca de 30%, em relação ao valor de potencial do alvo numa atmosfera sem gás reativo. Para uma pressão parcial de 5.6×10^{-2} Pa pode observar-se uma transição para o segundo regime, identificado como regime II na figura 1.3.1(a). Este regime caracteriza-se por uma queda súbita do potencial do alvo para 267 V, mantendo-se aproximadamente constante para pressões superiores de N_2+O_2 .

Na figura 1.3.2(b) está representado o potencial do alvo, em função da pressão parcial de N_2 , correspondendo à série de nitretos (AlN_x) produzida. Pode observar-se uma diminuição gradual do potencial do cátodo para pressões parciais até 5.2×10^{-2} Pa (regime

CAPÍTULO 1

I), desde 452 V para 323 V (uma diminuição de ~29%); seguida de um intervalo de pressões parciais, nas quais o potencial se mantém aproximadamente constante (~300 V), entre $5.7 \times 10^{-2} Pa$ e $8.8 \times 10^{-2} Pa$ (regime II); para finalmente diminuir suavemente, até estabilizar em valores próximos de 255 V, quando a pressão de N₂ é aumentada desde $9.6 \times 10^{-2} Pa$ até cerca de $3.1 \times 10^{-1} Pa$.

Relativamente à figura 1.3.1(c), onde estão representados os valores de potencial do alvo em função da pressão parcial de O₂ (sistema de filmes de AlO_y), é possível identificar claramente dois regimes para o potencial do cátodo. Um primeiro regime, para pressões parciais de O₂ inferiores a $3.6 \times 10^{-2} Pa$, onde o potencial do alvo é aproximadamente constante e com valores a não oscilar muito em torno dos 480 V, ainda que acima do valor do potencial para a descarga em Ar puro. E um segundo regime, para pressões parciais de O₂ mais elevadas, no qual os valores do potencial do alvo decrescem para cerca de 300 V, sofrendo uma queda de quase 40%.

Verificou-se, ainda, que a deposição dos filmes de AlN_xO_y (usando a mistura reativa N₂+O₂), no regime II, e dos filmes de AlO_y (usando O₂), também no regime II, não foi tão estável como nos regimes anteriores. Este facto deveu-se à existência de picos de tensão (possivelmente devido a arcos elétricos [33, 57]) detetados pelo sistema de aquisição durante a deposição.

Para clarificar a evolução do potencial do alvo com a pressão parcial de mistura reativa (N₂+O₂), figura 1.3.1(a), torna-se necessário ter em atenção que a pulverização reativa magnetrão é um processo complexo, dependendo de vários parâmetros fortemente correlacionados entre si. Como refere o autor D. Depla e coautores [28], apesar do potencial do alvo ser um parâmetro da descarga relativamente fácil de medir, este está dependente de vários fatores, tais como do material do alvo e seu estado, da configuração do magnetrão, da geometria da câmara, da densidade de corrente aplicada (ou potência), da pressão e composição do gás, entre outros [58]. Todos estes fatores influenciam também as características do plasma, que, por sua vez, dependem fortemente da tensão do alvo. De facto, o gás reativo usado no processo não é só utilizado para formar compostos químicos no substrato (o “filme”), aquando da reação com o material pulverizado, mas também interage com o próprio alvo, através da formação de camadas de óxido e/ou nitreto na sua superfície [14, 59].

Com efeito, por um lado, o aumento da pressão parcial de gás reativo altera as propriedades do alvo e, por outro, a composição do plasma. Uma vez que as características

do plasma dependem destes dois fatores, é difícil de distinguir a influência de cada um no potencial do alvo [59]. Por exemplo, no processo de pulverização catódica reativa de um alvo de alumínio, a adição de oxigênio (O_2) ou azoto (N_2) à atmosfera gasosa provoca uma diminuição do potencial do cátodo, em contraste com outros materiais metálicos [27]. A modificação da superfície do alvo, vulgarmente designada como o “envenenamento” do alvo, pode ser devida à quimissorção [60] (formação de ligações químicas entre os átomos do alvo e as espécies reativas como oxigênio e azoto) e também à implantação de iões no alvo [61], quer de argon (inertes), quer de azoto ou oxigênio, que podem também reagir com o alumínio para formar compostos [27]. Estes processos modificam o rendimento de pulverização do alvo (Y), bem como o coeficiente de emissão secundária de eletrões por impacto iónico (γ_i). A emissão de eletrões secundários, que é fundamental para manter a descarga, afeta a tensão mínima (V_m) necessária para que a descarga em magnetrão se mantenha, a qual obedece à seguinte relação, que foi proposta por J.A. Thornton [62]:

$$V_m = \frac{W_0}{\gamma_i E_{p,g} \varepsilon_i \varepsilon_e}. \quad \text{Eq. 1.3.1}$$

Na equação 1.3.1, W_0 representa a energia de ionização efetiva do gás utilizado na pulverização (~ 30 eV para o Argon [58]), γ_i o coeficiente de emissão secundária de eletrões por impacto iónico, $E_{p,g}$ a probabilidade de ionização efetiva do gás e ε_i e ε_e são dois parâmetros próximos da unidade para pulverização catódica em magnetrão [28].

No processo de pulverização reativa magnetrão podem distinguir-se três tipos de regimes de funcionamento, dependendo do estado do alvo, à medida que se aumenta a pressão de gás reativo:

(i) um modo metálico, onde o alvo permanece praticamente limpo, uma vez que o pouco gás reativo disponível é consumido pelo material pulverizado (*getter effect*) [60] e condensa principalmente no substrato, mas também nas paredes da câmara [14, 27];

(ii) um regime de transição em que o alvo fica, gradualmente, envenenado, como resultado da quimissorção e implantação iónica;

(iii) um regime, designado por modo composto (ou reativo), no qual o alvo está completamente coberto por compostos químicos (óxidos, nitretos, etc.) [14].

No caso do alvo de alumínio usado nas condições deste trabalho, estes três regimes não são distinguidos em simultâneo nas várias séries de deposição, como pode ser

CAPÍTULO 1

observado pelas figuras 1.3.1 (a-c). Na realidade, apenas duas tendências são visíveis, no que concerne à variação do potencial do cátodo em função da pressão parcial, para cada um dos sistemas. No caso das deposições feitas em atmosferas reativas ricas em azoto $\text{Ar}/(\text{N}_2+\text{O}_2)$ e Ar/N_2 , ver figuras 1.3.1(a) e (b), pode observar-se uma tendência inicial de diminuição gradual da tensão no alvo com o aumento da pressão parcial de gás reativo, correspondendo ao regime de transição do alvo. Este comportamento deve-se a duas razões principais. Por um lado, o aumento da pressão parcial de gás reativo provoca um aumento da probabilidade de ionização ($E_{P,g}$), devido ao aumento da densidade de gás e, como resultado, a tensão mínima para que a descarga se mantenha deve diminuir, uma vez que $V_m \propto \frac{1}{E_{P,g}}$ (equação 1.3.1). Por outro lado, o aumento da pressão parcial de gás reativo conduz ao envenenamento do alvo, o que provoca um aumento do coeficiente de emissão secundária de eletrões por impacto iónico (γ_i), contribuindo para uma diminuição do potencial do alvo, visto que V_m é inversamente proporcional a γ_i ($V_m \propto \frac{1}{\gamma_i}$). Este parâmetro (γ_i) é referenciado como sendo o mais importante para explicar as variações do potencial do cátodo [59]. Após a tendência inicial, em que o potencial no cátodo é inversamente proporcional à pressão de gás reativo, surge uma região marcada por uma queda abrupta do potencial do alvo, mantendo-se aproximadamente constante após esta transição, que corresponde ao funcionamento do alvo no regime composto (reativo). Estas tendências observadas estão de acordo com outros estudos realizados por outros grupos de investigação, que usaram atmosferas de Ar/N_2 [35, 38, 63] para pulverizar alvos de alumínio. Por exemplo, os autores J. Schulte e coautores [63] e S. Venkataraj e coautores [38] verificaram que, no caso da mistura Ar/N_2 , a diminuição do potencial do cátodo é gradual até se atingir o regime reativo do alvo.

No que concerne à pulverização reativa em magnetron, usando uma mistura Ar/O_2 , figura 1.3.1(c), verifica-se também a existência de dois regimes bem definidos do alvo. O regime I, no qual o potencial do alvo mantém-se aproximadamente constante (modo metálico) e o regime II, em que os valores de potencial do alvo são relativamente baixos. A formação de uma camada de óxido de alumínio (Al_2O_3), que, possivelmente, ocupa toda a superfície do alvo, e que tem um coeficiente de emissão secundária (γ_i) bastante superior ao alvo “limpo”, pode explicar a grande queda de potencial do alvo. De facto, estudos recentes revelaram uma estimativa do coeficiente de emissão secundária para o alumínio de 0.091 [28], inferior ao valor medido para um alvo oxidado com Al_2O_3 , que foi de 0.198 [64]. A

formação deste composto químico (Al_2O_3) no alvo também irá ter consequências nas taxas de deposição, uma vez que o rendimento de pulverização do Al_2O_3 é bastante inferior ao do alumínio [27]. O facto de os valores do potencial do alvo durante a produção de filmes de AlO_y no regime I, figura 1.3.1(c), serem ligeiramente superiores ao potencial do alvo aquando da descarga em argon puro, poderá estar relacionado com a quimissorção de uma mono camada de O_2 na superfície do alvo, o que, de acordo com D. Depla e coautores, diminui o coeficiente de emissão secundária (aumentando, então, o potencial do cátodo) [58], de acordo com a equação 1.3.1. Estudos anteriores, realizados por outros autores, em que usaram atmosferas de Ar/O_2 para pulverizar alvos de alumínio, verificaram igualmente a existência duma transição abrupta do potencial do alvo em modo metálico para um alvo composto [59, 64].

Os resultados representados nas figuras 1.3.1(a-c) sugerem que, quando a mistura gasosa é constituída por $\text{Ar}/(\text{N}_2+\text{O}_2)$, a evolução do potencial do alvo segue uma tendência que se pode relacionar com o caso das misturas Ar/N_2 e Ar/O_2 . A diminuição gradual do potencial do alvo no regime I, na descarga em $\text{Ar}/(\text{N}_2+\text{O}_2)$, é muito similar ao comportamento encontrado no regime I da descarga Ar/N_2 . Dado que a mistura é constituída por 85% de N_2 e 15% de O_2 , é natural que seja o azoto a provocar um envenenamento gradual do alvo. Por outro lado, como o oxigénio é mais reativo, mesmo em menor quantidade, pode também estar a contribuir para o envenenamento parcial do alvo, substituindo as camadas de nitreto, entretanto formadas na superfície do alvo, por um composto de óxido de alumínio [27]. Este fenómeno parece mais evidente no regime II da descarga em $\text{Ar}/(\text{N}_2+\text{O}_2)$, o que pode também explicar o ligeiro aumento do potencial do alvo observado neste regime, dado que o Al_2O_3 possui um coeficiente de emissão secundária inferior ao AlN .

1.3.2. Caracterização da descarga magnetron CC em função da pressão parcial da mistura de gás reativo (N_2+O_2)

1.3.2.1. Evolução da temperatura eletrónica, fluxo iónico e densidade de plasma junto ao alvo

O gráfico da figura 1.3.2 mostra a temperatura eletrónica (T_e), em função da pressão parcial da mistura de gás reativo (N_2+O_2), estimada a partir das medições da sonda

CAPÍTULO 1

(flutuante) de plasma (secção 1.2.4.2), colocada perto do alvo (~ 1.8 cm). Os resultados da figura 1.3.2 foram estimados aplicando uma onda sinusoidal à sonda de plasma. Os valores das frequências, amplitudes e resistências elétricas usados estão indicados na figura.

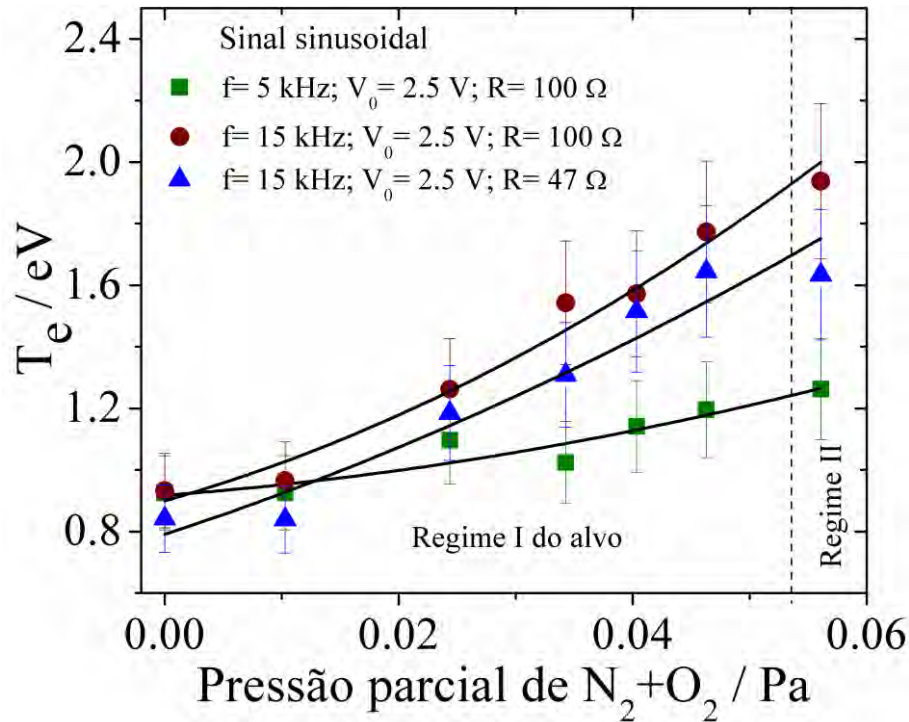


Figura 1.3.2 – Temperatura eletrônica, em função da pressão parcial da mistura reativa. Os valores da frequência (f) e amplitude da onda (V_0) aplicadas e da resistência elétrica (R_Ω), onde se mediu a tensão de saída, estão indicados no gráfico. A sonda foi colocada na frente da pista de erosão, a cerca de 1.8 cm do alvo. As barras de erro foram estimadas a partir das incertezas dos valores dos harmônicos medidos com o osciloscópio digital, pois, durante a descarga, a intensidade de cada harmônico oscilava em torno de um valor mínimo e máximo, cerca de 5% inferior/superior ao valor médio.

Para o cálculo da temperatura, assumiu-se que a função de distribuição de energia dos elétrons é uma distribuição de Maxwell-Boltzmann [18, 49]. Como se pode observar através da figura 1.3.2, a temperatura eletrônica aumenta com a pressão parcial de gás reativo, variando de valores a rondar os 0.9 – 1.1 eV até cerca de 2 eV. Esta variação da temperatura eletrônica, com a pressão parcial da mistura reativa, pode ser explicada com base no aumento do coeficiente de emissão secundária de elétrons por impacto iônico (γ_i). Com efeito, o alvo vai sendo gradualmente envenenado, à medida que a pressão de N_2+O_2

aumenta, tal como discutido na secção anterior. Este envenenamento do alvo provoca um aumento do coeficiente γ_i , que vai variar entre o valor do Al e os valores do Al_2O_3 ou AlN (dependendo do seu grau de oxidação e/ou nitridação). Isto significa que o número de eletrões emitidos por ião incidente aumenta, o que resulta num acréscimo da população de eletrões mais energéticos e, por conseguinte, da temperatura da população eletrónica, como pode ser observado na figura 1.3.3, o que está de acordo com a evolução da temperatura eletrónica observada na figura 1.3.2.

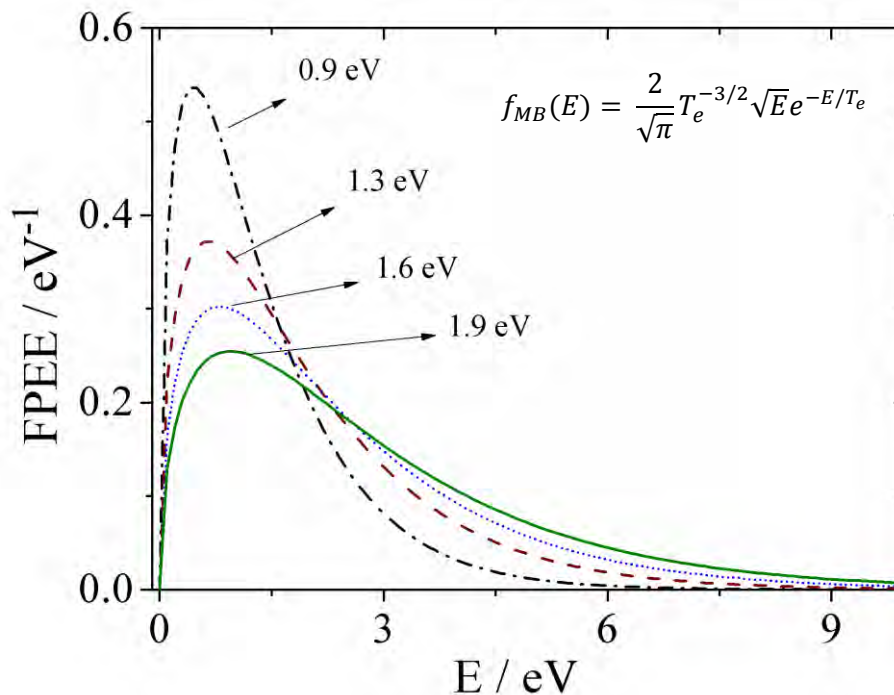


Figura 1.3.3 – Representação de algumas funções de densidade de probabilidade de energia dos eletrões (FPEE) de Maxwell-Boltzmann para diferentes valores de temperatura eletrónica.

Na figura 1.3.4(a) pode observar-se a evolução do fluxo iónico, em função da pressão parcial de gás reativo. Os valores dos fluxos iónicos foram obtidos com base na equação 1.1.5. Analisando a figura 1.3.4(a), pode observar-se uma ligeira diminuição do fluxo iónico na vizinhança do alvo, com o aumento da pressão parcial de N_2+O_2 . Este facto deve-se ao aumento do fluxo eletrónico em direção ao plasma, devido à emissão secundária de eletrões do alvo por impacto iónico, uma vez que a densidade de corrente para o alvo foi mantida constante.

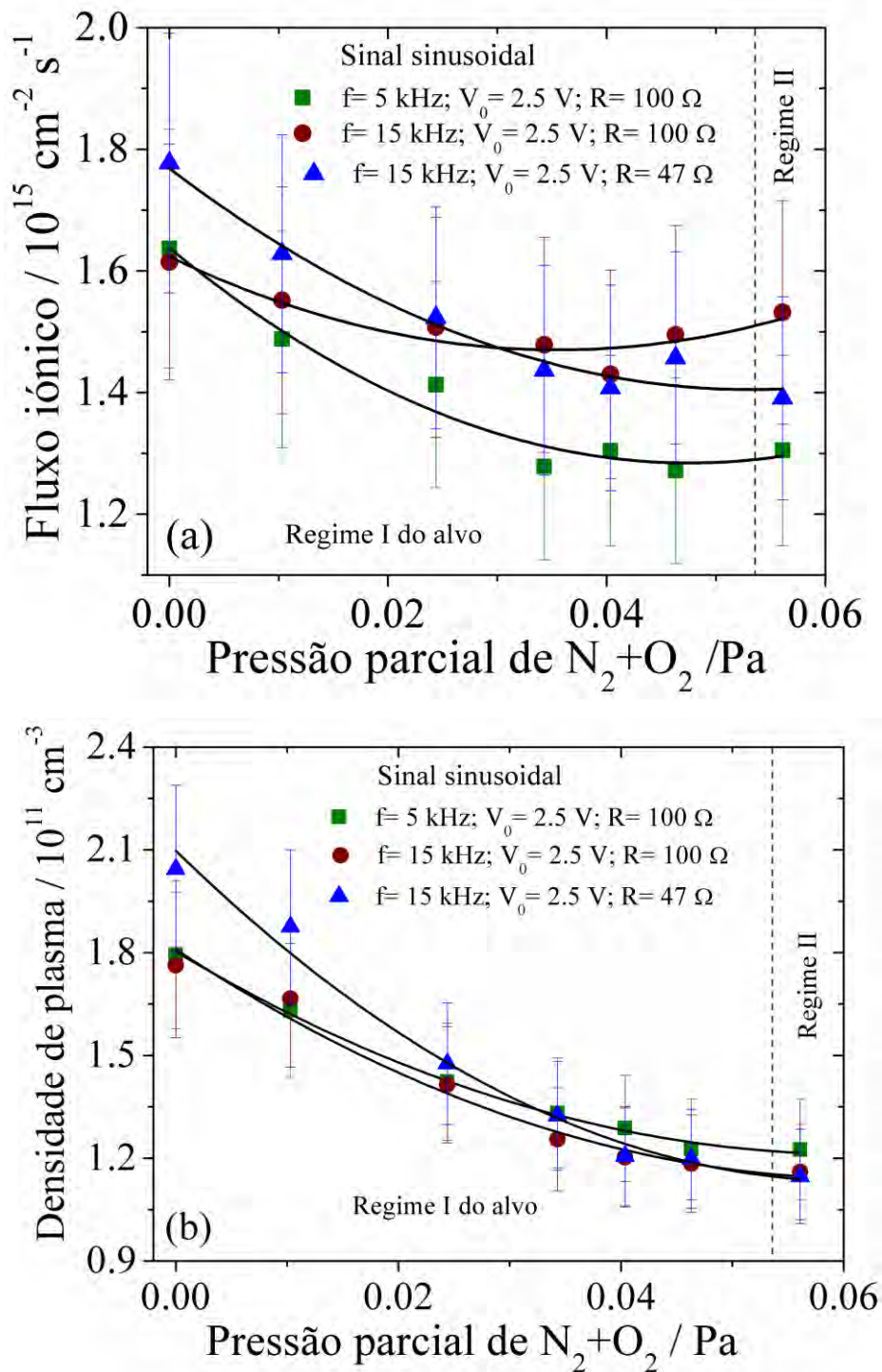


Figura 1.3.4 – (a) Fluxos iônicos e (b) densidade de plasma, em função da pressão parcial da mistura reativa (a 1.8 cm de distância do alvo). As barras de erro foram estimadas por propagação de erros, assumindo que a principal incerteza é devida à temperatura eletrônica.

A partir do fluxo iônico foi possível estimar a densidade de plasma, a partir da equação 1.1.6. Para a descarga em Ar puro o valor obtido é cerca de $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$,

estando dentro dos valores típicos para este tipo de plasmas [65]. Atendendo a que a densidade de gás (n_g) é cerca de $5.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (equação dos gases ideais), obtém-se um grau de ionização de $\sim 0.3\%$. Verificou-se também uma ligeira diminuição da densidade de plasma, à medida que a pressão parcial de gás reativo aumenta, figura 1.3.4(b), em consequência do aumento da temperatura eletrónica, figura 1.3.2, aliada à diminuição do fluxo iónico, figura 1.3.4(a).

1.3.2.2. Temperatura eletrónica, fluxo iónico e densidade de plasma junto ao substrato

Os parâmetros de plasma foram também estimados numa região mais próxima do substrato (a cerca de 2.2 cm de distância deste). Os resultados da temperatura eletrónica (T_e), do fluxo iónico (Γ^+) e da densidade de plasma (n_i), em função da pressão parcial de N_2+O_2 , estão representados nas figuras 1.3.5(a), (b) e (c), respetivamente. Como se pode verificar, a temperatura eletrónica aumenta de um valor próximo de 1.9 eV (para a descarga em Ar) para aproximadamente o dobro ($\sim 3.6 \text{ eV}$), quando a pressão parcial de N_2+O_2 é gradualmente aumentada para $5.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$. Os resultados da figura 1.3.5(b) também indicam que o fluxo iónico nesta região sofre um ligeiro aumento, em função da pressão parcial de gás reativo. Estes resultados sugerem um bombardeamento eletrónico e iónico do substrato apreciável, o que já seria de esperar, devido à configuração de magnetron não balanceado. O aumento da temperatura eletrónica, em função da pressão parcial de N_2+O_2 , está relacionado com o aumento da emissão secundária de eletrões do alvo. Este aumento da temperatura eletrónica origina, igualmente, um aumento da velocidade de Bohm dos iões (equação 1.1.3), o que, por sua vez, induz um aumento dos valores do fluxo iónico, à medida que a pressão parcial de N_2+O_2 aumenta. A densidade de plasma, que depende do fluxo iónico e da velocidade de Bohm (equação 1.1.6), diminui ligeiramente em função da pressão de gás reativo, à semelhança do comportamento encontrado junto ao alvo, como pode ser observado na figura 1.3.5(c).

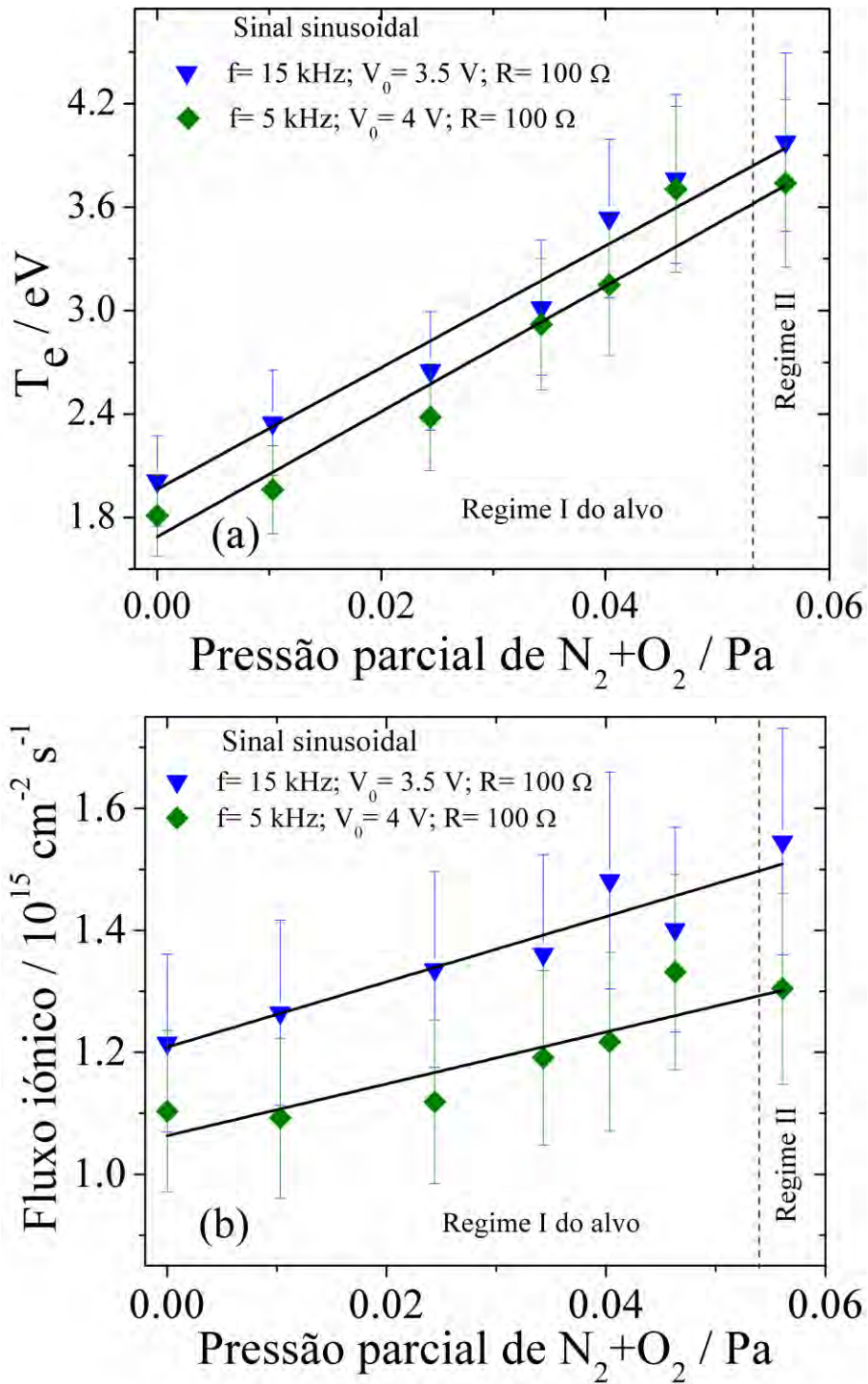


Figura 1.3.5 – (a) Temperatura eletrónica e (b) fluxo iónico em função da pressão parcial de gás reativo (2.2 cm do substrato).

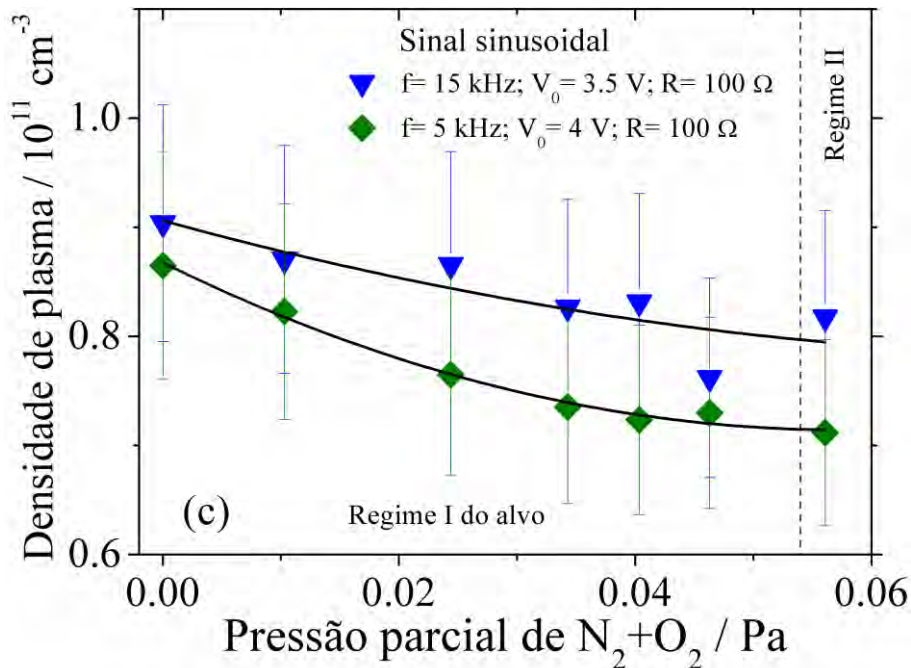


Figura 1.3.5 (cont.) – (c) Densidade de plasma, em função da pressão parcial de gás reativo (2.2 cm do substrato).

Comparando os valores obtidos junto ao substrato, com os do junto ao cátodo, para a descarga em argon, é de referir que a densidade de plasma diminui para menos de metade do seu valor, ou seja, de $\sim 2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (junto ao alvo) para $\sim 9 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (junto ao substrato). Esta diminuição seria espectável, uma vez que nas descargas magnetrão o plasma é mais denso nas zonas mais próximas das pistas do alvo [29, 30].

1.3.2.3. Espectroscopia ótica de emissão

Na figura 1.3.6 estão representados os espectros de emissão ótica obtidos durante a pulverização catódica reativa magnetrão CC, usando a mistura reativa ($\text{N}_2 + \text{O}_2$), mas com o porta-substratos em modo estático. Estas medições foram realizadas em simultâneo com as medições da sonda flutuante.

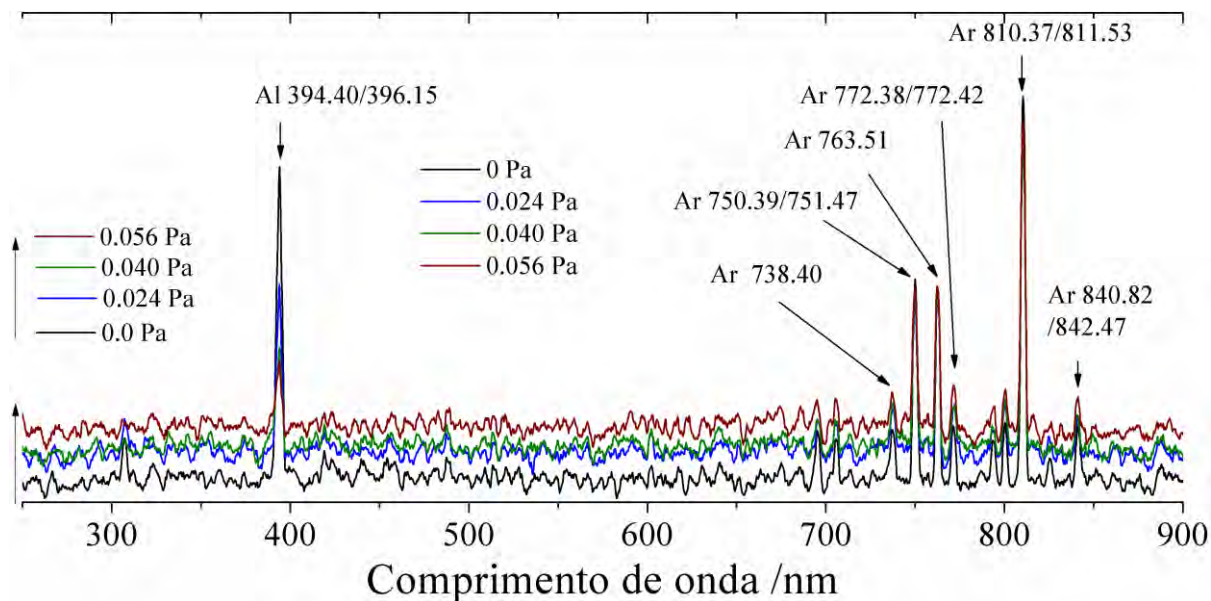


Figura 1.3.6 – Espectros de emissão obtidos no processo de pulverização catódica reativa magnetrão CC, em função da pressão parcial de N_2+O_2 (porta-substratos em modo estático). O periscópio usado para refletir a radiação para a fibra ótica ficou colocado a cerca de 7 cm da região do plasma, recolhendo radiação deste, de um volume considerável.

Verifica-se que a intensidade do espectro global de emissão sofre um aumento contínuo, à medida que a pressão parcial de N_2+O_2 aumenta. Destacam-se ainda algumas linhas de emissão típicas do árgon (Ar), bem como duas linhas (não resolvidas) correspondentes a transições eletrônicas no alumínio (Al). Algumas linhas do Ar também são duplas, ou seja, no espectro aparece uma só linha que, na realidade, corresponde a duas transições de comprimentos de onda muito próximos e que não estão resolvidas por limitações do sistema de detecção.

Na tabela 1.3.1 estão resumidas as principais linhas identificadas no plasma de $Ar/(N_2+O_2)$. O diagrama parcial dos níveis de energia, associados às transições mencionadas na tabela 1.3.1 para o árgon, podem ser consultados em [18].

Espécies detetadas	Comprimento de onda /nm	Transição
Al	394.40	4s para 3p
	396.15	
Ar	706.72	4p(2p ₃) para 4s (1s ₅)
	738.40	4p(2p ₃) para 4s (1s ₄)
	750.39	4p(2p ₁) para 4s (1s ₂)
	751.47	4p(2p ₅) para 4s (1s ₄)
	763.51	4p(2p ₆) para 4s (1s ₅)
	772.38	4p(2p ₇) para 4s (1s ₅)
	772.42	4p(2p ₂) para 4s (1s ₃)
	794.82	4p(2p ₄) para 4s (1s ₃)
	800.62	4p(2p ₆) para 4s (1s ₄)
	801.48	4p(2p ₈) para 4s (1s ₅)
	810.37	4p(2p ₇) para 4s (1s ₄)
	811.53	4p(2p ₉) para 4s (1s ₅)
	840.82	4p(2p ₃) para 4s (1s ₁)
	842.47	4p(2p ₈) para 4s (1s ₄)

Tabela 1.3.1 – Linhas de emissão mais intensas detetadas na descarga Ar/(N₂+O₂).

Como se pode comprovar a partir da análise da figura 1.3.6 e da tabela 1.3.1, apenas se detetaram linhas com intensidade considerável correspondentes a transições eletrónicas do alumínio e do árgon. Este facto não significa que não estejam presentes outras espécies químicas no plasma, mas que a intensidade dessas transições não é muito significativa. Como se pode também observar, as linhas de emissão detetadas são dominadas por transições entre os dois primeiros estados excitados do árgon, como é habitual em descargas em Ar a baixa pressão [18, 50, 66]. Tendo em atenção a pressão de árgon utilizada ($\sim 3 \times 10^{-1}$ Pa) e a densidade de plasma ($\sim 10^{11}$ cm⁻³) estimada na secção anterior, os processos mais importantes que envolvem estados excitados do Ar são [67]: (i) a excitação do Ar por colisão com eletrões, a partir do estado fundamental; (ii) as transições entre estados excitados (incluindo metastáveis) por impacto eletrónico e (iii) a emissão radiativa espontânea.

Quando se adicionam espécies moleculares ao plasma, como por exemplo moléculas de N₂ e O₂, podem também ocorrer colisões entre estas e os átomos de árgon nos estados excitados, que regressam ao estado fundamental (*quenching*), havendo uma contribuição extra para o despovoamento dos estados excitados do árgon, para além da emissão espontânea de radiação [67, 68]. No caso da mistura usada para a produção dos filmes de

CAPÍTULO 1

AlN_xO_y , $\text{Ar}/(\text{N}_2+\text{O}_2)$, o *quenching* dos átomos excitados de argon não deve ser muito significativo, uma vez que não se observam linhas de emissão de azoto, nem de oxigénio.

Na figura 1.3.7 estão representadas as intensidades médias da linha do Al, bem como as linhas mais intensas do Ar. As intensidades de cada linha foram normalizadas à intensidade da linha para a descarga sem gás reativo.

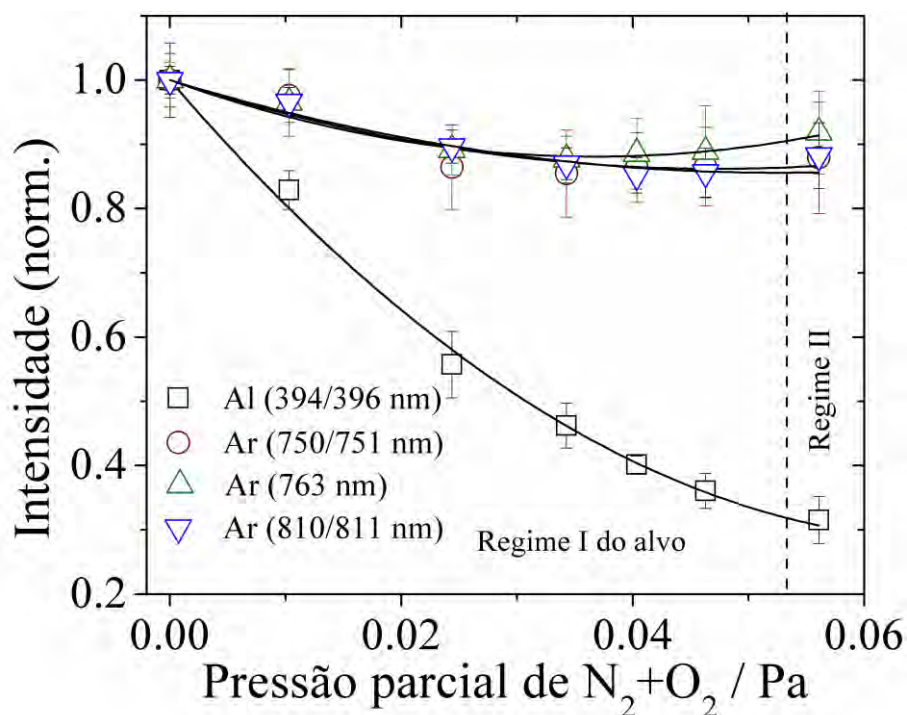


Figura 1.3.7 – Intensidades médias das principais linhas de emissão detetadas, normalizadas à intensidade das linhas para a descarga sem gás reativo. As medições de espectroscopia ótica de emissão foram repetidas tantas vezes quantas as condições da sonda de plasma. A partir das várias medições foi possível estimar o desvio máximo em relação à média, expresso nas barras de erros apresentadas.

Atendendo ao gráfico da figura 1.3.7, é possível observar uma ligeira diminuição da intensidade das linhas de argon, com o aumento da pressão parcial de gás reativo, o que vem confirmar a diminuição da densidade de plasma com a pressão de gás reativo, observada anteriormente com a sonda flutuante, uma vez que a intensidade destas linhas é proporcional à densidade eletrónica. Por sua vez, a intensidade média da linha do alumínio diminui fortemente com o aumento da pressão parcial de N_2+O_2 , o que seria espectável, uma vez que o alvo está gradualmente a ser envenenado, devido à formação de nitretos e/ou óxidos. A grande diminuição do rendimento de pulverização do alvo implica que a

quantidade de átomos pulverizada diminua acentuadamente, com evidentes consequências na taxa de deposição dos filmes.

1.3.3. Taxas de deposição dos filmes

Nas figuras 1.3.8 (a-c), estão representadas as taxas de deposição, ou taxas de crescimento, para os três sistemas de filmes, uma vez que é calculada pela razão entre a espessura média do filme e o tempo de deposição.

Comparativamente com o caso do potencial do alvo, figura 1.3.1(a), a evolução da taxa de deposição dos filmes de AlN_xO_y , figura 1.3.8(a), é um pouco mais complexa, em termos de variação com a pressão parcial de gás reativo. De facto, as amostras depositadas com pressões parciais de N_2+O_2 inferiores a $5.4 \times 10^{-2} Pa$, ou seja, no regime I do alvo, onde se verificou uma gradual diminuição do seu potencial, apresentam agora três variações distintas. Os filmes preparados com pressões parciais de mistura reativa inferiores a $2.1 \times 10^{-2} Pa$ apresentam uma taxa de deposição aproximadamente constante, a rondar os $35 nm.min^{-1}$. Este primeiro grupo de amostras, pertencentes à zona designada como Ia na figura 1.3.8(a), é seguido de um outro grupo de amostras, em que as taxa de deposição aumentam acentuadamente para valores próximos de $63 nm.min^{-1}$, correspondendo a um intervalo de pressões parciais entre $2.2 \times 10^{-2} Pa$ e $3.0 \times 10^{-2} Pa$ (zona Ib no gráfico). Finalmente, um terceiro grupo de amostras pode ser identificado (zona Ic), nas quais os valores das taxas de deposição começam a diminuir gradualmente, até um valor próximo de $24 nm.min^{-1}$, para uma pressão de $5.4 \times 10^{-2} Pa$. No caso do intervalo de pressões parciais de N_2+O_2 correspondente ao regime II do alvo, as taxas de deposição são bastante baixas e com valores aproximadamente constantes ($5 nm.min^{-1}$), o que se deve ao facto de o alvo estar em modo composto. As amostras deste último grupo (zona II-C) possuem, provavelmente, um comportamento muito similar, contrariamente às amostras indexadas aos três grupos anteriores, onde se espera que tenham um vasto leque de respostas (em termos de composição e características de ligação, microestrutura e propriedades).

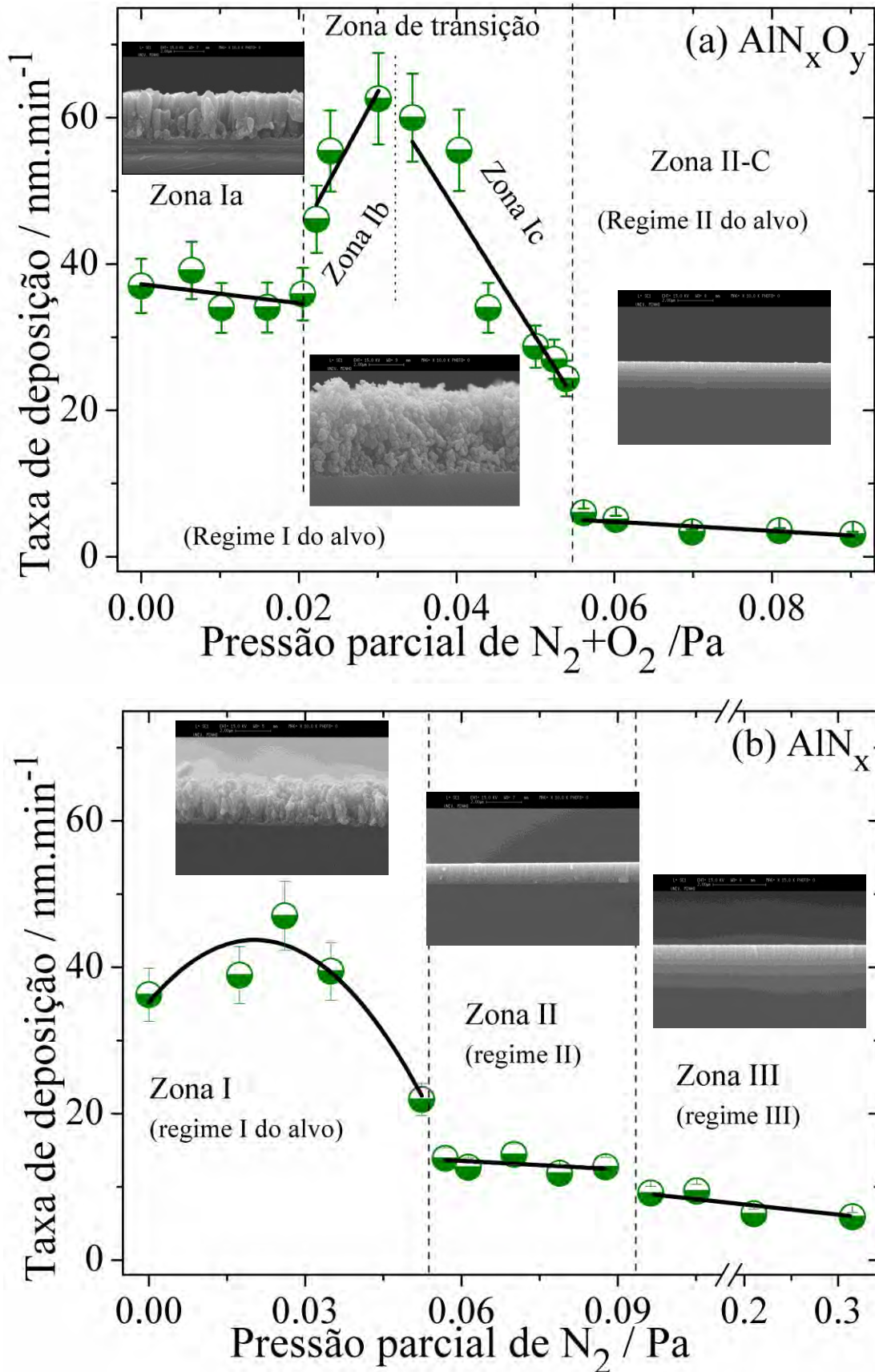


Figura 1.3.8 – Taxas de deposição (ou crescimento) dos filmes, em função da pressão parcial de gás reativo para os sistemas de (a) AlN_xO_y e (b) AlN_x .

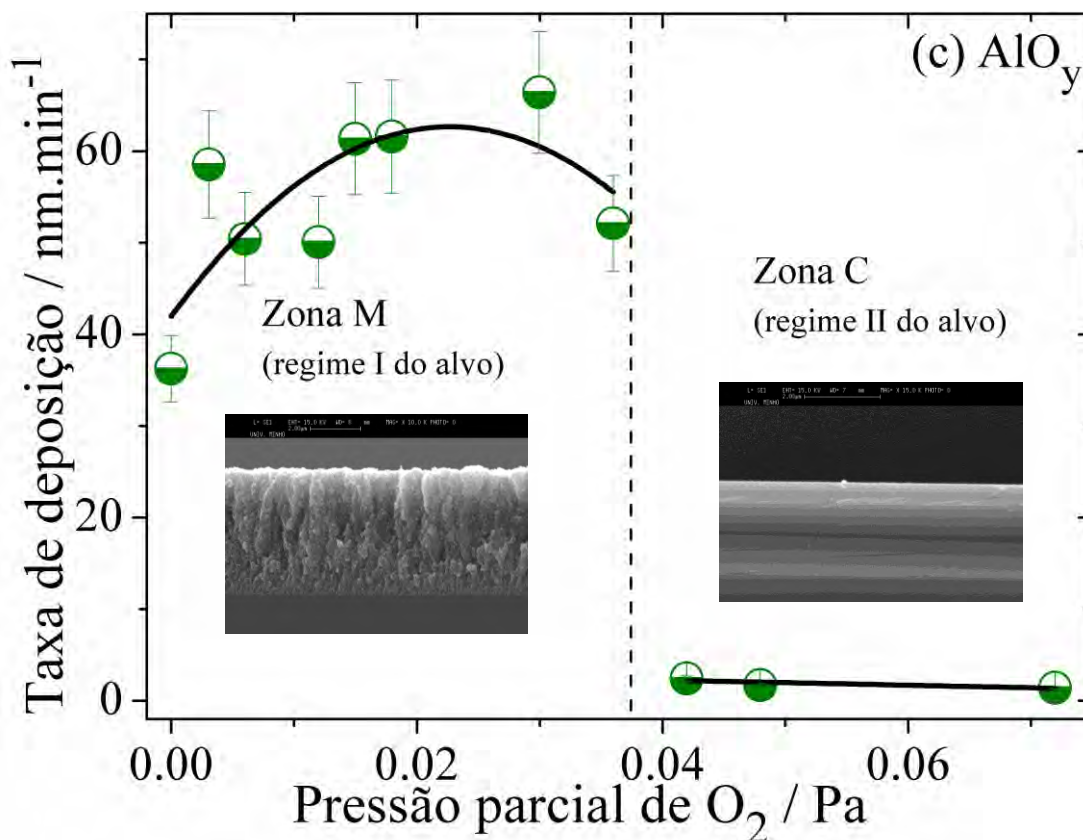


Figura 1.3.8 (cont.) – Taxas de deposição (ou crescimento) dos filmes, em função da pressão parcial de gás reativo para os sistemas de (c) AlO_y . Associada a cada zona está uma imagem de microscopia eletrônica de varrimento de uma amostra representativa desse intervalo.

Relativamente às taxas de deposição dos filmes do sistema de AlN_x , figura 1.3.8(b), é possível identificar três grupos de amostras, em concordância com as variações verificadas no potencial do alvo, figura 1.3.1(b). Um primeiro grupo (zona I), em que as taxas de deposição aumentam ligeiramente (de $\sim 35 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ para $\sim 47 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$), para depois voltarem a diminuir (para $\sim 22 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$), no intervalo em que o potencial do alvo está a diminuir gradualmente (regime I); um segundo grupo, correspondente ao regime II do alvo, em que os valores das taxas de deposição são aproximadamente constantes com valores a rondar os $13 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$; e um terceiro grupo (zona III), no qual as taxas de deposição rondam os $\sim 6 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

No caso do sistema binário de AlO_y , figura 1.3.8(c), há a distinguir apenas dois grupos de amostras, de acordo com os dois modos de funcionamento do alvo. Assim, as amostras preparadas com o alvo em modo metálico (regime I) apresentam taxas de deposição que aumentam acentuadamente de $\sim 35 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ para $\sim 66 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$,

CAPÍTULO 1

mantendo-se sempre elevadas e acima de $\sim 50 \text{ nm. min}^{-1}$, na zona identificada como zona M. Quando o alvo está no regime II, verifica-se uma diminuição muito abrupta da taxa de deposição dos filmes depositados, para valores constantes e bastante baixos, a rondar os 2 nm. min^{-1} (zona C).

Como foi referido anteriormente, no processo de pulverização catódica reativa magnetron adicionam-se gases reativos (N_2 e O_2 , neste caso) à atmosfera inerte de argon, de modo a se poder depositar, num substrato, compostos (óxido, nitretos e oxinitretos) com composições químicas que dependem das pressões parciais de gás colocado na câmara. No entanto, na superfície do alvo também podem ocorrer reações químicas, originando a formação de compostos, num processo balanceado pelos eventos de pulverização [64]. Para além de alterar o coeficiente de emissão secundária, a formação de compostos na superfície do alvo provoca, geralmente, uma diminuição do seu rendimento de pulverização (Y) [14, 25, 38, 63, 69] e, por sua vez, da taxa de erosão do alvo (R'), uma vez que R' e Y são diretamente proporcionais (sendo a densidade de corrente do alvo uma constante de proporcionalidade, uma vez que a fonte é usada em modo de regulação de corrente constante). Desta forma, a quantidade de material depositado no substrato vai depender da condição do alvo, ou seja, da quantidade de material pulverizado, pelo que é de esperar que as taxas de deposição variem, à medida que a pressão de gás reativo aumenta.

A evolução da taxa de deposição do sistema de AlO_y , figura 1.3.8(c), talvez a mais simples de analisar, está de acordo com outros estudos que foram realizados sobre este sistema [27, 63]. Na zona M, onde o alvo está em modo metálico, a quantidade de átomos de alumínio pulverizados é suficiente para reagir com o oxigénio disponível, condensando no substrato (e também nas paredes da câmara). A pouca quantidade de oxigénio que chega ao alvo é imediatamente removida pelos iões que o estão a bombardear, não havendo envenenamento do alvo e, deste modo, a taxa de erosão do alvo mantém-se aproximadamente constante. Com efeito, como a quantidade de alumínio pulverizado é aproximadamente a mesma, no intervalo de pressões correspondente à zona M, e existe um aumento da pressão parcial de O_2 que promove a formação de óxidos de alumínio (AlO_y), é natural verificar-se um aumento das taxas de deposição para valores que se mantêm relativamente elevados. Já na zona C, em que o alvo está totalmente envenenado por óxido de alumínio, o rendimento de pulverização (proporcional à taxa de erosão) diminui drasticamente [22, 69], o que explica as taxas de deposição bastante baixas. Por exemplo, de acordo com cálculos de D. Depla e colaboradores [27, 58], para as suas condições de

descarga, o rendimento de pulverização pode baixar de 0.6 (para um alvo de alumínio puro) para 0.23, no caso de um alvo composto de Al_2O_3 .

Os valores encontrados para as taxas de deposição do sistema de AlN_x estão também relacionados com a evolução do potencial do alvo. Neste sistema binário, seria, ainda, de esperar que as taxas de deposição dependessem da condição do alvo, uma vez que a sua taxa de erosão deverá diminuir, à medida que o alvo vai ficando envenenado com nitretos, devido ao aumento da pressão parcial de N_2 [38, 63]. Na zona I, a taxa de deposição começa por aumentar um pouco, devido ao aumento da pressão parcial de N_2 e consequente formação de nitretos (AlN_x) no substrato, para depois voltar a diminuir acentuadamente, como consequência do decréscimo do rendimento de pulverização. Na zona II, os valores aproximadamente constantes do potencial do alvo (regime II) sugerem que a sua fração não metálica seja, aproximadamente, a mesma, não devendo haver grandes alterações do rendimento de pulverização. Esta situação devia aumentar ligeiramente as taxas de deposição, o que não se verifica. Pelo contrário, as taxas de deposição mantêm-se constantes nesta zona, e este facto revela-se difícil de explicar de acordo com os dados disponíveis. Na zona III, onde o potencial do alvo volta a diminuir, o baixo rendimento de pulverização provoca uma nova (ligeira) diminuição das taxas de deposição.

A evolução das taxas de deposição do sistema ternário de AlN_xO_y destaca-se, em grande medida, do observado para os sistemas binários correspondentes, AlN_x e AlO_y . Com efeito, tendo por base a evolução das taxas de deposição dos sistemas de AlN_x e de AlO_y , seria espectável um ligeiro aumento das taxas de deposição (quando o alvo ainda está praticamente limpo), para depois diminuírem à medida que o efeito do decréscimo da taxa de erosão se fizesse sentir. Aliás, como pode ser observado a partir do gráfico da figura 1.3.7, a intensidade média da linha de emissão correspondente ao alumínio diminui acentuadamente, à medida que a pressão de N_2+O_2 aumenta, o que indica que o rendimento de pulverização e, por consequência, a taxa de erosão estão a diminuir. Não obstante, contrariamente ao que seria de esperar, as taxas de deposição na zona Ia mantêm-se aproximadamente constantes, à medida que a pressão parcial de N_2+O_2 aumenta. Nesta zona, a diminuição do número de átomos que chega ao substrato (devido à diminuição do rendimento de pulverização do alvo) poderá estar a ser compensada pelo aumento da incorporação de átomos de oxigénio e azoto nos filmes para formar o composto. Ainda no regime I do alvo é possível identificar uma zona de transição (zona T), que inclui as zonas Ib e Ic identificadas no gráfico da figura 1.3.8(a), onde a variação da taxa de deposição pode

CAPÍTULO 1

parecer pouco usual. Com efeito, é possível observar um aumento acentuado das taxas de deposição na zona Ib. Este comportamento pode ser entendido com base na análise das imagens obtidas por microscopia eletrónica de varrimento. De facto, a partir da observação dessas imagens, representadas também na figura 1.3.8(a), é possível clarificar que o tipo de crescimento [70] dos filmes indexados à zona de transição é significativamente diferente dos filmes da zona Ia. Enquanto que os filmes depositados com pressões parciais de mistura reativa até $2.0 \times 10^{-2} Pa$ apresentam um típico crescimento colunar [37] para as condições de descarga usadas, os filmes depositados com pressões intermédias (entre $2.2 \times 10^{-2} Pa$ e $5.4 \times 10^{-2} Pa$) revelam um crescimento granular, ou em “couve-flor” e, aparentemente, são porosos, ao contrário dos filmes da zona Ia. Assim, as elevadas taxas de deposição encontradas na zona Ib não implicam que uma maior quantidade de material tivesse sido depositada, mas que, provavelmente, nestas condições, foram depositados filmes com menor densidade. Isto significa que a evolução microestrutural durante o crescimento dos filmes, que depende de fatores como a temperatura do substrato e da pressão do gás, é uma característica importante a ser estudada, para se poder compreender melhor a evolução das taxas de deposição, uma vez que a massa de composto depositada por unidade de tempo para cada filme não é conhecida. Esta caracterização microestrutural dos filmes será discutida com maior pormenor no capítulo 3 (“Microestrutura”).

Com o aumento da pressão parcial de N_2+O_2 , ainda na zona de transição, em particular na zona Ic, a taxa de deposição diminui significativamente, como consequência da redução do rendimento de pulverização, apesar do tipo de crescimento, em couve-flor, se manter. Finalmente, na zona II-C, é esperado que o alvo de alumínio esteja completamente envenenado e, como consequência, apresente um rendimento de pulverização também bastante baixo, o que explica as baixas taxas de deposição encontradas para este grupo de amostras.

1.3.4. Evolução da temperatura do substrato em função da pressão parcial de N_2+O_2

Com base nos resultados discutidos anteriormente, foi possível constatar que o gás reativo é essencialmente “consumido” pelas superfícies da câmara (alvo, substratos e paredes da câmara) e que o efeito do envenenamento do alvo é um dos principais fatores que influenciam as características da descarga, o que, por sua vez, pode justificar as

mudanças observadas nos parâmetros de plasma. Concomitantemente, existem alguns pontos de contacto entre as características do processo de deposição e o crescimento dos filmes (taxa de deposição e tipo de crescimento). A evolução pouco usual das taxas de deposição dos filmes de AlN_xO_y foi diretamente correlacionada com uma mudança no tipo de crescimento dos filmes, que é uma característica microestrutural importante para compreender o comportamento destes e depende de um fator essencial: a mobilidade das partículas que constituem o filme em crescimento [34]. Por sua vez, para além dos processos fundamentais de crescimento dos filmes, descritos por I. Petrov e coautores [37], a estrutura e morfologia dos filmes também são determinadas pelas suas taxas de deposição, impurezas, energias e fluxos das partículas incidentes, bem como pela temperatura do substrato [37, 71-73]. Assim, existem diversos fatores que influenciam a evolução microestrutural durante o crescimento dos filmes e que estão fortemente correlacionados entre si. Um deles, como já referido, é a temperatura de crescimento do filme, que afeta a mobilidade dos átomos na superfície do filme em crescimento e que depende do fluxo de energia que chega ao substrato. A temperatura do filme durante o crescimento pode ser algo difícil de determinar, visto vez que a temperatura que habitualmente se mede é a do substrato, a qual pode ser bastante diferente da temperatura da superfície do filme, que, efetivamente, está mais exposta ao bombardeamento de partículas [73]. Tendo este aspeto em consideração, a temperatura do filme durante o crescimento pode, então, ser afetada por vários fatores, tais como: (i) o aquecimento exterior do substrato [71], (ii) a energia libertada na condensação do vapor (entalpia de formação) e (iii) o fluxo de energia das partículas a chegar ao substrato [34, 71]. Por sua vez, o fluxo de energia das partículas para o substrato depende do fluxo de partículas (átomos, iões, eletrões, etc.) e da energia que cada uma dessas partículas transporta [34, 71].

A evolução da temperatura do substrato com o aumento da pressão parcial de gás reativo é, deste modo, uma importante característica da deposição, que vai permitir obter uma noção do nível de mobilidade dos átomos, bem como explorar algumas correlações que possam existir entre estas e a evolução microestrutural (tipo de crescimento, estrutura, cristalinidade, etc.).

O gráfico da figura 1.3.9 traduz a evolução da temperatura a que o substrato estabilizou durante a deposição, em função da pressão parcial de gás reativo. Verificou-se que a temperatura do substrato diminui gradualmente, desde um valor a rondar os 250 °C,

CAPÍTULO 1

para a descarga em árgon, para valores abaixo de 175 °C, na zona de transição, estabilizando em cerca de 160 °C, para pressões parciais de N_2+O_2 referentes à zona II-C.

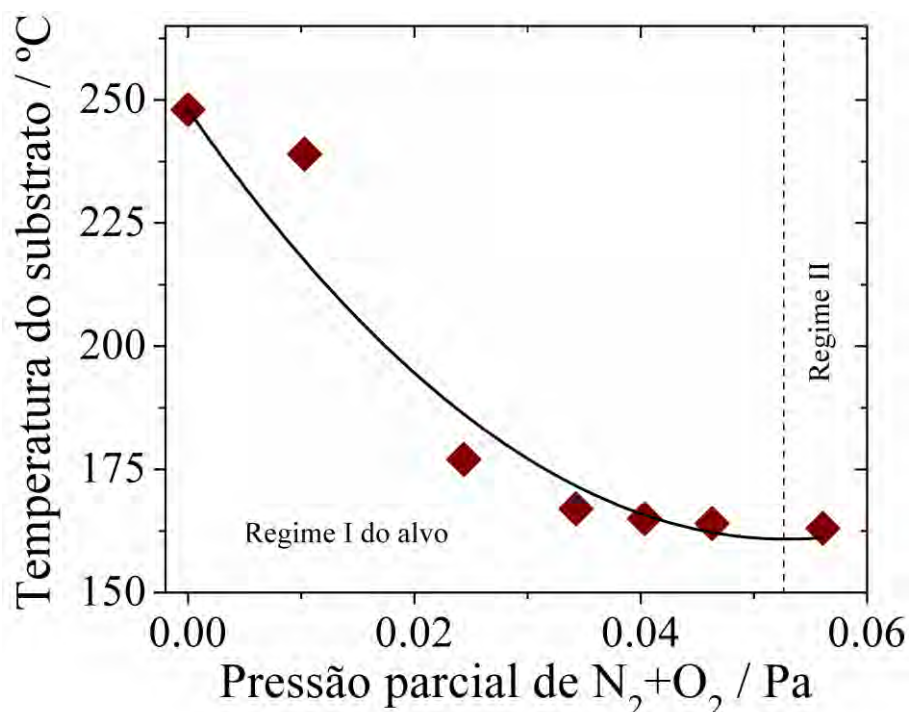


Figura 1.3.9 - Temperatura a que o substrato estabilizou durante a descarga em $Ar/(N_2+O_2)$, em função da pressão parcial de N_2+O_2 . O sensor de temperatura (*RTD*) foi colocado junto à face do substrato de silício não exposta ao plasma e as medições foram efetuadas com o porta-substratos em modo estático.

Uma vez que as energias das partículas mais energéticas que chegam ao substrato (iões, principalmente de Ar, e átomos de Al) não são conhecidas, é difícil de discutir a contribuição de cada uma para a temperatura do filme (proporcional à temperatura do substrato) durante a deposição. Na secção 1.3.2.2, verificou-se que o fluxo iónico e, conseqüentemente, o fluxo eletrónico, aumentam em direção ao substrato o que, por si só, implica um aumento do fluxo de energia, devido aos iões e eletrões e, portanto, deveria conduzir a um aumento da temperatura do substrato. Assim, a evolução da temperatura do substrato deverá estar relacionada com uma redução significativa do fluxo de átomos de Al, provocada pelo aumento da pressão parcial de gás reativo, o qual provoca uma redução da taxa de deposição dos filmes. Com efeito, os resultados de *OES* das figuras 1.3.6 e 1.3.7 mostram uma redução acentuada da intensidade da linha do Al (devido ao envenenamento do alvo), o que indica uma forte diminuição do fluxo de átomos de alumínio para o

substrato e, conseqüentemente, da energia transferida para o substrato por parte destes, explicando, deste modo, a diminuição da temperatura do substrato.

A diminuição da temperatura do substrato, em função da pressão parcial de N_2+O_2 , provoca um decréscimo da mobilidade dos átomos na superfície deste, o que poderá ser um dos fatores que explicam as diferenças observadas no crescimento dos filmes, que, por sua vez, estão relacionadas com as taxas de deposição.

1.4. CONCLUSÕES

No âmbito do estudo do sistema ternário de oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y), foram depositados filmes em substratos de vidro e silício, usando a técnica de pulverização catódica reativa por descarga magnetrão de corrente contínua. Utilizou-se uma pressão fixa de argon (3×10^{-1} Pa) e uma mistura reativa, constituída por azoto (N_2) e oxigénio (O_2), na proporção de 17:3. Os filmes foram produzidos com pressões parciais de mistura reativa (N_2+O_2) até cerca de 8.0×10^{-2} Pa e a fonte de alimentação operou em modo de regulação por corrente, que se fixou em $75 A.m^{-2}$. Os parâmetros do plasma (temperatura eletrónica, densidade de plasma e fluxo iónico), as intensidades das linhas de emissão das espécies químicas presentes no plasma, o potencial do alvo e a taxa de deposição foram medidos em função da pressão parcial de N_2+O_2 .

As modificações nas características do plasma, devido ao aumento da pressão parcial da mistura de gás reativo de 0 para 5.4×10^{-2} Pa, manifestaram-se na diminuição (quase linear) do potencial do cátodo (alvo de alumínio), de cerca de 452 V para 320 V, à medida que a pressão foi aumentada (regime I do alvo). Para pressões superiores, o potencial do alvo diminuiu ainda mais, para cerca de 267 V (regime II), mantendo-se quase constante para pressões acima de 5.6×10^{-2} Pa. A diminuição do potencial do alvo no regime I justifica-se com base no envenenamento gradual da sua superfície com nitretos de alumínio (por implantação iónica e quimissorção), que leva a um aumento do coeficiente de emissão secundária de eletrões por impacto iónico (γ_i) do alvo composto, uma vez que este coeficiente é maior para o AlN do que para o Al. Uma vez que o oxigénio é mais reativo com alumínio do que o azoto, no regime II do alvo, as camadas de nitreto de alumínio são parcial ou totalmente substituídas por óxido de alumínio (Al_2O_3), que também tem um coeficiente de emissão secundária de eletrões por impacto iónico (γ_i) superior ao Al e, por

CAPÍTULO 1

conseguinte, o potencial do alvo diminui ainda mais pelo facto de estar totalmente envenenado.

O aumento do coeficiente de emissão secundária de eletrões por impacto iónico (γ_i) é, também, o fator principal que explica o aumento da temperatura eletrónica do plasma, em função da pressão parcial de gás reativo. Junto ao alvo, a temperatura eletrónica aumenta de um valor a rondar 1 eV (para a descarga em árgon) para valores que se aproximam de 2 eV (para uma pressão de N_2+O_2 de $5.6 \times 10^{-2} Pa$) e, junto ao substrato, varia entre 1.8 eV e 3.6 eV. O fluxo iónico foi estimado na ordem dos $10^{15} cm^{-2}s^{-1}$, diminuindo ligeiramente junto ao alvo e aumentando moderadamente junto ao substrato, em função pressão parcial de N_2+O_2 . A densidade de plasma para a descarga em árgon ronda os $2 \times 10^{11} cm^{-3}$ junto ao alvo, diminuindo na região junto ao substrato. A linha de emissão do alumínio, detetada por espectroscopia ótica de emissão, diminui acentuadamente, à medida que a pressão de N_2+O_2 aumenta, visto que o gradual envenenamento do alvo diminui o rendimento de pulverização. Deste modo, é natural que a quantidade de alumínio a chegar ao substrato seja reduzida, como consequência da redução da taxa de erosão do alvo.

As taxas de deposição (taxas de crescimento) dos filmes de AlN_xO_y apresentam uma variação pouco usual, tendo sido possível encontrar três tendências de variação no regime I do alvo. Uma primeira zona (zona Ia), na qual as taxas de deposição se mantiveram aproximadamente constantes, $\sim 35 nm.min^{-1}$, para pressões inferiores a $2.1 \times 10^{-2} Pa$. De seguida, foi possível identificar uma zona de transição, onde as taxas de deposição aumentam (zona Ib), para depois voltarem a diminuir (zona Ic). Entre as pressões de 2.2×10^{-2} e $3.0 \times 10^{-2} Pa$, as taxas de deposição aumentam até cerca de $\sim 63 nm.min^{-1}$, para depois voltarem a diminuir para $\sim 24 nm.min^{-1}$, quando a pressão de N_2+O_2 é de $5.4 \times 10^{-2} Pa$. No regime II do alvo (zona II-C), os filmes foram depositados com o alvo em modo composto (totalmente envenenado) e, como seria de esperar, as taxas de deposição apresentam-se bastante baixas, a rondar os $5 nm.min^{-1}$. As variações encontradas no regime I do alvo, em especial o aumento acentuado das taxas de deposição na zona Ib, encontram-se relacionadas com o tipo de crescimento dos filmes, que, por sua vez, depende de fatores como a pressão do gás reativo e da temperatura a que os filmes foram produzidos. Uma estimativa da temperatura do substrato durante a deposição revelou que a temperatura variou, desde $\sim 250^\circ C$ para valores a rondar os $170^\circ C$, na zona de transição, atingindo cerca de $160^\circ C$, zona II-C.

Referências

- [1] J.E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [2] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure*, Academic Press, 2002.
- [3] D.M. Mattox, *Handbook of physical vapour deposition (PVD) processing*, Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- [4] P. Carvalho, J.M. Chappe, L. Cunha, S. Lanceros-Mendez, P. Alpuim, F. Vaz, E. Alves, C. Rousselot, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipé, Influence of the chemical and electronic structure on the electrical behavior of zirconium oxynitride films, *Journal of Applied Physics*, 103 (2008) 104907-104907-104915.
- [5] P. Pedrosa, E. Alves, N.P. Barradas, P. Fiedler, J. Haueisen, F. Vaz, C. Fonseca, TiN_x coated polycarbonate for bio-electrode applications, *Corrosion Science*, 56 49-57.
- [6] F. Vaz, P. Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, E. Alves, A.R. Ramos, A. Cavaleiro, P. Goudeau, J.P. Rivière, Property change in ZrN_xO_y thin films: effect of the oxygen fraction and bias voltage, *Thin Solid Films*, 469–470 (2004) 11-17.
- [7] L. Rebouta, P. Capela, M. Andritschky, A. Matilainen, P. Santilli, K. Pischow, E. Alves, Characterization of $\text{TiAlSiN}/\text{TiAlSiON}/\text{SiO}_2$ optical stack designed by modelling calculations for solar selective applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105 (2012) 202-207.
- [8] C. Oliveira, R.E. Galindo, C. Palacio, L. Vázquez, A. Espinosa, B.G. Almeida, M. Henriques, S.C. V. S. Carvalho, Influence of the surface morphology and microstructure on the biological properties of Ti–Si–C–N–O coatings, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 5694-5699.
- [9] M. Torrell, P. Machado, L. Cunha, N.M. Figueiredo, J.C. Oliveira, C. Louro, F. Vaz, Development of new decorative coatings based on gold nanoparticles dispersed in an amorphous TiO_2 dielectric matrix, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 1569-1575.
- [10] I. Langmuir, The Interaction of Electron and Positive Ion Space Charges in Cathode Sheaths, *Physical Review*, 33 (1929) 954-989.
- [11] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: SPUTTERING AND PLASMA ETCHING*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1980.
- [12] J.E. Mahan, A. Vantomme, A simplified collisional model of sputtering in the linear cascade regime, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 15 (1997) 1976-1989.
- [13] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum*, 56 (2000) 159-172.
- [14] I. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, *Surface and Coatings Technology*, 127 (2000) 203-218.
- [15] H. Conrads, M. Schmidt, Plasma generation and plasma sources, *Plasma Sources Science and Technology*, 9 (2000) 441.
- [16] U. Schumacher, Basics of Plasma Physics, in: A. Dinklage, T. Klinger, G. Marx, L. Schweikhard (Eds.) *Plasma Physics*, Springer Berlin Heidelberg, 2005, pp. 1-20.
- [17] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöl, R. Bandorf, Magnetron sputtering - Milestones of 30 years, *Vacuum*, 84 (2010) 1354-1359.
- [18] J.B. Boffard, R.O. Jung, C.C. Lin, A.E. Wendt, Optical emission measurements of electron energy distributions in low-pressure argon inductively coupled plasmas, *Plasma Sources Science and Technology*, 19 (2010) 065001.

CAPÍTULO 1

- [19] P. Sigmund, Sputtering by ion bombardment theoretical concepts, in: R. Behrisch (Ed.) Sputtering by Particle Bombardment I, Springer Berlin Heidelberg, 1981, pp. 9-71.
- [20] W. Eckstein, Sputtering Yields, in: Sputtering by Particle Bombardment, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 33-187.
- [21] P. Sigmund, Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets, *Physical Review*, 184 (1969) 383-416.
- [22] V.S. Smentkowski, Trends in sputtering, *Progress in Surface Science*, 64 (2000) 1-58.
- [23] F.F. Chen, J.P. Chang, Lecture Notes on PRINCIPLES OF PLASMA PROCESSING, Plenum/Kluwer, Los Angeles, California, 2002.
- [24] J. Meichsner, Low Temperature Plasmas, in: A. Dinklage, T. Klinger, G. Marx, L. Schweikhard (Eds.) Plasma Physics, Springer Berlin Heidelberg, 2005, pp. 95-116.
- [25] S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes, *Thin Solid Films*, 476 (2005) 215-230.
- [26] D. Depla, Z.Y. Chen, A. Bogaerts, V. Ignatova, R.D. Gryse, R. Gijbels, Modeling of the target surface modification by reactive ion implantation during magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 22 (2004) 1524-1529.
- [27] D. Depla, S. Mahieu, Reactive Sputter Deposition, Springer, 2008.
- [28] D. Depla, G. Buyle, J. Haemers, R. De Gryse, Discharge voltage measurements during magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 4329-4338.
- [29] C. Costin, L. Marques, G. Popa, G. Gousset, Two-dimensional fluid approach to the dc magnetron discharge, *Plasma Sources Science and Technology*, 14 (2005) 168.
- [30] S.-H. Seo, J.-H. In, H.-Y. Chang, Experimental investigation of plasma dynamics in dc and short-pulse magnetron discharges, *Plasma Sources Science and Technology*, 15 (2006) 256.
- [31] E. Bultinck, A. Bogaerts, Characterization of an Ar/O₂ magnetron plasma by a multi-species Monte Carlo model, *Plasma Sources Science and Technology*, 20 (2011) 045013.
- [32] K. Bewilogua, G. Bräuer, A. Dietz, J. Gäbler, G. Goch, B. Karpuschewski, B. Szyszka, Surface technology for automotive engineering, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 58 (2009) 608-627.
- [33] A. Anders, Physics of arcing, and implications to sputter deposition, *Thin Solid Films*, 502 (2006) 22-28.
- [34] S. Mahieu, D. Depla, Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (2009) 053002.
- [35] R. Mientus, K. Ellmer, Reactive DC magnetron sputtering of elemental targets in Ar/N₂ mixtures: relation between the discharge characteristics and the heat of formation of the corresponding nitrides, *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999) 1093-1101.
- [36] R. Franchy, Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces, *Surface Science Reports*, 38 (2000) 195-294.
- [37] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21 (2003) S117-S128.
- [38] S. Venkataraj, D. Severin, R. Drese, F. Koerfer, M. Wuttig, Structural, optical and mechanical properties of aluminium nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 502 (2006) 235-239.
- [39] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, Microstructural design of hard coatings, *Progress in Materials Science*, 51 (2006) 1032-1114.

- [40] U. Fantz, Basics of plasma spectroscopy, *Plasma Sources Science and Technology*, 15 (2006) S137.
- [41] A. Palmero, E.D. Van Hattum, H. Rudolph, F.H.P.M. Habraken, Characterization of an Ar/O₂ magnetron sputtering plasma using a Langmuir probe and an energy resolved mass spectrometer, *Thin Solid Films*, 494 (2006) 18-22.
- [42] J. Acosta, A. Rojo, O. Salas, J. Oseguera, Process monitoring during AlN deposition by reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 7992-7999.
- [43] S.M. Borah, H. Bailung, A.R. Pal, J. Chutia, Study on the influence of nitrogen on titanium nitride in a dc post magnetron sputtering plasma system, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (2008) 195205.
- [44] E. Bultinck, A. Bogaerts, The effect of the magnetic field strength on the sheath region of a dc magnetron discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41 (2008) 202007.
- [45] S.-H. Seo, J.-H.I. Hong-Young, Chang, Measurements of electron energy distribution functions and electron transport in the downstream region of an unbalanced dc magnetron discharge, *Plasma Sources Science and Technology*, 13 (2004) 409.
- [46] M.-H. Lee, S.-H. Jang, C.-W. Chung, Floating probe for electron temperature and ion density measurement applicable to processing plasmas, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 033305.
- [47] H.M. Mott-Smith, I. Langmuir, The Theory of Collectors in Gaseous Discharges, *Physical Review*, 28 (1926) 727-763.
- [48] A. Schwabedissen, E.C. Benck, J.R. Roberts, Langmuir probe measurements in an inductively coupled plasma source, *Physical Review E*, 55 (1997) 3450-3459.
- [49] D. Mariotti, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, Method to determine argon metastable number density and plasma electron temperature from spectral emission originating from four 4p argon levels, *Applied Physics Letters*, 89 (2006) 201502.
- [50] X.-M. Zhu, Y.-K. Pu, Optical emission spectroscopy in low-temperature plasmas containing argon and nitrogen: determination of the electron temperature and density by the line-ratio method, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (2010) 403001.
- [51] L. Min-Hyong, J. Sung-Ho, C. Chin-Wook, Floating probe for electron temperature and ion density measurement applicable to processing plasmas, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 033305.
- [52] J.A. Boedo, D. Gray, R.W. Conn, P. Luong, M. Schaffer, R.S. Ivanov, A.V. Chernilevsky, G.V. Oost, T. Team, On the harmonic technique to measure electron temperature with high time resolution, *Review of Scientific Instruments*, 70 (1999) 2997-3006.
- [53] Y.-D. Kim, Y.-S. Kim, H.-C. Lee, J.-Y. Bang, C.-W. Chung, Characteristics of probe current harmonics based on various applied voltage waveforms in low temperature plasmas, *Physics of Plasmas*, 18 (2011) 033508.
- [54] L. Young-Kwang, K. Ju-Hwan, C. Chin-Wook, Measurements of the total energy lost per electron-ion pair lost in low-pressure inductive argon, helium, oxygen and nitrogen discharge, *Plasma Sources Science and Technology*, 20 (2011) 015005.
- [55] W.D. Sproul, High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings, *Vacuum*, 51 (1998) 641-646.
- [56] J. Borges, F. Vaz, L. Marques, AlN_xO_y thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 257 (2010) 1478-1483.
- [57] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, Surface defects and arc generation in reactive magnetron sputtering of aluminium oxide thin films, *Surface and Coatings Technology*, 115 (1999) 163-171.

CAPÍTULO 1

- [58] D. Depla, S. Mahieu, R. De Gryse, Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2825-2839.
- [59] D. Depla, J. Haemers, R. De Gryse, Discharge voltage measurements during reactive sputtering of oxides, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 468-471.
- [60] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part II: the influence of chemisorption and gettering, *Surface and Coatings Technology*, 183 (2004) 190-195.
- [61] D. Depla, R. De Gryse, Target poisoning during reactive magnetron sputtering: Part I: the influence of ion implantation, *Surface and Coatings Technology*, 183 (2004) 184-189.
- [62] J.A. Thornton, MAGNETRON SPUTTERING: BASIC PHYSICS AND APPLICATION TO CYLINDRICAL MAGNETRONS, *J Vac Sci Technol*, 15 (1978) 171-177.
- [63] J. Schulte, G. Sobe, Magnetron sputtering of aluminium using oxygen or nitrogen as reactive gas, *Thin Solid Films*, 324 (1998) 19-24.
- [64] D. Depla, S. Heirwegh, S. Mahieu, J. Haemers, R.D. Gryse, Understanding the discharge voltage behavior during reactive sputtering of oxides, *Journal of Applied Physics*, 101 (2007) 013301.
- [65] E. Bultinck, S. Mahieu, D. Depla, A. Bogaerts, Reactive sputter deposition of TiN_x films, simulated with a particle-in-cell/Monte Carlo collisions model, *New Journal of Physics*, 11 (2009) 023039.
- [66] M.F. Dony, A. Ricard, J.P. Dauchot, M. Hecq, M. Wautelet, Optical diagnostics of d.c. and r.f. argon magnetron discharges, *Surface and Coatings Technology*, 74-75, Part 1 (1995) 479-484.
- [67] X.-M. Zhu, Y.-K. Pu, Using OES to determine electron temperature and density in low-pressure nitrogen and argon plasmas, *Plasma Sources Science and Technology*, 17 (2008) 024002.
- [68] N. Sadeghi, D.W. Setser, A. Francis, U. Czarnetzki, H.F. Dobele, Quenching rate constants for reactions of $Ar(4p'[1/2]_0, 4p[1/2]_0, 4p[3/2]_2, \text{ and } 4p[5/2]_2)$ atoms with 22 reagent gases, *The Journal of Chemical Physics*, 115 (2001) 3144-3154.
- [69] D. Rosén, I. Katardjiev, S. Berg, W. Moller, TRIDYN simulation of target poisoning in reactive sputtering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 228 (2005) 193-197.
- [70] R. Franchy, Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces, *Surface Science Reports*, 38 (2000) 195-294.
- [71] H. Kersten, H. Deutsch, H. Steffen, G.M.W. Kroesen, R. Hippler, The energy balance at substrate surfaces during plasma processing, *Vacuum*, 63 (2001) 385-431.
- [72] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1229-1249.
- [73] L.R. Shaginyan, V.R. Shaginyan, J.G. Han, Heating of condensation surface during magnetron sputtering, *Eur. Phys. J. B*, 46 (2005) 335-342.

CAPÍTULO 2

COMPOSIÇÃO E LIGAÇÃO QUÍMICA

2.1. INTRODUÇÃO

A composição química é um dos três fatores mais importantes que determinam as propriedades dos materiais (figura 2.1.1) [1]. Os outros são o processo de produção (técnica de deposição, parâmetros do plasma, etc.) e a microestrutura. Por sua vez, a microestrutura (que será discutida no capítulo seguinte) também depende da composição química e das características da deposição [1].

Usando a técnica de pulverização catódica reativa magnetrão é possível produzir materiais com diferentes composições químicas, que podem ser ajustadas através da utilização de alvos de diferentes materiais (Al, Cr, Ti, Mo, Ta, Au, Ag, Zr, Zn, Fe, etc.) e da variação dos fluxos de gases reativos (O_2 , N_2 , C_2H_2 , etc.), esperando-se um promissor gradiente de propriedades. Os filmes finos que daí resultam são classificados quanto ao tipo de ligação que os átomos (no estado de vapor) estabelecem quando condensam no substrato para formar materiais sólidos. Esta condensação é acompanhada por uma redução da energia do sistema, pelo que, para cada ligação estabelecida, é libertada energia [2]. Nos materiais inorgânicos, como os oxinitretos de metal (MeN_xO_y), as ligações químicas são classificadas como (i) metálicas, (ii) covalentes, (iii) e iônicas. Há ainda a considerar também as ligações de (iv) Van der Waals, que são particularmente importantes, por exemplo, em materiais poliméricos [2].

CAPÍTULO 2

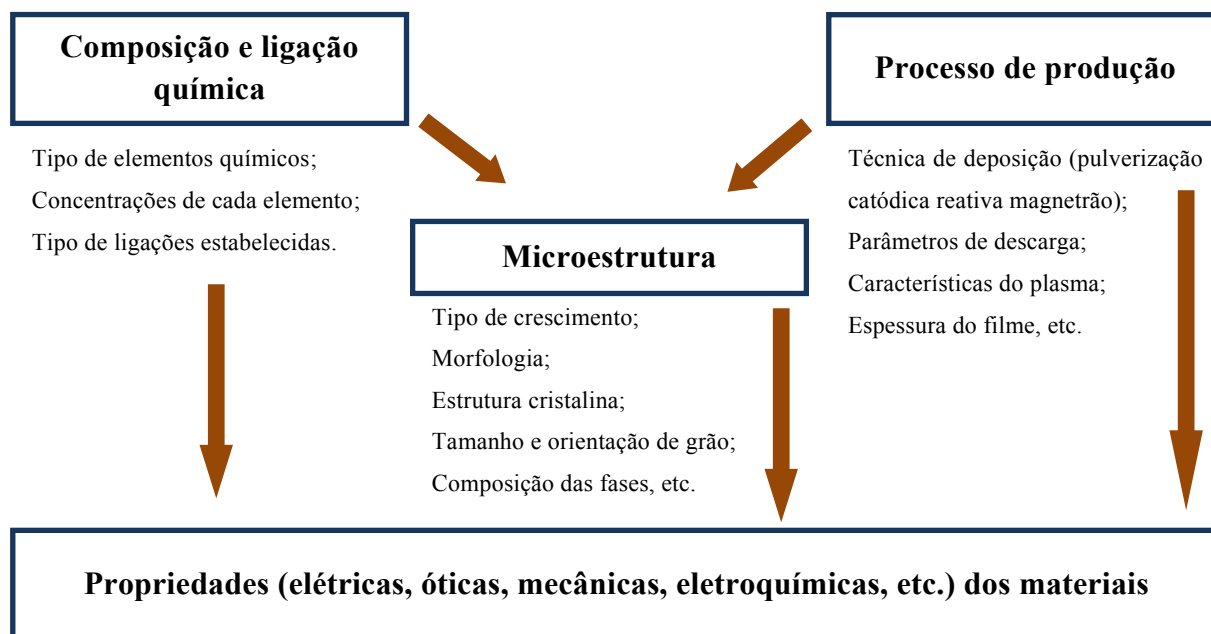


Figura 2.1.1 – Fatores que influenciam as propriedades dos materiais.

As ligações metálicas ocorrem, nomeadamente, em materiais constituídos por elementos químicos metálicos (em maioria na tabela periódica). Nos metais, os elétrons mais afastados dos núcleos atômicos (elétrons de valência) movem-se quase livremente através do material, formando uma nuvem de elétrons fracamente atraída pelos núcleos dos cátions [2]. Uma característica importante destes “elétrons livres” é a sua capacidade de resposta a campos elétricos, gradientes térmicos e à radiação eletromagnética, o que confere aos metais boas condutividades elétricas e térmicas, e reflectâncias óticas elevadas [2].

Enquanto que nos metais não se pode falar em ligação metálica entre dois átomos, uma vez que as ligações metálicas resultam de um efeito coletivo, no caso dos compostos iónicos e covalentes isso já é possível. A ligação iónica ocorre entre átomos de elementos químicos diferentes, geralmente entre metais e não metais com elevadas diferenças de eletronegatividade. Esta propriedade química define-se como a tendência que um átomo, que intervém numa ligação química, tem para atrair os elétrons que formam essa ligação química [3]. O elemento mais eletronegativo atrai para si um elétron (ou elétrons) formando-se um par ião negativo (ânion) / ião positivo (cátion). Estes materiais são maus condutores elétricos, uma vez que a energia necessária para transferir um elétron do ânion para o cátion é relativamente elevada. Por outro lado, os compostos iónicos têm elevados pontos de fusão [2, 3] e são usados em várias aplicações, como por exemplo, em circuitos

integrados, caso do SiO_2 , em revestimentos óticos, como por exemplo o MgF_2 e o ZnS e de proteção contra a corrosão como é o caso do Al_2O_3 [4].

A ligação covalente é estabelecida quando há uma partilha de um par (ou pares) de eletrões (de valência) entre os átomos que estabelecem a ligação. Os compostos covalentes podem ser gasosos, líquidos ou sólidos à temperatura ambiente. Nos sólidos, a ligação covalente pode ocorrer entre átomos do mesmo elemento químico, como por exemplo no silício (Si), no germânio (Ge) e no diamante (C), ou entre átomos de elementos químicos diferentes, como por exemplo o nitreto de alumínio (AlN) e outros compostos por elementos dos grupos 13 e 15 da tabela periódica (semicondutores). Os sólidos covalentes, como por exemplo os nitretos metálicos (ZrN, TiN ou CrN), são utilizados em inúmeras aplicações [5] [6]; no caso particular do AlN, este é usado, por exemplo, no fabrico de díodos emissores de luz [7]. A ligação só é covalente pura quando é estabelecida entre dois átomos do mesmo elemento, designando-se, neste caso, por ligação covalente apolar. Quando a diferença de eletronegatividade é superior a zero, as ligações designam-se por covalentes polares e quanto maior for essa diferença maior é o carácter iónico da ligação. Na maioria dos casos, a ligação é considerada iónica quando a diferença de eletronegatividade é superior a 2.0 [3]. Os compostos covalentes são, na sua maioria, moléculas que estão também ligadas entre si, através de forças atrativas muito fracas (forças intermoleculares). Entre as forças intermoleculares há a destacar as forças de van der Waals, que resultam da presença de dipolos eléctricos formados pelas ligações covalentes e/ou iónicas [3].

Um exemplo que demonstra a importância de estudar o tipo de ligações que os átomos estabelecem para compreender a diversidade de propriedades que daí resultam é o caso do diamante e da grafite, ambos constituídos apenas por carbono (C), mas que revelam propriedades bastante distintas. No caso do diamante, os átomos de carbono apenas estabelecem ligações covalentes, o que torna este material conhecido pela sua elevada dureza, enquanto a grafite combina ligações covalentes (entre os átomos de um mesmo plano), ligações de van der Waals (entre átomos de planos diferentes) e ainda tem eletrões livres que a tornam um condutor eléctrico, sendo vulgarmente utilizada no fabrico de lápis, devido às fracas interações de van der Waals, que permitem que este deslize facilmente sobre o papel.

O elevado interesse no estudo dos oxinitretos de metal (como é o caso do sistema de AlN_xO_y) é baseado no facto de eles revelarem comportamentos intermédios entre o metal, o nitreto e o óxido correspondentes, abrindo-se um vasto leque de possibilidades de

CAPÍTULO 2

composições entre o metal puro e os dois sistemas binários correspondentes [8, 9]. Por exemplo, a substituição dos átomos de oxigênio por azoto permite a obtenção de ligações não só iônicas (metal-oxigênio), mas também covalentes polares (metal-azoto), o que terá implicações, por exemplo, nas propriedades óticas do material [10-13], devido à diminuição do carácter polar das ligações. Para o estudo do sistema ternário de oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y), uma das preocupações fundamentais foi, então, o de obter um largo gradiente de composições químicas, dentro do triângulo definido pelo metal – Al, o composto covalente – AlN, e composto iônico – Al_2O_3 , através do aumento gradual do fluxo de mistura reativa (diagrama ternário, figura 2.1.2). Para o efeito, usou-se uma mistura de N_2+O_2 com mais N_2 (85%) do que O_2 (15%), correspondendo a uma proporção de 17:3, de modo a permitir obter, em princípio, um teor significativo de azoto, uma vez que se sabe que o oxigênio é bastante mais reativo. Esta maior reatividade é a responsável pela formação quase “imediate” de filmes do tipo óxido [8, 14-16], pelo que o uso de uma proporção menor de $\text{N}_2:\text{O}_2$ poderia tornar bastante redutor o conjunto de possibilidades de estequiometrias nos filmes de AlN_xO_y .

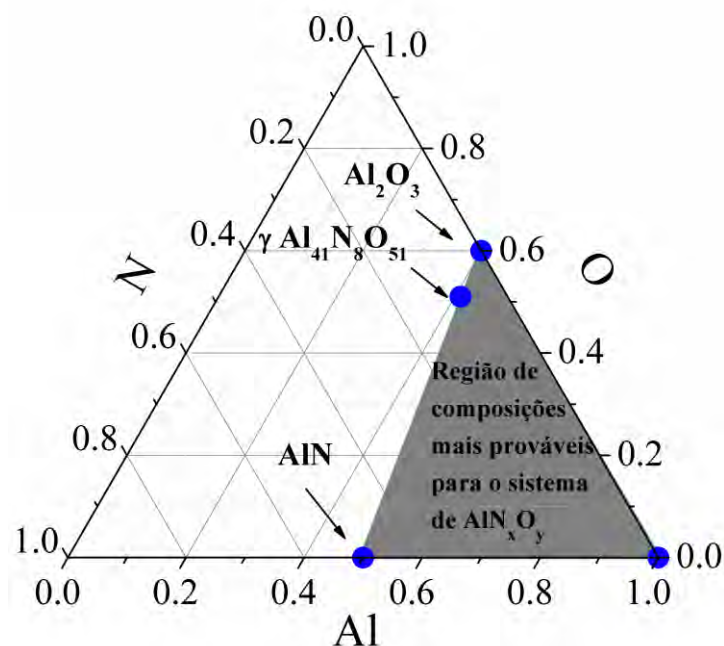


Figura 2.1.2 – Diagrama ternário que mostra o conjunto de composições químicas que o sistema de AlN_xO_y pode oferecer.

Para o estudo da composição química quantitativa foi usada a técnica de espectrometria de retrodispersão de Rutherford (*Rutherford backscattering spectrometry*,

RBS), que permite obter um perfil até às camadas mais profundas do filme. No estudo do estado químico dos elementos em termos de ligações que estabelecem, foi usada a técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios-X (*X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS*). Esta técnica é limitada às camadas mais superficiais do filme, no entanto, também é verdade que é a superfície do filme que responde mais diretamente pelos comportamentos que se possam observar. Por esse motivo, a presença de alumínio metálico nas camadas mais superficiais dos filmes foi também averiguada através da procura dos sinais dos plasmões característicos deste metal, quando sujeitos a radiação X ou bombardeamento por elétrons. Esta análise complementar foi levada a cabo por *XPS* e por análise do espectro de perda de energia dos elétrons em modo de reflexão (*reflection electron energy loss spectroscopy, REELS*), respetivamente.

Os plasmões resultam de um efeito coletivo de oscilação dos elétrons livres do material, quando sujeito a uma perturbação eletromagnética externa [17], manifestando-se mais significativamente nos materiais com elétrons livres (nomeadamente os metais) [18], como é o caso do alumínio. Entre os tipos de plasmões é importante distinguir os plasmões de volume (*bulk plasmons*) e os de superfície (*surface plasmons*), estando os segundos relacionados com a oscilação coletiva de elétrons livres na zona próxima do limite do material (nas fronteiras do material). Os valores de referência das energias do primeiro máximo de perda de energia dos elétrons devido aos plasmões de superfície (E_S) e de volume (E_B) do alumínio puro (não oxidado) são de 10.9 eV e 15.6 eV, respetivamente [18-21]. Para além destas duas linhas, também podem ser detetadas outras no espectro de perda de energia dos elétrons, de acordo com as equações [18]:

$$E_n = n E_B \quad 2.1.1 \text{ (a)}$$

$$E_{S,n} = nE_B + E_S \quad 2.1.1 \text{ (b)}$$

Nas equações 2.1.1 (a) e (b), n representa a ordem dos picos de perda de energia de elétrons correspondentes (a) ao plasmão de volume (E_n) e (b) ao efeito conjunto dos plasmões de volume e superfície ($E_{S,n}$).

O estudo da composição, bem como do tipo de ligações químicas (metálicas, covalentes e/ou iónicas) presentes nas camadas mais superficiais dos filmes é, então, fundamental para, por um lado, compreender algumas das variações microestruturais evidenciadas e, por outro, de que forma todas estas características influenciam as

CAPÍTULO 2

propriedades (elétricas, óticas, eletroquímicas, entre outras) dos filmes. Todas estas correlações são importantes de modo a se poder estabelecer os limites práticos de aplicação de dispositivos revestidos com estes materiais e, ao mesmo tempo, inferir acerca de algumas possíveis aplicações que o sistema de AlN_xO_y poderá oferecer.

2.2. DETALHES EXPERIMENTAIS E ALGUMAS CONSIDERAÇÕES ACERCA DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

2.2.1. Espectrometria de retrodispersão de Rutherford (*RBS*): análise de composição química (média e em profundidade)

Para determinar a composição química das várias amostras preparadas no âmbito deste trabalho, utilizou-se a técnica de *RBS* [22], que é baseada na experiência de Rutherford [23]. O bombardeamento do material por iões de ${}^4\text{He}^+$, ou protões (${}^1\text{H}^+$), favorece choques elásticos e inelásticos entre os iões incidentes e os átomos que constituem o material, sendo possível estimar as concentrações de cada elemento químico no filme, através da análise das energias das partículas de ${}^4\text{He}^+$ ou ${}^1\text{H}^+$ retrodispersas. É uma técnica muito utilizada na caracterização de filmes finos [24], uma vez que permite realizar uma análise quantitativa da composição química das amostras, bem como obter o seu perfil em profundidade. A análise por *RBS* é insensível à matriz da amostra e não requer o uso de referências, podendo ela própria ser utilizada como referência noutras técnicas, mais sensíveis, mas que requerem uma calibração prévia, o que a torna muito versátil [24].

A técnica de *RBS* consiste no bombardeamento do filme com um feixe de partículas aceleradas num Gerador de Van De Graaf, normalmente protões (${}^1\text{H}^+$) ou iões de hélio (${}^4\text{He}^+$), com energias a rondar os 2 MeV, e na deteção da fração dessas partículas que sofrem retrodispersão, como resultado de colisões elásticas com os núcleos atômicos que constituem o material do filme (figura 2.2.1). Para além de transferirem energia para os núcleos atômicos no momento da colisão elástica, os iões no seu movimento pela amostra (antes e após a colisão com os núcleos) vão também perdendo energia através de colisões inelásticas com os eletrões dos átomos. Apesar de haver bombardeamento da superfície da amostra, as energias dos feixes incidentes não são suficientes para que haja ejeção de material, razão pela qual se pode considerar uma técnica não destrutiva.

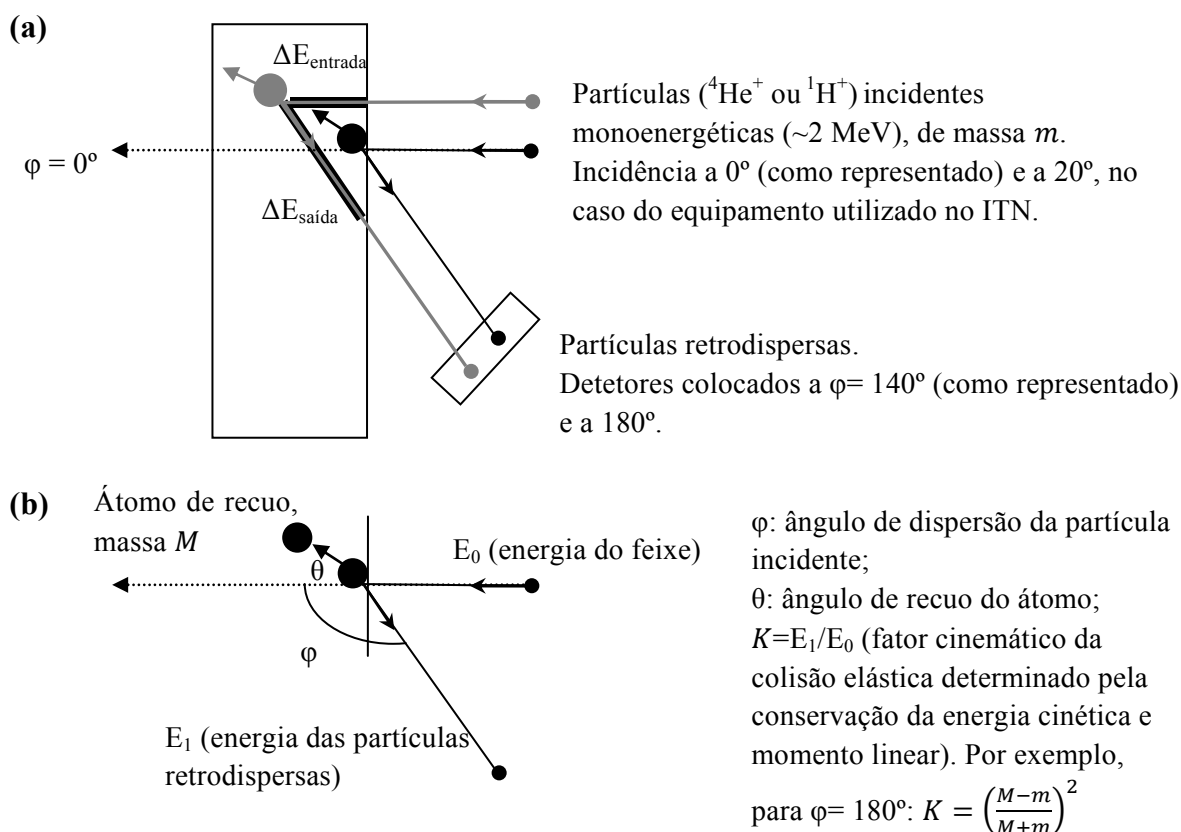


Figura 2.2.1 – (a) Representação esquemática dos vários processos de perda de energia para uma partícula que sofre retrodispersão a uma dada profundidade. (b) Perda de energia por colisão elástica entre a partícula incidente e o átomo do filme. A partícula pode perder energia ao penetrar no material, através de colisões inelásticas, no choque com o átomo (colisão elástica) e ainda na saída do material (colisões inelásticas).

Os três princípios básicos da espectrometria de retrodispersão de Rutherford são (i) o fator cinemático de retrodispersão (K), que compara a energia do feixe incidente antes e após a colisão, sendo função das massas do ião (m), do átomo do material (M) e do ângulo de retrodispersão (φ), pelo que permite a identificação dos elementos químicos que constituem o filme; (ii) a secção eficaz de dispersão, que permite determinar o número de partículas por unidade de área, a partir do número de partículas retrodispersas detetadas, permitindo uma análise química quantitativa; (iii) a secção eficaz de paragem, que estabelece a correspondência entre as perdas de energia por colisões inelásticas e a profundidade de cada elemento, permitindo inferir a distribuição dos elementos em profundidade [24].

CAPÍTULO 2

A cinemática da colisão e a secção eficaz de dispersão são independentes do tipo de ligação entre os átomos que constituem o filme, pelo que não é possível estudar o estado químico dos elementos (ligações químicas) usando a técnica de *RBS*.

Esta técnica pode ser usada para detetar um vasto leque de elementos químicos, desde o Lítio ao Urânio, e a sua sensibilidade aumenta com o número atómico, uma vez que a secção eficaz de dispersão é proporcional ao quadrado do número atómico [24]. Contudo, na maioria dos casos, o material é composto por vários elementos químicos, e a proximidade nas massas atómicas em algumas situações torna difícil de determinar as suas concentrações com uma boa resolução mássica, como foi o caso dos filmes de oxinitreto de alumínio produzidos no âmbito deste trabalho, em que as incertezas na determinação das concentrações de azoto e de oxigénio foram estimadas em cerca de 3-5% (percentagem atómica).

A composição química dos filmes produzidos, depositados em substratos de silício, foi então determinada através da técnica de *RBS*, no Instituto Tecnológico e Nuclear (Sacavém). Foram usados feixes de partículas de $^4\text{He}^+$ com uma energia de 2 MeV e de prótons ($^1\text{H}^+$) com energias de 1.4 e 1.75 MeV. Os ângulos de incidência utilizados foram 0° e 20° , estando os detetores colocados em ângulos, ϕ , de 140° e 180° . Os resultados foram analisados usando o código de análise de feixe de iões NDF [25-27].

2.2.2. Espectroscopia fotoeletrónica por raios-X (*XPS*): análise da ligação química

Baseada no efeito fotoelétrico (fenómeno descrito em 1905 por A. Einstein [28]), a espectroscopia fotoeletrónica por raios-X (*XPS*) é uma técnica de caracterização de materiais, em que se faz incidir um feixe de raios-X na amostra de modo a provocar a ionização dos níveis do cerne do átomo (*core levels*). As energias de ligação dos eletrões ao átomo (*binding energies*) são características de cada elemento químico da tabela periódica e, assim, através da determinação das energias cinéticas dos eletrões ejetados (fotoeletrões) é possível estudar os estados químicos dos elementos que constituem a superfície do filme (até cerca de 10 nm). A energia de ligação do eletrão ao átomo (que, por definição, é medida em relação ao nível de Fermi [29]), E_l , pode então ser calculada a partir da energia do fóton incidente, $h\nu$, e da energia cinética, E_c , do fotoeletrão ejetado, através de [30]:

$$E_l = h\nu - E_C - \phi_{detetor} \quad \text{Eq. 2.2.1}$$

Em que $\phi_{detetor}$ é o trabalho de extração do detetor.

Vejamos o caso do elemento químico alumínio (Al), com uma configuração eletrônica no estado fundamental de: ${}_{13}\text{Al}- 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (ou $\text{K}^2 \text{L}^8 \text{M}^3$). Na sua forma metálica, os 10 elétrons do cerne do átomo estão distribuídos pelas orbitais 1s, 2s e 2p (camadas K e L), enquanto os restantes 3 elétrons das orbitais de valência são doados à banda de condução do material [31]. Quando se faz incidir radiação X sobre a amostra de Al, com energias de, por exemplo, 1.2536 keV (produzidos por um ânodo de magnésio), é possível determinar experimentalmente as energias cinéticas dos fotoelétrons ejetados e, depois, calcular os valores das energias de ligação daqueles elétrons ao átomo, que são simétricas da energia do elétron no átomo, figura 2.2.2 [32].

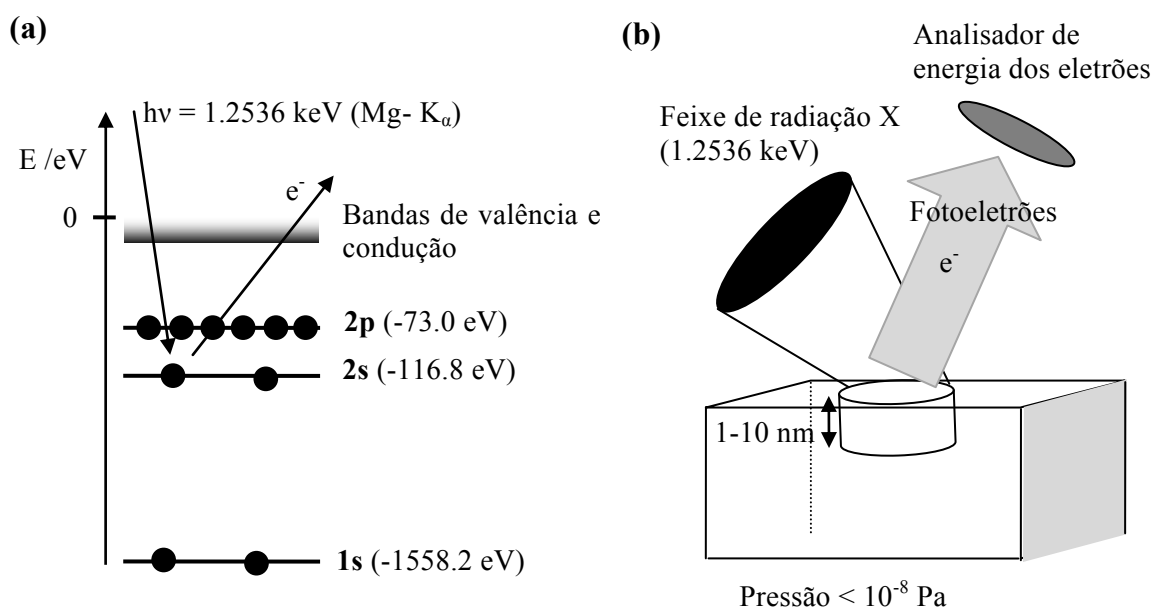


Figura 2.2.2 – (a) Diagrama de energia dos elétrons do cerne do átomo de alumínio e (b) representação esquemática do fenômeno de XPS. Os valores das energias de ligação que, por definição, são relativas ao nível de Fermi, foram retirados da base de dados de XPS (LaSurface.com).

CAPÍTULO 2

Neste processo, o átomo fica com uma lacuna que pode ser ocupada por um elétron que transita de níveis de energia mais elevados. Desta transição eletrônica resulta a emissão de um fóton, que pode sair do material ou provocar a emissão de um elétron secundário (elétron *Auger*).

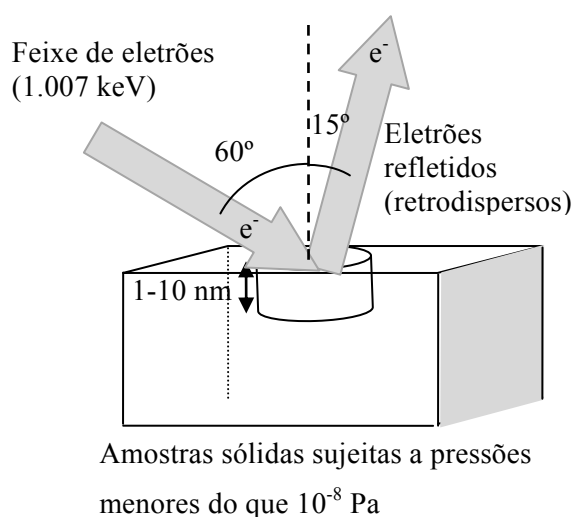
Os picos *XPS* característicos do alumínio são os correspondentes às energias de ligação dos elétrons das orbitais 2s (116.8 eV) e 2p (73 eV). No entanto, como este metal tem uma tendência natural para se oxidar [33], mesmo numa amostra de Al “puro” é possível também detetar picos ligeiramente desviados daquelas posições. Por exemplo, o pico do Al-2p no Al₂O₃ aparece a cerca de 75-76 eV, um pouco superior à energia de ligação do elétron no alumínio metálico. O mesmo acontece se o alumínio estiver ligado ao azoto, havendo também um desvio das energias de ligação dos elétrons 2s e 2p para valores ligeiramente superiores. São estes desvios nas energias de ligação dos elétrons, que resultam de fatores como o estado de oxidação do átomo, da ligação que estabelece com outros elementos químicos, ou da estrutura cristalina, que permitem inferir os tipos de ligações químicas que os átomos estabelecem.

A análise *XPS* foi feita em algumas amostras representativas do sistema ternário de oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y), usando o equipamento do departamento de Física e Mecânica de Materiais do Instituto *Pprime* da Universidade de Poitiers, França. O equipamento utilizado é da marca Isa-Riber equipado com um detetor Mac 2 com resolução de 0.5 eV. A pressão da câmara analítica foi inferior a 10⁻⁸ Pa. Foi usado um ânodo de magnésio (Mg-K_α) para produzir os raios-X com energia de 1.2536 keV. Para cada amostra foi feita uma análise num largo intervalo de energias, seguido da análise dos espectros das regiões que incluem as energias de ligação dos elétrons Al-2p, Al-2s, O-1s e N-1s. Usou-se o pico do carbono (C-1s) a 284.6 eV para calibrar o sistema.

2.2.3. Espectroscopia por perda de energia de elétrons: deteção da presença de plasmões do alumínio por *REELS*

A espectroscopia por perda de energia de elétrons (*electron energy loss spectroscopy*, *EELS*), quer em modo de transmissão de elétrons (realizada normalmente numa amostra preparada para microscopia eletrônica de transmissão), quer em modo de reflexão (*reflection electron energy loss spectroscopy*, *REELS*), implica o bombardeamento do filme por elétrons, sendo uma técnica muito utilizada para identificação de espécies

químicas num filme fino. Quando a amostra é suficientemente fina (espessuras tipicamente inferiores a 100 nm [24]) para permitir que um feixe de eletrões a atravessasse, pode-se usar a técnica de microscopia eletrónica de transmissão (*transmission electron microscopy, TEM*) para estudar algumas características microestruturais dos filmes, bem como detetar a presença de várias espécies químicas que os constituem, através de *EELS*. Neste caso particular, os eletrões que sofreram desvios muito pequenos ao atravessarem a amostra são detetados em conjunto com os eletrões que não sofreram qualquer desvio (não dispersos). O detetador para *EELS* está então posicionado perpendicularmente à direção do feixe incidente e a ele chegam os eletrões que não sofreram qualquer tipo de colisões com o material, bem como os eletrões que sofreram apenas colisões inelásticas no seu trajeto através do filme. A diferença entre a energia do eletrão que não sofreu colisões (igual à energia do feixe incidente) e a do eletrão que sofreu colisões inelásticas corresponde à perda de energia desse eletrão (*energy loss*). O espectro de perda de energia de eletrões (*EELS*) é característico para cada espécie atómica e pode, então, ser utilizado para microanálise química.



Os eletrões retrodispersos são detetados com energias:

- (i) iguais à energia incidente (pico elástico);
- (ii) inferiores à energia incidente, havendo perda de energia, devido a choques inelásticos durante o percurso de entrada e saída da superfície do material. Por exemplo, a excitação do plasmão de volume do alumínio provoca uma perda de energia dos eletrões de ~15.7 eV.

Figura 2.2.3 – Representação esquemática da técnica de espectroscopia de perda de energia dos eletrões em modo de reflexão (*REELS*).

No caso de *REELS*, a análise é feita em modo de reflexão de eletrões (ver figura 2.2.3), em que a perda de energia devida a colisões inelásticas durante o percurso de entrada

CAPÍTULO 2

e saída da superfície do material é determinada pela diferença entre a energia do “pico elástico” (correspondente à energia dos elétrons que só sofreram colisões elásticas e sensivelmente igual à energia do feixe incidente) e o espectro de energias detetadas [34, 35]. A análise do espectro de *REELS* na zona próxima do pico elástico poderá, assim, permitir detetar a presença de alumínio nos filmes, uma vez que os sinais característicos dos plasmões do alumínio ocorrem nesta zona. A perda de energia dos elétrons é sensível ao estado de contaminação (oxidação) da superfície do alumínio (interface Al/Al₂O₃), influenciando, deste modo, o valor da energia do plasmão de superfície em relação ao valor do alumínio “puro” (interface Al/ar) [17, 36]. O estudo dos plasmões de superfície é particularmente importante em filmes contendo nanopartículas metálicas dispersas em matrizes isolantes, especialmente do grupo 11 da tabela periódica (Au, Ag, Cu), visto que oferecem cores atrativas, que dependem das dimensões e distribuição das nanopartículas pela matriz [37]. No caso dos filmes depositados no âmbito deste trabalho, será importante detetar os sinais correspondentes aos plasmões de volume do alumínio, indiferentes à contaminação da superfície. A excitação dos plasmões, para além de decorrer do bombardeamento do material com elétrons [18], também ocorre aquando da interação com um feixe de radiação (radiação X), acompanhada pela criação de uma lacuna, sendo possível detetar os seus sinais característicos também no espectro de *XPS*.

A análise de *REELS* foi feita em algumas amostras representativas do sistema ternário de oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y), usando o equipamento Isa-Riber do departamento de Física e Mecânica de Materiais do Instituto *Pprime* da Universidade de Poitiers, França. Com pressões na câmara abaixo de 10⁻⁸ Pa, as amostras foram bombardeadas por um feixe de elétrons (energias cinéticas de 1007 eV) com um ângulo de incidência de 60° com a normal à superfície, colocando-se o detetor a 15° em relação à normal à superfície (ver figura 2.2.3). O espectro foi medido com um intervalo de 0.5 eV desde os 940 eV até aos 1015 eV. A largura do pico elástico foi estimada em 1.2 eV. A energia cinética do elétron é posteriormente subtraída à energia do pico elástico para a apresentação do espectro de perda de energia dos elétrons, uma vez que este é independente da energia cinética do feixe incidente e, portanto, da energia do pico elástico. Isto quer dizer que, ao utilizar um feixe incidente de, por exemplo, 500 eV, o espectro de perda de energia de elétrons teria uma forma similar. A vantagem do uso de um feixe com energias cinéticas mais elevadas, será o de obter uma melhor contribuição do volume do material.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1. Composição química

Os perfis de composição química em profundidade dos filmes depositados foram determinados a partir dos resultados obtidos por *RBS*. A análise dos espectros revelou que a composição química dos filmes é bastante uniforme em profundidade. Nas figuras 2.3.1(a-d) são apresentados os perfis de *RBS* para algumas amostras representativas do sistema de oxinitreto em estudo (AlN_xO_y). A incerteza na determinação das concentrações de azoto e oxigénio foram estimadas na ordem dos 3-5 % (percentagem atómica).

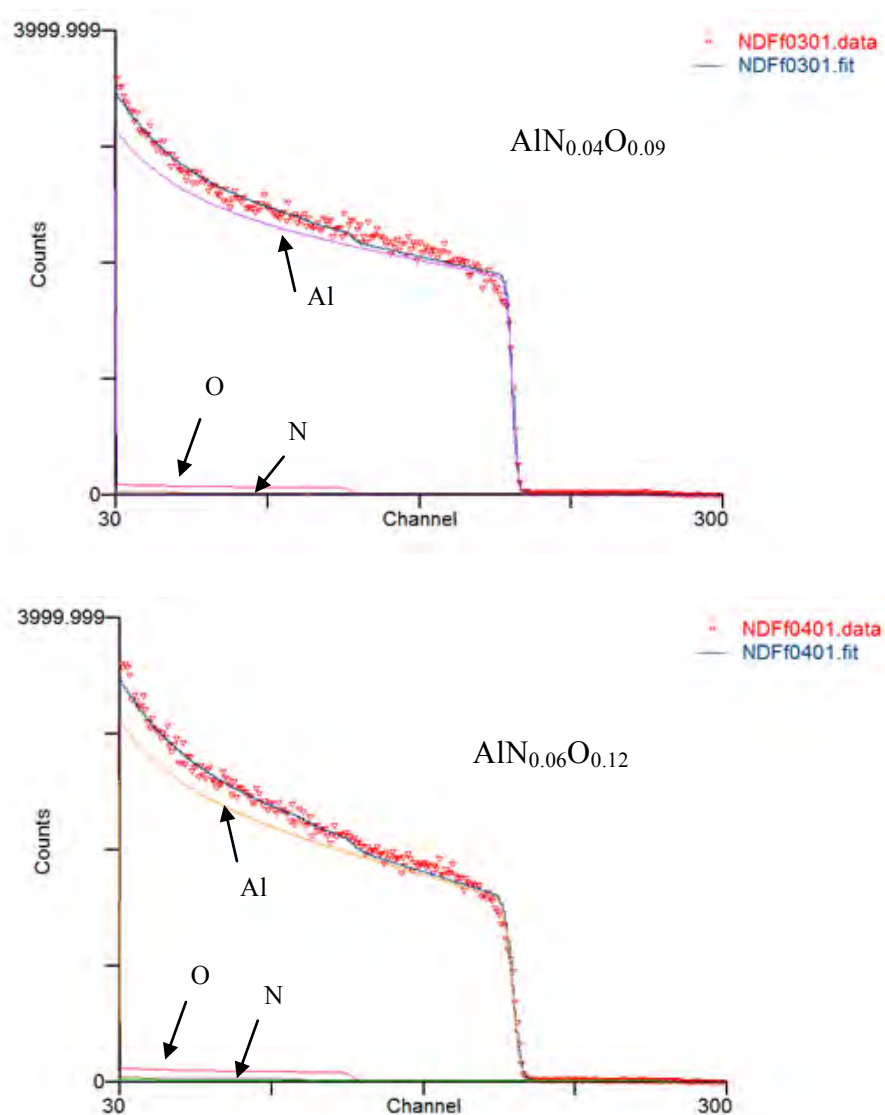


Figura 2.3.1 – Espectros de *RBS* para algumas amostras representativas dos filmes de AlN_xO_y .

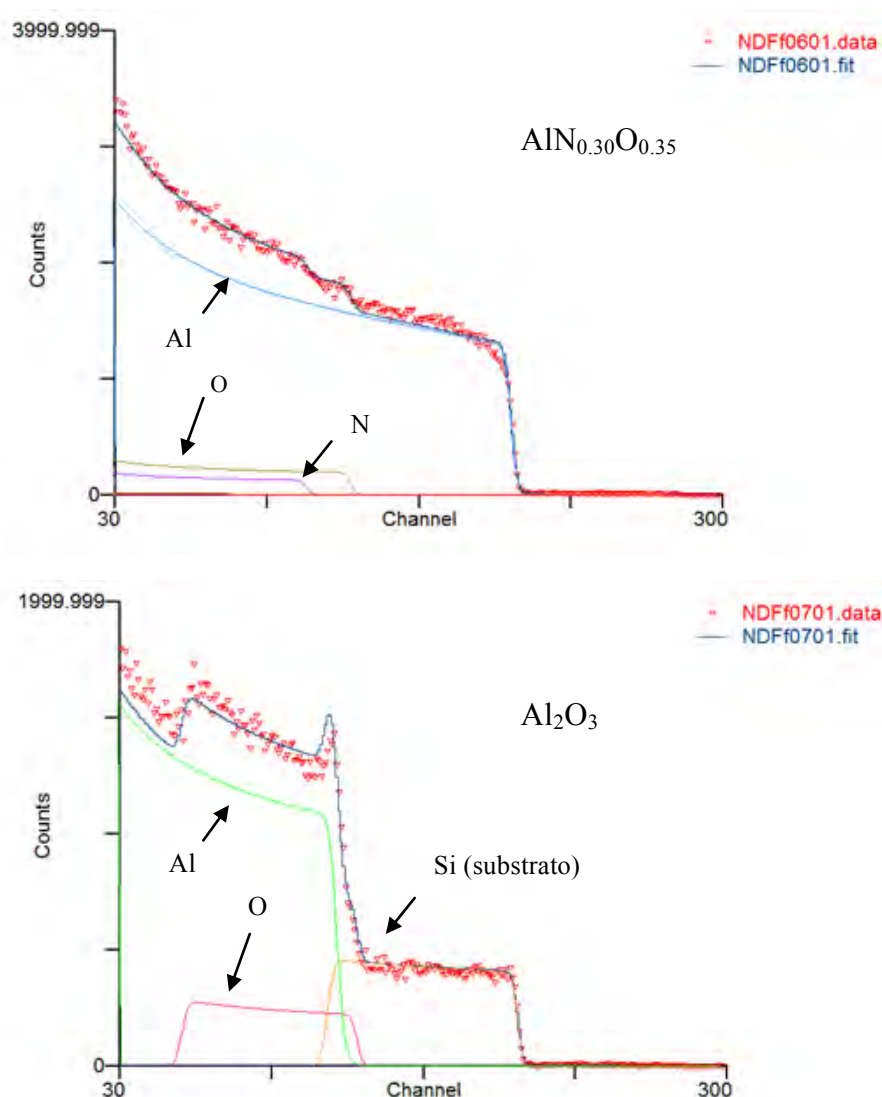


Figura 2.3.1 (cont.) – Espectros de RBS para algumas amostras representativas dos filmes de AlN_xO_y . Os espectros, experimentais (“data”) e simulados usando o código NDF (“fit”), correspondem ao bombardeamento por $^4\text{He}^+$ com o detetor colocado a 0° .

Na tabela 2.3.1 são apresentadas as composições químicas das amostras do sistema de AlN_xO_y , os fluxos de gás reativo (N_2+O_2) utilizados para as produzir, bem como as respectivas fórmulas químicas (estequiometrias) e espessuras determinadas por microscopia eletrônica de varrimento.

Fluxo de N_2+O_2 (17:3) /sccm	Pressão parcial de $N_2+O_2 /10^{-2}$ Pa	Composição elementar (% at.)			Razão atômica (C_{N+O}/C_{Al})	Estequiometria	Espessura / μm
		Al	N	O			
0	0	100	0	0	0	Al	3.3
0.8	0.6	96	1-4	1-4	0.04	---	2.3
1.3	1.0	92	1	7	0.09	$AlN_{0.01}O_{0.08}$	3.1
2.0	1.6	94	1	5	0.07	$AlN_{0.01}O_{0.06}$	2.4
2.6	2.1	88	3	8	0.13	$AlN_{0.04}O_{0.09}$	3.2
2.8	2.2	85	8	7	0.17	$AlN_{0.09}O_{0.08}$	2.8
3.0	2.4	84	8	7	0.18	$AlN_{0.09}O_{0.09}$	3.3
3.8	3.0	85	5	10	0.18	$AlN_{0.06}O_{0.12}$	7.5
4.3	3.4	71	11	18	0.41	$AlN_{0.16}O_{0.25}$	2.8
5.0	4.0	70	14	16	0.43	$AlN_{0.20}O_{0.23}$	5.0
5.5	4.4	61	13	26	0.64	$AlN_{0.22}O_{0.42}$	2.0
6.3	5.0	61	18	21	0.65	$AlN_{0.31}O_{0.34}$	3.4
6.6	5.2	55	26	19	0.82	$AlN_{0.47}O_{0.35}$	3.3
6.7	5.4	54	27	19	0.85	$AlN_{0.51}O_{0.34}$	2.9
7.0	5.6	39	0	61	1.5	Al_2O_3	0.5
7.5	6.0	40	0	60	1.5	Al_2O_3	0.2
8.7	7.0	40	0	60	1.5	Al_2O_3	---
10.1	8.1	40	0	60	1.5	Al_2O_3	---
11.3	9.0	40	0	60	1.5	Al_2O_3	---
25.1	20	40	0	60	1.5	Al_2O_3	---
27.5	22	40	0	60	1.5	Al_2O_3	---

Tabela 2.3.1 – Composição química dos filmes do sistema ternário de AlN_xO_y para os diferentes fluxos/pressões parciais de N_2+O_2 utilizados, bem como as razões atômicas (C_{N+O}/C_{Al}), estequiometrias e espessuras (estimadas usando microscopia eletrônica de varrimento).

Na figura 2.3.2(a) está representada a variação da concentração atômica (% at.) dos diferentes elementos químicos (C_{Al} , C_N e C_O), em função da pressão parcial da mistura de gás reativo, enquanto que na figura 2.3.2(b) estão representadas as razões atômicas, ou seja, o quociente entre a concentração de elementos não-metálicos e a de alumínio (C_N/C_{Al} , C_O/C_{Al} e C_{N+O}/C_{Al}), também em função da pressão parcial de N_2+O_2 .

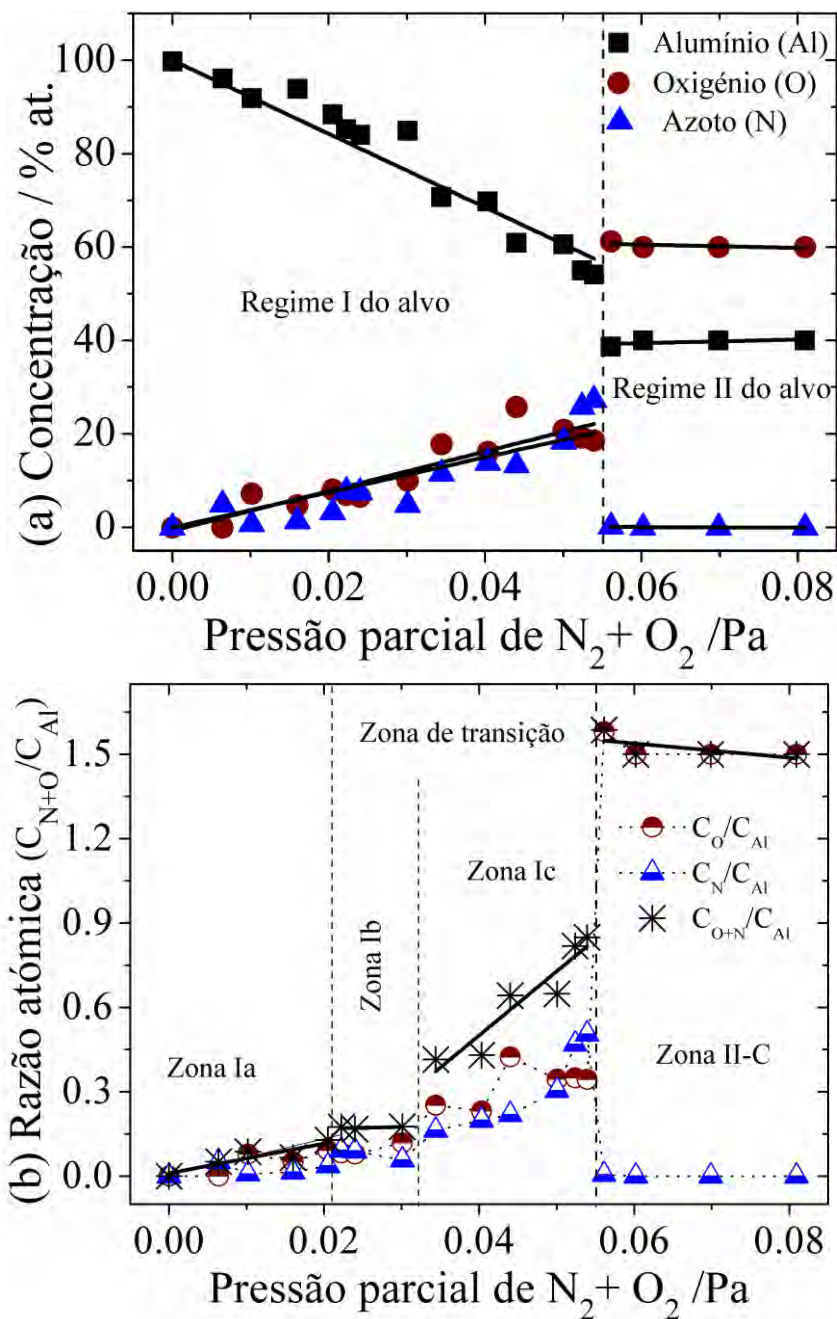


Figura 2.3.2 – Evolução da (a) concentração atômica e (b) razão atômica C_{N+O}/C_{Al} , em função da pressão parcial de mistura de gás reativo (N_2+O_2). As concentrações de oxigênio e azoto foram determinadas com uma incerteza de 3 a 5% (em percentagem atômica).

De acordo com os resultados da figura 2.3.2(a), pode-se argumentar que há duas tendências de variação da concentração (% at.) de cada elemento químico no filme em função da pressão parcial de mistura reativa (N_2+O_2). A primeira é observada para os filmes preparados com pressões parciais de N_2+O_2 até 5.4×10^{-2} Pa, e a segunda para pressões

parciais iguais ou superiores a $5.6 \times 10^{-2} Pa$. Começando com o alumínio, a sua concentração atômica diminui gradualmente com o aumento da pressão parcial de gás reativo, desde muito próxima de 100 % (filme de alumínio “quase puro”) para um valor próximo de 54 % quando a pressão parcial de N_2+O_2 é de $5.4 \times 10^{-2} Pa$, caindo para valores próximos de 40 % quando a pressão parcial de gás reativo é igual ou superior $5.6 \times 10^{-2} Pa$. No que concerne à concentração de azoto e oxigénio, é claro pela análise da figura 2.3.2(a) que a incorporação destes dois elementos químicos no filme é bastante similar para pressões parciais de N_2+O_2 até $5.4 \times 10^{-2} Pa$, onde um gradual aumento da concentração de ambos pode ser observado. Comparando as concentrações atômicas destes dois elementos não metálicos em cada amostra, a diferença é sempre inferior a 8 %, o que não é muito significativo, tendo em atenção a incerteza das medições de RBS, que pode chegar aos 5%. Assim, apesar de o gás reativo ser constituído por uma mistura de N_2+O_2 na proporção de 17:3, a concentração de cada um destes elementos em cada filme não é muito diferente, devido à bem conhecida maior reatividade do oxigénio para se ligar a metais (alumínio neste caso) quando comparada com o azoto, tal como observado noutros sistemas de oxinitretos metálicos, como por exemplo CrN_xO_y [14], WN_xO_y [16], TiN_xO_y [15] e ZrN_xO_y [8]. No caso dos filmes preparados com maiores pressões parciais de N_2+O_2 ($\geq 5.6 \times 10^{-2} Pa$), a análise RBS revelou que os filmes têm composições químicas muito similares, com uma concentração de oxigénio a aproximar-se de 60% e uma concentração de azoto a cair para valores residuais, não detetável através de RBS, querendo dizer que a sua concentração estará abaixo dos 5 %. De facto, mais uma vez fica claro que o alumínio tem tendência para formar óxidos em detrimento de nitretos, como demonstrado através dos valores da energia livre de Gibbs para a formação do óxido de alumínio, Al_2O_3 , $\Delta G^0 (298 K) = -1.58 MJ.mol^{-1}$, que é inferior ao valor do nitreto de alumínio, AlN , $\Delta G^0 (298 K) = -0.29 MJ.mol^{-1}$ [38]. Assim, a formação de Al_2O_3 é mais favorável do que a de AlN , prevalecendo o fator termodinâmico sobre o cinético [6, 8].

As variações observadas nas concentrações de Al, N e O nos filmes podem-se correlacionar diretamente com os dois regimes do alvo, identificados na secção 1.3.1, figura 1.3.1(a). Por um lado, para pressões parciais de N_2+O_2 até $5.4 \times 10^{-2} Pa$ (regime I do alvo), verifica-se uma diminuição gradual da concentração de alumínio, como consequência da redução do rendimento de pulverização, o que está de acordo com a evolução da intensidade da linha de emissão do alumínio (ver figura 1.3.7). Ao mesmo tempo, verifica-se um aumento gradual das concentrações de elementos não metálicos, oxigénio e azoto,

CAPÍTULO 2

uma vez que a pressão da mistura de gás reativo está também a aumentar. Por outro lado, não será coincidência que os filmes depositados com o alvo completamente “envenenado” (regime II do alvo) tenham composições químicas muito similares. De facto, quando a pressão de O_2 na câmara atinge um certo valor, todo o oxigénio disponível é utilizado para formar compostos de Al_2O_3 no substrato e, possivelmente, também no alvo, tal como discutido na secção 1.3.1.

Apesar da identificação das quatro zonas definidas na secção 1.3.8, figura 1.3.8(a), não ser muito evidente a partir da análise das concentrações de cada elemento químico, figura 2.3.2(a), os valores das razões atómicas de elementos não metálicos sobre alumínio (C_{N+O}/C_{Al}) revelam tendências mais claras. Como pode ser observado a partir do gráfico da figura 2.3.2(b), os valores das razões atómicas de C_{N+O}/C_{Al} aumentam muito ligeiramente até cerca de 0.13, quando a pressão parcial de gás reativo é aumentada até $2.1 \times 10^{-2} Pa$, o que corresponde ao intervalo de pressões parciais de mistura reativa identificada como sendo a zona Ia, onde as taxas de deposição são aproximadamente constantes. No caso dos filmes depositados com pressões parciais entre $2.2 \times 10^{-2} Pa$ e $3.0 \times 10^{-2} Pa$, onde a taxa de deposição aumenta acentuadamente, zona Ib, pode-se observar que as razões atómicas C_{N+O}/C_{Al} são muito similares, rondando os valores de 0.17-0.18. Estes resultados indicam que os filmes têm composições químicas muito semelhantes, sugerindo que a variação da taxa de deposição observada na zona Ib pode ser o resultado da diminuição da densidade dos filmes, provocada por uma mudança no tipo de crescimento da zona Ia para a zona Ib, tal como discutido na secção 1.3.3 do capítulo 1. Entrando na zona Ic, que corresponde a filmes depositados com pressões parciais de N_2+O_2 entre $3.4 \times 10^{-2} Pa$ e $5.4 \times 10^{-2} Pa$ e onde a taxa de deposição gradualmente diminui, as razões atómicas C_{N+O}/C_{Al} aumentam mais acentuadamente, variando de 0.41 até 0.85. Para pressões mais elevadas, formam-se filmes com uma composição semelhante à da alumina (quase estequiométrica - Al_2O_3), podendo ser indexados à zona II-C, que corresponde aos filmes depositados com taxas de deposição bastante baixas e aproximadamente constantes, figura 1.3.8(a). Assim, a zona Ia inclui um grupo de filmes com um carácter metálico elevado uma vez que as razões atómicas de C_N/C_{Al} e C_O/C_{Al} são bastante baixas. Na zona de transição, que inclui os filmes das zonas Ib e Ic, as razões atómicas já se tornam mais importantes e é de esperar que se formem compostos de AlN_xO_y sub-estequiométricos, uma vez que a concentração de alumínio é sempre superior à soma das concentrações de elementos não metálicos (C_{N+O}/C_{Al} é sempre menor do que 1). Estes filmes poderão, então, ser formados por compostos de

nitreto de alumínio dopado com oxigénio, $\text{AlN}_x(\text{O})$, em alguns casos, ou óxido de alumínio dopado com azoto, $\text{AlO}_y(\text{N})$, em outros, ou até Al puro disperso numa matriz de óxidos, nitretos ou oxinitretos. Este gradiente de composições irá, em princípio, permitir obter um vasto leque de respostas, quer elétricas, quer óticas, que estarão também correlacionadas com a microestrutura e morfologia dos filmes.

As razões atómicas (C_N/C_{Al} e C_O/C_{Al}) dos filmes representativos dos sistemas binários de AlN_x e AlO_y , depositados com o objetivo de estabelecer uma comparação com o sistema de oxinitreto em estudo (AlN_xO_y), estão representadas nas tabelas 2.3.2 e 2.3.3, bem como as respetivas estequiometrias e espessuras. Importante de referir é o facto de os filmes de AlN_x terem uma contaminação de oxigénio na ordem dos 5-10% (percentagem atómica), mas tal facto não constituiu um entrave à discussão da evolução da composição química, estrutura e propriedades destes filmes.

Fluxo de N_2 /sccm	Pressão parcial de N_2 / 10^{-2} Pa	Razão atómica (C_N/C_{Al})	Estequiometria	Espessura / μm
0	0	0	Al	3.3
2.5	1.7	0.07	$\text{AlN}_{0.07}$	2.3
3.7	2.6	0.16	$\text{AlN}_{0.16}$	2.8
5.0	3.5	0.27	$\text{AlN}_{0.27}$	2.4
7.5	5.2	0.42	$\text{AlN}_{0.42}$	2.0
8.1	5.7	0.54	$\text{AlN}_{0.54}$	1.1
8.8	6.1	0.64	$\text{AlN}_{0.64}$	1.1
10.0	7.0	0.71	$\text{AlN}_{0.71}$	1.3
11.3	7.9	0.78	$\text{AlN}_{0.78}$	1.1
13.8	9.6	0.88	$\text{AlN}_{0.88}$	0.7
30.0	21	0.91	$\text{AlN}_{0.91}$	0.8

Tabela 2.3.2 – Razões atómicas (C_N/C_{Al}) dos filmes do sistema binário de AlN_x para os diferentes fluxos/pressões parciais de N_2 utilizados, bem como as estequiometrias e espessuras (estimadas usando microscopia eletrónica de varrimento).

CAPÍTULO 2

Fluxo de O ₂ /sccm	Pressão parcial de O ₂ /10 ⁻² Pa	Razão atômica (C _O /C _{Al})	Estequiometria	Espessura /μm
0	0	0	Al	3.3
0.4	0.3	0.07	AlO _{0.07}	3.5
0.8	0.6	0.11	AlO _{0.11}	3.0
1.5	1.2	0.15	AlO _{0.15}	4.5
1.9	1.5	0.22	AlO _{0.22}	5.5
2.2	1.8	0.37	AlO _{0.37}	5.5
3.7	3.0	0.56	AlO _{0.56}	6.0
4.5	3.6	0.59	AlO _{0.59}	4.7
5.2	4.0	1.6	Al ₂ O _{3.2}	0.2

Tabela 2.3.3 – Razões atômicas (C_O/C_{Al}) dos filmes do sistema binário de AlO_y para os diferentes fluxos/pressões parciais de O₂ utilizados, bem como as estequiometrias e espessuras (estimadas usando microscopia eletrônica de varrimento, SEM).

A figura 2.3.3 mostra as razões atômicas, C_N/C_{Al}, C_O/C_{Al} e C_{N+O}/C_{Al}, dos três sistemas de filmes depositados, respectivamente AlN_x, AlO_y e AlN_xO_y, em função da pressão parcial de gás reativo correspondente (N₂ para os sistema AlN_x, O₂ para o sistema AlO_y e N₂+O₂ para o sistema AlN_xO_y). No caso dos filmes de AlN_x preparados, pode-se observar um aumento quase linear da razão atômica C_N/C_{Al}, à medida que aumenta a pressão parcial de N₂, obtendo-se compostos de AlN quase-estequiométricos para pressões parciais de N₂ acima de 8×10^{-2} Pa. Este aumento gradual das razões atômicas de C_N/C_{Al} nos filmes induz diferenças no tipo de ligações químicas estabelecidas, modificando a estrutura do filme, bem como a sua morfologia e, então, será de esperar uma variação importante nas diferentes propriedades dos filmes finos. A figura 2.3.3 mostra também que no sistema binário de AlO_y a evolução das razões atômicas de C_O/C_{Al} não é tão suave como a observada no sistema de AlN_x, como se pode concluir através da rápida formação de compostos quase-estequiométricos de Al₂O₃, para pressões parciais de O₂ acima de 4.2×10^{-2} Pa. Neste caso, pode-se observar uma transição muito acentuada na razão atômica de C_O/C_{Al} de 0.59 para 1.6, apenas fazendo variar a pressão parcial de gás reativo (O₂) de 3.6×10^{-2} Pa para 4.2×10^{-2} Pa.

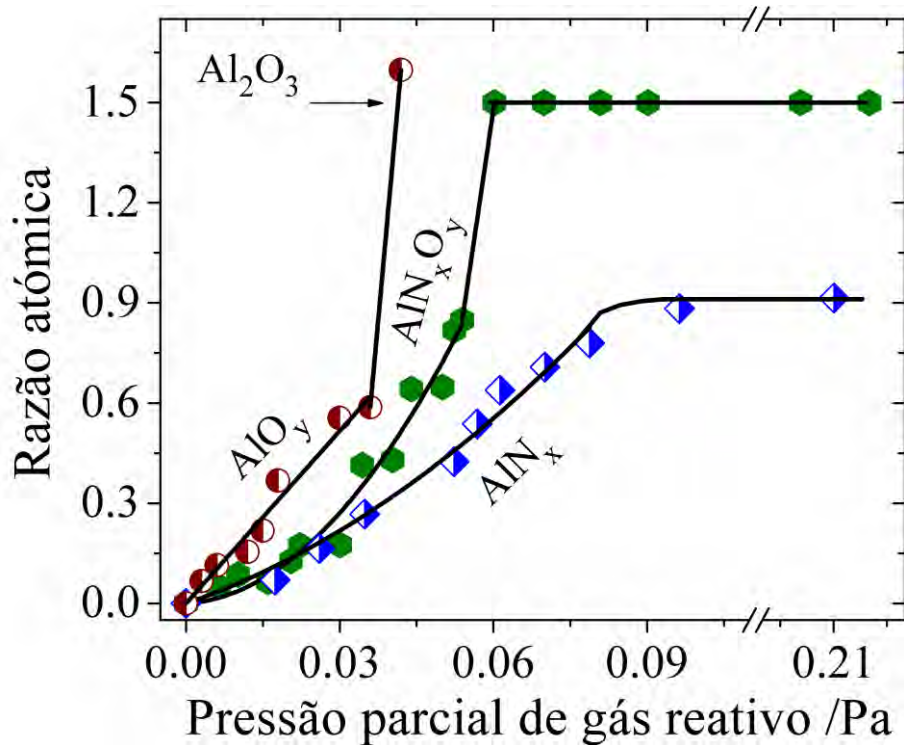


Figura 2.3.3 – Razão entre a concentração (% atômica) de elementos não metálicos (N e/ou O) e a de alumínio (Al), em função da pressão parcial de gás reativo: O_2 no sistema de AlO_y , N_2 no sistema de AlN_x e N_2+O_2 (17:3) no sistema de AlN_xO_y .

Em contraste com o comportamento do sistema AlO_y , pode-se observar um aumento mais suave da razão da concentração de elementos não-metálicos sobre alumínio nos filmes de AlN_xO_y , até pressões parciais de N_2+O_2 iguais a $5.4 \times 10^{-2} Pa$, correspondendo à formação de filmes com razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} até um valor máximo de 0.85. Por outro lado, a partir de uma certa pressão parcial crítica de gás reativo, tanto no sistema de AlO_y como no de AlN_xO_y , ocorre a formação de compostos quase-estequiométricos de Al_2O_3 .

As composições químicas dos três sistemas de filmes estão também representadas no diagrama ternário da figura 2.3.4, juntamente com as posições dos compostos base como o AlN e o Al_2O_3 , bem como a de um oxinitreto de alumínio comercial ($\gamma-Al_{41}N_8O_{51}$) [39]. Através da análise do diagrama fica claro que é possível obter filmes com diferentes composições químicas, simplesmente modificando o valor da pressão parcial de gás reativo dentro da câmara de deposição. No caso dos sistemas binários, AlN_x e AlO_y , os filmes produzidos têm composições entre o alumínio puro e o composto químico estequiométrico, que tem mais tendência para se formar, ou seja, AlN e Al_2O_3 , respectivamente. No caso

CAPÍTULO 2

particular do sistema de AlN_xO_y , é possível verificar que no diagrama ternário os filmes localizam-se dentro de um triângulo definido pelos vértices correspondentes às posições dos compostos de Al, AlN e Al_2O_3 .

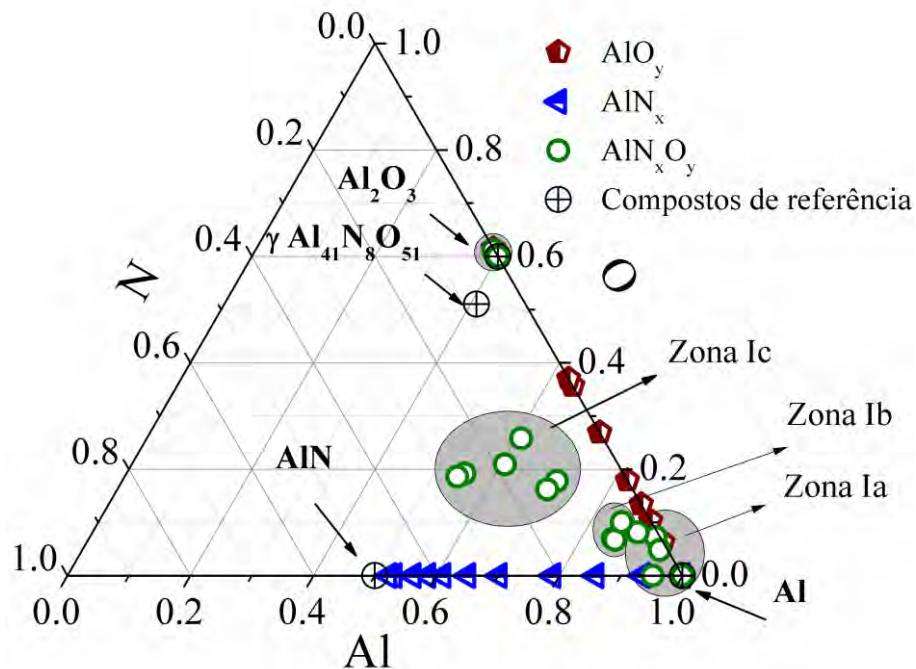


Figura 2.3.4 – Diagrama ternário para as amostras do sistema de AlN_xO_y , onde foram colocadas também as amostras dos sistemas binários, AlN_x e AlO_y .

Um olhar mais atento para a evolução dos coeficientes x (C_N/C_{Al}) e y (C_O/C_{Al}) dos sistemas binários, AlN_x e AlO_y , bem como do sistema ternário AlN_xO_y , pode ser feito através da visualização das figuras 2.3.5(a) e (b). Estas duas figuras mostram, respectivamente, a evolução dos valores de x e y em função da pressão parcial de gás reativo correspondente a $4.6 \times 10^{-2} Pa$, no caso do N_2 , e $0.8 \times 10^{-2} Pa$, para o O_2 . Estas pressões parciais de N_2 e O_2 correspondem a 85% e a 15% da pressão máxima de N_2+O_2 usada para produzir os compostos sub-estequiométricos de AlN_xO_y , ou seja, $5.4 \times 10^{-2} Pa$. As regiões sombreadas correspondem a valores de pressão parcial de N_2+O_2 , a partir dos quais ocorreu a formação de filmes de Al_2O_3 .

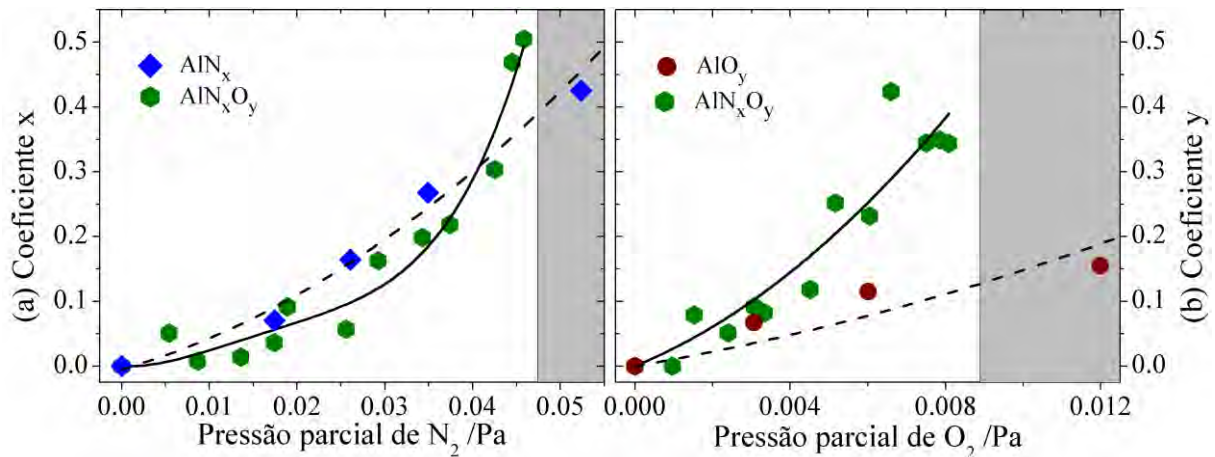


Figura 2.3.5 – Comparação entre os sistemas binários e ternário no que diz respeito ao **(a)** coeficiente x e **(b)** ao coeficiente y. Os intervalos de pressões parciais de N₂ e O₂ usados correspondem à fração de cada um dos gases na mistura reativa, ou seja, 85% de N₂ e 15% de O₂. As regiões sombreadas correspondem às condições experimentais que deram origem a filmes de alumina (Al₂O₃) quase-estequiométrica usando a mistura reativa (N₂+O₂).

De acordo com a figura 2.3.5(a) pode-se observar que, para a mesma pressão parcial de N₂, os valores do coeficiente x (C_N/C_{Al}) no sistema ternário de AlN_xO_y são próximos dos obtidos no sistema binário de AlN_x. Este comportamento seria espectável uma vez que, em ambos os casos, os filmes foram depositados usando atmosferas ricas em azoto. No caso dos filmes de AlN_xO_y, para além da formação de nitretos, o alumínio disponível tem uma grande tendência para formar ligações com o oxigénio disponível, devido à maior reatividade deste comparativamente ao azoto, mesmo que o O₂ esteja em pouca quantidade. Por outro lado, a figura 2.3.5(b) mostra que para a mesma pressão parcial de O₂, os valores do coeficiente y (ou razão atómica de C_O/C_{Al}) são tendencialmente superiores no sistema de AlN_xO_y, quando comparados com os valores encontrados nos filmes de AlO_y. A principal razão para este facto estará relacionada com o efeito do envenenamento do alvo, discutido na secção 1.3.1. No caso do sistema ternário, a grande quantidade de azoto presente na câmara está a envenenar parcialmente o alvo de alumínio, reduzindo o seu rendimento de pulverização, o que provoca um aumento da razão atómica C_O/C_{Al} . No entanto, no sistema de AlO_y, para o intervalo de pressões parciais considerado, o alvo de alumínio está “limpo” (modo metálico) e, então, o rendimento de pulverização será sempre bastante mais elevado, comparativamente ao sistema de AlN_xO_y. Assim, a quantidade de átomos de alumínio a chegar ao substrato, e disponível para formar compostos, é relativamente elevada,

CAPÍTULO 2

resultando em baixas razões atômicas de C_{O}/C_{Al} no caso dos filmes de AlO_y . A condição do alvo também explica o motivo pelo qual a pressão parcial de O_2 para preparar filmes de Al_2O_3 quase-estequiométrica é superior no sistema binário, cerca de $4 \times 10^{-2} Pa$, do que no sistema ternário, onde a alumina se forma para pressões de O_2 acima de $0.9 \times 10^{-2} Pa$. Este comportamento é reforçado quando se analisam e comparam as taxas de deposição dos filmes de AlO_y , que são tendencialmente superiores (até 40%) às verificadas nos sistemas de AlN_x e AlN_xO_y (ver figura 1.3.8).

2.3.2. Ligação química

A partir da análise dos resultados de *RBS* foi possível estimar a composição química quantitativa dos filmes produzidos e correlacionar a sua evolução com as características da deposição. Com efeito, foi possível confirmar e mesmo refinar o agrupamento dos vários filmes de AlN_xO_y em diferentes zonas, de acordo com as suas razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} , em estreita correlação com a evolução observada no seu tipo de crescimento, taxas de deposição e condição do alvo. Este refinamento dos vários grupos de filmes pode ser descrito por (i) um primeiro grupo de filmes, zona Ia, caracterizado por um elevado teor de alumínio, seguido de (ii) um grupo de filmes em que a concentração de elementos não metálicos se torna mais importante, zona de transição (ou zona T, que inclui as zonas Ib e Ic) e ainda (iii) um grupo de filmes, zona II-C, com composições químicas que sugerem a formação de alumina (Al_2O_3) quase-estequiométrica, dadas as suas razões atômicas (C_{N+O}/C_{Al}) e o baixo teor (residual) de azoto.

Com o objetivo de fazer uma análise mais detalhada do tipo de filmes produzidos e das principais características que possam justificar os diferentes comportamentos, que serão apresentados nos capítulos que se seguem, foi realizado um estudo detalhado dos estados químicos presentes nas várias amostras, utilizando a técnica de *XPS*. Para o efeito, foi produzida uma série de filmes de AlN_xO_y , com composições químicas representativas de cada uma das zonas mencionadas.

Na figura 2.3.6 estão representados os espectros de *XPS* onde se podem observar as linhas correspondentes à ionização das orbitais Al-2p e Al-2s. As estequiometrias das amostras estão indicadas no gráfico, em como a zona à qual pertencem.

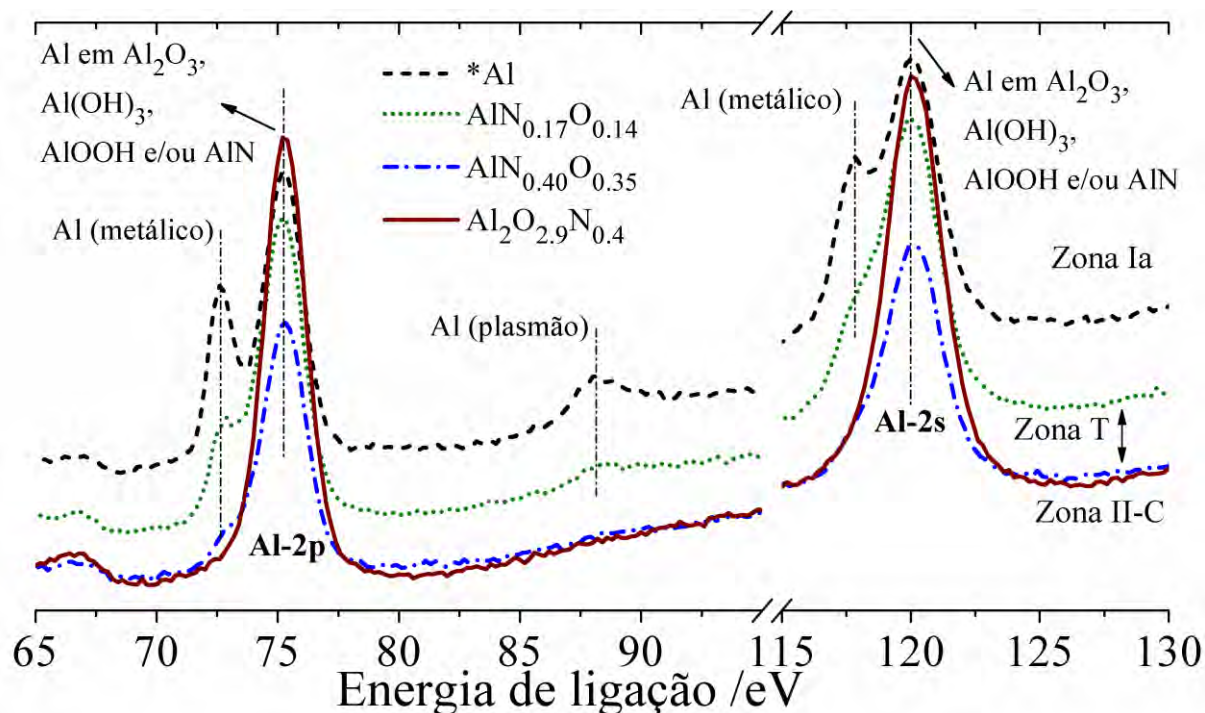


Figura 2.3.6 – Espectros XPS de amostras representativas do sistema de AlN_xO_y , correspondente à ionização das orbitais Al-2p e Al-2s.

O filme depositado com uma pressão parcial de gás reativo de valor intermédio em relação aos utilizados para depositar os filmes indexados à zona Ia, revelou concentrações de oxigénio e azoto abaixo do limite de deteção do equipamento (*RBS*), significando que a sua concentração de N+O é inferior a 5 % (percentagem atómica). Este filme, indicado na figura 2.2.6 como *Al, indexado à zona Ia, apresenta picos centrados em valores de cerca de 73 eV e 118 eV. Os valores encontrados estão de acordo com os valores da energia de ligação do eletrão da orbital 2p e da orbital 2s do alumínio metálico [18, 40, 41], respetivamente, o que sugere a existência de alumínio metálico no filme (Al com número de oxidação 0, Al^0), tal como seria de esperar. É possível também identificar dois picos adjacentes àqueles dois, em energias de ligação de 75 eV e 120 eV, correspondendo a desvios da energia de ligação de cerca de 2 eV em ambos os casos, que poderão corresponder às orbitais Al-2p e Al-2s no óxido de alumínio (Al_2O_3), bem como a outros estados de oxidação do Al em $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou AlOOH [42]. A deteção dos picos correspondentes ao alumínio oxidado seria espetável, uma vez que este metal tem uma tendência natural para se oxidar (reagindo facilmente com o oxigénio, mas também com água [42]), formando uma camada relativamente estável de Al_2O_3 na sua superfície. O facto

CAPÍTULO 2

de se detetar alumínio puro no filme não significa que este esteja exposto diretamente ao ar, mas que, muito provavelmente, a espessura do filme de óxido [43] é inferior à profundidade de escape dos fotoelétrões que, de acordo com Papparazzo [44], têm um livre percurso médio de pouco mais de 2 nm, quando o feixe incidente tem uma energia de ~ 1 keV.

O facto mais relevante dos resultados de *XPS* é que os picos correspondentes ao Al^0 podem também ser detetados nas amostras indexadas à zona de transição (amostras com estequiometrias de $\text{AlN}_{0.17}\text{O}_{0.14}$ e $\text{AlN}_{0.40}\text{O}_{0.35}$), sugerindo a existência de alumínio metálico também nestes filmes, apesar da concentração de elementos não metálicos começar a ser mais significativa. Foi também possível observar, nas amostras indexadas à zona Ia e à zona de transição, o pico correspondente à perda de energia dos fotoelétrões devido ao plasmão de volume do alumínio. Esta linha aparece aos 88 eV, correspondendo a uma energia de plasmão de $E_B = 88 \text{ eV} - 73 \text{ eV} = 15 \text{ eV}$, em acordo com os valores de referência para a perda de energia dos eletrões, devido ao plasmão de volume [18, 19]. A presença de picos desviados, novamente a 75 eV e 120 eV, nas amostras indexadas à zona de transição, significa a possibilidade de existência dos compostos mencionados para o caso da amostra da zona Ia (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ e AlOOH), bem como de nitreto de alumínio (AlN), já que as energias de ligação das orbitais Al-2p e Al-2s, no AlN , encontradas na literatura, são também muito próximas daqueles valores [45, 46]. A presença de ligações Al-N nos filmes da zona de transição é demonstrada através dos resultados de *XPS*, que se podem observar na figura 2.3.7(a), nomeadamente o pico centrado a uma energia de aproximadamente 397 eV, que corresponde à energia de ligação da orbital N-1s no AlN [46]. Recorrendo ao programa *XPSPEAK41*, foi possível separar este pico de um outro muito próximo, centrado a cerca de 399 eV, que normalmente é atribuído a ligações N-O no AlN [45, 47]. Este pico de oxinitreto foi também observado noutros sistemas, como os de oxinitretos de silício [48] e de titânio [49], bem como em filmes de oxinitreto de zircónio, depositados usando o mesmo sistema de deposição [8]. Na figura 2.3.7(b) é possível observar um pico a cerca de 531 eV, que corresponde à formação do óxido [50], não se excluindo a presença de água adsorvida na superfície [42].

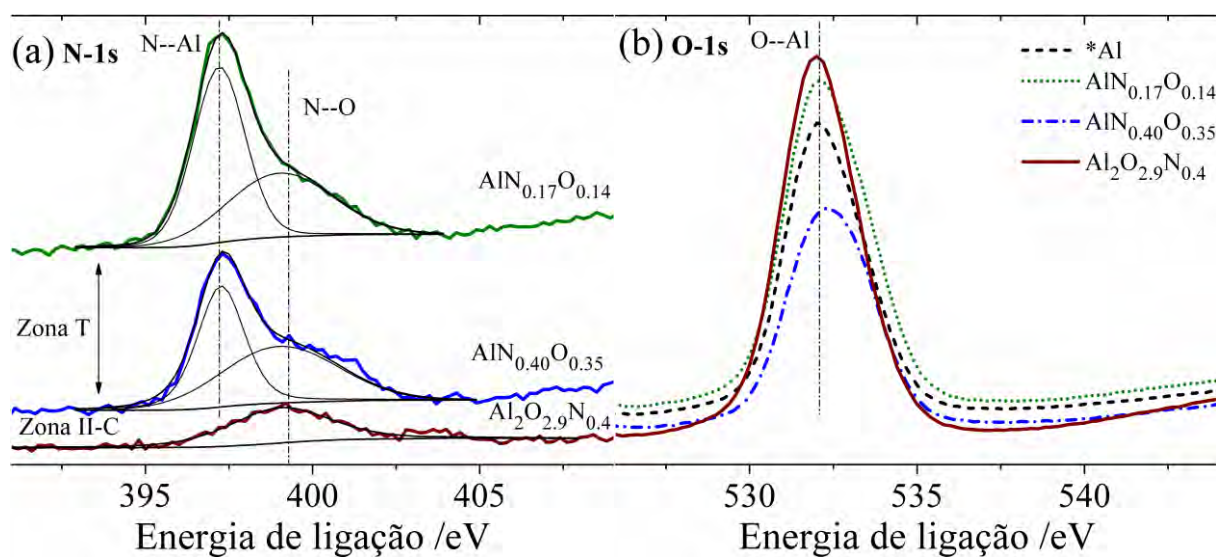


Figura 2.3.7 – Espectro *XPS* de amostras representativas do sistema de AlN_xO_y , correspondente à ionização das orbitais (a) N-1s e (b) O-1s.

No que concerne à amostra representativa da zona II-C, verificou-se o desaparecimento do pico correspondente ao Al metálico, figura 2.3.6, bem como do pico do Al em Al-N, figura 2.3.7(a), o que é consistente com a própria estequiometria do filme. Este resultado aponta para que este filme seja do tipo alumina, com uma concentração residual de azoto (na margem de erro da técnica de análise). De facto, tal como observado nos filmes indexados à zona de transição, foi possível identificar um pico aos 399 eV na amostra de $\text{Al}_2\text{O}_{2.9}\text{N}_{0.4}$ (zona II-C) que poderá corresponder também ao “pico do oxinitreto”. Isto pode significar que o azoto residual, que pode estar presente nos filmes da zona II-C, estará a estabelecer preferencialmente ligações N-O.

A análise *REELS*, figura 2.3.8, permitiu identificar os picos de perda de energia devido ao plasmão de volume, E_1 e E_2 (equação 2.1.1), em acordo com os valores de referência [18, 20]. Estes picos são evidentes na amostra de *Al, mas muito desvanecidos nas amostras da zona de transição. Os picos de perda de energia dos eletrões, evidenciados na figura 2.3.8 e identificados como E_s , podem ser devidos ao plasmão de superfície. O desvio em relação ao valor de referência, que é de $E_s = 10.9$ eV [20, 44], estará relacionado com o facto de o alumínio não estar exposto ao ar, mas sim em contacto com uma matriz dielétrica de Al_2O_3 , o que provoca uma alteração do valor de energia de perda dos eletrões, devido ao plasmão de superfície, em relação ao alumínio puro [17, 36].

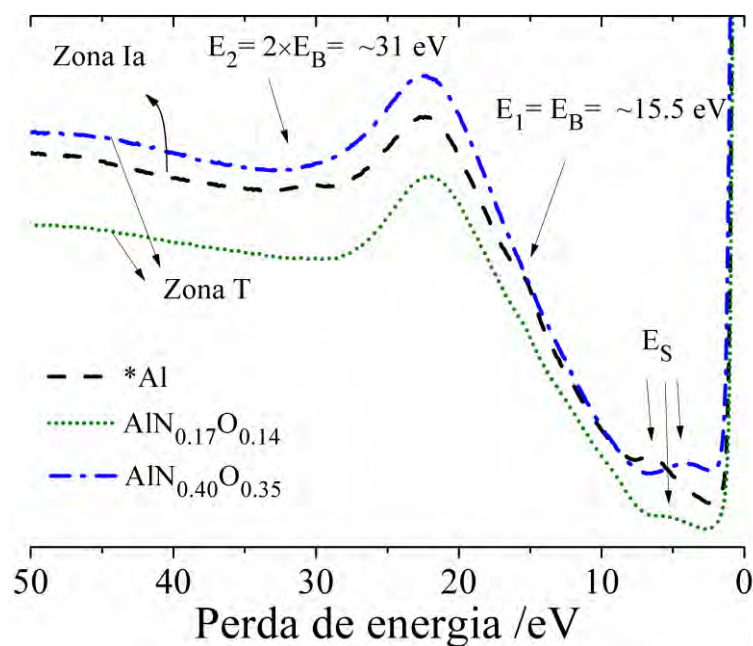


Figura 2.3.8 – Espectro de perda de energia dos elétrons (*REELS*) de amostras representativas do sistema de AlN_xO_y .

A análise da ligação química (*XPS*) e dos sinais dos plasmões (*XPS* e *REELS*), apesar de ser muito superficial (1-10 nm), possibilitou obter informação qualitativa sobre o tipo de espécies químicas presentes nos filmes, complementando a análise por *RBS*. Este conjunto de resultados veio confirmar a existência de três grupos diferentes de amostras, em concordância com a evolução das razões atômicas dos filmes de AlN_xO_y , cujas tendências de evolução estão também em acordo com as relações observadas nas características da deposição. Um resultado bastante relevante foi a detecção de alumínio metálico nos filmes indexados à zona de transição, o que poderá influenciar de forma determinante as respostas dos filmes. Por outro lado, a análise de *XPS* revelou ligações N-O correspondentes ao oxinitreto de alumínio, nomeadamente nos filmes representativos da zona de transição, mas também no filme com estequiometria do tipo Al_2O_3 (zona II-C).

2.4. CONCLUSÕES

Os filmes de oxinitreto de alumínio, AlN_xO_y , revelaram composições químicas cuja variação em função da pressão parcial de gás reativo (N_2+O_2) se pode correlacionar com as características da deposição. Com efeito, os filmes depositados com o alvo (cátodo) no

regime I, em que se assistiu a um gradual envenenamento do alvo, apresentam concentrações de elementos químicos, que variam quase linearmente com o aumento da pressão parcial de N_2+O_2 . Enquanto a concentração de alumínio (Al) diminui, as concentrações de azoto (N) e oxigénio (O) aumentam gradualmente, no entanto, a concentração de elementos não metálicos é sempre inferior à de alumínio, correspondendo a razões atômicas de $C_{N+O}/C_{Al} \leq 0.85$. A transição para um alvo composto (envenenado), regime II, é acompanhada por uma mudança significativa na composição química dos filmes, passando estes a ter estequiometrias muito próximas da alumina (Al_2O_3), como já seria de esperar. Uma análise atenta das razões atômicas dos filmes sub-estequiométricos (definindo filme sub-estequiométrico sempre que $C_{N+O}/C_{Al} < 1$) permitiu correlacionar a sua evolução com as zonas identificadas no capítulo 1, tendo por base as características da deposição. Assim, as razões atômicas (C_{N+O}/C_{Al}) dos filmes indexados à zona Ia têm valores que chegam a 0.13, os da zona Ib têm valores a rondar os 0.17-0.18, ao passo que os da zona Ic têm valores que ascendem a 0.85. As zonas Ib e Ic, juntas, constituem uma zona de transição, em que os filmes manifestam um crescimento do tipo “couve-flor”, entre os filmes mais metálicos (que apresentam um crescimento colunar) e os filmes de Al_2O_3 quase-estequiométrico (que são mais densos e sem um tipo de crescimento bem definido).

Em relação ao tipo de espécies químicas presentes nos filmes de AlN_xO_y , as análises de XPS e de REELS sugerem a existência de alumínio metálico nos filmes indexados às zonas Ia e de transição, mas não nos filmes da zona II-C. Será então de esperar que os filmes da zona Ia sejam compostos por uma matriz de alumínio metálico com pequenas inclusões de óxidos e de nitretos. Por outro lado, no caso dos filmes indexados à zona de transição, a concentração de elementos químicos não metálicos é mais importante e os resultados sugerem várias possibilidades, tais como a formação nitretos de alumínio dopados com oxigénio, $AlN_x(O)$, em alguns casos, e óxidos de alumínio dopados com azoto, $AlO_y(N)$, em outros, ou ainda alumínio metálico rodeado por óxido/nitreto ou oxinitreto de alumínio.

Este conjunto de resultados permite concluir que é, então, possível obter um largo gradiente de composições químicas usando, simplesmente, diferentes fluxos de mistura reativa durante a produção de cada amostra, o que será espectável que se venha a traduzir na obtenção de diferentes respostas (elétricas, óticas, funcionais) e, assim, abrir um conjunto vasto de possíveis aplicações consoante a composição química.

CAPÍTULO 2

Referências

- [1] H. Holleck, MATERIAL SELECTION FOR HARD COATINGS, J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films, 4 (1986) 2661-2669.
- [2] M. Ohring, Material Science of Thin Films (Deposition & Structure), Academic Press, 2002.
- [3] R. Chang, Química, McGraw-Hill, 1994.
- [4] D. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2005.
- [5] R. Franchy, Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxynitride films on metal and metal alloy surfaces, Surface Science Reports, 38 (2000) 195-294.
- [6] P. Carvalho, J.M. Chappe, L. Cunha, S. Lanceros-Mendez, P. Alpuim, F. Vaz, E. Alves, C. Rousselot, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, Influence of the chemical and electronic structure on the electrical behavior of zirconium oxynitride films, Journal of Applied Physics, 103 (2008) 104907.
- [7] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres, Nature, 441 (2006) 325-328.
- [8] P. Carvalho, J.M. Chappe, L. Cunha, S. Lanceros-Mendez, P. Alpuim, F. Vaz, E. Alves, C. Rousselot, J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, Influence of the chemical and electronic structure on the electrical behavior of zirconium oxynitride films, Journal of Applied Physics, 103 (2008) 104907-104915.
- [9] P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, L. Cunha, C.J. Tavares, C. Moura, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau, E. Le Bourhis, J.P. Riviere, J.F. Pierson, O. Banakh, Structural, electrical, optical, and mechanical characterizations of decorative ZrOxNy thin films, Journal of Applied Physics, 98 (2005) 023715-023718.
- [10] S. Venkataraj, O. Kappertz, R. Jayavel, M. Wuttig, Growth and characterization of zirconium oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering, Journal of Applied Physics, 92 (2002) 2461-2466.
- [11] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, P. Goudeau, J.P. Riviere, K. Pischow, J. de Rijk, Structural, optical and mechanical properties of coloured TiNxOy thin films, Thin Solid Films, 447-448 (2004) 449-454.
- [12] N.M.G. Parreira, T. Polcar, N. Martin, O. Banakh, A. Cavaleiro, Optical and Electrical Properties of W-O-N Coatings Deposited by DC Reactive Sputtering, Plasma Processes and Polymers, 4 (2007) S69-S75.
- [13] S.H. Mohamed, E.R. Shaaban, Investigation of the refractive index and dispersion parameters of tungsten oxynitride thin films, Materials Chemistry and Physics, 121 (2010) 249-253.
- [14] R. Arvinte, J. Borges, R.E. Sousa, D. Munteanu, N.P. Barradas, E. Alves, F. Vaz, L. Marques, Preparation and characterization of CrNxOy thin films: The effect of composition and structural features on the electrical behavior, Applied Surface Science, 257 (2011) 9120-9124.
- [15] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, P. Goudeau, J.P. Riviere, Preparation of magnetron sputtered TiNxOy thin films, in: S.a.C. Technology (Ed.) Eight International Conference on Plasma Surface Engineering, 2003, pp. 197-203.
- [16] N.M.G. Parreira, N.J.M. Carvalho, F. Vaz, A. Cavaleiro, Mechanical evaluation of unbiased W-O-N coatings deposited by d.c. reactive magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 6511-6516.
- [17] J.M. Pitarke, V.M. Silkin, E.V. Chulkov, P.M. Echenique, Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons, Reports on Progress in Physics, 70 (2007) 1.

- [18] P.M. Attekum, J.M. Trooster, Bulk- and surface-plasmon-loss intensities in photoelectron, Auger, and electron-energy-loss spectra of Al metal, *Physical Review B*, 18 (1978) 3872-3883.
- [19] D.Y. Smith, B. Segall, Intraband and interband processes in the infrared spectrum of metallic aluminum, *Physical Review B*, 34 (1986) 5191.
- [20] P. Jiricek, I. Bartos, J. Zemek, W.S.M. Werner, Reflection electron energy loss spectroscopy of aluminum, *Surface Science*, 604 (2010) 1006-1009.
- [21] W.S.M. Werner, A. Ruocco, F. Offi, S. Iacobucci, W. Smekal, H. Winter, G. Stefani, Role of surface and bulk plasmon decay in secondary electron emission, *Physical Review B*, 78 (2008) 233403.
- [22] W.-K. Chu, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, 1978.
- [23] E. Rutherford, The Scattering of alpha and beta Particles by Matter and the Structure of the Atom, *Philos. Mag.*, 21 (1911) 669-688.
- [24] R.E. Whan, *ASM Handbook Volume 10 - Materials Characterization*, in, 1992.
- [25] N.P. Barradas, C. Jeynes, R.P. Webb, Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data, *Applied Physics Letters*, 71 (1997) 291-293.
- [26] N.P. Barradas, C. Jeynes, M.A. Harry, RBS/simulated annealing analysis of iron-cobalt silicides, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 136-138 (1998) 1163-1167.
- [27] N.P. Barradas, C. Jeynes, K.P. Homewood, B.J. Sealy, M. Milosavljevic, RBS/simulated annealing analysis of silicide formation in Fe/Si systems, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 139 (1998) 235-238.
- [28] A. Einstein, Generation and conversion of light with regard to a heuristic point of view, *Ann. Phys.-Berlin*, 17 (1905) 132-148.
- [29] R. Nix; An introduction to surface chemistry; Endereço: <http://goliath.emt.inrs.ca/surfsci/links.html#xps>, Acedido em 01/2013.
- [30] D. Briggs, J.T. Grant, *Surface Analysis by Auger and x-Ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications, 2003.
- [31] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* Academic Press, San Diego, 1998.
- [32] FriMat; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); Endereço: <http://frimat.unifr.ch/frimat/en/page/488/>, Acedido em 01/2013.
- [33] J.C.S. Fernandes, R. Picciochi, M. Da Cunha Belo, T. Moura e Silva, M.G.S. Ferreira, I.T.E. Fonseca, Capacitance and photoelectrochemical studies for the assessment of anodic oxide films on aluminium, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4701-4707.
- [34] W.S.M. Werner, M. Hayek, INFLUENCE OF THE ELASTIC-SCATTERING CROSS-SECTION ON ANGLE-RESOLVED REFLECTION ELECTRON-ENERGY-LOSS SPECTRA OF POLYCRYSTALLINE Al, Ni, Pt AND Au, *Surf. Interface Anal.*, 22 (1994) 79-83.
- [35] W.S.M. Werner, Electron transport in solids for quantitative surface analysis, *Surf. Interface Anal.*, 31 (2001) 141-176.
- [36] P.E. Batson, Surface Plasmon Coupling in Clusters of Small Spheres, *Physical Review Letters*, 49 (1982) 936-940.
- [37] M. Torrel, L. Cunha, M.I. Vasilevskiy, E. Alves, N.P. Barradas, A. Cavaleiro, F. Vaz, Nanocomposite Thin Films Resulting from Au Nanoclusters Dispersed in Titanium Oxide Dielectric Matrixes: the Surface Plasmon Resonance Effect, in: A. Hashim (Ed.) *Advances in Nanocomposite Technology*, 2011.

CAPÍTULO 2

- [38] N. Jacobson, Use of Tabulated Thermochemical Data for Pure Compounds, *Journal of Chemical Education*, 78 (2001) 814.
- [39] J.J. Guo, K. Wang, T. Fujita, J.W. McCauley, J.P. Singh, M.W. Chen, Nanoindentation characterization of deformation and failure of aluminum oxynitride, *Acta Materialia*, 59 (2011) 1671-1679.
- [40] A. Nylund, I. Olefjord, Surface analysis of oxidized aluminium. 1. Hydration of Al₂O₃ and decomposition of Al(OH)₃ in a vacuum as studied by ESCA, *Surf. Interface Anal.*, 21 (1994) 283-289.
- [41] G.E. McGuire, Schweitz.Gk, T.A. Carlson, STUDY OF CORE ELECTRON BINDING-ENERGIES IN SOME GROUP IIIA, VB, AND VIB COMPOUNDS, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2450-2453.
- [42] S. Thomas, P.M.A. Sherwood, Valence band spectra of aluminum oxides, hydroxides, and oxyhydroxides interpreted by X.alpha. calculations, *Analytical Chemistry*, 64 (1992) 2488-2495.
- [43] T.E. Graedel, CORROSION MECHANISMS FOR ALUMINUM EXPOSED TO THE ATMOSPHERE, *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) C204-C212.
- [44] E. Paparazzo, XPS, AES and EELS studies of Al surfaces, *Vacuum*, 62 (2001) 47-60.
- [45] J.C. Sánchez-López, M.D. Alcalá, C. Real, A. Fernández, The use of X-ray photoelectron spectroscopy to characterize fine AlN powders submitted to mechanical attrition, *Nanostructured Materials*, 11 (1999) 249-257.
- [46] R. Dalmau, R. Collazo, S. Mita, Z. Sitar, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Aluminum Nitride Surface Oxides: Thermal and Hydrothermal Evolution, *Journal of Electronic Materials*, 36 (2007) 414-419.
- [47] P.W. Wang, J.-C. Hsu, Y.-H. Lin, H.-L. Chen, Nitrogen bonding in aluminum oxynitride films, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 4211-4214.
- [48] I.H. Rama, J.T. Philip, G.R. Kimberly, M. Bikas, A.A. Sergio, Growth and surface chemistry of oxynitride gate dielectric using nitric oxide, *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 2882-2884.
- [49] D. Jaeger, J. Patscheider, A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, In press (2012).
- [50] T.L. Barr, An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals, *The Journal of Physical Chemistry*, 82 (1978) 1801-1810.

CAPÍTULO 3

MICROESTRUTURA

3.1. INTRODUÇÃO

A microestrutura é uma característica importante de qualquer sistema de filmes finos, uma vez que constitui um dos fatores que determinarão as propriedades dos materiais. Por sua vez, as características microestruturais dos filmes dependem da composição e ligação química, bem como das condições de deposição (figura 2.1.1 do capítulo anterior). De acordo com vários estudos relacionados com a estrutura física de filmes finos, depositados por *PVD*, desenvolvidos por J. A. Thornton [1], R. Messier e coautores [2], P. Barna e M. Adamik [3] e revistos por I. Petrov e coautores [4] e por S. Mahieu e coautores [5], a microestrutura dos filmes depende de vários parâmetros. Os mais importantes são a pressão do gás de trabalho, o material que constitui o filme, os fluxos e energias das partículas incidentes, a temperatura de crescimento dos filmes (discutida na seção 1.3.4) e as características do próprio substrato (limpeza, cristalinidade e orientação cristalina) [6]. Todas estas variáveis vão também influenciar a cristalinidade dos filmes depositados, que podem ser não cristalinos (amorfo), monocristalinos, policristalinos (cristais com diferentes orientações ou textura) ou uma mistura de fases amorfas com fases cristalinas. Assim, os filmes podem exibir uma grande variedade de microestruturas, que habitualmente são caracterizadas em termos de cristalinidade, tamanho de grão e respetiva orientação cristalográfica, defeitos da rede, textura, densidade, morfologia e composição das fases cristalinas [4, 5, 7].

CAPÍTULO 3

3.1.1. Estrutura cristalina

Um material é cristalino quando os átomos ou iões de um sólido se organizam num padrão tridimensional que se repete no espaço. Alguns exemplos são os metais, como o Al, e materiais cerâmicos, como o AlN e o Al₂O₃. A estrutura dos cristais é, habitualmente, descrita como uma rede constituída por um grupo de átomos, ou iões, que constituem uma célula unitária que se repete no espaço. O tamanho e forma da célula unitária podem ser descritos por três vetores de rede (\vec{a} , \vec{b} e \vec{c}) e três ângulos (α , β e γ), de acordo com o esquema da figura 3.1.1.

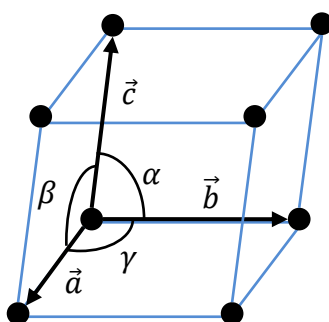


Figura 3.1.1 – Representação da célula unitária.

Sistema de cristalização	Eixos	Ângulos entre eixos	Tipos de rede	Exemplos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Centrada no volume (<i>bcc</i>) Centrada na face (<i>fcc</i>)	Diamante (C); Si; Al, Au e Ag (<i>fcc</i>); <i>Spinel-AlON</i> ; TiN; γ -Al ₂ O ₃
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Centrada no volume (<i>bct</i>)	<i>Wulfenite</i> - PbMoO ₄
Ortorrômico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple Centrada no volume Centrada na base Centrada na face	<i>Epsomite</i> - MgSO ₄ .7H ₂ O <i>Olivine</i> - (Mg,Fe) ₂ SiO ₄
Romboédrico ou Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	Simple	Quartzo (SiO ₂); Safira (α -Al ₂ O ₃); κ -Al ₂ O ₃
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple	Mg (<i>hcp</i>); ZnS e Al (<i>Wurtzite</i>); χ -Al ₂ O ₃
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Simple Centrada na base	<i>Halotrichite</i> - FeAl ₂ (SO) ₄ .22H ₂ O θ -Al ₂ O ₃
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	Simple	<i>Tantite</i> - Ta ₂ O ₅

Tabela 3.1.1 – Classificação das redes cristalinas por sistema de cristalização.

Existem sete sistemas diferentes de cristalização, com algumas variações na célula unitária, dando origem a catorze tipos de estruturas ordenadas (células unitárias), que descrevem todas as redes cristalinas possíveis (tabela 3.1.1) [8, 9].

Na figura 3.1.2 são apresentadas algumas estruturas de materiais conhecidos e diretamente relacionados com este trabalho (AlN - *wurtzite*, AlON - *spinel*, Al₂O₃).

Habitualmente, os filmes finos depositados por técnicas *PVD* não são monocristalinos, sendo constituídos por cristais de diferentes tamanhos e orientações, com fronteiras de grão (policristalinos), ou, então, sem uma estrutura ordenada (amorfo), resultando numa grande variedade de microestruturas que induzem diferentes propriedades. Por exemplo, o AlN amorfo apresenta certas vantagens em termos de propriedades elétricas, relativamente ao material policristalino, devido à diminuição das fronteiras de grão [10]. Outro exemplo é a alumina (Al₂O₃), que pode apresentar diversas estruturas cristalinas [9, 11], mas quando depositada em filme, é comum ser amorfa (um “vidro”), ou seja, possui uma estrutura atômica que não se repete no espaço. Estas diferenças irão induzir diferentes propriedades estruturais e químicas [12], bem como elétricas [13, 14] e óticas [15-17].

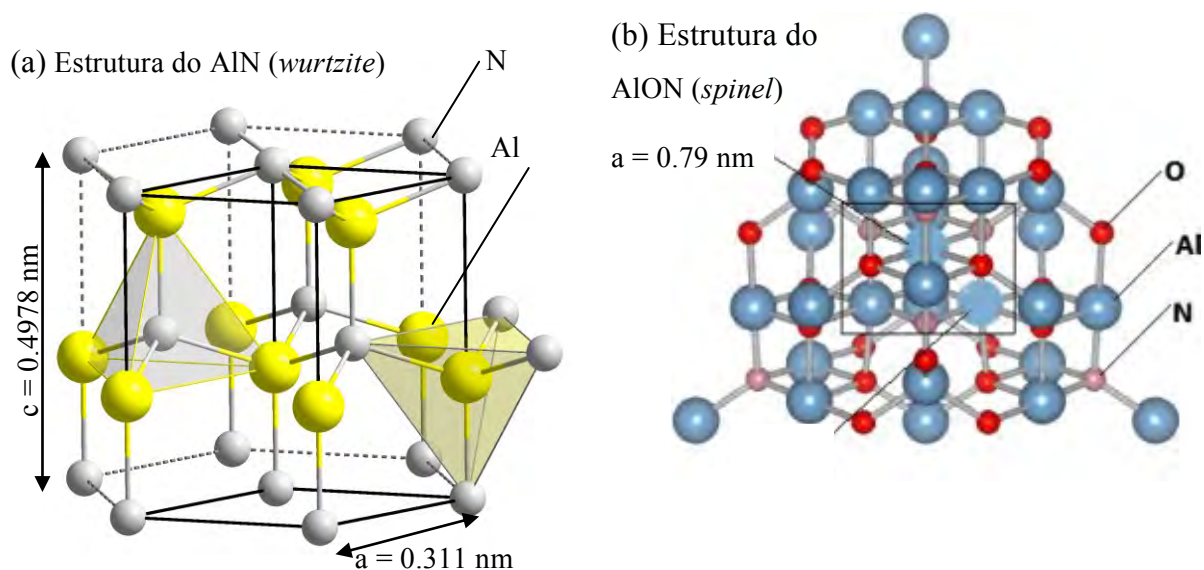


Figura 3.1.2 – (a) Exemplo de uma estrutura hexagonal (*wurtzite*), como a do AlN; (b) Estrutura cúbica (*spinel*) do Oxinitreto de Alumínio (AlON) - imagem reimpressa da revista *Chemical Physics Letters*; Vol. 494 (*issues* 4-6); O. U. Okeke, J. E. Lowther; *Elastic constants of oxynitride aluminum spinel phases*; pág. 323-325; ©2010, com permissão da Elsevier.

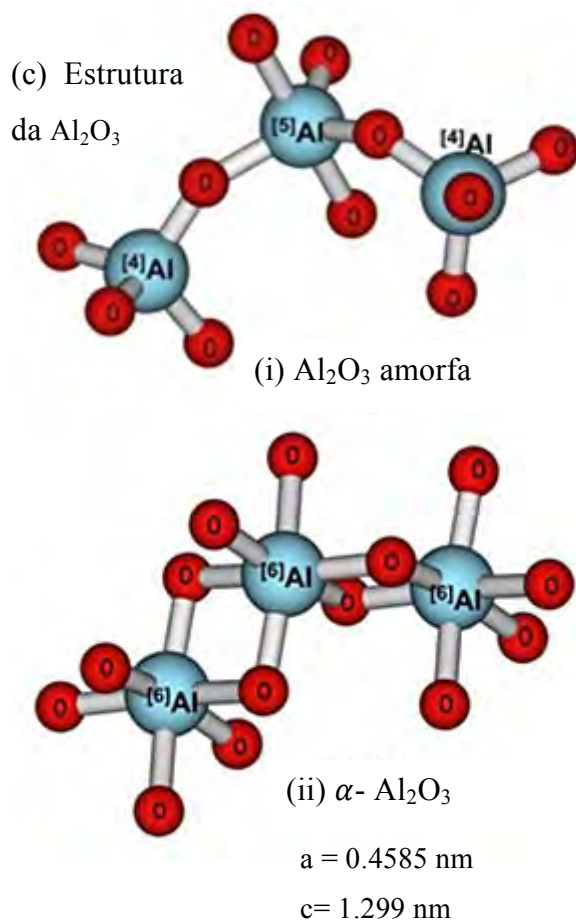


Figura 3.1.2 (cont.) – (c)-(i) Estrutura da alumina amorfa e (ii) estrutura trigonal da alumina (fase mais estável) - imagem reimpressa com permissão da Macmillan Publishers Ltd: Nature Publishing Group, [Lee, S.K., Lee, S.B., Park, S.Y., Yi, Y.S. & Ahn, C.W. Structure of amorphous aluminium oxide. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 095501 (2009)], ©2009.

3.1.2. Modelos de estrutura de zonas

Para classificar os filmes, de acordo com as suas características microestruturais, usam-se, habitualmente, modelos de estrutura de zonas (*structure zone models, SZM*), que tentam relacionar a evolução microestrutural desenvolvida durante o crescimento do filme com os parâmetros de deposição.

O modelo de estrutura de zonas mais referenciado é o proposto por J. A. Thornton [1, 18], para filmes depositados por pulverização, e que resulta da modificação do modelo proposto por Movchan e Demchishin [19], aplicado a filmes produzidos por evaporação. Os parâmetros fundamentais do modelo de Thornton são o quociente entre a temperatura de

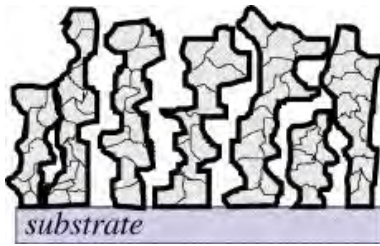
deposição (T_s), e a temperatura de fusão do material a depositar (T_m), bem como a pressão do gás ($p_{gás}$) de trabalho. De acordo com o modelo, existe uma correlação empírica entre estes dois parâmetros (T_s/T_m e $p_{gás}$) e o tipo de microestruturas que o filme pode desenvolver.

Os modelos de estrutura de zonas [2, 3, 18, 19] foram revistos por I. Petrov e coautores em 2003 [4] e, mais recentemente, por S. Mahieu, D. Depla e coautores [5, 6], que propõem uma extensão aos modelos anteriores – *extended structure zone model* [5]. O modelo proposto por Mahieu e coautores [5] também classifica os filmes de acordo com a sua microestrutura. No entanto, os autores ressaltam que a referência à temperatura homóloga (T_s/T_m) deve ser evitada, visto que os processos de crescimentos dos filmes são controlados pelo fluxo de energia total para a superfície do filme em crescimento e não pela temperatura do substrato. O modelo é constituído por cinco zonas, algumas das quais com equivalência ao modelo de Thornton, e as suas principais características estão resumidas na figura 3.1.3.

No caso dos filmes depositados por pulverização catódica (ou outras técnicas *PVD*), a temperatura de crescimento do filme é, geralmente, baixa (abaixo dos 200 °C) [4] e, neste caso, a mobilidade das espécies que chegam ao substrato é muito reduzida, o que implicará uma evolução microestrutural em regiões próximas do ponto de embate. Por outro lado, os filmes são sintetizados, na maioria dos casos, fora do equilíbrio termodinâmico, o que, de acordo com Petrov e coautores [4], permite a formação de fases metastáveis e estruturas “artificiais”, tais como multicamadas e materiais nanoestruturados. Deste modo, o filme depositado não é necessariamente o mais estável, mas sim o cineticamente mais favorável, podendo ser constituído por fases não-cristalinas (amorfos), bem como por estruturas ordenadas com diferentes orientações preferenciais de crescimento (materiais policristalinos).

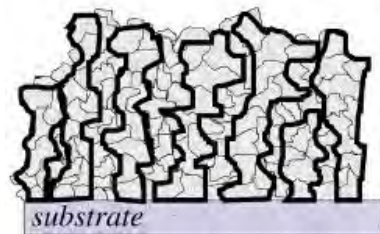
As diferenças observadas no processo de produção (capítulo 1) e na composição e ligação química dos filmes (capítulo 2) são suscetíveis de induzir diferentes microestruturas, tornando-se fundamental realizar uma análise a nível estrutural e morfológico, bem como composicional das fases presentes, para se poder compreender melhor as propriedades dos filmes.

CAPÍTULO 3



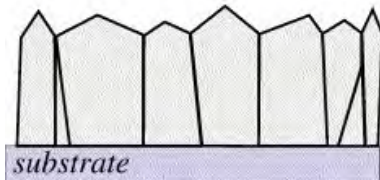
Zona 1 (equivale à primeira zona do modelo de Thornton, 'zone I'):

- Os átomos têm pouca ou nenhuma mobilidade;
- Deposição "balística", em que os átomos ficam no sítio de embate (*hit-and-stick growth*);
- Crescimento colunar com vazios;



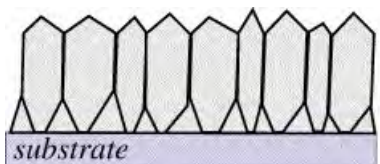
Zona 2 (segunda zona do modelo de Thornton, 'zone I'):

- Semelhante à zona 1, mas com um contínuo bombardeamento do filme por partículas energéticas, que provoca o "enchimento" dos vazios com material;
- Crescimento colunar com fronteiras de grão;
- Filmes tipicamente amorfos.
- A transição da zona 1 para a zona 2 não pode ser feita à custa do aumento de temperatura.



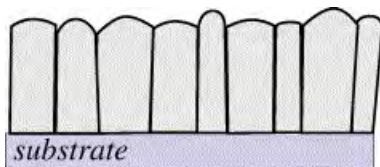
Zona 3:

- O acréscimo de temperatura aumenta a mobilidade dos átomos, começando a ocorrer processos de nucleação e crescimento de ilhas cristalinas;
- Não há difusão de um grão para o outro;
- As colunas são separadas com fronteiras de grão (e não vazios);
- As colunas terminam com os planos cristalinos de menor taxa de crescimento;
- Verifica-se a formação de grãos com diferentes orientações (filme policristalino).



Zona 4 (terceira zona do modelo de Thornton, 'zone II'):

- A temperatura é ainda maior, o que permite que os átomos possam difundir de um grão para outro;
- Verifica-se crescimento de cristais;
- As colunas têm forma de V e também terminam com os planos cristalinos de menor taxa de crescimento;
- Formam-se grãos policristalino com uma orientação preferencial (dada pela direção de crescimento mais rápido);



Zona 5 (terceira zona do modelo de Thornton, 'zone II'):

- Pode haver recristalização dos cristais devido às elevadas temperaturas;
- Formam-se colunas mais perfeitas do que nas restantes zonas;
- A estrutura é homogênea ao longo da espessura do filme;
- Formam-se grãos policristalinos com orientação preferencial (dada pela menor energia de superfície).

Figura 3.1.3 – Resumo do modelo de estrutura de zonas proposto por S. Mahieu e coautores.

Imagens reimpressas da revista *Thin Solid Films*, Vol. 515 (*issue* 4), S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse; *Biaxial alignment in sputter deposited films*; pag. 1229-1249; ©2006, com permissão da Elsevier.

3.2. DETALHES EXPERIMENTAIS E ALGUMAS CONSIDERAÇÕES ACERCA DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

3.2.1. Difração de raios-X (*XRD*)

A difração de raios-X (*X-ray diffraction, XRD*) apresenta-se como uma importante técnica para o estudo estrutural das amostras, uma vez que permite obter informações acerca das fases cristalinas presentes, da orientação preferencial dos cristais, do tamanho médio desses cristais (tamanho de grão), do parâmetro de rede, entre outras. Numa análise de *XRD*, a amostra é sujeita à irradiação por um feixe de raios-X, com comprimentos de onda comparáveis às constantes de rede do material. Assim, é utilizada radiação bastante mais energética, cerca de 8.0415 keV (1.5418 Å, Cu-K_α), do que, por exemplo, no caso do *XPS*, onde é usado um feixe de raios-X de 1.2536 keV ($\lambda = 0.00989$ Å, Mg-K_α). É uma técnica não-destrutiva e não necessita de especial preparação das amostras, pelo que é bastante utilizada no campo da Física dos Materiais [20].

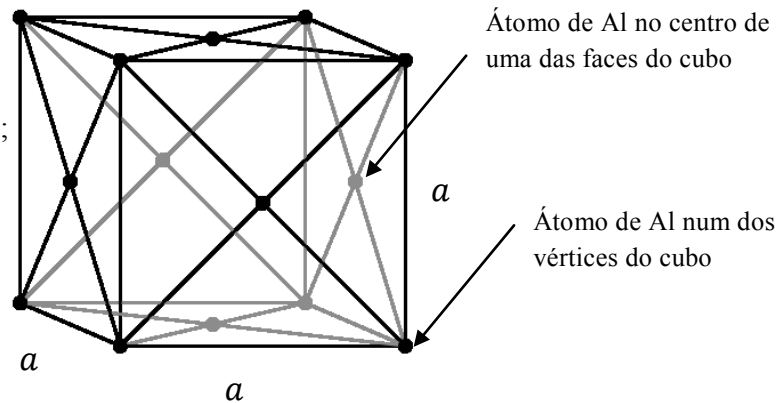
Quando a estrutura do material a analisar é ordenada, como acontece nos cristais, os átomos ou iões que o constituem estão organizados de acordo com uma determinada estrutura cristalina (ver tabela 3.1.1). Por exemplo, no alumínio monocristalino, os átomos organizam-se num estrutura cúbica de faces centradas (*face centered cubic, fcc*), na qual os átomos de Al estão distribuídos pelos vértices de um cubo e pelo centro de cada uma das faces, como pode ser observado no esquema da figura 3.2.1(a). O cubo representado será, então, o sólido geométrico que se repete pelo cristal de alumínio, sendo caracterizado por uma constante, a , que se designa por parâmetro de rede (aresta do cubo).

Cada conjunto de 3 átomos não colineares pode definir um plano cristalino, que pode ser identificado pelos seus índices de Miller, $\langle h k l \rangle$, que são número inteiros usados (em cristalografia) para identificar os vários planos possíveis [8].

CAPÍTULO 3

(a) Estrutura do Al monocristalino

Cúbica de faces centradas;
Parâmetro de rede:
 $a = 0.40495 \text{ nm}$.



(b) Difração de Raios-X

d_{hkl} : distância interplanar;
 2θ : ângulo de difração;
 $2 \times d_{hkl} \sin \theta$: diferença de percurso.

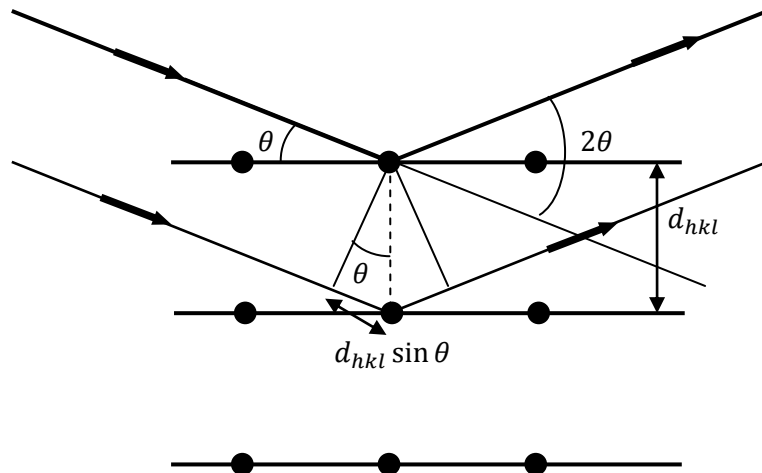


Figura 3.2.1 – (a) Representação de uma estrutura cúbica de faces centradas (*fcc*) e (b) condição de difração de Bragg para um conjunto de planos com espaçamento d_{hkl} .

Os índices de Miller, no caso de estruturas cúbicas como a do Al, relacionam-se com o parâmetro de rede, a , e com a distância interplanar, d_{hkl} , através da equação [8]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{Eq. 3.2.1}$$

Quando os fótons de radiação X incidem no material, com um certo ângulo θ , figura 3.2.1(b), eles podem colidir elasticamente com os átomos que o constituem e ser refletidos segundo o mesmo ângulo [8, 21]. Se o material for cristalino, o feixe de radiação pode ser refletido pelo plano mais próximo, bem como pelos planos paralelos ao primeiro. No entanto, o feixe refletido no segundo plano percorre uma maior distância do que o feixe refletido no primeiro plano. A diferença de percurso é dada por $2 \times d_{hkl} \sin \theta$, como pode ser observado a partir do esquema da figura 3.2.1(b). A radiação refletida pelos sucessivos

planos interfere construtivamente, quando a diferença de percurso for um múltiplo do comprimento de onda, λ , da radiação incidente, de acordo com:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Eq. 3.2.2}$$

A equação 3.2.2 traduz a Lei de Bragg [8] e só é válida quando $\lambda \leq 2d$. Deste modo, a ocorrência de um pico de difração num difractograma de raios-X resulta da interferência construtiva entre as ondas eletromagnéticas refletidas pelos diferentes planos cristalinos.

Habitualmente, a análise é efetuada na geometria de Bragg-Brentano (modo simétrico), na qual se faz variar o ângulo de incidência em relação ao plano da amostra, θ , e se coloca o detetor na direção de difração, 2θ . Nesta geometria, apenas os planos paralelos à superfície plana do substrato estarão em posição de Bragg, pelo que no difractograma só aparecerão os picos correspondentes à difração de raios-X por esses planos, designando-se por orientações preferenciais. De acordo com os ângulos de difração, 2θ (que aparecem no difractograma), aplica-se a equação 3.2.2 para determinar a distância interplanar, d_{hkl} . Depois, comparam-se os valores de d_{hkl} (no caso de vários picos) com as bases de dados cristalográficas, como por exemplo a do *NIST-ICSD (National Institute of Standards and Technology-Inorganic Crystal Structure Database)*, para identificar quais foram os planos cristalinos, $\langle h k l \rangle$, paralelos à superfície da amostra, a provocar a difração de raios-X (orientações preferenciais). Para determinar o parâmetro de rede, a , no caso de uma estrutura cubica, aplica-se a equação 3.2.1.

Para a análise de *XRD* dos filmes de AlN_xO_y foi utilizado um equipamento Philips PW 1710, usando uma fonte Cu-K α (1.5418 Å), na configuração Bragg-Brentano, do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho (DCT-UM). No caso dos filmes de AlN_x e AlO_y foi usado um equipamento PANalytical X'Pert Pro-MPD, também no DCT-UM.

Para avaliar o tamanho dos grãos cristalinos recorreu-se a um programa de utilização livre (*WinFit* 1.4, 2003), que permite fazer o ajuste dos picos de difração usando a função *Pearson VII* [22-24] que, através de métodos baseados no uso das transformadas de Fourier [25, 26] e/ou na largura integral de um pico de difração [27], permite estimar o tamanho de grão [28]. Neste caso, utilizou-se o método baseado na largura integral, que parte do princípio que o alargamento dos picos de difração resulta de três efeitos: (i) tamanho dos

CAPÍTULO 3

“domínios coerentes de difração” (tamanho de grão), (ii) microdeformações da rede cristalina e (iii) componente instrumental [27].

3.2.2. Microscopia eletrónica de varrimento (*SEM*)

A microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy, SEM*) é uma técnica que permite, frequentemente, uma primeira inspeção da amostra, através da obtenção de imagens com uma elevada resolução e numa gama alargada de ampliações, quando comparada com um microscópio ótico. Através do varrimento por um feixe de eletrões, com energias típicas entre 2 a 50 keV [29], numa pequena área da amostra, são desencadeados vários processos que resultam da interação do feixe com o material, dos quais se destacam, a emissão de eletrões (secundários, retrodifundidos, *Auger*) e de raios-X (figura 3.2.2).

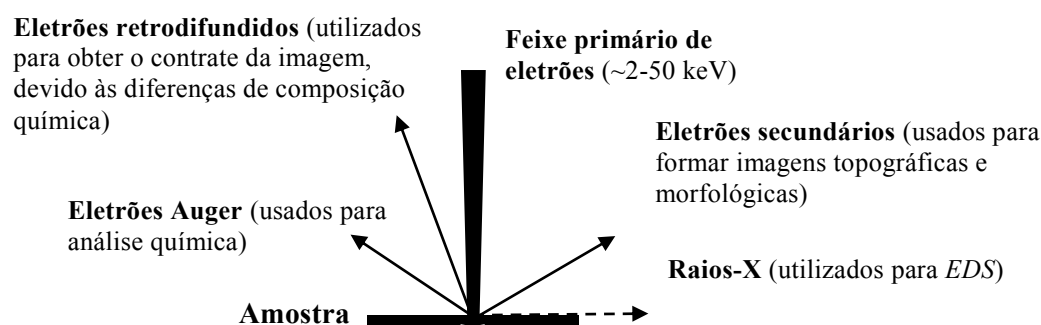


Figura 3.2.2 – Representação esquemática dos vários tipos de interações que podem ocorrer entre o feixe de eletrões e a amostra, durante a microscopia eletrónica de varrimento (*SEM*).

Os eletrões retrodifundidos resultam de colisões elásticas entre os eletrões do feixe e os núcleos atômicos, sendo, então, detetados com energias semelhantes à do feixe incidente. Os eletrões secundários resultam de colisões inelásticas entre os eletrões do feixe e os eletrões mais fracamente ligados aos núcleos atômicos (tipicamente da banda de condução do material). Os eletrões ejetados nestes eventos inelásticos são projetados num monitor, e/ou numa película fotográfica, formando uma “imagem” da superfície da amostra em estudo. Esta técnica possibilita o estudo da topografia da amostra, bem como obter imagens em secção transversal e, deste modo, permite estudar o tipo de crescimento dos filmes e

estimar espessuras. Também é possível obter imagens a partir dos eletrões retrodifundidos, embora a resolução seja bastante inferior. O contraste obtido na imagem formada a partir dos eletrões retrodifundidos é consequência das diferenças de composição química, uma vez que a probabilidade de ocorrerem colisões elásticas encontra-se diretamente relacionada com o número atómico.

Os eletrões incidentes na amostra podem, também, sofrer colisões inelásticas com eletrões das camadas mais internas dos átomos e causar ionização. Ao ser ejetado, o eletrão deixa uma lacuna que pode ser ocupada por um eletrão, que, eventualmente, transita de uma camada mais externa. Esta transição do eletrão para um estado de mais baixa energia é acompanhada por emissão de energia, que pode ser sob a forma de um fóton, com um comprimento de onda na gama dos raios-X, ou um segundo eletrão (eletrão *Auger*), que resulta da absorção desse fóton por um eletrão de uma camada externa. O espectro dos eletrões *Auger*, com energias cinéticas típicas entre 20 a 2500 eV, é característico para cada elemento químico e, então, a deteção destes eletrões pode ser usada para análise química de superfície. O comprimento de onda dos fótons (raios-X) emitidos é, também, característico de cada elemento químico, podendo o sinal detetado ser utilizado para realizar uma microanálise qualitativa e quantitativa elementar, através da técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (*Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS* ou *EDX*).

Como referido na secção 1.2.5, a técnica de *SEM* foi utilizada para estimar as espessuras das amostras e para obter imagens em secção transversal para o estudo morfológico dos filmes. Estas análises foram realizadas no Departamento de Ciência da Terra da Universidade do Minho, com recurso a um microscópio eletrónico de modelo *Leica Cambridge S360*.

3.2.3. Microscopia de força atómica (*AFM*)

A microscopia de força atómica (*atomic force microscopy, AFM*) [30, 31] consiste numa técnica que permite estudar a topografia da superfície das amostras e, como o nome indica, depende das forças de interação (atrativas e repulsivas) entre a superfície da amostra e uma ponta fina. Num dos seus modos de operação, o modo de contacto intermitente (*tapping mode*) [32], a ponta, que está ligada a uma haste, é colocada a oscilar muito próxima da superfície da amostra. A distância é bastante pequena, pelo que a ponta pode sentir forças atrativas, mas também repulsivas, tocando intermitentemente na superfície do

CAPÍTULO 3

filme. Durante o varrimento da amostra, a ponta vai encontrar variações em profundidade que provocam a alteração da amplitude de oscilação da ponta. A alteração da amplitude de oscilação da ponta pode, então, ser utilizada para obter um perfil topográfico da superfície da amostra [27].

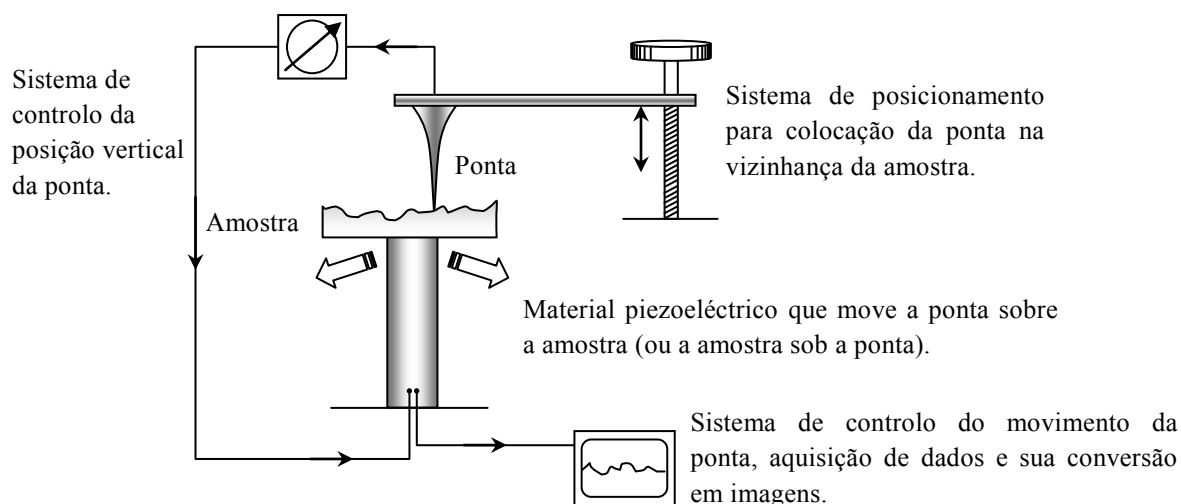


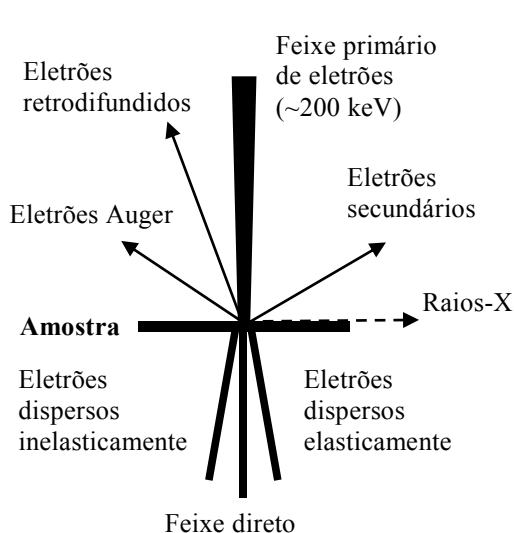
Figura 3.2.3 – Esquema de um sistema de microscopia de força atômica (*AFM*).

O equipamento utilizado para obter imagens topográficas das amostras analisadas foi o microscópio MultiMode STM, controlado pelo sistema *NanoScope III (tapping mode)*, do Departamento de Ciência da Terra da Universidade do Minho. As imagens de *AFM* foram processadas usando o programa WSxM [33] que permitiu também estimar o valor quadrático médio (*root mean square, rms*) da rugosidade das superfícies dos filmes analisados.

3.2.4. Microscopia eletrónica de transmissão (*TEM*)

As técnicas de *SEM*, *XRD* e *AFM* são importantes para realizar o estudo morfológico, estrutural e topográfico das amostras, mas a microscopia eletrónica de transmissão (*TEM*) permite ir mais longe nessa análise, na medida em que possibilita obter informações mais detalhadas sobre áreas bastante pequenas da amostra ($< 1 \mu\text{m}^2$). É uma técnica considerada ímpar, uma vez que permite a obtenção de imagens de alta resolução e, simultaneamente, obter informação química e cristalográfica de pequenas regiões da amostra [20].

Para uma análise de *TEM*, é necessário, em primeiro lugar, que a amostra seja suficientemente fina para ser atravessada por um feixe de elétrons (eletronicamente transparente). Para cumprir este requisito é, por conseguinte, necessário realizar uma preparação bastante cuidada e minuciosa da amostra a analisar, através do método da “sanduíche” [34] (um dos mais utilizados), que vai possibilitar a observação da sua secção transversal numa área que inclui o substrato, a interface substrato/filme e o filme. No microscópio eletrónico, a amostra é sujeita a um feixe de elétrons com energias que podem ir até às centenas de keV. A maioria dos elétrons atravessa a amostra, podendo não sofrer qualquer tipo de colisão no seu trajeto, formando o feixe direto; outros sofrem apenas colisões inelásticas, perdendo alguma da sua energia, mas a sua trajetória não sofre alterações significativas (feixe de elétrons dispersos inelasticamente). Por outro lado, outra fração de elétrons sofre colisões elásticas com o material, com uma perda de energia pouco significativa, mas com uma grande alteração na sua trajetória, podendo ser recolhidos como elétrons retrodifundidos. Se o desvio na trajetória dos elétrons, após colidirem elasticamente com os núcleos atômicos, for relativamente pequeno, eles podem ser recolhidos também do outro lado da amostra (elétrons dispersos elasticamente), produzindo padrões de difração de elétrons (elétrons difratados). Alguns dos vários tipos de interações entre o feixe de elétrons incidente e o material podem ser observados na figura 3.2.4.



Interação dos elétrons com o material

1- Elásticas (Ex.: elétrons retrodifundidos, elétrons difratados):

(i) o elétron abandona a amostra com a mesma energia inicial, formando o feixe direto (usado em imagens de campo claro);

(ii) o elétron sofre deflexão devido a interações de Coulomb, perdendo uma quantidade de energia desprezável, formando o feixe de elétrons dispersos elasticamente (utilizado em imagens de campo escuro e em difração de elétrons).

2- Inelásticas:

(i) o elétron transfere energia para a amostra e, consequentemente, vários sinais podem ser medidos: raios-X, elétrons Auger e secundários, plasmões, etc.

(ii) os elétrons dispersos inelasticamente são usados para produzir os espectros *EELS* e *ELNES*.

Figura 3.2.4 – Representação esquemática dos vários tipos de interações que podem ocorrer, entre o feixe de elétrons e a amostra, durante a microscopia eletrónica de transmissão (*TEM*).

CAPÍTULO 3

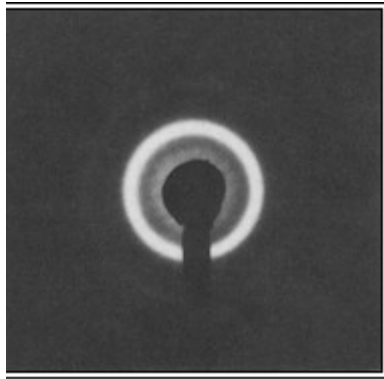
As imagens formadas a partir de *TEM* podem ser obtidas em “campo claro” (*bright field, BF*) ou em “campo escuro” (*dark field, DF*). No primeiro caso, imagem *BF*, apenas os elétrons do feixe direto são utilizados para formar a imagem. Então, o material cristalino constituinte do filme, que está em condições de difração, aparece escuro sobre um fundo claro. As zonas em condições de difração (cristalinas) são as que fornecem o contraste à imagem. No segundo caso, imagem *DF*, apenas os elétrons difratados por planos cristalinos $\langle h k l \rangle$ específicos, são usados para formar a imagem. Neste caso, o material em condições de difração aparece claro sobre um fundo escuro [20, 27]. Será importante realçar também que as partes claras das imagens em *BF* e as partes escuras das imagens em *DF* não corresponderão, necessariamente, a material amorfo, podendo tratar-se de grãos cristalinos, cujos planos $\langle h k l \rangle$ não estão em posição de difração.

3.2.4.1. Difração de elétrons em *TEM*

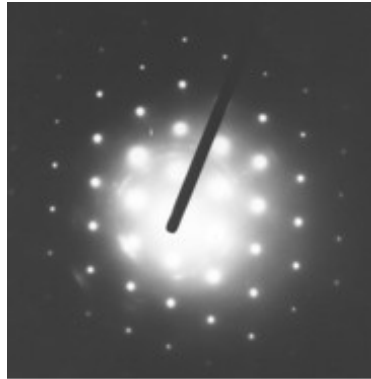
O facto de haver difração de elétrons pelos planos cristalinos do material resulta das características ondulatórias dos elétrons, aplicando-se também a este caso a Lei de Bragg (equação 3.2.2). Assim, a técnica de *TEM* pode, ainda, ser encarada como um complemento à análise de *XRD*. Contudo, no primeiro caso, a área de análise encontra-se na ordem das centenas de nm^2 e, no segundo, é cerca de 1 cm^2 . Por outro lado, o comprimento de onda dos raios-X é cerca de $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, enquanto que o dos elétrons, na técnica de *TEM*, é de aproximadamente $\lambda = 0.0251 \text{ \AA}$ (feixe de 200 keV), o que, de acordo com a Lei de Bragg (equação 3.2.2), implica ângulos de difração 2θ bastante pequenos (na ordem das décimas de grau).

Se os átomos da amostra estão organizados de uma forma aleatória, o material é considerado amorfo e o padrão de difração não apresentará os máximos correspondentes à interferência construtiva, revelando apenas uma imagem difusa em torno de um ponto brilhante central, figura 3.2.5(a). Por outro lado, se a amostra for cristalina, podem-se observar pontos brilhantes ou anéis concêntricos (dependendo da cristalinidade, orientação dos cristais, tamanho de grão, etc.), a uma certa distância do centro [20, 27]. Por exemplo, um material monocristalino produz um padrão de difração com pontos brilhantes, enquanto que um material policristalino produz padrões de difração com pontos brilhantes ao longo de anéis concêntricos, figuras 3.2.5(b) e (c), respetivamente. Se não existir um tipo de

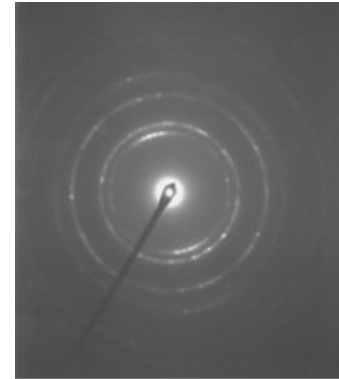
crescimento preferencial do material policristalino, os anéis apresentam brilho constante [27].



(a) Padrão de difração típico de uma amostra amorfa.



(b) Pontos brilhantes correspondentes ao padrão de difração de Si monocristalino (substrato de um filme de Ti). Os anéis difusos correspondem ao Ti.



(c) Padrão de difração de um filme policristalino de $\text{Ti}_{0.85}\text{Si}_{0.15}\text{N}_{1.03}$.

Figura 3.2.5 – Exemplos de padrões de difração típicos de materiais (a) amorfos, (b) monocristalinos e (c) policristalinos.

Para além de permitir determinar distâncias interplanares (d_{hkl}) e estudar a estrutura cristalina do material, a difração de elétrons contribui também para gerar o contraste nas imagens de campo escuro e campo claro (contraste de Bragg).

3.2.4.2. Espectroscopia por perda de energia da estrutura fina próxima dos bordos das bandas de ionização (*ELNES*)

Como referido na secção 2.2.3, a microscopia eletrónica de transmissão permite também realizar uma microanálise química da amostra, através da medição da perda de energia dos elétrons do feixe incidente, devido a interações inelásticas com o material. Este método (*EELS*) é, deste modo, uma importante ferramenta analítica para a caracterização de materiais. O espectro de perda de energia de elétrons é tipicamente constituído por [35, 36]:

(i) um pico de perda nula (*zero loss peak*), que contém, principalmente, os elétrons que atravessaram o material, sem sofrer interações inelásticas, ou que interagiram elasticamente, e, por conseguinte, possuem uma energia igual à do feixe incidente;

CAPÍTULO 3

(ii) uma região de perda baixa (*low loss region*), correspondente à perda de energia dos eletrões (até ~50-100 eV) por interações inelásticas, nomeadamente com os eletrões livres do material (por exemplo, podem ser detetados sinais correspondentes à excitação de plasmões);

(iii) uma região de perdas altas (*high loss region*), na qual aparecem picos pouco intensos, em relação à região anterior, designados por “bordas de ionização” (*ionization edges*), correspondentes à perda de energia dos eletrões (acima de ~50-100 eV), devido à ionização das orbitais do cerne do átomo [35, 37]. Estas bordas de ionização irão aparecer em valores de perda de energia dos eletrões, que são típicas para cada espécie química, sendo, então, possível realizar uma microanálise química do material. Acima do valor da energia de ionização do átomo que constitui o material, todos os valores de perda de energia dos eletrões são possíveis e a análise do espectro de perda de energia (acima da borda de ionização) pode revelar os estados de ligação dos átomos, bem como distâncias interatómicas. A parte do espectro de perda de energia dos eletrões, desde a borda de ionização até cerca de 50 eV acima desse valor, é designada por perda de energia da estrutura fina próxima dos bordos das bandas de ionização (*energy loss near edge structure, ELNES*) [35].

A técnica de *ELNES* pode, então, ser considerada como complementar ao *XPS*, uma vez que, em ambos os casos, existe ionização dos átomos do material a analisar; no primeiro caso, devido ao bombardeamento de eletrões e, no segundo, à incidência de raios-X. Uma das grandes vantagens da técnica de *EELS* consiste no facto de permitir obter mapas da distribuição dos elementos químicos pela amostra. Um exemplo de um espectro *ELNES*, obtido para uma das amostras de AlN_xO_y analisadas, está representado na figura 3.2.6, onde é possível observar a borda de ionização da banda O-K (*O-K edge*), ou orbital O-1s, do oxigénio (em Al_2O_3) com um máximo de intensidade a cerca de 532 eV.

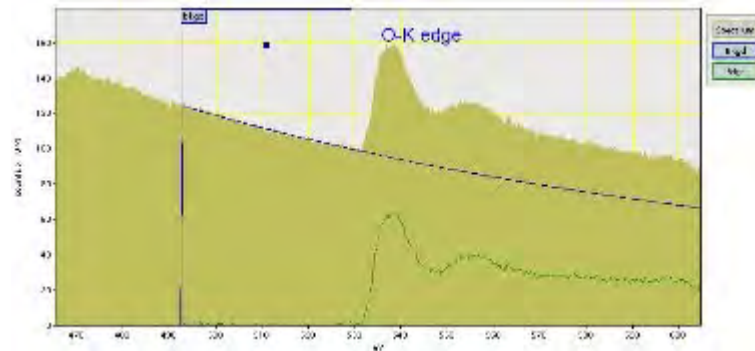


Figura 3.2.6 – Exemplo de um espectro de perda de energia da estrutura fina próxima dos bordos das bandas de ionização (*ELNES*) para a banda O-K (orbital O-1s), de um filme de AlN_xO_y . A borda de ionização aparece a um valor de perda de energia dos elétrons de ~ 531 eV.

As amostras para análise de *TEM* foram preparadas utilizando o método da sanduíche e foram desgastadas até espessuras menores de 10 μm (secção reta). Seguidamente, foram sujeitas a bombardeamento com iões de Árgon (*ion milling*) até ficarem transparentes ao feixe de elétrons. As amostras foram observadas em campo claro (*BF*), campo escuro (*DF*) e em alta resolução (*HRTEM*). Foram, também, analisados os padrões de difração e foi efetuada uma microanálise química por *ELNES*. O equipamento utilizado para *TEM* foi um JEOL 2200-FS, usando um feixe de 200 keV, equipado com um canhão de emissão de campo (*field-emission gun*) e um filtro de energia (*omega*). As análises foram realizadas em algumas amostras, representativas do sistema ternário de oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y), utilizando o equipamento do departamento de Física e Mecânica de Materiais do Instituto *Pprime* da Universidade de Poitiers, França.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Caracterização estrutural

3.3.1.1. Estrutura cristalina

As figuras 3.3.1(a-c) mostram os difractogramas de *XRD* das amostras representativas dos três sistemas, onde se podem observar as diferentes fases cristalinas formadas, bem como o crescimento preferencial dos grãos cristalinos.

CAPÍTULO 3

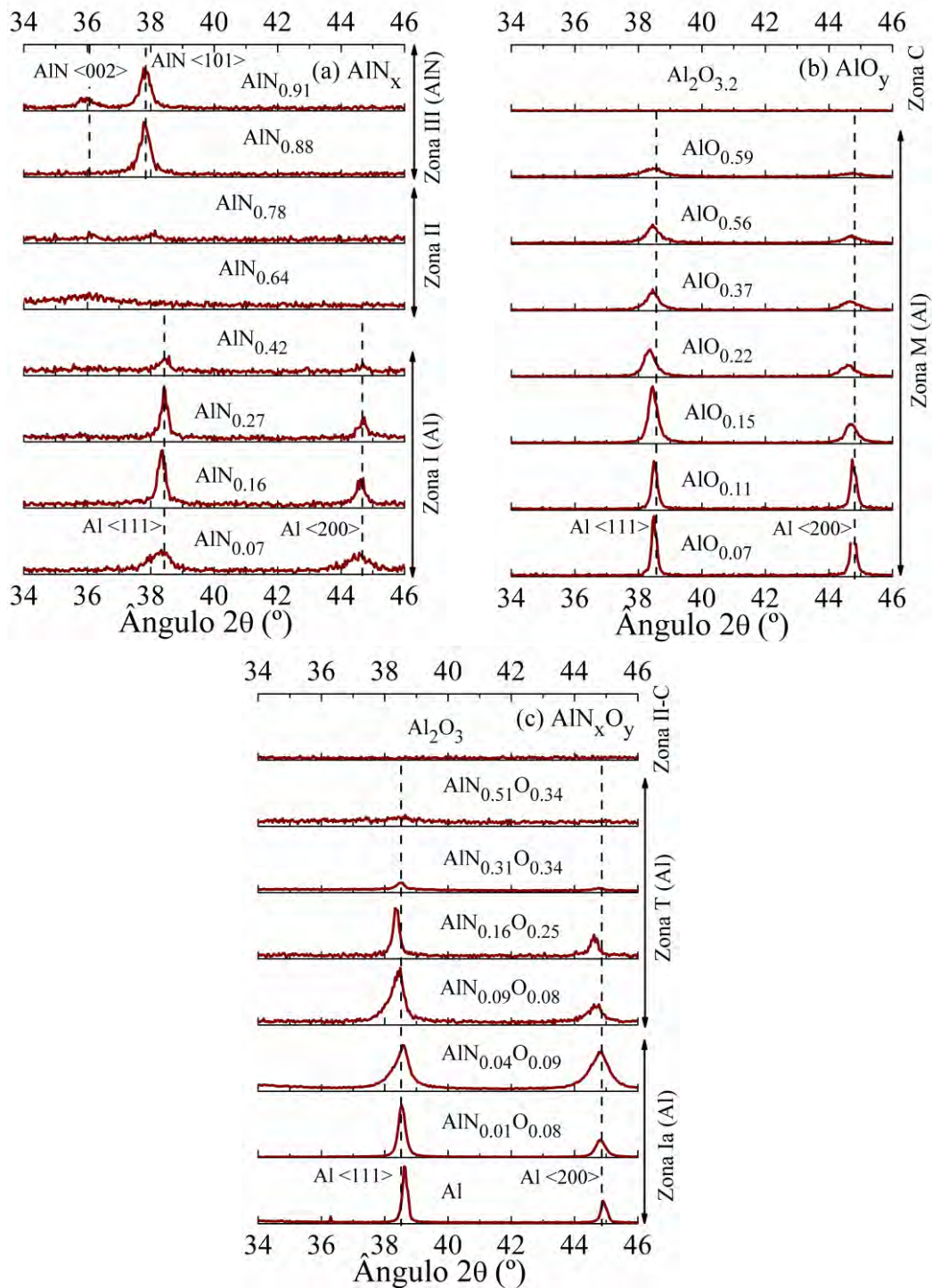


Figura 3.3.1 – Difractogramas de raios-X dos filmes do sistema de (a) AlN_x , (b) AlO_y e (c) AlN_xO_y .

O filme de alumínio (depositado sem gás reativo) exibe a típica estrutura cúbica de faces centradas (*fcc*) do alumínio monocristalino (base de dados ICDS código: 52255) [38], com os picos principais de difração a surgirem nos ângulos 2θ correspondentes aos planos

$\langle 111 \rangle$ e $\langle 200 \rangle$ da estrutura do alumínio. A maior intensidade do pico $\langle 111 \rangle$ constitui uma indicação de alguma orientação preferencial dos grãos cristalinos. Esta orientação preferencial seria espectável de ocorrer, visto que a estrutura do alumínio é cúbica de faces centradas (*fcc*) e, de acordo com I. Petrov e coautores [4], os cristais têm tendência para se orientar de modo a que os planos cristalinos mais densos, $\langle 111 \rangle$ neste caso, fiquem paralelos ao substrato [4].

No capítulo 2, foi possível observar, claramente, a existência de duas tendências de evolução para a composição química do sistema de AlN_x . No entanto, de acordo com a análise de *XRD* efetuada a estes filmes, representada na figura 3.3.1(a), é possível distinguir três zonas diferentes, em estreita correlação com as zonas identificadas na secção 1.3.3. Os resultados obtidos mostram uma estrutura típica do Al, seguida de uma transição para uma estrutura típica do nitreto de alumínio (AlN). A estrutura *fcc* do alumínio é claramente observada para razões atômicas de C_N/C_{Al} até 0.42, embora os picos correspondentes à amostra de $\text{AlN}_{0.42}$ apareçam já muito desvanecidos. Este comportamento, observado na zona I do sistema AlN_x , encontra-se de acordo com investigações anteriores, realizadas por S. Venkataraj e coautores [39], que observaram comportamentos similares. Para filmes com maiores razões atômicas de C_N/C_{Al} , incluídos na zona II, os picos de difração correspondentes ao Al parecem desaparecer, dando origem a picos pouco intensos, correspondentes à estrutura do AlN, nomeadamente amostras com razões atômicas de C_N/C_{Al} entre 0.54 e 0.78. Este comportamento está novamente em concordância com o observado por Venkataraj e coautores [39] ao estudar este mesmo sistema. Quando as razões atômicas aumentam ainda mais, no caso da zona III, os filmes cristalizam numa estrutura hexagonal (*wurtzite*) típica do AlN (base de dados ICSD código: 82790), com uma orientação preferencial $\langle 101 \rangle$, tal como demonstrado por outros autores, utilizando também pulverização reativa magnetron [39-41]. O ângulo de difração correspondente ao plano de difração $\langle 101 \rangle$ foi detetado a $2\theta = 38^\circ$, encontrando-se muito próximo do AlN hexagonal monocristalino ($2\theta = 38.3^\circ$). O plano $\langle 200 \rangle$, que corresponde à orientação segundo o eixo *c* da rede hexagonal, foi também detetado na amostra de nitreto de alumínio quase estequiométrica ($\text{AlN}_{0.91}$) num ângulo de $2\theta = 36^\circ$, de acordo com o valor do AlN monocristalino, que é de $2\theta = 36.3^\circ$.

No caso do sistema de AlO_y , é também possível estabelecer uma correlação entre a composição química dos filmes e a evolução da estrutura cristalina, que pode ser inferida tendo por base os difractogramas representados na figura 3.3.1(b). Esta figura mostra que,

CAPÍTULO 3

para razões atômicas de C_{O}/C_{Al} até 0.59 (zona M), os filmes cristalizam também numa estrutura *fcc* típica do Al, um comportamento muito similar ao que foi observado no outro sistema binário (AlN_x), mas para um maior intervalo de razões atômicas de elementos não-metálicos para alumínio. Apesar destas semelhanças, a estrutura *fcc* do Al encontrada para os filmes sub-estequiométricos de AlO_y , não é tão comum de observar, como no caso do sistema de AlN_x [41-43]. Investigações anteriores, sobre o sistema de AlO_y , desenvolvidas por K. Koski e coautores [11, 43], reportaram a existência de filmes não cristalinos com razões atômicas bem mais próximos do Al_2O_3 (entre 1.3 e 1.7), mesmo depositados com baixos fluxos de O_2 . Mais recentemente, T. Drüsedeu e coautores [41] encontraram resultados semelhantes aos de K. Koski e coautores, usando parâmetros de deposição similares, mas com temperaturas de substrato superiores. Por outro lado, R. Cremer e coautores [44] encontraram uma mistura de alumínio cristalino e $\gamma-Al_2O_3$ (estrutura cúbica), em filmes de AlO_y depositados com fluxos baixos de O_2 , no entanto, com elevadas temperaturas de substrato (~ 525 °C). Ainda no sistema binário de AlO_y , é importante referir que os filmes com estequiometrias próximas da alumina (indexados à zona C) não são cristalinos, uma vez que não se observaram picos de difração, ou seja, os filmes são amorfos. Este resultado, que está de acordo com os estudos mencionados, de K. Koski [11, 43] e T. Drüsedeu [41], seria espectável, uma vez que os filmes foram depositados em condições de pouca mobilidade e a baixa temperatura e, então, os átomos possuem uma energia limitada para formar uma estrutura cristalina de Al_2O_3 , que necessita de temperaturas mais elevadas para se formar [4, 45].

Observando, agora, o comportamento do sistema ternário de AlN_xO_y , verificou-se que os filmes também desenvolveram uma estrutura cristalina típica do alumínio monocristalino, como pode ser constatado através da figura 3.3.1(c). Os picos correspondentes aos planos de difração $\langle 111 \rangle$ e $\langle 200 \rangle$ da estrutura *fcc* do alumínio podem ser encontrados nos filmes atribuídos à zona Ia, bem como nos filmes indexados à zona de transição (zona T). Por outro lado, a estrutura destes filmes está gradualmente a evoluir, revelando uma clara tendência de diminuição da cristalinidade, à medida que as razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} aumentam. A partir da análise da figura 3.3.1(c), é possível observar que os filmes são cristalinos até razões atômicas C_{N+O}/C_{Al} de 0.41 (esta razão atômica corresponde ao filme de composição $AlN_{0.16}O_{0.25}$), sendo pouco cristalinos para razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} entre 0.64 e 0.85, que incluem os filmes de composições $AlN_{0.30}O_{0.34}$ e $AlN_{0.51}O_{0.34}$. O filme quase-estequiométrico de Al_2O_3 revelou padrões de *XRD*

característicos de estruturas amorfas, como pode ser observado a partir do difractograma do filme da zona II-C, figura 3.3.1(c). Mais uma vez, este resultado seria espectável, visto que os filmes foram depositados em condições de pouca mobilidade e a baixa temperatura (cerca de 160 °C, figura 1.3.9).

Salienta-se o facto de os filmes com estrutura *fcc* do tipo Al não apresentarem um desvio significativo dos picos, em relação ao filme de Al, à medida que a concentração de elementos não metálicos aumenta. Este facto pode ser um indício de que não existe uma significativa incorporação de elementos não-metálicos na estrutura do alumínio, sugerindo a possibilidade de existência de grãos de alumínio metálico nos filmes, mesmo naqueles com maiores concentrações de elementos não metálicos. Este comportamento, em especial no sistema de AlN_xO_y , encontra-se totalmente de acordo com os resultados de *XPS* e *REELS* (secção 2.3.2), que também sugeriam a existência de alumínio metálico nos filmes indexados às zonas Ia e T.

É possível, então, observar que as posições dos picos $\langle 111 \rangle$ e $\langle 200 \rangle$, detetados por *XRD*, são sensivelmente iguais para coeficientes x até 0.42, no sistema de AlN_x , e 0.16 no sistema de AlN_xO_y . Acima destes valores de coeficiente x , os picos de difração estão claramente a desaparecer, como pode ser observado nas figuras 3.3.1(a) e (c). Esta perda de cristalinidade, que ocorreu para menores valores do coeficiente x no sistema ternário, encontra-se, muito provavelmente, relacionada com o aumento da concentração de oxigénio nos filmes, uma vez que, de acordo com I. Petrov e coautores [4], a formação de camadas de óxido na superfície dos cristais de Al inibe o crescimento dos grãos cristalinos. Por outro lado, no sistema de AlO_y , a estrutura *fcc* do Al pode ser observada até valores do coeficiente y iguais a 0.59, bastante superior ao valor de $y = 0.25$ obtido para o sistema ternário. Este facto pode indicar que o azoto também desempenha um papel importante na inibição do crescimento dos cristais de Al.

3.3.1.2. Tamanho de grão e parâmetro de rede

O parâmetro de rede do filme de alumínio foi estimado em $a = 0.403$ nm (usando a equação 3.2.1), um pouco inferior ao valor de referência para este material encontrado na literatura [46] ($a_{Al} = 0.40496$ nm). Este é um comportamento típico dos filmes depositados por pulverização catódica, indicando que os cristais de alumínio poderão estar num estado de tensão de compressão [47]. Tal como referido anteriormente, o facto de os picos não

CAPÍTULO 3

desviarem significativamente para ângulos maiores ou menores do que 2θ (desvios abaixo de 1%), em relação aos picos do filme de Al, implica que os parâmetros de rede das restantes amostras com estrutura *fcc* sejam aproximadamente iguais ao valor daquele, o que foi verificado através do cálculo dos valores de a para as restantes amostras.

Os resultados das estimativas do tamanho médio de grão dos cristais com orientação $\langle 111 \rangle$, para os sistemas de AlN_x , AlO_y e AlN_xO_y , estão representados nas figuras 3.3.2(a-c), bem como os tamanhos médios dos grãos cristalinos de AlN com orientação $\langle 101 \rangle$, no caso do sistema de AlN_x , figura 3.3.2(a).

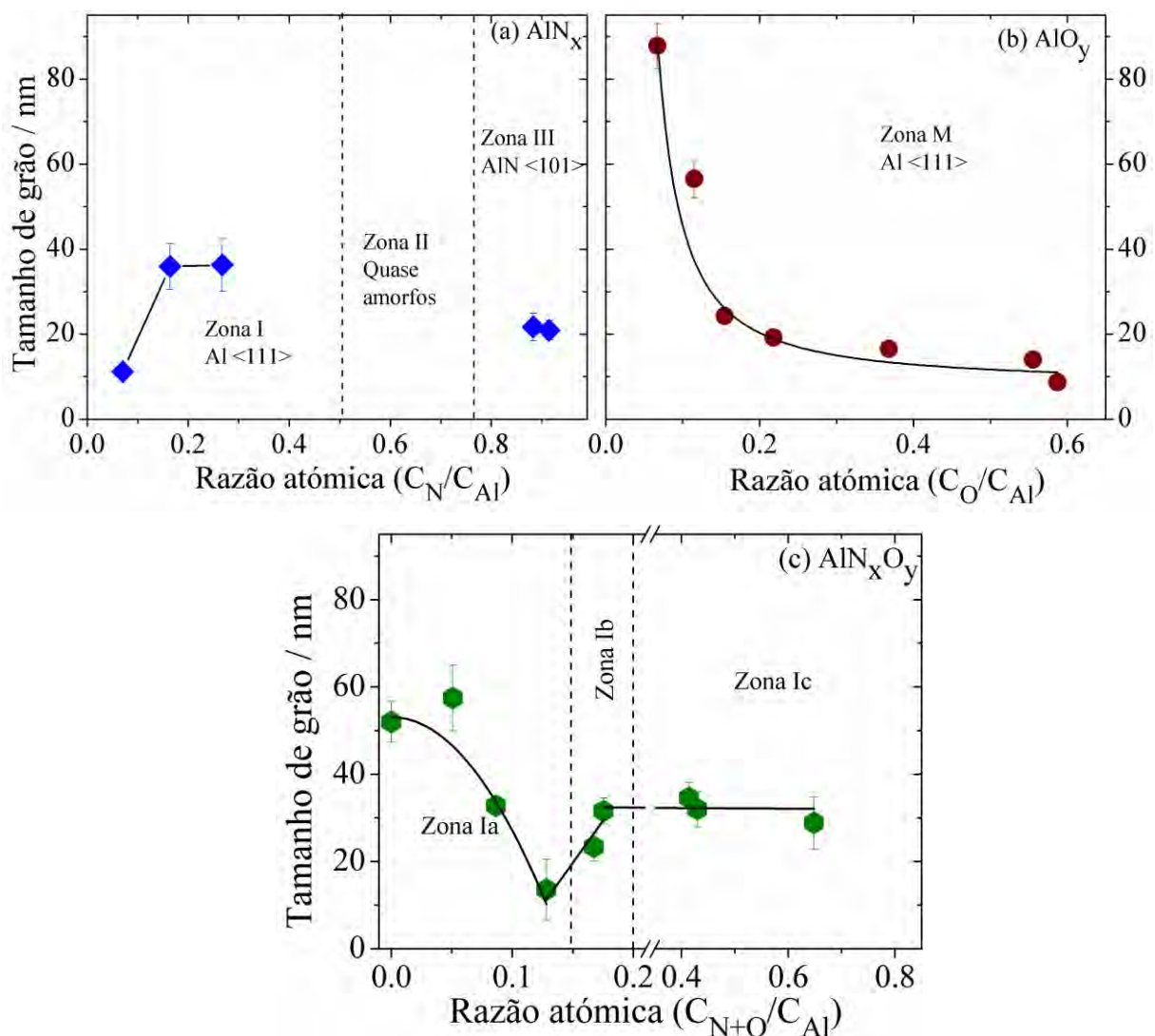


Figura 3.3.2 – Tamanho médio de grão dos filmes cristalinos dos sistemas de (a) AlN_x , (b) AlO_y e (c) AlN_xO_y , em função da razão atômica. Os picos de difração foram ajustados com a função *Pearson VII*, recorrendo ao programa *WinFit*, e usando o método da largura integral.

A evolução estrutural dos filmes de AlN_x traduziu-se no crescimento de grãos nanocristalinos de Al com tamanhos médios estimados entre 15 e 30 nm na zona I e nanocristais de AlN com cerca de 20 nm, no caso dos filmes indexados à zona III. No caso do sistema binário AlO_y , é possível observar uma rápida diminuição do tamanho dos cristais de Al desde cerca de 85 nm, no caso do filme com baixo teor de oxigênio, $AlO_{0.07}$, até valores próximos de 15-20 nm, para coeficientes y mais elevados. Esta tendência pode ser explicada pelo aumento da concentração de oxigênio nos filmes, que é segregado para a superfície e fronteiras de grão, inibindo o crescimento dos cristais, devido à reduzida mobilidade do alumínio em camadas de óxido [4].

O tamanho de grão dos filmes de AlN_xO_y diminui acentuadamente na zona Ia, desde ~52 nm (no caso do filme de alumínio) para ~14 nm, no caso do filme com razão atômica C_{N+O}/C_{Al} de 0.13 ($AlN_{0.04}O_{0.09}$), correspondendo a uma diminuição superior a 70%. Quando se transita para a zona Ib, assiste-se a uma inversão na tendência de variação dos valores de tamanho de grão, aumentando ligeiramente até cerca de 32 nm para o caso da amostra $AlN_{0.06}O_{0.12}$. Na zona Ic, o tamanho de grão mantém-se aproximadamente constante, sendo cerca de 30 nm, para razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} entre 0.41 e 0.65. No caso dos filmes com razões atômicas de 0.84-0.85, não foi possível estimar o tamanho de grão, uma vez que os picos de difração revelaram-se muito pouco intensos, devido à gradual diminuição da cristalinidade dos filmes indexados a esta zona de transição. Assim, como seria de esperar, o tamanho médio de grão dos filmes de AlN_xO_y apresenta uma evolução distinta dos sistemas binários e está fortemente correlacionado com a evolução observada nas características da deposição. Demonstra-se, também, que é possível obter filmes com composições e características estruturais distintas dos sistemas binários base, esperando-se que venham a revelar um vasto leque de propriedades, entre a típica resposta do Al e as do Al_2O_3 e do AlN.

3.3.2. Caracterização morfológica

3.3.2.1. Tipo de crescimento e rugosidade

No capítulo 1, indexaram-se os filmes depositados (de cada sistema) a diferentes zonas, tendo em atenção a condição do alvo e sobretudo as características da deposição (nomeadamente a taxa de deposição). Verificou-se, também, a existência de uma evolução

CAPÍTULO 3

microestrutural ao longo das zonas, tendo em atenção as imagens obtidas por *SEM*. Nesta secção, serão apresentadas as imagens de *SEM* que evidenciam, também, uma evolução morfológica dentro dessas zonas.

As imagens de *SEM* dos filmes do sistema de AlN_x estão representadas na figura 3.3.3. É possível observar que o tipo de crescimento destes filmes evolui, à medida que as razões atômicas de C_N/C_{Al} aumentam. As diferenças são mais evidentes dentro da zona I, que inclui os filmes com razões atômicas de C_N/C_{Al} até 0.42 e que revelaram uma estrutura *fcc*, do tipo Al. Inicialmente, o crescimento é do tipo colunar, podendo-se associar à zona 4 do modelo de Mahieu (figura 3.1.3), evoluindo para um tipo de crescimento que se enquadra melhor na zona 1 do mesmo modelo. No caso especial da amostra de $\text{AlN}_{0.42}$, é possível observar a formação de um filme granular, composto por agregados microscópicos, aproximadamente esféricos, e com bastante espaço vazio entre eles, o que deverá tornar o filme pouco denso. Este tipo de evolução microestrutural, durante o crescimento do filme, pode ser designado por crescimento em “couve-flor” (*cauliflower growth*) [48, 49]. As imagens de *SEM* vieram também confirmar diferenças a nível morfológico, entre os filmes da zona I e da zona II, o que está de acordo com as mudanças observadas na estrutura cristalina. Assim, a gradual perda de cristalinidade, observada na zona II, e as menores taxas de deposição favoreceram o crescimento de filmes mais densos e compactos. Os filmes indexados à zona III, apesar de revelarem alguma cristalinidade, aparentam ser, também, bastante densos e pouco rugosos, tal como observado nos filmes da zona II.

As imagens de *SEM* dos filmes de AlO_y estão representadas nas figuras 3.3.4(a-f). Verifica-se que os filmes cristalinos deste sistema binário, indexados à zona M, apresentam um crescimento colunar denso. O filme representativo da zona C, de composição química $\text{Al}_2\text{O}_{3.2}$, figura 3.3.3(f), aparenta ser mais compacto e sem um tipo de crescimento bem definido.

De acordo com a análise anterior, torna-se evidente que a evolução estrutural e morfológica dos filmes, durante o crescimento, encontra-se fortemente correlacionada com as características da deposição, que, por sua vez, se interligam com a condição do alvo e com a composição do plasma. É, então, natural que se observem diferenças microestruturais dentro de cada um dos sistemas binários, à medida que as razões atômicas de C_N/C_{Al} e de C_O/C_{Al} aumentam. Deste modo, é espetável que os filmes de AlN_xO_y manifestem, também, diferentes microestruturas, de zona para zona e ao longo de cada zona identificada.

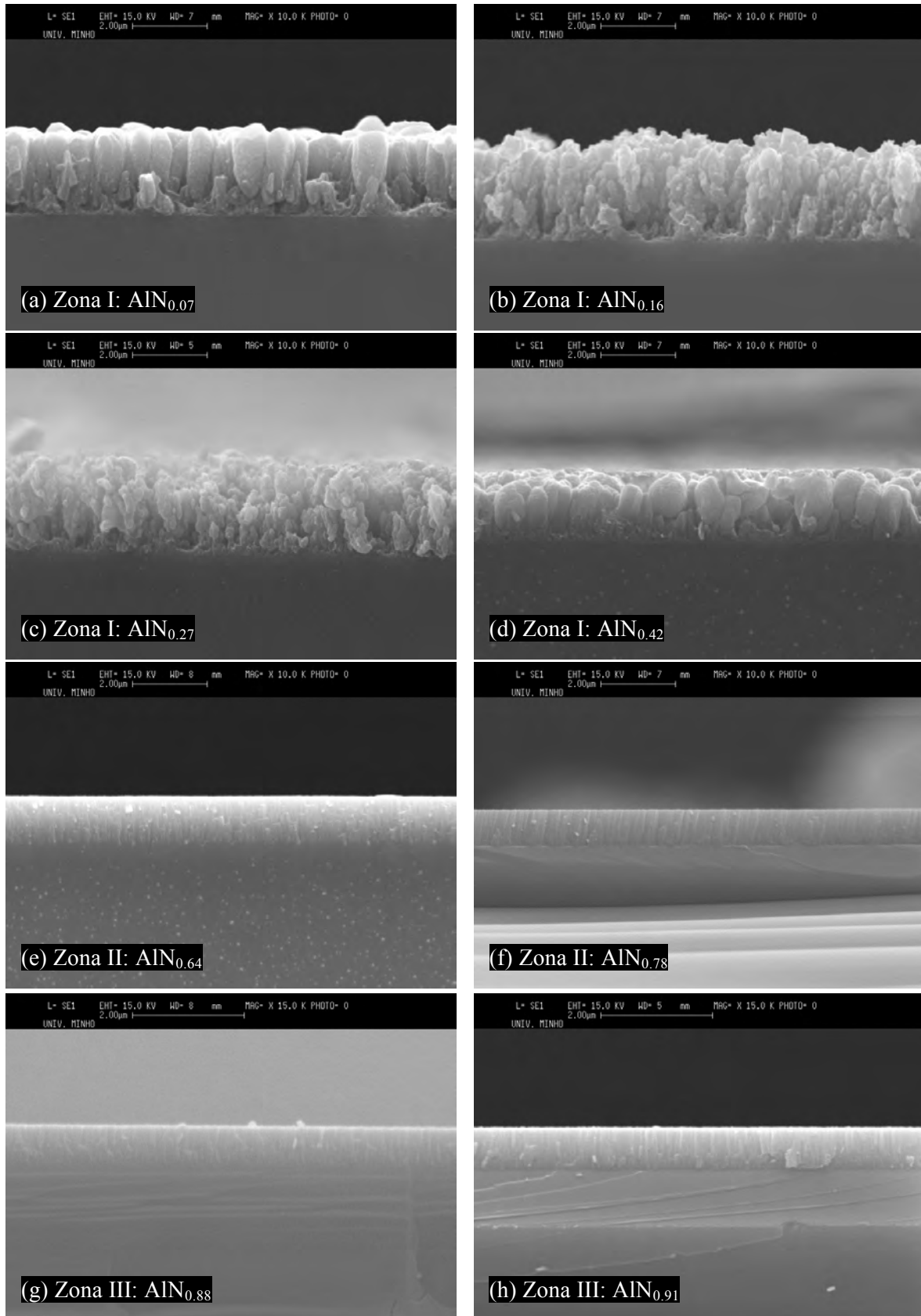


Figura 3.3.3 – Imagens de SEM de filmes representativos do sistema de AlN_x .

CAPÍTULO 3

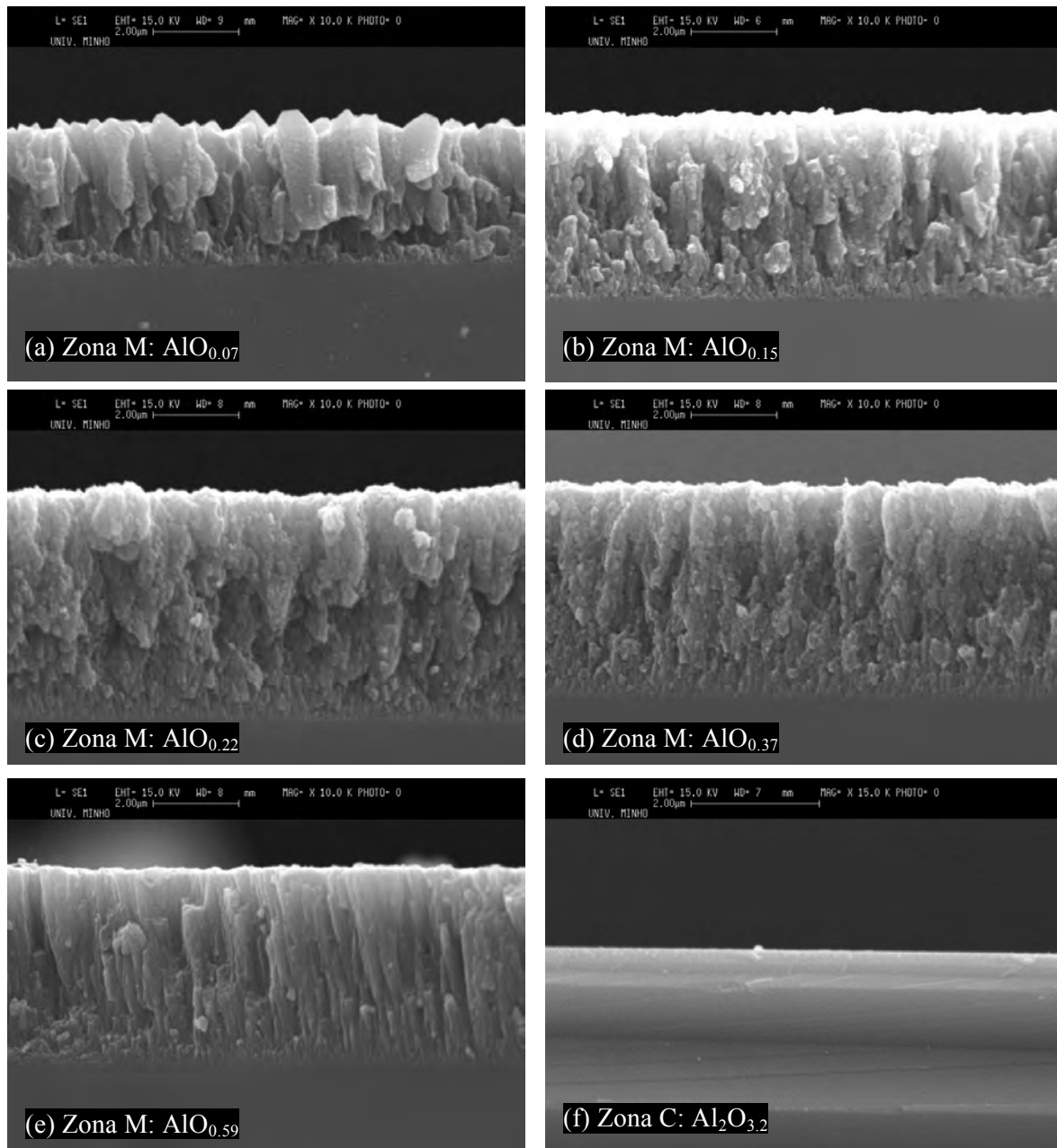


Figura 3.3.4 – Imagens de *SEM* de filmes representativos do sistema de AlO_y.

Na figura 3.3.5 podem ser observadas as imagens das secções retas de amostras representativas de cada uma das zonas identificadas para os filmes de AlN_xO_y. Foi possível constatar que os filmes indexados à zona Ia, representados aqui pelas imagens das figuras 3.3.5(a) e (b), apresentam um crescimento colunar típico, podendo-se incluir na zona 4 do modelo de Mahieu (figura 3.1.3), que equivale à terceira zona ('zone II') do modelo de Thornton.

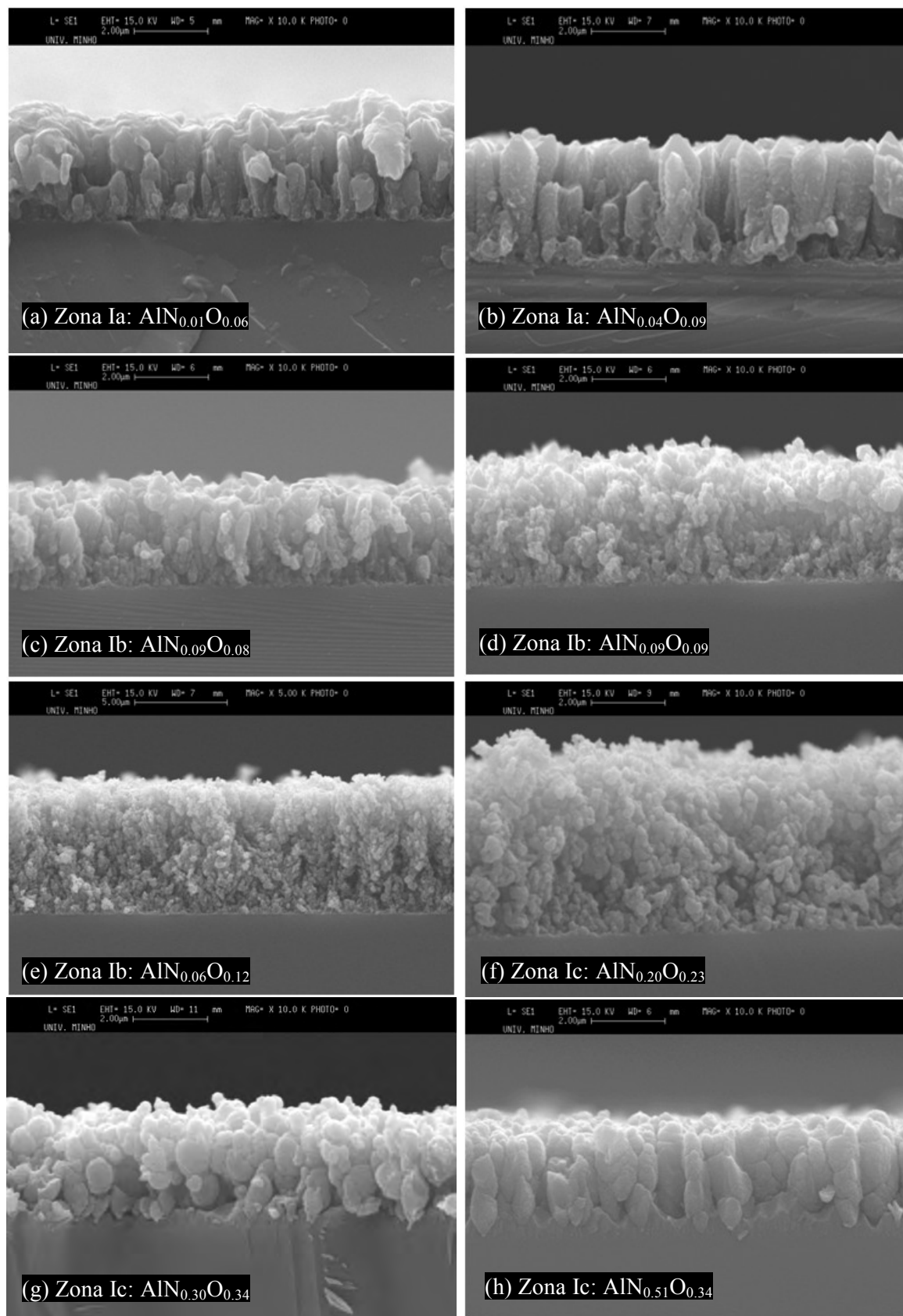


Figura 3.3.5 – Imagens de SEM de filmes representativos do sistema de AlN_xO_y .

CAPÍTULO 3

Com efeito, de acordo com as estimativas da temperatura do substrato durante a deposição (figura 1.3.9), de cerca de $T_s = 240$ °C, e assumindo uma temperatura de fusão do material depositado como sendo cerca de $T_m = 660$ °C (ponto de fusão do alumínio), o rácio T_s/T_m será ~ 0.36 , o que, com uma pressão de trabalho de 3×10^{-1} Pa (2.25 mTorr), “posicionaria” os filmes com maior teor de alumínio na terceira zona do modelo de Thornton (‘zone II’) [1]. Na zona Ib, tal como adiantado aquando da discussão da evolução das taxas de deposição (secção 1.3.4), assiste-se a uma evolução gradual no tipo de crescimento dos filmes. Com efeito, o filme representado na figura 3.3.5(c), com composição $\text{AlN}_{0.09}\text{O}_{0.08}$, apresenta um tipo de crescimento com colunas menos definidas do que o filme da figura 3.3.5(b), de composição $\text{AlN}_{0.04}\text{O}_{0.09}$, podendo considerar-se uma transição entre um crescimento colunar e um crescimento sem colunas definidas, tal como o apresentado pelo filme de composição $\text{AlN}_{0.09}\text{O}_{0.09}$, figura 3.3.5(d). Neste caso, à semelhança de alguns dos filmes de AlN_x (zona I), é possível observar também a formação de um filme granular, com um tipo de crescimento em “couve-flor”. No entanto, contrariamente à evolução observada no sistema de AlN_x , à medida que as razões atómicas de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$ aumentam, assiste-se a um aumento gradual do tamanho dos grânulos, até ao filme de composição $\text{AlN}_{0.30}\text{O}_{0.34}$, figura 3.3.5(g). Já no final da zona Ic, formam-se novamente estruturas colunares, como pode ser constatado na imagem da figura 3.3.5(h), correspondente ao filme $\text{AlN}_{0.51}\text{O}_{0.34}$. Os filmes com estequiometrias típicas de compostos de Al_2O_3 , indexados à zona II-C, revelaram ser densos e sem um tipo de crescimento bem definido.

Os resultados de *SEM* vieram, então, sustentar a ideia de que o conjunto de filmes de AlN_xO_y depositados pode ser categorizado em diferentes zonas, tendo em atenção o seu tipo de crescimento. Com efeito, assiste-se a uma evolução microestrutural dos filmes, no que diz respeito a esta característica, em concordância com a evolução observada nas características da deposição e parâmetros de plasma, bem como na composição química.

No que diz respeito à topografia dos filmes de AlN_xO_y , as imagens processadas de *AFM* vêm reforçar ainda mais as diferenças microestruturais evidenciadas por *SEM*, como pode ser observado a partir das imagens da figura 3.3.6. O crescimento em forma de colunas bem definidas, verificado nos filmes da zona Ia, provoca também alguma rugosidade (*rms*) nos filmes, na ordem dos ~ 150 nm, figura 3.3.6(a). O filme analisado da zona T é ainda mais rugoso, com rugosidade (*rms*) de ~ 350 nm, como pode ser observado a partir da imagem da figura 3.3.6(b), o que seria de esperar, tendo em atenção o crescimento granular

(couve-flor) observado nestes filmes. Por fim, o filme de Al_2O_3 , analisado por *AFM*, revelou uma superfície bastante mais lisa, com uma rugosidade (*rms*) de cerca de ~ 3 nm, figura 3.3.6(c).

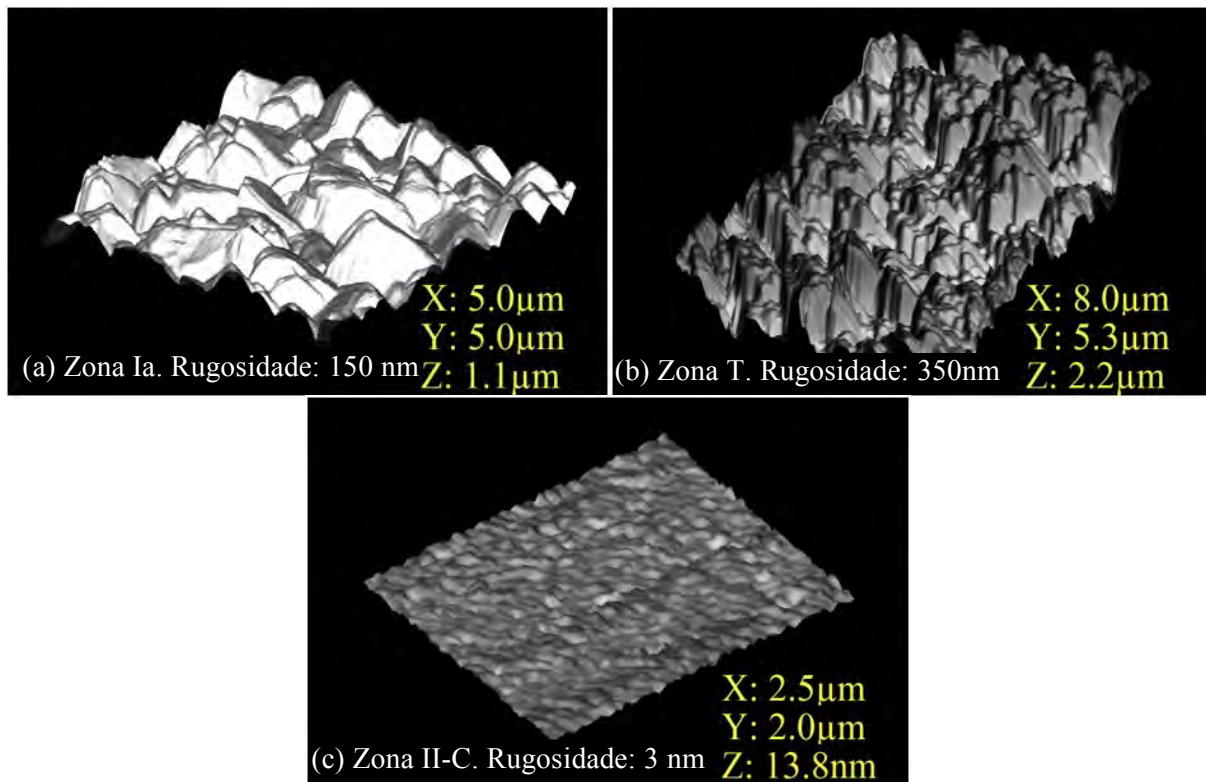


Figura 3.3.6 – Imagens processadas (programa *Nanotec-WSxM*) de microscopia de força atômica (*AFM*) de filmes representativos do sistema de AlN_xO_y .

Com base nos resultados discutidos até este ponto, tornou-se óbvio que existe uma evolução microestrutural gradual, desde a zona Ia, passando pela zona de transição (zona T), até à zona II-C, dos filmes de AlN_xO_y , demonstrando-se, mais uma vez, que é possível obter um gradiente de composições químicas e características microestruturais, fazendo variar apenas a pressão parcial de gás reativo. Nesta análise, não se pode deixar de destacar as mudanças microestruturais verificadas entre a zona Ia e a zona T do sistema de AlN_xO_y . Assim, contrariamente ao típico crescimento em colunas observado para os filmes com maior teor de Al (zona Ia), os filmes da zona de transição revelaram estruturas granulares, com bastante espaço vazio entre os grânulos, que lhes confere rugosidade e porosidade. Esta microestrutura não se enquadra claramente em qualquer uma das zonas do modelo de Thornton e de Mahieu (figura 3.1.3), apesar de estar mais próxima da zona 1 do modelo

CAPÍTULO 3

representado na figura 3.1.3. Destacam-se duas razões principais que podem explicar este tipo de crescimento granular, ou em couve-flor. Por um lado, a temperatura do substrato é mais baixa (estimada abaixo do 175 °C, figura 1.3.9) do que no caso dos filmes da zona Ia (cerca de 250 °C), o que reduz a mobilidade e a capacidade do alumínio para se difundir. De acordo com I. Petrov e coautores [4], a baixa mobilidade do alumínio pode desenvolver rugosidade na superfície do filme e porosidade, o que, de facto, se verificou. Por outro lado, tal como I. Petrov e coautores argumentam [4], o oxigénio possui pouca solubilidade no alumínio e segrega para a superfície e fronteiras de grão, formando camadas de óxido bi-dimensionais a separar os grãos cristalinos de Al. Estas camadas de óxido, bem como a baixa temperatura do substrato, limitam o tamanho dos grãos e a sua coalescência durante o crescimento, o que provoca uma gradual perda de cristalinidade, à medida que a concentração de elementos não metálicos aumenta, tal como pode ser observado na figura 3.3.1(c). Dependendo da quantidade de oxigénio que chega ao substrato, as camadas de óxido podem bloquear completamente o crescimento dos cristais, esperando-se a formação de grãos (cristalinos) globulares com orientações aleatórias. Por outro lado, I. Petrov e coautores [4] também argumentam que, para concentrações de oxigénio ainda mais elevadas, o tamanho de grão diminui para a escala manométrica, sendo possível que os filmes formados sejam compostos por grãos de alumínio dispersos numa matriz de óxido (ou oxinitreto, neste caso). No entanto, para se verificar a existência (ou não) deste tipo de arranjo nanoestrutural, será necessário recorrer a uma técnica que permita observar com maior detalhe algumas das características morfológicas dos filmes, como é o caso da microscopia eletrónica de transmissão (*TEM*).

3.3.2.2. Identificação e análise das fases nanocristalinas

Para análise de microscopia eletrónica de transmissão (*TEM*), foram escolhidas três amostras representativas dos filmes sub-estequiométricos de AlN_xO_y : uma indexada à zona Ia, outra da zona Ib e ainda uma pertencente à zona Ic. O padrão de difração de elétrons da amostra de composição $\text{AlN}_{0.01}\text{O}_{0.08}$ (zona Ia) pode ser observado na figura 3.3.7(a), bem como as imagens em campo escuro (*dark field*), figuras 3.3.7(b-d), formadas usando os pontos brilhantes assinalados como g1, g2 e g3 no padrão de difração.

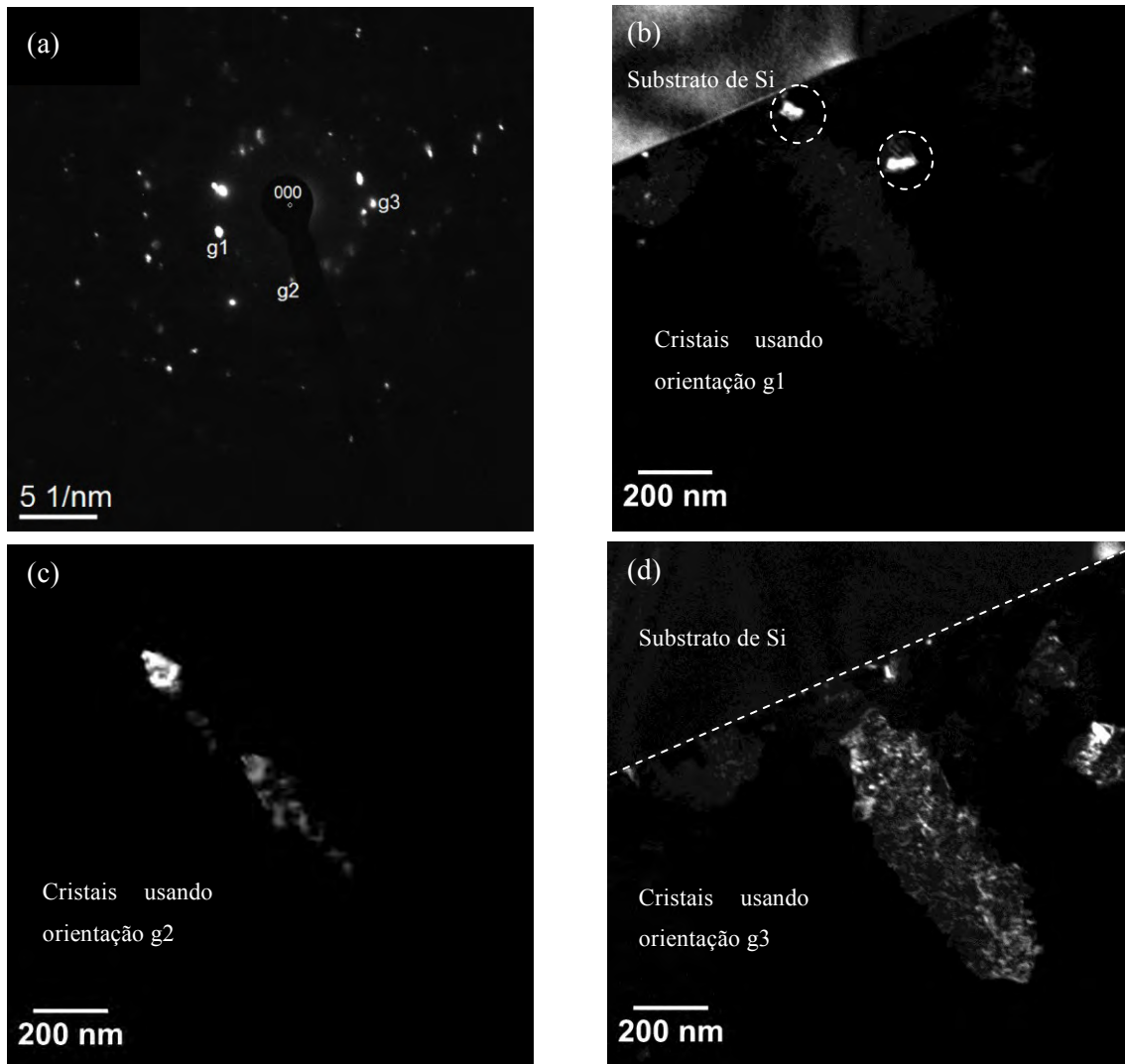


Figura 3.3.7 – (a) Padrão de difração de elétrons de uma amostra indexada à zona Ia ($\text{AlN}_{0.01}\text{O}_{0.08}$) e imagens em campo escuro (*dark field*), utilizando os pontos assinalados como (a) g1, plano $\langle 111 \rangle$, (b) g2, \langle plano 200 \rangle e (c) g3, plano 220.

Em cada uma das imagens das figuras 3.3.7(b-d), as zonas mais brilhantes correspondem à orientação dos planos cristalinos escolhidos para formar a imagem, ou seja, $\langle 111 \rangle$ para g1, $\langle 200 \rangle$ para g2 e $\langle 220 \rangle$ para g3. As zonas menos brilhantes correspondem a outras orientações (não filtradas) e a zona escura a áreas que não estão em posição de difração (ou que são amorfas). As imagens de campo escuro sugerem a formação de colunas de dimensão considerável (centenas de nanômetros), constituídas por cristais com diferentes orientações (material policristalino), bem como por cristais, adjacentes às colunas, de dimensões inferiores a 100 nm, como pode ser verificado na figura 3.3.7(b).

CAPÍTULO 3

O padrão de difração de elétrons da amostra $\text{AlN}_{0.09}\text{O}_{0.09}$, representativa da zona Ib, que revelou um tipo de crescimento granular (em couve-flor), diferente do crescimento colunar evidenciado pela amostra da zona Ia, pode ser observado na figura 3.3.8(a). É possível verificar pontos brilhantes, que sugerem que o material é policristalino, uma vez que esses pontos parecem estar distribuídos por anéis concêntricos. O facto de os pontos luminosos possuírem largura e dimensão variável, e os anéis não serem contínuos, poderá indicar diferentes tamanhos de grão, com dimensões não muito reduzidas (superiores a 10 nm) [50]. Por outro lado, verifica-se a existência de anéis (pouco) difusos em redor do feixe direto, o que não era muito evidente na amostra da zona Ia, indicando a existência de áreas amorfas no filme [27, 50].

A imagem da figura 3.3.8(b), em campo escuro, foi formada usando o ponto brilhante do padrão de difração, assinalado como “*Dark field 3*”, onde é possível observar grãos com dimensões na ordem das dezenas de nanómetros. As figuras (c) e (d) da figura 3.3.8 correspondem a imagens de alta resolução (*HRTEM*) de uma zona do filme, onde se pode observar o substrato de silício, bem como uma interface (possivelmente amorfa), de pouco mais de 5 nm, que separa o filme do substrato. A partir da análise de *TEM*, começa a ser mais evidente que as mudanças microestruturais observadas entre a zona Ia e a zona Ib traduzem-se, também, num diferente arranjo nanoestrutural. Enquanto o filme mais metálico, representativo da zona Ia, é constituído por colunas policristalinas de alumínio, possivelmente separadas por pequenas camadas de óxido/nitreto, as imagens obtidas por *TEM*, do filme indexado à zona Ib, indiciam a existência de grãos dispersos por maiores áreas de material não cristalino.

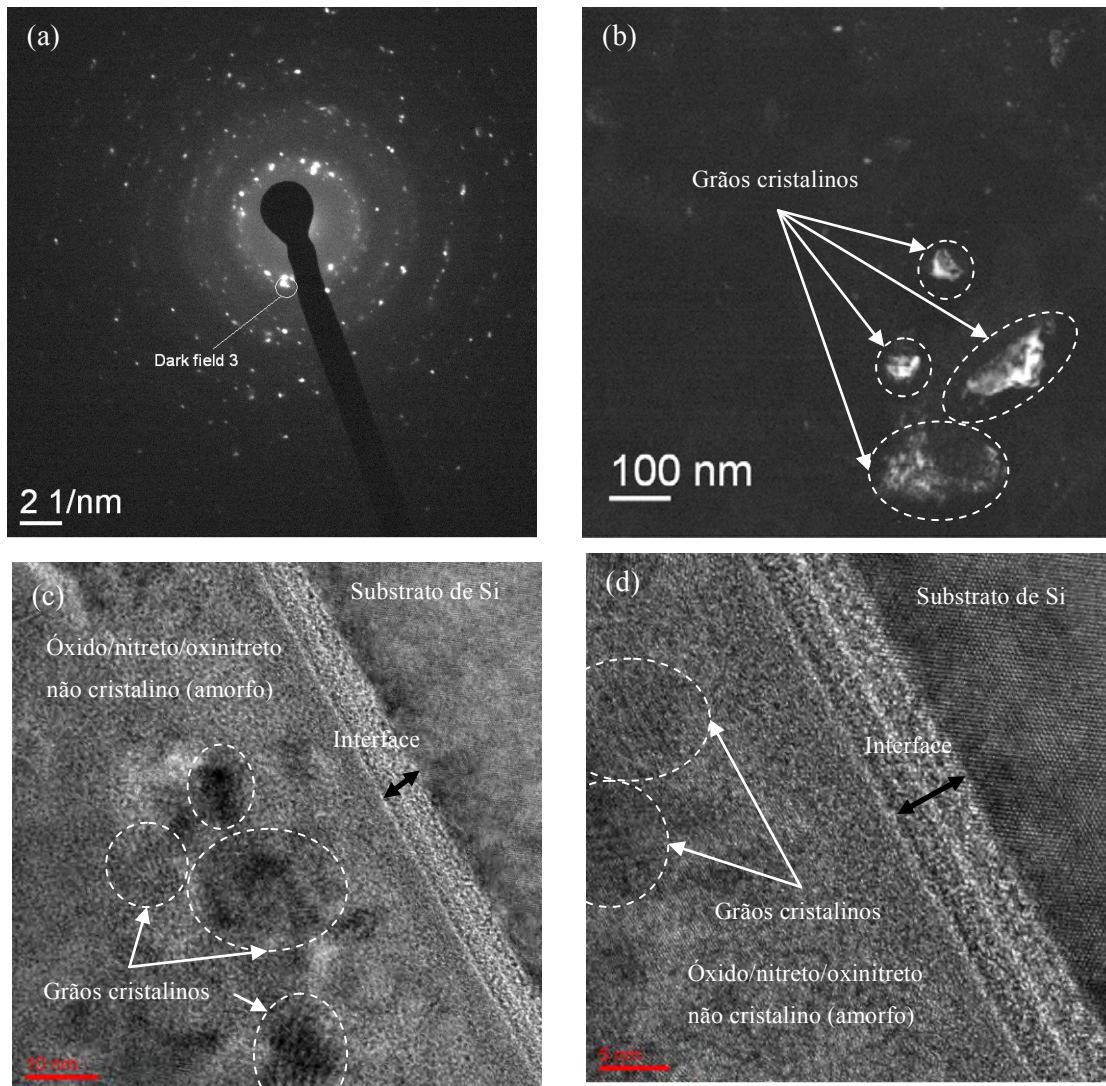


Figura 3.3.8 – (a) Padrão de difração de elétrons de uma amostra da zona Ib ($\text{AlN}_{0.09}\text{O}_{0.09}$) e (b) imagem em campo escuro (*dark field*) formada usando o ponto brilhante “dark field 3” assinalado. As imagens de alta resolução (*HRTEM*) em (c) e (d) mostram grãos cristalinos (possivelmente de alumínio) embutidos numa matriz não cristalina (de óxido, nitreto e/ou oxinitreto), junto à interface.

Para se compreender melhor a evolução microestrutural, ao longo das zonas identificadas para o sistema de AlN_xO_y , foi também analisada, no *TEM*, uma amostra representativa da zona Ic, $\text{AlN}_{0.30}\text{O}_{0.34}$, neste caso. Os padrões de difração de elétrons, em duas zonas da amostra, podem ser encontrados nas imagens das figuras 3.3.9(a-b), onde é ainda mais evidente a existência de anéis largos e difusos, correspondentes a fases não cristalinas (amorfos), para além dos pontos brilhantes indicando as fases cristalinas.

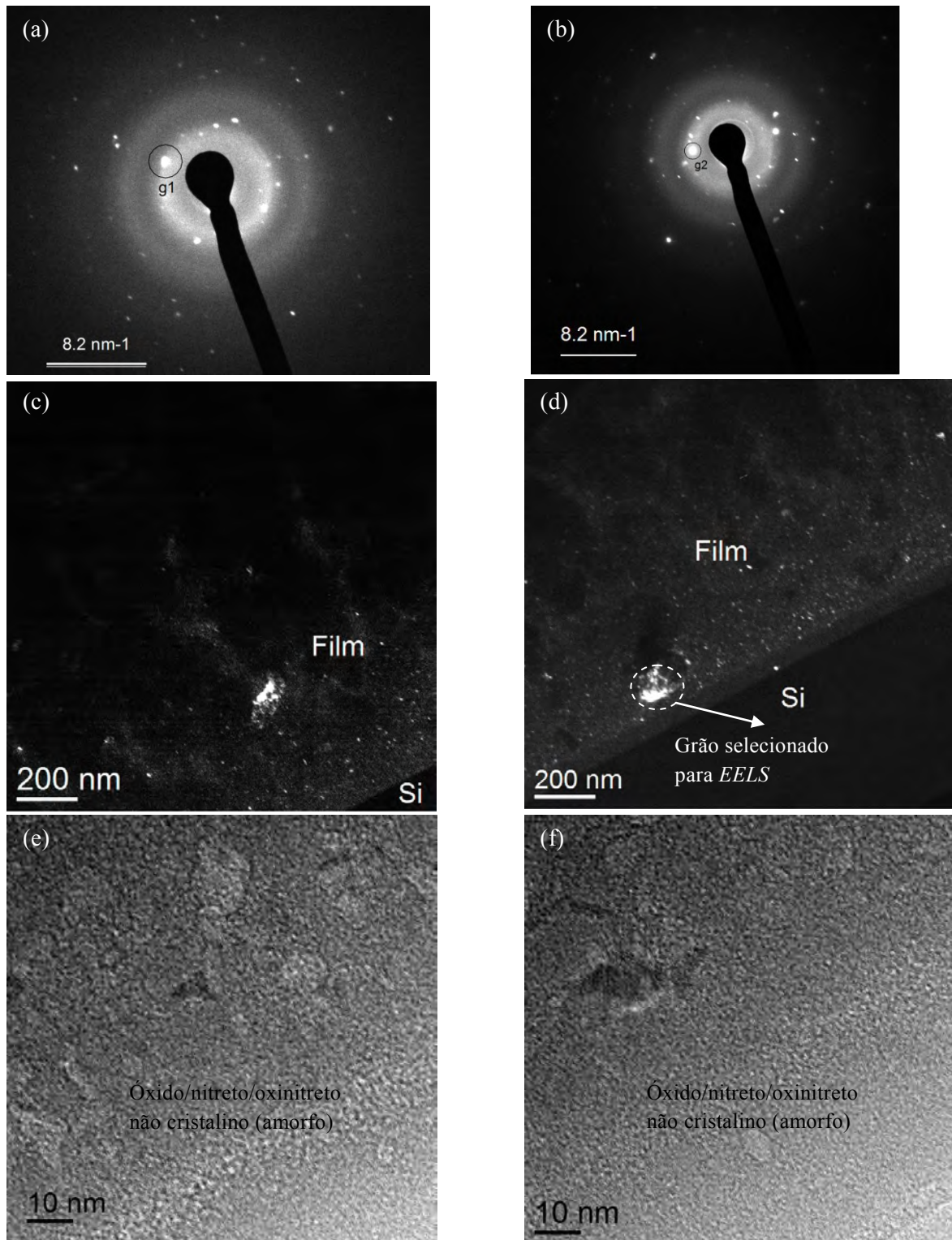


Figura 3.3.9 – As imagens em campo escuro (*dark field*) em (c) e (d) foram obtidas selecionando os pontos brilhantes, g1 e g2, dos padrões de difração de duas zonas diferentes do filme, (a) e (b), correspondendo a orientações $\langle 200 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, respectivamente. As imagens de *HRTEM*, (e) e (f), mostram, principalmente, áreas não cristalinas.

As imagens em campo escuro (*dark field*) das figuras 3.3.9(c-d) foram obtidas selecionando os pontos brilhantes, g1 e g2, indicados nas figuras 3.3.9(a) e (b), correspondendo a orientações $\langle 200 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, respetivamente, e mostram a distribuição dos grãos cristalinos (pontos brilhantes nas imagens em *DF*) em áreas relativamente grandes do filme. Um dado importante sobre a amostra de composição $\text{AlN}_{0.30}\text{O}_{0.34}$ ($C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}} = 0.64$), aquando da análise por *TEM*, foi o facto de o filme ter revelado vastas áreas não cristalinas, como pode ser observado a partir das imagens de alta resolução (*HRTEM*), figuras 3.3.9(e) e (f).

A análise dos padrões de difração de eletrões está de acordo com os resultados obtidos por *XRD*, na medida em que se assiste a uma gradual perda de cristalinidade, desde a zona Ia (filmes com teor elevado de Al) até à zona de transição, onde as concentrações de elementos não-metálicos são mais relevantes. Por outro lado, a análise por *TEM* também revelou que os filmes representativos da zona de transição são formados por grãos cristalinos, possivelmente de alumínio, dispersos numa matriz amorfa, muito provavelmente constituída por uma mistura de óxido de alumínio com nitreto de alumínio e/ou oxinitreto de alumínio. Durante a análise destas amostras, usando a técnica de *TEM*, verificou-se também a existência de vastas áreas sem filme (vazios), como seria espectável, atendendo às imagens de *SEM* (figura 3.3.5), que indicavam a formação de filmes menos densos na zona de transição, comparativamente à zona Ia.

3.3.2.3. Composição das fases nanocristalinas e amorfas

Com o intuito de distinguir a composição química das fases cristalina e amorfa dos filmes, procedeu-se também a uma análise por *EELS* (e *ELNES*) à amostra representativa da zona Ic ($\text{AlN}_{0.30}\text{O}_{0.34}$), figura 3.3.10.

Na figura 3.3.10(a) podem ser observados três espectros *ELNES*, com o ruído de fundo (*background*) eliminado, onde se destaca o pico correspondente às bordas de ionização das bandas Al-L (orbital Al-2p) [51].

O espectro (I) corresponde a alumínio puro, de acordo com a base de dados *Gatan EELS reference Atlas*; o espectro (II) foi obtido numa área cristalina do filme, referente à área mais brilhante indicada na figura 3.3.9(d) e o espectro (III) foi obtido numa área escura dessa mesma imagem. Ambos os espectros, (II) e (III), são típicos de áreas cristalinas e amorfas, respetivamente. Pode também ser observada a correspondência entre o espectro

CAPÍTULO 3

ELNES da zona cristalina (II) e o espectro de referência (I), sugerindo que os cristais são de alumínio puro. Este facto foi confirmado pelas medições por *ELNES* das bandas O-K (orbital O-1s), a ~532 eV, e N-K (orbital N-1s), a ~401 eV, que não revelaram qualquer intensidade.

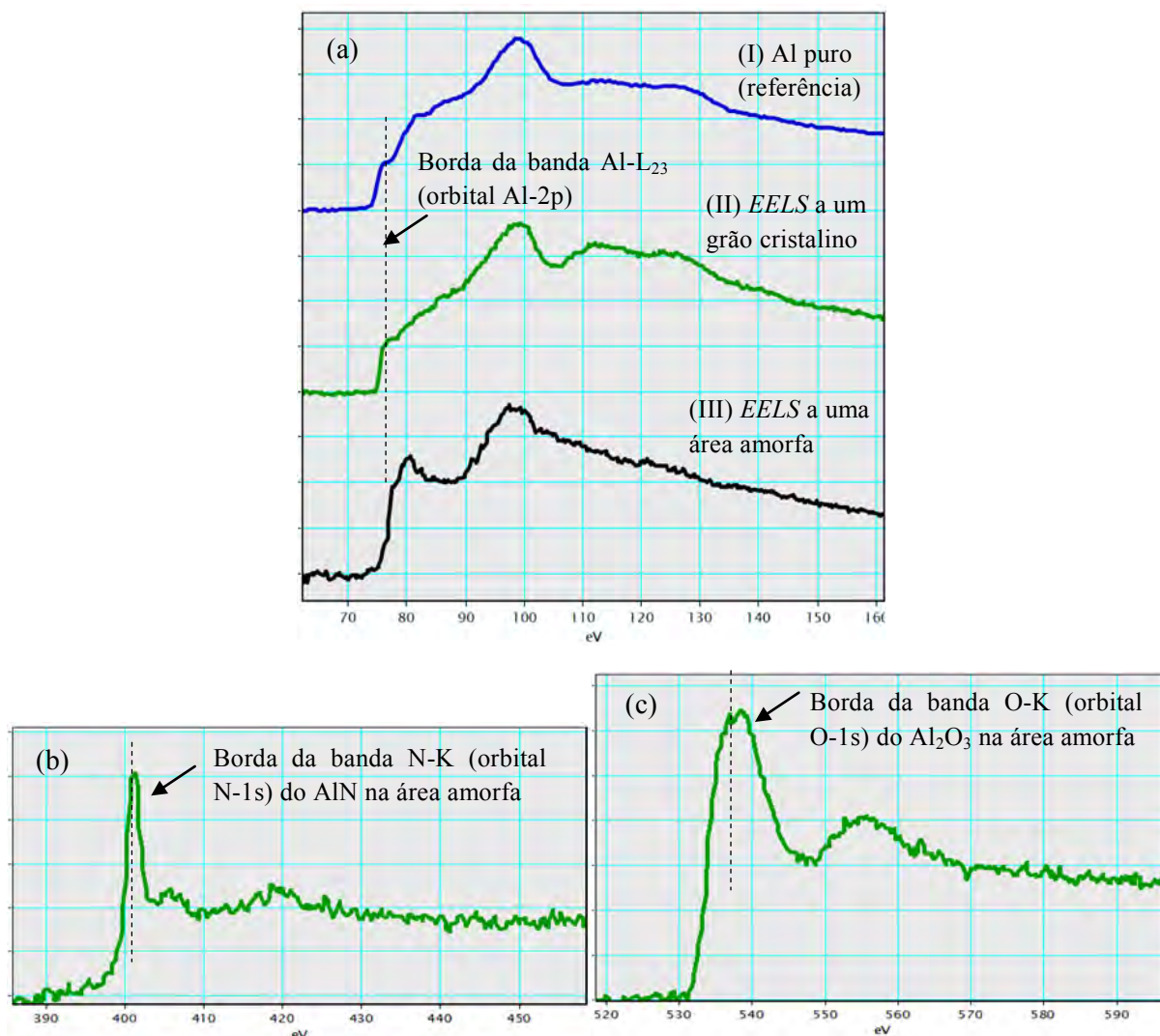


Figura 3.3.10 – Espectro de *EELS* na zona de perdas altas, onde se podem observar as bordas de ionização das bandas (a) Al-L₂₃ (orbital Al-2p), numa área cristalina e numa área amorfa do filme; e os espectros *ELNES* das bandas (b) N-K (orbital N-1s) e (c) O-K (orbital O-1s).

Pelo contrário, as medições de *EELS* na área amorfa revelaram intensidades consideráveis referentes às bandas O-K (O-1s) e N-K (N-1s), no Al₂O₃ e AlN, respetivamente. As bordas de ionização e os espectros *ELNES*, correspondentes à área amorfa analisada, podem ser observados nas figuras 3.3.10(b) e (c), respetivamente.

As análises por *EELS* e *TEM*, vieram, então dar mais suporte à ideia de que os filmes evoluem de um arranjo colunar policristalino (zona Ia) para uma morfologia em que grãos (nanopartículas) de alumínio estão dispersas numa matriz de óxido, nitreto e/ou oxinitreto.

3.4. CONCLUSÕES

Para a análise microestrutural dos filmes, com a exceção de *AFM*, foram utilizadas técnicas baseadas na interação de raios-X e elétrons com o material, nomeadamente, *XRD*, no primeiro caso, e *SEM*, *TEM* e *EELS*, no segundo. Recorrendo a estas técnicas, foi possível estudar a estrutura cristalina dos filmes, bem como estimar o tamanho médio de grão e identificar orientações preferenciais de crescimentos das fases cristalinas; determinar a rugosidade média das suas superfícies; evidenciar a morfologia dos filmes e o seu tipo de crescimento; e realizar uma microanálise química das fases presentes.

No capítulo 1, os filmes foram categorizados (em zonas) tendo em atenção as características da deposição e verificou-se que as taxas de deposição (ou taxas de crescimento) revelaram um comportamento pouco usual, nomeadamente no sistema de AlN_xO_y . As diferenças observadas foram imediatamente correlacionadas com a evolução observada no tipo de crescimento dos filmes. Deste modo, os filmes indexados à zona Ia, com razões atómicas de C_{N+O}/C_{Al} a variar entre 0.0 e 0.13, apresentaram um crescimento colunar, típico de filmes depositados por pulverização catódica, de acordo com o modelo de Thornton e a extensão ao modelo de estrutura de zonas proposta por Mahieu e coautores. As colunas possuem uma dimensão considerável, na ordem das centenas de nanómetros, com um topo aproximadamente cónico, o que confere aos filmes uma elevada rugosidade (cerca de 150 nm). A estrutura dos filmes é a típica do alumínio monocristalino, ou seja, cúbica de faces centradas (*fcc*), com um valor de parâmetro de rede (~ 0.403 nm) também próximo do alumínio monocristalino, e com as orientações $\langle 111 \rangle$ e $\langle 200 \rangle$ (paralelas à superfície do filme em crescimento) a destacarem-se claramente. As colunas são constituídas por grãos de alumínio com diferentes orientações (policristalinas) e com dimensões médias, que variam entre os 60 e os 14 nm, dependendo das razões atómicas de C_{N+O}/C_{Al} .

Ao analisar as amostras indexadas à zona Ib, com razões atómicas a rondar os 0.17-0.18, verificou-se uma mudança no tipo de crescimento dos filmes, que passou de colunar para um tipo de crescimento granular menos usual (que se designou por crescimento em

CAPÍTULO 3

couve-flor). Este tipo de crescimento consiste em microestruturas granulares de dimensões que variam de acordo com a razão atômica de C_{N+O}/C_{Al} , apresentando bastante espaço vazio entre elas, o que, por sua vez, provoca uma diminuição da densidade dos filmes. Este tipo de crescimento também induz um novo aumento do tamanho médio dos cristais de alumínio, para cerca de 30 nm, bem como um aumento da rugosidade média dos filmes para ~350 nm. O crescimento granular é, também, mantido na zona Ic, que inclui os filmes com razões atômicas entre 0.41 e 0.85, e é por este motivo que as zonas Ib e Ic são, por vezes, referidas no texto como uma única “zona de transição” ou zona T. A estrutura *fcc* dos filmes é mantida nos filmes da zona T, apesar de se verificar uma gradual perda de cristalinidade para razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} acima de 0.64. De facto, verificou-se que, à medida que os valores de C_{N+O}/C_{Al} aumentam, os filmes começam a revelar áreas amorfas cada vez maiores, rodeando os grãos cristalinos, tal como a análise por *TEM* o evidencia. Por conseguinte, as conclusões das análises de *XPS* e *REELS* (capítulo 2), que sugeriam a presença de alumínio puro nos filmes e uma gradual evolução no tipo de ligações químicas, de predominantemente metálicas para covalentes e/ou iónicas, são reforçadas pela análise estrutural e morfológica por *XRD* e *TEM*, bem como pela microanálise por *EELS*, que confirmou que os grãos nanocristalinos são formados por Al puro. Por outro lado, estes grãos nanocristalinos de Al estão dispersos numa matriz amorfa, que é constituída por óxidos, nitretos e oxinitretos, de acordo com os resultados obtidos nas análises por *XPS* e por *ELNES*.

Por fim, os filmes da zona II-C, com estequiometrias próximas da alumina (Al_2O_3), são amorfos e com um tipo de crescimento que não é muito evidente a partir das análises de *SEM*. Estes filmes aparentam, também, ser bastante compactos, o que explica a sua baixa rugosidade.

De acordo com a análise estrutural e morfológica, verificou-se também que os filmes do sistema de AlN_xO_y distinguem-se, em vários aspetos, dos sistemas binários, AlN_x e AlO_y . No entanto, algumas semelhanças podem ser encontradas, nomeadamente o facto de cristalizarem no mesmo tipo de estrutura (do tipo Al) até certas estequiometrias. Por outro lado, o sistema de AlN_x possui uma evolução estrutural que diverge do sistema de AlN_xO_y a partir de uma certa razão atômica, nomeadamente uma transição desde a fase do tipo Al (*fcc*) para uma fase cristalina do tipo AlN (*wurtzite*), passando por uma região de filmes quase amorfos. O tipo de crescimento granular, observado num largo intervalo de

composições, marca também uma grande diferença microestrutural entre o sistema de AlN_xO_y e os sistemas binários.

CAPÍTULO 3

Referências

- [1] J.A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4 (1986) 3059-3065.
- [2] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2 (1984) 500-503.
- [3] P.B. Barna, M. Adamik, Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models, *Thin Solid Films*, 317 (1998) 27-33.
- [4] I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21 (2003) S117-S128.
- [5] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1229-1249.
- [6] S. Mahieu, D. Depla, Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (2009) 053002.
- [7] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, Microstructural design of hard coatings, *Progress in Materials Science*, 51 (2006) 1032-1114.
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [9] I. Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1998) 1995-2012.
- [10] K.R. Bray, R.L.C. Wu, S. Fries-Carr, J. Weimer, Aluminum oxynitride dielectrics for multilayer capacitors with higher energy density and wide temperature properties, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 366-371.
- [11] K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, Properties of aluminium oxide thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 240-248.
- [12] S.K. Lee, S.B. Lee, S.Y. Park, Y.S. Yi, C.W. Ahn, Structure of Amorphous Aluminum Oxide, *Physical Review Letters*, 103 (2009) 095501.
- [13] A.P. Goswami, S. Roy, G.C. Das, Effect of powder, chemistry and morphology on the dielectric properties of liquid-phase-sintered alumina, *Ceramics International*, 28 (2002) 439-445.
- [14] C.M. Tanner, Y.-C. Perng, C. Frewin, S.E. Saddow, J.P. Chang, Electrical performance of Al₂O₃ gate dielectric films deposited by atomic layer deposition on 4H-SiC, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 203510.
- [15] R.H. French, H. Müllejans, D.J. Jones, Optical Properties of Aluminum Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies, *Journal of the American Ceramic Society*, 81 (1998) 2549-2557.
- [16] J. Robertson, High dielectric constant oxides, *Eur. Phys. J.-Appl. Phys*, 28 (2004) 265-291.
- [17] V.V. Afanas'ev, M. Houssa, A. Stesmans, C. Merckling, T. Schram, J.A. Kittl, Influence of Al₂O₃ crystallization on band offsets at interfaces with Si and TiN_x, *Applied Physics Letters*, 99 (2011) 072103.
- [18] J.A. Thornton, HIGH-RATE THICK-FILM GROWTH, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 7 (1977) 239-260.
- [19] B.A. Movchan, Demchish.AV, STUDY OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF THICK VACUUM CONDENSATES OF NICKEL, TITANIUM, TUNGSTEN, ALUMINIUM OXIDE AND ZIRCONIUM DIOXIDE, *Physics of Metals and Metallography-Ussr*, 28 (1969) 83.

- [20] R.E. Whan, ASM Handbook Volume 10 - Materials Characterization, in, 1992.
- [21] L.G. Parratt, Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays, *Physical Review*, 95 (1954) 359-369.
- [22] S.K. Gupta, Peak decomposition using Pearson type VII function, *J. Appl. Crystallogr.*, 31 (1998) 474-476.
- [23] P.S. Prevéy, The use of Pearson VII distribution functions in X-Ray diffraction residual stress measurement, *Advances in X-Ray Analysis*, 29 (1986) 103-111.
- [24] H.H. Tian, M. Atzmon, Comparison of X-ray analysis methods used to determine the grain size and strain in nanocrystalline materials, *Philosophical Magazine A*, 79 (1999) 1769-1786.
- [25] E.N. Aqua, C.N.J. Wagner, X-RAY DIFFRACTION STUDY OF DEFORMATION BY FILING IN BCC REFRACTORY METALS, *Philosophical Magazine*, 9 (1964) 565-&.
- [26] A. Gangulee, SEPARATION OF PARTICLE-SIZE AND MICROSTRAIN COMPONENTS IN FOURIER COEFFICIENTS OF A SINGLE DIFFRACTION PROFILE, *J. Appl. Crystallogr.*, 7 (1974) 434-439.
- [27] F. Vaz, Preparação e caracterização de filmes finos de $Ti_{1-x}Si_xN_y$ crescidos por pulverização catódica reactiva em magnetron (Tese de Departamento de Física, Universidade do Minho (2000).
- [28] T. Ungar, J. Gubicza, G. Ribarik, A. Borbely, Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals, *J. Appl. Crystallogr.*, 34 (2001) 298-310.
- [29] D.M. Mattox, Handbook of physical vapour deposition (PVD) processing, Noyes Publications, New Jersey, 1998.
- [30] B. Cappella, G. Dietler, Force-distance curves by atomic force microscopy, *Surface Science Reports*, 34 (1999) 1-104.
- [31] F.J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Reviews of Modern Physics*, 75 (2003) 949-983.
- [32] S.I. Lee, J.M. Lee, S.H. Hong, Dynamics and Control of Tapping Tip in Atomic Force Microscope for Surface Measurement Applications, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 54 (2005) 527-530.
- [33] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Review of Scientific Instruments*, 78 (2007) 013705.
- [34] D. Williams, B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1996.
- [35] D.K. Saldin, The theory of electron energy-loss near-edge structure, *Philosophical Magazine Part B*, 56 (1987) 515-525.
- [36] F. Krumeich; Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy; Endereço: www.microscopy.ethz.ch, Acedido em 02/2013.
- [37] V.J. Keast, A.J. Scott, R. Brydson, D.B. Williams, J. Bruley, Electron energy-loss near-edge structure – a tool for the investigation of electronic structure on the nanometre scale, *Journal of Microscopy*, 203 (2001) 135-175.
- [38] R.T. Downs, K.L. Bartelmehs, G.V. Gibbs, M.B. Boisen, INTERACTIVE SOFTWARE FOR CALCULATING AND DISPLAYING X-RAY OR NEUTRON POWDER DIFFRACTOMETER PATTERNS OF CRYSTALLINE MATERIALS, *Am. Miner.*, 78 (1993) 1104-1107.
- [39] S. Venkataraj, D. Severin, R. Drese, F. Koerfer, M. Wuttig, Structural, optical and mechanical properties of aluminium nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 502 (2006) 235-239.

CAPÍTULO 3

- [40] X.-H. Xu, H.-S. Wu, C.-J. Zhang, Z.-H. Jin, Morphological properties of AlN piezoelectric thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 388 (2001) 62-67.
- [41] T.P. Drüsedau, T. Neubert, A.N. Panckow, The properties of aluminum oxide and nitride films prepared by d.c. sputter-deposition from metallic targets, *Surface and Coatings Technology*, 163-164 (2003) 164-168.
- [42] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K.S. Rajam, A. Biswas, Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited Al_xO_y/Al/Al_xO_y multilayer absorber coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 315-323.
- [43] K. Koski, J. Holsa, P. Juliet, Deposition of aluminium oxide thin films by reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 116-119 (1999) 716-720.
- [44] R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuschütz, G. Erkens, T. Leyendecker, M. Feldhege, Comparative characterization of alumina coatings deposited by RF, DC and pulsed reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*, 120-121 (1999) 213-218.
- [45] J. Wang, Y.-H. Yu, S.C. Lee, Y.-W. Chung, Tribological and optical properties of crystalline and amorphous alumina thin films grown by low-temperature reactive magnetron sputter-deposition, *Surface and Coatings Technology*, 146-147 (2001) 189-194.
- [46] V.A. Lubarda, On the effective lattice parameter of binary alloys, *Mechanics of Materials*, 35 (2003) 53-68.
- [47] F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J.P. Riviere, E. Schaffer, G. Kleer, M. Bodmann, Residual stress states in sputtered Ti_{1-x}Si_xN_y films, *Thin Solid Films*, 402 (2002) 195-202.
- [48] N.-M. Hwang, D.-Y. Kim, Charged clusters in thin film growth, *International Materials Reviews*, 49 (2004) 171-190.
- [49] M. Castro, R. Cuerno, M. Nicoli, L. Vázquez, J.G. Buijnsters, Universality of cauliflower-like fronts: from nanoscale thin films to macroscopic plants, *New Journal of Physics*, 14 (2012) 103039.
- [50] C.J. Tavares, Produção e caracterização de revestimentos nanoestruturados em multicamadas de TiAlN/Mo (Tese de *PhD*); Departamento de Física, Universidade do Minho (2002).
- [51] D. Bouchet, C. Colliex, Experimental study of ELNES at grain boundaries in alumina: intergranular radiation damage effects on Al-L23 and O-K edges, *Ultramicroscopy*, 96 (2003) 139-152.

CAPÍTULO 4

PROPRIEDADES ELÉTRICAS

4.1. INTRODUÇÃO

4.1.1. Resistividade elétrica (conceitos gerais)

Uma das principais características dos materiais é a sua capacidade para conduzir a corrente elétrica, sendo habitualmente classificados em função desta propriedade, como materiais condutores (ex.: Al), semicondutores (ex: AlN) e isolantes (ex.: Al₂O₃). Esta propriedade pode ser traduzida pela resistividade elétrica (ρ) ou pela condutividade elétrica (σ), em que:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Eq. 4.1.1}$$

A resistividade elétrica relaciona-se com o campo elétrico aplicado (\vec{E}) a um condutor e com a densidade de corrente (\vec{J}) resultante, através da Lei de Ohm [1]:

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad \text{Eq. 4.1.2}$$

Se a relação entre os valores de \vec{E} e \vec{J} for linear (ρ constante), o material é designado por condutor óhmico, como é o caso dos metais.

CAPÍTULO 4

Nos metais, os portadores de carga são elétrons e a sua velocidade de arrastamento (\vec{v}_e), devido ao campo elétrico, é dada por:

$$\vec{v}_e = -\mu_e \vec{E} \quad \text{Eq. 4.1.3}$$

em que μ_e é a chamada mobilidade de portadores (elétrons). A densidade de corrente (\vec{J}) depende da densidade de portadores (n_e) e também da velocidade de arrastamento dos elétrons através de:

$$\vec{J} = -n_e q_e \vec{v}_e \quad \text{Eq. 4.1.4}$$

em que q_e é a carga do elétron. Combinando as equações anteriores, é possível chegar à equação da resistividade elétrica, em função da mobilidade e da densidade de portadores (elétrons no caso dos metais):

$$\rho = \frac{1}{n_e q_e \mu_e} \quad \text{Eq. 4.1.5}$$

Dentro de uma gama limitada de temperaturas, a resistividade de um metal tem uma dependência aproximadamente linear com a temperatura, de acordo com:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad \text{Eq. 4.1.6}$$

Na equação 4.1.6, ρ corresponde à resistividade a uma dada temperatura T e ρ_0 refere-se à resistividade a uma temperatura de referência T_0 (geralmente 300 K). O parâmetro α é o coeficiente de temperatura (*temperature coefficient of resistivity, TCR*) e traduz a variação relativa da resistividade (ou resistência se ρ for substituído por R), quando a temperatura do material aumenta 1 K [2]. O TCR, ou α , é, então, definido por:

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \left(\frac{d\rho}{dT} \right) = \frac{1}{R} \left(\frac{dR}{dT} \right) \quad \text{Eq. 4.1.7}$$

À temperatura ambiente, a resistividade elétrica dos materiais pode variar várias ordens de grandeza, desde valores a rondar os $10^{-8} \Omega.m$, como é o caso de alguns metais, como por exemplo o alumínio (Al), até valores que podem chegar aos $10^{17} \Omega.m$, como é o caso do quartzo (SiO_2), que é um dos melhores isolantes elétricos conhecidos, passando por valores a rondar os $10^3 \Omega.m$, como por exemplo, o silício (Si) [3], que é um material semicondutor.

4.1.2. Condução elétrica em filmes finos policristalinos

Uma característica importante dos filmes finos metálicos policristalinos consiste no facto de a sua resistividade elétrica ser maior quando comparada com o material monocristalino correspondente [4-7]. Há vários efeitos que contribuem para esse desvio da resistividade elétrica, dos quais se destacam, (i) o efeito da espessura do filme, (ii) o efeito da dispersão dos eletrões nas fronteiras de grão e (iii) a dispersão dos eletrões, causada por defeitos estruturais (impurezas, lacunas, etc.) [7]. O primeiro efeito é particularmente importante para espessuras na ordem das dezenas de nanómetros, nas quais se pode observar uma tendência de aumento da resistividade elétrica, com a diminuição da espessura [6, 7]. Por sua vez, o tamanho de grão, os defeitos da rede cristalina, bem como as barreiras de potencial e regiões de acumulação de carga criadas nas fronteiras de grão, vão ser também determinantes na resistividade do filme, visto que aumentam a dispersão dos eletrões, o que significa que o número de eletrões a mover-se na direção do campo aplicado é reduzido. Assim, é natural que as propriedades elétricas dos filmes de AlN_xO_y estejam dependentes, não só da sua composição química, mas também das suas características microestruturais particulares.

Nos capítulos anteriores, foi efetuada uma análise química e microestrutural dos filmes de AlN_xO_y depositados e o conjunto de resultados obtidos sugeriu a formação de um material nanocompósito, no qual os grãos cristalinos de Al, com tamanhos na ordem das dezenas de nanómetros, estão dispersos numa matriz amorfa, constituída por material isolante e/ou semicondutor de óxido, nitreto e oxinitreto (Al_2O_3 , AlN e AlN_xO_y). Com efeito, a resistividade elétrica deste material estará dependente da forma como as nanopartículas se distribuem pela matriz e da fração dessas partículas, em relação à fase amorfa, esperando-se obter um largo gradiente de propriedades, que vão desde a típica resposta do alumínio, até à da alumina (Al_2O_3), passando por uma transição em que a

CAPÍTULO 4

condutividade dos filmes estará dependente da existência (ou não) de caminhos por onde a corrente elétrica possa fluir (caminho de percolação), figura 4.1.1.

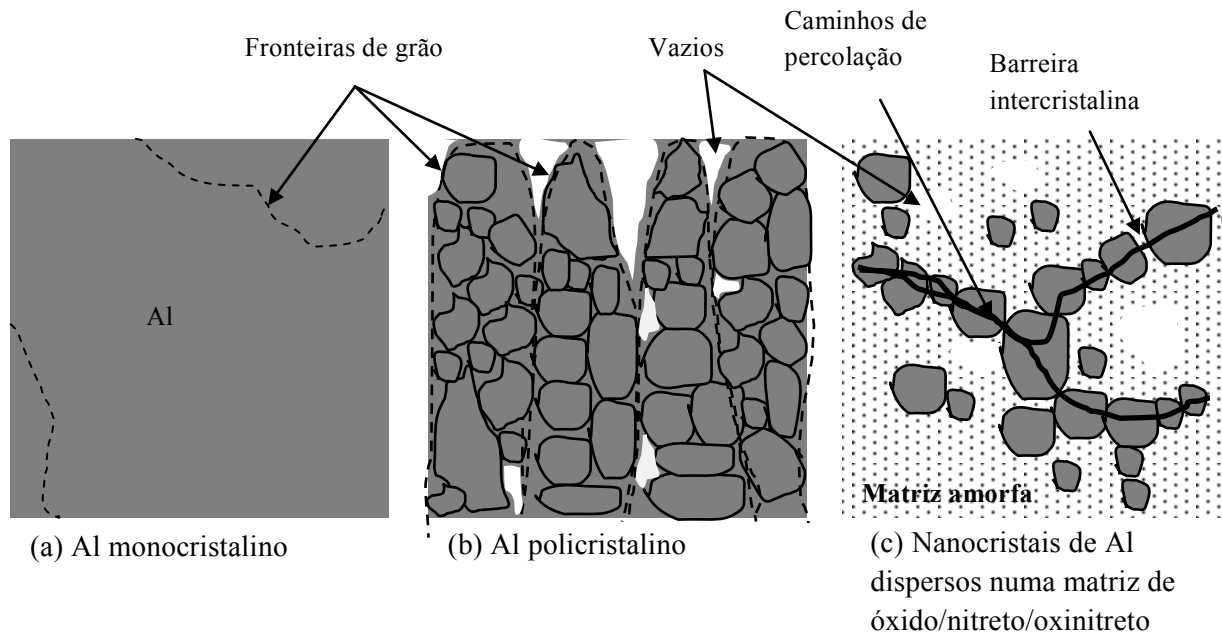


Figura 4.1.1 – A resistividade de um material (b) policristalino é geralmente superior ao correspondente (a) material mono-cristalino. No material nanocompósito (c), só existe condução elétrica se houver caminhos de percolação pelas nanopartículas condutoras.

As propriedades elétricas de filmes nanocompósitos podem ser explicadas, assumindo que o transporte das cargas elétricas no filme ocorre por uma série de canais formados por grãos (nanopartículas) metálicos. Alguns desses grãos podem estar em contacto e, nesse caso, o comportamento deverá ser metálico, apesar das restrições impostas pelas fronteiras de grão [5, 8]. No entanto, outros grãos podem estar separados por barreiras de material isolante (barreiras intercristalinas), formando unidades metal-isolante-metal (MIM) e, neste caso, o transporte da corrente elétrica é controlado por processos de efeito de túnel [9, 10]. Para N canais paralelos, cada um constituído por N_C resistências elétricas do tipo condutor R_C , e N_B unidades MIM com uma resistência de barreira R_B , a resistência total desta rede de resistências elétricas pode ser escrita, de acordo com A. Kusy [10], como:

$$\begin{aligned}
 R(T) &= R_C(T) + R_B(T) \\
 &= N_C R_{C,0} \frac{[1 + \alpha_C(T - T_0)]}{N^2} \\
 &\quad + \frac{N_B}{2N^2} R_{B,0} \frac{\sin bT}{bT} \left[1 + e^{\frac{E_a}{kT}} \right]
 \end{aligned}
 \tag{Eq. 4.1.8}$$

em que $R_{C,0}$ corresponde à resistência da componente condutora, à temperatura de referência T_0 ; α_C ao valor do coeficiente de temperatura (equação 4.1.7), também da componente condutora, em relação à temperatura T_0 ; $R_{B,0}$ à resistência da componente de barreira; b a um fator que depende das condições da barreira e E_a à energia de ativação para efeito de túnel ativado termicamente.

O coeficiente de temperatura (TCR) do filme terá, então, duas componentes, uma correspondente à parte condutora, α_C , e outra relativa à componente de barreira, α_B , de acordo com [9, 10]:

$$\frac{dR}{dT} \frac{1}{R} = \beta \alpha_B + (1 - \beta) \alpha_C
 \tag{Eq. 4.1.9}$$

Em que $\beta = \frac{R_B}{R_C + R_B}$ corresponde à fração da componente de barreira da resistência. O valor do TCR da componente condutora (α_C) é positivo, enquanto que o TCR da componente de barreira é negativo e dado por [9, 10]:

$$\alpha_B = \frac{1}{R_B} \frac{dR_B}{dT} = b \cot(bT) - \frac{1}{T} - \frac{E}{kT^2} \left[1 + e^{-\frac{E_a}{kT}} \right]^{-1}
 \tag{Eq. 4.1.10}$$

Uma vez que as propriedades elétricas dos materiais dependem significativamente da composição, características da ligação, estrutura e morfologia, o estudo destas correlações é de grande importância. Este conhecimento torna-se fundamental para compreender o comportamento elétrico do material, com o aumento do teor de elementos não metálicos, bem como para estabelecer os limites práticos de aplicação destes revestimentos em dispositivos elétricos.

4.2. DETALHES EXPERIMENTAIS E ALGUMAS CONSIDERAÇÕES ACERCA DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

4.2.1. Resistividade elétrica: métodos das quatro pontas em linha

O método das quatro pontas em linha é bastante utilizado para estimar a resistividade de amostras condutoras e semicondutoras. Consiste numa técnica relativamente simples, necessitando de quatro pontas metálicas e do seu suporte, colocados dentro de uma “gaiola de Faraday”, uma fonte de corrente contínua, um voltímetro e fios de ligação. O esquema da montagem deste método pode ser observado na figura 4.2.1.

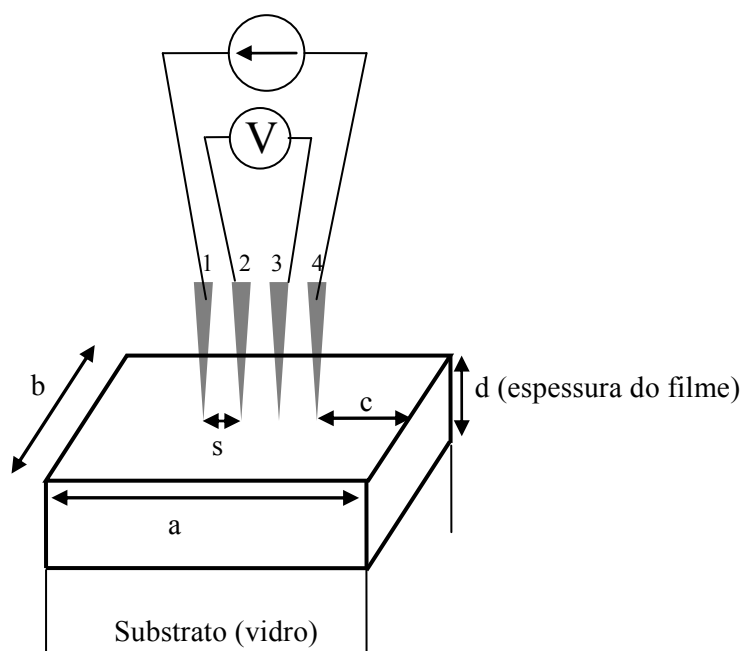


Figura 4.2.1 – Esquema da montagem para medir a resistividade elétrica, usando método das quatro pontas em linha.

Na prática, aplica-se uma corrente entre as pontas das extremidades (1 e 4) e mede-se a diferença de potencial entre as pontas mais centrais (2 e 3). Habitualmente, aplicam-se valores de corrente elétrica entre 0 a $+I$, com incrementos ΔI , repetindo-se o processo posteriormente, aplicando a corrente em sentido inverso, de modo a obter-se uma boa representação da característica I-V do material. Se a relação for linear, pode-se então aplicar a lei de Ohm ($V = RI$) para calcular a resistência elétrica (R), a partir do declive da

característica I - V . A resistividade do filme, ρ , é calculada através da equação 4.2.1, cuja dedução pode ser encontrada em [11]:

$$\rho = 2\pi s R f \quad \text{Eq. 4.2.1}$$

onde s é a distância entre duas pontas consecutivas, R é o declive da reta da tensão (V) em função da corrente (I), e f um fator de correção, que está relacionado com as características geométricas da amostra e o tipo de substrato. Assim, a resistividade elétrica, ρ , para um dado tipo de substrato, deverá ser corrigida, tendo em atenção fatores geométricos, tais como a espessura do filme, f_1 , a dimensão da amostra, f_2 , e a posição das pontas, f_3 .

Para o cálculo do fator de correção da espessura de um filme fino depositado em substrato isolante (vidro, por ex.) utilizou-se a equação deduzida por Weller [12]:

$$f(\tau) = 1 + \left(\frac{2}{\tau}\right) \ln \left(\frac{\tau + 1/2\sqrt{1 + 4\tau^2}}{\tau + 1/4\sqrt{1 + 4\tau^2}} \right) - \frac{2}{\sqrt{1 + \tau^2}} + \frac{3 + (35/3)\tau^2}{(1 + 4\tau^2)^{3/2}} + \frac{2 + (104/3)\tau^2}{(1 + 16\tau^2)^{3/2}} \quad \text{Eq. 4.2.2}$$

O fator de correção da espessura é, então, calculado por:

$$f_1 = \frac{1}{f(\tau)} \quad \text{Eq. 4.2.3}$$

e só depende da espessura do filme, d , e da distância entre as pontas, s , em que $\tau = \frac{d}{s}$.

Quando $\tau \rightarrow 0$, o fator de correção fica reduzido a $f_1 = \frac{\tau}{2 \ln(2)}$ (válido para $d \leq \frac{s}{2}$) [11].

O fator de correção f_2 é dado pela seguinte equação [11]:

$$f_2 = \frac{\ln 2}{\ln 2 + \ln \left\{ \left[\left(\frac{a}{s} \right)^2 + 3 \right] / \left[\left(\frac{a}{s} \right)^2 - 3 \right] \right\}} \quad \text{Eq. 4.2.4}$$

Se a largura, a (figura 4.2.1), da amostra for cerca de quarenta vezes o valor de s , f_2 aproxima-se da unidade.

CAPÍTULO 4

O fator de correção f_3 pode-se considerar como sendo igual a 1, se as distâncias das pontas aos limites da amostra, $b/2$ e c (figura 4.2.1), forem cerca de três a quatro vezes superiores ao espaçamento entre as pontas, s (o que acontece na maioria dos casos) [11, 12].

Por conseguinte, no caso de um filme depositado em substrato isolante, o valor de f na equação 4.2.1 é substituído por f_1 (equação 4.2.3), por f_2 (equação 4.2.4) e $f_3= 1$, de acordo com:

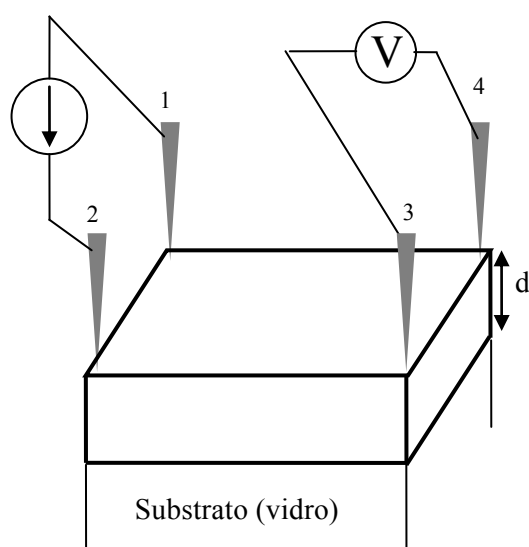
$$\rho = 2\pi s R f_1 f_2 f_3 \quad \text{Eq. 4.2.5}$$

A incerteza da medição é minimizada se as pontas forem colocadas na zona mais central da amostra [11].

Para a medição da resistividade dos filmes de AlN_xO_y , foi usada a montagem existente no Centro/Departamento de Física da Universidade do Minho. As resistividades foram medidas em substratos de vidro, aplicando correntes entre -100 mA e 100 mA, entre as pontas 1 e 4, com incrementos de 10 mA. O espaçamento entre as pontas do sistema utilizado é de ~ 0.15 cm.

4.2.2. Resistividade elétrica: geometria de Van der Pauw

A medição da resistividade, usando a geometria de Van der Pauw [13, 14], tem vantagens em relação à geometria em linha, destacando-se a possibilidade de medições de amostras de tamanho reduzido e geometria arbitrária.



Algumas condições para o uso desta geometria (de acordo com Van der Pauw), de modo a minimizar as incertezas das medições:

- (i) Os contactos devem estar no limite (perímetro) da amostra;
- (ii) As pontas devem ter um tamanho bastante reduzido;
- (iii) A amostra deve ser plana e homogénea em espessura.

Figura 4.2.2 – Esquema da montagem para medir a resistividade elétrica, usando o método de Van der Pauw.

De acordo com Van der Pauw [13, 14], para determinar a resistividade de uma amostra homogénea seriam necessários quatro contactos (de dimensão desprezável), colocados no perímetro da amostra, e medir as resistências $R_{12,34}$ e $R_{23,41}$, de acordo com:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{12,34} = \frac{V_4 - V_3}{I_{12}} \\ R_{23,41} = \frac{V_1 - V_4}{I_{23}} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{Eq. 4.2.6 (a)} \\ \text{Eq. 4.2.6 (b)} \end{array}$$

em que $R_{12,34}$ corresponde à resistência elétrica, quando a corrente é aplicada no sentido da ponta 1 para a ponta 2, sendo medida a diferença de potencial entre as pontas 4 e 3 (figura 4.2.2). Analogamente, a resistência $R_{23,41}$ corresponde à resistência elétrica, quando a corrente é aplicada no sentido da ponta 2 para a ponta 3 e é medida a diferença de potencial entre as pontas 1 e 4. Sabendo a espessura da amostra, d , a resistividade pode ser calculada por [13]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} f' \left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}} \right) \quad \text{Eq. 4.2.7}$$

CAPÍTULO 4

De acordo com a equação 4.2.7, para o cálculo da resistividade é também necessário calcular um fator f' , que depende apenas do quociente $\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}$, dado por [13]:

$$\left(\frac{R_{12,34} - R_{23,41}}{R_{12,34} + R_{23,41}} \right) = f' \operatorname{arccosh} \left[\frac{e^{\frac{\ln 2}{f'}}}{2} \right] \quad \text{Eq. 4.2.8}$$

Na prática, não se utilizam apenas dois conjuntos de medições, como expresso na equação 4.2.7, mas sim todas as combinações possíveis. Este procedimento é descrito em [15] e o cálculo é efetuado usando a equação mais geral de Van der Pauw:

$$\exp \left[-\frac{\pi d}{\rho} \frac{R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4} \right] + \exp \left[-\frac{\pi d}{\rho} \frac{R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}}{4} \right] = 1 \quad \text{Eq. 4.2.9}$$

Quando a resistividade é medida em função da temperatura, o coeficiente de temperatura (TCR), em relação à temperatura de referência (α_{300K}), pode ser calculado por:

$$\alpha_{300K} = \frac{1}{\rho_{300K}} \left(\frac{d\rho}{dT} \right) \quad \text{Eq. 4.2.10}$$

em que ρ_{300K} é a resistividade elétrica a 300 K.

As medições de resistividade, em função da temperatura, foram realizadas no Instituto FEMTO-ST, em Besançon, França. Para cada amostra, foram executados dois ciclos (cada um de subida e descida de temperatura), desde a temperatura ambiente, $\sim 23^\circ\text{C}$ ($\sim 296\text{ K}$), até cerca de 230°C ($\sim 503\text{ K}$), com uma taxa de aquecimento/arrefecimento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$. e com intensidades de corrente aplicada na ordem das dezenas de mA.

4.2.3. Efeito de Hall

A mobilidade dos portadores de carga (eletrões, no caso dos metais) pode ser determinada por efeito de Hall, designando-se por mobilidade de Hall μ_H . Para este tipo de medições, usa-se também uma montagem de Van der Pauw (figura 4.2.2), calculando-se a

variação no valor da resistência, $\Delta R_{24,13}$, sofrida quando se aplica um campo magnético (\vec{B}), perpendicular ao plano da amostra, em relação ao valor medido sem esse campo. De acordo com a equação deduzida por Van der Pauw [13], a mobilidade de Hall (μ_H) pode ser determinada por:

$$\mu_H = \frac{d \Delta R_{24,13}}{B \rho} \quad \text{Eq. 4.2.11}$$

em que B é a intensidade do campo magnético aplicado, ρ é a resistividade medida sem campo magnético aplicado e d a espessura do filme.

A densidade de portadores de carga (considerando apenas eletrões), pode ser escrita como:

$$n_e = \frac{1}{q_e \mu_H \rho} \quad \text{Eq. 4.2.12}$$

em que q_e é a carga do eletrão (1.6022×10^{-19} C).

Para as medições de efeito de Hall foi aplicado um campo magnético de intensidade 0.8 Tesla. As medições foram efetuadas desde a temperatura ambiente ($\sim 25^\circ\text{C}$) até cerca de 200°C (473 K). As medições de efeito de Hall foram também realizadas no equipamento do Instituto FEMTO-ST, Besançon – França.

4.2.4. Resistividade elétrica: método das duas pontas

Alguns dos filmes depositados revelaram resistividades elevadas, típicas de materiais isolantes, pelo que os métodos das quatro pontas não puderam ser utilizados, uma vez que estes são adequados apenas para materiais condutores e semicondutores com resistividades até cerca de $\sim 10^5 \Omega\cdot\text{m}$. Assim, para determinar a resistividades destes filmes, foram depositados contactos de alumínio ($1 \times 6 \text{ mm}^2$) na superfície do filme (por evaporação). A resistividade foi calculada a partir das características $I - V$ da estrutura metal (alumínio) – filme – substrato (silício), tendo-se verificado que a resistividade do substrato é relativamente baixa, $\sim 0.4 \Omega\cdot\text{m}$. Aplicando uma diferença de potencial (V) entre o contacto de alumínio e o silício, mediu-se a corrente de fuga (I). Em seguida, determinou-se o valor

CAPÍTULO 4

do declive na região linear de V , em função de I , e utilizou-se a seguinte equação para o cálculo da resistividade [1]:

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad \text{Eq. 4.2.13}$$

Na equação 4.1.14, R representa a resistência elétrica do filme, cujo valor é igual ao declive da reta V - I , A é a área do contacto de alumínio depositado por evaporação e d corresponde à espessura do filme. Foram aplicadas tensões, V , entre -0.5 V a 0.5 V, com incrementos de 0.05 V. As medições foram efetuados no Centro/Departamento de Física da Universidade do Minho.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Resistividade elétrica dos filmes à temperatura ambiente

Os gráficos da figura 4.3.1 mostram a resistividade elétrica dos filmes de (a) AlN_xO_y , (b) AlN_x e (c) AlO_y , em função das razões atómicas de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$, $C_{\text{N}}/C_{\text{Al}}$ e $C_{\text{O}}/C_{\text{Al}}$, respetivamente. Os valores foram estimados à temperatura ambiente, usando os métodos das quatro pontas em linha e/ou Van der Pauw, no caso das amostras condutoras, e utilizando o método das duas pontas, no que se refere às amostras com resistividades elevadas.

O filme de alumínio (depositado sem gás reativo) revelou uma resistividade elétrica, à temperatura ambiente, de cerca de $3.1 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, usando o método das quatro pontas em linha, e de $2.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, usando a geometria de Van der Pauw. Os valores encontrados por estes dois métodos independentes estão muito próximos do valor da resistividade elétrica do alumínio monocristalino encontrado na literatura: $2.7 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ [16-18]. Pela análise da figura 4.3.1(a) é possível observar a evolução dos valores das resistividades dos filmes de AlN_xO_y , havendo uma grande proximidade entre os valores estimados a partir dos dois métodos, para cada amostra. Destaca-se que no gráfico da figura 4.3.1(a) estão incluídas três amostras de AlN_xO_y , que foram depositadas posteriormente à série principal, tal como referido na secção 2.3.2.

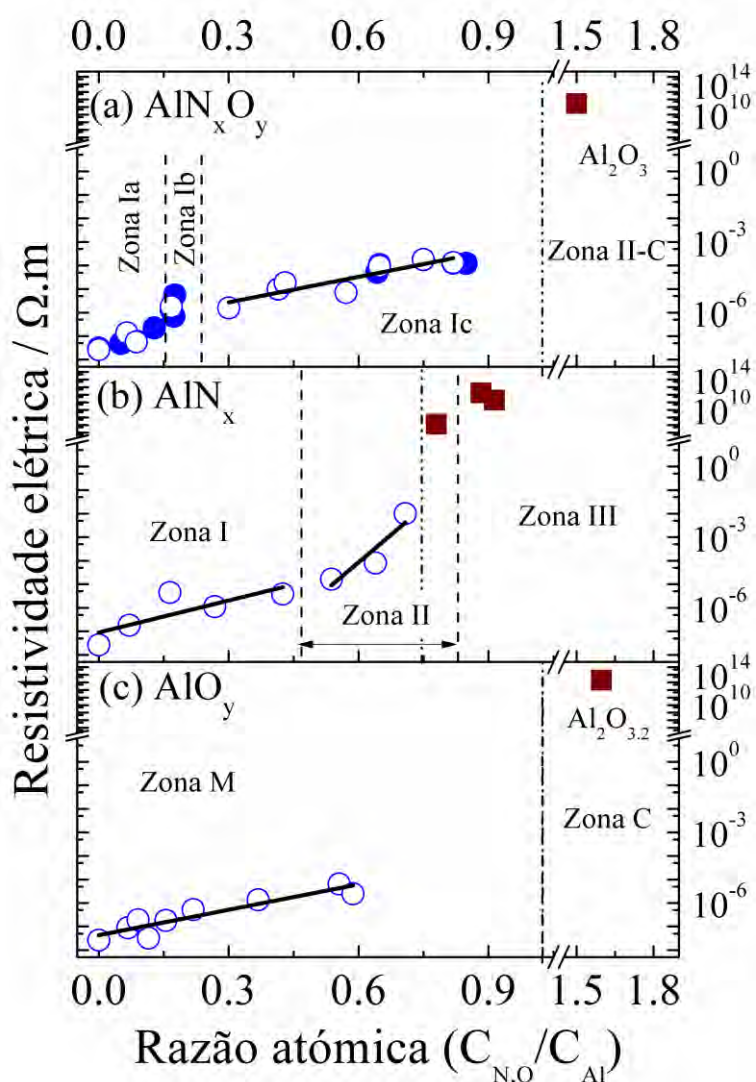


Figura 4.3.1 – Resistividade elétrica, medida à temperatura ambiente, dos filmes de (a) AlN_xO_y, (b) AlN_x e (c) AlO_y, em função da razão atômica. O símbolo ● corresponde à geometria de 4 pontas em linha, o símbolo ○ à geometria Van der Pauw e o símbolo ■ ao método das duas pontas.

Pela análise do gráfico, é possível distinguir quatro zonas de evolução da resistividade elétrica dos filmes de AlN_xO_y, em estreita correlação com as zonas identificadas anteriormente para este sistema ternário. Para baixos valores de razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al}, até cerca de 0.13 (AlN_{0.04}O_{0.09}), a resistividade elétrica aumenta cerca de uma ordem de grandeza, para aproximadamente 2.2×10⁻⁷ Ω.m, como pode ser observado através da análise do gráfico da figura 4.3.1(a). Este facto permitiu indexar estes filmes com elevado teor de alumínio à zona Ia, onde o aumento gradual da concentração de elementos

CAPÍTULO 4

não metálicos nos filmes promove a diminuição do número de elétrons livres, bem como uma maior dispersão destes nas fronteiras de grão, devido ao aumento do número de fronteiras com a redução do tamanho de grão (figura 3.3.2). Por conseguinte, um aumento da resistividade elétrica seria espetável. Entrando na zona Ib, a razão da concentração de elementos não metálicos sobre a de alumínio (C_{N+O}/C_{Al}) aumentou para 0.17. Consequentemente, a resistividade elétrica também aumentou, para cerca de $6.9 \times 10^{-7} \Omega \cdot m$. É, também, possível observar um acréscimo significativo da resistividade elétrica dentro da zona Ib, apesar da composição química variar apenas residualmente (razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} entre 0.17 e 0.18). O súbito aumento para $5.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$ (cerca de uma ordem de grandeza) poderá estar relacionado com o incremento da fração de espaço vazio no filme, devido à mudança no tipo de crescimento, o que constitui uma barreira à passagem da corrente elétrica. Ainda dentro da zona de transição, assiste-se a um aumento mais suave da resistividade elétrica na zona Ic, que varia desde cerca de $1.6 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$, para razões atômicas C_{N+O}/C_{Al} de 0.31 ($AlN_{0.17}O_{0.14}$), para um valor a rondar $1.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$, no caso do filme com razão atômica C_{N+O}/C_{Al} de 0.85 ($AlN_{0.51}O_{0.34}$). Este aumento da resistividade elétrica em duas ordens de grandeza, neste intervalo largo de razões atômicas, está relacionado com a redução do número de caminhos de condução elétrica, devido ao gradual crescimento de fases amorfas de material isolante/semicondutor, tais como óxidos, nitretos e oxinitretos de alumínio. As resistividades elétricas encontradas para os filmes da zona II-C (Al_2O_3 quase estequiométrica) foram bastante mais elevadas, na ordem dos $10^{10}/10^{12} \Omega \cdot m$, típicas de materiais isolantes como a alumina [19, 20].

Com o objetivo de compreender se os filmes de oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y) têm uma evolução distinta da apresentada pelos sistemas binários correspondentes, as resistividades elétricas dos filmes depositados de AlN_x e AlO_y também foram estimadas. Os valores medidos podem ser encontrados nos gráficos (b) e (c) da figura 4.3.1. Como pode ser observado através do gráfico da figura 4.3.1(b), o valor da resistividade elétrica dos filmes de AlN_x , indexados à zona I deste sistema binário, aumenta cerca de duas ordens de grandeza, desde aproximadamente $2.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$, para o filme de alumínio, até $3.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$, para o filme de razão atômica C_N/C_{Al} de 0.42 ($AlN_{0.42}$). Na zona II pode observar-se um acréscimo bastante mais acentuado do valor da resistividade elétrica, uma vez que esta varia desde $1.6 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$, no caso do filme de razão atômica C_N/C_{Al} de 0.54 ($AlN_{0.54}$), para um valor cerca de três ordens de grandeza acima, $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$, para o filme com razão atômica C_N/C_{Al} de 0.71 ($AlN_{0.71}$). Este aumento estará relacionado com a redução no

número de caminhos de condução elétrica, devido ao gradual crescimento de fases amorfas de material isolante/semicondutor, tal como o comportamento observado no sistema de AlN_xO_y . Ainda na zona II, verificou-se um aumento bastante abrupto (cerca de dez ordens de grandeza) no valor da resistividade. É o caso do filme com uma razão atômica $C_{\text{N}}/C_{\text{Al}}$ de 0.78 ($\text{AlN}_{0.78}$), cuja resistividade elétrica foi estimada em $1.2 \times 10^8 \Omega \cdot \text{m}$. Os filmes da zona III, com razões atômicas de $C_{\text{N}}/C_{\text{Al}}$ entre 0.88 ($\text{AlN}_{0.88}$) e 0.91 ($\text{AlN}_{0.91}$), revelaram resistividade elétricas ainda maiores, na ordem dos $10^{11}/10^{12} \Omega \cdot \text{m}$, em concordância com os valores para o nitreto de alumínio, AlN [21, 22].

Os valores da resistividade elétrica dos filmes de AlO_y estão representados na figura 4.3.1(c). Este gráfico mostra que há uma variação muito abrupta entre o conjunto de filmes condutores (zona M) e os filmes isolantes (zona C). Com efeito, a evolução dos valores da resistividade elétrica dos filmes com razões atômicas de $C_{\text{O}}/C_{\text{Al}}$ abaixo de 0.59 é muito suave, variando apenas cerca de duas ordens de grandeza, desde o valor do filme de alumínio ($2.6 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$), até um máximo estimado em cerca de $6.4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$. O filme representativo da zona C, com uma razão atômica de $C_{\text{O}}/C_{\text{Al}}$ de 1.6 ($\text{Al}_2\text{O}_{3.2}$) revelou uma resistividade elétrica quase treze ordens de grandeza superior, ou seja, cerca de $10^{13} \Omega \cdot \text{m}$, sendo uma consequência da formação de filmes de alumina quase estequiométrica.

4.3.2. Resistividade elétrica em temperatura: medição do *TCR* dos filmes

Para compreender melhor os mecanismos de condução da corrente elétrica dos filmes com resistividades mais baixas, a resistividade elétrica foi também medida em função da temperatura (ver figura 4.3.2), desde a temperatura ambiente, $\sim 23^\circ\text{C}$ (296 K), até cerca de 230°C (503 K), usando a geometria de Van der Pauw.

O gráfico da figura 4.3.2(a) mostra a evolução da resistividade elétrica, de amostras representativas do sistema de AlN_xO_y , em função da temperatura. Como se pode constatar, apesar de a resistividade elétrica, à temperatura ambiente, aumentar à medida que a concentração de elementos não metálicos no filme é mais importante, é possível encontrar dois grandes grupos de filmes, no que concerne à evolução da resistividade em função da temperatura. Para razões atômicas de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$ até 0.43 ($\text{AlN}_{0.20}\text{O}_{0.23}$), a resistividade elétrica aumenta linearmente, em função da temperatura. Neste grupo, estão incluídos todos os filmes das zonas Ia e Ib, e alguns indexados à zona Ic. Para razões atômicas maiores,

CAPÍTULO 4

entre 0.64 ($\text{AlN}_{0.22}\text{O}_{0.42}$) e 0.85 ($\text{AlN}_{0.51}\text{O}_{0.34}$), a resistividade elétrica diminui, também linearmente, com o aumento da temperatura.

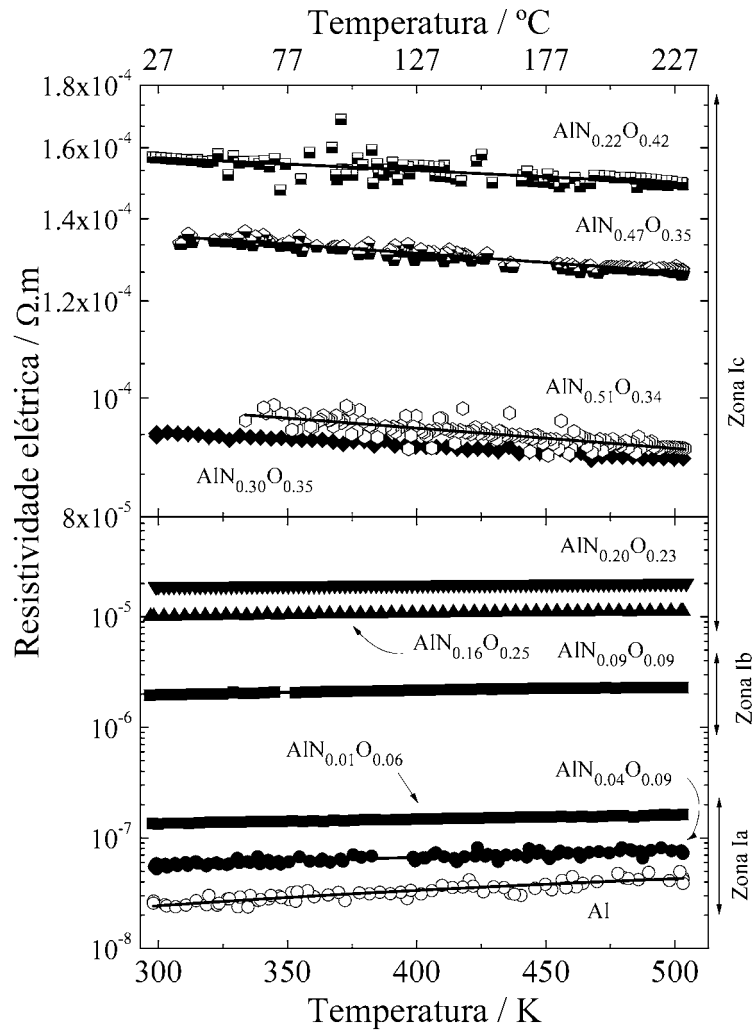


Figura 4.3.2(a) – Evolução da resistividade elétrica dos filmes de AlN_xO_y , em função da temperatura.

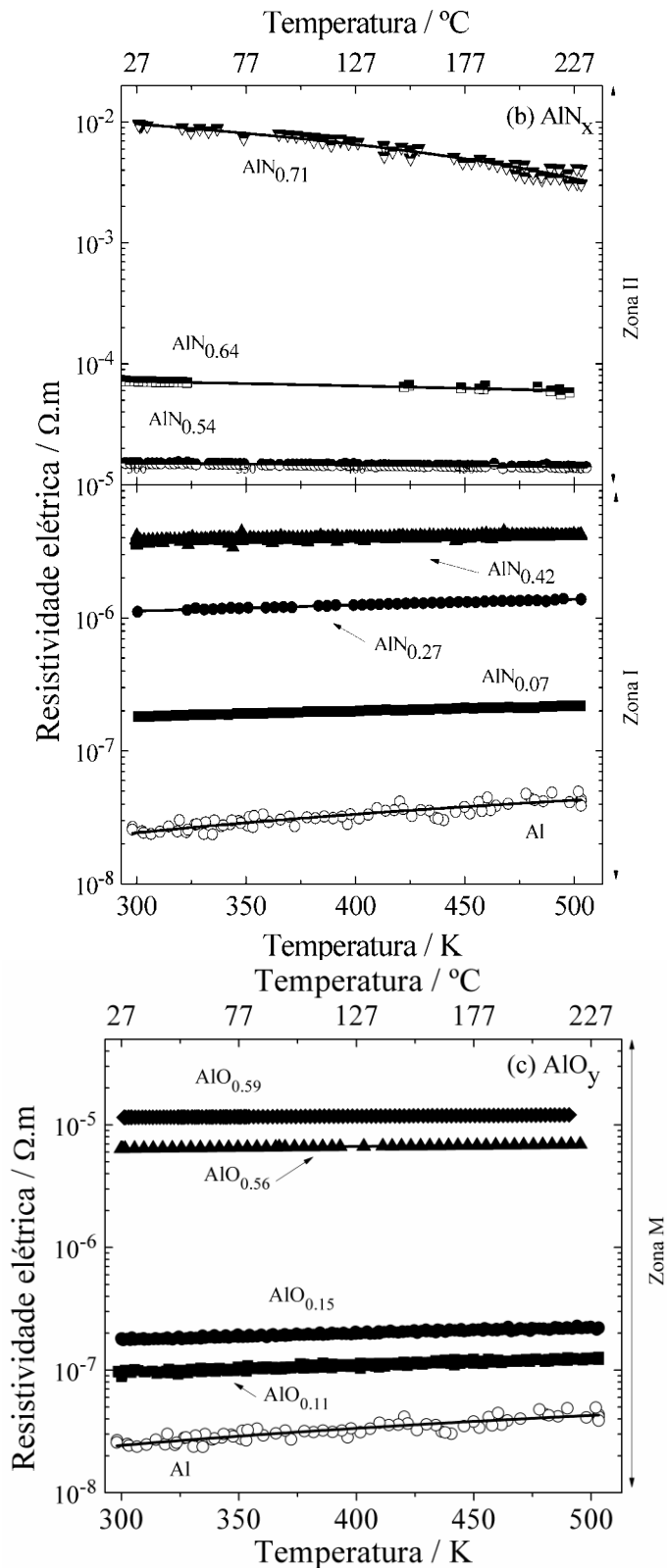


Figura 4.3.2(cont.) – Evolução da resistividade elétrica dos filmes de (b) AlN_x e (c) AlO_y , em função da temperatura.

CAPÍTULO 4

Os coeficientes de temperatura (TCR_{300K}) correspondentes aos filmes de AlN_xO_y (calculados em relação à temperatura de 300 K), estão representados no gráfico da figura 4.3.3(a). O filme de alumínio tem um valor do TCR de $4.0 \times 10^{-3} K^{-1}$, muito próximo do valor do TCR_{300K} do alumínio monocristalino encontrado na literatura, que foi de $4.4 \times 10^{-3} K^{-1}$ [23]. À medida que a razão atômica de C_{N+O}/C_{Al} aumenta, o valor do TCR diminui ligeiramente, para cerca de $9.6 \times 10^{-4} K^{-1}$ dentro da zona Ia. Na zona de transição (zona T, que inclui as zonas Ib e Ic), o valor do TCR é reduzido para $8.5 \times 10^{-4} K^{-1}$, no caso do filme com razão atômica de C_{N+O}/C_{Al} de 0.18, diminuindo gradualmente dentro da zona T. Assiste-se, no entanto, a uma inversão dos declives dos gráficos de resistividade elétrica em função da temperatura, dentro da zona T, como também pode ser observado na figura 4.3.2(a). Assim, o filme com TCR positivo mais baixo é o que tem razão atômica de 0.43 ($AlN_{0.20}O_{0.23}$), com um valor de $3.4 \times 10^{-4} K^{-1}$, enquanto que o filme com razão atômica de 0.64 ($AlN_{0.22}O_{0.42}$) já apresenta um valor negativo para o TCR , neste caso $-2.3 \times 10^{-4} K^{-1}$. O TCR atinge um valor mínimo de $-3.6 \times 10^{-4} K^{-1}$, relativamente ao filme com razão atômica de C_{N+O}/C_{Al} de 0.85 ($AlN_{0.51}O_{0.34}$).

No que diz respeito ao sistema de AlN_x , fica claro pelo gráfico da figura 4.3.2(b) que há duas tendências de evolução da resistividade, em função da temperatura, para os filmes de menor resistividade elétrica, ou seja, com razões atômicas de C_N/C_{Al} até 0.71. Um dos grupos corresponde aos filmes da zona I deste sistema binário, onde a resistividade elétrica aumenta com o acréscimo da temperatura. O outro grupo inclui os filmes mais condutores da zona II, com razões atômicas de C_N/C_{Al} entre 0.54 e 0.71, nos quais a evolução da resistividade em função da temperatura tem um comportamento inverso ao da zona I. A relação entre a resistividade elétrica e a temperatura é aproximadamente linear para estas amostras de AlN_x , o que permitiu estimar também os valores do TCR para estes filmes. A partir da análise do gráfico da figura 4.3.3(b), onde está representado o valor do TCR em função da razão atômica de C_N/C_{Al} , é possível verificar uma diminuição de cerca de 75% daquele valor, desde $4.0 \times 10^{-3} K^{-1}$ (filme de alumínio), para cerca de $9.9 \times 10^{-4} K^{-1}$, no caso do filme $AlN_{0.07}$. Seguidamente, assiste-se a um decréscimo muito suave dos valores do TCR nesta zona I, atingindo o valor de $4.8 \times 10^{-4} K^{-1}$, no caso da amostra $AlN_{0.42}$. Já na zona II, os valores do TCR tornam-se negativos, variando de um valor de $-3.5 \times 10^{-4} K^{-1}$, para o filme $AlN_{0.54}$, para cerca de $-3.0 \times 10^{-3} K^{-1}$, no caso do filme $AlN_{0.71}$.

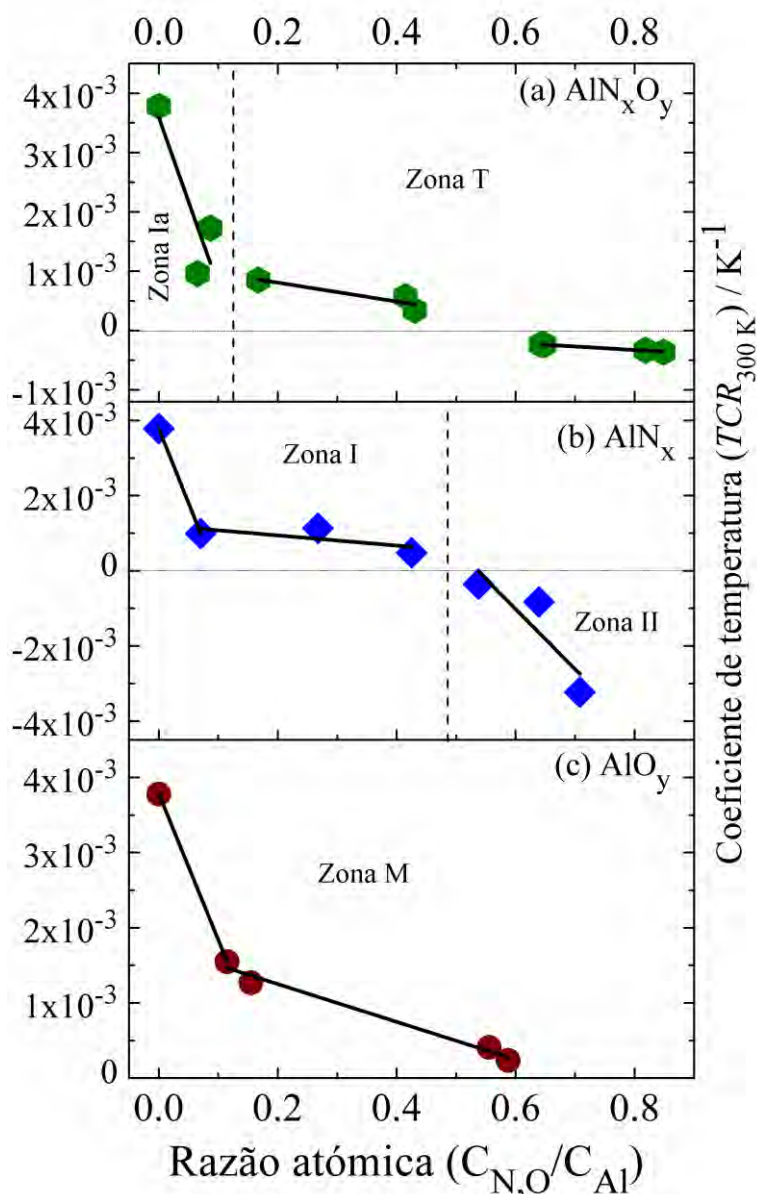


Figura 4.3.3 – Coeficientes de temperatura (TCR), α_{300K} , dos filmes de (a) AlN_xO_y , (b) AlN_x e (c) AlO_y , em função da razão atômica entre a concentração de elementos não metálicos e a concentração de alumínio.

No que concerne aos filmes de AlO_y , o declive da resistividade elétrica em função da temperatura é sempre positivo para razões atômicas de C_O/C_{Al} , até 0.59 (zona M), como pode ser observado na figura 4.3.2(c). Os valores do TCR correspondentes estão representados no gráfico da figura 4.3.3(c), em função da razão atômica de C_O/C_{Al} . Quando a razão atômica aumenta para 0.11 ($AlO_{0.11}$), o valor do TCR decresce significativamente para cerca de $1.6 \times 10^{-3} K^{-1}$, diminuindo menos acentuadamente até um valor mínimo de $2.4 \times 10^{-3} K^{-1}$ para o filme de $AlO_{0.59}$.

CAPÍTULO 4

A variação das propriedades elétricas dos filmes condutores de AlN_xO_y , nomeadamente a resistividade elétrica e a evolução dos valores do TCR , podem ser explicadas tendo em atenção a microestrutura desenvolvida pelos filmes durante a deposição. Admitindo que os filmes depositados evoluem de um material policristalino (filme de alumínio) para um material nanocompósito, no qual nanopartículas de Al cristalino (com tamanhos médios de 30 nm) estão dispersas numa matriz isolante/semicondutora, o transporte de carga elétrica no filme deverá ocorrer por uma série de canais formados por grãos (nanopartículas) de alumínio, que formam uma rede de percolação. De acordo com a equação 4.1.8, quando a razão atômica de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$ aumenta, ambas as componentes da resistência total (R) aumentam. A componente de barreira da resistência, R_B , acresce, devido à formação de uma matriz amorfa de material isolante, ou semicondutor, de AlN_xO_y a rodear as nanopartículas de alumínio, tal como a análise microestrutural e de composição sugerem. O aumento da concentração de azoto e oxigénio ($C_{\text{N+O}}$) irá, então, contribuir para o acréscimo da componente de barreira das unidades MIM e, por outro lado, também vai limitar o tamanho de grão. Este facto leva a que haja maior dispersão dos eletrões nas fronteiras de grão, devido ao aumento destas, conduzindo, deste modo, a um acréscimo da componente de condução (R_C) na resistência total (equação 4.1.8). O coeficiente de temperatura (TCR) do filme terá então duas componentes, uma correspondente à parte condutora, α_C , e outra relativa à componente de barreira, α_B , de acordo com a equação 4.1.9. O valor do TCR da componente condutora (α_C) é positivo, enquanto que o TCR da componente de barreira é negativo e dado pela equação 4.1.10. Quando a razão atômica de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$ aumenta, a fração da componente de barreira (β) tem tendência para aumentar, em consequência do aumento da componente de barreira da resistência. Por outro lado, a limitação do tamanho de grão promove o aumento das fronteiras de grão, contribuindo para a redução da componente condutora do TCR , α_C . Devido a estes dois efeitos, a componente de barreira, que tem uma dependência negativa com a temperatura, pode tornar-se dominante, equação 4.1.9, explicando os valores negativos de TCR encontrados para os filmes com razões atômicas de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$ mais elevadas.

Os resultados da resistividade elétrica a baixa temperatura estão em concordância com a anterior discussão, uma vez que o aumento exponencial da resistividade com a diminuição da temperatura, previsto pela equação 4.1.8, foi verificado para os filmes com valores de TCR negativos, tal como pode ser observado na figura 4.3.4.

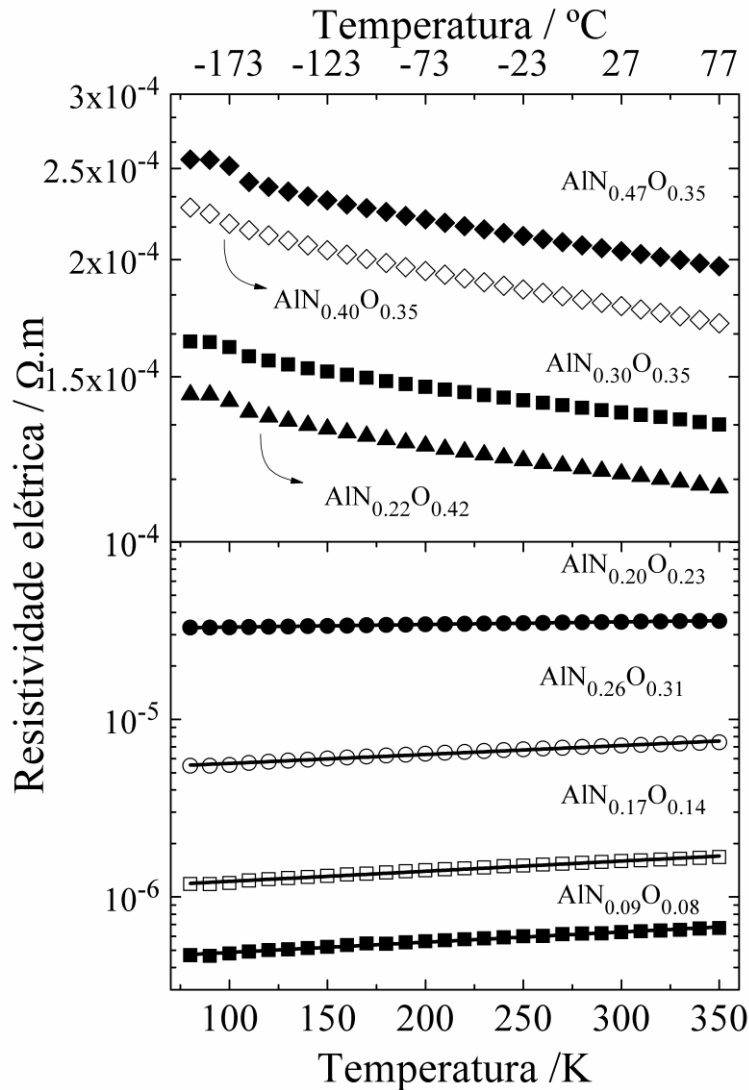


Figura 4.3.4 – Evolução da resistividade elétrica de filmes representativos do sistema de AlN_xO_y , em função da temperatura (80 K a 350 K).

Com efeito, de acordo com a equação 4.1.8, à medida que a componente de barreira da resistência $R_B(T)$ se torna mais importante, a resistividade dos filmes deverá aumentar exponencialmente com a diminuição da temperatura, o que de facto se verificou a baixas temperaturas, para os filmes com razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} , entre 0.64 e 0.85. Os filmes com razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} abaixo de 0.64 mantêm a relação de linearidade entre a resistividade e a temperatura (ver figura 4.3.4), indicando que a componente condutora da resistência, $R_C(T)$, prevalece em relação à componente de barreira. Na tabela 4.3.1 pode-se encontrar um resumo das propriedades elétricas dos filmes.

CAPÍTULO 4

Sistema / zona	Estequiometria	Resistividade elétrica (4 pontas em linha) / $\Omega.m$	Resistividade elétrica (Van der Pauw) / $\Omega.m$	Resistividade (2 pontas) / $\Omega.m$	$TCR_{300\text{ K}} / K^{-1}$
AlN_xO_y / zona Ia	Al	3.1×10^{-8}	2.6×10^{-8}	---	3.8×10^{-3}
	$AlN_{0.01}O_{0.08}$	6.2×10^{-8}	5.7×10^{-8}	---	1.7×10^{-3}
	$AlN_{0.01}O_{0.06}$	1.4×10^{-7}	1.4×10^{-7}	---	9.6×10^{-4}
	$AlN_{0.04}O_{0.09}$	2.2×10^{-7}	---	---	---
AlN_xO_y / zona Ib	$AlN_{0.09}O_{0.08}$	6.9×10^{-7}	---	---	---
	$AlN_{0.09}O_{0.09}$	1.3×10^{-6}	1.8×10^{-6}	---	8.5×10^{-4}
	$AlN_{0.06}O_{0.12}$	5.6×10^{-6}	---	---	---
AlN_xO_y / zona Ic	$AlN_{0.17}O_{0.14}$	---	1.6×10^{-6}	---	---
	$AlN_{0.16}O_{0.25}$	9.7×10^{-6}	1.0×10^{-5}	---	5.7×10^{-4}
	$AlN_{0.20}O_{0.23}$	1.8×10^{-5}	1.8×10^{-5}	---	3.4×10^{-4}
	$AlN_{0.26}O_{0.31}$	---	7.1×10^{-6}	---	---
	$AlN_{0.22}O_{0.42}$	5.1×10^{-5}	---	---	-2.3×10^{-4}
	$AlN_{0.31}O_{0.34}$	1.1×10^{-4}	9.2×10^{-5}	---	-2.4×10^{-4}
	$AlN_{0.40}O_{0.35}$	---	1.8×10^{-4}	---	---
$AlN_{0.47}O_{0.35}$	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-4}	---	-3.3×10^{-4}	
$AlN_{0.51}O_{0.34}$	1.2×10^{-4}	---	---	-3.6×10^{-4}	
AlN_xO_y / zona II-C	Al_2O_3	---	---	$10^{10}-10^{11}$	---
AlN_x / zona I	$AlN_{0.07}$	---	1.8×10^{-7}	---	1.0×10^{-3}
	$AlN_{0.16}$	---	4.5×10^{-6}	---	---
	$AlN_{0.27}$	---	1.1×10^{-6}	---	1.1×10^{-3}
AlN_x / zona II	$AlN_{0.42}$	---	3.8×10^{-6}	---	4.8×10^{-4}
	$AlN_{0.54}$	---	1.6×10^{-5}	---	-3.5×10^{-4}
	$AlN_{0.64}$	---	7.9×10^{-5}	---	-8.2×10^{-4}
	$AlN_{0.71}$	---	1.0×10^{-2}	---	-3.2×10^{-3}
	$AlN_{0.78}$	---	---	10^8	---
AlN_x / zona III	$AlN_{0.88}$	---	---	10^{12}	---
	$AlN_{0.91}$	---	---	10^{11}	---
AlO_y / zona M	$AlO_{0.07}$	---	8.8×10^{-8}	---	---
	$AlO_{0.11}$	---	3.2×10^{-8}	---	1.6×10^{-3}
	$AlO_{0.15}$	---	1.8×10^{-7}	---	1.3×10^{-3}
	$AlO_{0.22}$	---	5.2×10^{-7}	---	---
	$AlO_{0.37}$	---	1.4×10^{-6}	---	---
	$AlO_{0.56}$	---	6.4×10^{-6}	---	4.1×10^{-4}
$AlO_{0.59}$	---	2.5×10^{-6}	---	2.4×10^{-4}	
AlO_y / zona C	$Al_2O_{3.2}$	---	---	10^{13}	---

Tabela 4.3.1 – Resumo das propriedades elétricas dos filmes depositados: resistividades elétricas à temperatura ambiente e coeficientes de temperatura ($TCR_{300\text{ K}}$).

4.3.3. Medição das mobilidades e das densidades de portadores de carga por Efeito de Hall

Na figura 4.3.5, está representada a densidade de portadores (calculada usando a equação 4.2.12), em função da temperatura, para amostras representativas da zona de transição do sistema de AlN_xO_y . As densidades de portadores são bastante elevadas, na ordem dos 10^{21} cm^{-3} , cerca de duas ordens de grandeza abaixo do valor do alumínio monocristalino ($1.8 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) [24], não sendo significativamente afetadas pela temperatura. A ligeira diminuição da densidade de portadores, à medida que a razão atômica de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$ aumenta, deve-se à diminuição da densidade de elétrons livres do material, pelo facto de grande parte do alumínio destas amostras estar a participar nas ligações com o azoto e o oxigénio. Por outro lado, a mobilidade de portadores, μ_H (figura 4.3.5), calculada usando a equação 4.2.11, diminui mais significativamente com o aumento da razão atômica de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$. Este facto está relacionado com o aumento de importância da dispersão de elétrons nas fronteiras de grão, em resultado da limitação do tamanho de grão e também da componente de barreira das unidades MIM, durante o processo de transporte percolativo na amostra [25].

Pode-se, assim, constatar que o aumento da resistividade dos filmes, em função da razão atômica de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$, é principalmente devido à diminuição da mobilidade dos portadores de carga (elétrons livres), visto que a diminuição na densidade de portadores é muito ligeira (equação 4.1.5).

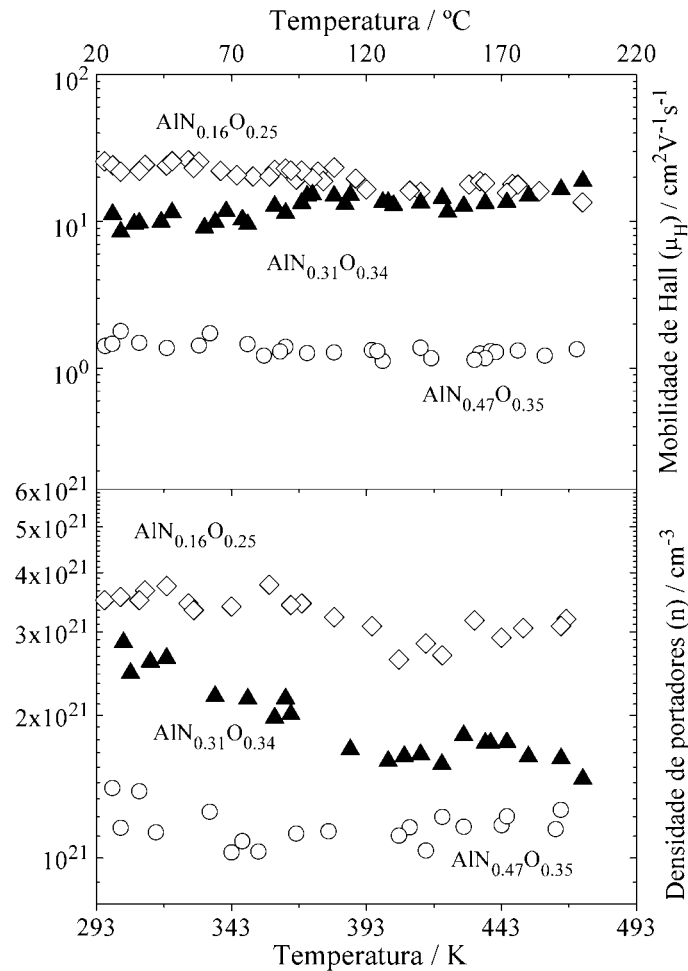


Figura 4.3.5 – Evolução da densidade de portadores de carga (n_e) e mobilidade de Hall (μ_H) de filmes de AlN_xO_y , representativos da zona de transição, em função da temperatura.

4.4. CONCLUSÕES

De acordo com a discussão anterior, torna-se evidente que a evolução dos valores de resistividade elétrica e do TCR dos três sistemas dependem fortemente da composição química dos filmes, mas também do tipo de microestrutura que os filmes desenvolveram durante o processo de deposição. À medida que se aumenta a concentração de elementos químicos não metálicos, a resistividade elétrica (medida à temperatura ambiente) sofre uma variação bastante grande, desde valores baixos, típicos de materiais metálicos como o alumínio, até valores bastante elevados, característicos de materiais dielétricos, como o AlN ou o Al_2O_3 .

As resistividades elétricas dos filmes sub-estequiométricos de AlN_xO_y são típicas de materiais condutores e variam cerca de 4 ordens de grandeza, em relação ao valor do filme

de alumínio, desde $\sim 10^{-8} \Omega \cdot m$ até $\sim 10^{-4} \Omega \cdot m$, no intervalo de razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} , desde 0.0 até 0.85. Os filmes com estequiometrias próximas do Al_2O_3 , indexados à zona II-C, revelaram, como seria de esperar, resistividades típicas de materiais isolantes como a alumina ($> 10^{10} \Omega \cdot m$). Também foi possível observar várias tendências de evolução da resistividade elétrica, em função da razão atômica de C_{N+O}/C_{Al} , em estreita correlação com as zonas identificadas anteriormente. Mesmo na zona Ib, onde as razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} são muito semelhantes, observou-se um aumento significativo ($\sim 10^1$) da resistividade elétrica, como resultado da mudança no tipo de crescimento. Com efeito, estes filmes marcam o início de um tipo de crescimento diferente do observado na zona anterior (zona Ia), caracterizado pela formação de estruturas granulares que, de acordo com os resultados, revelam frações de vazios (zonas sem material) superiores ao observado nos filmes com crescimento em colunas. Estes vazios constituem também barreiras à passagem da corrente elétrica.

A resistividade elétrica dos filmes foi igualmente medida em função da temperatura, encontrando-se uma região aproximadamente linear, entre a temperatura ambiente e os 500 K, o que permitiu estimar os valores dos coeficientes de temperatura (*TCR*) dos filmes. Assim, no que diz respeito aos valores do *TCR*, estes diminuem progressivamente, desde um máximo, correspondente ao filme de alumínio, até valores positivos cada vez menores, no sistema de AlO_y , ou para valores negativos, como é o caso dos sistemas de AlN_x e AlN_xO_y . Dentro do grupo de filmes indexados à zona T do sistema de AlN_xO_y , os resultados revelaram uma transição no *TCR*, desde valores positivos, no caso dos filmes com razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} até 0.43, até valores negativos, para os filmes com razões atômicas entre 0.64 e 0.85.

O comportamento elétrico dos filmes foi explicado assumindo que o transporte de carga ocorre por uma série de canais constituídos por partículas condutoras (nanopartículas de alumínio), que formam uma rede de percolação. Estas nanopartículas podem estar em contacto ou separados por finas barreiras de material isolante/semicondutor. A resistividade dos filmes foi, principalmente, atribuída à diminuição da mobilidade dos portadores de carga (maioritariamente eletrões). Este comportamento pode ser explicado pelo crescimento de uma matriz de óxido/nitreto/oxinitreto, que provoca uma maior dispersão dos eletrões nas fronteiras de grão, devido à limitação do seu tamanho e ao crescimento da componente de barreira entre os grãos nanocristalinos de Al. Simultaneamente, a componente de barreira da resistência, que tem uma dependência negativa com a temperatura, começa a ser

CAPÍTULO 4

dominante, explicando os valores negativos do TCR encontrados para as razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} mais elevadas. Por outro lado, verificou-se um aumento do tipo exponencial da resistividade elétrica com a diminuição da temperatura (entre 80 e 300 K), o que, também, se encontra de acordo com o aumento da componente de barreira da resistência.

De acordo com os resultados obtidos, constatou-se que, por um lado, o sistema de AlN_xO_y oferece uma gama mais alargada de baixas resistividades em relação ao sistema binário de AlO_y e, por outro, é possível obter valores de TCR , quer positivos, quer negativos, numa gama mais alargada de razões atômicas, em relação ao sistema de AlN_x , e com valores de resistividade elétrica tendencialmente mais baixos.

Referências

- [1] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, J.R. Christman, Fundamentals of Physics, 7th ed., 2004.
- [2] D.S. McLachlan, New models for the positive and negative temperature coefficients of resistivity for $\text{TiO}_{0.80-1.23}$ metallic oxides, Physical Review B, 25 (1982) 2285-2296.
- [3] R. Hummel, Electronic Properties of Materials (3rd edition), Springer-Verlag New York, Inc, 2001.
- [4] A.F. Mayadas, M. Shatzkes, Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces, Physical Review B, 1 (1970) 1382-1389.
- [5] G. Reiss, J. Vancea, H. Hoffmann, Grain-Boundary Resistance in Polycrystalline Metals, Physical Review Letters, 56 (1986) 2100-2103.
- [6] J.M. Camacho, A.I. Oliva, Morphology and electrical resistivity of metallic nanostructures, Microelectron. J., 36 (2005) 555-558.
- [7] D.K. Aswal, N. Joshi, A.K. Debnath, K.P. Muthe, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi, D. Vuillaume, Morphology-dependent electric transport in textured ultrathin Al films grown on Si, Journal of Applied Physics, 98 (2005) 026103.
- [8] N. Martin, A. Besnard, F. Sthal, F. Vaz, C. Nouveau, The contribution of grain boundary barriers to the electrical conductivity of titanium oxide thin films, Applied Physics Letters, 93 (2008) 064102.
- [9] G.E. Pike, C.H. Seager, Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors, Journal of Applied Physics, 48 (1977) 5152-5169.
- [10] A. Kusy, An equivalent network for resistance and temperature coefficient of resistance versus temperature and composition of thick resistive films, Journal of Applied Physics, 62 (1987) 1324-1334.
- [11] D.K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, 2006.
- [12] R.A. Weller, An algorithm for computing linear four-point probe thickness correction factors, Review of Scientific Instruments, 72 (2001) 3580-3586.
- [13] L.J. Van Der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, Philips Research Reports, 13 (1958) 1-9.
- [14] L.J. Van Der Pauw, A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, Philips Technical Review, 20 (1958) 220-224.
- [15] NIST; Hall Effect Measurements; Endereço: <http://www.nist.gov/pml/div683/hall.cfm>. Acedido em 01/2013.
- [16] D. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Ranton, 1994.
- [17] M.K. Sinha, S.K. Mukherjee, B. Pathak, R.K. Paul, P.K. Barhai, Effect of deposition process parameters on resistivity of metal and alloy films deposited using anodic vacuum arc technique, Thin Solid Films, 515 (2006) 1753-1757.
- [18] *MatWeb*; Material Property Data; Endereço: <http://www.matweb.com/>. Acedido em 02/2013.
- [19] J. Kolodzey, E.A. Chowdhury, T.N. Adam, Q. Guohua, I. Rau, J.O. Olowolafe, J.S. Suehle, C. Yuan, Electrical conduction and dielectric breakdown in aluminum oxide insulators on silicon, Electron Devices, IEEE Transactions on, 47 (2000) 121-128.
- [20] R.K. Bhan, A. Jain, D. Kumar, S.K. Mehta, Conduction, dielectric and interface properties of Al_2O_3 films on GaAs deposited by the e-beam evaporation technique, Semiconductor Science and Technology, 24 (2009) 095017.
- [21] T.Y. Sheng, Z.Q. Yu, G.J. Collins, Disk hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition of aluminum nitride, Applied Physics Letters, 52 (1988) 576-578.

CAPÍTULO 4

- [22] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 4168-4174.
- [23] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics (72nd edition)*, 72nd edition ed., CRC Press, Boston, 1991.
- [24] S.O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices, Second Edition*, McGraw-Hill, 2002.
- [25] K. Ellmer, R. Mientus, Carrier transport in polycrystalline ITO and ZnO:Al II: The influence of grain barriers and boundaries, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 5829-5835.

CAPÍTULO 5

PROPRIEDADES ÓTICAS

5.1. INTRODUÇÃO

A resposta de um material sólido à radiação eletromagnética está fortemente dependente da composição química, do tipo de ligações, bem como das características microestruturais. O estudo das propriedades óticas de filmes finos reveste-se de particular importância, uma vez que permite obter informação fundamental sobre o material, como o hiato de energia (*bandgap*), no caso de semicondutores e isolantes; a frequência de plasma, no caso de materiais metálicos; o índice de refração e o coeficiente de extinção. O conjunto de propriedades óticas oferecidas pelos materiais vai determinar o seu uso em inúmeras áreas tecnológicas, desde aplicações solares [1], sensores [2], revestimentos coloridos [3] [4] e *LEDs* [5], até revestimentos de proteção de superfícies [6]. As propriedades óticas dos materiais podem ser estudadas recorrendo à medição dos coeficientes óticos de reflexão, ou Reflectância (R), e/ou de transmissão, ou Transmitância (T), numa vasta gama de comprimentos de onda, fazendo-se em seguida a simulação dos espectros de reflectância e transmitância, medidos para extrair as propriedades óticas dos materiais [7].

5.1.1. Propriedades óticas dos materiais

Quando a radiação incide num material, esta pode ser refletida, transmitida ou absorvida durante a propagação no material, de acordo com o esquema da figura 5.1.1 [8, 9].

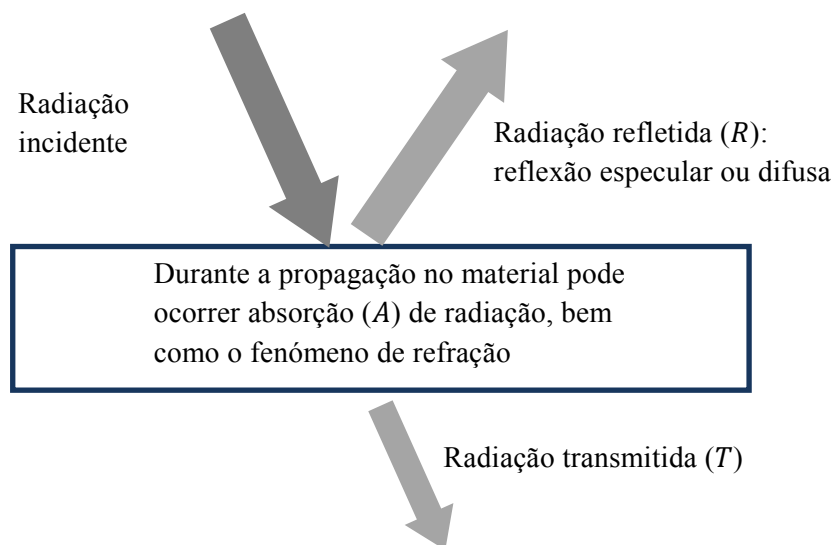


Figura 5.1.1 – Fenômenos que podem ocorrer quando a radiação eletromagnética incide sobre um material.

De acordo com o princípio da conservação de energia, estas três quantidades relacionam-se através seguinte equação [10]:

$$R + T + A = 1 \quad \text{Eq. 5.1.1}$$

A absorção (A) de radiação num dado meio ocorre quando a frequência da onda eletromagnética coincide com as frequências de ressonância das transições atômicas [9]. A absorção de um material é habitualmente quantificada através do coeficiente de absorção, α , que, por definição, consiste na fração de energia absorvida pelo meio, por unidade de comprimento. Durante a propagação da radiação no material, para além de absorção de radiação, pode ocorrer também o fenómeno de refração, mas, neste caso, não há perda de energia, mas sim um desvio na direção de propagação [9]. O fenómeno da refração provoca uma diminuição da velocidade de propagação da radiação em relação ao vazio, sendo quantificado através do índice de refração, n [8]:

$$n = \frac{c}{v} \quad \text{Eq. 5.1.2}$$

Na equação 5.1.2, c e v representam o valor da velocidade da radiação no vazio e no meio, respetivamente. Quando a radiação penetra num meio com um índice de refração superior

ao do vazio, o comprimento de onda também diminui, uma vez que a velocidade de propagação é reduzida, enquanto a frequência da radiação se mantém inalterada [8].

A absorção e a refração de um material podem ser descritas por uma única quantidade, que se designa por índice de refração complexo, \tilde{n} , dado por [9]:

$$\tilde{n} = n + ik \quad \text{Eq. 5.1.3}$$

A parte real da equação 5.1.3 corresponde ao índice de refração definido pela equação 5.1.2 e a parte imaginária designa-se por coeficiente de extinção, k , o qual é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção, α , através de [9]:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Eq. 5.1.4}$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação.

O índice de refração complexo relaciona-se com a função dielétrica complexa, ε , através de [9]:

$$\tilde{n}^2 = \varepsilon \quad \text{Eq. 5.1.5}$$

A função dielétrica complexa pode ser escrita como a soma da parte real (ε_1) com a parte imaginária (ε_2) [9]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad \text{Eq. 5.1.6}$$

As partes real e imaginária da função dielétrica relacionam-se com o índice de refração e com coeficiente de extinção através de [9]:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{Eq. 5.1.7(a)}$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad \text{Eq. 5.1.7(b)}$$

Um dos métodos mais comuns para determinar o índice de refração (n), o coeficiente de extinção (k), ou a função dielétrica (ε_1 e ε_2) de um material começa pela medição dos

CAPÍTULO 5

espectros de reflectância (R) e de Transmitância (T), fazendo incidir sobre a amostra radiação monocromática numa gama alargada de comprimentos de onda (250 – 2500 nm), numa direção normal à superfície. Em seguida, usam-se equações de dispersão [8] (empíricas ou baseadas em modelos óticos), que relacionam os valores de n , k ou ε com o comprimento de onda (ou frequência) da radiação incidente. De acordo com Poelman e coautores [11], as equações de dispersão mais utilizadas para simular propriedades óticas são:

(i) As equações de Cauchy, utilizadas em alguns materiais transparentes, destacando-se a alumina (Al_2O_3) e outros tipos de vidros como o SiO_2 .

(ii) As relações de Sellmeier, que resultam de uma generalização das equações de Cauchy, utilizadas também em materiais transparentes e ainda em semicondutores.

(iii) O modelo do oscilador clássico de Lorentz [9] e as extensões ao modelo propostas por Brendel [12] e Kim [13], entre outras.

(iv) O modelo de Drude (para metais).

Por sua vez, os coeficientes óticos R e T também estão relacionados com as constantes óticas (n , k) [9, 11, 14, 15]:

$$R = R(n, k) \quad \text{Eq. 5.1.8(a)}$$

$$T = T(n, k) \quad \text{Eq. 5.1.8(b)}$$

Usando as equações de dispersão e as equações 5.1.8 (a-b), procede-se ao ajuste dos espectros de reflectância e transmitância calculados aos espectros experimentais [11]. Para verificar a qualidade do ajuste utiliza-se, habitualmente, o teste de χ^2 (“chi-quadrado”), que deverá ser minimizado, de forma a poder obter-se um bom ajuste. Para simular as propriedades óticas, pode-se utilizar, por exemplo, o solucionador do *Microsoft Office Excel* ou, então, programas apropriados para o efeito como o *SCOUT* [7].

5.1.2. Modelos para simular as propriedades óticas

5.1.2.1. O modelo do oscilador clássico de Lorentz

O modelo do oscilador clássico assume que o material é constituído por dipolos elétricos, que podem oscilar com uma determinada frequência característica (frequência de

ressonância), quando são sujeitos a um campo eletromagnético externo. De acordo com Lorentz, os dipolos elétricos eram vistos como osciladores harmônicos em que duas partículas estão ligadas por uma mola não ideal (amortecida). O exemplo mais simples é o caso de um átomo isolado (como num gás monoatômico), que é constituído por vários osciladores harmônicos, em que as respectivas frequências de ressonância correspondem às frequências (ν) das transições entre os níveis discretos de energia [9], dadas pela relação de Planck-Einstein ($E = h\nu$). Quando uma onda eletromagnética incide num dipolo, induz neste uma oscilação com frequência igual à da onda de incidência, que é emitida em todas direções (*scattering*). Se a frequência da radiação incidente for igual à frequência de ressonância atômica, então, esta é absorvida pelo átomo, o qual passa para um estado excitado. Esta energia acumulada pelos átomos poder ser libertada, através da reemissão de um fóton, ou ser transferida para a rede cristalina via colisões.

De acordo com o modelo do oscilador harmónico de Lorentz, a função dielétrica do meio é dada por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_s^2}{\omega_r^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{Eq. 5.1.9}$$

Na equação 5.1.9, ω representa a frequência angular da radiação, ω_s representa a intensidade relativa do oscilador (*oscillator strength*), ω_r a frequência de ressonância (*resonance frequency*) e γ é o coeficiente de amortecimento (*damping*). O *damping* está relacionado com a perda de energia do oscilador em processos de colisão (dissipação de energia sob a forma de calor, por exemplo). De acordo com este modelo, existe uma absorção de radiação em torno da frequência de ressonância. Este efeito pode ser observado na figura 5.1.2, onde estão representados três osciladores de Lorentz de um hipotético material. A parte da radiação que não é absorvida será refletida ou transmitida, observando-se então uma diminuição de R e T , em torno da frequência de ressonância do oscilador.

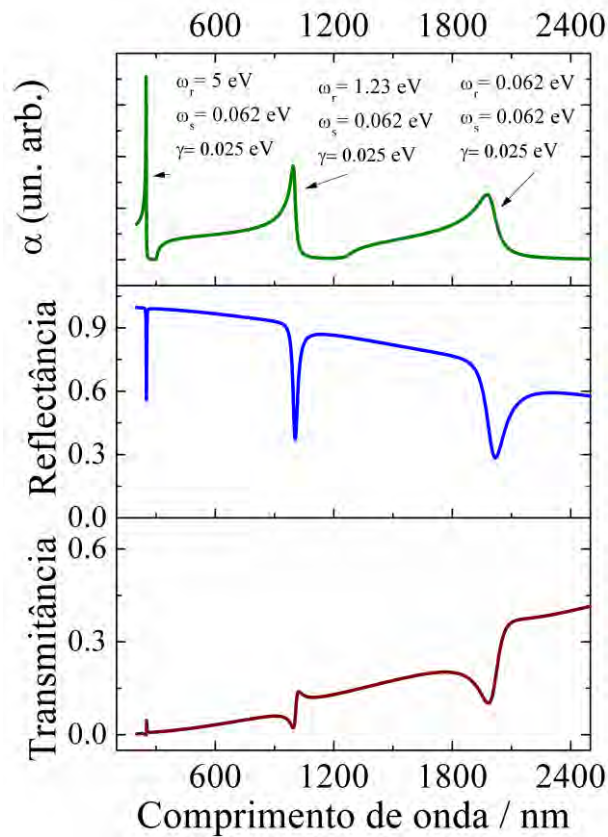


Figura 5.1.2 – De acordo com o modelo do oscilador harmônico de Lorentz, existe uma forte absorção, quando há ressonância entre a radiação incidente e as frequências de transição dos átomos do meio. Os espectros (α , R e T) de um hipotético filme foram simulados no programa SCOUT.

5.1.2.2. O modelo de Drude para materiais com elétrons livres

O modelo de Drude, apesar de ser incompleto, é um modelo que consegue explicar algumas das propriedades óticas (e também elétricas) dos metais. Este modelo assume o metal como um plasma constituído pelos cátions (imóveis) da rede cristalina e por um “gás de elétrons” (elétrons livres), tentando descrever a resposta desses elétrons livres à radiação eletromagnética. Os elétrons livres não interagem entre si e possuem movimentos que são amortecidos por uma força de fricção, devida a colisões com os iões, caracterizada pela constante de amortecimento, γ (*damping*). A densidade de elétrons livres (N_e) é elevada (na ordem dos 10^{28} - 10^{29} m^{-3} [9]), o que explica também as elevadas condutividades elétricas e térmicas dos metais. A equação do modelo de Drude é, habitualmente, apresentada sob a forma da função dielétrica vs. a frequência angular ω , através de [9]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad \text{Eq. 5.1.10}$$

onde Ω_p representa a frequência de plasma e é proporcional a $\sqrt{N_e}$, variando de metal para metal.

De acordo com o modelo de Drude, a frequência de plasma constitui uma frequência crítica, que separa uma região refletora de uma região transparente, como pode ser observado nos exemplos da figura 5.1.3. Nesta figura estão representados três perfis de reflectância para o alumínio, no intervalo de 0.07 até 20 eV (62 nm até 17 μm), assumindo apenas o modelo de Drude e usando três conjuntos de parâmetros (Ω_p e γ) determinados por Mendlowitz (1960), Ehrenreich e coautores (1963) e Smith e coautores (1986) [16].

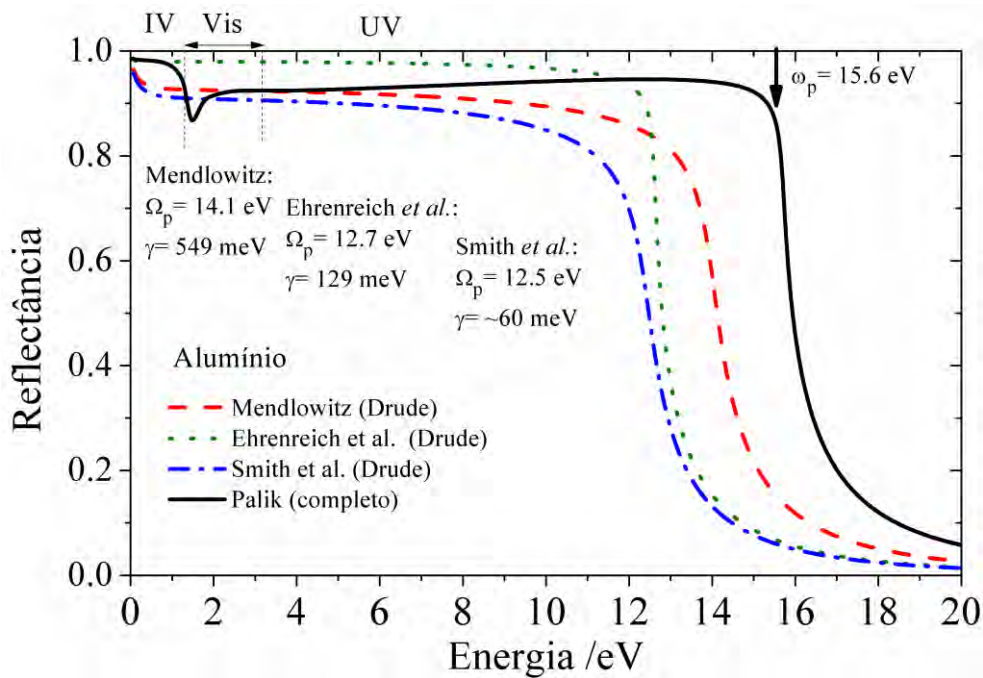


Figura 5.1.3 – Espectros de reflectância do alumínio usando apenas o modelo de Drude (com parâmetros de diferentes autores) e o modelo proposto por Palik. Espectros simulados no programa *SCOUT*.

Se a frequência da radiação incidente for inferior à frequência de plasma ($\omega < \Omega_p$), então, não se verifica propagação da radiação, sendo esta refletida pelo material. No caso limite em que a constante de amortecimento γ é desprezável, a reflectância seria de 100%

CAPÍTULO 5

até frequências $\omega = \Omega_p$. No entanto, não há metais que tenham reflectâncias de 100%, uma vez que pode ocorrer absorção de energia do campo, como resultado de colisões dos eletrões com a rede cristalina e ainda transições na banda de condução do metal (ver secção 5.1.3), designando-se por absorção intrabanda. Por definição, quando $\omega = \Omega_p$, a parte real da função dielétrica é nula, $\varepsilon_1 = 0$, passando de valores negativos para valores positivos, e a parte imaginária, ε_2 , tende para zero, desde valores positivos. Para frequências superiores à frequência de plasma ($\omega > \Omega_p$), a radiação propaga-se no meio, tornando-se o material transparente [16].

Como referido anteriormente, o modelo de Drude não consegue explicar todas as particularidades dos espectros de reflectância dos metais. Não obstante, continua a ser importante para explicar as transições intrabanda. Deste modo, outras transições (transições interbanda, absorção devido a impurezas e a vibrações da rede cristalina, etc.) podem ocorrer e contribuir para os processos de absorção do material. Estas transições podem ser descritas por modelos interbanda (ver secção 5.1.3), que resultam de modificações/extensões ao modelo clássico de Lorentz.

5.1.3. Estrutura de bandas de um material (conceitos básicos)

Enquanto que nos átomos isolados os eletrões estão distribuídos por níveis de energia discretos, nos materiais sólidos inorgânicos e cristalinos os eletrões podem estar distribuídos por níveis de energia tão numerosos e próximos, que já não é possível distinguir os níveis individuais. Este efeito resulta da sobreposição e interação entre as orbitais atómicas (de valência) dos átomos individuais, provocando a formação de bandas [9].

No caso do metal, todos os níveis abaixo de E_F (nível de Fermi) encontram-se ocupados, no entanto a última banda ocupada por eletrões está apenas parcialmente ocupada. Por aplicação de campos exteriores (elétricos, eletromagnéticos) ou calor, os eletrões podem facilmente transitar para a banda não ocupada, logo acima do nível de Fermi. Nos materiais semicondutores e isolantes, as bandas abaixo do nível de Fermi estão totalmente ocupadas. A banda ocupada de maior energia designa-se por banda de valência. Neste tipo de materiais, existe um hiato de energia entre a banda de valência e a banda desocupada de menor energia (banda de condução), sendo necessário fornecer uma energia, no mínimo, igual à diferença de energia entre as duas, para haver transições eletrónicas

entre elas (hiato de energia ou *bandgap*) [9]. É por este motivo que muitos semicondutores e isolantes são transparentes, visto que apresentam energias de *bandgap* superiores ao limite máximo da região visível do espectro eletromagnético (> 3.2 eV). Por exemplo, o AlN tem uma energia de *bandgap* de 6.2 eV [17], enquanto a da alumina (Al_2O_3) pode chegar a 9 eV [18], e, portanto, tanto um como outro são materiais transparentes à radiação visível.

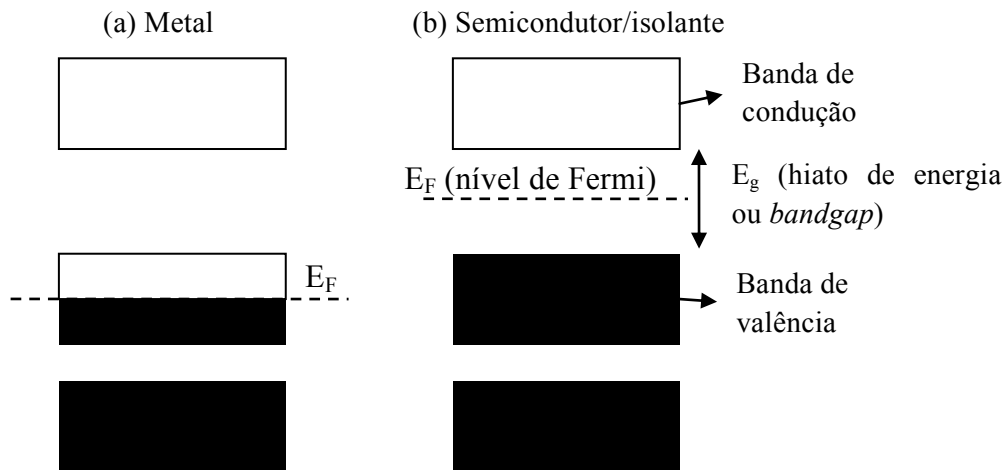


Figura 5.1.4 – Esquema simplificado do diagrama de energias para (a) um metal e para (b) um semicondutor ou um isolante.

As transições que ocorrem quando o elétron transita da banda de valência para a banda de condução (semicondutores e isolantes) são designadas por transições interbanda. Nos metais, como o alumínio, também podem ocorrer transições interbanda, entre bandas ocupadas abaixo do nível de Fermi e bandas desocupadas acima do nível de Fermi.

O efeito mais visível das transições interbanda no alumínio é a ~ 1.5 eV (~ 0.8 μm), onde se registra uma diminuição da reflectância e depois uma inflexão, não prevista pelo modelo de Drude (ver figura 5.1.3). O modelo de Palik [10] para o alumínio (representado na figura 5.1.3) já tem em atenção a contribuição dessa transição e de outras, assumindo que a função dielétrica do alumínio (ϵ_{Al}) possui duas contribuições: a contribuição intrabanda (modelo de Drude) e a contribuição interbanda (modelos de osciladores):

$$\epsilon_{Al} = \epsilon_{Drude} + \epsilon_{interbanda} \quad \text{Eq. 5.1.11}$$

O efeito conjunto das transições intrabanda e interbanda permite que a parte real (ϵ_1) de ϵ_{Al} seja nula para maiores frequências do que Ω_p , definindo-se então a frequência

CAPÍTULO 5

de plasmão (ω_p), para quando $\varepsilon_1 = 0$ [16]. Por conseguinte, no caso do alumínio a frequência à qual o material fica transparente ($\omega_p = 15.6 \text{ eV}$ [19]) é superior ao valor previsto pelo modelo de Drude ($\Omega_p = 12.5 \text{ eV}$ [16]), como também pode ser observado na figura 5.1.3.

5.1.4. Interferência em filmes finos

Uma das características do espectro de transmitância de filmes finos é o aparecimento de franjas de interferência, pelo facto de as suas espessuras serem da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente [20]. Consequentemente, também aparecerão franjas de interferências no espectro de reflectância, de modo a que o mínimo de reflectância corresponda ao máximo de transmitância, e vice-versa. Este efeito pode ser observado, por exemplo, nas bolhas de sabão ou quando há óleo derramado na estrada, registando-se um gradiente de cores, devido à interferência entre os raios luminosos refletidos pelas partes frontal e traseira da película. A cor depende da espessura da película. No caso dos filmes finos, este efeito também acontece, ocorrendo interferência na zona do espectro abaixo da energia de *bandgap* do filme (zona em que a absorção é desprezável, ou seja $k \sim 0$).

Considere-se um feixe de radiação (r_0) a incidir na superfície do filme, num ângulo próximo de zero ($\theta_0 \sim 0^\circ$), de acordo com o esquema da figura 5.1.5. O feixe pode ser refletido na interface ar/filme e dar origem ao feixe r_1 , ou então ser refratado e depois refletido na interface filme/substrato, dando origem a r_2 . Os feixes r_1 e r_2 farão parte do feixe de reflectância. Outra parte da radiação pode também ser transmitida através do substrato de vidro (bastante mais espesso do que o filme) e recolhida do outro lado. Os feixes r_3 e r_4 farão parte do feixe de transmitância.

Quando uma onda eletromagnética se propaga desde um meio com menor índice de refração (n_0) para um meio com maior índice de refração (n_1) e é refletida na interface (ar/filme neste caso), a onda refletida terá uma diferença de fase de π radianos [21]. No caso inverso, em que a onda viaja de um meio de maior índice de refração (n_1) para um meio com menor índice de refração (n_2) e é refletida na interface, essa situação já não se verifica [21]. Por este motivo, as diferenças de fase entre a onda r_1 e a onda incidente (r_0), $\Delta\phi_{1,0}$, e entre a onda r_2 e a onda incidente (r_0), $\Delta\phi_{2,0}$, são dadas por:

$$n_1 > n_0, \Delta\phi_{1,0} = \phi_1 - \phi_0 = \pi \quad \text{Eq. 5.1.12(a)}$$

$$n_1 > n_2, \Delta\phi_{2,0} = \phi_2 - \phi_0 = 0 \quad \text{Eq. 5.1.12(b)}$$

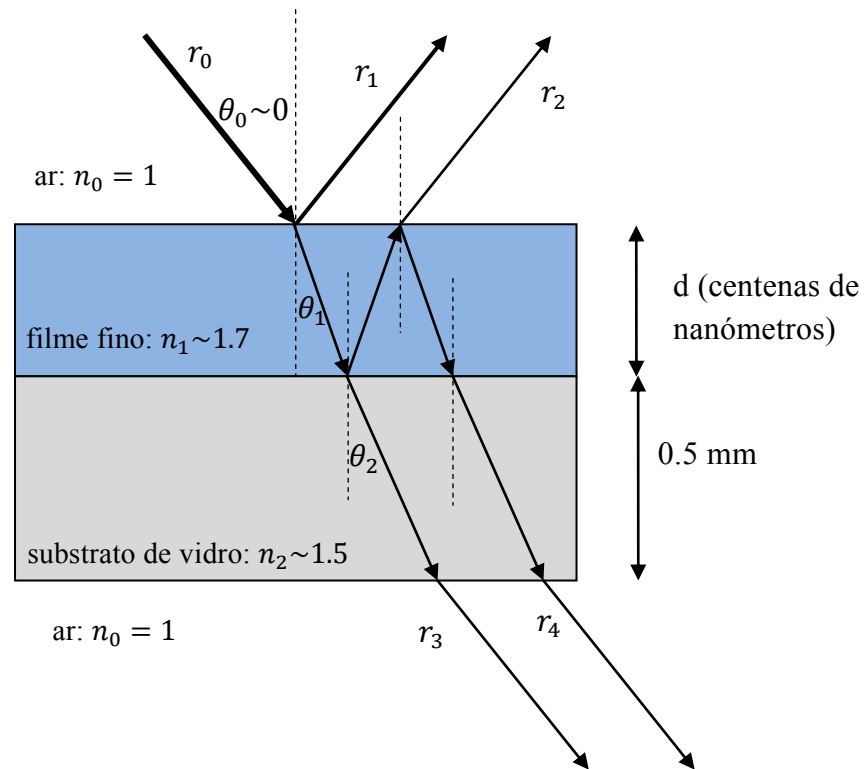


Figura 5.1.5 – Esquema do percurso de um feixe de radiação que incide numa direção normal à superfície de um filme fino. Quando a espessura do filme é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação incidente, ocorrem fenômenos de interferência.

Por outro lado, a diferença de fase ($\Delta\phi$) de uma onda que viaje uma distância Δx em relação a outra onda é dada por:

$$\Delta\phi = 2\pi \frac{\Delta x}{\lambda} \quad \text{Eq. 5.1.13}$$

Tendo em atenção a equação 5.1.13 e as relações 5.1.12(a-b), a diferença de fase entre a onda r_2 e a onda r_1 , $\Delta\phi_{2,1}$ é dada por:

CAPÍTULO 5

$$\Delta\phi_{2,1} = 2\pi \frac{2d}{\lambda_n} - \pi \quad \text{Eq. 5.1.14}$$

Na equação 5.1.14, assume-se que a diferença de percurso entre as ondas r_2 e r_1 é aproximadamente igual a $2d$ ($\Delta x = 2d$), uma vez que se está a admitir uma “incidência normal” ($\theta_0 \sim 0^\circ$) e, então, os ângulos θ_1 e θ_2 são muito pequenos, de acordo com a Lei de Snell [21]. O comprimento de onda da radiação no interior do filme, λ_n relaciona-se com o índice de refração através da relação [8]:

$$\lambda_n = \frac{\lambda}{n} \quad \text{Eq. 5.1.15}$$

Em que λ é o comprimento de onda no vazio (aproximadamente igual ao do ar).

As ondas r_2 e r_1 interferem construtivamente, quando a diferença de fase é um múltiplo de 2π , e interferem destrutivamente, quando a diferença de fase é π , 3π , 5π , etc..., de acordo com [8]:

$$\text{Interferência construtiva: } 2\pi \frac{2d}{\lambda/n} - \pi = m \cdot 2\pi \quad \text{Eq. 5.1.16(a)}$$

$$\text{Interferência destrutiva: } 2\pi \frac{2d}{\lambda/n} - \pi = (2m + 1) \cdot \pi \quad \text{Eq. 5.1.16(b)}$$

Simplificando as equações 5.1.16(a-b), é possível chegar às posições dos máximos e mínimos de interferência:

$$(2m + 1)\lambda_{m\acute{a}x} = 4n_1d \quad \text{Eq. 5.1.17(a)}$$

$$m\lambda_{m\acute{i}n} = 2n_1d \quad \text{Eq. 5.1.17(b)}$$

Em que m ($m = 0, 1, 2, \dots$) é a ordem de interferência, n_1 é o índice de refração do filme e d é a sua espessura. Apesar de na figura 5.1.5 estar representada apenas uma única reflexão interna no filme, poderão ocorrer múltiplas reflexões internas.

As equações 5.1.17(a-b) indicam as posições dos máximos e mínimos de reflectância do filme fino. Usando as mesmas considerações para a dedução das equações anteriores, também é possível chegar às relações que indicam os máximos e mínimos de transmitância,

concluindo-se que os valores dos máximos de reflectância correspondem aos mínimos de transmitância, e vice-versa.

Para ilustrar a influência da espessura do filme nos espectros de T e R , utilizou-se o programa *SCOUT* [7], os modelos do vidro (modelo *glass float*) e do Al_2O_3 (*Palik*) da sua base de dados, para traçar esses espectros em função do comprimento de onda. O hipotético filme de Al_2O_3 , com diferentes espessuras, encontra-se depositado num substrato de vidro com uma espessura de 0.5 mm. Como pode ser observado através da figura 5.1.6, a forma das curvas de R e T dependem, então, da espessura do filme, de acordo com as relações 5.1.17(a-b). Por outro lado, as intensidades dos mínimos e máximos de transmitância e reflectância dependem dos índices de refração do filme e do substrato [11, 20]. Também podem ocorrer múltiplas reflexões no substrato, mas este é suficientemente espesso para não provocar efeitos de interferência adicionais [11] No entanto, os máximos de transmitância e os mínimos de reflectância do material (filme+substrato) estarão sempre limitados pela transmitância e reflectância do substrato, como pode ser observado na figura 5.1.6.

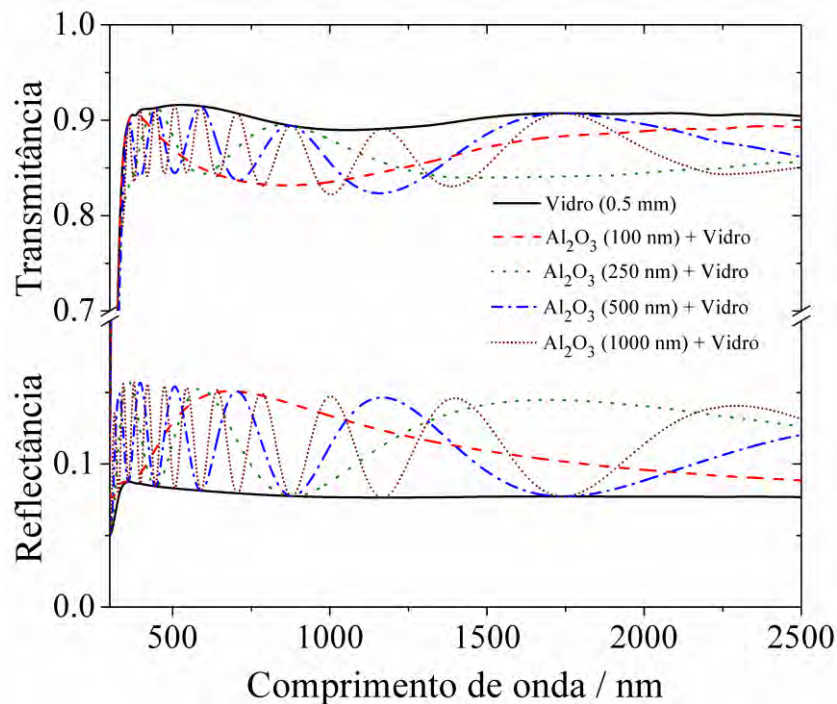


Figura 5.1.6 – Espectros de reflectância e transmitância de um hipotético material, constituído por duas camadas: um filme fino de Al_2O_3 e um substrato de vidro (simulado no programa *SCOUT*).

CAPÍTULO 5

No exemplo da figura 5.1.6, é possível também verificar que para comprimentos de onda abaixo de um certo valor, a transmitância do vidro diminui acentuadamente, uma vez que este começa a absorver a radiação, uma vez que a energia de *bandgap* do vidro é inferior ao valor do Al_2O_3 .

5.1.5. Modelos habitualmente utilizados na simulação das propriedades óticas dos materiais base: Al, Al_2O_3 e AlN

5.1.5.1. Alumínio (Al)

Para descrever as propriedades óticas do alumínio policristalino existem três contribuições a considerar (modelo de Palik) [1, 10, 16]:

(i) A contribuição dos elétrons livres, devido a transições na banda de condução do material (transições intrabanda), descritas pelo modelo de Drude (secção 5.1.2.2). Os parâmetros ajustáveis do modelo são a frequência de plasma (Ω_p) e a constante de amortecimento (γ).

(ii) A contribuição de duas fortes absorções interbanda a cerca de 0.5 eV e 1.5 eV. A típica absorção interbanda do alumínio a 1.5 eV ($\sim 0.8 \mu\text{m}$) é, habitualmente, descrita pelo modelo OJL, cujas equações estão descritas em [22]. Um dos parâmetros ajustáveis deste modelo é a energia de *bandgap*, que traduz a diferença de energia entre duas bandas paralelas, uma abaixo e outra acima do nível de Fermi.

(iii) A contribuição de duas bandas largas de absorção interbanda, modelizadas por dois osciladores de Kim. O modelo de Kim é uma extensão do modelo clássico do oscilador harmónico de Lorentz, podendo as respetivas equações ser encontradas em [13].

5.1.5.2. Nitreto de alumínio (AlN)

Para estudar as propriedades óticas do AlN, existem vários métodos, dos quais se destacam o de Swanepoel [23], o modelo OJL [22] ou usando dois modelos de osciladores [1]: um oscilador de Brendel [12] e outro de Kim [13]. O modelo de Brendel é também uma extensão do modelo clássico de Lorentz, podendo as equações ser encontradas em [12].

5.1.5.3. Alumina (Al_2O_3)

No caso da alumina Al_2O_3 , as propriedades óticas podem ser estudadas utilizando o modelo de Tauc-Lorentz [24, 25], ou usando as bem conhecidas equações de Cauchy [11], dadas por:

$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} + \dots \quad \text{Eq. 5.1.18(a)}$$

$$k(\lambda) = A_k + \frac{B_k}{\lambda^2} + \frac{C_k}{\lambda^4} + \dots \quad \text{Eq. 5.1.18(b)}$$

De acordo com as equações 5.1.18(a-b), os parâmetros ajustáveis são as constantes A , B e C , enquanto que λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

5.2. DETALHES EXPERIMENTAIS

5.2.1. Medição das coordenadas de cor

O espaço de cor CIELab (1976) está relacionado com a percepção que o cérebro humano tem das cores e é quantificado por três coordenadas: L^* (brilho), a^* (tonalidade) e b^* (saturação), de acordo com o esquema da figura 5.2.1. As coordenadas são estimadas com base no espectro de reflectância do material (na região visível do espectro eletromagnético). O estudo das cores dos materiais reveste-se de particular importância no caso de filmes decorativos, que podem apresentar um largo gradiente de cores intrínsecas [3]. Os filmes semi-transparentes também podem apresentar cores (não intrínsecas), no entanto, estas são designadas por “cores de interferência”, visto que esta percepção da cor está relacionada com a espessura do filme, quando esta é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação visível (secção 5.1.4).

As coordenadas de cor foram, por conseguinte, representadas no espaço cromático CIELab 1976, usando um espectrofotómetro 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° (componente especular incluída). O espectrofotómetro está equipado com uma esfera integradora de diâmetro 52 mm e três lâmpadas pulsadas de xénon.

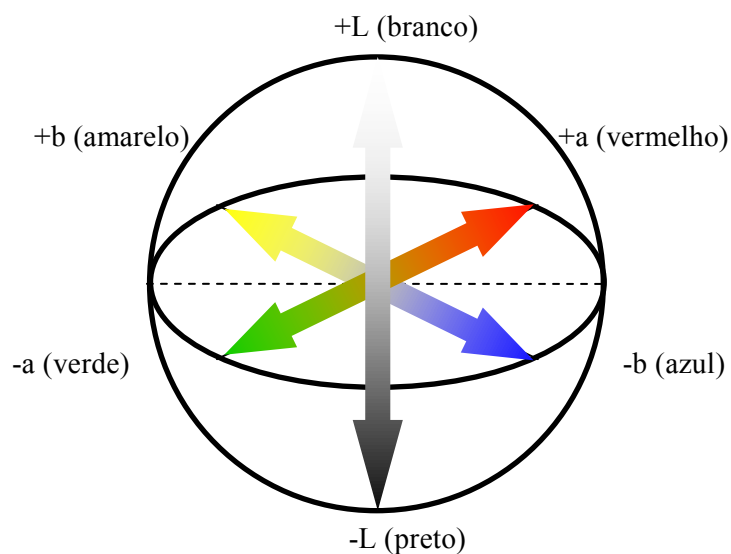


Figura 5.2.1 – Coordenadas de cor, L^* , a^* e b^* , no espaço de cor CIE Lab.

5.2.2. Medição da reflectância e transmitância dos filmes

Para as medições de reflectância e transmitância das amostras foi utilizado o espectrofotómetro do Departamento/Centro de Física da Universidade do Minho, modelo Shimadzu UV-3101PC UV-Vis-NIR, com uma esfera integradora acoplada com 60 mm de diâmetro. O equipamento foi ligado com as referências de BaSO_4 (sulfato de bário) colocadas nos lugares respetivos. Cerca de 1 h após ligar o equipamento, procedeu-se às medições, não sem antes se ter efetuado uma correção de linha de base (*baseline*). No caso das amostras opacas, traçou-se uma linha de base entre os 250 nm e os 2500 nm e, em seguida, mediram-se os valores de reflectância em função do comprimento de onda, em intervalos de 0.5 nm, com uma largura de fenda de ~ 12 nm. As mudanças da lâmpada e do detetor do espectrofotómetro foram ajustadas para os 290 nm e 750 nm, respetivamente, e os feixes da amostra e de referência foram utilizados em modo inverso (*S/R Exchange: inverse*), Fig. 5.2.2(a). A transmitância das amostras semi-transparentes foi também medida usando a esfera integradora, de acordo com o esquema da figura 5.2.2(b). Neste caso, os feixes da amostra e de referência foram utilizados em modo normal.

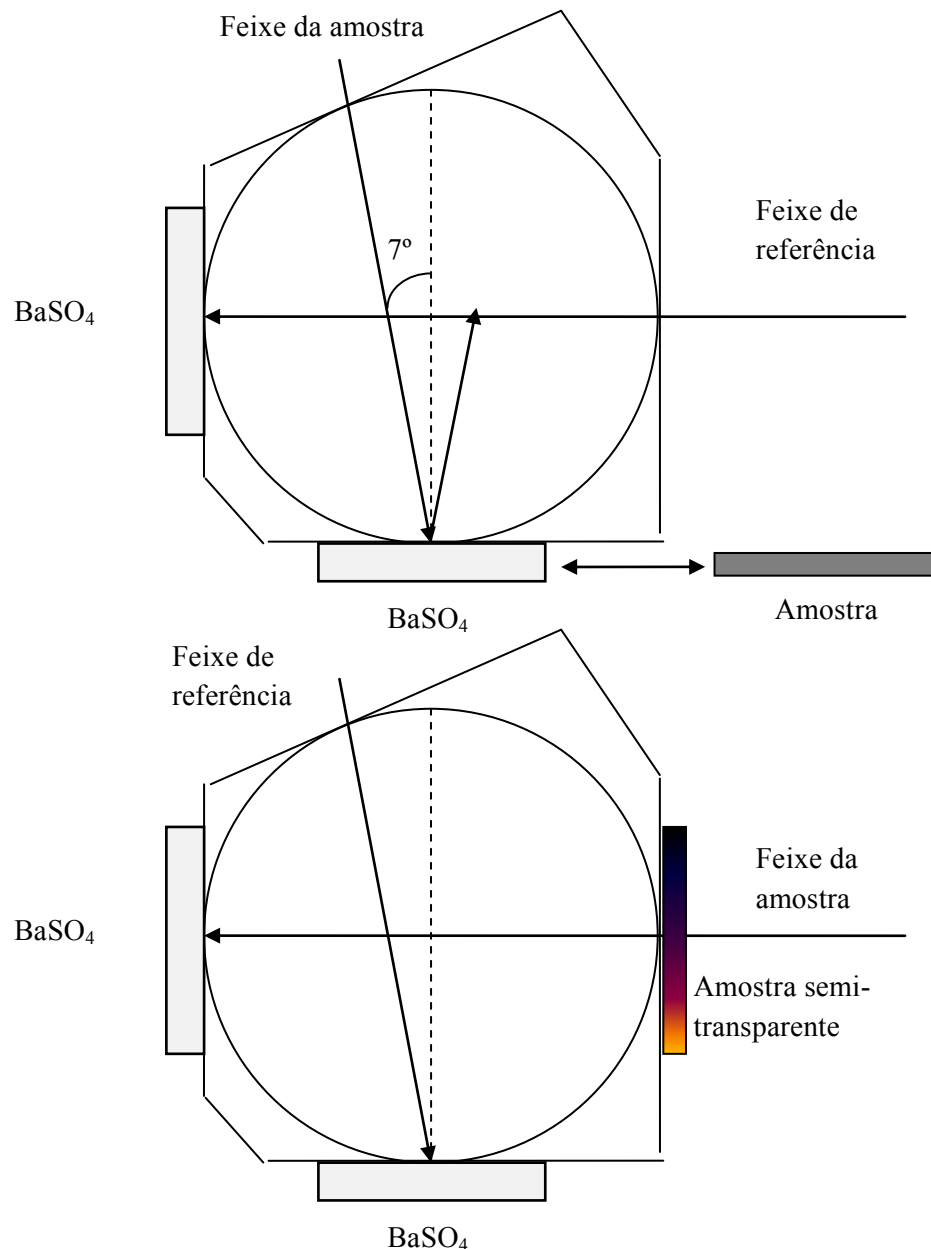


Figura 5.2.2 – Esquema para as medições da (a) reflectância e da (b) transmitância usando a esfera integradora.

Com o intuito de eliminar artefactos experimentais e saltos nas mudanças de detores que afetam o espectro de reflectância, foram utilizados dois padrões: um espelho (*STAN-SSH High-Reflectivity Specular Reflectance Standard, Ocean Optics*) e um padrão difuso (*WS-1-SL Spectralon White Reflectance Standard, Labsphere*). Uma boa correção dos espetros de reflectância é fundamental para se poder estudar as propriedades óticas dos materiais. Um dos problemas mais recorrentes das esferas integradoras pequenas (60 mm) é o facto de se observar um salto no valor da reflectância das amostras mais espelhadas,

CAPÍTULO 5

aquando da mudança de detetor (aos ~750 nm). Estes padrões serviram, então, para corrigir este salto, bem como outros artefactos causados pelo uso das referências de BaSO₄. Assim, para além de se ter medido a reflectância das amostras (R_{exp}), de acordo com a figura 5.2.2(a), tornou-se necessário medir também as reflectâncias dos padrões ($R_{exp, padrão}$). Conhecendo o espectro teórico ($R_{fabricante}$) desses padrões (fornecido pelo fabricante), aplicou-se a seguinte equação para obter a reflectância da amostra ($R_{corrigida}$):

$$R_{corrigida} = \frac{R_{exp} \times R_{fabricante}}{R_{exp, padrão}} \quad \text{Eq. 5.2.1}$$

Um exemplo da importância destas correções pode ser observado na figura 5.2.3, em que a reflectância do filme de Al foi corrigida, usando o padrão espelhado.

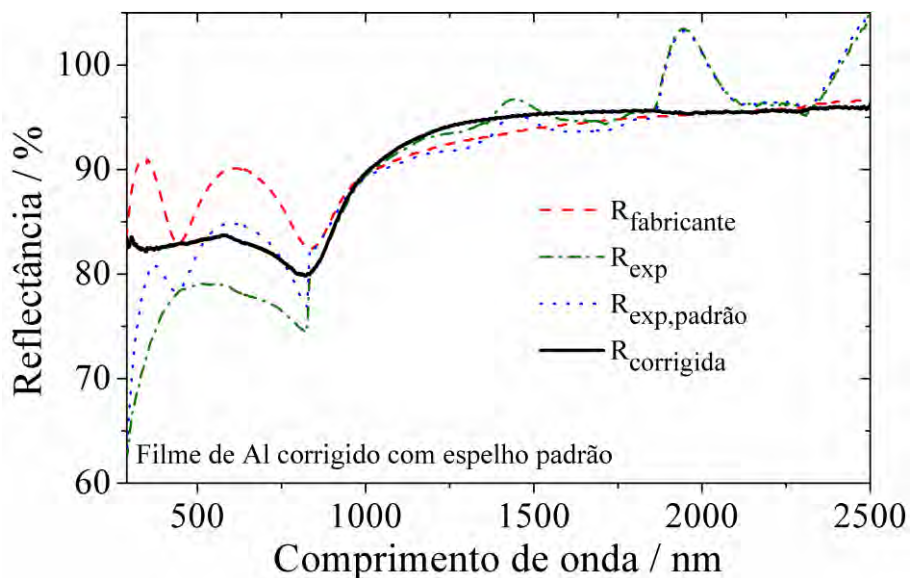


Figura 5.2.3 – Exemplo da correção do espectro de reflectância do filme de Al.

Nas amostras semi-transparentes, também foi medida a reflectância em conjunto com a transmitância, utilizando as montagens esquematizadas na figura 5.2.2(a-b). Para além de ter sido necessário fazer a correção do espectro de reflectância, teve-se o cuidado de fazer a medição dos dois espectros (R e T vs. λ) no mesmo ponto da amostra e de verificar que o máximo de reflectância fosse coincidente com o mínimo de transmitância (e vice-versa). Este procedimento foi fundamental para se poder simular as propriedades óticas de amostras semi-transparentes.

5.2.3. Simulação dos espectros de transmitância e/ou reflectância usando o programa SCOUT

Para investigar as propriedades óticas dos filmes foram usados diferentes modelos, de acordo com a composição química dos filmes. Os ajustes das curvas teóricas às curvas experimentais foram efetuados, usando o programa de computador *SCOUT* (desenvolvido por W. Theiss, hardware and software) [7]. Para os filmes com concentração elevada de alumínio e estrutura do tipo Al (Zona Ia do sistema de AlN_xO_y , Zona I do sistema AlN_x e Zona M do sistema AlO_y) foi implementado o modelo proposto por Palik (descrito na secção 5.1.5.1) [7]. No caso da zona II do sistema de AlN_x , o modelo do Al foi utilizado enquanto a contribuição de Drude (elétrões livres) foi significativa, usando-se apenas modelos baseados em osciladores para simular as propriedades óticas dos outros filmes. Na zona III do mesmo sistema, foi utilizado o modelo descrito na secção 5.1.5.2, ou seja, usando dois modelos de osciladores: um de Brendel [12] e outro de Kim [13]. No caso dos filmes do tipo Al_2O_3 , foram usadas as equações de Cauchy (secção 5.1.3) para simular as propriedades óticas. Para implementar o modelo nos filmes opacos, usando o programa *SCOUT*, assume-se apenas uma camada (filme) rodeada de ar.

Com o intuito de implementar o modelo dos filmes com transmitância (semi-transparentes), assume-se um material com duas camadas (vidro+filme) rodeadas de ar. Neste caso, a espessura do filme pode também ser estimada, bem como as energias de *bandgap* (E_g), no caso de serem inferiores à energia de *bandgap* do vidro (substrato). Estes valores foram estimados, extrapolando a parte linear da curva $(\alpha hv)^{2/a}$, em função da energia do fóton (hv), no qual α é o coeficiente de absorção simulado, uma vez que [9]:

$$\alpha hv \propto (hv - E_g)^{a/2} \quad \text{Eq. 5.2.2}$$

Na equação 5.2.2, E_g representa a energia de *bandgap* entre a banda de valência e a banda de condução e a é uma constante. Quando $a = 1$ considera-se que o material tem *bandgap* direto (como por exemplo o AlN) e quando $a = 4$ o material tem *bandgap* indireto [9, 26]. O valor de a é escolhido de modo a obter-se a melhor tendência linear.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Coordenadas de cor dos filmes opacos

A cor dos filmes opacos (cores intrínsecas) foi representada no espaço de cor CIELab e as coordenadas de cor correspondentes, L^* , a^* e b^* estão representadas nos gráficos da figura 5.3.1. Os filmes do tipo Al_2O_3 , da zona II-C do sistema de AlN_xO_y , e da zona C do sistema de AlO_y , bem como os filmes da zona III do sistema de AlN_x não estão representados, uma vez que apresentaram cores de interferência, consistentes com a sua semi-transparência. Os baixos valores de a^* e b^* , observados em todos os filmes dos três sistemas, traduzem as cores cinzentas observadas. O brilho (L^*) dos filmes, indexados à zona Ia do sistema de AlN_xO_y , é inicialmente elevado (acima de 90), quando a concentração de alumínio se apresenta bastante elevada, diminuindo acentuadamente, à medida que as razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} aumentam e o tipo de crescimento evolui de colunar para couve-flor, figura 5.3.1(c). Na zona Ib, o valor de L^* diminui, então, para cerca de 30, mantendo-se aproximadamente constante na zona Ic. A elevada rugosidade dos filmes da zona de transição pode ser um dos fatores que explicam os baixos valores de brilho (L^*) observados. Estes resultados indicam uma fraca influência do fluxo de gás reativo (durante a deposição) na cor dos filmes, contrariamente a outros sistemas de oxinitretos de metal como o ZrN_xO_y [3] e o TiN_xO_y [27]. Deste modo, no caso do sistema de AlN_xO_y , apenas se pode observar uma transição gradual de uma cor branca/metálica, no caso do filme de alumínio, para tons “acinzentados”, à medida que a concentração de elementos não metálicos aumenta. Esta transição também é observada no sistema de AlO_y , embora os valores de L^* não diminuam para valores tão baixos, figura 5.3.1(b). No caso do sistema de AlN_x , figura 5.3.1(a), observa-se inicialmente uma diminuição do brilho dos filmes indexados à zona I. No entanto, à medida que a cristalinidade dos filmes diminui, o brilho volta a aumentar, para depois se manter aproximadamente constante, quando as razões atômicas de C_N/C_{Al} aumentam, desde a zona I até à zona II.

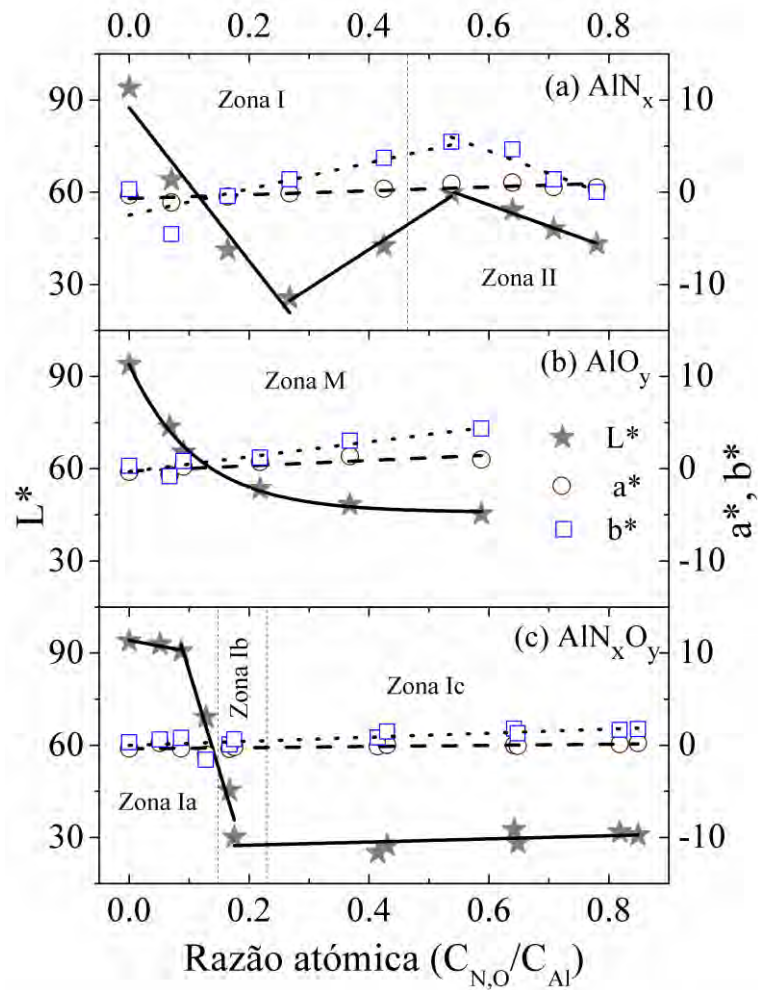


Figura 5.3.1 – Coordenadas de cor dos filmes de (a) AlN_x, (b) AlO_y e (c) AlN_xO_y.

5.3.2. Reflectância e Transmitância dos filmes

As figuras 5.3.2(a-c) mostram a reflectância total das amostras opacas, enquanto que as figuras 5.3.3(a-b) revelam a transmitância e reflectância das amostras semi-transparentes dos filmes depositados, no intervalo de comprimentos de onda (λ) de 290 a 2500 nm.

A reflectância da amostra depositada sem gás reativo (filme de Al) apresenta o típico perfil do alumínio policristalino, com valores elevados de reflectância e uma banda de absorção perto dos 0.8 μm (~ 1.5 eV), devido a transições interbanda [16]. À medida que as concentrações de elementos não metálicos aumentam, o espectro de reflectância das amostras apresenta uma variação acentuada, quer em forma, quer em intensidade. Este comportamento verifica-se, independentemente do sistema em questão, variando de um

CAPÍTULO 5

perfil com elevadas reflectâncias, para um espectro quase constante, com valores de reflectância relativamente baixos para algumas razões atômicas.

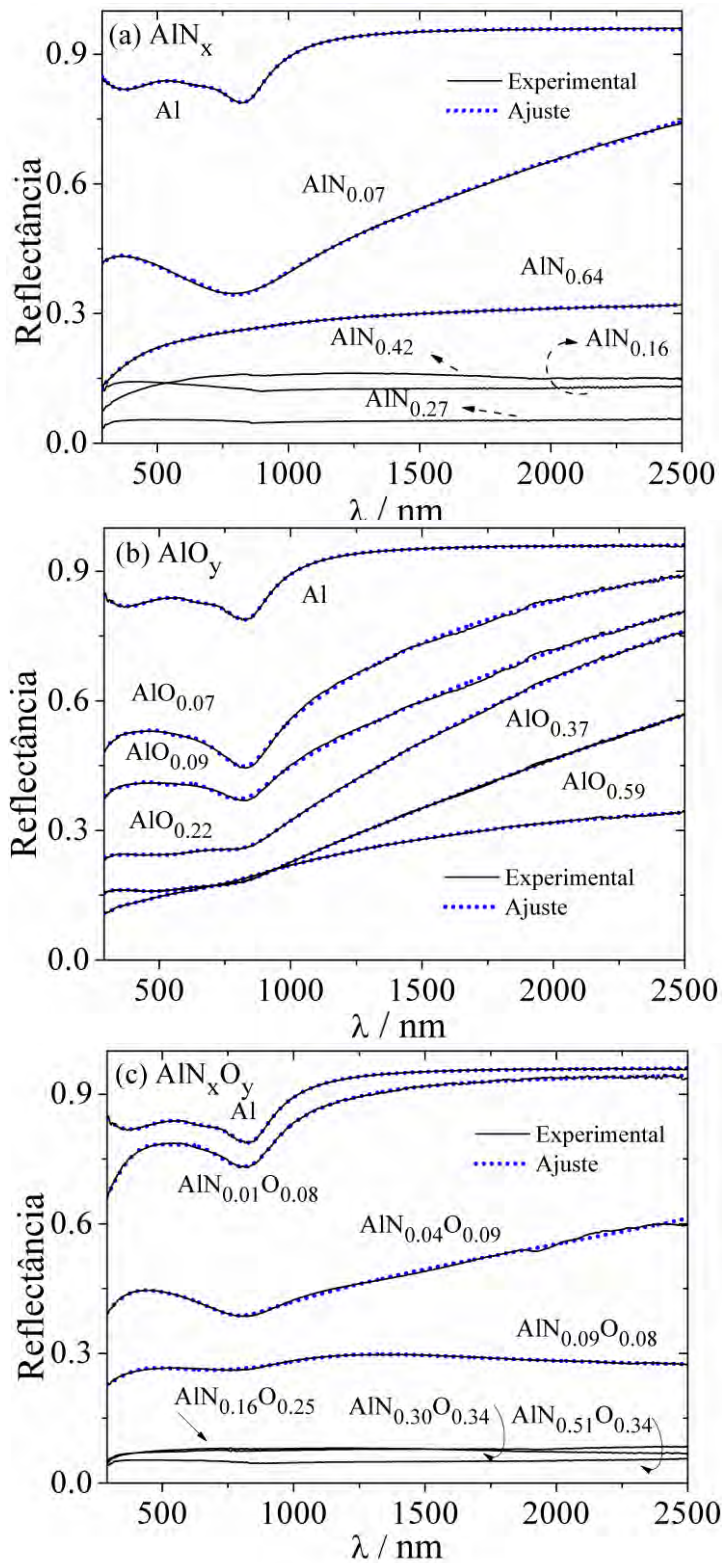


Figura 5.3.2 – Reflectância experimental e ajustada das amostras opacas dos sistemas de (a) AlN_x , (b) AlO_y e (c) AlN_xO_y .

No sistema de AlN_x , figura 5.3.2(a), o mínimo do espectro de reflectância diminui, de um valor próximo de 78%, para a amostra de Al, para cerca de 35%, para uma razão atômica C_N/C_{Al} de 0.07 ($\text{AlN}_{0.07}$). Para as amostras de $\text{AlN}_{0.16}$ e $\text{AlN}_{0.27}$, a típica absorção interbanda do alumínio ($\sim 0.8 \mu\text{m}$) deixa de ser observada e o perfil de reflectância torna-se quase constante, em toda a gama de comprimentos de onda, com valores baixos a rondar os 15% e os 5%, respetivamente. À medida que os filmes de AlN_x se tornam menos cristalinos, a reflectância volta a aumentar, como são exemplos os filmes $\text{AlN}_{0.42}$ e $\text{AlN}_{0.64}$. Tal como o esperado, atendendo à microestrutura e à evolução das propriedades elétricas dos filmes de AlN_x indexados à zona II, assiste-se a uma transição gradual de filmes opacos para filmes que transmitem em alguns comprimentos de onda, como se pode concluir através da análise da figura 5.3.3(a). É possível observar que, a partir do filme de $\text{AlN}_{0.71}$, começam a aparecer franjas de interferência para comprimentos de onda acima de 1200 nm no espectro de reflectância, bem como transmitâncias baixas, mas apreciáveis. O filme representativo da zona III, $\text{AlN}_{0.91}$, com uma estrutura hexagonal típica do nitreto de alumínio, é semi-transparente, como pode ser observado através dos espectros de transmitância e reflectância da figura 5.3.3(a).

No que concerne ao sistema de AlO_y , figura 5.3.2(b), é possível verificar uma diminuição gradual da reflectância, à medida que as razões atômicas de C_O/C_{Al} aumentam, atingindo um perfil mínimo de reflectância, no caso do filme de $\text{AlO}_{0.59}$. Quando se transita da zona M para a zona C, que corresponde a filmes do tipo alumina, assiste-se a uma transição abrupta de filmes opacos para filmes semi-transparentes, figura 5.3.3(b).

No que diz respeito ao comportamento ótico dos filmes do sistema ternário de AlN_xO_y , figura 5.3.2(c), é possível verificar que exibem uma tendência semelhante à observada inicialmente no sistema de AlN_x . À medida que as razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} aumentam pode ser observado um decréscimo gradual da reflectância, com a absorção interbanda aos $0.8 \mu\text{m}$ (típica do alumínio) a ser evidente apenas nos filmes indexados à zona Ia, o que está relacionado com a elevada concentração de alumínio nestes filmes. No caso dos filmes da zona de transição, onde se assiste a uma mudança microestrutural bastante relevante, os perfis de reflectância tornam-se aproximadamente constantes em toda a gama de comprimentos de onda, desde valores a rondar os 25 %, para a amostra de $\text{AlN}_{0.09}\text{O}_{0.08}$, chegando a valores tão baixos quanto 5% (como verificado no sistema de AlN_x), mas num intervalo de razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} consideravelmente maiores (entre 0.41 e 0.85). Deste modo, os baixos valores de reflectância, que se estendem desde os 290

CAPÍTULO 5

até aos 2500 nm, não dependem apenas da composição química, mas também do tipo de evolução microestrutural desenvolvida durante a deposição.

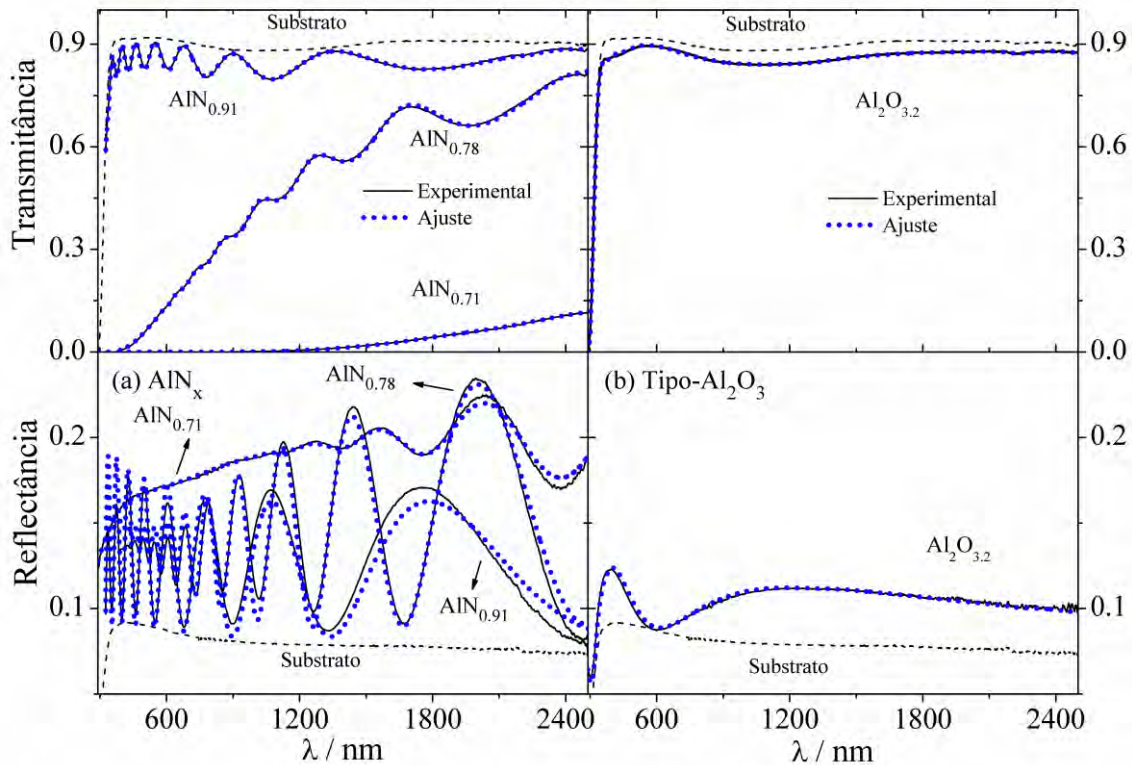


Figura 5.3.3 – Espectros de reflectância e transmitância, experimentais e ajustados, das amostras semi-transparentes do sistema de (a) AlN_x e (b) de uma amostra do tipo Al_2O_3 .

Tal como discutido em capítulos anteriores, os filmes indexados à zona Ic são constituídos por um material nanocompósito, no qual as nanopartículas de alumínio se encontram dispersas numa matriz amorfa de AlN_xO_y . O perfil de reflectância, observado nestes filmes nanocompósitos, poderá estar relacionado com a formação de uma rede complexa de nanopartículas na matriz amorfa semi-transparente, que, de acordo com alguns estudos, pode induzir uma absorção ótica numa gama alargada de comprimentos de onda [2, 28, 29]. A título de exemplo, nos estudos desenvolvidos por A. Biswas e coautores [2], nanopartículas de prata (Ag) formam uma rede de percolação fractal numa matriz dielétrica de Teflon que, por um lado, confere ao material condutividade elétrica e, por outro, provoca um perfil plano de absorção de radiação desde a região visível até ao infravermelho. Este comportamento é atribuído à existência de excitações dos plasmões de superfície das nanopartículas metálicas de Ag, pelo facto de estas terem uma gama alargada de formas e

tamanhos. Ao contrário de outros materiais nanocompósitos, como por exemplo Ouro (Au) disperso em TiO_2 [4, 30], onde ocorre uma forte absorção por parte dos plasmões de superfície, numa gama mais restrita de comprimentos de onda, no caso do material de Ag/Teflon observa-se uma forte absorção numa gama bastante alargada de comprimentos de onda. Assim, o perfil quase plano de reflectância, para alguns filmes de AlN_xO_y , será o resultado da formação de uma rede complexa de nanopartículas de Al de diferentes tamanhos e formas, distribuídas por uma matriz isolante (neste caso inorgânica), tal como as imagens de *TEM* o sugerem (ver capítulo 3). Este comportamento ótico é importante, na medida em que este tipo de material poderá ser usado em aplicações solares [31-33].

5.3.3. Determinação das constantes óticas dos filmes

As figuras 5.3.2(a-c) e 5.3.3(a-b) mostram também as curvas de transmitância e/ou reflectância simuladas no programa *SCOUT*, utilizando os modelos óticos descritos anteriormente. Como se pode observar, existe um bom ajuste das curvas teóricas às curvas experimentais. As espessuras dos filmes semi-transparentes, simuladas com os modelos óticos, também estão bastante próximas das espessuras medidas experimentalmente (tabela 5.3.1), o que confere maior confiança aos resultados obtidos.

Amostra	Espe ss ura	Espe ss ura
	simulada	medida
	(μm)	(μm)
$\text{AlN}_{0.71}$	1.40	1.3
$\text{AlN}_{0.78}$	1.20	1.1
$\text{AlN}_{0.88}$	0.68	0.7
$\text{AlN}_{0.91}$	0.74	0.8
$\text{Al}_2\text{O}_{3.2}$	0.18	0.2

Tabela 5.3.1 – Comparação entre a espessura simulada no *SCOUT*, utilizando os modelos óticos, e a espessura medida experimentalmente através de *SEM*.

Os perfis de reflectância dos filmes com estrutura do tipo Al (*fcc*) foram simulados, usando o modelo ótico do alumínio, obtendo-se um bom ajuste aos resultados experimentais, figura 5.3.2. O valor da frequência de plasma do filme de alumínio, de

CAPÍTULO 5

acordo com o modelo de Drude, foi estimado em 10.4 eV, um pouco mais baixo do que o de 12.5 eV encontrado na literatura [16]. Esta diferença deverá estar relacionada com a presença de defeitos na rede cristalina do alumínio, contaminações da superfície com impurezas e rugosidade induzida pelo crescimento colunar, o que não acontece se o alumínio for monocristalino e sem contaminações com outros elementos. O outro parâmetro do modelo de Drude (*damping*) foi estimado em 210 meV, um pouco superior aos valores encontrados na literatura (60-160 meV), o que é consistente com uma elevada concentração de defeitos e impurezas nos filmes [16]. A absorção interbanda típica do alumínio foi simulada a cerca de 1.4 eV, perto do valor de 1.5 eV encontrado na literatura [34]. Esta absorção interbanda, bem como outra a 0.5 eV, ocorrem entre bandas de condução paralelas, ocupadas e não ocupadas, do alumínio [35, 36]. As outras duas transições interbanda [10] foram também determinadas pelo modelo, com frequências de ressonância de 2.97 e 1.73 eV. A condutividade ótica do filme de alumínio foi estimada em $3 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$, em concordância com os valores encontrados na literatura, para o alumínio monocristalino [10].

Quando as concentrações de elementos não metálicos aumentam, observa-se uma forte queda da frequência de plasma. Este facto pode ser explicado pela redução do número de elétrões livres da banda de condução do alumínio, devido à formação de ligações covalentes (com azoto) e iónicas (com oxigénio). Esta redução da frequência de plasma explica a diminuição da reflectância das amostras, à medida que as razões atómicas aumentam, como pode ser observado nas figuras 5.3.2(a-c).

No que concerne às amostras semi-transparentes, no caso do sistema de AlN_x , figura 5.3.3(a), foi possível estimar um hiato de energia (*bandgap*) de 2.3 eV, para a amostra de $\text{AlN}_{0.71}$, e de 4.3 eV, para a amostra de $\text{AlN}_{0.78}$, ambos inferiores ao *bandgap* estimado para o substrato de vidro (~ 4.8 eV). Estes valores foram estimados extrapolando a parte linear da curva $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, onde α é o valor simulado do coeficiente de absorção do material (filme ou vidro) [26]. O melhor ajuste da parte linear foi obtido quando $a = 1$ (*bandgap* direto), de acordo com a equação 5.2.2. As amostras $\text{AlN}_{0.91}$ e do tipo Al_2O_3 têm energias de *bandgap* superiores à do substrato de vidro e, conseqüentemente, os seus valores não puderam ser calculadas pelo modelo.

Os valores simulados do índice de refração (n) e coeficientes de extinção (k), em função do comprimento de onda, para amostras representativas dos três sistemas, podem ser encontrados nos gráficos das figuras 5.3.4(a-c). Como pode ser observado, os valores de n e

k dependem fortemente da composição química. No caso do filme de alumínio, os perfis simulados estão de acordo com resultados obtidos por outros autores [1, 10]. Relativamente às amostras opacas, onde foi possível simular as propriedades óticas, os perfis n e k vão-se tornando mais suaves, à medida que as razões atômicas aumentam. Salientam-se os baixos valores do coeficiente de extinção, diminuindo progressivamente com o aumento das razões atômicas, consistentes com o aumento da transparência dos filmes. O filme de $\text{AlN}_{0,91}$ revela um índice de refração próximo de 1.9, dentro dos valores típicos do AlN [17, 37]. Os filmes do tipo Al_2O_3 , figuras 5.3.4(b) e (c), revelaram índices de refração próximos de 1.7, em concordância com os valores típicos da alumina [10, 38].

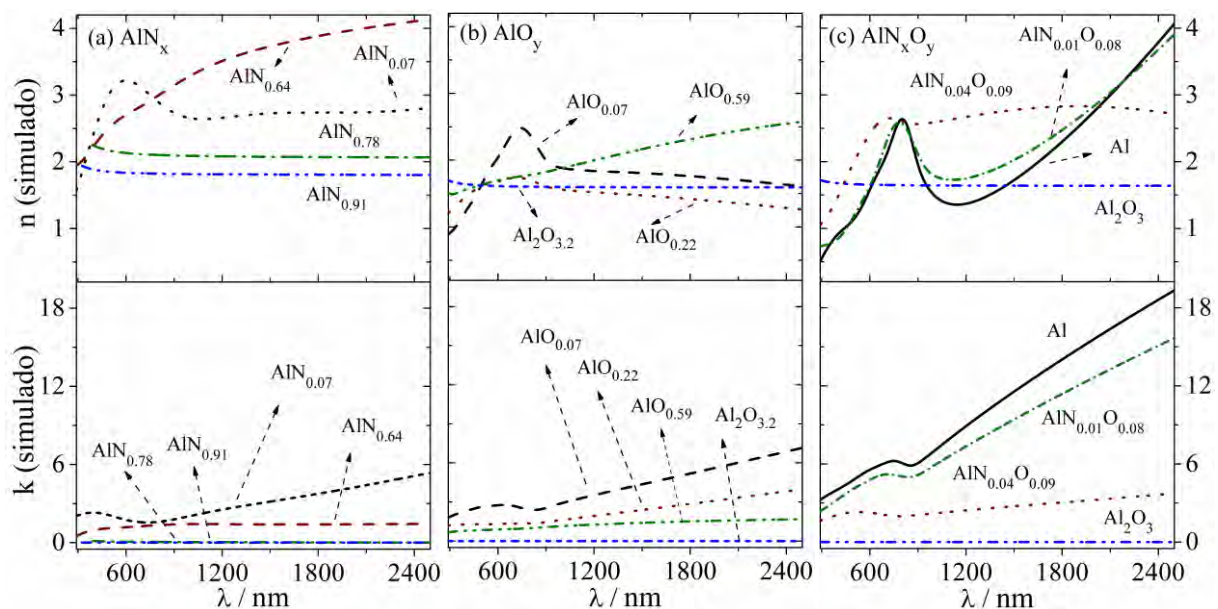


Figura 5.3.4 – Valores do índice de refração e coeficiente de extinção simulados, em função do comprimento de onda, dos filmes indexados ao sistema de **(a)** AlN_x , **(b)** AlO_y e **(c)** AlN_xO_y .

5.4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos e com os resultados das simulações dos espectros de transmitância e/ou reflectância, é possível afirmar que o sistema ternário de AlN_xO_y possui um comportamento ótico distinto dos sistemas base, AlN_x e AlO_y . No entanto, algumas semelhanças podem ser encontradas, para razões atômicas de elementos não metálicos/Al baixas. Por conseguinte, um aspeto comum aos três sistemas, e discutido no capítulo 3, é a estrutura do tipo Al, encontrada em grande parte dos filmes. Os filmes

CAPÍTULO 5

com este tipo de estrutura cristalina revelaram reflectâncias que variaram do típico perfil do alumínio policristalino, para um perfil plano, alcançando valores tão baixos quanto 5%, dependendo da composição dos filmes. Neste caso particular, a presença de azoto parece desempenhar um papel importante nas propriedades óticas dos filmes. Por outro lado, enquanto que a típica absorção do alumínio a $\sim 0.8 \mu\text{m}$ está sempre presente nos filmes sub-estequiométricos de AlO_y , para algumas razões atômicas de $C_{\text{N}}/C_{\text{Al}}$ no sistema de AlN_x , é possível observar reflectâncias bastante baixas e constantes em todo o espectro medido. Consoante as razões atômicas de $C_{\text{N}}/C_{\text{Al}}$ dos filmes de AlN_x aumentam e a estrutura evolui, do tipo Al para a estrutura típica do AlN, observa-se um gradual aumento da transparência dos filmes indexados à zona II, evoluindo para um perfil típico de um filme fino de AlN, na zona III. Relativamente aos filmes de AlN_xO_y , o perfil plano e de baixas reflectâncias pode também ser encontrado, embora numa gama mais alargada de razões atômicas, dada a presença de oxigénio nos filmes.

As propriedades óticas observadas nos filmes de AlN_xO_y podem ser explicadas com base na composição química, mas também na microestrutura evidenciada pelos filmes. A possibilidade de existência de nanopartículas de alumínio com diferentes tamanhos e formas, dispersas numa matriz transparente, isolante/semicondutora de AlN_xO_y , tal como sugerido pela caracterização microestrutural, pode explicar o comportamento observado em alguns dos filmes. Este arranjo microestrutural pode induzir o perfil pouco usual de reflectância observado, nomeadamente valores de reflectância baixos e aproximadamente constantes entre os 250 e os 2500 nm. Este resultado revela importância, por exemplo, em aplicações solares.

Referências

- [1] S. Zhao, E. Wäckelgård, The optical properties of sputtered composite of Al-AlN, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (2006) 1861-1874.
- [2] A. Biswas, H. Eilers, J.F. Hidden, O.C. Aktas, C.V.S. Kiran, Large broadband visible to infrared plasmonic absorption from Ag nanoparticles with a fractal structure embedded in a Teflon AF matrix, *Applied Physics Letters*, 88 (2006) 013103-013103.
- [3] P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, L. Cunha, C.J. Tavares, C. Moura, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau, E. Le Bourhis, J.P. Riviere, J.F. Pierson, O. Banakh, Structural, electrical, optical, and mechanical characterizations of decorative ZrO_xN_y thin films, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 023715-023718.
- [4] M. Torrell, P. Machado, L. Cunha, N.M. Figueiredo, J.C. Oliveira, C. Louro, F. Vaz, Development of new decorative coatings based on gold nanoparticles dispersed in an amorphous TiO_2 dielectric matrix, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 1569-1575.
- [5] Y. Taniyasu, M. Kasu, T. Makimoto, An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres, *Nature*, 441 (2006) 325-328.
- [6] B.G. Segda, M. Jacquet, J.P. Besse, Elaboration, characterization and dielectric properties study of amorphous alumina thin films deposited by r.f. magnetron sputtering, *Vacuum*, 62 (2001) 27-38.
- [7] W. Theiss, SCOUT, Thin Film Analysis Software, in, Germany, Aachen, 2002.
- [8] E. Hecht, ÓPTICA, 2002.
- [9] M. Fox, Optical Properties of Materials, Oxford Master Series in Cond. Matt. Phys., 2001.
- [10] E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids Academic Press, San Diego, 1998.
- [11] D. Poelman, P.F. Smet, Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36 (2003) 1850.
- [12] R. Brendel, Quantitative infrared study of ultrathin MIS structures by grazing internal reflection, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 50 (1990) 587-593.
- [13] C.C. Kim, J.W. Garland, H. Abad, P.M. Racciah, Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation, *Physical Review B*, 45 (1992) 11749-11767.
- [14] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 16 (1983) 1214.
- [15] D.A. Minkov, Method for determining the optical constants of a thin film on a transparent substrate, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 22 (1989) 199.
- [16] D.Y. Smith, B. Segall, Intraband and interband processes in the infrared spectrum of metallic aluminum, *Physical Review B*, 34 (1986) 5191.
- [17] H.C. Barshilia, B. Deepthi, K.S. Rajam, Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 4168-4174.
- [18] R.K. Bhan, A. Jain, D. Kumar, S.K. Mehta, Conduction, dielectric and interface properties of Al_2O_3 films on GaAs deposited by the e-beam evaporation technique, *Semiconductor Science and Technology*, 24 (2009) 095017.
- [19] P.M. Attekum, J.M. Trooster, Bulk- and surface-plasmon-loss intensities in photoelectron, Auger, and electron-energy-loss spectra of Al metal, *Physical Review B*, 18 (1978) 3872-3883.

CAPÍTULO 5

- [20] I. Martil, G.G. Diaz, Undergraduate laboratory experiment: Measurement of the complex refractive index and the band gap of a thin film semiconductor, *American Journal of Physics*, 60 (1992) 83-86.
- [21] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, J.R. Christman, *Fundamentals of Physics*, 7th ed., 2004.
- [22] S.K. O'Leary, S.R. Johnson, P.K. Lim, The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis, *Journal of Applied Physics*, 82 (1997) 3334-3340.
- [23] V. Mortet, M. Nesladek, K. Haenen, A. Morel, M. D'Olieslaeger, M. Vanecek, Physical properties of polycrystalline aluminium nitride films deposited by magnetron sputtering, *Diamond and Related Materials*, 13 (2004) 1120-1124.
- [24] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K.S. Rajam, A. Biswas, Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited Al_xO_y/Al/Al_xO_y multilayer absorber coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 315-323.
- [25] J. Xiong, H.-s. Gu, K. Hu, M.-z. Hu, Influence of substrate metals on the crystal growth of AlN films, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 17 (2010) 98-103.
- [26] F. Abeles, *Optical properties of solids*, North-Holland Pub. Co. American Elsevier, Amsterdam, 1972.
- [27] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S.M.C. Nascimento, E. Alves, P. Goudeau, J.E. Riviere, Preparation of magnetron sputtered TiN_xO_y thin films, *Surf. Coat. Technol.*, 174 (2003) 197-203.
- [28] V.M. Shalaev, *Nonlinear Optics of Random Media - Fractal Composites and Metal-Dielectric Films*, Springer, Berlin, 2000.
- [29] J.P. Huang, K.W. Yu, Enhanced nonlinear optical responses of materials: Composite effects, *Physics Reports*, 431 (2006) 87-172.
- [30] M. Torrell, L. Cunha, M.R. Kabir, A. Cavaleiro, M.I. Vasilevskiy, F. Vaz, Nanoscale color control of TiO₂ films with embedded Au nanoparticles, *Materials Letters*, 64 (2010) 2624-2626.
- [31] D. Barlev, R. Vidu, P. Stroeve, Innovation in concentrated solar power, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 2703-2725.
- [32] N.P. Sergeant, M. Agrawal, P. Peumans, Design of selective coatings for solar thermal applications using sub-wavelength metal-dielectric structures, in: K.T. Benjamin (Ed.) *SPIE Optics and Photonics*, SPIE, San Diego, 2009, pp. 74100C.
- [33] C.G. Granqvist, *Solar Energy Materials*, *Advanced Materials*, 15 (2003) 1789-1803.
- [34] H. Ehrenreich, H.R. Philipp, B. Segall, *Optical Properties of Aluminum*, *Physical Review*, 132 (1963) 1918.
- [35] W.A. Harrison, Parallel-Band Effects in Interband Optical Absorption, *Physical Review*, 147 (1966) 467.
- [36] N.W. Ashcroft, K. Sturm, Interband Absorption and the Optical Properties of Polyvalent Metals, *Physical Review B*, 3 (1971) 1898.
- [37] S. Venkataraj, D. Severin, R. Drese, F. Koerfer, M. Wuttig, Structural, optical and mechanical properties of aluminium nitride films prepared by reactive DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 502 (2006) 235-239.
- [38] T.P. Drüsedau, T. Neubert, A.N. Panckow, The properties of aluminum oxide and nitride films prepared by d.c. sputter-deposition from metallic targets, *Surface and Coatings Technology*, 163-164 (2003) 164-168.

CAPÍTULO 6

PROPRIEDADES FUNCIONAIS

6.1. INTRODUÇÃO

A utilização de um revestimento numa dada aplicação pressupõe que o mesmo possua, não só, as características e propriedades requeridas para o efeito, mas também que manifeste um conjunto de propriedades funcionais, que permita a sua utilização em diversos ambientes, nomeadamente no que se refere ao contacto com um ambiente eletroquímico, como o caso do contacto humano ou a simples exposição à humidade do ar. É também fundamental que esse material mantenha as suas respostas (elétricas, óticas, entre outras), durante um longo período. Dependendo do tipo de aplicação em vista, os revestimentos são habitualmente testados, no que se refere à sua capacidade para manter as suas características microestruturais e propriedades após aquecimento (estabilidade térmica), bem como à sua utilização em ambientes agressivos (resistência à corrosão). A corrosão pode ser definida como a deterioração lenta, progressiva ou rápida das propriedades de um material, devido à interação com o ambiente: atmosfera, água, suor, soluções salinas e ambientes orgânicos [1, 2]. A corrosão de um material é habitualmente estudada por métodos eletroquímicos, dos quais se destacam os ensaios de voltametria e a espectroscopia de impedância eletroquímica [3].

Atendendo à microestrutura particular dos filmes de AlN_xO_y , consistindo em nanopartículas de Al dispersas numa matriz de AlN_xO_y , torna-se necessário estudar a estabilidade térmica e a resistência à corrosão dos filmes, dado o ponto de fusão

CAPÍTULO 6

relativamente baixo (~ 660 °C) do alumínio [2], por um lado, e a possibilidade de sofrer corrosão por picadas, por exemplo, quando sujeito a ambientes com iões cloreto (Cl^-) [4, 5]. Assim, é de particular interesse investigar o papel da matriz amorfa na proteção das nanopartículas de alumínio, sabendo que, em princípio, se pode tirar partido das características mais nobres do Al_2O_3 [6-14] e do AlN_x [15-18], em termos de resistência à corrosão. Neste aspeto, o uso de métodos de caracterização eletroquímica dos revestimentos pode ser uma ferramenta bastante importante, uma vez que fornece informação dos processos que ocorrem na interface, entre o filme e o ambiente a que está sujeito.

Deste modo, com o objetivo de se extrair algumas conclusões sobre a possibilidade de utilização deste sistema em aplicações que envolvam fluidos (principalmente suor), ou outro tipo de soluções aquosas, foi realizado um estudo sistemático em termos eletroquímicos, começando pelo uso de uma das soluções mais comumente testadas em filmes contendo alumínio: a solução isotónica (0.9 %) de NaCl [4, 15]. Por um lado, foi estudada a influência da imersão dos filmes de AlN_xO_y em solução isotónica de NaCl, na resistência à corrosão e, por outro, a sua influência nas propriedades óticas.

Foram também efetuados tratamentos térmicos, com temperaturas de recozimento até 800 °C, e estudada a sua influência nas características estruturais e nas propriedades elétricas e óticas.

6.1.1. A corrosão do alumínio

O alumínio é um dos metais com mais baixo potencial eletroquímico (potencial padrão de elétrodo, $E^\circ = -1.66$ V), o que significa que tem uma grande tendência para sofrer oxidação [19], sendo, em teoria, um redutor bastante instável, quando em contacto com um oxidante. No entanto, é habitualmente utilizado na manufatura de utensílios de cozinha ou em veículos de transporte, na forma de liga metálica [20]. Este facto deve-se a uma característica importante do alumínio, que é a sua resistência à corrosão, uma vez que uma camada protetora (“nativa”) de óxido de alumínio (Al_2O_3), com alguns nanómetros de espessura, é formada facilmente na sua superfície quando exposto ao ar ou à água. Este “filme passivo” tem características semicondutoras (semicondutor do tipo n), com uma energia de *bandgap* que pode variar de 2.5 a 4.5 eV [6]. Em ambientes húmidos, o filme de óxido torna-se mais espesso, sendo constituído por várias camadas de outros compostos como AlOOH , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{HO})_3$, podendo atingir dezenas de nanómetros [21]. De

acordo com C. Vargel e coautores [19], o filme natural de óxido que se forma na superfície do alumínio é composto por duas camadas, com uma espessura total entre 4 e 10 nm, figura 6.1.1(a). A primeira camada, bastante compacta e amorfa, forma-se quase instantaneamente (em alguns milissegundos) em contacto com o ar (ou outros meios oxidantes) e tem espessura máxima de ~4 nm, designando-se por camada de barreira, devido às suas propriedades dielétricas [19]. No topo desta, em resultado de reações químicas com o ambiente a que está exposta, forma-se uma segunda camada, que é hidratada e, por vezes, porosa [22], sendo este um processo bastante mais lento, ocorrendo numa escala de tempo de semanas/meses.

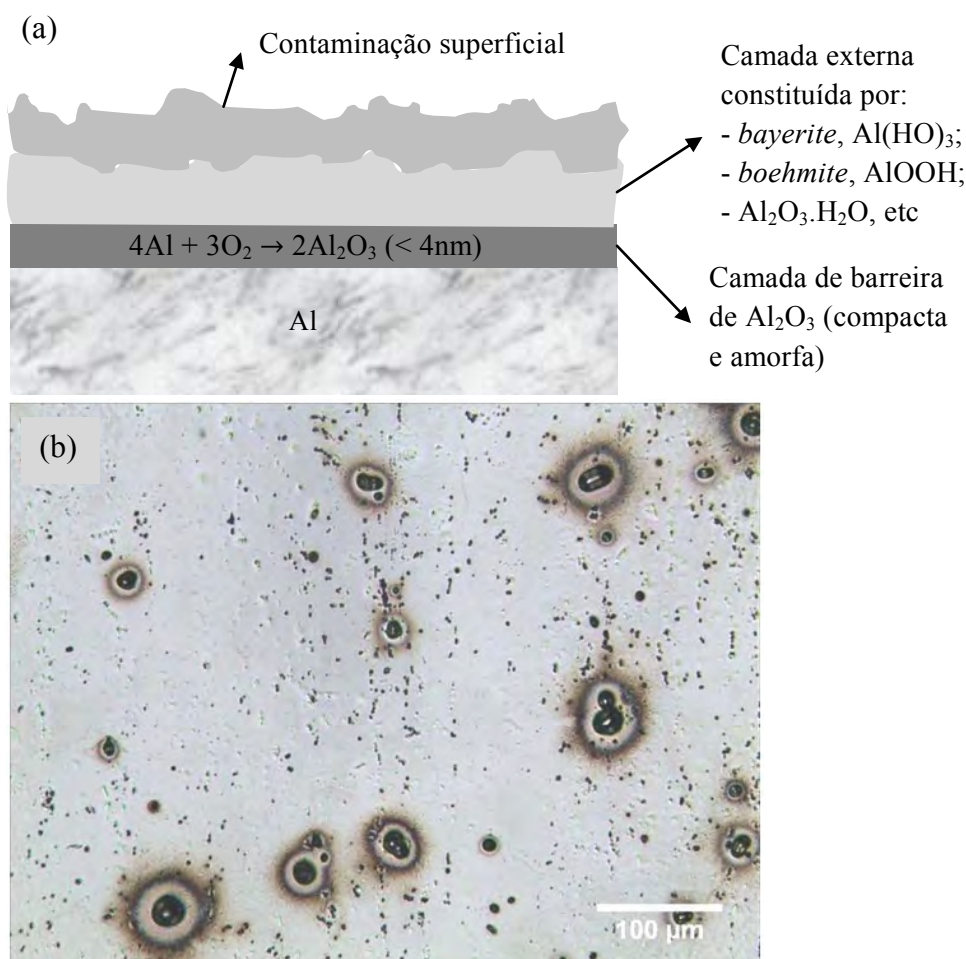


Figura 6.1.1 – (a) Camada de óxidos que se formam na superfície do alumínio e (b) corrosão por picadas do alumínio comercial (pureza: 99.5%), após 7 dias de imersão em solução de NaCl. Imagem reimpressa com autorização da revista Materials Sciences and Applications, Vol. 3, No. 5, 2012, pp. 287-293 (doi: 10.4326/mas.2012.35042).

CAPÍTULO 6

Apesar da camada de óxido de alumínio ser bastante estável, o alumínio pode corroer em ambientes mais agressivos, como por exemplo em soluções de cloretos (Cl^-), que promovem a corrosão por picadas [4, 5, 21], tal como ilustrado na imagem da figura 6.1.1(b).

Este tipo de corrosão envolve a destruição localizada do filme passivo, através da sua dissolução em zonas mais vulneráveis da superfície, conduzindo à formação de cavidades no metal. A picada é iniciada por iões, que penetram pelos defeitos da camada de óxido do alumínio, sendo conhecido que os iões de Cl^- são os que têm maior propensão para iniciar o mecanismo de rutura do filme, nas zonas mais fracas, expondo o Al ao eletrólito. Os mecanismos que levam à iniciação e propagação das picadas, que provocam a corrosão podem ser encontrados em [21].

Para melhorar a resistência à corrosão do Al, pode-se usar o processo eletroquímico de anodização [6, 23, 24], no qual a espessura da camada protetora de óxido é aumentada, mas também são usados outros processos com sucesso, tais como a deposição de AlN_x por pulverização reativa em magnetrão [15] e a implantação iónica [25], para diminuir a suscetibilidade à corrosão por picadas. Há também estudos que sugerem que a microestrutura da superfície desempenha um papel importante na resistência à corrosão, havendo alguns estudos que demonstram que a nano e a microcristalização do alumínio podem melhorar a sua oxidação e diminuir a probabilidade de ocorrerem picadas [26-28].

A corrosão generalizada do alumínio pode ocorrer quando há reações eletroquímicas entre o metal e uma fase aquosa, provocadas pela transferência de carga que ocorre na interface. Essas reações ocorrem simultaneamente e estão em equilíbrio eletroquímico [19]. Por um lado, o alumínio (Al) é oxidado, formando iões Al^{3+} , que são libertados para a fase aquosa de acordo com:



A reação traduzida na equação 6.1.1 cria uma corrente elétrica (I_{an}) no metal, no sentido metal/solução (correspondente a um fluxo de eletrões no sentido solução/metal). Esta corrente (I_{an}) designa-se por corrente anódica.

Por outro lado, ocorrem reações de redução de iões ou de moléculas presentes na solução aquosa. Neste caso, a reação ocorre porque algumas das espécies em solução capturam eletrões ao metal para formar outras espécies, criando uma corrente (I_{cat}) no

metal, no sentido solução/metal (fluxo de elétrons no sentido metal/solução). Esta corrente designa-se por corrente catódica. No caso de soluções aquosas de pH aproximadamente neutro, as reações de redução mais favoráveis são [19]:



A equação global da corrosão do alumínio em meios aquosos é dada por:



As reações de oxidação e de redução ocorrem em sítios diferentes da superfície do metal. A oxidação (traduzida na equação 6.1.1) ocorre no ânodo, onde flui uma corrente negativa, enquanto que as reações de redução (equações 6.1.2(a) e (b)) ocorrem no cátodo, onde flui uma corrente positiva. Se não houver aplicação de campos externos, as correntes anódica e catódica, que fluem em direções opostas, são iguais (situação de equilíbrio). Nesta situação, o metal (elétrodo) e a solução aquosa (eletrólito) estão em circuito aberto. Para determinar o potencial de circuito aberto (*OCP*, *open circuit potential*), deixa-se, habitualmente, a amostra em solução até estabilizar o seu potencial.

Quando se polariza a amostra, desde potenciais que favorecem as reações anódicas até potenciais mais elevados, é também possível encontrar o ponto onde a corrente catódica “igual” a corrente anódica ($I_n = -I_{cat}$), designando-se por corrente de corrosão (neste caso a velocidade da reação anódica é igual à velocidade da reação catódica). A essa corrente de corrosão está associado o potencial de corrosão (também designado por potencial de dissolução) do metal, como pode ser observado através do esquema da figura 6.1.2, que traduz o diagrama de Evans [29] para o alumínio e que tem apenas em atenção as reações de oxidação do Al e a redução do hidrogénio (H_2). Devido à formação da camada de óxido na superfície do alumínio, o comportamento eletroquímico do alumínio vai ser governado também pelas características dessa camada de passivação e, então, o potencial de corrosão do alumínio irá corresponder a um potencial misto, entre o da camada de óxido e o do metal, resultando simultaneamente de reações catódicas e anódicas [2].

CAPÍTULO 6

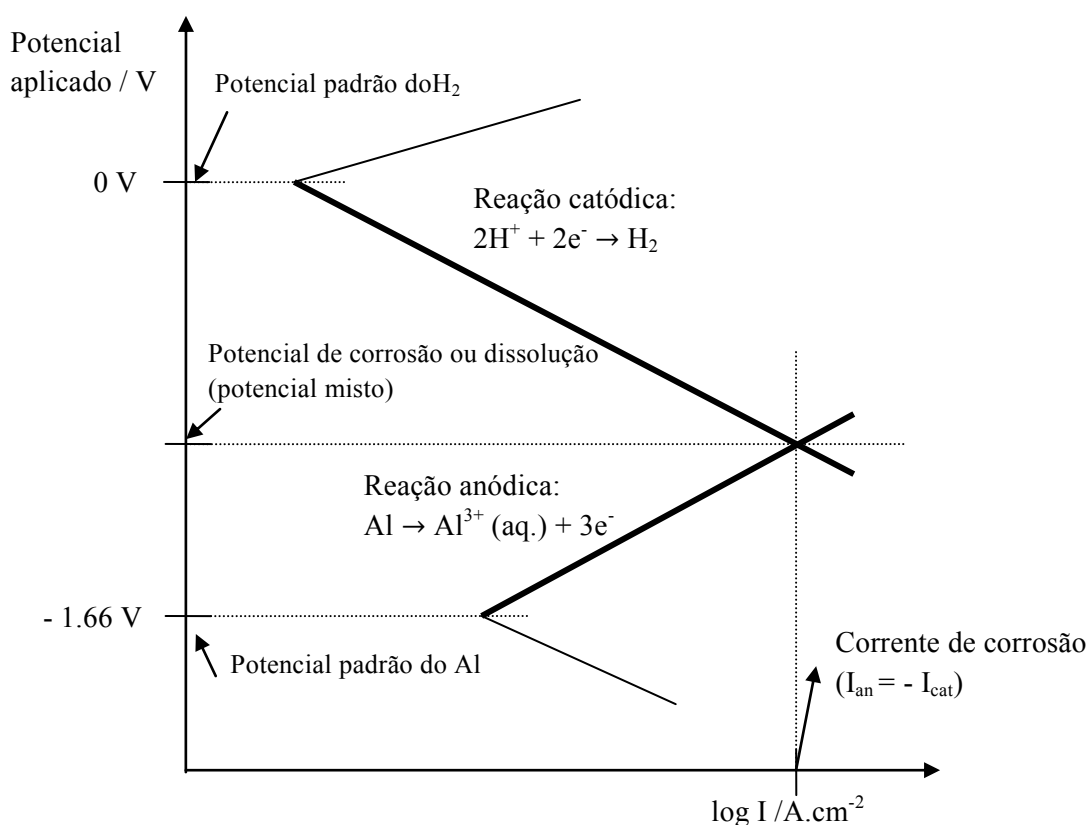


Figura 6.1.2 – Polarização do alumínio em contacto com água (diagrama de Evans).

No caso geral de um metal colocado em solução, as reações eletroquímicas que ocorrem na interface metal/solução provocam uma perturbação na distribuição das espécies que estão em solução (iões, moléculas), numa zona designada por dupla camada eletroquímica [30, 31], que tem uma espessura da ordem dos 10 nm [19] (ver figura 6.1.3). Nesta zona, ocorre uma separação de cargas, de modo a haver neutralidade elétrica, sendo a quantidade de carga que se forma junto à interface (cargas positivas) igual à carga elétrica na superfície do metal (cargas negativas).

O comportamento elétrico destes sistemas é descrito pela sua impedância eletroquímica, que está relacionada com a complexidade dos processos que ocorrem na interface revestimento-solução. A impedância eletroquímica é habitualmente medida através da aplicação de uma pequena diferença de potencial ao sistema em estudo, sob a forma de uma onda sinusoidal e do registo da resposta de corrente (também sinusoidal) a essa perturbação. A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica tem por objetivo medir essa impedância e tentar encontrar um circuito equivalente, representando os

processos eletroquímicos fundamentais, que apresentam a mesma resposta, em termos de impedância, como no exemplo representado na figura 6.1.3(b).

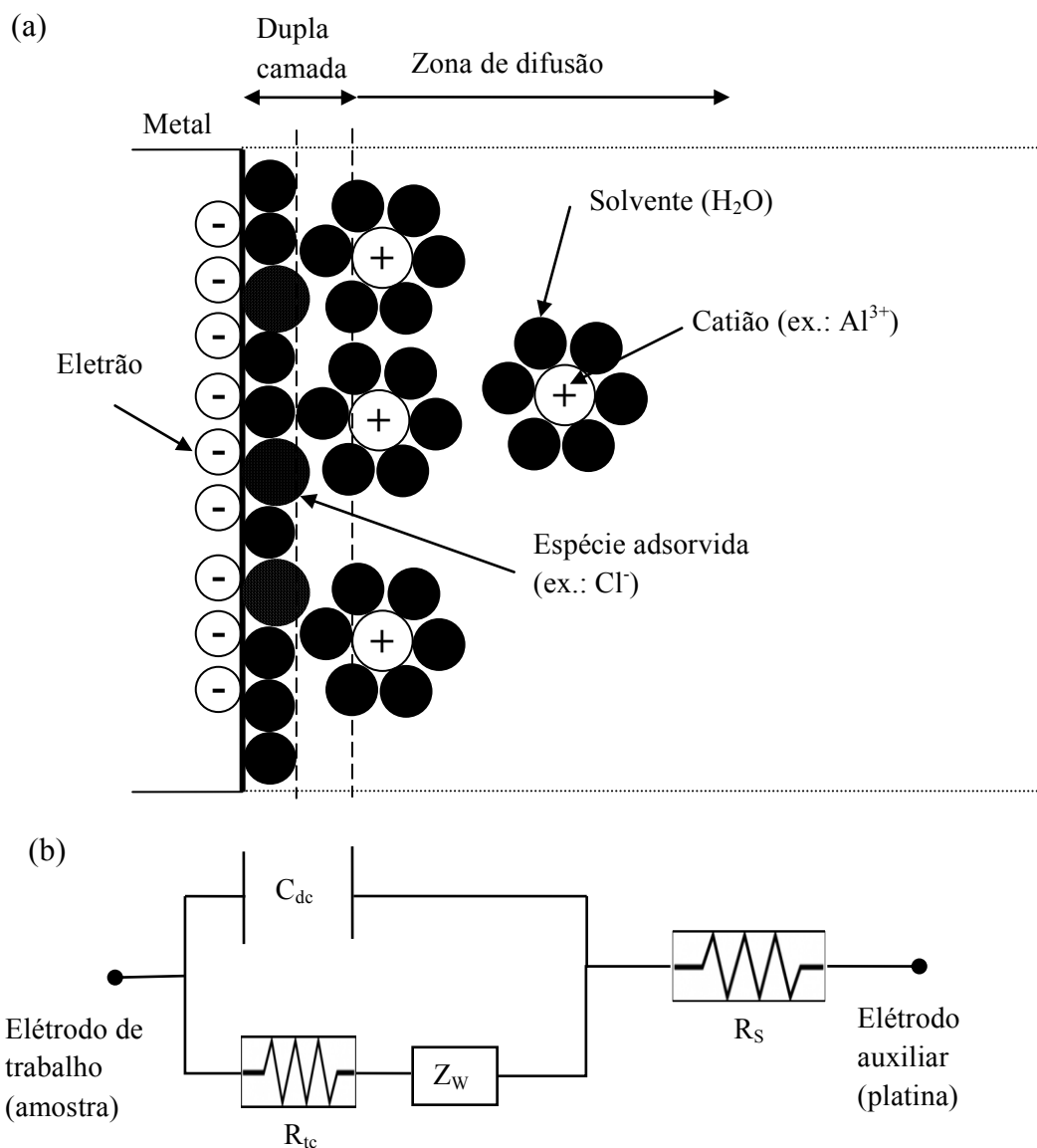


Figura 6.1.3 – (a) Interface metal-solução (dupla camada eletroquímica) e (b) possível circuito elétrico equivalente para a interface.

No caso do alumínio, o circuito elétrico equivalente poderá ser bem mais complexo (dependendo do tipo de solução e pH) do que o representado na figura 6.1.3(b), para ter em atenção os processos que ocorrem na interface Al/óxido e óxido/eletrólito [32]. Quando o alumínio, com a sua camada nativa de óxido, é colocado em contacto com um eletrólito há

CAPÍTULO 6

uma queda de potencial, devido à formação da dupla camada eletroquímica. O campo elétrico a que a camada de óxido fica sujeita facilita a mobilidade dos iões através do óxido. De acordo com Z. Sue e coautores [23], um campo elétrico na ordem de $10^6 - 10^7 \text{ V.cm}^{-1}$ será suficiente para que haja a migração de iões Al^{3+} , no sentido Al/eletrolito, e dos iões O^{2-} e HO^- , no sentido contrário. A formação do Al_2O_3 tanto pode ocorrer na interface Al/óxido, onde os iões O^{2-} e HO^- se combinam com o Al, como na interface óxido/eletrolito, onde os iões Al^{3+} reagem com as moléculas de água do eletrólito [24], como se pode constatar na figura 6.1.4.

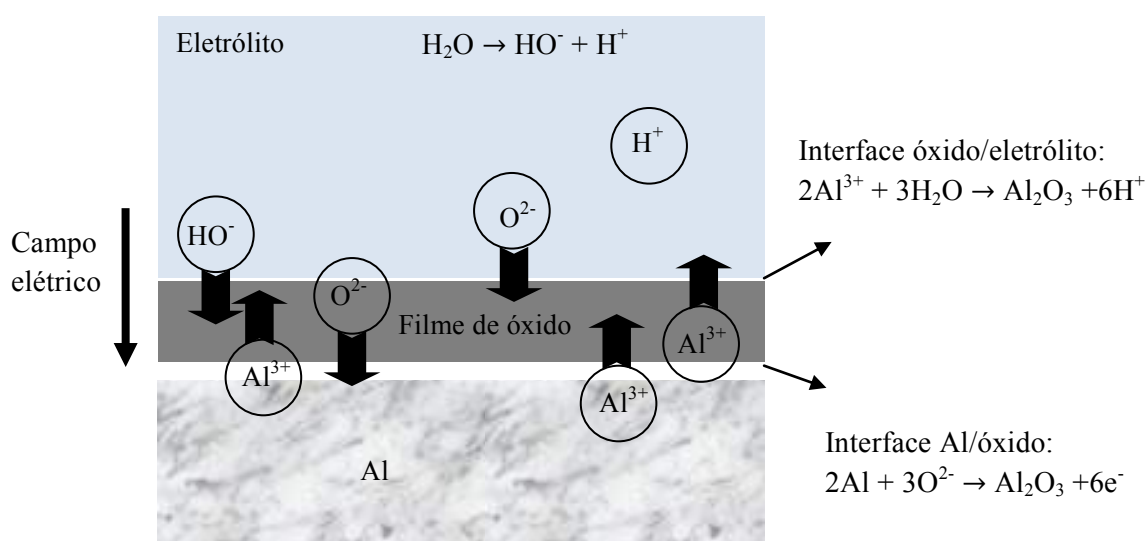


Figura 6.1.4 – Quando o Al (com a sua camada nativa de óxido) é colocado em solução, o campo elétrico criado pela separação de cargas na dupla camada eletroquímica favorece a migração de iões pelo óxido, que irá promover o espessamento da camada de Al_2O_3 .

A formação de uma camada passiva de óxido, mais espessa do que a camada nativa, tem elevado interesse tecnológico há várias décadas, o que levou ao gradual aperfeiçoamento dos processos de anodização do alumínio [24]. O facto de esta camada ter baixa solubilidade em água, promove o espessamento da camada protetora de óxido, o que tem elevado interesse na proteção do alumínio contra a corrosão, quer generalizada, quer por picadas.

6.2. DETALHES EXPERIMENTAIS E ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A TÉCNICAS UTILIZADAS

6.2.1. Estudo eletroquímico dos filmes

6.2.1.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy, EIS*) é uma técnica eletroquímica com aplicações em corrosão [4, 33], desenvolvimento de baterias [34, 35], biossensores [36], células de combustível [37], caracterização de tintas [38] e até para testar a frescura do peixe [39].

A técnica de *EIS* baseia-se no facto de que qualquer reação que ocorra na interface elétrodo/eletrólito ser análoga a um circuito elétrico, formado por um conjunto de resistências, condensadores, indutores, entre outros [40].

No caso mais simples de uma reação de corrosão,



em que $n e^-$ representa o número de eletrões, os processos de transferência de carga dividem-se em duas componentes: a componente farádica e a componente não-farádica. A dupla camada eletroquímica, representada na figura 6.1.3(a), comporta-se como um condensador de placas paralelas, figura 6.1.3(b), permitindo a passagem de corrente de uma forma descontínua (corrente não-farádica), através de sucessivas cargas e descargas. A capacitância (C_{dc}) desta dupla camada depende da espessura (d), da área de elétrodo (A) e das propriedades do material dielétrico, através da equação [30]:

$$C_{dc} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad \text{Eq. 6.2.2}$$

em que ϵ_0 representa a permitividade do vazio e ϵ_r a constante dielétrica do meio.

A resistência à transferência de carga, representada como R_{tc} no circuito da figura 6.1.3(b), traduz a componente reacional ou farádica do sistema, surgindo aquando da transferência de eletrões através da interface, devido às reações de oxidação e redução,

CAPÍTULO 6

traduzidas, genericamente, pela equação 6.2.1. Quando ocorre a transferência de carga na interface, o transporte de massa das espécies (oxidadas e reduzidas) em solução assume também um papel importante na componente farádica do sistema. Define-se então um outro componente do circuito, a impedância de Warburg (Z_w), que inclui a contribuição das transferências de massa das espécies oxidadas e reduzidas, representando a resposta devida à transferência de massa (difusão) dessas espécies, quando se aproximam ou afastam da superfície do eletrodo.

A técnica de *EIS* tem, então, por objetivo medir as componentes real e imaginária da impedância ($Z = Z_{real} + Z_{im}$) dos sistemas eletroquímicos, bem como do ângulo de fase entre o sinal aplicado e o sinal medido, para perturbações com várias frequências e tentar encontrar o circuito equivalente mais próximo da realidade física, que apresente a mesma resposta, como o circuito representado na figura 6.1.3(b). Deste modo, a passagem de corrente no sistema representado na figura 6.1.3(a) ocorrerá através da condução iônica na solução (representado pela resistência R_s) e na interface eletrodo/eletrólito. Dependendo da frequência do sinal aplicado, a corrente pode fluir através da dupla camada (corrente não-farádica), devido à reação traduzida na equação 6.2.1 (corrente farádica), por difusão das espécies (corrente farádica), ou ainda através dos vários processos em simultâneo.

Num sistema real, o condensador (C_{ac}) não é ideal, sendo habitualmente substituído por um elemento de fase constante (*constant phase element, CPE*). O desvio à idealidade pode estar relacionado com vários fatores, entre eles a porosidade e heterogeneidade dos eletrodos [3]. As impedâncias de cada componente do circuito da figura 6.1.3(b), bem como do elemento de fase constante, podem ser consultadas na tabela 6.2.1.

De acordo com a tabela 6.2.1, é possível constatar que a impedância da resistência elétrica só tem componente real, a impedância do condensador e do elemento de fase constante só têm componente imaginária e a do elemento de Warburg tem as duas componentes.

Os resultados da espectroscopia de impedância eletroquímica podem ser apresentados em diagramas de Nyquist, nos quais as componentes, real e imaginária, da impedância são representadas para cada frequência do sinal aplicado, num gráfico Z_{im} vs. Z_{real} e, mais frequentemente, através de diagramas de Bode, onde o módulo da impedância e o ângulo de fase, entre o sinal aplicado e o sinal medido, são representados em função da frequência. Depois de escolhido o circuito elétrico equivalente mais adequado, procede-se a um ajuste do modelo aos resultados experimentais, com um programa de simulação. Os

circuitos elétricos equivalentes podem ser bastante complexos, dependendo de vários fatores como o pH e a concentração da solução. Por exemplo, no caso do alumínio anodizado (com uma camada de óxido relativamente espessa), pode ser necessário separar os processos que ocorrem na interface Al/Al₂O₃ e na interface Al₂O₃/eletrólito, bem como considerar os processos de corrosão por picadas [32].

Elemento do circuito	Impedância	Significado dos parâmetros
Resistência elétrica	$Z_R = R$	R : resistência elétrica / $\Omega \cdot \text{cm}^2$
Condensador	$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$	ω : frequência angular / $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ C : capacitância do condensador / $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ j : unidade imaginária ($j^2 = -1$)
Elemento de Warburg	$Z_W = \sigma \frac{1}{\sqrt{\omega}}(1 - j)$	σ : coeficiente de Warburg / $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$
Elemento de fase constante (CPE)	$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Y_o}$	α : constante que varia entre 0 e 1 (para $\alpha = 1$, condensador ideal) Y_o : capacitância do elemento de fase constante / $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$

Tabela 6.2.1 – Componentes do circuito elétrico equivalente, habitualmente utilizados para simular o comportamento eletroquímico de uma interface filme/solução.

6.2.1.2. Curvas de polarização (voltametria cíclica e linear)

Enquanto que a técnica de *EIS* permite estudar as características da interface eletrodo/solução, a análise das curvas de polarização (curvas I-V) permitem estudar, no caso da voltametria linear, os potenciais de corrosão e de rutura do filme, as correntes catódicas e anódicas [1], as taxas de corrosão [19] e, no caso da voltametria cíclica, algumas características da dupla camada eletroquímica [31, 41-43].

Nos ensaios de voltametria cíclica, é aplicado um potencial com uma certa taxa de variação (*sweep rate*), dentro de uma gama larga de potenciais e é medida a corrente que atravessa o circuito. Se a dupla camada eletroquímica apresentar um comportamento semelhante a um condensador ideal, a característica I-V é dada por:

CAPÍTULO 6

$$I = C_{dc} \frac{dV}{dt} \quad \text{Eq. 6.2.3}$$

em que C_{dc} representa a capacitância do condensador, neste caso da dupla camada eletroquímica, figura 6.1.3(a) e $\frac{dV}{dt} = v_v$, representa a taxa de variação do potencial. O potencial (V), aplicado ao eléctrodo de trabalho, aumenta linearmente com o tempo, a uma certa taxa de variação, v_v , desde o valor inicial V_1 , até um valor máximo V_2 ; seguidamente, diminui linearmente, desde o valor máximo V_2 , até um valor mínimo V_3 , a uma taxa $-v_v$. Num ciclo completo de voltametria cíclica, o potencial é dado por:

$$\text{Subida: } V \uparrow = V_1 + v_v t \quad (V_1 < V < V_2) \quad \text{Eq. 6.2.4(a)}$$

$$\text{Descida: } V \downarrow = V_2 - v_v t \quad (V_2 > V > V_3) \quad \text{Eq. 6.2.4(b)}$$

Num condensador de placas paralelas, a capacitância é proporcional à área A dos eléctrodos e inversamente proporcional à distância d entre eles, de acordo com a equação 6.2.2. Num condensador ideal, para uma dada taxa de variação do potencial (v_v), a corrente I deverá ser constante com o potencial aplicado. De acordo com a equação 6.2.3, é possível determinar a capacitância da dupla camada eletroquímica na região de potenciais em que o comportamento é do tipo capacitivo, estudando as curvas I-V de voltametria cíclica, para diferentes taxas de variação.

No caso da voltametria linear (*linear sweep voltammetry, LSV*), é apenas utilizada uma rampa de subida (meio ciclo). As características do voltamograma linear (habitualmente designado por curva de polarização linear) dependem das reações eletroquímicas que ocorrem na interface eléctrodo/electrólito, bem como da taxa de variação do potencial. Quando a taxa de variação é elevada, pode não haver tempo para o filme estabilizar e, conseqüentemente, o potencial de corrosão medido pela curva de polarização pode não coincidir com o potencial de circuito aberto. Este tipo de ensaio eletroquímico (*LSV*) pode, então, ser utilizado para estudar as correntes catódica e anódica a atravessar o sistema eletroquímico, o potencial de corrosão, bem como o potencial de picada (ou rutura do filme), entre outras propriedades eletroquímicas.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados numa solução isotónica de NaCl (grau ACS > 99%), com concentração de 0.9 % (m/V).

As curvas de voltametria cíclica foram realizadas num intervalo onde as amostras têm o seu potencial de circuito aberto, com taxas de variação de potencial (*sweep rate*) desde 0.1 até 6 V.s⁻¹ (com incrementos de 0.1 V.s⁻¹), executando-se quatro ciclos para cada *sweep rate*. Para a realização destes ensaios utilizou-se um equipamento da Gamry, modelo G300 (*Gamry Instruments, USA*), e utilizado o programa Gamry PHE200.

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada ao potencial de circuito aberto, aplicando uma perturbação alternada de potencial de 7 mV (rms), no intervalo de frequências de 20 kHz a 10 mHz, usando o programa EIS300 da Gamry. Os potenciais foram medidos em relação a um eléctrodo saturado de calomelanos (*saturated calomel electrode, SCE*), que funciona como eléctrodo de referência, e, como eléctrodo auxiliar, foi usado um eléctrodo de platina. Assim, os ensaios foram realizados com o método dos três eléctrodos. A simulação dos resultados experimentais foi efetuada com o programa da Gamry. Foram realizados ensaios de *EIS* durante cerca de 35 dias de imersão. Mais detalhes acerca do equipamento utilizado e sobre o método dos três eléctrodos podem ser encontrados em [44].

6.2.2. Análise morfológica e composicional da superfície das amostras

As imagens de topo (por *SEM*) e as análises *EDS* foram efetuadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), utilizando um microscópio eletrónico de varrimento (*SEM*) de alta resolução (Schottky), com microanálise por Raios X e análise de padrões de difração de elétrons retrodifundidos, modelo *FEI-Quanta 400FEG-ESEM / EDAX Genesis X4M*, a operar a 15 keV.

6.2.3. Medição da reflectância dos filmes (após imersão em solução de NaCl)

As amostras foram também imersas na mesma solução de NaCl (0.9%), durante cerca de 4 meses, com o intuito de estudar a evolução do perfil de reflectância dos filmes, em função do tempo de mergulho. A reflectância foi medida de acordo com o procedimento descrito na secção 5.2.2.

CAPÍTULO 6

6.2.4. Medição da emissividade dos filmes

A emissividade dos filmes foi medida à temperatura ambiente, com um emissómetro AE-AD3 da *Devices & Service Company*.

6.2.5. Estabilidade térmica: estudo da estrutura e das propriedades após recozimento

Um conjunto de amostras de AlN_xO_y foi selecionado para recozimento, com o objetivo de estudar a estabilidade estrutural e das propriedades elétricas e óticas, em função da temperatura de recozimento. Para o efeito, usou-se o forno localizado no *campus* de Azurém da Universidade do Minho. As temperaturas de recozimento utilizadas variaram desde 200 °C a 800 °C, com intervalos de 100 °C. Os recozimentos foram feitos em vácuo, com pressões próximas dos 10^{-3} Pa. As amostras foram aquecidas durante 2 horas, até atingirem a temperatura de recozimento. Foram mantidas a essa temperatura durante um intervalo de tempo que dependeu da temperatura de recozimento. O tempo total, t , em minutos, pode ser calculado por: $t = t_i + 0.2 T_{\text{rec.}} + t_{\text{arr}}$, em que t_i constitui a rampa inicial de aquecimento (120 minutos), $T_{\text{rec.}}$ refere-se à temperatura de recozimento e t_{arr} ao tempo de arrefecimento (180 minutos).

A estrutura cristalina das amostras sujeitas a aquecimento foi estudada por *XRD*. A resistividade elétrica foi medida pelo método das 4 pontas (Van der Pauw). Os espectros de reflectância das amostras recozidas foram obtidos com um espectrofotómetro comercial portátil, de marca MINOLTA, modelo CM-2600d, a operar numa gama de comprimentos de onda entre os 400 e os 700 nm (ver secção 5.2.1).

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Ensaio eletroquímico nos filmes de AlN_xO_y em solução de NaCl

Na tabela 6.3.1 estão representadas as composições químicas, espessuras e resistividades das amostras sujeitas a ensaios eletroquímicos.

Zona	C _{Al} / % at.	C _O / % at.	C _N / % at.	Estequiometria	Espessura/ μm	Resistividade/ Ω.m
Zona Ia	100	Não detetado por RBS (abaixo de 5 %)		Al	3.1	10 ⁻⁸
Zona T	76	10	13	AlN _{0.17} O _{0.14}	3.7	1.6×10 ⁻⁶
	64	20	16	AlN _{0.26} O _{0.31}	3.2	7.1×10 ⁻⁶
	60	18	22	AlN _{0.36} O _{0.30}	2.3	3.8×10 ⁻⁵
	57	20	23	AlN _{0.40} O _{0.35}	1.9	1.8×10 ⁻⁴
Zona II-C	37	54	8	Al ₂ O _{2.9} N _{0.4}	0.46	10 ¹¹

Tabela 6.3.1 – Composição, espessura e resistividade das amostras sujeitas a ensaios eletroquímicos.

6.3.1.1. Potencial de circuito aberto

Os valores do potencial de circuito aberto (*OCP*), de filmes representativos de cada uma das zonas do sistema de AlN_xO_y, estão representados na figura 6.3.1, bem como os valores de uma amostra de alumínio monocristalino (polida antes do ensaio), para comparação.

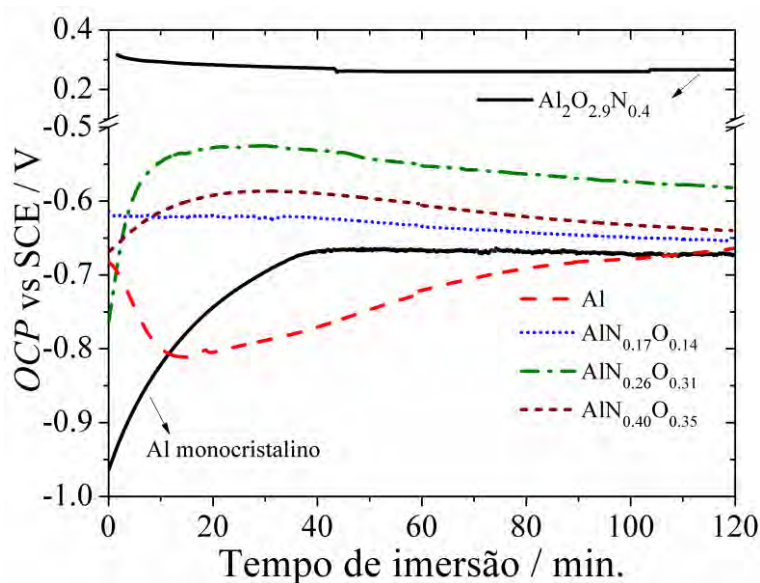


Figura 6.3.1 – Evolução do potencial de circuito aberto, durante as duas horas iniciais de imersão das amostras estudadas na solução de NaCl.

CAPÍTULO 6

Estes resultados mostram que os valores de *OCP* dos filmes de AlN_xO_y situam-se entre os valores do Al e do filme de $Al_2O_{2.9}N_{0.4}$. A amostra de alumínio monocristalino apresenta o potencial mais negativo e a variação mais significativa para valores mais elevados. Uma vez que a medição foi efetuada imediatamente após polimento, esse aumento está relacionado com a formação da camada de passivação de Al_2O_3 na superfície do metal, o que torna a superfície mais nobre [4, 45]. O filme de Al, após uma instabilidade inicial, atingiu um valor de *OCP* muito próximo do Al monocristalino. Neste caso, a amostra foi mergulhada com o seu próprio filme nativo de Al_2O_3 . Por outro lado, o filme de $Al_2O_{2.9}N_{0.4}$ (representando os filmes indexados à zona II-C), revela claramente um potencial de circuito aberto mais elevado, de cerca de 0.3 V, como seria de esperar, dadas as características da alumina (Al_2O_3) [6-9] e do oxinitreto de alumínio (AlON) cerâmico [46, 47], que são conhecidos pela sua estabilidade química e propriedades anti-corrosão.

Os resultados obtidos para os filmes da zona de transição podem ser explicados, tendo em atenção as características microestruturais destes filmes, discutidas em capítulos anteriores, em que se demonstrou a existência de nanopartículas de alumínio, dispersas numa matriz de AlN_xO_y . Assim, o *OCP* dos filmes nanocompósitos situa-se entre o valor do alumínio e o das fases de AlN_xO_y , comportando-se o alumínio como ânodo, de acordo com a teoria do potencial misto [19, 48-50]. Com efeito, o próprio *OCP* do alumínio monocristalino já é um potencial misto, entre a camada de óxido e o metal, uma vez que não se pode medir apenas o potencial do metal, dada a formação quase imediata da camada de óxido [19]. Por conseguinte, o crescimento de compostos de óxido/nitreto/oxinitreto a rodear as nanopartículas de alumínio reveste-se de particular interesse, uma vez que se pode tirar partido das características mais nobres do Al_2O_3 [6-9, 51], do AlN_x [15-18] e do AlON [46, 47], enquanto os filmes mantêm uma elevada condutividade elétrica, o que é importante, por exemplo, para a aplicação dos filmes como elétrodos.

6.3.1.2. Análise de voltametria e a sua correlação com a morfologia dos filmes

Na figura 6.3.2 estão representados os resultados de voltametria cíclica do filme de Al e de uma amostra representativa da zona T. Os ensaios de voltametria cíclica revelaram dois tipos de comportamento, correspondendo a (i) uma quase não dependência da corrente, em função do potencial aplicado, para todas as taxas de variação (*sweep rate*), figura

6.3.2(a); e (ii) uma dependência da corrente com o potencial aplicado, mais evidente para taxas de variação mais elevadas, figura 6.3.2(b).

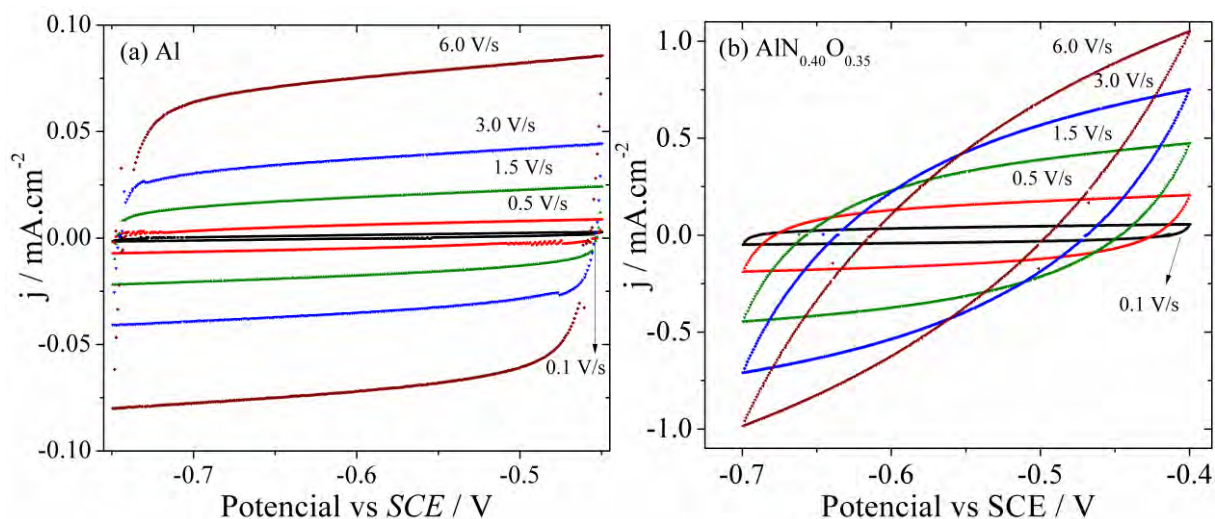


Figura 6.3.2 – Voltamogramas cíclicos do filme de (a) Al e (b) de uma amostra representativa da zona de transição ($\text{AlN}_{0.40}\text{O}_{0.35}$). Na figura estão representadas as curvas para apenas algumas taxas de variação representativas (correspondentes ao quarto ciclo).

Também foi notória a correlação entre estes dois tipos de comportamento e as zonas identificadas anteriormente. Deste modo, o primeiro tipo de comportamento foi verificado para o filme de Al (zona Ia) e corresponde a um comportamento quase capacitivo, no qual a densidade de corrente (j) é principalmente devida à carga da dupla camada eletroquímica. O segundo comportamento foi observado para os filmes indexados à zona T, caracterizando-se por comportamentos capacitivos, para taxas de variação até $0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, e capacitivo-resistivos mistos, para *sweep rates* entre 0.8 e $6 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, em que a parte resistiva se vai tornando mais importante, à medida que a taxa de variação do potencial aumenta. Este comportamento é típico de materiais porosos, onde a dependência da corrente (I) com o potencial aplicado (V) está relacionada com a queda óhmica que ocorre nos poros [36]. Nesta situação, para um *sweep rate* infinito, a curva de voltametria cíclica teria um comportamento linear.

Relativamente ao filme cerâmico de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{N}_{0.4}$, foi verificado um comportamento capacitivo, para taxas de variação do potencial até $1.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. No entanto, as correntes, medidas para o mesmo *sweep rate*, foram cerca de três ordens de grandeza inferiores ao filme de Al. É também importante referir que as correntes medidas para os filmes da zona T

CAPÍTULO 6

revelaram ser, aproximadamente, uma ordem de grandeza superiores ao filme de Al (para o mesmo *sweep rate*, no intervalo capacitivo).

As diferenças observadas na corrente encontram-se relacionadas com as mudanças da capacitância dos filmes, como pode ser observado na figura 6.3.3, onde está representada a capacitância da dupla camada eletroquímica, em função da razão atômica de C_{N+O}/C_{Al} .

A capacitância da dupla camada eletroquímica (C_{dc}) foi estimada para cada interface filme/eletrólito, a partir do declive da parte linear da curva da corrente, em função taxa de variação do potencial (equação 6.2.3). No caso dos filmes indexados à zona T, apenas as taxas de variação mais baixas foram consideradas, ou seja, aquelas das quais resultou uma relação linear (comportamento capacitivo). As capacitâncias dos filmes, normalizadas ao filme de alumínio, estão representadas na figura 6.3.3, em função da razão atômica de C_{N+O}/C_{Al} . Foi encontrado um valor de capacitância de $\sim 14 \mu F \cdot cm^{-2}$ para o filme de Al, cerca de três ordens de grandeza acima do filme da zona II-C ($Al_2O_{2.9}N_{0.4}$), de $\sim 54 nF \cdot cm^{-2}$. Este comportamento pode ser explicado tendo em atenção que a capacitância “efetiva” da dupla camada eletroquímica tem duas contribuições. Com efeito, segundo F.J. Martin e coautores [4], deve-se considerar uma associação em série de dois condensadores, um relativo à capacidade do óxido (C_{ox}) e outro à dupla camada que se forma na interface filme/eletrólito (camada de Helmholtz, C_H), para o cálculo de C_{dc} , de acordo com [4, 30]:

$$\frac{1}{C_{dc}} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_H} \quad \text{Eq. 6.3.1(a)}$$

$$\frac{C_{ox}}{A} = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{1}{d} \quad \text{Eq. 6.3.1(b)}$$

em que A é a área do eletrodo e d a espessura do filme de óxido (ver equação 6.2.2). Os mesmos autores [4], baseados em outros trabalhos, também argumentam que a constante dielétrica relativa (ϵ_r) da camada de óxido pode aumentar, desde 9.0 (óxido “seco”) até cerca de 40 (camada hidratada), quando o filme é imerso em água, afetando, por consequência, o valor de C_{ox} . Todavia, as diferenças observadas entre a capacitância do filme de Al e a do $Al_2O_{2.9}N_{0.4}$ devem estar principalmente relacionadas com as suas espessuras, já que a espessura do último é cerca de 460 nm (ver tabela 6.3.1), enquanto a camada nativa do filme de Al terá apenas alguns nanómetros [19].

No que diz respeito aos filmes indexados à zona T, os resultados da sua caracterização sugeriram a existência de nanopartículas de Al dispersas numa matriz de

oxinitreto, o que confere aos filmes uma elevada condutividade elétrica (até quatro ordens de grandeza acima do Al), podendo ser utilizados como elétrodos em algumas aplicações. Também é importante lembrar que o alumínio foi detetado através de *XPS* (ver secção 2.3.2), significando que as camadas de óxido/nitreto que separam as nanopartículas de alumínio deverão ter apenas alguns nanómetros de espessura. Neste sentido, não seria espectável que as capacitâncias (C_{dc}) dos filmes da zona T fossem tão diferentes da do filme de Al. Pelo contrário, os valores daquelas aumentam acentuadamente, do filme de Al para o filme de razão atómica C_{N+O}/C_{Al} de 0.31 ($AlN_{0.17}O_{0.14}$), concretamente, de 14 para $240 \mu F \cdot cm^{-2}$. O valor da capacitância continua a aumentar, para um valor a rondar os $360 \mu F \cdot cm^{-2}$, quando a razão atómica de C_{N+O}/C_{Al} atinge 0.57 ($AlN_{0.31}O_{0.26}$), decrescendo novamente, para cerca de $270 \mu F \cdot cm^{-2}$, para o filme de razão atómica 0.75 ($AlN_{0.40}O_{0.35}$).

A tendência observada encontra-se de acordo com a evolução microestrutural observada nos filmes depositados (ver imagens de *SEM*, figura 4.3.3), nomeadamente com a taxa de deposição dos filmes (taxa de crescimento), figura 6.3.3, cuja variação pouco usual foi explicada com base nas mudanças observadas no tipo de crescimento (ver secção 1.3.3). Com efeito, os filmes indexados à zona T revelaram um tipo de crescimento granular com espaços vazios, que lhes conferem porosidade, e uma elevada rugosidade, contrariamente ao crescimento colunar observado para o filme de Al. A mudança microestrutural observada da zona Ia para a zona de transição está associada a um decréscimo da densidade dos filmes, o que explica também o aumento das suas taxas de deposição. A partir de um certo valor de pressão de gás reativo, a gradual amorfização dos filmes (figura 3.3.1) conduz à sua gradual densificação, o que também contribui para uma diminuição da taxa de deposição (para além de outros fatores discutidos na secção 1.3.3). Posteriormente, também se poderá observar que as imagens de *SEM* em vista de topo, tal como as imagens de *SEM* em secção reta (figura 3.3.5), corroboram estas conclusões. A microestrutura porosa, pouco densa e rugosa dos filmes da zona T promove, então, um aumento da área exposta ao eletrólito e, por consequência, o incremento das capacitâncias pode ser atribuído às elevadas áreas electroativas, que estão em contacto com a solução, como também verificado noutros materiais porosos [37, 52-60].

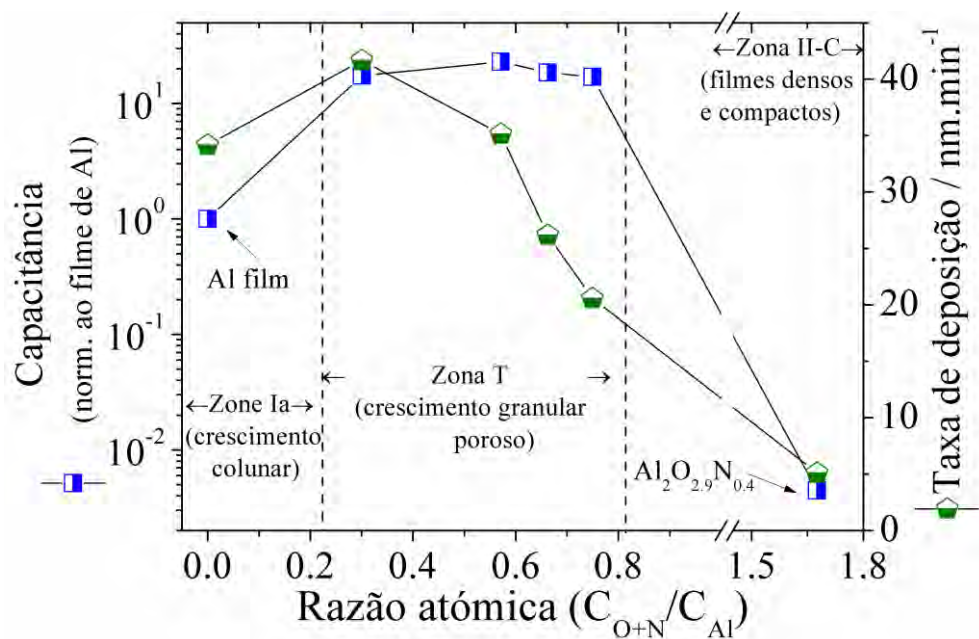


Figura 6.3.3 – Capacidade da dupla camada eletroquímica (normalizada ao filme de Al) e taxa de deposição (crescimento) dos filmes, em função da razão atômica de C_{N+O}/C_{Al} .

As amostras de AlN_xO_y foram, ainda, estudadas a uma taxa de variação de potencial baixa (1 mV.s^{-1}), aplicando-se potenciais desde os valores típicos da região de imunidade do alumínio (abaixo de -1.0 V) até cerca de $1.0\text{-}1.5 \text{ V}$, bem acima dos potenciais de picada típicos para o alumínio [4, 33]. As curvas de polarização (*LSV*) das amostras analisadas podem ser observadas na figura 6.3.4.

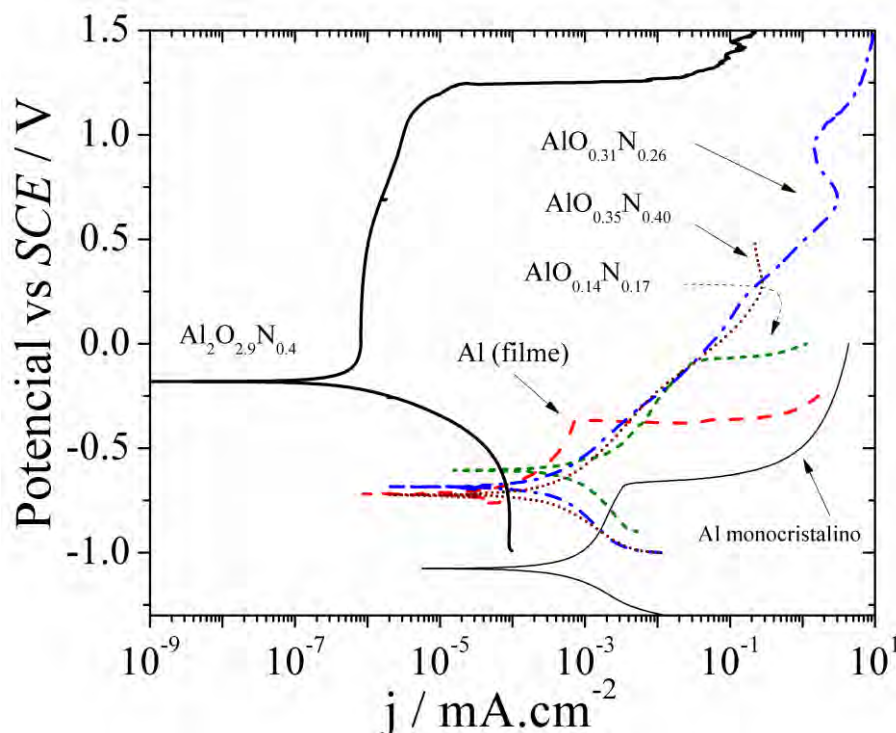


Figura 6.3.4 – Curvas de polarização (*LSV*) dos filmes de AlN_xO_y , medidas com uma taxa de variação do potencial de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A amostra de alumínio puro (monocristalino) revelou um potencial de corrosão de -1.1 V , onde as correntes anódicas se iniciam, e uma região passiva estendendo-se até 0.7 V . Estes resultados estão de acordo com os valores típicos do alumínio monocristalino [4, 19, 28, 33, 61-63]. Por seu turno, o filme de Al exibe um potencial de corrosão mais nobre, bem como um potencial de picada superior, mostrando um comportamento passivo desde -0.7 até -0.4 V , onde é provável estar a ocorrer o crescimento gradual da camada protetora de Al_2O_3 . Estes resultados estão em concordância com outros trabalhos, que mostraram que os filmes de Al, depositados por pulverização catódica, têm potenciais de picada superiores ao alumínio puro [27, 28, 64]. De acordo com F.J. Martin e coautores [4], nesta região também pode haver uma incorporação gradual de iões de Cl^- nas lacunas do filme passivo de Al_2O_3 , o que promove uma diminuição da condutividade do filme para potenciais imediatamente abaixo do potencial de picada.

No início da zona de transição verificou-se que a amostra de $\text{AlN}_{0.17}\text{O}_{0.14}$ tem um potencial de picada superior ao do filme de Al, cerca de -0.1 V . Neste caso, o aumento da razão atômica de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$ está a aumentar a resistência do alumínio à corrosão por picadas. Salienta-se que as amostras foram observadas por *SEM* após *LSV* e não se observaram

CAPÍTULO 6

picadas (ver figura 6.3.5). Estes resultados estão em concordância com as observações de G. Meng e coautores [27], que compararam o comportamento eletroquímico do alumínio puro com alumínio microcristalino preparado por pulverização e concluíram que a amostra microcristalina apresenta uma maior resistência à corrosão por picadas. As diferenças encontradas foram relacionadas com o aumento da atividade química, como resultado da diminuição do tamanho de grão que induz uma rápida repassivação das picadas que eventualmente se formem.

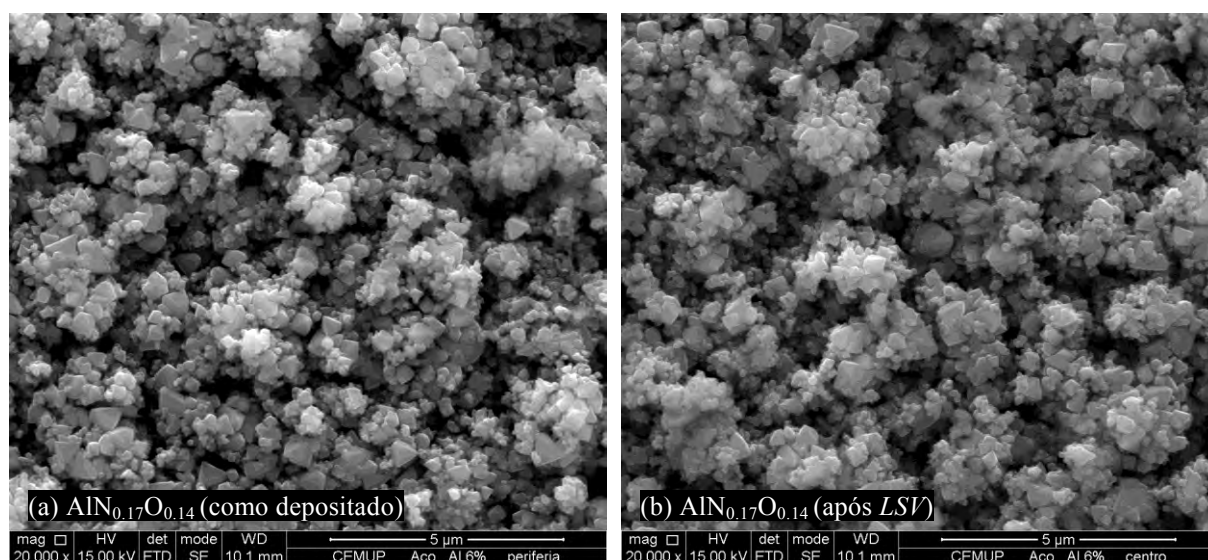


Figura 6.3.5 – Imagens de *SEM* da amostra de $\text{AlN}_{0.17}\text{O}_{0.14}$ (a) antes e (b) após o ensaio de *LSV*.

À medida que a razão atômica de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$ sofre um maior aumento, a zona típica de corrente constante observada nas curvas *LSV* do alumínio desaparece, bem como o potencial de picada, observando-se um aumento mais suave da corrente, em função do potencial aplicado (ver figura 6.3.4). O aumento da resistência à corrosão por picadas está, deste modo, relacionado com a incorporação de oxigênio e azoto nos filmes. Por conseguinte, enquanto que o aumento da concentração de oxigênio espessa a camada protetora de Al_2O_3 , a presença de azoto pode também estar a contribuir para o aumento da resistência às picadas, visto que, de acordo com o trabalho de H. Schafer e coautores [15], o potencial de picada do alumínio revestido com AlN_x , em solução salina, é superior ao do alumínio não revestido, à medida que a razão atômica de $C_{\text{N}}/C_{\text{Al}}$ aumenta.

6.3.1.3. Estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica

As respostas eletroquímicas dos filmes nanocompósitos (zona T), bem como do filme de Al, foram também estudadas, durante aproximadamente um mês, com o objetivo de analisar a sua estabilidade na solução de NaCl. A evolução do potencial de circuito aberto durante esse período, pode ser encontrada na figura 6.3.6. Os resultados mostram que o *OCP* do filme de Al diminui ligeiramente durante os trinta e cinco dias de imersão, desde -0.9 para -1.1 V. Durante este tempo de imersão, os valores de *OCP* dos filmes indexados à zona T demonstraram ter uma evolução bastante diferente daquela encontrada para o filme de Al. De facto, foi possível constatar que os valores de potencial diminuíram acentuadamente, durante a primeira semana de imersão, para todas as amostras (zona T), mantendo-se aproximadamente constantes a partir daí. O decréscimo acentuado dos valores de *OCP*, para valores mais próximos do potencial padrão do Al (menos nobres), que se verificou no conjunto de filmes da zona T, é provável que esteja relacionado, novamente, com a sua morfologia. Com efeito, a microestrutura pouco densa e porosa dos filmes nanocompósitos facilitará a adsorção (“encharcamento”) do filme com água, o que, por sua vez, promove também a oxidação e a hidratação das nanopartículas de alumínio que estão no volume do filme, para além do alumínio que está na superfície.

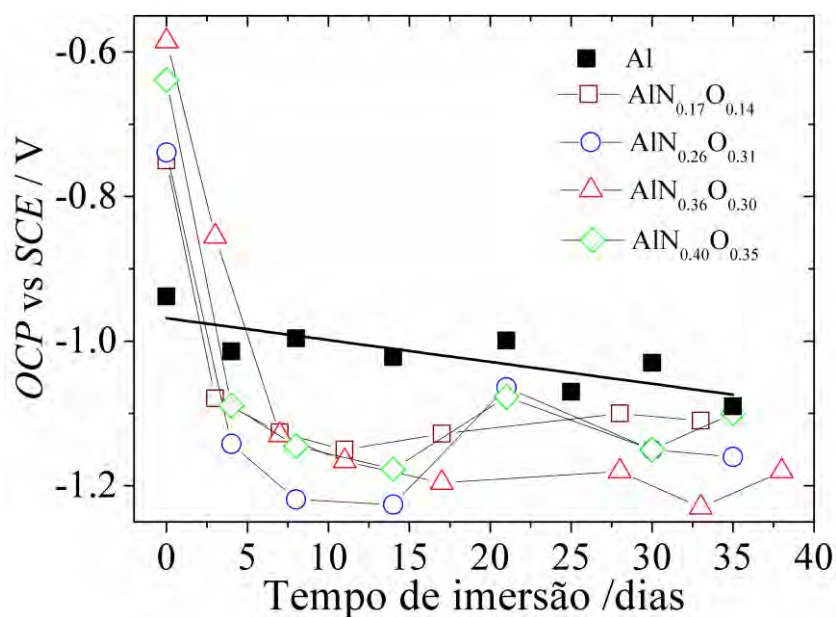


Figura 6.3.6 – Evolução do potencial de circuito aberto, ao longo do tempo de mergulho na solução de NaCl (0.9 %).

CAPÍTULO 6

Os diagramas de Bode de amostras representativas de AlN_xO_y , medidos nas primeiras horas de imersão e após um mês, estão representados, respetivamente, na figura 6.3.7(a) e (b). As diferenças observadas no módulo da impedância entre o filme de Al e as amostras da zona T estão, provavelmente, relacionadas com as diferenças morfológicas encontradas entre os filmes da zona Ia e os da zona T. Os valores elevados de impedância mostram que todas as interfaces estão passivadas e as diferenças observadas entre as amostras refletem as diferenças morfológicas entre os filmes.

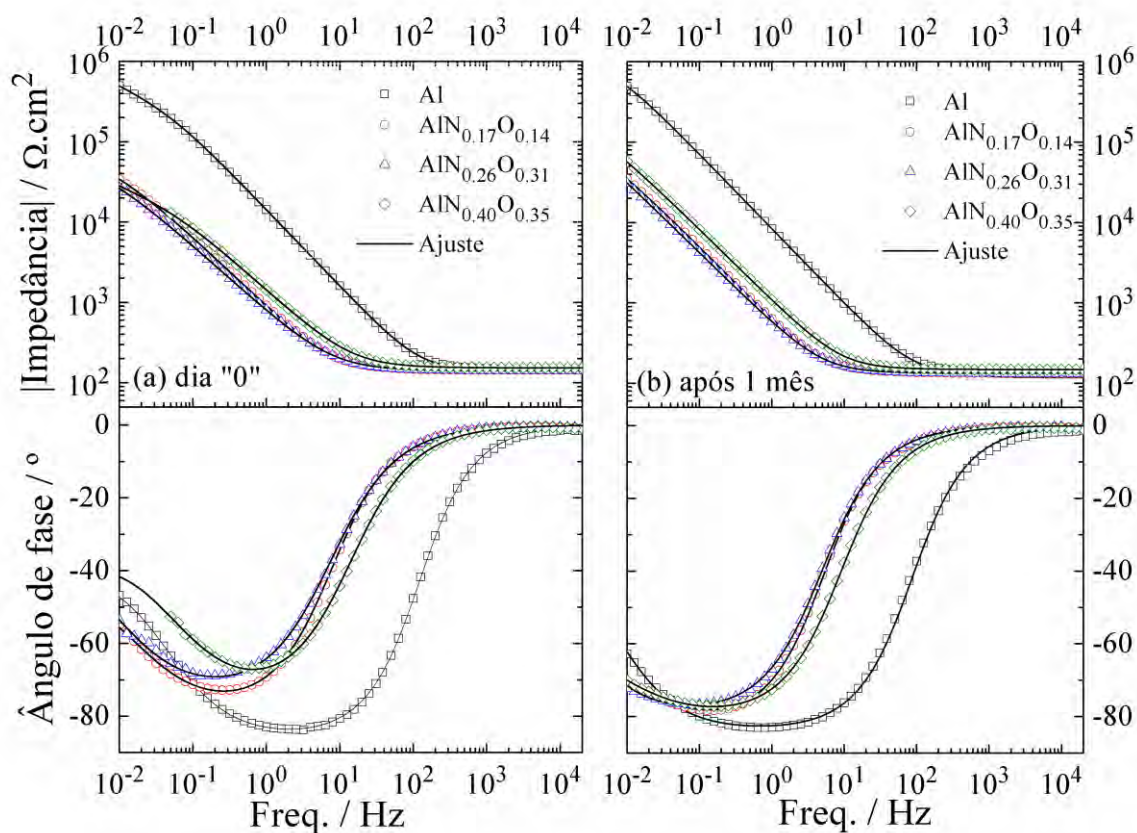


Figura 6.3.7 – Diagramas de Bode (módulo da impedância e ângulo de fase vs. frequência) do filme de Al e de amostras representativas da zona de transição. Os diagramas apresentados correspondem a (a) ensaios realizados após algum tempo de estabilização do potencial (dia “0”) e (b) após um mês de mergulho e de ensaios *EIS*. Os símbolos correspondem às medidas experimentais e a linha a cheio corresponde ao espectro simulado usando o circuito elétrico equivalente.

As impedâncias dos filmes da zona T são baixas e constantes, num maior intervalo de frequências (acima de 10 Hz) do que o filme de Al, onde o valor da impedância começa a

subir apenas para valores abaixo de 100 Hz. Este resultado poderá ser importante, se os filmes forem utilizados, por exemplo, como elétrodos em aplicações que requerem baixas impedâncias para baixas frequências, quando em contacto com fluidos, nomeadamente, em sensores de eletroencefalografia [36, 65]. Por outro lado, os resultados são bastantes reprodutíveis, mesmo ao fim de um mês de mergulho (e ensaios *EIS*) na solução de NaCl.

Os resultados foram analisados usando os circuitos equivalentes da figura 6.3.8(a-b), que foram escolhidos para descrever o comportamento eletroquímico dos filmes de AlN_xO_y .

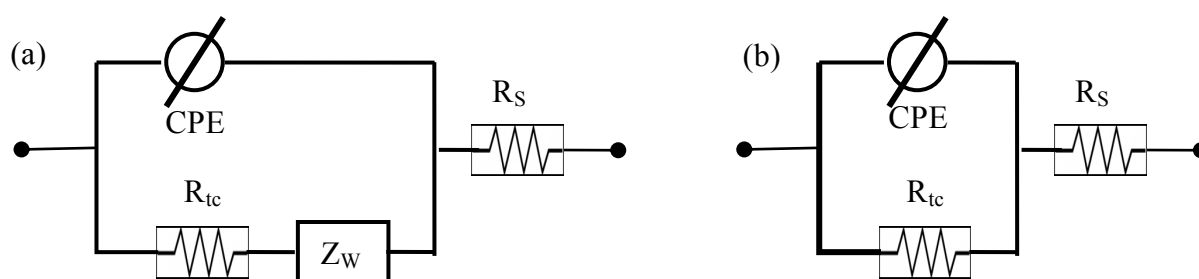


Figura 6.3.8 – Circuitos elétricos equivalentes, propostos para a simulação dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface AlN_xO_y /eletrólito.

No circuito elétrico, R_S representa a resistência da solução e os ramos superior e inferior do circuito em paralelo representam, respetivamente, os processos não-farádicos e farádicos que ocorrem na interface. O elemento capacitivo do ramo não-farádico foi representado por um elemento de fase constante (*CPE*), de modo a ter em consideração a rugosidade da superfície e a sua não homogeneidade [3]. No ramo farádico, Z_W representa a impedância de Warburg, que está relacionada com o coeficiente de Warburg, σ (ver tabela 6.2.1) [36], e R_{tc} é a resistência à transferência de carga, que se relaciona com os processos eletroquímicos que ocorrem na interface filme/eletrólito. Inicialmente, tentou simular-se a componente não-farádica, com um circuito paralelo *CPE/R*, para ter em atenção a redução do hidrogénio, que é termodinamicamente possível para estes valores de *OCP* [45]. No entanto, não foi possível encontrar soluções consistentes e assumiu-se que esta contribuição é negligenciável.

No que diz respeito ao ramo farádico do circuito, as primeiras simulações foram realizadas com um elemento de fase constante (*CPE*), em paralelo com a resistência à transferência de carga (R_{tc}), para simular a componente capacitiva dos processos de transferência de carga. No entanto, os valores de impedância do elemento de fase constante

CAPÍTULO 6

não foram consistentes e tiveram um erro associado acima de 60%, pelo que o elemento CPE (farádico) foi removido do circuito, o que permitiu também a diminuição significativa dos erros associados ao elemento de Warburg. Em alguns casos, o circuito da figura 6.3.8(a) foi substituído pelo da figura 6.3.8(b), uma vez que a contribuição do elemento de Warburg era elevada e afetada por um erro bastante grande. Nos casos em que o elemento de difusão foi retirado, verificou-se uma boa qualidade dos ajustes e os erros associados a R_{tc} diminuíram bastante. Os resultados das simulações ajustam-se muito bem aos resultados experimentais, como pode ser observado nas figuras 6.3.7(a-b).

Os estudos de impedância eletroquímica foram realizados durante algumas semanas (cerca de 35 dias), de modo a poder monitorizar-se a evolução dos filmes, com o tempo de imersão na solução de NaCl. Foram utilizados os modelos da figura 6.3.8, sempre com ajustes muito bons. Os diagramas de Bode da figura 6.3.9 representam a evolução típica de um filme indexado à zona de transição ($AlN_{0.40}O_{0.35}$).

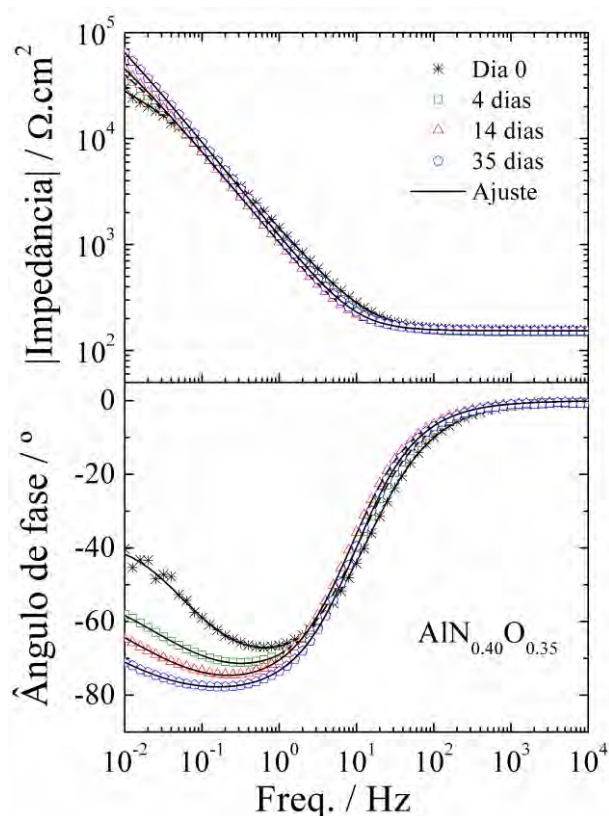


Figura 6.3.9 – Diagramas de Bode de uma amostra representativa da zona de transição ($AlN_{0.40}O_{0.35}$), em diferentes dias após imersão.

É possível observar um pequeno aumento do módulo da impedância, para frequências abaixo de 100 mHz, ao longo do tempo de imersão. Por outro lado, o ângulo de fase diminui, claramente, para baixas frequências, como resultado do aumento da resistência à transferência de carga ou da impedância de Warburg.

Os valores dos parâmetros do circuito elétrico equivalente simulados, capacitância do *CPE* (Y_0), constante α do *CPE*, σ (coeficiente de Warburg) e R_{tc} (resistência à transferência de carga), em função do tempo de imersão, estão representados nas figuras 6.3.10(a-d). É importante referir que o efeito da área, discutido anteriormente, foi tido em consideração para os cálculos dos valores de Y_0 , σ e R_{tc} .

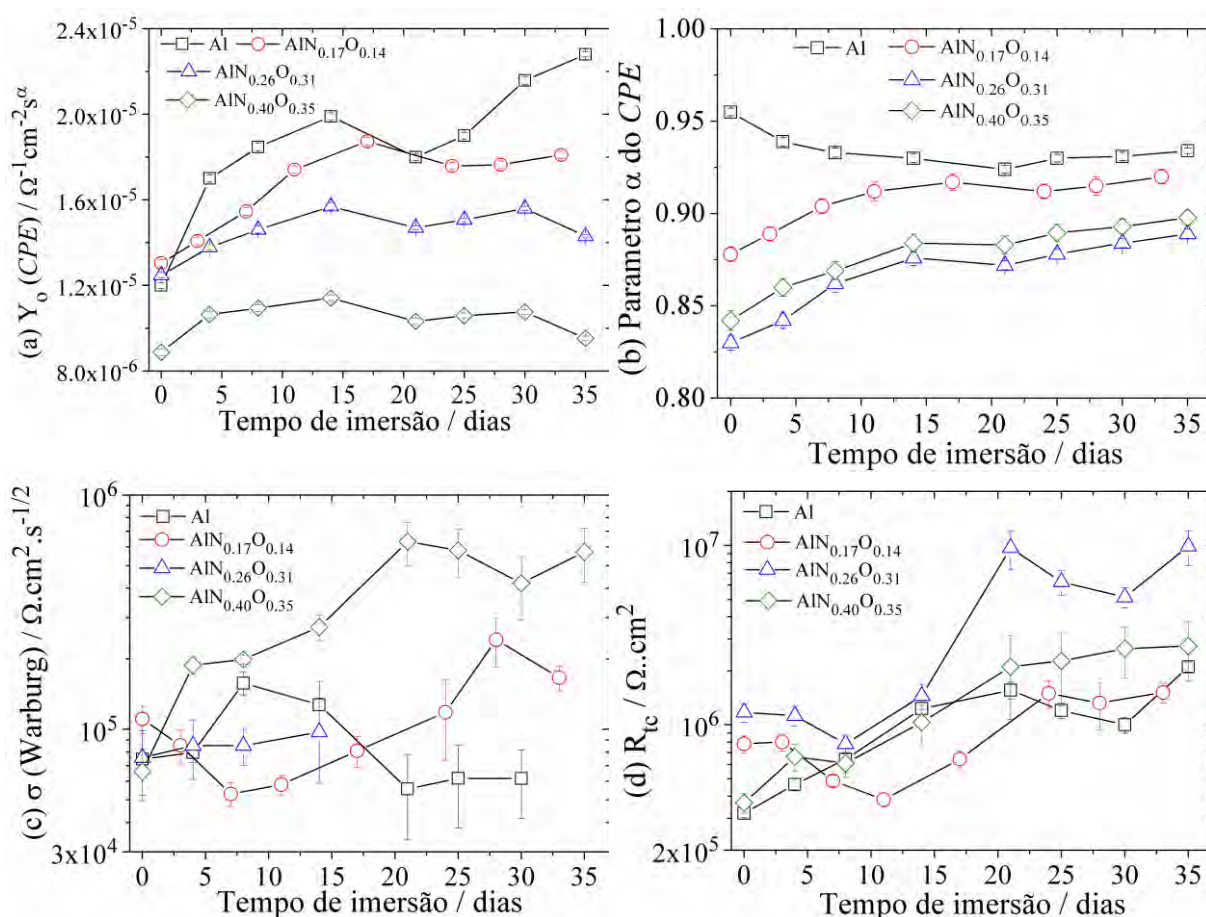


Figura 6.3.10 – Evolução dos parâmetros, (a) capacidade do *CPE*, (b) parâmetro α do *CPE*, (c) coeficiente de Warburg e (d) resistência à transferência de carga, do circuito elétrico equivalente, proposto para os filmes de AlN_xO_y, ao longo do tempo de imersão.

CAPÍTULO 6

Os baixos valores do parâmetro α simulados para os filmes de AlN_xO_y poderão estar relacionados com as alterações de rugosidade dos filmes, o que está de acordo com o estudo de voltametria cíclica e com as mudanças microestruturais (ver figuras 6.3.3 e, mais à frente, 6.3.11), tendo em atenção que quanto menor o parâmetro α do *CPE*, maior a heterogeneidade da superfície. É, então, possível verificar que os seus valores são tendencialmente mais baixos, no caso das amostras indexadas à zona T, diminuindo do filme de Al para o filme de composição $\text{AlN}_{0.26}\text{O}_{0.31}$, aumentando novamente no caso do filme de composição $\text{AlN}_{0.40}\text{O}_{0.35}$.

Uma vez que os valores de α são próximos da unidade, o *CPE* deverá possuir uma forte contribuição capacitiva. As diferenças nas capacitâncias (Y_0) dos filmes acentuam-se com o tempo de imersão, em particular, para os filmes com menor teor de elementos não metálicos. Este facto poderá estar relacionado com o aumento da constante dielétrica destes filmes (ver equação 6.2.2), devido à adsorção de espécies iónicas, como por exemplo, iões de Cl^- , visto que o alumínio é conhecido por incorporar este tipo de iões no seu óxido [4]. Por outro lado, o aumento mais acentuado da capacidade do *CPE* durante os primeiros dias, que se verificou em todas as amostras, deverá estar relacionado com a gradual hidratação das respetivas camadas de óxido, uma vez que, como já referido [4], a constante dielétrica da camada hidratada é bastante superior (~ 40) à constante dielétrica da camada de óxido “seca” (~ 9).

O coeficiente de Warburg, σ , tem tendência para aumentar após alguns dias de imersão, no caso das amostras da zona de transição, contrariamente ao filme de Al, onde se assiste a uma ligeira diminuição, sensivelmente a partir da primeira semana. Esta evolução temporal do coeficiente de Warburg significa que, no primeiro caso (zona T), a difusão de espécies iónicas está a tornar-se mais difícil e, no caso do Al, está a ser favorecida. Assim, as características de bloqueio dos filmes indexados à zona T são melhoradas com o tempo, ao contrário do filme de Al. Outro resultado importante é o gradual aumento da resistência à transferência de carga, R_{tc} (ou resistência à corrosão) dos filmes, com o aumento do tempo de imersão. No entanto, este aumento também só começa a ser claro a partir da primeira semana. Com efeito, a evolução destes parâmetros (σ e R_{tc}), durante a primeira semana de mergulho, não segue uma tendência clara e este facto poderá estar relacionado com a forte queda do potencial de circuito aberto verificada inicialmente (ver figura 6.3.6), no caso dos filmes da zona T. Como foi referido anteriormente, este será um período em que,

possivelmente, os filmes nanocompósitos e porosos (zona T) estão a adsorver água e a sofrer oxidação também nas zonas mais profundas do filme.

O comportamento eletroquímico dos filmes, ao fim dos trinta e cinco dias de mergulho, deve-se ao espessamento das camadas de óxido, devido à dissolução de alumínio, tal como as imagens de *SEM* da figura 6.3.11 (após imersão) e a análise *EDS*, da figura 6.3.12, o sugerem. Por outro lado, existe a possibilidade do forte campo elétrico da interface filme/eletrólito estar também a melhorar as características da barreira passiva dos filmes, facilitando o preenchimento dos espaços vazios no filme e a reoxidação das nanopartículas de alumínio, resultando numa densificação do filme, tal como verificado em outros materiais [66]. As imagens de *SEM* e a análise *EDS* sugerem que essa “reconstrução” do filme só ocorre no caso dos filmes indexados à zona T e não no caso do filme de Al, que, de acordo com os resultados obtidos, não sofreu modificações significativas na sua superfície, facto que está em concordância com as variações verificadas no coeficiente de Warburg.

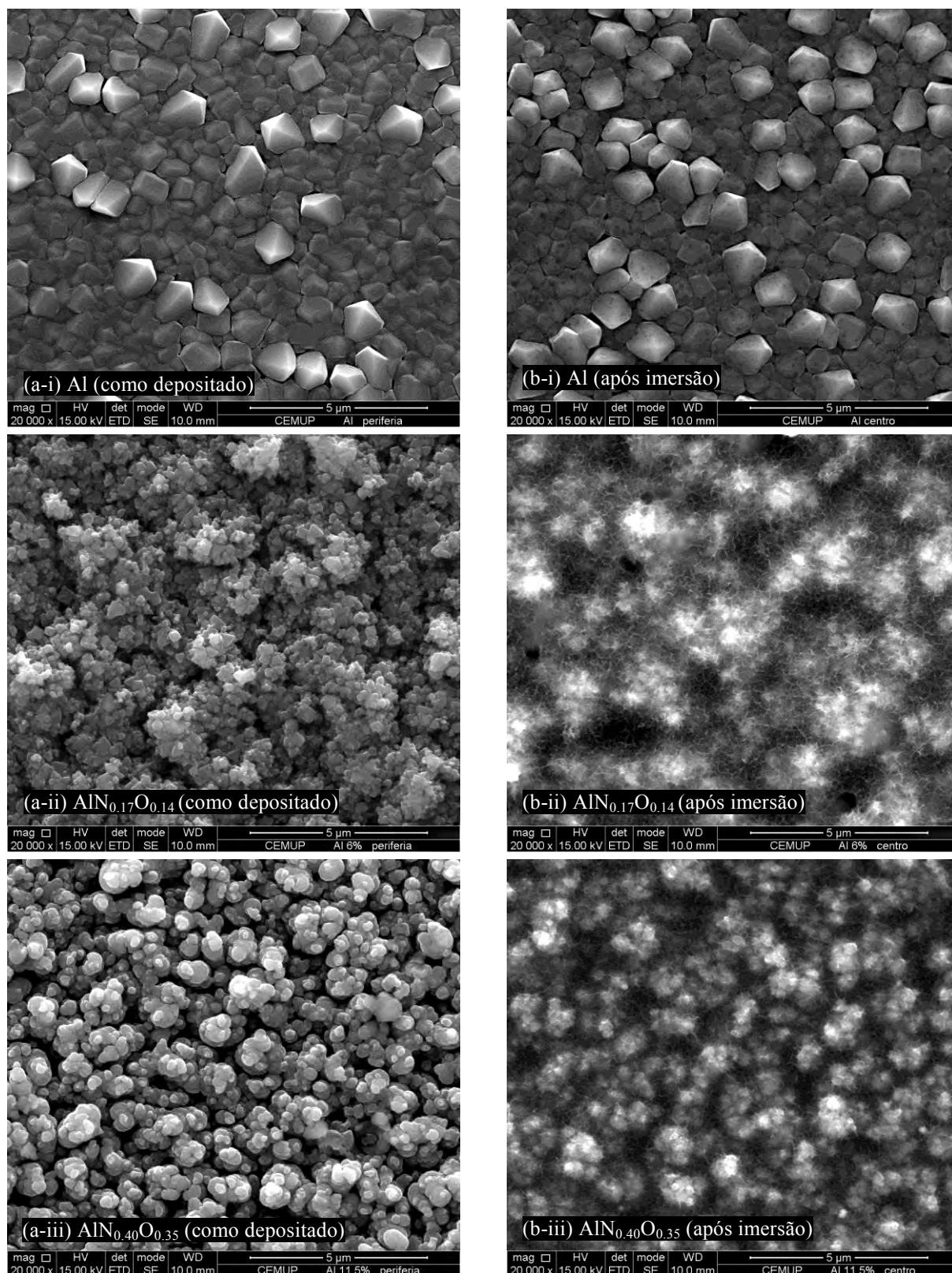
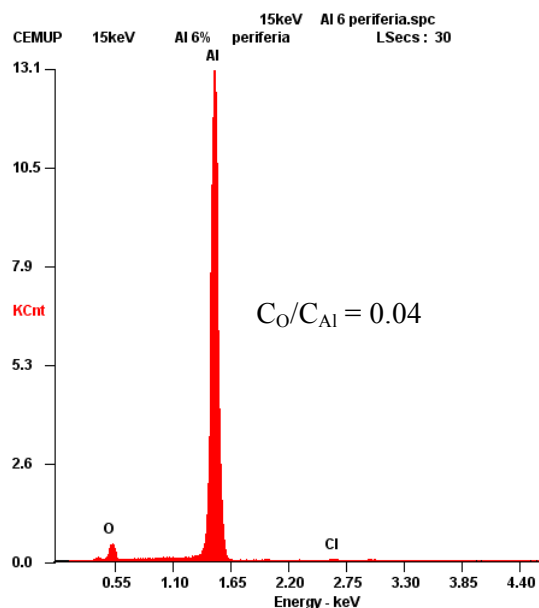
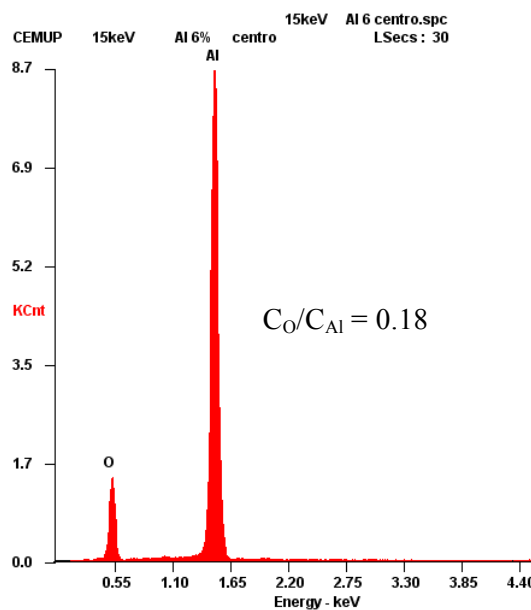


Figura 6.3.11 – Imagens de topo de filmes representativos de AlN_xO_y **(a-i,ii,ii)** como depositados e **(b-i,ii,iii)** após trinta e cinco dias de imersão, durante os quais foram realizados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

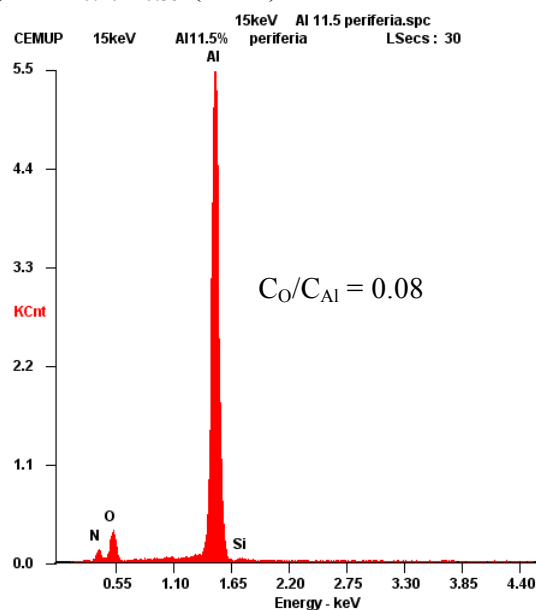
(a-i): $\text{AlN}_{0.17}\text{N}_{0.14}$ (antes)



(a-ii): $\text{AlN}_{0.17}\text{N}_{0.14}$ (após ~35 dias)



(b-i): $\text{AlN}_{0.40}\text{N}_{0.35}$ (antes)



(b-ii): $\text{AlN}_{0.40}\text{N}_{0.35}$ (após ~35 dias)

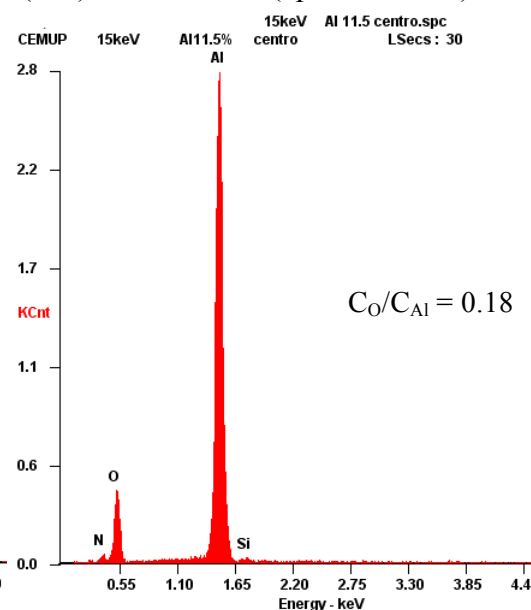


Figura 6.3.12 – Análise de EDS a dois filmes da zona de transição **(a,b-i)** antes e **(a,b-ii)** após trinta e cinco dias de mergulho na solução isotônica de NaCl. Os resultados demonstram o espessamento da camada protetora de Al_2O_3 .

CAPÍTULO 6

6.3.2. Influência da imersão em solução de NaCl na reflectância dos filmes de AlN_xO_y

O comportamento ótico dos filmes foi também testado após imersão na solução de NaCl (0.9 %), durante cerca de quatro meses.

Os resultados obtidos estão resumidos na figura 6.3.13, onde pode ser observado o perfil de reflectância de algumas amostras, no intervalo de 290 a 2500 nm, bem como o perfil do Al monocristalino (para comparação), calculado usando o modelo ótico de Palik (ver secção 5.1.5). O filme de *Al testado apresenta valores de reflectância progressivamente menores dos que o previsto para o alumínio monocristalino, à medida que o comprimento de onda diminui. Este perfil é também distinto do observado para o filme de Al depositado sem gás reativo (figura 5.3.2), reforçando a ideia de que a concentração de oxigénio e azoto no filme de alumínio (*Al) não é desprezável, embora esteja abaixo do limite de deteção da técnica de *RBS*, ou seja, com uma percentagem atómica de azoto+oxigénio menor do que 5%, tal como discutido na secção 2.3.2.

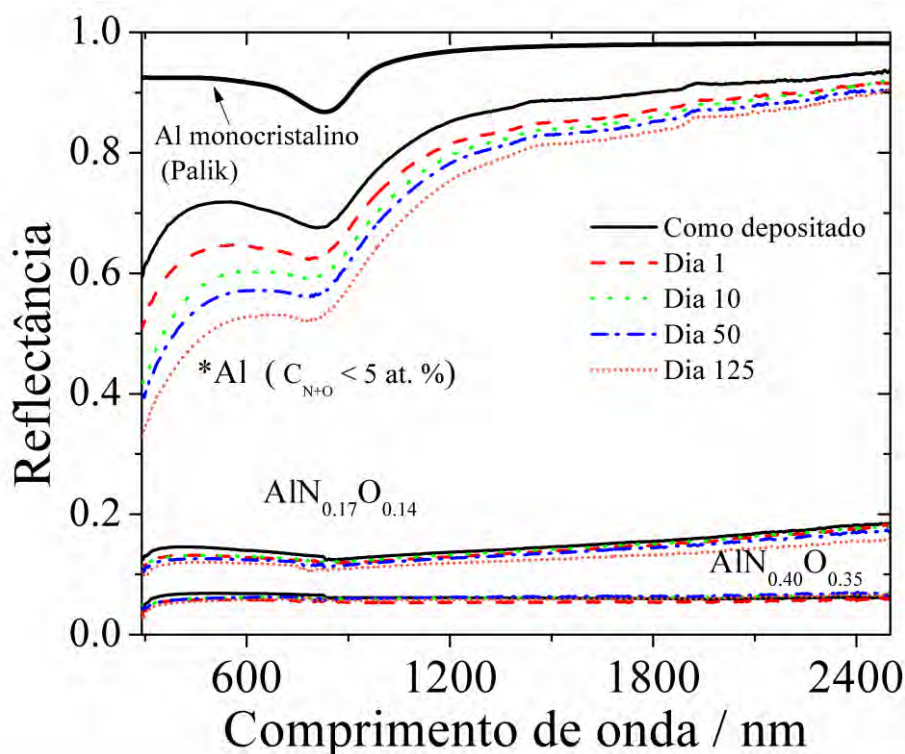


Figura 6.3.13 – Reflectância de filmes representativos de AlN_xO_y , para diferentes dias de imersão na solução de NaCl (0.9 %), ao longo de 4 meses.

Apesar de ser distinto do Al monocristalino, o perfil de reflectância do filme de *Al apresenta a típica absorção interbanda aos $\sim 0.8 \mu\text{m}$. À medida que o tempo de imersão aumenta, é notória uma gradual diminuição da reflectância, sobretudo para comprimentos de onda menores. Este comportamento deve-se a modificações ocorridas na superfície do filme, que podem estar a modificar as propriedades óticas do filme, tais como a formação de camadas de óxido hidratadas e adsorção de iões de Cl^- .

Um resultado importante destes ensaios é o facto de os filmes indexados à zona de transição não apresentarem alterações significativas dos seus perfis de reflectância, demonstrando uma boa estabilidade, mesmo quando mergulhados cerca de quatro meses na solução de NaCl. Verificou-se também que a superfície das amostras não sofreu modificações relevantes, como pode ser observado na figura 6.3.14. Este é um resultado relevante, se os filmes de AlN_xO_y forem utilizados, por exemplo, em aplicações envolvendo ambientes agressivos com concentrações salinas significativas.

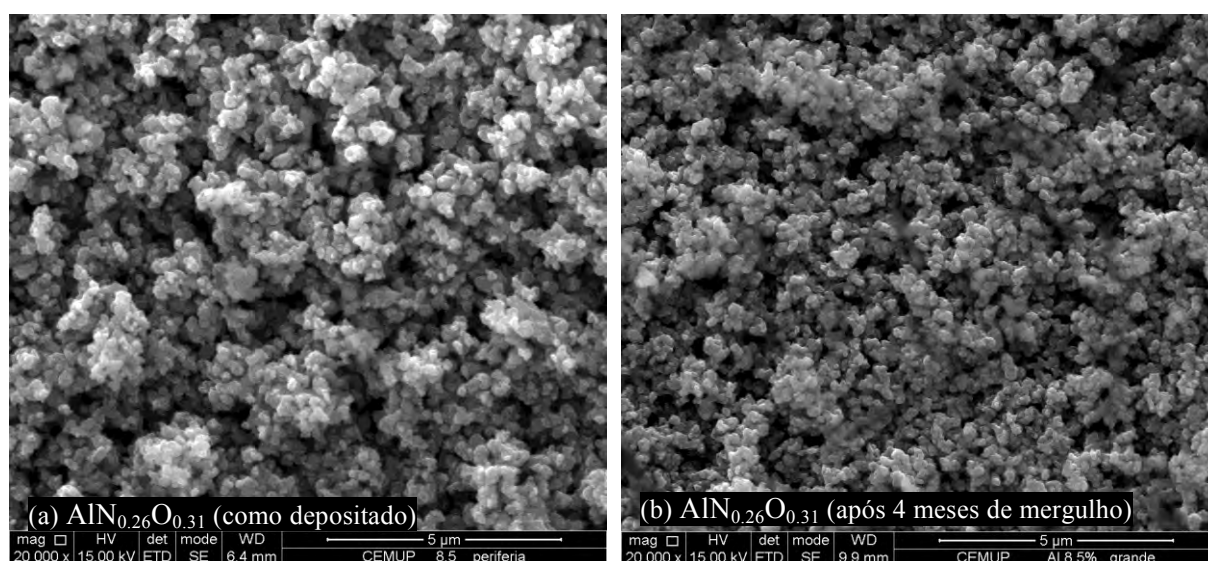


Figura 6.3.14 – Imagens de *SEM* da amostra $\text{AlN}_{0.26}\text{O}_{0.31}$ **(a)** antes e **(b)** após quatro meses de mergulho durante os quais foram realizadas as medições de reflectância.

6.3.3. Emissividades dos filmes de AlN_xO_y e dos sistemas binários

Na figura 6.3.15, está representada a emissividade dos filmes, medida à temperatura ambiente. Pode observar-se um aumento gradual dos valores de emissividade, à medida que a razão atómica aumenta, desde valores baixos (típicos dos metais como o alumínio), até cerca de 0.70 - 0.75, no caso dos filmes de AlN_xO_y . Salienta-se também um forte aumento

CAPÍTULO 6

na emissividade, aquando da mudança microestrutural que ocorre entre a zona Ia e a zona Ib, mantendo-se aproximadamente constante na zona Ic. Nos filmes de AlN_x , o aumento da emissividade já é menos acentuado, verificando-se uma ligeira diminuição aquando da transição da zona I para a zona II. Por fim, verifica-se que as emissividades dos filmes de AlO_y aumentam, também, com a razão atômica de $C_{\text{O}}/C_{\text{Al}}$, embora mais suavemente do que nos outros sistemas.

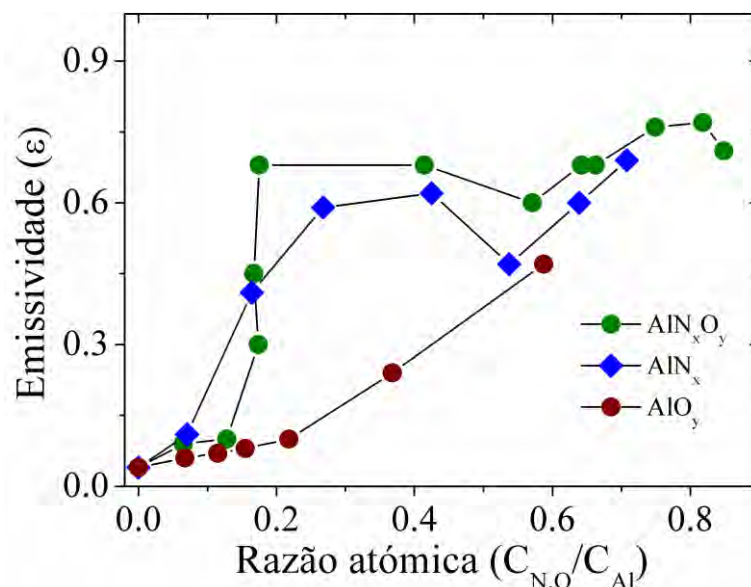


Figura 6.3.15 – Evolução da emissividade dos filmes opacos depositados, em função da razão atômica.

6.3.4. Estabilidade térmica dos filmes de AlN_xO_y

6.3.4.1. Evolução da estrutura cristalina com a temperatura de recozimento

Para estudar a influência da temperatura de recozimento na estrutura e propriedades dos filmes (estabilidade térmica), foram escolhidas três amostras, uma representativa da zona Ia ($\text{AlN}_{0.01}\text{O}_{0.06}$) e duas representativas da zona de transição ($\text{AlN}_{0.16}\text{O}_{0.25}$ e $\text{AlN}_{0.47}\text{O}_{0.35}$). Nas figuras 6.3.16(a-c), podem ser observados os difractogramas de cada uma, para diferentes temperaturas de recozimento. É possível verificar que a estrutura do Al é mantida para temperaturas de recozimento até 800 °C, com as orientações $\langle 111 \rangle$ e $\langle 200 \rangle$ claramente visíveis em todas as amostras estudadas. No caso particular da amostra mais rica

em alumínio, $\text{AlN}_{0.01}\text{O}_{0.06}$, verificou-se o aparecimento de um pico, correspondente à orientação $\langle 220 \rangle$ do alumínio, para temperaturas de 700 °C e 800 °C. Assim, apesar de a temperatura de fusão do alumínio ser cerca de ~660 °C, havendo a possibilidade de recristalização do alumínio, as orientações preferenciais mantêm-se no caso dos filmes indexados à zona de transição.

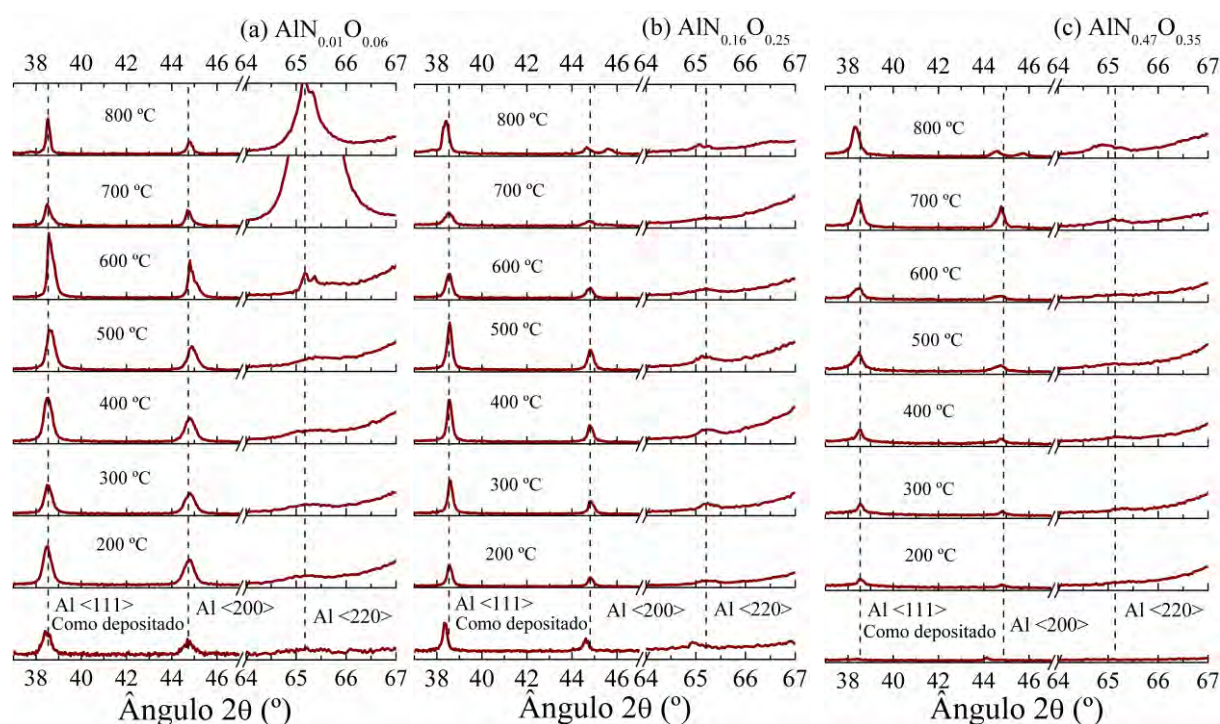


Figura 6.3.16 – Evolução estrutural em função da temperatura de recozimento para três amostras representativas do sistema de AlN_xO_y .

6.3.4.2. Evolução da resistividade elétrica com a temperatura de recozimento

A resistividade elétrica, em função da temperatura de recozimento, pode ser observada nas figuras 6.3.17(a-c). O filme representativo da zona Ia, $\text{AlN}_{0.01}\text{O}_{0.06}$, não sofre alterações significativas da sua resistividade elétrica, até à temperatura de recozimento de 700 °C, aumentando consideravelmente, no caso da temperatura de 800 °C (cerca de três ordens de grandeza). As amostras indexadas à zona de transição têm comportamentos bastante distintos. A amostra de $\text{AlN}_{0.16}\text{O}_{0.25}$ (com TCR positivo, secção 4.3.2) mantém a sua baixa resistividade, até valores de temperatura de recozimento de 600 °C, ou seja, até

CAPÍTULO 6

valores abaixo do ponto de fusão do alumínio. A partir deste valor, é possível que haja uma recristalização do alumínio e, neste processo, os caminhos de percolação podem ter sido perdidos, o que pode explicar o facto de as resistividades aumentarem para valores acima de $10^5 \Omega \cdot m$ (acima do limite do equipamento utilizado). Pelo contrário, a amostra de $AlN_{0.47}O_{0.35}$, dominada pela componente de barreira da resistência (TCR negativo, secção 4.3.2), não sofre grandes variações de resistividade elétrica até temperaturas de recozimento de $800^\circ C$. Neste caso, os caminhos de percolação mantêm-se, mesmo em temperaturas de recozimento acima da temperatura de fusão do alumínio.

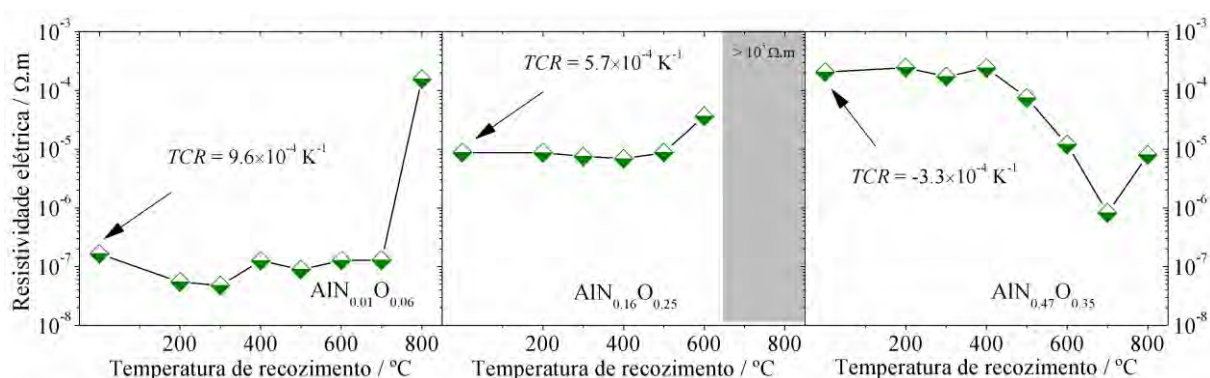


Figura 6.3.17 - Evolução da resistividade elétrica (medida à temperatura ambiente), em função da temperatura de recozimento dos filmes. O primeiro ponto de cada gráfico corresponde ao filme “como depositado”, estando também indicado o valor do $TCR_{300 K}$ correspondente.

6.3.4.3. Evolução da reflectância com a temperatura de recozimento

Os espectros de reflectância medidos na zona visível do espectro (400 – 700 nm) demonstraram, também, que as amostras indexadas à zona de transição mantêm o seu perfil plano de baixos valores de reflectância, como pode ser observado através do exemplo da figura 6.3.18, onde está representado o perfil de reflectância para diferentes temperaturas de recozimento, de uma amostra indexada à zona T.

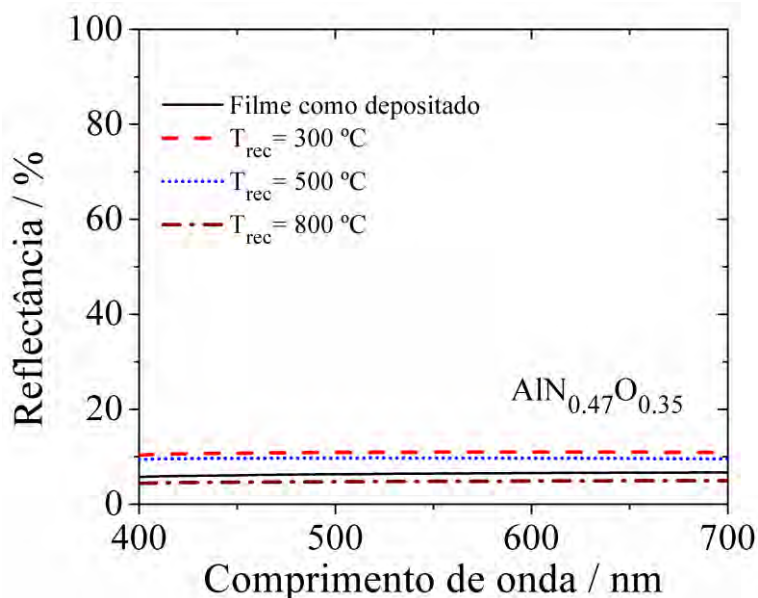


Figura 6.3.18 - Evolução da reflectância do filme de $\text{AlN}_{0.47}\text{O}_{0.35}$ (zona T), medida na região visível do espectro eletromagnético, em função da temperatura de recozimento dos filmes.

6.4. CONCLUSÕES

Tendo em vista possíveis aplicações, os filmes foram testados, em termos da sua resistência à corrosão (usando métodos eletroquímicos) e da estabilidade das suas propriedades, quer após aquecimento, quer após mergulho em solução salina.

Os estudos de voltametria em solução isotónica de NaCl mostraram que o potencial de picada, típico do alumínio, desaparece, à medida que a razão atómica de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$ aumenta, dando lugar a um aumento suave da corrente, em função do potencial aplicado até 1.5 V, o que foi relacionado com o aumento da concentração de oxigénio e azoto nos filmes.

A voltametria cíclica demonstrou que existe um forte aumento da capacitância, desde o filme de Al (zona Ia) para os filmes da zona T, o que foi associado ao aumento da área electroativa, promovido pela formação de estruturas porosas. A formação de um material cerâmico (zona II-C) promove um decréscimo acentuado da capacitância, devido ao aumento da capacidade do óxido (que tem espessura bastante superior).

Ao longo de trinta e cinco dias, os filmes foram imersos em solução salina e procedeu-se à sua caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica, tendo-se verificado um aumento da resistência à corrosão e do coeficiente de Warburg, para os filmes

CAPÍTULO 6

indexados à zona T, o que foi relacionado com o espessamento da camada de óxido e a melhoria das suas características de barreira.

Outro resultado importante, para os filmes indexados à zona T, é o facto de o perfil pouco usual de reflectância se manter, mesmo após vários meses de mergulho na solução de NaCl, reforçando o possível uso destes filmes em aplicações solares que requerem uma grande absorção da radiação solar.

No que diz respeito à estabilidade térmica, verificou-se que os filmes mantêm a sua resistividade elétrica praticamente inalterada, até temperatura de recozimento de 600 ° C. O perfil de reflectância também se mantém, neste caso até à temperatura de recozimento de 800 °C.

Referências

- [1] R.G. Kelly, J.R. Scully, D.W. Shoesmith, R.G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [2] C. Vargel, M. Jacques, M.P. Schmidt, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, 2004.
- [3] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, 2008.
- [4] F.J. Martin, G.T. Cheek, W.E. O'Grady, P.M. Natishan, Impedance studies of the passive film on aluminium, *Corrosion Science*, 47 (2005) 3187-3201.
- [5] M.C. Pereira, J.W.J. Silva, H.A. Acciari, E.N. Codaro, L.R.O. Hein, Morphology Characterization and Kinetics Evaluation of Pitting Corrosion of Commercially Pure Aluminium by Digital Image Analysis, *Materials Sciences and Applications*, 3 (2012) 287-293.
- [6] J.C.S. Fernandes, R. Picciochi, M. Da Cunha Belo, T. Moura e Silva, M.G.S. Ferreira, I.T.E. Fonseca, Capacitance and photoelectrochemical studies for the assessment of anodic oxide films on aluminium, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 4701-4707.
- [7] P.C. Snijders, L.P.H. Jeurgens, W.G. Sloof, Structure of thin aluminium-oxide films determined from valence band spectra measured using XPS, *Surface Science*, 496 (2002) 97-109.
- [8] A. Aryasomayajula, S. Canovic, D. Bhat, M.H. Gordon, M. Halvarsson, Transmission electron microscopy and X-ray diffraction analysis of alumina coating by alternate-current inverted magnetron-sputtering technique, *Thin Solid Films*, 516 (2007) 397-401.
- [9] H. Kakati, A.R. Pal, H. Bailung, J. Chutia, Deposition of nanostructured crystalline and corrosion resistant alumina film on bell metal at low temperature by rf magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 7403-7407.
- [10] J. Litvinov, Y.-J. Wang, J. George, P. Chinwangso, S. Brankovic, R.C. Willson, D. Litvinov, Development of pinhole-free amorphous aluminum oxide protective layers for biomedical device applications, *Surface and Coatings Technology*, 224 (2013) 101-108.
- [11] L. Juhasz, A. Vass-Varnai, V. Timar-Horvath, M.P.Y. Desmulliez, R.S. Dhariwal, Porous alumina based capacitive MEMS RH sensor, in: *Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS*, 2008. MEMS/MOEMS 2008. Symposium on, 2008, pp. 381-385.
- [12] E. Dickey, O. Varghese, K. Ong, D. Gong, M. Paulose, C. Grimes, Room Temperature Ammonia and Humidity Sensing Using Highly Ordered Nanoporous Alumina Films, *Sensors*, 2 (2002) 91-110.
- [13] V. Timár-Horváth, L. Juhász, A. Vass-Várnai, G. Perlaky, Usage of porous Al₂O₃ layers for RH sensing, *Microsyst Technol*, 14 (2008) 1081-1086.
- [14] D.A. Ivanov, A.V. Ivanov, S.D. Shlyapin, Physicochemical aspects of technology of the Al₂O₃-Al layered cermet obtained using reaction sintering, *Russ. J. Non-ferrous Metals*, 53 (2012) 338-347.
- [15] H. Schafer, H.R. Stock, Improving the corrosion protection of aluminium alloys using reactive magnetron sputtering, *Corrosion Science*, 47 (2005) 953-964.
- [16] F. Vacandio, Y. Massiani, P. Gergaud, O. Thomas, Stress, porosity measurements and corrosion behaviour of AlN films deposited on steel substrates, *Thin Solid Films*, 359 (2000) 221-227.
- [17] F. Vacandio, Y. Massiani, P. Gravier, S. Rossi, P.L. Bonora, L. Fedrizzi, Improvement of the electrochemical behaviour of AlN films produced by reactive sputtering using various under-layers, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3827-3834.

CAPÍTULO 6

- [18] R. Gazia, P. Mandracci, F. Mussano, S. Carossa, AlN_x and a-SiO_x coatings with corrosion resistance properties for dental implants, *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 1109-1115.
- [19] C. Vargel, M. Jacques, M.P. Schmidt, Chapter B.1 - The Corrosion of Aluminium, in: *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, Amsterdam, 2004, pp. 81-109.
- [20] C. Vargel, M. Jacques, M.P. Schmidt, Chapter A.3 - The Metallurgy of Aluminium, in: *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, Amsterdam, 2004, pp. 23-57.
- [21] C. Vargel, M. Jacques, M.P. Schmidt, Chapter B.2 - Types of Corrosion on Aluminium, in: *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, Amsterdam, 2004, pp. 113-146.
- [22] H. Dunlop, M., M. Benmalek, Role and Characterization of Surfaces in the Aluminium Industry, *J. Phys. IV France*, 07 (1997) C6-163-C166-174.
- [23] Z. Su, W. Zhou, Porous Anodic Metal Oxides, *Science Foundation in China*, 16 (2008) 36.
- [24] G.E.J. Poinern, N. Ali, D. Fawcett, Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development, *Materials*, 4 (2011) 487-526.
- [25] J.C.S. Fernandes, M.G.S. Ferreira, J.C. Soares, C.M. Jesus, C.M. Rangel, P. Skeldon, G.E. Thompson, X. Zhou, H.H. Shimizu, The behaviour of ion-implanted tungsten species during anodic oxidation of aluminium, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 31 (1998) 2083.
- [26] F. Wang, The effect of nanocrystallization on the selective oxidation and adhesion of Al₂O₃ scales, *Oxidation of Metals*, 48 (1997) 215-224.
- [27] G. Meng, L. Wei, T. Zhang, Y. Shao, F. Wang, C. Dong, X. Li, Effect of microcrystallization on pitting corrosion of pure aluminium, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2151-2157.
- [28] B. Zhang, Y. Li, F. Wang, Electrochemical corrosion behaviour of microcrystalline aluminium in acidic solutions, *Corrosion Science*, 49 (2007) 2071-2082.
- [29] R. Baboian, *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*, ASTM International, 2005.
- [30] R. Kötzt, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2483-2498.
- [31] H. Wang, L. Pilon, Physical interpretation of cyclic voltammetry for measuring electric double layer capacitances, *Electrochimica Acta*, 64 (2012) 130-139.
- [32] J.C.S.S. Fernandes, *Corrosão por picadas em alumínio modificado por implantação de tungstênio (Tese de PhD)*; IST, Universidade Técnica de Lisboa (1997).
- [33] P. Carbonini, T. Monetta, D.B. Mitton, F. Bellucci, P. Mastronardi, B. Scatteia, Degradation behaviour of 6013-T6, 2024-T3 alloys and pure aluminium in different aqueous media, *J. Appl. Electrochem.*, 27 (1997) 1135-1142.
- [34] P. Singh, R. Vinjamuri, X. Wang, D. Reisner, Fuzzy logic modeling of EIS measurements on lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1673-1679.
- [35] T. Yang, L. Sang, F. Ding, J. Zhang, X. Liu, Three- and four-electrode EIS analysis of water stable lithium electrode with solid electrolyte plate, *Electrochimica Acta*, 81 (2012) 179-185.
- [36] P. Pedrosa, E. Alves, N.P. Barradas, P. Fiedler, J. Haueisen, F. Vaz, C. Fonseca, TiN_x coated polycarbonate for bio-electrode applications, *Corrosion Science*, 56 (2012) 49-57.
- [37] P. Costamagna, M. Panizza, G. Cerisola, A. Barbucci, Effect of composition on the performance of cermet electrodes. Experimental and theoretical approach, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 1079-1089.
- [38] C.G. Oliveira, M.G.S. Ferreira, Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: intact coatings, *Corrosion Science*, 45 (2003) 123-138.

- [39] J. Niu, J.Y. Lee, A New Approach for the Determination of Fish Freshness by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Journal of Food Science*, 65 (2000) 780-785.
- [40] B.Y. Chang, S.M. Park, Electrochemical Impedance Spectroscopy, in: E.S. Yeung, R.N. Zare (Eds.) *Annual Review of Analytical Chemistry*, Vol 3, Annual Reviews, Palo Alto, 2010, pp. 207-229.
- [41] E.L. Shoemaker, M.C. Vogt, F.J. Dudek, T. Turner, Gas microsensors using cyclic voltammetry with a cermet electrochemical cell, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 42 (1997) 1-9.
- [42] J. Wang, Y. Xu, X. Chen, X. Du, Electrochemical supercapacitor electrode material based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composite, *Journal of Power Sources*, 163 (2007) 1120-1125.
- [43] S.R. Belding, E.J.F. Dickinson, R.G. Compton, Diffusional Cyclic Voltammetry at Electrodes Modified with Random Distributions of Electrocatalytic Nanoparticles: Theory, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 11149-11156.
- [44] *Gamry-Instruments*; Application Notes; Endereço: <http://www.gamry.com/application-notes/>. Acedido em 02/2013.
- [45] Y. Bai, N.C. Collier, N.B. Milestone, C.H. Yang, The potential for using slags activated with near neutral salts as immobilisation matrices for nuclear wastes containing reactive metals, *Journal of Nuclear Materials*, 413 (2011) 183-192.
- [46] A.G. Erlat, B.M. Henry, J.J. Ingram, D.B. Mountain, A. McGuigan, R.P. Howson, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, Y. Tsukahara, Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films, *Thin Solid Films*, 388 (2001) 78-86.
- [47] K.R. Bray, R.L.C. Wu, S. Fries-Carr, J. Weimer, Aluminum oxynitride dielectrics for multilayer capacitors with higher energy density and wide temperature properties, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 366-371.
- [48] M.G. Fontana, N.D. Greene, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company, 3rd ed., 1987.
- [49] N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, Progress in mixed-potential type devices based on solid electrolyte for sensing redox gases, *Solid State Ionics*, 136-137 (2000) 533-542.
- [50] T. Striker, V. Ramaswamy, E.N. Armstrong, P.D. Willson, E.D. Wachsman, J.A. Ruud, Effect of nanocomposite Au-YSZ electrodes on potentiometric sensor response to NO_x and CO, *Sensors and Actuators B: Chemical*, In Press (2013).
- [51] A. Rai, D. Lee, K. Park, M.R. Zachariah, Importance of Phase Change of Aluminum in Oxidation of Aluminum Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 14793-14795.
- [52] G.S. Attard, P.N. Bartlett, Mesoporous platinum films from lyotropic liquid crystalline phases, *Science*, 278 (1997) 838.
- [53] C.-C. Hu, K.-H. Chang, Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors: effects of codepositing iridium oxide, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2685-2696.
- [54] V. Ganesh, V. Lakshminarayanan, Preparation of high surface area nickel electrodeposit using a liquid crystal template technique, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3561-3572.
- [55] D.A. Brevnov, T.S. Olson, Double-layer capacitors composed of interconnected silver particles and with a high-frequency response, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 1172-1177.
- [56] F. Jia, C. Yu, Z. Ai, L. Zhang, Fabrication of Nanoporous Gold Film Electrodes with Ultrahigh Surface Area and Electrochemical Activity, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 3648-3653.

CAPÍTULO 6

- [57] R. Mysyk, E. Raymundo-Piñero, J. Pernak, F.o. Béguin, Confinement of Symmetric Tetraalkylammonium Ions in Nanoporous Carbon Electrodes of Electric Double-Layer Capacitors, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 13443-13449.
- [58] J.B. Wu, Z.G. Li, Y. Lin, Porous NiO/Ag composite film for electrochemical capacitor application, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 2116-2121.
- [59] V. Ganesh, D. Latha Maheswari, S. Berchmans, Electrochemical behaviour of metal hexacyanoferrate converted to metal hydroxide films immobilized on indium tin oxide electrodes—Catalytic ability towards alcohol oxidation in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 1197-1207.
- [60] N. Kobayashi, H. Ogata, K.C. Park, K. Takeuchi, M. Endo, Investigation on capacitive behaviors of porous Ni electrodes for electric double layer capacitors, *Electrochimica Acta*, 90 (2013) 408-415.
- [61] S.E. Frers, M.M. Stefenel, C. Mayer, T. Chierchie, AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential, *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990) 996-999.
- [62] C.M.A. Brett, I.A.R. Gomes, J.P.S. Martins, Inhibition of aluminium corrosion in chloride media: an impedance study, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 1158-1163.
- [63] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corrosion Science*, 41 (1999) 1743-1767.
- [64] G.Z. Meng, L.Y. Wei, Y.W. Shao, T. Zhang, F.H. Wang, C.F. Dong, X.G. Li, High Pitting Corrosion Resistance of Pure Aluminum with Nanoscale Twins, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) C240-C245.
- [65] L.T. Cunha, P. Pedrosa, C.J. Tavares, E. Alves, F. Vaz, C. Fonseca, The role of composition, morphology and crystalline structure in the electrochemical behaviour of TiNx thin films for dry electrode sensor materials, *Electrochimica Acta*, 55 (2009) 59-67.
- [66] S.G. Byeon, T. Yonhua, High-performance tantalum oxide capacitors fabricated by a novel reoxidation scheme, *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 37 (1990) 972-979.

CONCLUSÕES GERAIS

Para a concretização deste trabalho, foi escolhido o sistema de oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y) por dois motivos fundamentais. Em primeiro lugar, os estudos sobre o oxinitreto de alumínio reportam-se, essencialmente, ao material cerâmico “ALON”, não havendo referências ao estudo sistemático deste sistema. Por outro lado, trata-se de um sistema atrativo de explorar, uma vez que abre a possibilidade de produzir um material que combina as vantagens do Al com um conjunto de propriedades bastante abrangentes, que se reconhecem no óxido de alumínio, Al_2O_3 , e no nitreto de alumínio, AlN , através da adição de pequenas quantidades de oxigénio e azoto ao alumínio (ver figura C-1). Este facto permitiu a produção de um sistema ternário - AlN_xO_y - com um gradiente de características e propriedades, que abriu um leque variado de possíveis aplicações, tal como demonstrado noutros sistemas de oxinitretos de metal. Assim, foram depositados um conjunto de filmes finos de AlN_xO_y e dois conjuntos de filmes correspondentes aos sistemas binários de base, AlN_x e AlO_y (usando ainda o filme puro de Al como referência básica), através da técnica de pulverização catódica reativa por descarga magnetrão de corrente contínua, e estudadas algumas das suas características e propriedades. Concomitantemente, algumas das condições de processamento (características da descarga, parâmetros e composição do plasma e temperatura do substrato) foram controladas e relacionadas com a pressão parcial de gás reativo, tendo em vista a otimização do processo de produção e a sua transposição para outros sistemas de deposição a nível industrial ou semi-industrial.

Foram obtidos filmes com concentrações de azoto e oxigénio muito variadas, num gradiente de composições químicas entre o Al e o Al_2O_3 , passando por filmes sub-estequiométricos de AlN_xO_y com razões atômicas de $C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$ até 0.85, e sempre com razões atômicas individuais de $C_{\text{N}}/C_{\text{Al}}$ e de $C_{\text{O}}/C_{\text{Al}}$ muito próximas.

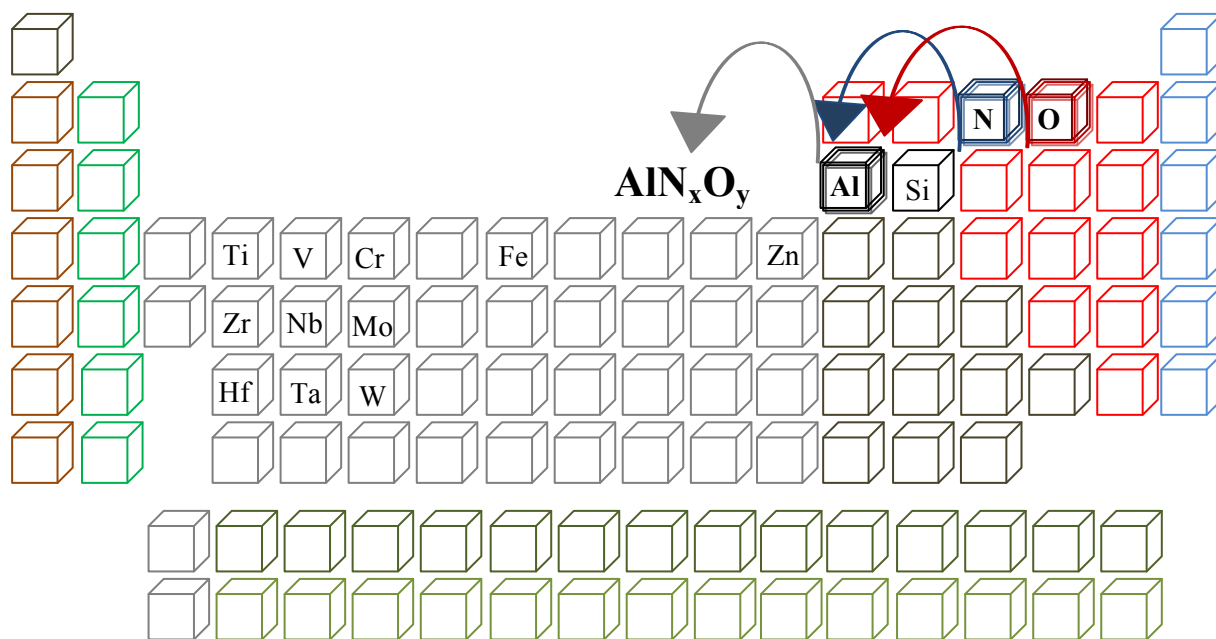


Figura C-1 - O oxinitreto de alumínio (AlN_xO_y) abre a possibilidade de combinar as principais vantagens dos materiais base: Al, AlN e Al_2O_3 , através da adição de azoto (N) e oxigênio (O) ao filme de alumínio (Al) em crescimento, à semelhança de outros sistemas de oxinitretos metálicos.

A partir da análise das camadas mais superficiais dos filmes, verificou-se uma gradual diminuição do carácter metálico dos filmes, com as ligações metálicas do alumínio a darem lugar à prevalência de ligações iónicas e/ou covalentes de Al-O, Al-N e N-O. Salienta-se que o alumínio metálico esteve sempre presente nos filmes sub-estequiométricos de AlN_xO_y . Os filmes cristalizaram numa geometria cúbica de faces centradas, típica do alumínio, verificando-se uma gradual perda de cristalinidade, à medida que a razão atómica de C_{N+O}/C_{Al} aumentou, obtendo-se uma completa amorfização nos filmes de Al_2O_3 (ver esquema da figura C-2). A inibição do crescimento dos cristais foi justificada pela diminuição da mobilidade dos átomos de alumínio, provocada pelo aumento da pressão parcial de gás reativo introduzido no reator e pela diminuição gradual das temperaturas de processamento dos filmes. A mudança nas condições de deposição explicou também a gradual evolução de um tipo de crescimento colunar para uma microestrutura granular, rugosa e com espaços vazios (do tipo couve-flor), desenvolvida por alguns filmes durante o seu crescimento, terminando densos e compactos, aquando da formação de Al_2O_3 amorfo (ver figura C-2). Esta evolução estrutural e morfológica levou à formação de um material

nanocompósito, constituído por nanopartículas de Al dispersas numa matriz de amorfa de AlN_xO_y (ver figura C-2).

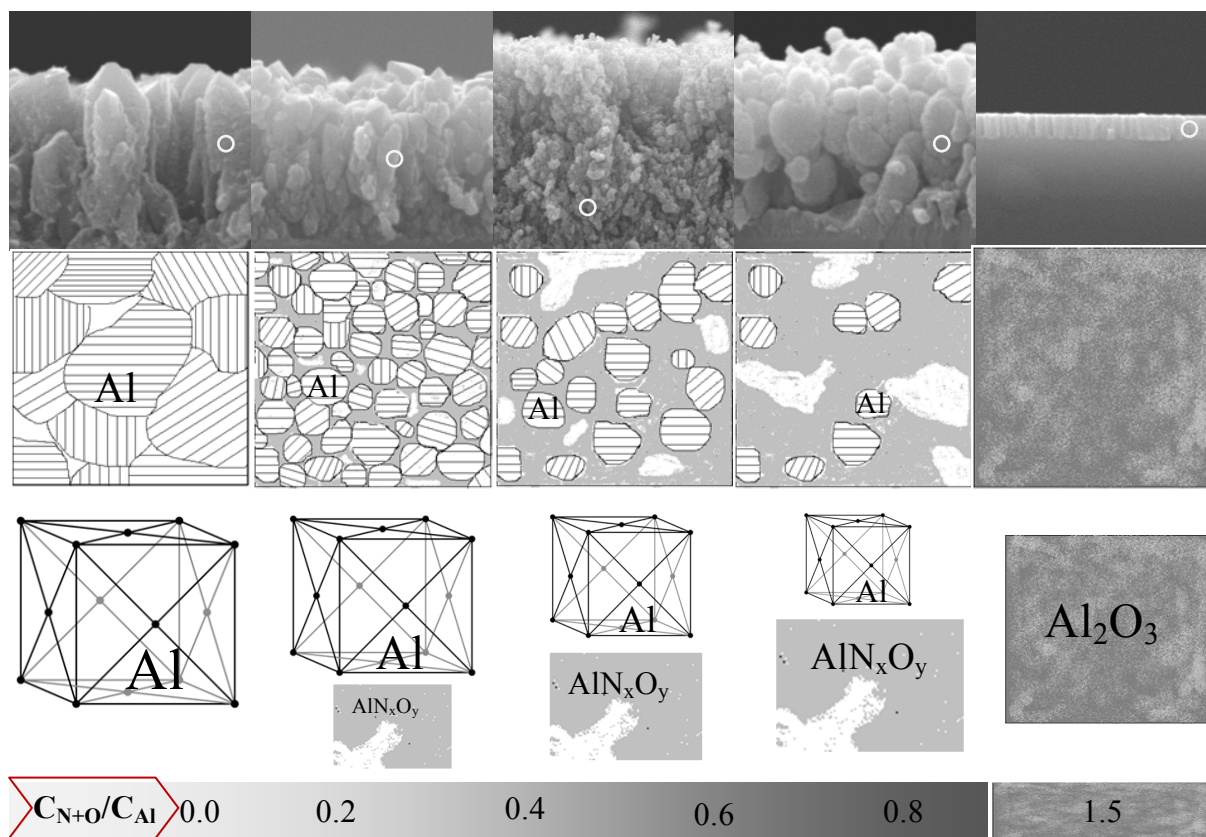


Figura C-2 - O aumento da pressão parcial da mistura de gás reativo (N_2+O_2) permitiu obter um gradiente de composições químicas com uma diminuição do carácter metálico das ligações e consequente substituição por ligações covalentes/iónicas. As características da deposição tiveram também implicações na estrutura e morfologia dos filmes, assistindo-se a uma gradual evolução microestrutural.

As nanopartículas de alumínio podem estar em contacto ou separadas por material semiconductor/isolante (AlN_xO_y), formando uma rede de percolação, que é responsável pela elevada condutividade elétrica dos filmes. Com efeito, estes filmes revelaram resistividades elétricas até 4 ordens de grandeza acima da resistividade do alumínio (ver figura C-3). Esta variação deve-se, principalmente, à diminuição da mobilidade dos portadores de carga, uma vez que o crescimento da matriz semicondutora/isolante aumentou a componente de barreira entre as nanopartículas de Al e, ao limitar também o tamanho de grão, provoca uma maior dispersão dos eletrões nas fronteiras de grão. Outro resultado importante em termos de

CONCLUSÕES GERAIS

propriedades elétricas, foi a evolução dos coeficientes de temperatura (TCR_{300K}) dos filmes sub-estequiométricos de AlN_xO_y , verificando-se, novamente, uma transição, neste caso de valores positivos decrescentes para valores negativos crescentes (em valor absoluto). O aumento da concentração de elementos não metálicos no filme provocou um aumento da componente de barreira da resistência, que poderá ter-se tornado dominante, explicando os valores negativos do TCR para razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} mais elevadas.

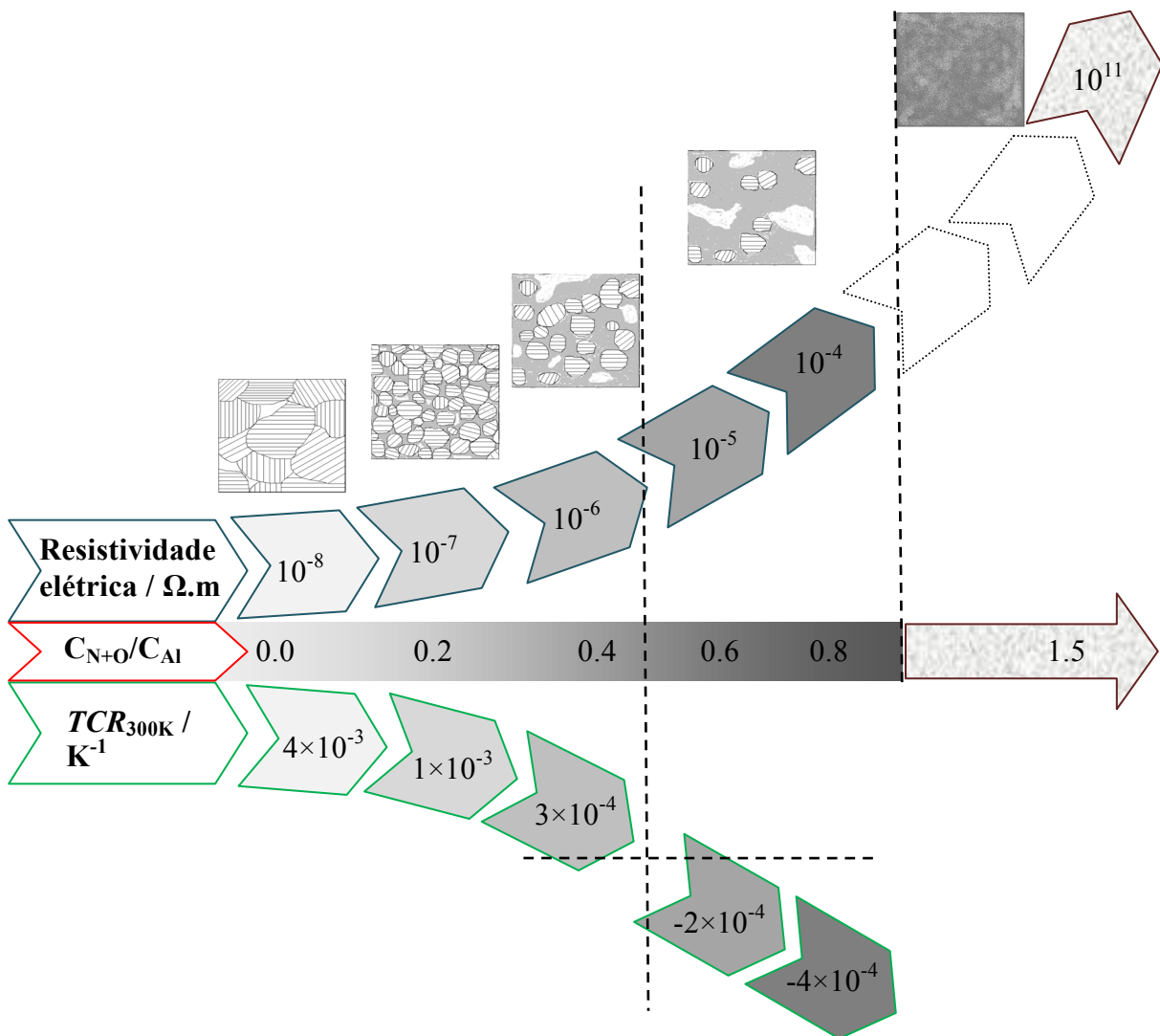


Figura C-3 – O sistema de AlN_xO_y ofereceu uma gradual transição de propriedades elétricas, que vão desde a típica resposta do Al até às propriedades isolantes do Al_2O_3 , passando por uma região de razões atômicas de C_{N+O}/C_{Al} com valores de resistividade elétrica crescentes e uma gradual transição de coeficientes de temperatura (TCR_{300K}) positivos para valores negativos.

Os resultados que revelaram maior importância, foram os relativos à reflectância dos filmes, que estão também relacionados com as características micro e nanoestruturais. De facto, a distribuição aleatória de nanopartículas (quer em tamanho, quer em forma) na matriz de AlN_xO_y permitiu que a resposta ótica dos filmes fosse de alguma forma pouco usual, como é o caso dos filmes com um perfil quase constante e com baixos valores de reflectância, desde 250 até 2500 nm, com valores que podem chegar a 5%. Este resultado possui um evidente interesse a nível das suas propriedades óticas, cujo modelo para as descrever ainda permanece em estudo, mas também em termos de aplicação prática, nomeadamente em revestimentos solares.

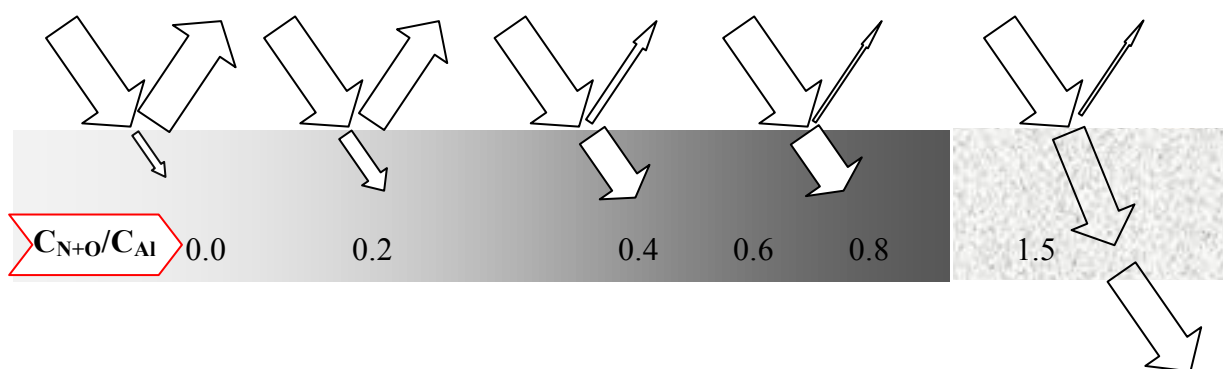


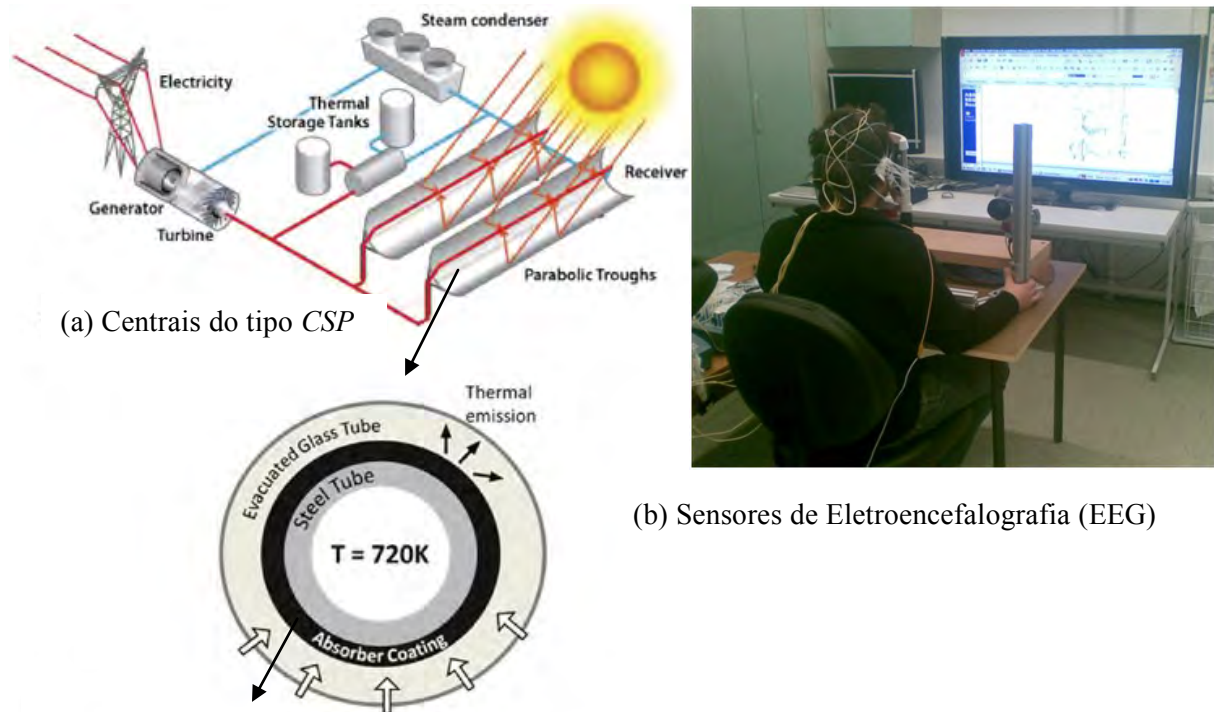
Figura C-4 – O sistema de AlN_xO_y permitiu obter uma gradual transição de propriedades óticas, que vão desde a típica resposta do Al até às propriedades semi-transparentes do Al_2O_3 , passando por uma região de filmes opacos entre os 250 e os 2500 nm e em que o perfil de reflectância é aproximadamente constante, podendo chegar a valores tão baixos quanto 5%.

TRABALHO FUTURO E POSSÍVEIS APLICAÇÕES DO SISTEMA DE AlN_xO_y

As propriedades elétricas e óticas dos filmes, aliadas à boa estabilidade térmica e ao bom comportamento face à corrosão, tornaram estes filmes potenciais candidatos a serem utilizados em diversas áreas tecnológicas, nomeadamente em sensores de temperatura [1] e dispositivos médicos, como eléctrodos em biossensores [2, 3] e em próteses, projetos estes que estão atualmente em desenvolvimento neste grupo de investigação. Os eléctrodos usados em eletroencefalografia (EEG), figura C-5(b), a título de exemplo, requerem impedâncias baixas e constantes que permitam obter a leitura dos sinais do cérebro (entre 0.5 e 80 Hz)

CONCLUSÕES GERAIS

[4] e, ao mesmo tempo, deverão manter boa resistência à corrosão e ao desgaste, quando em contacto com os fluidos da pele.



Tubo revestido por um material de elevada seletividade solar. AlN_xO_y poderá ser a camada de absorção

Figura C-5 – Exemplos de possíveis aplicações dos filmes de AlN_xO_y . **(a)** Imagens do esquema da central CSP, reimpressas com autorização da SPIE (<http://spie.org/x37901.xml>). **(b)** Imagem de EEG utilizada com permissão da pessoa interveniente.

Por outro lado, dadas as propriedades óticas dos filmes, destaca-se também a sua possível utilização em centrais solares com concentradores (*concentrated solar power*) [5, 6], figura C-5(a). As centrais CSP oferecem algumas vantagens em relação às tradicionais centrais fotovoltaicas e às centrais térmicas que usam combustíveis fósseis, em termos de eficiência [5] e na relação com o ambiente [5, 6], respetivamente. Neste tipo de centrais, a radiação solar é focada por espelhos num tubo revestido por um material com elevada seletividade solar. A seletividade solar é definida como o quociente $\alpha_{Sol}/\varepsilon_T$, em que α_{Sol} corresponde à fração entre a radiação absorvida pelo material e a radiação solar incidente, e ε_T equivale à emissividade do material, ou seja, à fração entre a radiação emitida pelo corpo e a emitida por um “corpo negro” à mesma temperatura. No interior do tubo circula um

fluido (*heat transfer fluid, HTF*), o qual aquece devido à absorção de energia solar, sendo a energia térmica usada numa turbina para gerar eletricidade. Para que o processo seja eficiente é, então, necessário que o revestimento do tubo maximize a absorção solar (entre $\lambda = 0.3$ e $2.5 \mu\text{m}$) e minimize a emissão de radiação na região do IV (para $\lambda \geq 2.5 \mu\text{m}$) [7-9]. São várias as soluções possíveis para produzir um sistema que cumpra estes requisitos, destacando-se os revestimentos tricamada, nos quais a camada de absorção está entre uma camada anti-refletora transparente (com baixo índice de refração e com alta reflectância acima dos 2500 nm) e de um substrato metálico [9]. Nestas condições, os filmes de AlN_xO_y da zona de transição (com baixas reflectâncias em todo o espectro) são bons candidatos para constituir a camada de absorção.

Uma vez que estes filmes revelam emissividades elevadas, apresentando no entanto baixa seletividade solar (requerida para esta aplicação), será necessário depositar um material com várias camadas, não se excluindo a utilização do filme de Al como substrato, e do filme de Al_2O_3 como camada anti-refletora. Por outro lado, os materiais utilizados nas centrais solares do tipo *CSP* devem também ser estáveis para temperaturas até cerca de 500 °C (temperatura limitada pelo fluido utilizado) [6, 10], o que parece verificar-se nos filmes analisados de acordo com os resultados de estabilidade térmica obtidos.

JANELA ÓTIMA DE PROCESSAMENTO DOS FILMES DE AlN_xO_y

Os resultados obtidos ao longo da realização deste trabalho permitiram definir uma janela de processamento de filmes de AlN_xO_y , com determinadas características e propriedades (ver tabela C-1), em muitos aspetos distintas dos sistemas binários correspondentes, AlN_x a AlO_y , e que podem revelar-se importantes para aplicações em dispositivos elétricos e/ou óticos, tal como discutido na secção anterior. Essa janela de processamento, designada como zona de transição (zona T), está situada entre uma primeira zona (zona Ia), da qual resultaram filmes com respostas típicas do Al, e uma terceira zona (zona II-C), na qual foram produzidos filmes amorfos de Al_2O_3 (quase-estequiométrica) e com respostas típicas de um material isolante como a alumina.

CONCLUSÕES GERAIS

Janela “ótima” de processamento dos filmes de AlN_xO_y

Condições de processamento	Valores
Corrente no alvo de Alumínio	1.5 A
Densidade de corrente	$75 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$
Pressão de base	$1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
Pressão de argon (Ar)	$3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$
Polarização	0V (GND)
Temperatura inicial dos substratos	~ 85 °C
Volume da câmara	0.04 m^3
Características da deposição e do plasma	Valor inicial → Valor final
Fluxo de gás reativo, N_2+O_2 na proporção 17:3 / sccm	2.7 → 6.7
Pressão parcial de gás reativo (proporcional ao fluxo) / Pa	$2.2 \times 10^{-2} \rightarrow 5.4 \times 10^{-2}$
Potencial do alvo / -V	399 → 320
Temperatura eletrônica (alvo) / eV	0.8 → 2.0
Fluxo iônico (alvo) / $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$2.0 \times 10^{15} \rightarrow 1.1 \times 10^{15}$
Densidade de plasma (alvo) / cm^{-3}	$2.1 \times 10^{11} \rightarrow 1.2 \times 10^{11}$
Temperatura eletrônica (substrato) / eV	1.7 → 3.8
Fluxo iônico (substrato) / $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$1.1 \times 10^{15} \rightarrow 1.5 \times 10^{15}$
Densidade de plasma (substrato) / cm^{-3}	$0.9 \times 10^{11} \rightarrow 0.7 \times 10^{11}$
Temperatura do substrato durante a deposição / °C	180 → 160
Taxas de deposição / $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$	46 → (63) → 24
Características e propriedades dos filmes	Valor inicial → Valor final
Razões atômicas ($C_{\text{N+O}}/C_{\text{Al}}$)	0.17 → 0.85
Tamanho médio de grão (Al <111>) / nm	18 → 30
Resistividade elétrica à temperatura ambiente / $\Omega \cdot \text{m}$	$7 \times 10^{-7} \rightarrow 1 \times 10^{-4}$
Mobilidade de Hall / $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$10^1 \rightarrow 10^0$
Densidade de portadores / cm^{-3}	$\sim 10^{21}$
Coeficiente de temperatura ($TCR_{300\text{K}}$)	$8.5 \times 10^{-4} \rightarrow -2.3 \times 10^{-4}$ $\downarrow \quad \nearrow \quad \downarrow$ $3.4 \times 10^{-4} \rightarrow -3.6 \times 10^{-4}$
Reflectância (~constante de 250-2500 nm)	30% → 5%

Tabela C-1: Na tabela estão resumidas (i) as condições de processamento, (ii) as características de deposição e parâmetro do plasma e (iii) as características e propriedades dos filmes, correspondentes à janela de processamento para a produção de filmes na zona de transição do sistema de AlN_xO_y .

Referências

- [1] J.E. Sundeen, R.C. Buchanan, Thermal sensor properties of cermet resistor films on silicon substrates, *Sensors and Actuators A: Physical*, 90 (2001) 118-124.
- [2] P. Pedrosa, E. Alves, N.P. Barradas, P. Fiedler, J. Haueisen, F. Vaz, C. Fonseca, TiNx coated polycarbonate for bio-electrode applications, *Corrosion Science*, 56 (2012) 49-57.
- [3] L.T. Cunha, P. Pedrosa, C.J. Tavares, E. Alves, F. Vaz, C. Fonseca, The role of composition, morphology and crystalline structure in the electrochemical behaviour of TiNx thin films for dry electrode sensor materials, *Electrochimica Acta*, 55 (2009) 59-67.
- [4] M. Teplan, Fundamentals of EEG measurement, *Measurement Science Review*, 2 (2002).
- [5] D. Barlev, R. Vidu, P. Stroeve, Innovation in concentrated solar power, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 2703-2725.
- [6] N.P. Sergeant, M. Agrawal, P. Peumans, Design of selective coatings for solar thermal applications using sub-wavelength metal-dielectric structures, in: B.K. Tsai (Ed.) *Optical Modeling and Measurements for Solar Energy Systems III*, SPIE, San Diego, CA, 2009, pp. 74100C.
- [7] S. Yue, S. Yueyan, W. Fengchun, High-temperature optical properties and stability of AlxOy–AlNx–Al solar selective absorbing surface prepared by DC magnetron reactive sputtering, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77 (2003) 393-403.
- [8] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, G. Vignesh, K.S. Rajam, A. Biswas, Optical properties and thermal stability of pulsed-sputter-deposited AlxOy/Al/AlxOy multilayer absorber coatings, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2009) 315-323.
- [9] L. Rebouta, A. Pitães, M. Andritschky, P. Capela, M.F. Cerqueira, A. Matilainen, K. Pischow, Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO2 absorber for solar selective applications, *Surface and Coatings Technology*, 211 (2012) 41-44.
- [10] N. Sergeant, P. Peumans; High-performance absorbers for solar thermal applications; Endereço: <http://spie.org/x37901.xml>. Acedido em 02/2013.