

# PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS NANOESTRUTURADOS EM MULTICAMADAS DE TiAIN/Mo

Carlos José Macedo Tavares

Provas de Doutoramento em Ciências  
Especialização em Física  
Braga, 16 de Maio 2002



Portugal

*Em memória do meu Pai*  
*Dedicado à Susana e à Inês*

## AGRADECIMENTOS

O trabalho presente nesta tese é fruto da colaboração com diversas pessoas ligadas quer à Universidade do Minho quer a entidades exteriores. Sem a sua preciosa ajuda este trabalho não resultaria como um todo.

Ao Professor Luís Rebouta, meu orientador científico nesta tese, quero agradecer o seu empenho na estruturação do trabalho de investigação ao nível científico e logístico. Gostaria também de lhe agradecer a oportunidade de ter trabalhado com uma gama tão vasta de ilustres investigadores nacionais e estrangeiros. Adicionalmente, quero-lhe agradecer, e também ao Professor Martin Andritschky, o empreendimento daquilo que hoje se transformou no Laboratório de Filmes Finos do Departamento de Física da Universidade do Minho (Pólo de Azurém), no qual o Dr. Eng.º Adam Zarychta deu uma preciosa ajuda.

Ao Professor Jean-Paul Rivière gostaria de manifestar o meu apreço pela maneira como fui recebido no Laboratório de Metalurgia Física da Universidade de Poitiers, França, e pelos contactos que se revelaram fundamentais para o desenvolvimento científico deste trabalho ao nível da caracterização da difracção por raios-X e microscopia electrónica por transmissão. Em particular, agradeço ao Dr. Philippe Goudeau, Dr. Jérôme Pacaud, Dra. Hilde Garem, Dra. Marie-Françoise Denanot, Dr. Alain Declémy, Dr. Thierry Girardeau pela valiosa colaboração e tempo disponibilizado.

À Dra. Fernanda Guimarães do IMAT, Universidade do Minho, agradeço-lhe o tempo disponibilizado na caracterização das amostras deste estudo pelas microscopias electrónica de varrimento e força atómica. À Professora Estela Pereira da Universidade de Aveiro e Dra. Rosário Soares e do Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro agradeço-lhe pelas experiências de difracção por raios-X em baixos ângulos realizadas. Ao Professor Albano Cavaleiro do Departamento de Eng.<sup>a</sup> Mecânica da Universidade de Coimbra agradeço a disponibilização do equipamento de ultramicrodureza. Ao Dr. Zhonghuai Wang e Eng.º K. Pischow da empresa Savcor Coatings Oy, Finlândia, agradeço-lhes imenso por terem colocado à disposição o seu nanodurímetro. Ao Dr. Eduardo Alves e Dr. Nuno Barradas do ITN, Portugal, agradeço-lhes a disponibilização do equipamento de RBS, bem como a valiosa ajuda na interpretação e simulação dos espectros de RBS. Aos Professor Grzegorz Gladyszewski da Universidade de Lublin, Polónia, e Professor Eric Fullerton da IBM, EUA, agradeço a disponibilização de software de cálculo e simulação das intensidades dos padrões de difracção por raios-X. Ao Dr. Filipe Vaz agradeço a valiosa discussão sobre alguns aspectos desta tese. À minha esposa Susana

agradeço a execução gráfica de algumas figuras. À Dra. Elsa Ribeiro e Sr. César Costa agradeço a ajuda na preparação e produção das multicamadas deste estudo.

Gostaria de agradecer adicionalmente a algumas entidades financeiras que viabilizaram este estudo: programa plurianual da FCT/MCT; programas bilaterais luso-francês ICCTI/CNRS nº 7087/1999 e 8856/2000; programa bilateral luso-francês ICCTI/Embaixada de França nº 543 B3/2001; Fundação Calouste Gulbenkian pelos subsídios de deslocação ao estrangeiro no âmbito de congressos científicos.

Por fim, agradeço à minha esposa e filha pelo tempo que lhes privei.

## SÍMBOLOS UTILIZADOS

a	parâmetro de rede	$r_d$	raio curvatura após a deposição
$a_j$	distribuição da espessura das camadas	R	factor de ajuste dos espectros
A	área	$R_j$	distância entre vizinhos
$A_j(q)$	amplitude de difusão atômica	$R_{j,j+1}$	reflectividade numa interface
b	módulo vector Burger	Ra	rugosidade média
B	coeficiente de Debye-Waller	[S]	factor perda de energia
c	velocidade da Luz	t	espessura
C	complacência	$t_f$	espessura do substrato
d	distância interplanar	$t_s$	espessura do filme
$d_{int}$	distância de interdifusão	T	temperatura
$D_g$	diâmetro do grão cristalino	$T_j(q)$	amplitude de difusão electrónica
DW( $\theta$ )	factor de Debye-Waller em XRD	v	velocidade
E	módulo de Young	V	Volume
$E_0$	profundidade da banda de condução	x	posição
$E_j$	módulo campo eléctrico incidente	$z_i$	cota
$E_j^R$	módulo campo eléctrico reflectido	Z	número atómico
$\Delta E_{in}$	perda de energia à entrada	$\alpha$	coeficiente de expansão térmica
$\Delta E_{out}$	perda de energia à saída	$\beta$	semi-ângulo colector da lente
f	factor de dispersão atômico	$\chi_\kappa$	sinal EXAFS filtrado
$f_j(\pi, k)$	desfasamento	$\delta$	resolução
$\Delta f^r$	correção de f real	$\delta E$	intervalo em energia
$\Delta f^i$	correção de f imaginária	$\delta x$	espessura da região superficial
F(q)	factor de estrutura atômico	$\epsilon_L$	medida de esforço longitudinal
$F_N$	força normal	$\epsilon_{LAT}$	medida de esforço lateral
$F_T$	força tangencial	[ $\epsilon$ ]	secção eficaz de paragem
$g_j$	fracção de massa	$\varphi(k)$	desfasamento
G	módulo de cisalhamento	$\gamma$	deformação de cisalhamento
$\hbar$	constante de Planck	$\Gamma$	parâmetro de simulação em EXAFS
$h_0$	profundidade de indentação plástica	$\eta$	parâmetro de simulação em EXAFS
$h_c$	profundidade de indentação de contacto	$\kappa$	módulo vector de onda
$h_{max}$	profundidade de indentação máxima	$\kappa_\chi(\kappa)$	função teórica EXAFS
H	dureza	$\lambda$	comprimento de onda
$H_i$	altura de um espectro de RBS	$\Lambda$	período de modulação
$H_0$	dureza derivada da regra de misturas	$\Lambda_c$	período de modulação crítico
$I_{calc}$	intensidade calculada	$\mu$	coeficiente de absorção
$I_{exp}$	intensidade experimental	v	razão de Poisson
I(q)	intensidade total difractada	$\theta$	posição angular
k	módulo vector de onda	$\theta_c$	ângulo crítico
K	constante de impingimento	$\rho$	densidade volúmica
$K_g$	número de grãos	$\rho(r)$	densidade electrónica
$K_i$	factor cinemático do elemento i	$\sigma$	tensão residual, tensão de deformação
L	comprimento	$\sigma_A, \sigma_B$	incerteza no número de planos atômicos
$L_c$	carga crítica	$\sigma_c$	flutuação continua na interface
m, M	massa	$\sigma_E$	resolução em energia do sistema
mc	monocamadas	$\sigma_i$	meia largura da interface
n	ordem de difracção	$\sigma_j$	factor de Debye-Waller em EXAFS
$n_r$	índice de refração	$\sigma_{RBS}$	rugosidade rms extraída por RBS
N	número de planos atômicos (mc)	$\sigma_t$	limite teórico da tensão de deformação
P	carga aplicada	$\sigma_{rms}$	rugosidade rms
P(z)	perfil da rugosidade interfacial	$\sigma(\theta)$	secção eficaz de dispersão média
q, Q	módulo do vector de difracção	$\tau$	tensão de cisalhamento
$q_e$	carga do electrão	$\Omega$	ângulo sólido de dispersão
$Q_D$	contagem de partículas	$\Psi$	desorientação angular relativa à normal
r	razão entre espessuras de Mo e TiAlN		
$r_a$	raio curvatura antes da deposição		

## ABSTRACT

Multilayers have been an object of growing interest over the past years. As suggested by Koehler in 1970, a strengthening effect can be obtained by using alternate layers of materials with high and low elastic constants. Several examples of this effect have been reported where multilayers revealed hardness values higher than those calculated by the rule-of-mixtures. This behaviour requires a nanometer-scale multilayer periodicity below a certain value in order to reduce dislocation motion across layer interface. Below this critical period, in most cases the hardness decreases as the period decreases. The multiple interfaces have an important role on this behaviour, working as stress relaxation areas and preventing crack propagation, influencing the mechanical properties of the system. The interfaces depend strongly on the nucleation and growth mechanisms of each layer on the previous one, and on their physical and chemical interaction. Understanding the origin of these effects requires knowledge of the interface structure, where the interfacial roughness is of prime importance.

For specific engineering applications, there is an important need of modelling in order to find the optimum conditions for the individual components of the bilayer, which is not straightforward. Deposition parameters such as working and reactive gas partial pressure, ion current density and relative thickness of the multilayer material constituents, to name just a few, are crucial for the overall performance. Hence the design aspects of the coating architecture in the initial stage of development require systematic experimental investigations and are extremely time consuming, which is only surpassed by the relative ease of the subsequent reproducibility.

Nanocomposite  $\text{Ti}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}/\text{Mo}$  multilayers were produced by reactive magnetron sputtering with modulation periods between 1.4 and 20 nm. By growing these coatings with bilayer thickness in the nanometer range the mechanical properties are ameliorated and therefore become attractive for tribological applications. The non-isostructural system that is studied in this work comprises nitride/metal alternate layers, where the nitride ( $\text{Ti}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$  - fcc) accounts for the high hardness while the metal (Mo - bcc) provides a soft and ductile layer.

Generally, when combining two different materials in a multilayer the net hardness is substantially greater than both constituents and the corresponding rule of mixtures value. Hall-Petch strengthening and dislocation blocking at interfaces are models that have been adapted to a great extent in order to explain this feature, depending on the structure and type of materials that combine the multilayer.

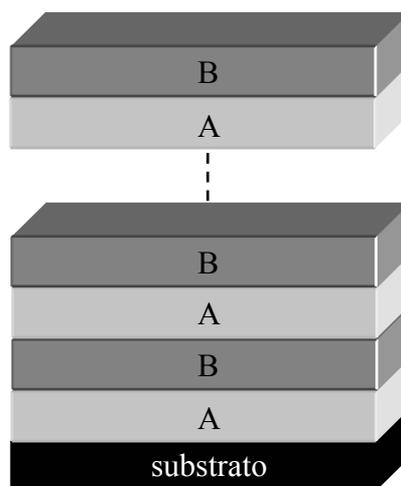
In order to investigate the effect of the deposition parameters and layer thickness on the interface structure and roughness parameters of the films, different characterisation techniques were used. Hence, combined X-ray diffraction (XRD) and Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) measurements were performed on these multilayer thin films in order to study their structural parameters with the aid of modelling. Low-angle and high-angle XRD provided us information regarding the modulation periodicity, layer thickness ratio and interfacial structural disorder, while RBS was used to study the composition profile and average interlayer roughness as a function of the number of bilayers and of the multilayer period. Furthermore, the misorientation of the textured grains was probed through XRD asymmetric experiments, while the Extended X-Rays Absorption and Fine Structure (EXAFS) analysis yielded the atomic coordination and composition of the nitride layer. Atomic Force Microscopy (AFM) analysis provided the surface roughness as a function of the lateral length scale and an estimation of the columnar grain size.

Cross-sectional High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) was also used to investigate the interfacial roughness of the multilayers and to derive the layer-by-layer crystalline texture growth. Atomic scale information on the structure of both the layers and the interfaces can be obtained as well as general features like columnar growth, grain size and orientation and grain boundaries. The diffusion between adjacent layers and waviness of the interfaces are also readily monitored and compared with the structural data available from the X-ray diffraction experiments.

## INTRODUÇÃO

As multicamadas têm sido objecto de um interesse tecnológico crescente nos últimos anos. Como foi sugerido por Koehler em 1970 [1], um efeito endurecedor pode-se fazer sentir usando camadas alternadas de materiais A e B (ver fig. 1) com constantes elásticas distintas. Diversos exemplos deste efeito foram relatados onde as multicamadas revelaram valores da dureza superiores do que aqueles calculados pela regra de misturas [2]. Este comportamento requer um período de modulação à escala nanométrica a fim reduzir o movimento das deslocações através das interfaces. Abaixo deste período crítico, e na maioria dos casos, a dureza sofre um decréscimo à medida que o período tende para zero [3]. As múltiplas interfaces têm um papel importante neste comportamento, ao trabalharem como zonas de relaxamento de tensões e prevenindo a propagação de fissuras, tendo como consequência directa o melhoramento das propriedades mecânicas do revestimento.

Dado que algumas propriedades mais vincadas das multicamadas resultam da relativa proximidade dos materiais que a constituem, não é de estranhar que estas propriedades sejam frequentemente sensíveis à natureza das interfaces entre camadas adjacentes. As interfaces dependem fortemente dos mecanismos do nucleação e do crescimento de cada camada na precedente, bem como da sua interacção física e química. Para se compreender a origem destes efeitos é necessário tomar conhecimento da estrutura da interface, onde a rugosidade interfacial é de extrema importância.



**fig. 1** - Esquema de uma multicamada de materiais A e B.

As aplicações tecnológicas das multicamadas alargam-se aos campos da óptica, electromagnetismo e revestimentos protectores. A presença característica de uma periodicidade adicional pode originar novas propriedades físicas ou modificar as existentes (mecânicas, magnéticas, de transporte, supercondutividade, etc.), passíveis de serem incorporadas em aplicações tecnológicas. Deste modo, escolhendo adequadamente a espessura das camadas, o seu número e os materiais que as compõem, produzem-se multicamadas para diversas aplicações; como por exemplo: dentro da óptica, há quem empregue estas estruturas nos espelhos de raios-X [4] e dispositivos polarizadores para neutrões [5,6]; em supercondutores de elevada densidade de corrente crítica [7]; para aplicações magnéticas, as multicamadas podem ser óptimos sensores magnéticos e dispositivos para leitura e armazenamento de dados [8], bem como em cabeças de leitura magneto-resistiva [9] e dispositivos para gravação magneto-óptica [10]; podem também ser empregues como revestimentos decorativos em fechaduras e respectivos espelhos, torneiras, brindes, etc [11].

Para aplicações específicas na engenharia de materiais existe a necessidade de testar modelos de modo a optimizarem-se as condições de crescimento dos materiais constituintes da multicamada, o que não é nada simples. Parâmetros de deposição como as pressões parciais dos gases reactivos e de trabalho, temperatura de deposição, densidades de corrente iónica, período de modulação e espessura relativa da cada uma das camadas, para referir alguns, são cruciais para o desempenho final. Daí que a arquitectura inicial do revestimento requer uma investigação experimental sistemática e demorada, sendo ultrapassada pela relativa facilidade da subsequente reprodutibilidade.

As multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  nanoestruturadas foram produzidas por pulverização catódica reactiva em magnetrão, com períodos de modulação entre 1,4 e 20 nm. Ao produzirem-se estas estruturas com períodos de modulação à escala nanométrica consegue-se um melhoramento nas propriedades mecânicas dos revestimentos, tornando-os atractivos para aplicações tribológicas [12-19]. O sistema estudado nesta tese é não-isoestrutural, i.e. os materiais constituintes da multicamada têm sistemas cristalinos e de escorregamento diferentes, e é constituído pela repetição de bicamadas nitreto/metálico. O nitreto,  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , é um material de estrutura cúbica de faces centradas tipo NaCl B1 e razoavelmente duro (~30 GPa), enquanto que o metal, Mo, tem uma estrutura de corpo centrado com características dúcteis, providenciando assim uma camada macia. Esta combinação de um material duro com um macio é que vai resultar num processo sinérgico onde as propriedades mecânicas evidenciam-se pela positiva ao contemplarem um endurecimento anómalo para determinadas condições de deposição.

Normalmente, quando se combinam dois materiais distintos numa multicamada a dureza resultante é superior ao valor da regra de misturas. Modelos baseados no endurecimento de Hall-Petch, tensões residuais e do bloqueio de deslocações nas interfaces foram empregues de modo a explicar este endurecimento anómalo.

De modo a investigar o efeito dos vários parâmetros de deposição e espessura relativa das camadas na estrutura interfacial e rugosidade do revestimento utilizaram-se várias técnicas de caracterização estrutural. A combinação da difracção por raios-X (XRD) e da espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS), e subsequente cálculo, simulação e refinamento dos espectros experimentais, permitiu compreender a estrutura intercamada e intracamada das multicamadas, bem como aceder à sua composição. A técnica da absorção de raios-X (EXAFS) foi bastante útil na determinação da composição, da coordenação dos átomos e composição atómica do nitreto. Adicionalmente, sondou-se a distribuição da orientação dos grãos cristalinos através do modo assimétrico de XRD. A microscopia por força atómica (AFM) foi útil na determinação da rugosidade superficial, para uma determinada amostragem lateral, bem como da determinação do diâmetro médio das cristalites.

A secção de corte destas multicamadas foi vista por microscopia electrónica de transmissão (TEM), em alta resolução, tendo sido deste modo analisado qualitativamente e quantitativamente parâmetros estruturais à escala atómica, como o parâmetro de rede, distâncias interplanares dos materiais constituintes da multicamada e suas espessuras relativas, desordem estrutural interfacial, textura e grau de desorientação cristalina, entre outras propriedades. Adicionalmente, o diâmetro das colunas policristalinas também foi avaliado, para diferentes valores da polarização do porta-substratos. A difusão entre camadas adjacentes, rugosidade e o perfil ondulado das interfaces foi monitorizado e correlacionado com os dados estruturais determinados por XRD e RBS.

## REFERÊNCIAS

1. J.S. Koehler, *Phys. Rev. B* 2(2) (1970) 547.
2. S.A. Barnett, in: M. Francombe e J.A. Vossen (eds.), *Physics of Thin Films*, Academic Press, New York, 1993, p. 1.
3. B.M. Clemens, H. Kung e S.A. Barnett, *MRS Bulletin* Vol. 24(2) (1999) 20.
4. R. Schlatmann, *et al.*, *Phys. Rev. B.* 51 (1991) 5345.
5. Y.S. Gu, *et al.*, *Phys. Rev. B.* 50 (1994) 6119.
6. M.J. Christensen, *et al.*, *Vacuum* 46(8-10) (1995) 1113.
7. J. Murdock, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 504.

8. Teruya Shinjo, *Thin Solid Films* 281-282 (1996) 469.
9. M.N. Baibich, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 2472.
10. S. Hashimoto, *et al.*, *J. Magn. Mater.*, 88 (1990) 211.
11. U. Beck, G. Reiners, U. Kopacz e H.A. Jehn, *Surf. Coat. Technol.* 60 (1993) 389.
12. H. Holleck e V. Schier, *Surf. Coat. Technol.* 76-77 (1995) 328.
13. U. Wiklund, P. Hedenqvist e S. Hogmark, *Surf. Coat. Technol.* 97 (1997) 773.
14. A. Matthews, A Leyland, K. Holmberg e H. Ronkainen, *Surf. Coat. Technol.* 100-101 (1998) 1.
15. M.Z. Huq, J.P. Celis, J. Meneve, L. Stals e D. Schryvers, *Surf. Coat. Technol.* 113 (1999) 242.
16. D.B. Lewis, I. Wadsworth, W.-D. Münz, R. Kuzel Jr. e V. Volvoda, *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 284.
17. P.Eh. Hovsepian, D.B. Lewis e W.-D. Münz, L.A. Donahue, *Surf. Coat. Technol.* 133-134 (2000) 166.
18. H. Ljungcrantz, C. Engström, L. Hultman, M. Olsson, X. Chu, M.S. Wong e W.D. Sproul, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16(5) (1998) 3104.
19. M. Nordin e F. Eriksson, *Thin Solid Films* 385 (2001) 174.

## **CAPÍTULO 1 – TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DAS MULTICAMADAS DE TiAlN/Mo 1**

- 1.1 – Introdução 1*
- 1.2 – A Técnica da Pulverização Catódica 1*
- 1.3 – Interação Iónica com a Superfície 2*
- 1.4 – Pulverização Reactiva por Magnetron 4*
- 1.5 – Vantagens da Técnica PVD 6*
- 1.6 – Preparação das Amostras 6*
  - 1.6.1 – Preparação dos Substratos 6*
  - 1.6.2 – Produção das Multicamadas de TiAlN/Mo 7*
  - 1.6.3 – Selecção das Multicamadas 10*
- Referências 10*

## **CAPÍTULO 2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL 11**

- 2.1 – Difracção de Raios-X 11*
  - 2.1.1 – Introdução 11*
  - 2.1.2 – Leis Gerais da Difracção 11*
  - 2.1.3 – Modo  $\theta$ - $2\theta$  (modo simétrico) 15*
  - 2.1.4 – Factor de Forma Atómico 16*
  - 2.1.5 – Factor de Estrutura Cristalina 18*
  - 2.1.6 – Absorção de Raios-X 19*
- 2.2 – Modelo Cinemático e Dinâmico – Altos Ângulos 21*
  - 2.2.1 – Introdução 21*
  - 2.2.2 – Difracção num Cristal Finito em Altos Ângulos 21*
  - 2.2.3 – Difracção em Multicamadas em Altos Ângulos 22*
  - 2.2.4 – Cálculo dos Padrões de Difracção em Altos Ângulos 25*
  - 2.2.5 – Resultados Experimentais de XRD em Altos Ângulos 28*
- 2.3 – Modo XRD Assimétrico 47*
- 2.4 – Modelo Óptico – Baixos Ângulos 53*
  - 2.4.1 – Formalismo Óptico 53*
  - 2.4.2 – Simulação dos Padrões de XRD em Baixos Ângulos 55*
  - 2.4.3 – Rugosidade Interfacial 59*
  - 2.4.4 – Interdifusão nas Interfaces 61*
  - 2.4.5 – Rugosidade Total 62*
  - 2.4.6 – Resultados Experimentais de XRD em Baixos Ângulos 63*
- 2.5 – Técnica de EXAFS 70*
  - 2.5.1 – Introdução 70*
  - 2.5.2 – Tratamento do Sinal EXAFS 71*
  - 2.5.3 – Resultados experimentais da técnica de EXAFS 74*
- 2.6 – Retrodispersão de Rutherford 78*
  - 2.6.1 – Introdução 78*
  - 2.6.2 – Factor Cinemático 78*

- 2.6.3 – Secção Eficaz de Dispersão 80
- 2.6.4 – Altura de um Espectro RBS 81
- 2.6.5 – Perdas de Energia 83
- 2.6.6 – Espectro em Energia de Revestimentos Monoelementares 85
- 2.6.7 – Equipamento utilizado em RBS 88
- 2.6.8 – Resultados experimentais de RBS 89

*Referências 98*

## **CAPÍTULO 3 – IMAGEM DE SUPERFÍCIE E DE SECÇÃO DE CORTE 100**

### *3.1 – Microscopia de Força Atômica 100*

- 3.1.1 – Introdução 100
- 3.1.2 – Tratamento de Imagem 102
- 3.1.3 – Rugosidade 102
- 3.1.3 – Resultados de AFM 103

### *3.2 – Medição das Espessuras das Amostras por SEM e Perfilometria 110*

### *3.3 – Microscopia Electrónica de Transmissão 113*

- 3.3.1 – Introdução 113
- 3.3.2 – Propriedades Fundamentais 115
- 3.3.3 – Preparação das Amostras para TEM 117
- 3.3.4 – Equipamento TEM 121
- 3.3.5 – Padrões de Difracção por TEM 122
- 3.3.6 – Padrões Anelares de Materiais Policristalinos 124
- 3.3.7 – Resultados de TEM 126

*Referências 142*

## **CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA 143**

### *4.1 – Introdução 143*

### *4.2 – Adesão do revestimento ao Substrato 144*

- 4.2.1 – Teste de Aderência 144
- 4.2.2 – Mecanismos de Falha de Aderência 146

### *4.3 – Dureza do Revestimento 150*

- 4.3.1 – Teste de Dureza 150
- 4.3.2 – O Nanodurímetro 151
- 4.3.3 – Medição da Dureza e do Módulo de Young 153

### *4.4 – Tensão Residual do Revestimento 158*

- 4.4.1 – Introdução 158
- 4.4.2 – A Técnica da Deflexão dos Substratos 161

### *4.5 – Resistência dos Materiais 163*

- 4.5.1 – Resistência de Cisalhamento 163
- 4.5.2 – Deslocações de Planos Cristalográficos 165
- 4.5.3 – Relação de Hall-Petch 168

### *4.6 – Resultados Experimentais da Caracterização Mecânica 172*

- 4.6.1 – Modelos de Endurecimento Anómalo 172
- 4.6.2 – Estudo das Propriedades Mecânicas dos Revestimentos Monolíticos 173

4.6.3 – Estudo das Propriedades Mecânicas das Multicamadas 175

*Referências* 192

**DISCUSSÃO FINAL 194**

**ARTIGOS PUBLICADOS 198**

# **CAPÍTULO 1 – TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DAS MULTICAMADAS DE TiAlN/Mo**

## **1.1 – INTRODUÇÃO**

Os primeiros processos de deposição física de vapores (PVD) remontam a 1938 pela mão de Berghaus [1]. No entanto foi necessário esperar pelas deposições iónicas desenvolvidas por Mattox [2] no princípio da década de 60 para se consolidarem grandes expectativas em redor destas técnicas de PVD baseadas em sistemas de vácuo. Com o advento da revolução tecnológica desenvolveram-se sistemas de vácuo, fontes de alimentação, entre outros, permitindo otimizar a qualidade da produção de revestimentos repetidamente e a custos cada vez mais baixos. Actualmente existem dezenas de variações deste processo básico em laboratórios de todo o mundo [3,4].

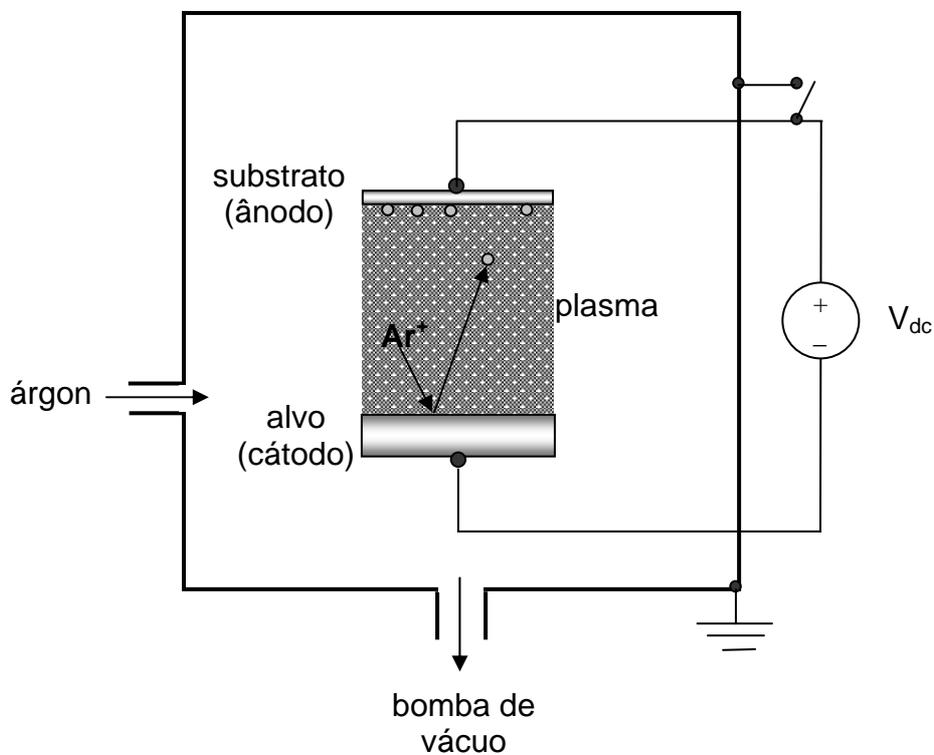
Actualmente são produzidos filmes finos dos mais variados materiais através das técnicas de PVD, sendo a pulverização catódica reactiva uma das técnicas mais versáteis, dado que é facilitada a passagem do trabalho laboratorial para o industrial. Este pormenor resulta em pleno quando se toma o cuidado de controlar meticulosamente os parâmetros de entrada durante a deposição tais como pressão inicial e de trabalho, espécies químicas envolvidas (quer sejam de trabalho quer sejam de reacção) e respectivos fluxos, a temperatura do substrato, as potências e tensões/correntes de alimentação e polarização do substrato.

## **1.2 – A TÉCNICA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA**

Quando numa atmosfera rarefeita de árgon se aplica uma diferença de potencial de algumas centenas de volt entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos), como está representado no esquema da fig. 1.1, estabelece-se entre eles uma descarga eléctrica luminosa (plasma de electrões). Nestas condições é possível, dentro de uma câmara de deposição, acelerar os iões originados pela descarga do plasma e orientá-los no sentido do cátodo, recorrendo-se ao efeito do campo eléctrico induzido. Inversamente, os electrões dirigem-se para o ânodo; eventualmente ao colidirem com os átomos do gás ionizam-nos positivamente. Os iões ao chocarem com o cátodo ejectam átomos do alvo em todas as direcções,

depositando-se subsequentemente em todos os obstáculos que encontrem; ao mesmo tempo libertam ainda mais electrões que fomentam a ionização do gás. As melhores condições de pressão de base de trabalho, de forma a se estabelecer o plasma, referem-se à gama entre os  $10^{-1}$  e  $10^2$  Pa. Situação análoga ao que sucede nos tubos de lâmpadas fluorescentes.

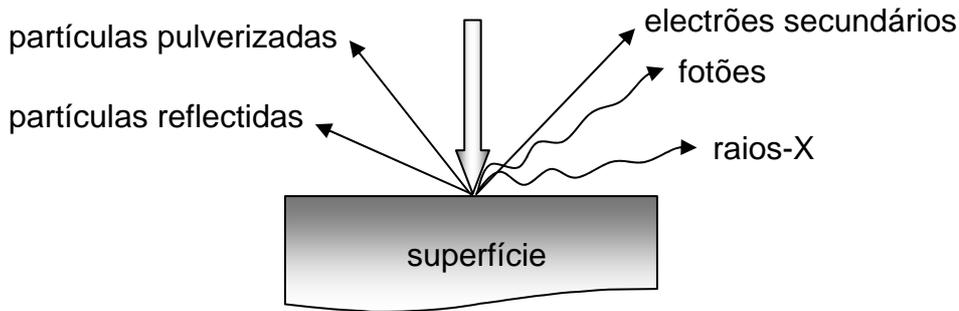
O princípio físico deste processo PVD reside fundamentalmente na troca de momento linear (e conseqüente energia mecânica) entre os iões ionizados do gás ( $\text{Ar}^+$ ) e os átomos constituintes do material do alvo. Como gás de trabalho empregam-se usualmente gases inertes. Assim, o mais utilizado é o árgon dado que possui uma grande compatibilidade de massa relativamente aos materiais empregues nos revestimentos: Ti, Zr, Si, Al, W, Mo, Cr, V, etc.; permitindo otimizar o rendimento de pulverização.



**Figura. 1.1** – Princípio da pulverização catódica. A pulverização em corrente contínua (dc) utiliza uma descarga gasosa de átomos de árgon. Após a ionização, os iões de árgon atingem o alvo (cátodo), que é a fonte de deposição, arrancando material deste que posteriormente se vai depositar no substrato.

### 1.3 – INTERACÇÃO IÓNICA COM A SUPERFÍCIE

Os iões ao atingirem uma determinada superfície dão lugar a processos de colisão e difusão tais como se podem observar na fig. 1.2.



**Figura 1.2** – Interação ião-superfície e inerentes colisões. Neste diagrama pode-se visualizar os vários tipos de radiação produzida e partículas resultantes deste processo.

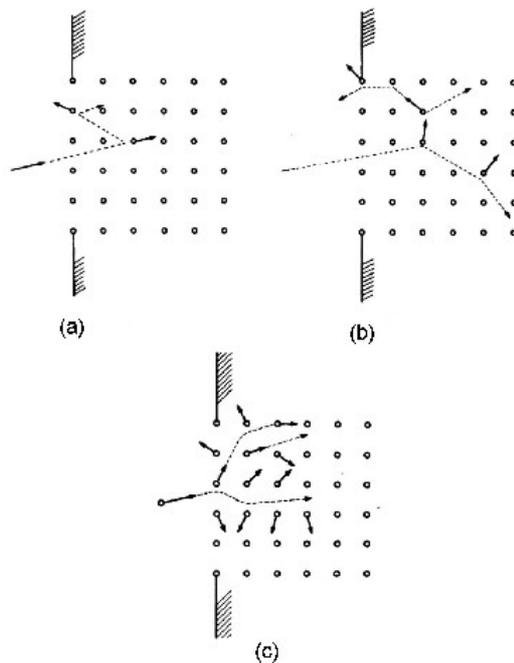
Estes processos inerentes às colisões estão dependentes não só da energia e massa dos iões incidentes mas também do respectivo ângulo de incidência e de alguns dados intrínsecos ao material do alvo, tais como: massa dos átomos, textura, orientação e estrutura electrónica do alvo [5]. As partículas pulverizadas a partir do alvo são predominantemente átomos no estado fundamental, sendo a contribuição iónica  $\leq 5\%$  [6], não se excluindo a possibilidade de se ejectarem uma pequena fracção na forma de um aglomerado de átomos (cluster).

Para se melhor compreender o fenómeno da pulverização catódica à escala atómica pode-se elaborar uma estreita analogia entre esta situação e a que decorre durante as colisões sucessivas de bolas de bilhar, nomeadamente ao transferir-se o momento linear das partículas incidentes para as partículas do alvo. No caso de alvos constituídos por elementos metálicos, os processos de colisão elástica são os mais importantes já que o ião incidente interage com o átomo do alvo durante  $\sim 10^{-14}$  s; tempo este que é relativamente superior ao tempo de relaxação dos electrões de condução ( $\sim 10^{-19}$  s). Mesmo que uma partícula incidente perca uma parte da sua energia ao excitar electrões, esta energia é de imediato absorvida por todos os electrões impossibilitando os átomos de se ejectarem.

A pulverização por colisão única (fig. 1.3 a) ocorre mediante um mínimo de energia das partículas incidentes, na ordem de 20 a 40 eV. Deste modo é possível transferir aos átomos do alvo energia suficiente para vencerem as forças de ligação que os mantêm presos, que é da ordem de 2-10 eV. Para faixas de energia entre os 5 - 50 keV, caso da pulverização em cascata linear (fig. 1.3 b), é notável o aumento do rendimento de pulverização. O facto subjacente a isto deve-se a que, para estes valores de energia, a perda de energia das partículas incidentes é essencialmente devida à interacção com os núcleos dos átomos do alvo; e daí todas as ligações próximas do ponto de impacto são desfeitas devido às colisões em cascata. A densidade de partículas é tão grande que conseguem gerar segundas e

subsequentes colisões entre os átomos de recuo e os átomos do alvo, sendo no entanto improváveis colisões entre partículas em movimento.

Pelo facto da fracção de colisões que resultam em pulverização ser muito pequena, parte da energia transferida para os átomos do alvo é transformada em calor, provocando um aquecimento excessivo deste. Para colmatar este problema, o alvo está normalmente associado a um sistema de refrigeração. Acima dos 50 keV, sucede o inverso. Para esta gama de energias as partículas incidentes perdem energia essencialmente por interacção com os electrões, incrementando assim o seu poder de penetração no material do alvo. Como consequência, as colisões com os átomos do alvo ocorrem a maiores profundidades, impossibilitando os átomos de se ejectarem; resultando na implantação da partícula incidente no interior do alvo (fig. 1.3 c).



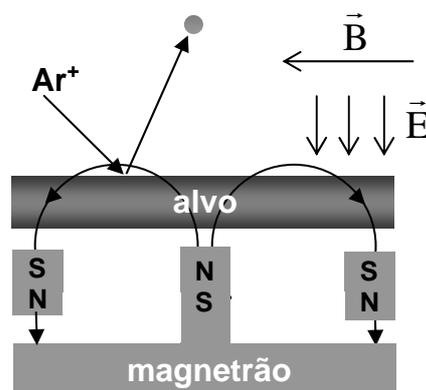
**Figura 1.3** – A pulverização de acordo com Sigmund [7]. No caso de partículas incidentes com baixa energia (a) entre 20-5000 eV existe um regime de colisão que envolve na maior parte das vezes uma só partícula em movimento e outra estacionária. Para energias intermédias (b), 5-50 keV ocorrem as denominadas colisões em cascata linear, porém a colisão entre partículas em movimento é pouco provável. Finalmente, para  $E > 50$  keV (c) ocorre um regime característico das altas energias onde a maior parte dos átomos, num determinado volume, estão em movimento.

#### 1.4 – PULVERIZAÇÃO REACTIVA POR MAGNETRÃO

Ao aplicar-se um potencial negativo num alvo metálico estamos a polarizá-lo, fomentando deste modo a pulverização, já que os iões do plasma são-lhe atraídos. O campo magnético estático nos magnetrões (que servem de suporte ao alvo) [8], que é paralelo à superfície do alvo, vai ser responsável pelo confinamento magnético do plasma, como se pode ver na fig. 1.4. Devido à sua acção tipo armadilha para os electrões secundários, as linhas do

campo magnético induzem os electrões a descreverem órbitas ciclóides, sofrendo os electrões um deslocamento na direcção  $-\vec{E} \times \vec{B}$  (efeito de Hall). Percurso este que, embora restrito às proximidades do alvo, origina um aumento significativo na probabilidade de ocorrência de uma colisão entre os electrões e os átomos do gás e posterior ionização. Nestas colisões os electrões perdem velocidade e inevitavelmente imobilizam-se antes de atingir o alvo, porém são novamente acelerados por acção de um campo eléctrico que possibilita o percurso ciclóidal atrás descrito [9]. Este facto permite reduzir significativamente as tensões de trabalho para valores que rondam os 200 - 600 V, aliado a uma redução do bombardeamento do substrato pelos electrões. Consequentemente, obtém-se um incremento na taxa de deposição e decréscimo na pressão de trabalho.

Os átomos dos elementos que constituem o alvo após serem ejetados tornam-se bastante reactivos combinando-se facilmente com os gases não nobres presentes na atmosfera gasosa inserida dentro da câmara de pulverização. Para colmatar esta falha, e previamente à deposição, deve-se controlar a evacuação da câmara até pressões relativamente baixas; normalmente inferiores a  $10^{-4}$  Pa. Por outro lado, caso se deseje que implicitamente ocorra reacção química entre os elementos projectados pelo alvo e um determinado gás reactivo, é possível controlar o fluxo do último de modo a se otimizar as pressões de trabalho. Um exemplo simples é o de crescimento de nitretos de Ti, Al, Cr ou Zr. Utilizam-se para o efeito alvos puros destes materiais, ou compostos, introduzindo-se para além do gás de trabalho (árgon) o gás reactivo (azoto). Através deste processo é possível fabricarem-se revestimentos mais complexos.



**Figura 1.4** – Esquema de um magnetron planar. Um campo magnético estático é criado paralelamente à superfície do alvo de modo a localizar e intensificar o plasma bem como reter electrões secundários que estejam nessa zona.

## **1.5 – VANTAGENS DA TÉCNICA PVD**

Frequentemente são citadas as seguintes vantagens [10] a favor dos revestimentos de PVD:

- A possibilidade de operar a pressões de trabalho muito baixas permite sintetizar materiais de elevada pureza.
- Melhoria na adesão do revestimento ao substrato, devido à possibilidade de se “limpar” pulverizando (etching), e ainda pré-aquecer os substratos através de bombardeamento iónico e neutral da superfície do substrato.
- Processos tais como os efeitos dispersivos dos gases e a possibilidade de se rodar ou deslocar as amostras relativamente à fonte de vapor durante a deposição permitem uniformizar as espessuras dos revestimentos.
- Após o revestimento, elimina-se a necessidade de maquinar ou polir, já que na maior parte dos casos a morfologia superficial do substrato é praticamente reproduzida à superfície do revestimento.
- Controle de estrutura do revestimento; o bombardeamento iónico fomenta o crescimento epitaxial e encoraja a mobilidade atómica.
- Normalmente não são utilizados quaisquer efluentes ou poluentes, dado que na maior parte dos casos não intervêm produtos ou soluções tóxicas.
- Temperaturas de deposição relativamente baixas; a ionização directa dos átomos do material a depositar providencia benefícios previamente só conseguidos em substratos aquecidos.
- Evita a contaminação pelo hidrogénio; fenómeno que pode acontecer por vezes em electrodeposições.

## **1.6 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS**

### **1.6.1 – Preparação dos Substratos**

Utilizaram-se três tipos de substratos diferentes consoante o objectivo e a técnica de caracterização a empregar. Os substratos utilizados foram, bolachas finas de silício (100),

discos finos de aço inox AISI 316 e aço rápido AISI M2. Na tabela 1.1 estão apresentadas as dimensões desses substratos e as técnicas utilizadas, que serão posteriormente descritas em detalhe nesta tese.

**Tabela 1.1** – Substratos utilizados na produção e caracterização das multicamadas de TiAlN/Mo. SEM refere-se à microscopia electrónica de varrimento, AFM à microscopia por força atómica, TEM à microscopia electrónica por transmissão, RBS é a técnica de retrodispersão de Rutherford, EXAFS é uma técnica de absorção de raios-X, XRD  $\theta\downarrow$  e XRD  $\theta\uparrow$  referem-se, respectivamente, à difracção por raios-X em regimes de baixos e altos ângulos. *d* refere-se ao diâmetro das amostra circulares.

substrato utilizado	dimensões (mm)	espessura (mm)	SEM / AFM / TEM	RBS	XRD $\theta\downarrow$	XRD $\theta\uparrow$ / EXAFS	tensão residual	nano dureza	adesão
silício (100)	20×20	0,3	sim	sim	-	sim	-	-	-
aço inox AISI 316	d= 25	0,5	-	-	-	-	sim	-	-
aço rápido AISI M2	d= 32	5	-	-	sim	-	-	sim	sim

Os substratos de aço rápido e aço inox foram polidos mecanicamente sucessivamente através de 10 lixas de alumina de tamanho de grão decrescente, com o objectivo de se obter uma rugosidade de substrato mínima. Posteriormente, efectuou-se um polimento final muito fino através de 3 pastas de diamante com tamanhos de grão entre 6 e 1  $\mu\text{m}$ . Através de um rugosímetro, estimou-se que o valor médio da rugosidade dos substratos era da ordem de  $R_a \approx 0,04 \mu\text{m}$ . Previamente à deposição todos os substratos foram limpos por ultra-sons, escorridos com acetona e secos com um secador. Previamente ao polimento, os substratos de aço rápido tipo AISI M2 foram temperados a 1150 °C sendo posteriormente arrefecidos bruscamente em óleo. Adicionalmente, foram revenidos a 550 °C. Com este procedimento pretende-se endurecer o aço.

### 1.6.2 – Produção das Multicamadas de TiAlN/Mo

Os revestimentos estudados foram depositados por pulverização catódica reactiva em magnetron, alimentado por corrente contínua (dc). A atmosfera gasosa no interior da câmara de deposição foi composta por Ar/N<sub>2</sub>.

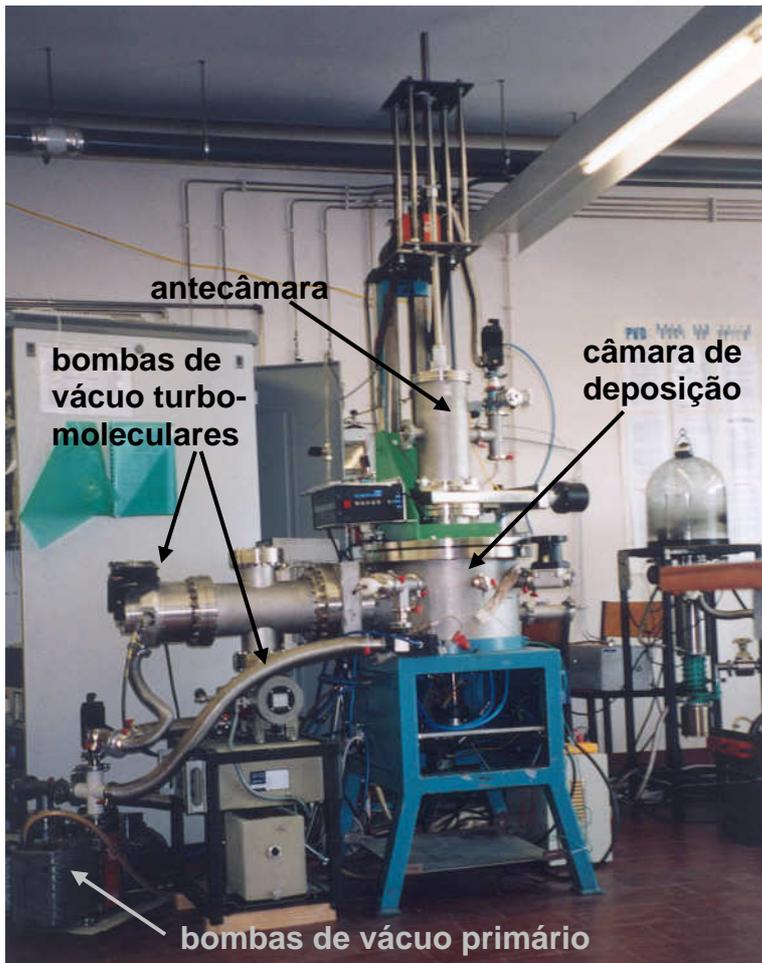


Figura 1.5 – Câmara de deposição de filmes finos do Departamento de Física da Universidade do Minho (pólo de Azurém - Guimarães).

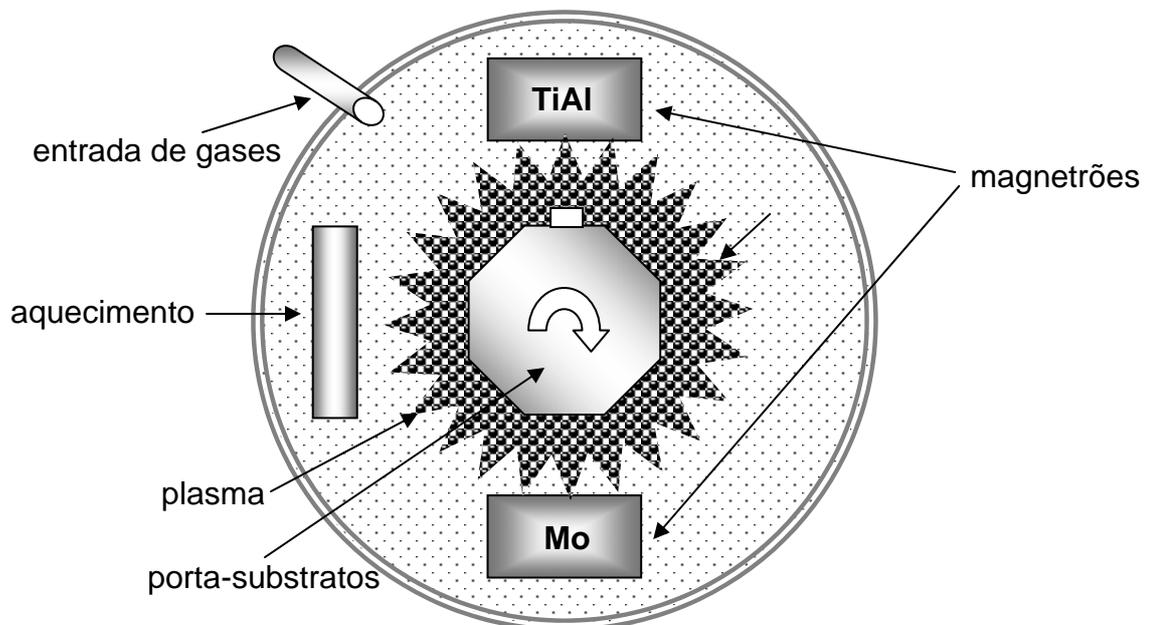


Figura 1.6 – Interior da câmara de deposição de filmes finos.

A câmara de pulverização em questão é um sistema desenvolvido e produzido no Departamento de Física da Universidade do Minho, estando ilustrado este equipamento na fig. 1.5. De forma a se produzirem as multicamadas de TiAlN/Mo por PVD houve necessidade de se empregar um alvo puro de  $Ti_{0,5}Al_{0,5}$  e outro de Mo. Os alvos, de dimensões 200 mm x 100 mm x 6 mm, foram colocados em magnetrões rectangulares opostos, como se encontra ilustrado na fig. 1.6. Ambos os alvos foram alimentados por fontes dc com correntes entre 0,1 e 1,2 A, consoante a taxa de deposição pretendida. A potência máxima utilizada foi de  $1,75 \text{ W/cm}^2$ . Previamente a todas as deposições realizou-se uma pulverização (etching) dos substratos de modo a limpar a superfície de possíveis óxidos e restantes impurezas acumuladas. Este “etching” foi realizado em cada alvo e também no porta-substratos, ao longo de 15 minutos com uma corrente dc de 0,1 A.

Na tabela 1.2 constam os principais parâmetros relevantes à deposição das multicamadas de TiAlN/Mo. As multicamadas foram depositadas pelo modo estático. Os substratos paravam durante um determinado intervalo de tempo (alguns segundos), consoante a taxa de deposição, num dos alvos prosseguindo para o outro onde estacionariam durante outro intervalo de tempo estipulado; produzindo-se assim uma bicamada de TiAlN/Mo. Este processo foi repetido tantas vezes consoante o número de bicamadas desejado.

**Tabela 1.2** – Principais parâmetros de deposição relevantes à produção das multicamadas de TiAlN/Mo crescidas pela técnica de PVD.

regime de deposição	dc (TiAl) e dc (Mo)
distância alvo-substratos	65 mm
pressão base na câmara	$10^{-5}$ Pa
pressão média de trabalho	0,5 Pa
temperatura do substrato	250 °C
polarização do porta-substratos	entre 0 e -100 V
correntes de polarização (TiAlN)	entre 0 e 80 mA
correntes de polarização (Mo)	entre 0 e 25 mA
fluxo de azoto (TiAlN)	5 sccm
fluxo de árgon (TiAlN)	85 sccm
fluxo de árgon (Mo)	125 sccm
taxa de deposição de TiAlN	entre 1 e 3 Å/s
taxa de deposição de Mo	entre 2 e 12 Å/s
corrente dc no alvo de TiAl	entre 0,6 e 1,2 A
corrente dc no alvo de Mo	entre 0,1 e 1,2 A
tempo de deposição de TiAlN	entre 8 e 15 s
tempo de deposição de Mo	5 s

### 1.6.3 – Seleção das Multicamadas

Neste trabalho produziram-se fundamentalmente três séries distintas de multicamadas de TiAlN/Mo. A primeira série teve o objectivo de estudar as multicamadas desde os períodos longos de 20 nm até aos mais curtos de somente 1,4 nm. A segunda e terceiras séries tiveram por objectivo estudar a evolução das propriedades das multicamadas consoante a tensão de polarização dos substratos para dois períodos de modulação diferentes (6 e 4 nm). Na tabela 1.3 pode-se ver as características principais destas séries de multicamadas.

**Tabela 1.3** – Séries de multicamadas de TiAlN/Mo produzidas e estudadas.

séries	períodos de modulação (nm)	numero de bicamadas
1	$1,4 \leq \Lambda \leq 20$	4, 50, 100, 200 ou 250
2	6	250
3	4	10, 20, 50 ou 250

### REFERÊNCIAS

1. B. Berhaus, in: *Improvements in and Relating to the Coating of Articles by Means of Thermally Vaporised Material*, UK Patent 510, 1993.
2. D.M. Mattox, in: *Ion Plating*, Sandia Laboratories Report SCR-65, Albuquerque, 1965.
3. S.M. Rossnagel, J.J. Cuomo e W.D. Westwood, in *Handbook of Plasma processing Technology, Etching, Deposition and Surface Interaction*”, Noyes Publ., New Jersey, 1990.
4. P. Sigmund e C. Clausen, *J. Appl. Phys.* 51(5) (1981) 990.
5. T.S. Moss (ed.), in: *Handbook on Semiconductors*, vol. 3, North-Holland, New York, 1980.
6. R. Behrisch (ed.), in: *Sputtering by Particle Bombardment I*, Topics in Applied Physics, vol. 47, Springer-Verlag, New York, 1981.
7. J.E. Mahan, in *Physical Vapor Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, New York, 2000, p. 202.
8. J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15(2) (1978) 171.
9. L.I. Maissel e R. Gland (eds.), in: *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York, 1970.
10. A. Mathews, in: *Protective Coatings and Thin Films*, NATO ASI, 1996.

## **CAPÍTULO 2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL**

### **2.1 – DIFRACÇÃO DE RAIOS-X**

#### **2.1.1 – Introdução**

Os raios-X são ondas electromagnéticas de comprimento de onda compreendido na região de 0,1 – 10 Å, o que os torna propícios para sondar a estrutura do material ao nível de distâncias interatómicas. Deste modo, a técnica da difracção de raios-X (XRD) é bastante poderosa quando aplicada como ferramenta de análise qualitativa da estrutura dos filmes crescidos em multicamadas. Prova disso é o facto de ser não destrutiva, quase não necessitar de preparação das amostras com vista à medição e a difracção poder ser concretizada com o vector de difracção  $\mathbf{q}$  praticamente em qualquer direcção; permitindo subsequentemente obter informações estruturais em várias direcções da multicamada.

Um espectro de XRD típico consiste numa série de picos caracterizados pelas suas posições, intensidades, larguras, etc. Este capítulo vai-se debruçar essencialmente sobre as relações entre essas características e a estrutura cristalina da rede subjacente às multicamadas. Aliado a este estudo, complementa-se ainda mais com uma análise detalhada das características estruturais de uma série de multicamadas de TiAlN/Mo, com base nos resultados de XRD em baixos e altos ângulos, bem como o ajuste e cálculo computacional da estrutura revelada pelos mesmos.

#### **2.1.2 – Leis Gerais da Difracção**

O conceito de rede recíproca é deveras importante na difracção de raios-X, dado que torna mais versátil a descrição do fenómeno de difracção.

Sejam  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{c}$  os vectores unitários que definem a rede real. Os vectores da rede recíproca  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  e  $\mathbf{c}^*$  definem-se a partir deles pelas seguintes relações:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{V}(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{V}(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{V}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad \text{Eq. 2.1.1}$$

onde  $V$  é o volume da célula unitária da rede real, ou seja  $V = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$ . Demonstra-se facilmente que estes vectores obedecem às seguintes relações [1]:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi \quad \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 2\pi \quad \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 2\pi \quad \text{Eq. 2.1.2}$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

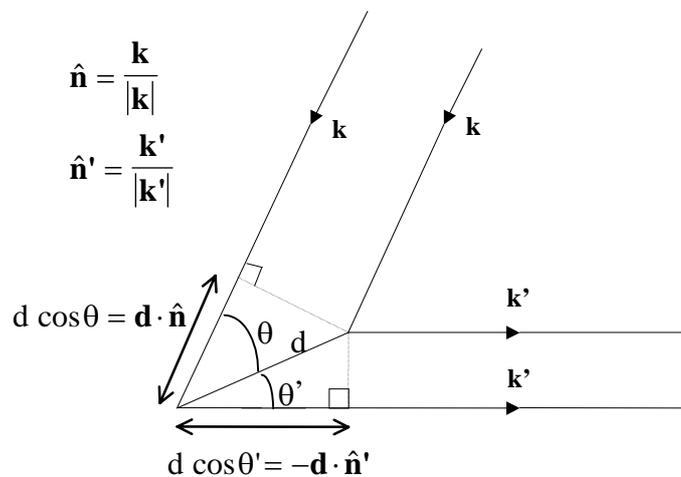
Os vectores  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$  e  $\mathbf{c}^*$  definem uma célula unitária da rede recíproca, podendo-se exprimir qualquer vector ( $\mathbf{Q}$ ) desta rede em função dos referidos vectores:

$$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \mathbf{e} \quad \text{Eq. 2.1.3}$$

onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são números inteiros caracterizando cada vector  $\mathbf{Q}$ ,  $d_{hkl}$  designa a distância entre os planos  $(hkl)$  e  $\mathbf{e}$  é um vector unitário associado à direcção perpendicular a esse plano.

A formulação de Von Laue utiliza o formalismo da rede recíproca descrito atrás, empregando-o para descrever o fenómeno de difracção em planos de rede cristalinos. Se considerarmos o cristal como um conjunto de partículas (átomos ou iões) em posições  $\mathbf{R}$  de uma rede de Bravais, cada uma difundindo a radiação raios-X em todas as direcções, então os picos de intensidade do feixe difractado serão observados para direcções em que os raios-X difundidos por todos os pontos de rede interfiram construtivamente.

Analisando a fig. 2.1.1 constata-se as “trajectórias” das ondas incidentes (segundo  $\mathbf{k}$ , vector de onda) e das ondas difundidas por dois átomos a uma distância  $d$ , numa direcção de observação particular ( $\mathbf{k}'$ ).



**Figura 2.1.1** – Diferença de caminhos entre raios de uma onda difundida por dois átomos a uma distância  $d$  [2].

A condição de interferência construtiva para um feixe difractado na direcção  $\mathbf{k}'$  será:

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \quad \text{Eq. 2.1.4}$$

sendo  $m$  um número inteiro. Ao estender-se este procedimento a todos os átomos, para que a interferência seja construtiva, temos:

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \quad \text{Eq. 2.1.5}$$

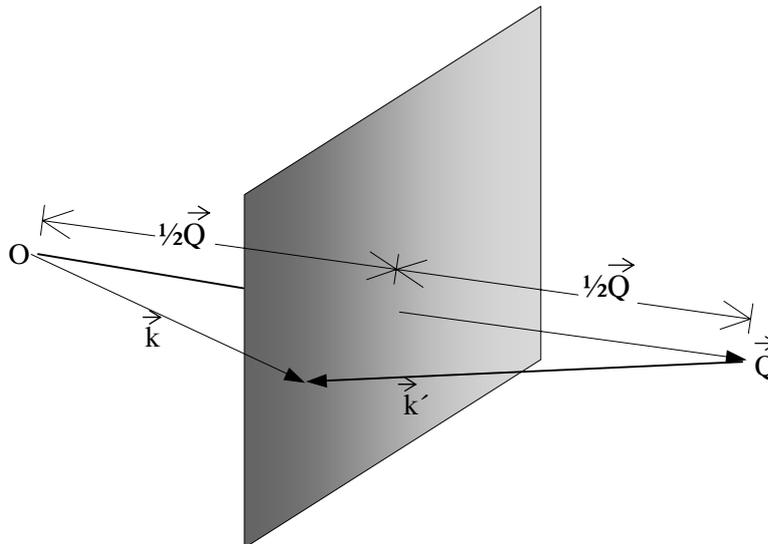
ou seja:

$$e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}} = 1 \quad \text{Eq. 2.1.6}$$

para qualquer vector  $\mathbf{R}$  de uma rede de Bravais. A equação anterior é conhecida como a equação de Von Laue, verificando-se apenas quando  $\mathbf{q}=\mathbf{k}-\mathbf{k}'$  for um vector  $\mathbf{Q}$  da rede recíproca;  $\mathbf{q}$  é um vector de onda de difracção ou de colisão. É conveniente dar uma formulação da equação de Von Laue em termos do vector  $\mathbf{k}$  de incidência. Deste modo, como na condição de difracção  $\mathbf{q}$  deverá ser um vector da rede recíproca, se admitirmos colisões elásticas entre os fotões e os iões ( $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ ) constata-se:

$$k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{Q}| \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} Q \quad \text{Eq. 2.1.7}$$

onde  $\hat{\mathbf{Q}}$  é o vector unitário da direcção de  $\mathbf{Q}$ . Assim, a componente do vector de onda incidente  $\mathbf{k}$  segundo a direcção do vector da rede recíproca  $\mathbf{Q}$  deve ser metade de  $Q$ . Adicionalmente, para que a condição de Von Laue se verifique a extremidade do vector  $\mathbf{k}$  deve tocar num plano que bissecte perpendicularmente o vector  $\mathbf{Q}$ . A estes planos designamos por planos de Bragg; um destes planos pode ser observado na fig. 2.1.2.



**Figura 2.1.2** – Diagrama que elucida a condição de Laue para a difracção de raios-X por um cristal [2].

Suponhamos que  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  obedecem à condição de Laue, sendo  $\mathbf{Q}=\mathbf{k}-\mathbf{k}'$  um vector da rede recíproca. Pressupondo de novo colisões elásticas entre os fotões de raios-X e os iões da rede, o comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ) é igual ao comprimento de onda da radiação difractada ( $\lambda'$ ). Dado que o vector  $\mathbf{Q}$  é um múltiplo inteiro do menor vector da rede recíproca paralelo à sua direcção, e como o módulo desse vector é  $2\pi/d_{hkl}$ , em que  $d_{hkl}$  é a distância entre dois planos consecutivos da família de planos perpendicular a  $\mathbf{Q}$ , temos:

$$Q = \frac{2\pi n}{d_{hkl}} \quad \text{Eq. 2.1.8}$$

Sabendo que  $k=2\pi/\lambda$  e observando a fig. 2.1.2, deduz-se que:

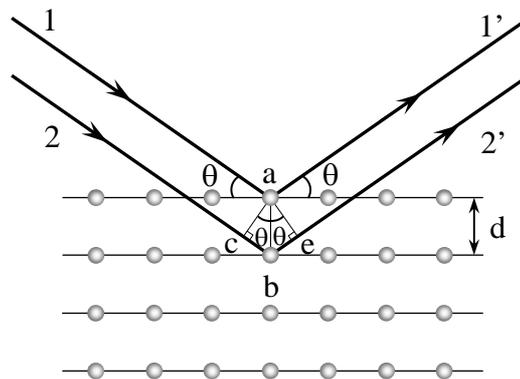
$$Q = 2k \cdot \sin(\theta_{hkl}) \quad \text{Eq. 2.1.9}$$

onde  $\theta_{hkl}$  é o ângulo entre  $\mathbf{k}$  e o plano de Bragg. Então, ao substituir-se  $k$  e  $Q$  na eq. 2.1.9 a condição de Bragg para a difracção é atingida:

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad \text{Eq. 2.1.10}$$

Esta relação, essencial e que deve ser encontrada para que ocorra difracção, foi primeiramente formulada por W. L. Bragg e por isso é vulgarmente conhecida por lei de Bragg. O termo  $n$  é conhecido por ordem de reflexão, tomando valores inteiros 1, 2, 3,...

A lei de difracção de Bragg pode ser deduzida supondo que os raios-X sofrem uma reflexão nos planos constituídos pelos átomos da rede real, como se exemplifica na fig. 2.1.3.



**Figura 2.1.3** – Condição para a difracção de Bragg numa família de planos espaçados de uma distância  $d$ . A diferença de caminhos entre as ondas é de  $2d\sin\theta$  [3].

Na fig. 2.1.3 os raios 1 e 2 são reflectidos pelos átomos  $a$  e  $b$  e, sendo a diferença de caminho entre eles, raios  $1a1'$  e  $2b2'$ , dado pela seguinte expressão:

$$cb + be = d\sin\theta + d\sin\theta \quad \text{Eq. 2.1.11}$$

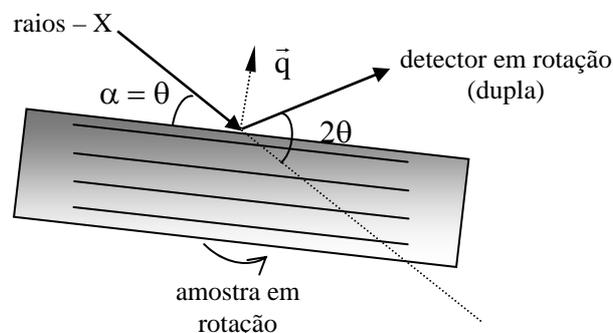
Os raios difractados 1' e 2' estarão completamente em fase (condição de interferência construtiva) se a diferença de caminhos for um múltiplo do comprimento de onda, de modo a obtermos novamente a relação descrita na eq. 2.1.10:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. 2.1.12}$$

Deste modo, um pico de difracção de Laue associado a uma mudança do vector de onda incidente, dada pelo vector da rede recíproca  $\mathbf{Q}$ , corresponde a uma reflexão de Bragg numa família de planos, da rede real, perpendiculares ao vector  $\mathbf{Q}$ . A ordem  $n$  da reflexão de Bragg é dada pelo quociente entre o módulo de  $\mathbf{Q}$  e o módulo do menor vector da rede recíproca que lhe é paralelo.

### 2.1.3 – Modo $\theta$ - $2\theta$ (modo simétrico)

A Lei de Bragg para difracção de raios-X está condicionada para uma gama específica de vectores de onda  $\mathbf{q}$  e pontos da rede recíproca. Isto deve-se ao facto de que  $\mathbf{q}$  não é genericamente um vector da rede recíproca, sendo implícito estudar métodos de medida que permitam variar  $\mathbf{q}$  de modo a obter-se a coincidência descrita atrás. Numa experiência de difracção de raios-X podem-se variar dois parâmetros:  $\theta$  e  $\lambda$ . O difractómetro emprega mantém fixo o comprimento de onda  $\lambda$  (feixe de radiação monocromática de  $\text{CuK}\alpha$ ) enquanto  $\theta$  pode ser variado. No modo  $\theta$ - $2\theta$ , o ângulo de incidência  $\alpha$  é posicionado sucessivamente em valores  $\theta$  sendo, para cada um destes, sincronizadamente posicionado o detector na direcção de difracção  $2\theta$  e conseqüentemente registada a intensidade da difracção  $I(2\theta)$ ; este procedimento está ilustrado na fig. 2.1.4.



**Figura 2.1.4** – Modo  $\theta$ - $2\theta$ . Este método de difracção permite sondar a rede recíproca.

Com base na geometria exposta na fig. 2.1.4 é possível detectar as várias reflexões de Bragg ( $\theta = \theta_n$ ,  $n$  inteiro) correspondentes à difracção por cada família de planos atómicos ( $hkl$ ) e satisfazendo a condição de Bragg:  $\sin(\theta_{hkl}^n) = n\lambda/2d_{hkl}$ . No modo  $\theta$ - $2\theta$  o vector de difracção  $\mathbf{q}$  está sempre dirigido segundo uma determinada direcção e quando esta coincidir com a direcção perpendicular à superfície da amostra as famílias de planos detectadas são paralelas à respectiva superfície. Assim, é possível variar o módulo de  $\mathbf{q}$  ( $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ ) até que coincida com um vector  $\mathbf{Q}$  da rede recíproca; obtendo-se subsequentemente a condição de difracção traduzida pela eq. 2.1.10 (Lei de Bragg). Como este vector é perpendicular à superfície da amostra, é possível estudar a estrutura das multicamadas na sua direcção de crescimento. Esta análise é bastante proveitosa, dado que ao sondar-se esta estrutura e posterior análise dos picos difractados extrai-se informação preciosa relativamente ao período de modulação, espessura total do filme, rugosidade, cristalinidade, perfil de deformação das distâncias interplanares, textura, etc.

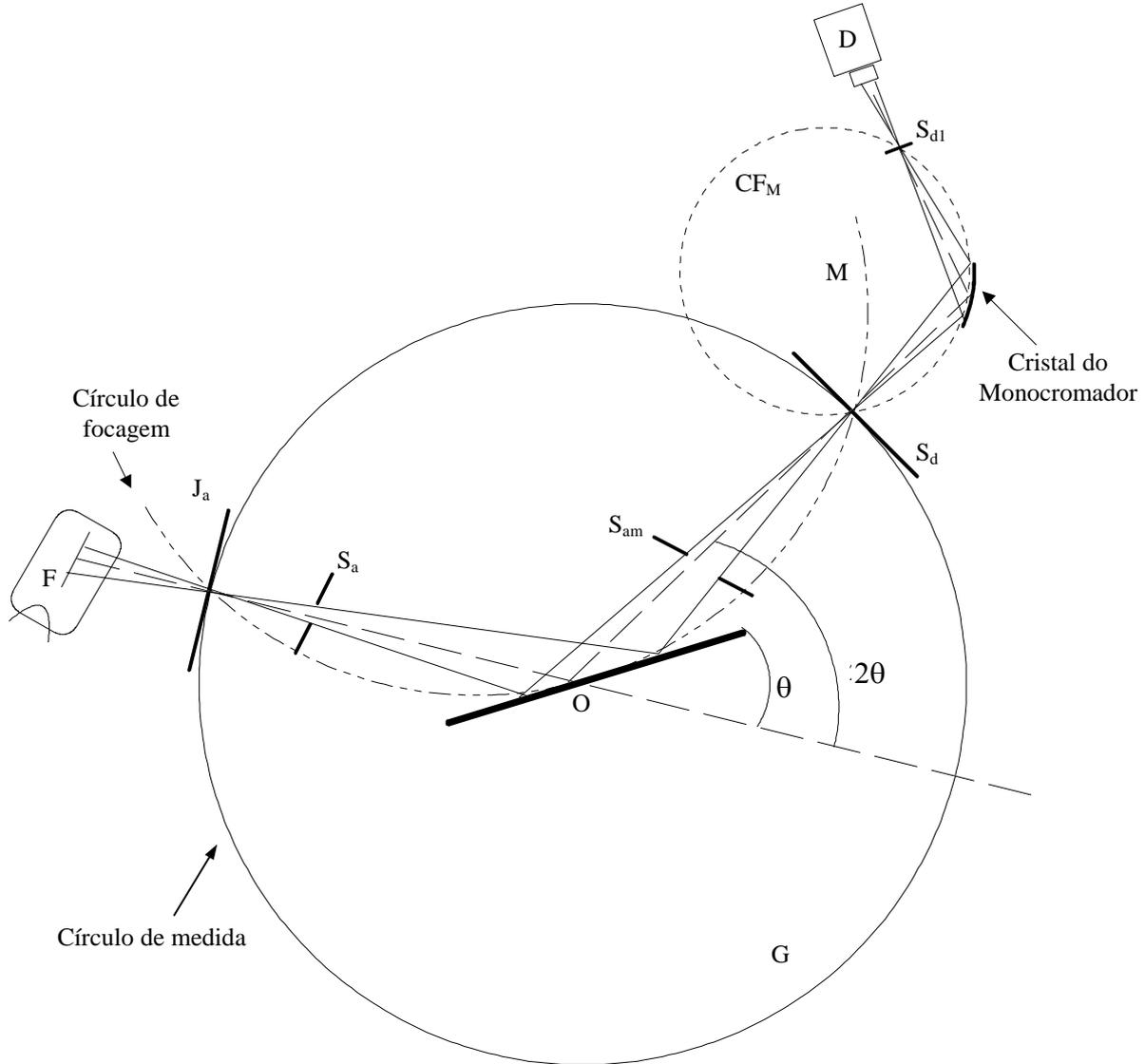
Os difractómetros utilizados, quer em altos ângulos ( $2\theta > 15^\circ$  - Bruker AXS D5005 do Departamento de Química da Universidade de Poitiers, França) quer em baixos ângulos ( $2\theta \leq 15^\circ$  - Philips X'Pert MPD do laboratório central de Análises da Universidade de Aveiro), empregam uma configuração do sistema ampola-amostra-detector baseada na geometria de Bragg-Brentano; esta configuração está patente na fig. 2.1.5 da página seguinte. Nesta geometria a fonte de raios-X ( $\text{Cu K}_\alpha$ ) encontra-se fixa, contudo é possível rodar a amostra e o detector. O goniómetro sobre o qual se desloca o detector é conhecido por círculo de medida.

A rotação da amostra e do detector é efectuada de tal modo que a fonte, a superfície da amostra e o detector se encontram sempre no círculo de focagem. Este procedimento permite que a radiação difractada seja focada no diafragma que se encontra à entrada do detector.

#### **2.1.4 – Factor de Forma Atómico**

A difracção de raios-X pelos átomos de um cristal consiste basicamente no resultado da difracção pelos electrões em cada um desses átomos. O conceito de difracção coerente torna implícita uma colisão elástica entre o fóton e o electrão, i.e. o vector de onda  $\mathbf{q}$  da radiação difractada tem módulo igual ao vector de onda da radiação incidente ( $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ ).

De modo a se obter o volume da difracção pelos electrões temos que introduzir o conceito de densidade electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ . Num dado ponto  $\mathbf{r}$ ,  $\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \psi\psi^*$ , i.e. é proporcional ao quadrado da função de onda electrónica nesse ponto, que é a solução da equação de Schrödinger.



**Figura 2.1.5** – Diagrama exemplificativo da geometria de Bragg-Brentano utilizada no difractómetro. Nesta figura observa-se o círculo de focagem para os ângulos  $\theta$  e  $2\theta$  representados. A radiação incidente emitida pela fonte F atravessa a janela  $J_a$  da ampola e atinge a superfície da amostra. A radiação difractada é focada no diafragma do detector  $S_d$ . Antes do detector D está montado um monocromador M.  $S_a$  e  $S_{am}$  são diafragmas da ampola e da amostra, que se destinam a colimar o feixe. “O” designa o eixo do difractómetro, G o seu círculo de medida e  $CF_M$  o círculo de focagem do monocromador.

Para o caso de difracção coerente, a radiação difundida pelas cargas existentes em volumes elementares na vizinhança do átomo em causa ( $j$ ),  $\rho_j(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ , interfere e origina uma

amplitude de difusão proveniente desse átomo, medida num ponto  $\mathbf{r}$  do espaço, e dada pela expressão seguinte [4]:

$$A_j(\mathbf{q}) = T_j(\mathbf{q}) \int \rho_j(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 2.1.13}$$

onde  $T_j(\mathbf{q})$  designa a amplitude de difusão por um electrão pertencente ao átomo  $j$  e  $\mathbf{q}$  é o vector de difracção. O factor de forma atómico ( $f$ ) é definido como o quociente entre a amplitude de difusão por um átomo e a amplitude de difusão por um electrão nesse mesmo átomo, tomando em consideração os efeitos de interferência entre as ondas difundidas pelos electrões. Para um átomo  $j$ :

$$f_j = \int \rho_j(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 2.1.14}$$

O factor de forma atómico representa a transformada de Fourier da densidade electrónica do átomo em questão. A equação anterior pode ser calculada aproximadamente utilizando o método das funções de onda de Hartree-Fock-Slater para o caso de átomos leves, e através de cálculos de campo auto-consistente (Dirac-Slater) para átomos pesados [4].

Este factor  $f$  depende bastante do ângulo de incidência  $\theta$ . Para  $\theta=0^\circ$  tem-se:

$$f_j = \int \rho_j(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = Z \quad \text{Eq. 2.1.15}$$

onde  $Z$  representa o numero atómico do átomo. Para  $\theta>0^\circ$  constata-se que  $f$  decresce com o aumento de  $\theta$ . Ao efectuarem-se os cálculos para a obtenção de  $f$  deve-se ter em conta que a energia de ligação dos electrões ao átomo é bastante inferior à energia do fóton de raios-X difundido. Porém, este facto perde validade se o comprimento de onda dos raios-X empregues situar-se perto de uma descontinuidade de absorção do átomo. Caso isto aconteça, a amplitude difundida varia bruscamente aliando-se a um fenómeno designado por dispersão anómala. Para o efeito, há necessidade de se introduzir termos de correcção da forma  $\Delta f' + i\Delta f''$  que são muito pequenos em comparação com  $Z$ ; excepto junto do limiar de absorção da amostra. Estes termos de correcção são praticamente independentes do ângulo de incidência.

### **2.1.5 – Factor de Estrutura Cristalina**

Ao considerarmos um cristal contendo átomos em posições da rede  $\mathbf{R}_j$  ( $j=1\dots n$ ), em relação a uma origem arbitrária, e com factores de forma atómicos  $f_j$ , então a amplitude total de difracção proveniente desse mesmo cristal pode ser escrita como:

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 2.1.16}$$

onde a densidade electrónica do cristal num ponto  $\mathbf{r}$  é simbolizada por  $\rho(\mathbf{r})$ , que por sua vez pode se expressar do seguinte modo:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n \rho_j(\mathbf{r}) \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad \text{Eq. 2.1.17}$$

onde  $\rho_j(\mathbf{r})$  designa a densidade electrónica do átomo centrado em ponto  $\mathbf{R}_j$  e  $\delta$  representa a função delta de Dirac. Ao substituírmos a eq. 2.1.17 na eq. 2.1.16 obtemos:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{q}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j} \quad \text{Eq. 2.1.18}$$

Numa experiência de difracção de raios-X mede-se a intensidade da radiação difractada  $I(\mathbf{q})$ , que é proporcional ao quadrado do factor de estrutura [5]:

$$I(\mathbf{q}) \propto |F(\mathbf{q})|^2 = F(\mathbf{q}) \cdot F(\mathbf{q})^* \quad \text{Eq. 2.1.19}$$

a constante de proporcionalidade depende, entre outros factores, da absorção dos raios-X pela amostra.

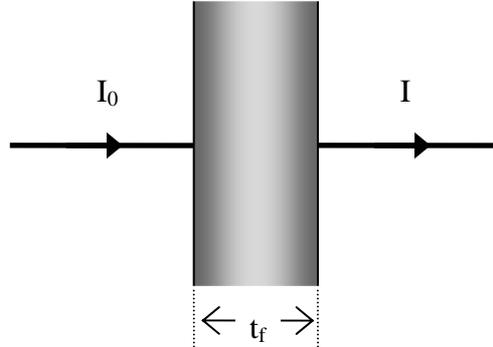
Dado que o factor de estrutura cristalina  $F(\mathbf{q})$ , tal como foi definido, é a transformada de Fourier da densidade electrónica do cristal, seria em princípio possível determinar  $\rho(\mathbf{r})$  a partir da medição experimental de  $I(\mathbf{q})$ , efectuando posteriormente a transformada inversa de  $F(\mathbf{q})$ . Contudo, geralmente, isso não é correcto dado que  $I(\mathbf{q})$  depende do módulo do quadrado do factor de estrutura, conseqüentemente torna-se impossível determinar a fase de  $F(\mathbf{q})$  a partir dos resultados de  $I(\mathbf{q})$ . Deste modo, se pretendermos simular os espectros de raios-X é necessária a determinação prévia de  $F(\mathbf{q})$ , utilizando para o efeito modelos físicos teóricos com hipóteses razoáveis que possam ser ajustados aos espectros de raios-X, que serão testados por tentativa e erro, comparando a intensidade calculada com a medida.

### **2.1.6 – Absorção de Raios-X**

O fenómeno da absorção possui uma relevância significativa na difracção de raios-X por um dado material. Assim, quando um feixe monocromático de raios-X, de intensidade  $I_0$  (energia transportada no vazio, por unidade de tempo e superfície), incide perpendicularmente numa das faces de uma placa plana, de faces paralelas, composta por um meio homogéneo e isotrópico de espessura  $t$  (como está exemplificado na fig. 2.1.6), este feixe ao atravessar a

placa é parcialmente absorvido sendo a intensidade da radiação emergente dada pela seguinte expressão:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad \text{Eq. 2.1.20}$$



**Figura 2.1.6** – Diagrama exemplificativo da absorção dos raios-X, de intensidade  $I_0$ , incidente perpendicularmente numa das faces de uma placa plana, de faces paralelas, com espessura  $t_f$ .  $I_0$  representa a energia transportada no vazio, por unidade de tempo e superfície.

O parâmetro  $\mu$  designa o coeficiente linear de absorção. O seu valor depende fortemente do comprimento de onda da radiação incidente, bem como do material no qual se propaga. Dado que a redução verificada na intensidade depende quantitativamente do percurso atravessado no material, o coeficiente de absorção pode ser redefinido como  $\mu/\rho$  ( $\rho$  é a massa volúmica). Deste modo, a eq. 2.1.20 rescreve-se do seguinte modo:

$$I = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} \quad \text{Eq. 2.1.21}$$

Como  $\mu/\rho$  é independente do estado físico do material em questão, para uma substância composta por vários materiais o coeficiente de absorção total será igual à soma dos coeficientes de cada um dos seus componentes:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_j g_j \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j \quad \text{Eq. 2.1.22}$$

o parâmetro  $g_j$  representa a fracção da massa do constituinte  $j$  e  $(\mu/\rho)_j$  o respectivo coeficiente de absorção.

## **2.2 – Modelo Cinemático e Dinâmico – Altos Ângulos**

### 2.2.1 – Introdução

A eq. 2.1.19, que possibilita o cálculo da intensidade difractada a partir do factor de estrutura, foi deduzida supondo a situação ideal em que cada fotão emergente colide unicamente com um centro de colisão durante o seu trajecto. Porém, normalmente isto não sucede. O que sucede é: quando um cristal está alinhado de modo a se satisfazer a Lei de Bragg, a radiação difractada numa determinada parte do cristal pode estar sujeita a subsequentes difracções noutras partes do mesmo cristal, ocorrendo um fenómeno de interferência. A esta difracção múltipla que possibilita a interferência entre os feixes difractados em partes diferentes da amostra designa-se por difracção dinâmica.

Este tipo de difracção é relevante em cristais perfeitos onde a interferência construtiva é fomentada pela periodicidade constante em todo o cristal. No caso de cristais imperfeitos, a difracção dinâmica perde significado dado que o comprimento de coerência de difracção é bastante menor que a distância média para a qual um feixe difractado várias vezes origina uma extinção do feixe observado à saída do cristal (interferência). Nesta última situação, a contribuição para o feixe difractado devido a fenómenos de difracção simples torna-se dominante, ocorrendo então a difracção cinemática. Assim, a equação  $I(\mathbf{q}) = |F(\mathbf{q})|^2$  é uma boa aproximação se o comprimento de coerência dos raios-X for relativamente pequeno, o que sucede para experiências em altos ângulos ( $2\theta > 15^\circ$ ).

### 2.2.2 – Difracção num Cristal Finito em Altos Ângulos

Se considerarmos um cristal constituído por um conjunto finito (N) de planos atómicos igualmente espaçados (d), contendo átomos de um material caracterizado por um factor de forma f e densidade atómica  $\rho$ , através da eq. 2.1.18 e da teoria cinemática é possível calcular o seu factor de estrutura [6]:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{n=0}^{N-1} f(\mathbf{q})\rho e^{i\mathbf{q}n\mathbf{d}} = f(\mathbf{q})\rho \frac{\sin\left(N\mathbf{q}\frac{\mathbf{d}}{2}\right)}{\sin\left(\mathbf{q}\frac{\mathbf{d}}{2}\right)} \cdot e^{i\mathbf{q}(N-1)\mathbf{d}} \quad \text{Eq. 2.2.1}$$

sendo a intensidade do feixe difractado:

$$I(q) = |F(q)|^2 = f^2(q)\rho^2 \frac{\sin^2\left(Nq\frac{d}{2}\right)}{\sin^2\left(q\frac{d}{2}\right)} \quad \text{Eq. 2.2.2}$$

A função  $I(q)$  exposta na eq. 2.2.2 exhibe máximos de intensidade correspondentes a reflexões principais que satisfaçam a Lei de Bragg até à *n-ésima* ordem. Estes picos de intensidade situam-se em posições  $2\theta$  correspondentes à anulação do denominador da eq. 2.2.2, ou seja:  $qd/2=n\pi$ . Substituindo  $q$  por  $(4\pi/\lambda)\sin\theta$ , obtém-se  $2d\cdot\sin\theta=n\lambda$  (Lei de Bragg).

Entre os picos descritos no parágrafo anterior alojam-se  $N-2$  mínimos, em posições que permitam a anulação do numerador da eq. 2.2.2, e com o denominador diferente de zero. Assim,  $Nqd/2=n\pi$  e  $qd/2\neq 0$ . Substituindo  $q$  por  $(4\pi/\lambda)\sin\theta$ , obtém-se  $2Nd\cdot\sin\theta=n\lambda$  em que  $n/N$  não pode ser inteiro. A partir desses mínimos extrai-se a espessura total do cristal:  $t_f=(N-1)d$ .

Entre dois mínimos consecutivos ocorre normalmente um máximo em  $I(2\theta)$ , embora de intensidade reduzida. Dado que estes últimos picos resultam de o cristal ser finito, designam-se por picos de tamanho finito do cristal. À medida que o número de planos atómicos aumenta, a sua intensidade e respectivo espaçamento entre eles decresce; para um cristal suficientemente grande eles desaparecem.

### **2.2.3 – Difracção em Multicamadas em Altos Ângulos**

Se fosse possível produzir uma multicamada perfeita (super-rede perfeita) de material A/B, caracterizada por um período de modulação  $\Lambda$ , este poderia ser calculado da seguinte forma:

$$\Lambda = N_A d_A + N_B d_B \quad \text{Eq. 2.2.3}$$

em que  $N_A$  e  $N_B$  são números inteiros representativos da quantidade de planos atómicos de cada uma das camadas homogéneas dos materiais A e B, respectivamente;  $d_A$  e  $d_B$  designam a distância interplanar para os elementos A e B, respectivamente. Neste modelo ideal, a distância da interface que separa os dois materiais é dada por:  $(d_A+d_B)/2$ . A direcção de crescimento desta estrutura em multicamadas é segundo uma direcção cristalográfica bem definida (eixo dos  $zz$ ), estando o período de modulação repetido  $N$  vezes (número de bicamadas). Os factores de estrutura relativos aos materiais A e B são, respectivamente,  $f_A$  e  $f_B$ .

Segmüller e Blakeslee [7] desenvolveram um modelo recursivo (step-model) baseado no que foi descrito atrás. Mais, considera-se que a interdifusão, ou intermistura, nas interfaces é inexistente, tal como se desprezam qualquer tipo de flutuações no período da multicamada. Este modelo é unidimensional dado que as propriedades estruturais variam apenas numa direcção, sendo a da direcção de crescimento da multicamada.

De modo a poder-se calcular o factor de estrutura da multicamada descrita há a necessidade de se empregar a teoria cinemática. Daí, e a partir da eq. 2.2.1, extrai-se uma expressão para  $F(q)$  apropriada para a direcção de crescimento da multicamada [6,8]:

$$F(q) = \frac{\sin\left(Nq\frac{\Lambda}{2}\right)}{\sin\left(q\frac{\Lambda}{2}\right)} e^{iq(N-1)\frac{\Lambda}{2}} \left( f_A \rho_A \frac{\sin\left(N_A q \frac{d_A}{2}\right)}{\sin\left(q \frac{d_A}{2}\right)} + f_B \rho_B \frac{\sin\left(N_B q \frac{d_B}{2}\right)}{\sin\left(q \frac{d_B}{2}\right)} e^{iq\frac{\Lambda}{2}} \right) e^{iq(N_A-1)\frac{\Lambda}{2}} \quad \text{Eq. 2.2.4}$$

A intensidade do feixe difractado pode ser escrita da seguinte maneira:

$$I(q) = |F(q)|^2 = S(q)R(q) = S(q) \left[ f_A^2 \rho_A^2 S_A(q) + f_B^2 \rho_B^2 S_B(q) + 2f_A f_B \rho_A \rho_B \sqrt{S_A(q)S_B(q)} \cos\left(\frac{q\Lambda}{2}\right) \right] \quad \text{Eq. 2.2.5}$$

Por uma questão de simplicidade definem-se as seguintes expressões:

$$S(q) = \frac{\sin^2\left(Nq\frac{\Lambda}{2}\right)}{\sin^2\left(q\frac{\Lambda}{2}\right)} \quad S_A(q) = \frac{\sin^2\left(N_A q \frac{d_A}{2}\right)}{\sin^2\left(q \frac{d_A}{2}\right)} \quad S_B(q) = \frac{\sin^2\left(N_B q \frac{d_B}{2}\right)}{\sin^2\left(q \frac{d_B}{2}\right)} \quad \text{Eq. 2.2.6}$$

O parâmetro  $R(q)$ , incluído na eq. 2.2.5, é o factor de estrutura relativo a uma bicamada de material A/B, sendo constituído pelas contribuições individuais  $S_A$  e  $S_B$  e por um termo de interferência entre as camadas de material diferente.  $S(q)$  é uma modulação que está associada à superestrutura formada pelo empilhamento das bicamadas segundo o eixo dos  $z$ . O objectivo de  $R(q)$  é o de modular os máximos induzidos por  $S(q)$ .

Os máximos inerentes a  $S(q)$  estão referidos para valores de  $q$  tais que preenchem a seguinte condição:  $q=2m\pi/\Lambda$ ; onde  $m$  é um número inteiro. Ao substituirmos  $q$  por  $(4\pi/\lambda)\sin\theta$  obtém-se  $2\Lambda\cdot\sin\theta=m\lambda$  (Lei de Bragg). Através destes máximos extrai-se o período de modulação. A intensidade destes picos é dada por  $I_{\max}=N^2$ , sendo a sua largura a meia altura proporcional a  $1/(N\Lambda)$ . À medida que o número de bicamadas incrementa, a intensidade destes picos aumenta também, porém a respectiva largura a meia altura diminui.

Os termos  $f_A^2 \rho_A^2 S_A(q)$  e  $f_B^2 \rho_B^2 S_B(q)$ , as duas primeiras componentes de  $R(q)$ , originam-se pela difracção de cada camada que está inserida numa bicamada, exibindo máximos em posições  $\theta_A$  e  $\theta_B$  tais que:  $2d_A \cdot \sin\theta_A = m_A \lambda$  e  $2d_B \cdot \sin\theta_B = m_B \lambda$  (onde  $m_A$  e  $m_B$  são números inteiros). As respectivas larguras a meia altura são proporcionais ao inverso da espessura de cada camada, i.e., proporcionais a  $1/(N_i d_i)$ ; onde  $i=A,B$ . A sua contribuição faz-se sentir na modulação constituída por dois máximos largos posicionados em  $\theta_A$  e  $\theta_B$ , como já foi referido.

O terceiro (e último) termo de  $R(q)$  é uma função de interferência que descreve a região entre os picos centrados em  $\theta_A$  e  $\theta_B$ , estando relacionada com a sua sobreposição. Caso  $N_A$  e  $N_B$  sejam simultaneamente elevados, a referida sobreposição será pequena e a função  $R(q)$ , que modula  $S(q)$ , terá dois picos separados e centrados em  $\theta_A$  e  $\theta_B$ . Inversamente, se  $N_A$  e  $N_B$  forem moderados, a sobreposição dos picos centrados em  $\theta_A$  e  $\theta_B$  será grande e  $R(q)$  gerará apenas um pico localizado numa posição intermédia. A posição deste ultimo pico isolado é traduzido pela distância média entre planos atómicos na bicamada ( $\bar{d}$ ), correspondendo à média pesada entre as distâncias entre planos atómicos de cada elemento que a compõe:

$$\bar{d} = \frac{N_A d_A + N_B d_B}{N_A + N_B} \quad \text{Eq. 2.2.7}$$

Deste modo, o espectro da intensidade total de difracção obtida pela eq. 2.2.5 para o caso de uma multicamada constituída por dois materiais A/B, possuindo distâncias interplanares  $d_A$  e  $d_B$  semelhantes, é caracterizado por um pico central e, na sua vizinhança, por um conjunto de picos satélites com intensidades sucessivamente decrescentes. A equação:

$$2\bar{d} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. 2.2.8}$$

identifica a posição do pico central de Bragg associado à multicamada,  $\Lambda = (N_A + N_B) \cdot \bar{d}$  determina o período de modulação, enquanto que a equação  $2\Lambda \cdot \sin\theta = m\lambda$  identifica a posição dos picos satélites.

A intensidade dos picos satélites depende, neste modelo recursivo, não só da modulação do factor de forma atómico mas também da modulação da distância entre planos atómicos na direcção de crescimento da multicamada. Não existe simetria na intensidade dos picos satélite em ambos os lados dessa direcção preferencial de crescimento, porém é possível deduzir o grau de expansão ou contracção associado a esse pico central a partir da comparação entre as intensidades relativas aos espectros experimentais e simulados.

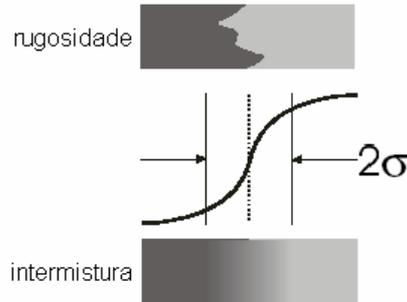
## **2.2.4 – Cálculo dos Padrões de Difracção de Multicamadas Policristalinas em Altos Ângulos**

Os espectros de difracção em altos ângulos são extremamente sensíveis à ordem intercama e intracama. A existência de interfaces abruptas, tamanho de grão desejado e uniformidade macroscópica dependem de vários parâmetros que estão associados ao processo de preparação das amostras, alto vácuo, pressão de trabalho, produção das amostras (temperatura, taxa de deposição, etc.); a sua optimização reflecte-se na qualidade estrutural das multicamadas. Quando as camadas são cristalinas e epitaxiais o modelo desenvolvido por Segmüller e Blakeslee (step-model) [7] é o mais indicado para nos fornecer informação estrutural acerca destes revestimentos. Contudo, não deixa de ser um modelo unidimensional onde as propriedades estruturais vindouras são reportadas à direcção de crescimento. A modelização dos espectros de raios-X de multicamadas é muito importante, uma vez que elas estão longe de serem perfeitas. Assim, para aceder à estrutura de materiais policristalinos é necessária a utilização de modelos que incluam uma série de parâmetros para descrever os diferentes detalhes da desordem estrutural. Para o efeito recorreu-se a um modelo mais apropriado relacionado com multicamadas imperfeitas [9,10]. Este modelo está mais próximo da realidade e tem em conta a variação do parâmetro de rede na interface para explicar a intermistura característica das interfaces de composição graduada.

A natureza da região interfacial entre dois materiais distintos depende de vários parâmetros tais como da taxa de deposição, polarização do porta-substratos, temperatura do substrato, desajuste de parâmetro de rede, estrutura cristalina e do tipo de diagrama de fase binário. Quando temos dois materiais que formam soluções sólidas estes tendem a formar uma interface de composição difusa (ver fig. 2.2.1), enquanto os que tem um diagrama de fases eutético formam interfaces de composição abrupta. No presente caso das multicamadas TiAlN/Mo, estas estruturas formam soluções sólidas na interface porém não formam nenhum composto derivado dos dois materiais. A largura da zona de interdifusão (em número de planos atómicos) na interface não deverá ser muito grande dado que a temperatura de deposição é inferior a 300 °C, contudo existe. Dado que os espectros de XRD são muito sensíveis a estes fenómenos de intermistura, no presente modelo de multicamadas imperfeitas as interfaces são assumidas como tendo a forma de uma função de erro  $p(z)$  – eq. 2.2.9 [11], i.e. o modelo tem em conta a distância relativa entre a composição 84% e 16% de cada um dos materiais, numa camada de espessura  $t$ . Esta função corresponde a uma distribuição

Gaussiana, onde o desvio padrão desta distribuição ( $\sigma_i$ ) corresponde à meia largura da interface. Na fig. 2.2.1 seguinte podemos observar um esquema que retrata a função  $p(z)$  que por sua vez descreve o perfil da rugosidade ou difusão numa interface.

$$p(z) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^z e^{-t^2/2\sigma^2} dt \quad \text{Eq. 2.2.9}$$



**Figura 2.2.1** – Esquema de do o perfil da rugosidade ou difusão numa interface, utilizado no presente formalismo de multicamadas imperfeitas [12].

Com vista a uma melhor aplicação da teoria cinemática ao cálculo das intensidades dos espectros XRD das multicamadas, algumas correcções [13] tem que ser introduzidas. Deste modo a eq. 2.2.2 é rescrita do seguinte modo para o caso de uma multicamada policristalina com um número  $N_g$  de grãos [14]:

$$I(\theta) = C \cdot P(\theta) \cdot L(\theta) \cdot A(\theta) \cdot [DW(\theta)] \cdot \sum_{g=1}^{N_g} \left| \sum_{j=1}^{D_g} f_{g,j}(\theta) \rho_{g,j} \cdot e^{\left( \frac{4i\pi x_{g,j} \sin \theta}{\lambda} \right)} \right|^2 \quad \text{Eq. 2.2.10}$$

onde  $D_g$  é o tamanho do  $g$ -ésimo grão (expresso em número de planos atómicos);  $C$  é uma constante de ampliação;  $P(\theta) = \{1 + \cos^2(2\theta)\}/2$  é o factor de polarização;  $L(\theta) = 1/\sin(2\theta)$  é o factor de Lorenz;  $A(\theta) = \{1 - \exp(-2\mu t/\sin\theta)\}$  é o factor de absorção, representando  $t$  e  $\mu$  a espessura e o coeficiente de absorção do material, respectivamente;  $x_{g,j}$  corresponde à posição do  $j$ -ésimo plano atómico no grão  $g$ ;  $DW(\theta)$  diz respeito ao factor de Debye-Waller e é um termo compensador da vibração térmica dos átomos:

$$DW(\theta) = e^{\left( -\frac{2B^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta \right)} \quad \text{com} \quad B = \left( 1 - \frac{t_B}{\Lambda} \right) B_A + \frac{t_B}{\Lambda} B_B \quad \text{Eq. 2.2.11}$$

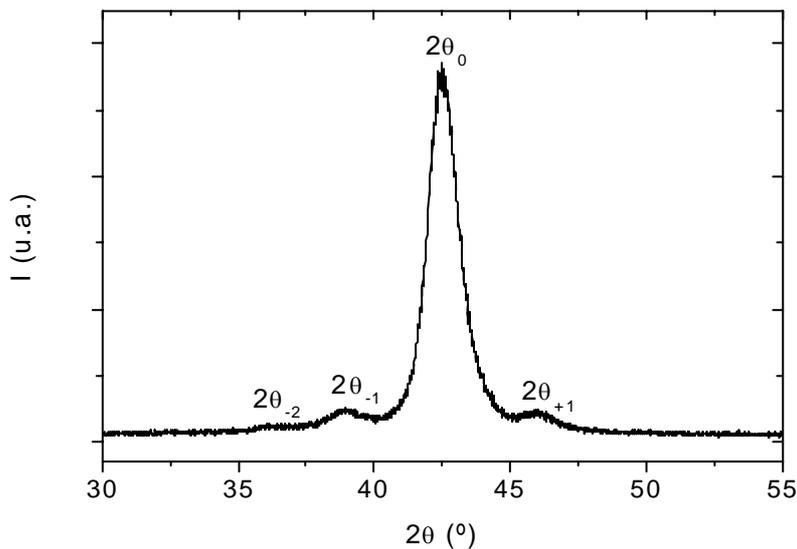
onde  $B$  é o coeficiente de Debye-Waller,  $t_B$  é a espessura da camada de material  $B$  e  $B_A$  e  $B_B$  são os coeficientes de Debye-Waller para dois materiais  $A$  e  $B$  hipotéticos.

Na fig. 2.2.2 encontra-se um espectro de difracção por raios-X em altos ângulos relativo a uma amostra em multicamadas de TiAlN/Mo. O pico mais intenso ( $2\theta_0$ ) está relacionado com a direcção de crescimento preferencial da multicamada, podendo a distância

interplanar associada ser calculada pela equação 2.2.7, enquanto que  $2\theta_{\pm 1}$  e  $2\theta_{-2}$  estão relacionados com a posição dos picos satélites existentes e visíveis até à segunda ordem, em redor de  $2\theta_0$ . É possível determinar o período de modulação da multicamada através do posicionamento desses picos satélites. Com efeito, dado que dois picos satélites consecutivos estão espaçados de  $2\pi/\Lambda$  e situam-se em posições tais que  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ , obtemos o período  $\Lambda_{\text{sat}}$ :

$$\Lambda_{\text{sat}} = \frac{|m - n|\lambda}{2|\sin(\theta_m) - \sin(\theta_n)|} \quad \text{Eq. 2.2.12}$$

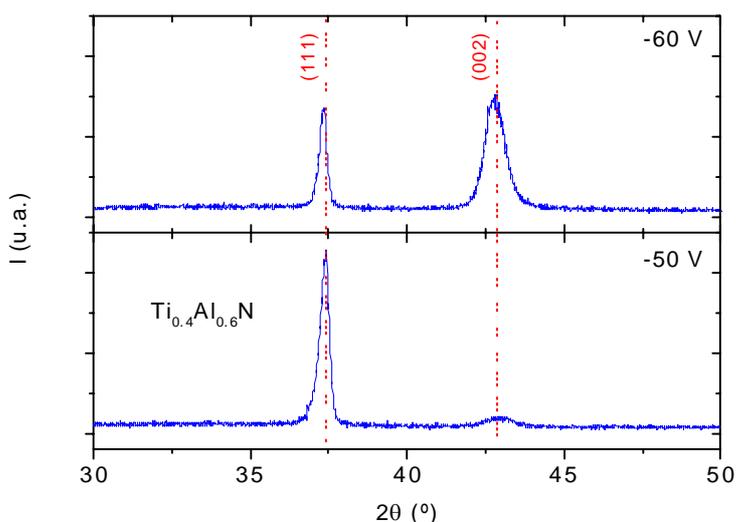
Os números inteiros m e n representam a ordem dos picos satélites escolhidos para o cálculo de  $\Lambda_{\text{sat}}$ .



**Figura 2.2.2** – Espectro de XRD em altos ângulos referente a uma multicamada de TiAlN/Mo, com 250 bicamadas e  $\Lambda=2,8$  nm, crescida com uma polarização no porta-substratos de  $-100$  V.  $2\theta_0$  representa a direcção de crescimento da multicamada enquanto que  $2\theta_{\pm 1}$  e  $2\theta_{-2}$  referem-se aos picos satélites. O período de modulação foi extraído pela análise do posicionamento dos picos satélites ( $\Lambda_{\text{sat}}$  - eq. 2.2.12).

### 2.2.5 – Resultados Experimentais de XRD em Altos Ângulos

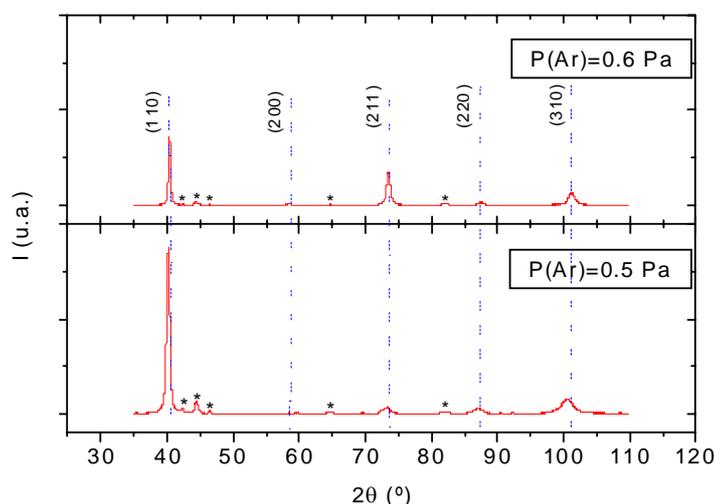
Antes de se produzirem as multicamadas houve um trabalho exaustivo relacionado com a obtenção das melhores condições de deposição de filmes monolíticos dos materiais que iriam constituir a multicamada. Parâmetros como as pressões parciais dos gases de trabalho (Ar) e reactivo ( $N_2$ ), polarização dos substratos, temperatura de deposição, correntes nos alvos, limpeza das amostras, foram minuciosamente estudados e os filmes finos resultantes sujeitos a diversas caracterizações mecânicas e estruturais. Dentro da caracterização estrutural a mais importante foi a da técnica XRD. Esta técnica permitiu estabelecer as condições para se depositarem filmes policristalinos de boa qualidade e com a textura desejada. Na fig. 2.2.3 encontram-se dois espectros de XRD em altos ângulos referentes a dois filmes finos de TiAlN monolítico, depositados em substratos de silício (100) e preparados com dois potenciais diferentes aplicados ao porta-substratos. À medida que se varia esse potencial de polarização de  $-50$  V para  $-60$  V a amostra mostra-se menos texturada e com um caracter policristalino mais preponderante. O aumento do bombardeamento iónico fomenta o crescimento competitivo de grãos de diferentes texturas, daí o surgimento do pico (200) face à forte textura de (111) na amostra com o potencial de  $-50$  V. Os parâmetros de rede obtidos para o  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  são  $a_{-50V}=0,416$  nm e  $a_{-60V}=0,417$  nm, para os potenciais de  $-50$  V e  $-60$  V respectivamente.



**Figura 2.2.3** – Espectros de XRD em altos ângulos referentes a duas amostras monolíticas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , crescidas nas mesmas condições em substratos de silício (100) porém com polarizações de substrato diferentes e com uma espessura total de  $1,7 \mu m$ . Na mesma figura está assinalado a tracejado as direcções correspondentes aos planos de crescimento (111) e (200).

A referida composição deste material foi determinada pela análise de RBS nestas amostras, como se vai explicar na secção 2.6. Sabe-se que para estruturas cúbicas de faces

centradas tipo NaCl B1, comuns ao TiN e TiAlN, a direcção [111] é a que exhibe uma estrutura colunar conjunta mais densa enquanto que a [001] é a mais aberta à canalização iónica [15,16], sendo os planos cristalográficos com menor energia de superfície os (200)<sup>§</sup>. Este facto deve-se a que em situações de canalização iónica mais aberta, e dado que a colisão em cascata é extremamente anisotrópica, a energia iónica distribui-se de um modo mais uniforme e num volume maior em profundidade, originando menor distorção na rede. Os planos ortogonais a esta direcção de canalização iónica tem uma probabilidade maior de sobreviver, logo está-se a contribuir para que a textura correspondente aos planos (200) seja a dominante em condições de crescimento em que a mobilidade atómica seja o suficiente para formar cristalites compostas por planos atómicos de energia superficial menor durante a nucleação.



**Figura 2.2.4** – Espectros de XRD em altos ângulos referentes a duas amostras monolíticas de Mo, crescidas nas mesmas condições porém com pressões parciais de Ar diferentes e com uma espessura total de 2,8  $\mu\text{m}$  (0,6 Pa) e 1,2  $\mu\text{m}$  (0,5 Pa). Na mesma figura está assinalado a tracejado as direcções principais correspondentes aos planos de crescimento. Os asteriscos designam a posição de picos relativos ao substrato de aço rápido.

Para o Mo fez-se uma análise análoga, porém relativamente mais simples dado que prescinde-se do gás reactivo. Na fig. 2.2.4 encontram-se dois espectros de XRD em altos ângulos referentes a dois filmes finos de Mo monolítico depositados em substratos de aço rápido, preparados com dois valores diferentes de pressão para o gás de trabalho (Ar): 0,5 e 0,6 Pa. À medida que se aumenta a pressão parcial do Ar de 0,5 para 0,6 Pa os filmes ficam cristalográficamente menos texturados e observa-se o surgimento de orientações diferentes para os grãos cristalinos, {(200); (211); (310)}, para além da predominante no caso do filme produzido com a pressão mais baixa, (110). Isto deve-se ao facto que ao diminuirmos a

<sup>§</sup> Partindo do pressuposto que para a temperatura de deposição ( $T \approx 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) as tensões intrínsecas (não térmicas) sejam grandes [17].

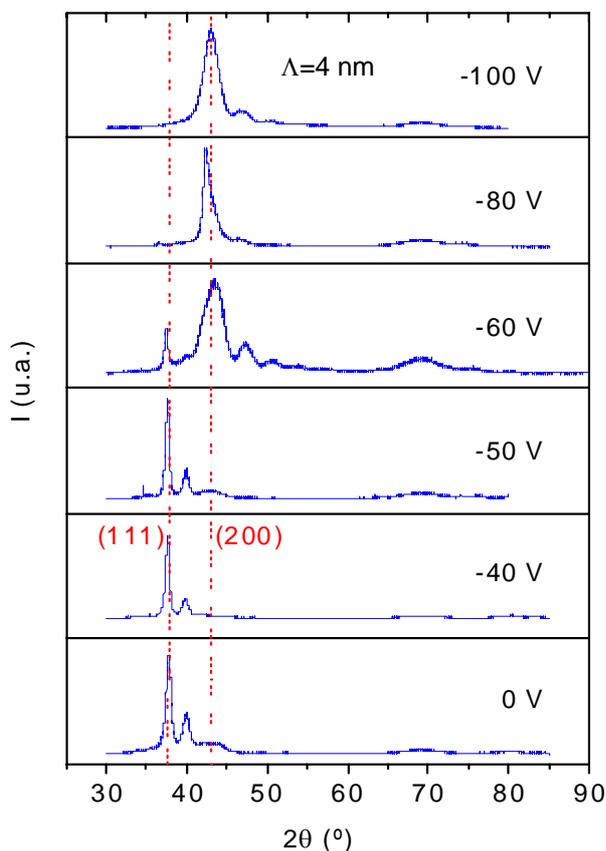
pressão do gás de trabalho estamos a aumentar o bombardeamento iónico, dado que o aumento do percurso livre aumenta, e ao mesmo tempo a intensificar a textura. O parâmetro de rede do Mo diminuiu ligeiramente de 0,317 para 0,316 nm quando a pressão parcial do Ar aumentou de 0,5 para 0,6 Pa, dado que ao reduzir-se o bombardeamento iónico estamos também a contribuir para que as tensões sejam menores. Quando se tem uma tensão em compressão biaxial as distâncias interplanares são deformadas em tracção relativamente ao seu valor livre de tensões. Tal como sucedeu no caso dos filmes monolíticos de TiAlN ao aumentar-se o potencial de polarização de -50 V para -60 V.

Com base nos resultados patentes nas figuras 2.2.3 e 2.2.4 optou-se por incluir na multicamada um cerâmico policristalino em que as fronteiras de grão junto com as múltiplas interfaces possam enaltecer as propriedades mecânicas vindouras das multicamadas, logo para potenciais de polarização entre -60 V e -100 V. Enquanto que para o Mo, material mais dúctil, optou-se por utilizar as condições de deposição que favorecem um crescimento fortemente texturado. Dado que o factor de estrutura do Mo triplica o do TiAlN, espera-se deste modo que o contraste seja mais acentuado ao crescermos filmes texturados de Mo.

Na fig. 2.2.5 encontram-se espectros de XRD em altos ângulos referentes a uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescidas em substratos de silício (100), com 250 bicamadas e  $\Lambda \approx 4$  nm. Todas as amostras foram crescidas nas mesmas condições com a excepção da polarização do porta-substratos que variou entre 0 e -100 V. Na mesma figura está assinalado a tracejado as direcções principais de crescimento correspondentes aos planos cristalográficos de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  (111) e (200). Tal como se tinha verificado para o caso dos filmes monolíticos de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  à medida que se aumenta o valor do potencial negativo de 0 para -100 V assistimos a uma mudança de textura de (111) para (200); mais precisamente, essa mudança ocorre de uma forma análoga à do  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  ao passar de -50 V para -60 V.

A existência de picos satélites bem definidos é indicadora de uma boa cristalinidade da amostra, bem como de uma boa modulação química da multicamada. A função  $R(\theta)$ , descrita atrás na eq. 2.2.5, é responsável pela modulação das intensidades dos picos registados nos espectros de altos ângulos. Esta função desenvolve-se a partir da existência de camadas cristalinas com distâncias interplanares bem definidas, sendo obviamente influenciada pela ordem estrutural intracamada. Se por acaso o material fosse amorfo não se observariam picos em altos ângulos, contudo existiriam picos associados a reflexões de Bragg em baixos ângulos, devido ao efeito modulador do factor de forma atómico. Dado que o factor de forma atómico do  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  ( $f_{TiAlN} \approx 12$ ) é bastante diferente do correspondente ao Mo ( $f_{Mo} \approx 42$ ),

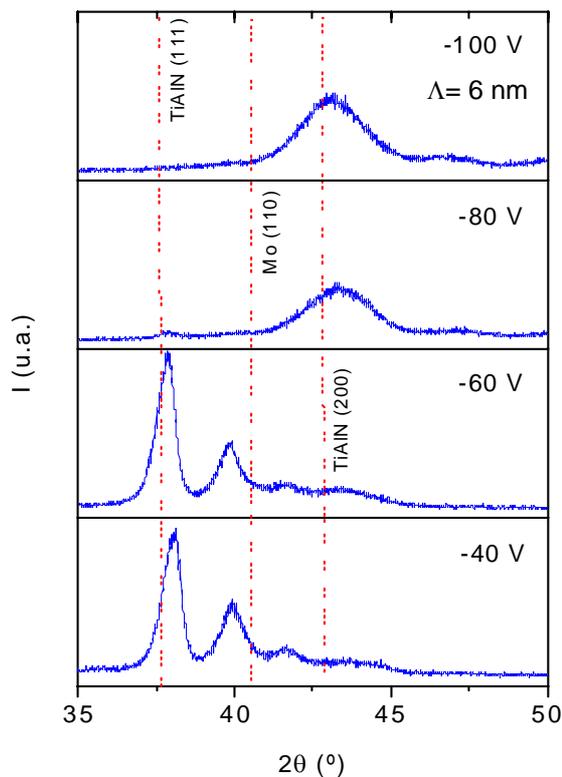
espera-se então que os espectros de difracção de raios-X tenham um bom contraste, facultando uma análise detalhada da sua estrutura. Apesar desse contraste não se espera o surgimento de muitos picos satélites dado que o factor de estrutura do Mo é demasiado superior ao de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , o que de uma certa forma obscurece a contribuição para a modulação deste último material. De facto, ao observarmos a fig. 2.2.5 não é possível discernir mais de 3 ordens de picos satélites. Há medida que se aumenta o potencial negativo existe um alargamento do pico central o que indica que o tamanho do grão está a ser reduzido. Este facto deve-se a que com o aumento do bombardeamento iónico a estrutura colunar fica mais compacta dado que os poros intercolunares desaparecem.



**Figura 2.2.5** – Espectros de XRD em altos ângulos referentes a uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositadas em substratos de silício (100), com 250 bicamadas e  $\Lambda \approx 4$  nm. Todas as amostras foram crescidas nas mesmas condições com a excepção da polarização do porta-substratos. Na mesma figura está assinalado a tracejado as direcções principais correspondentes aos planos de crescimento de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  (111) e (200).

Na fig. 2.2.6 estão ilustrados espectros de XRD em altos ângulos referentes a uma outra série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositadas em substratos de silício (100), com 250 bicamadas e  $\Lambda \approx 6$  nm. Todas as amostras foram crescidas nas mesmas condições com a excepção da polarização do porta-substratos. Na mesma figura está assinalado a tracejado as direcções principais correspondentes aos planos de crescimento (111), (110) e

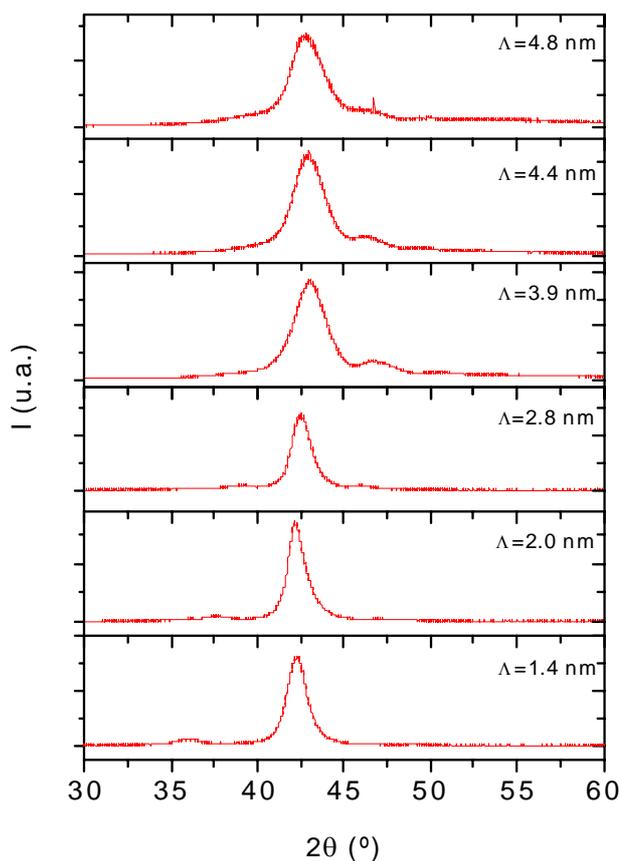
(200). A evolução da textura originada pela modulação das multicamadas é análoga à referida para as multicamadas com  $\Lambda \approx 4$  nm ilustradas na fig. 2.2.5 anterior, se bem que a mudança de textura ocorre para um potencial ligeiramente superior. Em ambas as séries de multicamadas os picos satélites do lado direito estão melhor resolvidos. Este facto deve-se a que entre 0V e -60 V a desordem estrutural dentro das camadas de Mo seja maior que a correspondente nas camadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$ ; dado que a desordem estrutural referente a um material influencia a resolução dos picos satélites do outro material.



**Figura 2.2.6** – Espectros de XRD em altos ângulos referentes a uma série de multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  depositadas em substratos de silício (100), com 250 bicamadas e  $\Lambda \approx 6$  nm. Todas as amostras foram crescidas nas mesmas condições com a exceção da polarização do porta-substratos. Na mesma figura está assinalado a tracejado as direcções principais correspondentes aos planos de crescimento (111), (110) e (200).

Dado que entre 0 V e -60 V o pico de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  (111) deveria estar do lado esquerdo do pico central e há ausência de picos satélites nessa zona, contrastando com os picos satélites até à terceira ordem no lado direito, conclui-se que as camadas que tem mais desordem estrutural são as de Mo. Essa desordem pode ser traduzida numa incerteza no número total de planos crescidos, rugosidade intracamada ou intermistura nas interfaces. Entre -60 V e -100 V ocorre a mudança de textura e agora o pico de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  (111) deveria surgir do lado direito do pico central da modulação da multicamada, onde existem picos satélites de uma ordem. É difícil de dizer para já se as camadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  são as que tem mais desordem dado que a contribuição do Mo para a modulação é muito forte e a intensidade dos picos satélites é muito reduzida.

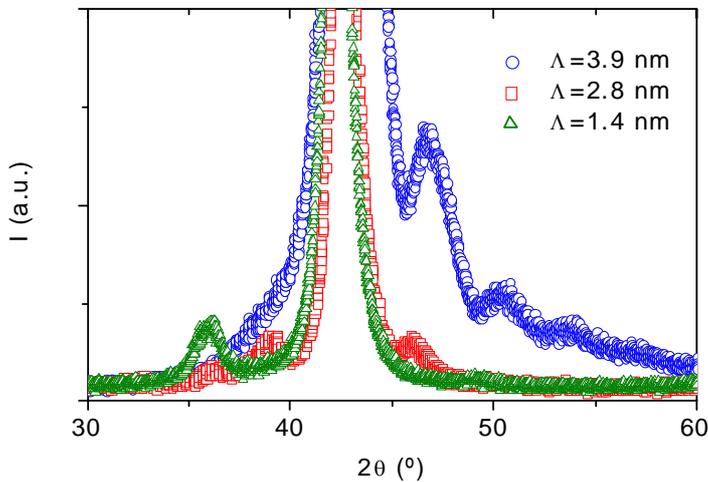
Nessa mesma fig. 2.2.6 pode-se constatar que, e analogamente ao que sucedeu na fig. 2.2.5, à medida que o potencial de polarização dos substratos aumenta a largura o pico central também aumenta, sendo o aumento para esta segunda série de multicamadas mais evidente. Mais uma vez o efeito de redução no tamanho de grão provoca o alargamento desses picos; como se vai provar mais à frente nesta secção.



**Figura 2.2.7** – Espectros de XRD em altos ângulos referentes a uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositadas em substratos de silício (100), com 250 bicamadas e períodos de modulação diferentes na gama de 1,4-4,8 nm. Todas as amostras foram crescidas nas mesmas condições e com uma polarização do porta-substratos de  $-100$  V, daí que a textura dominante corresponda à direcção [001] de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ .

Uma terceira série de resultados de XRD em multicamadas pode ser vista na fig. 2.2.7. Aqui os espectros de XRD em altos ângulos referem-se a uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescidas em substratos de Silício (100), com 250 bicamadas e períodos de modulação diferentes na gama de 1,4-4,8 nm, onde a textura dominante é dominada pela direcção preferencial de crescimento [001] do  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , como se tinha verificado nas figuras 2.2.5 e 2.2.6 aquando da mudança de textura. Todas as amostras foram crescidas nas mesmas condições e com uma polarização do porta-substratos de  $-100$  V. Pode-se verificar que os espectros diferem essencialmente na intensidade dos picos satélites que revela dois pormenores: primeiro, conclui-se pelas razões já descritas atrás que as camadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  devem ter uma desordem estrutural maior; segundo, que essa desordem estrutural aumenta à medida que o período de modulação decresce. Com efeito, para períodos demasiado pequenos

há uma incerteza muito grande no número de planos atômicos crescidos, e à medida que o período tende para zero a modulação química da multicamada deteriora-se e passa a prevalecer um composto constituído pelos dois materiais.



**Figura 2.2.8** – Espectros de XRD em altos ângulos, referentes a três amostras da fig. 2.2.7 anterior, ampliados para a zona do crescimento preferencial da multicamada, de modo a obter-se uma melhor resolução nos picos satélites.

Na fig. 2.2.8 encontram-se ampliações de três espectros de XRD em altos ângulos referentes a três amostras da fig. 2.2.7 anterior, ampliados para a zona do crescimento preferencial da multicamada. Deste modo pode-se obter uma melhor resolução nos picos satélites e a confirmação da redução do seu número e da sua intensidade à medida que o período de modulação da multicamada decresce, bem como realizar uma análise à desordem estrutural nas interfaces; como foi explicado no parágrafo anterior.

O posicionamento angular quer do pico central quer dos seus satélites num espectro XRD em altos ângulos referentes a uma multicamada são o ponto de partida para a caracterização estrutural da amostra em análise. Na fig. 2.2.2 atrás ilustrou-se o espectro relacionado com uma das amostras já descritas nas fig. 2.2.7 e 2.2.8, para o caso concreto de uma multicamada  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com  $\Lambda=2,8$  nm e crescida com uma polarização de substrato de  $-100$  V. Esta amostra vai servir como exemplo de uma caracterização estrutural, com o formalismo descrito na secção anterior. Para o efeito vai-se utilizar um programa de cálculo da intensidade de difractogramas por raios-X (ver fig. 2.2.9).



**Figura 2.2.9** – Programa SLERFWIN de cálculo dos padrões das intensidades de XRD em altos ângulos, relativos a materiais estruturados em multicamadas [14].

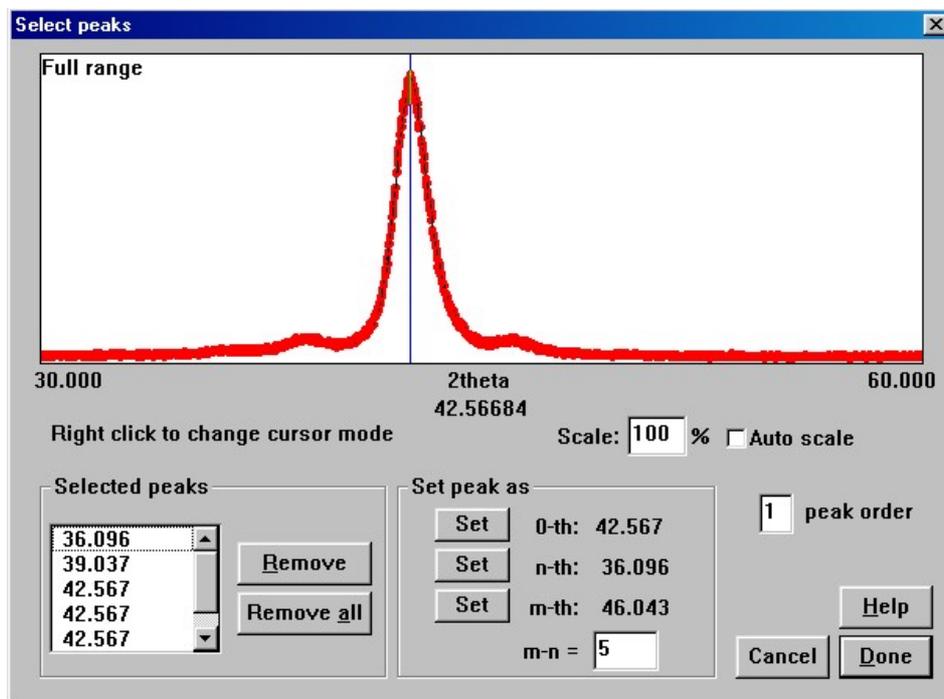
O programa SLERFWIN [14] (fig. 2.2.9) permite calcular os padrões de XRD e compará-los com os espectros obtidos experimentalmente, utilizando um formalismo baseado no modelo cinemático de multicamadas imperfeitas já descrito. O procedimento consiste em calcular a intensidade difractada, resolvendo numericamente as equações que descrevem os espectros, efectuando-se de seguida uma comparação com o espectro experimental. O primeiro parâmetro a ser calculado é o valor do período de modulação ( $\Lambda$ ), ou célula unitária da multicamada. Para tal teremos que saber à partida uma estimativa para os valores das distâncias interplanaras ( $d_A$  e  $d_B$ ) de ambos os materiais A/B; podem-se usar numa primeira aproximação os valores correspondentes aos materiais na sua forma monolítica (bulk), refinando-os posteriormente. Assim, é possível utilizar a eq. 2.2.3 para o cálculo de  $N_A$  e  $N_B$  separadamente, ao reescrevê-la do seguinte modo:

$$N_B = \frac{\Lambda - N_A d_A}{d_B} \quad \text{Eq. 2.2.13}$$

e de seguida substitui-la na eq. 2.2.7 de modo a obtermos:

$$N_A = \frac{\Lambda(\bar{d} - d_B)}{\bar{d}(d_A - d_B)} \quad \text{Eq. 2.2.14}$$

$$N_B = \frac{\Lambda}{\bar{d}} - N_A \quad \text{Eq. 2.2.15}$$



**Figura 2.2.10** – Posicionamento do pico central e dos picos satélites de uma multicamada de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  de modo a que o programa consiga calcular o  $\Lambda$  através da eq. 2.2.12. A amostra em análise tem  $\Lambda=2,8$  nm e foi crescida com uma polarização de substrato de  $-100$  V.

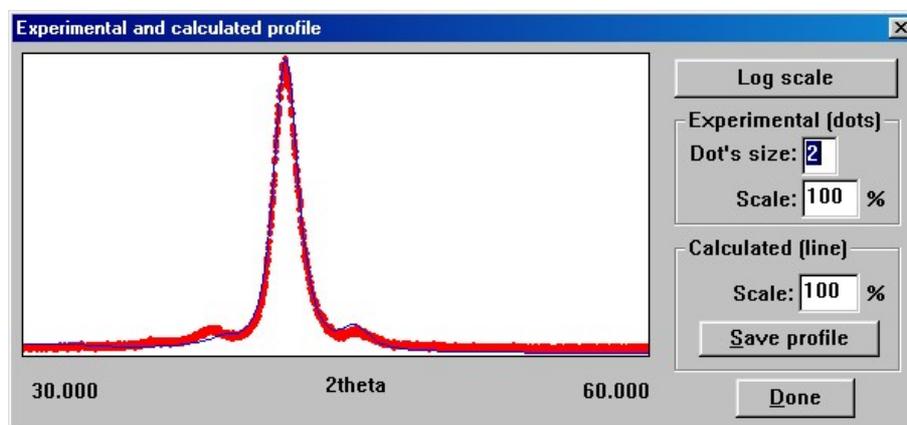
Após o conhecimento do valor de  $\bar{d}$ , retirado do espectro XRD experimental através do posicionamento do pico central (eq. 2.2.7), e também de  $\Lambda$ , calculado através da eq. 2.2.12 ao posicionar-se o pico central e os respectivos satélites (ver fig. 2.2.10), facilmente se podem empregar as equações 2.2.14 e 2.2.15 para o cálculo de  $N_A$  e  $N_B$ .

Na fig. 2.2.11 encontram-se os restantes parâmetros estruturais inerentes ao formalismo cinemático apresentado, essenciais para o cálculo da intensidade difractada da multicamada em altos ângulos ( $2\theta > 15^\circ$ ). Os parâmetros editáveis são as distâncias interplanares ( $d_{\text{TiAlN}}$  e  $d_{\text{Mo}}$ ), o factor de estrutura de ambos os materiais ( $f_{\text{TiAlN}}$  e  $f_{\text{Mo}}$ ), densidade atómica ( $\rho$ ), incerteza no número de camadas crescidas de cada material ( $\sigma_{\text{TiAlN}}$  e  $\sigma_{\text{Mo}}$ ), tamanho de grão ( $D_g$ ) na direcção de crescimento e sua incerteza, meia largura da interface ( $\sigma_i$ ) relativa ao grau de intermistura, flutuação na largura da interface e numero total de grãos para o cálculo da intensidade ( $N_g$ ). As correcções para o factor de estrutura devido à dispersão anómala são introduzidas através de uma base de dados do programa. É importante referir que isto é um programa de cálculo da intensidade XRD para multicamadas e não ajusta o espectro experimental. Daí que o procedimento para cada amostra é bastante moroso, porém tem-se a certeza da validade física e estrutural do produto final, dado que se corre um menor risco de ajustar algo irreal e os parâmetros a serem calculados não se desviam muito do seu sentido físico.

	TiAlN	Mo	Unit
Average number of monolayers:	5.85942	7.54090	ml
Interplanar distance:	2.15	2.1	Å
Atomic coefficient:	12	42	
Atomic density:	10	6.4	$\cdot 10^{22} \frac{\text{at}}{\text{cm}^3}$
Deviation of number of monolayers:	0.5	0.5	ml
Superlattice unit cell size:	28.43365		Å
Average grain thickness:	0		ml
Deviation of grain thickness:	17		ml
Half interface thickness:	1.2		ml
Deviation of interface layer thickness:	0.05		ml
Number of grain for calculation:	500		
2· theta [degrees]	Start: 30.000	Finish: 60.000	

**Figura 2.2.11** – Subrotina de cálculo da intensidade XRD da multicamada referente à fig. 2.2.10 anterior. Os parâmetros editáveis são as distâncias interplanares, factor de estrutura, densidade atómica, incerteza no número de camadas crescidas de cada material, tamanho de grão e sua incerteza, meia largura da interface (intermistura), flutuação na largura da interface e numero total de grãos para o cálculo.

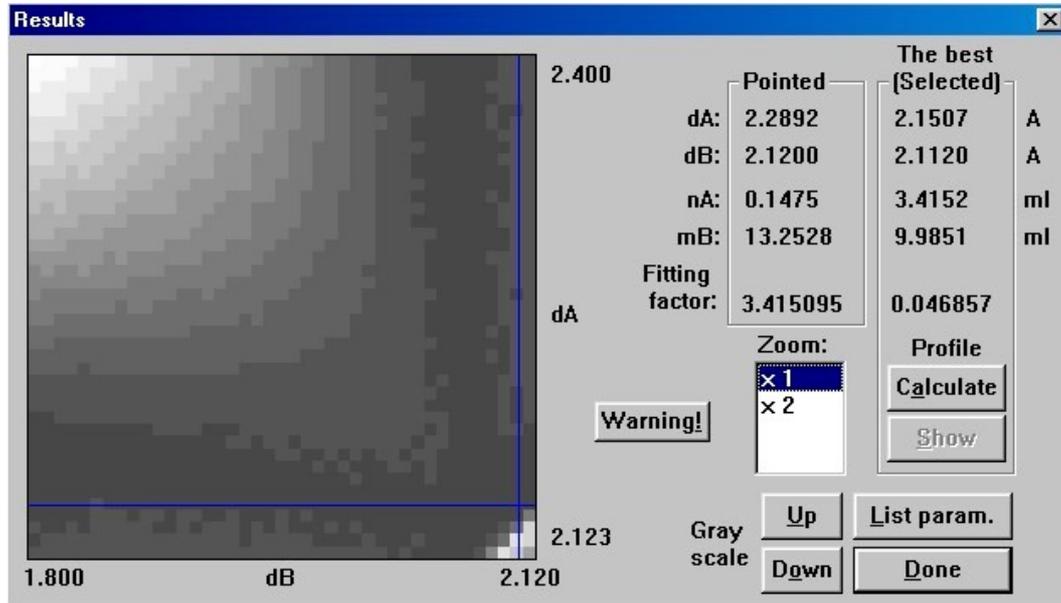
Como é possível observar na fig. 2.2.11, existem muitos parâmetros estruturais necessários ao cálculo dos espectros de XRD em altos ângulos. O ideal é ter-se uma noção quantitativa da maior parte deles, de modo a obterem-se resultados fisicamente consistentes o mais rápido possível. A estratégia usual consiste em primeiro acertar a largura e forma dos picos ao editarem-se os valores dos parâmetros relativos à incerteza do número de planos atômicos depositados por cada material, seguido dos referentes ao tamanho de grão e seu desvio padrão. Posteriormente pode-se introduzir valores para a distância de intermistura (meia largura da interface em monocamadas) nas interfaces dos dois materiais. Quando os picos já tiverem uma forma semelhante aos do espectro experimental pode-se então alterar os valores de  $d_{\text{TiAlN}}$  e  $d_{\text{Mo}}$ , até se obter uma boa aproximação entre o padrão experimental e o calculado, como está exemplificado na fig. 2.2.12.



**Figura 2.2.12** – Após o cálculo da intensidade difractada, com os parâmetros da fig. 2.2.11 anterior, o programa exporta os pontos calculados e visualiza-os num gráfico, bem como os referentes ao espectro experimental por comparação.

O programa SLERFWIN tem uma subrotina de ajuste que permite refinar os valores das distâncias interplanares,  $d_{\text{TiAlN}}$  e  $d_{\text{Mo}}$ , mantendo fixos todos os outros parâmetros. A estratégia neste passo é só utilizar este procedimento quando todos os parâmetros editáveis já estiverem determinados com a exceção da distância de intermistura. Assim, para diferentes valores da meia largura da interface (0; 0,5; 1; 1,5 ... planos atômicos) corre-se a subrotina de Monte Carlo [18,19] de modo a ajustar-se  $d_{\text{TiAlN}}$  e  $d_{\text{Mo}}$  e ao mesmo tempo o valor correcto da intermistura nas interfaces. O resultado do ajuste encontra-se no gráfico de contorno ilustrado na fig. 2.2.13 (para o caso da amostra relacionada com as figuras 2.2.10 a 2.2.12). Como medida quantitativa e qualitativa do ajuste, o programa fornece-nos um parâmetro denominado factor de ajuste (R), que quanto menor for melhor será o ajuste. Este factor é dado através da seguinte relação entre as intensidades experimentais ( $I_{\text{exp}}$ ) e as calculadas ( $I_{\text{calc}}$ ):

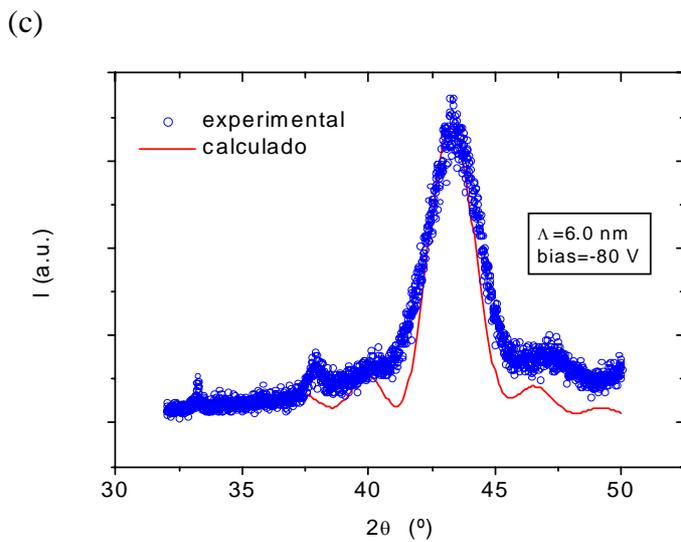
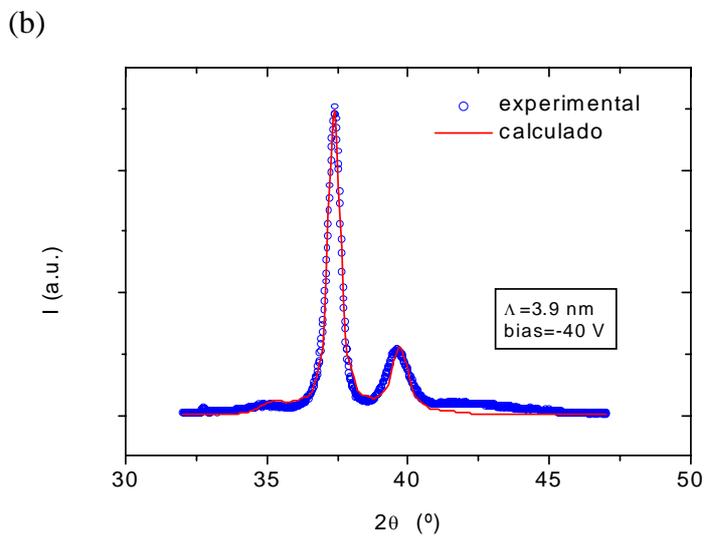
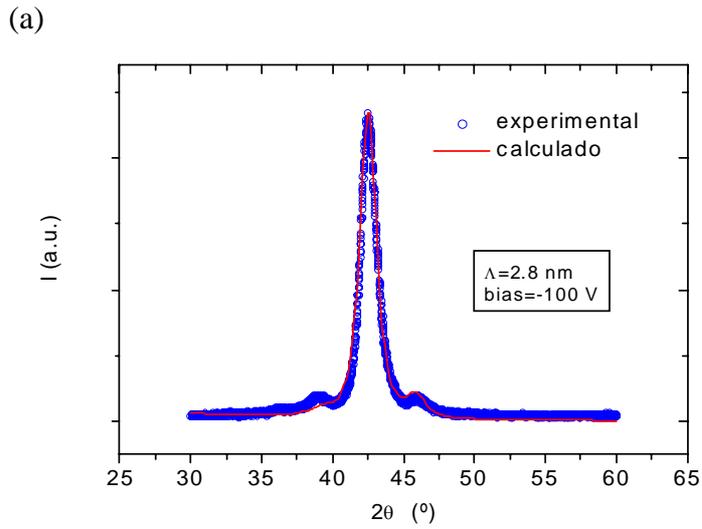
$$R = \frac{\sum (\sqrt{I_{\text{exp}}} - \sqrt{I_{\text{calc}}})^2}{\sum I_{\text{exp}}} \quad \text{Eq. 2.2.16}$$



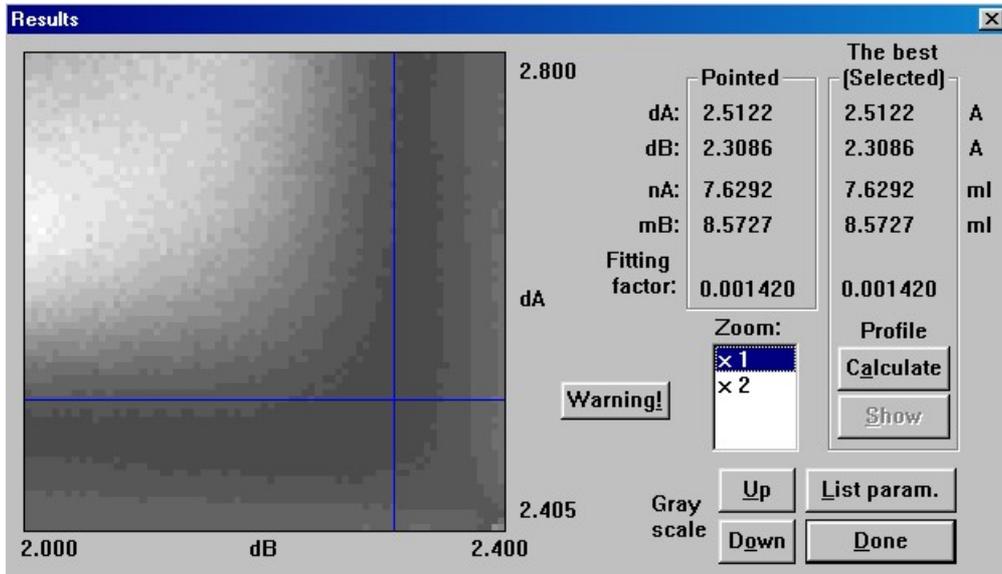
**Figura 2.2.13** – Gráfico de contorno resultante do ajuste das distâncias interplanares  $d_{\text{TiAlN}}$  ( $d_A$ ) e  $d_{\text{Mo}}$  ( $d_B$ ) correspondentes a uma multicamada de TiAlN/Mo, com 250 bicamadas e  $\Lambda=2,8$  nm. A mira indica o conjunto de valores com melhor ajuste para as distâncias interplanares, para o caso de uma largura da interface de 1,2 monocamadas. O programa além de efectuar o referido ajuste calcula simultaneamente o número de monocamadas de cada material,  $N_{\text{TiAlN}}$  ( $n_A$ ) e  $N_{\text{Mo}}$  ( $m_B$ ), dentro de uma bicamada.

O fruto deste cálculo e ajuste de parâmetros estruturais que se fez até agora para a amostra de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  com  $\Lambda=2,8$  nm e crescida com uma polarização de substrato de  $-100$  V está representado na figura 2.2.14 a). Analogamente, realizaram-se outros cálculos para outras tantas amostras, estando ilustrado nas figuras 2.2.14 b) e c) mais dois exemplos deste estudo intensivo. Em b) o cálculo incidiu numa amostra de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  com  $\Lambda=3,9$  nm e crescida com uma polarização de substrato de  $-40$  V, enquanto que em c) a amostra em questão tem  $\Lambda=6,0$  nm e foi crescida com uma polarização de substrato de  $-80$  V. Como se pode ver nesta três figuras os espectros calculados ajustam-se bem aos experimentais, estando bem determinado o pico central e os picos satélites de menor ordem.

Na fig. 2.2.15 encontra-se um gráfico de contorno utilizado para o ajuste das distâncias interplanares da amostra cujo espectro experimental de XRD e respectivo cálculo está ilustrado na fig. 2.2.14 b). Tal como no gráfico de contorno da fig. 2.2.13, o ajuste das distâncias interplanares também faculta um novo cálculo para  $N_{\text{TiAlN}}$  e  $N_{\text{Mo}}$ . Este procedimento é realizado para várias larguras da interface e número de grãos em análise para de pois se escolher o lote de resultados que se melhor ajustam ao espectro experimental.

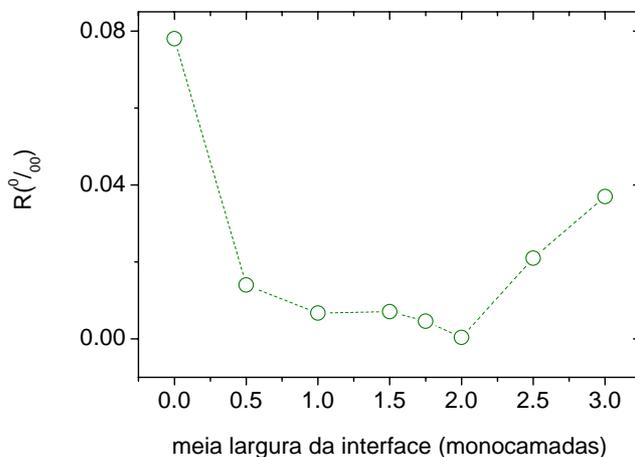


**Figura 2.2.14** – Espectros de XRD em altos ângulos e respectivos cálculos das intensidades com o programa SLERFWIN para amostras em multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  com (a)  $\Lambda = 2,8$  nm e crecida com uma polarização de substrato de  $-100$  V, (b)  $\Lambda = 3,9$  nm e crecida com uma polarização de substrato de  $-40$  V e (c)  $\Lambda = 6,0$  nm e crecida com uma polarização de substrato de  $-80$  V.



**Figura 2.2.15** – Gráfico de contorno resultante do ajuste das distâncias interplanares  $d_{\text{TiAlN}}$  ( $d_A$ ) e  $d_{\text{Mo}}$  ( $d_B$ ) de uma multicamada de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$ . A mira indica o conjunto de valores com melhor ajuste para as distâncias interplanares de uma amostra (a mesma da fig. 2.2.14 b) com  $\Lambda=3,9$  nm e crescida com uma polarização de substrato de  $-40$  V. A largura de intermistura da interface considerada para esta simulação foi de 0,5 monocamadas. O programa além de efectuar o referido ajuste calcula simultaneamente o número de monocamadas de cada material,  $N_{\text{TiAlN}}$  ( $n_A$ ) e  $N_{\text{Mo}}$  ( $m_B$ ), numa bicamada.

Para esta ultima amostra realizaram-se vários ajustes das distâncias interplanares dos planos paralelos à superfície da multicamada para vários valores da (meia) largura da interface. Para cada ajuste retirou-se o factor R (eq. 2.2.16) de modo a poder-se estudar graficamente a sua evolução com a variação da largura da interface. Este resultado está demonstrado na fig. 2.2.16, na qual se deduz que o mínimo de R corresponde ao melhor ajuste das distâncias interplanares e também simultaneamente ao melhor valor para a largura da interface devido à intermistura (2,0 monocamadas).



**Figura 2.2.16** – Extrapolação da largura correcta da interface correspondente à multicamada em análise na fig. 2.2.15 anterior. Para essa amostra realizaram-se vários ajustes com valores da meia largura da interface diferentes, entre 0 e 3 monocamadas. O mínimo de R (melhor ajuste com a eq. 2.2.16) corresponde a uma meia largura da interface ( $\sigma_i$ ) de 2,0 monocamadas.

Após sabermos o valor quantitativo da intermistura nas interfaces pode-se calcular um valor aproximado para a rugosidade rms nas interfaces das multicamadas. Para o efeito utiliza-se uma expressão deduzida por Fullerton [20-22] onde figuram as incertezas e larguras utilizadas no cálculo das intensidades XRD:

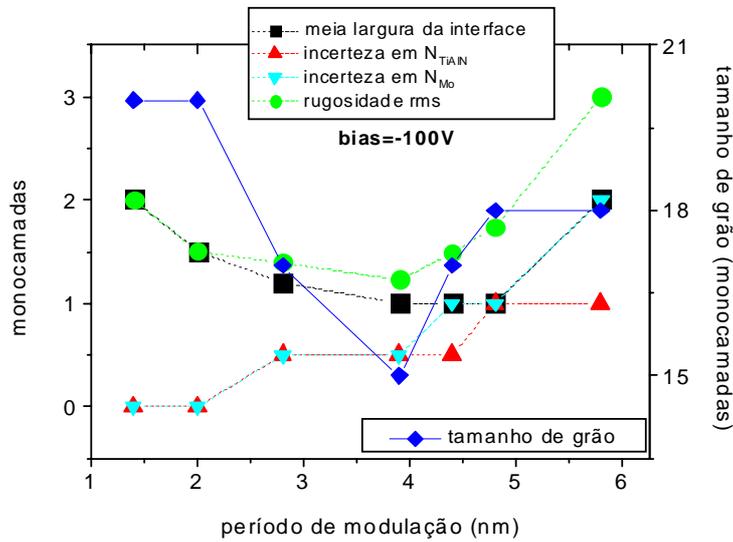
$$\sigma_{\text{rms}} = \sqrt{\sigma_i^2 + (\sigma_{\text{TiAlN}} \cdot d_{\text{TiAlN}})^2 + (\sigma_{\text{Mo}} \cdot d_{\text{Mo}})^2} \quad \text{Eq. 2.2.17}$$

É importante referir que este parâmetro de rugosidade média tem uma validade lateral muito restrita, tendo uma coerência limitada pelo tamanho vertical do grão cristalino em análise. Fenómenos como a rugosidade cumulativa proveniente do substrato ou simplesmente pelo crescimento e coalescência dos grãos em ilhas faz com que a rugosidade real seja bem maior; como se vai ver mais adiante no Capítulo 3 nas secções relativas à microscopia por força atómica (AFM) e microscopia electrónica por transmissão (TEM).

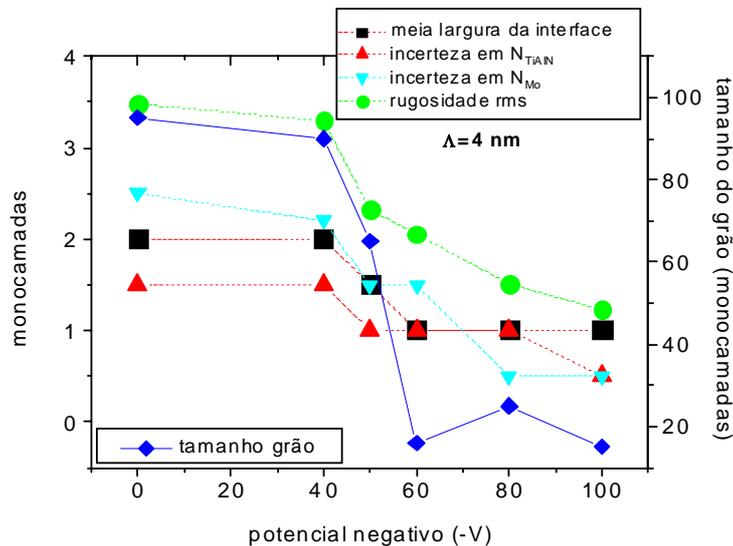
Nas figuras 2.2.17 a 2.2.19 estão reunidos graficamente os parâmetros estruturais fundamentais extraídos pelo cálculo das intensidades dos espectros de XRD em altos ângulos nas duas séries de multicamadas em estudo nesta secção; a gama completa dos parâmetros estruturais calculados encontra-se exposta detalhadamente em três tabelas, 2.2.1 a 2.2.3, mais à frente. No primeiro desses gráficos (2.2.17) temos a evolução da meia largura da interface ( $\sigma_i$ ), incerteza no crescimento de monocamadas de ambos os materiais ( $\sigma_{\text{TiAlN}}$  e  $\sigma_{\text{Mo}}$ ), rugosidade rms (eq. 2.2.17) e tamanho dos grãos cristalinos ( $D_g$ ) em função do período de modulação para uma série de multicamadas  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  crescidas com um potencial de polarização de  $-100$  V; por uma questão de simplicidade, todos estes parâmetros estruturais estão expressos em número de monocamadas. Analogamente, e com os mesmos parâmetros, as figuras 2.2.18 e 2.2.19 mostram a evolução com o potencial aplicado ao porta-substratos para duas série distintas de multicamadas  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  crescidas com  $\Lambda \approx 4$  nm e  $\Lambda \approx 6$  nm.

Uma análise conjunta destas três figuras leva-nos a concluir que as incertezas no número de planos crescidos de ambos os materiais tem um comportamento análogo levando-nos a concluir que é o Mo, numa bicamada  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$ , que contribui com maior desordem estrutural na interface. Para valores muito pequenos do período de modulação,  $\Lambda < 2,8$  nm, essa desordem deixa de ter sentido físico dado que espera-se que a intermistura seja de tal ordem elevada que a modulação química da multicamada seja degenerada. Daí que o valor nulo da incerteza do número de planos crescidos para os menores períodos na fig. 2.2.17 careça de significado físico, explicável somente pela dificuldade na sua determinação dado o nível elevado de intermistura presente. Relativamente ao potencial negativo verifica-se que  $\sigma_{\text{TiAlN}}$  e  $\sigma_{\text{Mo}}$  diminuem com o seu aumento, levando-nos a concluir que o efeito do

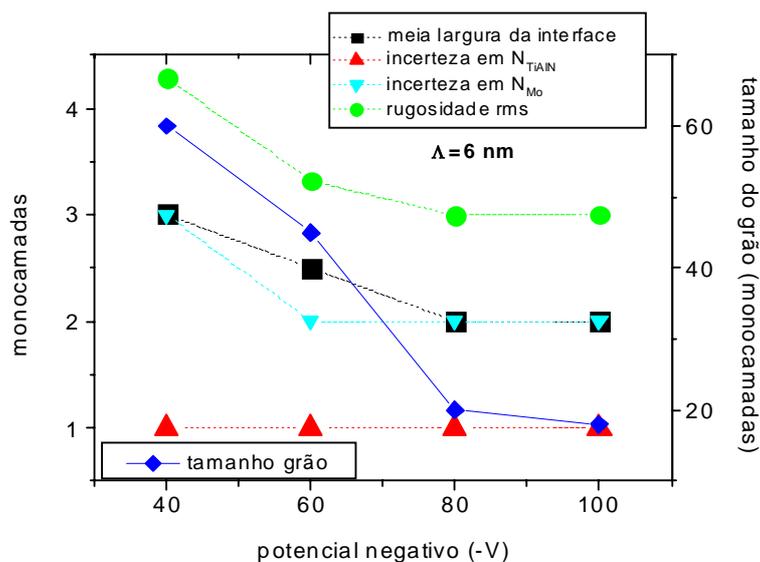
aumento do bombardeamento iónico e subsequente mudança de textura leva ao crescimento de planos atômicos com menor desordem estrutural.



**Figura 2.2.17** – Evolução de alguns parâmetros estruturais relativos às incertezas no número de monocamadas de ambos os materiais numa bicamada ( $\sigma_{\text{TiAlN}}$  e  $\sigma_{\text{Mo}}$ ), meia largura da interface devido à intermistura dos dois materiais ( $\sigma_i$ ), rugosidade rms (eq. 2.2.17) e tamanho do grão ( $D_g$ ), em função do período de modulação das multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$ . Estes dados foram extraídos do cálculo dos padrões de XRD com o programa SLERFWIN e referem-se a uma série de multicamadas crescidas nas mesmas condições e com períodos na gama dos 1,4-5,8 nm. A evolução do tamanho de grão está referenciada ao eixo de ordenadas do lado direito. Todos os valores destes parâmetros estão referenciados em termos de monocamadas.



**Figura 2.2.18** – Evolução de alguns parâmetros estruturais relativos às incertezas no número de monocamadas de ambos os materiais numa bicamada ( $\sigma_{\text{TiAlN}}$  e  $\sigma_{\text{Mo}}$ ), meia largura da interface devido à intermistura dos dois materiais ( $\sigma_i$ ), rugosidade rms (eq. 2.2.17) e tamanho do grão ( $D_g$ ), em função do potencial de polarização das multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$ . Estes dados são referentes a uma série de multicamadas com  $\Lambda \approx 4$  nm, crescidas nas mesmas condições exceptuando o potencial de polarização. A evolução do tamanho de grão está referenciada ao eixo de ordenadas do lado direito. Todos os valores destes parâmetros estão referenciados em termos de monocamadas.



**Figura 2.2.19** – Evolução de alguns parâmetros estruturais relativos às incertezas no número de monocamadas de ambos os materiais numa bicamada ( $\sigma_{TiAlN}$  e  $\sigma_{Mo}$ ), meia largura da interface devido à intermistura dos dois materiais ( $\sigma_i$ ) rugosidade rms (eq. 2.2.17) e tamanho do grão ( $D_g$ ), em função do potencial de polarização das multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$ . Estes dados são referentes a uma série de multicamadas com  $\Lambda \approx 6$  nm, crescidas nas mesmas condições exceptuando o potencial de polarização. A evolução do tamanho de grão está referenciada ao eixo de ordenadas do lado direito. Todos os valores destes parâmetros estão referenciados em termos de monocamadas.

A evolução da rugosidade rms, quer com o período de modulação quer com o potencial negativo aplicado ao porta-substratos, corrobora com o que já foi explicado em termos de desordem interfacial. No caso da evolução da rugosidade com o  $\Lambda$  verifica-se que este parâmetro diminui com o decréscimo de  $\Lambda$  até um valor crítico ( $\Lambda_c \approx 4$  nm), a partir do qual aumenta novamente à medida que  $\Lambda$  tende para zero. Apesar deste novo aumento a rugosidade total para o período mais pequeno (1,4 nm) é de 2,0 nm, i.e. 50% menor do que para o período maior (5,8 nm). A explicação prende-se com dois factos: primeiro à medida que se diminui o período diminui-se também o número de planos atómicos (monocamadas) e consequentemente a sua incerteza, como foi visto no parágrafo anterior. Se existe uma largura de intermistura nas interfaces diferente de zero o seu comportamento há-se ser idêntico ao da rugosidade rms dado que este parâmetro é o mais importante no cálculo da desordem estrutural total; pela observação da fig. 2.2.17 verificamos que isto realmente sucede. O segundo facto a ter em consideração está relacionado com a intermistura que se evidencia quando há perda de modulação química da multicamada à medida que  $\Lambda$  tende para zero. Este aumento gradual da intermistura (neste caso concreto será interdifusão) torna a largura das interfaces mais larga e consequentemente contribui para um acréscimo na rugosidade total.

Segundo os cálculos obtidos, essa largura total da interface pode abranger 4 monocamadas na situação em que a desordem estrutural é maior, sendo o valor mínimo de 2 monocamadas.

Pela observação das figuras 2.2.18 e 2.2.19 verifica-se que o aumento da polarização negativa aplicada ao porta-substratos origina um comportamento análogo nos vários parâmetros relacionados com a desordem estrutural, reflectindo-se uma evolução similar na rugosidade total. A conclusão geral é que o aumento do bombardeamento induz um crescimento camada-a-camada mais perfeito com interfaces mais abruptas devido à menor intermistura, fruto da maior mobilidade atómica e densificação da estrutura colunar das multicamadas. Assim, pelo simples facto de estarmos a aumentar o bombardeamento iónico consegue-se reduzir a rugosidade total de 3,5 para 1,2 monocamadas, no caso da série com menor período ( $\Lambda \approx 4$  nm), e de 4,3 para 3,0 monocamadas na série de maior período ( $\Lambda \approx 6$  nm). Outra conclusão que se extrai é que o tamanho de grão decresce com o aumento do bombardeamento iónico, flutuando este parâmetro aproximadamente entre 25 nm e 5 nm à medida que o potencial varia de 0 para -100 V. Mais uma vez, a densificação da estrutura colunar derivada do intenso bombardeamento iónico contribui para o decréscimo do tamanho de grão; facto que se vai provar mais à frente nas subsecções de microscopia de força atómica (3.1.2) e microscopia electrónica de transmissão (3.3.7).

**Tabela 2.2.1** – Parâmetros estruturais extraídos do cálculo dos padrões de XRD em altos ângulos com o programa SLERFWIN correspondentes a uma série de multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  com períodos de modulação  $1,4 \leq \Lambda \leq 5,8$  nm; com as restantes condições de deposição idênticas.  $N$  refere-se ao número de monocamadas (planos atómicos) dentro de cada camada de material,  $d^{hkl}$  é a distância interplanar da textura dominante de ambos os constituintes,  $r$  é razão entre a espessura da camada de Mo e a de TiAlN,  $D_g$  é o tamanho deduzido para o grão,  $\sigma_i$  é a meia largura da interface devido à intermistura,  $\sigma_{\text{TiAlN}}$  e  $\sigma_{\text{Mo}}$  são as incertezas no número de planos crescidos de cada material e  $\sigma_{\text{rms}}$  é a rugosidade média nas interfaces (eq. 2.2.17). As unidades estão em nm, porém em alguns casos optou-se por deixar em número de monocamadas (mc), tendo em conta que a largura de uma monocamada é a média das distâncias interplanares de ambos os materiais.

$\Lambda$ (nm)	$N_{\text{TiAlN}}$ (mc)	$N_{\text{Mo}}$ (mc)	$d_{\text{TiAlN}}^{200}$ (nm)	$d_{\text{Mo}}$ (nm)	$r$	$D_g$ (mc)	$\sigma_i$ (mc)	$\sigma_{\text{TiAlN}}$ (mc)	$\sigma_{\text{Mo}}$ (mc)	$\sigma_{\text{rms}}$ (nm)	$\sigma_{\text{rms}}$ (mc)
5,8	11,6	15,7	0,210	0,210	1,4	18	2,0	1	2	0,63	3,0
4,8	9,7	12,9	0,216	0,208	1,3	18	1,0	1	1	0,37	1,7
4,4	9,1	12,0	0,216	0,206	1,3	17	1,0	0,5	1	0,31	1,5
3,9	7,6	11,0	0,216	0,206	1,4	15	1,0	0,5	0,5	0,26	1,2
2,8	5,8	7,6	0,216	0,210	1,3	17	1,2	0,5	0,5	0,30	1,4
2,0	4,1	5,3	0,220	0,209	1,2	20	1,5	0	0	0,32	1,5
1,4	2,8	3,8	0,220	0,209	1,3	20	2,0	0	0	0,43	2,0

**Tabela 2.2.2** – Parâmetros estruturais extraídos do cálculo dos padrões de XRD em altos ângulos com o programa SLERFWIN correspondentes a uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescidas com períodos de modulação  $\Lambda \approx 4$  nm; com as restantes condições de deposição idênticas.

$\Lambda$ (nm)	Bias (-V)	$N_{TiAlN}$ (mc)	$N_{Mo}$ (mc)	$d^{200}_{TiAlN}$ (nm)	$d^{111}_{TiAlN}$ (nm)	$d_{Mo}$ (nm)	$r$	$D_g$ (mc)	$\sigma_i$ (mc)	$\sigma_{TiAlN}$ (mc)	$\sigma_{Mo}$ (mc)	$\sigma_{rms}$ (nm)	$\sigma_{rms}$ (mc)
4,3	0	7,1	10,8	-	0,255	0,230	1,4	95	2	1,5	2,5	0,84	3,5
3,9	40	7,7	8,5	-	0,253	0,229	1,0	90	2	1,5	2,2	0,79	3,3
3,9	50	6,7	9,6	-	0,253	0,229	1,3	65	1,5	1	1,5	0,56	2,3
4,0	60	8,6	10,7	0,210	-	0,206	1,2	16	1	1	1,5	0,43	2,1
3,9	80	8,3	10,2	0,216	-	0,210	1,2	25	1	1	0,5	0,32	1,5
3,9	100	7,6	11,0	0,216	-	0,206	1,4	15	1	0,5	0,5	0,26	1,2

**Tabela 2.2.3** – Parâmetros estruturais extraídos do cálculo dos padrões de XRD em altos ângulos com o programa SLERFWIN correspondentes a uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescidas com períodos de modulação  $\Lambda \approx 6$  nm; com as restantes condições de deposição idênticas.

$\Lambda$ (nm)	Bias (-V)	$N_{TiAlN}$ (mc)	$N_{Mo}$ (mc)	$d^{200}_{TiAlN}$ (nm)	$d^{111}_{TiAlN}$ (nm)	$d_{Mo}$ (nm)	$r$	$D_g$ (mc)	$\sigma_i$ (mc)	$\sigma_{TiAlN}$ (mc)	$\sigma_{Mo}$ (mc)	$\sigma_{rms}$ (nm)	$\sigma_{rms}$ (mc)
5,3	40	9,8	12,7	-	0,248	0,228	1,2	60	3	1	3	1,02	4,3
5,2	60	9,8	12,2	-	0,248	0,229	1,2	45	2,5	1	2	0,79	3,3
6,0	80	12,3	16,2	0,210	-	0,207	1,3	20	2	1	2	0,62	3,0
5,8	100	11,6	15,7	0,210	-	0,210	1,4	18	2	1	2	0,63	3,0

Os parâmetros encontrados nas tabelas 2.2.2 e 2.2.3 referem-se a duas séries de multicamadas crescidas com períodos aproximadamente constantes ( $\Lambda \approx 4$  nm e  $\Lambda \approx 6$  nm). Como se pode ver, existe alguma flutuação em  $r$  e  $\Lambda$  devido a pequenas irregularidades no processo de deposição PVD, tais como flutuações na impedância do plasma, correntes nos alvos, corrente de polarização, pressão base, posicionamento ou dos substratos. Talvez a disparidade seja mais evidente na série crescida com maior período, dado que aqui o aumento da polarização do substrato está correlacionada com o aumento de  $\Lambda$ . Este último facto leva-nos a crer que o aumento do bombardeamento e subsequente aumento na mobilidade iónica e pulverização frontal faz com que a taxa de deposição aumente ligeiramente. Como se poderá ver mais à frente na secção reservada à microscopia electrónica de transmissão (TEM), o conhecimento mais detalhado de alguns parâmetros estruturais como o período de modulação e número de monocamadas de cada material ajuda bastante este processo de cálculo e comparação das intensidades dos espectros XRD em altos ângulos.

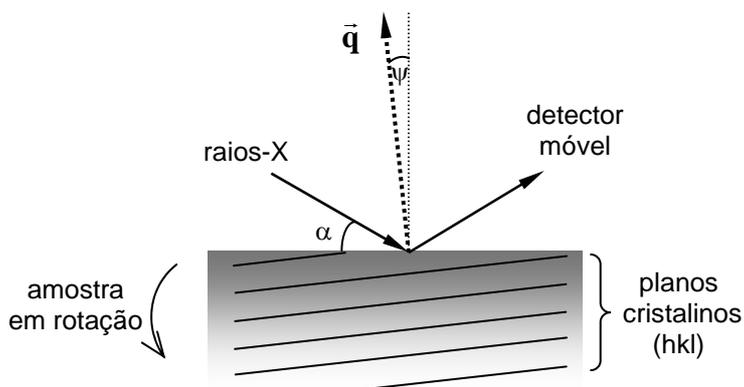
Pelas figuras 2.2.3 e 2.2.4 determinou-se o parâmetro de rede do  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  (0,417 nm) e do Mo (0,316), que por sua vez correspondem às distâncias interplanares das direcções principais de crescimento para o  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  de  $d_{100}=0,209$  nm e  $d_{111}=0,241$  nm, e o Mo  $d_{110}=0,223$  nm. Estes valores diferem dos tabelados nas tabelas 2.2.1 a 2.2.3, pelo que se adivinha que existam mecanismos envolvendo tensões residuais que estejam a deformar a célula unitária cristalina. Em particular para a tabela 2.2.1, verifica-se que no caso do nitrato a distância interplanar está deformada em tracção e o seu valor tende a aumentar de 0,210 para 0,220 nm à medida que o período decresce de 5,8 para 1,4 nm, i.e. o valor máximo de  $d_{\text{TiAlN}}$  na multicamada é cerca de 5 % superior ao valor correspondente ao filme monolítico. Este facto pressupõe que o nível de tensões residuais biaxiais em compressão que actuam no plano de crescimento exercem fora do plano uma deformação em tracção. Há medida que o período decresce as camadas tem menos espessura disponível para dissiparem as tensões provocadas pelo ajuste de ambos os materiais nas interfaces daí que a deformação seja maior. Dado que estas amostras, que constam na tabela 2.2.1, foram crescidas com uma tensão de polarização de  $-100$  V não é de estranhar que em todas a direcção da textura dominante de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  seja a correspondente a [001], tal como se tinha verificado nos espectros de XRD da fig. 2.2.7. Em relação às distâncias interplanares do Mo, estas permanecem aproximadamente constantes nas multicamadas, porém em torno de um valor que é em média 7% menor que o correspondente ao valor do filme monolítico de Mo. Temos assim presente um campo de deformação que é modulado e induzido pelas tensões residuais; como se vai verificar mais à frente na secção 4.6.

Relativamente às tabelas 2.2.2 e 2.2.3, para amostras com períodos constantes, verifica-se que o aumento do potencial negativo, e do subsequente aumento no bombardeamento iónico, produz efeitos na evolução da textura dominante bem como no perfil de deformação das distâncias interplanares. Em ambos os casos as distâncias interplanares de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  estão deformadas em tracção, sendo essa deformação maior quando a textura dominante é relativa à direcção [111] de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$ , cerca de 5% superior relativamente ao material monolítico, enquanto que relativamente à direcção [001] de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  esse aumento é de cerca de 3%. As distâncias interplanares do Mo diminuem com o aumento do potencial negativo, estando a deformação maior (em compressão) cerca de 8% superior à de Mo monolítico.

### 2.3 – MODO XRD ASSIMÉTRICO

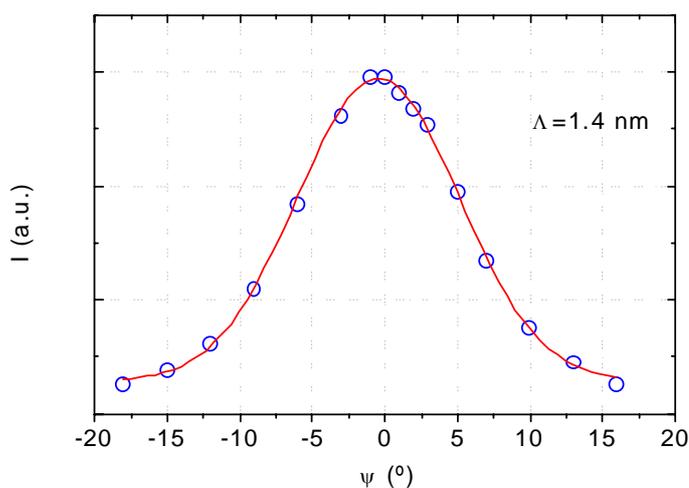
Apesar da versatilidade já demonstrada do modo tradicional de XRD  $\theta$ - $2\theta$ , geometria Bragg-Brentano, em extrair informação estrutural, torna-se incapaz de fornecer informação relativa a planos cristalinos que não estejam paralelos à superfície da amostra, resultante de uma imperfeição cristalina. O caso mais usual e real ocorre quando os grãos cristalinos segregam-se numa estrutura tipo mosaico. Consoante o grau deste efeito, a rede cristalina não está perfeitamente alinhada mas divide-se em vários blocos cristalinos cada um com uma determinada desorientação relativa à normal à superfície. Se a desorientação for de um ângulo  $\psi$  então a difracção de um feixe de raios-X monocromático num determinado cristal ocorre não só para o ângulo de incidência  $\theta_B$  mas também para a gama associada  $\theta_B \pm \psi$ . Este efeito é característico da maior parte dos materiais policristalinos.

De modo a sondar a ordem de desorientação dos grãos policristalinos relativamente à superfície da amostra pode-se empregar uma variante de XRD designada como o modo assimétrico. O princípio básico reside em realizar difractogramas em modo  $\alpha$ - $2\theta$ . Isto é, mantendo o feixe monocromático de raios-X fixo para um determinado ângulo de incidência ( $\alpha$ ) efectua-se um varrimento com o detector em  $\alpha$ - $2\theta$ , de modo que abrange um determinado pico de difracção relativo à família de planos (hkl) do grão cristalino em análise, que ocorre para  $2\theta_B$ . Deste modo, o vector difracção  $\mathbf{q}$  tem um ângulo de desorientação  $\psi = \alpha - \theta_B$ , relativamente à superfície da amostra; como está ilustrado na fig. 2.3.1. Repete-se este procedimento para vários ângulos de incidência de modo a que se obtenha uma gama de valores da intensidade desse pico para valores discretos de desorientação  $\pm\psi$ .

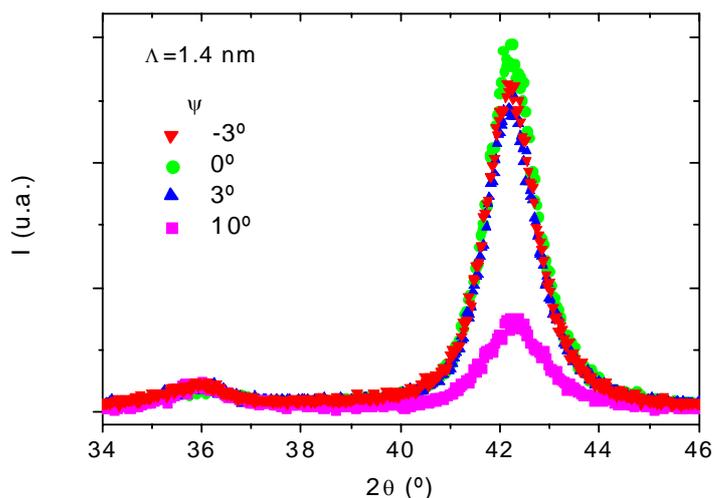


**Figura 2.3.1** – Diagrama representativo de uma experiência de XRD assimétrica. O ângulo incidente é fixo para um determinado ângulo  $\alpha$  enquanto o detector faz um varrimento  $\alpha$ - $2\theta$ .  $\psi$  representa o ângulo de desorientação da família de planos (hkl) em estudo relativamente à normal da superfície, enquanto que  $\mathbf{q}$  designa o vector difracção que se encontra normal aos planos (hkl).

Com esta geometria é possível estudar fenómenos de forma de fibra associados à textura cristalina de um determinado material ao representar-se graficamente a evolução da intensidade de um determinado pico de difracção em função de  $\psi$ . O valor da desorientação dos planos cristalinos, função do efeito mosaico dos grãos cristalinos, pode ser calculada através da meia largura a meia altura da representação gráfica atrás mencionada e ilustrada como exemplo na fig. 2.3.2. Quanto maior o valor desta desorientação, menor a qualidade da textura em forma de fibra dos grãos cristalinos em análise.

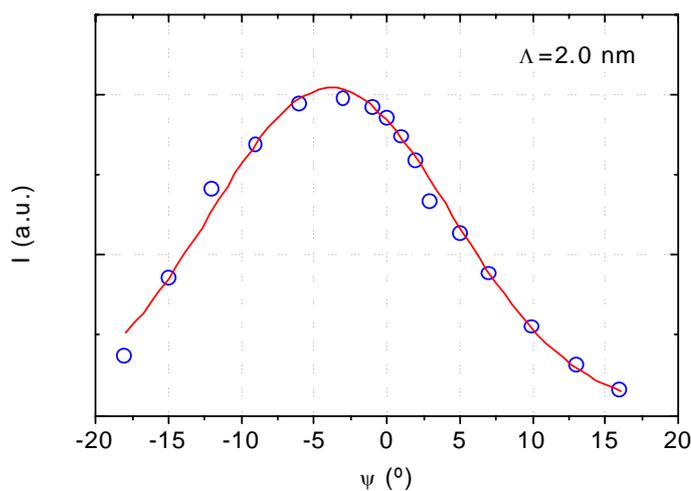


(a)

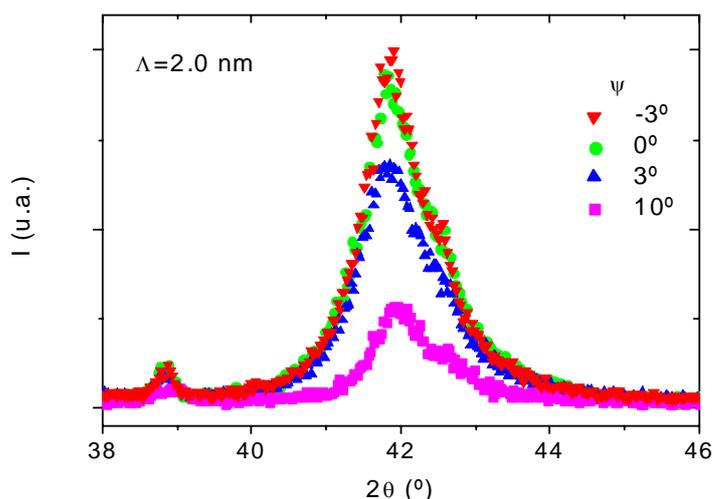


(b)

**Figura 2.3.2** – Representação gráfica (a) da evolução da intensidade da textura dominante com o ângulo de desorientação entre essa direcção [hkl] e a normal à superfície. Os dados referem-se a uma multicamada de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositadas com uma polarização no porta-substratos de  $-100$  V e com  $\Lambda = 1,4$  nm. No presente caso exemplificativo, o pico central ( $\theta_B = 21,1^\circ$ ) encontra-se desviado do zero ( $\psi = 0^\circ$ ) de  $\sim 0,5^\circ$  no sentido negativo. Pela medição da meia largura a meia altura deduz-se que a referida desorientação é de  $\sim 5,5^\circ$ . Em (b) pode-se estudar em pormenor o decaimento da intensidade da textura dominante à medida que se sai do modo simétrico ( $\psi = 0^\circ$ ) para o modo assimétrico positivo ( $\psi = \pm 3^\circ$  e  $10^\circ$ ).



(a)



(b)

**Figura 2.3.3** – Representação gráfica (a) da evolução da intensidade da textura dominante com o ângulo de desorientação entre essa direcção [hkl] e a normal à superfície. Os dados referem-se a uma multicamada de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  depositadas com uma polarização no porta-substratos de  $-100$  V e com  $\Lambda = 2,0$  nm. No presente caso exemplificativo, o pico central ( $\theta_B = 20,9^{\circ}$ ) encontra-se desviado do zero ( $\psi = 0^{\circ}$ ) de um valor  $\sim 3,8^{\circ}$  no sentido negativo. Pela medição da meia largura a meia altura deduz-se que a referida desorientação é de  $\sim 8,3^{\circ}$ . Em (b) pode-se estudar em pormenor o decaimento da intensidade da textura dominante à medida que se sai do modo simétrico ( $\psi = 0^{\circ}$ ) para o modo assimétrico ( $\psi = \pm 3^{\circ}$  e  $10^{\circ}$ ).

Nas figuras 2.3.2 a 2.3.5 pode-se visualizar a representação gráfica da evolução da intensidade da textura dominante com o ângulo de desorientação entre essa direcção [hkl] e a normal à superfície, para quatro amostras distintas em multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$ . No primeiro caso (fig. 2.3.2), os dados referem-se a uma multicamada com  $\Lambda = 1,4$  nm, onde o pico central ( $\theta_B = 21,1^{\circ}$ ) encontra-se desviado do zero ( $\psi = 0^{\circ}$ ) de um valor  $\sim 0,5^{\circ}$  no sentido negativo resultante de um possível desalinhamento instrumental ou deficiente colocação da amostra no goniómetro. Pela medição da meia largura a meia altura deduz-se que a referida

desorientação dos grãos cristalinos é de  $\sim 5,5^\circ$ . Analogamente, no segundo caso (fig. 2.3.3), os dados referem-se a uma outra multicamada com  $\Lambda = 2,0$  nm, onde o pico central ( $\theta_B = 20,9^\circ$ ) encontra-se agora desviado de  $\psi = 0^\circ$  de  $\sim 3,8^\circ$  no sentido negativo resultante novamente de pior possível desalinhamento instrumental ou deficiente colocação da amostra no goniómetro. Pela medição da meia largura a meia altura deduz-se que a referida desorientação dos grãos cristalinos é de  $\sim 8,5^\circ$ .

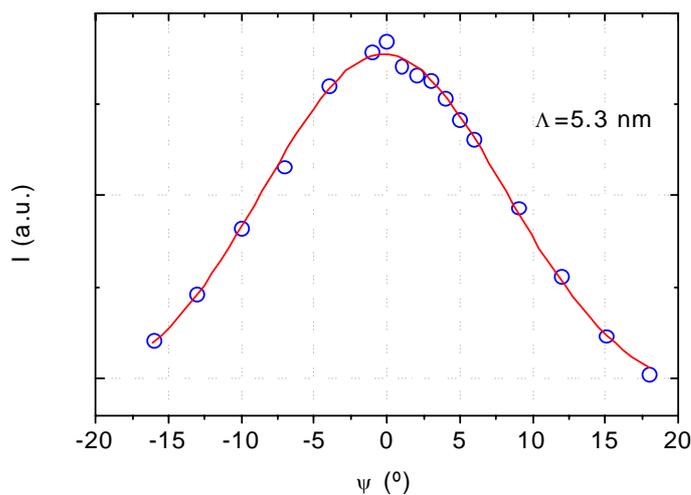
Nestas últimas figuras encontra-se outro gráfico (figuras 2.3.2-b e 2.3.3-b) onde se pode estudar em pormenor o decaimento da intensidade da textura dominante à medida que se sai do modo simétrico ( $\psi = 0^\circ$ ) para o modo assimétrico ( $\psi = \pm 3^\circ$  e  $10^\circ$ ). Em ambos os casos a posição do pico central em análise permanece praticamente inalterada o que pressupõe que não existem fenómenos de gradientes de tensão residual. Dado que existe uma assimetria nas intensidades para as posições assimétricas  $\psi = \pm 3^\circ$  na segunda amostra (fig. 2.3.3-b), estando a intensidade do pico correspondente a  $\psi = -3^\circ$  próxima da correspondente  $\psi = 0^\circ$ , leva-nos a concluir que o desvio verificado de  $-3,8^\circ$  do zero na fig. 2.3.3-a está efectivamente relacionado com o mau posicionamento da amostra no goniómetro, sendo esse desvio da horizontal próximo do valor do desvio do zero verificado. Caso se tivesse colocado a amostra correctamente na horizontal a assimetria para as posições  $\psi = \pm 3^\circ$  não seria verificada na fig. 2.3.3-b, tal como acontece com a amostra da fig. 2.3.2.

A única diferença entre estas duas últimas amostras (figuras 2.3.2 e 2.3.3) reside no período de modulação, 1,4 nm e 2,0 nm, respectivamente. Ambas foram depositadas nas mesmas condições e com uma polarização do porta-substratos de  $-100$  V. Um menor período torna-se um factor limitativo na distribuição em mosaico dos grãos, daí a menor largura de distribuição angular.

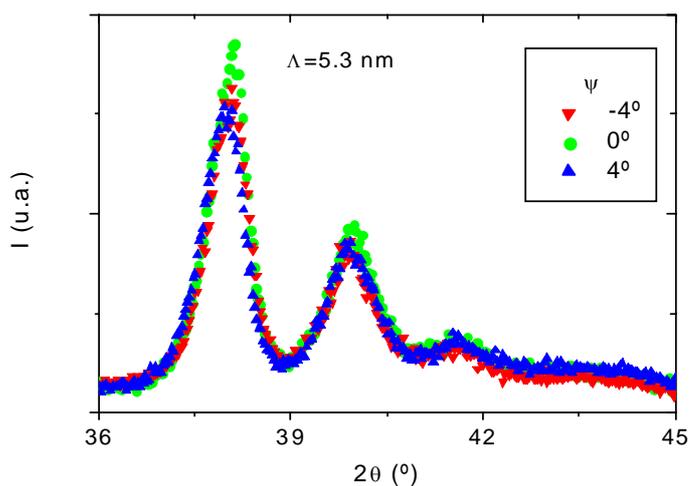
Nas duas figuras seguintes os resultados referem-se a duas multicamadas com aproximadamente o mesmo período porém crescidas com tensões de polarização do porta-substratos de  $-40$  V (fig. 2.3.4) e  $-100$  V (fig. 2.3.5).

A comparação directa entre as figuras 2.3.4 e 2.3.5 sugere que o aumento do bombardeamento iónico é responsável por um melhoramento na textura cristalina e um menor efeito mosaico nos grãos cristalinos. Para o primeiro caso (fig. 2.3.4) da amostra crescida com  $-40$  V,  $\Lambda = 5,3$  nm e o pico central ( $\theta_B = 19,1^\circ$ ) encontra-se desviado de  $\psi = 0^\circ$  de  $\sim 0,2^\circ$  no sentido negativo. Pela medição da meia largura a meia altura deduz-se que a referida desorientação dos grãos cristalinos é de  $\sim 8,4^\circ$ . Similarmente, para a amostra crescida com  $-100$  V, tendo  $\Lambda = 5,8$  nm e  $\theta_B = 21,5^\circ$ , o pico central encontra-se agora desviado do zero de

$\sim 2,3^\circ$  no sentido negativo e a desorientação dos grãos cristalinos é de  $\sim 7,6^\circ$ , menor que na anterior. Em ambas as figuras pode-se estudar em pormenor o decaimento da intensidade da textura dominante à medida que se sai do modo simétrico para o modo assimétrico, onde se conclui que a posição do pico permanece praticamente inalterada, descartando a hipótese de fenómenos de gradientes de tensão residual.



(a)

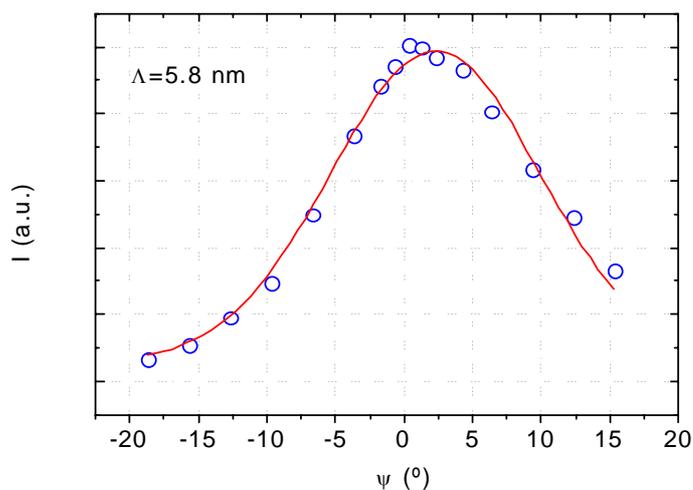


(b)

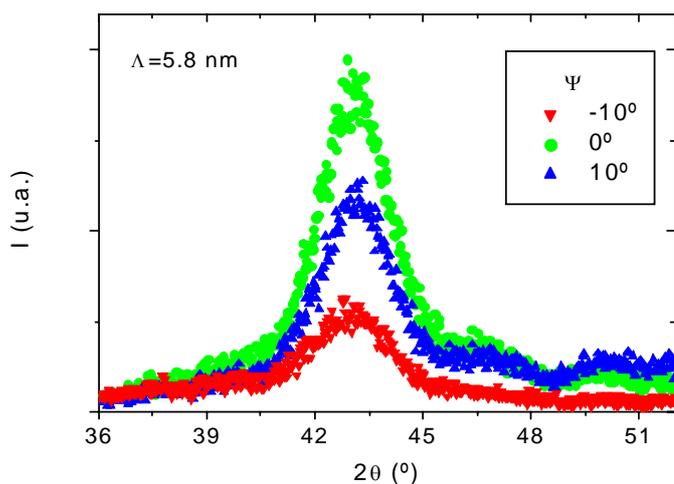
**Figura 2.3.4** – Representação gráfica (a) da evolução da intensidade da textura dominante com o ângulo de desorientação entre essa direcção [hkl] e a normal à superfície. Os dados referem-se a uma multicamada de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositadas com uma polarização no porta-substratos de  $-40$  V e com  $\Lambda = 5,3$  nm. No presente caso exemplificativo, o pico central ( $\theta_B = 19,1^\circ$ ) encontra-se desviado do zero ( $\psi = 0^\circ$ ) de um valor  $\sim 0,2^\circ$  no sentido. Pela medição da meia largura a meia altura deduz-se que a referida desorientação é de  $\sim 8,4^\circ$ . Em (b) pode-se estudar em pormenor o decaimento da intensidade da textura dominante à medida que se sai do modo simétrico ( $\psi = 0^\circ$ ) para o modo assimétrico ( $\psi = \pm 4^\circ$ ).

Na maior parte dos casos existe uma simetria entre a intensidade dos picos para um mesmo valor de  $\psi$  negativo e positivo, estando as pequenas discrepâncias relacionadas com o

não paralelismo da amostra ou seu mau posicionamento no goniómetro. Contudo, e como se pode ver na fig. 2.3.5-a, por vezes essa simetria é desfeita, dado que para a intensidade do pico para  $\psi=10^\circ$  é maior que a correspondente a  $\psi=-10^\circ$ . A razão pela qual isto sucede está relacionada com o grande desvio de  $\psi=0^\circ$  também encontrado para o máximo de intensidade de cerca de  $2,3^\circ$ . Analogamente ao verificado na fig. 2.3.3, a origem da assimetria para  $\psi=\pm 10^\circ$  na fig. 2.3.5-a prende-se com o mau posicionamento da amostra no goniómetro, sendo esse desvio da horizontal próximo do valor do desvio do zero verificado na fig. 2.3.5-a.



(a)



(b)

**Figura 2.3.5** – Representação gráfica (a) da evolução da intensidade da textura dominante com o ângulo de desorientação entre essa direcção [hkl] e a normal à superfície. Os dados referem-se a uma multicamada de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  depositadas com uma polarização no porta-substratos de  $-100$  V e com  $\Lambda = 5,8$  nm. No presente caso exemplificativo, o pico central ( $\theta_B = 21,5^\circ$ ) encontra-se desviado do zero ( $\psi = 0^\circ$ ) de um valor  $\sim 2,3^\circ$  no sentido negativo. Pela medição da meia largura a meia altura deduz-se que a referida desorientação é de  $\sim 7,6^\circ$ . Em (b) pode-se estudar em pormenor o decaimento da intensidade da textura dominante à medida que se sai do modo simétrico ( $\psi = 0^\circ$ ) para o modo assimétrico ( $\psi = \pm 10^\circ$ ).

## 2.4 – MODELO ÓPTICO – BAIXOS ÂNGULOS

### 2.4.1 – Formalismo Óptico

Ao efectuarem-se estudos de difracção por raios-X em muito baixos ângulos ( $2\theta < 3^\circ$ ) a teoria cinemática deixa de ser uma boa aproximação, dado que à medida que  $\theta$  decresce aumenta-se em contrapartida o comprimento de coerência dos raios-X. Surge então a necessidade de se utilizar uma teoria óptica, porem equivalente à teoria dinâmica, envolvendo fenómenos como a refracção, reflexão total e absorção. Neste modelo óptico, cada camada é tratada como se fosse um meio contínuo de densidade electrónica constante e com um índice de refracção  $n_r$ . Pode-se determinar o índice de refracção para um dado material a partir da seguinte fórmula desenvolvida por Toney e Brennan [23]:

$$n_r = 1 - \delta - i\beta \quad \text{Eq. 2.4.1}$$

onde os parâmetros  $\delta$  e  $\beta$  são dados por:

$$\delta = \frac{e^2 \lambda^2}{2\pi m c^2} \rho (f_0 + \Delta f') \quad \beta = \frac{\lambda \mu}{4\pi} \quad \text{Eq. 2.4.2}$$

$e^2/mc^2$  é o raio clássico do electrão ( $r_e$ ),  $\rho$  simboliza a densidade atómica do material,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $\Delta f'$  representa a parte real da correcção imposta ao factor de forma atómico e  $\mu$  é o coeficiente linear de absorção do material.

Quando temos um tipo de radiação que se propaga num meio com índice de refracção  $n_r'$  (por exemplo o ar,  $n_r'=1$ ) e incide noutro meio caracterizado por um índice de refracção  $n_r$ , a Lei de Snell permite calcular o ângulo de transmissão  $\theta_t$  a partir do ângulo de incidência  $\theta_i$ :

$$n_r' \cdot \cos \theta_i = n_r \cdot \cos \theta_t \quad \text{Eq. 2.4.3}$$

Esta equação prevê um ângulo crítico  $\theta_c$  abaixo do qual toda a radiação é reflectida, permanecendo a intensidade constante. O seu valor pode ser obtido através de:

$$\cos \theta_c = \text{Re}(n_r) = 1 - \delta \quad \text{Eq. 2.4.4}$$

Normalmente o ângulo crítico é muito pequeno ( $\sim 0.4^\circ$ ), logo pode-se expandir o  $\cos \theta_c$  na equação 2.4.4 numa série de Taylor, obtendo-se:

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta} \quad \text{Eq. 2.4.5}$$

A figura 2.4.1 mostra um espectro de difracção em baixos ângulos relacionado com uma multicamada de TiAlN/Mo, possuindo 250 bicamadas. Os picos de Bragg visíveis no espectro desta figura são originados pela modulação da multicamada. Situam-se em posições

$q'_n = 2n\pi/\Lambda$ . No regime de baixos ângulos é conveniente introduzir uma correcção para  $q'_n$ , devido ao efeito da refacção na multicamada. Deste modo, o vector de onda associado ao pico de Bragg de ordem  $n$  ( $q_n$ ) será dado por:

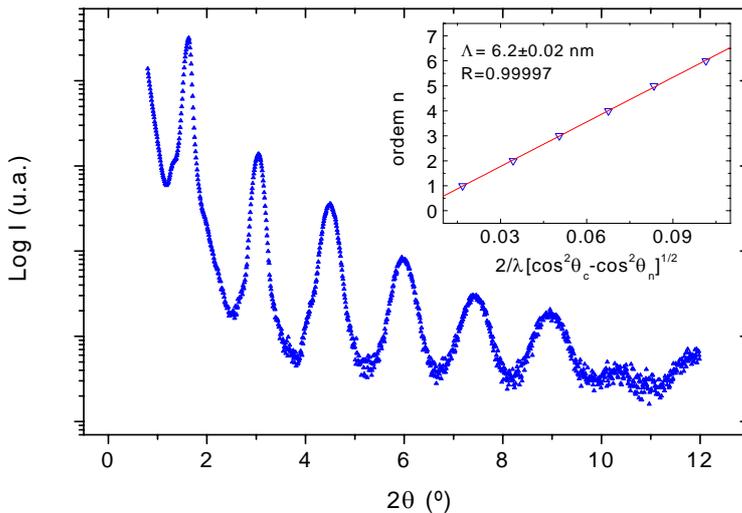
$$q_n^2 = q_n'^2 + q_c^2 \quad \text{Eq. 2.4.6}$$

onde  $q_c = (4\pi/\lambda)\sin\theta_c$  é o vector de onda associado ao ângulo crítico da reflexão total, e  $q_n = (4\pi/\lambda)\sin\theta_n$  da radiação incidente. Ao substituir-se esta última expressão em  $q'_n$  obtém-se a seguinte relação que traduz a periodicidade da multicamada:

$$\Lambda = \frac{2n\pi}{\sqrt{q_n^2 - q_c^2}} = \frac{n\lambda}{2\sqrt{\sin^2(\theta_n) - \sin^2(\theta_c)}} \quad \text{Eq. 2.4.7}$$

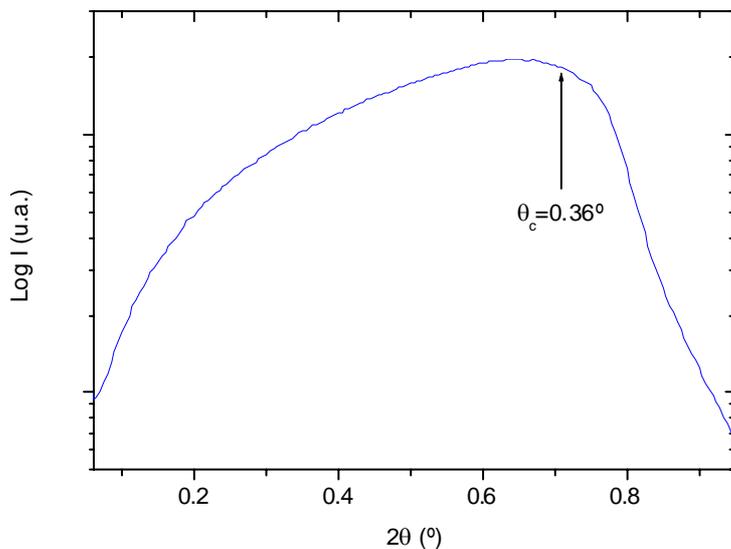
ou equivalentemente, em função da ordem de difracção do pico de Bragg:

$$n = \frac{2\Lambda}{\lambda} \cdot \sqrt{\cos^2(\theta_c) - \cos^2(\theta_n)} \quad \text{Eq. 2.4.8}$$



**Figura 2.4.1** – Espectro de XRD em baixos ângulos referente a uma multicamada de TiAlN/Mo, com 250 bicamadas e  $\Lambda=6,2$  nm. Os picos de Bragg são visíveis até à oitava ordem de reflexão. Inserido nesta figura também está a extrapolação do período da multicamada, utilizando para o efeito a equação 2.4.8.

Dado que  $\delta \approx 10^{-5}$ , a correcção à equação de Bragg só se torna importante para ângulos  $2\theta < 3^\circ$  (utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ ). Uma vez elaborada a correcção de refacção, é possível determinar o período de modulação da multicamada através da análise do posicionamento dos picos de Bragg. Um exemplo disto está patente na fig. 2.4.1 atrás referida. Nesta figura, para além do espectro de XRD de baixos ângulos, encontra-se também inserido nesta figura a extrapolação do período da multicamada; utilizando para o efeito a equação 2.4.8. O período calculado desta maneira foi de  $6,2 \pm 0,02$  nm. Na fig. 2.4.2 encontra-se um exemplo da determinação do ângulo crítico desta amostra.



**Figura 2.4.2** – Ilustração da determinação do ângulo crítico através de uma experiência de XRD com incidência rasante. Abaixo do valor do ângulo crítico ocorre a reflexão total.

A intensidade de difração dos espectros em baixos ângulos é extremamente sensível às flutuações verificadas na densidade electrónica, mais concretamente no factor de forma, ao longo da estrutura que compõe a multicamada e não à ordem intracamada. Adicionalmente, a radiação detectada é originada pela contribuição da radiação reflectida nas interfaces entre as camadas. Deste modo, estes espectros são sensíveis à periodicidade da multicamada através das flutuações inerentes à composição química da multicamada, i.e., os espectros são principalmente influenciados pela qualidade estrutural da multicamada.

Dado que em baixos ângulos os raios-X são extremamente sensíveis à composição química, i.e. às diferenças entre os factores de forma atómicos para os materiais constituintes da multicamada, os picos de reflexões de Bragg quando observados até várias ordens revelarão uma boa modulação química nas amostras.

#### 2.4.2 – Simulação dos Padrões de XRD em Baixos Ângulos

A modelização dos espectros de raios-X de multicamadas é muito importante, uma vez que elas estão longe de serem perfeitas. Assim, para aceder à sua estrutura é necessária a utilização de modelos que incluam uma série de parâmetros para descrever os diferentes detalhes da desordem estrutural.

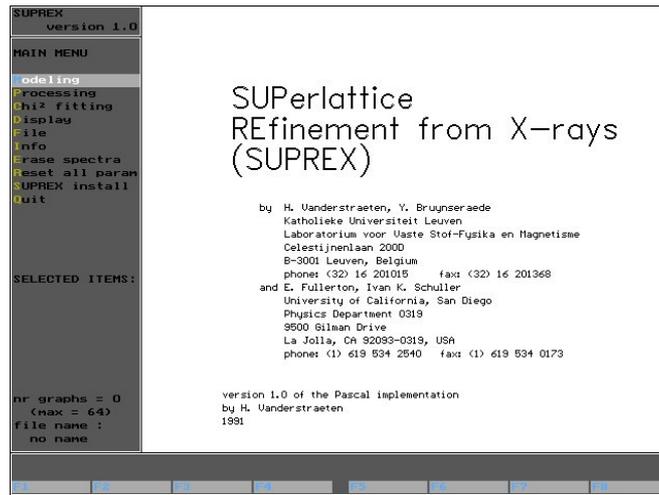


Figura 2.4.3 – SUPREX: programa de simulação de XRD utilizado em baixos ângulos.

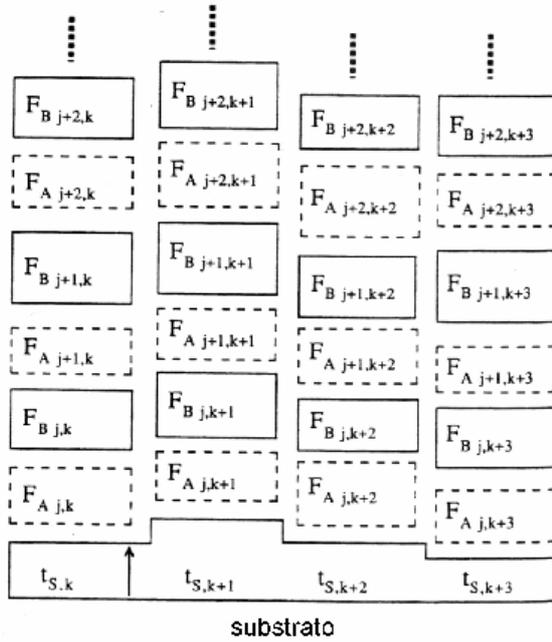
O programa SUPREX [20,24], fig. 2.4.3, permite simular os espectros de XRD obtidos em baixos ângulos, empregando para tal um formalismo baseado no modelo óptico de Underwood e Barbee [25]. Este formalismo tem sido demonstrado como semelhante ao modelo dinâmico [26], logo incluindo automaticamente as correcções para baixos ângulos. Para valores  $2\theta < 15^\circ$  as distâncias que são sondadas pelos raios-X são superiores ( $> 6 \text{ \AA}$ ) às distâncias interplanares, daí que a intensidade dos raios-X que é dispersa não seja sensível à estrutura cristalina e deve depender unicamente do perfil de composição química. O modelo considera numa primeira aproximação o espectro experimental de XRD de baixos ângulos como sendo uma aplicação recursiva da teoria óptica onde as camadas são assumidas como um meio contínuo de densidade electrónica constante, com um índice de reflexão na cada camada  $j$  dado por:

$$n_{rj} = 1 - \frac{\rho r_e \lambda^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f' + i\Delta f'') \quad \text{Eq. 2.4.9}$$

A equação anterior obteve-se através das eqs. 2.4.1 e 2.4.2. Nas interfaces existe uma onda incidente, uma onda reflectida, bem como uma transmitida, nas configurações em que o campo eléctrico da radiação (ondas planas) é perpendicular ou paralelo ao plano de incidência nas interfaces. Estando cada um destes fenómenos incorporados numa matriz de transferência dos coeficientes de Fresnel,  $F_{j,j+1}$ , (fig. 2.4.4) que os descreve numa determinada interface  $j,j+1$  como sendo:

$$F_{j,j+1}^\sigma = \left( \frac{E_j^R}{E_j} \right)^\sigma = \frac{g_j - g_{j+1}}{g_j + g_{j+1}} \quad \text{com: } g_j = \sqrt{n_{rj}^2 - \cos^2 \theta} \quad \text{Eq. 2.4.10}$$

$$F_{j,j+1}^{\pi} = \left( \frac{E_j^R}{E_j} \right)^{\pi} = \frac{g_j / n_{tj}^2 - g_{j+1} / n_{tj+1}^2}{g_j / n_{tj}^2 + g_{j+1} / n_{tj+1}^2} \quad \text{Eq. 2.4.11}$$



**Figura 2.4.4** – Representação bidimensional da matriz dos coeficientes de Fresnel,  $F_{j,j+1}$ , que serve para o cálculo da reflectividade total da multicamada [20]. Cada coluna é uma multicamada de materiais A e B, com espessuras individuais  $t_{A,j}$  e  $t_{B,j}$ . A rugosidade do substrato é introduzida através da largura “offset”  $t_{s,k}$ .

A intensidade total dos raios-X reflectidos pela superfície da multicamada consiste numa parte reflectida do feixe incidente e noutra proveniente da reflexão do feixe transmitido na primeira interface dentro da multicamada. Este último feixe é constituído por uma parte reflectida na primeira interface e por outra que é transmitida nessa interface. O procedimento repete-se recursivamente até atingir o substrato.

As matrizes das eqs. 2.4.10 e 2.4.11 foram deduzidas de acordo com as leis de Maxwell [26], aplicando as condições fronteiras adequadas, sendo  $E_j$  e  $E_j^R$  as amplitudes do vector campo eléctrico incidente e reflectido, respectivamente, na interface  $j,j+1$ . Estas amplitudes encontram-se descritas para ambas as componentes de polarização  $\sigma$  (TE) e  $\pi$  (TM). A reflectividade,  $R$ , pode ser calculada através destas amplitudes:

$$R_{j,j+1} = a_j^4 \left( \frac{E_j^R}{E_j} \right) \quad \text{com: } a_j = e^{-i\pi g_j t_j / \lambda} \quad \text{Eq. 2.4.12}$$

onde  $a_j$  representa o desfasamento relativo à espessura de uma camada  $t_j/2$ . A matriz dos coeficientes de Fresnel calcula a intensidade normalizada da onda total reflectida pela multicamada, recursivamente em todas as suas interfaces [27], sendo igual a:

$$I = |R|^2 \quad \text{Eq. 2.4.13}$$

onde  $R$  é a reflectividade total da multicamada.

Não é muito usual nos espectros de XRD que os picos variem em intensidade por um factor de 5 ou superior. Caso aconteça, esta variação enorme pode dificultar o ajuste pelos mínimos quadrados dado que os picos mais intensos do espectro dominam o  $\chi^2$ . De modo a simular-se o espectro total utiliza-se o algoritmo logarítmico de Marquardt [28], que minimiza a diferença  $\chi^2$  entre as intensidades experimentais ( $I_{exp}$ ) e calculadas ( $I_{calc}$ ) do seguinte modo:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{pontos}}} \left\{ \log_{10} [I_{\text{calc}}(i)] - \log_{10} [I_{\text{exp}}(i)] \right\}^2 \quad \text{Eq. 2.4.14}$$

onde  $N_{\text{pontos}}$  designa o número de pontos do espectro experimental.

Como é possível observar nas tabelas 2.4.1 e 2.4.2, e na fig. 2.4.5, existem muitos parâmetros estruturais necessários ao ajuste dos espectros de XRD em baixos ângulos. Alguns ficam permanentemente fixos (F) enquanto outros podem variar (V), consoante o procedimento de simulação. Este procedimento é muito importante de modo a que os parâmetros a serem calculados não se desviem do seu sentido físico. O ideal é ter-se uma noção quantitativa da maior parte deles, de modo a obterem-se resultados fisicamente consistentes para os restantes.

**Tabela 2.4.1** – Parâmetros estruturais variáveis mais importantes no ajuste individual para TiAlN e Mo utilizados na simulação dos espectros experimentais de XRD em baixos ângulos com o programa SUPREX.

N	número de planos atômicos por camada de cada material
$\sigma_{A,B}$	desvio padrão da distribuição de N
normal	constante de normalização espectro calculado/simulado
backgr	constante que reproduz o ruído de fundo dos espectros (u.a.)
cdebyew ( $\sigma_{DW}$ )	coeficiente de Debye-Waller da multicamada (Å)
csigma ( $\sigma_c$ )	desvio padrão da distribuição da largura da interface (Å)
trwidth ( $d_{int}$ )	largura da zona de interdifusão na interface (Å)
trsteps	numero de passos de concentração que define a zona de interdifusão

**Tabela 2.4.2** – Parâmetros estruturais fixos mais importantes na simulação dos espectros experimentais de XRD em baixos ângulos com o programa SUPREX.

f	factor de estrutura atômico
dens	número de átomos/volume ( $\times 10^{22}$ átomos/cm <sup>3</sup> )
d	distância interplanar (Å)
lambda ( $\lambda$ )	comprimento de onda da radiação CuK $\alpha$ (Å)
thickn	espessura total da camada de cada material (Å)
# bilay	número de bicamadas que constitui a multicamada
iteration	número de iterações realizadas para o ajuste

```

SUPREX
  version 1.0
OPTICAL
edit parameters
Read parameters
Fit
Unfit
Save parameters

SELECTED ITEMS:
Chi² fitting
Optical

nr graphs = 4
(max = 64)
file name :
  H7LOR.SUP

OPTICAL FIT
F A atom f : 12
F dens(1022/cm3): 10.00
F d (A) : 2.4000
F n : 11.2000
F sigma n : 0.5000
F thickn(A): 26.8800
F B atom f : 42
F dens(1022/cm3): 6.42
F d (A) : 2.2240
F n : 15.8000
F sigma n : 0.5000
F thickn(A): 35.1392
Parameters multilayer :
U normal : 0.2943/0.100000
U backgr : 1.1958/0.100000
F cdebyew (A): 0.2000
F csigma (A): 1.0518
U trwidth: 1.6303/0.100000
F trsteps: 10
F lambda (A): 1.54184
F # bilay: 250
F # i row: 4
F # l row: 4
F f sub : 14
F dens sub(1022/cm3):5.00
F d top (A) : 0.000
F f top : 0
F dens top(1022/cm3):0.10
F modlen(A): 62.0192
max iterations : 25
chi2 weight exp : 1.00

comments : tial(tialn/no)*250
sample : H7a/M2
date (d-m-y): 18-10-2001
time (h:m) : 10:48
x-axis (q-2theta)(1-2) : 2
  minimum : 1.000
  maximum : 11.990
  steps (incl outer) : 1100
  stepsize : 0.0100
    
```

Figura 2.4.5 – Listagem dos parâmetros, fixos e variáveis, envolvidos na simulação dos espectros de XRD em baixos ângulos com o programa SUPREX.

### 2.4.3 – Rugosidade Interfacial

Dado que o formalismo óptico interpreta as camadas individuais como sendo homogêneas, negligencia-se a sua desordem intracamadas e estrutura cristalina. Deste modo, tem-se em conta unicamente a rugosidade interfacial e interdifusão que contribui para flutuações na modulação química da multicamada. Nas simulações o programa SUPREX contabiliza a rugosidade discreta proveniente da incerteza do número de planos atômicos crescidos por camada ( $\sigma_A$  e  $\sigma_B$ ), bem como a rugosidade contínua oriunda do perfil ondulado da interface relacionado com a incerteza na espessura das camadas ( $\sigma_c$  – igual para ambos os materiais). A espessura de uma camada  $j$  de material A pode ser representada como sendo:

$$t_{A,j} = N_{A,j}d_{A,j} + a_j \tag{Eq. 2.4.15}$$

Na equação anterior  $a_j$  representa a variação aleatória e contínua da distribuição Gaussiana centrada em zero das espessuras das camadas (desfasamento relativo à espessura de uma camada), ou simplesmente a largura da interface (ver fig. 2.4.6); em zero  $t_{A,j} = N_{A,j}d_{A,j}$ .  $N_{A,j}$  designa o número de planos atômicos de material A na camada  $j$ , onde  $d_{A,j}$  é a distância

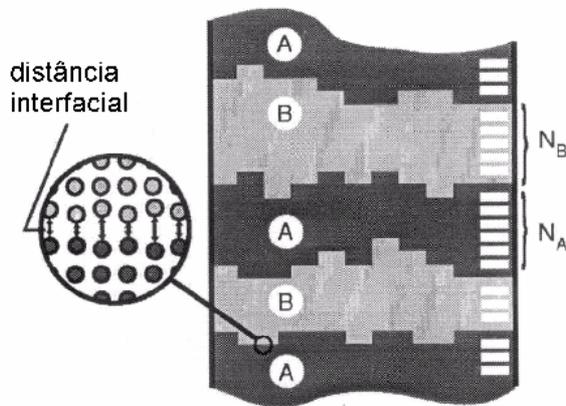
interplanar dessa camada, e segue uma distribuição Gaussiana discreta centrada em  $N_A$ . O programa representa estas distribuições da seguinte maneira:

$$P(a_j) = \frac{1}{\sigma_c \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{a_j^2}{2\sigma_c^2}\right) \quad \text{Eq. 2.4.16}$$

$$P(N_{A,j}) = \frac{1}{\sigma_A \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(N_A - N_{A,j})^2}{2\sigma_A^2}\right) \quad \text{Eq. 2.4.17}$$

A expressão para  $P(N_{B,j})$  é análoga à anterior:

$$P(N_{B,j}) = \frac{1}{\sigma_B \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(N_B - N_{B,j})^2}{2\sigma_B^2}\right) \quad \text{Eq. 2.4.18}$$



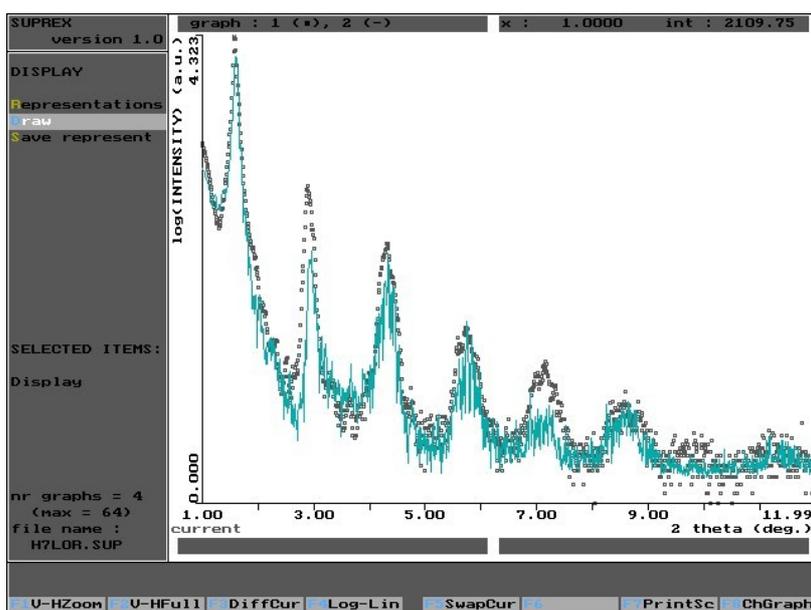
**Figura 2.4.6** – Ilustração esquemática do modelo estrutural utilizado na simulação dos espectros de XRD, com particular ênfase para a incerteza no número de planos atômicos crescidos e flutuação da largura da interface [22].

As distâncias interplanares para um dado material ( $d$ ) podem-se obter consultando para o efeito tabelas de cristalografia ou medindo-se o espectro de XRD para um filme fino monolítico, desse mesmo material. A densidade do material pode-se saber de antemão, pela consulta de tabelas, fixando-se este parâmetro durante a maior parte da simulação. O número de planos atômicos numa camada ( $N$ ) de um determinado material pode-se saber aproximadamente através das condições de deposição e posterior medição da espessura final do filme crescido. Estes últimos parâmetros ( $d$  e  $N$ ) são bons pontos de partida, podendo o seu ajuste ser melhorado durante o refinamento do espectro experimental. O factor de forma atômico foi consultado nas tabelas internacionais de cristalografia [29].

Durante o ajuste dos valores de  $N_A$  e  $N_B$ , se estes divergirem muito do seu valor real as posições dos picos de Bragg podem ser afectadas e conseqüentemente o período de modulação da multicamada também, enquanto que as flutuações  $\sigma_A$  e  $\sigma_B$  das distribuições Gaussianas de  $N_A$  e  $N_B$  alargam e diminuem principalmente a intensidade dos picos de Bragg. O desvio padrão da distribuição da largura da interface ( $\sigma_c$ ) quando longe do seu valor real, pode provocar uma diminuição da intensidade dos picos de Bragg [20].

O coeficiente de Debye-Waller ( $\sigma_{DW}$ ) simula um decaimento geral da intensidade do espectro de raios-X,  $\exp(-q\sigma_{DW}/2)$ , para ângulos superiores ao ângulo crítico, resultante da vibração térmica dos átomos. Este procedimento tem como objectivo simular o perfil ondulado das interfaces. Quando longe do seu valor ideal afecta principalmente a intensidade dos picos de Bragg.

Na fig. 2.4.7 encontra-se um gráfico elucidativo da simulação de um espectro experimental com os parâmetros da fig. 2.4.5.



**Figura 2.4.7** – Exemplo de um processo de simulação de um espectro de XRD em baixos ângulos com o programa SUPREX. Após o ajuste com os parâmetros da fig. 2.4.5 pode-se visualizar e comparar graficamente o espectro experimental (pontos) e o simulado (linha contínua). O ruído existente no resultado simulado é característico do processamento estatístico do formalismo óptico utilizado.

#### 2.4.4 – Interdifusão nas Interfaces

O modelo aqui descrito tem em conta a interdifusão nas interfaces entre as camadas. Para tal assume uma variação na concentração composicional dos materiais junto às interfaces, que ocorre ao longo de uma distância finita ( $d_{int}$ ). Este processo é realizado ao criar uma zona de transição entre os índices de refração de ambos os materiais através de pequenos passos discretos de concentração, com o perfil da função coseno. A aproximação é adequada desde que a largura desses passos seja muito inferior ao comprimento de onda dos raios-X [24].

O parâmetro  $d_{int}$ , indicativo da largura da interface difusa, afecta essencialmente a intensidade relativa dos picos; quanto maior for a interdifusão menor a intensidade dos picos de Bragg de ordem superior.

### **2.4.5 – Rugosidade Total**

Como se explicou atrás, as multicamadas constituídas por materiais cristalinos tendem a exibir flutuações discretas nas suas distâncias interplanares bem como flutuações contínuas nas espessuras das camadas individuais. O mecanismo responsável pela desordem estrutural discreta está relacionado com as imperfeições induzidas durante o crescimento, originando um número não inteiro de planos atômicos crescidos por camada, enquanto que o responsável pela desordem contínua está relacionado com o desajuste estrutural da rede entre os dois materiais, originando as subsequentes flutuações na largura da interface.

A evolução da rugosidade interfacial durante o crescimento da estrutura não é um processo de equilíbrio, sendo a rugosidade determinada por limitações de ordem cinética, i.e. condicionada por uma competição entre taxas de deposição; dependendo intensamente das condições de preparação das amostras.

A simulação dos espectros de XRD em baixos ângulos com o programa SUPREX permite aceder qualitativamente e quantitativamente à desordem estrutural intercamadas: rugosidade. Nesta região do espectro dos raios-X torna-se difícil de distinguir os vários tipos de rugosidade, dado que esta radiação é insensível à cristalinidade e defeitos de ordem atômica. Contudo, pode-se calcular um valor que tome em conta não só a desordem intercamadas mas também fenómenos de interferência entre elas (efeitos ópticos). É importante frisar que a rugosidade interfacial total obtida pela simulação dos espectros de difracção por raios-X em baixos ângulos será sempre uma rugosidade média referente a um volume dependente da dimensão do comprimento de coerência dos raios-X [22]. Dado que o comprimento de coerência dos raios-X em baixos ângulos é suficiente para sondar vários grãos, o valor que calculamos para a rugosidade é um valor médio e com uma validade lateral restrita a essa região. É importante salientar que o modelo utilizado é unidimensional, estando toda a informação estrutural extraída correlacionada exclusivamente com direcção de crescimento.

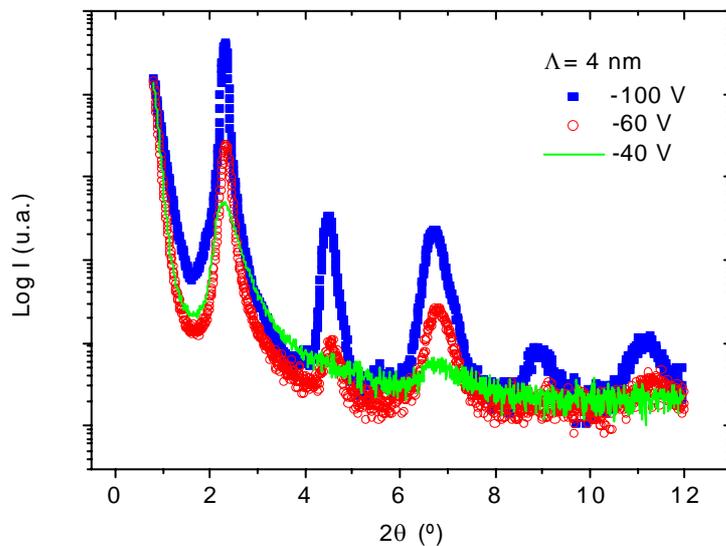
Com base no anterior formalismo, a rugosidade total rms ( $\sigma_{\text{total}}$ ) pode ser calculada através da seguinte equação [20-22]:

$$\sigma_{\text{total}} = \sqrt{\sigma_{\text{DW}}^2 + \sigma_{\text{c}}^2 + d_{\text{int}}^2 + (\sigma_{\text{A}} d_{\text{A}})^2 + (\sigma_{\text{B}} d_{\text{B}})^2} \quad \text{Eq. 2.4.19}$$

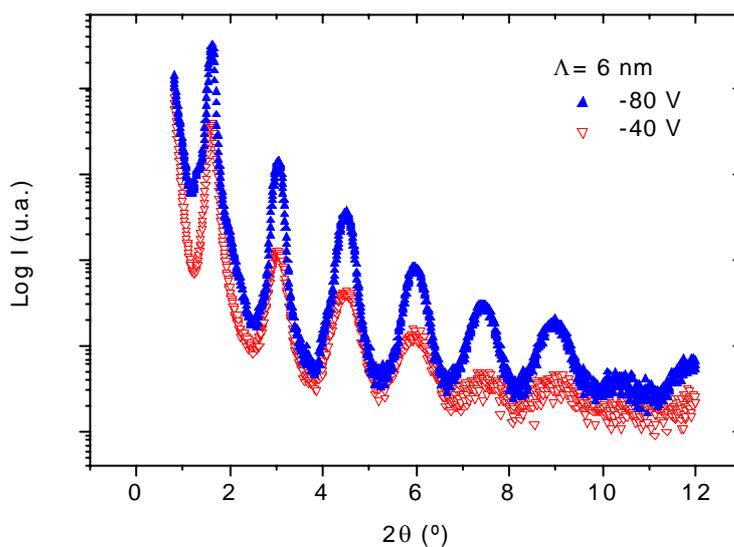
### 2.4.6 – Resultados Experimentais de XRD em Baixos Ângulos

Analogamente ao que se viu nos resultados de XRD em altos ângulos, a dependência da qualidade interfacial das multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  na polarização do porta-substratos reflecte-se na resolução dos picos de Bragg nos espectros de XRD em baixos ângulos. A figura 2.4.8 espelha esta dependência para duas séries de multicamadas com  $\Lambda \approx 4$  nm e  $\Lambda \approx 6$  nm.

(a)



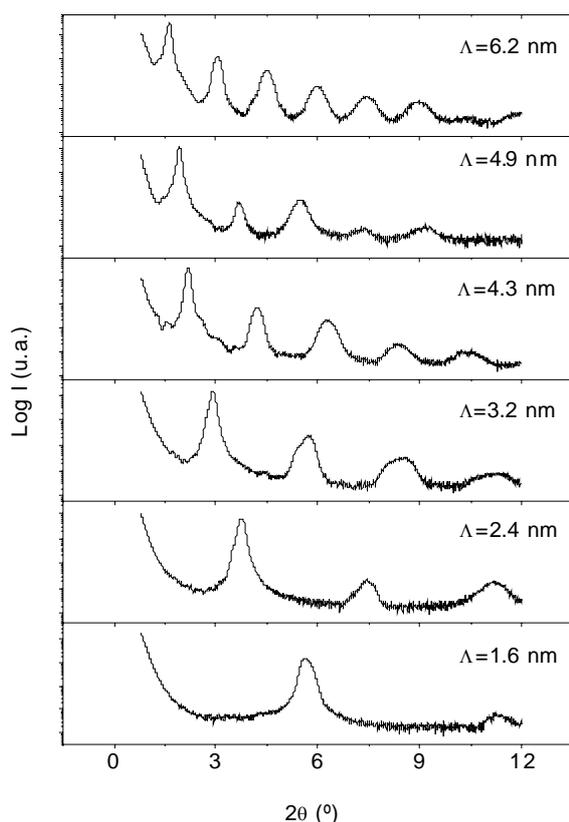
(b)



**Figura 2.4.8** – Espectros de XRD em baixos ângulos, para multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositadas em substratos de aço rápido, mostrando a evolução da resolução dos picos de Bragg e consequente qualidade interfacial à medida que se varia a polarização aplicada ao porta-substratos de (a)  $-40$  V para  $-100$  V com  $\Lambda \approx 4$  nm e (b) de  $-40$  V para  $-80$  V com  $\Lambda \approx 6$  nm .

Em ambos os casos da fig. 2.4.8, à medida que se aumenta a tensão de polarização negativa a resolução dos picos de Bragg melhora, factor indicativo de menor desordem estrutural nas interfaces. Mesmo para potenciais baixos, -40V, existe modulação química substancial dado que se vêem picos de Bragg pelo menos até à oitava ordem, como se constata na fig. 2.4.8 b).

Na fig. 2.4.9 pode-se estudar a evolução dos espectros de XRD em baixos ângulos para uma série de Multicamadas crescidas todas com a mesma tensão de polarização no porta-substratos (-100 V) e com períodos de modulação diferentes, na gama de 1,6-6,2 nm. Também aqui a resolução dos picos de Bragg dita a qualidade interfacial dado que para períodos pequenos, e tal como se verificou na secção 2.2 dedicada à XRD em altos ângulos, a desordem estrutural nas interfaces degrada a modulação química. A separação entre os picos de Bragg, ou ordens de Bragg, é controlada pela lei fundamental  $n\lambda=2\Lambda\sin\theta$ , daí que para períodos maiores o afastamento entre os picos seja menor.



**Figura 2.4.9** – Espectros de XRD em baixos ângulos mostrando a evolução da resolução dos picos de Bragg em função do período de modulação, relativos a uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositadas em substratos de aço rápido com uma tensão de polarização no porta-substratos de -100 V.

Os resultados das simulações realizadas nos espectros experimentais em baixos ângulos com o programa SUPREX para três séries de multicamadas estão expostos nas tabelas 2.4.3 a 2.4.5 da página seguinte. Os parâmetros tabelados correspondem ao período de

modulação, número de monocamadas de cada material bem como o desvio padrão associado, distâncias interplanares, desvio padrão da distribuição da largura da interface, largura da interface difusa e rugosidade rms total expressa em nm e monocamadas. O parâmetro de Debye-Waller manteve-se constante (0,02 nm) em todas as simulações. A ilustração da evolução dos mesmos parâmetros relativos à largura da zona de interdifusão e rugosidade rms em função do potencial negativo aplicado ao porta-substratos está patente na figura 2.4.10 para as três séries de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$ .

É importante referir que devido à insensibilidade da técnica de XRD em baixos ângulos na determinação exacta das distâncias interplanares e do valor da incerteza do número de planos atômicos (monocamadas) depositados, optou-se por incluir nas simulações, como parâmetros fixos, os correspondentes valores obtidos pelo cálculo dos padrões de XRD em altos ângulos com o programa SLERFWIN, e que estão expostos nas tabelas 2.2.1 a 2.2.3 da secção 2.2; as amostras que se encontram nas tabelas 2.2.1 a 2.2.3 correspondem às mesmas nas tabelas 2.4.3 a 2.4.5 seguintes.

**Tabela 2.4.3** – Parâmetros estruturais extraídos da simulação dos padrões de XRD em baixos ângulos com o programa SUPREX, correspondentes a uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com períodos de modulação  $1,6 \leq \Lambda \leq 6,2$  nm; com as restantes condições de deposição idênticas.  $N$  refere-se ao número de monocamadas (planos atômicos) dentro de cada camada de material,  $d$  é a distância interplanar da textura dominante de ambos os constituintes deduzida do cálculo em altos ângulos,  $r$  é razão entre a espessura da camada de Mo e a de TiAlN,  $\sigma_c$  é o desvio padrão da distribuição da largura da interface,  $d_{int}$  é o parâmetro indicativo da largura da interface difusa,  $\sigma_{TiAlN}$  e  $\sigma_{Mo}$  são as incertezas no número de planos crescidos de cada material extraídos pelo cálculo em altos ângulos e  $\sigma_{rms}$  é a rugosidade média nas interfaces (eq. 2.4.19). As unidades estão em nm, porém em alguns casos optou-se por deixar em número de monocamadas (mc), tendo em conta que a largura de uma monocamada é a média das distâncias interplanares de ambos os materiais.

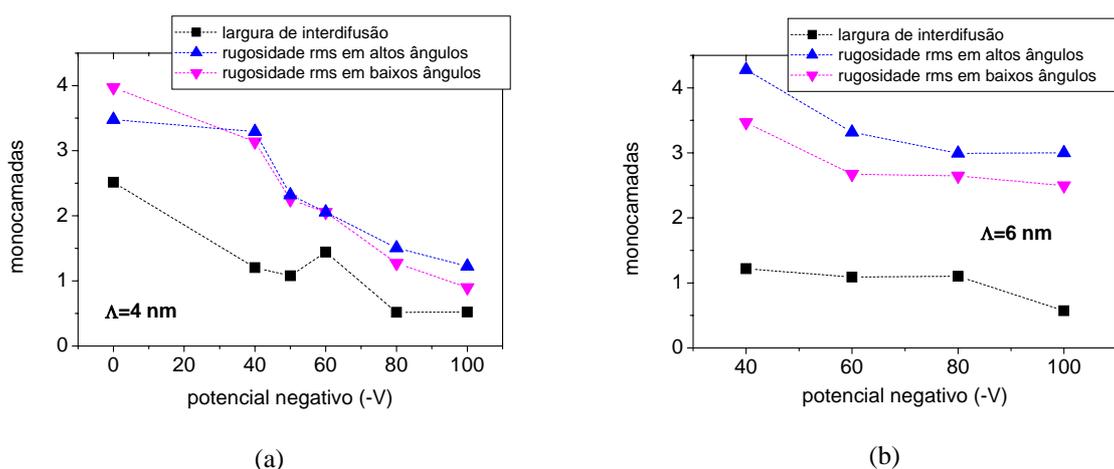
$\Lambda$ (nm)	$N_{TiAlN}$ (mc)	$N_{Mo}$ (mc)	$d_{TiAlN}$ (nm)	$d_{Mo}$ (nm)	$r$	$\sigma_c$ (mc)	$d_{int}$ (mc)	$\sigma_{TiAlN}$ (mc)	$\sigma_{Mo}$ (mc)	$\sigma_{rms}$ (nm)	$\sigma_{rms}$ (mc)
6,2	12,8	16,7	0,210	0,210	1,3	1,0	0,6	1	2	0,52	2,5
4,9	9,9	13,4	0,216	0,206	1,3	0,3	1,3	1	1	0,41	1,9
4,3	8,5	11,8	0,216	0,206	1,3	0,3	1,0	0,5	1	0,32	1,5
4,0	7,8	11,1	0,216	0,206	1,4	0,2	0,5	0,5	0,5	0,19	0,9
3,2	6,3	8,5	0,216	0,212	1,3	0,1	0,9	0,5	0,5	0,25	1,2
2,4	4,5	6,5	0,22	0,209	1,2	0,2	1,4	0	0	0,30	1,4
1,6	3,0	4,3	0,22	0,209	1,3	0,2	1,9	0	0	0,40	1,9

**Tabela 2.4.4** – Parâmetros estruturais extraídos da simulação dos padrões de XRD em baixos ângulos com o programa SUPREX relativos a uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescidas com períodos de modulação  $\Lambda \approx 4$  nm e tensões de polarização no porta-substratos entre 0 e -100 V.

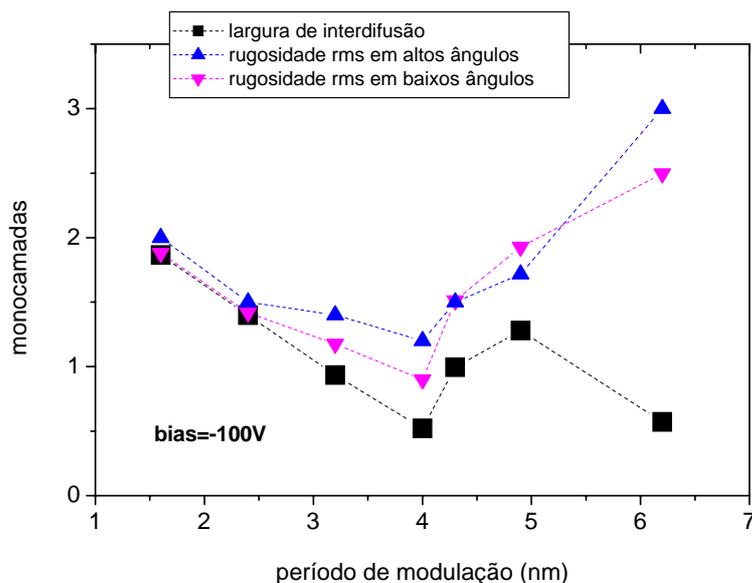
$\Lambda$ (nm)	Bias (-V)	$N_{TiAlN}$ (mc)	$N_{Mo}$ (mc)	$d_{TiAlN}$ (nm)	$d_{Mo}$ (nm)	$r$	$\sigma_c$ (mc)	$d_{int}$ (mc)	$\sigma_{TiAlN}$ (mc)	$\sigma_{Mo}$ (mc)	$\sigma_{rms}$ (nm)	$\sigma_{rms}$ (mc)
4,0	0	7,3	9,0	0,255	0,230	1,1	1,2	2,5	1,5	2,5	0,96	4,0
3,9	40	7,7	8,5	0,253	0,229	1,0	1,2	1,2	1,5	2,2	0,76	3,1
3,9	50	6,8	9,6	0,253	0,229	1,3	0,9	1,1	1	1,5	0,54	2,2
3,9	60	8,3	10,6	0,210	0,206	1,3	0,4	1,4	1	1	0,43	2,1
3,9	80	8,3	10,2	0,216	0,210	1,2	0,3	0,5	1	0,5	0,27	1,3
4,0	100	7,8	11,1	0,216	0,206	1,4	0,2	0,5	0,5	0,5	0,19	0,9

**Tabela 2.4.5** – Parâmetros estruturais extraídos da simulação dos padrões de XRD em baixos ângulos com o programa SUPREX relativos a uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescidas com períodos de modulação  $\Lambda \approx 6$  nm e tensões de polarização no porta-substratos entre 0 e -100 V.

$\Lambda$ (nm)	Bias (-V)	$N_{TiAlN}$ (mc)	$N_{Mo}$ (mc)	$d_{TiAlN}$ (nm)	$d_{Mo}$ (nm)	$r$	$\sigma_c$ (mc)	$d_{int}$ (mc)	$\sigma_{TiAlN}$ (mc)	$\sigma_{Mo}$ (mc)	$\sigma_{rms}$ (nm)	$\sigma_{rms}$ (mc)
6,0	40	10,7	14,9	0,248	0,228	1,3	1,1	1,2	1	3	0,83	3,5
5,9	60	11,2	14,5	0,248	0,229	1,3	1,1	1,1	1	2	0,64	2,7
6,0	80	12,4	16,3	0,210	0,207	1,3	0,9	1,1	1	2	0,55	2,6
6,2	100	12,8	16,7	0,210	0,210	1,3	1,0	0,6	1	2	0,52	2,5



**Figura 2.4.10** – Evolução da rugosidade rms calculada em altos (SLERFWIN) e baixos ângulos (SUPREX), bem como da largura da zona interfacial de interdifusão (SUPREX), em função da polarização aplicada ao porta-substratos. Estes dados reportam a duas séries de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com (a)  $\Lambda \approx 4$  nm e (b)  $\Lambda \approx 6$  nm.



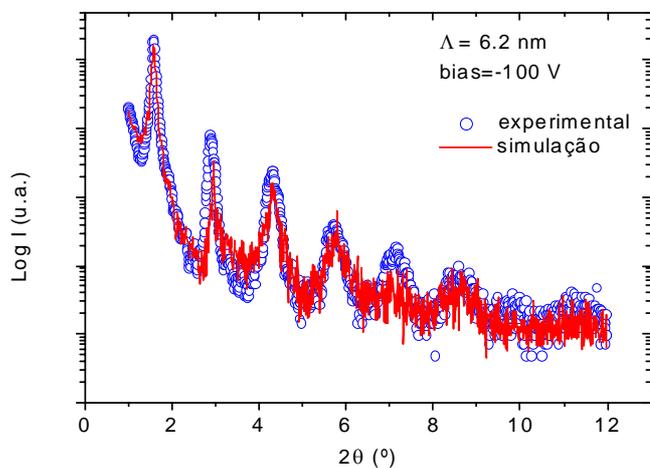
**Figura 2.4.11** – Evolução da rugosidade rms calculada em altos (SLERFWIN) e baixos ângulos (SUPREX), bem como da largura da zona interfacial de interdifusão (SUPREX), em função do período de modulação. Estes dados reportam a multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescidas com um potencial de polarização dos substratos de  $-100$  V.

A evolução da rugosidade em função do potencial de polarização é semelhante para as duas séries crescidas com período de modulação aproximadamente constante, como se pode ver na fig. 2.4.10. A tendência geral é o da diminuição de ambos os parâmetros relativos à rugosidade e largura de interdifusão há medida que se aumenta a intensidade do bombardeamento iónico. Como já tinha sido explicado na secção 2.2, o aumento no bombardeamento iónico induz um crescimento camada-a-camada mais perfeito com interfaces mais abruptas devido à menor intermistura, fruto da maior mobilidade atómica e densificação da estrutura colunar das multicamadas. Comparativamente entre as duas séries, verifica-se que os valores de rugosidade rms são ligeiramente inferiores na série de menor período ( $\Lambda \approx 4$  nm), obtendo-se um mínimo de 0,9 monocamadas inferior ao respectivo mínimo da série com período maior ( $\Lambda \approx 6$  nm) que é de 2,5 monocamadas. A razão pela qual isto sucede tem a ver com a incerteza de número de planos atómicos efectivamente depositados que aumenta com o respectivo aumento do período de modulação. Analogamente, o desvio padrão da distribuição da largura da interface também partilha esta evolução e consequentemente contribui para o aumento da rugosidade à medida que  $\Lambda$  aumenta.

Ao observarmos a evolução dos parâmetros relativos à desordem estrutural em função do período de modulação na fig. 2.4.11 conclui-se que a rugosidade rms diminui de 2,5 monocamadas para um mínimo de 0,9 monocamadas à medida que o período de modulação atinge o ponto crítico  $\Lambda_c \approx 4$  nm, subindo novamente até 1,9 monocamadas à medida que o período atinge o seu valor mínimo. A explicação prende-se com os factos já descritos na secção 2.2 quando se fez uma análise análoga para o cálculo dos padrões de XRD em altos

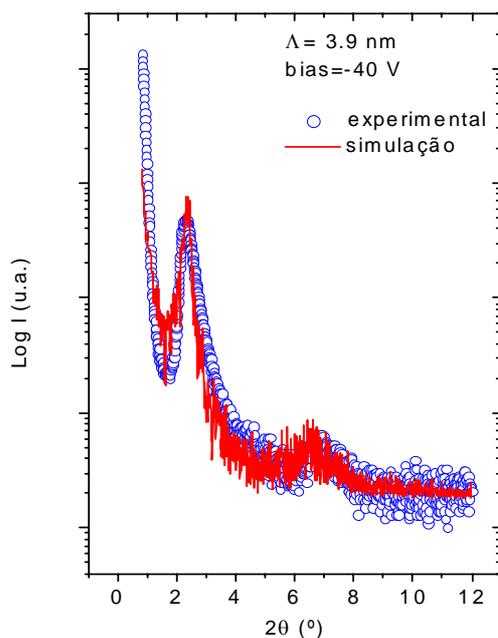
ângulos. Primeiro, à medida que se diminui o período diminui-se também o número de planos atômicos (monocamadas) e conseqüentemente a sua incerteza. O segundo facto a ter em consideração está relacionado com a intermistura que se evidencia quando há perda de modulação química da multicamada à medida que  $\Lambda$  tende para zero. Este aumento gradual da intermistura torna a largura das interfaces mais larga e conseqüentemente contribui para um acréscimo na rugosidade total. Segundo os cálculos obtidos, essa largura de interdifusão na interface pode abranger cerca de 2 monocamadas na situação em que a desordem estrutural é maior. A evolução global da largura de interdifusão é análoga à da rugosidade rms dado ser o parâmetro dominante na eq. 2.4.19.

(a)

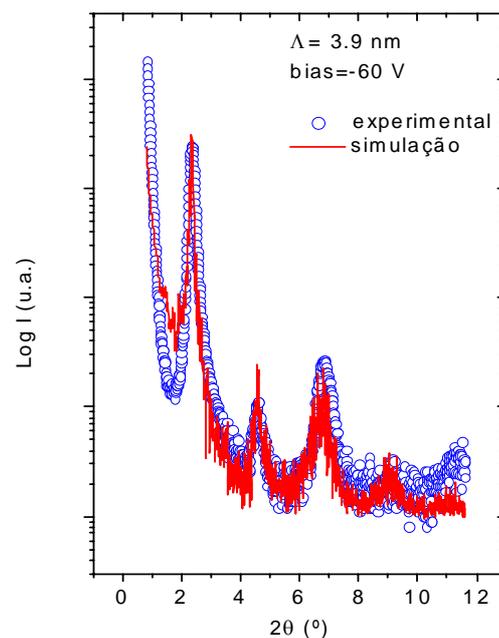


**Figura 2.4.12** – Espectros de XRD em baixos ângulos e respectivas simulações para multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  (250 bicamadas) depositadas em substratos de aço rápido com (a)  $\Lambda=6,2 \text{ nm}$  e um potencial de polarização aplicado ao porta-substratos de  $-100 \text{ V}$ ,  $\Lambda=3,9 \text{ nm}$  e uma polarização de (b)  $-60 \text{ V}$  e (c)  $-40 \text{ V}$ .

(b)



(c)



Na fig. 2.4.12 encontram-se três exemplos da simulação dos espectros experimentais em baixos ângulos para três amostras diferentes em multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  depositadas em substratos de aço rápido. Em todos os casos a simulação ajusta bem a posição dos picos à sua intensidade, bem como a largura a meia altura. Em relação às amostras com período similar (3,9 nm) constata-se que a qualidade interfacial é bastante melhorada ao elevarmos o potencial negativo de  $-40$  V para  $-60$  V, dado que o aumento do bombardeamento iônico induz uma menor rugosidade interfacial e subsequente melhoria na modulação química da multicamada.

## **2.5 – TÉCNICA DE EXAFS**

### **2.5.1 – Introdução**

De modo a se otimizar as propriedades mecânicas das multicamadas de TiAlN/Mo em estudo é fundamental correlacionar as propriedades físicas e mecânicas e perceber as alterações a nível microestrutural que são introduzidas após a formação desta liga. Estas alterações podem ser feitas em escalas diferentes, desde as introduzidas ao nível da microestrutura, às realizadas ao nível atómico.

A difracção por raios-X, por mais versátil que seja, é ineficaz como sonda da ordem local ao nível atómico. Daí que a procura de uma espectroscopia que possibilite a extracção de informação sobre a estrutura de um determinado material, bem como das ligações químicas e do número de coordenação atómica, recaia na técnica EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Esta técnica é uma óptima sonda localizada ao nível atómico capaz de extrair informação detalhada acerca das distâncias interatómicas que separam um determinado átomo central em análise dos seus imediatos vizinhos, o número e natureza destes.

A técnica EXAFS baseia-se no registo de absorção de um determinado átomo e pelos seus vizinhos. Num dado material sólido onde haja absorção pelos seus átomos o coeficiente de absorção dos raios-X,  $\mu(E)$ , apresenta umas oscilações características que funcionam como uma impressão digital do átomo em questão. Estas oscilações são mais complexas quando existem átomos vizinhos de natureza diferente dado que estes funcionam como centros de dispersão da onda associada ao fotoelectrão ejectado (para um determinado  $\lambda$ ) durante a absorção pelo átomo central, interferindo posteriormente essa onda difundida com a primeira. É esta interferência que gera as oscilações no espectro da absorção.

Os máximos de intensidade transmitida presentes neste tipo de espectros são devidos à interferência construtiva e correspondem a uma distância interatómica de um múltiplo de  $\lambda/2$ . Quando os raios-X são sintonizados para uma gama de energias próximas do limiar de absorção do átomo central em análise eliminam-se processos de dispersão múltipla provenientes de átomos vizinhos mais afastados, concentrando-se o estudo nos processos de dispersão simples (retrodispersão).

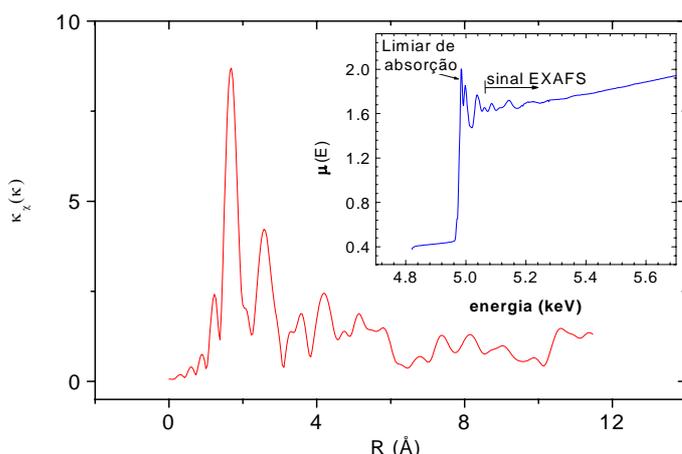
### 2.5.2 – Tratamento do Sinal EXAFS

A variação do coeficiente de absorção de raios-X de um dado átomo pode ser expressa pela seguinte equação:

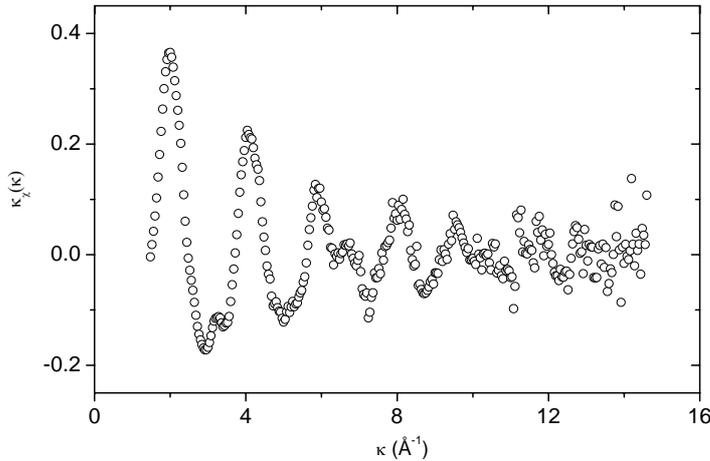
$$\mu(E) = \mu_0(E) \cdot (1 + \chi_t(E)) \tag{Eq. 2.5.1}$$

representando  $\mu_0(E)$  o coeficiente de absorção de gás ideal, daí que a informação do material em análise esteja contida no termo  $\chi_t(E)$  e que o tratamento matemático envolvido nesta técnica tenha o objectivo de estudar essencialmente essa função [30]. Após a aquisição do sinal espectral EXAFS no limiar de absorção, entre 30 a 400 eV desse limiar, calcula-se a sua transformada de Fourier que nos permite obter uma função com distribuição radial como a que se apresenta na fig. 2.5.1 e associado a uma amostra de TiAlN; no interior desta figura encontra-se o espectro de absorção (sinal EXAFS) do qual foi seleccionado a gama de energias correspondentes às primeiras coordenações. Os máximos desta distribuição radial correspondem a esferas de coordenação dos átomos vizinhos. Finalmente obtém-se o sinal EXAFS filtrado ( $\chi_{\kappa}$ ) para a situação simples de apenas um tipo de átomo presente, representado na fig. 2.5.2, e extraído por transformada de Fourier inversa da função de distribuição radial anterior.  $\kappa$  representa o módulo do vector de onda do fotoelectrão, com energia E, podendo ser determinado através de:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(E - E_0)}}{\hbar} \tag{Eq. 2.5.2}$$



**Figura 2.5.1** – Função de distribuição radial obtida através da transformada de Fourier sobre o sinal EXAFS do espectro de absorção de raios-X (gráfico interior) de uma amostra de TiAlN tirado perto do limiar de absorção do Ti.



**Figura 2.5.2** – Sinal EXAFS filtrado, obtido através de transformada de Fourier inversa da função de distribuição radial da fig. 2.5.1.

Na eq. 2.5.2  $E_0$  corresponde à profundidade da banda de condução. A função teórica EXAFS para um modelo de dispersão simples pode ser escrita, simplificando para o caso de uma aproximação a uma onda plana [31], como:

$$\kappa_{\chi}(\kappa) = - \sum_j \frac{Z_j}{R_j^2} |f_j(\pi, \kappa)| e^{-2\sigma_j^2 \kappa^2 - 2R_j/\lambda(\kappa)} \sin(2\kappa R_j + \varphi_j(\kappa)) \quad \text{Eq. 2.5.3}$$

Na equação anterior,  $Z_j$  e  $R_j$  correspondem ao número atômico e à distância interatômica entre um vizinho da esfera de coordenação  $j$  e átomo central excitado, respectivamente; a desordem topológica é tomada em conta no factor de Debye-Waller  $\sigma_j$ , que não é mais do que um desvio padrão da distância interatômica entre um vizinho e o átomo central; os parâmetros  $\varphi(\kappa)$  e  $f_j(\pi, \kappa)$  representam o desfasamento e a amplitude de retrodispersão, respectivamente, sendo a “impressão digital” da natureza química dos vizinhos do átomo central; estes dois últimos parâmetros estão tabelados por McKale [32]; o parâmetro  $\lambda(\kappa)$  está relacionado com o livre percurso médio, por perda de energia através de sucessivas colisões inelásticas, do fotoelectrão dentro de um sólido:

$$\lambda(\kappa) = \frac{\kappa + \eta/\kappa^4}{\Gamma} \quad \text{Eq. 2.5.4}$$

Na expressão anterior  $\Gamma$  e  $\eta$  são parâmetros de ajuste na simulação do espectro EXAFS filtrado, sendo normalmente  $\Gamma \approx 4,5$  eV [33] para este tipo de materiais metálicos. O programa que possibilita o ajuste do espectro EXAFS foi desenvolvido por Michalovicz [34] e permite calcular o coeficiente de absorção em função da energia, extrair o sinal de EXAFS para as diferentes esferas de coordenação bem como filtrá-lo para uma determinada coordenação.

As experiências relativas à técnica de EXAFS decorreram na estação experimental XAS 1 da linha D42 do anel DCI do laboratório de radiação electromagnética (LURE) de Orsay, França. Na tabela seguinte estão alguns dados experimentais referentes à radiação de sincrotrão utilizada com esta técnica.

**Tabela 2.5.1** – Dados experimentais referentes à técnica de EXAFS.

limiar de absorção	Ti-K
monocromador	Si (331)
energia	1,85 GeV
corrente típica	220 mA
tempo de aquisição por passo	0,2 s
passo energético	2 eV

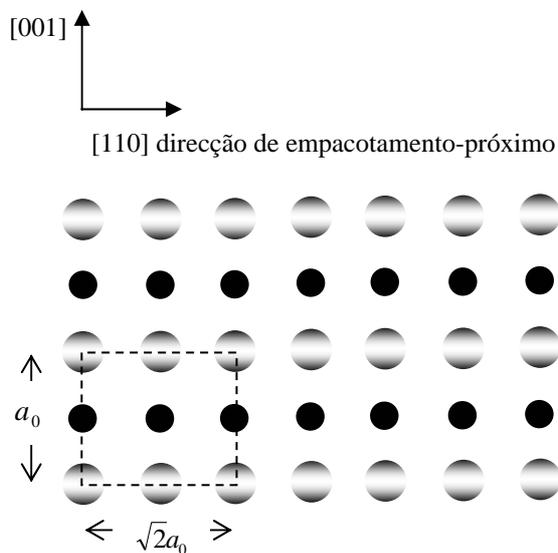
Na fig. 2.5.3 está representada uma célula cúbica de faces centradas (fcc – notação mais usual) correspondente ao TiAlN. Nesta estrutura cristalina todas as posições octaédricas estão ocupadas por átomos de azoto (esferas escuras) enquanto as restantes posições (esferas claras) simbolizam átomos de titânio (ou de alumínio, por substituição). Todas as posições octaédricas estão ocupadas, sendo o número de coordenação de átomos de N em volta de Ti (ou Al) igual a 6, o mesmo que o número de coordenação de átomos de Ti (ou Al) em volta de N. Os compostos TiN, TiAlN, AlN não são verdadeiramente cerâmicos covalentes mas sim parcialmente dado que possuem um carácter de ~43% de ligação iónica [35].



**Figura 2.5.3** – A estrutura cristalina do TiAlN é cúbica de faces centradas (fcc), na qual todas as posições octaédricas estão ocupadas por átomos de azoto (esferas escuras) enquanto as restantes posições (esferas claras) simbolizam átomos de titânio (ou de alumínio, por substituição) [35].

De modo a facilitar a visualização das posições atómicas torna-se útil a examinação de determinados planos cristalográficos. Na fig. 2.5.4 está ilustrado o plano (110) da estrutura fcc do TiAlN (baseada na estrutura tipo NaCl B1), na qual uma fila de átomos de azoto (esferas escuras) corresponde a uma fila de posições octaédricas com uma distância

interplanar de metade do tamanho da célula unitária ( $a_0$ ). A direcção de empacotamento-próximo mostrada corresponde à menor distância entre átomos de Ti (ou Al), esferas claras, e encontra-se num plano de empacotamento-próximo, que no caso de estruturas fcc é (111). O sistema de escorregamento,  $\{111\}\langle 110\rangle$ , é assim formado pela família de planos de escorregamento  $\{111\}$ , correspondente aos planos de maior densidade atómica, ou maior espaçamento, e a direcção de escorregamento corresponde aquela de maior empacotamento,  $\langle 110\rangle$ . Dado que os planos de maior densidade atómica são também os mais espaçados na estrutura cristalina, a resistência ao escorregamento é normalmente inferior nestes.



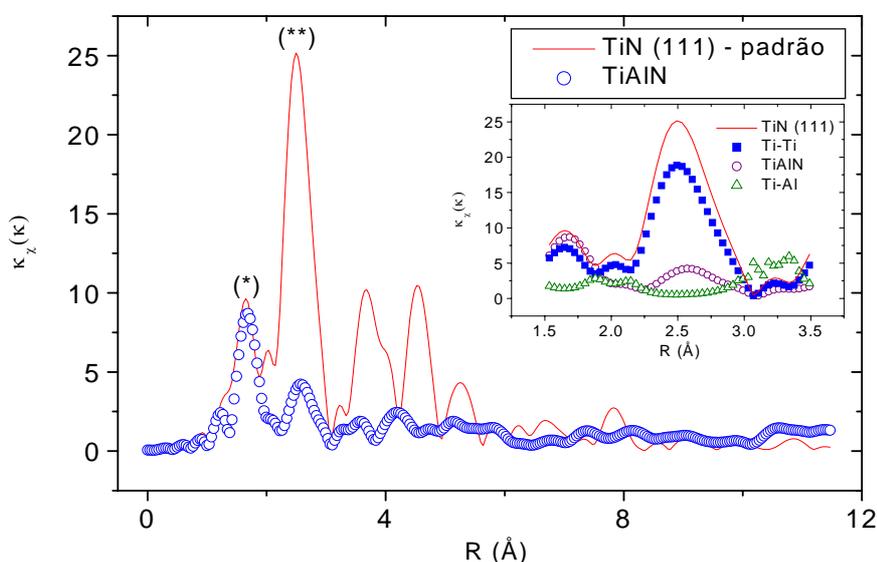
**Figura 2.5.4** – Plano cristalino (110) da estrutura fcc do TiAlN (tipo NaCl B1). A direcção  $\langle 110\rangle$  corresponde à de empacotamento-próximo. As esferas escuras correspondem ao N enquanto as claras ao Ti (ou de Al, por substituição) [35].

### 2.5.3 – Resultados experimentais da técnica de EXAFS

A espectroscopia EXAFS foi utilizada de modo a sondar localmente ao nível atómico a natureza química das ligações do TiAlN bem como a coordenação existente. A partir destes dados foi fácil chegar à composição do TiAlN e comparar com a mesma obtida por RBS.

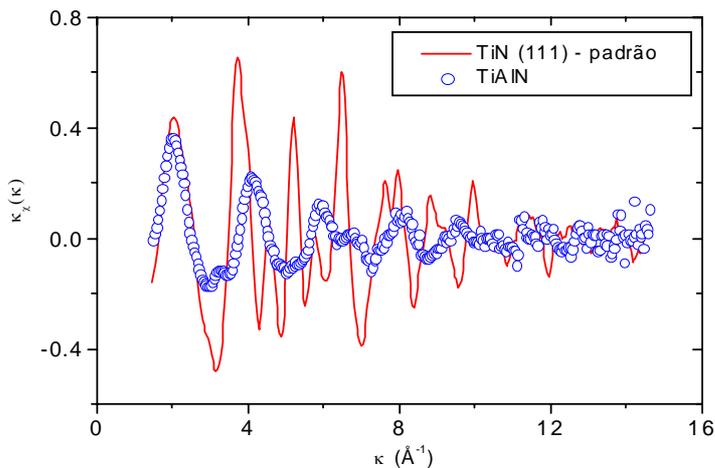
Na fig. 2.5.5 encontra-se a transformada de Fourier de um espectro de EXAFS referente a uma amostra de TiAlN produzida nas condições mais usuais das que foram utilizadas nas multicamadas de TiAlN/Mo, bem como um espectro de uma amostra padrão de TiN. Neste gráfico (\*) assinala o máximo correspondente aos primeiros vizinhos de Ti que são os átomos de azoto (N). A coincidência do pico experimental com o do padrão leva-nos a crer que as ligações Ti-Al-N são semelhantes às da estrutura cúbica de faces centradas do TiN. O segundo máximo (\*\*) é relativo aos segundos vizinhos, i.e. à ligação Ti-Ti, que de um

padrão previamente estudado de TiN (111) corresponde a 2,15 Å. A concordância da posição do pico de TiAlN com o padrão de TiN leva-nos a concluir que de facto as ligações químicas da segunda esfera de coordenação no TiAlN correspondem a ligações de átomos Ti-Ti e Ti-Al, eliminando a hipótese da formação de AlN com estrutura hexagonal dado que o pico deveria surgir numa posição inferior a 2 Å. Apesar da concordância de posições deste máximo a sua intensidade é bastante inferior ao do padrão. A razão pela qual isto sucede prende-se com o facto que na eq. 2.5.3 as ligações Ti-Ti e Ti-Al estão em oposição de fase, o que leva a que o sinal do segundo máximo seja diminuído por esta interferência destrutiva.

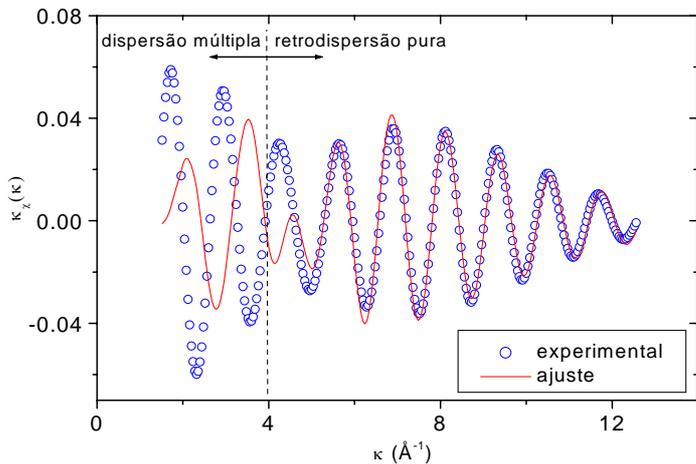


**Figura 2.5.5** – Transformada de Fourier de um espectro EXAFS para uma amostra de TiAlN tirado perto do limiar de absorção do Ti. Como comparação pode-se ver o correspondente espectro para um padrão de TiN (111). O primeiro máximo da esquerda (\*) é atribuído à primeira esfera de coordenação relativa às ligações Ti-N e TiAl-N, enquanto que o segundo máximo (\*\*) é relativo às coordenações Ti-Ti e Ti-Al. No interior do gráfico encontra-se um outro alusivo à interferência destrutiva entre as fases de  $\varphi_{\text{Ti-Ti}}$  e  $\varphi_{\text{Ti-Al}}$ .

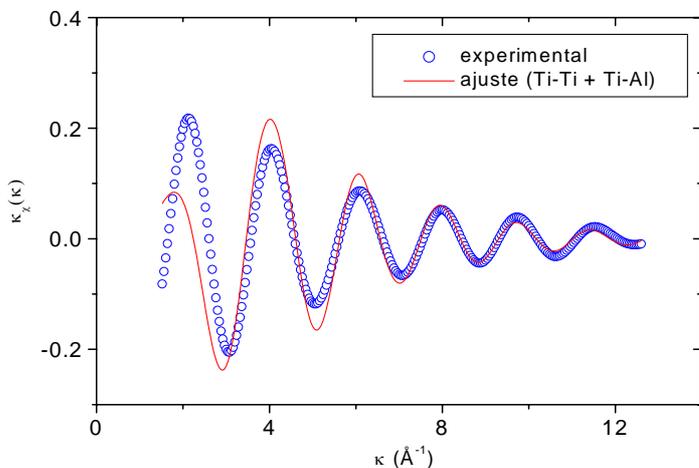
Na fig. 2.5.6 encontra-se o espectro EXAFS filtrado obtido por transformação inversa de Fourier do espectro experimental encontrado na fig. 2.5.5 e associado ao TiAlN. De modo a obterem-se parâmetros estruturais como o número de coordenação dos átomos de Ti e Al numa célula cúbica bem como a composição do TiAlN efectua-se uma simulação ao espectro experimental. Dado que a informação que pretendemos é essencialmente referente aos primeiros vizinhos teremos que eliminar do espectro experimental a contribuição das esferas de coordenação mais afastadas e que originam fenómenos de dispersão múltipla. Na fig. 2.5.7 pode-se ver uma simulação para o espectro total, porém o ajuste só traz informação proveitosa quando só for seleccionada a contribuição da retrodispersão pura (fig. 2.5.8).



**Figura 2.5.6** – Sinal EXAFS filtrado, obtido através de transformada de Fourier inversa da função de distribuição radial, representada na fig. 2.5.5, para um padrão de TiN e para uma amostra de TiAlN.



**Figura 2.5.7** – Simulação do espectro de EXAFS experimental da fig. 2.5.6, associado a uma amostra de TiAlN, no qual tanto a contribuição do fenômeno de dispersão múltipla como a contribuição de retrodispersão pura está presente.



**Figura 2.5.8** – Simulação do espectro de EXAFS experimental da fig. 2.5.6, associado a uma amostra de TiAlN, no qual a contribuição do fenômeno de dispersão múltipla foi retirada permanecendo somente a contribuição de retrodispersão pura das ligações entre Ti-Ti e Ti-Al.

Na tabela 2.5.2 estão apresentados os parâmetros extraídos do ajuste ao espectro EXAFS experimental da amostra de TiAlN perto do limiar de absorção do Ti e que se encontra ilustrado na fig. 2.5.8. Estes resultados confirmam a fase cristalina fcc tipo TiN onde átomos de Al substituem outros de Ti. Pelas distâncias interatômicas entre os segundos vizinhos ( $R_j$ ) pode-se calcular o parâmetro de rede:

$$a = R_j \sqrt{2} \quad \text{Eq. 2.5.5}$$

Os parâmetros de rede calculados (4,14 Å) são inferiores quer ao valor deduzido experimentalmente por XRD para o TiAlN (4,17 Å), quer ao valor tabelado para o TiN (4,24 Å) [16,17], dado que o átomo de Al é menor do que o de Ti e ao ser incorporado na célula unitária do TiN diminui o seu parâmetro de rede. Em relação ao valor experimental obtido por XRD, o parâmetro de rede calculado é cerca de 2% menor, porém enquadrado dentro do seu desvio padrão ( $\sigma_{\text{Ti-Ti}}$  e  $\sigma_{\text{Ti-Al}}$ ). A soma dos números de coordenação calculados ( $N_j$ ) dá 12, que é o número de coordenação total dentro de uma célula fcc. Através dos números de coordenação calculados e das distâncias ao átomo central é fácil chegar à composição de (Ti,Al)N, sabendo de antemão que (Ti,Al) e N são estequiométricos. Assim, e fazendo 5,2/12 e 6,8/12 temos:  $\text{Ti}_{0,43}\text{Al}_{0,57}\text{N}$ . Esta composição está próxima da obtida por RBS ( $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  – como se vai ver mais à frente na secção 2.6), estando as diferenças dentro das margens de erro das técnicas utilizadas.

**Tabela 2.5.2** – Resultados obtidos da simulação de um sinal EXAFS de TiAlN (fig. 2.5.8).

número de 2ºs vizinhos Ti de um átomo central de Ti ( $R_{\text{Ti-Ti}}$ )	5,2
número de 2ºs vizinhos Al de um átomo central de Ti ( $R_{\text{Ti-Al}}$ )	6,8
parâmetro Debye-Waller do Ti ( $\sigma_{\text{Ti-Ti}}$ )	0,079 Å
parâmetro Debye-Waller do Al ( $\sigma_{\text{Ti-Al}}$ )	0,089 Å
distância interatômica dos 2º vizinhos de Ti-Ti	2,93 Å
distância interatômica dos 2º vizinhos de Ti-Al	2,94 Å
parâmetro de simulação $\Gamma_{\text{Ti-Ti}}$	3,8 eV
parâmetro de simulação $\Gamma_{\text{Ti-Al}}$	3,8 eV
parâmetro de simulação $E_0$ de Ti-Ti	3,94 eV
parâmetro de simulação $E_0$ de Ti-Al	5,9 eV
parâmetro de rede calculado	4,14 Å
parâmetro de rede deduzido por XRD	4,17 Å
parâmetro de rede conhecido para o TiN	4,24 Å
composição deduzida por EXAFS	$\text{Ti}_{0,43}\text{Al}_{0,57}\text{N}$
composição deduzida por RBS	$\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$

## **2.6 – RETRODISPERSÃO DE RUTHERFORD**

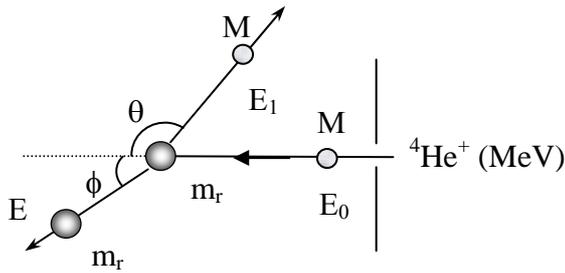
### **2.6.1 – Introdução**

De modo a complementar a análise estrutural das várias amostras produzidas para este trabalho, foi utilizada a técnica de retrodispersão de Rutherford (RBS). Esta técnica permitiu a determinação da composição das multicamadas de TiAlN/Mo após a deposição, bem como estudar os perfis de concentração em profundidade.

Esta técnica é actualmente muito utilizada no estudo da composição das camadas mais superficiais de diversos materiais sólidos. Quando se faz incidir um feixe monoenergético de iões positivos num sólido, parte destes sofrem grandes alterações na sua trajectória e energia, devido às sucessivas colisões com os átomos da amostra em análise [36]. Assim, ao longo da sua trajectória os iões vão perdendo energia, consequência das colisões inelásticas com electrões que originam processos de excitação electrónica e a ionização dos átomos da amostra, e ainda através de colisões elásticas de pequenos ângulos com os núcleos dos átomos. Apesar de haver bombardeamento de uma superfície, não se verifica ejeção significativa de átomos da amostra durante o processo. Este facto deve-se à energia das partículas ser da ordem de 1-2 MeV, daí considerar-se o RBS como uma técnica não destrutiva. O estudo relativo à composição da amostra é basicamente obtido a partir da análise das partículas dispersas segundo ângulos superiores a  $90^\circ$ , em relação à direcção de incidência; tendo como ponto de partida as diferenças de energia devidas às sucessivas colisões. De entre as várias técnicas de análise que actualmente se conhecem, a técnica de RBS será provavelmente a de mais fácil compreensão e aplicação, pelo facto de se basear na dispersão elástica num campo de forças central.

### **2.6.2 – Factor Cinemático**

Consideremos um ião de massa  $M$  e energia  $E_0$  que incide numa superfície de uma amostra. Ao colidir elasticamente com um átomo superficial com massa  $m_r$  do alvo resulta um processo de retrodispersão do primeiro associado a uma diminuição da sua energia para um valor  $E_1$ , como se pode observar no diagrama da fig. 2.6.1.



**Figura 2.6.1** – Processo de retrodispersão onde intervém um projectil de massa  $M$  com energia  $E_0$  que colide elasticamente com uma partícula do alvo de massa  $m_r$  que está inicialmente em repouso.

Esta colisão, insensível à configuração electrónica e tipo de ligação química dos átomos da amostra, depende das massas e energias envolvidas. Como consequência dos princípios da conservação de energia e momento linear, obtemos:

$$\frac{1}{2}Mv_0^2 = \frac{1}{2}Mv_1^2 + \frac{1}{2}m_r v_2^2 \quad \text{Eq. 2.6.1}$$

$$Mv_0 = Mv_1 \cos \theta + m_r v_2 \cos \phi \quad \text{em } xx' \quad \text{Eq. 2.6.2}$$

$$0 = Mv_1 \sin \theta - m_r v_2 \sin \phi \quad \text{em } yy' \quad \text{Eq. 2.6.3}$$

eliminando  $\phi$  e  $v_2$ , determina-se a razão entre as velocidades da partícula retrodispersa:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{\pm \sqrt{m_r^2 - M^2 \sin^2 \theta} + M \cos \theta}{M + m_r} \quad \text{Eq. 2.6.4}$$

A razão entre as energias das partículas incidentes para  $m_r > M$ , será:

$$\frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{M \cos \theta + \sqrt{m_r^2 - M^2 \sin^2 \theta}}{M + m_r} \right)^2 \quad \text{Eq. 2.6.5}$$

onde  $\theta$  representa o ângulo de dispersão no referencial do laboratório.

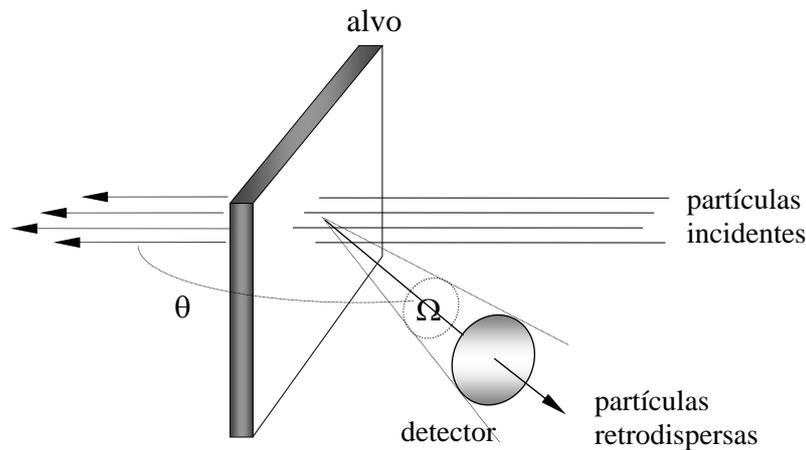
Para uma combinação particular de  $M$ ,  $m_r$  e  $\theta$ , a expressão anterior permite relacionar a energia da partícula incidente com a energia correspondente com que abandona o material:

$$E_1 = K_i \cdot E_0 \quad \text{Eq. 2.6.6}$$

onde  $K_i$  representa o factor cinemático para um elemento  $i$ . A energia após a retrodispersão é determinada unicamente a partir das massas das partículas incidentes, massa do alvo e do ângulo de dispersão  $\theta$ . Estas expressões permitem-nos determinar a massa do núcleo dispersor, uma vez conhecida a energia das partículas retrodispersas numa dada direcção, e consequentemente identificá-lo.

### 2.6.3 – Secção Eficaz de Dispersão

Numa experiência de RBS as partículas incidentes num alvo são retrodispersas segundo um ângulo  $\theta$ , com a configuração do esquema da fig. 2.6.2. Algumas destas partículas retrodispersas vão atingir um detector que por sua vez cria um impulso cuja amplitude será proporcional à energia das partículas detectadas, possibilitando desta maneira a medição directa dessa energia envolvida.



**Figura 2.6.2** – Esquema de uma experiência de dispersão, demonstrando o conceito de secção transversal de dispersão.  $\theta$  representa o ângulo de retrodispersão enquanto que  $\Omega$  designa o ângulo sólido de dispersão.

O equipamento electrónico processador associado ao sistema de detecção trata o impulso, havendo um analisador multicanal responsável pela contagem das partículas que atingem o detector, em função da sua energia. A probabilidade das partículas incidentes serem dispersas segundo uma dada direcção, através de um determinado ângulo sólido de dispersão  $\Omega$ , é dada pela secção diferencial de Rutherford ( $d\sigma/d\Omega$ ):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{ZZ_r q_e^2}{2E_0 \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left( \sqrt{1 - \left( \frac{M}{m_r} \sin \theta \right)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left( \frac{M}{m_r} \sin \theta \right)^2}} \quad \text{Eq. 2.6.7}$$

Os termos  $Z$  e  $Z_r$  representam, respectivamente, os números atómicos da partícula incidente e da partícula do alvo;  $q_e$  representa a carga do electrão e  $E_0$  a energia da partícula incidente.

Ao fim de uma determinada contagem  $Q_D$  de partículas detectadas para um dado número  $Q$  de partículas incidentes no alvo da fig. 2.6.2, e tendo em conta a probabilidade de ocorrência de uma colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, pode-se determinar o número de átomos no alvo por unidade de área ( $N_s$ ). Para um alvo fino de espessura  $\Delta t$ , com  $N$  átomos/cm<sup>3</sup>:

$$N_s = N\Delta t \quad \text{Eq. 2.6.8}$$

Para uma determinada geometria de detecção ( $\theta$ =constante), com o mesmo tipo de partículas incidentes, e para o caso dos elementos do alvo possuírem uma massa muito superior à das partículas incidentes ( $m_r \gg M$ ), temos que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left( \frac{Z_r}{E_0} \right)^2 \quad \text{Eq. 2.6.9}$$

Da equação anterior conclui-se que o rendimento será aproximadamente proporcional ao quadrado do número atómico dos elementos do alvo, permitindo deste modo quantificar a composição da amostra a partir do rendimento experimental.

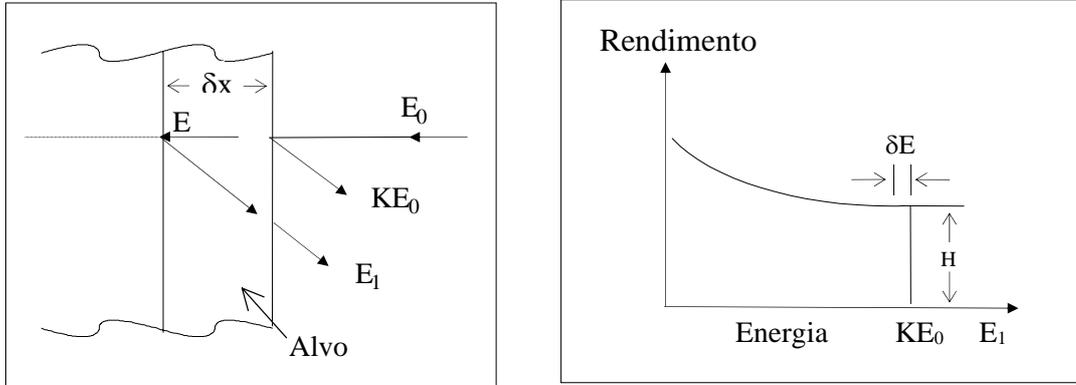
#### **2.6.4 – Altura de um Espectro RBS**

A altura  $H$  de um espectro RBS de uma amostra espessa e homogénea, ou seja, o número de contagens registadas pelo analisador multicanal correspondente à superfície da amostra, é dada por:

$$H = QN \frac{\delta x}{\cos \theta_1} \sigma(\theta) \Omega \quad \text{Eq. 2.6.10}$$

onde  $Q$  representa o número de partículas incidentes que atingem o alvo,  $N$  a densidade volumica de átomos do alvo e  $\delta x$  a espessura da região superficial no alvo à qual ocorre a retrodispersão; correspondente a um intervalo em energia ( $\delta E$ ) no espectro RBS, como está exposto na fig. 2.6.3.  $\delta E$  está associado à largura energética de cada canal. O termo  $\sigma(\theta)$  representa o valor médio da secção eficaz de dispersão, calculada para o ângulo sólido finito do detector  $\Omega$ , enquanto que  $\theta_1$  denomina o ângulo entre a direcção de incidência e a normal à superfície no alvo (num caso de incidência normal  $\theta_1=0^\circ$ ). A espessura  $\delta x$  é dada pela eq. 2.6.11, onde  $[\epsilon]$  representa a secção eficaz de paragem.

$$\delta x = \frac{1}{N} \frac{\delta E}{[\varepsilon]} \quad \text{Eq. 2.6.11}$$



**Figura 2.6.3** – Esquema simplificado da energia com que as partículas incidentes numa amostra atingem o detector, quando são retrodispersas numa região superficial de espessura  $\delta x$ .

Assim, para uma amostra sólida e espessa constituída por um ou mais elementos, a altura do sinal obtido para o elemento  $i$  é vulgarmente apresentada na forma:

$$H_i = Q \Omega \sigma_i \frac{\delta E}{[\varepsilon]_i^c} \frac{N_i^c}{N^c} \quad \text{Eq. 2.6.12}$$

O quociente  $N_i^c/N^c$  corresponde ao número de átomos do elemento  $i$  presente em cada molécula da amostra e  $[\varepsilon]_i^c$  é a secção eficaz de paragem na amostra para o caso do projectil ter sido retrodisperso por um átomo do elemento  $i$ . Assim, para dois elementos teremos:

$$\frac{H_i}{H_j} = \frac{\sigma_i}{\sigma_j} \frac{[\varepsilon]_j^c}{[\varepsilon]_i^c} \frac{N_i^c}{N_j^c} \quad \text{Eq. 2.6.13}$$

Tendo em conta que a razão  $[\varepsilon]_j^c/[\varepsilon]_i^c \approx 1$  [37] e  $\sigma \approx \left( \frac{Z \cdot Z_r \cdot e^2}{4E_0} \right)^2 \left( \sin \frac{\theta}{2} \right)^{-4}$  [38], vem:

$$\frac{N_i^c}{N_j^c} \approx \frac{H_i}{H_j} \frac{Z_j^2}{Z_i^2} \quad \text{Eq. 2.6.14}$$

Nos casos mais simples podemos obter a composição da amostra a partir desta razão.

### 2.6.5 – Perdas de Energia

Na secção seguinte vai-se tentar explicar os processos de perda de energia verificados na dispersão de uma partícula em profundidade. Quando iões leves tais como  $^4\text{He}^+$  penetram no interior de um alvo, estes perdem energia gradualmente através colisões inelásticas com electrões, dando lugar a processos de excitação e ionização, e colisões elásticas de pequenos ângulos com os núcleos do alvo.

É possível quantificar a quantidade de energia perdida por unidade de comprimento ( $dE/dx$ ) pelo poder de paragem, que dependerá essencialmente do tipo e velocidade do projectil, bem como da densidade e da composição da amostra em análise. Em virtude dos processos dominantes de perda de energia por parte das partículas incidentes serem devidos às referidas interacções com os electrões ou a dispersões de pequenos ângulos com os núcleos, poderemos decompor o poder de paragem em duas contribuições: o poder de paragem electrónico e o poder de paragem nuclear. Para o caso de iões leves com energias de poucos MeV, a travagem será praticamente devida às interacções com os electrões. O poder de paragem pode ser calculado para cada material, recorrendo a uma expressão semi-empírica ajustada aos dados experimentais existentes, com uma precisão de cerca de 5% no caso de partículas  $\text{He}^+$  e 7% no caso dos protões. Dado que a perda de energia depende do número de interacções (que por sua vez depende do número total de átomos e não da densidade de empacotamento dos átomos), ao considerarmos que um projectil atravessa dois alvos com o mesmo número de átomos por unidade de área, mas com densidades volúmicas diferentes, a energia perdida por esse projectil será a mesma. Como nestes casos o produto  $N\Delta t$  é igual para os dois alvos, é usual exprimir-se a quantidade de material por unidade de área ou o número de átomos por unidade de área, que os projecteis atravessam durante a perda de energia  $\Delta E$  para o material do alvo, ou seja na forma  $\rho\Delta t$  ou  $N\Delta t$ .

Esta perda de energia normalmente aparece através de uma expressão diferencial:  $dE/dx$  ( $\text{eV}/\text{Å}$ ) ou  $1/N(dE/dx)$  ( $\text{ev cm}^2$ ). Uma partícula que incide numa amostra com uma energia  $E_0$ , atingirá uma profundidade  $x$  com uma energia  $E$  dada por:

$$E = E_0 - \int_0^{x/\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} dx \quad \text{Eq. 2.6.15}$$

Se a partícula possuir uma energia  $E$  a uma profundidade  $x$ , a sua energia imediatamente após a colisão será  $KE$ . No seu trajecto em direcção à superfície perderá também energia, atingindo a superfície com a energia:

$$E_1 = KE - \int_0^{x/\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} dx \quad \text{Eq. 2.6.16}$$

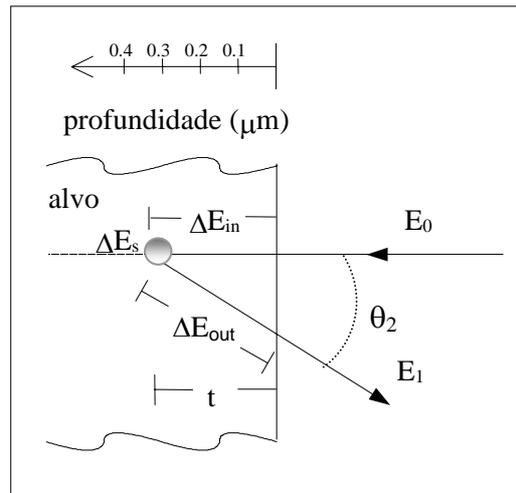
onde  $\theta_2$  representa o ângulo entre a trajectória de saída e a normal à superfície do alvo.

No caso de valores pequenos de perda de energia o poder de paragem permanece praticamente constante, pelo que as equações anteriores podem-se rescrever da seguinte forma:

$$E_0 - E = \Delta E_{IN} = \frac{x}{\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad \text{Eq. 2.6.17}$$

$$KE - E_1 = \Delta E_{OUT} = \frac{x}{\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} \quad \text{Eq. 2.6.18}$$

Nas expressões anteriores  $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}$  e  $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0}$  representam os poderes de paragem para os percursos de entrada e saída e  $\Delta E_{IN}$  e  $\Delta E_{OUT}$  representam as perdas de energia para os percursos de entrada e saída, respectivamente. Este formalismo está presente na figura 2.6.4:



**Figura 2.6.4** – Esquema das perdas de energia verificadas na dispersão de uma partícula a uma profundidade  $x$ . A sequência será: perda de energia no percurso de entrada,  $\Delta E_{IN}$ ; perda de energia na dispersão elástica,  $\Delta E_S$ ; e perda de energia no percurso de saída,  $\Delta E_{OUT}$ .

Com base neste formalismo, a energia das partículas ao abandonar o alvo será:

$$E_1 = KE - \Delta E_{OUT} = K(E_0 - \Delta E_{IN}) - \Delta E_{OUT} \quad \text{Eq. 2.6.19}$$

Concluindo, a diferença de energia entre partículas dispersas à superfície do alvo e a uma profundidade  $x$  será então:

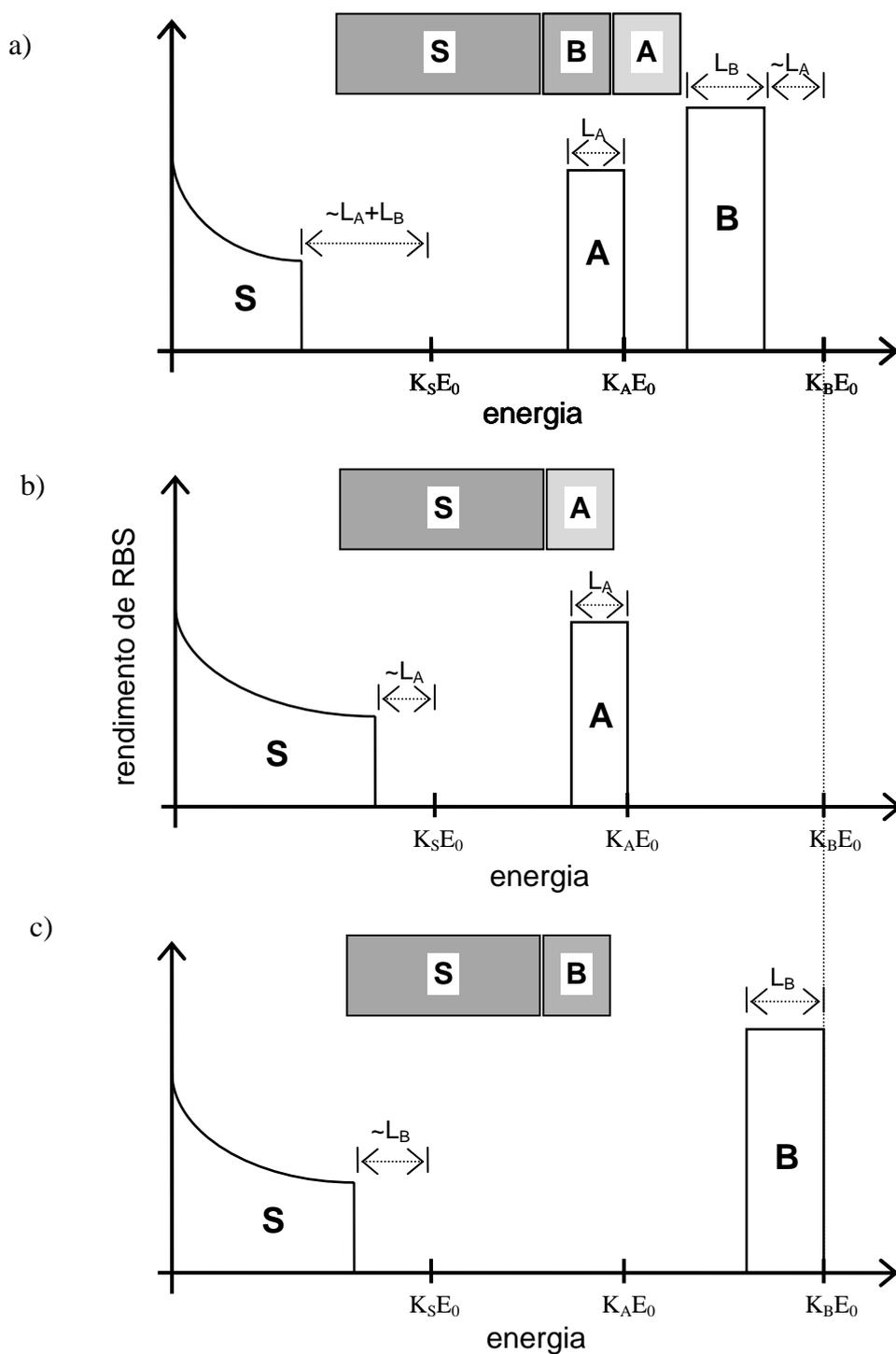
$$\Delta E = KE_0 - E_1 = K\Delta E_{IN} + \Delta E_{OUT} \quad \text{Eq. 2.6.20}$$

### **2.6.6 - Espectro em Energia de Revestimentos Monoelementares em Multicamadas**

No caso de uma amostra constituída por várias camadas, o espectro de retrodispersão da camada superficial não é afectado pelas camadas subsequentes, excepto quando há sobreposição dos espectros. Deste modo, para esse filme teremos uma barreira cuja largura está relacionada com a espessura dessa camada superficial e da geometria da detecção. Relativamente às outras camadas subsequentes à superficial, esta pode ser vista como um material absorvedor que reduz a energia das partículas incidentes, assim como a dos projectéis retrodispersos que vão atingir o detector.

Na fig. 2.6.5 - a) está esquematizado um espectro de RBS para uma bicamada de material A/B assente num substrato S. Nesta situação, na técnica de RBS, é sempre conveniente que a massa dos átomos componentes do substrato seja significativamente inferior à massa dos átomos dos elementos A e B. O sinal correspondente ao elemento A surge para a energia  $K_A E_0$ , porém os sinais correspondentes aos elementos B aparecem desviados para energias menores, relativamente ao valor de  $K_B E_0$ . Este facto deve-se à energia perdida na camada superficial A. O sinal correspondente ao substrato (S) aparece ainda mais desviado, relativamente ao valor de  $K_S E_0$ , pois agora as partículas incidentes retrodispersas pelo elemento S perdem energia ao atravessar as camadas A e B.

De modo a ilustrar estes pontos discutidos no parágrafo anterior, na fig. 2.6.5 - b) está representado o espectro de uma amostra sem a camada B, onde o sinal de A permanece inalterável, já que o espectro da camada superficial não é influenciado pelas camadas subsequentes (ausentes). Adicionalmente, o sinal de S aparece menos desviado relativamente a  $K_S E_0$ , pois agora as partículas incidentes retrodispersas pelo substrato só perdem energia ao atravessar o material A.

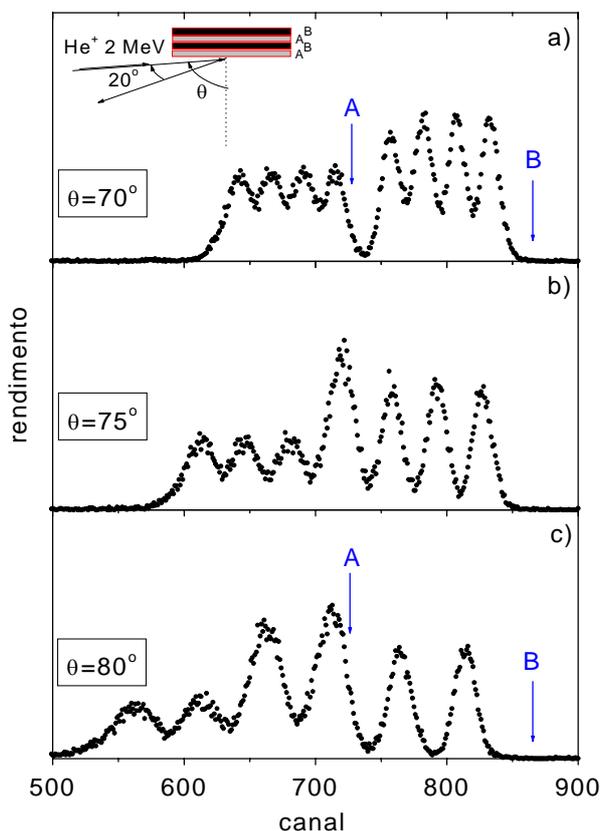


**Figura 2.6.5** – a) Representação esquemática de um espectro de retrodispersão relativo a uma bicamada de material A/B sobre um substrato S. O elemento B é o mais pesado, o A tem uma massa intermédia e S é o mais leve; b) esquema do espectro de RBS associado à amostra sem a camada intermédia B; c) esquema alusivo ao espectro de RBS da amostra sem a camada superficial A.  $L_A$  e  $L_B$  são as larguras dos sinais do absorvedor A e B, respectivamente.

No caso de uma amostra de onde é retirada a camada A, então o sinal de B já aparece a  $K_B E_0$  porque B está à superfície. Em primeira aproximação, os sinais de B e S estão

desviados para energias superiores (relativamente ao espectro mostrado na fig. 2.6.5 - a) de um valor aproximadamente igual à largura do sinal do absorvedor A; este último pormenor está descrito na fig. 2.6.5 - c).

Na fig. 2.6.6 estão presentes três espectros de RBS experimentais obtidos para uma amostra hipotética somente com quatro bicamadas, para diferentes ângulos de inclinação ( $\theta$ ):  $70^\circ$ ,  $75^\circ$  e  $80^\circ$ . Como a camada superficial é relativa ao material A, o sinal correspondente a esse material aparece para a energia  $K_A E_0$ . O sinal correspondente ao material B existente na primeira bicamada aparece desviado, no sentido de menores energias, relativamente ao valor de  $K_B E_0$ ; este desvio é aproximadamente igual à energia perdida na primeira camada de A. O sinal correspondente ao material A existente na segunda bicamada está agora desviado relativamente ao valor de  $K_A E_0$ , devido à energia que é dissipada na primeira bicamada.



**Figura 2.6.6** – Espectros de RBS para uma multicamada A/B com 4 bicamadas, para diferentes ângulos de inclinação do filme: a)  $70^\circ$ , b)  $75^\circ$  e c)  $80^\circ$ . A camada superior corresponde ao material A.

A resolução em profundidade ( $\delta x$ ) é um factor determinante na análise destas multicamadas. Este parâmetro está relacionado com a espessura mínima para a qual a técnica possui sensibilidade para detectar alterações na evolução da composição com a profundidade. A resolução em profundidade é dada por:

$$\delta x = \frac{\sigma E}{[\bar{S}]} \quad \text{Eq. 2.6.21}$$

onde  $\sigma E$  é a resolução em energia do sistema experimental, i.e. a separação mínima em energia entre dois picos de modo que ainda identificáveis,  $[\bar{S}]$  é o factor de perda de energia. No caso da incidência normal, e para os materiais em estudo, a resolução em profundidade é de ~12 nm.

Utilizando uma geometria de detecção de incidência rasante, como a esquematizada na fig. 2.6.6 - a), é possível aumentar o trajecto das partículas (fig. 2.6.6 - b e c), em cada uma das camadas e ao mesmo tempo aumentar a energia perdida. O aumento da energia perdida tem como consequência um aumento da largura dos sinais correspondentes aos materiais A e B, bem como um aumento dos desvios dos sinais correspondentes a cada uma das camadas.

A optimização da resolução em profundidade é feita minimizando  $\sigma E$  e aumentando  $[\bar{S}]$ ; o factor de perda de energia é normalmente maximizado através da inclinação da amostra, utilizando para o efeito geometrias de incidência rasante. A utilização destas geometrias permite a obtenção de resoluções em profundidade entre os 2 e 5 nm. Por exemplo, para  $\theta_1 = 85^\circ$  ( $1/\cos\theta_1 = 11,5$ ) o trajecto das partículas dentro de cada uma das camadas é aumentado de um factor de 11,5. Por outro lado, o termo  $\sigma E$  aumenta rapidamente com a profundidade, pelo que a resolução em profundidade optimizada só é conseguida para as primeiras camadas. Deste modo os resultados obtidos na análise das multicamadas referem-se essencialmente às duas primeiras bicamadas constituintes da multicamada.

### 2.6.7 – Equipamento utilizado em RBS

O Equipamento de RBS utilizado está instalado no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) de Sacavém (ver fig. 2.6.7) [39]. Os iões usados neste tipo de análise são acelerados a partir da alta voltagem gerada por um acelerador do tipo Van de Graaff, sendo posteriormente focados e colimados ao entrarem numa zona vulgarmente denominada por tubo do feixe. A selecção em energia dos iões é efectuada por intermédio de um campo magnético, que os dispersa geometricamente de acordo com as suas massas e energia. Os iões retrodispersos são analisados posteriormente com respeito à sua energia, por meio de um detector de barreira de superfície com uma resolução em energia de 14 keV (ângulos de retrodispersão de  $140^\circ$ ) e de 18 keV (ângulos de retrodispersão de  $180^\circ$ ).



**Figura 2.6.7** – Acelerador Van de Graaff existente no ITN em Sacavém.

### **2.6.8 – Resultados experimentais de RBS**

De modo a possibilitar um melhoramento na resolução em profundidade e subsequentemente na sensibilidade da técnica RBS utilizaram-se incidências rasantes quer para os iões de entrada quer para os de saída. As simulações dos espectros de RBS foram realizadas com dois códigos diferentes. O primeiro, denominado RUMP Code [40], permite calcular a composição do revestimento através da análise quantitativa da percentagem atómica de cada elemento constituinte da multicamada, bem como da espessura de cada camada. O segundo, IBA DataFurnace Code [41,42], é um complemento do primeiro tendo a vantagem que agora a rugosidade é um parâmetro de simulação que é explicitamente tido em conta devido à aparente resolução em energia em função da profundidade.

Ao empregarem-se as densidades deduzidas dos filmes monolíticos de TiAlN ( $9,9 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>2</sup>) e Mo ( $6,4 \times 10^{22}$  átomos/cm<sup>2</sup>) nas simulações é possível avaliar o período de modulação e a espessura relativa das camadas.

## CAPÍTULO 3 – IMAGEM DE SUPERFÍCIE E DE SECÇÃO DE CORTE

### 3.1 – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA

#### 3.1.1 – Introdução

O primeiro microscópio de efeito de túnel a ser construído foi o desenvolvido por Binning e Roher em 1982 [1]. A novidade então possibilitava o estudo não-destrutivo de superfícies de materiais com uma resolução à escala atômica nunca antes vista. A técnica residia na realização de um varrimento da superfície de uma amostra através de linhas paralelas que depois formavam a imagem topográfica da amostra. O sensor, ou ponta, utilizado era revolucionário devido à sua dimensão e construção. Este sistema foi o precursor dos mais recentes microscópios de força atômica (AFM) utilizados na maior parte dos laboratórios de investigação de superfícies.

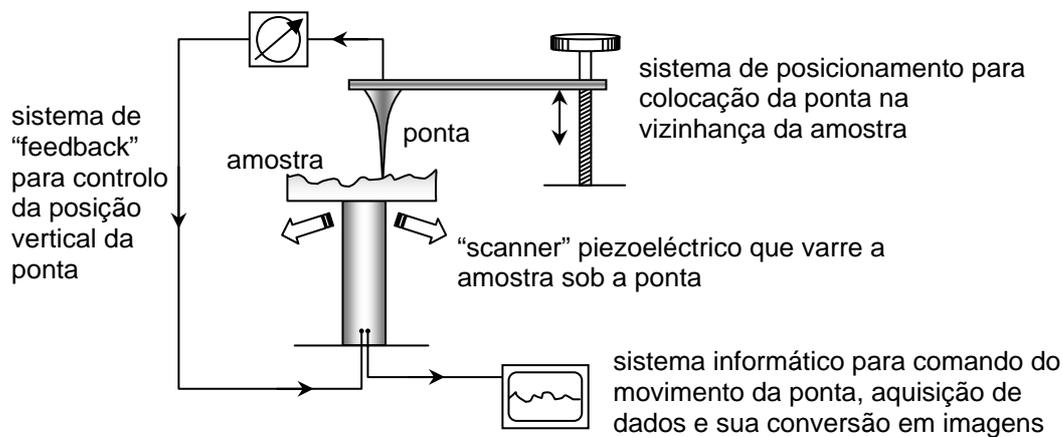


Figura 3.1.1 – Diagrama de funcionamento de um microscópio de força atômica [1].

Na fig. 3.1.1 encontra-se um esquema com as principais características do AFM do IMAT / Universidade do Minho, empregue neste estudo. Trata-se de um microscópio MultiMode SPM (ver fig. 3.1.2) controlado pelo sistema NanoScope IIIa da Digital Instruments, tendo um sensor (ponta aguçada) montado na extremidade de uma viga ultra leve com um comprimento 125  $\mu\text{m}$  e largura 30  $\mu\text{m}$ . A altura da ponta é de alguns microns, tendo um raio de curvatura entre 5 a 10 nm. A construção das pontas é do tipo NHC de silício e com uma frequência de ressonância na gama de 280-365 KHz. O sinal que é resolvido pela ponta

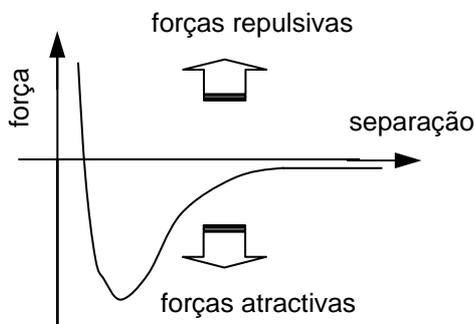
resulta do encurvamento da viga, que por sua vez é medido pela deflexão de um feixe laser incidente na viga, ou pela variação do valor de uma piezo-resistência alojada na própria viga.

O encurvamento da viga resulta das forças interatómicas entre a ponta e a superfície da amostra, essencialmente forças do tipo Van der Waals, que podem ser de natureza atractiva ou repulsiva consoante a distância entre os átomos.



**Figura 3.1.2** – Microscópio de força atómica MultiMode SPM da Digital Instruments pertencente ao IMAT / UM.

O modo de varrimento utilizado foi o de toque (tapping), uma variante do modo não contacto, onde a ponta, estando a oscilar, toca periodicamente na superfície. As forças alternadamente atractivas e repulsivas (ver fig. 3.1.3) são suficientemente fortes para desprender a ponta da superfície ou aproximar-se dela, evitando simultaneamente as forças laterais, de cisalhamento, que existem no modo contacto resultantes do atrito entre a ponta e a superfície da amostra e que podem também afectar a resolução.



**Figura 3.1.3** – Forças de Van der Waals em função da separação entre a amostra e o sensor (ponta). Os microscópios de força atómica podem funcionar em dois tipos de regimes: contacto e não contacto.

### 3.1.2 – Tratamento de Imagem

O software de tratamento de imagem da NanoScope contém algoritmos poderosos para apresentação e medição dos resultados. As imagens realizadas podem ser observadas em duas e três dimensões, com validação lateral de 100 nm até 10 µm, podendo também visualizar-se secções de corte, efectuar a medição da rugosidade superficial, estimar as dimensões das cristalites, realizar análise em profundidade, entre outras possibilidades.

### 3.1.3 – Rugosidade

O desvio padrão da rugosidade (rugosidade rms) pode ser explicado recorrendo a um exemplo da medição de cotas ( $z_i$ ) ao longo de uma linha de comprimento L. Toda a variação de cota é medida perpendicularmente à linha L nas direcções  $\pm z$ ; o plano xy é definido como sendo o plano da superfície. Este conceito pode ser expresso matematicamente através da seguinte relação:

$$\sigma_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i^2} \quad \text{Eq. 3.1.1}$$

Os pontos  $z_i$  representam médias das variações de cota que ocorrem em pequenas áreas da superfície. Deste modo, não existe um desvio padrão da rugosidade único para uma determinada superfície, esse valor dependerá de factores como

- comprimento L do perfil da superfície (comprimento de onda espacial);
- área de superfície que está a servir de amostragem para o perfil (resolução lateral);
- distância entre os pontos a ser medidos (distância de amostragem);
- instrumento utilizado para a medição

Usualmente, a rugosidade rms é utilizada para medir o acabamento de superfícies ópticas, enquanto que para superfícies maquinadas emprega-se preferencialmente a rugosidade média (Ra) [2]:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i| \quad \text{Eq. 3.1.2}$$

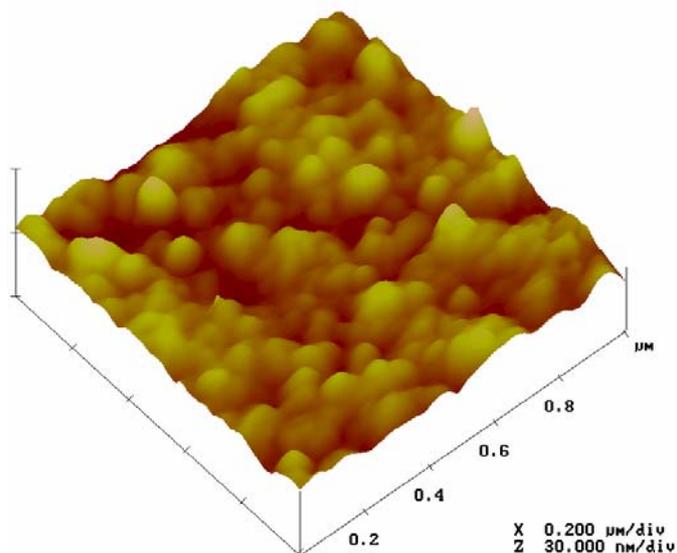
Se uma determinada superfície tiver um perfil com desvios muito pouco significativos da linha média da superfície então os valores de  $\sigma_{\text{rms}}$  e Ra serão similares. Contudo, se a superfície tiver um número apreciável de defeitos topográficos, como buracos ou saliências, então as maiores amplitudes de  $z_i$  irão dominar a estatística da superfície e consequentemente  $\sigma_{\text{rms}} > R_a$ .

### 3.1.3 – Resultados de AFM

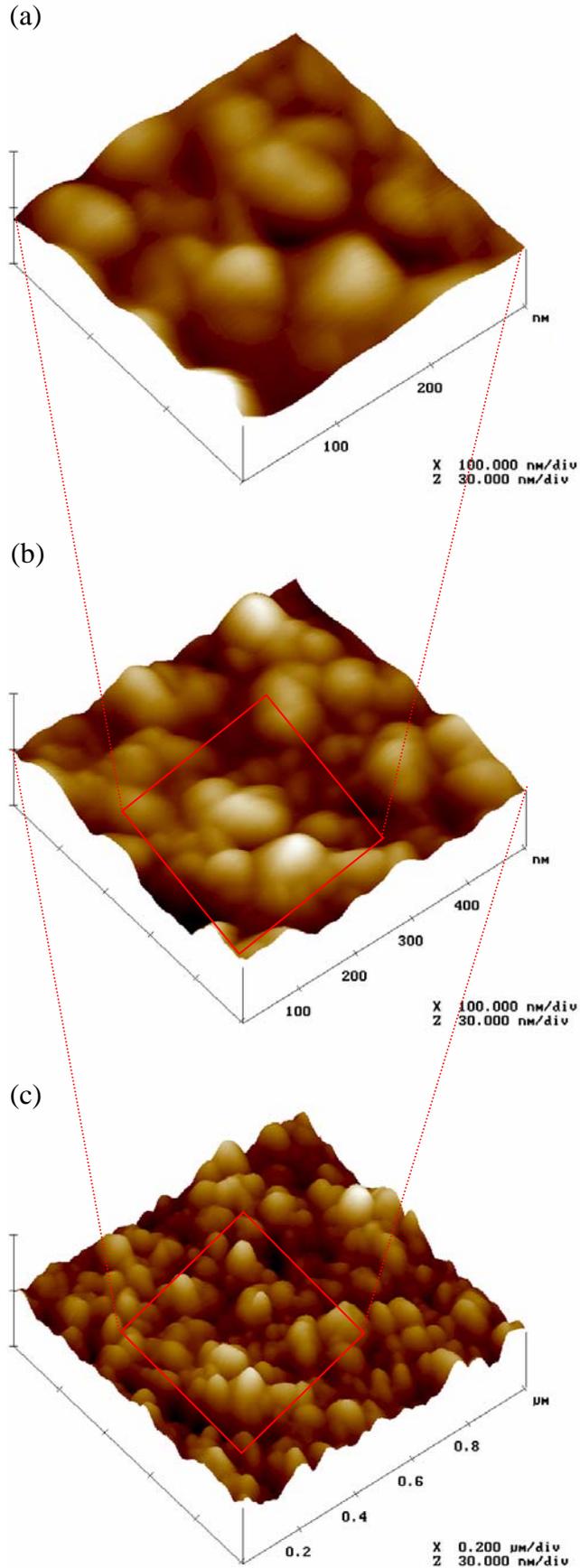
A microscopia por força atômica é uma ferramenta bastante versátil não só ao fornecer uma análise topográfica visualizável da amostra como também de ponta de prova para um trabalho estatístico notável. A fig. 3.1.4 ilustra uma análise topográfica projectada tridimensionalmente para uma determinada amostragem lateral. No presente caso, para uma amostra de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  ( $\Lambda=7,6$  nm, 100 bicamadas) essa amostragem é de  $1 \mu m \times 1 \mu m$ . A imagem fornece pormenores da forma das cristalites, assemelhando-se estas a cúpulas arredondadas, característica dos filmes de PVD crescidos nestas condições de pressão e temperatura, mais próximo dos filmes de zona T de Thornton [3,4].

Esta aparência da superfície é resultante da rugosidade proveniente do efeito mosaico dos grãos cristalinos (como se viu na secção 2.5) e do próprio crescimento colunar típico destes filmes policristalinos, onde existe um forte regime competitivo de crescimento entre as várias texturas cristalinas da amostra.

Na fig. 3.1.5 encontra-se uma sequência de 3 imagens resultantes da análise de uma determinada zona numa amostra em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  ( $\Lambda=7,9$  nm, 100 bicamadas), crescidas praticamente nas mesmas condições que a amostra da fig. 3.1.4, porém com diferentes pressões parciais de árgon para a deposição de Mo; enquanto que nesta a pressão foi de 0,5 Pa na anterior foi de 0,6 Pa. Esta pequena diferença na pressão parcial de árgon é suficiente para induzir uma maior rugosidade na primeira amostra como se poderá ver pelos valores de Ra: 4,5 nm e 3,0 nm, para a primeira e segunda amostra, respectivamente.



**Figura 3.1.4** – Imagem de AFM correspondente a uma amostra em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositada num substrato de aço rápido, com 100 bicamadas e  $\Lambda= 7,6$  nm. A superfície em análise tem  $Ra=4,5$  nm, medido numa área de amostragem de  $5 \mu m \times 5 \mu m$ . O diâmetro médio das cristalites é de aproximadamente 120 nm.



**Figura 3.1.5** – Sequência de imagens tiradas por AFM mostrando a morfologia de uma mesma amostra de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositada num substrato de aço rápido, com 100 bicamadas e  $\Lambda = 7,9$  nm. Na imagem correspondente à maior ampliação (a) podemos deslumbrar o diâmetro médio das cristalites como sendo de aproximadamente 90 nm. O valor de  $R_a$  medido numa amostragem de  $5 \mu m \times 5 \mu m$  é de 3,0 nm.

Os valores de Ra são calculados realizando uma estatística numa amostragem o maior possível. No presente caso escolheram-se amostragens de 5 µm x 5 µm e 10 µm x 10 µm. Na fig. 3.1.5, depois de se ter realizado uma amostragem numa zona de 10 µm x 10 µm, escolheu-se: (a) uma zona de 1 µm x 1 µm, nessa escolheu-se uma amostragem menor (b) de 0,5 µm x 0,5 µm seguido de uma nova amostragem com resolução melhorada (c) para 0,3 µm x 0,3 µm. Nesta última foi possível medir a o diâmetro das cristalites com mais precisão, tendo um valor médio de 90 nm, ~30 % menor do que na primeira amostra (120 nm). O facto do aumento da pressão parcial do árgon no crescimento de Mo contribuir para um tamanho de grão maior faz com que a rugosidade também seja maior.

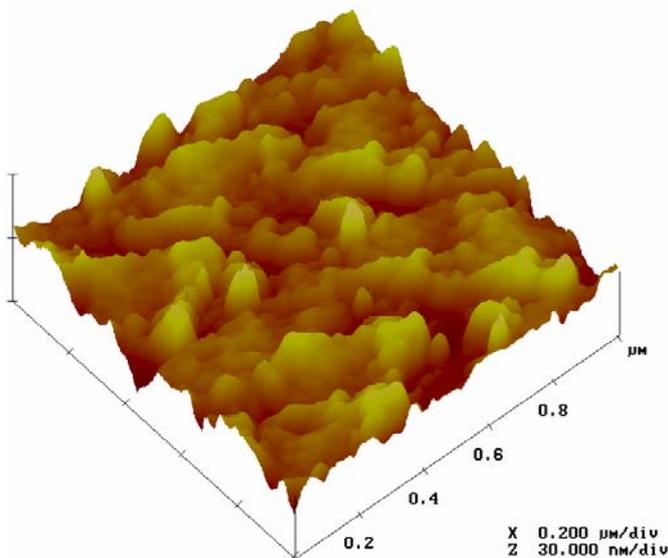
Na tabela 3.1.1 encontram-se tabelados os valores da rugosidade rms e rugosidade média para uma série de multicamadas de Ti<sub>0,4</sub>Al<sub>0,6</sub>N/Mo com períodos entre 3,9 nm e 14,1 nm, depositadas em substratos de silício (100). Nessa tabela também consta o número de bicamadas, os parâmetros relativos ao potencial aplicado ao porta-substratos e pressões parciais de deposição, bem como, para efeitos comparativos os valores de rugosidade rms determinados na secção 2.6 pela simulação dos espectros de RBS. A disposição desta tabela é análoga à 2.2.3 na referida secção, para uma melhor comparação; existem porém duas excepções, estando assinaladas com um asterisco.

**Tabela 3.1.1** – Valores de rugosidade rms e rugosidade média para uma série de multicamadas de Ti<sub>0,4</sub>Al<sub>0,6</sub>N/Mo depositadas em substratos de silício (100). Nesta tabela constam, para efeitos comparativos, os parâmetros associados ao período de modulação determinado por XRD, o potencial de polarização dos substratos, os valores das pressões parciais de deposição de TiAlN e Mo e o valor da rugosidade rms determinada pela simulação os espectros de RBS.

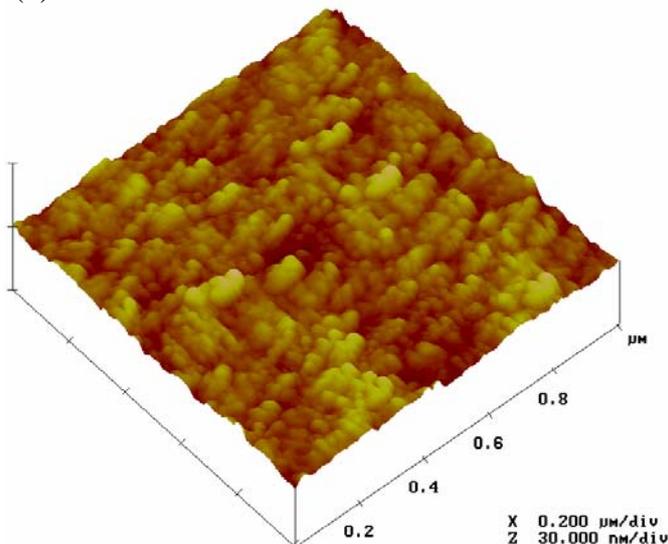
$\Lambda_{XRD}$ (nm)	Número de bicamadas	Bias (-V)	P(N <sub>2</sub> ) <sub>TiAlN</sub> / P(Ar) <sub>TiAlN</sub> / P(Ar) <sub>Mo</sub> (Pa)	$\sigma_{RBS}$ (nm)	Ra (nm)	$\sigma_{rms}$ (nm)
13,6*	200	60	0,13/0,35/0,6	-	6,9	9,0
14,1	50	60	0,13/0,3/0,5	2,1	1,6	2,1
12,3	50	120	0,13/0,35/0,7	2,4	1,7	2,4
7,6	100	80	0,1/0,35/0,6	0,7	0,7	1,3
6,6	100	60	0,1/0,35/0,5	0,1	0,7	1,0
3,9	10	100	0,1/0,35/0,5	0,5	0,2	0,6
3,9	20	100	0,1/0,35/0,5	0,7	0,3	0,7
3,9	50	100	0,1/0,35/0,5	0,6	0,3	0,8
3,9*	250	100	0,1/0,35/0,5	-	0,4	0,7

A análise que se faz rapidamente através da tabela 2.3.1 está relacionada com a concordância existente entre os valores de rugosidade rms determinados por RBS e por AFM. Os resultados de AFM tendem a ser ligeiramente inflacionados em relação aos de RBS porém existe uma explicação lógica que tem a ver com resolução lateral de amostragem. Enquanto que no RBS essa amostragem penetra 4 ou 5 camadas superficiais e sonda essencialmente a rugosidade interfacial nessas interfaces e a rugosidade superficial, no caso do AFM a sua ponta sonda o perfil da superfície onde por efeitos cumulativos e impurezas presentes a rugosidade tende a ser maior.

(a)



(b)



**Figura 3.1.6** – Imagens de AFM correspondentes a duas amostras em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositadas em substratos de silício (100), com (a) 200 bicamadas e  $\Lambda= 13,6$  nm e (b) 50 bicamadas e  $\Lambda= 14,1$  nm. Os valores de rugosidade estão expostos na tabela 3.1.1.

Quanto maior for a rugosidade rms maior será a sua diferença respeitante a Ra, concluindo-se que esta rugosidade resulta de espaços intercolunares profundos e de saliências à superfície resultante do regime competitivo de crescimento cristalino. Neste regime resulta a ocorrência de uma maior desorientação dos grãos cristalinos (efeito mosaico) e saliências cristalinas resultantes de certos grãos usufruírem de uma energia de superfície mais elevada do que o fluxo da deposição. À medida que a tensão de polarização aumenta a superfície fica mais limpa destas saliências, diminuindo conseqüentemente os níveis de rugosidade.

O efeito da rugosidade cumulativa pode ser estudado nas primeiras duas amostras da tabela 3.1.1 (ver fig. 3.1.6). Quando crescidas praticamente nas mesmas condições, ao aumentarmos o número de bicamadas de 50 para 200 o valor da rugosidade rms mais do que quadruplica. Porém, esta análise não se pode restringir somente ao número de bicamadas dado que as pressões parciais do crescimento do TiAlN também aumentaram para o caso da amostra mais espessa. Analogamente, à medida que a espessura total do filme se aproxima de 1  $\mu\text{m}$  no caso das amostras com  $\Lambda=3,9$  nm verifica-se que de facto a rugosidade cumulativa é o factor dominante na evolução quer da rugosidade média quer da rugosidade rms, dado que os parâmetros de deposição são comuns às quatro amostras. Contudo, este fenómeno cumulativo é mais importante nas camadas iniciais onde a rugosidade do substrato de silício (100), inferior a 0,09 nm, induz uma rugosidade cumulativa. O ritmo competitivo de crescimento cristalino depressa atenua este efeito cumulativo ao depositar-se material nos mínimos do perfil ondulado das interfaces. Daí que ao fim de 250 bicamadas a rugosidade seja semelhante à de uma amostra com um quinto desse número.

Nas tabelas 3.1.2 e 3.1.3 encontram-se descritos os valores de rugosidade para duas séries distintas de multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  crescidas no primeiro caso com  $\Lambda\approx 6$  nm e no segundo com  $\Lambda\approx 4$  nm. Na primeira dessas tabelas pode-se ver também os valores médios dos diâmetros das cristalites ( $D_g$ ). Uma análise análoga depende-se do estudo de ambas as tabelas dado que os resultados nelas vinculados demonstram bem o efeito da tensão de polarização na atenuação da rugosidade interfacial e subsequente rugosidade superficial. Existem algumas discrepâncias, sendo a mais preocupante a relativa à amostra crescida sem tensão de polarização (tabela 3.1.3), estando contemplada com índices de rugosidade menores do que as subsequentes amostras onde o bombardeamento iónico foi fomentado. Novamente, e pela análise da tabela 3.1.2 verifica-se que existe uma correlação entre o aumento da tensão de polarização e o diâmetro das cristalites, reflectindo-se esta sinergia posteriormente na rugosidade. Assim, à medida que essa tensão aumenta o diâmetro das cristalites diminui dado

que, como se irá ver no Capítulo 4, as tensões de compressão são maiores e o crescimento passa de uma forma tridimensional tipo ilha para um modo bidimensional camada-a-camada.

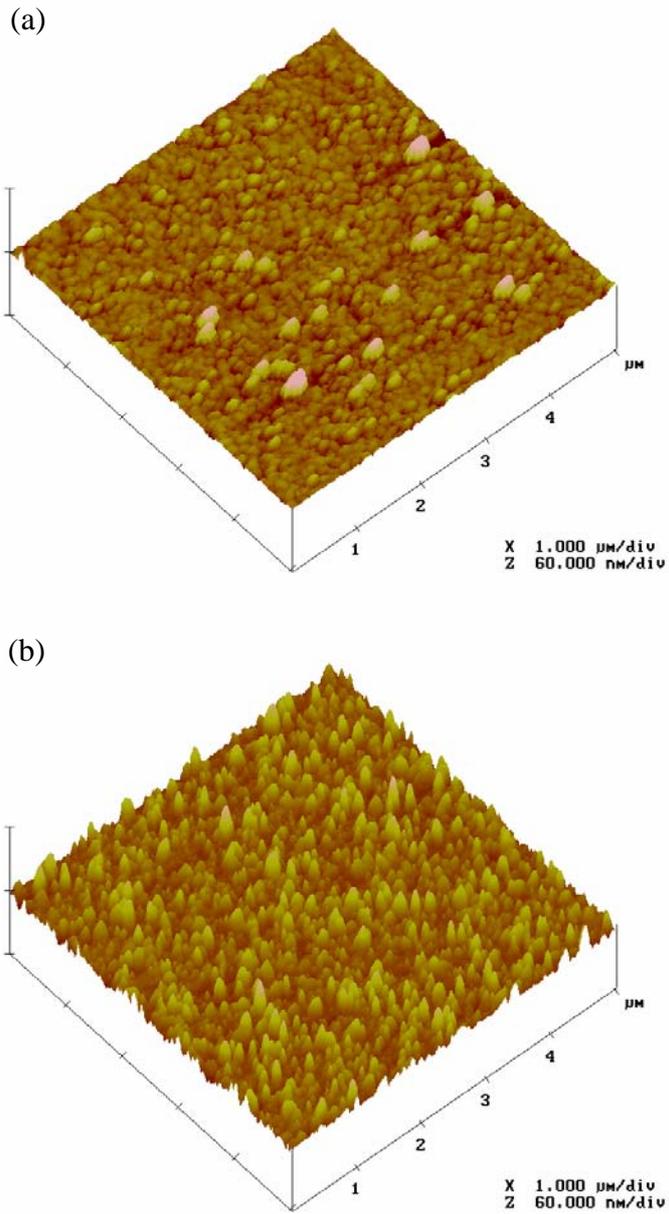
**Tabela 3.1.2** – Valores de rugosidade média e rugosidade rms para multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com um período de modulação de ~6 nm. Nesta tabela constam o potencial de polarização dos substratos e o valor do tamanho médio das cristalites ( $D_g$ ).

$\Lambda_{XRD}$ (nm)	Número de bicamadas	Bias (-V)	$D_g$ (nm)	Ra (nm)	$\sigma_{rms}$ (nm)
6	250	40	47	4,2	5,4
		60	64	4,3	5,5
		80	30	1,3	2,0
		100	13	0,6	0,9

**Tabela 3.1.3** – Valores de rugosidade média e rugosidade rms para uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com um período de modulação de ~4 nm. Nesta tabela consta o potencial de polarização dos substratos.

$\Lambda_{XRD}$ (nm)	Número de bicamadas	Bias (-V)	Ra (nm)	$\sigma_{rms}$ (nm)
4	250	0	2,7	3,4
		50	2,9	5,4
		60	0,3	4,0
		80	1,0	1,8
		100	0,4	0,7

Na fig. 3.1.7 estão ilustradas duas Imagens de AFM com amostragem lateral de 5  $\mu m$  x 5  $\mu m$  correspondentes a duas amostras em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  depositadas em substratos de silício (100) com 250 bicamadas e  $\Lambda = 4$  nm, tendo uma tensão de polarização de (a) -80 V e (b) -60 V, estando os valores de rugosidade tabelados na tabela 3.1.3. Dado estarem na mesma escala, é notório o aumento do perfil rugoso da superfície à medida que se passa de uma situação onde o potencial de polarização é de -80 V para outra onde é de -60 V. Através desta demonstração ficou claro a importância que este potencial teve na produção destas multicamadas, não só ao nível estrutural como na propriedades mecânicas, como se irá ver mais à frente no Capítulo 4.



**Figura 3.1.7** – Imagens de AFM correspondentes a duas amostras em multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  depositadas em substratos de silício (100) com 250 bicamadas e  $\Lambda = 4$  nm, tendo uma tensão de polarização de (a)  $-80$  V e (b)  $-60$  V. Os valores de rugosidade estão expostos na tabela 3.1.3.

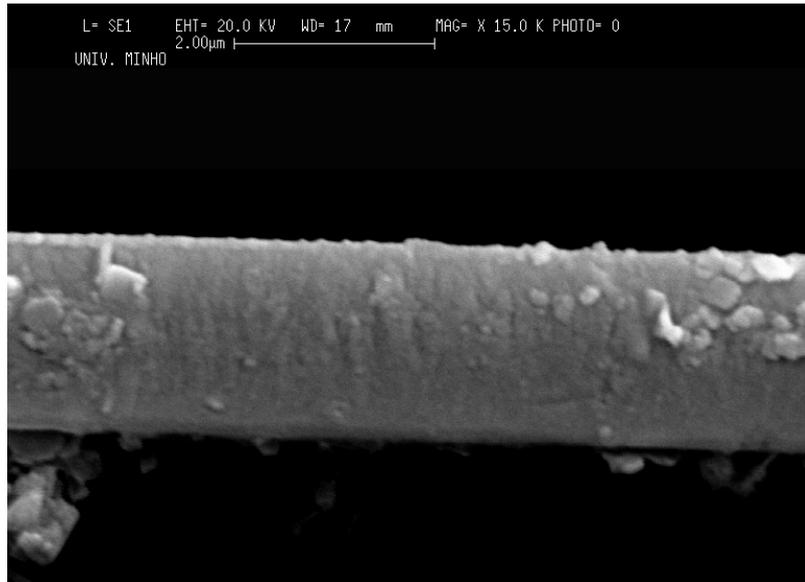
### **3.2 – MEDIÇÃO DAS ESPESSURAS DAS AMOSTRAS POR SEM E PERFILOMETRIA**

As espessuras das amostras foram medidas por duas técnicas distintas. A primeira consistiu na observação da secção transversal num microscópio electrónico de varrimento (SEM), modelo LEICA S360 disponibilizado pelo IMAT da Universidade do Minho (ver fig. 3.2.1). Apesar de em SEM as amostras serem observadas em secção transversal o seu preparativo é relativamente simples, contrastando com o TEM. Assim, depois de fracturada a amostra é polida na sua secção de corte através de várias lixas de papel com tamanho de grão decrescente, sendo o polimento mais fino efectuado com pasta abrasiva de diamante com grão compreendido entre 1-3  $\mu\text{m}$ . Devido ao facto dos filmes finos em estudo não serem bons condutores eléctricos, especialmente quando crescidos em substratos de silício, um revestimento de ouro com alguns nanómetros produz uma camada condutora eficaz para SEM. A imagem bidimensional produzida consegue dar ao observador uma noção de relevo da amostra resultante da interacção do feixe electrónico primário com os electrões periféricos dos átomos da amostra. Esta interacção produz electrões secundários com energia inferior a 50 eV que são subsequentemente colectados num sistema de lentes electrostáticas e projectados num monitor e/ou película fotográfica. Um exemplo desta técnica encontra-se na fig. 3.2.2 para o caso de uma amostra de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  depositada num substrato de silício (100).

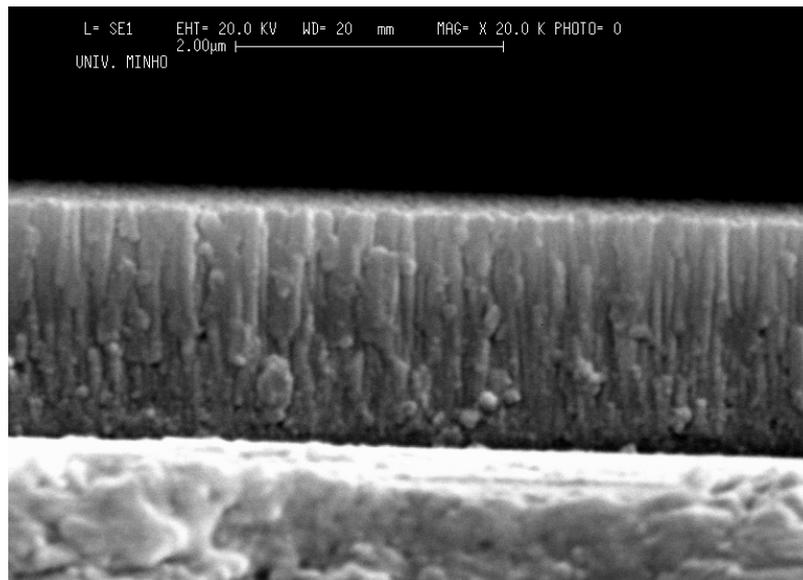


**Figura 3.2.1** – Microscópio electrónico de varrimento, modelo LEICA S360.

O procedimento descrito atrás permite visualizar a secção de corte em toda a sua extensão sendo a espessura uniforme e a imagem desprovida de um efeito de sombra provocado pelo substrato que possa mascarar a espessura real. Porém, devido ao polimento fino a morfologia pode ser destruída. Daí que quando se pretende estudar a morfologia existente deve-se optar por simplesmente fracturar a amostra, depositar o ouro e estará pronta para observação em SEM; como está patente no exemplo da fig. 3.2.3.

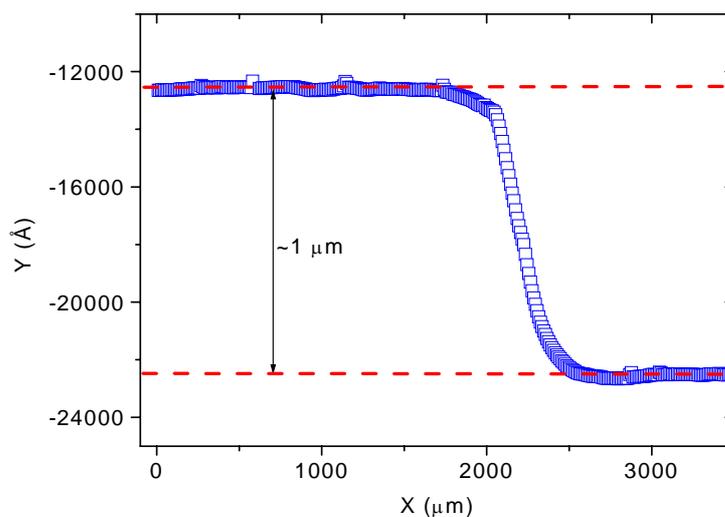


**Figura 3.2.2** – Análise da secção de corte (previamente polida) por SEM de uma amostra de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  depositada num substrato de silício (100) com uma espessura de cerca de 1,8 µm.



**Figura 3.2.3** – Análise da secção de corte por SEM de uma amostra de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  depositada num substrato de silício (100) com uma espessura de cerca de 1,7 µm. Aqui é possível discernir a morfologia colunar típica de revestimentos produzidos por PVD.

Paralelamente ao SEM foi empregue uma outra técnica num grupo de amostras que consiste na perfilometria da superfície. Para o efeito utilizou-se o perfilómetro DEKTAK IIA gentilmente cedido pelo Laboratório de Física Metalúrgica (LMP) da Universidade de Poitiers – França. Nesta técnica utilizaram-se as amostras crescidas em substratos de silício (100) nas quais aproveitou-se a existência de uma zona descoberta sem filme depositado (resultado de um efeito de máscara durante a deposição) para daí traçar o perfil em forma de degrau da zona do filme para o substrato, como se pode ver na fig. 3.2.4 seguinte.



**Figura 3.2.4** – Medição da espessura de um filme fino através de perfilometria.

### 3.3 – MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISSÃO

#### 3.3.1 – Introdução

O factor dominante que motivou os primeiros investigadores na área da microscopia electrónica de transmissão (TEM) residiu no facto que teoricamente seria possível observar detalhes à escala atómica, dado que os electrões têm dimensões inferiores aos átomos. O princípio básico desta técnica de análise baseia-se na transformação da intensidade electrónica em intensidade luminosa num alvo, sendo posteriormente registada ou gravada fotograficamente.

Em termos de resolução, pode-se relacioná-la com os critérios clássicos para a microscopia luminosa de Rayleigh, que refere que a mais curta distância resolúvel ( $\delta$ ) é dada aproximadamente por:

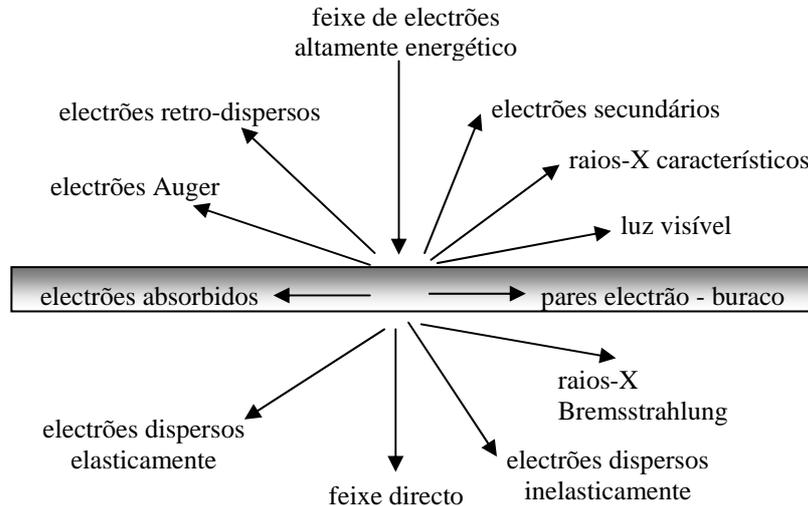
$$\delta = \frac{0,61 \cdot \lambda}{n_r \cdot \sin \beta} \quad \text{Eq. 3.3.1}$$

Na equação anterior  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação,  $n_r$  é o índice de refacção do meio em análise e  $\beta$  é o semi-ângulo colector das lentes de ampliação. Na maior parte dos microscópios electrónicos de transmissão  $\delta \approx 0,61\lambda/\beta$ . Através da equação de Broglie, que mostra que o  $\lambda$  dos electrões está relacionado com a sua energia (E), e ignorando fenómenos relativísticos, temos:

$$\lambda \approx \frac{1,22}{E^{1/2}} \quad \text{Eq. 3.3.2}$$

Na equação anterior E é expresso em eV e  $\lambda$  em nm. É importante referir que as unidades em Volt (V) referem-se ao potencial acelerador do microscópio enquanto as unidades em eV referem-se à energia dos electrões no microscópio. Sendo assim, e para um electrão com 100 keV temos que  $\lambda \approx 0,004$  nm; muito menor do que o diâmetro atómico. Isto é obviamente uma estimativa teórica porque na prática estamos longe de construir um TEM dentro desta resolução; principalmente porque é impossível construir lentes electrónicas perfeitas. Contudo, a partir dos anos 70 já foi possível discernir colunas individuais de átomos em cristais dando origem ao campo de transmissão electrónica de alta resolução (HRTEM). A vantagem dos comprimentos de onda curtos levou ao desenvolvimento da tecnologia TEM de alta voltagem com potenciais aceleradores de ~1 MV, operando entre 200-400 kV.

Os electrões são um tipo de radiação ionizante, i.e. a radiação consegue remover os electrões fortemente ligados das camadas mais interiores, superando o campo atractivo do núcleo. A vantagem desta radiação é que gera uma vasta gama de sinais secundários provenientes da amostra; alguns destes estão ilustrados na fig. 3.3.1.



**Figura 3.3.1** – Gama de sinais emitidos durante a interacção de um feixe altamente energético de electrões com um material fino. A maior parte destes sinais são detectados em TEM [5].

Muitos destes sinais são utilizados na microscopia electrónica analítica (AEM) possibilitando a extracção de informação química e cristalina, entre outros detalhes, relativos ao material da amostra.

Em termos de difracção, as vantagens dos electrões em relação aos raios-X prendem-se com o facto de:

- os electrões terem um  $\lambda$  menor do que a maior parte das radiações raios-X utilizadas nos laboratórios;
- os electrões sofrerem uma dispersão maior dado que interactuam através de forças Coulombianas, quer com os núcleos quer com os electrões dos átomos dispersos;
- o feixe electrónico é facilmente direccionável dado que os electrões são partículas carregadas.

Thompson e Reid em 1920 mostraram que os electrões podem ser difractados ao passarem através de cristais de níquel, porém a possibilidade desta aplicação num TEM só foi realizada por Kossel e Möllenstedt em 1939 [5]. Hoje em dia, a difracção electrónica é uma

parte indispensável na tecnologia TEM e a mais útil na ciência dos materiais. Outra propriedade de um TEM que é governada pelas lentes é a profundidade de campo. A mais perfeita lente electrónica não deixa de ser comparável à utilização do vidro do fundo de uma garrafa num microscópio óptico [5]. Para minimizar esta imperfeição utilizam-se diafragmas com aberturas extremamente pequenas nas lentes de modo a estreitar o feixe electrónico a um fio de electrões que tem no máximo alguns micrómetros de diâmetro. Estas aberturas reduzem a intensidade do feixe electrónico porém também actuam no sentido de aumentar a profundidade de focagem das imagens produzidas. É importante referir que a profundidade de campo está relacionada com a amostra e a profundidade de focagem está relacionada com a imagem realizada. Esta grande profundidade de campo é aproveitada na microscopia electrónica de varrimento (SEM) para simular as imagens tridimensionais das superfícies das amostras que tenham variações extremas na sua topografia, porém em TEM possibilita a focagem total da amostra num determinado instante independente da sua topografia desde que seja transparente.

### **3.3.2 – Propriedades Fundamentais**

De acordo com a característica dualidade onda-partícula dos electrões e tendo em conta que as correntes electrónicas num feixe de TEM são da ordem dos 0,1-1  $\mu\text{A}$ , que corresponde a  $10^{12}$  electrões a passarem no plano da amostra por segundo, e que abaixo dos 100 keV estes electrões viajam a cerca de metade da velocidade da luz ( $\sim 0,5c$ ), estando assim separados por 0,15 mm, dificilmente teremos mais do que um electrão dentro da amostra num determinado instante. Contudo, tanto a difracção dos electrões como a interferência entre estes acaba por ocorrer, sendo ambos fenómenos ondulatórios e implicam a interacção entre os diferentes feixes electrónicos.

Segundo as equações de Broglie para a dualidade onda-partícula do electrão podemos relacionar o momento linear ( $p$ ) com o  $\lambda$  através da constante de Planck:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad \text{Eq. 3.3.3}$$

O momento é fornecido ao acelerarmos o electrão através de um potencial  $V$ , ficando com uma energia cinética  $eV$ . Pela conservação da energia temos:

$$eV = \frac{m_0 v^2}{2} \quad \text{Eq. 3.3.4}$$

onde  $m_0$  é a massa do electrão em repouso e  $v$  a velocidade. Da eq. 3.3.3 e sabendo que  $p=m_0v$  obtemos  $\lambda$  em função do potencial:

$$\lambda = \frac{h}{(2m_0eV)^{1/2}} \quad \text{Eq. 3.3.5}$$

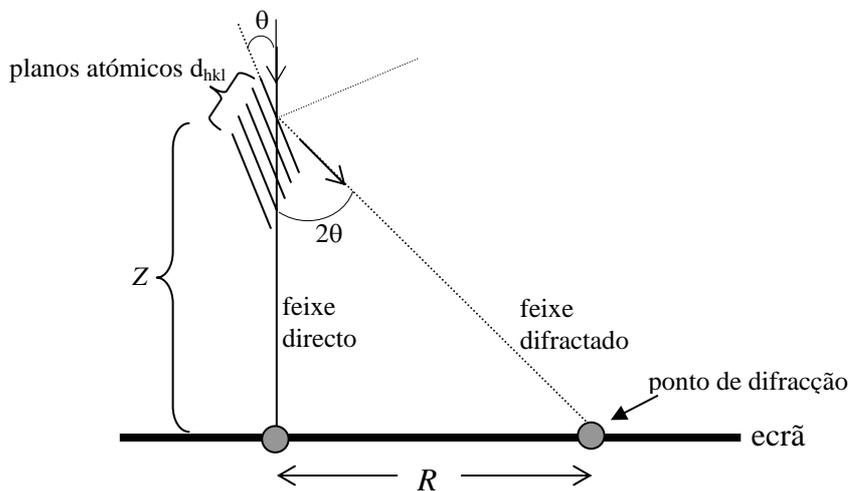
Este tratamento negligencia efeitos relativísticos, o que não deve ser feito quando se trabalha com energias iguais ou superiores a 100 keV, porque a velocidade dos electrões torna-se maior que 0,5c. Com base neste pressuposto a eq. 3.3.5 reformula-se do seguinte modo:

$$\lambda = \frac{h}{\left[2m_0eV\left(1 + \frac{eV}{2m_0c^2}\right)\right]^{1/2}} \quad \text{Eq. 3.3.6}$$

Numa situação de HRTEM com potenciais de aceleração da ordem dos 300 kV a velocidade dos electrões aproxima-se de  $\sim 0,78c$ . Substituindo as constantes da eq. 3.3.6 chega-se a uma relação simplificada para o  $\lambda$  (em Å):

$$\lambda = \frac{12,26}{V^{1/2}(1 + 0,979 \times 10^{-6} \cdot V)^{1/2}} \quad \text{Eq. 3.3.7}$$

De modo a se obter a quantificação do espaçamento interplanar ( $d_{hkl}$ ) correspondente à estrutura cristalina do material a ser analisado temos de determinar uma distância  $R$  no ecrã de projecção com base no seguinte diagrama:



**Figura 3.3.2** – Esquema ilustrativo da determinação da distância  $R$  de um ponto de difracção resultante de uma experiência de difracção por electrões altamente energéticos [6].

Na fig. 3.3.2,  $R$  representa a distância no espaço recíproco entre o ponto central (transmissão completa do feixe sem difracção) e os pontos relativos a um padrão de difracção. Através da geometria exposta na fig. 3.3.2 e utilizando a lei de Bragg com a aproximação para pequenos ângulos ( $\lambda/d_{hkl}=2\sin\theta\approx 2\theta$ ) temos:

$$\frac{R}{Z} = \tan 2\theta \approx 2\theta \Rightarrow d_{hkl} = \frac{Z\lambda}{R} \quad \text{Eq. 3.3.8}$$

Na eq. 3.3.8, Z representa a distância entre a amostra e o ecrã de projecção (ampliação). Para um potencial de 300 kV temos  $\lambda = 0,0197 \text{ \AA}$ .

À medida que os electrões atravessam a amostra, ou são dispersos através de uma variedade de processos, ou nada lhes acontece. O resultado final traduz-se numa distribuição não uniforme de electrões emergentes na parte inferior (saída) da amostra. O microscópio electrónico de transmissão é construído de modo a mostrar esta distribuição não uniforme através de duas maneiras distintas: primeiro, a distribuição angular da dispersão frontal pode ser observada na forma de padrões de difracção (SAD); segundo, a distribuição espacial de dispersão pode ser observada pelo contraste visível nas imagens recolhidas da amostra.

### **3.3.3 – Preparação das Amostras para TEM**

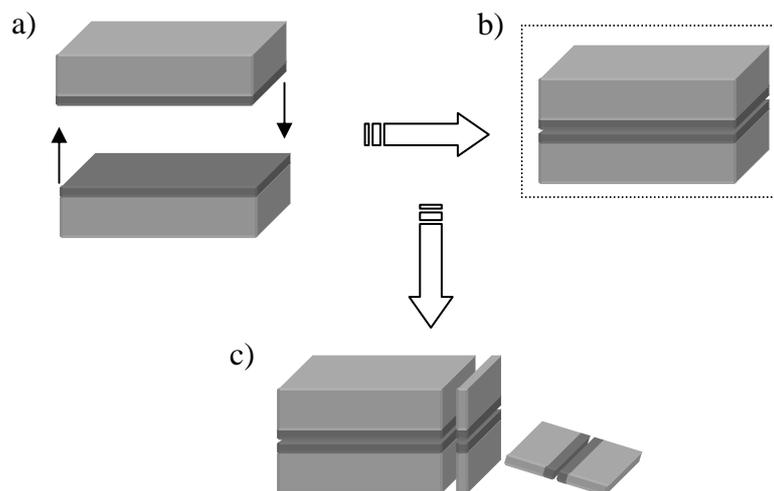
De modo a se poder retirar informação estrutural de uma determinada amostra com um TEM, esta tem que ser electronicamente transparente. Só nestas condições transmite um número suficiente de electrões tal que a intensidade no ecrã (alvo) ou papel fotográfico seja suficiente para fornecer uma imagem interpretável e num tempo razoável. Por exemplo, e utilizando um TEM de 100 kV, espessuras de  $\sim 1 \text{ \mu m}$  em amostras de alumínio são o suficiente dado que possuem a transparência suficiente, enquanto que na maior parte dos revestimentos cerâmicos refractários as espessuras utilizadas são menores que 50 nm [7]. Estes limites mínimos de espessura aumentam com o potencial do feixe, contudo existe um compromisso porque para potenciais elevados o feixe pode causar danos na amostra.

De seguida vão-se apresentar os vários processos que levam à preparação de uma amostra para TEM pelo método sanduíche, de modo a possibilitar a observação da secção transversal:

1. Corte: cortam-se lamelas do material da amostra com uma largura de 2,5 mm, comprimento de 5 mm e espessura de 0,5 mm (fig. 3.3.3 a);
2. Colagem: colam-se duas destas lamelas de modo que a área de contacto seja a superfície do filme, formando-se assim uma sanduíche (daí o nome da técnica). O tipo de cola utilizada pode ser por exemplo a M-Bond 600/610 fornecido pela M-Line Accessories. De modo a melhorar a adesão a colagem deve ser seca num forno a 120 °C durante uma hora (fig. 3.3.3 b);

3. Novo corte: cortam-se lamelas em sanduíche ainda mais pequenas com uma largura de 1 mm, comprimento de 2,5 mm e espessura de 1 mm (fig. 3.3.3 c);
4. Nova colagem: coloca-se a sanduíche num suporte cilíndrico de vidro de modo a proceder-se à primeira fase do polimento fino. De modo a se fixar a sanduíche na base do cilindro pode-se utilizar cera de baixo ponto de fusão, podendo ser posteriormente dissolvida num banho de acetona em ultra sons;
5. Polimento: em ambas as faces da sanduíche realiza-se um polimento com lixas de SiC de grão sucessivamente inferior (1200, 2400 e 4000). O controlo de qualidade do polimento é feito através da observação do mesmo num microscópio óptico, sendo a espessura final desejada para esta etapa da ordem de 60-80  $\mu\text{m}$ ;
6. Esmerilhamento: de modo a atingir-se uma espessura de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  sem quebrar a amostra utiliza-se um esmerilador (Gatan Dimpler Model 656 – ver fig. 3.3.4) que permite desbastar crateras na amostra. Mais propriamente, a técnica consiste em fazer rodar um disco de cobre de 15 mm de diâmetro e 1 mm de espessura sobre a secção transversal da amostra em sanduíche, rodando esta por sua vez com uma velocidade de 100 rpm. A combinação destas duas rotações independentes produz uma cratera de forma elipsóide. De modo a facilitar o esmerilhamento pode-se aplicar cargas de 20-30 g ao disco de cobre e também utilizar-se uma pasta de diamante abrasiva (DP Paste-P da Struers 1-3  $\mu\text{m}$ ) sendo lubrificada com água desionizada. Este procedimento repete-se até que o filme apresente um tom avermelhado quando visto por transmissão no microscópio óptico. O esmerilador tem um sensor de profundidade que transmite com alguma precisão a profundidade de desbaste;
7. Desbaste iónico: antes de se começar este tipo de desbaste a amostra é colada numa grelha de cobre que serve de suporte final para a sua observação no TEM. O objectivo consiste em atingir espessuras finais da amostra inferiores a 50 nm. Ao bombardear-se a já delicada

amostra com iões energéticos ou átomos neutrais pulveriza-se o material até à espessura desejada (controlada no microscópio óptico). O modelo do equipamento utilizado (Gatan Dual Ion Mill Model 600 - ver fig. 3.3.5) possui dois canhões de iões em “V”, conforme a fig. 3.3.6, estando no centro a amostra já colocada na grelha de cobre. De modo a tornar-se o desbaste iónico mais homogéneo pode-se colocar a amostra a rodar. As variáveis de controlo nesta técnica são a voltagem (4-6 kV), temperatura da amostra (normalmente a do azoto liquido), vácuo ( $<10^{-5}$  Pa), gás de trabalho (árgon ou hélio) e a geometria de incidência (os ângulos de incidência utilizados estavam compreendidos entre os  $13^\circ$  e  $18^\circ$ ).



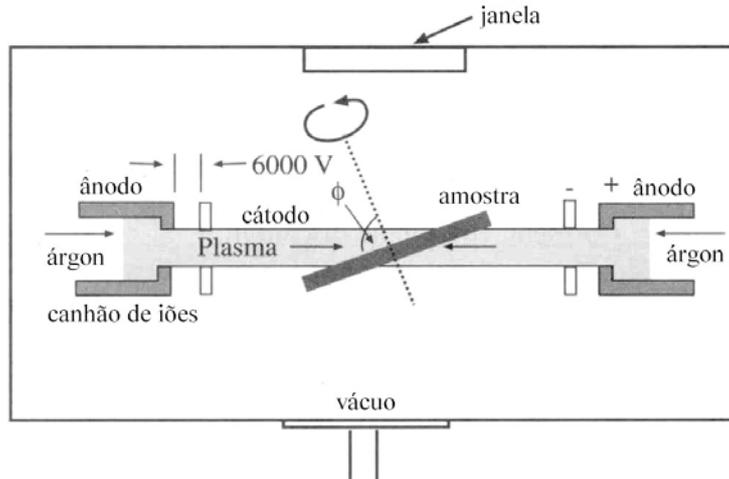
**Figura 3.3.3** – Preparação de uma amostra para TEM pelo método sanduíche. Primeiro (a) colam-se duas lamelas da amostra, com dimensões de 2,5 mm x 5 mm x 0,5 mm, com uma cola própria com as faces (filme fino) voltadas para dentro, sendo a colagem (b) posteriormente seca num forno a 120 °C durante uma hora. Após a secagem a sanduíche está pronta para ser cortada (c) em lamelas mais finas da secção de corte, com dimensões de 1 mm x 2,5 mm x 1 mm, de modo a facilitar o polimento mecânico e iónico até à transparência desejada.



**Figura 3.3.4** – Esmerilador Gatan Dimpler Model 656.



**Figura 3.3.5** – Equipamento de desbaste iónico Gatan Dual Ion Mill Model 600.



**Figura 3.3.6** – Esquema de um equipamento de desbaste iónico. O argônio é inserido numa câmara de ionização onde o potencial de 4-6 kV gera um feixe de iões de  $\text{Ar}^+$  que por sua vez impinge na amostra que se encontra a rodar em torno de um eixo perpendicular à sua superfície de erosão. O sistema encontra-se em vácuo e arrefecido à temperatura de azoto líquido. A evolução do desbaste pode ser observada através de uma janela que se encontra na parte superior do aparelho [7].

Apesar da descrição sumária apresentada de como preparar amostras em secção transversal para posterior observação em TEM, esta técnica é bastante difícil necessitando de algum treino e destreza em alguns passos mais complicados ou minuciosos. Como exemplo de alguns passos difíceis pode-se referir a passagem da amostra do suporte cilíndrico de vidro para a grelha final de cobre.

Resumindo, e no caso particular do estudo de interfaces de filmes finos de materiais cerâmicos, um maior sucesso na observação por TEM está fortemente dependente no cuidado dispendido em cada uma das etapas de preparação da amostra, aumentando deste modo a sensibilidade da técnica às variações de natureza estrutural e química dado que o feixe electrónico encontra-se paralelo às interfaces.

### 3.3.4 – Equipamento TEM

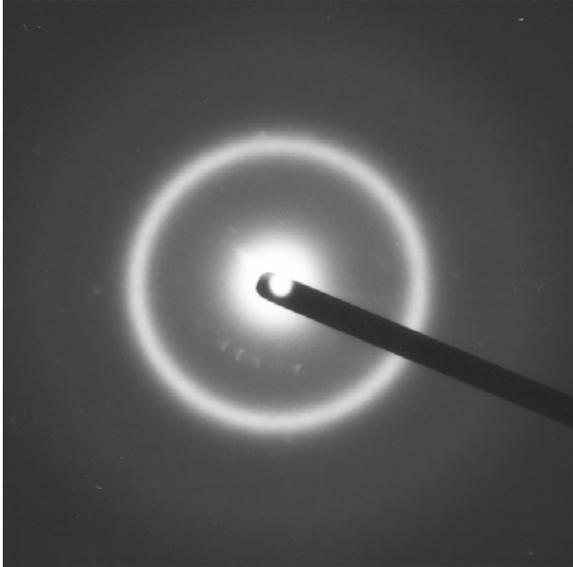
As observações foram realizadas num microscópio electrónico de transmissão de alta resolução (HRTEM) da marca JEOL modelo JEM 3010 disponibilizado pelo Laboratório de Física Metalúrgica (LMP) da Universidade de Poitiers – França (fig. 3.3.7). O potencial de aceleração foi de 300 kV com uma resolução pontual da ordem dos 0,19 nm em desfocagem Scherzer.



**Figura 3.3.7** – Microscópio electrónico de transmissão JEOL modelo JEM 3010.

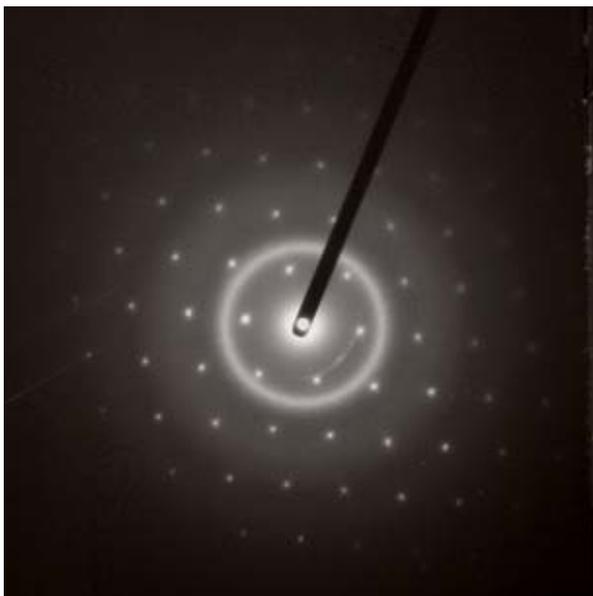
### **3.3.5 – Padrões de Difracção por TEM**

Uma maneira fácil de entender os vários padrões de difracção observados por TEM é imaginarmos que se coloca um filme fotográfico directamente por baixo da amostra de modo que os electrões que são frontalmente dispersos na amostra impinjam directamente o filme. Nestas circunstâncias, quanto maior for o ângulo de dispersão maior será o afastamento do centro (transmissão sem dispersão) a que o electrão atingirá o filme. Portanto, as distâncias no filme fotográfico correspondem a ângulos de dispersão na amostra. Pode-se constatar na fig. 3.3.8 que a maior parte da intensidade luminosa encontra-se no feixe directo representado no centro do padrão de difracção, significando que a maior parte dos electrões atravessam a amostra sem dispersão. A intensidade de dispersão diminui com o aumento do ângulo  $\theta$  (aumenta a distância em relação ao feixe directo). Contudo a intensidade de dispersão varia fortemente com a estrutura da amostra.



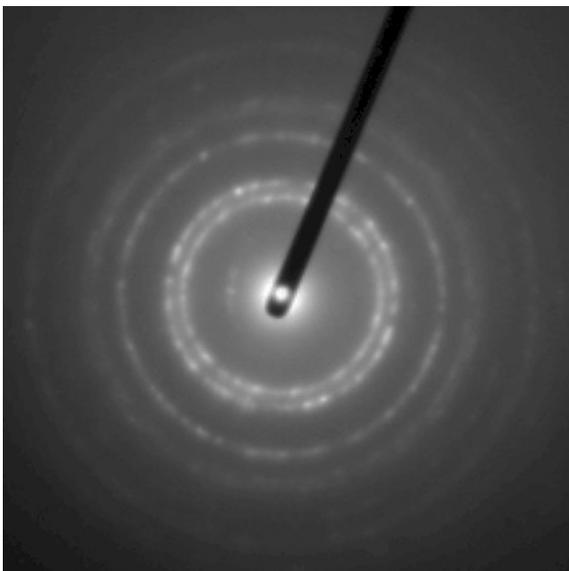
**Figura 3.3.8** – Padrão de difracção de um filme fino de TiAl. O anel difuso e espesso é característico de um material amorfo.

Na figura anterior, correspondente a um padrão de difracção de um filme fino de TiAl (utilizado como camada intermédia em algumas multicamadas que serviram a este estudo), vê-se um anel difuso em redor do feixe directo. Este tipo de anel é característico de um material com estrutura amorfa. Caso se tratasse de um monocristal, em vez de um anel ver-se-ia um conjunto de pontos pertencentes a uma rede recíproca com periodicidade bem definida, como se pode ver por exemplo num padrão de difracção associado ao silício (100), utilizado como substrato em algumas amostras, que se encontra representado na fig. 3.3.9; nesta mesma figura continua-se a ver também o padrão associado ao TiAl dado o difractograma ter sido tirado numa zona da amostra que abrangia a interface entre o substrato e o filme.



**Figura 3.3.9** – Padrão de difracção de uma amostra de silício (100) monocristalino. Os pontos luminosos representam a rede recíproca deste material. O anel difuso pertence ao TiAl amorfo (ver fig. 3.3.8).

Em amostras policristalinas observam-se anéis concêntricos correspondendo cada um a uma família de planos (hkl); ver fig. 3.3.10. Os anéis podem ser constituídos por pontos de intensidade e largura variável consoante o tamanho de grão em análise. Se o tamanho de grão for muito reduzido (geralmente < 10 nm para materiais nanocristalinos) e a sua distribuição em orientação for aleatória os pontos do anel agrupam-se formando um círculo contínuo, contrastando com um conjunto de pontos discretos para o caso de tamanhos de grão maiores. A espessura do anel engrossa à medida que o tamanho de grão decresce, devendo-se ao facto que a representação dimensional de um determinado grão cristalino no espaço real é inversamente proporcional à sua representação na rede recíproca.



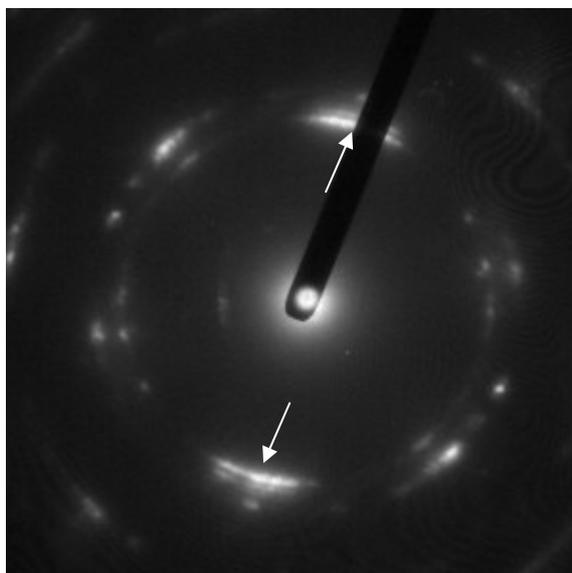
**Figura 3.3.10** – Padrão de difracção de uma amostra policristalina em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  onde é possível visualizar os diferentes anéis correspondentes às reflexões permitidas das diferentes famílias de planos atômicos que constituem a amostra.

### **3.3.6 – Padrões Anelares de Materiais Policristalinos**

A difracção de electrões em amostras de materiais cristalinos pode ser encarada de uma maneira análoga à difracção por raios-X. Para o caso de um policristal com distribuição aleatória dos seus grãos cristalinos, roda-se a rede recíproca em torno de todos os eixos produzindo um conjunto de esferas que se encaixam umas nas outras. Quando intersectamos estas esferas com a esfera de Edwald [8], que em TEM se aproxima a um plano, podem-se visualizar padrões anelares característicos da estrutura cristalina do material. Este efeito está ilustrado na figura 3.3.11 seguinte.



existe uma boa textura dos planos TiAlN (111) e Mo (110), verifica-se a formação dos mencionados arcos no anel correspondente ao TiAlN (111).

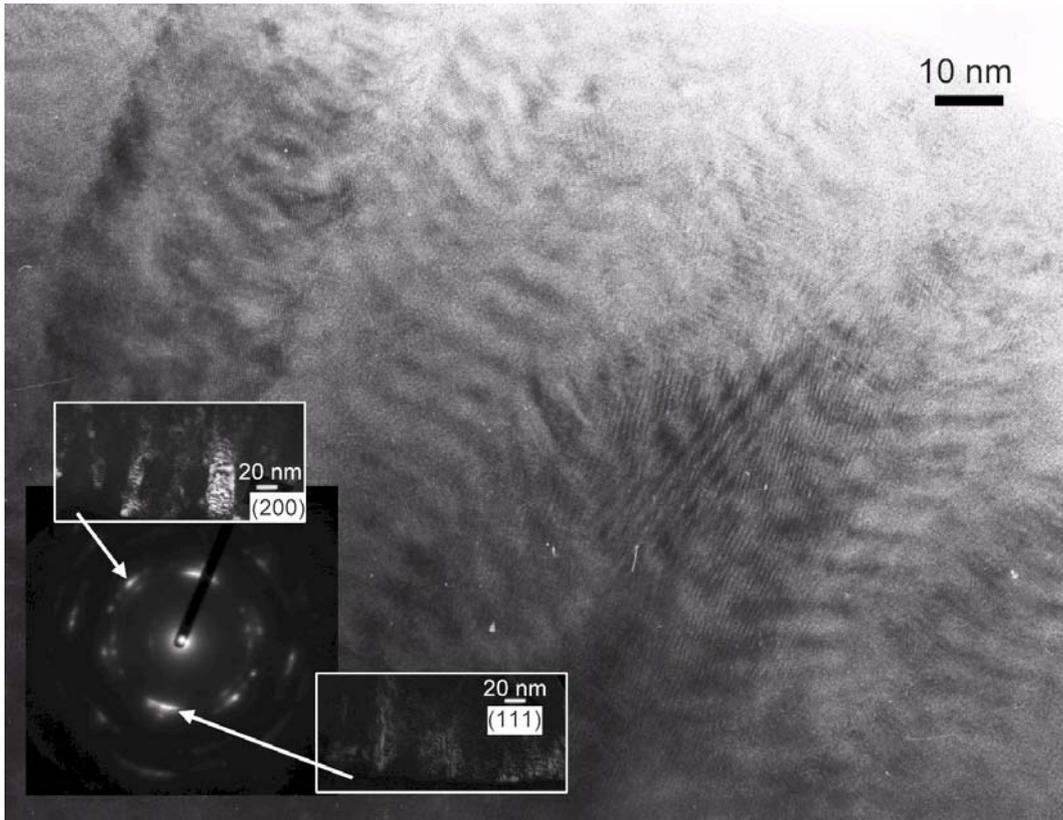


**Figura 3.3.13** – Padrão de difracção de uma amostra policristalina em multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  onde é possível visualizar arcos (ver setas na imagem) no anel correspondente à forte textura dos planos (111) de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$ .

### 3.3.7 – Resultados de TEM

Como se viu nesta secção, a técnica relacionada com o TEM é uma ferramenta ideal para o estudo da qualidade estrutural das multicamadas, quer a um nível de intracamadas quer ao nível de intercamadas, dado que a estrutura envolvente é sondada com um detalhe bastante diminuto. Nesta secção vai-se empregar esta técnica no estudo das multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  de modo a extrair-se informação à escala atómica relacionada com o tipo de estrutura das camadas de cada material, qualidade das interfaces, controlo de rugosidade, bem como tecer considerações sobre o mecanismo de crescimento cristalino. Esta técnica permite quantificar grandezas como o tamanho e grão, diâmetro das colunas e correlacionar estes dados com a textura cristalina. As interfaces serão à partida um dos principais focos de atenção, dado que fenómenos de rugosidade e interdifusão suscitam sempre interesse quando temos nas nossas mãos uma ferramenta capaz de os observar com elevada resolução.

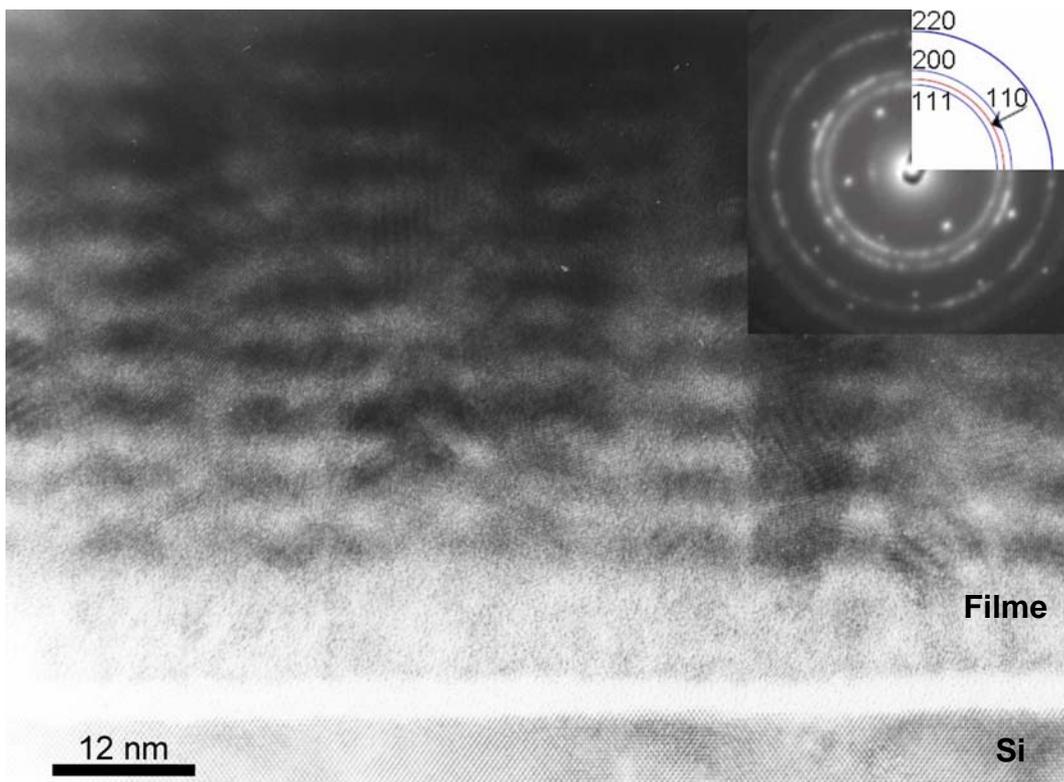
De seguida vai-se proceder a um estudo das secções de corte de uma série de multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  crescidas com  $\Lambda \approx 6$  nm e com potenciais de polarização nos substratos entre  $-40$  e  $-80$  V, cujas características estruturais já foram estudadas por XRD e AFM, como o exposto nas tabelas 2.2.3, 2.4.5 e 3.1.3.



**Figura 3.3.14** – Micrografia de HRTEM da secção de corte de uma amostra em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescida com  $\Lambda=6,0$  nm e uma tensão de polarização de  $-40$  V. No interior desta imagem encontra-se uma montagem onde na parte central figura um difractograma electrónico (SAD) tirado na referida secção de corte. Este padrão de difracção elucidam-nos acerca das principais reflexões existentes, sendo possível visualizar arcos no anel correspondente à forte textura dos planos (111) de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ . Adicionalmente, realizaram-se duas difracções em campo escuro sobre os anéis correspondentes às reflexões principais, (111) e (200), possibilitando uma análise acerca da morfologia dos respectivos grãos. As camadas mais escuras correspondem ao Mo dado este material ter um maior factor de estrutura.

Na fig. 3.3.14 encontra-se uma micrografia tirada em TEM de alta resolução (HRTEM), operando a 300 kV, onde se pode estudar a secção de corte de uma multicamada de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescida com  $\Lambda=6,0$  nm (medido por XRD em baixos ângulos) e com uma tensão de polarização de  $-40$  V. No canto inferior esquerdo está ilustrada uma montagem em que na parte central figura um difractograma por electrões (SAD) tirado na referida secção de corte. Este padrão de difracção elucidam-nos acerca das principais reflexões existentes, sendo possível visualizar arcos no anel correspondente à forte textura dos planos (111) de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ . Nesse anel, (111), a intensidade luminosa dos pontos é mais forte na direcção de crescimento da multicamada, i.e. perpendicularmente às interfaces. Este facto já tinha sido considerado na secção 2.2 quando se estudou a evolução dos padrões de XRD em altos ângulos em função do potencial de polarização para esta série de multicamadas (fig. 2.2.6). A estrutura lamelar é evidente, porém a evolução do crescimento das sucessivas colunas está

fortemente condicionado pelo restringimento do crescimento colunar típico para estas condições de deposição e também pela elevada desordem estrutural de longo alcance que se traduz num perfil ondulado das interfaces. As camadas mais escuras correspondem ao Mo dado este material ter um maior factor de estrutura. Adicionalmente, realizaram-se duas difracções em campo escuro sobre os anéis correspondentes às reflexões principais, (111) e (200) de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , possibilitando uma análise acerca da morfologia dos respectivos grãos. Pela análise destas últimas figuras conclui-se que o diâmetro médio das colunas é da ordem dos 20-30 nm, estando de acordo com os valores deduzidos pelo cálculo dos padrões de XRD em altos ângulos e ilustrados na tabela 2.2.3. Os grãos correspondentes à textura (200) de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  estão orientados de uma forma mais aleatória, contrastando com a orientação mais homogénea dos grãos relativos à textura (111) de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , que é paralela à direcção de crescimento da multicamada. Dado que os pontos dos anéis formam conjuntos discretos espera-se que nestas condições o tamanho de grão seja superior a 10 nm.

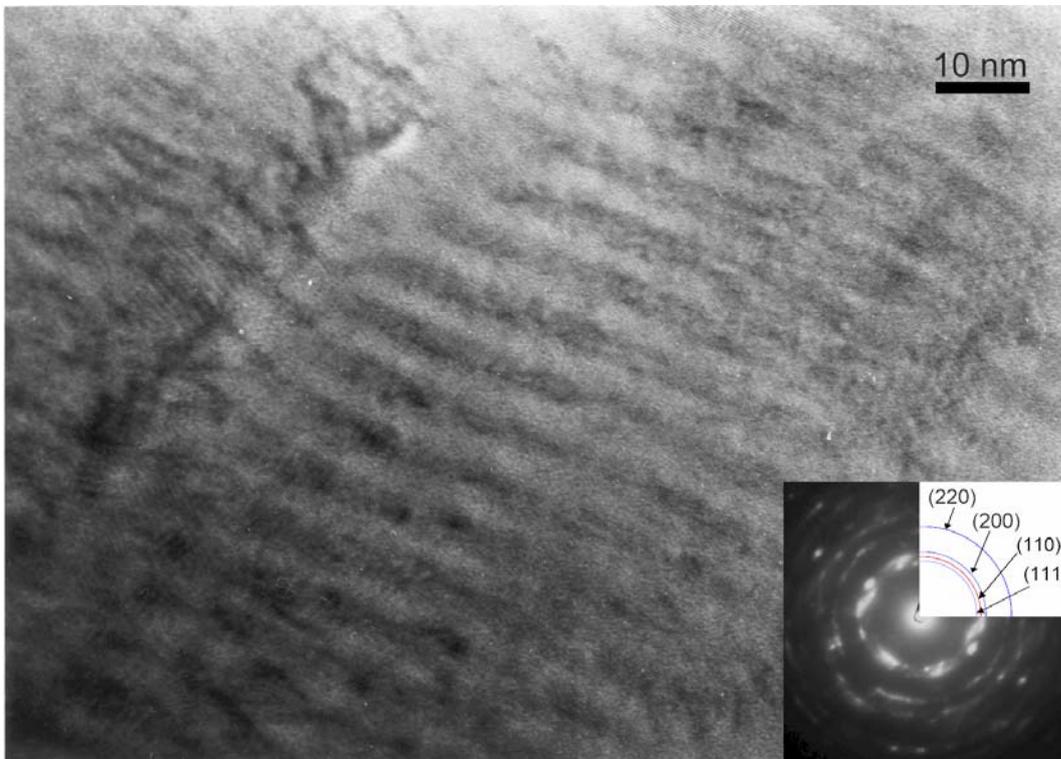


**Figura 3.3.15** – Micrografia de HRTEM da secção de corte da mesma amostra da fig. 3.3.14, sendo agora a zona escolhida a da interface entre o substrato de Si (100) e o filme. No interior desta imagem encontra-se um difractograma electrónico (SAD) tirado na referida secção de corte e abrangendo a interface com o substrato.

Ainda referente à mesma amostra, na fig. 3.3.15 encontra-se outra micrografia de HRTEM tirada na secção de corte que abrange a interface entre o substrato de silício (100) e o

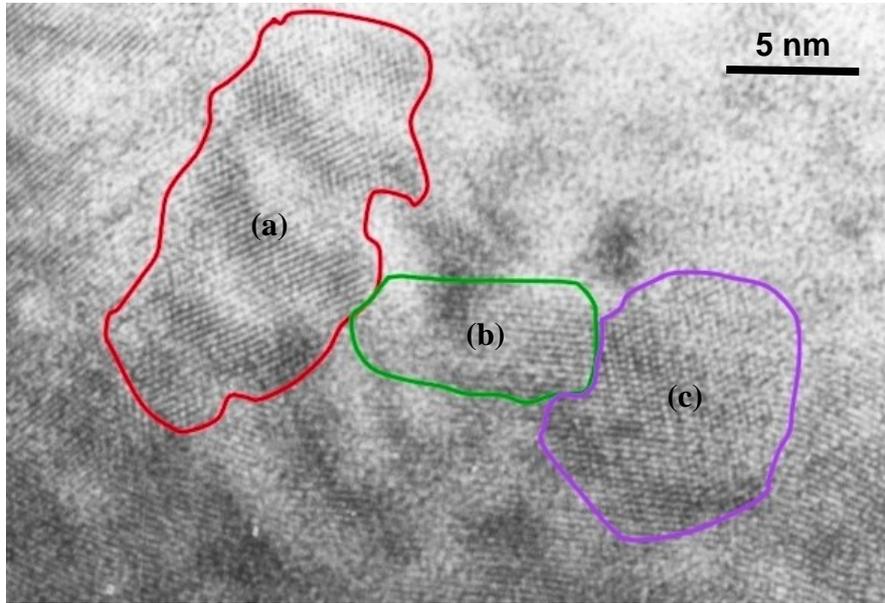
filme em multicamadas. Pela observação do padrão de difracção no interior desta figura conclui-se que nas primeiras camadas os grãos das várias texturas cristalinas crescem de uma forma aleatória e com um tamanho de grão menor. Consequentemente, o diâmetro das colunas é menor, oscilando entre os 10-15 nm. À medida que as colunas crescem continuamente do substrato até à superfície, estas tornam-se mais largas, característica dos filmes com crescimento colunar da zona T de Thornton [3,4]. Juntamente com os padrões anelares da multicamada policristalina pode-se ver os pontos de difracção na rede recíproca do substrato de silício (100).

Ao aumentar-se o potencial negativo aplicado ao porta-substratos de  $-40$  V para  $-60$  V verifica-se um aumento significativo na largura das colunas aliado a um crescimento mais plano dentro destas. A fig. 3.3.16 evidencia este melhoramento para o caso de uma amostra crescida com as restantes condições idênticas à da fig. 3.3.14 e 3.3.15 (excepto a polarização) e com  $\Lambda=5,9$  nm. Pela observação do difractograma electrónico incluído no canto inferior direito conclui-se que a forte textura  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  (111) da amostra anterior desvaneceu-se dando lugar agora a uma combinação de texturas dominantes de (111) e (200), como se viu na fig. 2.2.6, sendo porém a reflexão (111) ainda a mais intensa.

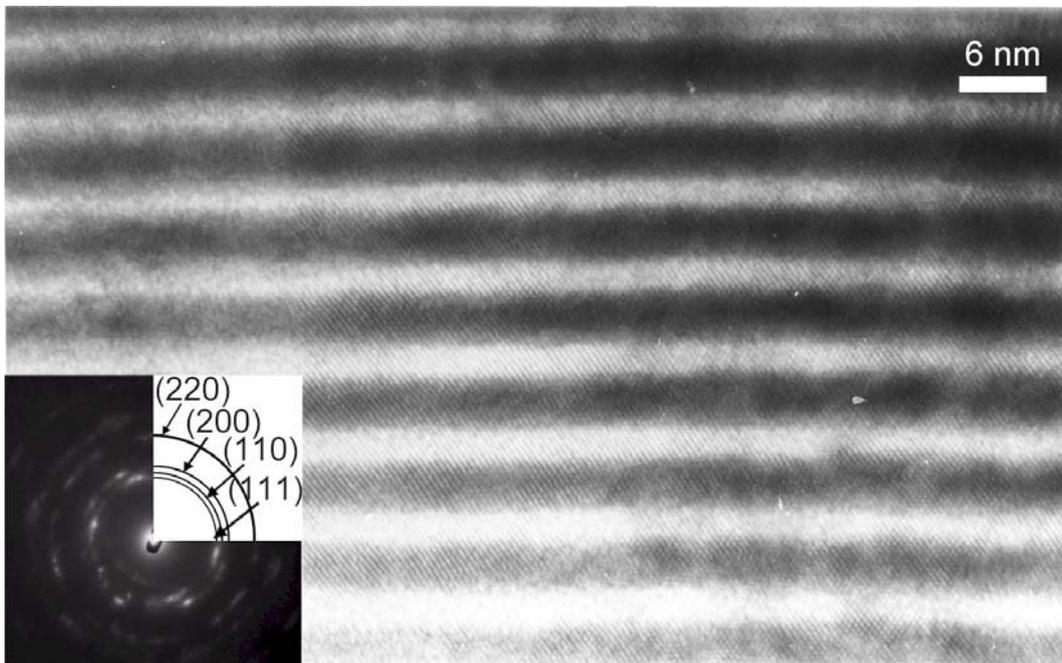


**Figura 3.3.16** – Micrografia de HRTEM da secção de corte de uma amostra em multicamadas  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  crescida com  $\Lambda=5,9$  nm e uma tensão de polarização de  $-60$  V. No interior desta imagem encontra-se um padrão de difracção por electrões (SAD) tirado na referida secção de corte.

De modo a se poder estimar o tamanho de grão da estrutura referente à amostra da figura anterior ampliou-se uma zona dessa figura, como está ilustrado na fig. 3.3.17. Pela referida análise determinou-se um diâmetro médio das cristalites como sendo de 15 nm; novamente, de acordo com os dados da tabela 2.2.3. Contudo, e devido ao efeito de sobreposição com outros grãos, este valor será um limite inferior para o tamanho de grão.



**Figura 3.3.17** – Exemplo da determinação do tamanho de grão numa ampliação da secção de corte da fig. 3.3.16 anterior. Os diâmetros ilustrados correspondem a (a) 24 nm, (b) 13 nm e (c) 15 nm.

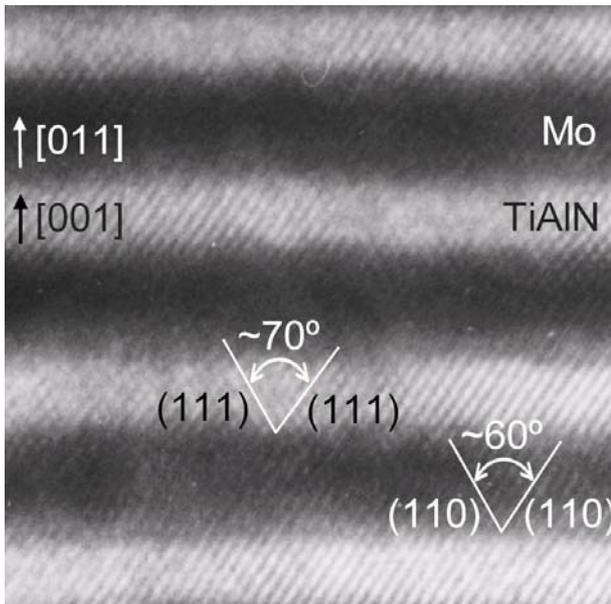


**Figura 3.3.18** – Micrografia de HRTEM da secção de corte de uma amostra em multicamadas  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescida com  $\Lambda=6,0$  nm e uma tensão de polarização de  $-80$  V. No interior desta imagem encontra-se um difractograma electrónico (SAD) tirado na referida secção de corte.

Ao elevar-se o potencial negativo para  $-80$  V, e consequente aumento no nível de bombardeamento iónico na superfície do filme em crescimento, aumenta-se fundamentalmente a mobilidade atómica e consegue-se a desejada transição do crescimento desordenado e distorcido em ilha tridimensional para o almejado crescimento planar camada-a-camada. O bombardeamento intenso causa uma maior densificação da estrutura cristalina e supressão da estrutura colunar, tendo como consequência directa a diminuição na rugosidade interfacial, como está patente na fig. 3.3.18.

Pelo padrão de difracção electrónico que consta na fig. 3.3.18 é possível distinguir uma luminosidade mais intensa nos pontos correspondentes ao anel da reflexão (200) de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , em concordância com a mudança de textura verificada na fig. 2.2.6. O tamanho destes pontos é maior e distribuem-se mais uniformemente no anel correspondente à reflexão (200), sugerindo que o tamanho de grão é mais reduzido

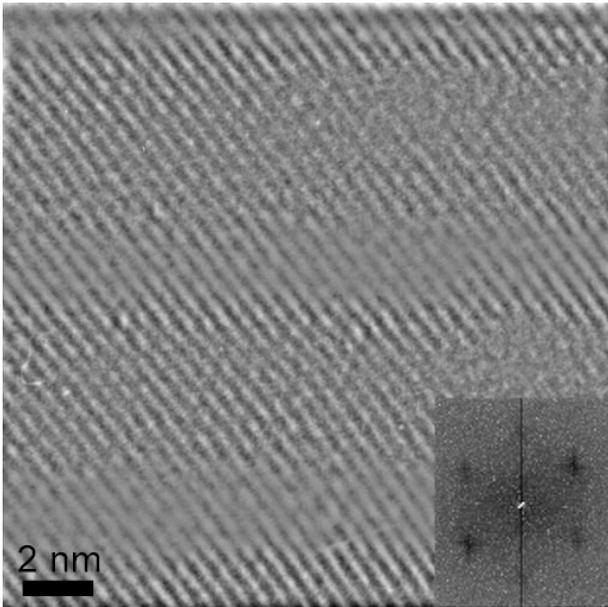
De modo a se poder determinar com exactidão a que família de planos correspondem as franjas planares visíveis por TEM na secção de corte da fig. 3.3.18 decidiu-se ampliar uma zona da referida secção e consequentemente estudá-la. O resultado encontra-se na fig. 3.3.19.



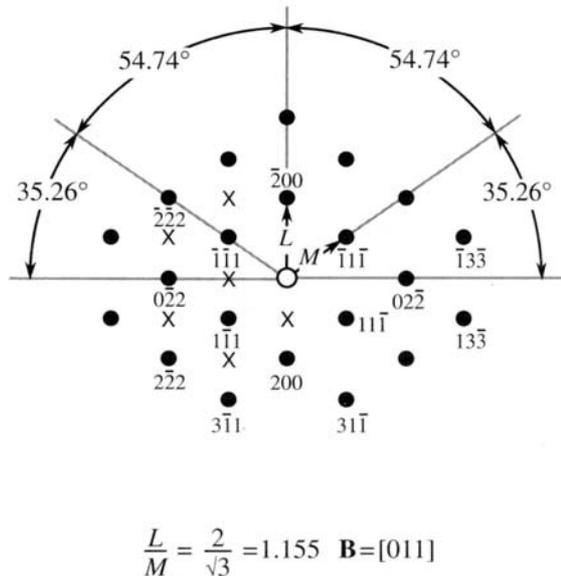
**Figura 3.3.19** – Ampliação de uma zona referente à secção de corte ilustrada na fig. 3.3.18. Nesta imagem encontra-se para ambos materiais,  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  e Mo, a identificação da origem das franjas planares que são visíveis por TEM. As direcções correspondentes aos vectores perpendiculares ao plano paralelo de cada interface foram deduzidas pelo estudo da transformada de Fourier da referida imagem.

Foi possível identificar as franjas por uma técnica de difracção aliada ao processamento digital de imagem. Assim, o primeiro passo foi realizar a transformada de Fourier à imagem TEM da zona correspondente à fig. 3.3.19, obtendo-se o padrão de pontos de difracção característico da difracção electrónica por transmissão para um cristal fcc, que se encontra no canto inferior direito da fig. 3.3.20. A imagem de fundo que se encontra nessa figura (3.3.20) é análoga à 3.3.19 só que desprovida do contraste provocado pelos diferentes

valores de factor de estrutura de ambos os materiais. Isto conseguiu-se ao realizar a transformada de Fourier inversa sobre padrão de pontos referido atrás, porém bloqueando-se o sinal de feixe directo (ponto central). Para se fazer uma experiência de difracção “digital”, transformada de Fourier na imagem, onde a informação de fase é perdida, deve-se escolher uma zona com dimensões de um quadrado de modo que a dimensão lateral resulte num inteiro de  $2^x$ , por exemplo:  $128 \times 128$ ,  $256 \times 256$  ou  $512 \times 512$  pixel, etc.



**Figura 3.3.20** – Imagem da secção de corte ilustrada na fig. 3.3.19 anterior porém desprovida de contraste entre as camadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  e Mo. Este artefacto foi conseguido ao aplicar-se a transformada de Fourier inversa sobre o padrão de pontos de difracção (ver canto inferior direito), bloqueando-se o feixe directo. Padrão que por sua vez resultou da transformada de Fourier da imagem da fig. 3.3.19.

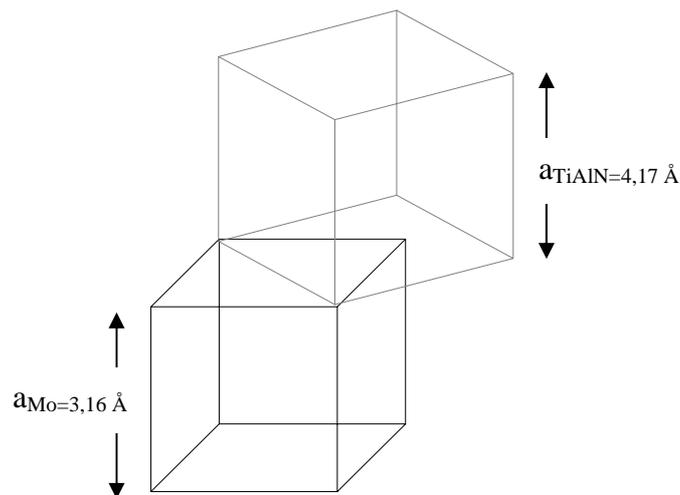


**Figura 3.3.21** – Padrão de pontos de difracção característico de um monocristal fcc em que o feixe de electrões está segundo a direcção [011], perpendicular ao plano do papel. Através desta imagem [9] e da correspondente que se obteve pela transformada de Fourier sobre a imagem da fig. 3.3.19 conclui-se sobre a origem das franjas planares do  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  como sendo da família {111}, que o plano paralelo às interfaces é da família {100} e que o vector perpendicular às interfaces está segundo  $\langle 001 \rangle$ .

O segundo passo requerido para a identificação das franjas planares consistiu na procura do padrão correspondente tabelado para monocristais fcc. Deste modo, na fig. 3.3.21 pode-se observar um padrão de pontos de difracção característico de um monocristal fcc em que o feixe de electrões está segundo a direcção [011], i.e. perpendicular ao plano do papel [9]. Através desta imagem e da correspondente que se obteve pela transformada de Fourier

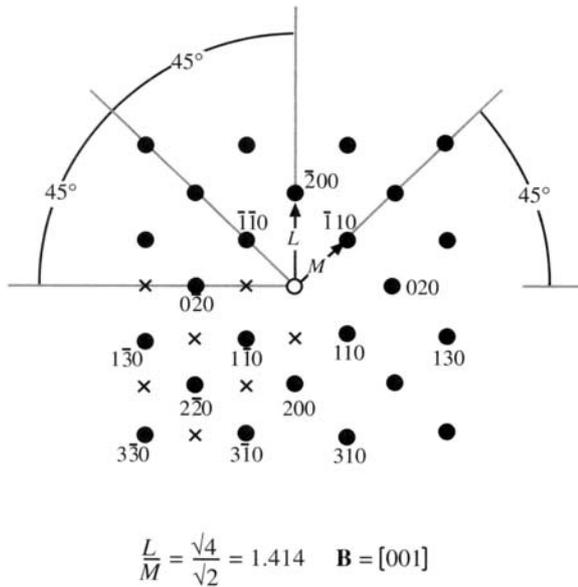
sobre a imagem da fig. 3.3.19, conclui-se que as franjas planares do  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  pertencem à família  $\{111\}$  dado que o menor ângulo que fazem entre si é de  $\sim 70^\circ$ , que o plano paralelo às interfaces é da família  $\{100\}$  e que o vector perpendicular às interfaces está segundo  $\langle 001 \rangle$ . Pela observação cuidadosa da fig. 3.3.20 é possível constatar que as franjas planares obliquas são coerentes nas interfaces, i.e. atravessam várias camadas sem serem deflectidas substancialmente, e quando o acontece a deflexão é menor do que  $5^\circ$ . Este facto pressupõe que para que ocorra esta coerência a rede cristalina bcc do Mo tem que se ajustar à fcc do  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  de modo a explicar a relação epitaxial encontrada para essa zona da amostra.

Dado que os materiais constituintes das multicamadas são não-isoestruturais, com parâmetros de rede bem distintos ( $a_{\text{TiAlN}} = 4,17 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Mo}} = 3,16 \text{ \AA}$  – medidas feitas em filmes monolíticos por XRD em altos ângulos, crescidos com uma polarização do porta-substratos de  $-100 \text{ V}$ ) essa relação epitaxial existe, porém não é evidente. Sabe-se que pelos resultados de XRD, para condições de produção específicas, conseguem-se obter filmes policristalinos texturados onde nos grãos responsáveis pela textura principal existe um bom ajuste entre parâmetros de rede (desajuste  $< 6\%$ ). Este facto é fruto da orientação epitaxial no grão onde os planos cristalinos  $(001)_{\text{TiAlN}}$  são paralelos aos  $(110)_{\text{Mo}}$  no plano de crescimento e as orientações  $\langle 110 \rangle_{\text{TiAlN}}$  e  $\langle 111 \rangle_{\text{Mo}}$  coincidem. Isto só é possível porque  $a_{\text{TiAlN}} \approx \sqrt{2} a_{\text{Mo}}$ ; após a célula unitária do Mo rodar  $45^\circ$  em torno de  $[001]$  ela ajusta-se melhor à fcc do TiAlN. Esta transformação está ilustrada na figura 3.3.22.



**Figura 3.3.22** – Ilustração da relação epitaxial cubo-sobre-cubo encontrada dentro da maioria dos grãos policristalinos pertencentes às multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$ . Após uma rotação de  $45^\circ$  em torno do eixo  $[001]$  a célula bcc do Mo ajusta-se melhor à fcc do TiAlN, sendo o desajuste final  $< 6\%$ .

Assim, e pela observação dos padrões de pontos de difracção tabelados para um monocristal bcc [9] conclui-se que aquele que melhor se ajusta à orientação das franjas de Mo da fig. 3.3.18 é o que se encontra ilustrado na fig. 3.3.23. Nesta situação o feixe de electrões encontra-se na direcção [010] e quer as franjas paralelas às interfaces quer as franjas oblíquas pertencem à família de planos {110}; todas as franjas fazem um (menor) ângulo de 60° entre si.

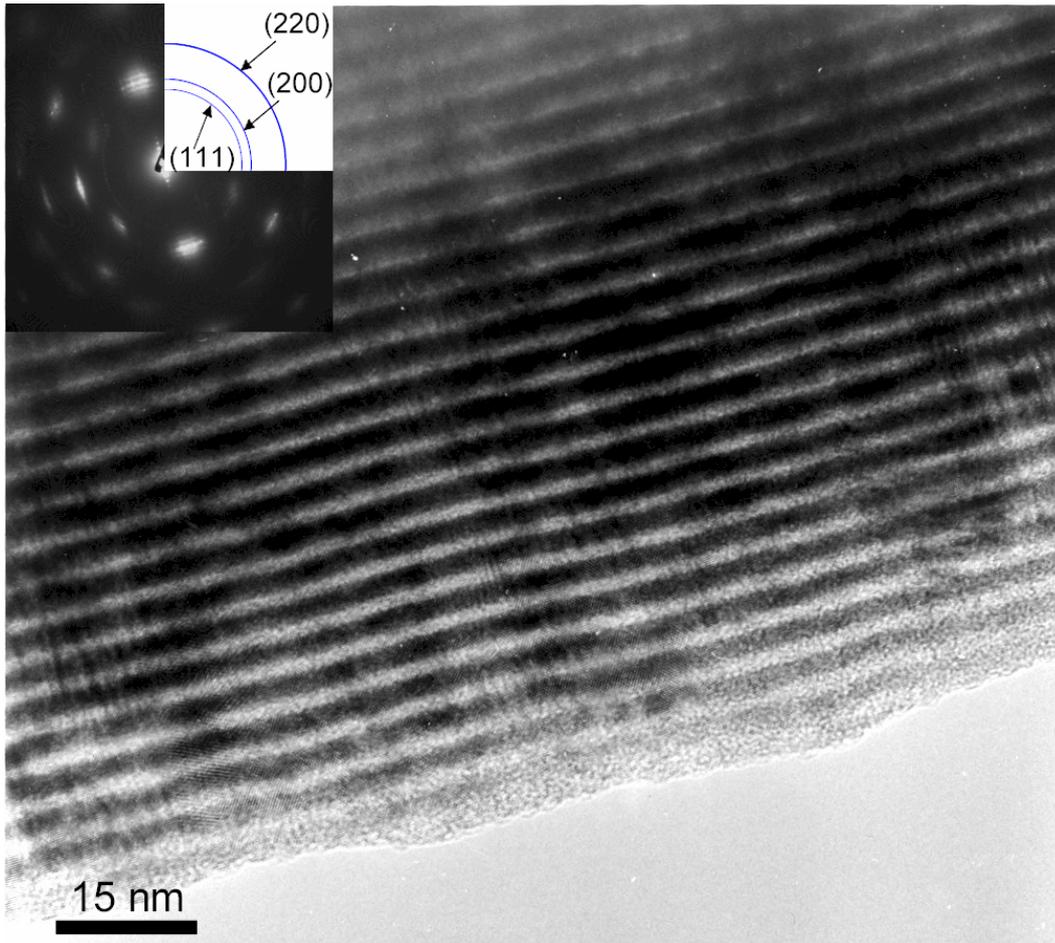


**Figura 3.3.23** – Padrão de pontos de difracção característico de um monocristal bcc em que o feixe de electrões está segundo a direcção [010], perpendicular ao plano do papel. Através desta imagem [9] e da correspondente que se obteve pela transformada de Fourier sobre a imagem da fig. 3.3.19 conclui-se sobre a origem das franjas planares do Mo como sendo da família {110} e que o vector perpendicular às interfaces está segundo  $\langle 011 \rangle$ .

Até agora, nesta série de amostras, não se falou nos anéis correspondentes às reflexões principais do Mo existentes nos padrões de difracção electrónicos dado que, e pela relação epitaxial descrita atrás, os anéis correspondentes à reflexão dominante (110) de Mo coincidem parcialmente com a reflexão (200) de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$ .

Estes resultados estão em conformidade com a evolução dos espectros de XRD em altos ângulos da fig. 2.2.6, onde se constatou haver uma mudança de textura nas camadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  de (111) para (200) à medida que o potencial negativo passava de -60 V para -80 V. Outra ocorrência que se tinha verificado nessa fig. 2.2.6 foi um alargamento dos picos de difracção, tendo sido explicado como tendo origem em efeitos de tamanho reduzido do grão. Situação esta que agora se confirma através das imagens de TEM para -80 V, onde a estrutura colunar desvaneceu e o tamanho de grão é de facto muito reduzido (< 10 nm).

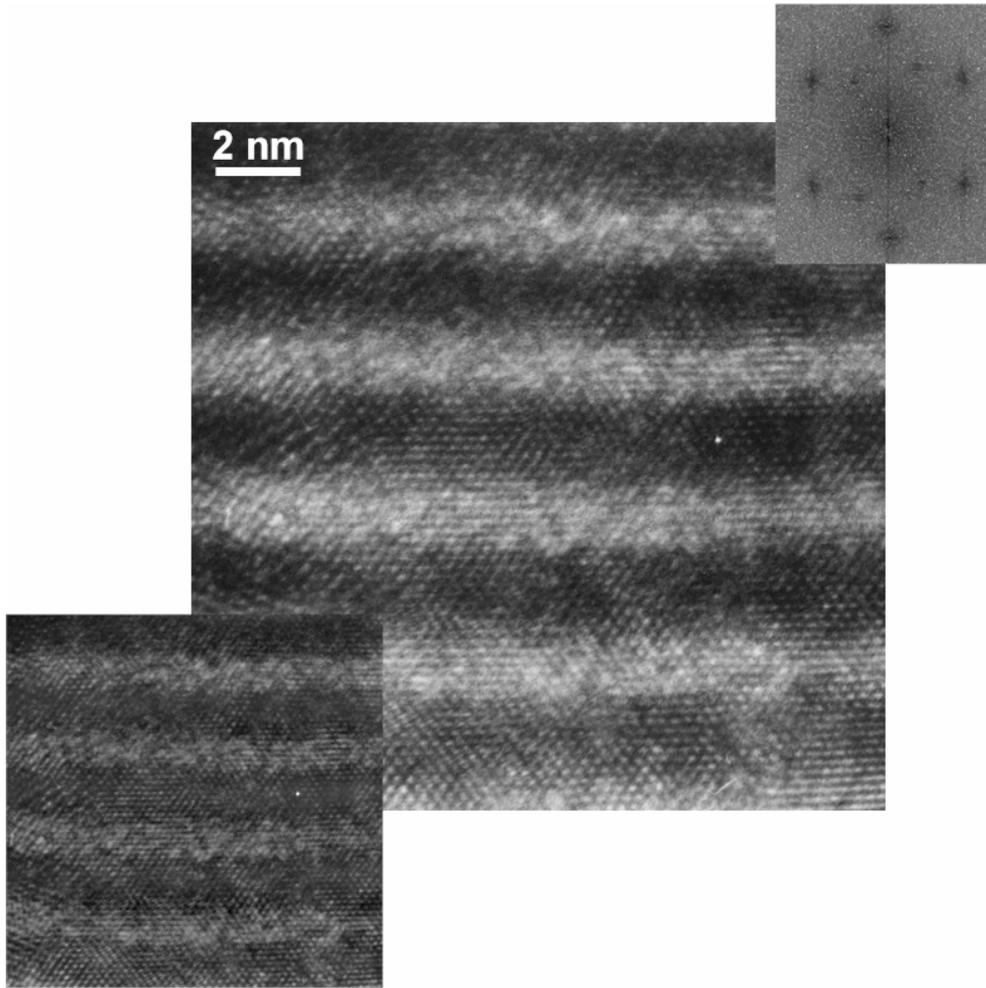
É importante referir que os dados estruturais de XRD e AFM correspondentes a estas amostras com  $\Lambda \approx 6$  nm estão descritos nas tabelas 2.2.3, 2.4.5, e 3.1.2; que podem ser consultadas para qualquer esclarecimento. As imagens de TEM seguintes (figuras 3.3.24 a 3.3.33) correspondem a amostras com períodos de 4, 2,4 e 1,6 nm, cujos dados estruturais de XRD, RBS e AFM foram descritos nas tabelas 2.2.1, 2.2.2, 2.4.3, 2.4.4, 2.6.3, 3.1.1 e 3.1.3.



**Figura 3.3.24** – Micrografia de HRTEM da secção de corte de uma amostra em multicamadas  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescida com  $\Lambda=4,0$  nm e uma tensão de polarização de  $-100$  V. No canto superior esquerdo encontra-se um difractograma electrónico (SAD) tirado na referida secção de corte.

A micrografia da fig. 3.3.24 ilustra a secção de corte de uma multicamada de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/mo$  com 250 bicamadas, crescida com uma tensão de polarização de  $-100$  V. O crescimento camada-a-camada é evidente, existido alguma ondulação nas interfaces, porém com um comprimento de onda bastante grande ( $> 75$  nm). Nessa figura encontra-se um padrão de difracção electrónico onde a textura dominante corresponde à reflexão (200) de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , facto este que é concordante com os resultados experimentais de XRD em altos ângulos, como está patente na fig. 2.2.5. No anel de reflexão (200) os pontos são mais intensos numa direcção que é a do crescimento preferencial da multicamada. Na fig. 3.3.25 encontra-se uma ampliação da secção de corte visualizada na fig. 3.3.24, com a correspondente transformada de Fourier e sua inversa. No padrão de pontos de difracção obtido pela transformada de Fourier sobre imagem principal certificamo-nos acerca da direcção de crescimento preferencial dos planos atómicos de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , como sendo segundo [001], bem como da direcção do feixe electrónico (normal à secção de corte), que é segundo

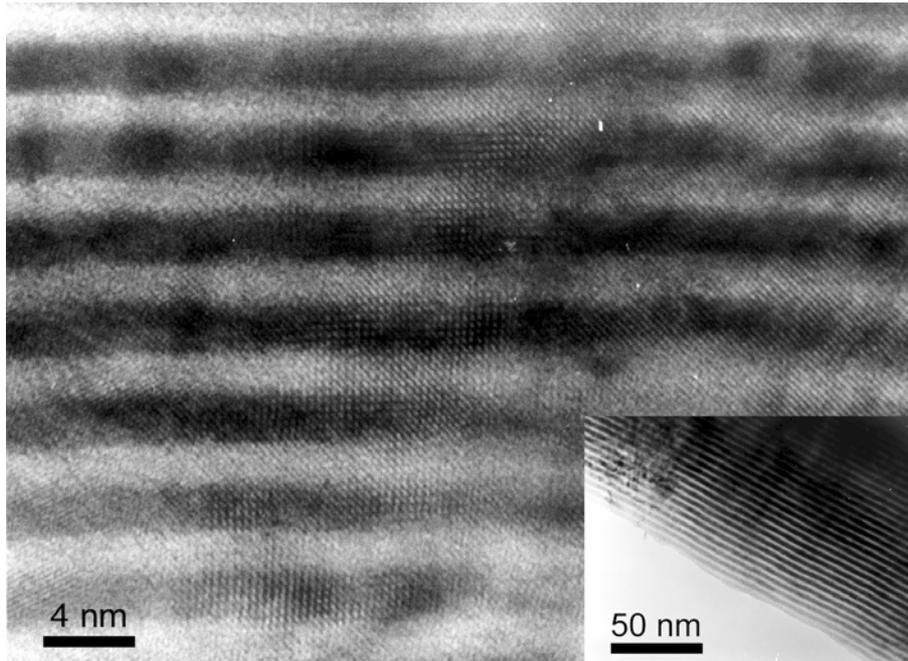
[011]; de acordo com a figura 3.3.21. A imagem da transformada de Fourier inversa mostramos com maior detalhe a coerência entre as franjas (planos atômicos) de ambos os materiais.



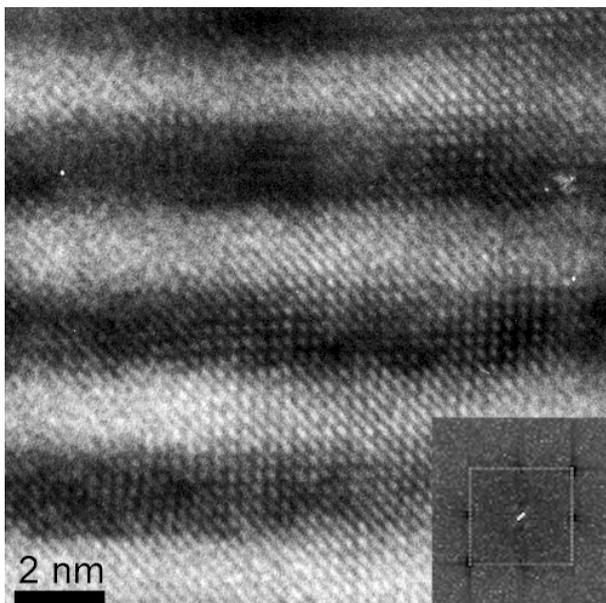
**Figura 3.3.25** – Ampliação de uma zona da micrografia de HRTEM da secção de corte da amostra da fig. 3.3.24. No canto inferior esquerdo encontra-se a transformada de Fourier inversa da imagem central, onde é possível observar mais facilmente a coerência dos planos atômicos através das camadas. No canto superior direito vê-se o padrão de pontos de difracção correspondente a uma rede fcc onde a direcção de crescimento corresponde à direcção [001] e a direcção do feixe está segundo [011] (perpendicular ao plano do papel).

Comparativamente, na fig. 3.3.26 pode-se ver uma secção de corte correspondente a uma amostra crescida nas mesmas condições da amostra anterior, exceptuando-se o valor do potencial de polarização que é neste caso de  $-80$  V. A diferença entre as duas amostras reside essencialmente numa ligeiro aumento na rugosidade interfacial desta ultima amostra e correspondente diminuição do comprimento de onda relativo à ondulação interfacial e aumento dessa amplitude, facto condicionante de um menor bombardeamento iónico e subsequente decréscimo da mobilidade atómica. O facto mais surpreendente encontrado na análise interfacial desta ultima amostra reside no surgimento em alguns grãos de uma relação epitaxial característica de um crescimento cubo-sobre-cubo quase perfeito. Este facto é

possível ao criarem-se interfaces pseudo mórnicas, i.e. para pequenos depósitos, um determinado material é deformado elasticamente de modo a ter o mesmo parâmetro de rede que o existente do outro lado da interface. Deste modo a interface torna-se coerente com átomos alinhados em ambos os lados da interface. Há medida que as camadas individuais crescem a energia de deformação elástica dissipa-se ligeiramente fazendo com que a rede relaxe um pouco. Este mecanismo é visível na fig. 3.3.27 para uma ampliação da referida zona. O padrão de pontos de difracção confirma esta relação epitaxial.

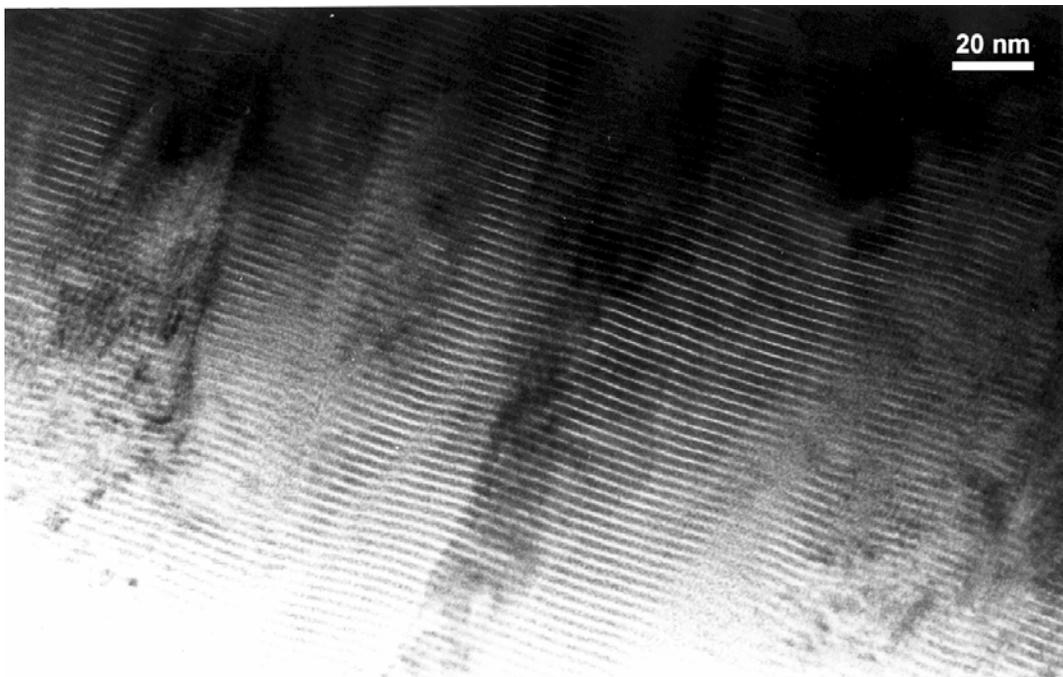


**Figura 3.3.26** – Micrografia de HRTEM da secção de corte de uma amostra em multicamadas  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescida com  $\Lambda=3,9$  nm e uma tensão de polarização de  $-80$  V. No canto inferior direito desta imagem encontra-se um ampliação da zona de onde se retirou a imagem central.

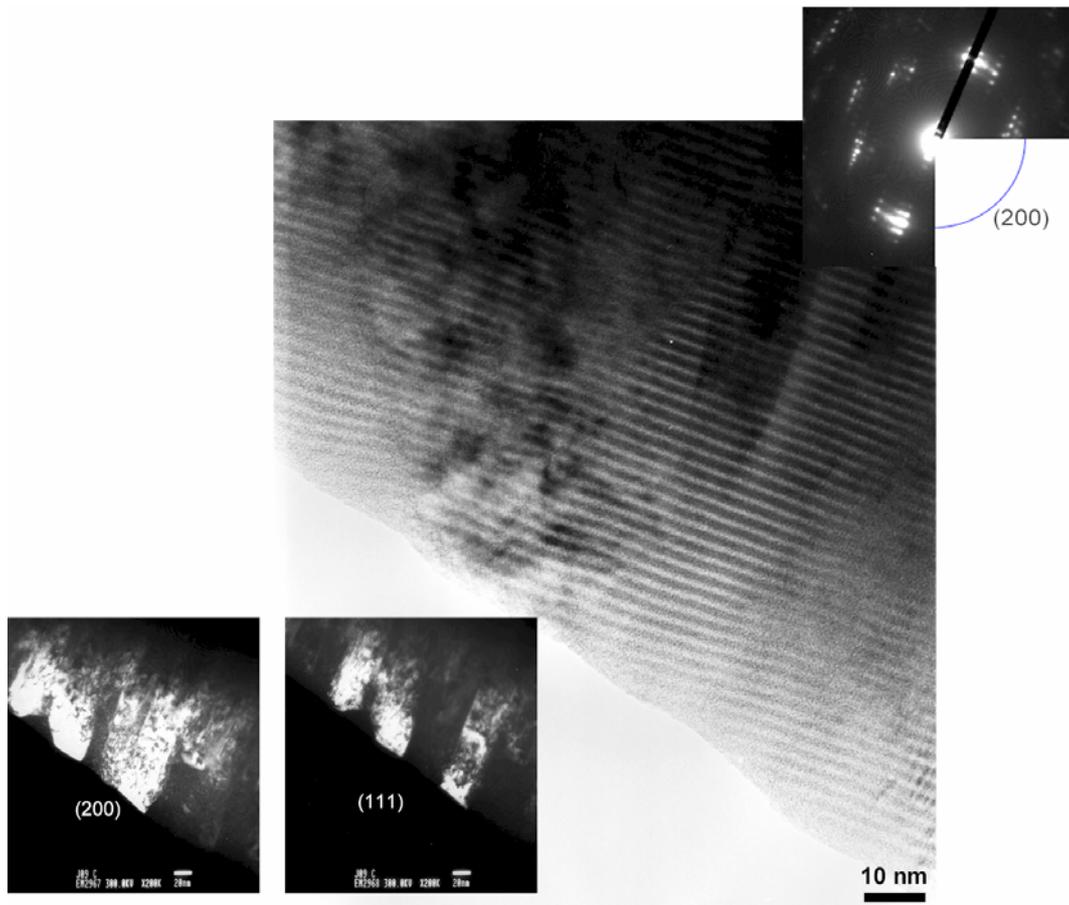


**Figura 3.3.27** – Ampliação de uma zona da micrografia de HRTEM correspondente à secção de corte da fig. 3.3.26. No canto inferior direito encontra-se a transformada de Fourier da imagem central, visualizável como um padrão de pontos de difracção correspondente a uma rede fcc onde a direcção de crescimento corresponde à direcção [001] e a direcção do feixe está segundo [001] (perpendicular ao plano do papel).

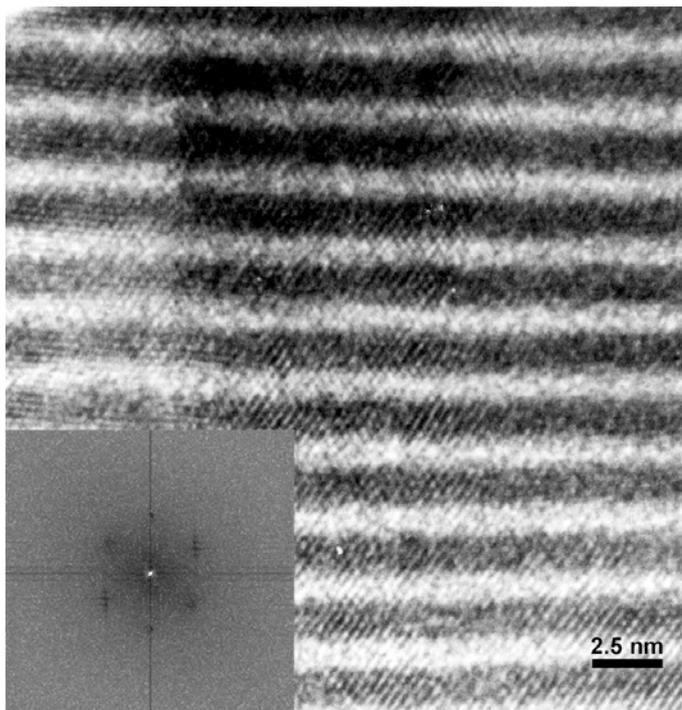
Ao diminuir-se o período para 2,4 nm é novamente possível observar o crescimento colunar das multicamadas, significando que para um determinado período de modulação crítico ( $\Lambda_c = 4$  nm) este crescimento colunar é extinto devido à redução brusca do tamanho de grão. Na fig. 3.3.28 observam-se estruturas colunares com diâmetros entre 20-30 nm, sendo o diâmetro na base mais pequeno do que no topo; aspecto este que já tinha sido referido e explicado atrás durante a análise das multicamadas com  $\Lambda \approx 6$  nm. Na fig. 3.3.29 encontra-se uma ampliação da secção de corte anterior, para a qual se realizou um difractograma electrónico e conclui-se que o crescimento preferencial corresponde aos planos (200) de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$ , como se tinha verificado nos padrões de XRD em altos ângulos expostos na fig. 2.2.7. As imagens tiradas em campo escuro sobre os anéis de reflexão (200) e (111) de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$ , e ilustradas na fig. 3.3.29, evidenciam a preferência de crescimento bem como confirmam com mais detalhe o diâmetro médio colunar. Na fig. 3.3.30 encontra-se uma ampliação da referida interface e respectivo padrão por pontos confirmando mais uma vez a orientação preferencial [001] e direcção do feixe electrónico [011], bem como a coerência interfacial que ainda existe para esta ordem de grandeza do período de modulação.



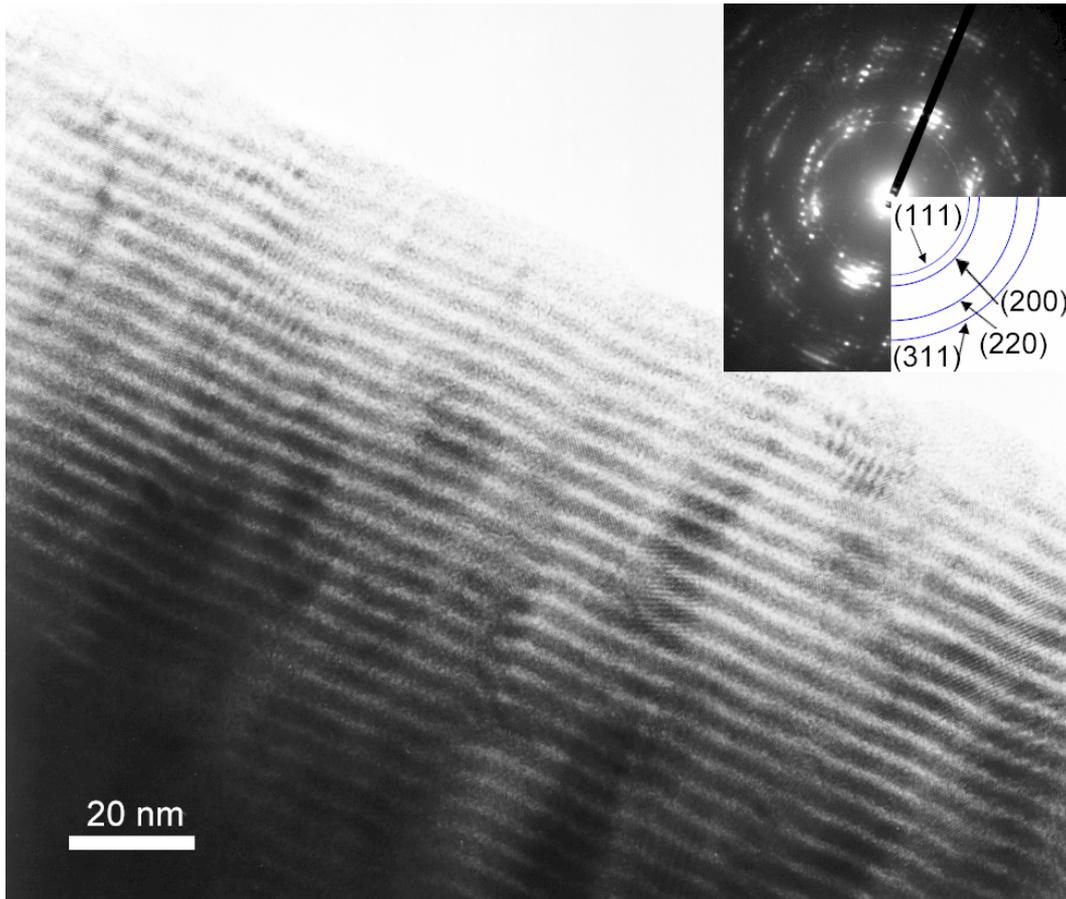
**Figura 3.3.28** – Micrografia de HRTEM da secção de corte de uma amostra em multicamadas  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  crescida com  $\Lambda = 2,4$  nm e uma tensão de polarização de  $-100$  V. Nesta imagem é possível discernir o crescimento colunar, variando o diâmetro das colunas entre 20 e 30 nm.



**Figura 3.3.29** – Micrografia de HRTEM correspondente a uma ampliação da secção de corte da imagem da fig. 3.3.28. No canto superior direito encontra-se um difractograma por electrões (SAD) tirado na referida secção de corte, enquanto que no canto inferior esquerdo encontram-se imagens em campo escuro relativas às zonas onde a textura dominante é (200) e (111).

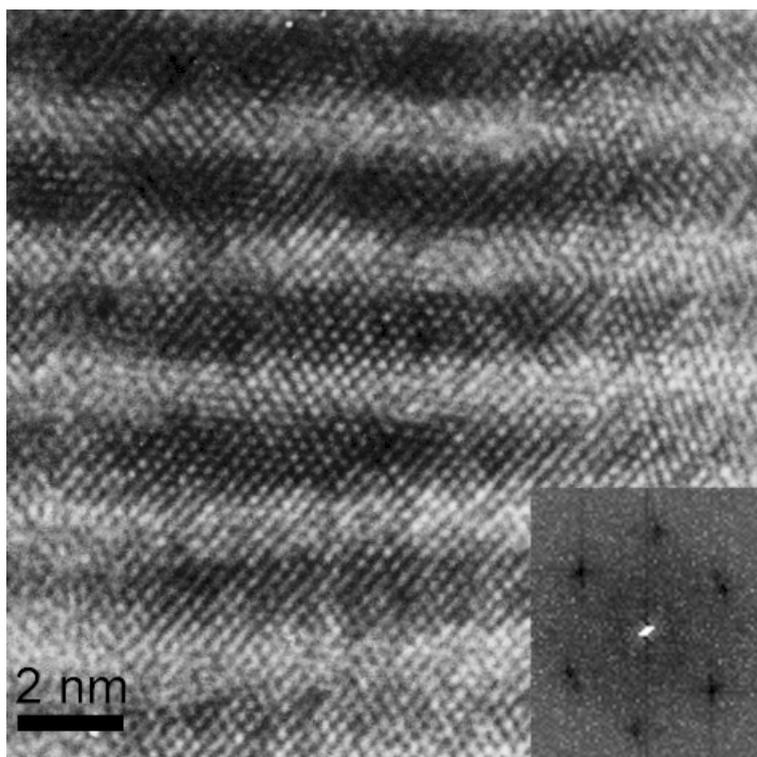


**Figura 3.3.30** – Ampliação de uma zona da micrografia de HRTEM correspondente à secção de corte da fig. 3.3.29. No canto inferior esquerdo encontra-se a transformada de Fourier da imagem central, visualizável como um padrão de pontos de difracção correspondente a uma rede fcc onde a direcção de crescimento corresponde à direcção [001] e a direcção do feixe está segundo [011] (perpendicular ao plano do papel).



**Figura 3.3.31** – Micrografia de HRTEM da secção de corte de uma amostra em multicamadas  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescida com  $\Lambda=2,4$  nm e uma tensão de polarização de  $-60$  V. No canto superior direito encontra-se um difractograma por electrões (SAD) tirado na referida secção de corte.

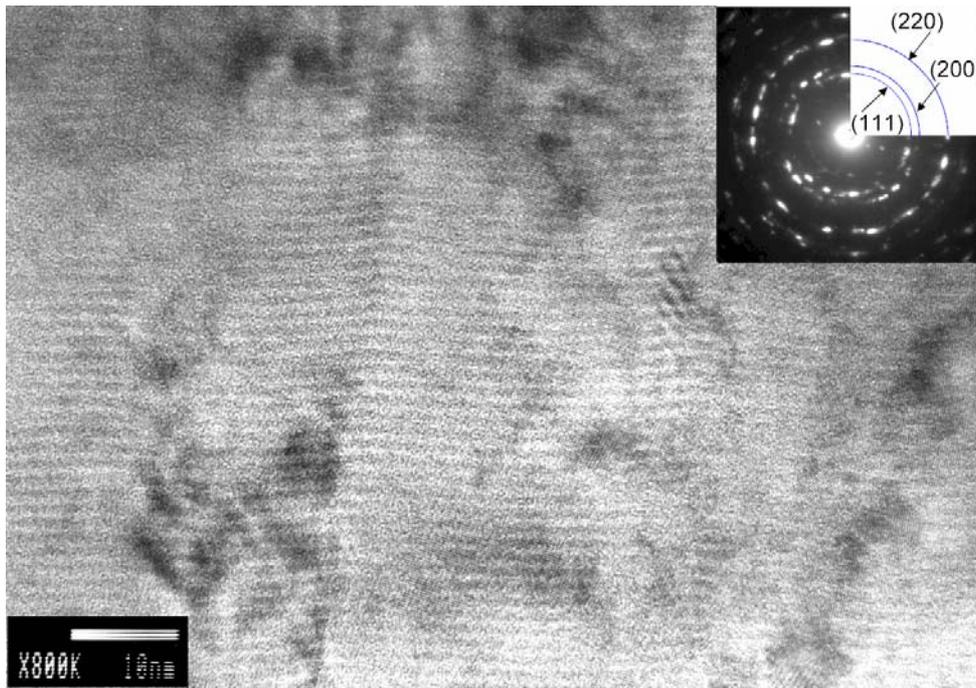
Na fig. 3.3.31 encontra-se uma amostra também com  $\Lambda=2,4$  nm, porém agora crescida com um potencial aplicado ao porta-substratos de  $-60$  V. Tal como sucedeu atrás com as amostras com  $\Lambda \approx 4$  nm, a redução do referido potencial introduz uma maior ondulação nas interfaces e um crescimento mais policristalino devido à menor mobilidade atómica e subsequente diminuição do volume em profundidade no qual se alojam os iões incidentes. A direcção [111] do nitrato é a que tem um arranjo colunar mais denso, favorável em ambientes de deposição com energia cinética baixa, consequentemente este crescimento torna-se mais competitivo e origina uma maior distorção nos planos atómicos. Na mesma figura encontra-se um padrão de difracção electrónico onde é visível essa distribuição mais uniforme da textura cristalina, contudo ainda domina a reflexão (200). Na fig. 3.3.32 pode-se constatar que apesar da redução do período ainda se consegue obter um padrão de pontos de difracção com resolução suficiente, embora ligeiramente distorcido devido à profusão de outras texturas circundantes. Neste caso a direcção preferencial ainda é a do crescimento [001]



**Figura 3.3.32** – Ampliação de uma zona da micrografia de HRTEM correspondente à secção de corte da fig. 3.3.31. No canto inferior direito encontra-se a transformada de Fourier da imagem central, visualizável como um padrão de pontos de difracção correspondente a uma rede fcc onde a direcção de crescimento corresponde à direcção [001] e a direcção do feixe está segundo [011] (perpendicular ao plano do papel).

Ainda relativamente à fig. 3.3.32 nota-se já um nível substancial de intermistura nas interfaces, conseqüente da redução das espessuras das camadas e aumento da rugosidade interfacial.

A última amostra a ser analisada por TEM tem um período de modulação de somente 1,6 nm e foi depositada com uma tensão aplicada ao porta-substratos de -100 V. Uma secção de corte desta amostra encontra-se visualizada por HRTEM na fig. 3.3.33 da página seguinte. Nela é perceptível um aumento considerável da desordem estrutural nas interfaces bem como de um crescimento cristalino ainda menos texturado, como se pode ver pelo padrão de difracção electrónico incluído, onde aparecem bem definidos os anéis correspondentes à reflexões de (111), (200) e (220), entre outras. O regime de crescimento em ilha tridimensional é bastante mais competitivo para este limiar de período de modulação, verificando-se um aumento considerável de intermistura nas interfaces. Este pormenor confere um menor contraste na imagem de TEM à escala das bicamadas, no entanto as camadas mais escuras ainda estão indexadas ao Mo devido ao seu maior factor de estrutura. Contudo, o contraste numa escala maior é mais acentuado devido ao referido crescimento tridimensional.



**Figura 3.3.33** – Micrografia de HRTEM da secção de corte de uma amostra em multicamadas  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescida com  $\Lambda=1,6$  nm e uma tensão de polarização de  $-100$  V. No canto superior direito encontra-se um difractograma electrónico (SAD) tirado nesta secção de corte.

É importante realçar que em todas as amostras estudadas por TEM não se encontraram poros nem nas interfaces nem junto às fronteiras das colunas, indiciando que as multicamadas são densas. Adicionalmente, não se observou fissuração inter lamelar, que por sua vez é sinal indicativo de uma boa adesão.

## REFERÊNCIAS

1. R.S. Howland, J. Okagaki, in: *How to Buy a Scanning Probe Microscope*, Park Scientific Instruments, 1993.
2. J.M. Bennett e Lars Mattson, in: *Surface Roughness and Scattering*, Optical Society of America, Washington, D.C., 1989, p. 38.
3. R. Messier, A.P. Giri e R.A. Roy, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2(2) (1984) 500.
4. J.A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15(2) (1978) 171.
5. D.B. Williams e C.B. Carter, in: *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1996, p. 5.
6. D.K. Bowen e C.R. Hall, in: *Microscopy of Materials – Modern Imaging Methods using Electron, X-Ray and Ion Beams*, The Macmillan Press, 1975.
7. D.B. Williams e C.B. Carter, in: *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1996, p. 157.
8. D.B. Williams e C.B. Carter, in: *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1996, p. 267.
9. D.B. Williams e C.B. Carter, in: *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York, 1996, p. 281-282.

## **CAPÍTULO 4 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA**

### **4.1 – INTRODUÇÃO**

As propriedades mecânicas, térmicas, eléctricas, ópticas, etc., de um determinado filme fino são determinadas fortemente pelas características físicas e químicas das superfícies externas e/ou internas, delimitando assim as potencialidades de aplicação tecnológica deste revestimento. Face a isto, deve-se estudar profundamente o comportamento de um determinado material de revestimento relativamente à adesão ao seu substrato, a sua dureza, elasticidade, estado de tensão, resistência à oxidação, desgaste, abrasão, corrosão, etc., dependendo da aplicação associada.

O endurecimento de filmes finos em multicamadas é uma área de investigação que tem crescido ultimamente de interesse na engenharia de materiais e tem originado a publicação de inúmeros artigos em revistas científicas [1-3], alguns dos quais recomendam estas estruturas como revestimentos óptimos para aplicações tribológicas [4,5]. Normalmente, quando se combinam dois materiais diferentes entre si na forma de uma multicamada a sua dureza tende a ser maior que a relativa a qualquer um desses materiais separadamente, ou daquela deduzida da regra de misturas [6]. Como forma de explicação deste crescimento anómalo da dureza nas multicamadas vai-se empreender neste capítulo uma explicação baseada em modelos de bloqueio da propagação de deslocamentos através das interfaces e sua interligação com o estado de tensão residual. À medida que se criam múltiplas interfaces dentro de revestimento estas actuam como barreiras dissipadoras da energia proveniente de fissuras, quando estas estruturas estão sobre carga, fortalecendo deste modo a multicamada. Adicionalmente, uma espessura adequada, tamanho de grão fino e um estado de compressão biaxial contribui para o melhoramento das propriedades mecânicas do revestimento [4,5]

Com o advento tecnológico surgiram aplicações de técnicas de caracterização de propriedades mecânicas de materiais, tais como a nanoindentação que permite deduzir a dureza, a perfilometria que permite estudar a topografia dos materiais antes e após crescimento e daí extrapolar as tensões residuais inerentes ao filme, os testes de adesão, entre outros, tudo isto a uma escala submicrométrica. Aliado a este advento, surgiram técnicas de processamento óptico e digital que permitem visualizar a microestrutura dos materiais, nomeadamente os seus defeitos e resultados de testes mecânicos.

Qualidades tais como a morfologia, composição química, estrutura cristalina resultante e impurezas ditam as propriedades intrínsecas de um filme fino. Deste modo é possível manipular as condições de deposição na câmara de modo a poder alterar os parâmetros de qualidade atrás mencionados; transpondo-se no final para as almejadas aplicações industriais. É essencial o referido controlo já que qualquer desvio das condições preferenciais pode afectar o produto final. Mais concretamente, as propriedades físicas e microestruturais dos revestimentos na forma de filmes finos são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição, tais como: taxas e temperaturas de deposição, pressões parciais dos gases reactivo e inerte, impurezas, polarização do substrato, bombardeamento iónico, espessura dos filmes, etc. Estes factores são decisivos no controle da microestrutura das camadas individuais e interfaces nos filmes, tensões residuais, entre outras.

A extracção destes resultados visa aplicar os materiais estudados como, por exemplo, revestimentos de ferramentas de perfuração, rectificação e de corte para a indústria. As performances desses materiais dependem não só da dureza do revestimento mas essencialmente no compromisso entre a dureza, a elasticidade, desgaste e a adesão do revestimento ao substrato.

## **4.2 – ADESÃO DO REVESTIMENTO AO SUBSTRATO**

### **4.2.1 – Teste de Aderência**

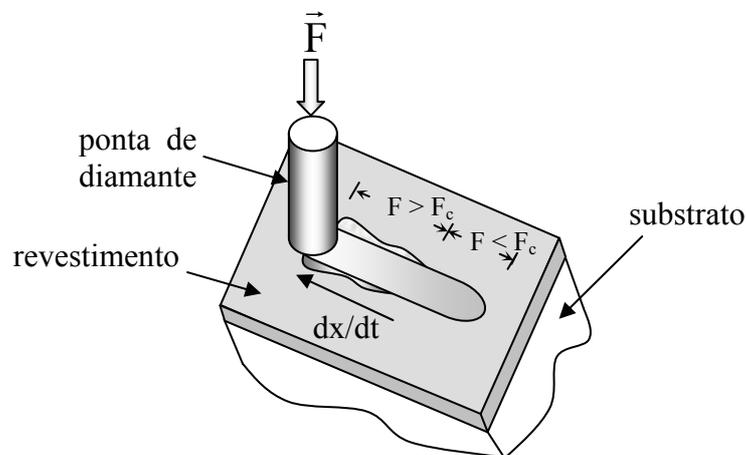
O teste de indentação deslizante (scratch test) possibilita a caracterização da aderência do revestimento ao substrato utilizado. A Sociedade Americana para Testes de Materiais (ASTM D 907-70) [7] define adesão como “o estado no qual duas superfícies estão ligadas através de forças interfaciais que podem por sua vez serem constituídas por forças de valência ou forças interligantes ou ainda de ambas”. Estas forças de ligação podem ser do tipo Van der Waals, electrostáticas e/ou forças de ligação química (eficiente nas interfaces).

Este teste de aderência é um teste qualitativo do revestimento bastante crítico, já que, caso a aderência seja fraca há que reflectir sobre as condições de deposição (que envolvem bastantes parâmetros) de modo a garantir um produto final aderente que contemple as exigências da sua futura aplicação. No entanto, estes testes pecam na quantificação da aderência, o que lhes renega para um carácter mais qualitativo do que quantitativo.

Informações empíricas garantem que um dos factores que proporcionam uma boa adesão tem a ver com a qualidade do polimento e limpeza prévia dos substratos antes da deposição [8]. Deste modo é desejável manter uma rugosidade no substrato sempre inferior a  $\sim 10$  nm (estimativa média).

A aderência a um substrato por parte de revestimentos cerâmicos, com ligações predominantemente metálicas, produzidos por pulverização catódica é normalmente boa. Dado que ao bombardear-se o substrato com as partículas pulverizadas a partir do(s) alvo(s), com energias relativamente elevadas, conseguem-se remover algumas impurezas e ao mesmo tempo criam-se microdefeitos à superfície. Estes microdefeitos vão “prender” os átomos a revestir através da forte energia de ligação que desenvolvem.

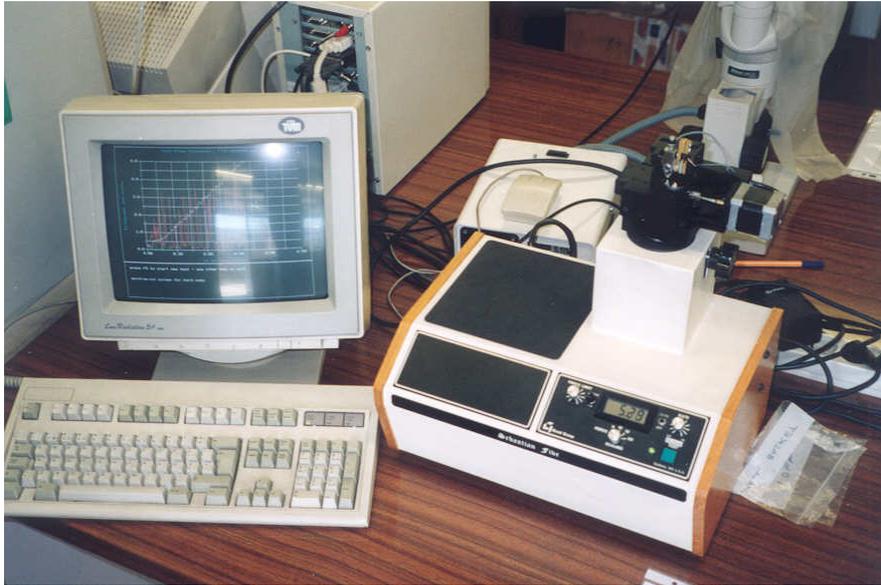
O teste de adesão consiste no riscar de uma amostra. Esta é fixa numa mesa deslizante sendo deslocada com uma velocidade prestabelecida segundo a direcção do risco. Ao aplicar-se uma carga crescente sobre a superfície do revestimento através de um indentador, tipo ponta de diamante hemisférica, vai-se monitorizando a carga até ao surgimento da superfície do substrato; início de falha de aderência. Esta falha ocorre para uma carga específica: carga crítica. No diagrama da fig. 4.2.1 está patente um exemplo de um teste de aderência.



**Figura 4.2.1** – Diagrama de um teste de aderência (scratch test).  $F$  designa a carga aplicada e  $F_c$  a carga crítica correspondente à perda de adesão na interface do revestimento com o substrato.

O aparelho de “scratch” utilizado foi o Sebastian Five - A da Quad Group que está instalado no Departamento de Física da Universidade do Minho (fig. 4.2.2). Este aparelho possui um sensor acústico que detecta ondas acústicas pertencentes à gama de frequências

entre os 50 e 400 kHz, sendo insensível às vibrações mecânicas dos instrumentos (0 - 30 kHz).



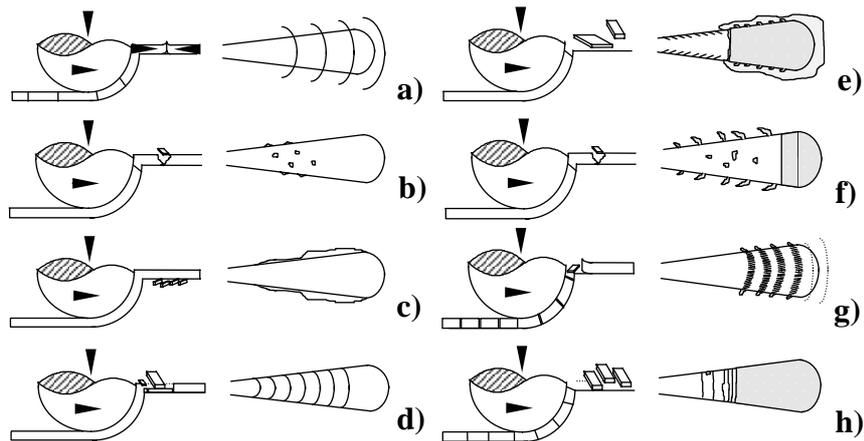
**Figura 4.2.2** – Aparelho de teste de aderência em revestimentos Sebastian Five - A da Quad Group, que se encontra no Departamento de Física da Universidade do Minho.

Durante o teste são emitidas ondas acústicas elásticas resultantes da libertação de energia no instante das falhas de aderência. Posteriormente, a intensidade do sinal é integrada em relação ao tempo e transformada de imediato num espectro de energia, possibilitando a identificação do mecanismo que provoca a falha de aderência. A força tangencial quando calculada fornece dados importantes acerca do coeficiente de atrito.

De modo a tornar os testes de aderência homogêneos e seguindo a mesma normalização existente na maior parte dos laboratórios [9], utilizou-se em todos os ensaios uma velocidade transversal do indentador de 10 mm/min e uma taxa de carga de 100 N/min.

#### **4.2.2 – Mecanismos de Falha de Aderência**

Associado ao sistema de teste de adesão está um microscópio óptico que facilita a observação dos mecanismos que originam as quebras de adesão bem como os locais onde estas ocorreram. Os principais mecanismos responsáveis por falhas de adesão entre o revestimento e o substrato foram classificados por Burnett e Rickerby [10,11] do modo seguinte e descritos na fig. 4.2.3.



**Figura 4.2.3** – Resumo dos mecanismos que originam falhas de aderência do revestimento ao substrato: a) fissuração por deformação de proa; b) pequenas delaminações; c) delaminação lateral; d) pequenos rebentamentos superficiais; e) levantamento repentino de grande quantidade de material; f) descascamentos laterais e de pequenas porções no trilho onde o substrato torna-se visível; g) remoção do revestimento com exposição do substrato na zona do trilho e h) delaminação contínua e completa [12].

As falhas dividem-se entre as de natureza coesiva e as de natureza adesiva, do seguinte modo:

- O levantamento de lascas de revestimento é uma falha tipicamente coesiva dado que as lascas levantam-se pelo facto do material do revestimento ser quebradiço. Estas lascas são depositadas no fundo da pista e/ou colocadas lateralmente à superfície, contudo sem revelar o substrato. Isto pode ser visualizado na fig. 4.2.3 - c);
- A fissura conformal é uma falha caracterizada somente por fracturas no fundo da pista. Estas fissuras formam trajectórias semicirculares paralelas à superfície de contacto da ponta de diamante e no sentido desta. São originadas por acção directa da deformação do revestimento e substrato pelo indentador, resultando em momentos de deformação tênsil dentro do revestimento à medida que é pressionado pela ponta no sentido do seu avanço. Enquanto não originar uma propagação até ao substrato pode-se dizer que se trata de uma falha coesiva. Este pormenor está ilustrado na fig. 4.2.3 - a);
- O levantamento de lascas grandes de revestimento, uma falha adesiva, pode estar relacionado com os diferentes graus de fragilidade deste, as suas propriedades elasto-plásticas e ainda as tensões residuais internas, como se vê na fig. 4.2.3 – f) e h).

Burnett e Rickerby formularam algumas conclusões relativas de como otimizar (elevar) os valores da carga crítica:

- utilização de substratos mais duros: conseqüente redução no valor da tensão de corte;
- produzir revestimentos mais duros: o revestimento tornar-se-á mais resistente ao desgaste;
- produzir revestimentos mais espessos: providencia, logicamente, mais tempo de resistência ao desgaste;
- reduzir o atrito entre a ponta e o revestimento.

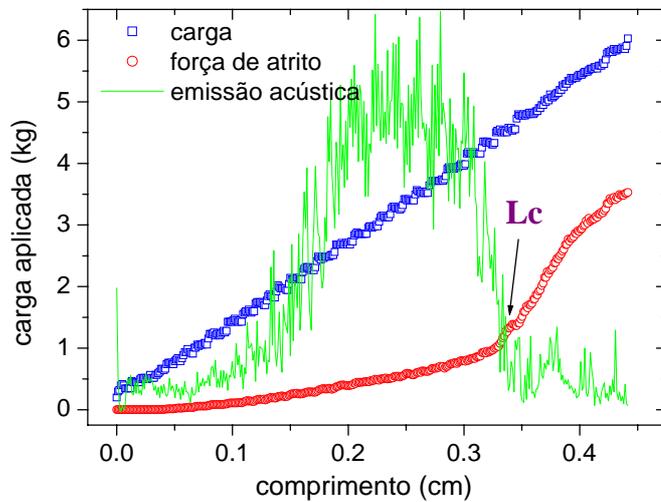
Quando a falha é do tipo coesiva ela ocorre para valores de carga crítica relativamente inferiores ao usual, dado que as tensões residuais internas aumentam com o aumento da dureza e espessura [10]. Em certos casos, ao aumentar-se a espessura dos filmes está-se a contribuir ao mesmo tempo para o decréscimo das tensões residuais internas, visto que a estrutura do revestimento torna-se mais aberta à medida que se aproxima da superfície. Porém, para valores excessivos de espessura de revestimento (6 - 10  $\mu\text{m}$ ) este pode começar a delaminar-se espontaneamente; dado que uma determinada espessura crítica foi ultrapassada sem compensação energética. É frequente observar-se isto quando a adesão é fraca e/ou as tensões internas são de tal modo elevadas que a falha no revestimento é dominada pelos níveis de tensão intrínseca do filme.

Ao observarmos somente desgaste, podem-se formular duas hipóteses: as tensões residuais são desprezáveis e/ou as propriedades elasto-plásticas do revestimento conseguem absorver a energia de indentação, mantendo um limiar de tensão residual interna abaixo do limite da adesão.

As falhas adesivas surgem quando as fissuras propagam-se através da interface revestimento/substrato, mostrando um sinal de fraca aderência. O facto das fissuras não se propagarem através da interface é sinal de que a adesão é boa. As propriedades do substrato também afectam o valor medido da carga crítica [10,13].

Ao analisar-se um gráfico da emissão acústica (fig. 4.2.4) verifica-se que a amplitude das oscilações são grandes para as falhas adesivas e relativamente menores para as falhas do tipo coesivo. Quando a falha é motivada pelo desgaste a emissão acústica é mínima dado que a energia é absorvida pelo revestimento. No caso de interfaces revestimento-substrato fracas, onde a fissura se propaga por esta extensão, a falha total do revestimento está associada ao

senal da emissão acústica [10]. Para interfaces resistentes, o comportamento da força de atrito talvez seja o factor mais indicativo e seguro.



**Figura 4.2.4** – Exemplo de uma experiência de teste de aderência de um revestimento ao seu substrato. Neste gráfico é visualizado a evolução da carga aplicada, força tangencial de atrito e emissão acústica ao longo do comprimento do trilho produzido na amostra. A carga crítica pode ser deduzida a partir do gráfico ( $L_c$ ) no ponto de intersecção da curva da emissão acústica com a da força tangencial de atrito e que coincide com um ponto de inflexão nesta ultima.

Quando a falha relativamente ao desgaste é mais gradual torna-se extremamente difícil detectá-la opticamente. Certos autores [10,14,15] revelam que o ponto de inflexão no gráfico da força tangencial de atrito transversal em função da carga aplicada é indicativo do instante em que a ponta de diamante entra em contacto directo com o substrato. Na fig. 4.2.4 constata-se, num gráfico típico da carga aplicada em função da distância, a ocorrência de uma falha da aderência do revestimento em relação ao substrato. Um observador experiente ao analisar a curva da força de atrito em função da carga deduz de imediato quando um determinado revestimento falha adesivamente face à carga crescente aplicada.

## 4.3 – DUREZA DO REVESTIMENTO

### 4.3.1 – Teste de Dureza

A avaliação das propriedades mecânicas de um material credibiliza-se de um modo substancial quando uma análise à resistência à deformação do mesmo é considerada. Este esforço é recompensado se esta análise for realizada através de técnicas de ensaio não-destrutivas. Enquanto ensaio não destrutivo, ou deformável numa escala pequena, a sua aplicação é tanto maior quanto menor for o tamanho da indentação. O teste de dureza foi sempre considerado como uma das técnicas mais simples e rápidas de recolher uma variedade de dados experimentais acerca das propriedades mecânicas dos sólidos. A popularidade desta técnica reside no facto que as propriedades mecânicas do revestimento podem ser compreendidas sem a remoção do substrato, bem como na possibilidade de analisar a sua superfície em diversos pontos e efectuar um levantamento espacial das propriedades mecânicas.

A capacidade de resistência por parte de um determinado material à penetração por um indentador está relacionada com a sua dureza. O valor da dureza (H) é calculado através do quociente entre o valor da carga aplicada (geradora da indentação) e da área projectada da indentação resultante (após a remoção do indentador) [16,17]. Na eq. 4.3.1 k representa a constante geométrica do indentador,  $P_{\max}$  é a carga máxima a ser aplicada e  $h_{\max}$  representa o deslocamento associado à carga máxima.

$$H = k \frac{P_{\max}}{h_{\max}^2} \quad \text{Eq. 4.3.1}$$

A avaliação das propriedades mecânicas de filmes finos assentes sobre outro material (substrato) exige que se desça cada vez mais na escala submicrométrica e se empreguem indentações cuja dimensão permita analisar somente o comportamento do filme. Nem sempre é possível eliminar a contribuição do substrato, permitindo que o resultado da dureza seja influenciado quer pelo filme quer pelo substrato. Sabe-se que um material duro depositado sobre outro mais macio fornece um comportamento substancialmente diferente do caso filme macio em substrato relativamente duro. De modo a extrair-se apenas a contribuição do filme fino num ensaio de dureza, é necessário atingir profundidades de indentação bastante baixas, com um grande índice de resolução nas mesmas; na maior parte dos casos as indentações são da ordem das centenas de nanómetros.

### 4.3.2 – O Nanodurímetro

O aparecimento de novas técnicas de medição dinâmica de profundidade e de resolução óptica proporcionam um novo fôlego na investigação da nanodureza dos revestimentos, possibilitando a medição dinâmica do valor da carga, da profundidade de indentação e até da temperatura do ensaio. Deste modo passa a ser possível estudar outros aspectos associados ao comportamento dos materiais; tais como:

- a evolução da carga aplicada em função da profundidade de indentação: que por sua vez elucidada acerca da dureza dinâmica (elástica mais plástica) em função da penetração;
- a energia consumida por todo o processo de indentação;
- as características elásticas e plásticas dos materiais ensaiados: nomeadamente o módulo de Young (elasticidade);
- o comportamento à fadiga: no que diz respeito à formação de fendas e ao cálculo de constantes de fadiga;
- o comportamento à fluência: estudando a evolução da profundidade de penetração em função do tempo, a carga constante e a diferentes temperaturas.

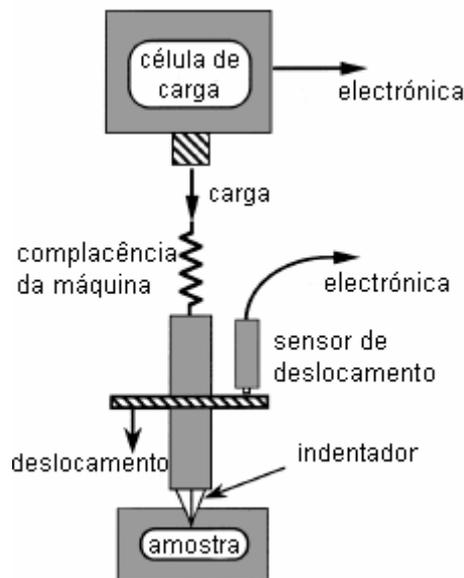
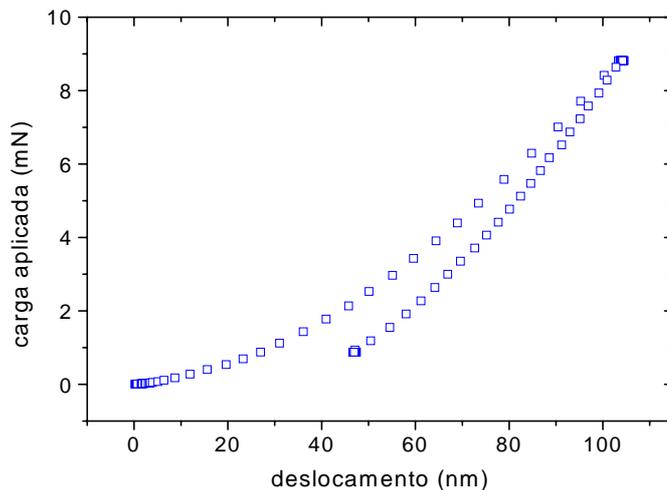


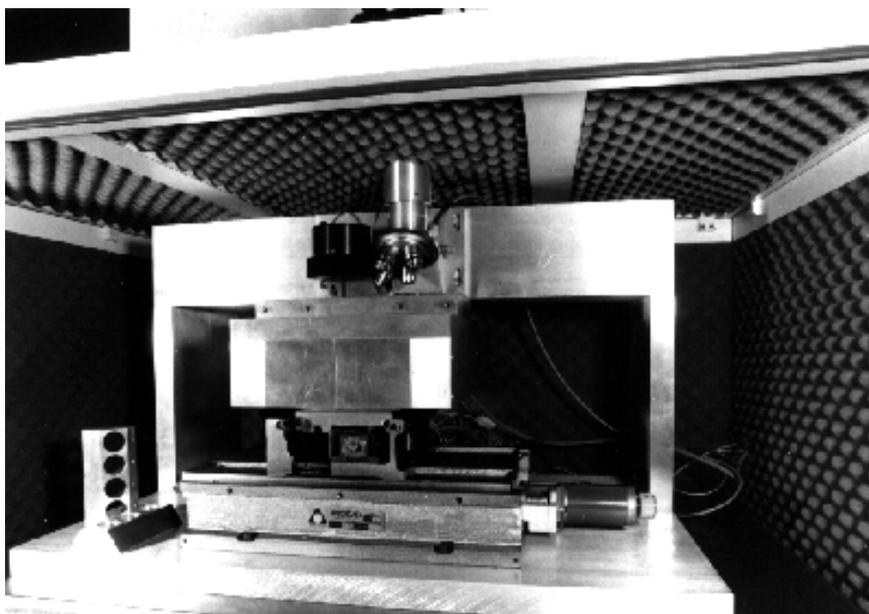
Figura 4.3.1 – Diagrama de funcionamento de um nanoindentador.

Na fig. 4.3.1 encontra-se esquematizado o funcionamento de um nanoindentador. Ao aplicar-se uma carga crescente sobre o indentador através de uma célula de carga electromagnética (onde a corrente que passa pela bobine dita a carga) este incide numa determinada zona da amostra a ser analisada. Após atingir um valor pré-definido, a carga é

reduzida até ao relaxamento total ou parcial. Em cada passo deste procedimento a posição do indentador relativamente à superfície da amostra é monitorizado com uma precisão elevada através de um sensor de deslocamento diferencial capacitivo. A resolução do valor da carga e do deslocamento é aproximadamente  $0,01 \mu\text{N}$  e  $0,1 \text{ nm}$ , respectivamente. Para cada ciclo de carga-descarga (ver fig. 4.3.2) executa-se um gráfico da carga aplicada em função da profundidade (posição) do indentador. Estas curvas de carga-descarga providenciam dados especificamente relacionados com o material em análise. Existem modelos de análise quantitativa que permitem calcular através destas curvas os valores associados da dureza e módulo de elasticidade (módulo de Young) do material em questão. Na fig. 4.3.3 encontra-se uma fotografia do modelo de nanodurímetro utilizado, Nano Instruments Nanoindenter II, que se encontra na empresa Savcor Coatings Oy, Finlândia.



**Figura 4.3.2** – Curvas experimentais de carga-descarga associadas a uma experiência de medição da nanodureza de uma amostra.



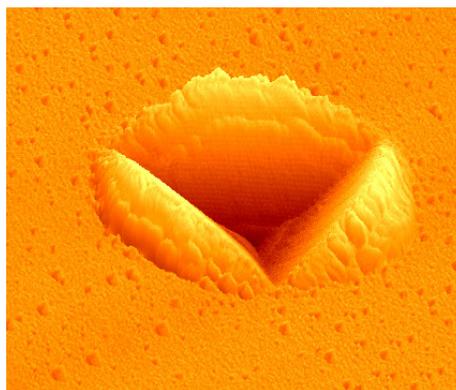
**Figura 4.3.3** – Nanodurímetro Nano Instruments - Nanoindenter II, pertencente à empresa Savcor Coatings Oy.

### **4.3.3 – Medição da Dureza e do Módulo de Young**

Nesta secção vai-se expor alguma teoria acerca da medição das propriedades fundamentais de filmes finos por nanoindentação. De modo a nos certificarmos de que a impressão deixada por um nanoindentador não influencie o resultado da dureza é termos em conta que a profundidade dessa indentação não ultrapasse 10% da espessura total do filme [18]. Deste modo asseguramos a exclusão de qualquer contribuição do substrato no valor da dureza do filme. Com base nisto e em particular na nanoindentação, as impressões deixadas pelo indentador são tão pequenas que dificilmente podem ser observadas por um microscópio óptico. Daí que as propriedades elásticas do material sejam unicamente deduzidas das curvas de carga-descarga em função do deslocamento.

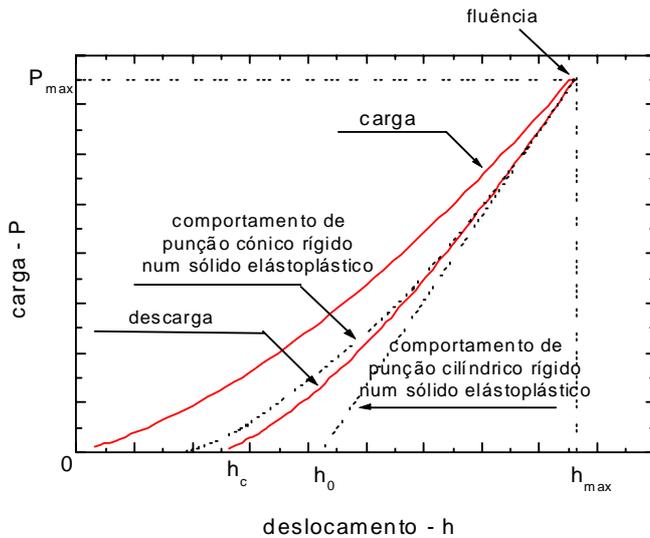
O indentador utilizado na medição da amostra deste estudo foi do tipo Berkovich, tendo a ponta de diamante uma forma triangular piramidal com um ângulo apical de  $115^\circ$ , um diâmetro de  $1\ \mu\text{m}$  e com  $k=3.793\times 10^{-2}$ . Um ângulo elevado permite que o mecanismo de deformação seja essencialmente de compressão em detrimento de corte e que haja uma baixa probabilidade de danificar a sua geometria.

Um indentador geometricamente perfeito, em condições ideais, ao actuar sobre um material com recuperação elástica homogeneamente distribuída, fornece uma indentação característica cuja vista de topo se assemelha a um pirâmide invertida; um exemplo disto encontra-se ilustrado na fig. 4.3.4.



**Figura 4.3.4** – Fotografia tirada por AFM de uma indentação do tipo Berkovich [19].

Um ensaio de dureza comporta três fases distintas, como se encontra esquematizado na fig. 4.3.5:



**Figura 4.3.5** – Gráfico de carga-descarga em função do deslocamento do indentador, com fase intermédia de fluência, resultante de uma experiência típica de nanoindentação.

1. Carga: estando o indentador em avanço contínuo na direcção perpendicular à superfície da amostra, esta primeira fase inicia-se no momento de contacto com o revestimento e é finalizada quando a carga aplicada atinge o valor limite pré-definido. A deformação do material envolvido no processo é fundamentalmente provocada por tensões de compressão;
2. Fluência: após a fase de carga impõe-se uma fase intermédia de fluência, que corresponde à manutenção da carga máxima durante um intervalo de tempo previamente estabelecido. A finalidade desta fase visa estabilizar a evolução da deformação durante alguns segundos, oriunda da inércia do indentador;
3. Descarga: esta última fase começa no instante em que o indentador inicia o movimento de retrocesso e termina quando, após a recuperação da componente elástica da deformação, deixar de haver contacto entre o indentador e o revestimento. A deformação plástica que permanece após o recuo do indentador origina a indentação residual que tem a forma do indentador a uma profundidade de contacto residual  $h_c$  (fig. 4.3.5).

O modo como a curva de carga evolui em função da profundidade de penetração durante a carga e descarga está relacionado com aspectos do comportamento do revestimento face à dureza. A curva da fase de carga apresenta uma forma parabólica cuja curvatura traduz

a relação linear entre a carga e o quadrado da profundidade de indentação, como foi referido a propósito da eq. 4.3.1. Esta última relação depende da velocidade de penetração do indentador, da resistência oposta pelo material do revestimento e da geometria do indentador. A fase de descarga elucida certos aspectos relacionados com a deformação do material.

No caso de um material elasto-plástico, a deformação produzida durante um ensaio de dureza contém a componente elástica e plástica. Somente a elástica é recuperada na descarga. Se durante a recuperação elástica toda a superfície de indentação permanecesse em contacto com indentador, a componente da curva de descarga seria linear.

A partir de uma certa altura e durante o processo de descarga a intensidade das tensões residuais pode ser suficiente para gerar um segundo efeito elástico resultante da recuperação elástica da zona deformada [20]. Esta recuperação não se apresenta uniformemente distribuída em toda a superfície lateral de contacto [17]. Essa alteração na deformação residual cria uma perda de contacto entre o indentador e a indentação numa zona da sua interface, resultando num decréscimo significativo na área de contacto durante a remoção gradual da carga. Este decréscimo de área de contacto vai influenciar directamente o valor da profundidade de penetração do indentador, pois a área de contacto é proporcional ao quadrado da profundidade. Este facto explica a tendência da curva mostrar uma recuperação fictícia no final da descarga. O efeito da fluência, representado na fig. 4.3.5, consiste em inserir uma pequena extensão de profundidade (paralela ao eixo das abcissas). Esta extensão é reduzida, caso contrário seria representativo de uma inércia substancial; caso isto ocorra há que repensar a velocidade de aplicação de carga, que não deve influenciar o valor da dureza. Nesta figura,  $h_{\max}$  representa o valor da profundidade de penetração máxima para um valor de carga máxima ( $P_{\max}$ ),  $h_c$  diz respeito ao valor da profundidade mínima residual registada na descarga (ultimo ponto) e  $h_0$  é a profundidade plástica deduzida através de extrapolação linear da fase inicial de descarga.

Recorrendo à fig. 4.3.5, a recta tangente ao primeiro ponto da curva de descarga está associada à recuperação elástica do material [20] e obviamente relacionada com a dureza do material em análise. O declive desta recta é o inverso da complacência, como se pode ver na eq. 4.3.2, e é definida como sendo a característica que traduz a capacidade de deformação elástica relativamente à carga aplicada ao sistema constituído pelo material a testar, pelo indentador e eventualmente (com uma contribuição ínfima) também pelas estruturas e suporte da montagem para a amostra a ensaiar.

$$C = \frac{dh}{dP} = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \cdot \frac{1}{2E_r} \quad \text{Eq. 4.3.2}$$

Na expressão anterior A designa a área de contacto projectada e  $E_r$  representa o módulo de elasticidade biaxial [21,22]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Eq. 4.3.3}$$

E e  $\nu$  designam, respectivamente, o módulo de Young (elasticidade) e razão de Poisson do revestimento, enquanto que  $E_i$  e  $\nu_i$  designam, respectivamente, o módulo de Young e razão de Poisson do indentador (para o diamante  $E_i= 1141$  GPa e  $\nu_i= 0,07$  [23], assumindo-se que o indentador é perfeitamente rígido).

De modo a se deduzir independentemente o valor da dureza e do módulo de Young torna-se necessária uma medição paralela da área de contacto projectada, sendo requisito fundamental o conhecimento preciso da forma do indentador [24]. A forma do indentador é normalmente descrita pela função de área  $F(d)$  que no caso de um indentador tipo Berkovich equivale a  $24,5d^2$  [24]. Esta função relaciona a área da secção de corte do indentador com a distância desta ( $d$ ) à ponta do indentador.  $F(d)$  torna-se progressivamente mais complexa com o arredondamento da ponta, situação incontornável após múltiplos ensaios. De modo a se corrigir este problema utilizou-se um procedimento empírico que possibilita a determinação da função de área utilizando somente como equipamento o sistema nanodurímetro. O método consiste na realização de uma série de indentações num material de calibração com propriedades elásticas isotrópicas bem conhecidas; no nosso caso utilizou-se uma amostra padrão de sílica. Deste modo a função de área  $F(d)$  pode ser deduzida através de um estudo exaustivo sobre as curvas carga-descarga, assumindo-se que as propriedades elásticas do material são independentes da profundidade da indentação.

De modo a se estimar a área de contacto numa situação de carga máxima ( $P_{max}$ ) – ver fig. 4.3.5 – durante uma experiência de nanoindentação utiliza-se um procedimento especial para se calcular a profundidade de contacto residual ( $h_c$ ), sendo posteriormente a área de contacto determinada pela avaliação da função de área a esta profundidade:  $A=f(h_c)$ . Assume-se que a interacção elástica entre a amostra e o indentador é análoga à de um punção cilíndrico rígido; pelo menos na fase inicial da descarga. Nesta situação pode-se obter uma boa estimativa da profundidade de contacto ao extrapolar-se para uma situação de ausência de carga ( $h_c=h_0$ ). Esta aproximação impõe que a área de contacto entre o indentador e o material mantém-se constante à medida que o indentador é retirado, para além do facto que o

comportamento da descarga em função do deslocamento tem que ser linear; nenhum destes acontecimentos acontece de facto na maior parte dos materiais [25]. Uma alternativa para a estimativa de  $h_c$  foi encontrada mais recentemente e empiricamente [25], contudo dá-nos normalmente um valor superior para este valor:

$$h_c = h_0 + 0,25(h_{\max} - h_0) = h_{\max} - 0,75CP_{\max} \quad \text{Eq. 4.3.4}$$

Em ambos os procedimentos, mal se conheça a área de contacto o módulo de Young é obtido pela eq. 4.3.2 e a dureza pela sua definição normal:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad \text{Eq. 4.3.5}$$

Algumas precauções foram atendidas na realização dos testes de nanodureza. As mais relevantes foram:

- escolha do valor da carga máxima para cada série de ensaios: pretende-se desta maneira garantir uma distribuição bem repartida dos valores de profundidade de indentação ( $h_0$ );
- estipulação dos passos para reunir o conjunto de pontos discretos de aplicação de carga, bem como o tempo de integração;
- fixação do tempo de fluência durante a carga máxima;
- medição da temperatura local de ensaio;
- posicionamento adequado de cada indentação nas amostras, i.e. com espaçamentos uniformemente distribuídos ao longo da amostra: o posicionamento de uma indentação deve garantir uma distância apreciável relativamente às suas vizinhas de modo a se evitar influência ou sobreposição nas superfícies de deformação;
- a escolha da área de indentação é restringida numa zona de boa qualidade superficial localizada preferencialmente na parte central da amostra;
- a profundidade de indentação não deve exceder 10-20 % da espessura total do revestimento: só assim temos a garantia que o substrato não influencia a análise da dureza.

Após cada ensaio de dureza efectua-se uma análise visual ao comportamento da curva do ciclo carga e descarga obtido. A existência de qualquer grau de descontinuidade, em

degrau, ou qualquer outra anomalia nas curvas remete para a anulação do teste. As medidas de nanodureza realizadas tiveram sempre o mesmo procedimento:

- profundidade de indentação máxima de 100 nm na maior parte dos casos, de modo a não exceder 10% da espessura total do filme e evitar-se assim a contribuição do substrato, passível de influenciar o teste de dureza. Para algumas amostras com períodos de modulação inferiores a 4 nm utilizou-se 50 nm como profundidade máxima, enquanto que para os filmes com espessura total superior a 2  $\mu\text{m}$  utilizou-se 200 nm como profundidade máxima;
- a carga é introduzida com uma taxa constante até atingir a profundidade máxima pré-definida;
- segue-se uma fase de fluência a carga constante até que a velocidade do indentador seja muito pequena ( $\sim 1 \text{ \AA/s}$ ), de modo a permitir relaxar fenómenos de deformação plástica temporal característica da inércia do indentador. Este período de fluência pode durar até 20 s;
- a descarga é realizada também a carga constante (agora decrescente) com uma taxa dupla da utilizada na fase de carga até 90% dessa carga total a ser retirada;
- segue-se uma nova fase de fluência de modo a eliminar-se qualquer deriva do indentador por efeitos térmicos. Esta fase pode durar  $\sim 100$  s;
- a última fase corresponde à remoção completa da carga aplicada. Por limitações de software, esta última fase não é visualizável graficamente. Esta situação encontra-se actualmente resolvida com uma actualização de software;
- para cada amostra realizaram-se entre 15-20 testes em zonas distintas da amostra;
- para cada amostra, antes e depois da série de testes, o nanoindentador foi calibrado utilizando para tal uma amostra padrão de sílica.

## **4.4 – TENSÃO RESIDUAL DO REVESTIMENTO**

### **4.4.1 – Introdução**

As tensões residuais são um fenómeno mecânico que é induzido na maior parte dos materiais de revestimento, em particular, por processos inerentes à sua própria deposição e/ou

modificações químicas. Actualmente, as técnicas utilizadas para a medição das tensões residuais nos filmes podem ser divididas em duas categorias [26]: baseadas na medição directa das deformações elásticas residentes nos revestimentos através da difracção de raios-X (método do  $\sin^2\psi$ ); e as baseadas na deflexão ou curvatura do substrato induzida pela tensão residual dentro do revestimento [27].

A grande vantagem da técnica de medida da deflexão reside no facto de prescindir dos valores das constantes elásticas do material do revestimento para o calculo das tensões residuais do mesmo, podendo ser aplicado na maior parte dos substratos revestidos.

Quando se pretende otimizar o comportamento de um determinado material numa aplicação de engenharia, a sua dureza, aderência, módulo de Young, tenacidade, entre outras propriedades mecânicas, devem ser optimizadas. Além do mais, sabe-se de antemão que as propriedades mecânicas e tribológicas dos revestimentos são fortemente influenciadas pela grandeza e distribuição espacial das tensões residuais [28,29]. Por exemplo, uma tensão residual compressiva adequada dentro do revestimento contribui para aumentar a resistência à fractura do mesmo [29], por outro lado em excesso pode contribuir também para uma aceleração da ruptura e do desgaste do material. Uma boa resistência à fractura é fulcral para revestimentos de ferramentas em PVD, onde o desgaste é usualmente iniciado devido à nucleação e propagação de fissuras no revestimento. Porém, tensões residuais compressivas em excesso podem levantar muitos problemas ao revestimento nas suas extremidades; nomeadamente de aderência [30].

Usualmente aceita-se decompor a tensão residual interna de um revestimento em duas componentes: extrínseca ( $\sigma_{ext}$ ) e intrínseca ( $\sigma_{int}$ ),

$$\sigma = \sigma_{ext} + \sigma_{int} \quad \text{Eq. 4.4.1}$$

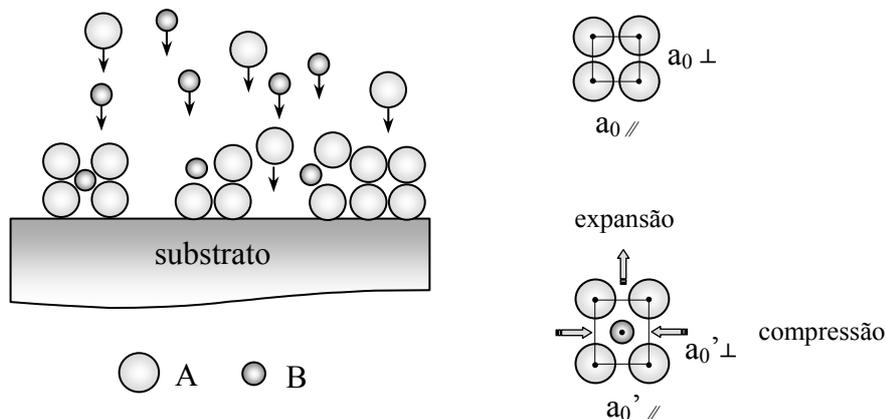
A componente extrínseca (tensão térmica) resulta da diferença que existe entre os coeficientes de expansão térmica do revestimento e substrato:

$$\sigma_{ext} = [E_c / (1 - \nu_c)] \Delta\alpha \Delta T \quad \text{Eq. 4.4.2}$$

onde  $E_c/(1-\nu_c)$  representa o módulo biaxial do revestimento,  $E_c$  e  $\nu_c$  representam, respectivamente, o módulo de Young e razão de Poisson do revestimento,  $\Delta\alpha$  é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do revestimento e o substrato, e  $\Delta T$  a diferença entre a temperatura de deposição e a ambiente [31]. Esta componente extrínseca domina em revestimentos produzidos a partir de deposição química de vapores (CVD), onde normalmente impõem temperaturas elevadas aos substratos durante a deposição. No caso de revestimentos tribológicos em PVD, para além desta componente térmica existe normalmente

uma enorme componente intrínseca (ou microestrutural). Esta última é originada: parcialmente pelo modo como a estrutura cristalina do substrato define o crescimento do revestimento, mais concretamente, através de alterações na distribuição, orientação e tamanho das cristalites nucleadas; e parcialmente pelo processo característico de crescimento do revestimento por PVD. Processo este que envolve bombardeamento por vezes altamente energético, correntes de polarização, incorporação de impurezas na microestrutura, processos de ajuste de rede entre materiais diferentes e processos de recristalização ou transformações de fase [32].

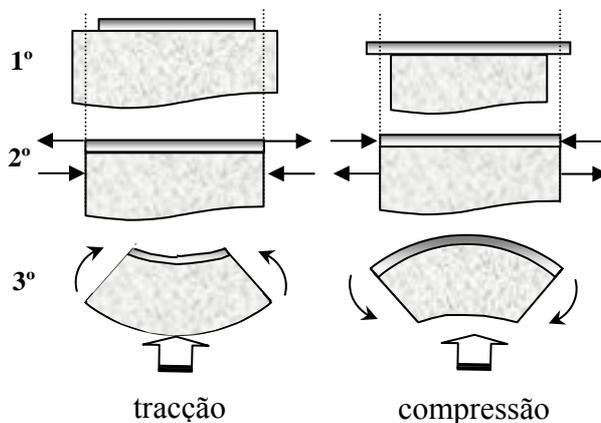
Existe uma relação entre o nível energético de um processo PVD e a microestrutura de um revestimento, i.e. a tensão residual depende fortemente do processo de deposição e de factores tais como: fluxo de partículas, energia transferida pelas partículas ao bombardearem o filme, temperatura do substrato, entre outros. As tensões desenvolvidas neste tipo de processo são de natureza compressiva dado que as partículas pulverizadas (ou dispersas) ao atingirem o substrato, ou o filme já em crescimento incorporam-se em pontos da rede cristalina intersticiais ou substitucionais originando conseqüentemente uma deformação na célula unitária cristalina, mais propriamente no seu volume. A célula unitária é expandida na direcção normal ao substrato induzindo no plano da amostra uma tensão macroscópica de compressão. Este processo está demonstrado na fig. 4.4.1.



**Figura 4.4.1** – Diagrama exemplificativo do processo de crescimento de um filme fino e formação de defeitos estruturais precursores das tensões de compressão. As espécies designadas por A representam os átomos do material pulverizado enquanto que a espécie B pode ser atribuída a átomos ou iões do gás de trabalho, do gás reactivo ou ainda de um segundo tipo de material pulverizado. A incorporação de outras espécies (para além de A) na rede cristalina implica a deformação anisotrópica e conseqüente geração de tensões de compressão na direcção paralela à superfície do substrato [33].

#### 4.4.2 – A Técnica da Deflexão dos Substratos

Os mecanismos inerentes à técnica de deflexão estão descritos na fig. 4.4.2 [26]. Vamos supor que temos um filme fino assente num substrato muito mais espesso, onde as dimensões laterais do revestimento e do substrato são consideravelmente maiores que a espessura do conjunto (aproximação filme fino). Se considerássemos um revestimento isento de tensão interna e que fosse possível separá-lo do substrato, então dado à ausência de tensão residual no filme este pode ser de novo colocado no substrato sem gerar tensões residuais quer no próprio filme quer no substrato. Porém, se as dimensões do revestimento livre são alteradas de modo que haja um desenquadramento entre as áreas de contacto, surge uma tensão biaxial de modo a que o revestimento se deforme elasticamente e se ajuste de novo ao substrato. Isto é, deformações e tensões elásticas desenvolvem-se no revestimento. A remoção das forças laterais ilustradas na figura vai implicar a produção de tensões de corte na interface revestimento/substrato junto às extremidades. São estas tensões de corte na interface que providenciam as forças que mantêm a tensão biaxial no revestimento. Estas forças provocam a deflexão elástica do substrato, podendo esta curvatura ser medida desde que o substrato seja suficientemente fino.



**Figura 4.4.2** – Diagrama demonstrativo do modelo de geração de tensões macroscópicas, que serve de base à técnica de deflexão que determina as tensões residuais macroscópicas internas de um determinado material.

Deste modo, e através da equação de Stoney [27], obtemos para a tensão residual interna do revestimento:

$$\sigma = -\frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \cdot \frac{t_s^2}{t_f} \cdot [r_d^{-1} - r_a^{-1}] \quad \text{Eq. 4.4.3}$$

onde  $E_s/(1-\nu_s)$  representa o módulo biaxial do substrato,  $t_s$  e  $t_f$  representam, respectivamente, as espessuras do substrato e revestimento ( $t_s/t_f \geq 100$ ). Os parâmetros  $r_a$  e  $r_d$  são os raios de curvatura antes e depois da deposição, respectivamente. No caso da aproximação do filme fino não ser válida então algumas precauções devem ser tomadas ao introduzir-se as

constantes elásticas relativas ao revestimento; resultando numa equação mais complexa [34].

Ramsey et al. [35] obtiveram o raio da curvatura através da seguinte função parabólica:

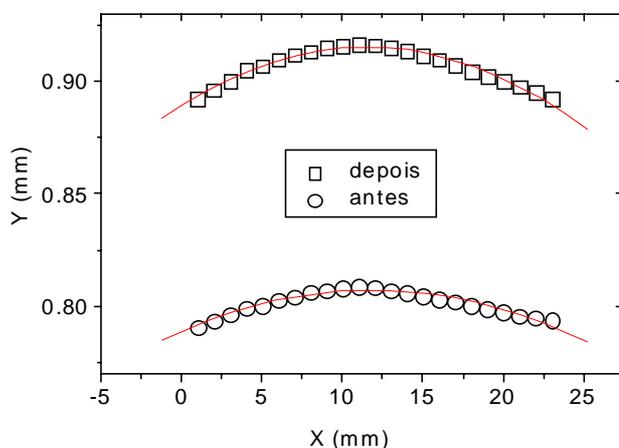
$$\delta(x) = a + bx + cx^2 \quad \text{Eq. 4.4.4}$$

Função esta que é simulada relativamente aos pontos experimentais.  $\delta(x)$  traduz a deflexão em função de  $x$  e  $a$ ,  $b$  e  $c$  são constantes. Após a determinação da constante  $c$  calcula-se facilmente o raio de curvatura:

$$r = (-2c)^{-1} \quad \text{Eq. 4.4.5}$$

A curvatura do substrato é medida antes e após a deposição do revestimento através de uma técnica CNC. Para o efeito prepararam-se substratos em aço inox, na forma de discos com 25 mm de diâmetro e 0,5 mm de espessura. Antes da deposição mediu-se o raio de curvatura presente no substrato ( $r_a$ ). Para o efeito e através de um equipamento medidor de coordenadas de elevada precisão Mitutoyo BN 706 CNC, equipado com uma ponta de Rubi e com uma resolução de 0,5  $\mu\text{m}$ , mediu-se o perfil de uma série de pontos ao longo de duas diagonais perpendiculares. Analogamente, imediatamente após a deposição mediu-se a altura dos mesmos pontos nas referidas duas diagonais; obtendo-se  $r_d$ . Com base nos pontos das deflexões para cada diagonal determinados previamente e após a deposição no substrato, calculou-se o valor médio da tensão residual no filme através da eq. 4.4.3.

Dado os raios de curvatura em questão serem extremamente reduzidos, é fulcral que o polimento seja bastante homogéneo, dando lugar a substratos planos. Outra vantagem utilizando esta técnica é a de utilizar discos pequenos, dando azo a uma preparação mais fácil. Na fig. 4.4.3 podemos ver a composição gráfica de um destes ensaios de perfilometria numa amostra, antes e após a deposição do revestimento.



**Figura 4.4.3** – Gráfico representativo da topografia da superfície antes e após a deposição de um revestimento. Devido ao estado de tensão residual de compressão do revestimento o substrato vai curvar mais, diminuindo assim o raio de curvatura. A linha contínua representa um ajuste polinomial de segundo grau aos pontos experimentais, permitindo posteriormente deduzir o valor do raio de curvatura do perfil.

## 4.5 – RESISTÊNCIA DOS MATERIAIS

### 4.5.1 – Resistência de Cisalhamento

Quando se aplica num determinado sólido uma força normal directa ( $F_N$ ) uniformemente ao longo da sua secção de corte ( $A$ ) as tensões internas são distribuídas também uniformemente e diz-se então que o sólido encontra-se sobre um estado de tensão uniforme:

$$\sigma = \frac{F_N}{A} \quad \text{Eq. 4.5.1}$$

Se  $F_N$  for capaz de deformar longitudinalmente o sólido, a subsequente medida de esforço longitudinal pode ser escrita como:

$$\varepsilon_L = \frac{\Delta L}{L} \quad \text{Eq. 4.5.2}$$

Onde  $L$  e  $\Delta L$  designam, respectivamente, o comprimento do sólido indeformado e a sua o variação de comprimento longitudinal. Se  $\Delta L < 0$  o sólido encontra-se em compressão, se  $\Delta L > 0$  o sólido encontra-se em tracção. Dado que as forças normais são proporcionais às tensões que induzem, e, dado que as deformações longitudinais são proporcionais ao esforço produzido, a lei de Hooke postula que  $\sigma$  é proporcional a  $\varepsilon_L$ , dentro do limite elástico de um sólido. A constante de proporcionalidade é o módulo de Young ( $E$ ):

$$\sigma = E\varepsilon_L \quad \text{Eq. 4.5.3}$$

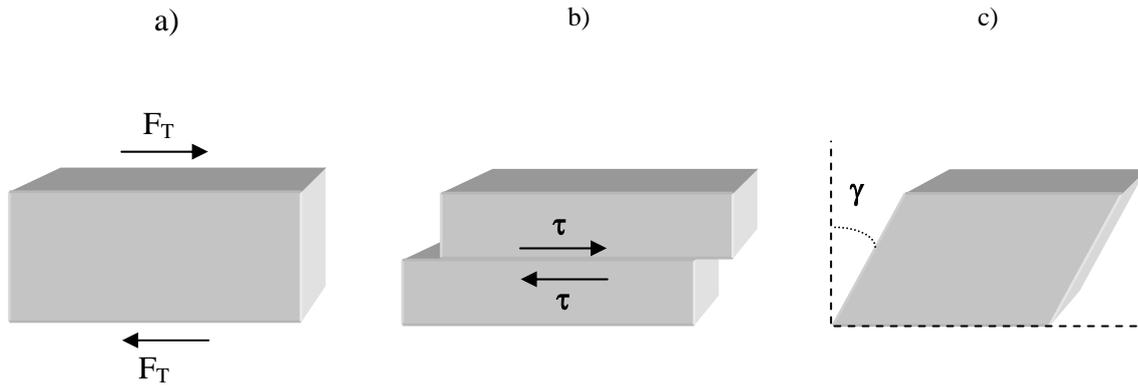
Quando um sólido está sujeito a uma força normal o seu comprimento tanto pode variar longitudinalmente ( $\Delta L$ ) como lateralmente ( $\Delta d$ ). A razão entre as deformações laterais e longitudinais dá-nos a razão de Poisson de um sólido:

$$\nu = \frac{-\Delta d/d}{\Delta L/L} = \frac{\varepsilon_{LAT}}{\varepsilon_L} \quad \text{Eq. 4.5.4}$$

Onde  $\varepsilon_{LAT}$  representa a medida de esforço lateral.

Se num sólido aplicarmos agora um conjunto de forças tangenciais ( $F_T$ ) à sua secção de corte, de igual módulo e sentidos diferentes (como está ilustrado na fig. 4.5.1 a), existe a tendência para uma camada do material deslizar sobre outra de modo a produzir a falha ilustrada na fig. 4.5.1 b). A tensão cisalhamento pode ser equacionada como:

$$\tau = \frac{F_T}{A} \quad \text{Eq. 4.5.5}$$



**Figura 4.5.1** – Esquema elucidativo das três fases que levam um sólido a deformar-se angularmente: a) aplicação de forças tangenciais ( $F_T$ ) de igual módulo e sentidos diferentes; b) deslizamento entre camadas do sólido devido às tensões de cisalhamento ( $\tau$ ); c) deformação resultante.

O ângulo de deformação produzido ( $\gamma$ ) denomina-se como ângulo de cisalhamento. Para materiais dentro do limite elástico  $\tau \propto \gamma$ , sendo a constante de proporcionalidade denominada módulo de cisalhamento ( $G$ ):

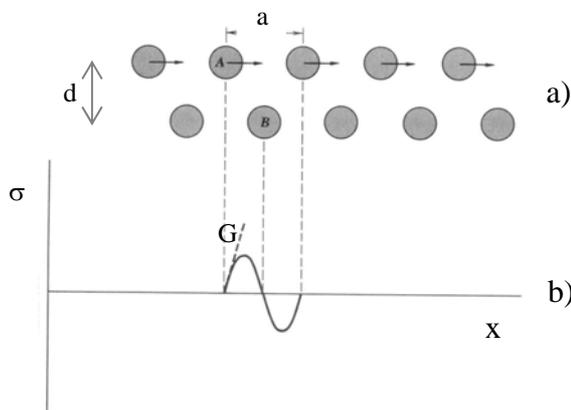
$$\tau = G\gamma \quad \text{Eq. 4.5.6}$$

$G$  pode ser expresso em função de  $\nu$  e  $E$  através da seguinte relação:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad \text{Eq. 4.5.7}$$

Frenkel imaginou um modelo simples de estimar a resistência de cisalhamento teórica de um cristal perfeito baseando-se no modelo ilustrado na fig. 4.5.2 relativo ao esforço de cisalhamento necessário para haver deslocamento de dois planos de átomos relativamente ao outro. Para pequenas deformações elásticas, a tensão  $\sigma$  está relacionada com o deslocamento  $x$  do seguinte modo [36]:

$$\sigma = \left( \frac{Ga}{2\pi d} \right) \sin\left( 2\pi \frac{x}{a} \right) \quad \text{Eq. 4.5.8}$$



**Figura 4.5.2** – a) Tensão de deformação em função do deslocamento relativo entre dois planos atômicos relativamente à sua posição de equilíbrio, para o caso de um cristal uniformemente deformado. b) A linha tracejada tangente à curva do gráfico representa o módulo de cisalhamento  $G$  [36].

Para valores muito pequenos de  $x/a$ , a eq. 4.5.8 reduz-se à seguinte expressão:

$$\sigma = G \frac{x}{d} \quad \text{Eq. 4.5.9}$$

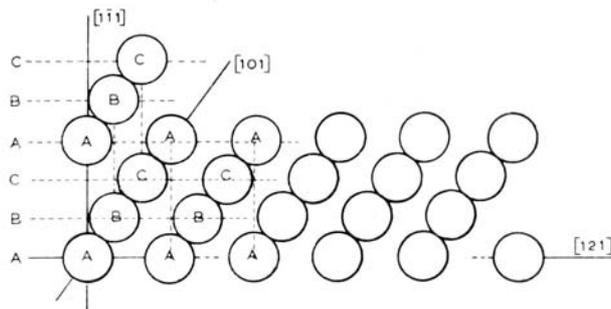
A tensão crítica de cisalhamento para a qual a rede cristalina fica instável é dada pelo máximo de  $\sigma$ :

$$\sigma_c = G \frac{a}{2\pi d} \quad \text{Eq. 4.5.10}$$

No caso de  $a \approx d$  implica que a tensão de cisalhamento é da ordem de 1/6 do módulo de cisalhamento.

#### 4.5.2 – Deslocações de Planos Cristalográficos

O escorregamento entre planos atômicos ocorre essencialmente em determinadas direcções e em certos planos cristalográficos. Normalmente o plano de escorregamento é o de maior densidade atômica e a direcção de escorregamento é a do empilhamento com arranjo mais compacto. Dado os planos de maior densidade atômica serem também os mais espaçados na estrutura cristalina, a resistência ao escorregamento torna-se menor do que para outro conjunto de planos. O plano de escorregamento junto com a direcção de escorregamento estabelece o sistema de escorregamento de um dado cristal.



**Figura 4.5.3** – Esquema ilustrativo das direcções de empilhamento mais compacto  $\langle 110 \rangle$  numa estrutura fcc [37]. Neste esquema também é visível a sequência de estratos atômicos compactos ABC.

Na maior parte dos cristais referentes a metais com estrutura cúbica de faces centradas (fcc – terminologia mais usual) os planos octaédricos  $\{111\}$  e as direcções de empilhamento mais compacto  $\langle 110 \rangle$  constituem o sistema de escorregamento; como se pode depreender da fig. 4.5.3. Existem 8 planos  $\{111\}$  na célula unitária fcc, contudo os planos em faces opostas do octaedro são paralelos entre si; daí que restem somente 4 conjuntos de planos octaédricos. Cada plano  $\{111\}$  contém três direcções  $\langle 110 \rangle$  resultando em 12 sistemas possíveis numa

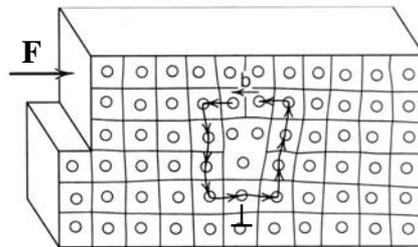
rede fcc. O vector de rede mais curto na célula fcc é o que liga um átomo no vértice do cubo a outro numa das faces; daí que o vector de Burger seja  $\mathbf{b}=(a_0/2)[110]$ , com módulo  $a_0/\sqrt{2}$ .

A estrutura cúbica de corpo centrado (bcc – terminologia mais usual) não é caracterizada por empilhamento tão compacto como a fcc ou a hexagonal compacta (hcp). Aqui, e para a maior parte dos metais bcc, os planos {110} têm a maior densidade atômica, porém não muito maior que a de outras famílias de planos cristalográficos. Contudo, a direcção  $\langle 111 \rangle$  tem um arranjo tão compacto como a  $\langle 110 \rangle$  na estrutura fcc ou a  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  na estrutura hcp. Disto resulta que os metais bcc obedeçam à regra geral que condiciona a direcção de escorregamento como sendo do arranjo mais compacto, porém diferem dos outros metais por não terem um plano de escorregamento típico, dado que tanto pode ocorrer em {110}, {112} ou {123} com a direcção de escorregamento sempre orientada em  $\langle 111 \rangle$ . Existe no total 48 sistemas de escorregamento possíveis, mas dado que o empacotamento é relativamente menor, comparado com a estrutura fcc, são necessárias tensões de corte superior de modo a solicitar-se o escorregamento. O vector mais curto na célula bcc estende-se desde o átomo colocado no vértice do cubo ao que está no seu interior; logo, o vector de Burger será  $\mathbf{b}=(a_0/2)[111]$ , com módulo  $a_0/2\sqrt{3}$ .

As deslocações são os defeitos bidimensionais mais importantes do lote dos defeitos cristalinos visíveis por microscopia electrónica de transmissão nestas multicamadas. Este defeito é o responsável pelo fenómeno de escorregamento, pelo qual muitos materiais se deformam plasticamente. Pode-se definir uma deslocação como sendo a região relativa a uma perturbação cristalina localizada que serve de interface entre as partes escorregadas e não-escorregadas do cristal; o escorregamento realiza-se através do movimento de deslocações. Este tipo de defeito cristalino foi postulado de modo a explicar a razão pela qual alguns cristais têm resistências 10 a  $10^4$  vezes inferior às calculadas com base nas forças de atracção entre átomos, para estruturas cristalinas ideais. Na ausência de obstáculos, uma deslocação pode mover-se facilmente ao aplicar-se uma pequena força no cristal; daí que os cristais se deformem mais facilmente do que seria de esperar para uma estrutura com uma rede perfeita. A importância do papel das deslocações não se resume unicamente para explicar o escorregamento de planos cristalinos mas também está relacionado com outros fenómenos mecânicos, tais como o endurecimento por deformação, fluência, fadiga e fractura.

A deslocação mais frequentemente observada por TEM nas amostras deste estudo é em de forma de cunha, como está ilustrado na fig. 4.5.4 [38,39]. Dado que existe um desajuste estrutural na rede entre os materiais constituintes da multicamada (ver fig. 3.3.22), na

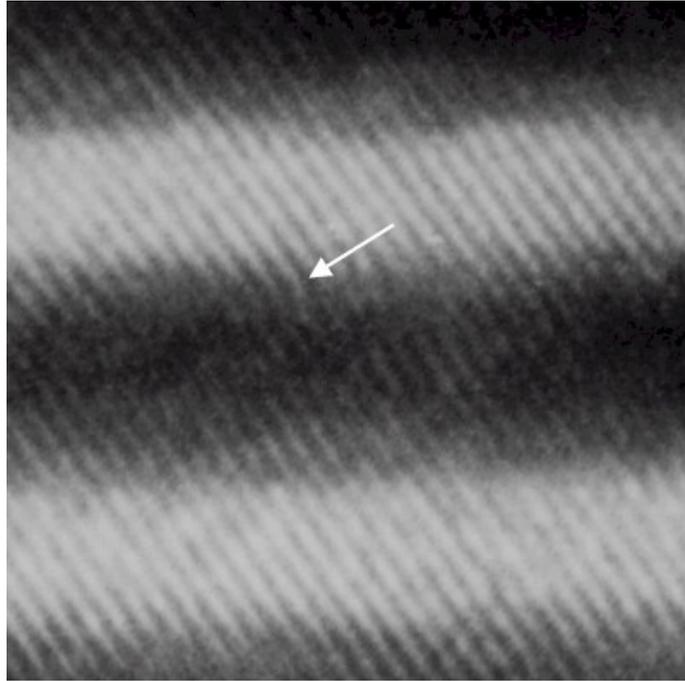
interface entre ambos ocorrem estes defeitos de modo que haja coerência interfacial. Este defeito pode ser imaginado como se tratasse da introdução de um semiplano adicional na rede cristalina, que penetra em cunha na estrutura existente. Deslocações deste tipo são indicadas pelo símbolo  $\perp$ , colocado de forma a apontar para o semiplano adicional.



**Figura 4.5.4** – Representação do circuito de Burger em torno de uma deslocação em cunha que ocorre durante a deformação plástica de um cristal [38,39]. O circuito é aberto porém o seu fecho requer um vector **b**, denominado vector Burger. **b** é perpendicular à linha de deslocação em cunha.

Como foi visto na secção 3.3.7 relativa à observação por TEM das amostras, o desajuste estrutural relativo às distâncias interplanares de  $(111)_{\text{TiAlN}}$  e  $(110)_{\text{Mo}}$  é de  $\sim 16\%$ . Devido a este desajuste de rede interplanar, ou outros defeitos no crescimento cristalino, criam-se tensões internas que servem de embrião às deslocações. De modo a que as interfaces permaneçam coerentes existe a necessidade da introdução de deslocações, como se pode ver no caso da secção de corte vista por HRTEM de uma amostra com  $\Lambda=6$  nm patente na fig. 4.5.5. A camada escura refere-se ao Mo enquanto que a mais clara é a do TiAlN. A deslocação em cunha ocorre na parte superior da camada de Mo de uma forma periódica de modo que haja coerência entre os planos atômicos oblíquos (franjas) de ambos os materiais.

A teoria prevê que no caso de crescimento epitaxial qualquer camada de material que tenha um desajuste estrutural com o substrato inferior a  $\sim 9\%$  crescerá pseudomórficamente [40], i.e. para pequenas espessuras de filme o depósito será deformado elasticamente de modo que tenha a mesma distância interatômica (parâmetro de rede) que o substrato. A subsequente interface seria coerente com átomos alinhados face a face em ambos os lados. Com o crescimento do filme, e ao atingir-se uma espessura crítica, a energia elástica de deformação também aumentaria, excedendo eventualmente a energia associada à estrutura livre de tensões. Consistiria então num conjunto de deslocações dispersas entre regiões de bom ajuste de rede. Nesta situação, um filme inicialmente deformado dá lugar a uma estrutura relaxada onde as deslocações geradas aliviam parte do desajuste. À medida que o filme continua a crescer esse desajuste é atenuado até que para uma espessura infinita a deformação seja eliminada.



**Figura 4.5.5** – Exemplo de uma deslocação em cunha na interface entre o Mo e o TiAlN de modo a acomodar a rede entre ambos os materiais.

O tipo e densidade de deslocações que ocorrem num dado material estão directamente relacionados com a energia requerida para formar a deslocação. Na vizinhança próxima da linha de deslocação as ligações dos átomos estão fortemente tensionadas, estando as posições atómicas deslocadas comparativamente às do cristal perfeito. A energia deste meio elasticamente deformado pode ser expressa como [38]:

$$E = \alpha Gb^2 \quad \text{Eq. 4.5.11}$$

onde  $\alpha$  é um factor dependente do tipo de deslocação ( $0,5 \leq \alpha \leq 1$ ).

### **4.5.3 – Relação de Hall-Petch**

Os grãos individuais num agregado policristalino não se deformam de acordo com as leis básicas que descrevem a deformação plástica em monocristais dado que tem que se ter em conta o efeito restritivo dos grãos adjacentes. Um tamanho de grão fino é frequentemente desejado de modo a obter-se uma grande resistência por parte do material [41], dado que a introdução de átomos solúveis pode introduzir novas relações de fase que por sua vez podem eventualmente endurecer o material.

Quando um monocristal é actuado por uma tensão de deformação é normalmente livre de se deformar num único sistema de escorregamento durante uma boa parte do processo de deformação, podendo alterar a orientação através de uma rotação de rede. Contudo, no caso

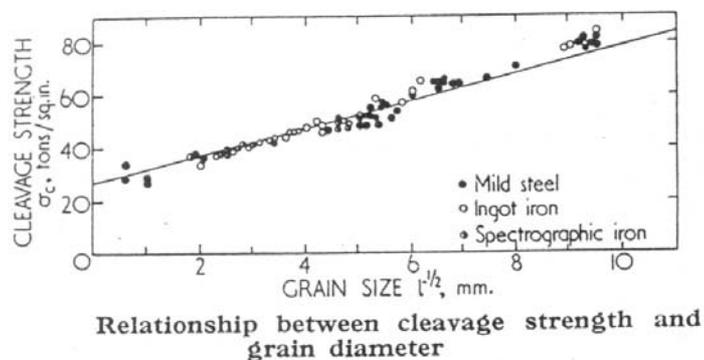
de grãos individuais num material policristalino, estes não estão sujeitos a um só sistema uniaxial de tensão. Num policristal a continuidade tem que ser mantida de modo que as fronteiras de grão que circundam os cristais deformados permaneçam inalteradas. Apesar disto, cada grão tenta deformar-se homogeneamente em conformidade com a deformação da amostra como um todo. As restrições impostas na continuidade pelas fronteiras de grão originam uma heterogeneidade de deformações entre grãos vizinhos e dentro do próprio grão. Apesar da tensão de deformação ser contínua através das fronteiras de grão pode existir um gradiente de deformação dentro do próprio grão. À medida que o tamanho de grão decresce e a tensão de deformação cresce acontece uma maior homogeneidade na deformação.

Dado que os sistemas de escorregamento são mais operativos perto das fronteiras de grão, a dureza normalmente será maior nessa região do que no centro do grão. À medida que o tamanho de grão decresce as fronteiras de grão surtem a sua influência no interior deste, logo consequentemente o endurecimento por cisalhamento será maior em metais com grão reduzido.

Hall e Petch [42,43] estabeleceram empiricamente que o limite de resistência à deformação de um material policristalino está relacionado com o seu tamanho de grão:

$$\sigma_c = \sigma_0 + K \cdot D_g^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 4.5.12}$$

onde  $\sigma_c$  e  $\sigma_0$  representam, respectivamente, a tensão limite e a tensão teórica de limite ao cisalhamento,  $K$  é uma constante medidora da extensão de empilhamento de deslocações junto à fronteira do grão e  $D_g$  refere-se ao tamanho do grão. Na fig. 4.5.6 encontra-se a figura original da publicação de 1953 de N.J. Petch [43], mostrando a evolução da tensão limite de cisalhamento ( $\sigma_c$ ) em função do diâmetro do grão, que, juntamente com o trabalho de E.O. Hall [42], revolucionou este estudo.



**Figura 4.5.6** – Gráfico clássico ilustrativo da relação de Hall-Petch para materiais policristalinos. Patente no gráfico está a evolução da tensão de cisalhamento (cleavage strength – em inglês) em função do tamanho de grão (grain size – em inglês) [43].

Hall e Petch chegaram a esta equação fazendo as seguintes considerações. Primeiro basearam-se na observação feita por Koehler [44] ao examinar um conjunto de  $n$  deslocações a impingirem num obstáculo, movidas por uma tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), onde concluiu que a soma das tensões geradas localmente pode ser expressa pela seguinte relação:

$$\sigma = \alpha n \tau \quad \text{Eq. 4.5.13}$$

onde  $\alpha$  é uma constante. De modo a relacionarem esta tensão com o tamanho de grão cristalino consideraram que  $n$  será maior em grãos onde a fonte geradora de deslocações encontra-se no seu centro, i.e. existe um conjunto de  $n$  deslocações (positivo) que impingem na fronteira de grão numa das pontas do plano de escorregamento e outro conjunto similar (negativo) que também impinge na fronteira e que se encontra na outra ponta do plano de escorregamento. Dado que esta interacção dos conjuntos positivo e negativo de deslocações está confinada, na sua maior parte, no centro do grão, numa primeira aproximação, ambas as partes dos conjuntos podem ser tratadas separadamente. Assim, o número máximo de  $n$  para qualquer  $\tau$  pode ser calculado pela relação que o comprimento de um conjunto de  $n$  deslocações idênticas sob tensão é igual a metade do diâmetro do grão ( $D_g/2$ ). Eshelby, Frank e Nabarro [45] chegaram a uma expressão para o comprimento desse mesmo conjunto de  $n$  deslocações idênticas sob tensão como sendo igual a  $2nA/\tau$ , onde  $A$  representa uma constante:

$$A = G \frac{b}{2\pi(1-\nu)} \quad \text{Eq. 4.5.14}$$

Em que  $G$ ,  $b$ ,  $\nu$  representam o módulo de cisalhamento, vector de Burger e razão Poisson, respectivamente. Com base nestas últimas considerações,  $\sigma$  pode ser reescrito como:

$$\sigma = \frac{\alpha D_g \tau^2}{4A} \quad \text{Eq. 4.5.15}$$

Na prática em cristais reais, quando se aplica uma tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) existe uma reacção intrínseca ( $\tau_o$ ) ao movimento das deslocações, e independente de  $\tau$ . Logo a eq. 4.5.15 deve ser reescrita do seguinte modo:

$$\sigma = \frac{\alpha}{4A} (\tau - \tau_o)^2 D_g \quad \text{Eq. 4.5.16}$$

Em termos das tensões de tracção,  $\sigma^*$  e  $\sigma_o$ , correspondentes a  $\tau$  e  $\tau_o$ :

$$\sigma \propto (\sigma^* - \sigma_o)^2 D_g \quad \text{Eq. 4.5.17}$$

Quando  $\sigma$  aproxima-se do valor teórico da resistência de um material ( $\sigma_c$ ) temos que  $\sigma^* = \sigma_c$  e consequentemente:

$$\sigma_t \propto (\sigma_c - \sigma_o)^2 D_g \quad \text{Eq. 4.5.18}$$

que ao ser rearranjado chega-se finalmente à expressão clássica de Hall-Petch:

$$\sigma_c = \sigma_o + K \cdot D_g^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 4.5.19}$$

Este modelo de Hall-Petch relaciona o tamanho de grão em materiais policristalinos com as suas propriedades mecânicas, contudo o modelo baseia-se no princípio fundamental que as deslocações não conseguem deslizar através das fronteiras de grão. O empilhamento de deslocações junto à fronteira de grão tem como consequência a nucleação de uma fonte geradora de deslocações no grão adjacente.

## **4.6 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA**

### **4.6.1 – Modelos de Endurecimento Anômalo**

A investigação recente relativa às propriedades mecânicas das multicamadas nanoestruturadas tem trazido motivação para que este estudo se coadune com uma interligação forte entre a teoria e a engenharia mecânica de revestimentos de filmes finos crescidos pela técnica de PVD. Fruto desta simbiose, algumas publicações relataram a observação de um endurecimento anômalo [46] em materiais estruturados em multicamadas para determinados limites de períodos de modulação. Esta anomalia reflectia-se num endurecimento muito maior do que se conhecia para os materiais constituintes da multicamada na sua forma monolítica ou em relação à lei de misturas para os materiais constituintes [6]. Algumas explicações foram surgindo baseadas nos seguintes modelos:

- impingência de deslocações de acordo com a teoria clássica de Hall-Petch para materiais policristalinos [42,43];
- modulação de deformações coerentes nas interfaces [47];
- diferenças nos módulos de elasticidade dos materiais constituintes da multicamada [1,46,48];
- efeito de super-módulo [49].

Os modelos baseados no impingência de deslocações nas interfaces têm sido utilizados com o objectivo de prever a dureza (H) da multicamada em função do módulo de cisalhamento (G), espessuras das camadas e largura das interfaces [48]. Porém esses modelos aplicam-se no caso de multicamadas isoestruturais, i.e. onde as estruturas cristalinas e sistemas de escorregamento de deslocações são comuns. No presente caso deste trabalho temos um sistema de multicamadas não-isoestrutural composto pela repetição de bicamadas de cerâmico/metal (TiAlN/Mo). Estas estruturas têm um interesse tecnológico bastante grande dado prever-se à partida uma dureza elevada bem como pelo facto de os constituintes serem imiscíveis. Logo, as interfaces podem ser aproximadamente abruptas e estreitas, prevendo-se consequentemente uma elevada estabilidade térmica.

A grande dificuldade encontrada nestes sistemas cerâmico/metal em multicamadas reside na escolha dos constituintes dado que tem que se ter em consideração o ajuste de rede

entre ambos, crescimento monocamada a monocamada e condições de produção compatíveis a ambos os materiais.

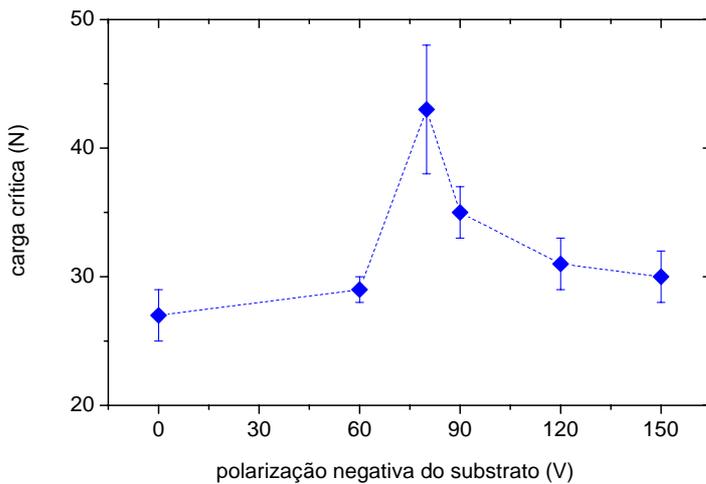
Neste estudo foram empregues nas multicamadas dois materiais não-isoestruturais, com sistemas de escorregamento diferentes, bem como parâmetros de rede distintos ( $a_{\text{TiAlN}} = 4,17 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Mo}} = 3,16 \text{ \AA}$  – medidas feitas em filmes monolíticos por XRD em altos ângulos, crescidos com uma polarização do porta-substratos de  $-100 \text{ V}$ ). Este facto leva a que nem todos os modelos explicativos do aumento anómalo da dureza encontrados na literatura possam servir de base para elucidar o presente caso. Como se viu na secção 3.3, ao criarmos multicamadas consistindo de um metal bcc (Mo) e um nitreto cerâmico fcc tipo NaCl B1 (TiAlN), e para condições de produção específicas, conseguem-se obter filmes policristalinos texturados onde nos grãos responsáveis pela textura principal existe um bom ajuste entre parâmetros de rede (desajuste  $<6\%$ ). Este facto é fruto da orientação epitaxial no grão cubo-sobre-cubo explícita na fig. 3.3.22, onde a célula unitária bcc do Mo roda  $45^\circ$  em torno de [001] de modo a ajustar-se melhor à fcc do TiAlN.

Os resultados da dureza podem ser ajustados a uma função como a descrita na eq. 4.5.19 de modo a verificar a dependência de Hall-Petch, contudo, e na generalidade das multicamadas crescidas por PVD, ainda não existe consenso sobre qual o mecanismo que é responsável pelo aumento anómalo da dureza. De modo a se prever o nível de dureza em multicamadas isoestruturais alguns modelos têm sido empregues tendo em conta um mecanismo onde as deslocações podem deslizar através das camadas, desde que o sistema de escorregamento seja comum. O endurecimento verificado devido à barragem pelas interfaces ao movimento de deslocações é proporcional à diferença entre os módulos de cisalhamento dos materiais constituintes. Porém este modelo não se aplica ao presente caso de sistemas em multicamadas não-isoestruturais, dado terem sistemas de escorregamento distintos. Segundo a literatura houve um aumento considerável de dureza em ambos os sistemas fcc-Fe/fcc-Pt e bcc-Fe/fcc-Pt [50] o que sugere que o facto de o sistema ser isoestrutural é negligenciável no efeito que produz como barreira adicional ao movimento de deslocações nas interfaces. Por outro lado, em sistemas Fe/TiC [51] observou-se que a tensão residual é o mecanismo responsável pelo aumento anómalo da dureza.

#### **4.6.2 – Estudo das Propriedades Mecânicas dos Revestimentos Monolíticos**

De modo a obter-se valores de nanodureza elevados nas multicamadas deste estudo houve um estudo prévio bastante moroso e minucioso que teve como objectivo encontrar as

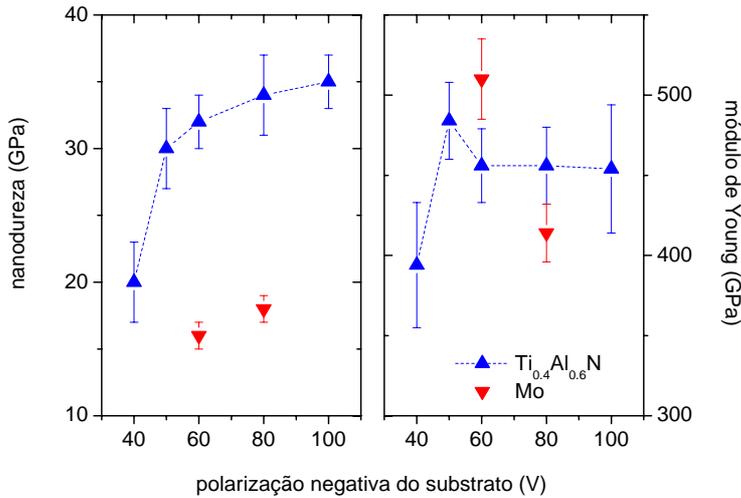
melhores condições de deposição dos materiais constituintes separadamente na sua forma monolítica. Parâmetros inerentes à deposição como pressão do gás de trabalho (árgon) e gás reactivo (azoto – só para o caso de TiAlN), polarização do porta-substratos, temperatura de deposição, mereceram todo o cuidado na sua escolha. Outros cuidados como limpeza dos substratos, alvos e a própria câmara de deposição tiveram a sua quota de importância nos resultados obtidos. Através das experiências de indentação, e conforme o formalismo descrito na secção 4.3, a dureza (H) e o módulo de Young (E) das multicamadas foi extraído.



**Figura 4.6.1** – Variação da carga crítica em função da polarização do porta-substratos, referente à perda de aderência dos filmes monolíticos de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  em relação aos substratos de aço rápido.

Na fig. 4.6.1 encontra-se um exemplo da afinação do potencial de polarização para o caso dos filmes monolíticos de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , para uma determinada pressão reactiva do azoto (que acabou por ser a mais indicada neste estudo). Pelo gráfico deduz-se que os filmes crescidos com uma polarização negativa entre  $-80$  e  $-90$  V eram os que evidenciavam melhores índices de aderência em relação aos seus substratos de aço rápido, chegando a carga crítica aos 43 N para o caso do potencial de  $-80$  V.

Adicionalmente, na fig. 4.6.2 encontra-se a evolução da nanodureza e módulo de Young dos filmes monolíticos de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  e Mo em função da polarização dos substratos. A tendência geral é de tanto H como E aumentarem com o potencial aplicado, embora no caso de E não seja tão exemplar dado haver um certo decréscimo seguido de uma estabilização. Para o caso do Mo, dado não haver muitos dados experimentais disponíveis a análise é mais restrita. Nesta última figura compreende-se a razão da escolha destes materiais para formarem as multicamadas: primeiro um cerâmico tipo NaCl B1 bastante duro ( $H_{max}= 35$  GPa) e com boa elasticidade ( $E_{max}= 454$  GPa), segundo um metal bcc dúctil com dureza inferior ( $H_{max}= 18$  GPa) contudo com um bom módulo de elasticidade ( $E_{max}= 510$  GPa).



**Figura 4.6.2** – Variação da nanodureza e módulo de Young em função da polarização do porta-substratos para filmes monolíticos de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  e Mo.

### 4.6.3 – Estudo das Propriedades Mecânicas das Multicamadas

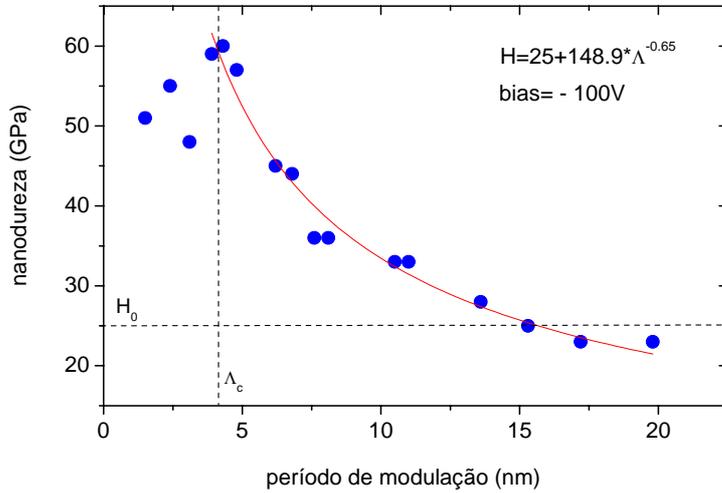
Numa primeira aproximação a dureza de uma multicamada pode ser pensada como uma medida limite da sua tensão de deformação. Adicionalmente, se as múltiplas interfaces actuarem individualmente como uma barreira ao movimento de deslocações o aumento consequente no nível de dureza pode ser comparado com o endurecimento induzido pelas fronteiras de grão em materiais policristalinos e explicado pela relação clássica de Hall-Petch [42,43]:

$$H = H_0 + K\Lambda^{-p} \quad \text{Eq. 4.6.1}$$

Na expressão anterior  $K$  é uma constante (de impingimento) empírica que mede o endurecimento relativo induzido pela barragem das interfaces à impingência das deslocações,  $\Lambda$  é o período de modulação da multicamada e  $p$  é um expoente que no caso de materiais policristalinos monolíticos ou compósitos tem um valor de  $\sim 0,5$  [42,43] e no caso de multicamadas, epitaxiais ou não, referentes a materiais não-isoestruturais varia entre 0,3-0,7 [1,3,52]. Na mesma expressão,  $H_0$  é o valor da dureza da multicamada calculado através da regra de misturas:

$$H_0 = H_{TiAlN} \frac{t_{TiAlN}}{\Lambda} + H_{Mo} \frac{t_{Mo}}{\Lambda} \quad \text{Eq. 4.6.2}$$

onde  $H_{TiAlN}$  e  $H_{Mo}$  representam a dureza dos materiais na sua forma monolítica e  $t$  é a espessura (fracção) de cada um deles numa bicamada  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$ .



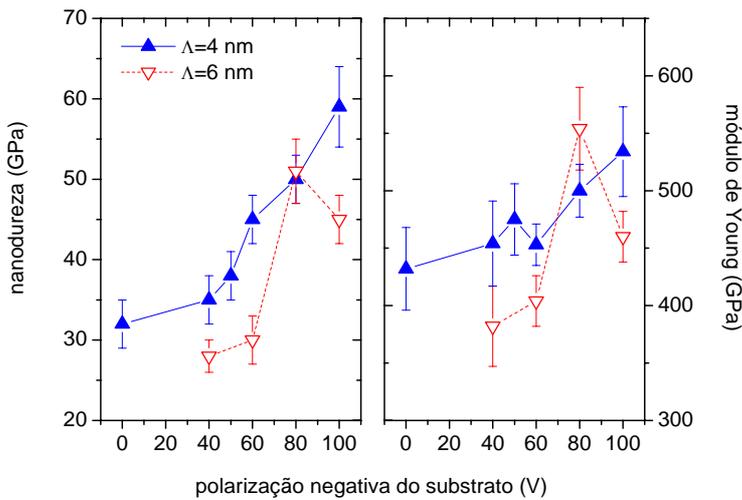
**Figura 4.6.3** – Evolução da nanodureza em função do período de modulação de uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$ , para uma polarização do porta-substratos de  $-100$  V. Um ajuste com base na expressão clássica de Hall-Petch (eq. 4.6.1 - linha contínua) foi realizada aos pontos experimentais. No mesmo gráfico as linhas tracejadas indicam  $H_0$  e  $\Lambda_c$  (período crítico).

A evolução da nanodureza em função do período de modulação está ilustrada no gráfico da fig. 4.6.3, correspondente às multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  deste estudo e para uma determinada polarização aplicada ao porta-substratos (bias), que neste exemplo foi de  $-100$  V, e restantes condições de deposição idênticas. É observável que à medida que  $\Lambda$  decresce de 20 nm para um período crítico ( $\Lambda_c$ ) de  $\sim 4$  nm a dureza corresponde com um aumento de 23 GPa para 60 GPa (quase que triplica). Abaixo de  $\Lambda_c$  há um decaimento anómalo da dureza à medida que  $\Lambda$  tende para zero.

Através da eq. 4.6.1 pode-se fazer um ajuste não linear aos pontos experimentais do gráfico da fig. 4.6.3, mantendo fixo  $H_0$  calculado pela regra de misturas, em que  $H_{TiAlN} = 35$  e  $H_{Mo} = 18$  GPa, sendo  $K$  e  $p$  os parâmetros de ajuste. Utilizando a eq. 4.6.2 podemos calcular o valor da dureza pela regra de misturas, obtendo-se  $H_0 = 25$  GPa. Deste modo, para o presente caso obteve-se  $H = 25 + 148,9\Lambda^{-0,65}$ . A espessura relativa de Mo relativamente ao período de modulação manteve-se praticamente constante para  $\Lambda < 10$  nm, igual a  $\sim 0,55$ , enquanto que para  $\Lambda > 10$  nm esteve compreendido entre 0,45 e 0,5. Este facto afecta ligeiramente o valor de  $H_0$ , podendo oscilar entre 25 e 27 GPa.

O valor encontrado para o  $K$  atesta o poder de barragem à impingência de deslocações e subsequente contribuição para o endurecimento das multicamadas até valores  $\sim 60$  GPa. Ao

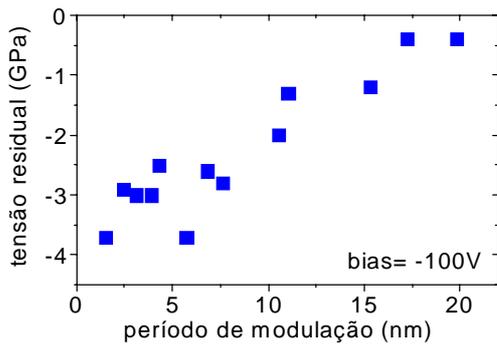
consultarmos a literatura [3,47,52-55], para o caso de multicamadas produzidas por PVD, constatamos que normalmente este valor não excede  $100 \text{ GPa nm}^{1/2}$ . Este endurecimento é de facto anómalo e tem um comportamento explicável, como se vai ver mais adiante. O expoente  $p$  desvia-se um pouco do valor clássico para a generalidade dos materiais policristalinos (0,5), contudo dentro da gama de 0,3-0,7 encontrado na literatura para o caso de multicamadas crescidas por PVD [3,47,52-55].



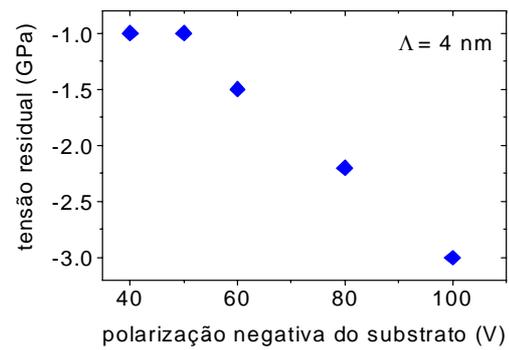
**Figura 4.6.4** – Evolução da nanodureza e o módulo de Young em função da polarização negativa aplicada ao porta-substratos para duas séries de multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  com períodos de modulação de  $\sim 4$  e  $\sim 6 \text{ nm}$ .

A fig. 4.6.4 ilustra-nos a dependência da nanodureza e módulo de Young em função da tensão de polarização aplicada ao porta-substratos, para duas séries de multicamadas crescidas com períodos de modulação de  $\sim 4 \text{ nm}$  e  $\sim 6 \text{ nm}$ , sendo as restantes condições de deposição idênticas. Uma análise rápida a estes gráficos leva-nos a concluir que tanto  $H$  como  $E$  aumentam à medida que se aplica um maior potencial negativo e que a dureza quase que duplica o seu valor ao passarmos do mínimo de polarização para o máximo. Para o caso de  $\Lambda \approx 4 \text{ nm}$  o valor máximo da dureza (60 GPa) quase que triplica o de  $H_0$  (25 GPa).

A análise conjunta dos gráficos das figuras 4.6.3 e 4.6.4 leva a concluir que de facto existe um crescimento anómalo na dureza dos revestimentos em multicamadas face aos materiais monolíticos. A influência do bombardeamento iónico, consequente do aumento da polarização aos substratos, nas propriedades mecânicas destas multicamadas está associada ao estado de tensão residual que se cria nas mesmas. Pela fig. 4.6.5 constata-se que todas as amostras estão em compressão biaxial, variando esse estado entre  $-0,4 \text{ GPa}$  e  $-3,7 \text{ GPa}$  à medida que  $\Lambda$  diminui de  $20 \text{ nm}$  para  $1,5 \text{ nm}$ , para um determinado potencial de polarização igual  $-100 \text{ V}$ .



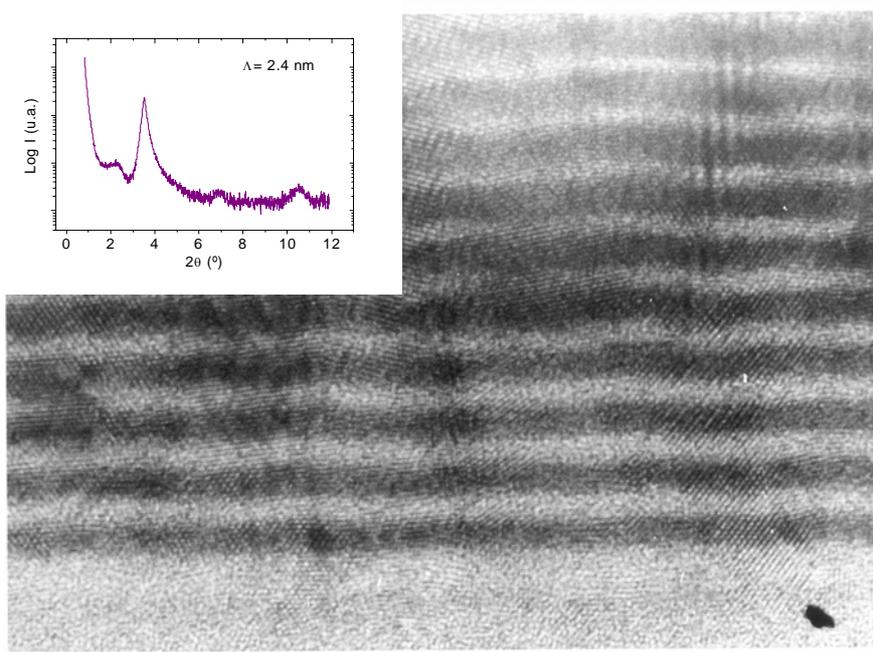
**Figura 4.6.5** – Evolução da tensão residual das multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com o período de modulação, para um potencial de polarização dos substratos de  $-100 V$ .



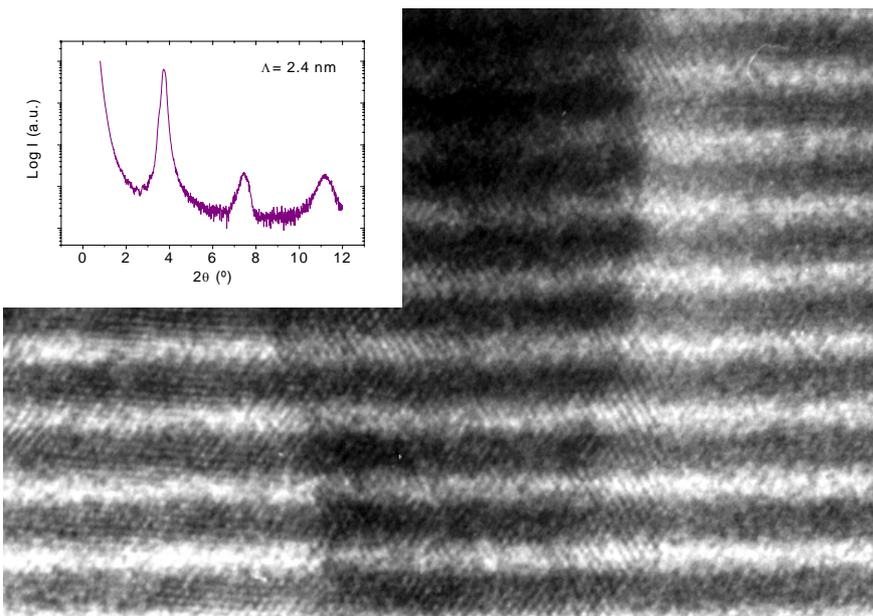
**Figura 4.6.6** – Evolução da tensão residual das multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com o potencial de polarização dos substratos, para um período de modulação correspondente a  $\sim 4 nm$ .

A evolução deste estado de tensão está directamente relacionada com a evolução de  $H$  e  $E$  (fig. 4.6.3), à medida em que o período aumenta acima de  $\Lambda_c$  o estado de tensão de compressão é relaxado. Isto deve-se ao facto que as espessuras das camadas individuais de  $TiAlN$  e  $Mo$  aumentam com o período logo aumenta-se o volume onde as tensões actuam e onde se podem dissipar. Adicionalmente, pela observação da fig. 4.6.6, verifica-se uma variação de  $-1,0 GPa$  para  $-3,0 GPa$  na tensão residual das multicamadas à medida que a tensão de polarização varia de  $-40 V$  para  $-100 V$  (para o caso de  $\Lambda \approx 4 nm$ ), i.e. triplica ao aumentarmos a polarização; daí a importância vital deste factor. A dependência sinérgica entre  $H$ ,  $E$  e o estado de compressão residual em função da tensão de polarização pode ser explicado pelo facto que um aumento nesta última grandeza corresponde a outro no nível de bombardeamento iónico dos filmes em crescimento. Os efeitos de colisão em cascata fomentam a densificação dos filmes finos e aniquilam a porosidade intercolunar [56].

Para valores de  $\Lambda$  muito pequenos ( $\Lambda_c < 4 nm$ ) o ajuste estrutural entre  $TiAlN$  e  $Mo$  é pior o que provoca uma modulação adicional de tensões provocadas pelo desajuste. Esse estado de tensão é minimizado pela introdução de deslocações, como se viu na fig. 4.5.5, contudo para períodos inferiores a  $4 nm$  não existe espessura suficiente nas camadas de cada material para a geração de deslocações, daí o seu elevado estado de tensão residual interfacial e mau ajuste. Este mau ajuste reflecte-se na perda de coerência entre as franjas (planos atómicos) de ambos os materiais. Para aumentar ainda mais a entropia interfacial, para essa gama de períodos a incerteza no número de planos atómicos crescidos aumenta dado que o crescimento se efectua por patamares incompletos, originando um fenómeno de interfaces de composição graduada devido à interdifusão dos materiais.

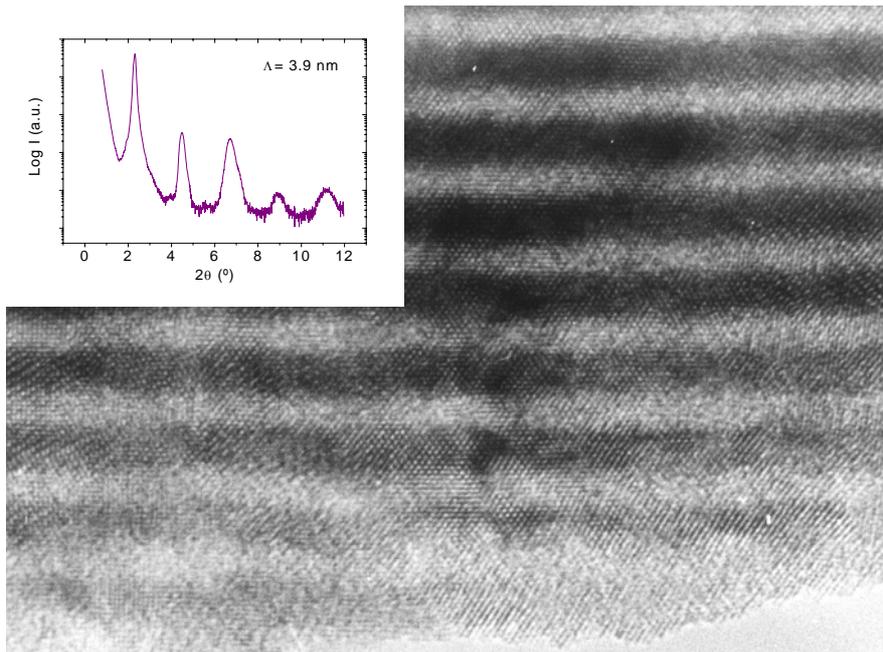


(a)



(b)

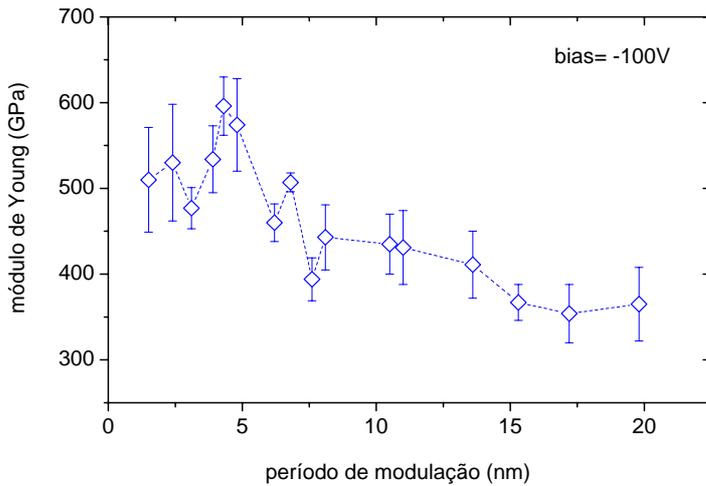
**Figura 4.6.7** – Evolução da desordem estrutural existente nas interfaces de três multicamadas de Ti<sub>0,4</sub>Al<sub>0,6</sub>N/Mo, vistas na sua secção de corte por HRTEM, para (a)  $\Lambda=2,4$  nm e bias= -60 V, (b)  $\Lambda=2,4$  nm e bias= -100 V, (c)  $\Lambda=3,9$  nm e bias= -100 V. Dentro de cada uma das figuras encontra-se o respectivo espectro de difracção por raios-X em baixos ângulos.



(c)

Na fig. 4.6.7 anterior podemos comprovar as diferenças ao nível de desordem estrutural nas interfaces vistas na sua secção de corte por HRTEM para dois valores diferentes de período de modulação ( $\Lambda = 2,4$  nm e  $\Lambda = 3,9$  nm) e tensão de polarização ( $-60$  V e  $-100$  V). Dentro de cada uma das figuras encontra-se o respectivo espectro de difracção por raios-X em baixos ângulos, que atestam pela resolução dos picos de Bragg que para um potencial de  $-100$  V as interfaces são mais abruptas, i.e. a zona de composição gradual na interface é mais estreita, logo tem menor interdifusão.

É pelo facto de se aumentar a desordem estrutural abaixo de um determinado valor crítico para o período de modulação ( $\Lambda_c = 4$  nm – ver fig. 4.6.3) que as interfaces deixam de ser coerentes e a partir daí diminuírem o seu efeito como barreiras ao movimento de deslocações. Assim, fica provado que a coerência estrutural nas interfaces é um dos factores principais e limitativos para a dureza e módulo de Young de uma multicamada. Apesar da perda de coerência abaixo de  $\Lambda_c$  a tensão residual compressiva consequente do desajuste não deixa de ser maior dado que o fenómeno de interdifusão é agora o defeito estrutural preponderante. À medida que o  $\Lambda$  aumenta as interfaces ajustam-se coerentemente diminuindo assim a modulação coerente de tensões de ajuste, e consequentemente a tensão residual global. Para valores de  $\Lambda > 17$  nm a dureza das multicamadas aproxima-se de  $H_0$ .

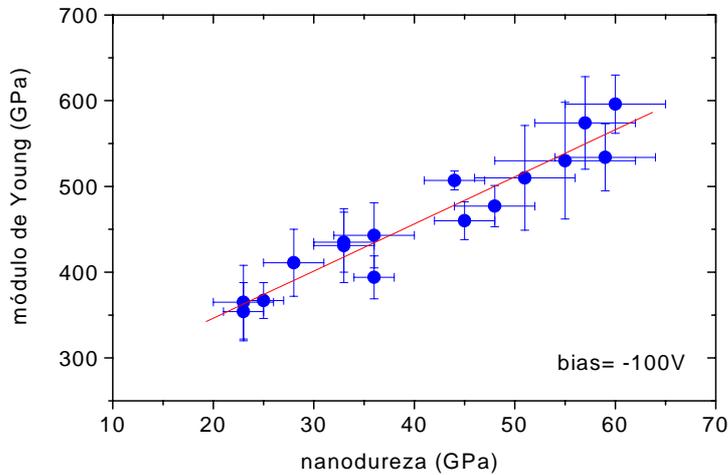


**Figura 4.6.8** – Evolução do módulo de Young relativo às multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  em função do período de modulação, para um potencial de polarização de  $-100$  V.

A evolução do módulo de Young quer com o período de modulação quer com o potencial de polarização é análogo ao da evolução da dureza, como se depreende pela observação das figuras 4.6.3, 4.6.4 e 4.6.8. Estas estruturas em multicamadas têm um módulo de elasticidade superior em relação aos materiais constituintes na sua forma monolítica. No início desta secção referiu-se que alguns modelos interpretam o endurecimento anómalo nas multicamadas com base num fenómeno denominado de super-módulo [49,57]. Este modelo foi recorrido para descrever o aumento anómalo encontrado no módulo de Young, relativamente à dureza, para algumas multicamadas constituídas por elementos metálicos, onde em alguns casos atingiam aumentos de  $\sim 100\%$  relativamente aos materiais na sua forma monolítica. Contudo, estudos posteriores mostraram apenas pequenas variações ( $\sim 10\%$ ), levantando a hipótese de ter havido dificuldades técnicas na medição dos valores dos módulos de elasticidade então publicados.

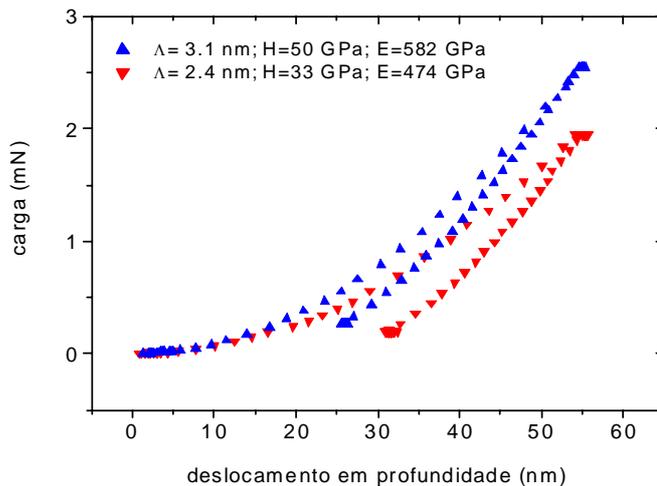
Na fig. 4.6.9 pode-se estudar a evolução do módulo de Young em função da dureza das multicamadas em estudo, para os diferentes valores de  $\Lambda$ . Desta última figura depreende-se que a variação é aproximadamente linear, não havendo um desvio anómalo de  $E$  relativamente a  $H$ ; consequentemente, o referido modelo de super-módulo não é aplicável. Os valores do módulo de Young variam assim entre os 350-600 GPa, consoante  $\Lambda$  e o potencial de polarização. Os valores do módulo de Young de  $TiAlN$  e  $Mo$  foram medidos separadamente e são de  $454 \pm 40$  GPa e  $510 \pm 25$  GPa, respectivamente e para um potencial de polarização de  $-100$  V. Através destes dados comprova-se que o fenómeno de endurecimento anómalo encontrado nestas multicamadas não pode estar relacionado com a diferença de

módulos de elasticidade destes dois materiais ( a diferença é inferior a ~10%), conforme o que tinha sido, postulado por Koehler [46], dado que a diferença existente não é substancial.

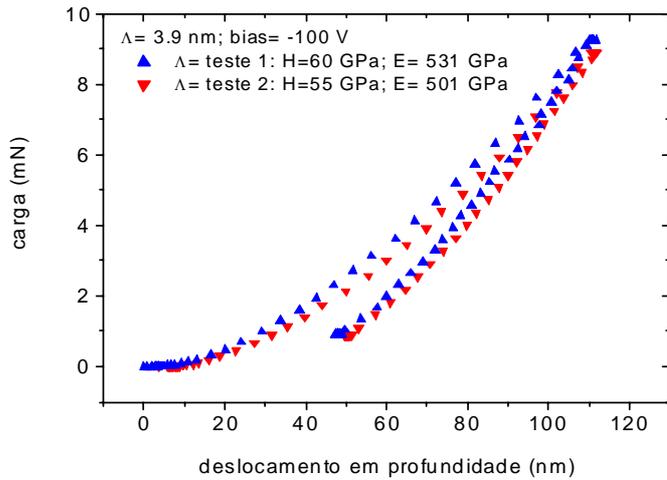


**Figura 4.6.9** – Evolução do módulo de Young em função da nanodureza das multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$ , para os vários períodos de modulação com um potencial de polarização dos substratos constante e igual a  $-100 V$ .

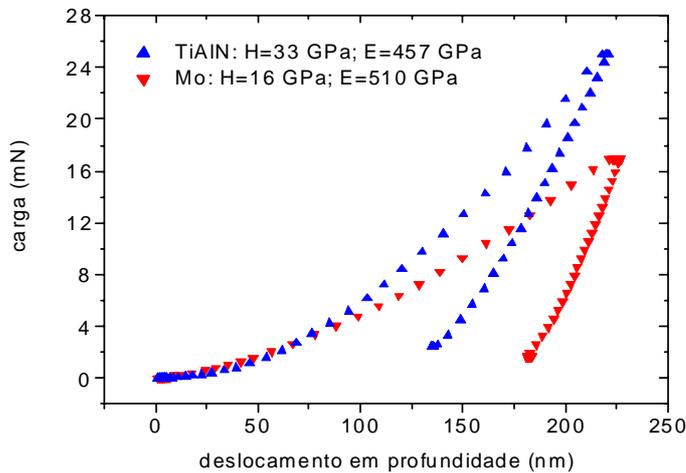
As figuras 4.6.10 a 4.6.12 mostram as curvas típicas das sequências de carga-descarga para multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  (figuras 4.6.10 e 4.6.11) e para os filmes monolíticos de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  e  $Mo$  (figuras 4.6.12).



**Figura 4.6.10** – Ensaios de nanodureza em duas amostras crescidas nas mesmas condições porém com períodos de modulação diferentes (2,4 e 3,1 nm), com 250 bicamadas. Para cada uma das amostras encontra-se escrito o seu valor de dureza e módulo de Young. Os ensaios foram feitos a uma profundidade máxima não superior a  $\sim 50$  nm, dado os filmes terem uma espessura total inferior a  $1 \mu m$ .



**Figura 4.6.11** – Dois ensaios de nanodureza distintos (de uma série de 20 testes) realizados numa amostra com um período de modulação de 3,9 nm e 250 bicamadas. Os ensaios foram feitos a uma profundidade máxima de ~100 nm dado os filmes terem uma espessura total ~1  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.6.12** – Ensaio de nanodureza em duas amostras monolíticas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  (espessura de 1,7  $\mu\text{m}$ ) e Mo (espessura de 2,9  $\mu\text{m}$ ). Para cada material encontra-se escrito o seu valor de dureza e módulo de Young. Os ensaios foram feitos a uma profundidade máxima ~200 nm.

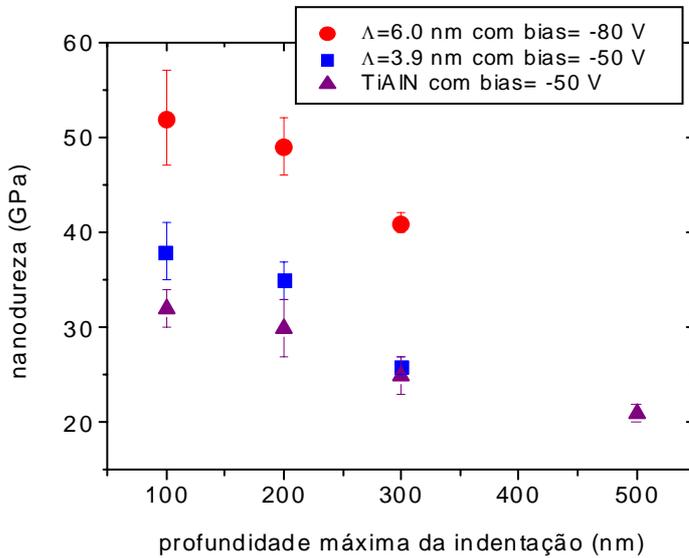
No primeiro caso, fig. 4.6.10, as sequências são relativas a duas amostras crescidas nas mesmas condições e cada uma com 250 bicamadas, porém com períodos de modulação distintos: 2,4 e 3,1 nm. A amostra com o período maior está mais perto do período crítico (~4 nm – ver fig. 4.6.3) logo a sua dureza é maior (50 GPa) que a de menor período (33 GPa), como de facto os resultados experimentais comprovam. Como a profundidade máxima de indentação esteve definida de modo que não excedesse muito os 50 nm, neste caso, os deslocamentos em profundidade são semelhantes embora no caso da amostra mais dura esse deslocamento realiza-se a uma carga ~30% superior à da amostra menos dura. Pode-se também comprovar pela análise desta figura que a área debaixo das curvas carga-descarga da amostra mais dura é inferior à da amostra mais macia; quanto maior a área debaixo destas curvas maior será a deformação plástica resultante da indentação e menor a subsequente

recuperação elástica. Outro pormenor indicativo de maior dureza (e menor deformação plástica) é o deslocamento de fluência originado pela inércia do indentador realizado na situação de carga máxima. Como se pode ver na mesma figura esse deslocamento é maior na amostra com menor dureza. Esse comprimento de fluência é também indicativo (na sua proporcionalidade inversa) da capacidade inibidora das interfaces ao movimento de deslocações geradas pela deformação plástica; logo as interfaces da amostra com  $\Lambda = 3,1$  nm actuam melhor como barreira a esse movimento de deslocações. Ambos os valores de dureza estão bem acima do valor de regra de misturas (23 GPa), estando o menor próximo do valor de dureza dos filmes monolíticos de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  (como se pode ver na fig. 4.6.12). Similarmente à análise feita à nanodureza, também o módulo de Young da amostra com  $\Lambda = 3,1$  nm é maior que a de menor período, pelas mesmas razões expostas. É importante referir que o que está ilustrado nesta última figura trata-se de apenas de um ensaio dos 15-20 que foram realizadas para cada amostra.

No segundo caso da fig. 4.6.11 estão ilustrados dois ensaios, de um total de 20 referentes a uma mesma amostra com um período de modulação de 3,9 nm e 250 bicamadas, referente ao lote das amostras mais duras e com um período de modulação perto do período crítico. As curvas são bastante semelhantes estando as discrepâncias nos valores de H e E dentro do limite de erro, que é de  $\pm 5$  GPa e  $\pm 39$  GPa, respectivamente. Por fim, temos na fig. 4.6.12 dois ensaios de nanodureza relativos a filmes monolíticos de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  e Mo. Como seria de esperar a dureza do cerâmico (33 GPa) é superior à do Mo (16 GPa); no caso particular destes dois testes a dureza do  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  duplica do Mo. Pela observação das áreas debaixo das curvas de carga-descarga conclui-se que a deformação plástica no Mo é muito superior, daí a sua menor dureza e maior ductilidade. Em contrapartida, e sinal também da sua boa ductilidade e restantes propriedades elásticas, o módulo de Young de Mo é superior ao de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$ ; factor este que foi preponderante nos valores altíssimos do módulo de elasticidade das multicamadas estudadas e demonstrado nas figuras 4.6.4, 4.6.8 e 4.6.9. Adicionalmente, a recuperação elástica do Mo é bastante inferior à do  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  daí que para uma profundidade de indentação análoga a ambos os materiais a carga aplicada no caso do  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$  seja superior a ~50% relativamente à aplicada no ensaio de Mo.

A escolha da profundidade de indentação é crucial de modo que por um lado não se revele a influência do substrato nas propriedades mecânicas dos filmes em estudo quando utilizamos um limite máximo para esta escolha e por outro lado não estejamos a sondar um número muito restrito de grãos quando utilizamos um limite mínimo. Por regra geral optou-se

por utilizar sempre profundidades de indentação máximas que estivessem entre 10-15% da espessura total do filme.

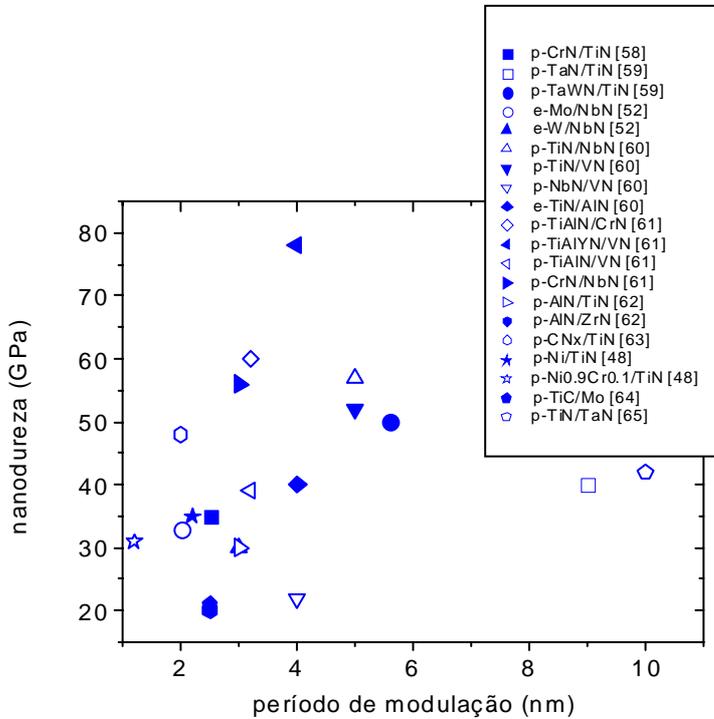


**Figura 4.6.13** – Exposição gráfica da variação da nanodureza de três amostras distintas, duas multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  e um filme monolítico de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$ , em função da profundidade de indentação máxima nos testes de nanodureza.

Na fig. 4.6.13 podemos analisar a evolução da dureza em função da profundidade de indentação para três casos distintos: primeiro, para uma amostra monolítica de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  crescida com uma polarização de substrato de  $-50$  V e uma espessura total de  $1,6 \mu m$ ; segundo, para uma amostra em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com  $\Lambda=3,9$  nm e uma polarização de  $-50$  V e uma espessura total de  $1,5 \mu m$ ; por fim, outra amostra em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com  $\Lambda=6,0$  nm e uma polarização de  $-80$  V e uma espessura total de  $1,0 \mu m$ . A tendência geral nos três casos é da nanodureza diminuir com o aumento da profundidade de indentação; situação lógica dado que o primeiro ponto corresponde à profundidade adequada tendo em conta as espessuras das três amostras, a partir daí sente-se a contribuição do substrato no valor final da nanodureza. Dado que a dureza do substrato de aço rápido M2 ( $\sim 10$  GPa) é bastante menor que quer a das multicamadas em estudo quer dos filmes monolíticos, essa influência será no sentido da diminuição do valor da dureza da multicamada no teste de nanodureza.

Na fig. 4.6.14 estão registados valores de nanodureza relativo a multicamadas crescidas por PVD noutros laboratórios e publicados na literatura da especialidade. Dessa observação conclui-se que existem outros sistemas para além do estudado nesta tese onde a dureza ultrapassa a barreira dos 50 GPa, sendo então denominadas multicamadas super-duras. A maioria destas multicamadas são policristalinas, como o presente caso, contudo existem

multicamadas com crescimento epitaxial em cristal único onde a dureza também é bastante elevada. Normalmente o crescimento epitaxial é induzido através de uma escolha apropriada do substrato que serve de semente para uma determinada textura cristalina.



**Figura 4.6.14** – Exposição gráfica da máxima dureza em função do período de modulação crítico ( $\Lambda_c$ ) de alguns revestimentos em forma de multicamadas, quer epitaxiais (e-) quer policristalinas (p-), crescidas por PVD e encontradas na literatura corrente.

Para além da teoria de Hall-Petch existe outra teoria baseada nos efeitos de imagem de força das interfaces que consegue prever um endurecimento anómalo nas multicamadas, contudo está limitada ao estudo de multicamadas isoestruturais. Dado que os sistemas de escorregamento de deslocações em multicamadas isoestruturais são idênticos, as deslocações podem atravessar as interfaces sem deixar rasto na forma de defeitos estruturais [2]. Porém, quando as multicamadas não são isoestruturais o efeito de barreira ao movimento de deslocações através das interfaces é muito forte e difícil de quantificar. Koehler [46] demonstrou que o movimento de deslocações encontra-se inibido em multicamadas devido à força de imagem exercida pelas interfaces e diferentes energias de linha em cada camada ( $E \propto Gb^2$ - eq. 4.5.11).

Ao modular-se uma multicamada A/B em que uma das camadas é mais macia (A) relativamente à outra (B),  $G_A < G_B$ , uma tensão de cisalhamento da ordem de  $G_A/100$  seria necessária para gerar deslocações através da interface A/B [2]. Esta tensão de cisalhamento é de facto muito alta, sendo da ordem da resistência teórica de um sólido [66]. Koehler também

referiu que as camadas individuais deveriam ser suficientemente finas de modo que a nucleação de deslocações não ocorra dentro das camadas.

Numa primeira aproximação vai-se considerar o caso mais simples de uma deslocação que se aproxima de uma interface A/B, de materiais infinitamente espessos. Se a deslocação se encontrar na camada mais macia (A) o plano de escorregamento faz um ângulo  $\theta$  com a interface. Nestas condições Pacheco e Mura [67] calcularam a tensão de cisalhamento actuante numa deslocação localizada a uma distância  $x$  da interface (considerada abrupta):

$$\tau = \frac{2(G_B - G_A)\sin\theta}{\alpha\pi} \left[ \frac{b_A^2}{4x^2 + b_A^2} + \frac{b_A}{2x} \tan^{-1}\left(\frac{2x}{b_A}\right) \right] \quad \text{Eq. 4.6.3}$$

onde  $\alpha$  é um factor que equivale a  $(1-\nu)\pi/4$  para uma deslocação em cunha, sendo  $\nu$  a razão de Poisson do material mais macio, e  $b_A$  é o módulo do vector de Burger do meio onde se encontra a deslocação (camada A). De acordo com a expressão anterior a tensão de cisalhamento máxima ( $\tau_{\max}$ ) actuante numa deslocação em cunha ocorre quando esta está localizada na interface ( $x=0$ ), sendo dada por:

$$\tau_{\max} = \frac{2(G_B - G_A)\sin\theta}{\alpha\pi} \quad \text{Eq. 4.6.4}$$

Esta tensão máxima é precisamente aquela que vai repelir uma deslocação em cunha que tenha um plano de escorregamento que faça um ângulo  $\theta$  com a interface.

Aplicando este formalismo ao presente estudo das multicamadas de  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  e tendo em conta os valores para os módulos de cisalhamento e de vector de Burger tabelados na tabela 4.6.1 e que  $G_A=G_{\text{Mo}}$  e  $G_B=G_{\text{TiAlN}}$ , bem como o facto de os planos de escorregamento {110} fazerem um ângulo  $\theta=45^\circ$  com a interface, chega-se a um valor de  $\tau_{\max}\approx 48$  GPa. Neste modelo simples a deslocação é retida na camada A até que uma tensão de cisalhamento  $\tau_A+\tau_{\max}$  seja aplicada ao sistema. A tensão  $\tau_A$  refere-se à tensão de cisalhamento requerida para mover uma deslocação dentro da camada de material A.

**Tabela 4.6.1** – Dados tabelados na literatura referentes aos módulos de cisalhamento e do vector de Burger, bem como factor de Taylor para vários os materiais constituintes da multicamada. O valor do  $G_{\text{TiAlN}}$  foi obtido pela aplicação da regra de misturas de TiN e AlN (cúbico).

material	G (GPa)	b (nm)	m	Ref.
Mo	138	0,273	0,5	[68,69]
TiN	192	0,3	0,3	[1,2,58]
AlN (cúbico)	199	-	0,3	[70]
$\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$	196	0,3	0,3	regra misturas [6]

De modo a poder-se comparar o resultado anterior de  $\tau_{\max}$  com os dados experimentais da nanodureza torna-se necessário converter a tensão de cisalhamento numa tensão de limite de resistência utilizando a lei de Schmid [2]:

$$\sigma = \frac{\tau}{m} \quad \text{Eq. 4.6.5}$$

onde  $m$  é o factor de Taylor (ver tabela 4.6.1); para a maior parte dos nitretos de metais de transição com estrutura NaCl B1  $m \approx 0,3$  [1]. Assim, a dureza pode ser estimada através do valor da tensão de limite de resistência usando a relação  $H \approx 3\sigma$  [71]. Combinando estas ultimas relações com a eq. 4.6.4 obtém-se a máxima dureza esperada para uma bicamada A/B por efeitos de imagem da sua interface:

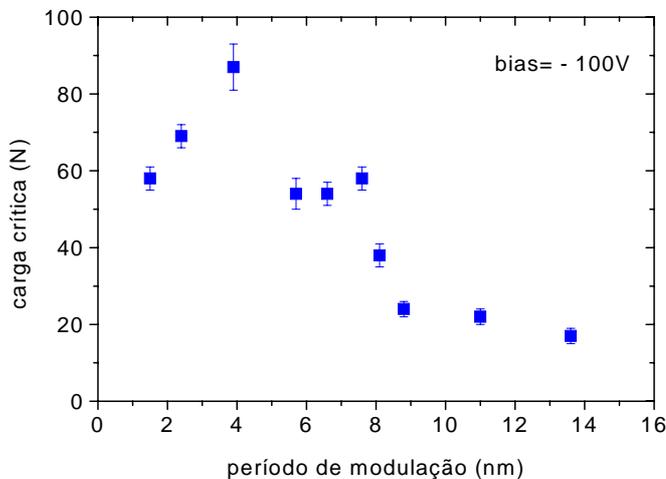
$$H_{\max} = H_A + \frac{3\tau_{\max}}{m} \quad \text{Eq. 4.6.6}$$

Sendo  $H_A$  o valor medido da dureza de um filme monolítico de material A. Aplicando esta ultima equação para o presente caso das multicamadas  $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$  e utilizando o factor de Taylor do Mo (material mais macio),  $H_A = H_{\text{Mo}} = 18 \text{ GPa}$  e  $\tau_{\max} \approx 48 \text{ GPa}$  obtém-se um valor esperado para a dureza máxima de  $\sim 300 \text{ GPa}$ ; valor este que é exagerado e irreal, porém dentro das limitações teórica da resistência de um sólido.

Deve ser referido que existe uma considerável incerteza na eq. 4.6.6; existem algumas considerações que tanto pode diminuir o valor de  $H_{\max}$  como aumentá-lo. Primeiro, a eq. 4.6.6 foi postulada tendo em consideração multicamadas de matérias isoestruturais. Dado que o sistema de escorregamento principal do  $\text{TiAlN}$  fcc é do tipo  $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ , tal como acontece para a maioria dos nitretos fcc de matérias de transição [72], e o correspondente ao Mo é  $\{110\}\langle 111\rangle$ , torna-se difícil o escorregamento de deslocações através das interfaces; os planos de escorregamento podem coincidir, porém as direcções não. Este facto contribui para que  $\tau_{\max}$  deva ser maior, e consequentemente  $H_{\max}$  também. Dado que os materiais não são isoestruturais torna-se numa mais valia para o efeito de barreira nas interfaces ao movimento de deslocações. Segundo, a relação  $H \approx 3\sigma$  funciona bem para materiais policristalinos isotrópicos, logo como na maior parte das multicamadas estas são consideravelmente mais duras na direcção normal ao substrato do que na direcção do plano interfacial, a referida relação pode não ser a mais adequada. Terceiro, a eq. 4.6.6 está circunscrita a uma bicamada, no caso real existe a repetição de N bicamadas, logo tem que se ter em conta fenómenos de imperfeição na produção das mesmas, como flutuação nas espessuras das camadas individuais, o efeito intrínseco de múltiplas interfaces e desordem estrutural nas interfaces.

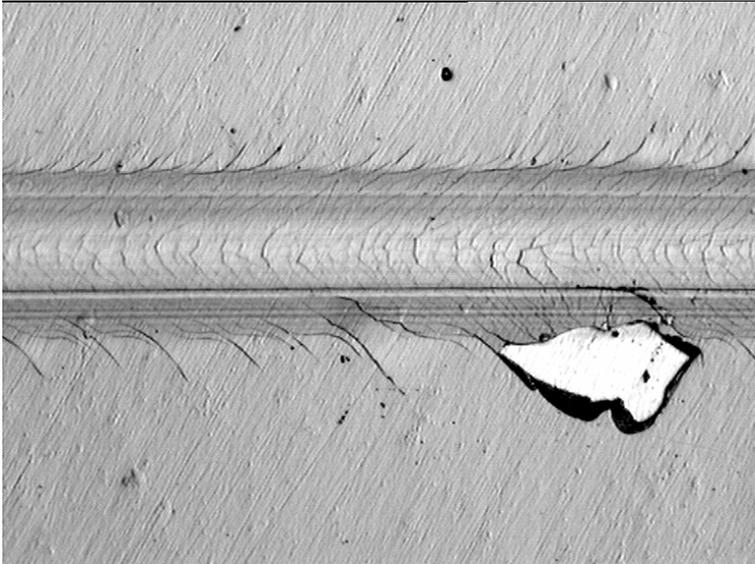
Estas imperfeições diminuem o valor esperado para  $H_{\max}$ , especialmente no caso da interdifusão ou rugosidade interfacial dado que a diferença crucial  $G_B - G_A$  vai decrescer com o aumento dessa desordem e daí que o valor esperado para a dureza seja bem menor e próximo dos dados empíricos. Não esquecendo que os factores que controlam a dureza de uma multicamada por efeitos de imagem de força nas interfaces, são a dureza da camada mais macia (e com menor módulo e cisalhamento), a diferença entre os módulos de cisalhamento e a orientação cristalográfica de ambos os materiais.

A análise da adesão destas multicamadas relativamente aos substratos de aço rápido M2 em função do período de modulação, como está patente na fig. 4.6.15, é análoga à da dureza. À medida que o período decresce até um valor crítico  $\Lambda_c \approx 4$  nm a carga crítica ( $L_c$ ) aumenta, onde tem um valor máximo de 87 N. Abaixo deste valor  $L_c$  decresce até aos 60 N. A razão pelo decréscimo súbito abaixo de  $\Lambda_c \approx 4$  nm prende-se com o que foi explicado para o mesmo comportamento de H e E em função de período de modulação, i.e. para períodos muito pequenos a desordem estrutural é muito grande e as interfaces deixam de desempenhar o seu papel como dissipadoras de energia proveniente da deformação plástica.

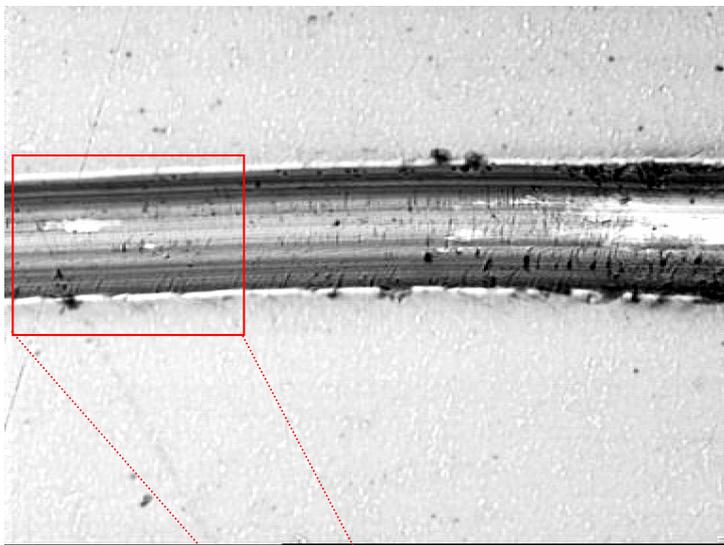


**Figura 4.6.15** – Evolução da carga crítica associada à perda de aderência por parte do revestimento em relação ao substrato de aço rápido em função do período de modulação, para uma série de multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  crescidas com um potencial de polarização de  $-100$  V.

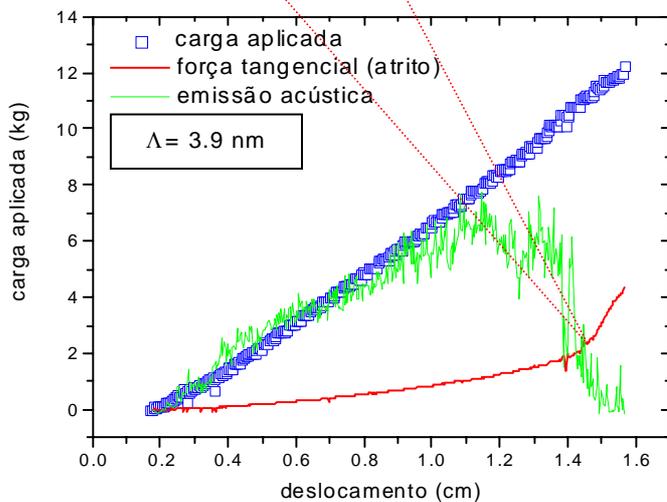
Estes resultados evidenciam uma boa aderência dos revestimentos relativamente aos substratos, suportando cargas críticas até  $\sim 90$  N, contudo verifica-se que para períodos de modulação superiores a 8 nm a adesão do revestimento ao substrato degrada-se aproximando-se de valores de cargas críticas associadas aos piores revestimentos monolíticos. O facto de para esta gama de períodos a tensão residual ser bastante menor pressupõe que as tensões residuais fomentam a resistência interna do revestimento, melhorando desta forma a adesão.



**Figura 4.6.16** – Ilustração de uma falha responsável pela perda de adesão numa amostra em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$ . Existem dois mecanismos distintos que contribuem para a perda de aderência do revestimento em relação ao substrato: primeiro aparecem fissurações resultantes da tracção do indentador sobre o filme; segundo, quando esta tracção atingir um valor crítico acontece um rebentamento lateral de material do revestimento.



**Figura 4.6.17** – Ilustração de outro mecanismo responsável pela perda de adesão numa amostra em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$ . Aqui acontece um levantamento de lascas de material da multicamada no interior do trilho do indentador. Após esta falha o revestimento perde a sua aderência e revela o substrato.



**Figura 4.6.18** – Gráfico representativo de um teste de aderência numa multicamada de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com um período de 3,9 nm. A área em destaque (rectângulo) da figura anterior corresponde ao ponto de inflexão da força tangencial de atrito associado ao surgimento de uma falha de aderência.

Uma das falhas principais responsáveis pela perda de aderência a combinação de fissuração por deformação da parte traseira do indentador e delaminação lateral [73] (ver figuras 4.2.3-a e 4.2.3-f na secção 4.2). É de notar que nesta fissuração as fissuras apontam no sentido contrário ao da fig. 4.2.3-a dado que as forças de friccionais de tracção na parte anterior da ponta compensam as de compressão na proa. Uma ilustração deste mecanismo de falha de aderência encontra-se na fig. 4.6.16.

Outro mecanismo também responsável pela perda de aderência noutras amostras tem a ver com o levantamento de lascas de material da multicamada no interior do trilho do indentador. Estes levantamentos deixam a descoberto o substrato de aço e são colocados ou no interior do trilho ou lateralmente (ver fig. 4.2.3-b); um exemplo desta falha está ilustrado na fig. 4.6.17 bem como o gráfico da análise completa do teste de aderência que está na fig. 4.6.18. A secção em destaque da fig. 4.6.18 corresponde ao ponto de inflexão da curva da força tangencial de atrito do gráfico da fig. 4.6.18. Neste ponto a força tangencial intersecta a o decaimento da emissão acústica. Imediatamente após esta falha o filme perde a sua adesão e revela por completo o substrato. Para o caso concreto do teste da fig. 4.6.18 a carga crítica associada à falha adesiva é de 110 N.

A evolução da emissão acústica ao longo do teste de aderência tem uma interpretação algo difícil [74]. O seu sinal aumenta de intensidade sem que se verifique qualquer falha coesiva ou adesiva no trilho da indentação, contudo, e na maior parte das amostras, a falha adesiva está correlacionada com um ponto de inflexão na força tangencial de atrito e um correspondente decaimento da intensidade da emissão acústica.

A limpeza dos substratos teve um papel importante na eliminação de contribuições externas que pudessem influenciar o teste de adesão [75]. A escolha das melhores condições de deposição, incluindo pressão de base e de deposição, bem como da adequada polarização do porta-substratos, teve um papel fundamental no melhoramento da adesão dos revestimentos aos substratos [76], dado que para determinadas condições de deposição, como já se viu atrás consegue-se diminuir a rugosidade interfacial e conseqüentemente a rugosidade superficial. Isto deve-se ao facto que quando a rugosidade é mínima o indentador distribui a carga normal sobre uma área maior, enquanto que para o caso de uma amostra rugosa essa carga pode-se concentrar parcialmente nos máximos do perfil ondulado da superfície, aumentando deste modo localmente a tensão residual [77]. Esses máximos actuam como canais de tensões residuais e aumentam a probabilidade de falha adesiva quando o revestimento está sobre carga. Assim, e dado que os valores de rugosidade aumentam com o período de modulação, explica-se a razão pela qual existe um decréscimo da carga crítica à

medida que  $\Lambda$  aumenta. Por outro lado, se as interfaces são frágeis, como acontece para  $\Lambda_c < 4$  nm, então elas tornam-se ineficientes e absorvem a energia da deformação plástica e consequentemente levam à perda de aderência.

## REFERÊNCIAS

1. X. Chu e S.A. Barnett, *J. Appl. Phys.* 77(9) (1995) 4403.
2. P.C. Yashar e W.D. Sproul, *Vacuum* 55 (1999) 179.
3. B.M. Clemens, H. Kung e S.A. Barnett, *MRS Bulletin Vol. 24(2)* (1999) 20.
4. W.-D. Münz, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 58 (1993) 205.
5. D.T. Quinto, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1998) 2149.
6. S.A. Barnett, in: M. Francombe e J.A. Vossen (eds.), *Physics of Thin Films*, Academic Press, New York, 1993, p. 1.
7. D.S. Rickerby, *Surf. Coat. Technol.* 36 (1988) 541.
8. S.J. Bull, *et al.*, *Mat. Sci. and Eng.* A139 (1991) 71.
9. European Committee for Standardization (CEN), *European Prestandard ENV 1071-3:1994*.
10. V. Bellido-González, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 74-75 (1995) 884.
11. P.J. Burnett e D.S. Rickerby, *Thin Solid Films* 137 (1988) 233.
12. F. Vaz, Tese de Doutorado em Ciências, Universidade do Minho, 2000, p. 187.
13. T. Arai, *et al.*, *Thin Solid Films* 153 (1987).
14. R. Terki, in: *Scratch Adhesion Testing of Thin Hard Wear-Resistant Coatings*, Magister of Mechanical Engineering Thesis, University of Blida, Algeria, 1992.
15. I. Efeoglu, Ph. D. thesis, Univ. of Salford, 1993.
16. A. Trindade, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, Portugal, 1993.
17. M.F. Doerner, *et al.*, *J. Mater. Res.* 1(4) (1986) 601.
18. *Standard Test for Microhardness of Materials*, ASTM Standard Test Method E-384, *Annual Book of Standards* 3.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1989, p. 469.
19. CSEM Instr. SA, *Advanced Mechanical Surface Testing*, catalog 2001-2002, p. 3.
20. J.L. Loubet, *et al.*, *ASTM e IMS*, (1986) 72.
21. D. Tabor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 192 (148) 247.
22. N.A. Stillwell e D. Tabor, *Proc. Phys. Soc. London* 78 (1961) 169.
23. G. Simmons e H. Wang, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties*, M.I.T Press, Cambridge MA, 1971.
24. G.M. Pharr e W.C. Oliver, *MRS Bulletin* 17 (7) (1992), p. 28.
25. W.C. Oliver e G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7(6) (1992) 1564.
26. M. Larsson, *et al.*, *Surf. Eng.* 12(1) (1996) 43.
27. G.G. Stoney, *Proc. R. Soc. London A* 82 (1909) 172.
28. W.D. Nix, *Metall. Trans.* 20A (1989) 2225.
29. G. Kleer, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 54-55 (1992) 165.
30. R.W. Hoffman, *Surf. Interface Anal.* 3(1) (1981) 62.
31. L. Chollet, *et al.*, *J. Mater. Energy Syst.* 6 (4) (1985) 293.
32. D.S. Rickerby, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 39-40 (1989) 315.
33. F. Vaz, Tese de Doutorado em Ciências, Universidade do Minho, 2000, p. 165.
34. K. Röhl, *J. Appl. Phys.* 47(7) (1976) 3224.
35. P.M. Ramsey, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* 43-44 (1990) 223.
36. C. Kittel, in: *Introduction to solid State Physics*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
37. F.S. Borges, in: *Elementos de Cristalografia*, Fund. Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982, p. 452.

38. Y-M. Chiang, D. Birnie III e W.D. Kingery, in: *Physical Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1997, p. 167-168.
39. A.P. Sutton e R.W. Balluffi, in: *Interfaces in Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1996, p. 70.
40. M. Ohring, in: *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., San Diego, 1992, p. 316.
41. G.E. Dieter, in: *Mechanical Metallurgy*, 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1976, p. 195.
42. E.O. Hall, Proc. Phys. Soc. London 643 (1951) 747.
43. N.J. Petch, J. Iron Steel Inst. London 174 (1953) 25.
44. J.S. Koehler, Phys. Rev. 85 (1952) 480.
45. F.R.N. Nabarro, in: *The Strength of Solids*, Physical Soc., London, 1948, p. 38.
46. J.S. Koehler, Phys. Rev. B 2(2) (1970) 547.
47. M. Shinn, *et al.*, J. Mater. Res. 7 (1992) 901.
48. X. Chu, S.A. Barnett, M.S. Wong e W.D. Sproul, Surf. Coat. Technol. 57 (1993) 13.
49. U. Helmersson, S. Todorova, *et al.*, J. Appl. Phys. 62 (1987) 481.
50. B.J. Daniels, Ph. D. thesis, Stanford University, 1995.
51. C.H. Liu, W.-Z. Li e H.-D. Li, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 95 (1995) 323.
52. A. Madan, Y. Wang, *et al.*, J. Appl. Phys. 84(2) (1998) 776.
53. A. Madan, X. Chu e S.A. Barnett, Appl. Phys. Lett. 68(16) (1996) 2198.
54. M.B. Daia, P. Aubert, *et al.*, J. Appl. Phys. 87(11) (2000) 7753.
55. S. Tixier, P. Böni e H. Van Swygenhoven, Thin Solid Films 342 (1999) 188.
56. I. Petrov, L. Hultman, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A10 (1992) 265.
57. R.C. Cammarata, Scripta Metall. 20 (1986) 479.
58. P. Yashar, S.A. Barnett, *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (5) (1998) 2913.
59. Xu Junhua, Li Geyang e Gu Mingyuan, Thin Solid Films 342 (1999) 188.
60. S.A. Barnett, in: *Physics of thin Films*, Ch 1, Vol. 17, Academic Press, New York, 1993.
61. P. Eh. Hovsepian, D.B. Lewis e W.-D. Münz, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 166.
62. M.-S. Wong, G.-Y. Hsiao e S.-Y. Yang, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 160.
63. D. Li, X.-W. Lin, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 68(9) (1996) 1211.
64. J. Wang, W.-Z Li, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 128-129 (2000) 161.
65. M. Nordin, Mats Larsson e S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 528.
66. J. Weertman e J.R. Weertman, in: *Elementary Dislocation Theory*, Oxford University Press, New York, Oxford, 1992.
67. E.S. Pacheco e T. Mura, J. Mech. Phys. Solids 17 (1969) 163.
68. M.A. Meyers e K.K. Chawla, in: *Mechanical Metallurgy-Principles and Applications*, Prentice-Hall, New Jersey, 1984.
69. A. Kelly, in: *Strong Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1986.
70. K. Kim, W.R.L. Lambrecht e B. Segall, Phys. Rev. B 53(24) (1996) 16310.
71. T.H. Courtney, in: *Mechanical Behavior of Materials*, McGraw-Hill, New York, 1990.
72. L. Hultman, M. Shinn, *et al.*, J. Cryst. Growth 135 (1994) 309.
73. N.X. Randall, G. Favaro, C.H. Frankel, Surf. Coat. Technol. 137 (2001) 146.
74. A. Cavaleiro e M.T. Vieira, Mat. Sci. Eng. A140 (1991) 631.
75. O.L. Erylmaz, M. Ürgen, *et al.*, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 488.
76. A. Cavaleiro, M.T. Vieira, F. Ramos e J.P. Dias, Thin Solid Films 290-291 (1996) 238.
77. K.N. Strafford, C. Subramanian e T.P. Wilkes, J. Mater. Proc. Technol. 38 (1993) 431.

## **DISCUSSÃO FINAL**

Sendo o objectivo desta tese o desenvolvimento de revestimentos funcionais em multicamadas susceptíveis de proteger ferramentas industriais quando aplicadas nas mais adversas condições de tensão, esforço e desgaste, o trabalho desenvolvido pode ser dividido em duas partes fulcrais. A primeira reside na optimização da câmara de deposição e do processo de produção, assim como a produção de revestimentos em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  no Laboratório de Filmes Finos do Departamento de Física da Universidade do Minho (polo de Azurém). O equipamento de deposição foi desenhado e desenvolvido neste laboratório pelo que o processo de optimização da produção destas estruturas em multicamadas envolveu muita experimentação quer com a automatização quer com os parâmetros inerentes à própria deposição, tais como: temperatura de deposição, posicionamento relativo dos alvos em relação aos substratos nos quais as amostras foram produzidas, potências de deposição, bombardeamento iónico durante a deposição, fluxos dos gases (reactivo e de trabalho), pressão de trabalho, etc. O esforço temporal foi recompensado dado que actualmente, e junto com algumas outras modificações posteriores ao desenvolvimento efectuado durante a tese, é possível a produção de uma panóplia de revestimentos de qualidade superior, para inúmeras aplicações, graças à versatilidade do equipamento de deposição.

A segunda parte é original desde o ponto de vista da investigação estrutural destes materiais e as suas implicações nas propriedades mecânicas, pois envolve uma simbiose entre a caracterização física ao nível estrutural e a caracterização mecânica destes revestimentos em multicamadas. A abordagem é original, dado que ao empregarem-se técnicas como a difracção por raios-X (XRD), com a variante relativa à absorção dos raios-X (EXAFS), retrodispersão de Rutherford (RBS) e as microscopias electrónica por transmissão (TEM) e por força atómica (AFM), torna-se possível sondar a estrutura atómica à escala nanométrica e correlacioná-la com a nanodureza, adesão aos substratos e estado de tensão residual.

A automatização e optimização do equipamento de deposição permitiu depositar revestimentos em multicamadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N/Mo$  com períodos de modulação entre 1,4 e 20 nm. As técnicas de caracterização estrutural sondaram não só a ordem intracamada como a relativa à intercâmara, permitindo quantificar com precisão parâmetros à escala atómica, como o número de planos atómicos crescidos por camada, erro no número de planos por camada, a largura das interfaces devido à intermistura e interdifusão, a rugosidade e os

parâmetros de rede. Numa escala maior, o período das multicamadas e o tamanho de grão também foram convenientemente quantificados. Estes parâmetros serviram de base ao estudo das propriedades mecânicas como a nanodureza, estado de tensão residual e adesão dos revestimentos aos substratos.

O estado de tensão residual biaxial compressivo nestas multicamadas revelou-se fundamental na explicação para o endurecimento anômalo verificado nestas multicamadas, em função do período de modulação. À medida que o período decresce de 20 nm para um período crítico (~4nm) a dureza aumenta exponencialmente de 23 GPa para um máximo de 60 GPa, qualificando estas estruturas como super-duras. Abaixo deste período crítico a nanodureza sofre um decréscimo gradual à medida que o período tende para zero. Este súbito decréscimo está correlacionado com o desajuste estrutural entre os sistemas cristalinos de ambos os materiais constituintes das multicamadas, desajuste que se agrava à medida que o período decresce. O desajuste estrutural implementa uma modulação adicional no estado de tensão residual compressivo. Para esta gama de períodos as espessuras das camadas individuais não permitem a nucleação de deslocamentos que possam ser incorporadas para o alívio das tensões residuais, facto que acontece para períodos superiores a 4 nm. Este desajuste estrutural é responsável pelo aumento significativo do campo compressivo biaxial para um máximo de -4 GPa, para o menor período (1,4 nm). Porém, o desajuste estrutural não é o único mecanismo a contribuir para o estado de tensão para períodos de modulação abaixo de 4 nm dado que à medida que o período tende para zero a desordem estrutural nas interfaces é agravada pela interdifusão entre os dois materiais e consequente degradação da modulação química. A técnica de TEM, aliada ao XRD, foi uma ferramenta chave para sondar e quantificar esta desordem estrutural nas interfaces, que nos casos mais críticos envolve transições de composição ao longo de três monocamadas.

A rugosidade interfacial foi monitorizada através do cálculo e ajuste dos espectros experimentais de XRD, quer com amostragens em profundidade curtas, da ordem do tamanho de grão ou de alguns grãos, quer para volumes cristalinos laterais maiores como no caso do ajuste dos espectros de RBS. As técnicas de RBS e EXAFS também foram muito úteis na determinação da composição do nitreto bem como da sua coordenação atômica. Em ambos os casos, a rugosidade foi correlacionada com a registada à superfície pela técnica de AFM. Esta última técnica permitiu traçar a morfologia superficial das amostras, revelando o diâmetro médio das colunas cristalinas. Adicionalmente, conseguiu-se correlacionar o tamanho médio das cristalites deduzido do cálculo dos padrões de difracção por raios-X em altos ângulos com o observado por TEM.

Houve um parâmetro inerente à deposição destes revestimentos que providenciou um melhoramento significativo na qualidade interfacial durante a deposição dos revestimentos: o potencial de polarização aplicado ao porta-substratos. Existe um compromisso sinérgico entre o nível de bombardeamento iónico e consequente energia gerada às partículas incidentes sobre os substratos em deposição e a subsequente qualidade estrutural revelada nas interfaces e nas propriedades mecânicas do material. A variação do potencial de polarização entre 0 e – 100 V envolve uma mudança na textura cristalina predominante nestas amostras, que por sua vez revoluciona a qualidade estrutural e mecânica destes revestimentos, revelada pela natureza quase abrupta das interfaces.

Na observação por TEM das secções de corte destas multicamadas não se deslumbraram poros nas interfaces nem junto às fronteiras das colunas cristalinas, facto que pressupõe que as multicamadas são densas. Adicionalmente, não se observou fissuração intercamadas, que por sua vez é sinal indicativo de uma boa adesão.

Um modelo baseado na relação clássica de Hall-Petch para materiais policristalinos foi ajustado aos dados experimentais da nanodureza. O resultado anteviu o poder de barragem das múltiplas interfaces ao movimento de deslocações, quando sujeitas a deformação plástica. A boa recuperação elástica destas multicamadas não está certamente alheia ao elevado módulo de Young registado, que em alguns casos ascendeu aos 600 GPa.

Numa experiência de nanoindentação, quando o indentador atinge o revestimento pressupõe-se que as deslocações geradas por essa tensão de deformação são nucleadas nas camadas de Mo, dado que este material possui um menor módulo de cisalhamento. Se o período de modulação for muito grande ( $\Lambda > 10$  nm) essas deslocações podem propagar-se dentro das camadas de Mo. Neste caso a energia dissipada num ciclo de nanoindentação mantém-se constante e a dureza, e consequentemente a nanodureza, baixa. Por outro lado, para períodos pequenos ( $\Lambda < 10$  nm) as deslocações podem acumular-se dentro das camadas de Mo, junto às interfaces, e subsequentemente gerar deslocações nas camadas de  $Ti_{0,4}Al_{0,6}N$  adjacentes. Porém, dado que o módulo de cisalhamento do nitreto é muito superior ao de Mo dificilmente isto acontecerá, daí a elevada dureza destes revestimentos para períodos pequenos. Resumindo, estes efeitos interfaciais reduzem a energia dissipada num ciclo de nanoindentação e originam uma maior capacidade de deformação elástica no revestimento.

A evolução da adesão em relação ao período de modulação é similar à registada pela nanodureza, evidenciando que os mesmos mecanismos já descritos estão directamente relacionados no melhoramento conjunto das propriedades mecânicas. A escolha de parâmetros como o período de modulação e o nível de bombardeamento nos substratos

durante a deposição condicionam o limite da adesão do revestimento em relação ao substrato. Nas melhores condições encontradas para a polarização do porta-substratos, período de modulação e espessura relativa das camadas individuais, estes revestimentos suportam cargas superiores a 90 N antes de haver um levantamento substancial de material na interface do revestimento com o substrato. Um factor importante em ter em conta na qualidade da adesão dos revestimentos aos substratos é a rugosidade. Caso a rugosidade seja muito elevada então a área de distribuição de carga diminui e conseqüentemente poderá provocar uma maior deformação plástica que eventualmente levará à ruptura do material.

## **ARTIGOS PUBLICADOS QUE SERVIRAM DE BASE À TESE**

- STRUCTURE DETERMINATION ON (Ti,Al)N/Mo MULTILAYERS FOR HARD COATINGS: C.J. Tavares, L. Rebouta, E.J. Alves, *Superficies y Vacío* 9 (Dezembro 1999) 271-275.
- FRICTION AND ADHESION BEHAVIOR OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND FILMS DEPOSITED ON METALS: Qi Hua Fan, E. Pereira, P. Davim, J. Gracio, C.J. Tavares, *Surface and Coatings Technology* 126 (2000) 110-115.
- STRUCTURE DETERMINATION ON (Ti,Al)N/Mo MULTILAYERS: C.J. Tavares, L. Rebouta, E.J. Alves, *Thin Solid Films* 373 (1-2) (2000) 287-292.
- A STRUCTURAL AND MECHANICAL ANALYSIS ON PVD-GROWN (Ti,Al)N/Mo MULTILAYERS: C.J. Tavares, L. Rebouta, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau, J.P. Rivière, A. Declémy, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 425-429.
- HARD NANOCOMPOSITE Ti-Si-N COATINGS PREPARED BY DC REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING: L. Rebouta, C.J. Tavares, R. Aimo, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T.C. Rojas and J.A. Odriozola, *Surface and Coatings Technology* 133-134 (2000) 234-239.
- MECHANICAL AND SURFACE ANALYSIS OF  $Ti_{0.4}Al_{0.6}N/Mo$  MULTILAYERS: C.J. Tavares, L. Rebouta, M. Andritschky, F. Guimarães, *Vacuum* 60(3) (2001) 339-346.
- MICROSTRUCTURE OF SUPERHARD (Ti,Al)N/Mo MULTILAYERS: C.J. Tavares, L. Rebouta, J.P. Rivière, J. Pacaud, H. Garem, K. Pischow, Z. Wang, *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 397-404.
- DETERMINATION OF BIAXIAL MODULUS OF CHEMICAL VAPOR-DEPOSITED DIAMOND FILMS: Qi Hua Fan, J. Grácio, E. Pereira, V. Teixeira, C.J. Tavares, *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 265-269.
- STUDY OF ROUGHNESS IN  $Ti_{0.4}Al_{0.6}N/Mo$  MULTILAYER STRUCTURES: C.J. Tavares, L. Rebouta, E. Alves, N.P. Barradas, J. Pacaud, J.P. Rivière, *Nuc. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B* 188 (2002) 90-95.
- NANOMETER-SCALE MULTILAYERED  $Mo/Ti_{0.4}Al_{0.6}N$  HARD COATINGS: C.J. Tavares, L. Rebouta, K. Pischow, Z. Wang, *Materials Science Forum*, em publicação.