



Evolução estrutural em filmes finos de cobre na escala nanométrica

Gabriel Rodrigo de Souza Gama

Orientador: André Luiz Pinto

Rio de Janeiro

Dezembro de 2014



Evolução estrutural em filmes finos de cobre na escala nanométrica

Gabriel Rodrigo de Souza Gama

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-graduação do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: André Luiz Pinto

Rio de Janeiro

Dezembro de 2014

Evolução estrutural em filmes finos de cobre na escola manométrica

Gabriel Rodrigo de Souza Gama

(grsgama@gmail.com)

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS (CBPF) COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA.

Examinada por:

André Luiz Pinto

Alexandre de Mello de Paula e Silva

Leila Rosa de Oliveira Cruz

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2014

*Para meus pais, Fernando Gama e Rosa Vellasco,
Meu irmão, Fernando Henrique e especialmente para
minha querida noiva Daiana Santos,
a quem tenho muito afeto e respeito.*

*“I will give thanks to the LORD because
of his righteousness and will sing praise to
the name of the LORD Most High”*

Psalms 7:17

Agradecimento

Agradeço a Deus por ter me dado um bom lar, uma boa família e por seu cuidado com minha vida, sempre fazendo com que eu conheça pessoas incríveis.

Agradeço a minha mãe por seus conselhos e seu afeto.

Agradeço ao meu pai, por sempre se mostrar presente e por sua paciência.

Ao meu irmão, por toda paciência e atenção.

Agradeço muito a minha noiva, Daiana, que sempre esteve do meu lado. Sempre sorrindo, sempre forte, sempre me ajudando. Em momentos de preocupação me trouxe paz, em momentos de ajuda sempre estendeu a mão, sempre abrindo mão de suas coisas para me auxiliar. Essa conquista é em parte também dela.

Aos meus sogros por sua hospitalidade e acolhimento.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. André Pinto que com uma paciência fora do comum, sempre tirando dúvidas não importasse a quantidade de vezes que eu perguntava. Que ficavam fora do expediente para me ajudar. Sem eles, isso não seria possível.

Ao Prof. Alexandre Mello por todo seu apoio, dedicação, paciência e ajuda nesta dissertação.

À colega de laboratório, Cilene, por ter me ensinado a mexer nos equipamentos e ter se disposto a ajudar, não importasse a hora.

A todos os colegas pós-graduandos que ajudaram na luta para esta conquista.

Aos órgãos de financiamento, CNPq e FAPERJ, por todo auxílio e confiança

RESUMO

O objetivo da presente Dissertação foi entender o processo de evolução microestrutural de filmes de cobre utilizando técnica de mapeamento de nanodifração (MND), buscando uma correlação entre textura cristalográfica, corrente de deposição e tamanho de grão. Foram produzidas 5 amostras, variando-se as correntes de deposição em: 30mA, 50mA, 75mA, 100mA e 125mA.

A partir das análises por MND foi possível o diagnóstico da textura dos filmes finos, maclas e tamanho de grão. Os resultados de MND também foram comparados medida direta a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por cálculos de tamanho de grão de segmentação por limiarização.

Foi observado que os filmes de cobre possuem uma distribuição heterogênea de tamanho de grão com um crescimento secundário. Os grãos maiores, geralmente, possuíam maior quantidade de contornos de maclas. Em relação à textura, observou-se um crescimento preferencial em todas as amostras nas direções dos planos (001) e (110). Grãos maiores possuíam textura predominante em (001). Além disso, encontrou-se uma relação entre a medida do tamanho de grão e a corrente de deposição. Ou seja, um aumento na corrente de deposição levou ao aumento do tamanho médio de grão.

Outros resultados mostram que o MND fornece uma distribuição mais confiável e com mais informação do que as imagens obtidas pelas imagens de campo claro (BF) e campo escuro (DF). Ainda, foi encontrado que os dados de MND possibilitam uma melhor avaliação de grãos vizinhos. Dois grãos vizinhos, que estejam em eixo de zona, se passam por somente um grão. Isto acaba levando a uma estimativa errada do tamanho de grão.

Os estudos desta dissertação serão usados para nortear a escolha de um material, que possa ser crescido sob a forma de filme fino, com distribuição homogênea de tamanho de grão, para a confecção de um dispositivo de tração micrométrico (MEMS). Neste trabalho foi concluído que o cobre não é o material mais indicado para um teste de um dispositivo de tração micrométrico, por ser difícil controlar o seu tamanho de grão a temperatura ambiente.

ABSTRACT

The goal of this dissertation was understand the process of the microestructure evolution of copper films using nanodifraction mapping technique, seeking a correlation between texture, current deposition and grain size. Five samples were produced, varying the deposition current as follow: 30mA, 50mA, 75mA, 100mA and 125mA.

For the thin films structure analysis was used the NMT, enabling a diagnosis of the texture of the thin films and the twinned grain size. The nanodifraction mapping technique is compared to other methods of characterizing like direct measurements by scanning electron microscopy (SEM) and image threshold segmentation.

It was observed that the films of copper have a heterogeneous distribution of the grain size. A secondary grain growth was observed. The larger grains generally had a higher amount of twin contour. Regarding the texture, a preferred growth orientation was observed in all samples along the planes (001) and (110). Larger grains had a predominant texture (001). Moreover, we found a relationship between the measure of grain size and current deposition. That is, an increase in current deposition led to the increase of grain size.

Other results show that the nanodifraction mapping technique provide more information and more reliable results than the images obtained SEM at bright field (BF) and dark field (DF). In addition, it was found that the MND data enables a better evaluation of the neighboring grains. Two neighboring grains - which are in the zone axis – are observed as only one. This results leads to a wrong estimation of the grain size.

The results of this work will support the choice of a material which could be growth as a thin film, with a homogenous distribution of grain size to be applied in a microelectromechanical systems (MEMS) fabrication. In this work, was conclude that that Copper it is not the better material to do a tensile test device, because it is difficult to control the grain size at room temperatures.

Sumário

1. Introdução	17
2. Fundamentos Teóricos	19
2.1. Crescimento de grão em filmes finos	19
2.2. A Física da pulverização catódica	27
2.3. Estudo microestrutural em filmes finos de cobre	28
2.4. Mecanismos de deformação plástica	30
3. Materiais e métodos	33
3.1.1. Equipamento de pulverização catódica	33
3.1.2. Preparação dos filmes de Cobre para estudo de tamanho de grão	37
3.1.3. Indexação dos MND	38
3.1.4. Tratamento de imagens por segmentação	42
3.2. Planejamento dos corpos de prova	44
3.3. Litografia ótica	45
3.3.1. Preparação dos corpos de prova	46
4. Caracterização	49
4.1. Análise da seção reta	49
4.2. Análise superficial	50
4.2.1. Análise de deformação	51
4.1. Análises no MET	53
4.1.1. Segmentação por TG	54
4.1.2. Corrente de 30mA	55
4.1.1. Corrente de 50mA	61
4.1.2. Corrente de 75mA	67
4.1.3. Corrente de 100mA	73
4.1.4. Corrente de 125mA	78

	10
5. Discussão.....	85
5.1. Comparação das metodologias de avaliação de tamanho de grão	85
5.1.1. Desorientação.....	87
5.2. Evolução microestrutural com a corrente de deposição	91
6. Conclusão	93
Bibliografia	94

Lista de ilustrações

Figura 1 Esquema para ligações atômicas. As setas representam a ligações atômicas.....	19
Figura 2 (a) Varia da energia em função da inclinaçã. (b) Esquema do Wulff Plot.....	20
Figura 3 (a) Desorientação por empilhamento de discordância (Adaptado de [10]). (b) contorno de grão para grão racionados (adaptado de [11]).	21
Figura 4 Esquema simples mostrando, em azul, dois contornos de maclas. Adaptado de [15].	22
Figura 5 Grão estável com seis lados e grão instável com três lados.....	22
Figura 6 Processo de criação de tensão residual no grão. Adaptado de [16].	23
Figura 7 Mostra fluxo atômico entre dois grãos. Adaptado de [19].	24
Figura 8 Estrutura policrsitalina. Adaptado de [8].	25
Figura 9 (a) Esquema de distribuição homogênea de grãos com distribuição monomodal; (b) crescimento secundário de um grão com distribuição bimodal; (c) crescimento ecundário de um filme que não está preso ao substrato; e (d) crescimento secundário em um filme preso ao sustrato. Adaptado de Thompson, 1990 [9].	27
Figura 10 Esquema para confinamento de elétron. Adaptado de [24]	28
Figura 11. Esquema de corpo de prova micrometrico. Na figura, <i>a</i> é o atuador, <i>b</i> é o copor de prova, e ΔL é a deformação. Adaptado de [40].....	31
Figura 12 Esquema dos componentes do equipamento de pulverização catódica do CBPF. Adaptado de [25]	34
Figura 13 Esquema do magnetron. Adaptado de [25].	35
Figura 14 Fotografia do equipamento de pulverização catódica. (a) dentro da câmara principal, (b) todo o equipamento.	36
Figura 15 Esquema de um mapeamento de nanodifração para uma liga de Al 7075. Adaptado de [45].	39
Figura 16 Metodologia utilizada para comparação de padrão de difração obtido no MET e um padrão de um banco de dados. Adaptado de [45].	39
Figura 17. Filme fino de Cu depositado em substrato oxidado de Si. Em (a) exemplo de identificação para um padrão de difração (adaptado de [45]), (b) imagem de fator de indexação e em (c) uma imagem de orientação cristalográfica.	40
Figura 18 Exemplo para cálculo de índice de confiabilidade [45].	41

Figura 19. (a) Mapa de índice de confiabilidade em que foi utilizado o padrão com 0,5 de desvio de excitação. Em (b) é mostrado uma figura que foi construída os padrões de excitações de 0,5, 0,8 e 1,5.	42
Figura 20 Sequência para segmentação por limiarização no Image J. Em (a) importação da imagem, em (b) escolha do valor limiar de corte, em (c) filtro de área e em (d) resultado final.	43
Figura 21: Esquema do corpo de prova	44
Figura 22 Máscara para construção do CP. Na figura b), o círculo vermelho ilustra uma grade de MET em relação ao conjunto de CP.	46
Figura 23 Equipamentos utilizado para caracterização. Em (a) MEV FEG, em (b) MEV comum e em (c) MET.	48
Figura 24 Micrografia de filme fino de cobre depositado a 30mA em substrato oxidado de silício feita em MEV de alta resolução. Amostra foi analisada 106 dias após a deposição.	49
Figura 25 Micrografias de MEV FEG para filme fino de Cu depositado a 30mA e resfriado em N ₂ líquido. A micrografia foi obtida 300 dias após a deposição.	50
Figura 26 Micrografia de CP obtida em MEV analítico. (a) Sem ataque com HF. (b) dois minutos de ataque com HF. Cobre depositado a 30mA e resfriado em N ₂	52
Figura 27 Projeção estereográfica.	54
Figura 28 Exemplo de segmentação de MND para filme depositado a 30mA.	55
Figura 29 Micrografia de um filme fino de cobre depositado a 30mA. Em (a) campo claro e (b) segmentação por limiarização.....	56
Figura 30 Micrografia de MET BF para amostra de 30mA. Em (a) campo escuro e (b) limiarização por segmentação.	57
Figura 31 Filme de cobre depositado a 30mA. (a) imagem de MIO, (b) um para de fator de indexação, (c) uma imagem de índice de confiabilidade e (d) uma imagem de campo claro virtual.	58
Figura 32 Gráficos de índice de orientação preferencial para filme fino de Cu de 30mA. Em (a) TGP e em (b) TGG.	59
Figura 33. Gráficos de evolução microestrutural em relação ao tempo para TG, TGP e TGG do filme depositado a 30mA.....	60
Figura 34 Distribuição de tamanho de grão para TGP do filme fino depositado a 30mA. Em (a) fração de área (b) quantidade de grãos.	61
Figura 35 Em (a) imagem de campo claro a amostra depositada a 50mA. Em (b) segmentação da imagem mostrada em (a).	62
Figura 36 Em (a) imagem de BF da amostra depositada a 50mA. Em (b) segmentação por limiarização da imagem mostrada em (a).	63

Figura 37 Filme de cobre depositado a 50mA. (a) imagem de MIO, (b) um para de fator de indexação, (c) uma imagem de índice de confiabilidade e (d) uma imagem de campo claro virtual.	64
Figura 38 Distribuição da (a) fração de área e da (b) quantidade de grão para TGP.	65
Figura 39 Gráficos de evolução microestrutural em relação ao tempo para TG, TGP e TGG do filme depositado a 50mA.	66
Figura 40 Gráfico de índice de orientação preferencial para amostra depositada a 50mA. Em (a) TGP e em (b) TGG.	67
Figura 41 Em (a) imagem de campo claro a amostra depositada. Em (b) segmentação da imagem mostrada em (a).	68
Figura 42 Figura Em (a) imagem de campo escuro a amostra depositada a 75mA. Em (b) segmentação da imagem mostrada em (a).	69
Figura 43 MND para filme depositado a 75mA. (a) Imagem de MIO, (b) imagem de fator de indexação, (c) imagem de índice de confiabilidade e (d) imagem de campo claro virtual.	70
Figura 44 Gráfico de índice de orientação preferencial para MND1 da amostra de 75mA. Em (a) TGP e em (b) TGG.	71
Figura 45 Gráficos de evolução microestrutural em relação ao tempo para TG, TGP e TGG do filme depositado a 75mA.	72
Figura 46 Distribuição de TGP para MND1 de filme depositado as 75mA. Em (a) fração de área e em (b) quantidade de grãos.	73
Figura 47 Imagens de (a) campo claro e (b) segmentação por limiarização de filme fino de Cu foi depositado à 100mA.	74
Figura 48 Em (a) imagem de campo escuro para amostra de 100mA. Em (b) segmentação por limiarização.	75
Figura 49 MND para filme depositado a 100mA. (a) Imagem de MIO, (b) imagem de fator de indexação, (c) imagem de índice de confiabilidade e (d) imagem de campo claro virtual.	76
Figura 50 Gráfico de índice de orientação preferencial para filme depositado a 100mA. Em (a) TGP e em (b) TGG.	77
Figura 51. Distribuição de TGP para amostra depositada a 100mA. Em (a) fração de área e em (b) quantidade de grãos.	78
Figura 52 Imagens de (a) BF e (b) segmentação por limiarização. Imagens referentes à amostra de para filme de Cu depositado à 125mA.	79
Figura 53 Imagens de (a) DF e (b) segmentação por limiarização. Imagens referentes à amostra de para filme de Cu depositado à 125mA.	80

Figura 54 MND para amostra de 125mA. Em (a) tem-se uma imagem de MIO, em (b) uma imagem de indexação por fator de identificação, em (c) uma imagem de campo claro virtual e em (d) uma imagem de índice de confiabilidade.	81
Figura 55 Gráfico de índice de orientação preferencial para filme depositado a 125mA. Em (a) TGP e em (b) TGG.	82
Figura 56 Mostra distribuição de grão TG, TGP TGG (de cima para baixo) para filme fino depositado a 125mA	83
Figura 57 Distribuição para TGP de filme fino de 125mA. Em (a) fração de área e em (b) quantidade de grão.	84
Figura 58 (a) imagem de campo claro virtual, (b) uma imagem de campo escuro virtual (b) e (c) padrão de difração escolhido para gerar imagem de campo escuro virtual.	88
Figura 59 Desorientação de um grão em uma imgaem de campo claro virtual.	88
Figura 60 Desorientação e padrões de difração para duas regiões de um mesmo grão de uma amostra de cobre depositada a 100mA.	89
Figura 61 Gráfico da evolução microestrutural do TG, TGP e TGG para todas as condições de deposição do MND.	92
Figura 62 Mostra evolução dos contornos CSL em função da corrente de deposição.	92

Lista de Tabelas

Tabela 1. Diferentes condições de deposição de Cu em substrato oxidado de silício.	38
Tabela 2: Dados para filme fino de Cu utilizado para construção de CP. Deposição foi feita com uma corrente de 30mA, com uma taxa de 0,91 Å/s, fornecendo uma espessura de 100nm. Todas as outras condições foram mantidas.	47
Tabela 3 Dados de deformação para CP da Figura 26 para um filme fino de cobre, depositado a 5mTorr de pressão de trabalho, 10^{-7} Torr de pressão de base, usando 30mA de corrente, permanecendo em um substrato oxidado de silício.....	53
Tabela 4 Três MND para amostra de 30mA.	59
Tabela 5 Dados de 4 MND para filme de Cu depositada a 50mA.	64
Tabela 6 Mostra dados para três MND de um filme fino de Cu, para amostra depositada a 75mA..	71
Tabela 7 Mostra dados para MND de filme depositado a 100mA.	77
Tabela 8 Dados para 2 MND de um filme fino de Cu, para amostra depositada a 125nm.	82
Tabela 9 TG médio para três tipos de metodologia para cálculo de tamanho de grão.....	85
Tabela 10 Mostra dados organizados em corrente (i), potência (P), densidade de deposição (D.D.) e o respectivo tamanho de grão.	86
Tabela 11 Valores de textura para MND de cada condição.	90
Tabela 12 Apresenta média de TG para as 5 condições de deposição para o MND.....	92

Lista de Nomenclaturas

SMEM – Sistemas Microeletromecânicos.

PC - Pulverização catódica.

MET – Microscópio eletrônico de transmissão.

MEV – Microscópio eletrônico de varredura.

MND – Mapeamento de Nano Difração.

MIO – Mapeamento de Indexação por Orientação.

TG – Tamanho de Grão.

TGP – Tamanho de grão para grãos pequenos.

TGG – Tamanho de grão para grãos grandes.

MT – Maclas totais.

MTP – Maclas totais para grãos pequenos.

MTG – Maclas totais para grãos grandes.

D.D. – Densidade de deposição.

MS – Magnetron Sputtering.

GN- Grãos Normais.

GP – Grãos pequenos

GG- Grãos grandes.

CEV – Campo Escuro Virtual

1. Introdução

A manipulação de materiais na escala nanométrica leva ao surgimento de estruturas complexas que são chamados Materiais Nanoestruturados. Estes são definidos como estruturas que têm ao menos uma dimensão na escala nanométrica, ou seja, indo de 1nm a 100nm [1]. Desta maneira, estes materiais podem ser divididos em: nanopartícula, estrutura em camadas (filmes finos) e materiais massivamente nanoestruturados. As nanopartículas podem ser consideradas sem dimensão, ou seja, nano pós ou estruturas de dimensões atômicas. As estruturas em camadas têm somente uma dimensão na escala nanométrica, sendo usualmente conhecidas como filmes finos. As aplicações de filmes finos na área de eletrônica são muito vastas, sendo responsáveis pelo funcionamento de processadores eletrônicos e outros aparelhos utilizados no dia a dia. Por último, as estruturas massivas são estruturas que podem ser entendidas como cristais, quase cristais ou estruturas amorfas que só possuem ordem atômica de curto alcance na escala nanométrica. Domínios mono cristalinos em materiais massivos e nanoestruturados são denominados de grãos. Em geral, em materiais nanoestruturados ou filmes finos, o tamanho de grão varia de alguns nanômetros até centenas de nanômetros [1].

Com a evolução da manipulação de materiais e métodos que produzam estruturas muito pequenas, tornou-se possível a criação de equipamentos mecânicos e eletromecânicos que trabalhem na escala dos centésimos de nanômetros até décimos de milímetros. Assim, surgiram os Sistemas Microeletromecânico (SMEM), ou do inglês MEMS (Microelectromechanical systems) [2].

Os materiais que são depositados em filmes finos podem apresentar estruturas cristalinas, amorfas ou nanocristalinas, dependendo dos parâmetros de deposição utilizados. Metais, na maioria dos casos, crescem em estruturas cristalinas, mesmo em baixas energias de deposição. Dependendo da forma como a deposição foi realizada, o material pode se organizar em um único cristal, adquirindo uma estrutura monocristalina, ou formando vários grãos com diferentes orientações, conhecidos como estrutura policristalina [3].

Em sistemas com estruturas cristalinas, as deformações plásticas são controladas pelas discordâncias. Porém, em um grão pequeno, que varie de 20nm a 1nm, a densidade de discordância diminui e a deformação plástica passa a ser controlada por outros fatores que antes não tinham tanta contribuição significativa à temperatura ambiente, como por exemplo, deslizamento de grão e rotação de grão [4]. Diversas questões ainda estão em aberto na literatura sobre a deformação plástica, tais como: os mecanismos de deformação atuantes em cada faixa de tamanho de grão e a

mudança desses mecanismos com a variação dos parâmetros intrínsecos de cada material, como a energia de empilhamento [4].

É importante uma metodologia para se caracterizar e medir de forma confiável o tamanho de grão de estruturas policristalinas para que se saiba em qual regime de deformação se está trabalhando. Dentre as técnicas mais comuns para a caracterização de tamanho grão médios estão: processamentos de imagens de BF, processamentos de imagem de DF, estimativas utilizando micrografias impressas, mapeamento de padrões de EBSD e medidas por raio-X. Uma técnica pouco utilizada, porém com vantagem na resolução espacial, é o Mapeamento de Nêutrons por Difração (MND).

Neste trabalho, tem-se como objetivo produzir e caracterizar filmes finos de cobre que possuam tamanho de grão nanométrico, idealmente com distribuição de tamanho de grão homogênea e, se possível, com tamanho de grão controlável a partir do controle das variáveis de processo, como taxa de deposição, distância de deposição, pressão de deposição e temperatura do substrato. Estes filmes finos de cobre serão usados posteriormente em testes de tração micrométrico que permitam compreender os diferentes mecanismos de deformação atuantes nas diferentes faixas de tamanho de grão.

Esta dissertação está estruturada em seis capítulos. No Capítulo 1 traz uma introdução ao assunto e motivação para pesquisa. No capítulo 2 vem trazendo uma revisão bibliográfica com os fundamentos teóricos em que foi baseado o estudo. No Capítulo 3 é descrito o procedimento experimental e os equipamentos utilizados. No Capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos. No Capítulo 5 há uma discussão dos resultados obtidos. A conclusão dos dados e os possíveis trabalhos futuros são discutidos no Capítulo 6.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Crescimento de grão em filmes finos

Um dos pontos importante do estudo é a compreensão dos fatores que influenciam o crescimento do grão. A energia superficial é a manifestação das ligações atômicas não feitas da superfície do material [5]. Quando o material é macroscópico, a energia superficial pode ser desprezada perante ao tamanho do material. Porém, o mesmo não pode ser feito em filmes finos [6, 5]. O esquema da Figura 1 mostra um esquema de da origem da energia superficial. Átomos que então no interior realizam todas as ligações atômicas enquanto os da superfície não, daí o surgimento da energia superficial. Como será comentado mais adiante, esse tipo de energia também surge em contornos de grão pelo mesmo motivo que na superfície de filmes finos [6, 7].

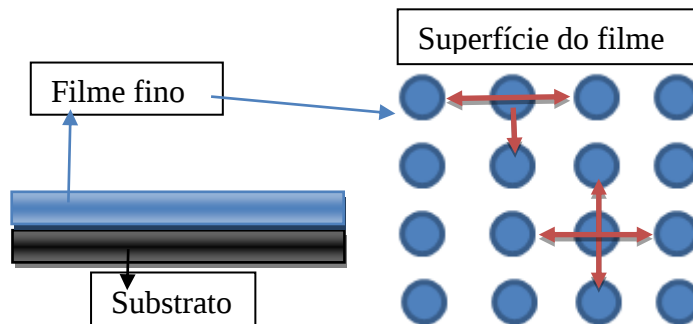


Figura 1 Esquema para ligações atômicas. As setas vermelhas representam a ligações atômicas.

É possível interpretar a energia superficial utilizando Termodinâmica. Para tal, cada grão deve ser pensado como um sistema contendo Energia interna, Pressão, Volume, Entropia e Temperatura. Matematicamente, essa relação pode ser dada por [5]:

$$\gamma = E + PV - TS, \quad (1)$$

onde, γ é a energia superficial livre, P é a pressão, V é o volume, T a temperatura e S a entropia. Esse tipo de relação é importante por ajuda a entender o crescimento do grão em alguns casos. Por exemplo, quando se aumenta a temperatura do grão, sua energia superficial aumenta e com isso o grão tende a aumentar de tamanho para diminuir essa energia superficial e voltar ao equilíbrio.

Outra maneira de descrever a energia superficial é utilizando a relação angular entre o plano da superfície e o plano de empacotamento [5]. Isso significa que a energia superficial varia em função de um ângulo θ , ou seja, matematicamente:

$$\gamma = f(\theta) \quad (2)$$

onde θ é o ângulo entre o plano da superfície e o plano de empacotamento. Esta função varia de uma que energia superficial pode adquirir um valor mínimo como mostrado na Figura 2(a). Os planos cristalinos tendem a se estruturar nesses mínimos de energia.

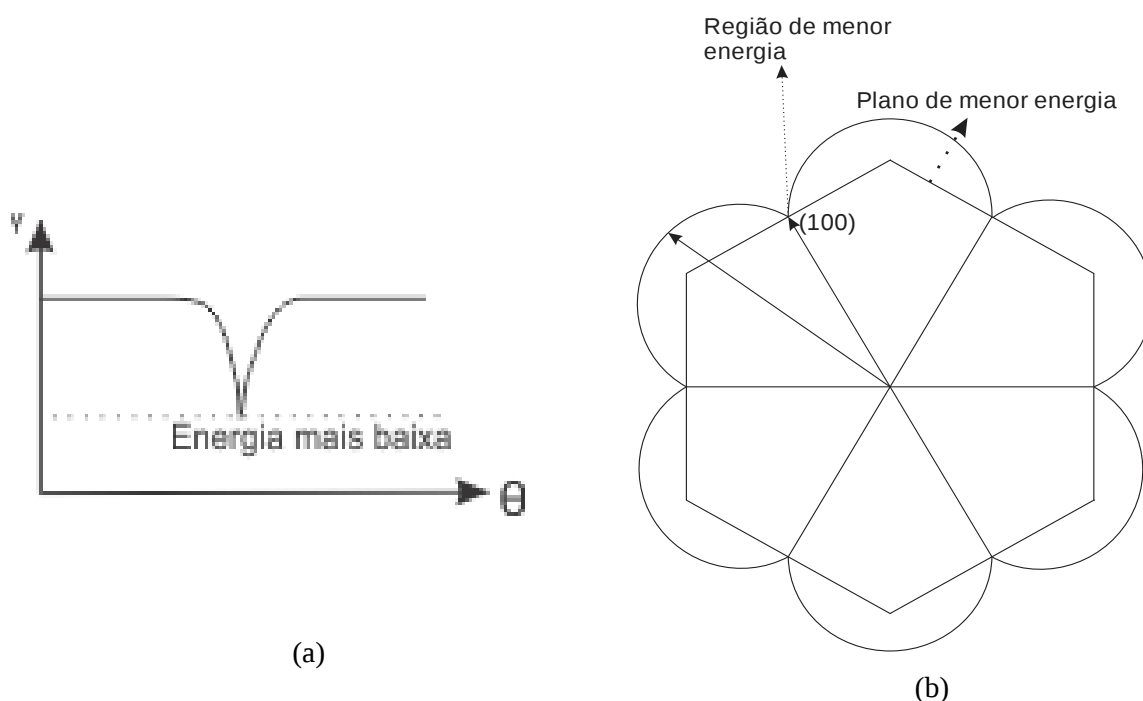


Figura 2 (a) Varia da energia em função da inclinação. (b) Esquema do Wulff Plot

É possível construir um cristal que possua todos os planos superficiais com a menor energia. Essa configuração recebe o nome de Gráfico de Wulff e pode ser representada graficamente na Figura 2(b). Tomando como exemplo materiais cúbicos de face centrada (CFC), a estrutura de Wulff é formada por planos $\{100\}$ e $\{111\}$ [5].

A visão termodinâmica, como mostrado pela equação (1), é interessante quando se quer entender o crescimento de um grão em uma estrutura com muitos cristais. Já a visão do Wulff Plot é importante para se entender a formação de um cristal isolado de todos os outros.

Os materiais que possuem configuração com muitos cristais são chamados de materiais policristalinos [3]. A característica marcante de estruturas policristalinas é a grande quantidade de contornos de grão. Os contornos de grão são regiões que delimitam o grão do seu vizinho. A rotação que um grão possui em relação ao seu vizinho é conhecida como desorientação, existindo dois tipos de desorientação: Inclinação, que é mostrada na Figura 3(a), e torção, que é mostrada na Figura 3(b). Geralmente cristais apresentam as duas estruturas ao mesmo tempo [5].

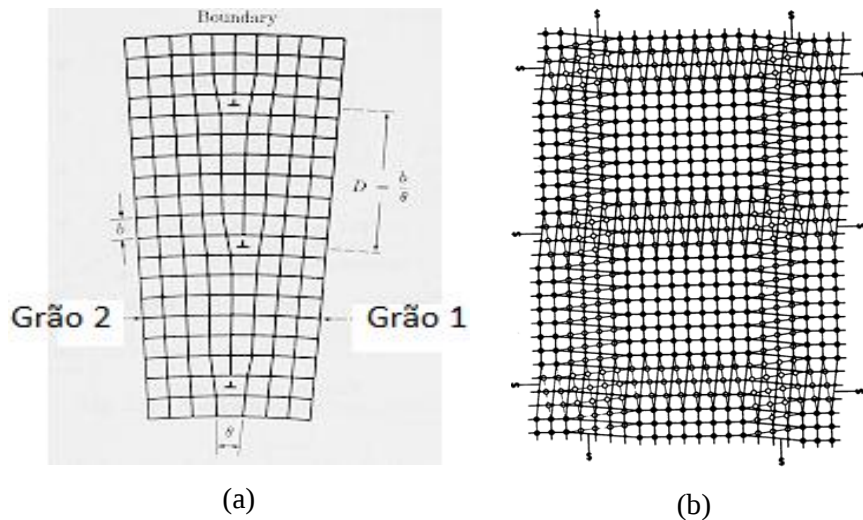


Figura 3 (a) Desorientação por empilhamento de discordância (Adaptado de [8]). (b) contorno de grão para grão racionados (adaptado de [9]).

Grãos que possuem desorientação de 0° a 15° são conhecidos como desorientação de baixo ângulo. Contorno acima de 15° são conhecidos como contornos de alto ângulo e como consequência possuem contornos com alta energia [10].

A energia do contorno, para baixos ângulos, é a quantidade de discordância por unidade de área dentro do contorno [5, 11]. Isso depende da distância entre as discordâncias, como é mostrado na Figura 3(a). Entretanto, conforme a desorientação aumenta, as discordâncias vão se aproximando umas das outras (a distância D da Figura 3 diminui) e assim aumentando a densidade de discordâncias. Porém, acima de 10° a 15° , o espaçamento entre as discordâncias é tão pequeno que estas se sobrepõem, sendo impossível diferenciar uma discordância da outra. A consequência é que acima de 10° - 15° a energia do contorno é praticamente independente da desorientação.

Um tipo especial de contorno de alto ângulo é conhecido como *contorno de macla*. Contornos de maclas são regiões **dentro do grão** onde houve uma mudança de orientação dos planos cristalinos, como mostrado na Figura 4, para se diminuir a energia superficial livre do contorno de grão. Os contornos de maclas possuem uma desorientação em torno de 60° [5, 12].

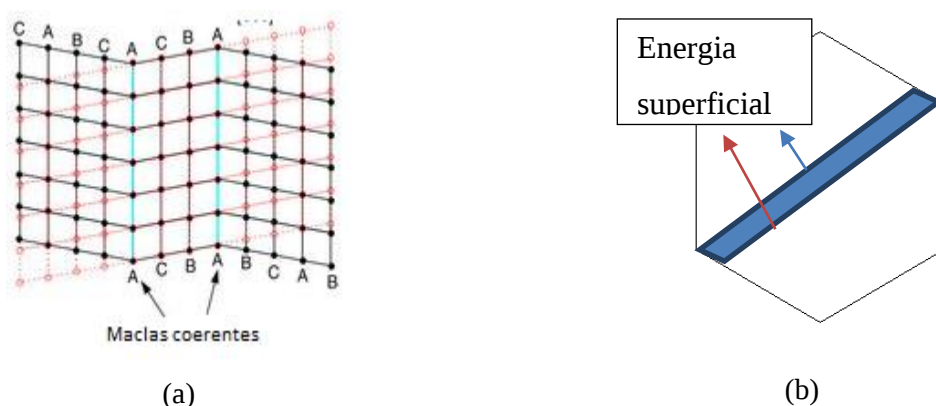


Figura 4 Esquema simples mostrando, em azul, dois contornos de maclas. Adaptado de [13].

Um grão cresce quando há movimentação do seu contorno em uma determinada direção [6, 5, 14, 7]. Para que os contornos comecem a se mover, é necessário fornecer energia térmica, o que aumentará a entropia e consequentemente diminuirá a energia livre de Gibbs [15, 5, 16]. A rigor, um material policristalino não está em equilíbrio, pois sistema sempre tentará diminuir sua energia livre. Assim, materiais policristalinos estão em equilíbrio meta estável.

Caso o grão apresente uma morfologia hexagonal, é dito que o grão está em equilíbrio e seus contornos não apresentam nenhuma curvatura, o que indica um contorno é estável¹, como mostrado na Figura 5. Qualquer grão que possua menos de seis lados tenderá a ser engolido por seus grãos vizinhos e todo grão com mais do que seis lados tenderão a consumir seus vizinhos. A curvatura do contorno de grão indica uma diferença de pressão de maneira que o contorno caminha de dentro para fora.

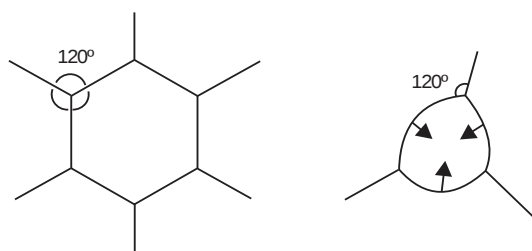


Figura 5 Grão estável com seis lados e grão instável com três lados.

¹ No caso, está sendo considerado um crescimento colunar e por isso analisando a grão em duas dimensões.

Segundo Nix [14] e Carel [7], a diferença de pressão aparece no momento da coalescência dos primeiros núcleos no substrato. Durante o processo de nucleação, os núcleos crescem até que atinjam tamanho suficiente para que se mantenham estáveis [7]. Esta etapa recebe o nome de ilha. Quando duas ilhas se encontram, as superfícies se unem para tentar diminuir a energia livres, gerando o contorno de grão. A Figura 6 mostra o processo de formação do contorno de grão. Na medida em que o módulo de elasticidade depende da orientação cristalina, a energia acumulada em cada grão depende de sua orientação, sendo esta a força motriz para movimentação dos contornos de grão, gerando crescimento do grão. O processo descrito no artigo de Carel [7] é baseado em deposição utilizando evaporadoras, mas pode ser estendido para outros métodos de deposição.

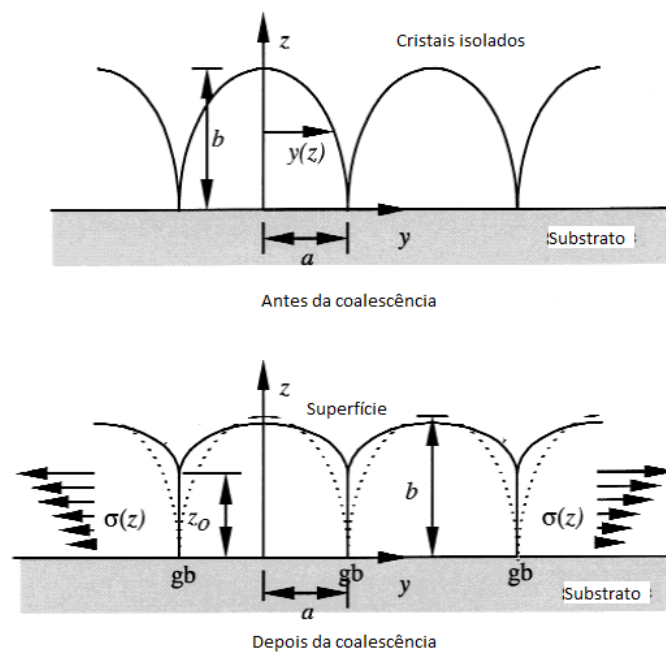


Figura 6 Processo de criação de tensão residual no grão. Adaptado de [14].

A Figura 7 mostra um contorno de grão onde se adotou o modelo atômico de bolas de bilhar. Para que o contorno se mova, é necessário que os átomos se movimentem de um grão para outro. Além disso, se o processo de deposição continua e a espessura do filme aumenta, a tensão dentro do grão tende a relaxar por causa da mobilidade dos adátomos [6]. Fatores como, modo de vibração normal do átomo, probabilidade de acomodação no grão vizinho e densidade superficial de átomos, são importantes para entender o fluxo atômico entre grãos. Alguns cálculos, para $\Delta G \ll RT$ [5], mostram que a velocidade com que o contorno de grão se movimenta depende de um parâmetro chamado de **mobilidade**, de maneira que essa velocidade é dada por [6, 5]:

$$v = M \frac{\Delta G}{V_m} \quad (3)$$

onde M é conhecido como mobilidade e é dado por:

$$M = \frac{P_2 \sigma_1 f_1}{RT} \exp[-(\Delta H_a - T\Delta S_a)/RT] \quad (4)$$

onde P_2 é a probabilidade de acomodação do átomo no segundo grão, f_1 é a frequência de saltos dos átomos, ΔG é a variação da energia de Gibbs, ΔH_a é a entalpia de ativação e ΔS_a é a entropia de ativação.

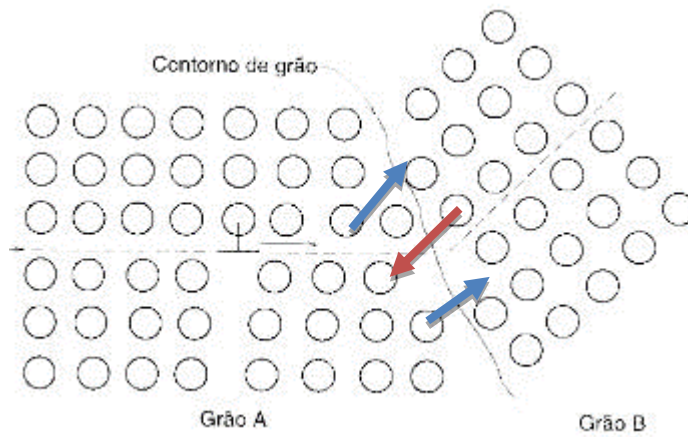


Figura 7 Mostra fluxo atômico entre dois grãos. Adaptado de [17].

A partir da equação (4) é possível ver que a mobilidade é dependente da temperatura. Assim, quanto maior a temperatura, maior a mobilidade do contorno de grão. Além disso, a frequência de saltos e a probabilidade de acomodação para grão vizinho são fatores que influenciam na mobilidade do contorno de grão.

Analisando de forma mais direta, e assumindo que o grão tem um diâmetro médio D , a taxa (T_v) para o crescimento do grão é proporcional a mobilidade e inversamente proporcional ao diâmetro D do grão, ou seja [5]:

$$T_v = \alpha M \frac{2\gamma}{D} \approx \frac{dD}{dt} \quad (5)$$

onde α é uma constante de proporcionalidade. Utilizando o processo de interação, é possível encontrar uma expressão matemática que tenta prever o crescimento do tamanho de grão médio em função do tempo. Essa expressão é:

$$D = \sqrt{D_0^2 + 4\alpha M \gamma t}$$

Experimentos têm mostrado que o tamanho médio de grão é proporcional à uma equação exponencial dependente do tempo [6, 7]:

$$D = K' t^n \quad (7)$$

onde K é uma constante que depende da temperatura e $n = \frac{1}{2}$ para metais puros ou para materiais em altas temperaturas. Esse raciocínio, mesmo que com uma grossa aproximação, só é válido para um regime chamado de crescimento homogêneo de grãos. Este modelo é utilizado em estudo de crescimento de grão tridimensional, podendo também ser utilizada em aproximações de duas dimensões, como é o caso de filmes finos. Uma aproximação bidimensional quando se lida com grão em estruturas colunares. Quando isso acontece, o contorno de grão só se move ao longo do substrato. Este tipo de estrutura é encontrado em filmes finos.

Thompson [6] considera dois diâmetros para o tamanho de grão em filmes finos: tamanho de grão em relação à espessura do filme, que aqui será chamado de D_v e tamanho de grão em relação à vista superior do filme, que aqui será chamado de D_h , ou simplesmente **d**. Essa nomenclatura pode ser melhor compreendida observando-se a Figura 8. Segundo o artigo de Thompson [6], dependendo do tipo de substrato, um crescimento colunar pode ser observado em deposições com temperatura entre 0,2 e 0,3 do ponto de fusão material depositado.

O crescimento de grão em filmes finos, seja o grão colunar ou equiaxial, obedecem ao “Efeito de Espessura da Amostra” (*Specimen Thickness Effect*), que propõem uma aproximação de $D_h \approx 1,5D_v = 1,5d$, onde **d** é a espessura do filme fino [7]. Quando o tamanho de grão **d** chega ao valor aproximado da espessura, o movimento do contorno começa a diminuir e tende a parar [6].

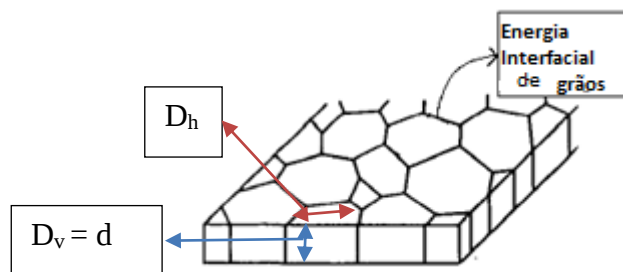


Figura 8 Estrutura policristalina. Adaptado de [6].

Thompson [6] também afirma que a mobilidade do contorno pode ocorrer durante a deposição. Isso acontece porque a mobilidade do contorno de grão é dependente da temperatura, como foi visto na equação (4). Durante a deposição, pode-se alcançar temperatura em torno de 80°C, devido às

colisões dos íons com a superfície do filme em crescimento, facilitando o movimento do contorno de grão.

Em filmes finos, pode ser considerado crescimento anormal quando o grão continua a crescer mesmo depois que $1.5D_v$, como pode ser visto na Figura 9. Nesse tipo de crescimento, alguns grãos expandem seu domínio a custas dos grãos menores, podendo esse crescimento acontecer somente em orientações privilegiadas. Geralmente os planos mais empacotados são os que fornecem menor livre energia superficial. Normalmente, quando se utiliza a técnica de evaporação térmica em substratos amorfos, planos (111) geralmente são encontrados em crescimento secundário para materiais CFC [18]. Porém, alguns trabalhos [19] mostram que filmes depositados a 77K podem apresentar uma orientação (001) para crescimento secundário.

Quanto mais ligações feitas entre os átomos, menor será a livre energia superficial. Assim, planos como (001), (110) e (111) devem apresentar menor energia superficial e por isso são normalmente encontrados em materiais CFC [5]. Além disso, a energia entre os grãos e a energia entre o substrato e o ambiente (superfície do filme) também têm papel importante no crescimento do grão. Dessa maneira, para filmes finos, a taxa de crescimento de grão pode ser dada por uma forma adaptada da equação (5) [6]:

$$\frac{dr_s}{dt} = M \left[\frac{(\gamma_s^* - \gamma_s)}{h} + \frac{(\gamma_i^* - \gamma_i)}{h} + \gamma_{gb} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right) \right] \quad (8)$$

onde r_s é o raio que sofre aumento, r é o tamanho do grão inicial, M é a mobilidade, $\bar{r}$ é o tamanho médio dos grãos com crescimento normal, h é a espessura do filme, γ_{gb} é a energia média do contorno de grão, γ_i é a energia entre o filme e o substrato (lembrando que esta energia depende da orientação) e γ_s é a energia da superfície entre o filme e o ar. As energias com um asterisco em cima representam o valor médio.

Thompson [6] afirma que em filmes finos, o tamanho de grão tende a aumentar até que o diâmetro seja proporcional à espessura do filme. Uma vez que o filme atinge uma estrutura colunar o crescimento deve parar. Todavia, crescimentos anormais são mais intensos em amostras mais finas, sendo restritos a algumas orientações. Existem ainda simulações que consideram que o tamanho de grão cresce linearmente com a espessura para uma taxa de deposição constante, onde não são considerados crescimentos secundários [20]. Assim, ainda há uma forte discussão para compreender os processos de formação de crescimento de grão.

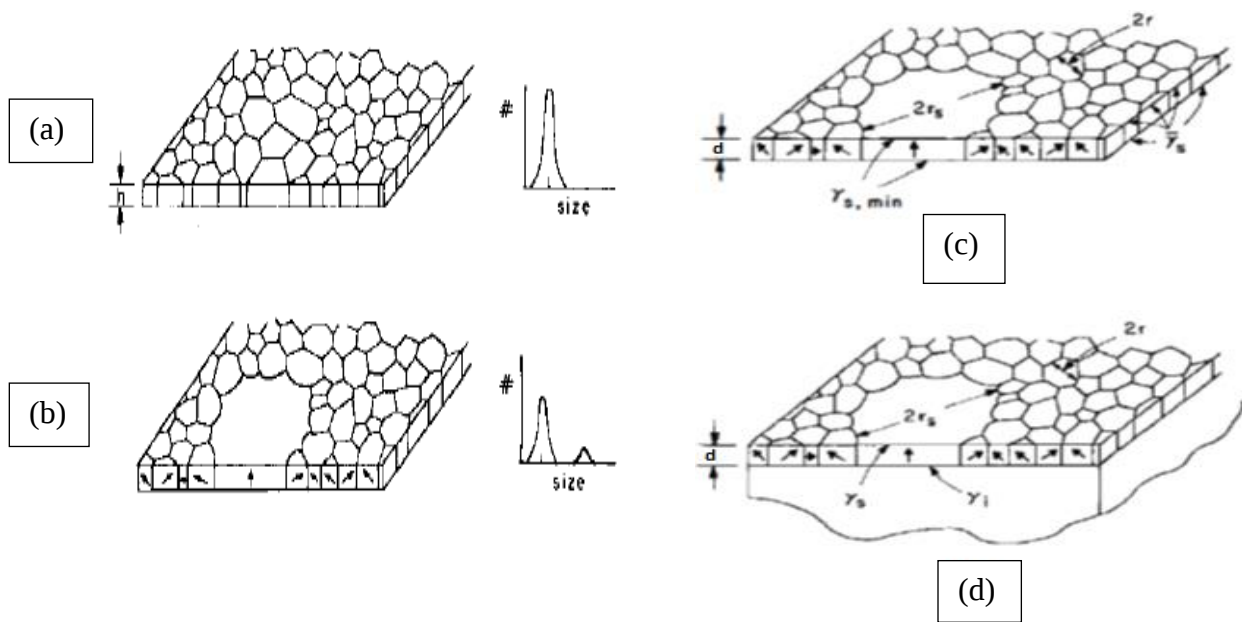


Figura 9 (a) Esquema de distribuição homogênea de grãos com distribuição monomodal; (b) crescimento secundário de um grão com distribuição bimodal; (c) crescimento secundário de um filme que não está preso ao substrato; e (d) crescimento secundário em um filme preso ao substrato. Adaptado de [9].

2.2. A Física da pulverização catódica

A Deposição por Pulverização Catódica (DPC), popularmente conhecida como *sputtering*, é um mecanismo de deposição de filmes finos que se baseia na transferência de energia de um gás ionizado para um alvo, criando um plasma como consequência [21, 22]. Uma das vantagens desta técnica é o bom controle da taxa de deposição, deposição em baixo vácuo, melhor controle na deposição de ligas metálicas.

A DPC consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre dois terminais, um onde fica o substrato e outro onde fica o alvo. Primeiramente se realiza pré-vácuo na câmara, em seguida se enche a câmara com um gás inerte, normalmente argônio, em baixa pressão e aumenta-se gradativamente a diferença de potencial entre o anodo e o catodo. Assim, os elétrons que estão no gás sofrem uma aceleração cada vez maior em direção ao substrato. Em determinado instante, os elétrons têm energia cinética suficiente para arrancar um elétron da camada de valência do Ar, transformando o átomo inerte em um íon. Este elétron que é arrancado do átomo de Ar^+ colide com outro átomo de Ar que também libera outro elétron, gerando assim um efeito cascata. O íon de Ar^+

será acelerado na direção do potencial negativo, onde se encontra o alvo. Os átomos de Ar^+ colidem com o alvo, transferindo momento, realizando erosão no alvo e gerando energia térmica [23]. A colisão dos íons de Ar^+ com o alvo faz com que o material seja ejetado por meio de transferência de energia.

Porém, somente a diferença de potencial gera taxas de deposição baixíssimas. Para isso, é necessário aplicar um campo magnético constante, preferencialmente paralelo a superfície do alvo, com o intuito de confinar os elétrons e os íons sobre uma determinada região do alvo de maneira a aumentar a taxa de erosão. Por causa da força magnética descrita por Lorentz, os elétrons descrevem movimentos helicoidais em torno do alvo sustentando o plasma, como mostra na Figura 10. Estes sistemas comerciais são chamados de **sistema de pulverização catódica assistida por campo magnético constante**, ou mais comumente por *magnetron sputtering* (MS).

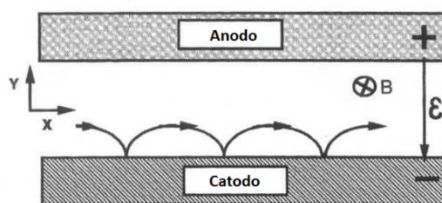


Figura 10 Esquema para confinamento de elétron. Adaptado de [22]

Quando se deseja depositar materiais cerâmicos ou não condutores é necessário a utilização de campos elétricos alternados. Neste caso, se utiliza deposição por **rádio frequência** (RFMS), onde um campo elétrico alternado é aplicado com frequências superiores a 50KHz. A frequência utilizada normalmente é de 13,56MHz, conforme norma do departamento de comunicações dos EUA.

2.3. Estudo microestrutural em filmes finos de cobre

O cobre é um material largamente empregado na indústria microeletrônica em diversas áreas. Porém, para circuitos integrados em produção de larga escala e baixo custo, como componentes eletrônicos micrométricos, o Cu tem se tornado uma das alternativas para, por exemplo, evitar efeitos de atraso de sinal devido à alta resistência-capacitância (*resistance-capacitance*) das junções de Al mais utilizadas. As junções de Cu reduzem o atraso e ainda aumentam a densidade de corrente em baixas voltagens, compensando o investimento [24].

Justificativas como essas têm levado ao estudo da produção e caracterização de Cu por meio de diversas técnicas. Alguns resultados na literatura mostram que a deposição de filme fino de Cu, utilizando o MS, aumenta a rugosidade conforme se aumenta a espessura do filme fino [25]. Também é possível encontrar que a rugosidade e o tamanho de grão aumentam com a potência de deposição, com o aumento da pressão de Ar dentro da câmara [26] [27], e que a rugosidade do filme fino aumenta com o aumento da temperatura [28].

Além de aumentar a aderência dos filmes, a deposição com Bias leva a uma contaminação de Ar no filme fino. Os átomos de Ar no filme fino funcionam como um precipitado, impedindo o movimento do contorno de grão. Desta forma, mantendo a temperatura do substrato a 6°C, quando o Bias de -75V DC é aplicado em uma taxa de deposição a 8nm/s (Usar o SI), foram registrados tamanhos de grãos de 70nm com uma distribuição lognormal. Para este caso, o crescimento de grão foi limitado pelo aumento do Bias [29].

Já outros autores, como Dahlgren, estudaram maneiras de se conseguir um grão pequeno e uniforme [19]. Um monitoramento do crescimento de grão de Cu depositado a temperatura ambiente e a temperaturas abaixo da temperatura ambiente. É relatado que o grão cresce a temperatura ambiente mesmo que tenham sido depositados com um potencial aplicado no substrato (Bias) de -20V DC e a uma temperatura de -14°C.

A deposição em temperatura ambiente pode levar a uma temperatura de 90°C [30] na superfície do substrato. Isso pode induzir um crescimento secundário do tamanho de grão. Além disso, para filmes de Cu em um substrato oxidado de Si, alguns autores têm encontrado que a energia térmica fornecida pela temperatura ambiente (~300K) é suficiente para mover os contornos de grãos do filme de Cu. Como consequência, há uma evolução temporal do tamanho de grão, assim como da textura. Tanto Dahlgren [19], como Kohama [31], encontram uma evolução microestrutural do tamanho de grão com o tempo. Dahlgren encontra essa evolução armazenando os filmes fino de cobre em baixa temperatura. Já Kohama observou uma evolução microestrutural a temperatura ambiente.

No trabalho de Kohama [31], cobre foi depositado sobre diversos materiais: SiO₂, Ta, Ta/TaN, safira e TaN/Ta, em temperatura ambiente. Foi observado crescimento de grão a temperatura ambiente após a deposição até que se alcance uma estabilização. Para a amostra de Cu/SiO₂, observou-se um crescimento do grão em temperatura ambiente até 100 dias após a deposição do cobre, além de uma orientação preferencial em (100) e (111). Este resultado sugere um crescimento secundário, já que os planos (100) e (111) possuem menor energia livre superficial e geralmente são

encontrados em crescimento secundário para materiais CFC [18] [6]. Outros trabalhos [32] também mostram a presença de texturas (111), (200), (220), (311) em substrato de silício oxidado.

2.4. Mecanismos de deformação plástica

Quando se faz necessário, um material pode ser submetido a um teste chamado de ensaio de tração. Neste tipo de ensaio, coloca-se o material teste em sistema com capacidade de esticar a amostra enquanto se mede a deformação, fornecendo a relação entre a tração e a deformação do material. Em sua grande maioria, os materiais testes têm um formato de osso e são chamados de corpo de prova ou CP [33]. Sabe-se que a tensão (σ) suportada pelo material é dada pela força sobre a área, ou seja, $\sigma = F/A$. Já a deformação engenharia é dada por [33]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0}, \quad (9)$$

onde ε é a deformação, L_0 é o comprimento inicial, L é o comprimento final e ΔL é a variação de comprimento. Porém, uma deformação real pode ser entendida como uma sequência infinitesimal de carregamentos que uma amostra é sujeita. Assim:

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{\infty} \lim_{\Delta l \rightarrow 0} \frac{\Delta l_i}{l} = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \quad (10)$$

O que vem sendo estudado na literatura é a influência que o tamanho de grão traz para os ensaios de deformação. Já é sabido que quanto menor o grão maior será a quantidade de contorno de grão [4], aumentando a fonte de discordâncias. Assim, dependendo do tamanho de grão, alguns fenômenos, com por exemplo nucleação de grão, rotação de grão, deslizamento de grão, migração de grão, podem ser mais comuns em materiais com determinado tamanho de grão [4].

Os materiais com tamanho de grão de $1\mu\text{m}$ até 100nm têm suas propriedades explicadas pela blindagem de grão. A blindagem é uma região gera uma camada em torno do grão que serve como fonte de discordâncias. Quando os grãos vão de 100nm a 20nm , o deslizamento de discordâncias deixa de ser tão importante e outros fenômenos começam a se tornar mais significativos na deformação do material, como por exemplo deslizamento de grão e rotação de grão. Quando se trabalha com materiais que tenham tamanho de grão menor que 1nm , começa-se a migrar de um regime nanocristalino para um regime de material amorfo, sendo esse o regime menos

compreendido [4]. Desta maneira, é interessante entender um pouco mais sobre os diversos mecanismos que controlam as deformações.

Um das soluções para se estudar o comportamento de deformações, em materiais policristalinos manométricos, é a construção de CP com dimensões micrométricas ou nanométricas. Uma das grandes vantagens de se utilizar os MEMS é a capacidade de se obter diversas amostras em uma pequena região do substrato, possibilitando um bom levantamento estatístico [34]. Diferente do CP macro, o ensaio micrométrico permite testar mais de um CP ao mesmo tempo, sendo possível avaliar a evolução dos mecanismos de deformação plástica e uma grande quantidade de dados por cada substrato ([34] [35] [36] [37] [38]).

No artigo publicado por Wang, et al. [38], observa-se tensões na ordem de 1300 MPa em filmes finos de Pd, onde se tem um tamanho de grão da ordem de $25,6 \pm 5,7\text{nm}$. Já no artigo de Coulombier, et al. [36], foi observado um tamanho de grão da ordem de 150 a 200nm registrando-se uma tração máxima de 850 MPa. No que se refere ao deslizamento de grão, diversos estudos vêm apontando-o como o principal contribuinte para as deformações por fluência em tamanho médio de grão de 20nm [39] [4] [37]. Já alguns autores afirmam que a barragem de discordâncias geradas pelas maclas foram as justificativas para a alta tensão suportada pelo material, ou seja, a discordância encontra dificuldade em atravessar a macla e por isso o material se torna mais dúctil [38].

O diagrama esquemático dos CP pode ser encontrado na Figura 11. Da mesma forma que em um CP macroscópico, é necessário saber a deformação que o material está sendo submetido. Para isso, é necessário se construir “dentes” na estrutura para servir de marcação, de maneira a permitir a medida da deformação, como é mostrado na Figura 11.

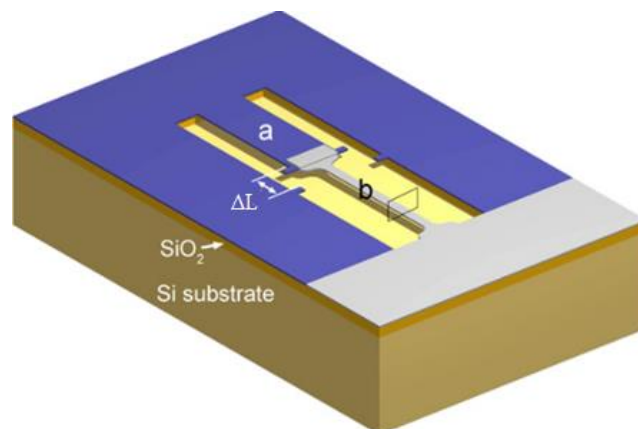


Figura 11. Esquema de corpo de prova micrométrico. Na figura, *a* é o atuador, *b* é o copo de prova, e ΔL é a deformação. Adaptado de [38]

Existem algumas maneiras de se caracterizar a tensão suportada pelo material em dispositivos micrométricos. Pode-se destacar umas delas pela equação (11) [36]:

$$\varepsilon^{total} = \varepsilon^{mec} + \varepsilon^{des} = \ln\left(\frac{L_0 + \Delta L}{L_0}\right) \quad (11)$$

onde ΔL é o comprimento deformado, L_0 é o comprimento inicial do CP de cobre. O material azul mostrado na Figura 11 é chamado de atuador. Como é sugerido por André et. All, [35] o atuador é depositado em alta temperatura para que gere uma tensão residual pela diferença entre o coeficiente de expansão térmica entre o atuador e a camada de sacrifício. Essas tensões residuais são responsáveis por gerarem deformações no material teste a partir da remoção da camada de sacrifício, que pode ser por exemplo óxido de silício. Assim, quando houver um equilíbrio entre a força do atuador e a tensão suportada pela amostra teste, a tração suportada por cada material será:

$$\sigma = E_a \frac{S_a}{S} \left[-\varepsilon_a^{mis} + \ln\left(\frac{L_{a0} + \Delta L}{L_{a0}}\right) \right] \quad (11)$$

onde E_a é o módulo de Young do atuador, S_a e S são as áreas da seção transversal do atuador e da amostra respectivamente, ε_a^{mis} é a deformação de desencontro do atuador (proveniente da diferença de temperatura entre o atuador e a camada de sacrifício durante a deposição), L_{a0} é o comprimento inicial do atuador. O material escolhido para ser o atuador foi o nitreto de silício (Si_3N_4), pois tem boa adesão ao substrato e suas propriedades para esse tipo de teste são razoavelmente conhecidas [40] [35] [34]. Para a deposição do Si_3N_4 , três tipos de técnicas podem ser utilizadas: um alvo de Si_3N_4 com a deposição feita utilizando-se gás de Argônio; um alvo de Si_3N_4 com a deposição sendo feita com gás de nitrogênio o de silício com a deposição sendo feita com gás de nitrogênio [29]. A estrutura cristalina do Si_3N_4 é hexagonal compacta [12]. A forma como se produz Si_3N_4 muda suas propriedades físicas, por exemplo, no artigo de Hirohata [29] uma estrutura cristalina para o nitreto de silício só aparece quando se aquece o substrato acima uma temperatura de 1273 K, sendo esse filme feito com um alvo de silício e sputtering de nitrogênio. Abaixo dessas temperatura, para esse tipo de crescimento, foi observado que o Si_3N_4 tem uma estrutura amorfa. Já no artigo de Kim [41] é feita uma deposição com uma mistura de Ar:N_2 . Estudou-se como as propriedades do Si_3N_4 mudavam com a deposição por MS variando o *bias* do equipamento. No trabalho de Kim, foi encontrado que quanto menor é o valor do *bias*, menos rugosa é a superfície. Do mesmo modo, a situação de deposição ideal para se obter a melhor tração seria encontrada em torno de 1200K utilizando um alvo de Si_3N_4 e gás de Ar. Para os testes que se deseja fazer não há necessidade de que o Si_3N_4 possua uma estrutura cristalina, sendo a temperatura de deposição de 800°C.

3. Materiais e métodos

3.1.1. Equipamento de pulverização catódica

A pulverização catódica com *magnetron sputtering* (MS) foi escolhida para a deposição de filmes finos pela sua praticidade, por não necessitar de ultra alto vácuo durante a deposição, por fácil controle da energia de deposição e por gerar menos energia térmica (calor) nos substratos durante a deposição. De outra forma, o calor transferido em evaporações térmicas com altas taxas de deposição interfere diretamente na homogeneidade e tamanho de grão dos filmes produzidos [42]. Além disso, a deposição por MS é extensamente empregada na indústria, de maneira que o estudo de deposição desse trabalho pode contribuir para melhor compreensão das condições de deposição para filmes de cobre em dispositivos microeletrônicos. Na Figura 12 é proposto um esquema da câmara de deposição utilizada neste experimento.

Explicados alguns conceitos físicos (Capítulo 2), é importante esclarecer que o equipamento de MS é fabricado sob encomenda pela empresa *AJA International* e instalado no Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas (LabSurf) do CBPF.

Antes da deposição é necessário realizar um vácuo base na câmara principal, da ordem de 1×10^{-7} Torr (1×10^{-5} Pa). Usando um sistema de bombeamento com bomba turbo molecular, é possível controlar a pressão dentro da câmara a partir de uma válvula gaveta. Quanto melhor o vácuo base, menor a contaminação e rugosidade dos filmes devido a presença de outros gases dentro da câmara. Além disso, um bom vácuo é necessário para que haja um bom livre caminho médio entre o alvo e o substrato.

Para se colocar o substrato dentro da câmara de MS, é utilizada uma câmara de carregamento com um manipulador linear magnético. A amostra é colocada na ponta do manipulador magnético, que fica dentro da *Load Lock*, e se aguarda que o vácuo se iguale ao nível do vácuo da câmara principal. Em seguida é realizada a transferência para o anodo do equipamento. O nível de vácuo dentro destas câmaras é controlado com sensores independentes.

A câmara de MS utilizada possuiu 5 magnetrons, podendo conter 5 diferentes alvos com 5cm de diâmetro cada um. Um sistema automatizado posiciona o porta-substrato sobre um dos

magnetrons escolhidos para realizar a deposição. Os gases de deposição (argônio neste caso) são introduzidos na câmara através de controladores de fluxo de massa (MFCs) com sensibilidade de até $1\text{cm}^3/\text{min}$ e a pressão da câmara mantida através do controle automático da abertura da válvula gaveta da bomba turbo. Com o substrato na posição e a pressão parcial de argônio estabilizada, a fonte de corrente DC é acionada, o plasma acende iniciando a pulverização do alvo de cobre. Um obturador pneumático (*shutter*), sobre o magnetron, permanece fechado durante um tempo de limpeza do alvo. Após este tempo pré-programado, o obturador é aberto e se mantém assim durante todo o tempo de deposição programado no sistema, até que a espessura desejada do filme seja alcançada.

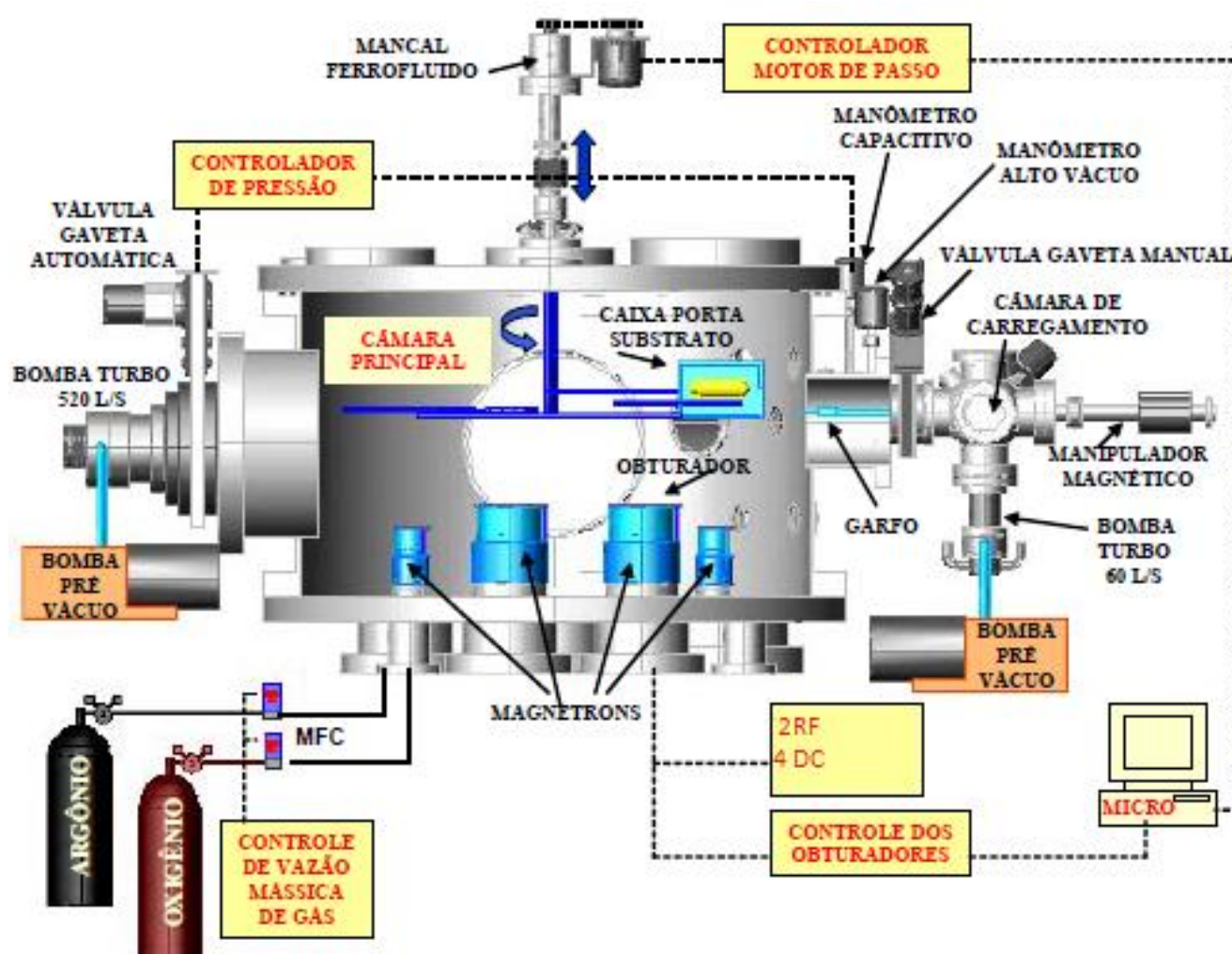


Figura 12 Esquema dos componentes do equipamento de pulverização catódica do CBPF. Adaptado de [23]

Na Figura 13 é apresentado um esquema em corte do magnetron utilizado. O campo elétrico é gerado entre a blindagem (anodo, que está aterrada) e o alvo, que está ligado ao polo negativo da fonte de corrente. As linhas de campo magnético (linhas verdes) gerados por ímãs permanentes tendem a ser paralelas à superfície do alvo em uma região específica (disco verde). É nesta região onde o confinamento magnético dos íons e do plasma é máximo, gerando uma erosão da superfície do alvo durante o processo de deposição. Ainda na figura se observam os dois tubos que servem pra refrigeração do alvo e os isoladores elétricos do catodo. Um computador com interface USB através de um software na plataforma LabView controla os seguintes dispositivos do sistema durante a deposição automática dos filmes: as fontes de potência de RF e DC; a válvula gaveta automática da bomba turbo; o controle de vazão mássica dos gases de processo; o braço mecânico giratório do porta-substrato; a abertura e fechamento dos obturadores (shutters) e a fonte de aquecimento do substrato.

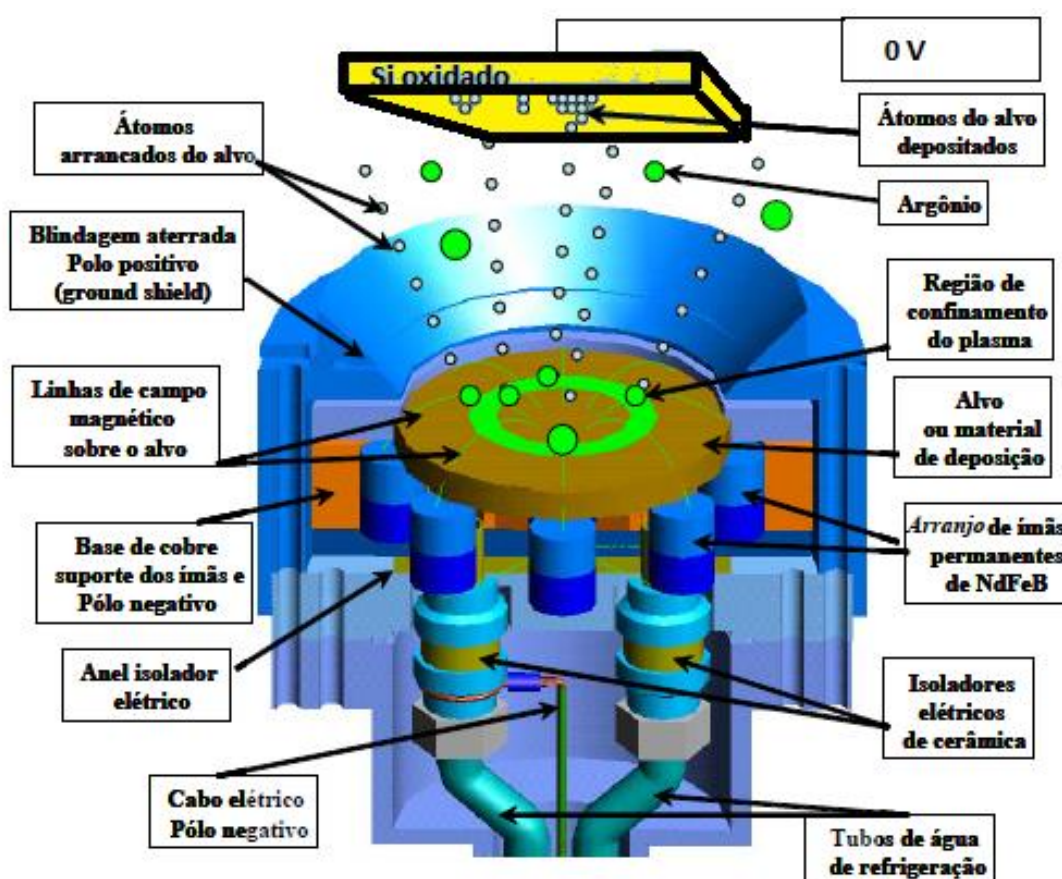
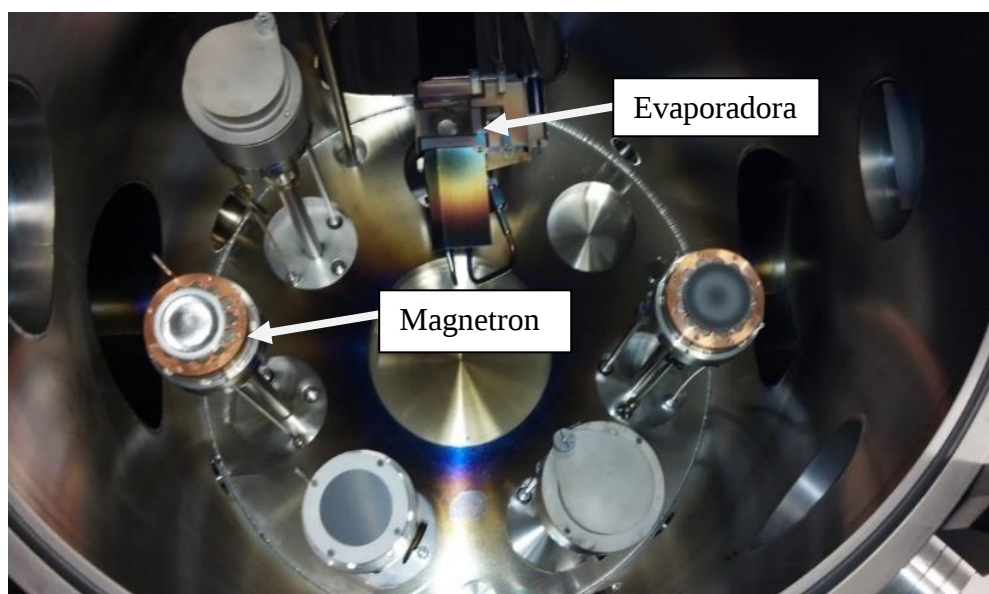


Figura 13 Esquema do magnetron. Adaptado de [23]

A Figura 14 mostra uma foto do interior da câmara de vácuo Figura 14(a) com os 5 magnetrons e do sistema de vaporização catódica *Sputtering* AJA Figura 14 (b). É possível notar, na Figura 14(a), dois magnetrons montados com shutter e 3 magnetrons desmontados, com os alvos amostra. Nesta câmara, um evaporador térmico por feixe de elétrons (*electron-beam*) também está instalado. A câmara é composta por janelas com proteção que permitem o acompanhamento visual da deposição.



(a)



(b)

Figura 14 Fotografia do equipamento de pulverização catódica. (a) dentro da câmara principal, (b) todo o equipamento.

3.1.2. Preparação dos filmes de Cobre para estudo de tamanho de grão

Os substratos foram previamente limpos em solução de 10% de Extran, seguido de água deionizada, acetona, álcool isopropílico. Todos, em sequência, deixados no ultrassom por cerca de 5 minutos. Utilizou-se substrato oxidado de silício monocristalino, Si(100) dopagem tipo *p*, com espessura de óxido de 2000Å. Utilizou-se uma pressão de trabalho de 5mTorr de Argônio e a pressão de base ficou em torno de 1×10^{-7} Torr, o que corresponde a $1,3 \times 10^{-5}$ Pa. A calibração do equipamento consiste em depositar Cu em um substrato puro de Si e verificar sua espessura após a deposição, fora da câmara principal, utilizando um equipamento de Raio-X. A razão entre a espessura e o tempo de deposição fornece a taxa de deposição. As deposições foram realizadas a temperatura ambiente. Variou-se a corrente de deposição da fonte de potência DC de 30mA até 125mA. Escolheu-se como parâmetro a corrente de deposição pois nela há um melhor controle da quantidade de elétrons que está sendo jogando dentro da câmara para a ionização do gás. Porém, para efeitos de comparação, foi colocada a respectiva potência de deposição. Não se utilizou um potencial de *bias* na deposição do Cu e o alvo de Cu possui 5cm de diâmetro e ficaram a 10 cm do substrato oxidado de Si. A Tabela 1 mostra as condições de deposição dos filmes finos de cobre. A preparação das amostras para MET foram feitas utilizando-se HF 58%. Este procedimento também foi utilizado por Wong et. all. [18]. Outra técnica de preparação consiste na deposição do filme em um substrato monocristalino de sal e posteriormente na dissolução do sal em água deionizada [43].

O procedimento para a preparação de amostras para MET consiste das seguintes etapas:

1. Riscar o substrato com uma ponta de diamante formando quadrados;
2. Mergulhar o substrato riscado em HF;
3. Esperar o filme soltar do substrato;
4. Utilizar uma grade de MET para pegar os quadrados de cobre que flutuando no HF;
5. Mergulhar a grade com o filme em água destilada para dissolver o HF;
6. Armazenar as grades em vácuo durante 24 horas para total eliminação das moléculas de HF.

Tabela 1. Diferentes condições de deposição de Cu em substrato oxidado de silício.

Corrente (mA)	P(W)	Taxa (Å/s)	Tempo (s)	Espessura(nm)
30	17	0,5	2000	100
50	28	1,3	751	100
75	42	2,0	250	50
100	56	2,7	188	50
125	71	3,3	189	60

Um dos substratos depositados com uma corrente de 30mA foi resfriado em nitrogênio líquido antes da deposição. O processo de resfriamento consiste em prender o substrato oxidado de silício no porta amostra e em seguida mergulhar em um recipiente contendo nitrogênio líquido. Esperou-se até que houvesse uma temperatura de equilíbrio (cerca de dois minutos) e em seguida o substrato foi posto rapidamente na câmara de carregamento de substrato (*Load Lock*). A intenção era comparar com os resultados fornecidos por Dahlgren [19] em seu artigo. Os substratos depositados foram armazenados em um recipiente de acrílico com tampa, mantidos à temperatura ambiente.

Todas as amostras foram mapeadas pela técnica de mapeamento de nano difração (MND) - que será descrita na seção 3.1.3 - com exceção amostra de 30mA resfriada antes da deposição. Esta apresentou contaminação de carbono na amostra durante as tentativas de mapeamento. A tentativa de limpar a mostra por *plasma cleaner* resultou na alteração da estrutura da mesma, inviabilizando esta amostra. A tentativa de reprodução da amostra em N₂ líquido se mostrou inviável, pois os grãos não apresentaram comportamento semelhante. Por isso, não foi dado o prosseguimento na tentativa de produção de amostras resfriadas.

3.1.3. Indexação dos MND

Um microscópio eletrônico de transmissão é um equipamento projetado para gerar uma projeção de uma imagem feita por feixe de elétrons de alta energia através de uma amostra muito fina. O fenômeno de espalhamento deste feixe de elétrons nas estruturas atômicas gera um padrão de difração que pode ser visto na tela de fósforo quando o equipamento é ajustado para tal. O mapeamento de nano difração (MND) consiste em uma varredura por uma região da amostra, coletando o padrão de difração para cada ponto em que o feixe passa, como é esquematizado na Figura 15.

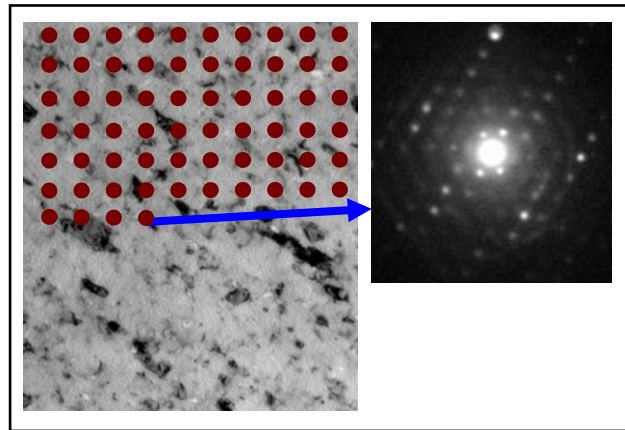


Figura 15 Esquema de um mapeamento de nanodifração para uma liga de Al 7075. Adaptado de [44].

Cada padrão de difração experimental gerado é digitalizado e armazenado em um banco de dados. Para fazer a identificação dos padrões de difração, comparam-se as imagens obtidas com um padrão de difração teórico do banco de dados do programa, conforme esquematizado na Figura 16. Assim, ao final da varredura, e depois de alguns tratamentos de imagens, é possível construir algumas imagens a partir das informações coletadas, como pode ser encontrado na Figura 17.

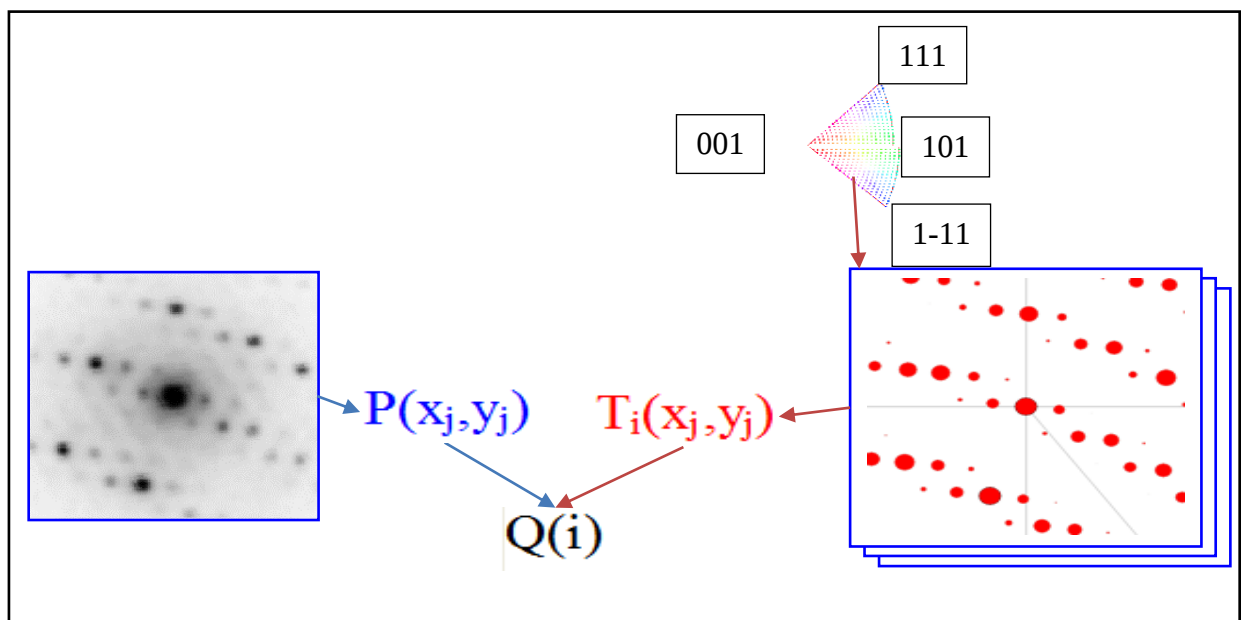
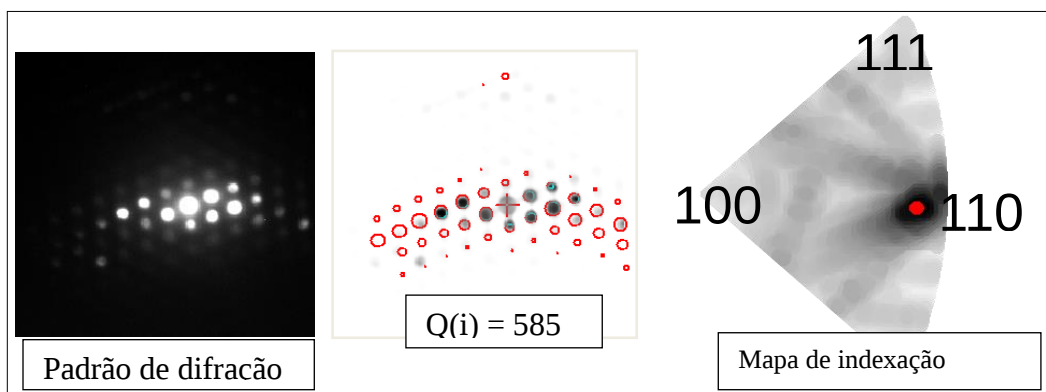


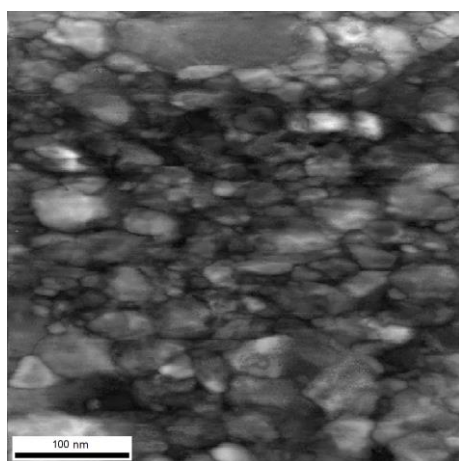
Figura 16 Metodologia utilizada para comparação de padrão de difração obtido no MET e um padrão de um banco de dados. Adaptado de [44].

A função matemática que descreve o fator de indexação, $Q(i)$, é dada pela equação (12), onde o banco de dados do padrão de **difração teórico** é comparado com o banco de dados do padrão de **difração experimental**. Um exemplo de indexação pode ser encontrado na Figura 17(a). A Figura 17(b) mostra uma imagem feita com **fator de indexação**, sendo conhecida como **imagem de fator de indexação**. Utilizando os dados provenientes do MND, é possível identificar qual é a orientação cristalográfica de cada grão, Figura 17(c), onde foi atribuída uma cor para cada direção do plano cristalino.

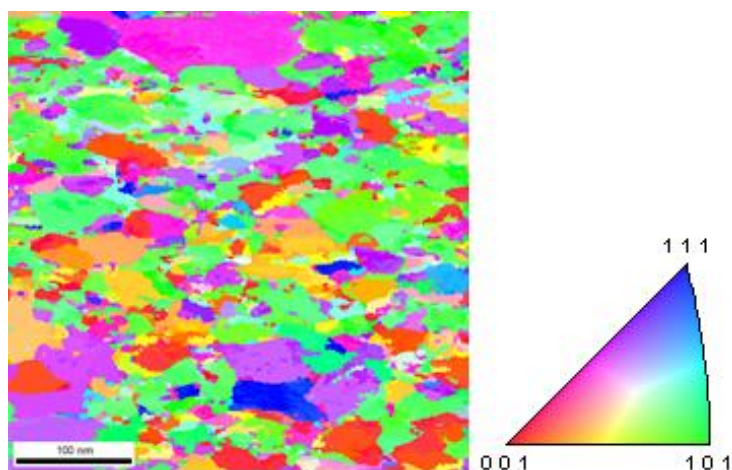
$$Q(i) = \frac{\sum_{j=1}^m P(x_j, y_j) T(x_j, y_j)}{\sqrt{\sum_{j=1}^m P(x_j, y_j)} \sqrt{\sum_{j=1}^m T(x_j, y_j)}} \quad (12)$$



(a)



(b)



(c)

Figura 17. Filme fino de Cu depositado em substrato oxidado de Si. Em (a) exemplo de identificação para um padrão de difração (adaptado de [44]), (b) imagem de fator de indexação e em (c) uma imagem de orientação cristalográfica.

Faz-se importante calcular o valor do índice de confiabilidade (*reliability*) para cada indexação do mapeamento. Para tal, utiliza-se um desvio percentual entre os dois maiores fatores de indexação, como é representado pela equação (19).

$$R = 100 \left(1 - \frac{Q_2}{Q_1} \right) \quad (13)$$

Na Figura 18, é possível encontrar um exemplo do cálculo do índice de confiabilidade para um padrão de difração experimental. Este padrão de difração experimental, quando comparado com vários padrões teóricos de difração, fornece um de fator de indexação máximo de 836. O segundo maior fator de indexação foi 590. A comparação entre estes dois valores, a partir da equação (13), fornece um índice de confiabilidade de 30. A Figura 19, mostra dois exemplos de uma imagem gerada a partir de índices de confiabilidade

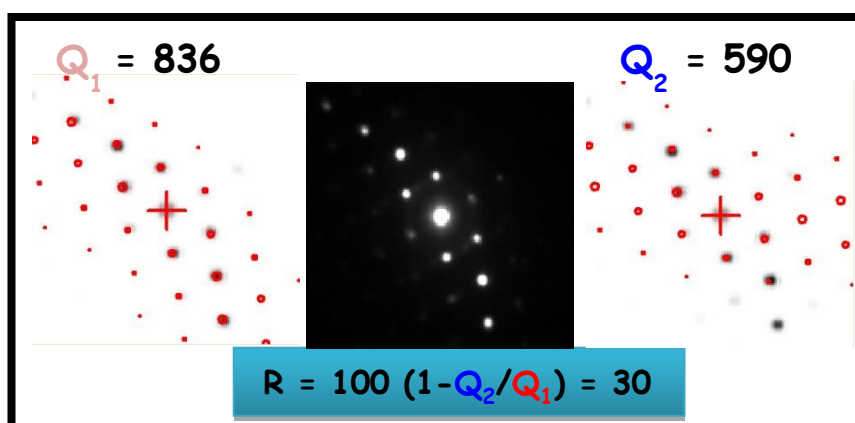


Figura 18 Exemplo para cálculo de índice de confiabilidade [44].

O MND permite colocar mais de uma **fase cristalográfica** no momento da identificação do padrão de difração. Por exemplo, para um dado material, é possível colocar um padrão CFC (cúbico de face centrada) e um CCC (cúbico de corpo centrado) ao mesmo tempo, permitindo encontrar a orientação das duas fases. O programa faz a análise e fornece qual das duas fases cristalográficas tem maior confiabilidade.

Os padrões de difração teóricos podem ser modificados com relação aos parâmetros do material (Cu, Al, Pt), da voltagem de aceleração do elétron e do desvio de excitação do padrão de difração. O desvio de excitação do padrão de difração pode estar relacionado com a espessura da amostra, podendo-se considerar que o espaço recíproco será tanto maior quanto menor for a espessura da amostra, aumentando a quantidade de pontos cortados pela esfera de Ewald e que

serão mostrados no padrão de difração teórico. Para se testar tal suspeita, foi gerado uma imagem de índice de confiabilidade para três valores diferentes de excitação (0,5, 0,8 e 1,5) como se fossem **fases cristalográficas** distintas, como pode ser averiguado na Figura 19. Se a excitação adquirir valores distintos dependendo da espessura, pode-se supor que a variação no índice de confiabilidade está ligado à rugosidade dos filmes de Cu.

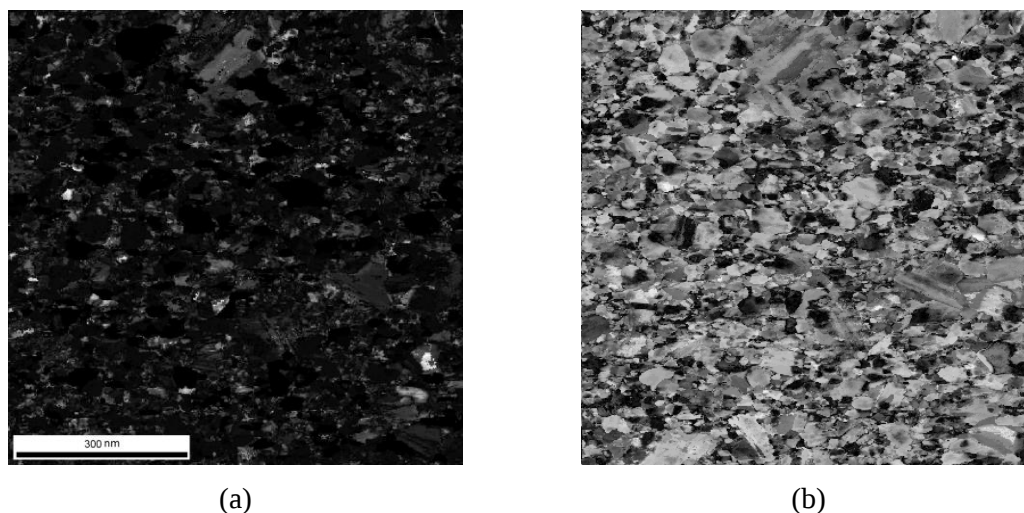


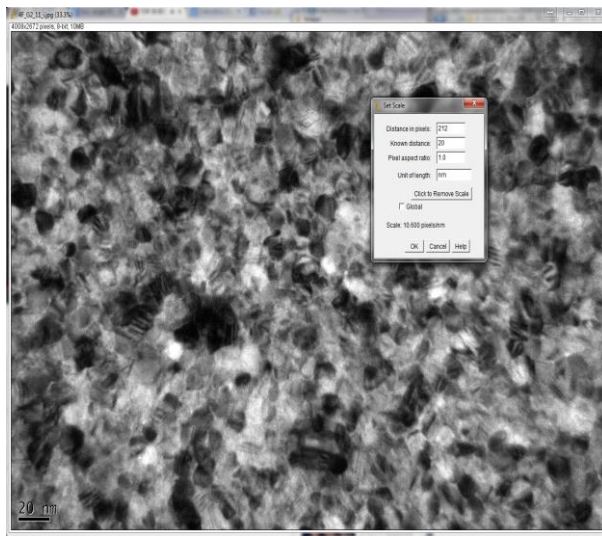
Figura 19. (a) Mapa de índice de confiabilidade em que foi utilizado o padrão com 0,5 de desvio de excitação. Em (b) é mostrado uma figura que foi construída os padrões de excitações de 0,5, 0,8 e 1,5.

3.1.4. Tratamento de imagens por segmentação

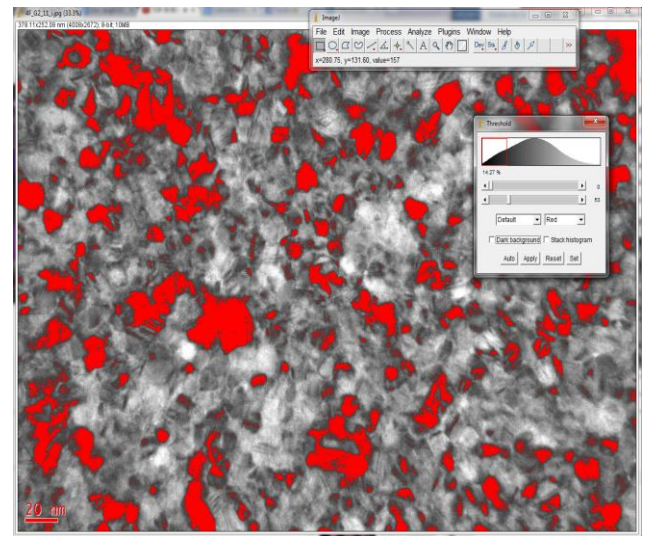
Outra maneira de se calcular o tamanho de grão (TG) é fazendo processamento das imagens de campo claro (BF) e campo escuro (DF). Neste método utiliza-se segmentação por limiarização (*threshold*) para tentar calcular o tamanho de grão na imagem de campo claro (ou campo escuro) obtida no MET. Após o estabelecimento do valor da escala, é possível estimar o tamanho de grão médio da amostra.

A Figura 20 mostra um exemplo de uma imagem obtida em MET para um filme fino de cobre. O tratamento de imagem foi feito no programa **Image J**. Na primeira etapa, Figura 20(a), mostra-se a imagem importada para o programa e se é inserido o valor da escala. Para esta imagem, sabe-se que 212 pixels correspondem à 20nm. A segunda etapa, Figura 20(b), é feita a segmentação por limiarização de forma manual, onde o usuário escolhe o tamanho dos grãos mexendo na limiarização da imagem. As manchas em vermelho serão as regiões mantidas para tratamento e cálculo do tamanho de grão. Depois que a segmentação da Figura 20(c) é produzida, utiliza-se uma função chamada preenchimento de lacunas (*Fill Holes*), onde qualquer buraco dentro de um grão

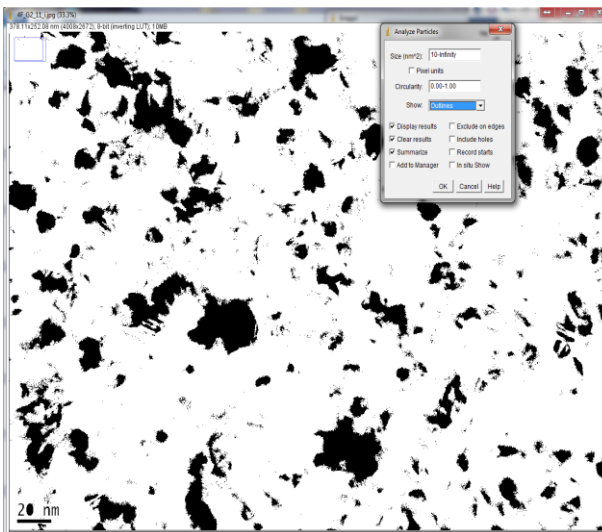
será preenchido. Em seguida, é possível calcular o tamanho de grão utilizando um filtro de área para eliminar ruído do processamento de imagem. Por último, na Figura 20(d), o programa mostra quais foram os grãos selecionados em todos os critérios. Na Figura 20(d), a tabela no canto inferior esquerdo mostra a estatística para cada grão, de forma individual, e a tabela à direita mostra o valor médio para todos os grãos na imagem. Para esta imagem, um filme fino de Cu depositado a 30mA, com 100nm de espessura e resfriado em N₂ líquido antes da deposição, o valor de TG calculado foi de aproximadamente 13nm.



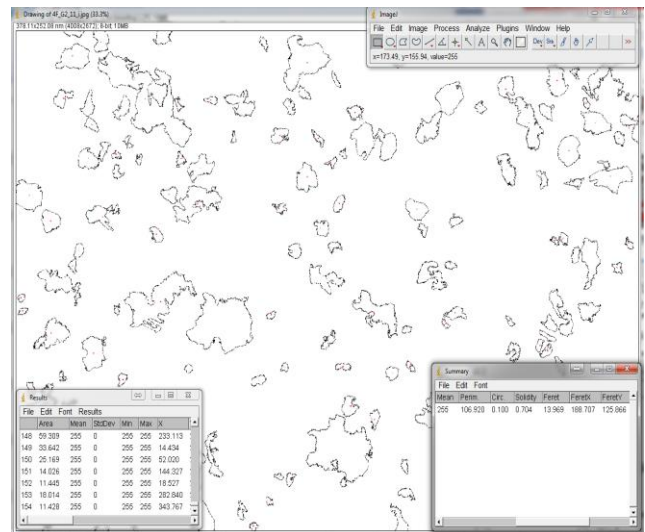
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 20 Sequência para segmentação por limiarização no Image J. Em (a) importação da imagem, em (b) escolha do valor limiar de corte, em (c) filtro de área e em (d) resultado final.

3.2. Planejamento dos corpos de prova

Buscou-se construir um corpo de prova capaz de exercer deformações em um filmes finos de cobre. Além dos motivos já comentados anteriormente, o cobre foi escolhido por ser amplamente estudado na literatura. Nos tópicos seguintes, serão descritos métodos para a produção do CP, assim como para a caracterização da amostra submetida à tração.

Para a produção do MEM, depositou-se primeiro o atuador e em seguida o filme de Cu. As formas do corpo de prova foram produzidas utilizando-se resistes fotossensíveis, com litografia ótica. Em seguida um processo de *lift-off* dava a forma desejada ao corpo de prova. A camada de sacrifício não foi produzida no laboratório do CBPF. Os substratos foram comprados com uma camada de oxido de silício. Porém, o atuador e o cobre foram depositados no Laboratório de Superfície e Nanoestruturas do CBPF. Um esquema do MEM pode ser encontrado na Figura 21 e o processo de fabricação está melhor descrito na seção 3.3.

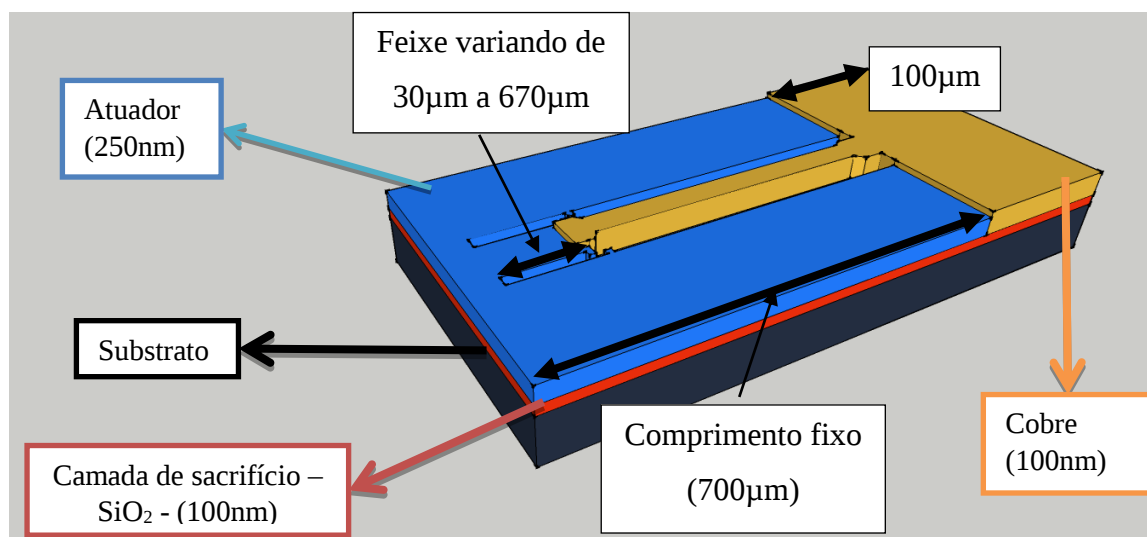


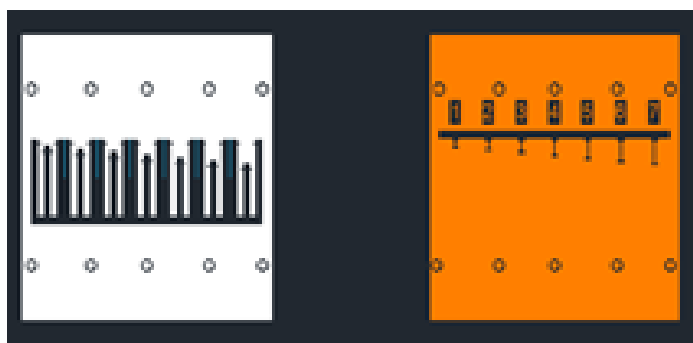
Figura 21: Esquema do corpo de prova

3.3. Litografia ótica

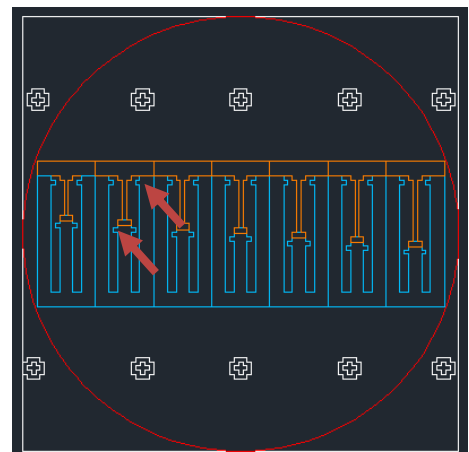
As máscaras foram projetadas por uma empresa especializada com capacidade para produzir máscaras de resolução de dezenas de micrômetros. As máscaras eram feitas a base de polímeros e foram projetadas com um limitante mínimo de $25,4\mu\text{m}$. Essa distância é o menor segmento de reta capaz de ser produzido pela empresa. Os modelos mandados para impressão podem ser vistos na Figura 22.

As máscaras dos atuadores são compostas de duas partes: um comprimento fixo que serve como base e um feixe que muda de tamanho, com mostrado na Figura 21. O atuador foi projetado para ter $700\mu\text{m}$ de comprimento e $300\mu\text{m}$ de largura, com o **comprimento do feixe do atuador** variando de $670\mu\text{m}$ até $30\mu\text{m}$. Se define **comprimento do feixe do atuador** como o filete de Si_3N_4 que entrará em contato com a amostra teste para realização do teste de tração. O comprimento do feixe do filme de cobre também variou de $30\mu\text{m}$ a $670\mu\text{m}$. **Comprimento do feixe de cobre** é o filete de cobre aonde será realizada a tração. Esse filete de cobre possui um formato semelhante ao de um osso para que possua maior aderência nas pontas. Os filetes de cobre em formato de osso recebem o nome de **corpo de prova** ou **CP**. Assim, se o feixe do atuador possuía $30\mu\text{m}$ de comprimento, o feixe do cobre possuía $670\mu\text{m}$ de comprimento. A deformação era medida utilizando **dentes** que foram utilizados como referência, como indicado na Figura 22.

As máscaras foram projetadas de maneira que coubessem sete estruturas dentro de uma rede de MET, como esquematizado na Figura 22(b). Ao todo foram feitas máscaras para se produzir 21 comprimentos diferentes para os CPs. Assim, haviam 3 conjuntos de sete corpos de prova, cada conjunto projetado para se encaixar dentro de uma grade de MET.



(a)



(b)

Figura 22 Máscara para construção do CP. Na figura b), o círculo vermelho ilustra uma grade de MET em relação ao conjunto de CP.

3.3.1. Preparação dos corpos de prova

Os CPs foram construídos utilizando-se uma fotoalinhadora instalada na Sala Limpa do LABNANO do CBPF. Utilizou-se um resiste positivo AR-P 3740 da ALLRESIST, com a espessura podendo assumir valores entre 1,1 μ m – 2,0 μ m de espessura para uma rotação de 6000 – 2000 rpm [45]. Para espalhar o resiste sobre o substrato, utilizou-se um *spincoater* que trabalhou na rotação de 4000rpm durante um minuto, fornecendo uma espessura de 1,4 μ m.

Antes de se preparar os CPs, primeiro realizou-se um teste de adesão nos substratos oxidado de silício utilizando as mascaram da Figura 22. Foram feitas 24 amostras onde se variou o tempo de revelação e o tempo de exposição das amostras. Em 12 delas se depositou Au por ter propriedades similares a do Cu. O Au possui uma baixa aderência aos substratos e também uma estrutura cristalina semelhante à do cobre. Para tentar imitar o Si₃N₄, depositou-se Ti nas outras 12 amostras, que também tem a característica de ser altamente aderente ao substrato. Variou-se o tempo de exposição aos raios ultravioleta da foto alinhadora entre 24s, 30s e 39s. O tempo de revelação foi de 10s, 20s, 30s e 40s. Após a revelação verificou-se que as melhores estruturas foram encontradas no tempo de exposição de 30s e tempo de revelação de 30s. Por este motivo, todos os CP foram produzidos com 30s de exposição e 30s de revelação. Em forma sequencial, os procedimentos para a produção das microestruturas foram: Limpeza do substrato com extran, água, acetona e álcool, todos no ultrassom durante 5 minutos; Secagem no prato quente a 120°C durante 1min; Aplicação de resiste no spin coater durante 1 min em 4000rpm; Pré cozimento de 1min a 120°C no prato quente; Exposição de luz ultravioleta durante 30s utilizando as máscaras da Figura 22 (branco para Si₃N₄ e laranja para o cobre); Cozimento de 1 minuto aproximadamente a 120°C no prato quente; Revelação por 30s utilizando o revelador AR 600-70 e posteriormente mais 1min em água. Após a construção, os CPs foram armazenados em um porta amostra de acrílico e mantidos a temperatura ambiente.

Foram produzidos 3 CPs, de maneira que a primeira camada de Si_3N_4 foi depositada com 150W de potência, utilizando gás Ar, a temperatura ambiente (em torno de 25°C), com uma taxa de 0,6 Å/s e durante 3830 segundos (aproximadamente 1h e 40m) produziu uma camada de 250nm de espessura.

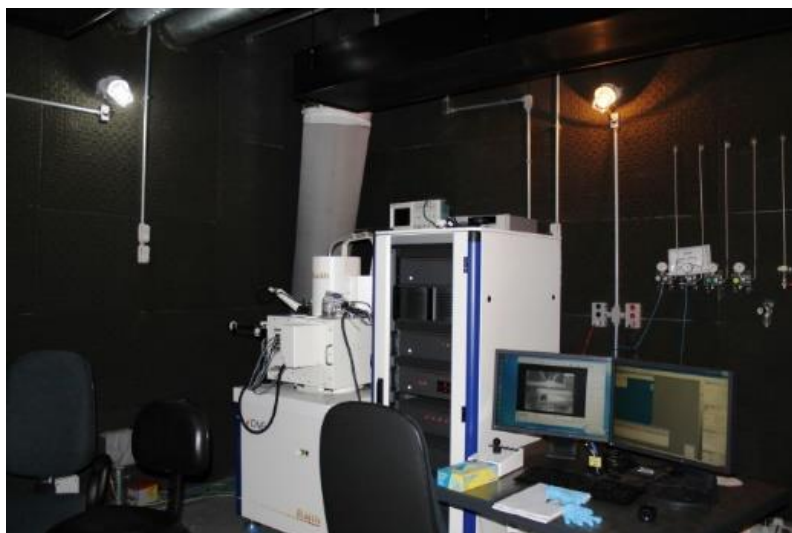
Em sequência, foi depositado Cu para construir a última camada do CP. Todas as amostras foram depositadas a uma distância de 10 cm do alvo de Cu, com uma pressão base de 1×10^{-7} Torr, uma pressão de trabalho de 5mTorr, utilizando uma corrente de 30mA, com uma taxa de 0,91 Å/s, com um tempo de 1098 s gerando filmes de 100nm de espessura. As diferentes condições são apresentadas na Tabela 2. Utilizou-se um MEV JEOL JSM-6490LV 30KV analítico de baixo vácuo do CBPF LABNANO, Figura 23(b), para se medir a deformação nos corpos de prova.

Tabela 2: Deposição de Cu para construção do CP. A corrente de deposição foi de 30mA, com uma taxa de 0,91 Å/s, fornecendo uma espessura de 100nm.

Amostra	T($^\circ\text{C}$)	Bias(w)
1	N_2	0
2	Amb	5
3	N_2	5

Com o intuito de se verificar a forma do crescimento dos filmes finos de Cu, foram analisadas algumas imagens de seção reta dos filmes finos em um MEV FEG de alta resolução, Figura 23(a). A preparação de amostras para a seção reta consiste nos seguintes passos: Riscar a parte posterior do substrato; mergulhar o substrato riscado no nitrogênio líquido por 5 minutos; quebrar a amostra pelo lado do substrato. O mesmo MEV FEG foi utilizado para se investigar as características da superfície dos filmes finos de Cu, para que com isso houvesse a possibilidade de se comparar com a imagens de BF e DF feita no MET.

A análise no MET permite obter informações mais detalhadas em relação àquelas obtidas em MEV. Para isso foram feitas as seguintes análises: Imagens de campo claro, imagens de campo escuro e Mapeamento de Nano Difração (MND). O MND fornece algumas possibilidades de apresentação dos dados: Campo Claro Virtual (CCV), Campo Escuro Virtual (CEV), Mapeamento de Indexação por Orientação (MIO). Além disso, é possível pegar os dados do MND e utilizar o programa OIM para obter um gráfico de textura. Foi utilizada um MET JEOL 2100F 200kV de alta resolução do CBPF LABNANO, Figura 23(c).



(a)



(b)



(c)

Figura 23 Equipamentos utilizado para caracterização. Em (a) MEV FEG, em (b) MEV comum e em (c) MET.

4. Caracterização

Deseja-se avaliar os efeitos sobre a microestrutura do cobre devido a variação das condições de deposição. Os efeitos de superfície e de seção reta foram analisados em um MEV FEG de alta resolução e as propriedades microestruturais e cristalinas foram analisadas em um MET 200KV com alta resolução. Para medir as deformações impostas sobre os filmes finos de cobre, utilizou-se um MEV com filamento de tungstênio da JEOL de 30KV.

4.1. Análise da seção reta

A análise da seção reta do filme fino de cobre, depositado sobre SiO_2 , mostrou um crescimento colunar, como pode ser visualizado na Figura 24. Esta figura mostra um filme de cobre depositado a 30mA e resfriado antes da deposição. Na figura é possível encontrar algumas estruturas colunares. A medida da espessura dessa região foi de 100nm, o que condiz com o esperado para este filme de cobre. É esperado que o tamanho médio de grão atinja valores iguais a espessura do filme fino de cobre, como foi comentado no Capítulo 2.

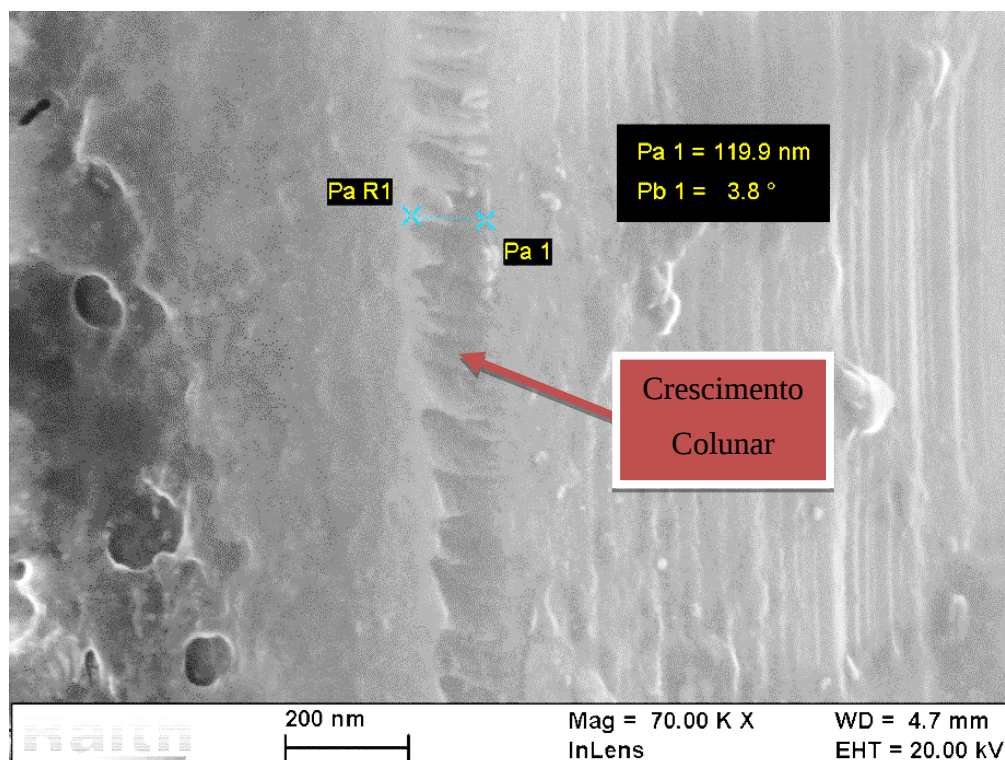


Figura 24 Micrografia de filme fino de cobre depositado a 30mA em substrato oxidado de silício feita em MEV de alta resolução. Amostra foi analisada 106 dias após a deposição.

4.2. Análise superficial

Utilizou-se um MEV de alta resolução para estudar o comportamento do grão de Cu sobre o substrato oxidado. Uma análise da superfície pode indicar qual é o tamanho médio de grão no filme fino. Porém, somente micrografias de MEV não fornecem dados confiáveis para se afirmar se uma distribuição é heterogênea ou homogênea. Assim, é possível se ter uma noção do comportamento da amostra antes da preparação para MET, podendo-se avaliar qualquer alteração da microestrutura durante a preparação para observação no MET.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra uma micrografia do filme fino de cobre depositado a 30mA, resfriada em N₂ líquido durante um minuto antes de ser inserida na câmara de carregamento (Load Lock). A amostra foi analisada em MEV de alta resolução do CBPF LABNANO 300 dias após a deposição. Na figura, é possível ver um filme rugoso, o que sugere uma distribuição heterogênea de tamanho de grão, de maneira que uma distribuição heterogênea já era esperada para esta condição antes da preparação para MET.

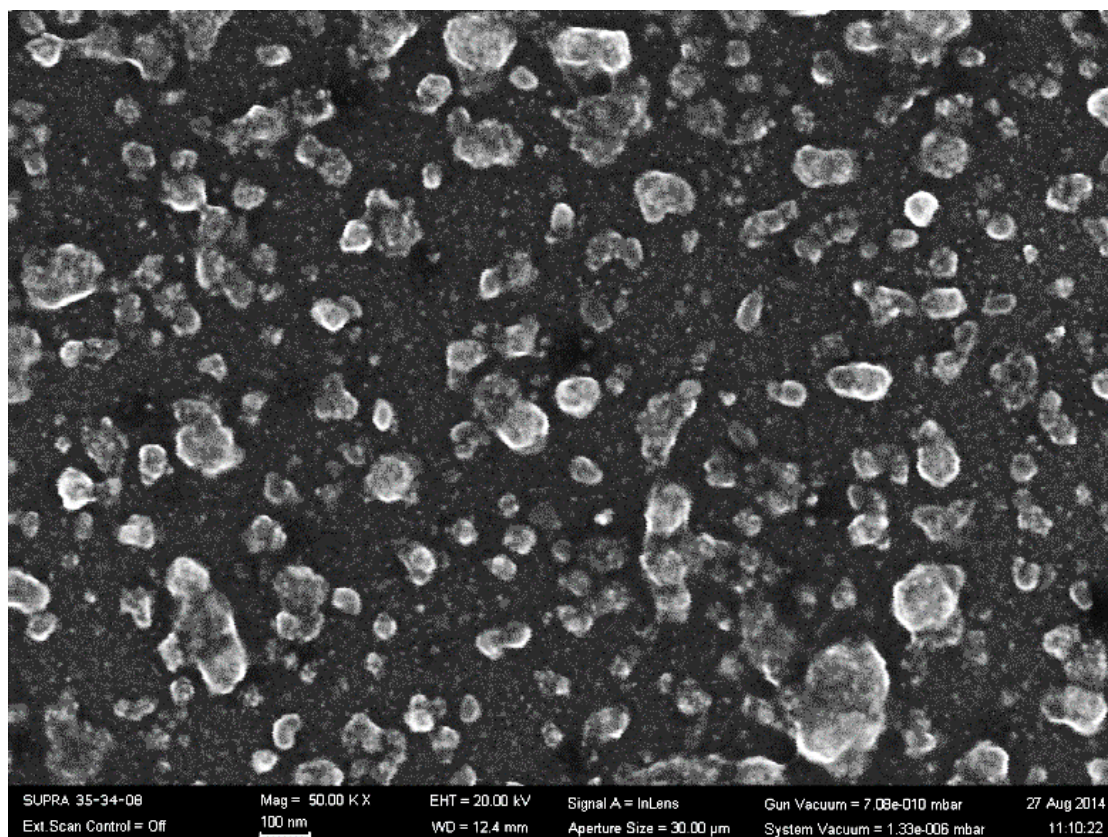
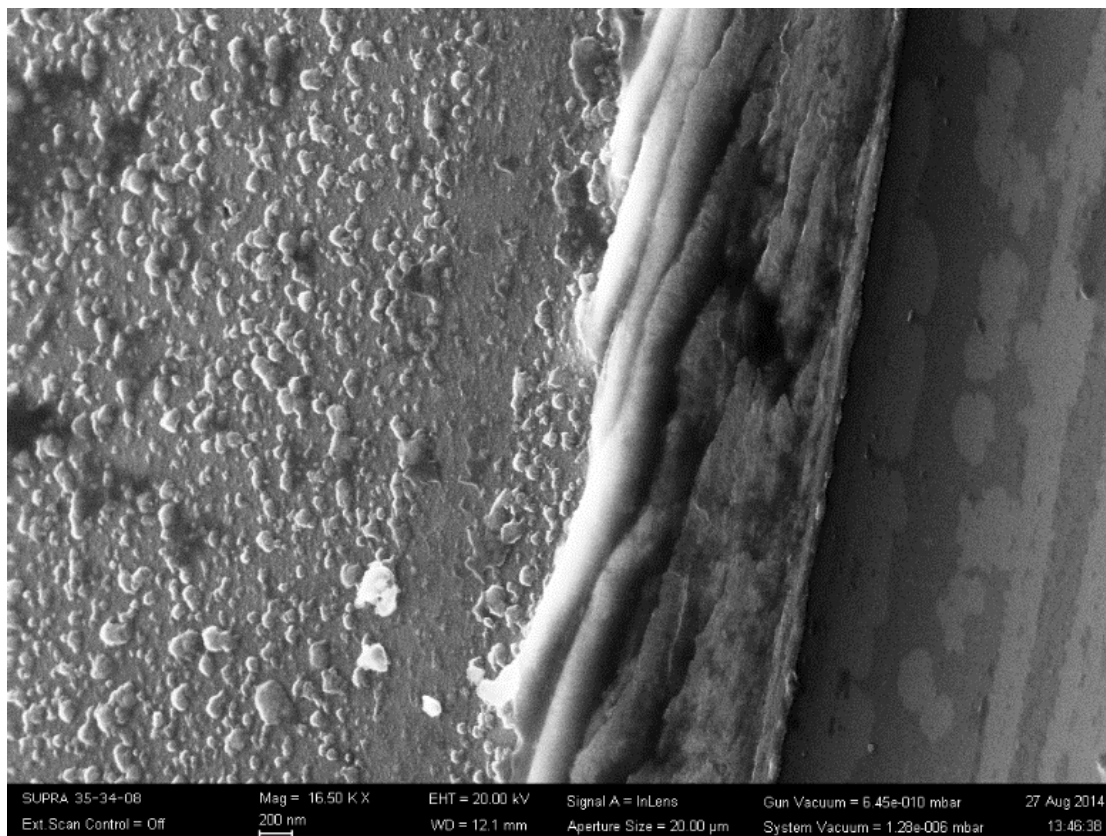


Figura 25 Micrografias de MEV FEG para filme fino de Cu depositado a 30mA e resfriado em N₂ líquido. A micrografia foi obtida 300 dias após a deposição.

(a)

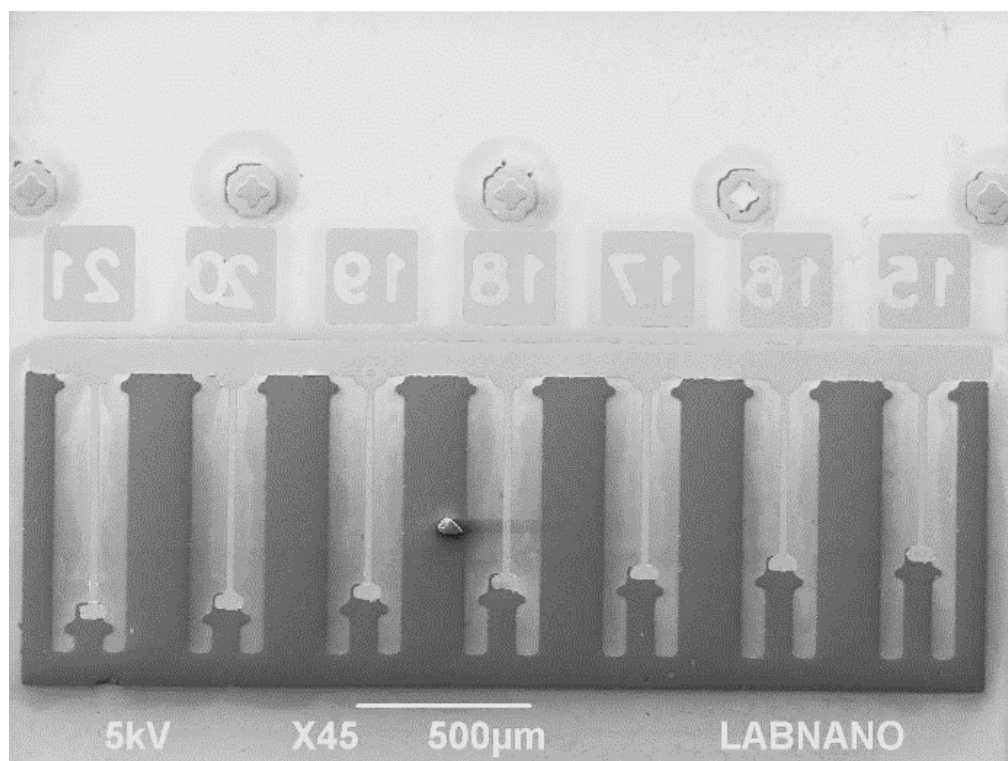


Continuação da Figura 25 - (b)

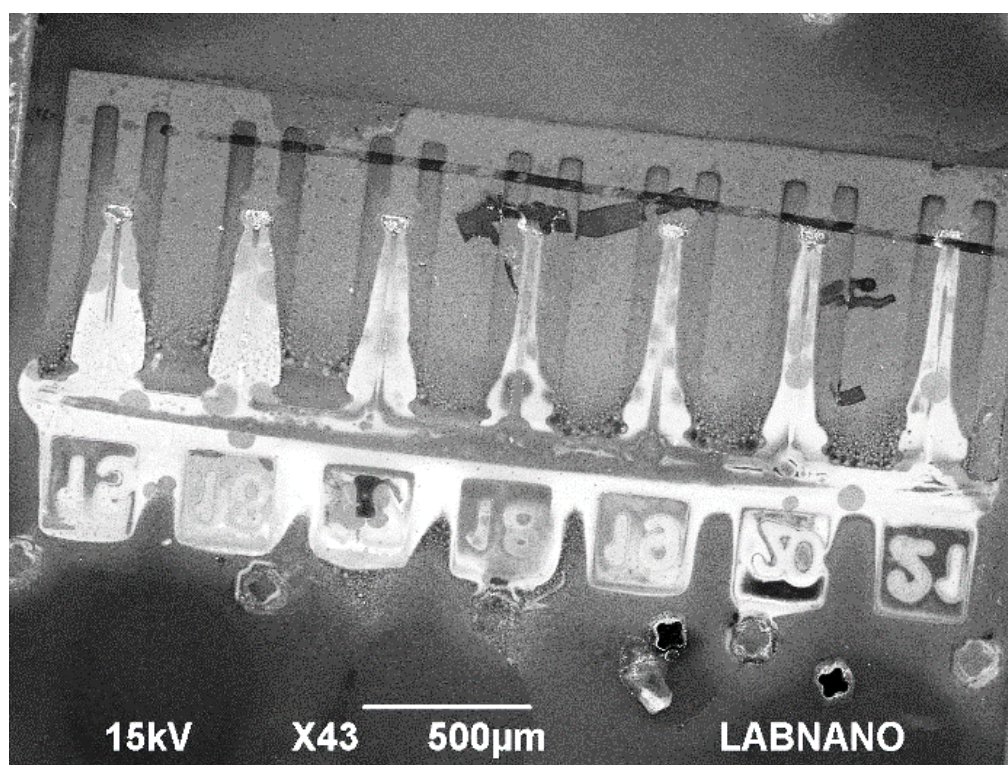
4.2.1. Análise de deformação

A realização de deformação no CP consiste em mergulhar o sistema, mostrado na Figura 26, em uma solução aquosa de 58% de HF durante um intervalo de tempo, e em seguida medir a deformação utilizando os dentes do atuador. A deformação fornece, a partir da equação (11), a tração suportada no filme fino de cobre. As condições ideais para o TG médio de cobre não foram alcançadas nesse estudo, de maneira que não foi possível estudar os fenômenos propostos por Meyers [4].

Para o cálculo de tração do CP, utilizou-se $E_a=253\text{GPa}$ e $\epsilon^{\text{mis}}=-0,003$ [34]. Os valores das deformações, assim como o valor da tração suportada pelo filme fino de cobre podem ser encontrados na Tabela 3. Observando a Figura 26, nota-se que o CP ficou bastante danificado. Logo, não é possível garantir que houve teste de tração pois todos os corpos ficavam excessivamente danificados.



(a)



(b)

Figura 26 Micrografia de CP obtida em MEV analítico. (a) Sem ataque com HF. (b) dois minutos de ataque com HF. Cobre depositado a 30mA e resfriado em N₂.

Tabela 3 Dados de deformação para CP da Figura 26 para um filme fino de cobre, depositado a 5mTorr de pressão de trabalho, 10^{-7} Torr de pressão de base, usando 30mA de corrente, permanecendo em um substrato oxidado de silício

$L_0(\mu\text{m})$	$L(\mu\text{m})$	$\Delta L(\mu\text{m})$	Tensão (GPa)
516	523	6,84	10,3
547	557	9,02	12,4
573	583	9,87	12,8
609	626	16,31	18,8
637	642	4,92	6,84
671	678	6,68	8,26
703	712	8,75	9,83

4.1. Análises no MET

As seções a seguir falam do tratamento estatístico realizado a partir dos dados proveniente dos MND e das micrografias de MET. Os MND permitem o cálculo do tamanho médio de grão, dos contornos de maclas, da imagem de orientação por indexação, da imagem de índice de confiabilidade, imagens de fator de indexação, imagens de campo claro virtual, campo escuro virtual e desorientação.

Já as micrografias de campo claro e campo escuro permitem o cálculo do tamanho médio de grão por processamento de imagem. Posteriormente uma comparação entre os métodos será feita. Tanto a imagem de campo claro como de campo escuro é acompanhada da segmentação por limiarização. Todos os tratamentos de imagem foram feitos no programa *Image J* e foi utilizado um filtro de área de 10nm^2 , ou seja, elimina-se qualquer grão que possua diâmetro menor que 3,5nm aproximadamente.

Nas imagens de índice de orientação cristalográfica, a cor verde representa a orientação (101), a cor vermelha representa a orientação (001), azul a (111) e roxa a (112). Essa convenção pode ser visualizada na Figura 27. Utilizando esses dados, foi possível construir figuras de polos para se medir a frequência de cada plano em cada micrografia de MND. Na construção de todos os gráficos de polos, foi imposta a simetria axial.

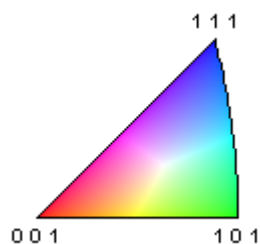


Figura 27 Projeção estereográfica.

4.1.1. Segmentação por TG

Tornou-se importante estudar separadamente crescimento secundário do crescimento normal. Este processo recebe o nome de Segmentação por TG e um exemplo pode ser encontrado na Figura 28. Após a realização de 3 MND para a amostra de 30mA, 4 para amostra de 50mA, 3 para amostra de 75mA e 2 para amostra de 125mA, foram gerados ao todo 24 identificações, 12 para TGP (tamanho de grão pequeno) e 12 para TGG (tamanho de grão grande).

O artigo de Kohama [31], afirma que houve uma evolução microestrutural do tamanho de grão em relação ao tempo. Desta maneira, houve a necessidade de se realizar um MND para tempos diferentes de uma mesma amostra e comparar seus TG. Para cada valor de corrente, construiu-se um gráfico de distribuição de TG, TGP e TGG por tempo.

Nas seções abaixo, foi convencionado que TG é tamanho de grão das imagens sem segmentação, TGP é tamanho de grão pequeno das imagens segmentadas, TGG é o tamanho de grão grande das imagens segmentadas, MT são contornos de maclas totais (a soma das maclas $\Sigma 3$, $\Sigma 9$, $\Sigma 27$) sem segmentação, MTP são contornos de maclas totais para grãos pequenos e MTG são contornos de maclas totais para grãos grandes, ambos com segmentação. Em nenhum dos casos foi gerado um gráfico de distribuição de tamanho de grão para a segmentação TGG, já que a baixa quantidade de TGG não permite a construção de uma distribuição de tamanho de grão.

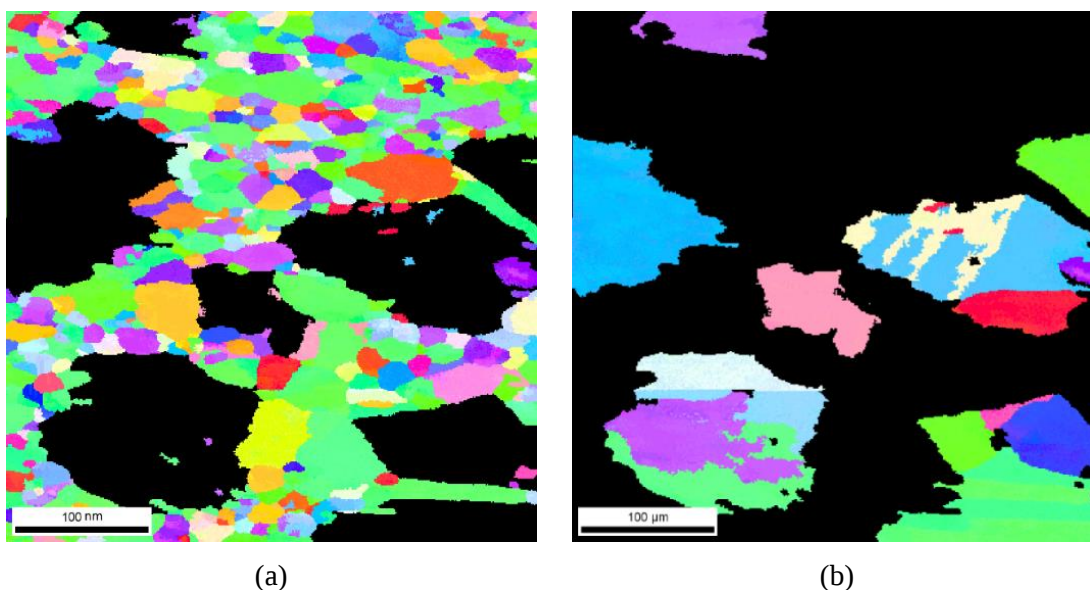


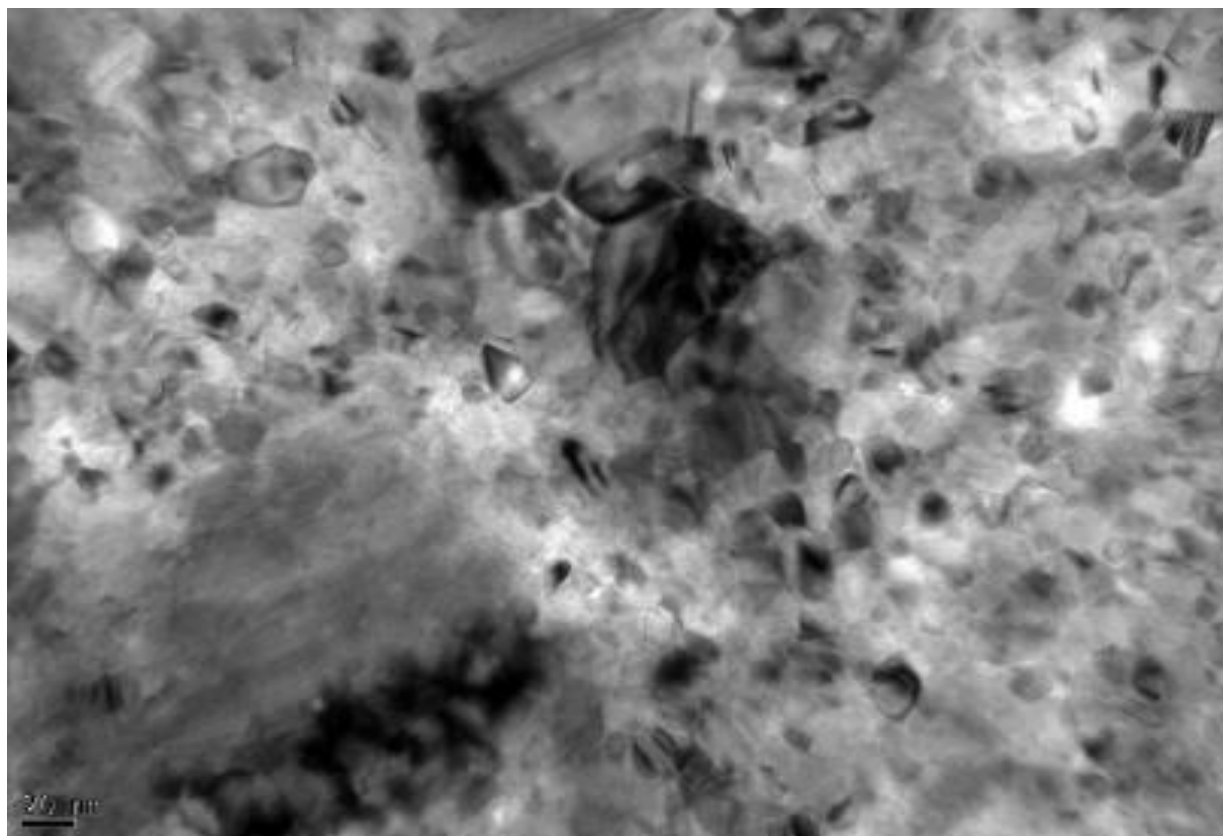
Figura 28 Exemplo de segmentação de MND para filme depositado a 30mA.

4.1.2. Corrente de 30mA

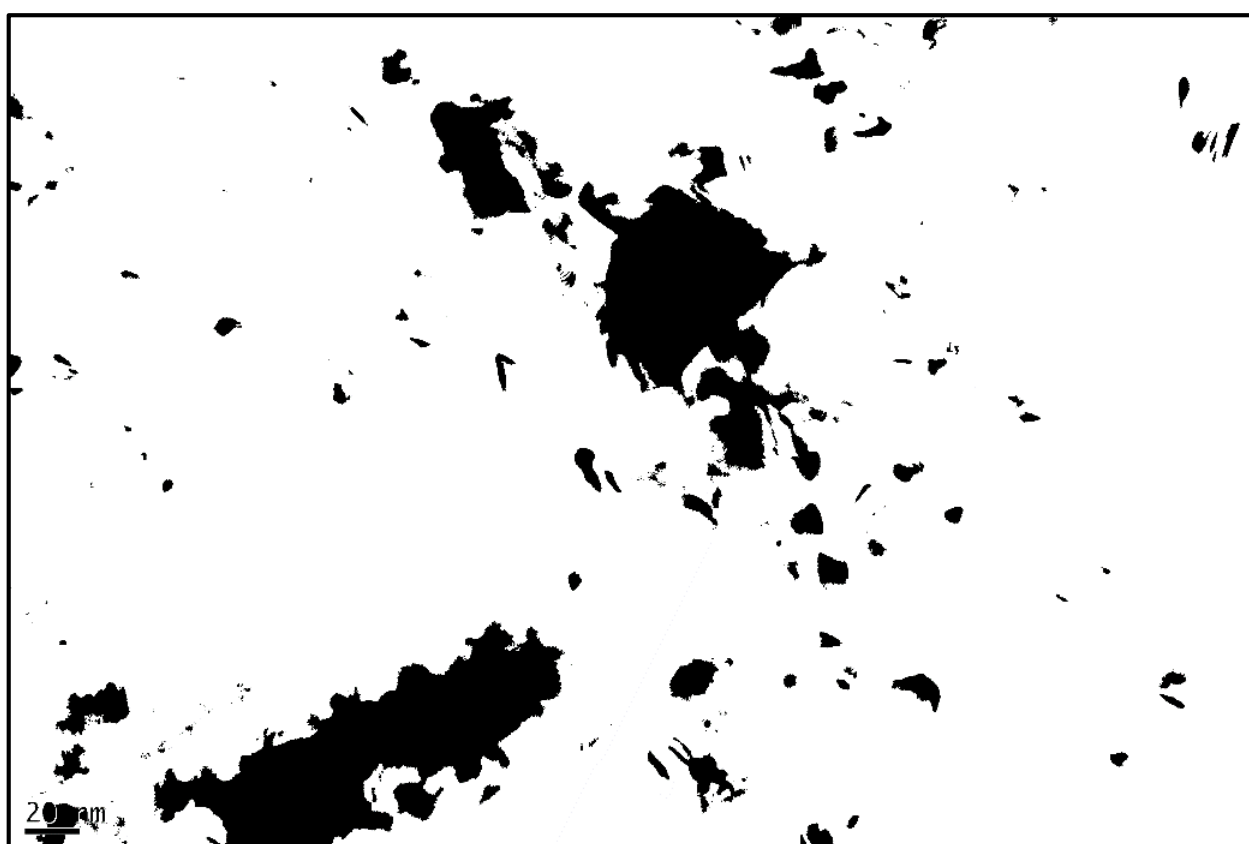
Após a deposição dos filmes finos de Cu e a preparação das amostras, foram obtidas sequências de imagens que podem ser vistas da Figura 29 à Figura 34. Estas imagens são referentes ao filme fino de cobre com 100nm de espessura, depositado a 30mA de corrente, permanecendo no substrato durante 28 dias e na grade de MET durante 57 dias desde o momento da preparação para MET.

A Figura 29 mostra uma imagem de campo claro em (a) e a segmentação por limiarização em (b). O valor do TG médio, para 3 imagens distintas de campo claro, foi de 36 ± 12 nm. Nota-se, pela Figura 29, uma distribuição heterogênea de tamanho de grão, com alguns grãos chegando a 150nm e outros menores que 10nm.

A Figura 30 mostra uma imagem de campo escuro e a segmentação por limiarização. É possível observar uma distribuição heterogênea, sendo o TG médio de 21 ± 6 nm, onde foram utilizadas 4 imagens de campo escuro. A Figura 31 mostra uma sequência de tratamento de dados proveniente do MND da amostra de 30mA. Em (a) uma imagem de MIO, em (b) imagem de fator de indexação, em (c) uma imagem de índice de confiabilidade e em (d) uma imagem de campo claro virtual. Novamente é encontrada uma distribuição heterogênea de grão, semelhante ao que foi encontrada nas micrografias do MEV de alta resolução.

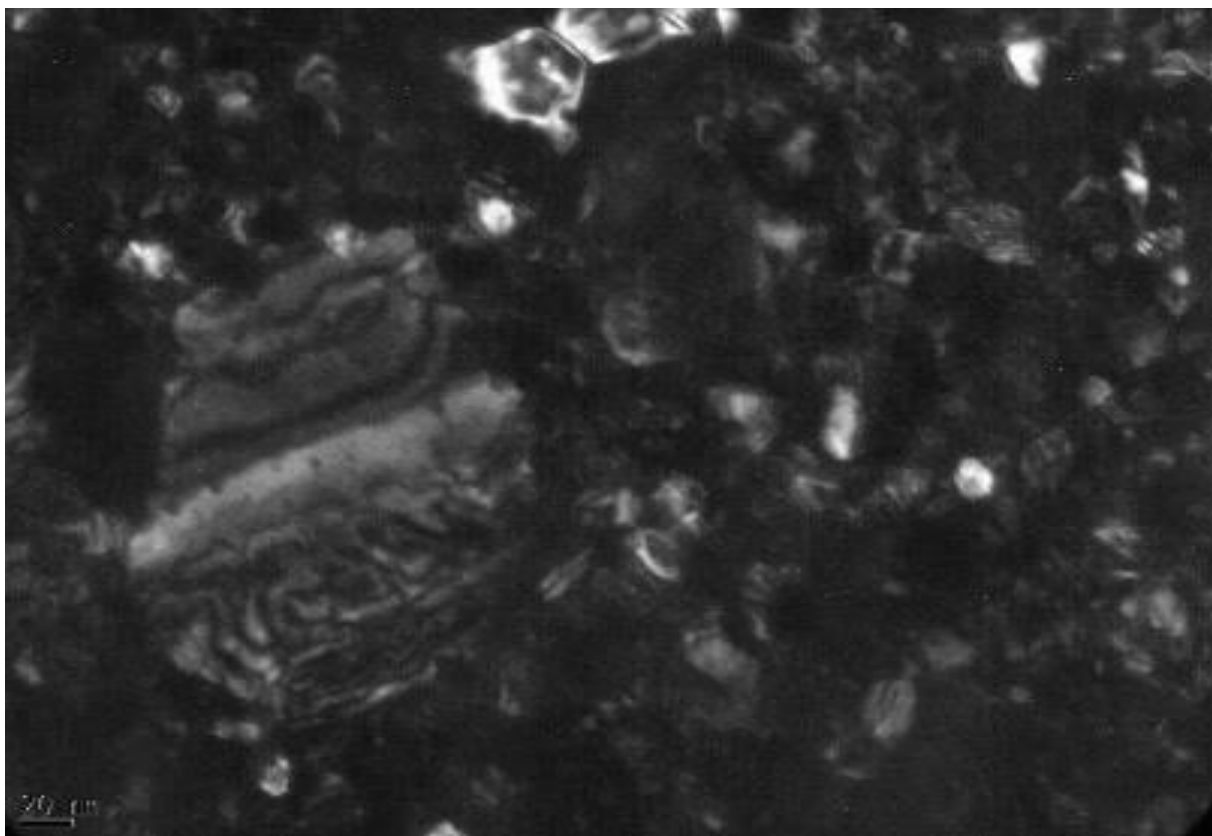


(a)

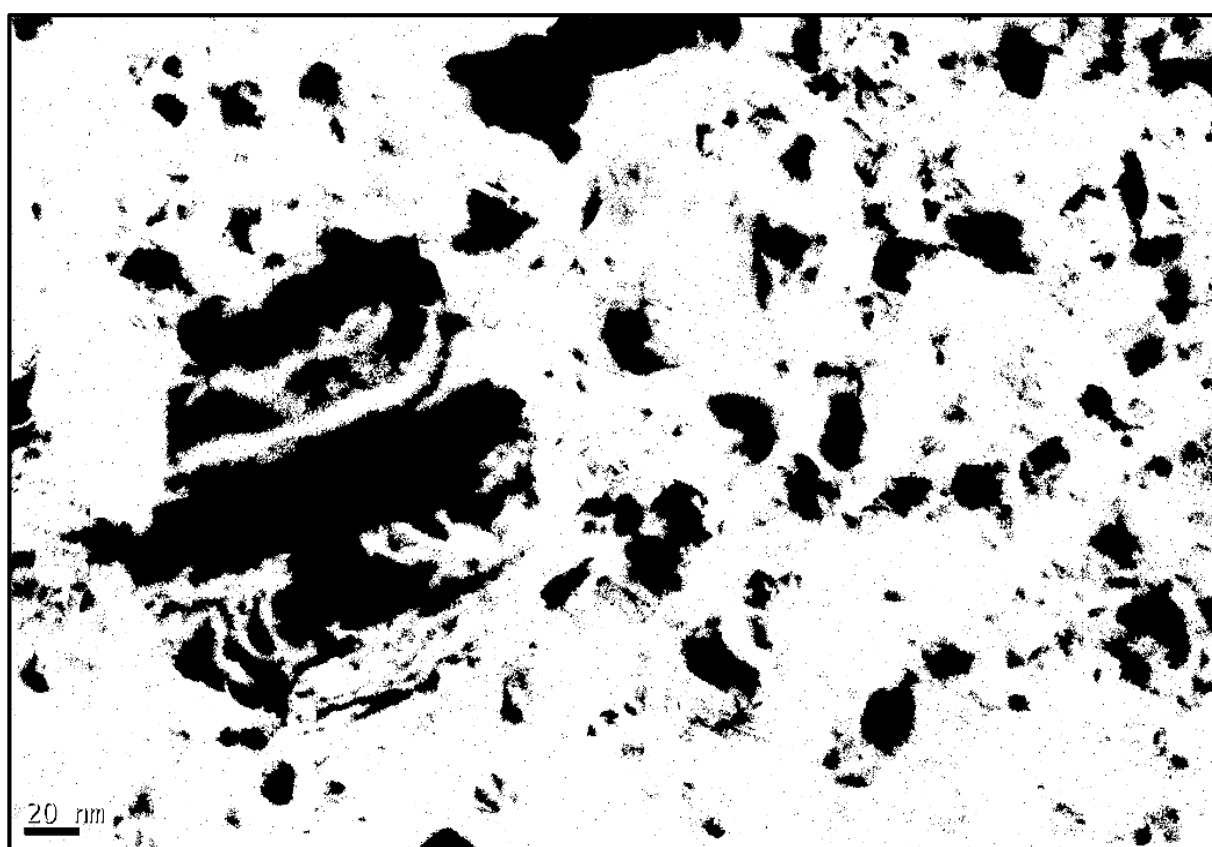


(b)

Figura 29 Micrografia de um filme fino de cobre depositado a 30mA. Em (a) campo claro e (b) segmentação por limiarização.



(a)



(b)

Figura 30 Micrografia de MET para amostra de 30mA. Em (a) campo escuro e (b) limiarização por segmentação.

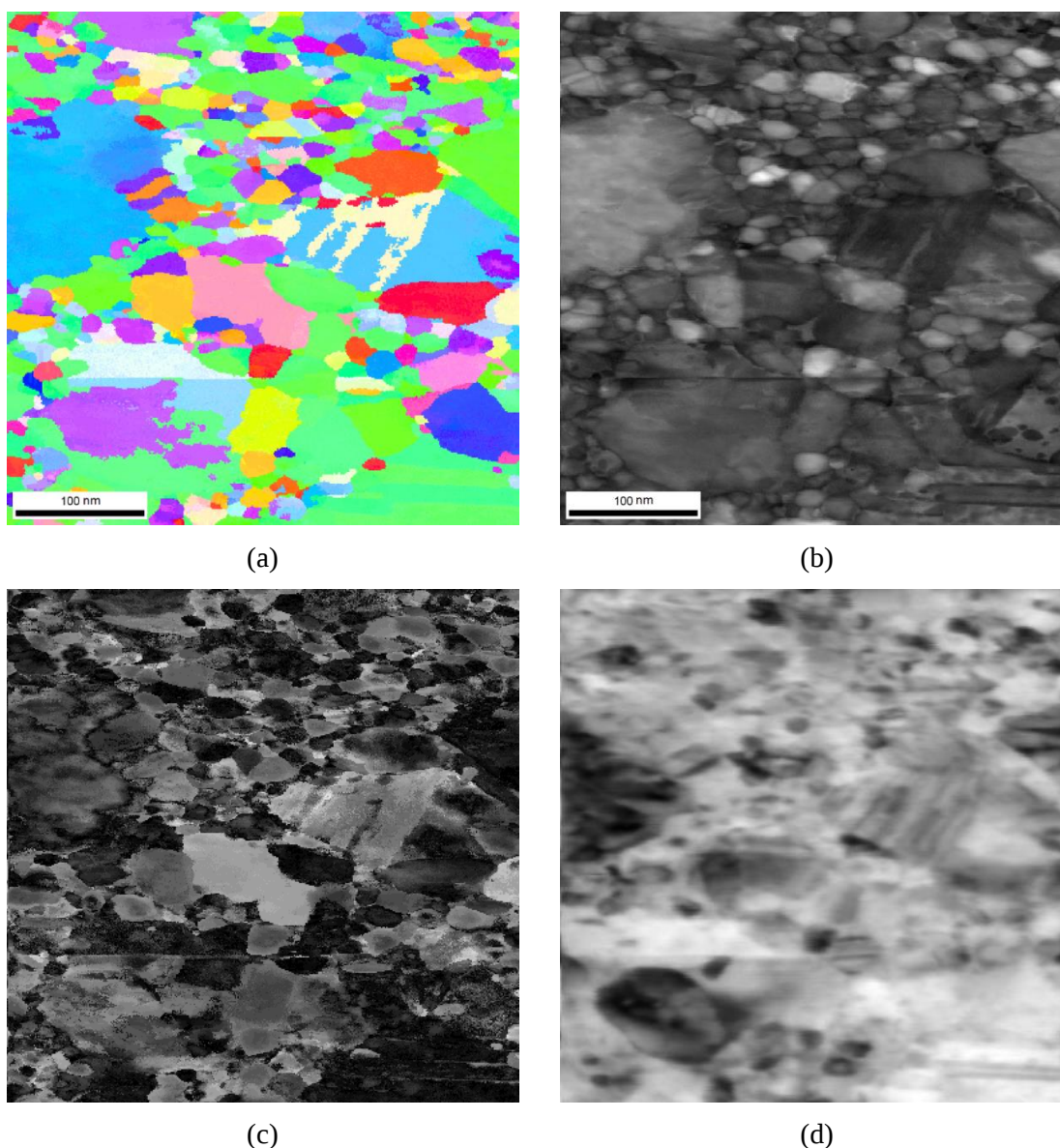


Figura 31 Filme de cobre depositado a 30mA. (a) imagem de MIO, (b) um mapa de fator de indexação, (c) uma imagem de índice de confiabilidade e (d) uma imagem de campo claro virtual.

Na Tabela 4 é mostrado os dados para três MND em diferentes regiões da amostra de 30mA. A partir da Tabela 4 foi possível construir a Figura 33, onde é mostrada a evolução temporal para o tamanho de grão da amostra de 30mA. Na coluna da esquerda são mostrados os TG para os dias que o filme passou no substrato e, na coluna da direita, são os dias que o filme passou preso na grade de MET. A Figura 33 mostra que TGG possuem uma barra de erro maior, pois os grãos maiores possuem tamanhos muito diferentes um dos outros, como é mostrado na Figura 31, gerando um erro maior. Analisando os gráficos de TG durante o tempo do filme no substrato, Figura 33(a), nota-se uma distribuição heterogênea, pois se obtiveram diferentes tamanhos de grãos em um mesmo dia de análise. Esta afirmação pode ser confirmada ao se analisar a Figura 34, que mostra a distribuição de

grão para TGP. Observa-se uma distribuição de base muito larga e antissimétrica, característica de uma distribuição heterogênea.

Analisando-se os gráficos dos dias na rede, Figura 33(b), é mostrado que o tamanho de grão aumentou com o passar do tempo. Isto concorda com o que foi encontrado por alguns autores [31]. Porém, existem poucos dados para se afirmar se o filme cresceu no substrato ou na grade de MET.

Na Figura 32 é mostrado um gráfico de orientação preferencial de planos cristalinos do filme fino de Cu depositado à 30mA. É possível observar que para a segmentação de TGP há uma orientação preferencial em (110) com intensidade de 4,4. Para a segmentação de TGG, foi observado orientação preferencial em (001) e (110) com valores iguais a 3,1. Ou seja, para esta amostra, grãos maiores têm orientação preferencial diferente de grãos menores

Tabela 4 Três MND para amostra de 30mA.

	Dias no substrato	Dias na grade	TG	TGP	TGG	MT	MTP	MTG
<i>MND</i>	(Dias)		(nm)			(%)		
1	28	57	13	12	33	31,6	2,52	71,9
2	28	297	19	18	37	19,5	15,9	49,6
3	28	297	20	19	24	12,5	12	14,5

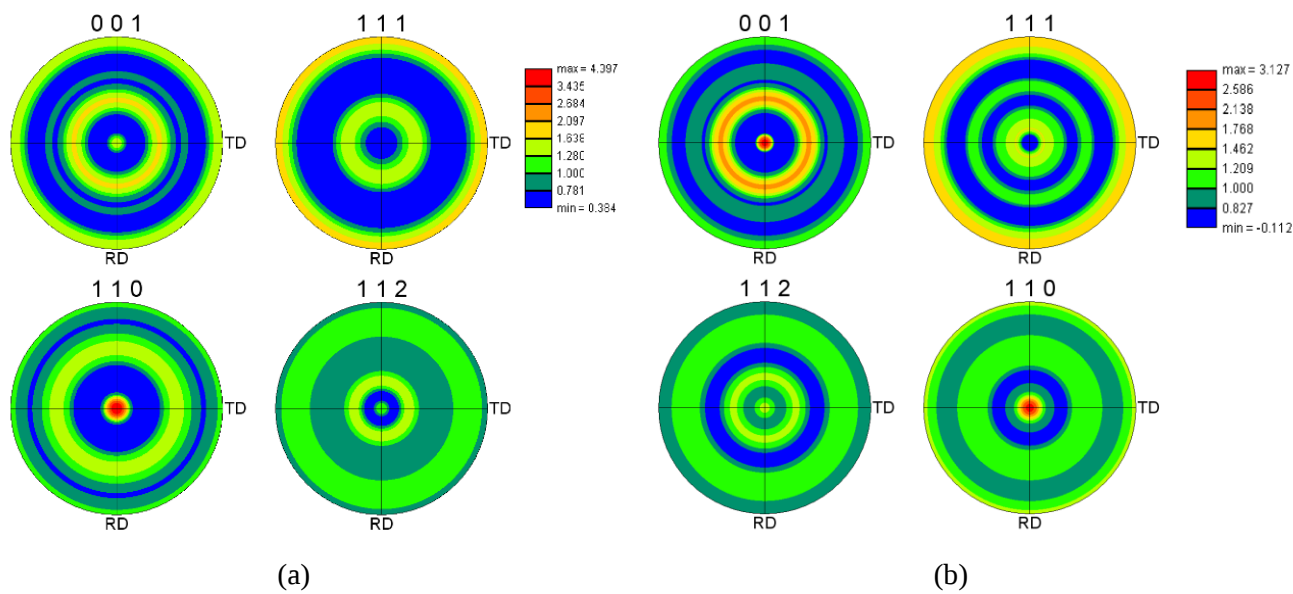


Figura 32 Gráficos de índice de orientação preferencial para filme fino de Cu de 30mA. Em (a) TGP e em (b) TGG.

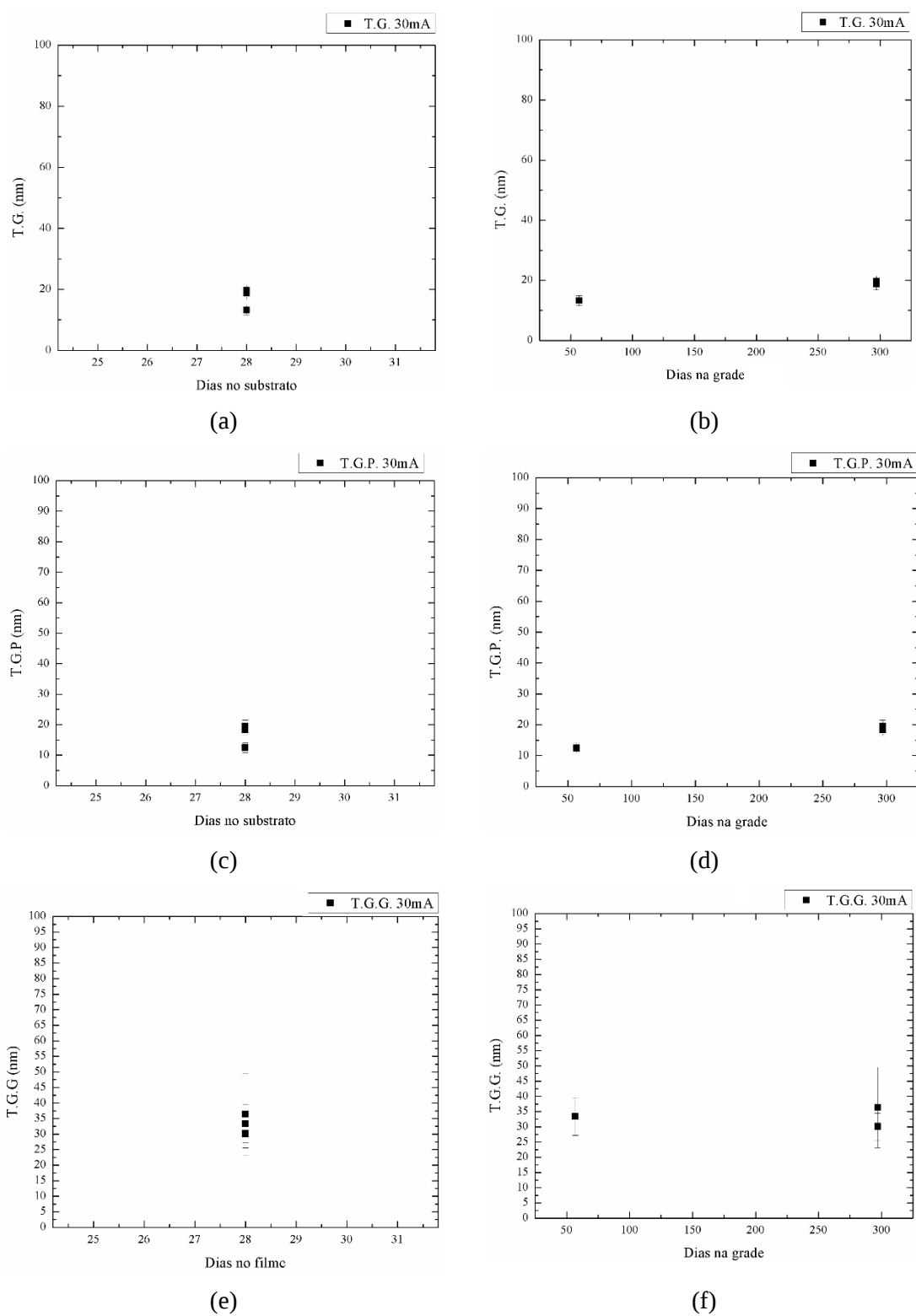
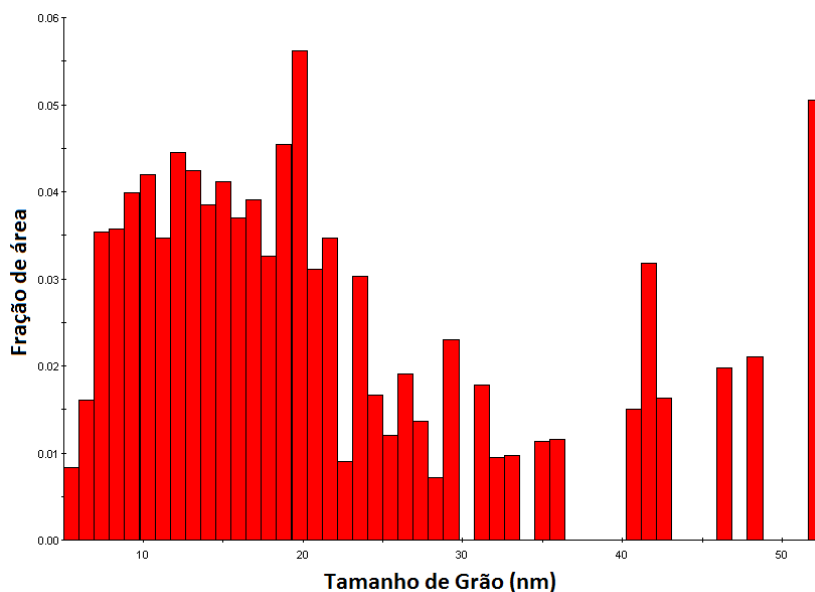
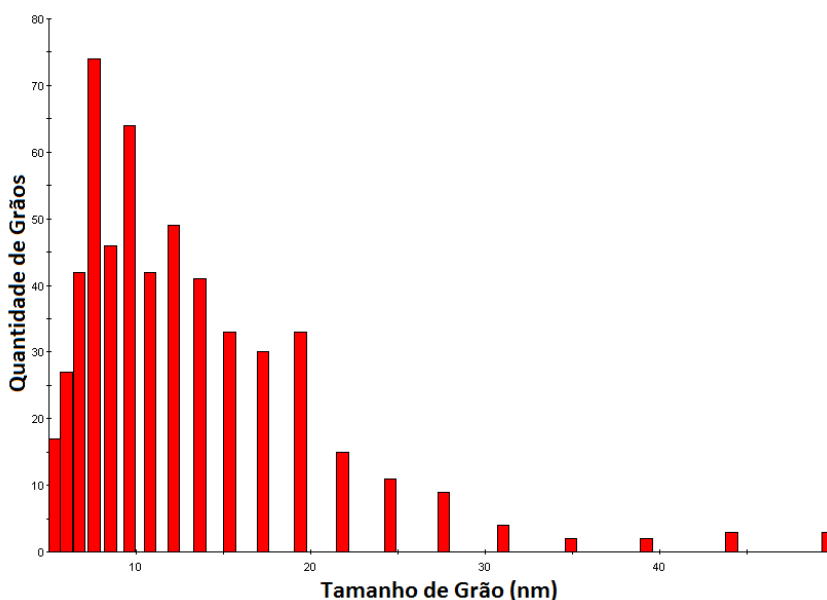


Figura 33. Gráficos de evolução microestrutural em relação ao tempo para TG, TGP e TGG do filme depositado a 30mA.



(a)

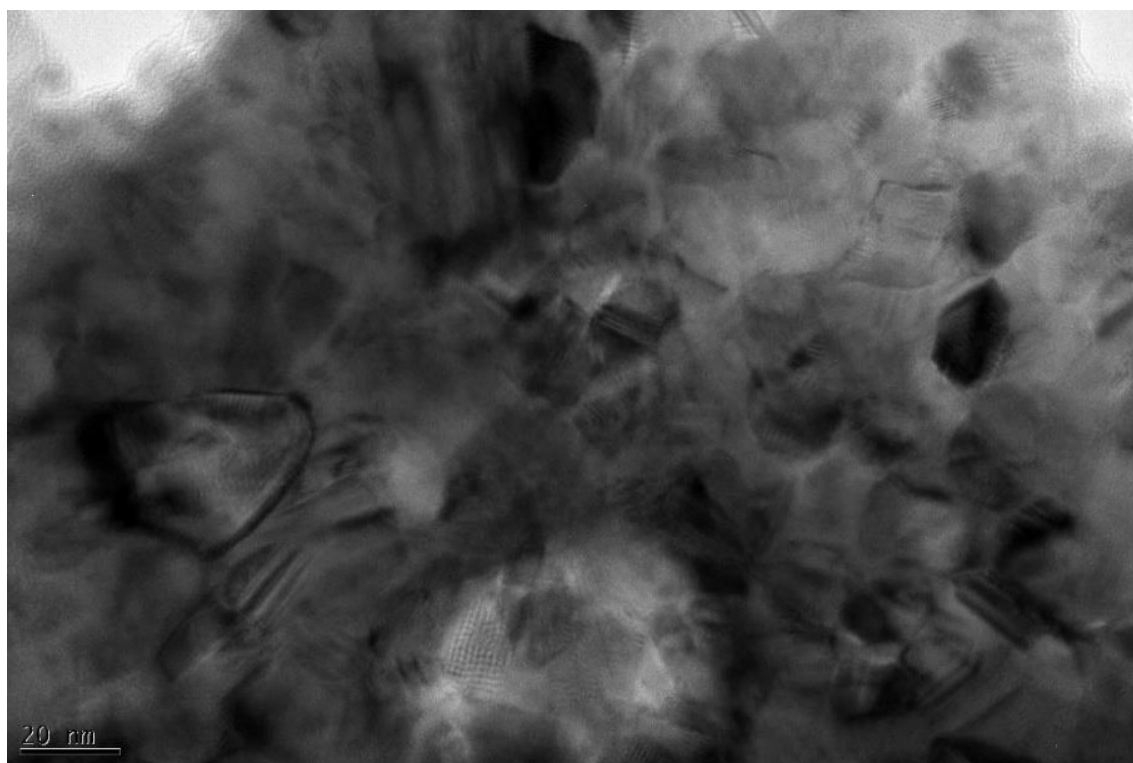


(b)

Figura 34 Distribuição de tamanho de grão para TGP do filme fino depositado a 30mA. Em (a) fração de área (b) quantidade de grãos.

4.1.1. Corrente de 50mA

A Figura 35 mostra uma imagem de BF, do filme fino de cobre depositado a 50mA. O tamanho médio de grão foi de 18 ± 2 nm, onde foram utilizadas 5 imagens de BF. Na figura b, observa-se a segmentação por limiarização feita no Image J. É possível notar que a formas na cor preta nem sempre corresponde a um grão na imagem de BF. Como será visto mais a diante, segmentações nesse aumento, geralmente, geram resultados diferentes para TG médio.



(a)



(b)

Figura 35 Em (a) imagem de campo claro a amostra depositada a 50mA. Em (b) segmentação da imagem mostrada em (a).

A Figura 36 mostra uma micrografia de MET de DF. O tamanho de grão médio foi de $27 \pm 5 \text{ nm}$, valor relativamente diferente da obtida pela imagem de BF. Foram utilizadas 2 imagens de campo escuro no cálculo do tamanho de grão.

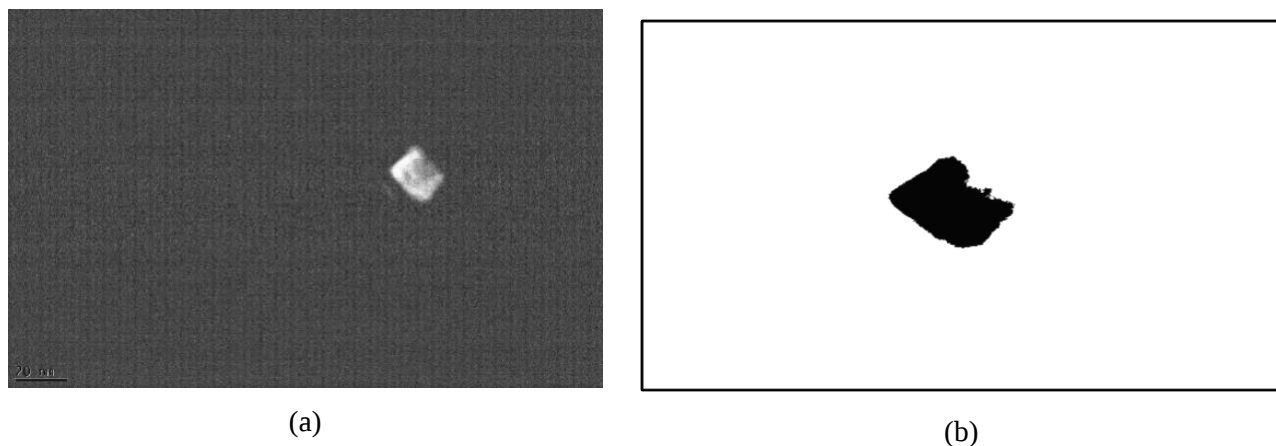


Figura 36 Em (a) imagem de BF da amostra depositada a 50mA. Em (b) segmentação por limiarização da imagem mostrada em (a).

A Figura 37 mostra MND da amostra de 50mA. Em (a) uma imagem de MIO, em (b) imagem de fator de indexação, em (c) uma imagem de índice de confiabilidade e em (d) uma imagem de campo claro virtual. A Tabela 5 mostra o resultado para quatro MND do filme fino depositada a 50mA. Os valores para TG ficaram próximos um dos outros, assim como os valores de TGP. Porém, TGG apresentou valores diferentes entre TG e TGP. O TG médio, calculado a partir da Tabela 5, foi de $11 \pm 1 \text{ nm}$. A Figura 38 mostra uma distribuição do tamanho de grãos para TGP do filme fino de Cu depositado a 50mA. Das condições apresentadas, a amostra de 50mA foi a que mostrou-se mais homogênea. A Figura 39 apresenta dados da evolução temporal para TG, TGP e TGG para filme fino de Cu depositado a 50mA, onde se utilizou a Tabela 5. Nela, nenhuma condição obteve tendência à evolução temporal do tamanho de grão. Para esta amostra, aparentemente, o tamanho de grão se mantém constante em todo o filme. Novamente, nota-se uma barra de erro maior nos gráficos com TGG.

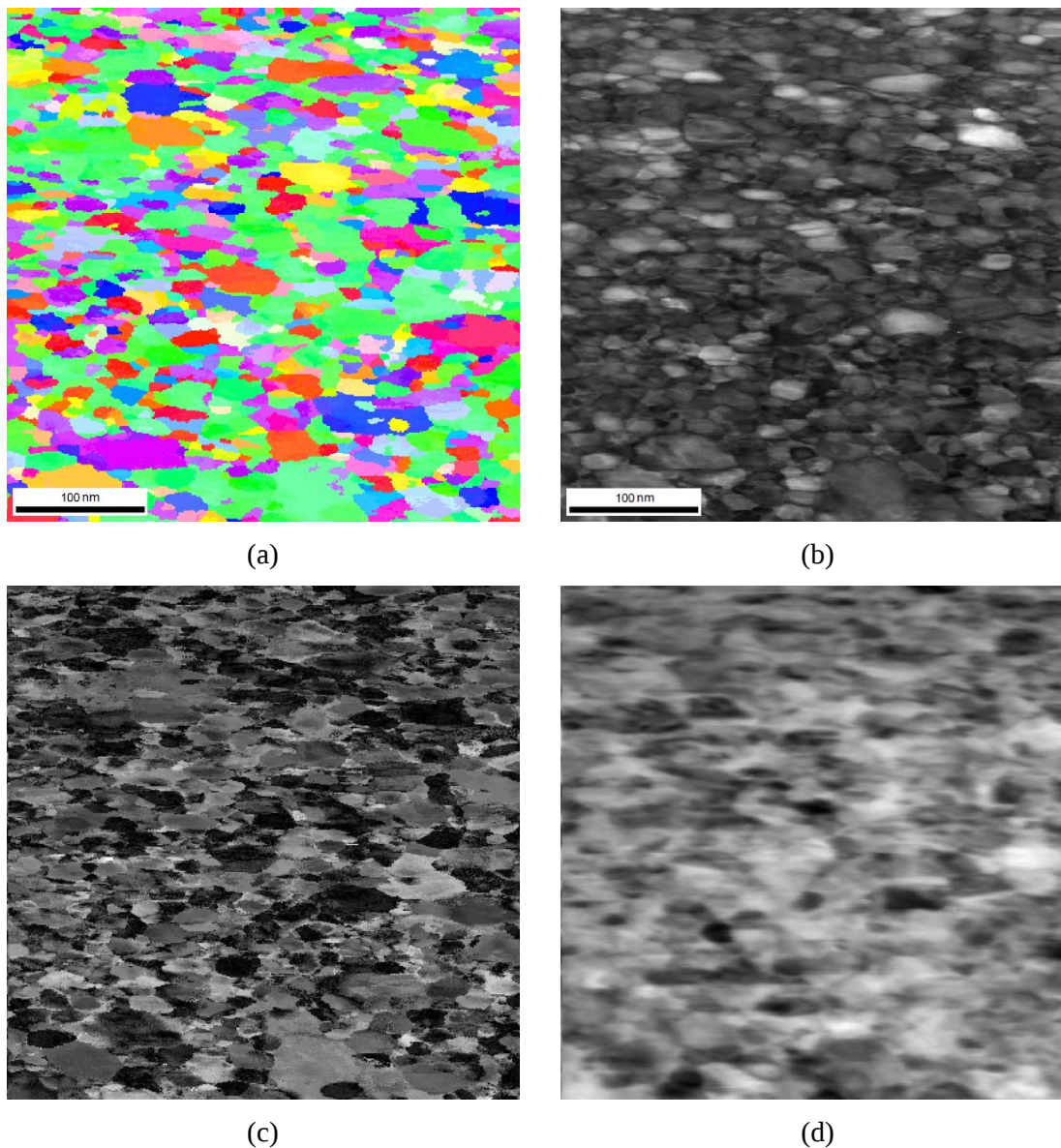
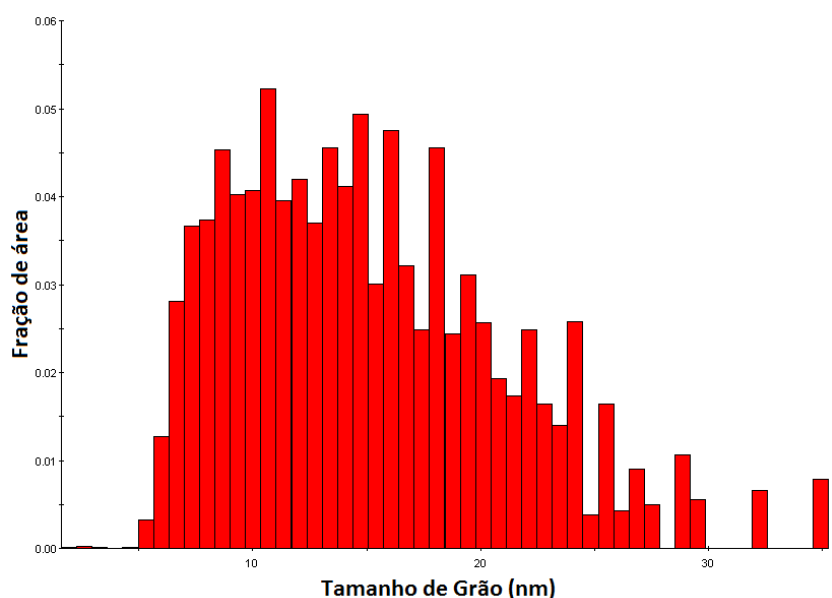


Figura 37 Filme de cobre depositado a 50mA. (a) imagem de MIO, (b) um para de fator de indexação, (c) uma imagem de índice de confiabilidade e (d) uma imagem de campo claro virtual.

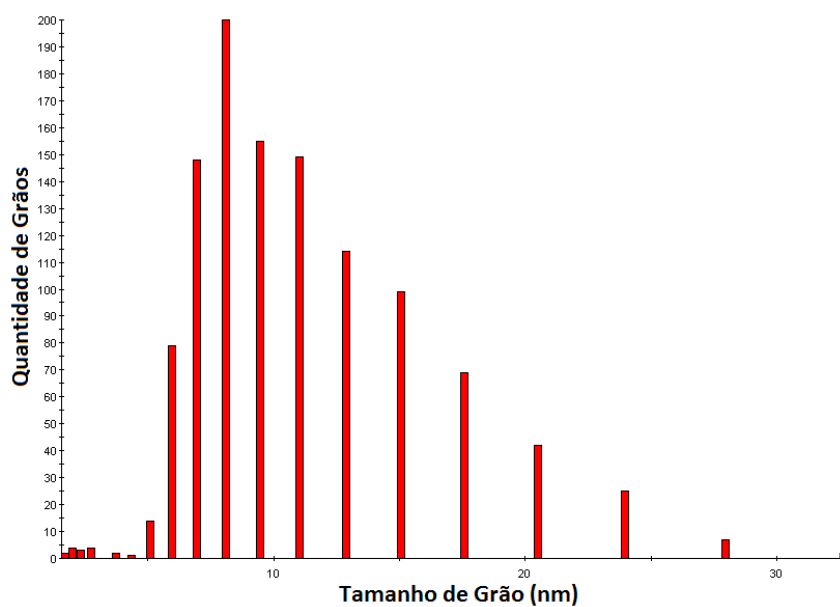
Tabela 5 Dados de 4 MND para filme de Cu depositada a 50mA.

	Dias no substrato	Dias na grade	TG	TGP	TGG	MT	MTP	MTG
<i>MND</i>	(Dias)		(nm)			(%)		
1	0	235	11	11	30	18,4	18,7	0
2	354	4	10	10	19	11,5	09,2	17,0
3	354	9	12	12	36	19,3	18,4	0
4	0	235	11	11	22	19,0	19,0	20,6

A Figura 40 mostra um gráfico com índice de orientação preferencial do filme fino depositado a 50mA, onde em (a) se encontram os TGP e em (b) se encontram os TGG. Para TGP, Observou-se orientação preferencial para os planos (110) com índice de 4,7. Para TGG, observou-se orientação preferência para os planos (001), (111) e (110), registrando um valor de 5,3.

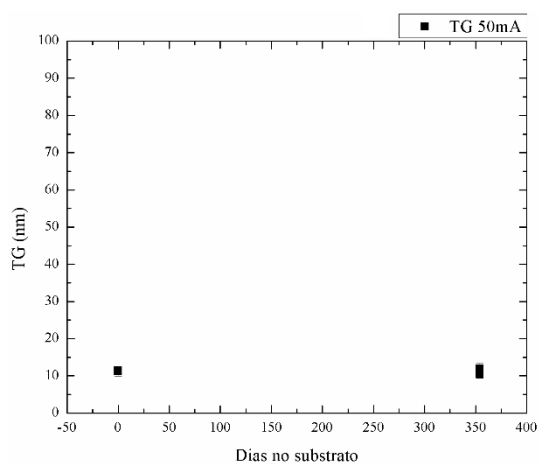


(a)

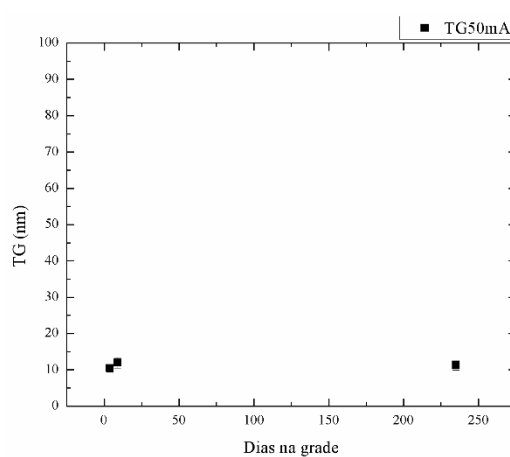


(b)

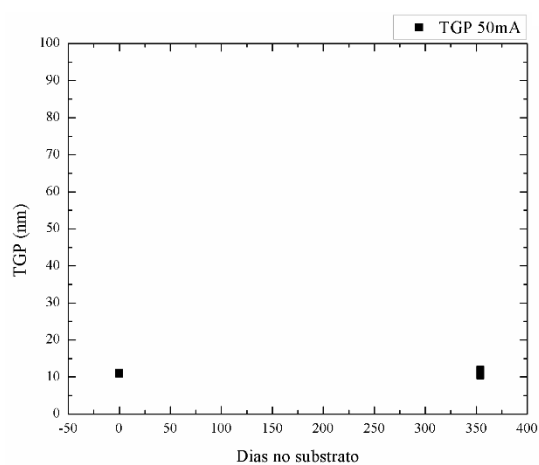
Figura 38 Distribuição da (a) fração de área e da (b) quantidade de grão para TGP.



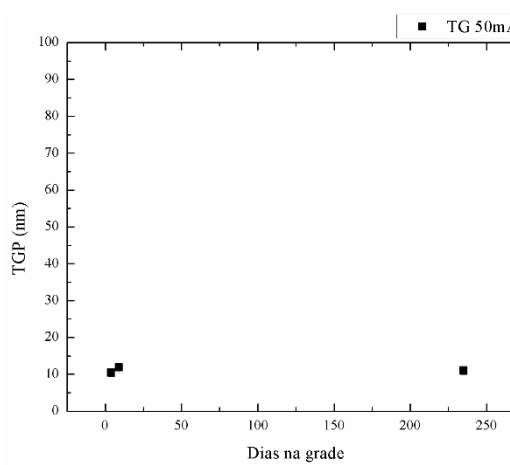
(a)



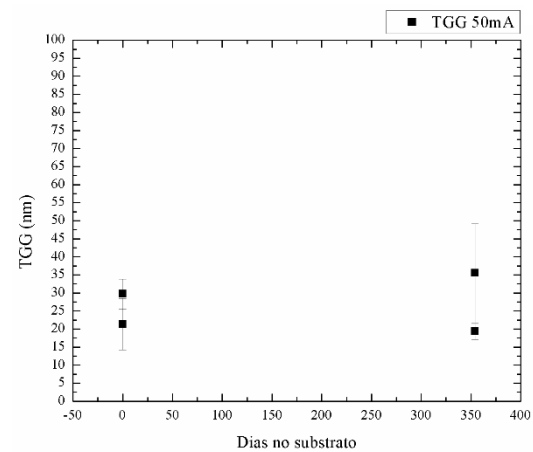
(b)



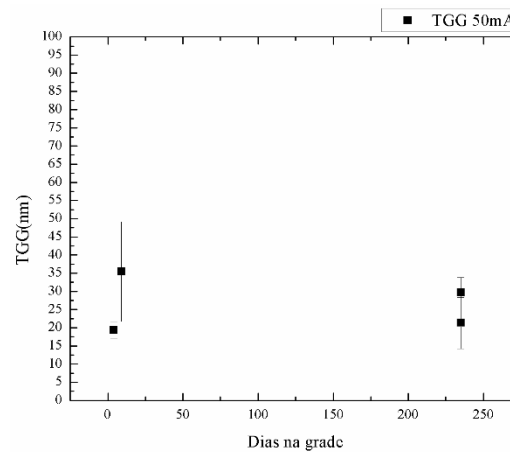
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 39 Gráficos de evolução microestrutural em relação ao tempo para TG, TGP e TGG do filme depositado a 50mA.

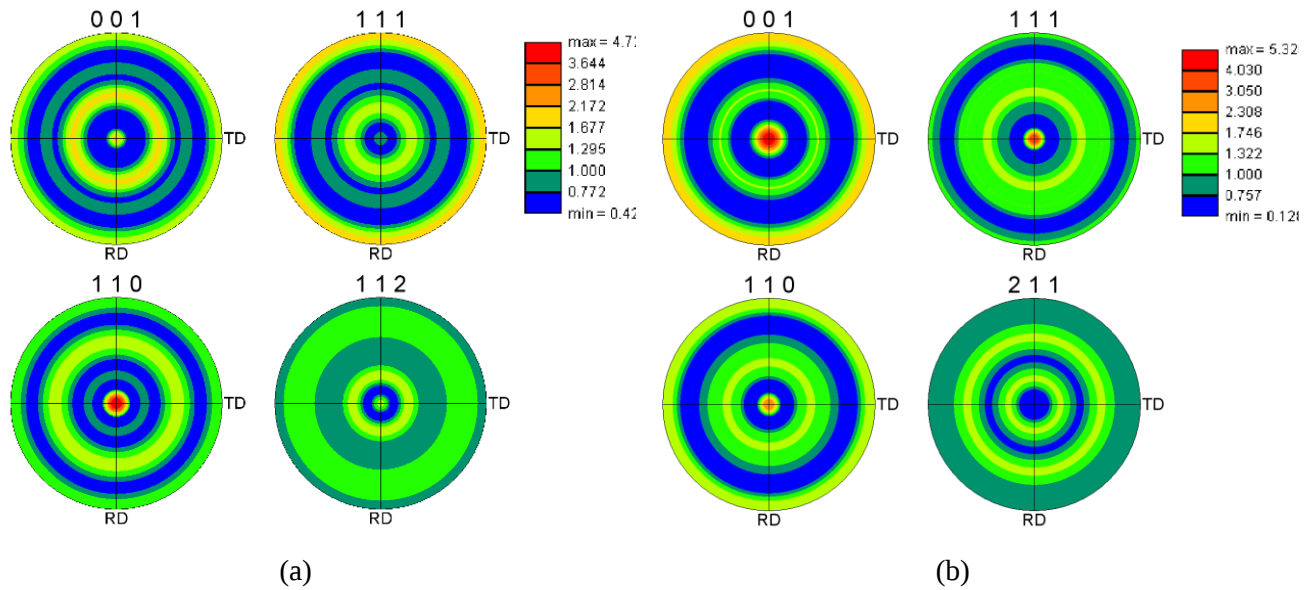
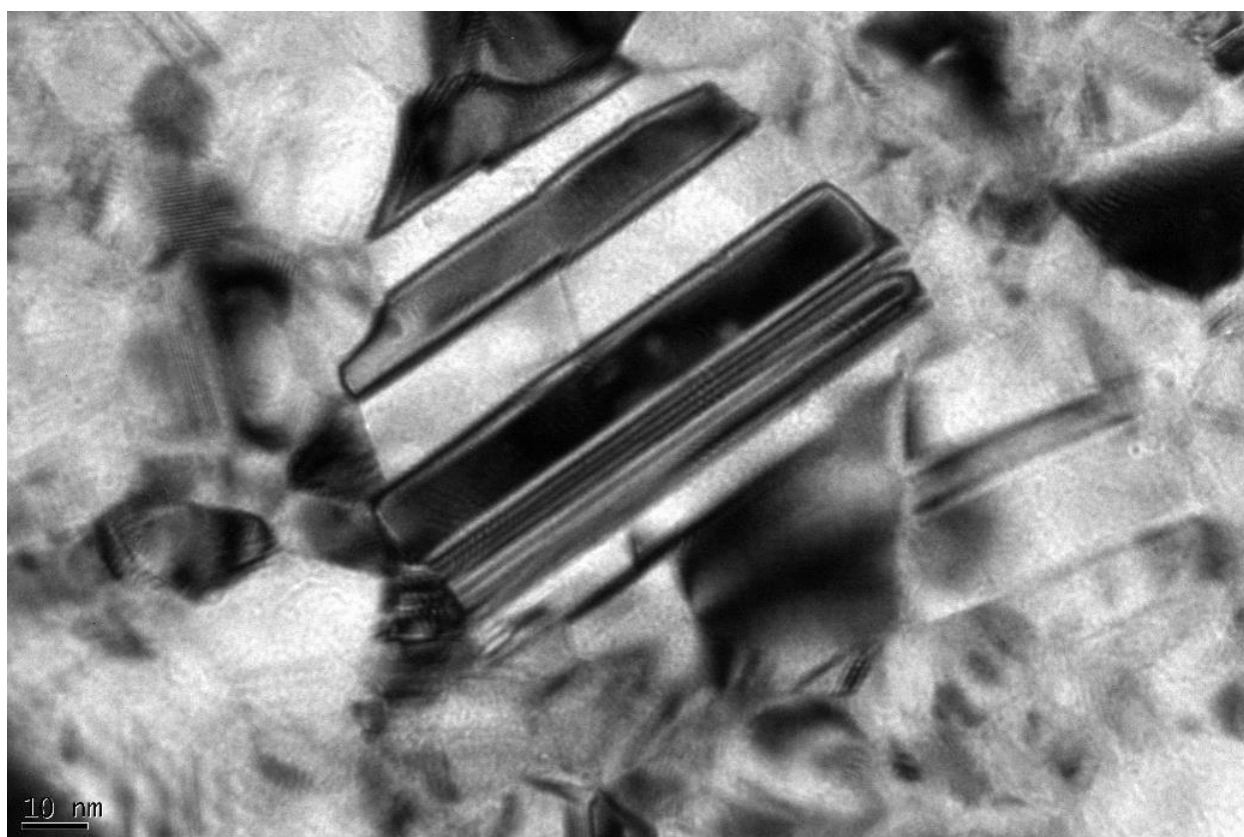


Figura 40 Gráfico de índice de orientação preferencial para amostra depositada a 50mA. Em (a) TGP e em (b) TGG.

4.1.2. Corrente de 75mA

Da Figura 41 a Figura 46 são mostradas micrografias e imagens do filme fino de cobre depositado a 75mA, tendo uma espessura de 50nm. Esta amostra ficou 4 dias no substrato oxidado de silício e 294 dias sobre a grade de MET até a análise de MND. A Figura 41 mostra uma micrografia de campo claro do filme de cobre, onde observa-se uma distribuição heterogênea de grão. Utilizando duas imagens de campo claro, obteve-se um tamanho médio de grão de 12 ± 1 nm. A Figura 42 mostra uma imagem de campo escuro da Figura 41. Só foi possível utilizar uma imagem de campo escuro para essa amostra, fornecendo um valor médio de TG igual a 44nm. Nesta figura, a de DF, é possível notar maclas coerentes indo de um extremo ao outro do grão. Depois do processo de limiarização, esses contornos de maclas são enxergados pelos *Image J* como se fossem um grão inteiro e não partes de um grão maior. Por esse motivo, o TG médio fica difícil de ser calculado em micrografias como apresentadas nas Figura 41 e Figura 42.

Figura 43 mostra MND para uma região da amostra de 75mA. Em (a) uma imagem de MIO, em (b) imagem de fator de indexação, em (c) uma imagem de índice de confiabilidade e em (d) uma imagem de campo claro virtual. A imagem (a) sugere uma distribuição heterogênea de tamanho de grão, indo de 30nm a 300nm, aparentemente sem uma orientação preferencial.

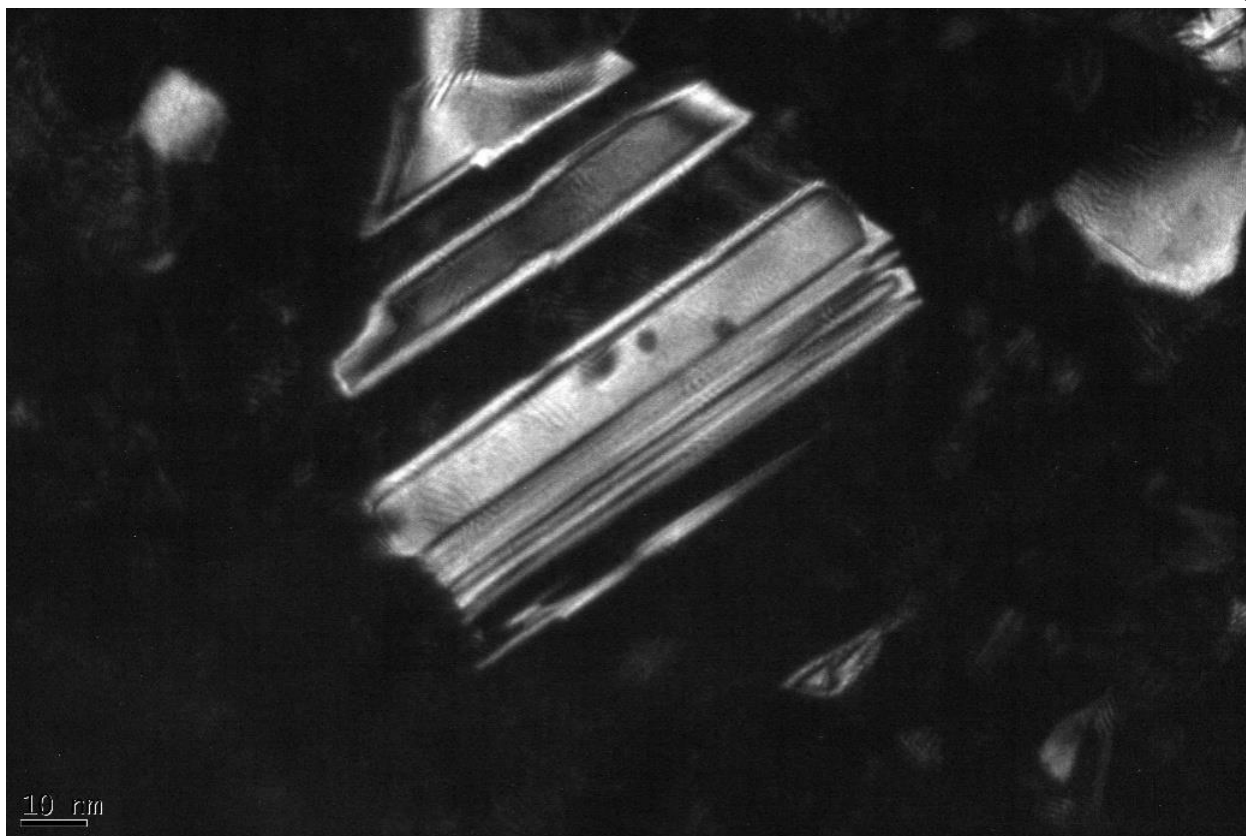


(a)

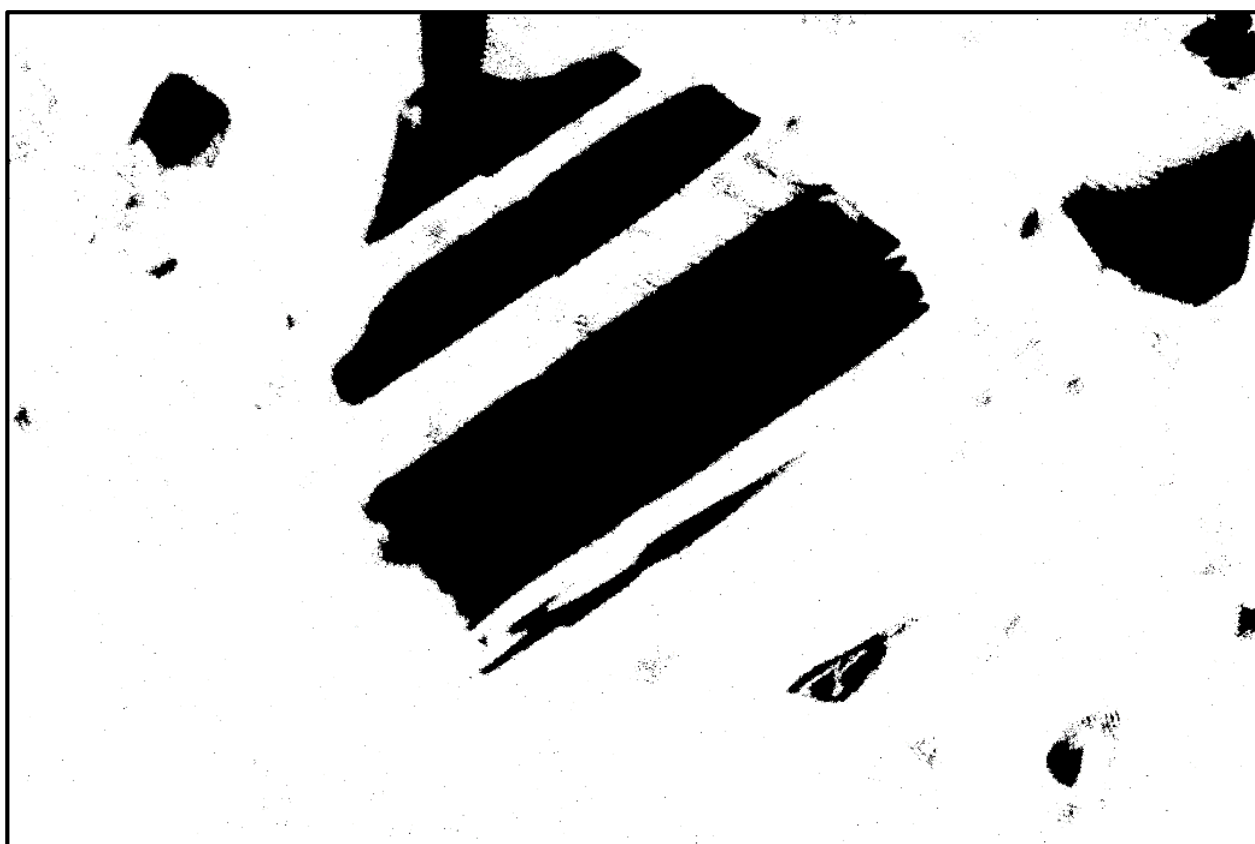


(b)

Figura 41 Em (a) imagem de campo claro a amostra depositada. Em (b) segmentação da imagem mostrada em (a).



(a)



(b)

Figura 42 Figura Em (a) imagem de campo escuro a amostra depositada a 75mA. Em (b) segmentação da imagem mostrada em (a).

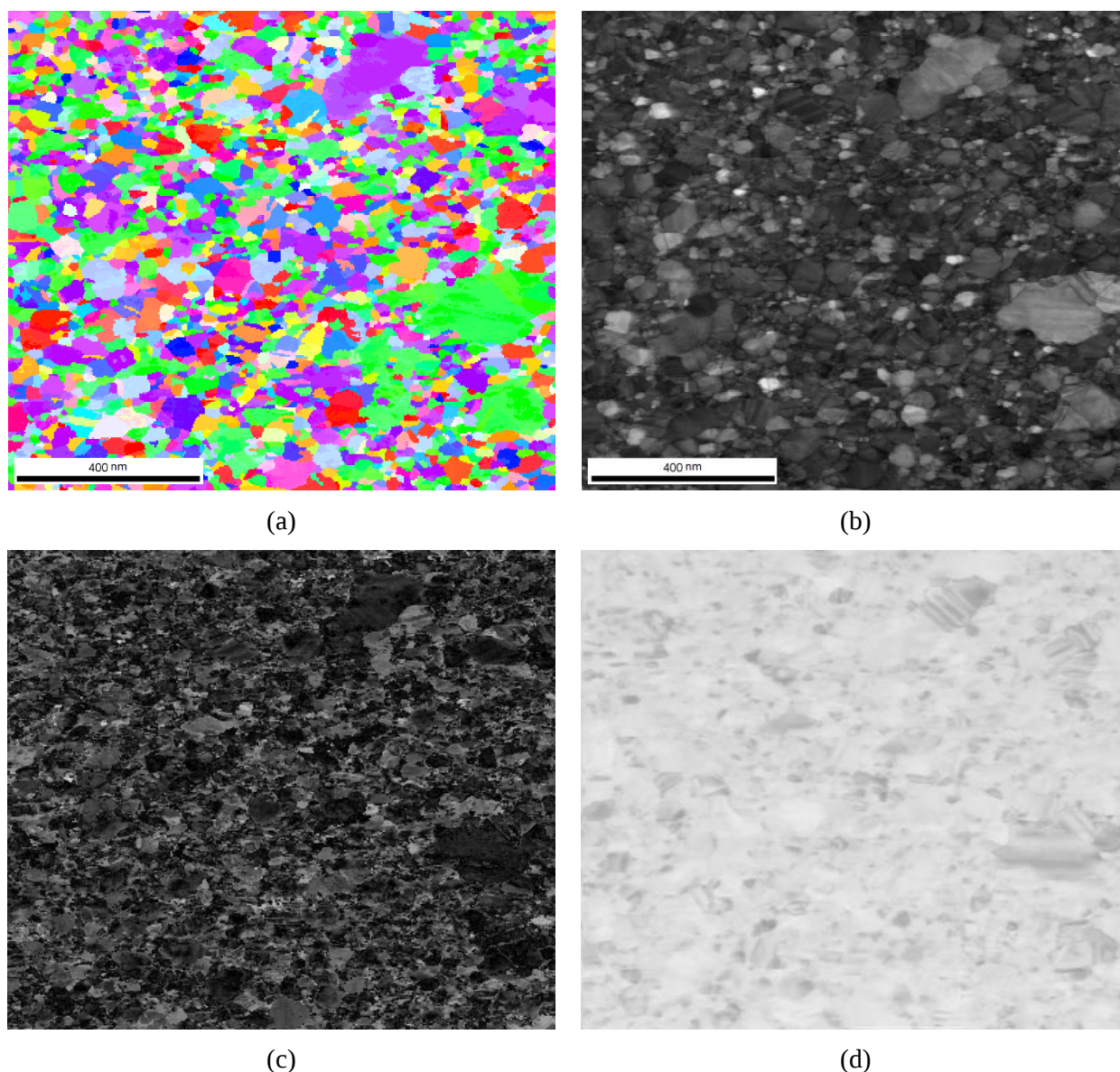


Figura 43 MND para filme depositado a 75mA. (a) Imagem de MIO, (b) imagem de fator de indexação, (c) imagem de índice de confiabilidade e (d) imagem de campo claro virtual.

A Tabela 6 mostra dados para três MND de filme fino de Cu depositado a 75mA. Nela são mostradas TG, TGP, TGG, MT, MTP e MTG em função do tempo. É possível ver, que os valores de TG e TGP são bastante próximos, assim como encontrado nas outras amostras. Isso significa que há uma quantidade muito maior de TGP do que TGG, de maneira que os TGG não interferem muito no cálculo do TG médio para a metodologia apresentada. A Figura 45 mostra a evolução do TG, TGP e TGG que foi construído a partir da Tabela 6. Tanto nos dias em que o filme permaneceu preso ao substrato, como quanto nos dias que o filme permaneceu preso à grade de MET, a distribuição se mostrou heterogênea, pois para um mesmo dia encontrou-se tamanho de grão diferente para TG, TGP e TGG.

Alguns gráficos parecem indicar que o TG diminui com o tempo, fator que é muito mais evidente na Figura 45(f). Este fenômeno não é possível já que a tendência do tamanho grão médio é aumentar e não diminuir, a menos que nenhum tipo de tratamento seja aplicado sobre ele. Para que se tenha dados mais confiáveis, é necessária uma análise em tempos mais curtos dos filmes finos

A Figura 46 confirma uma distribuição heterogênea de tamanho de grão, já que é possível encontrar TGP de até 80nm. A maior área ocupada e a maior quantidade de grãos encontram-se em uma faixa que vai de 10nm a 50nm.

A Figura 44 mostra gráfico de índice de orientação preferencial para planos (001), (111), (110) e (112) para filme fino depositado a 75mA. Em (a) é mostrada a textura para TGP e em (b) é mostrada textura para TGG. Com relação a orientação preferencial do TGG, o plano (110) ficou com um índice de 9,3. Em relação a orientação preferencial dos TGP, os planos (001) e (110) apresentaram índice de 3,5.

Tabela 6 Mostra dados para três MND de um filme fino de Cu, para amostra depositada a 75mA.

	Dias no substrato	Dias na grade	TG	TGP	TGG	MT	MTP	MTG
MND	(Dias)		(nm)			(%)		
1	2	235	20	18	32	26,8	2,26	50,4
2	2	4	11	11	20	6,3	6,4	11,4
3	2	9	22	22	67	26,1	25,3	87,7

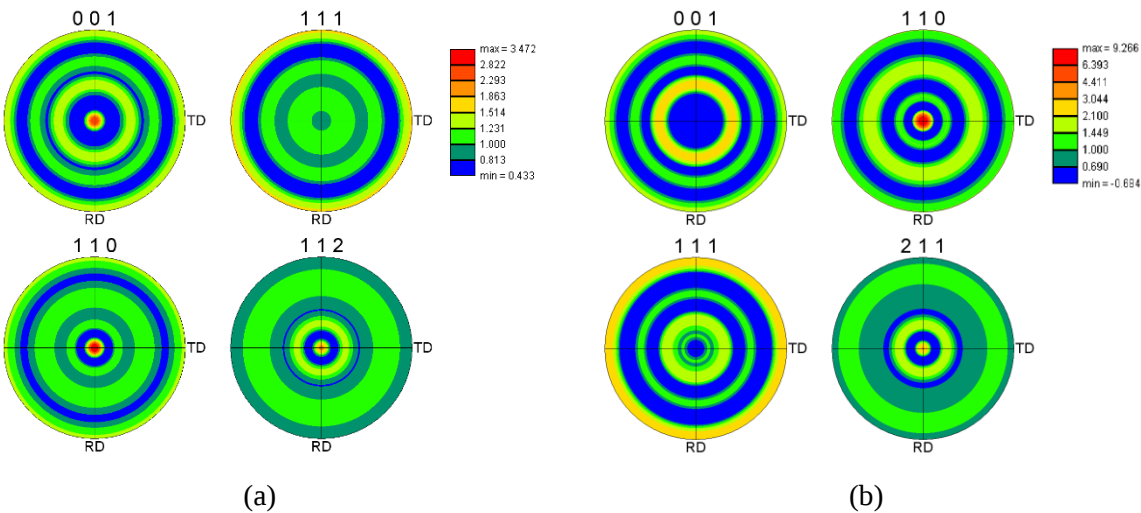


Figura 44 Gráfico de índice de orientação preferencial para MND1 da amostra de 75mA. Em (a) TGP e em (b) TGG.

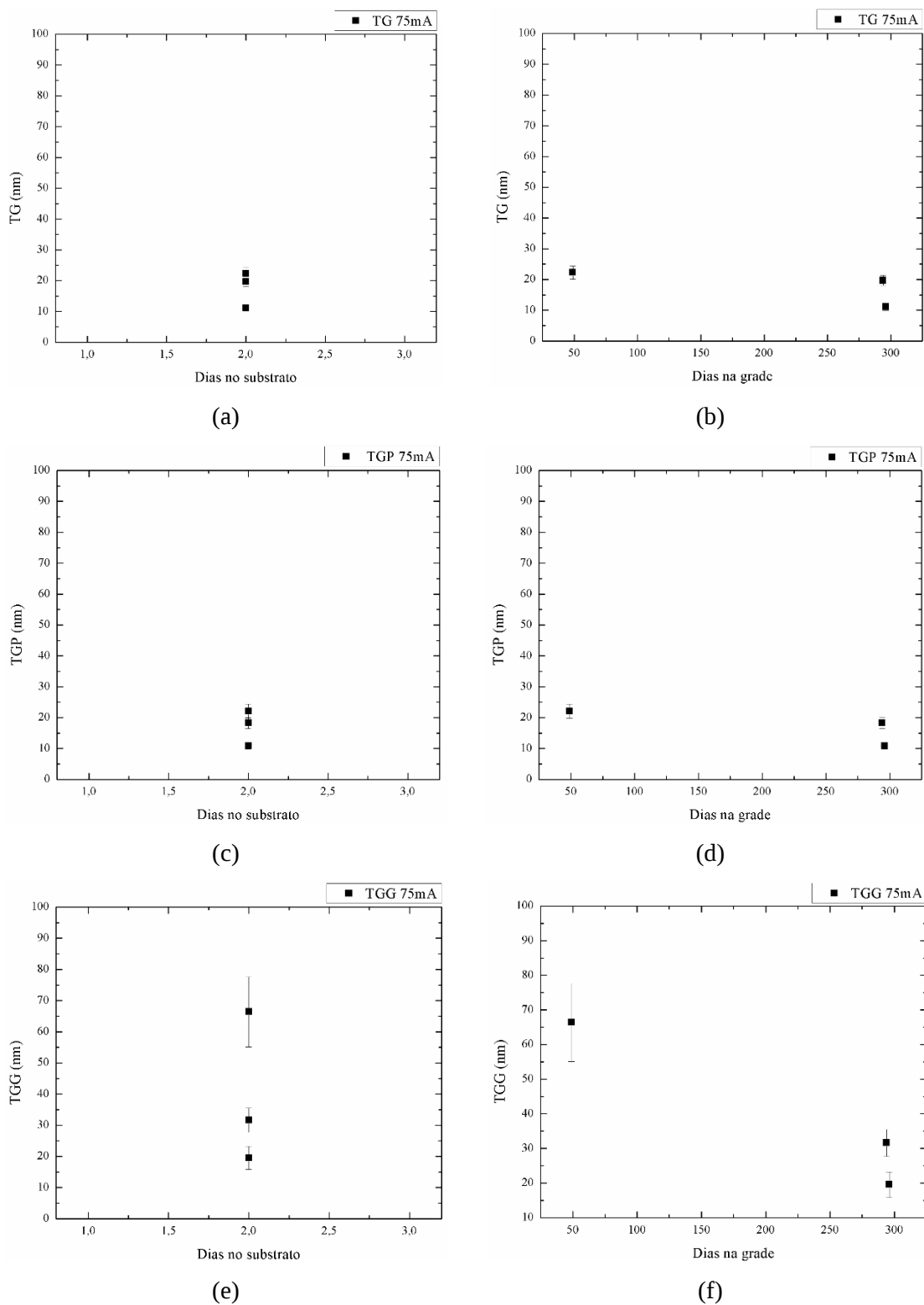


Figura 45 Gráficos de evolução microestrutural em relação ao tempo para TG, TGP e TGG do filme depositado a 75mA.

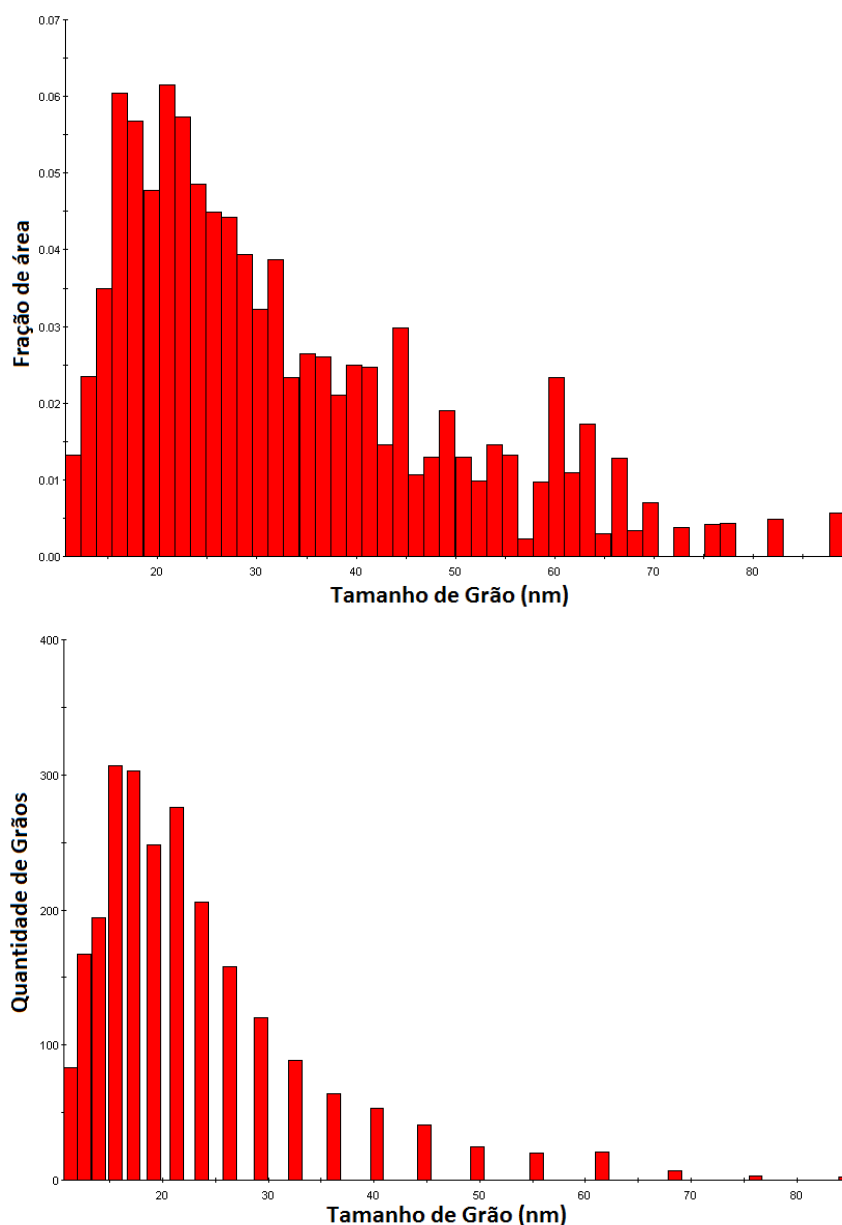
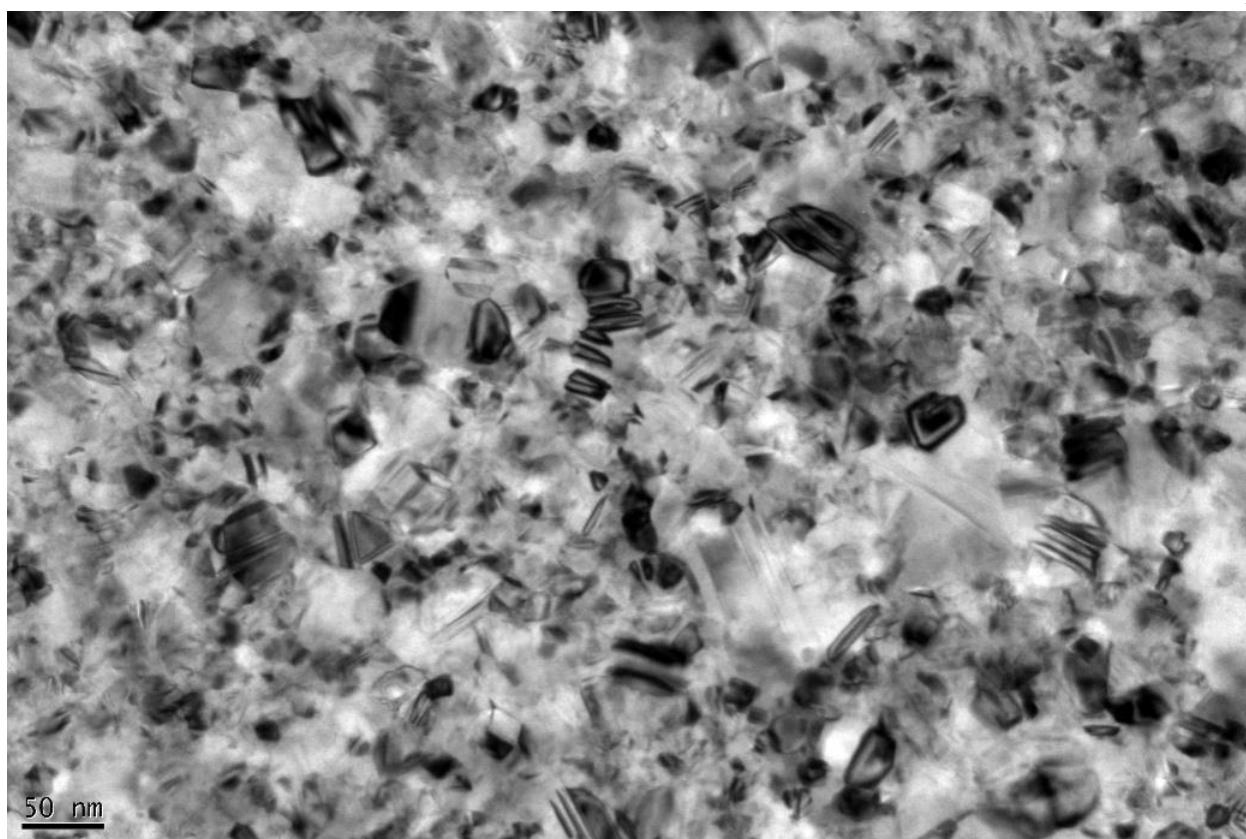


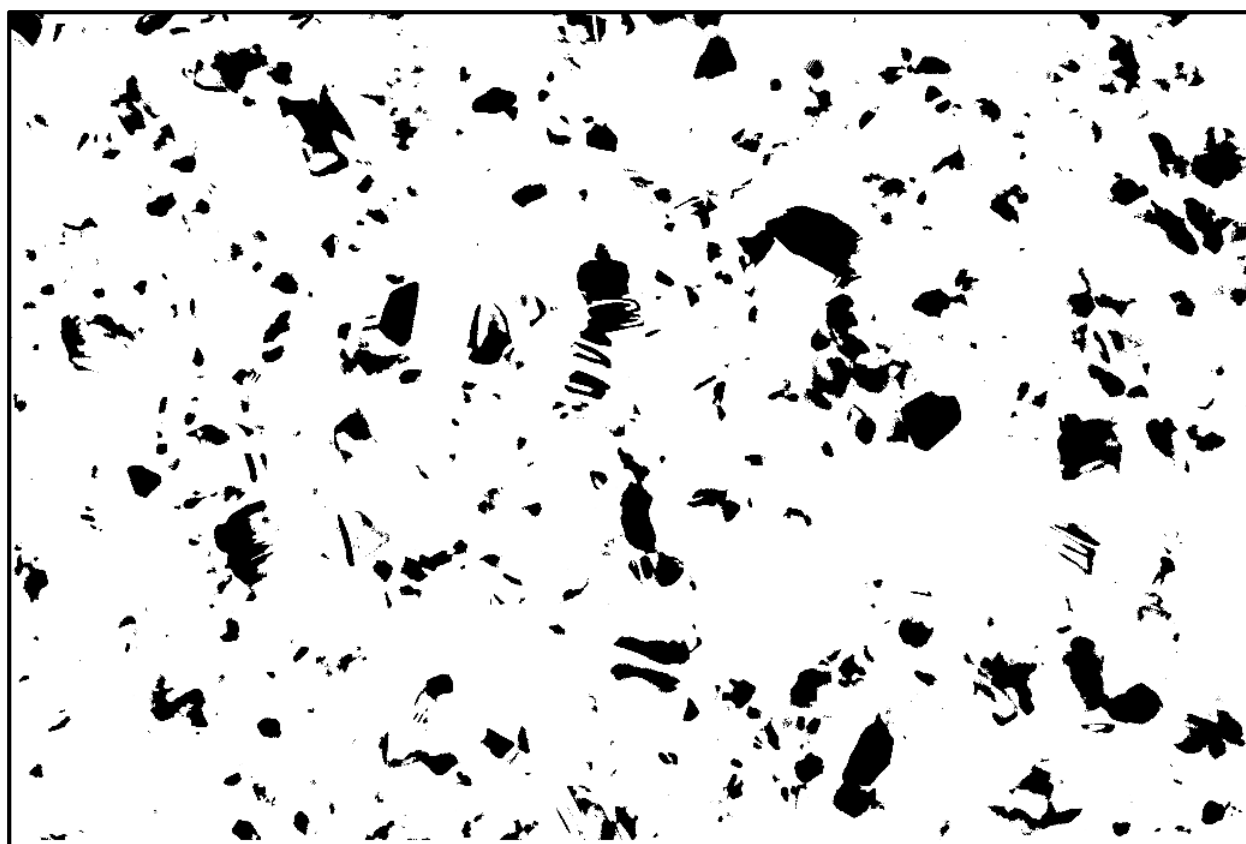
Figura 46 Distribuição de TGP para MND1 de filme depositado as 75mA. Em (a) fração de área e em (b) quantidade de grãos.

4.1.3. Corrente de 100mA

Na Figura 47 é mostra uma imagem de BF e a respectiva segmentação por limiarização. A imagem sugere uma distribuição heterogênea de tamanho de grão, com tamanho médio de 23 ± 2 nm, onde foram utilizadas 5 imagens de campo claro para o cálculo. A Figura 48 mostra imagem de DF para mesma amostra e sua respectiva limiarização. O tamanho médio de grão foi calculado, utilizando-se 2 imagens de DF, foi de 13 ± 1 nm. Observando as imagens de BF e DF pode-se notar uma distribuição heterogênea de TG.

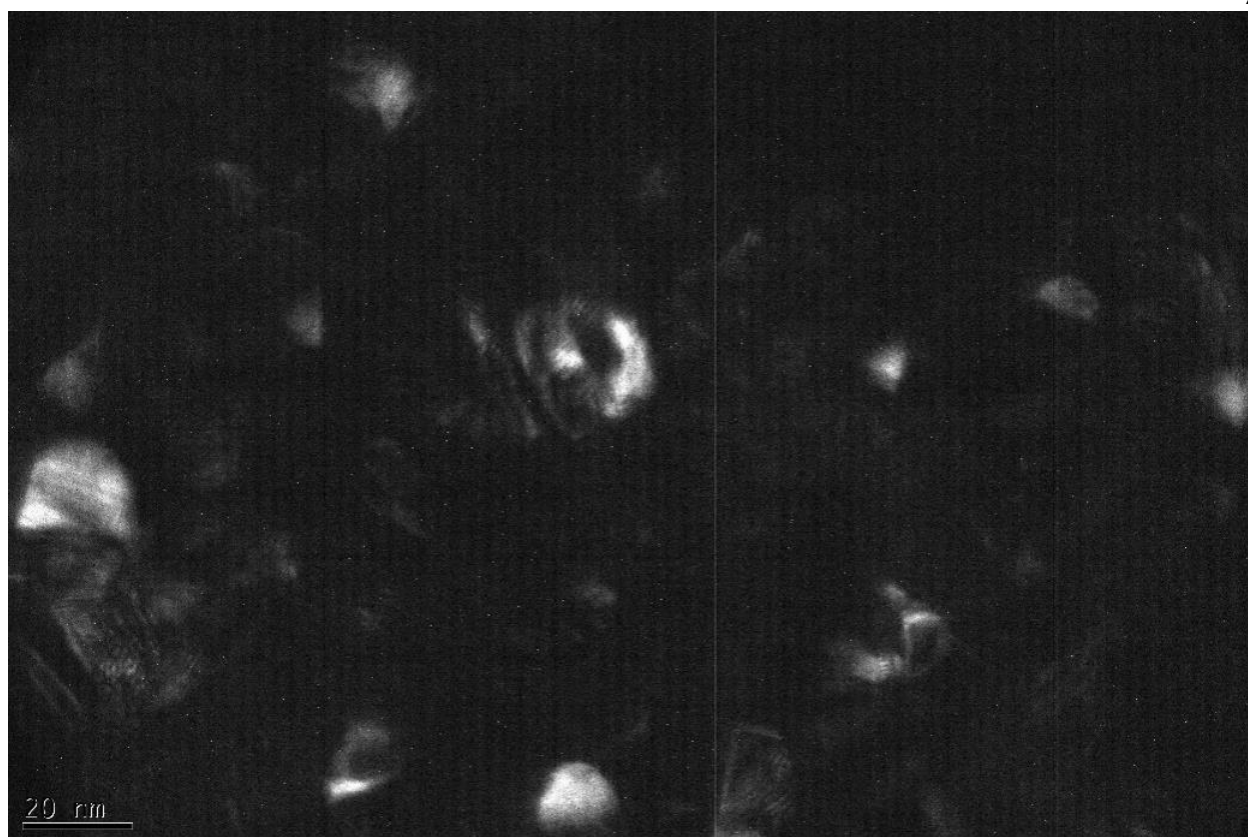


(a)

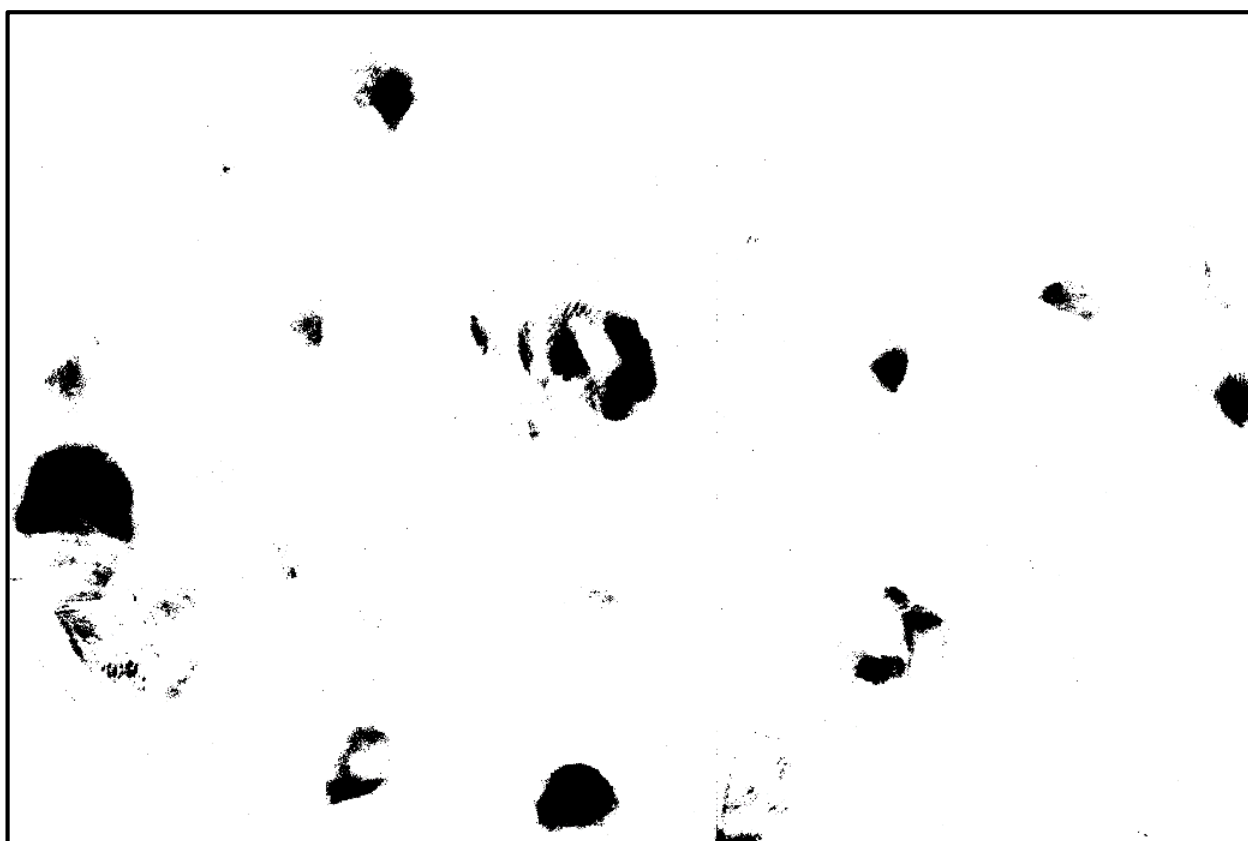


(b)

Figura 47 Imagens de (a) campo claro e (b) segmentação por limiarização de filme fino de Cu foi depositado à 100mA.



(a)



(b)

Figura 48 Em (a) imagem de campo escuro para amostra de 100mA. Em (b) segmentação por limiarização.

A Figura 49 mostra o MND para a amostra depositada a 100mA. O filme fino de Cu referente à amostra de 100mA soltou da grade de MET logo após ao primeiro mapeamento, não sendo possível a construção do gráfico de evolução temporal. As imagens sugerem uma distribuição heterogênea de TG.

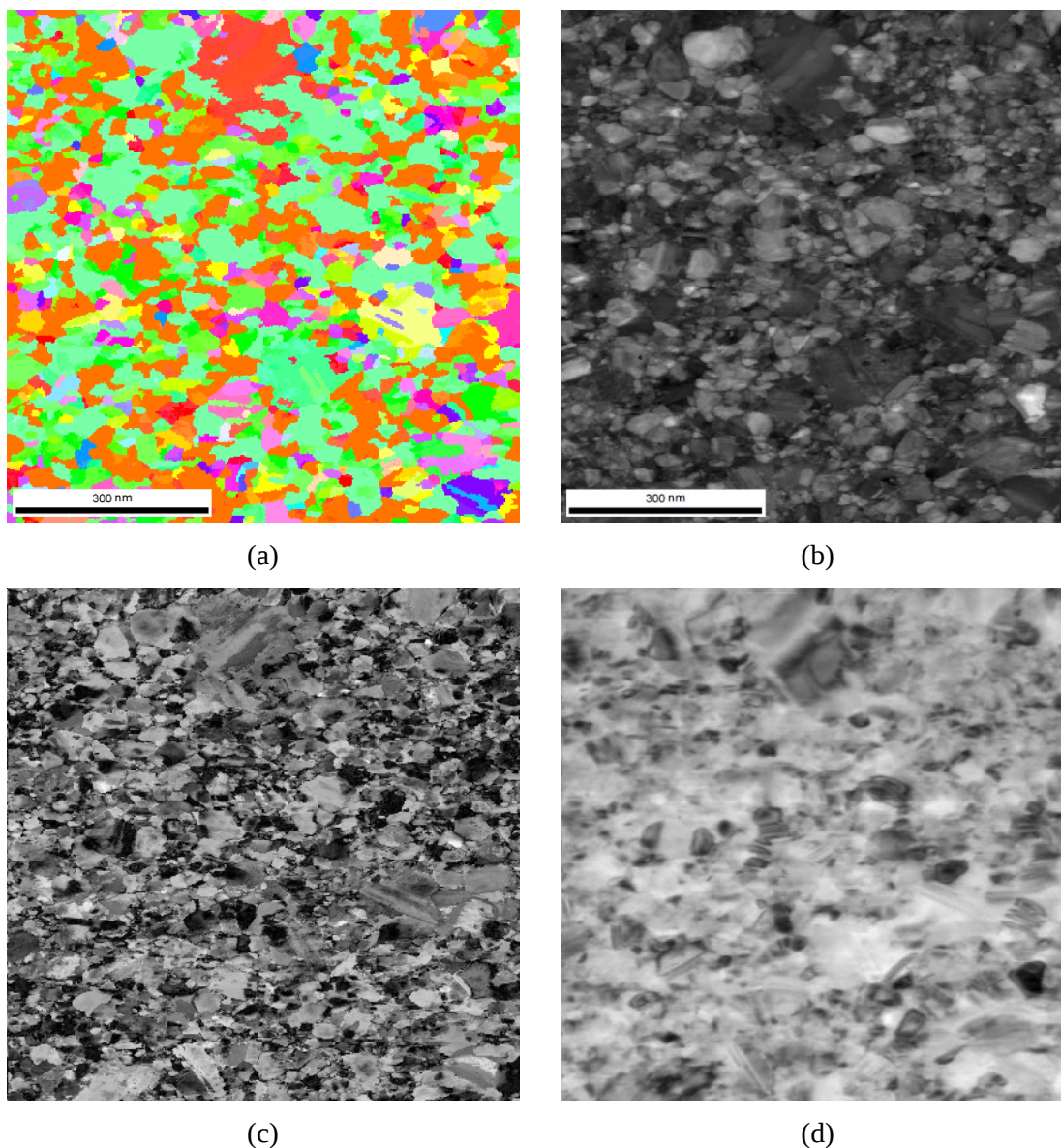


Figura 49 MND para filme depositado a 100mA. (a) Imagem de MIO, (b) imagem de fator de indexação, (c) imagem de índice de confiabilidade e (d) imagem de campo claro virtual.

A Tabela 7 mostra dados para um MND da amostra depositada a 100mA. Nota-se que os grãos maiores possuem maior quantidade de maclas, e grãos menores menor quantidade de maclas. Este fator pode estar ligado a uma alta quantidade de energia contida em alguns grãos. Por esse motivo esses grãos crescem mais do que os outros e acabam maclando com o objetivo de minimizar

a energia interna do grão. Também não houve diferença no do valor do TG e de TGP para o filme de 100mA.

Tabela 7 Mostra dados para MND de filme depositado a 100mA.

	Dias no substrato	Dias na grade	TG	TGP	TGG	MT	MTP	MTG
MND	(Dias)		(nm)			(%)		
1	2	36	21	21	41	6,1	5,7	28,2

A Figura 50 mostra gráficos de índice de orientação preferencial para filme depositado a 100mA. Em relação aos TGP, houve orientação preferencial para os planos (001), (110) e (112), apresentado índices de 3,3, 3,3 e 2,8 respectivamente. Em relação aos TGG, houve orientação preferencial para o plano (001) com um índice de 9,6.

A Figura 51 mostra distribuição de tamanho de grão para filme fino depositado a 100mA para TGP. A figura (b) mostra uma maior densidade de grãos na faixa dos 5nm ao 30nm, entretanto a figura (a) mostra que há uma distribuição heterogênea do tamanho de grão.

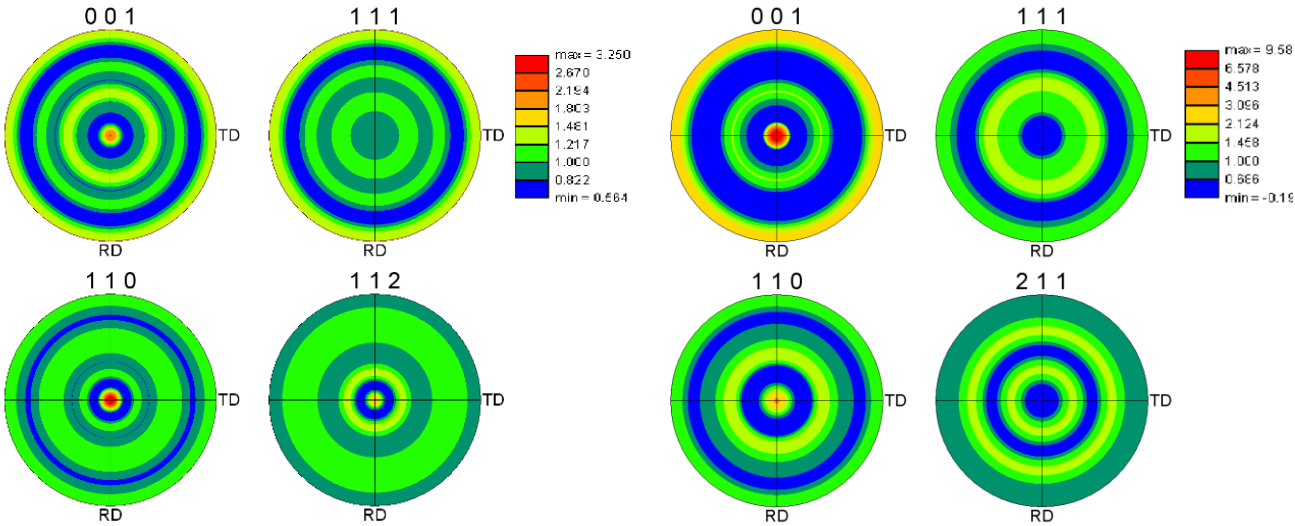
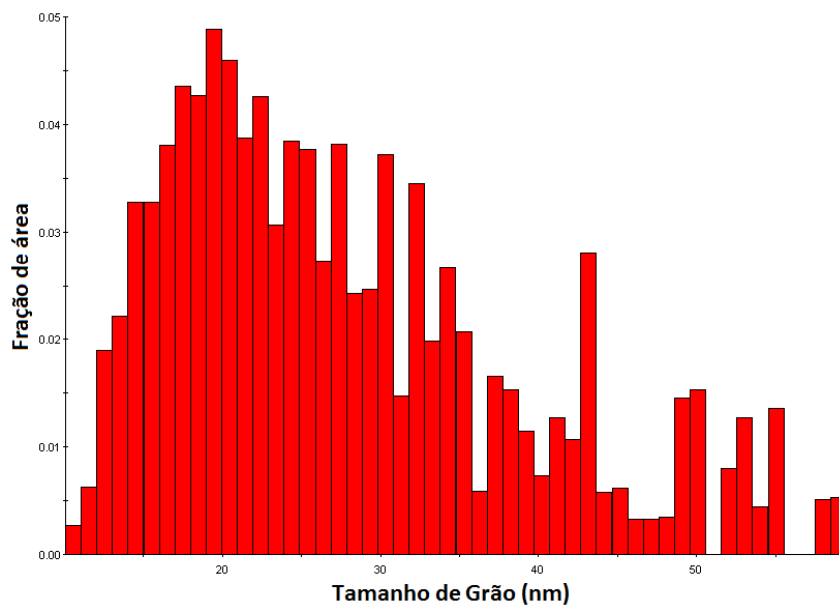
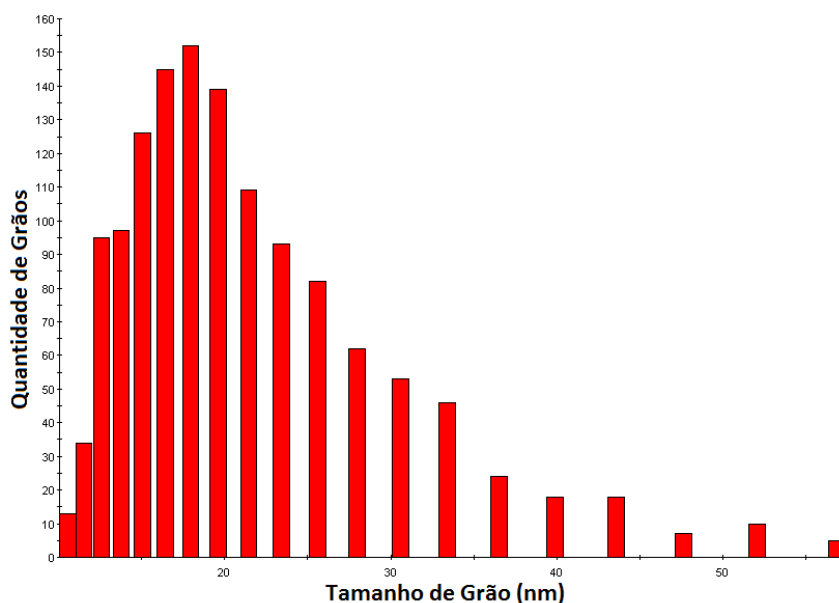


Figura 50 Gráfico de índice de orientação preferencial para filme depositado a 100mA. Em (a) TGP e em (b) TGG.



(a)

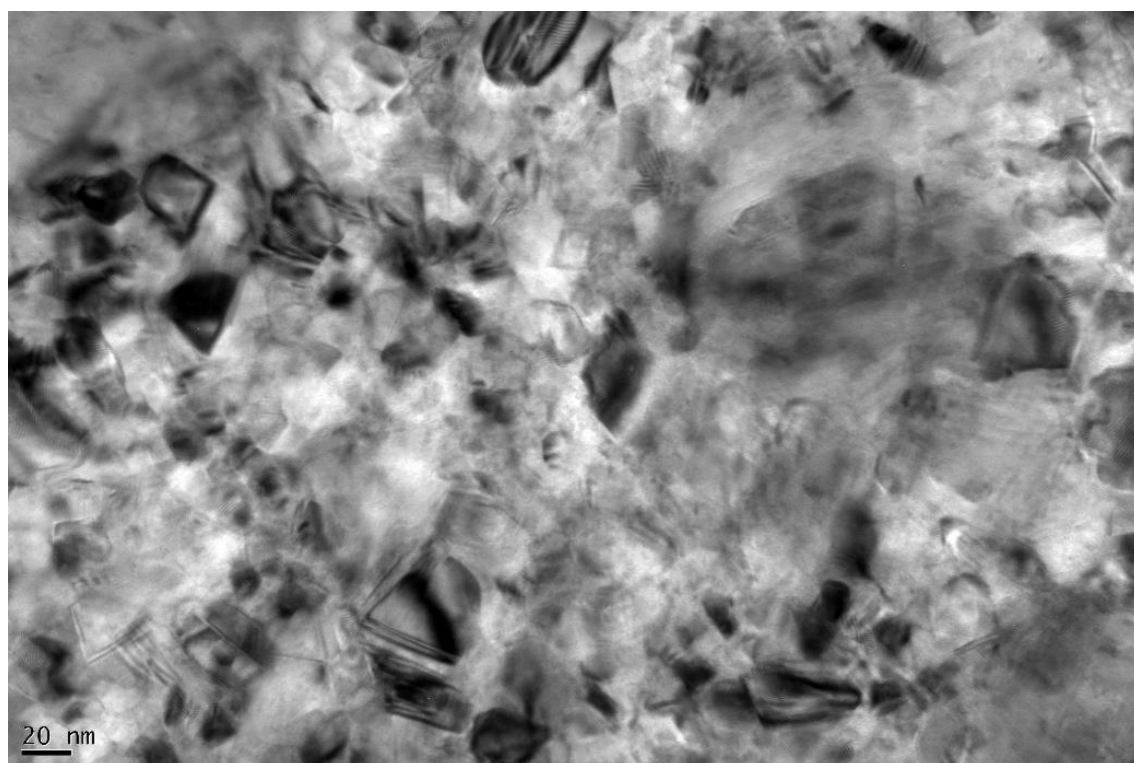


(b)

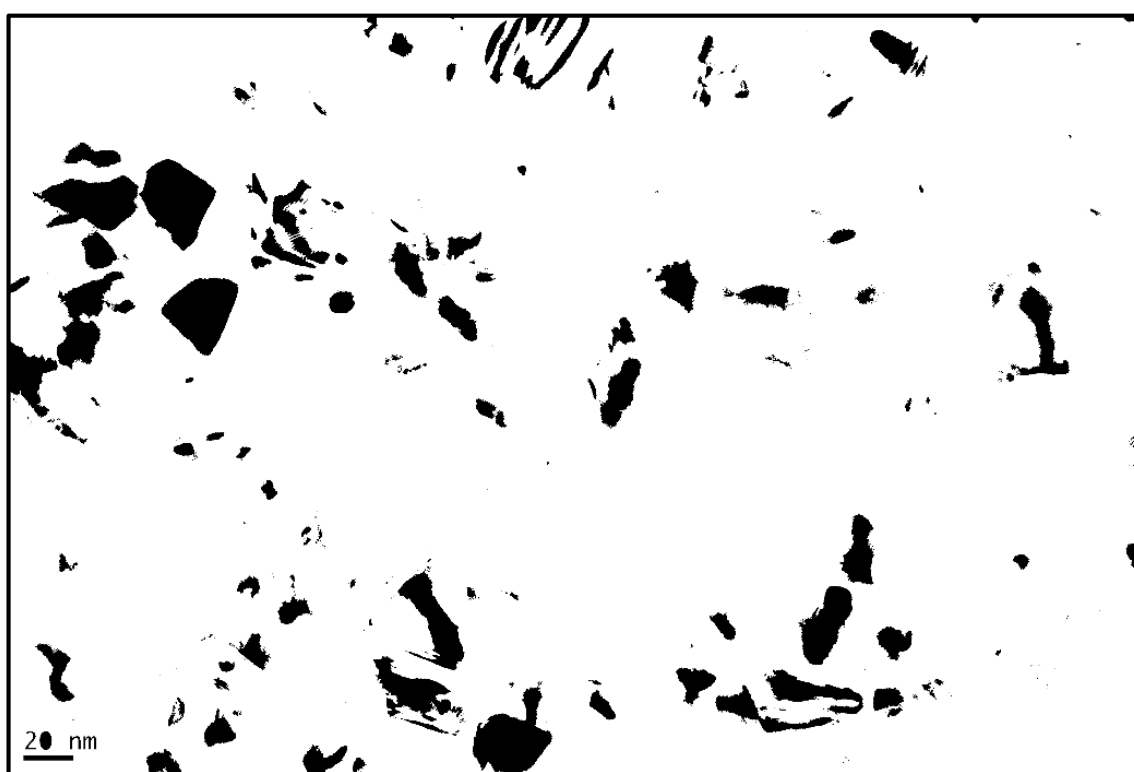
Figura 51. Distribuição de TGP para amostra depositada a 100mA. Em (a) fração de área e em (b) quantidade de grãos.

4.1.4. Corrente de 125mA

A Figura 52 mostra uma imagem de campo claro, e sua respectiva segmentação por limiarização, para o filme fino de Cu depositado a 125mA. É possível notar uma distribuição heterogênea de tamanho de grão, pois nota-se grãos variando de 10nm a 100nm. A imagem de segmentação forneceu um tamanho médio de grão de 19 ± 2 nm, onde foram utilizadas duas imagens de campo claro. Foi observado que, para baixo aumento, o erro do TG médio foi menor e o valor do TG mais próximo do valor do TG obtido através do MND.



(a)



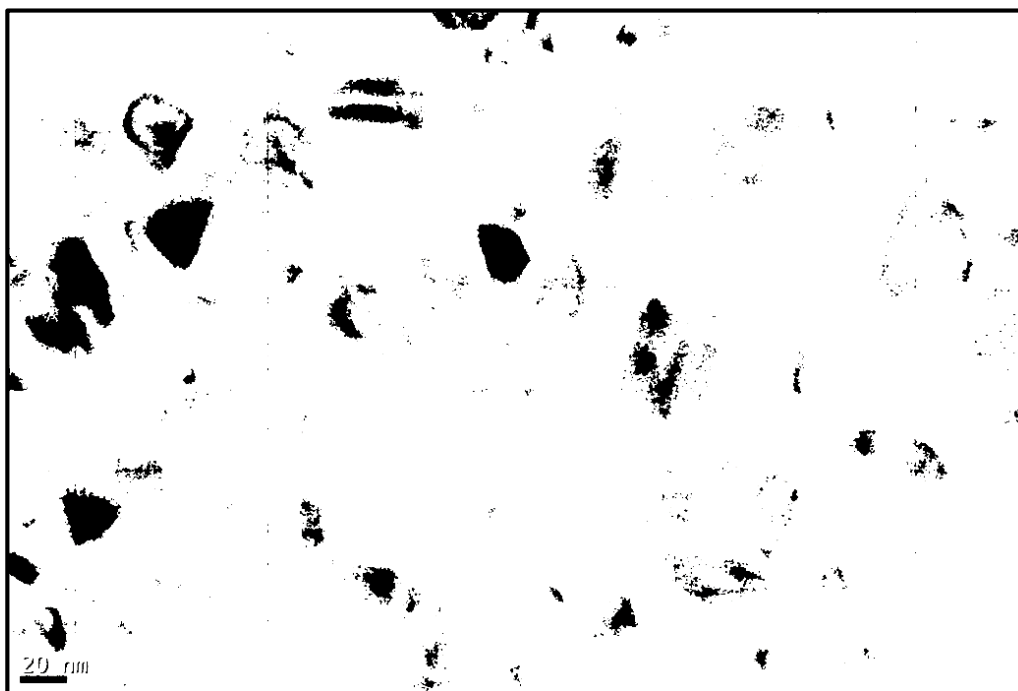
(b)

Figura 52 Imagens de (a) BF e (b) segmentação por limiarização. Imagens referentes à amostra de para filme de Cu depositado à 125mA.

A Figura 53 mostra imagem de campo escuro, e segmentação por limiarização, para amostra de 125mA. Assim como outras figuras referente à amostra depositada a 125mA, que não foram mostradas aqui, nota-se uma distribuição heterogênea de TG. O cálculo do tamanho médio de tamanho de grão foi de $12\pm 3\text{nm}$, onde foram utilizadas 4 imagens de campo escuro.



(a)



(b)

Figura 53 Imagens de (a) DF e (b) segmentação por limiarização. Imagens referentes à amostra de para filme de Cu depositado à 125mA.

A Figura 54 mostra um MND para a amostra depositada a 125mA. Em (a) uma imagem de MIO, em (b) imagem de fator de indexação, em (c) uma imagem de índice de confiabilidade e em (d) uma imagem de campo claro virtual. Nota-se uma distribuição heterogênea, onde os grãos maiores possuem maior quantidade de maclas.

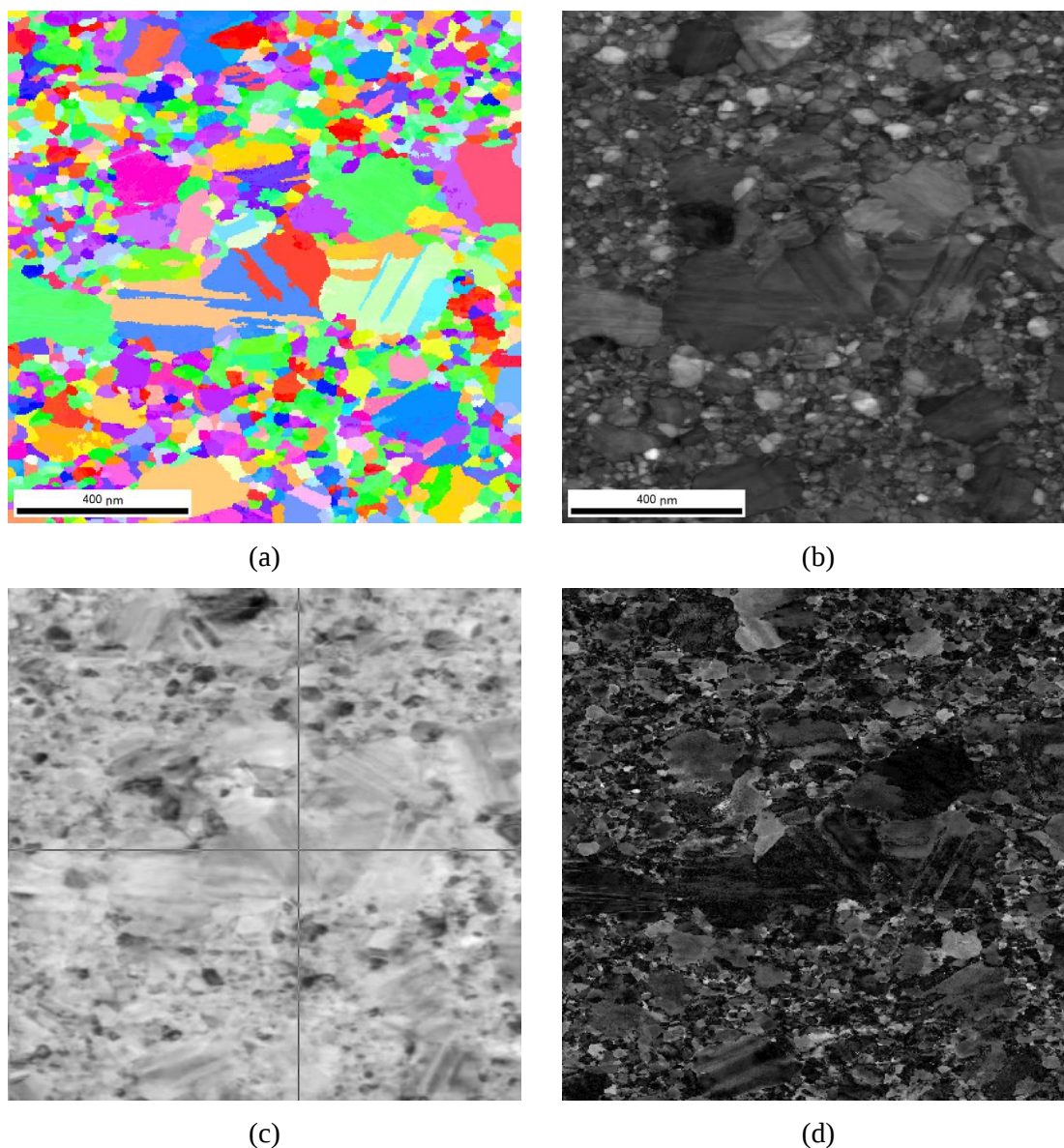


Figura 54 MND para amostra de 125mA. Em (a) tem-se uma imagem de MIO, em (b) uma imagem de indexação por fator de identificação, em (c) uma imagem de campo claro virtual e em (d) uma imagem de índice de confiabilidade.

A Tabela 8 mostra dados do MND para amostra de 125mA. Nota-se pouca diferença do tamanho de grão TG para o TGP, pois a grande quantidade TGP supera a de TGG, levando a um valor parecido de entre TG e TGP. A Figura 55 mostra dois gráficos de índice de orientação preferencial para o filme depositado a 125mA. Foram realizados 2 MND, de maneira que foi obtido um TG médio de 26 ± 6 nm. Em relação às figuras de polo dos TGP, houve índice de 2,7 em (001),

de 1,0 em (111), de 3,3 em (110) e de 1,8 em (112). Em relação aos TGG, houve índice de 1,8 em (001), de 1,3 em (111), de 2,4 em (110) e de 0,9 em (112).

A Figura 56 mostra a evolução temporal de TG, TGP e TGG para a amostra de 125mA. Nesta amostra, é possível notar um aumento do tamanho de grão com o tempo nos três casos, TG, TGP e TGG, sendo o último o que apresentou maior variação de TG para o mesmo período de tempo na grade do MET, o que caracteriza uma distribuição heterogênea de TG. Isso pode ser verificado na Figura 57, que mostra a distribuição de TGP para a amostra depositada a 125mA. Nesta, as bases largas dos gráficos sugerem uma distribuição heterogênea de TG.

Tabela 8 Dados para 2 MND de um filme fino de Cu, para amostra depositada a 125nm.

	Dias no substrato	Dias na grade	TG	TGP	TGG	MT	MTP	MTG
MND	(Dias)		(nm)			(%)		
1	28	57	20	19	32	16,1	16,5	16,1
2	28	297	32	29	84	27,6	20,3	68,8

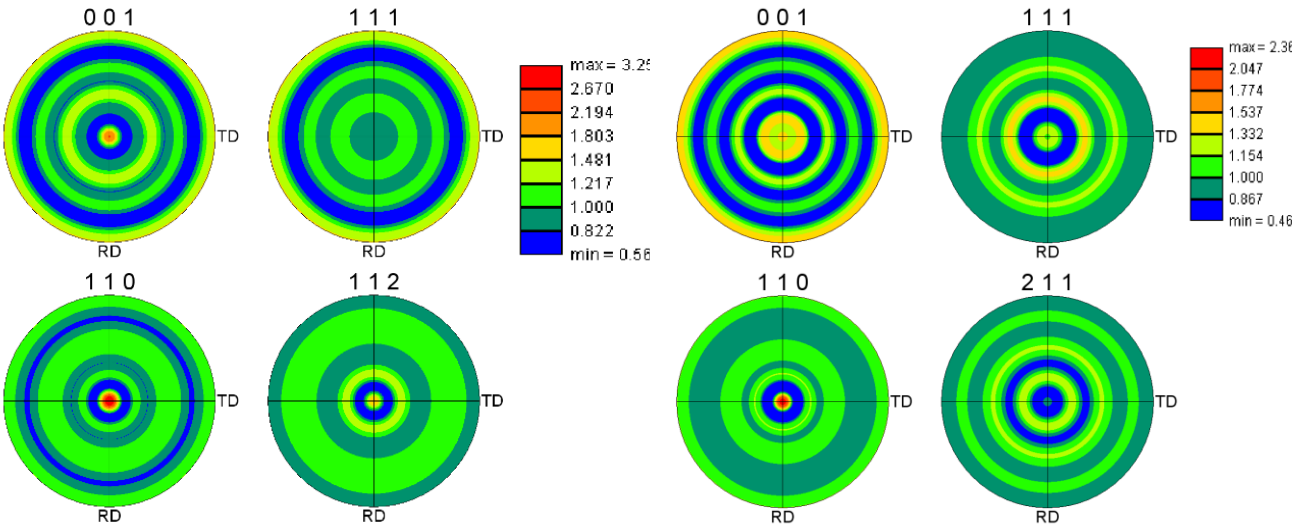


Figura 55 Gráfico de índice de orientação preferencial para filme depositado a 125mA. Em (a) TGP e em (b) TGG.

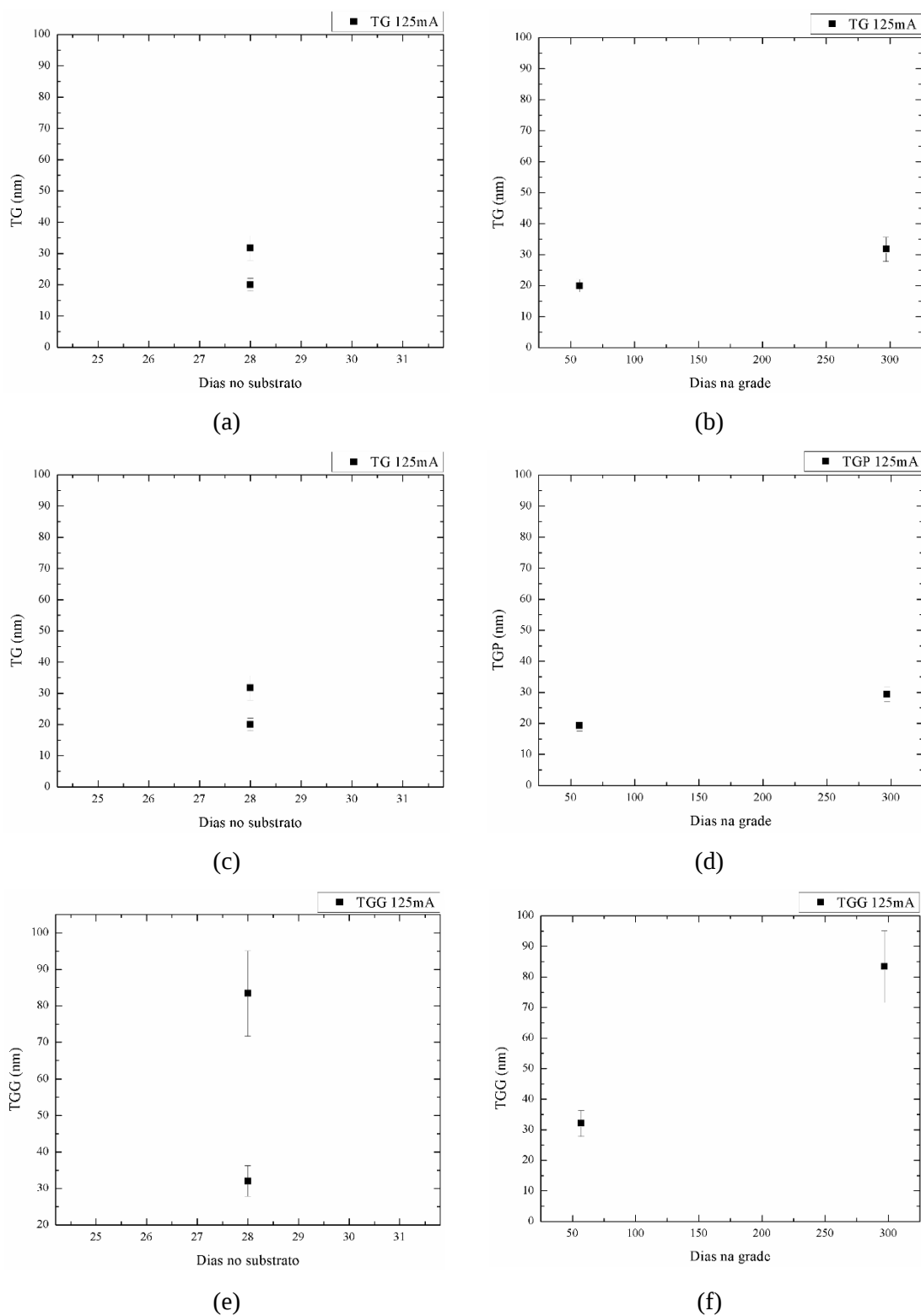
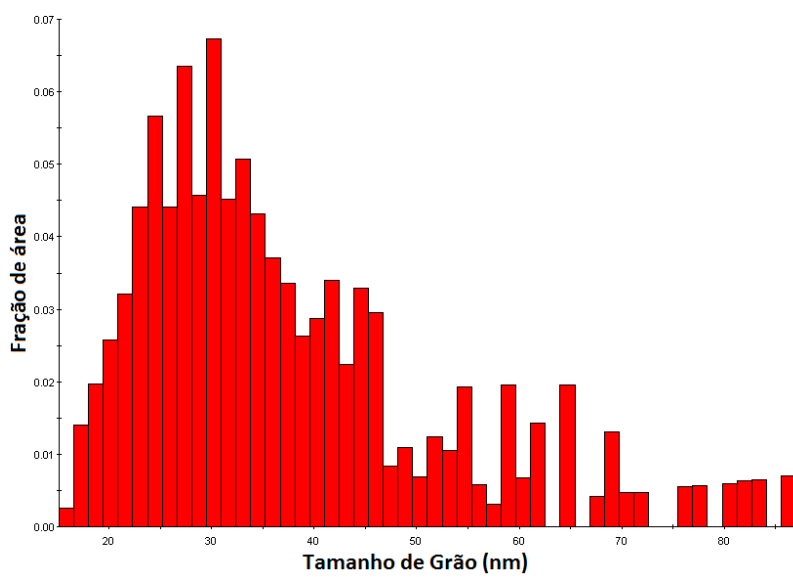
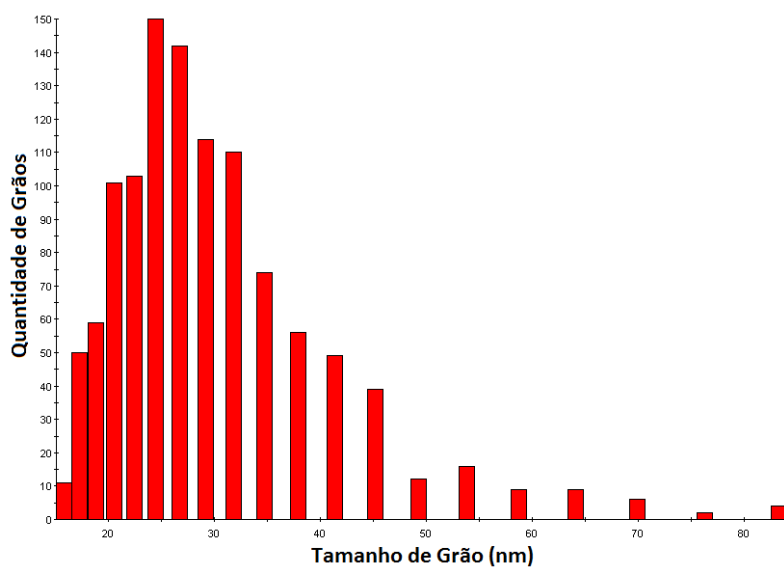


Figura 56 Mostra distribuição de grão TG, TGP TGG (de cima para baixo) para filme fino depositado a 125mA .



(a)



(b)

Figura 57 Distribuição para TGP de filme fino de 125mA. Em (a) fração de área e em (b) quantidade de grão.

5. Discussão

5.1. Comparação das metodologias de avaliação de tamanho de grão

A partir dos dados fornecidos pela imagem de campo claro, pela imagem de campo escuro e pelo MND, pode-se construir a Tabela 9 que permite comparar o tamanho de grão médio para diferentes metodologias.

Em relação à amostra de 30mA observou-se que o menor erro foi fornecido pelo MND. Já o maior erro foi fornecido pelas micrografias de BF. O menor erro foi encontrado nas amostras de 50mA feitas por MND, pois apresentaram uma distribuição mais homogênea do que as outras distribuições, entretanto, seus valores não coincidem com o TG de BF nem com de DF. O filme de 75mA teve a maior média para campo escuro. O valor de TG médio do MND não coincide com DF e BF. Na amostra de 100mA o TG médio para BF é semelhante ao do TG do MND. Na amostra de 125mA encontra-se o maior erro no MND. O erro maior é justificado pela presença de uma distribuição heterogênea com grãos muito maiores que a média, provavelmente mais comuns em deposições com uma taxa maior.

Tabela 9 TG médio para três tipos de metodologia para cálculo de tamanho de grão.

Corrente	BF	Erro	DF	Erro	MND	Erro
mA	nm					
30	36	12	21	6	17	2
50	18	2	27	5	11	0,3
75	12	2	44		18	3
100	23	2	13	1	21	3
125	19	2	12	3	26	6

Com o intuito de se compara os resultados obtidos com os que já existem na literatura, construiu-se a Tabela 10 que mostra uma relação entre a corrente de deposição, a respectiva potência, densidade de potência e tamanho de grão.

Tabela 10 Mostra dados organizados em corrente (i), potência (P), densidade de deposição (D.D.) e o respectivo tamanho de grão.

i(mA)	P(W)	D.D.(w/cm ²)	TG(nm)
30	16,9	0,86	17
50	28,2	1,43	11
75	42,3	2,15	18
100	56,4	2,87	21
125	70,5	3,59	26

Kohama [31] depositou seus filmes de Cu um substrato de silício oxidado à 300W, produzindo filmes de Cu com 5nm de espessura. Em seus resultados, foram encontrados TG em uma faixa de 150nm a 300nm com o valor médio de 80nm. O trabalho de Zang [46] mostra um tamanho de grão variando entre 43nm e 48nm. Os filmes utilizados foram depositados em um substrato oxidado de Si, onde foi depositado Cu a uma taxa de 0,5nm/s e 2nm/s. Anderoglu [40] depositou 33μm de Cu com uma taxa de 20Å/s sobre silício oxidado com orientação (001). Os filmes foram aquecidos de 200°C a 800°C em intervalos de 200°C. Os resultados mostraram que, após a deposição, o TG de grão foi de 43nm. Após o aquecimento o TG médio de grão ficou em 500nm. Não foi mencionada a potência utilizada durante a deposição, porém, pode-se supor mediante a cálculos de equivalência que a potência de deposição foi superior a 300W, de maneira que foi possível obter uma taxa de 20Å/s. Assim, ao se comparar o TG médio em relação à potência de deposição, nota-se que o aumento da taxa de deposição provavelmente levou um aumento do TG médio. Já Simões [47], realizou um experimento que consistia na deposição de um filme fino de Cu depositado sobre um substrato de Cu e aquecido *in situ* no MET. Os filmes finos de Cu ficaram com uma espessura de 1,5μm e foram depositados com uma densidade de deposição de $3,33 \cdot 10^{-2}$ W/mm². Os filmes recém-depositados apresentaram uma distribuição heterogênea semelhante ao que foi encontrando nos resultados do Capítulo 4, com grãos indo até 350nm, sendo o TG médio de 50±7nm.

Os filmes de Cu apresentados no Capítulo 4, especificamente os depositados com 125mA, tiveram uma densidade de deposição de 3,59W/cm², ou seja, $3,49 \cdot 10^{-3}$ W/mm². Assim, uma potência baixa pode ter relação com um baixo TG médio. Observou-se ainda que todos os TGG possuíam em sua maioria contornos CSL, que provavelmente se formavam pelo excesso de energia contido dentro de cada grão. Quando os filmes eram aquecidos, como no trabalho de Zang, os TGG também maclavam, provavelmente por causa da energia que era absorvida da fonte térmica. Quando a Tabela 10 é comparada com os dados de Simões e Anderoglu [40], deduz-se que um aumento na taxa de deposição pode levar a um aumento no tamanho médio de grão.

Tanto no trabalho de Moriyama [48], como no de Zang e no de Simões, foi observado uma distribuição heterogênea do TG de cobre. Acredita-se ainda que alguns grãos possuem maior energia interna devido a uma orientação privilegiada em relação ao substrato, o que faz com que tente crescer para diminuir essa energia interna.

5.1.1. Desorientação

Alguns padrões de difração dos MND chamaram a atenção para um fenômeno pouco comentado na literatura. Algumas imagens de campo claro induzem a uma estimativa equivocada para TG, como mostrado na Figura 59.

Sabe-se que, em uma micrografia de MET, os grãos mais escuros encontram-se em eixo de zona, como pode ser visto na Figura 58. Esta figura foi gerada a partir de um MND e tem a possibilidade de gerar uma imagem de Campo escuro virtual, por meio de uma abertura virtual em um dos spots difratados.

O termo desorientação refere-se à diferença dos ângulos de Euler entre dois grãos vizinhos, o que é mostrado na Figura 59, onde é possível notar uma desorientação de até 30° . Entretanto, com a imagem de Campo Escuro Virtual, é possível encontrar equívocos em relação ao tamanho de grão, que passariam despercebidos em uma imagem de BF. Observando outro grão do mesmo MND, Figura 60, é possível notar duas regiões muito próximas apresentando padrões de difração sutilmente diferentes, Figura 60(e) e Figura 60(f). A análise das Figura 60(g) e Figura 60(h) mostra que essas duas regiões são dois grãos distintos, de maneira que em uma imagem de BF não iria se notar a diferença. Os gráficos mostrados da Figura 59 apresentam outro exemplo de uma imagem de campo claro virtual com grãos vizinho em desorientações diferentes. Notam-se desorientações de até 34° nessa região em que parece pertencer a somente um grão.

No que diz respeito ao estudo das figuras de polos, os índices de orientação preferencial foram resumidamente agrupados na

Tabela 11. Analisando todas as texturas, nota-se que houve uma orientação preferencial em (110) em todos os TGP e em boa parte dos TG. Em alguns casos, o plano (110) para TGG apresentou índice de orientação preferencial de 9,3. Assim, diferentemente do que é normalmente encontrado na literatura, na maioria dos dados apresentados no Capítulo 4 não houve configuração para a direção (111).

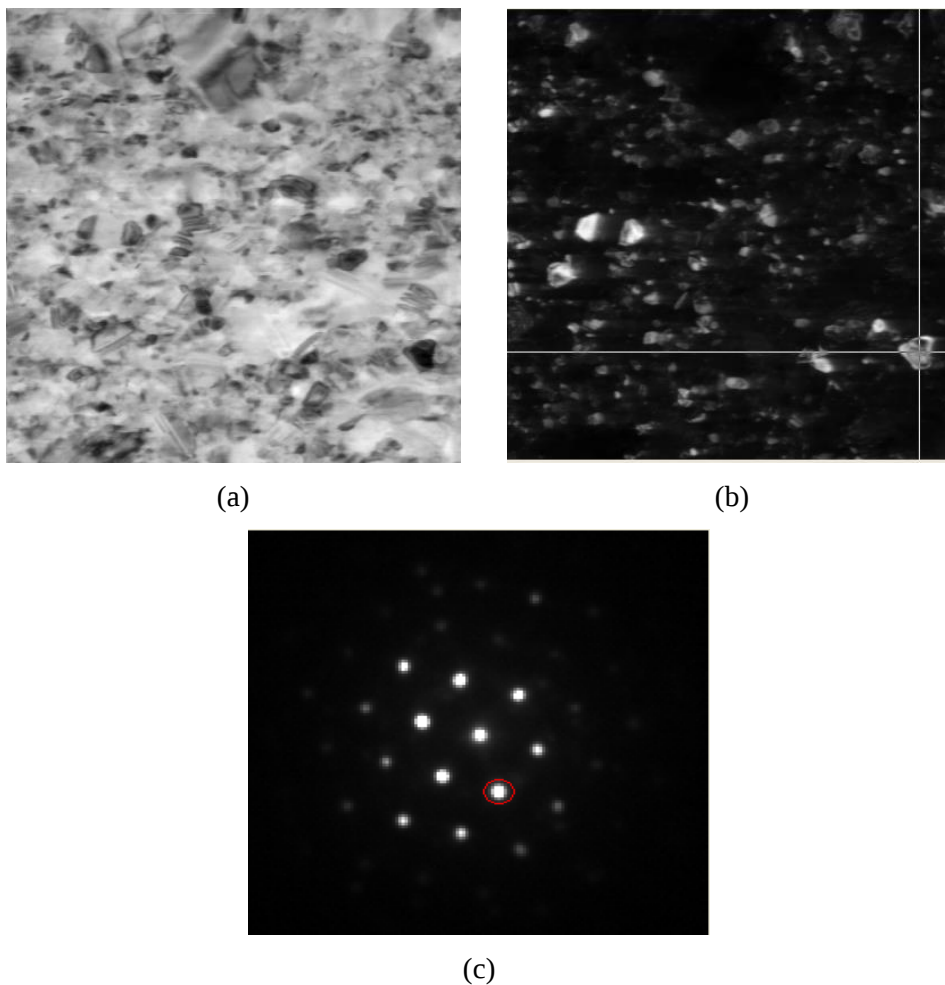


Figura 58 (a) imagem de campo claro virtual, (b) uma imagem de campo escuro virtual (b) e (c) padrão de difração escolhido para gerar imagem de campo escuro virtual.

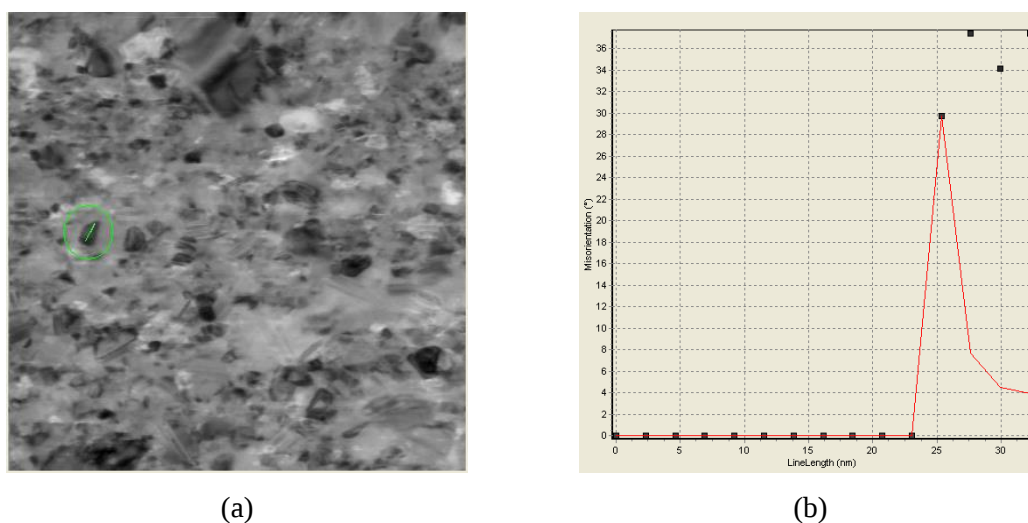
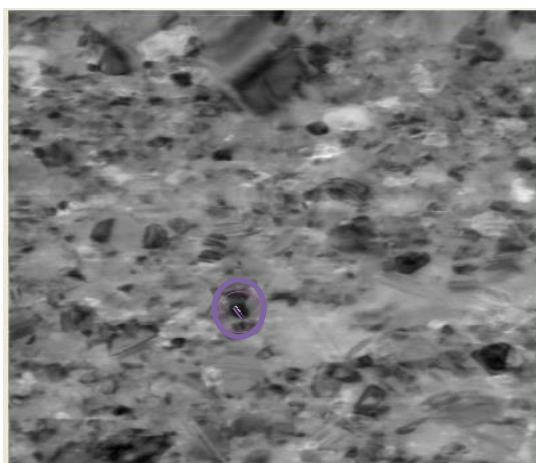
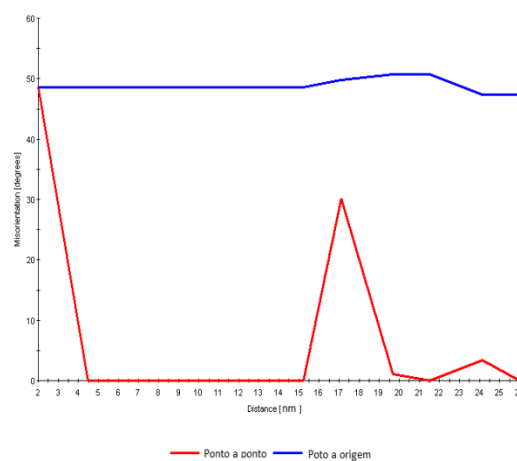


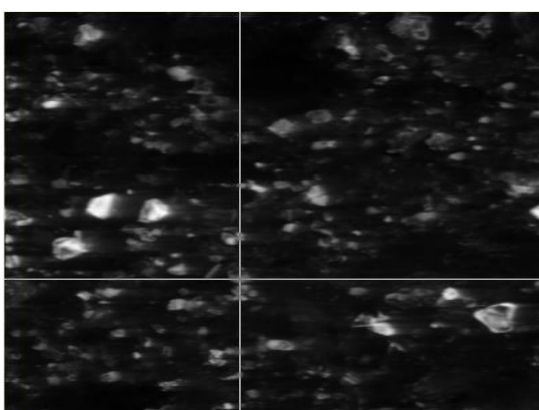
Figura 59 Desorientação de um grão em uma imagem de campo claro virtual.



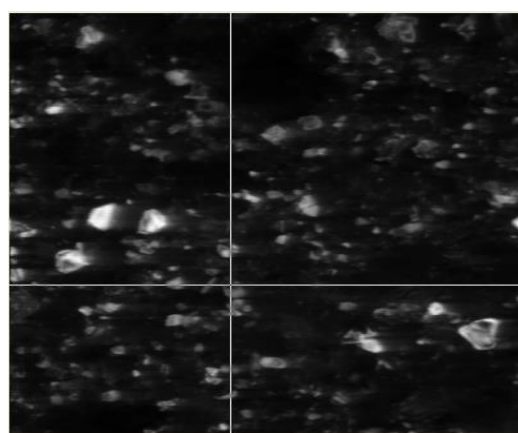
(a)



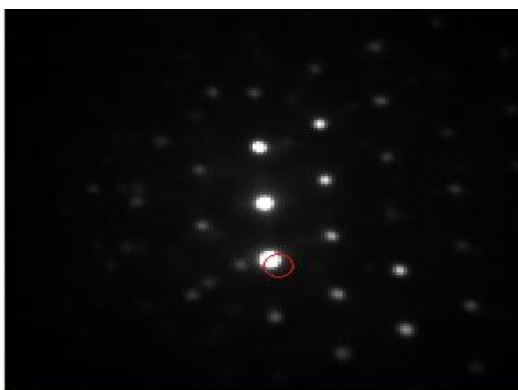
(b)



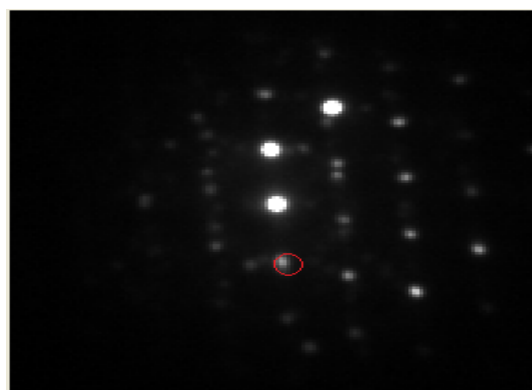
(c)



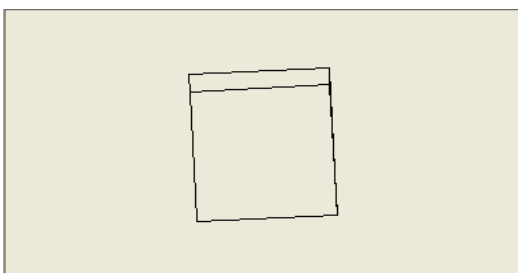
(d)



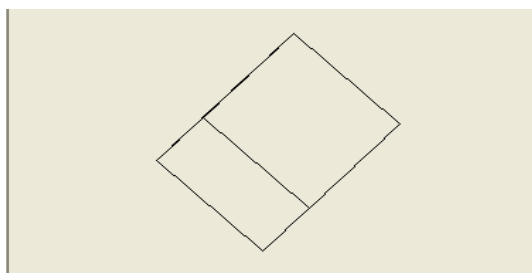
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 60 Desorientação e padrões de difração para duas regiões de um mesmo grão de uma amostra de cobre depositada a 100mA.

Tabela 11 Valores de textura para MND de cada condição.

	TG				TGP				TGG			
I(mA)	(001)	(111)	(110)	(112)	(001)	(111)	(110)	(112)	(001)	(111)	(110)	(112)
30	2,7	1,0	4,4	1,0	1,6	0,3	4,4	1,0	3,1	0,1	3,1	1,7
50	2,7	1,0	4,4	1,0	2,1	0,4	4,7	1,3	5,3	5,3	2,3	0,1
75	2,4	0,3	3,8	2,0	3,5	1,0	3,5	2,0	-0,7	-0,7	9,3	2,1
100	6,4	0,1	3,5	0,1	2,2	1,0	3,3	1,2	9,6	-0,1	3,1	-0,1
125	2,9	1,2	2,9	1,4	2,7	1,0	3,3	1,8	1,8	1,3	2,4	0,9

No artigo de Kohama, et al [31] é encontrada uma orientação preferencial em (100) e em (111) para filmes finos de Cu em SiO₂. Isto concorda em parte para o plano (100) em relação aos resultados encontrado. Porém, só foi encontrado uma orientação preferencial do (111) para a distribuição TGG do filme depositado à 50mA. Como esta amostra foi a que apresentou mais homogeneidade, não se pode afirmar se o plano (111) está relacionado com o crescimento secundário dos grãos. Porém, quase todas as distribuições TGG possuem orientação preferencial em (001), semelhante ao que foi mostrado por Kohama.

O interessante do artigo de Kohama é que sinais de texturas ficam cada vez mais fortes com o passar dos dias, sugerindo um crescimento de grão à temperatura ambiente. Os resultados, que não foram mostrados aqui, não apresentaram evolução temporal para a textura.

No trabalho de Kohama [31], é mostrado que o tamanho de grão aumenta com o tempo, se armazenado em temperatura ambiente. Os gráficos mostrados nas seções anteriores indicam evolução temporal de TG somente para TGG da amostra de 125mA, onde houve um aumento significativo do tamanho de grão. Porém, devido à pouca quantidade de dados, não é possível se afirmar se houve evolução temporal.

Moriyama [48] depositou filmes de Cu com espessura indo de 100nm até 1µm de espessura em substratos de Si (001) com uma camada de Si₃N₄. Assim como Kohama [31], Moriyama encontrou um rápido crescimento do tamanho de grão do Cu em temperatura ambiente já em 4h após a deposição. Isto significa que é possível que os dados já tenham sido analisados quando o crescimento de grão tivesse ocorrido. Para que seja possível uma comparação, haveria necessidade de ser refazer o experimento. Uma análise deveria ser feita nas primeiras horas e depois outras análises de 15 em 15 dias durante um ano.

Quando o trabalho de Kohama e de Morriyama são comparados com os dados obtido no Capítulo 4, há uma divergência nos resultados. Tanto a textura como o TG não apresentaram evolução com tempo. Além disso, em amostras mais espessas é esperado um TG médio menor devido a fenômenos comentados no Capítulo 2. Assim, os dados não permitem afirmar se houve uma evolução do tamanho de grão com o tempo.

5.2. Evolução microestrutural com a corrente de deposição

A partir dos valores obtidos por meio do MND, julgou-se interessante construir Tabela 12 que relacionasse o valor médio de TG para cada uma das condições de deposição. A partir desta tabela, foi possível gerar um gráfico de TG por corrente que é mostrado na Figura 61. Nele é motrado a evolução do valor médio de TG, TGP e de TGG em relação à correntente de deposição, onde os valores de TG utilizados foram os do mapemaneto. O gráfico mostra que houve uma evolução do TG médio em relação ao tempo.

Os trabalhos de Chan [26, 27, 24, 28, 25] mostram que o tamanho de grão aumenta com a espessura, o que concorda com o trabalho de Thompson. Chan encontrou ainda que o tamanho de grão é diretamente afetado pela corrente de deposição, ou seja, a corrente de deposição muda a taxa de deposição, que muda o tamanho de grão no filme fino, concordado com o gráfico apresentado na Figura 61. Porém, os gráficos mostrados por Chan apresentam distribuições homogêneas, diferentes do que foi mostrado nas seções acima. Entretanto, se o valor de TGP for comprado com os valores apresentados em alguns artigos, não é possível afirmar se ouve evolução com o tempo. Quando o TG é comparado com os valores da literatura, há uma semelhança no que diz respeito ao aumento do TG de grão com a corrente de deposição.

Um gráfico que mostrasse alguma relação entre o contorno de macla e a corrente de deposição foi feito e é mostra na Figura 62. Não é possível dizer se há alguma relação entre contornos de maclas e a corrente de deposição.

Tabela 12 Apresenta média de TG para as 5 condições de deposição para o MND.

TG	Erro	TGP	Erro	TGG	Erro	Corrente
(nm)						(mA)
17	2	16	2	31	4	30
11	0	11	0	27	4	50
18	3	17	3	40	14	75
21	0	21	0	41	--	100
26	6	24	5	58	26	125

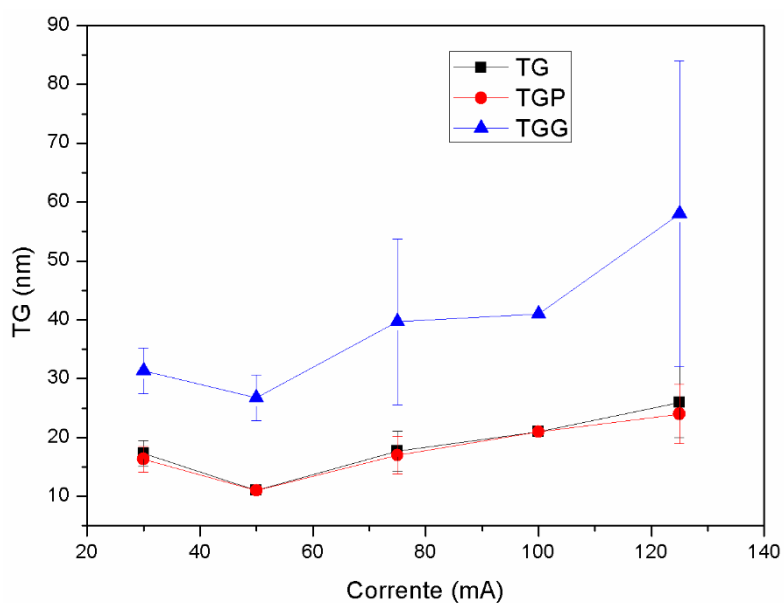


Figura 61 Gráfico da evolução microestrutural do TG, TGP e TGG para todas as condições de deposição do MND.

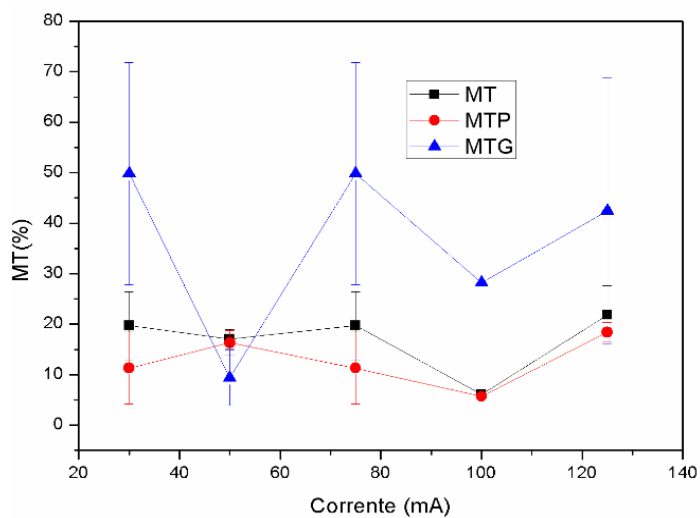


Figura 62 Mostra evolução dos contornos CSL em função da corrente de deposição.

6. Conclusão

Na maioria das condições analisadas, os tamanhos médios de grão calculados a partir do MND apresentaram menor erro do que a avaliação do tamanho de grão a partir de imagens de campo claro e campo escuro. A questão central está na capacidade do MND descrever distribuições de tamanho de grão com poucos campos de análise. Tanto em campo claro como em campo escuro é possível que se meça dois grãos vizinhos como se fosse um só. Além disso, um grão que seja muito maior que seus vizinhos pode não aparecer nas imagens de campo claro se este não estiver propriamente orientado.

Os filmes finos de cobre produzidos neste trabalho apresentaram uma distribuição de tamanho de grão heterogênea. Observou-se que grãos significativamente maiores que seus vizinhos cuja curvatura de seus contornos indica que estivessem em processo de crescimento às expensas de seus vizinhos. Este crescimento secundário deve-se provavelmente ao alívio de tensão residual acumulada durante a deposição. Ao se realizar a partição entre grãos grandes e grãos pequenos foi possível avaliar o tamanho de grão original das deposições, o que permitiu observar que o tamanho de grão original mudou apenas de 16nm (30mA) para 24nm (125mA). Desta forma observa-se que a variação da condição de deposição não mudou significativamente o tamanho de grão original embora tenha mudado a quantidade de tensão residual acumulada, levando o tamanho médio dos maiores grãos de 31nm (30mA) para 58nm (125mA). Em todos os casos a textura dos filmes depositados possuía duas componentes principais: (001) e (110), sendo que o crescimento secundário favoreceu a componente (001).

Ao contrário do que foi indicado por outros autores, não foi observada grande variação do tamanho de grão com o tempo passado após a deposição do cobre em temperatura ambiente. Apenas na amostra de 125mA, o tamanho médio de grão passou de 20nm para 37nm em 240 dias. Da mesma forma, apenas esta amostra apresentou um crescimento significativo da componente de textura (001) em função do tempo. Somente na amostra de 50mA, observou-se a componente (111) nos grãos de crescimento secundário.

Assim, o cobre não parece uma boa escolha para realização de teste de tração micrométrico, já que não foi possível se obter uma distribuição de tamanho de grão homogênea e controlável na faixa de 10nm a 200nm. Fruto da realização desse trabalho, é possível concluir que a construção dos corpos de prova de ensaio de tração micrométrico pela rota de descolamento do substrato não é reprodutível. Sugere-se o uso de uma etapa de erosão por plasma pelo lado do substrato de silício para finalizar este processo de microfabricação.

Bibliografia

- [1] M. J. Zehetbauer e Y. T. Zhu, Bulk Nanostructured Materials, WILEY-VCH, 2009.
- [2] F. Sanchez e K. Sobolev, “Nanotechnology in concrete - A review,” *Construction and Building Materials*, vol. 10, p. 2060–2071, 2010.
- [3] C. Suryanarayana, “Nanocrystalline materials,” *International Materials Reviews*, vol. 40, 1995.
- [4] M. A. Meyers, A. Mishra e D. J. Benson, “The Deformation Physics of Nanocrystalline Metals: Experiments, Analysis, and Computations,” *Nanostructured Materials*, pp. 41 - 48, 2006.
- [5] D. A. Potter e K. E. Easterling, “Phase Transformations in Metals and Alloys,” Chapman e Hall, 1992, p. 510.
- [6] C. V. Thompson, “Grain growth in thin film,” *Annu. Rev. Matter. Sci.*, pp. 245-268, 1990.
- [7] R. Carel, “Grain growth and texture evolution in thin films,” Massachusetts Institute of Technology, 1995.
- [8] “ImageJ: Image processing and analysis in Java,” [Online]. Available: <http://imagej.nih.gov/ij/>. [Acesso em 13 09 2014].
- [9] “Introduction to Materials Science,” University of Rochester, 2013. [Online]. Available: http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_7/illustr/fl72_04.gif. [Acesso em 14 10 2014].
- [10] F. J. HUMPHREYS, “Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction,” *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 36, pp. 3833-3854, 2001.
- [11] G. S. Rohrer, “Grain boundary energy anisotropy: a review,” *J Mater Sci*, vol. 46, n° ANNIVERSARY REVIEW, pp. 5881-5895, 2011.
- [12] S. Hampshire, “Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties,” *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 1, pp. 43 - 50, 2007.

- [13] M. Liu, D. Jing, . Z. Zhou e L. Guo, “Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation,” *NATURE COMMUNICATIONS*, 11 Abril 2013.
- [14] W. D. Nix e B. M. Clemens, “Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films,” *Journal of MATERIALS RESEARCH*, vol. 14, nº 8, pp. 3467-3473, 1999.
- [15] M. A. Miodownik, “A review of microstructural computer models used to simulate grain growth and recrystallisation in aluminium alloys,” *Journal of Light Metals*, vol. 2, pp. 125-135, 2002.
- [16] L.-g. Chen e W. Yang, “Computer simulation of the domain dynamics of a quenched system with a large number of nonconserved order parameters: The grain-growth kinetics,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 50, 1994.
- [17] “<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABR2gAH/mecanismo-aumento-resistencia>,” 20 07 2014. [Online].
- [18] C. C. Wong, I. H. Smith e C. V. Thompson, “Surface-energy-driven secondary grain growth in thin Au films,” *Applied Physics Letters*, vol. 48, pp. 335-337, 1985.
- [19] S. D. Dahlgren, “Columnar grains and twins in high-purity sputter-deposited copper,” *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 11, pp. 832-836, 1974.
- [20] K. N. Tu, A. M. Gusak e I. Sobchenko, “Linear rate of grain growth in thin films during deposition,” *Physical review B*, vol. 67, 2003.
- [21] Y. Chen e A. Pépin, “Nanofabrication: Convetional and nonconventiona methods,” *Electrophoresis* , vol. 22, pp. 187-207, 2001.
- [22] M. Ohring, *Materials Science Of Thin Films*, Segunda ed., 1991.
- [23] A. Mello, “INSTRUMENTAÇÃO PARA PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS,” Rio de Janeiro, 2002.
- [24] K.-Y. Chan, P.-Q. Luo, Z.-B. Zhou, T.-Y. Tou e B.-S. Teo, “Influence of direct current plasma magnetron sputtering parameters on the material characteristics of polycrystalline copper

films,” *Applied Surface Science*, 5186–5190 2009.

- [25] K.-Y. Chan, T.-Y. Tou e B.-S. Teo, “Thickness dependence of the structural and electrical properties of copper films deposited by dc magnetron sputtering technique,” *Microelectronics Journal*, vol. 37, p. 608–612, 2006.
- [26] K.-Y. Chan e B.-S. Teo, “Atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD) investigations of copper thin films prepared by dc magnetron sputtering technique,” *Microelectronics*, vol. 37, p. 1064–1071, 2006.
- [27] K.-Y. Chan e B.-S. Teo, “Investigation into the influence of direct current (DC) power in the magnetron sputtering process on the copper crystallite size,” *Microelectronics Journal*, vol. 38, p. 60–62, 2007.
- [28] K.-Y. Chan, T.-Y. Tou e B.-S. Teo, “Effects of substrate temperature on electrical and structural properties of copper thin films,” *Microelectronics Journal*, vol. 37, p. 930–937, 2006.
- [29] Y. Hirohata, N. Shimamoto, T. Hino, T. Yamashima e K. Yabe, “Properties of silicon nitride films prepared by magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 253, pp. 425-429, 1994.
- [30] A. M. Hodge, Y. M. Wang e T. W. Barbee Jr, “Large-scale production of nano-twinned, ultrafine-grained copper,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 429, pp. 272-276, 2006.
- [31] K. Kohama, K. Ito, T. Matsumoto, Y. Shirai e M. Murakami, “Role of Cu film texture in grain growth correlated with twin boundary formation,” *Acta Materialia*, vol. 60, pp. 588-595, 2012.
- [32] B. C. Okolo, “Stress and Microstructure of Sputter Deposited Thin Copper and Niobium Films,” Universität Stuttgart, Stuttgart, 2003.
- [33] W. D. Callister, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5ª Edição ed., vol. Único, Salt Lake City: LTC, 1999, p. 623.
- [34] S. Gravier, M. Coulombier, A. Safi, N. André, A. Boé, J.-P. Raskin e T. Pardoën, “New On-Chip Nanomechanical Testing Laboratory - Applications to Aluminum and Polysilicon Thin Films,” *JOURNAL OF MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS*, vol. 18, pp. 555 - 569, June 2009.

- [35] N. Andre, M. Coulombier, V. De Longueville, D. Fabrègue, T. Gets, S. Gravier, T. Pardoen e J.-P. Raskin, “Microfabrication-based nanomechanical laboratory for testing the ductility of submicron aluminium films,” *Microelectronic Engineering*, vol. 84, p. 2714–2718, 2007.
- [36] M. Coulombier, A. Boé, C. Brugger, J. P. Raskin e T. Pardoen, “Imperfection-sensitive ductility of aluminium thin films,” *Scripta Materialia*, vol. 62, p. 742–745, 2010.
- [37] H. Hahn, P. Mondal e K. A. Padmanabhan, “Plastic Deformation of nanocrystalline materials,” *Nanostructured Materials*, vol. Vol. 9, pp. 603-606, 1997.
- [38] B. Wang, H. Idrissi, M. Galceran, M. S. Colla, S. Turner, S. Hui, J. P. Raskin, T. Pardoen, S. Godet e D. Schryvers, “Advanced TEM investigation of the mechanisms in nanocrystalline freestanding palladium films with nanoscale twins,” *International Journal of Plasticity*, vol. 37, pp. 140-156, 2012.
- [39] H. V. Swygenhoven e P. M. Derlet, “Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 64, p. 224105, 2001.
- [40] O. Anderoglu, A. Misra, H. Wang e X. Zhang, “Thermal stability of sputtered Cu films with nanoscale growth twins,” *HRJOURNAL*, vol. 103, 2008.
- [41] J. H. Kim e K. W. Chung, “Microstructure and properties of silicon nitride thin films deposited by reactive bias magnetron sputtering,” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 83, pp. 5831-5839, 1 Junho 1998.
- [42] J. SINGH e D. E. WOLFE, “Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD),” *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 40, pp. 1-26, 2005.
- [43] M. Huang, Y. Wang e Y. A. Chang, “Grain growth in sputtered nanoscale PdIn thin films,” *Thin films solid*, vol. 449, pp. 113-119, 2004.
- [44] A. L. Pinto, *Coleta Automática de Padrões de Difração e Precessão*, Rio de Janeiro, 2012, p. 39.
- [45] “ALLRESIST,” [Online]. Available: <http://www.allresist.de/>. [Acesso em 10 Dezembro 2013].
- [46] X. Zang, H. Wang, X. H. Chen, L. Lu, K. Lu, R. G. Hoagland e A. Misra, “High-strength sputter-deposited Cu foils with preferred orientation of nanoscale growth twins,” *APPLIED*

PHYSICS LETTERS, vol. 88, 2006.

- [47] S. Simões, R. Calinas, M. T. Vieira, M. F. Vieira e P. J. Ferreira, “In situ TEM study of grain growth in nanocrystalline copper thin films,” *NANOTECHNOLOGY*, vol. 21, 2010.
- [48] M. Moriyama, K. Matsunaga, T. Morita, S. Tsukimoto e M. Murakami, “The Effect of Strain Distribution on Abnormal Grain Growth in Cu Thin Films,” *Materials Transactions*, vol. 45, 2004.
- [49] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. . P. Ehiasarian e J. T. Gudmundsson, “Review Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications,” *Thin Solid Films*, vol. 513, p. 1–24, 2006.
- [50] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson e G. M. Whitesides, “New Approaches to Nanofabrication: Molding, Printing, and Other Techniques,” *Chem. Rev*, vol. 105, pp. 1171-1196, 2005.
- [51] A. L. Pinto, *Coleta Automática de Padrões de Difração e Precissão*, Rio de Janeiro: Notas de aula, 2010.