



# **CARACTERIZAÇÃO**

# **ESTRUTURAL E MECÂNICA DE**

# **MULTICAMADAS DE TiN/ZrN**

# **DEPOSITADAS POR PVD**

Tese de Mestrado

em

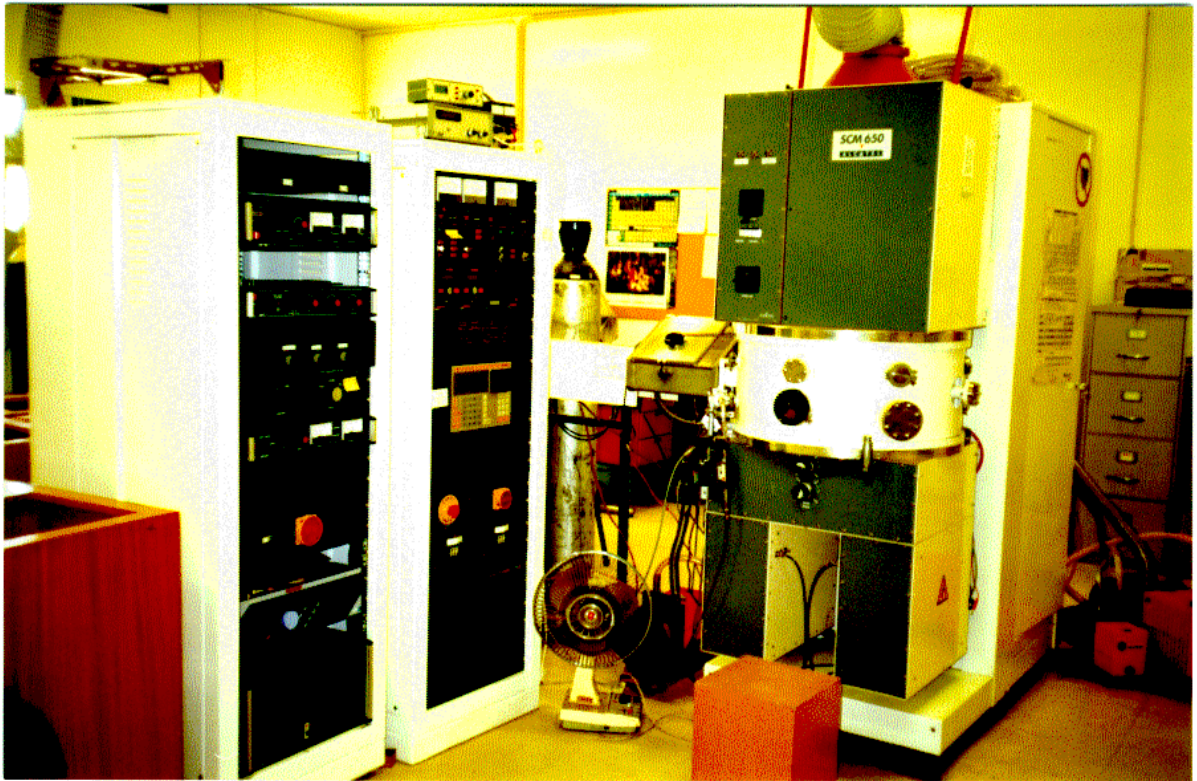
Física Aplicada

**Carlos J. Tavares**

Departamento de Física, Universidade de Aveiro

Departamento de Física, Universidade do Minho

Junho de 1997



Laboratório de Filmes Finos do Departamento de Física da  
Universidade do Minho

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Doutor Luís Rebouta pela orientação que amistosamente me providenciou durante a elaboração do trabalho de investigação e posterior dissertação. Aproveito também para manifestar o meu agradecimento ao Doutor Manuel Valente e Professora Estela Pereira pelo valoroso apoio que me concederam. À minha esposa, Susana, agradeço a paciência que enalteceu bem como o as suas qualidades gráficas, conforme estão patentes nas figuras desta tese.

Ao Dr. Bernardo Almeida e Professor J. Bessa e Sousa da Universidade Porto (IFIMUP) tenho a agradecer pela maneira como gentilmente se disponibilizaram para a realização das experiências de difracção por raios-X em pequenos ângulos. Ao Sr. António Azevedo do Departamento das Ciências da Terra da Universidade do Minho agradeço igualmente pelo trabalho desenvolvido na elaboração dos espectros de difracção em raios-X no regime de altos ângulos. Ao Doutor Eduardo Alves, Doutora M.F. da Silva, do ITN de Sacavém, e ao Professor J.C. Soares do CFNUL em Lisboa agradeço a disponibilidade para que se realizassem as medidas de RBS nas multicamadas. À Dra. Sofia Ramos e ao Doutor Albano Cavaleiro do Departamento de Eng<sup>a</sup> Mecânica da Universidade de Coimbra agradeço a valiosa colaboração que permitiu a determinação da dureza das amostras.

Adicionalmente, tenho de agradecer a algumas entidades: à Junta Nacional de Investigação Científica (JNICT) pelo apoio financeiro através do projecto n<sup>o</sup> PBICT/CTM/1962/95, ao programa PRODEP pela ajuda nos custos relativos ao pagamento de propinas, e finalmente aos responsáveis pelos serviços de pós-graduação da Universidade de Aveiro.

*dedico aos meus pais e esposa*

## NOTAÇÕES MAIS UTILIZADAS

C - complacência  
d - distância interplanar  
 $d_{\text{int}}$  - distância da interface  
 $\Delta d$  - desvio da distância interplanar  
E - módulo de Young  
 $E_r$  - módulo de elasticidade biaxial  
 $e^-$  - electrão  
f - factor de forma atómico  
F(q) - factor de estrutura cristalina  
 $\Delta f'$ ,  $\Delta f''$  - parte real e imaginária para a correcção do factor de forma atómico  
HV - dureza em Vickers  
 $h_o$  - déficit de profundidade  
 $h_p$  - profundidade de indentação plástica  
 $h_{pc}$  - profundidade de indentação plástica corrigida  
I(q) - intensidade da radiação difractada  
**k** - vector de onda  
 $K_i$  - factor cinemático  
 $\Delta L$  - diferença de percurso  
 $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$  - primeira e segunda carga crítica  
P - carga aplicada  
**q** - vector de difracção  
 $r_d$ ,  $r_a$  - raio de curvatura do substrato antes e após a deposição  
[S] - factor de perda de energia  
 $t_f$ ,  $t_s$  - espessura do filme e do substrato  
 $\Lambda$  - período de modulação  
 $\Omega$  - ângulo sólido  
 $\alpha$  - controla a deformação exponencial da distância interplanar  
 $\delta x$  - espessura da região superficial  
 $\delta(x)$  - deformação em função de x  
 $\delta E$  - intervalo de energia  
[ $\epsilon$ ] - secção eficaz de paragem  
 $\sigma(\theta)$  - secção eficaz de dispersão  
 $\lambda$  - comprimento de onda da radiação  
 $\mu$  - coeficiente linear de absorção  
 $\theta_c$  - ângulo crítico  
 $\theta \downarrow$  - baixos ângulos  
 $\theta \uparrow$  - altos ângulos  
 $\rho$  - massa volúmica  
 $\rho(r)$  - densidade electrónica  
 $\sigma$  - tensão residual  
 $\sigma_N$ ,  $\sigma_{\text{int}}$  - desvios padrões relativos à desordem intercamadas (discreta) e interfacial (contínua)  
 $\sigma_{\text{total}}$ ,  $\sigma_{\text{RBS}}$  - rugosidade total rms medida por XRD e largura da interface calculada por RBS  
 $\nu$  - coeficiente de Poisson  
 $\xi$  - desfasamento introduzido na reflexão amostra-substrato

# ÍNDICE

## **INTRODUÇÃO** **iii**

---

## **CAPÍTULO 1 - PULVERIZAÇÃO CATÓDICA** **1**

---

<b>1.1 - INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1.2 - PULVERIZAÇÃO PVD</b>	<b>1</b>
<b>1.3 - INTERACÇÃO IÓNICA COM A SUPERFÍCIE</b>	<b>3</b>
<b>1.4 - PULVERIZAÇÃO REACTIVA POR MAGNETRÃO</b>	<b>4</b>
<b>1.5 - VANTAGENS DA TÉCNICA PVD</b>	<b>6</b>
<b>1.6 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM MULTICAMADAS DE TiN/ZrN</b>	<b>7</b>
1.6.1 - PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	7
1.6.2 - PRODUÇÃO DAS MULTICAMADAS DE TiN/ZrN	8
1.6.3 - SELECÇÃO DAS MULTICAMADAS DE TiN/ZrN	9

## **CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS MULTICAMADAS DE TiN/ZrN** **11**

---

<b>2.1 - DIFRACÇÃO DE RAIOS-X (XRD)</b>	<b>11</b>
2.1.1 - INTRODUÇÃO	11
2.1.2 - LEIS GERAIS DA DIFRACÇÃO	12
2.1.3 - MODO $\theta$ -2 $\theta$	15
2.1.4 - FACTOR DE FORMA ATÓMICO	18
2.1.5 - FACTOR DE ESTRUTURA CRISTALINA	19
2.1.6 - ABSORÇÃO	20
2.1.7 - MODELO CINEMÁTICO E DINÂMICO	21
2.1.8 - DIFRACÇÃO NUM CRISTAL FINITO	22
2.1.9 - DIFRACÇÃO EM MULTICAMADAS	23
<b>2.2 - BAIXOS ÂNGULOS</b>	<b>26</b>
<b>2.3 - ALTOS ÂNGULOS</b>	<b>30</b>
<b>2.4 - SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DE XRD EM ALTOS ÂNGULOS</b>	<b>32</b>
2.4.1 - O PROGRAMA SUPREX	32
2.4.2 - DESORDEM ESTRUTURAL INTERCAMADAS	33
2.4.3 - DESORDEM ESTRUTURAL INTRACAMADAS - PERFIL DE DEFORMAÇÃO	34
2.4.4 - RUGOSIDADE TOTAL	35
2.4.5 - MÉTODO DE SIMULAÇÃO	36
<b>2.5 - RETRODISPERSÃO DE RUTHERFORD (RBS)</b>	<b>38</b>
2.5.1 - INTRODUÇÃO	38
2.5.2 - FACTOR CINEMÁTICO	38
2.5.3 - SECÇÃO EFICAZ DE DISPERSÃO	40
2.5.4 - ALTURA DE UM ESPECTRO RBS	41
2.5.5 - PERDAS DE ENERGIA	43
2.5.6 - ESPECTRO EM ENERGIA DE REVESTIMENTOS MONOELEMENTARES EM MULTICAMADAS	46

<b><u>CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS MULTICAMADAS DE TiN/ZrN</u></b>	<b>50</b>
<b>3.1 - INTRODUÇÃO</b>	<b>50</b>
<b>3.2 - ADESÃO DO REVESTIMENTO AO SUBSTRATO</b>	<b>51</b>
3.2.1 - INTRODUÇÃO	51
3.2.2 - MECANISMOS DE FALHA DE ADERÊNCIA	53
<b>3.3 - ULTRAMICRODUREZA DO REVESTIMENTO</b>	<b>58</b>
3.3.1 - INTRODUÇÃO	58
3.3.2 - O INDENTADOR VICKERS	59
3.3.3 - CURVA CARGA-DESCARGA	60
3.3.4 - CARACTERIZAÇÃO ELÁSTICA	65
3.3.5 - CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	66
<b>3.4 - TENSÃO RESIDUAL DO REVESTIMENTO</b>	<b>68</b>
3.4.1 - INTRODUÇÃO	68
3.4.2 - A TÉCNICA DA DEFLEXÃO	69
<b>3.5 - MEDIÇÃO DA ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS</b>	<b>72</b>
<b><u>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS MULTICAMADAS DE TiN/ZrN</u></b>	<b>75</b>
<b>4.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (XRD)</b>	<b>75</b>
4.1.1 - BAIXOS ÂNGULOS	75
4.1.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM BAIXOS ÂNGULOS	79
4.1.3 - ALTOS ÂNGULOS	80
4.1.4 - DISCUSSÃO ACERCA DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS OBTIDOS PELA SIMULAÇÃO	85
4.1.5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS RELATIVOS À DESORDEM INTRACAMADA	88
<b>4.2 - RETRODISPERSÃO DE RUTHERFORD</b>	<b>92</b>
4.2.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE RBS	92
4.2.2 - DISCUSSÃO ACERCA DOS RESULTADOS DE RBS	100
<b><u>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS MULTICAMADAS DE TiN/ZrN</u></b>	<b>101</b>
<b>5.1 - TESTES DE ADESÃO</b>	<b>101</b>
<b>5.2 - TESTES DE ULTRAMICRODUREZA</b>	<b>111</b>
<b>5.3 - TESTES DE TENSÃO RESIDUAL</b>	<b>117</b>
<b><u>CAPÍTULO 6 - RESUMO E CONCLUSÕES</u></b>	<b>122</b>
<b><u>REFERÊNCIAS</u></b>	<b>124</b>

## INTRODUÇÃO

As multicamadas são estruturas sintéticas unidimensionais, constituídas por um número de camadas alternadas de materiais A e B<sup>§</sup>. Na figura 1 encontra-se um esquema de uma multicamada de materiais A e B [1].

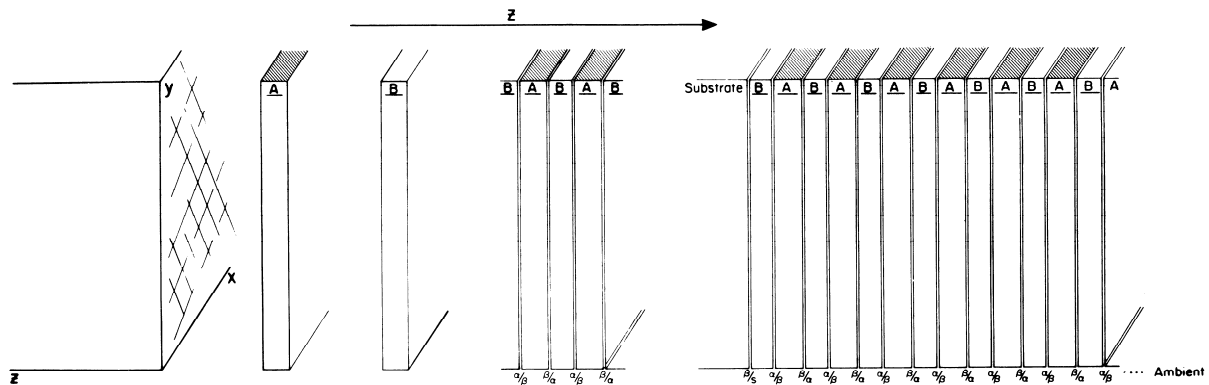


fig. 1 - Esquema de uma multicamada de materiais A e B

As suas aplicações tecnológicas alargam-se aos campos da óptica, electromagnetismo e revestimentos protectores. Dentro da óptica, há quem empregue estas estruturas nos espelhos de raios-X [2] e dispositivos polarizadores para neutrões [3,4]. No que toca a aplicações magnéticas, as multicamadas podem ser óptimos sensores magnéticos e dispositivos para leitura e armazenamento de dados [5]. Podem também ser empregues como revestimentos decorativos em fechaduras e respectivos espelhos, torneiras, brindes, etc.

O estudo da influência do período das multicamadas nas propriedades mecânicas e estruturais das mesmas, bem como a identificação dos fenómenos que se manifestam nas interfaces, foi o motivo desta tese de dissertação. A aplicação tecnológica que visa este trabalho reside essencialmente na produção de revestimentos que permitam reduzir o desgaste provocado em ferramentas de aço, discos de corte, etc. [6,7,8].

Deste modo, as propriedades físicas das multicamadas têm sido recentemente alvo de bastante interesse pela comunidade científica. Fenómenos diversos estão associados a filmes muito finos, tais como os que ocorrem nas suas interfaces, relacionados com a rugosidade interfacial e superficial, e ainda relativos a propriedades mecânicas anómalas. Alguns

<sup>§</sup> No nosso caso só empregamos dois materiais diferentes, havendo registo na literatura de estruturas mais complexas.

trabalhos já publicados mencionam que certos revestimentos na forma de multicamadas são superiores aos filmes monoelementares ou formados por ligas dos mesmos elementos [9,10]. Alguns chegam mesmo a referir que as multicamadas são apropriadas para aplicações tribológicas, graças à sua elevada dureza e boa aderência aos substratos [6]. Contudo, um estudo sistemático relacionado com os mecanismos de falha está ainda para ser estabelecido. Assim, uma nova geração de revestimentos nasce.

A técnica de pulverização catódica e reactiva por magnetrão foi a escolhida para a fabricação destas estruturas. A produção de multicamadas permite a inserção de múltiplas interfaces no revestimento, que por sua vez permite que quando haja formação de fissuras estas possam ser deflectidas nas interfaces e dissipem energia; aumentando conseqüentemente a resistência interna do material. Adicionalmente, as diferenças originadas nas energias das linhas de deslocamento e os campos de deformação coerentes criados entre as camadas adjacentes permitem fortalecer os revestimentos [7]. Alguns autores afirmam que o período de modulação da multicamada induz um efeito positivo na optimização da dureza [8].

Os materiais escolhidos para constituírem as multicamadas foram o nitreto de titânio (TiN) e o nitreto de zircónio (ZrN). Sabe-se da literatura que o nitreto de titânio é um material relativamente duro e com boa aderência aos substratos metálicos. É bastante utilizado como revestimento protector em ferramentas. O ZrN tem propriedades semelhantes ao TiN, porém quando estruturado com o TiN na forma de multicamadas um fenómeno sinérgico ocorre. Isto é, produz-se um revestimento em que a sua dureza e resistência mecânica ao desgaste é superior às correspondentes aos materiais empregues isoladamente ou combinados em ligas.

Nesta tese apresentam-se os resultados provenientes de uma análise mecânica realizada para estas multicamadas de TiN/ZrN. Mediu-se a correspondente ultramicrodureza, módulo de Young, grau de aderência ao substrato bem como identificaram-se os mecanismos associados com as falhas de aderência. Determinou-se também o valor das tensões internas destes revestimentos.

Tanto o TiN com o ZrN possuem uma estrutura cúbica e partilham algumas propriedades tais como um ponto de fusão elevado, boa estabilidade química e térmica, e ainda boa condutividade eléctrica. Estes nitretos são ainda conhecidos por formarem compostos refractários bastante estáveis.

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. De modo a



compreender-se e a manipular-se o comportamento físico das interfaces das multicamadas é essencial que se determine detalhadamente a sua estrutura interna. Adicionalmente, é desejável que se consiga correlacionar esta análise estrutural com as propriedades estruturais medidas.

Uma das mais relevantes imperfeições estruturais características das multicamadas, induzidas durante a sua fabricação, está relacionada com a rugosidade interfacial. Esta desordem dita algumas das propriedades intrínsecas das multicamadas, tais como: a dureza, módulo de Young, adesão ao substrato e tensão residual.

Os raios-X penetram nestas estruturas de tal modo que permitem que a análise da subsequente difracção providencie informação detalhada acerca da estrutura interna das multicamadas. Assim, a difracção por raios-X (XRD) é uma ferramenta muito importante na caracterização da rugosidade das superfícies e interfaces das multicamadas. A grande vantagem da XRD é a de ser uma técnica não-destrutiva.

A retrodispersão de Rutherford (RBS) é outra técnica também bastante versátil, pois permite aceder ao perfil de composição da amostra, dimensão da zona interfacial adjacente a duas camadas consecutivas, bem como o período de modulação da multicamada.

## **CAPÍTULO 1 - PULVERIZAÇÃO CATÓDICA**

### **1.1 - INTRODUÇÃO**

Os primeiros processos de deposição física de vapores (PVD) remontam a 1938 pela mão de Berghaus [11]. No entanto foi necessário esperar pelas deposições iónicas desenvolvidas por Mattox [12] 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 inferiores. Actualmente existem dezenas de variações deste processo básico em laboratórios de todo o mundo.

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.

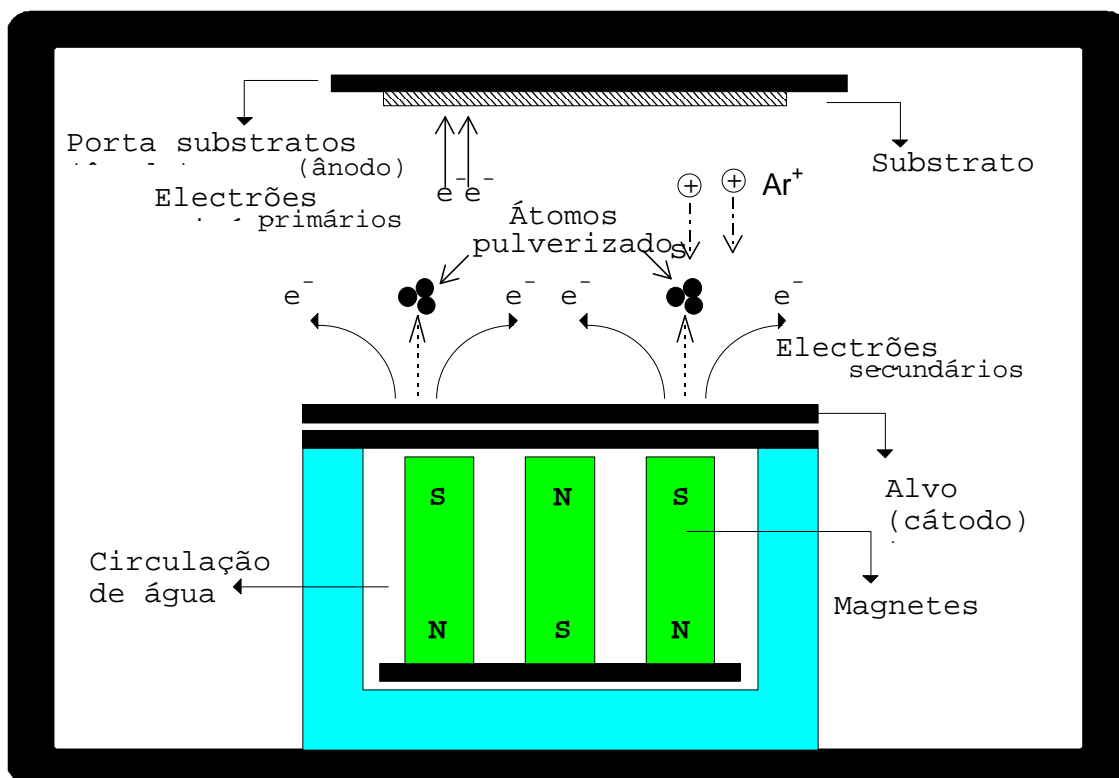
### **1.2 - PULVERIZAÇÃO PVD**

Quando numa atmosfera rarefeita se aplica uma diferença de potencial de algumas centenas de volt entre o cátodo (alvo) e o ânodo (porta-substratos), estabelece-se entre eles uma descarga eléctrica luminosa (plasma). 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. Na figura 1.1 encontra-se um esquema da câmara de deposição por PVD utilizada.

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 ( $Ar^+$ ) 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, etc.; permitindo otimizar o rendimento de pulverização.



**fig. 1.1** - Interior da câmara de deposição por PVD.

### 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 figura 1.2 seguinte:

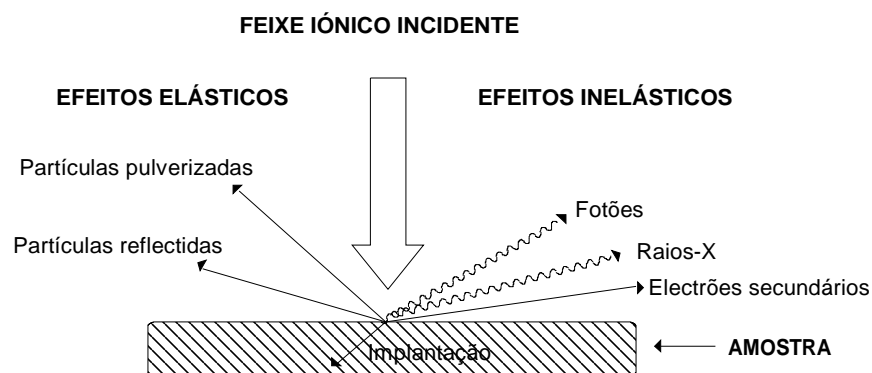


fig. 1.2 - Interação ião-superfície, e inerentes colisões.

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 [13].

As partículas pulverizadas a partir do alvo são predominantemente átomos no estado fundamental, sendo a contribuição iónica  $\leq 5\%$  [14].

Para se melhor compreender o fenómeno da pulverização catódica á 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 efectua-se 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 mantém presos. Para faixas de energia

entre os 5 - 50 keV 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 improvável 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.

## **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. Esta facilidade não é conseguida em pleno em casos de alvos de materiais isolantes devido à acumulação de carga positiva indesejada na sua superfície, que por sua vez vai induzir um incremento no potencial de superfície e subsequente extinção de carga. Uma solução a adoptar consiste em preterir as fontes de dc (corrente contínua) em favor das rf (radiofrequência), cujo espectro de frequências varia tipicamente entre os 5 e 30 MHz; sendo a de 13.56 MHz a mais utilizada.

A polarização alternada imposta ao alvo provoca durante a alternância negativa que o cátodo atrai os iões que o polarizam positivamente. Durante a alternância positiva os electrões atraem-se ao alvo e consequentemente descarregam-no. Este processo está elucidado na figura 1.3.

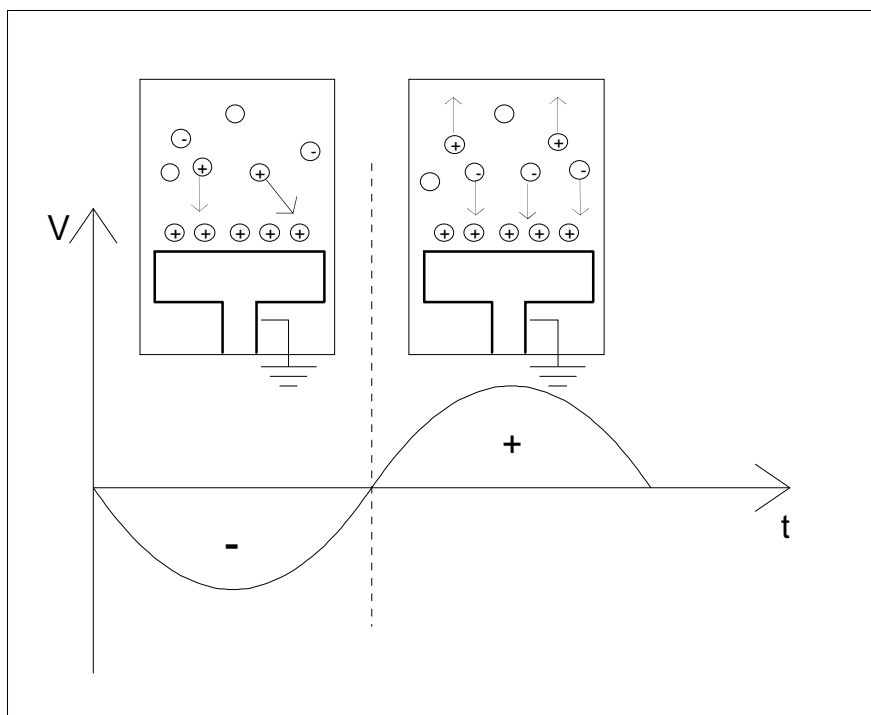


fig. 1.3 - Pulverização catódica por radiofrequência (rf).

Dado que a mobilidade dos electrões é superior à dos iões, os primeiros serão mais atraídos que os segundos em direcção ao alvo durante as meias ondas, resultando num potencial negativo no alvo. A razão principal pela qual os iões são atraídos para o alvo deve-se mais ao potencial negativo induzido do que ao potencial rf propriamente dito [15].

A introdução de um campo magnético nos magnetrões [16], que servem de suporte ao alvo, vai ser responsável pelo confinamento magnético do plasma. Devido à sua acção, as linhas de campo que são criadas induzem os electrões a descreverem órbitas helicoidais. Percurso este que, embora restrito às proximidades do alvo, vai ser bastante maior do que a distância entre o cátodo e o ânodo; originando por sua vez 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 helicoidal descrito atrás [17]. Este facto permite reduzir significativamente as tensões de trabalho para valores que rondam os 200 - 600 volt, 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  $10^{-3}$  Pa. Por outro lado, se desejar-se implicitamente que 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 ou Zr. Utilizam-se para o efeito alvos puros de Ti ou Zr, introduzindo-se para além do gás de trabalho (árgon) o gás reactivo (azoto). Através deste processo é possível fabricarem-se revestimentos complexos.

## **1.5 - VANTAGENS DA TÉCNICA PVD**

Frequentemente são citados as seguintes vantagens [18] 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 acontece por vezes em electrodeposições

## **1.6 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS EM MULTICAMADAS DE TiN/ZrN**

### **1.6.1 - Preparação dos Substratos**

Utilizaram-se cinco tipos de substratos diferentes consoante o objectivo e a técnica de caracterização a empregar. Os substratos utilizados foram as lamelas de vidro, bolachas finas de silício [111], discos finos de aço inox e dois tipos de discos ligeiramente mais espessos de aço rápido, AISI T1 e AISI M2. Na tabela 1.1 estão apresentadas as dimensões desses substratos e as técnicas utilizadas.

**tabela 1.1** - Substratos utilizados na produção e caracterização das multicamadas de TiN/ZrN. SEM refere-se à microscopia electrónica de varrimento, RBS é a técnica de retrodispersão de Rutherford, XRD  $\theta\downarrow$  e XRD  $\theta\uparrow$  referem-se, respectivamente, à difracção por raios-X em regimes de baixos e alto ângulos. *d* refere-se ao diâmetro das amostra circulares.

<b>substrato utilizado</b>	<b>dimensões (mm)</b>	<b>espessura (mm)</b>	<b>SEM</b>	<b>RBS</b>	<b>XRD <math>\theta\downarrow</math></b>	<b>XRD <math>\theta\uparrow</math></b>	<b>tensão residual</b>	<b>micro dureza</b>	<b>adesão</b>
vidro	40×25	0.1	sim	-	-	-	-	-	-
silício <sub>111</sub>	15×10	0.3	sim	sim	-	sim	-	-	-
inox	d= 25	0.5	-	-	-	-	sim	-	-
aço M2	d= 40	5	-	-	-	-	-	sim	sim
aço T1	d= 20	2	-	-	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 rms dos substratos era da ordem de  $\sim 0.2 \mu\text{m}$ . Previamente à deposição todos os substratos foram limpos por ultra-sons, escorridos com acetona e secos com um secador.

Os substratos de aço rápido tipo AISI M2, previamente ao polimento, foram temperados a 1100 °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 TiN/ZrN**

Os revestimentos estudados foram depositados por pulverização catódica reactiva em magnetrão, combinada por rf e dc. A atmosfera gasosa no interior da câmara de deposição foi composta por Ar/N<sub>2</sub>.

De forma a se produzirem as multicamadas de TiN/ZrN por PVD houve necessidade de se empregar um alvo puro de Ti e outro de Zr. Os alvos foram colocados em magnetrões cilíndricos de 200 mm de diâmetro. O alvo de Ti foi ligado em regime de rf, enquanto que o correspondente ao Zr ligou-se em regime dc. A câmara de pulverização em questão é um sistema da Alcatel SCM650 existente no Departamento de Física da Universidade do Minho. Previamente a todas as deposições realizou-se uma pulverização (etching) dos substratos de modo a limpar a superfície de possível lixo e impurezas acumuladas. Este “etching” foi realizado em rf ao longo de 15 minutos com uma potência de 200 W.

Na tabela 1.2 constam os principais parâmetros relevantes à deposição das multicamadas de TiN/ZrN. A maior parte das multicamadas produzidas 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 TiN/ZrN. Este processo foi repetido tantas vezes consoante o número de bicamadas desejado.

Em algumas amostras houve pulverização simultânea (modo rotação) proveniente de ambos os alvos, com o porta-substratos em rotação contínua sobre os alvos. Isto é conseguido estabelecendo uma velocidade de rotação adequada ao período desejado de crescimento de uma bicamada.

**tabela 1.2** - Principais parâmetros de deposição relevantes à produção das multicamadas de TiN/ZrN por PVD.

Regime de deposição	rf (Ti) e dc (Zr)	fluxo de N estático / rotação	2.25 cm <sup>3</sup> /minuto 4.25 cm <sup>3</sup> /minuto
distância alvo-substratos	60 mm	taxa de deposição de TiN (modo estático)	1.28 Å/s
pressão base na câmara	10 <sup>-4</sup> Pa	taxa de deposição de ZrN (modo estático)	3.53 Å/s
pressão de trabalho	4×10 <sup>-1</sup> Pa	potência rf de Ti (modo estático)	600 W
temperatura do substrato	300 °C	potência rf de Ti (modo rotação)	1200 W
polarização do porta-substratos	-50 V	corrente dc do Zr (modo estático)	0.9 A
fluxo de Ar	100 cm <sup>3</sup> /minuto	corrente dc do Zr (modo rotação)	1 A

### 1.6.3 - Selecção das Multicamadas de TiN/ZrN

Tal como foi descrito na secção anterior (1.6.2), produziram-se amostras de multicamadas de TiN/ZrN por dois métodos diferentes: método estático e método de rotação. Dentro das amostras produzidas pelo método estático realizaram-se três séries distintas contendo cada série 6 amostras de igual período de modulação, mas espessura total diferente. Assim decidiu-se produzir séries de amostras com períodos que rondassem os 85, 125 e 170 Å. Dentro de cada uma dessas séries, ao manter-se o período constante, variou-se apenas o

número de bicamadas de TiN/ZrN. Tentou-se correlacionar o número de bicamadas entre cada uma das amostras nas três séries de modo que a espessura total de cada amostra fosse semelhante às correspondentes nas outras séries. Essas séries designam-se, respectivamente, por Série 1, 2 e 3. Dentro de cada série, os tempos de deposição das respectivas amostras foram de 3 horas, hora e meia, uma hora, 30 minutos, 15/16 minutos e 7/8 minutos. Deste modo conseguiram-se produzir multicamadas com um mínimo de 4 bicamadas (espessura  $\approx 0.1 \mu\text{m}$ ) e um máximo de 180 bicamadas (espessura  $\approx 1.5 \mu\text{m}$ ).

As amostras de rotação, como já foi dito, diferenciam-se entre si pelo período de rotação que foi imposto durante a deposição. Assim, para períodos de rotação de 45, 52 e 85 segundos, obtivemos os correspondentes períodos de modulação: 57, 74 e 115 Å; estes últimos valores foram extraídos através da análise aos espectros de difração de raios-X em baixos ângulos.

## **CAPÍTULO 2 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS MULTICAMADAS DE TiN/ZrN**

### **2.1 - DIFRACÇÃO DE RAIOS-X (XRD)**

#### **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.

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: espelhos para raios-X e para neutrões [19], supercondutores de elevada densidade de corrente crítica [20], cabeças de leitura magnetoresistivas [21] e dispositivos para gravação magneto-óptica [22].

Sabe-se que as propriedades físicas das multicamadas dependem da qualidade da sua modulação periódica, conseqüentemente é indispensável a extracção de informação acerca da sua estrutura; mais concretamente: período de modulação, textura, cristalinidade, grau de mistura de átomos entre as camadas, grau de uniformidade das mesmas, variação da espessura das camadas, rugosidade das interfaces, etc.

A difractometria de raios-X é uma técnica particularmente adequada para o estudo dessas propriedades estruturais. 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 TiN/ZrN, com base nos resultados de XRD em baixos e altos ângulos, bem como refinamento computacional da estrutura revelada pelos últimos.

### 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:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{V}(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{V}(\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{V}(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad \text{Eq. 2.1}$$

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 [23]:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi \quad \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 2\pi \quad \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 2\pi \quad \text{Eq. 2.2}$$

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

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

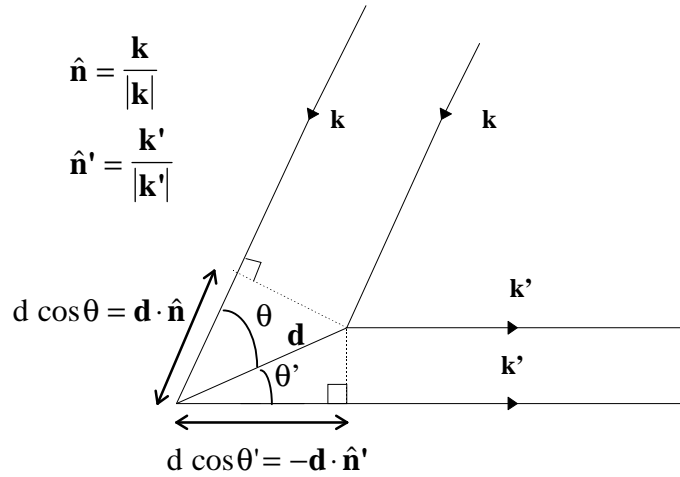
$$\mathbf{Q} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{d_{hkl}}\mathbf{e} \quad \text{Eq. 2.3}$$

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 figura 2.1 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 ( $\mathbf{k}'$ ).



**fig. 2.1** - Diferença de caminhos entre raios de uma onda difundida por dois átomos a uma distância  $d$  [23].

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

$$\mathbf{d} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \quad \text{Eq. 2.4}$$

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

$$\mathbf{R} \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \quad \text{Eq. 2.5}$$

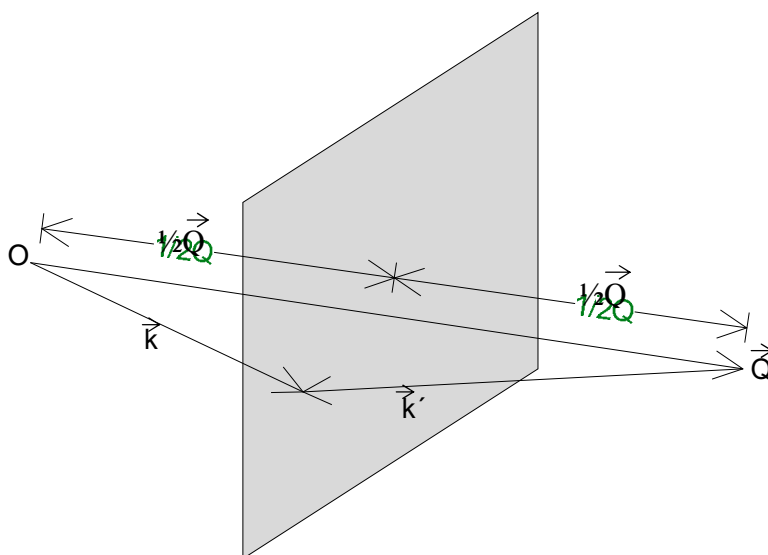
ou seja:

$$e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad \text{Eq. 2.6}$$

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:

$$k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{Q}| \quad \Leftrightarrow \quad \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{Q}} = \frac{1}{2} Q \quad \text{Eq. 2.7}$$

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  $\mathbf{Q}$ . 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 figura 2.2.



**fig. 2.2** - Diagrama que elucida a condição de Laue para a difracção de raios-X por um cristal [23].

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:

$$Q = \frac{2\pi n}{d_{hkl}} \quad \text{Eq. 2.8}$$

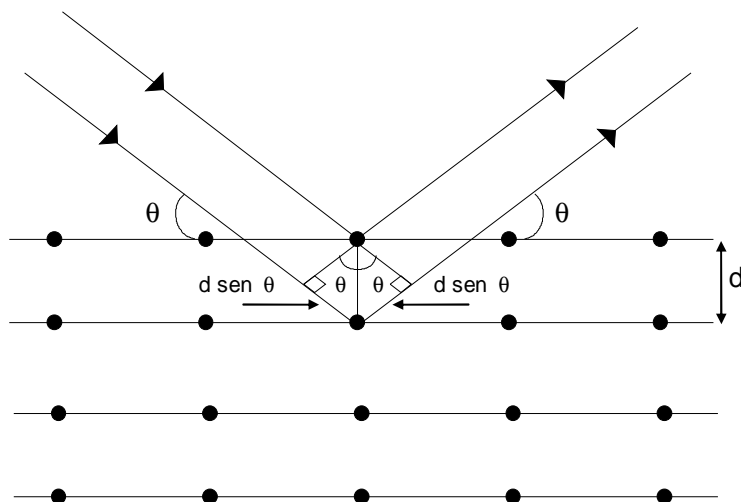
Sabendo que  $k=2\pi/\lambda$  e observando a figura 2.2, deduz-se que:

$$Q = 2k \cdot \sin(\theta_{hkl}) \quad \text{Eq. 2.9}$$

onde  $\theta_{hkl}$  é o ângulo entre  $\mathbf{k}$  e o plano de Bragg. Então, ao substituir-se  $\mathbf{k}$  na equação 2.9 a condição de Bragg para a difracção é atingida:

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad \text{Eq. 2.10}$$

A lei de difracção de Bragg pode ser deduzida supondo que os raios-X sofrem uma reflexão nos planos constituídos pelos iões da rede real, como se exemplifica na figura 2.3.



**fig. 2.3** - Condição para a difracção de Bragg numa família de planos espaçados de uma distância  $d$ . A diferença de caminhos entre as ondas é de  $2d\sin\theta$  [24].

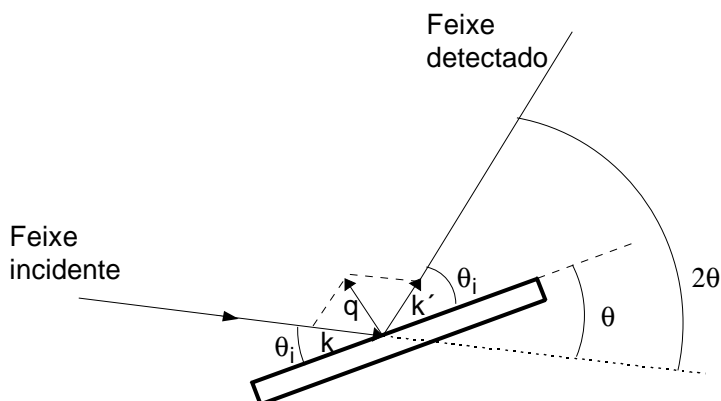
Deste modo, um pico de difracção de Laue associado a uma mudança do vector de onda incidente, dada pelo vector da rede recíproca  $\mathbf{Q}$ , corresponde a uma reflexão de Bragg numa família de planos, da rede real, perpendiculares ao vector  $\mathbf{Q}$ . A ordem  $n$  da reflexão de Bragg é dada 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 $\theta$ - $2\theta$

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 empregue 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  $\omega$  é posicionado sucessivamente em valores  $\theta$  sendo, para cada um destes, sincronizadamente posicionado o detector na



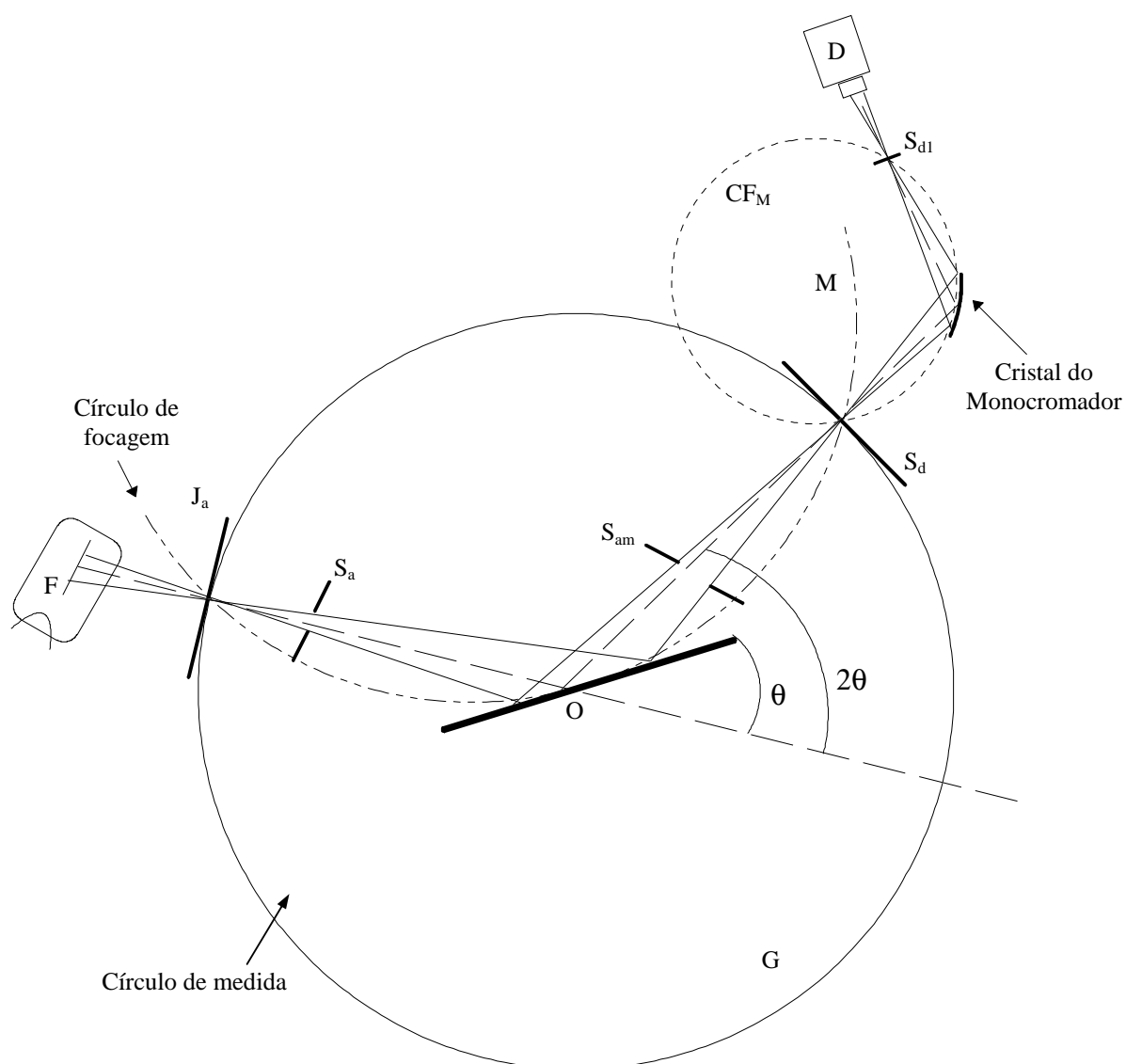
direcção de difracção  $2\theta$  e consequentemente registada a intensidade da difracção  $I(2\theta)$ ; este procedimento está ilustrado na figura 2.4.



**fig. 2.4** - Modo  $\theta$ - $2\theta$ . Este método de difracção permite sondar a rede recíproca.

Com base na geometria exposta na figura 2.4 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:  $\sin(\theta_n^{hkl}) = n\lambda / 2d_{hkl}$ . 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 equação 2.10 (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 ( $2\theta > 15^\circ$ ) quer em baixos ângulos ( $2\theta \leq 15^\circ$ ), empregam uma configuração do sistema ampola-amostra-detector baseada na geometria de Bragg-Brentano; esta configuração está patente na figura 2.5 da página seguinte. Nesta geometria a fonte de raios-X 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.



**fig. 2.5** - Diagrama exemplificativo da geometria de Bragg-Brentano utilizada no difrattómetro. 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 difrattómetro, G o seu círculo de medida e  $CF_M$  o círculo de focagem do monocromador.

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 implícito uma colisão elástica entre o fotão 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 obter-se 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. 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 [25]:

$$A_j(\mathbf{q}) = T_j(\mathbf{q}) \int \rho_j(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 2.11}$$

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  $j$ :

$$f_j = \int \rho_j(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 2.12}$$

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 [25].

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

$$f_j = \int \rho_j(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = Z \quad \text{Eq. 2.13}$$

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 fotão 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 de uma região 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:

$$F(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \text{Eq. 2.14}$$

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:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n \rho_j(\mathbf{r}) \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad \text{Eq. 2.15}$$

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 equação 2.15 na equação 2.14 obtemos:

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{j=1}^n f_j(\mathbf{q}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j} \quad \text{Eq. 2.16}$$

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 [26]:

$$I(\mathbf{q}) \propto |F(\mathbf{q})|^2 = F(\mathbf{q}) \cdot F(\mathbf{q})^* \quad \text{Eq. 2.17}$$

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

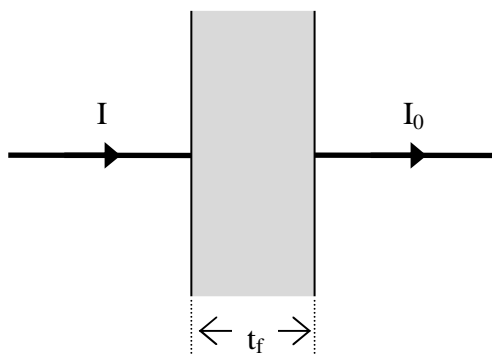
Dado que o factor de estrutura cristalina  $F(\mathbf{q})$ , tal como foi definido, é a transformada de Fourier da densidade electrónica do cristal, seria em princípio possível determinar  $\rho(\mathbf{r})$  a partir da medição experimental de  $I(\mathbf{q})$ , efectuando posteriormente a transformada 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

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 figura 2.6), este feixe ao atravessar a placa é parcialmente absorvido sendo a intensidade da radiação emergente dada pela seguinte expressão:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad \text{Eq. 2.18}$$



**fig. 2.6** - 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 equação 2.16 rescreve-se do seguinte modo:

$$I = I_0 \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} \quad \text{Eq. 2.19}$$

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:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_j g_j \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_j \quad \text{Eq. 2.20}$$

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

### 2.1.7 - Modelo Cinemático e Dinâmico

A equação 2.17, 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 ( $2\theta > 15^\circ$ ).

### 2.1.8 - Difracção num Cristal Finito

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, através da equação 2.16 e da teoria cinemática é possível calcular o seu factor de estrutura [27]:

$$F(q) = \sum_{n=0}^{N-1} f(q) \cdot e^{iqnd} = f(q) \cdot \frac{\sin\left(Nq \frac{d}{2}\right)}{\sin\left(q \frac{d}{2}\right)} \cdot e^{i(N-1)d} \quad \text{Eq. 2.21}$$

sendo a intensidade do feixe difractado:

$$I(q) = |F(q)|^2 = f^2(q) \cdot \frac{\sin^2\left(Nq \frac{d}{2}\right)}{\sin^2\left(q \frac{d}{2}\right)} \quad \text{Eq. 2.22}$$

A função I(q) exposta na equação 2.22 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 equação 2.22, 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 equação 2.22, 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:  $t_f = N \cdot d$ .

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.

### 2.1.9 - Difracção em Multicamadas

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:

$$\Lambda = N_A \cdot d_A + N_B \cdot d_B \quad \text{Eq. 2.23}$$

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 [28] desenvolveram um modelo recursivo (step-model) baseado no que foi descrito atrás. Mais, considera-se que a interdifusão 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.

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 equação 2.21, extrai-se uma expressão para  $F(q)$  apropriada para a direcção de crescimento da multicamada [27]:

$$F(q) = \frac{\sin\left(Nq \frac{\Lambda}{2}\right)}{\sin\left(q \frac{\Lambda}{2}\right)} \cdot e^{iq(N-1)\frac{\Lambda}{2}} \cdot \left( f_A \cdot \frac{\sin\left(N_A q \frac{d_A}{2}\right)}{\sin\left(q \frac{d_A}{2}\right)} + f_B \cdot \frac{\sin\left(N_B q \frac{d_B}{2}\right)}{\sin\left(q \frac{d_B}{2}\right)} \cdot e^{iq\frac{\Lambda}{2}} \right) \cdot e^{iq(N_A-1)\frac{\Lambda}{2}} \quad \text{Eq. 2.24}$$

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

$$I(q) = |F(q)|^2 = S(q) \cdot R(q) = S(q) \cdot \left[ f_A^2 \cdot S_A(q) + f_B^2 \cdot S_B(q) + 2f_A f_B \cdot \sqrt{S_A(q) \cdot S_B(q)} \cdot \cos\left(\frac{q\Lambda}{2}\right) \right] \quad \text{Eq. 2.25}$$

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



$$S(q) = \frac{\sin^2\left(Nq \frac{\Lambda}{2}\right)}{\sin^2\left(q \frac{\Lambda}{2}\right)} \quad S_A(q) = \frac{\sin^2\left(N_A q \frac{d_A}{2}\right)}{\sin^2\left(q \frac{d_A}{2}\right)} \quad S_B(q) = \frac{\sin^2\left(N_B q \frac{d_B}{2}\right)}{\sin^2\left(q \frac{d_B}{2}\right)} \quad \text{Eq. 2.26}$$

O parâmetro  $R(q)$ , incluído na equação 2.25, 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  $zz$ . 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 preencham 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  $f_A^2 S_A(q)$  e  $f_B^2 S_B(q)$ , 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 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:

$$\bar{d} = \frac{N_A d_A + N_B d_B}{N_A + N_B} \quad \text{Eq. 2.27}$$

Deste modo, o espectro da intensidade total de difracção obtida pela equação 2.25 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  $2\bar{d} \cdot \sin\theta = n\lambda$  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 - BAIXOS ÂNGULOS

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. Esta teoria envolve fenómenos como a refracção, reflexão total, etc. Neste modelo óptico, cada camada é tratada como se fosse um meio contínuo, com um índice de refracção  $n$ . Nas interfaces existe uma onda incidente, uma onda reflectida bem como uma transmitida, estando cada um destes fenómenos incorporados numa matriz de transferência que os descreve em cada interface. Esta matriz consegue calcular a intensidade da onda total reflectida pela multicamada em todas as suas interfaces [29].

Pode-se determinar o índice de refracção para um dado material a partir da seguinte formula desenvolvida por Toney e Brennan [30]:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad \text{Eq. 2.28}$$

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

$$\delta = \frac{e^2 \lambda^2}{2\pi m c^2} \rho (f_0 + \Delta f') \quad \beta = \frac{\lambda \mu}{4\pi} \quad \text{Eq. 2.29}$$

$e^2/mc^2$  é o raio clássico do electrão,  $\rho$  simboliza a massa volúmica 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  $n'$  (por exemplo o ar,  $n'=1$ ) e incide noutro meio caracterizado por um índice de refracção  $n$ , a Lei de Snell permite calcular o ângulo de transmissão  $\theta_t$  a partir do ângulo de incidência  $\theta_i$ :

$$n' \cdot \cos \theta_i = n \cdot \cos \theta_t \quad \text{Eq. 2.30}$$

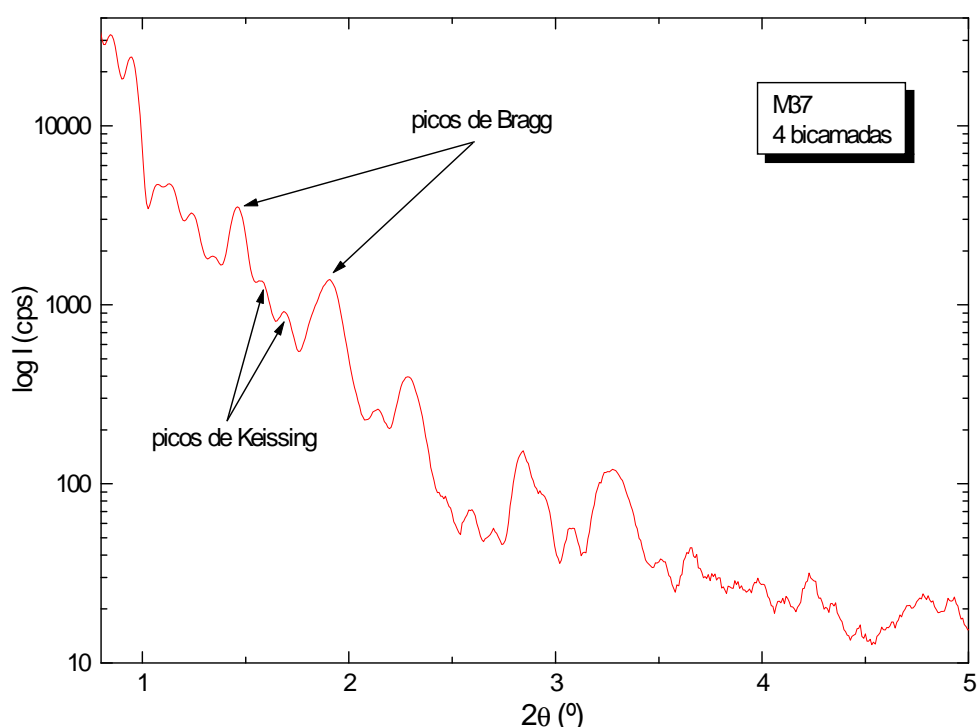
Esta equação prevê um ângulo crítico  $\theta_c$  abaixo do qual toda a radiação é reflectida, permanecendo a intensidade constante. O seu valor pode ser obtido através de:

$$\cos \theta_c = \text{Re}(n) = 1 - \delta \quad \text{Eq. 2.31}$$

Normalmente o ângulo crítico é muito pequeno ( $\sim 0.5^\circ$ ), logo pode-se expandir o  $\cos \theta_c$  na equação 2.31 numa série de Taylor, obtendo-se:

$$\theta_c \approx \sqrt{2\delta} \quad \text{Eq. 2.32}$$

A figura 2.7 mostra um espectro de difração em baixos ângulos relacionado com uma multicamada de TiN/ZrN (amostra M37), possuindo 4 bicamadas. Para além dos picos intensos, associados às reflexões principais de Bragg (já descritos), encontram-se outros menos intensos e denominados como picos de tamanho finito da multicamada, ou de Keissing [19]. Estes últimos são originados pela interferência coerente e construtiva entre a radiação reflectida no topo (amostra/ar) e na base (amostra/substrato) da multicamada [30]. O seu numero é de  $N-2$ , em que  $N$  é o numero de bicamadas que constitui a multicamada. Picos bem definidos indicam que a parte superior do filme é relativamente plana e que a rugosidade na interface filme/substrato é também bastante reduzida.



**fig. 2.7** - Espectro de XRD em baixos ângulos referente a uma multicamada de TiN/ZrN (amostra M37 crescida pelo método estático, com 4 bicamadas). As setas indicam os picos de Bragg e os de Keissing.

É possível obter a espessura do filme através da análise destes picos de Keissing, dado que a diferença de caminho entre a radiação reflectida na parte superior da amostra e na sua interface com o substrato ( $\Delta L$ ) é obtida através da seguinte relação [31]:

$$\Delta L = \xi + 2t_f \cdot \sqrt{n^2 - \cos^2(\theta_i)} = \xi + 2t_f \cdot \sqrt{\cos^2(\theta_c) - \cos^2(\theta_i)} \quad \text{Eq. 2.33}$$

O parâmetro  $t_f$  refere-se à espessura total da amostra, enquanto que  $\xi$  representa o desfasamento introduzido na reflexão amostra-substrato. Os máximos de intensidade surgem

quando  $\Delta L = m\lambda$ , sendo  $m$  (numero inteiro) a ordem de difracção associada a um determinado pico de Keissing, e é dado por:

$$m = \frac{\xi}{\lambda} + \frac{2t_f}{\lambda} \cdot \sqrt{\cos^2(\theta_c) - \cos^2(\theta_i)} \quad \text{Eq. 2.34}$$

Os picos de Bragg, visíveis no espectro da figura 2.7, 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 refracção na multicamada. Deste modo, o vector de onda associado ao pico de Bragg de ordem  $n$  ( $q_n$ ) será dado por:

$$q_n^2 = q_n'^2 + q_c^2 \quad \text{Eq. 2.35}$$

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:

$$\Lambda = \frac{2n\pi}{\sqrt{q_n^2 - q_c^2}} = \frac{n\lambda}{2\sqrt{\sin^2(\theta_n) - \sin^2(\theta_c)}} \quad \text{Eq. 2.36}$$

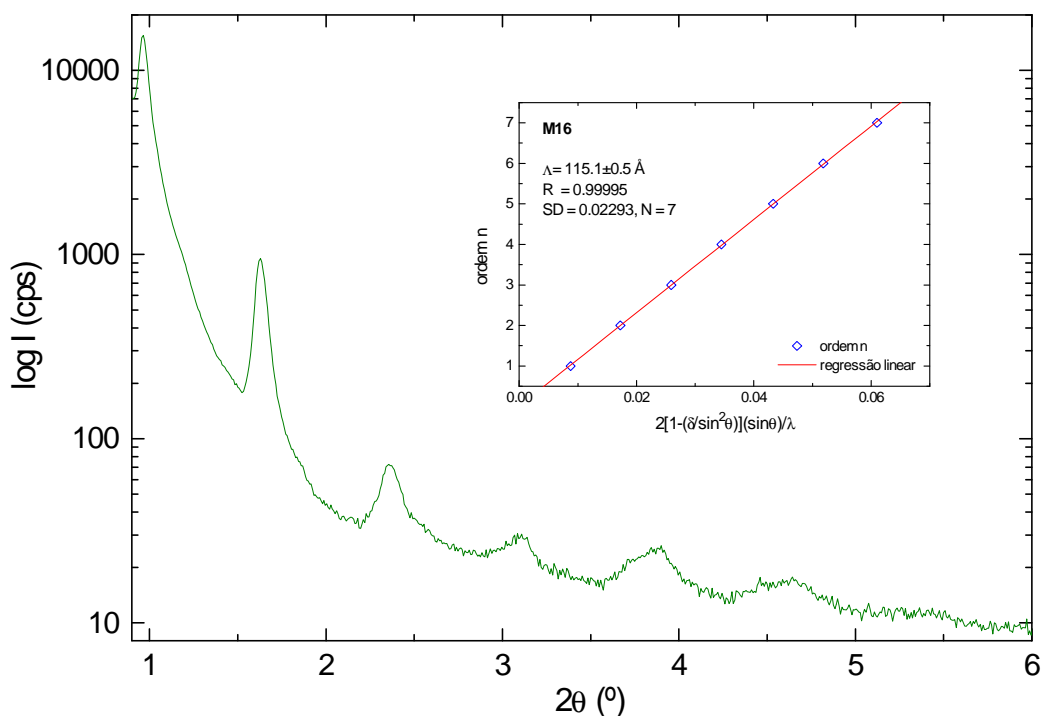
ou equivalentemente, em função da ordem de difracção do pico de Bragg:

$$n = \frac{2\Lambda}{\lambda} \cdot \sqrt{\cos^2(\theta_c) - \cos^2(\theta_n)} \quad \text{Eq. 2.37}$$

Uma vez que  $\sin^2(\theta_c) \approx 2\delta$  (para valores de  $\theta$  pequenos), a equação 2.37 pode ser rescrita:

$$n = \frac{2\Lambda}{\lambda} \cdot \left[ 1 - \frac{\delta}{\sin^2 \theta} \right] \sin \theta \quad \text{Eq. 2.38}$$

Uma vez elaborada a correcção de refracção, é possível determinar o período de modulação da multicamada através da análise do posicionamento dos picos de Bragg. Um exemplo disto está patente na figura 2.8. Nesta figura, para além do espectro de XRD de baixos ângulos para a amostra M16 (crescida por rotação, com um ciclo de 85 s), encontra-se também inserido nesta figura a extrapolação do período da multicamada; utilizando para o efeito a equação 2.38. O período calculado desta maneira foi de 115.1 Å. Comparativamente, o valor para o período calculado através da simulação do espectro experimental de XRD em altos ângulos foi de 110.9 Å, enquanto que com a observação do posicionamento dos picos satélites em torno da direcção preferencial de crescimento da multicamada (111), no espectro de difracção XRD em altos ângulos, foi estimado um valor para o período de 119.1 Å.



**fig. 2.8** - Espectro de XRD em baixos ângulos referente a uma multicamada de TiN/ZrN (amostra M16, crescida por rotação). Inserido nesta figura também está a extrapolação do período da multicamada, utilizando para o efeito a equação 2.38.

Uma vez que  $\delta \approx 10^{-5}$ , a correcção à equação de Bragg só se torna importante para ângulos  $2\theta < 3^\circ$  (utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$ ).

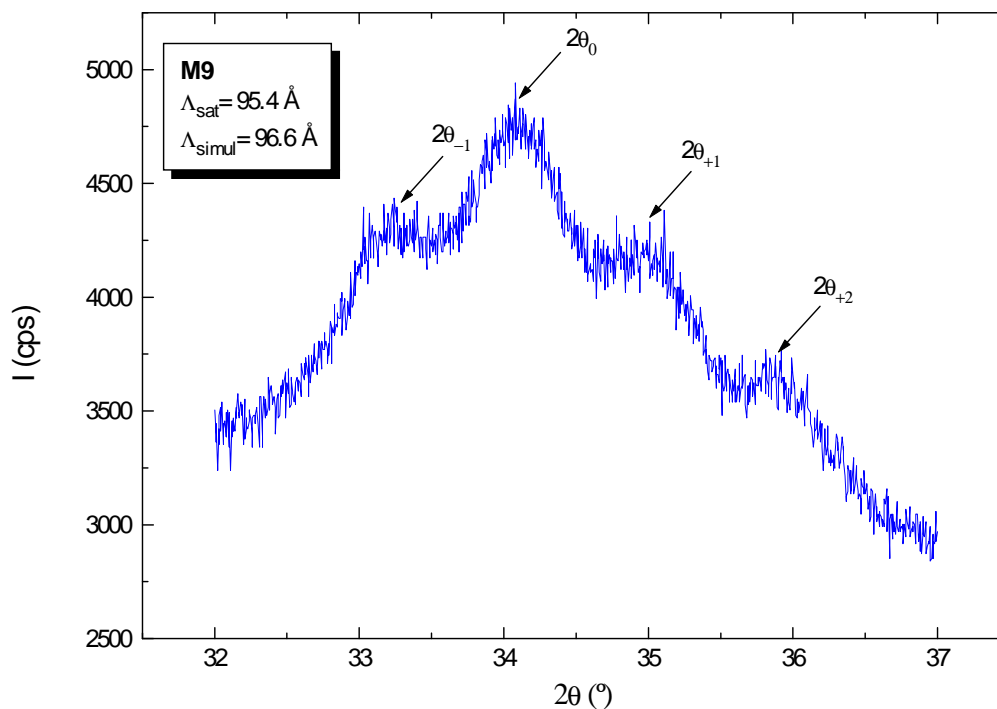
A intensidade de difracção dos espectros em baixos ângulos é extremamente sensível às flutuações verificadas na densidade electrónica, mais concretamente no factor de forma, ao longo da estrutura que compõe a multicamada e não à ordem intracamada. Adicionalmente, a radiação detectada é originada pela 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.

Como 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 ( $f_{\text{TiN}} \approx 15$  e  $f_{\text{ZrN}} \approx 24$ ), os picos de reflexões de Bragg quando observados até várias ordens revelarão uma boa modulação química nas amostras [32].

## 2.3 - ALTOS ÂNGULOS

Os espectros de difracção em altos ângulos são extremamente sensíveis à ordem intercamada e intracamada. Quando as camadas são cristalinas o modelo desenvolvido por Segmüller e Blakeslee (step-model) [28] é o mais indicado para nos fornecer informação estrutural acerca destes revestimentos.

Na figura 2.9 encontra-se um espectro de difracção por raios-X em altos ângulos relativo a uma amostra (M9) em multicamadas de TiN/ZrN. O pico mais intenso ( $2\theta_0$ ) está relacionado com a direcção de crescimento preferencial da multicamada (111), podendo a distância interplanar associada ser calculada pela equação 2.27, enquanto que  $2\theta_{\pm 1}$  e  $2\theta_{\pm 2}$  estão relacionados com a posição dos picos satélites existentes e visíveis até à segunda ordem, em redor de  $2\theta_0$ .



**fig. 2.9** - Espectro de XRD em altos ângulos referente a uma multicamada de TiN/ZrN (amostra M9, crescida pelo método estático).  $2\theta_0$  representa a direcção de crescimento da multicamada (111) enquanto que  $2\theta_{\pm 1}$  e  $2\theta_{\pm 2}$  referem-se aos picos satélites. Na figura constam os valores para o período de modulação extraído pela análise do posicionamento dos picos satélites ( $\Lambda_{sat}$ , equação 2.39) e calculado pela simulação do espectro experimental ( $\Lambda_{simul}$ ).

Baseando-nos no formalismo do “step-model” é possível determinar o período de modulação da multicamada através do posicionamento desses picos satélites. Com efeito, dado que dois picos consecutivos estão espaçados de  $2\pi/\Lambda$  e situam-se em posições tais que  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ , obtemos o período  $\Lambda_{\text{sat}}$ :

$$\Lambda_{\text{sat}} = \frac{|m - n|\lambda}{2|\sin(\theta_m) - \sin(\theta_n)|} \quad \text{Eq. 2.39}$$

Na figura 2.9 estão registados também os valores para o período de modulação extraídos pela análise do posicionamento dos picos satélites ( $\Lambda_{\text{sat}}$ ), equação 2.39, e pela simulação do espectro experimental ( $\Lambda_{\text{simul}}$ ). Os números inteiros  $m$  e  $n$  representam a ordem dos picos satélites escolhidos para os cálculos de  $\Lambda_{\text{sat}}$ .

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  $R(q)$ , descrita atrás, 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 TiN ( $f_{\text{TiN}} \approx 15$ ) é bastante diferente do correspondente ao ZrN ( $f_{\text{ZrN}} \approx 24$ ), espera-se então que os espectros de difracção de raios-X tenham um bom contraste, facultando uma análise detalhada da sua estrutura [32].



## 2.4 - SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS DE XRD EM ALTOS ÂNGULOS

### 2.4.1 - O Programa SUPREX

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.

O programa SUPREX [33,34] permite simular os espectros de XRD obtidos em altos ângulos, empregando para tal um formalismo baseado no modelo cinemático de Segmüller e Blakeslee já descrito. Com este programa de simulação, de modo a calcular-se a intensidade difractada, primeiro resolvem-se numericamente as equações que descrevem os espectros, efectuando-se de seguida uma comparação com o espectro experimental.

Na tabela 2.1 encontram-se os parâmetros estruturais incluídos na simulação dos espectros experimentais de XRD em altos ângulos ( $2\theta > 15^\circ$ ). Todos esses parâmetros podem permanecer fixos ou variar, dependendo do procedimento do ajuste.

**tabela 2.1** - Parâmetros estruturais utilizados na simulação dos espectros experimentais de XRD em altos ângulos (com o programa SUPREX). A parte superior da tabela é relativa aos parâmetros que requerem ajuste individual para TiN e ZrN, enquanto que os parâmetros registados na parte inferior da tabela são comuns aos dois materiais.

f	factor de forma atómico
dens	número de átomos/volume
d	distância interplanar
N	número de planos atómicos por camada
$\sigma_N$	desvio padrão da distribuição de $N$
$d_{int}$	distância entre planos atómicos na interface
$\sigma_{int}$	desvio padrão da distribuição de $d_{int}$
$\Delta d_1, \Delta d_2$	controla a deformação de $d$
decay <sub>1</sub> , decay <sub>2</sub>	( $\alpha$ ) controla a deformação exponencial de $d$
lambda	comprimento de onda da radiação $CuK\alpha$
bilay	número de bicamadas que constitui a multicamada
iterations	número de iterações realizadas para o ajuste
norm	constante de normalização espectro calculado/simulado
back	constante que reproduz o ruído de fundo dos espectros

### 2.4.2 - Desordem Estrutural Intercamadas

Dado que os parâmetros de rede de TiN diferem ligeiramente dos de ZrN (cerca de 8%, no caso das distâncias interplanares), este desajuste estrutural origina junto à interface uma distância entre planos atômicos diferente da correspondente no interior das camadas. Deste modo, os átomos são depositados numa superfície cuja altura está a flutuar continuamente. Para tentar compreender a dimensão deste fenómeno de desordem, o programa SUPREX ajusta distâncias interatómicas interfaciais ( $d_{int}^j$ ) que variam continuamente através de uma distribuição Gaussiana em torno de uma distância média ( $\bar{d}_{int}$ ), com um desvio padrão  $\sigma_{int}$ . O índice  $j$  refere-se à  $j$ -ésima distância interfacial. Consideram-se que as distâncias interfaciais entre TiN e ZrN e entre ZrN e TiN são idênticas ( $d_{int}^{TiN} = d_{int}^{ZrN}$  e  $\sigma_{int}^{TiN} = \sigma_{int}^{ZrN}$ ). Na referida distribuição, a probabilidade de se ter uma distância  $d_{int}$  na interface é dada pela seguinte expressão [33]:

$$P(d_{int}^j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \times \sigma_{int}} \exp\left[-\frac{(d_{int}^j - \bar{d}_{int})^2}{2\sigma_{int}^2}\right] \quad \text{Eq. 2.40}$$

Adicionalmente, o número de planos atômicos por camada de TiN e ZrN pode variar devido a flutuações na taxa de deposição durante a produção das multicamadas. O referido programa de simulação possibilita a variação aleatória do número de planos por camada  $N_j^{TiN}$  e  $N_j^{ZrN}$ , com uma distribuição Gaussiana discreta em torno de um valor médio  $\bar{N}^{TiN}$  e  $\bar{N}^{ZrN}$ , possuindo desvios padrões de  $\sigma_N^{TiN}$  e  $\sigma_N^{ZrN}$ , respectivamente. O índice  $j$  refere-se à  $j$ -ésima camada de TiN ou ZrN. O programa SUPREX entra em conta com a existência de camadas incompletamente depositadas, permitindo que o número de planos atômicos por camada seja um número não inteiro. Esta ultima distribuição pode ser escrita como [33]:

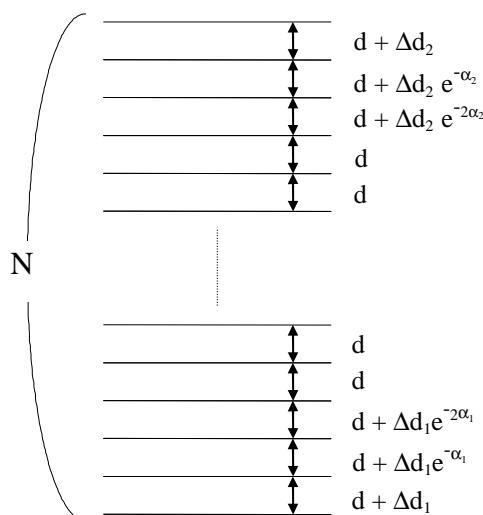
$$P(N_j) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \times \sigma_N} \exp\left[-\frac{(N_j - \bar{N})^2}{2\sigma_N^2}\right] \quad \text{Eq. 2.41}$$

Com base neste formalismo, é possível determinar o período médio das multicamadas de TiN/ZrN:

$$\Lambda = (N_{TiN} - 1)d_{TiN} + (N_{ZrN} - 1)d_{ZrN} + 2d_{int} \quad \text{Eq. 2.42}$$

### 2.4.3 - Desordem Estrutural Intracamadas - Perfil de Deformação

Como consequência do desajuste estrutural entre as redes de TiN e ZrN, as distâncias entre planos atômicos dentro das camadas sofrem um desvio sistemático em torno de um valor  $\bar{d}$ , produzindo defeitos de fabrico na multicamada. Então, ao consideramos que os crescimentos de TiN em ZrN e ZrN em TiN podem não ser equivalentes, Lamelas *et al.* [35] admitiu que as distâncias entre planos atômicos nas camadas variam exponencialmente, do seu centro para as interfaces. A figura 2.10 ilustra a maneira como o programa SUPREX simula este perfil de deformação intracamada, para o caso de uma camada de um determinado material.



**fig. 2.10** - Perfil de deformação no interior de uma camada de um determinado material. O parâmetro  $d$  representa a distância entre planos atômicos consecutivos do mesmo material. Existe um desvio sistemático desta distância em relação ao seu valor médio ( $\bar{d}$ ).  $\Delta d_1$  e  $\Delta d_2$  simbolizam esse desvio sistemático a partir do centro para os limites da camada; estando o índice 1 referido à parte inferior do filme e o índice 2 à parte superior do filme. O parâmetro  $\alpha$  representa o factor ligado à deformação exponencial característica desta desordem intracamada.

A distância interplanar  $d$  varia ao longo de uma camada da seguinte maneira:

$$d_{1n} = d + \Delta d_1 \cdot e^{-n\alpha_1} \quad \text{Eq. 2.43}$$

$$d_{2n} = d + \Delta d_2 \cdot e^{-n\alpha_2}$$

A equação 2.43 [35] traduz bem o fenómeno de deformação verificado. O número  $n=0,1,2,\dots$  representa o primeiro, segundo, terceiro... plano atômico identificado a partir de cada uma das extremidades até ao plano central da camada. O índice 1 refere-se à parte

inferior do filme e o índice 2 à parte superior do filme. Nada leva a crer que o perfil de deformação tenha que ser simétrico ( $\Delta d_1 = \Delta d_2$ ;  $\alpha_1 = \alpha_2$ ). Pelo contrário, esta deformação tornar-se-á mais pronunciada nos planos atômicos na base da camada (primeiros a crescer), dado que têm que crescer noutro material e ajustarem-se à sua rede. Em contrapartida, os últimos planos a serem crescidos, como crescem sobre o mesmo tipo de material tendem a relaxar antes que outro material seja depositado por cima. O programa SUPREX calcula  $\Delta d_1$  e  $\Delta d_2$  com  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0.55$ . Deste modo, a deformação imposta às distâncias interplanares varia com a espessura das camadas, i.e., com o número de planos de material crescidos, para um dado período de modulação.

#### 2.4.4 - Rugosidade Total

Os espectros de altos ângulos de XRD permitem aceder à ordem intracamadas e intercamadas, dado que nesta região de espectro os raios-X sondam uma modulação da distância entre planos atômicos; desprezam-se os efeitos de refração. Ao sondarem-se periodicidades da ordem das distâncias interatômicas, os raios-X são muito sensíveis à cristalinidade das camadas. Deste modo, estima-se que o comprimento de coerência dos raios-X em altos ângulos seja correlacionável com a dimensão dos grãos que estruturam a multicamada [36]. É natural que o tamanho destes grãos diminua com o aumento da rugosidade interfacial da amostra, dado que o desajuste estrutural entre os grãos é pior nas amostras com crescimento mais deficiente. As tensões mecânicas criadas entre os grãos contribuem para o perfil ondulado das interfaces.

A rugosidade total rms ( $\sigma_{total}$ ) pode ser calculada pelo formalismo seguinte [34, 74]:

$$\sigma_{total} = \sqrt{\sigma_{int}^2 + \left(\sigma_N^{TiN} \cdot d_{TiN}\right)^2 + \left(\sigma_N^{ZrN} \cdot d_{ZrN}\right)^2} \quad \text{Eq. 2.44}$$

Multicamadas constituídas por materiais cristalinos tendem a exibir flutuações discretas nas suas distâncias interplanares. O mecanismo responsável por esta desordem tem a ver com as imperfeições induzidas durante o crescimento, que levam a que um número não inteiro de planos atômicos seja crescido numa camada. 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.

É importante frisar que, a rugosidade interfacial total obtida pela simulação dos espectros de difracção por raios-X em altos ângulos será sempre uma rugosidade média referente a um volume dependente da dimensão do comprimento de coerência dos raios-X.

#### **2.4.5 - Método de Simulação**

Como é possível observar na tabela 2.1, existem muitos parâmetros estruturais necessários ao ajuste dos espectros de XRD em altos ângulos. Todos esses parâmetros podem ficar fixos ou variar, 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.

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 monoelementar, 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 atómico foi consultado nas tabelas internacionais de cristalografia [37].

Durante o ajuste dos valores de  $d$  e de  $N$ , correspondentes aos dois materiais que constituem a multicamada, se estes divergirem muito do seu valor real, as posições dos picos satélites e pico central simuladas podem ser afectadas. A distância das interfaces ( $d_{int}$ ), quando longe do seu valor pode provocar um alargamento e diminuição da intensidade dos picos satélites (principalmente), podendo o mesmo ser registado para o pico central [32].

As flutuações  $\sigma_N$  e  $\sigma_{int}$  alargam e diminuem principalmente a intensidade dos picos satélites, podendo a intensidade do pico central ser afectada da mesma forma. Os parâmetros

do perfil de deformação ( $\Delta d_1$  e  $\Delta d_2$ ) podem provocar o mesmo efeito, porém com a mesma ordem de influência em todos os picos. Os parâmetros do decaimento exponencial associados ao desvio sistemático das distâncias interplanares ( $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ ), quando mal ajustados podem dificultar a resolução dos mínimos entre os picos satélites, bem como alterar as suas intensidades [32].

## **2.5 - RETRODISPERSÃO DE RUTHERFORD (RBS)**

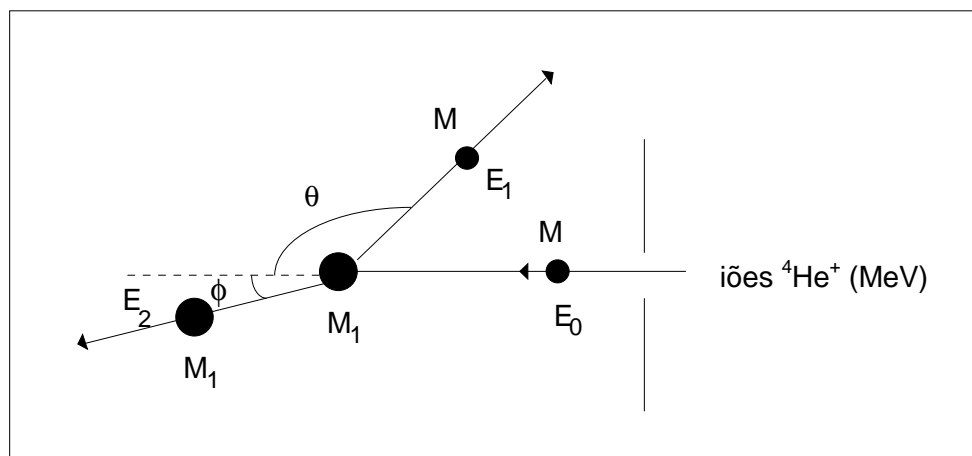
### **2.5.1 - Introdução**

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 TiN/ZrN imediatamente 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. 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; razão pela qual se pode considerar 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.

### **2.5.2 - Factor Cinemático**

Consideremos um ião de massa  $M$  e energia  $E_0$ , incidente numa superfície de uma dada amostra. A colisão elástica entre o ião de massa  $M$  e o átomo superficial (massa  $M_1$ ) do alvo, resulta na retrodispersão do primeiro, com uma diminuição da sua energia para um valor  $E_1$  (figura 2.11).



**fig. 2.11** - Esquema do processo de retrodispersão de um projectil de massa  $M$  com energia  $E_0$ , devido à colisão elástica com uma partícula do alvo de massa  $M_1$ , 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:

$$\frac{1}{2} M \cdot V^2 = \frac{1}{2} M \cdot V'^2 + \frac{1}{2} M_1 \cdot V_1'^2 \quad \text{Eq. 2.45}$$

$$M \cdot V = M \cdot V' \cos \theta + M_1 \cdot V_1' \cos \phi \quad \text{Eq. 2.46}$$

$$0 = M \cdot V' \sin \theta - M_1 \cdot V_1' \sin \phi \quad \text{Eq. 2.47}$$

eliminando  $\phi$  e  $V_1'$ , determina-se a razão entre as velocidades da partícula retrodispersa:

$$\frac{V'}{V} = \frac{\pm \sqrt{M_1^2 - M^2 \sin^2 \theta} + M \cos \theta}{M + M_1} \quad \text{Eq. 2.48}$$

A razão entre as energias das partículas incidentes para  $M < M_1$ , será:

$$\frac{E_1}{E_0} = \left( \frac{M \cos \theta + \sqrt{M_1^2 - M^2 \sin^2 \theta}}{M + M_1} \right)^2 \quad \text{Eq. 2.49}$$

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

Para uma combinação particular de  $M$ ,  $M_1$  e  $\theta$ , a expressão anterior permite relacionar a energia da partícula incidente com a correspondente energia com que abandona o material:

$$E_1 = K_i \cdot E_0 \quad \text{Eq. 2.50}$$

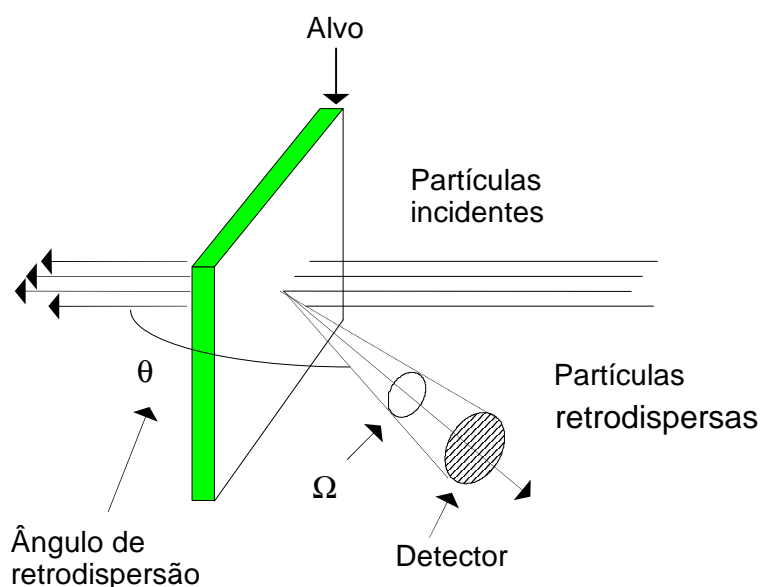
onde  $K_i$  representa o factor cinemático para um elemento  $i$ . A energia após a retrodispersão é determinada unicamente a partir das massas das partículas incidentes, massa do alvo e do



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.

### 2.5.3 - Secção Eficaz de Dispersão

As partículas incidentes num alvo são retrodispersas segundo um ângulo  $\theta$  (figura 2.12). Algumas destas vão atingir o detector originando um impulso cuja amplitude será proporcional à energia das partículas detectadas; permitindo a medida da sua energia.



**fig. 2.12** - Esquema de uma experiência de dispersão, demonstrando o conceito de secção transversal de dispersão.

A electrónica associada ao sistema de detecção trata o impulso, sendo o analisador multicanal o responsável pela contagem das partículas que atingem o detector. A probabilidade das partículas incidentes serem dispersas segundo uma dada direcção, é dada pela secção diferencial de Rutherford ( $d\sigma/d\Omega$ ):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z \cdot Z_1 \cdot e^2}{2 E_0 \cdot \sin^2 \theta} \right)^2 \times \frac{\left( \sqrt{1 - \left( \frac{M}{M_1} \sin \theta \right)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left( \frac{M}{M_1} \sin \theta \right)^2}} \quad \text{Eq. 2.51}$$

Os termos  $Z$  e  $Z_1$  representam, respectivamente, os números atômicos da partícula incidente e da partícula do alvo;  $e$  a representa a carga do electrão e  $E_0$  a energia da partícula incidente. A partir de um determinado número  $Q_D$  de partículas detectadas para um dado número  $Q$  de partículas incidentes no alvo (figura 2.12), 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 do alvo por unidade de área ( $N_s$ ). Para um alvo fino de espessura  $t$ , com  $N$  átomos/cm<sup>3</sup>,  $N_s=N \cdot t$ .

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 ( $M_1 \gg M$ ), temos que:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left( \frac{Z_1}{E_0} \right)^2 \quad \text{Eq. 2.52}$$

Desta expressão pode concluir-se que, para os espectros de RBS obtidos, o rendimento será aproximadamente proporcional ao quadrado do número atômico dos elementos do alvo, permitindo assim quantificar a composição da amostra a partir do rendimento experimental.

#### **2.5.4 - Altura de um Espectro RBS**

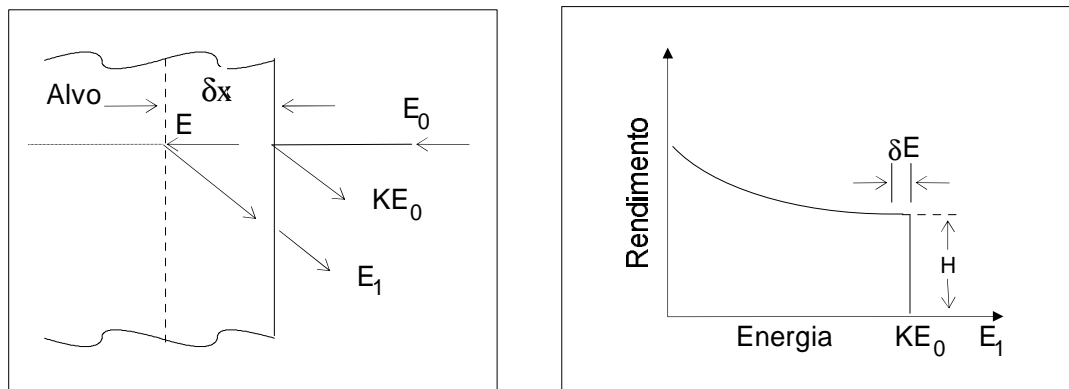
A altura  $H$  de um espectro RBS de uma amostra espessa e homogénea, ou seja, o número de contagens registadas pelo analisador multicanal num canal correspondente à superfície da amostra, é dada por:

$$H = Q \cdot N \frac{\delta x}{\cos\theta_1} \cdot \sigma(\theta) \cdot \Omega \quad \text{Eq. 2.53}$$

onde  $Q$  representa o número de partículas incidentes que atingem o alvo,  $N$  a densidade volúmica 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.  $\delta E$  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 do alvo (num caso de incidência normal  $\theta_1=0^\circ$ ). A espessura  $\delta x$  é dada por:

$$\delta x = \frac{1}{N} \cdot \frac{\delta E}{[\epsilon]} \quad \text{Eq. 2.54}$$

onde  $[\epsilon]$  representa a secção eficaz de paragem.



**fig. 2.13** - 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 e para uma amostra sólida, espessa, constituída por um ou mais elementos, a altura do sinal obtido para o elemento  $i$  é vulgarmente apresentada na forma:

$$H_i = Q \cdot \Omega \cdot \sigma_i \cdot \frac{\delta E}{[\epsilon]_i^c} \cdot \frac{N_i^c}{N^c} \quad \text{Eq. 2.55}$$

O quociente  $N_i^c/N^c$  corresponde ao número de átomos do elemento  $i$  presente em cada molécula da amostra e  $[\epsilon]_i^c$  representa 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:

$$\frac{H_i}{H_j} = \frac{\sigma_i}{\sigma_j} \cdot \frac{[\epsilon]_j^c}{[\epsilon]_i^c} \cdot \frac{N_i^c}{N_j^c} \quad \text{Eq. 2.56}$$

Tendo em conta que a razão  $[\epsilon]_j^c/[\epsilon]_i^c \approx 1$  [60] e  $\sigma \approx \left(\frac{Z \cdot Z_1 \cdot e^2}{4E_0}\right)^2 \cdot \left(\sin \frac{\theta}{2}\right)^{-4}$  [38], vem:

$$\frac{N_i^c}{N_j^c} \approx \frac{H_i}{H_j} \cdot \frac{Z_2^2}{Z_1^2} \quad \text{Eq. 2.57}$$

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

### 2.5.5 - Perdas de Energia

Quando iões leves tais como  ${}^4\text{He}^+$  penetram no interior de um alvo, as partículas energéticas perdem energia gradualmente. Esta perda de energia processa-se mediante colisões inelásticas com electrões, dando lugar a processos de excitação e ionização e colisões elásticas de pequenos ângulos com os núcleos do alvo.

A quantidade de energia perdida por unidade de comprimento  $dE/dx$ , é quantificada vulgarmente 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  $\alpha$  e 7% no caso dos protões.

Em virtude da perda de energia depender 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  $N \cdot \Delta t$  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  $\rho \cdot \Delta t$  ou  $N \cdot \Delta t$ .

A perda de energia pode ser expressa de várias formas, mas vulgarmente aparece sob a forma diferencial:  $dE/dx$  ( $\text{eV}/\text{Å}$ ) ou  $1/N(dE/dx)$  ( $\text{eV} \cdot \text{cm}^2$ ). Uma partícula que incide numa amostra com uma energia  $E_0$ , atingirá uma profundidade  $x$  com uma energia  $E$  dada por:

$$E = E_0 - \int_0^{x/\cos\theta_1} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} dx \quad \text{Eq. 2.58}$$

onde  $\theta_1$ , será o ângulo da trajetória da partícula incidente com a normal à superfície. Se a partícula possuir uma energia  $E$  a uma profundidade  $x$ , a sua energia imediatamente após a colisão será  $KE$ . No seu trajeto em direção à superfície perderá também energia, atingindo a superfície com a energia:

$$E_1 = KE - \int_0^{x/\cos\theta_2} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{KE_0} dx \quad \text{Eq. 2.59}$$

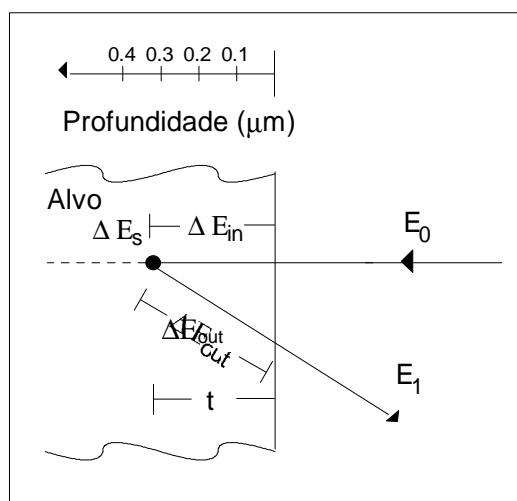
onde  $\theta_2$  representa o ângulo entre a trajetória de saída e a normal à superfície do alvo.

Para pequenos valores de perda de energia o poder de paragem permanece praticamente constante, pelo que as equações anteriores se podem rescrever da forma:

$$E_0 - E = \Delta E_{IN} = \frac{x}{\cos\theta_1} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad \text{Eq. 2.60}$$

$$KE - E_1 = \Delta E_{OUT} = \frac{x}{\cos\theta_2} \cdot \left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0} \quad \text{Eq. 2.61}$$

onde  $\left. \frac{dE}{dx} \right|_{E_0}$  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  $\Delta E_{OUT}$  as perdas de energia para os percursos de entrada e saída, respectivamente. Este formalismo está presente na figura 2.14:



**fig. 2.14** - 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,  $\Delta E_{OUT}$ .

A energia das partículas,  $E_1$ , ao abandonar o alvo será deste modo  $KE - \Delta E_{OUT}$ . Deste modo:

$$E_1 = KE - \Delta E_{OUT} = K(E_0 - \Delta E_{IN}) - \Delta E_{OUT} \quad \text{Eq. 2.62}$$

A diferença de energia,  $\Delta E$ , entre partículas dispersas à superfície do alvo e a uma profundidade  $x$  será pois:

$$\Delta E = KE_0 - E_1 = K \cdot \Delta E_{IN} + \Delta E_{OUT} \quad \text{Eq. 2.63}$$

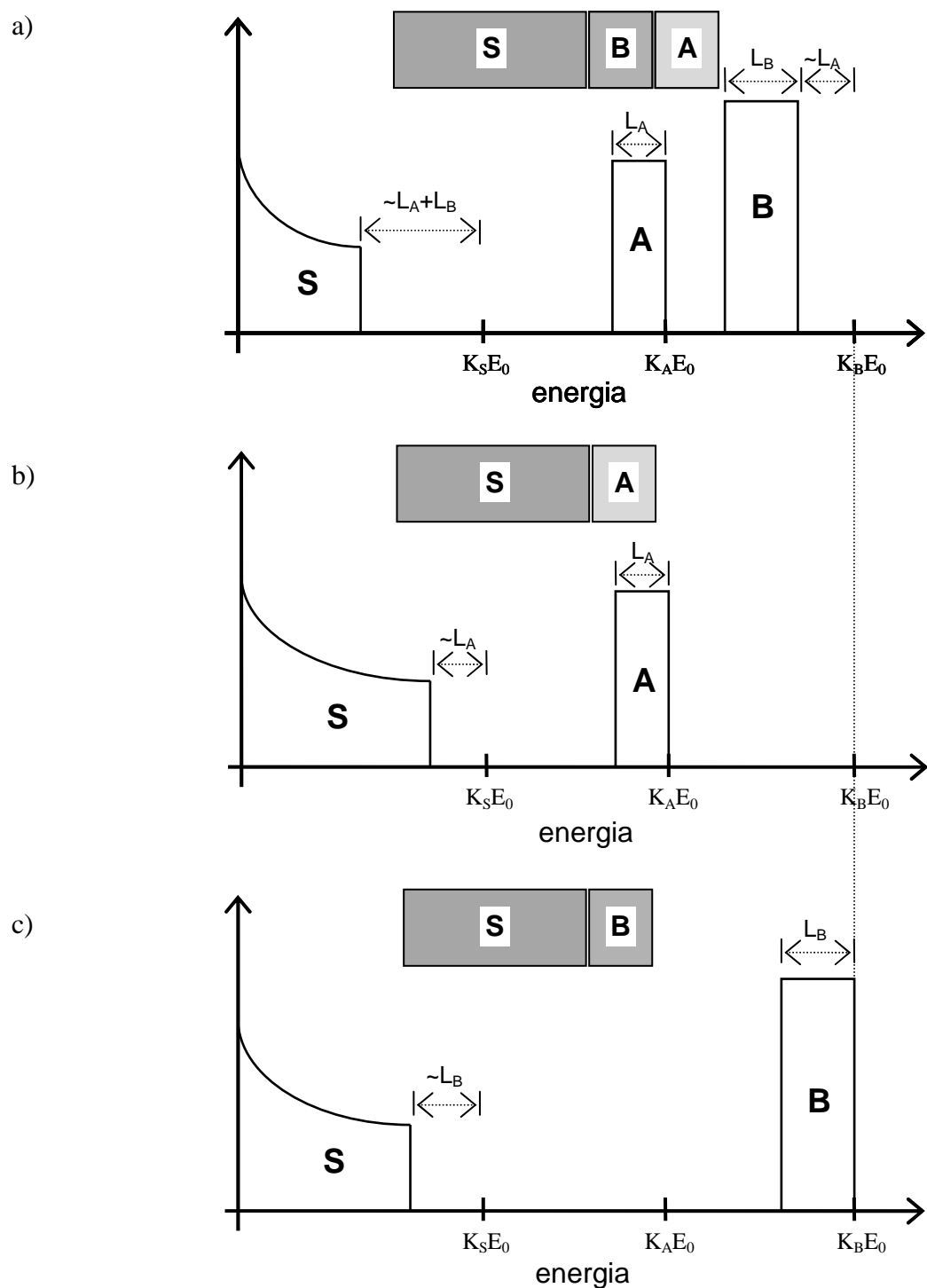
## **2.5.6 - Espectro em Energia de Revestimentos Monoelementares em Multicamadas**

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 projecteis retrodispersos que não atingem o detector.

Na figura 2.15 - a) está esquematizado um espectro de RBS para uma bicamada de material A/B assente num substrato S. Nestas situações, para a 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 figura 2.15 - 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.

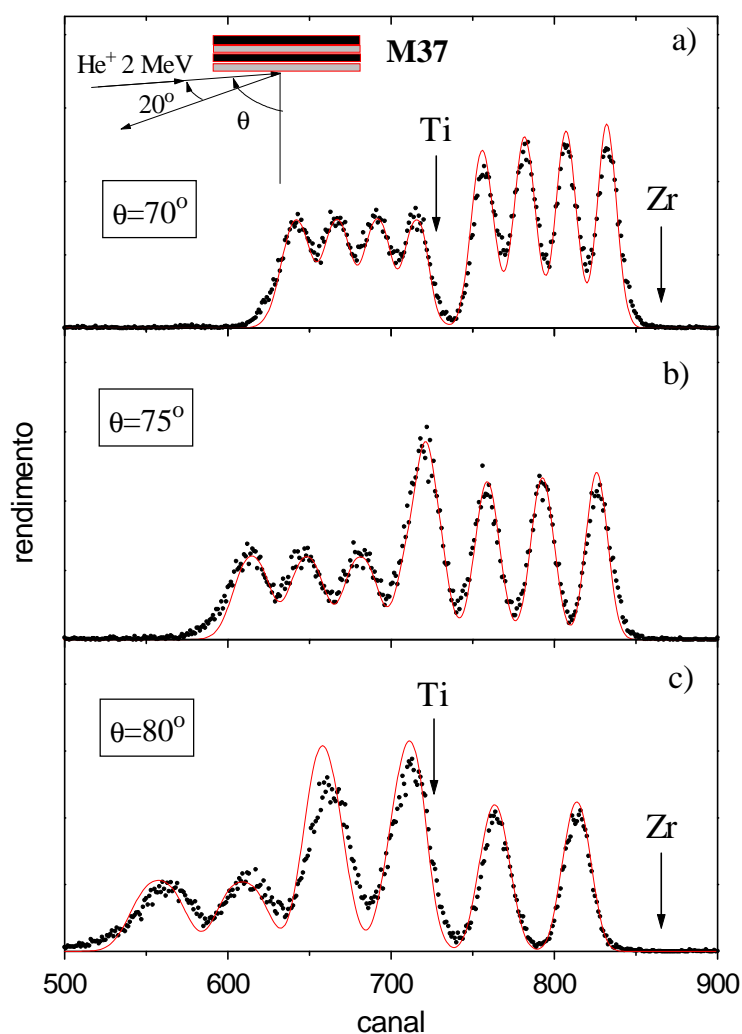
No caso de uma amostra onde é retirada a camada A, então o sinal de B já aparece a  $K_B E_0$  porque B está à superfície. Em primeira aproximação, os sinais de B e S estão desviados para energias superiores (relativamente ao espectro mostrado na figura 2.15 - a) de um valor aproximadamente igual à largura do sinal do absorvedor A; este último pormenor está descrito na figura 2.15 - c).



**fig. 2.15** - 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.



Na figura 2.16 estão patentes espectros de RBS obtidos para a amostra M37, para diferentes ângulos de inclinação: 70°, 75° e 80°. Esta multicamada de TiN/ZrN possui 4 bicamadas e foi depositada num substrato de silício. Como a camada superficial é de TiN, o sinal correspondente ao Ti da primeira camada de TiN aparece para a energia  $K_{Ti}E_0$ . O sinal correspondente ao Zr da primeira camada de ZrN aparece desviado, no sentido de menores energias, relativamente ao valor de  $K_{Zr}E_0$ ; este desvio é aproximadamente igual à energia perdida na primeira camada de TiN. O sinal correspondente ao Ti da segunda camada de TiN está agora desviado relativamente ao valor de  $K_{Ti}E_0$ , devido à energia que é dissipada nas camadas de ZrN e TiN anteriores.



**fig. 2.16** - Espectros de RBS para uma multicamada de TiN/ZrN, amostra M37, possuindo 4 bicamadas, para diferentes ângulos de inclinação do filme: a) 70°, b) 75° e c) 80°.

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:

$$\delta x = \frac{\delta E}{[\bar{S}]} \quad \text{Eq. 2.64}$$

onde  $\delta E$  é a dispersão em energia das partículas retrodispersas a uma profundidade  $t$ ,  $[\bar{S}]$  é o factor de perda de energia. Para incidência normal, a resolução em profundidade é cerca de 12 nm.

Utilizando uma geometria de detecção de incidência rasante, como esquematizada na figura 2.16 - a), é possível aumentar o trajecto das partículas (figura 2.16 - b e c), em cada uma das camadas e ao mesmo tempo incrementar a energia perdida pelas partículas. O aumento da energia perdida tem como consequência um aumento da largura dos sinais correspondentes ao Ti e ao Zr, bem como um incremento dos desvios dos sinais correspondentes a cada uma das camadas.

A optimização da resolução em profundidade é feita minimizando  $\delta E$  e incrementando  $[\bar{S}]$ ; 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  $\delta E$  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.

## **CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS MULTICAMADAS DE TiN/ZrN**

### **3.1 - INTRODUÇÃO**

As propriedades mecânicas, térmicas, eléctricas, ópticas, etc., de um material são determinadas fortemente pelas suas características físicas e químicas das superfícies externas e/ou internas, delimitando assim as potencialidades de aplicação tecnológica. Face a isto, deve-se estudar profundamente o comportamento de um determinado material à oxidação, desgaste, abrasão, corrosão, etc., dependendo da aplicação associada.

Com o advento tecnológico surgiram aplicações de técnicas de caracterização de propriedades mecânicas de materiais tais como a nano-indentação que permite deduzir a dureza, a perfilometria que permite estudar a curvatura 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, pressão dos gases reactivo e inerte, impurezas, polarização do substrato, bombardeamento iónico, espessura dos filmes [39], 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, polimento e de corte para a indústria. As

performances desses materiais dependem não só da dureza do revestimento mas essencialmente no compromisso entre a dureza, tenacidade, resistência ao desgaste do filme e adesão do revestimento ao substrato.

## **3.2 - ADESÃO DO REVESTIMENTO AO SUBSTRATO**

### **3.2.1 - Introdução**

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) [40] 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).

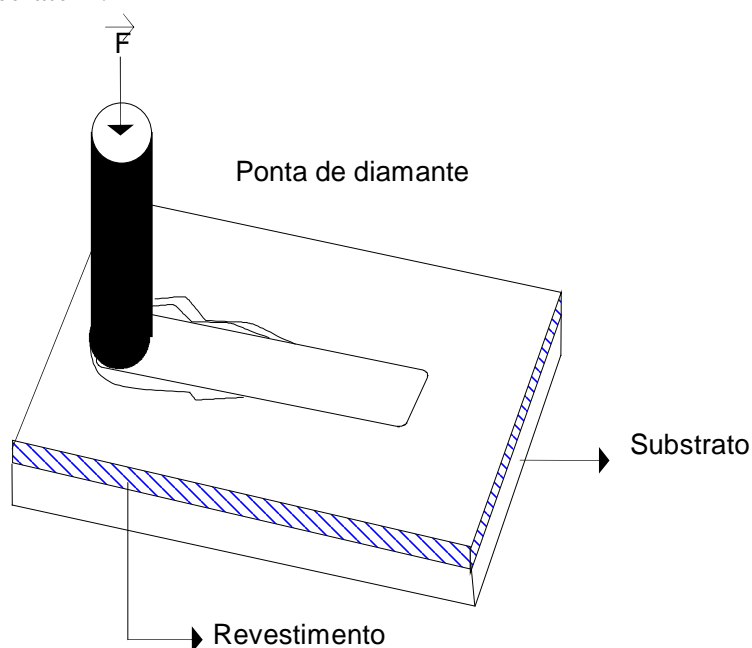
Este teste de aderência é um teste qualitativo do revestimento bastante crítico, já que, caso a aderência seja fraca há que reflectir sobre as condições de deposição (que envolvem bastantes parâmetros) de modo a garantir um produto final aderente que contemple as exigências da sua futura aplicação. No 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 prévio dos substratos antes da deposição [41]. Deste modo é desejável manter uma rugosidade no substrato sempre inferior a  $\sim 0.3 \mu\text{m}$  (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 preestabelecida segundo a direcção do risco. Ao

aplicar-se uma carga crescente sobre a superfície do revestimento através de um indentedor, 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. Esta carga é utilizada como medida qualitativa de referência do grau de aderência do revestimento ao substrato. Pode-se ser mais específico em relação á determinação da carga crítica ao controlarem-se dois eventos distintos. Assim, a 1<sup>a</sup> carga crítica ( $L_{c1}$ ) [42] refere-se à carga para a qual surgem os primeiros defeitos ou falhas, enquanto que a 2<sup>a</sup> carga crítica ( $L_{c2}$ ) [43] está associada à falha total do revestimento; mais concretamente, ao aparecimento contínuo do substrato. Na figura 3.1 está patente um exemplo de um teste de “scratch”.



**fig. 3.1** - Diagrama de um teste de aderência (scratch test).

O aparelho de “scratch” utilizado foi o Sebastian Five - A da Quad Group (E.U.A) que está instalado no Departamento de Física da Universidade do Minho. 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).

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.

### 3.2.2 - 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 [44,45] do modo seguinte e descritos na figura 3.2.

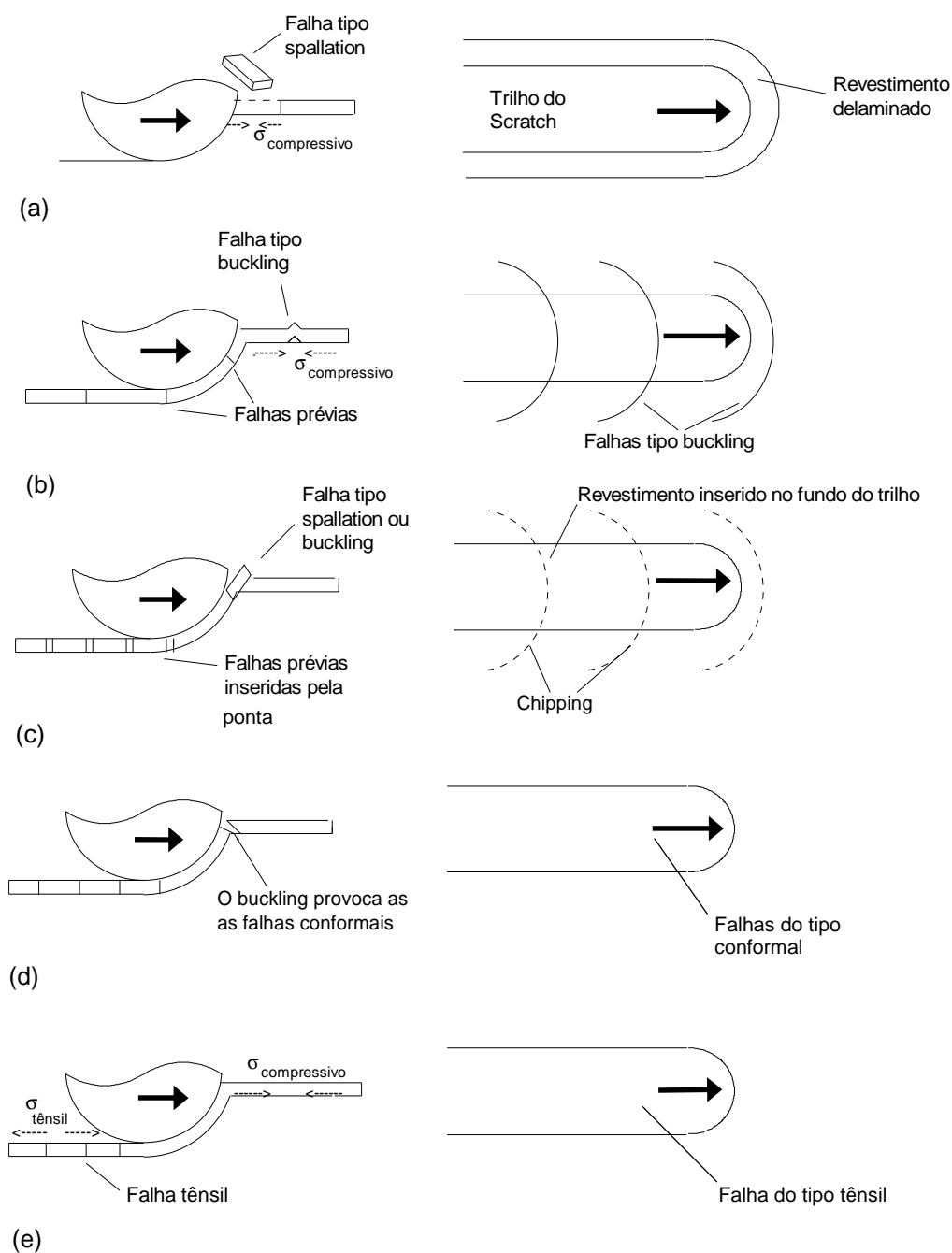


fig. 3.2 - Mecanismos que originam falhas na aderência.

a) Delaminação total (“spallation failure”). Ocorre quando existe um levantamento de lâminas de revestimento na interface revestimento/substrato provocado pela ponta deslizante; sendo posteriormente colocadas lateralmente e à superfície do revestimento. É uma falha do tipo adesiva. Esta falha está ilustrada na figura 3.2 - a).

b) Fractura devido à deformação (“buckling failure”). Se o grau de rugosidade for considerável, ou se ocorre delaminação parcial à frente da ponta deslizante, o material do revestimento é conseqüentemente dobrado (deformado no sentido do avanço do risco), devido às tensões desenvolvidas, e fracturado numa forma semicircular; como se pode ver na figura 3.2 -b). Devido à pressão da ponta, este material ao ser deformado é ao mesmo tempo inserido no fundo do trilho, enquanto que nas partes laterais do fundo da pista há um levantamento de pequenas lascas de revestimento (“chipping failure”) que são posteriormente depositadas à superfície do revestimento e paralelamente à direcção do risco.

Ambas as falhas descritas atrás tem a característica comum de serem resultantes de um campo compressivo que precede a ponta de diamante deslizante. Daí estas falhas denominarem-se também como compressivas.

c) Levantamento de lascas de revestimento (“chipping failure”). Esta 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. Isto pode ser visualizado na figura 3.2 - c).

Tanto esta ultima falha como a descrita em b) são as que reúnem maiores probabilidades de serem referidas como precursoras da primeira falha do revestimento à carga aplicada ( $L_{c1}$ ).

As restantes falhas possíveis ocorrem quando o revestimento permanece totalmente aderente ao substrato:

d) Fractura conformal (“conformal cracking”). Esta falha é caracterizada somente por fracturas no fundo da pista. Estas fissuras formam trajetórias 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. Este pormenor está ilustrado na figura 3.2 - d).

e) Fractura tênsil (“tensile cracking”). Esta falha é superficialmente análoga à anterior, no entanto as fissuras semicirculares são agora paralelas à superfície traseira de contacto da ponta hemisférica de diamante; i.e., simétricas das conformais. São criadas por tensões

friccionais de tracção presentes na parte traseira do avanço da ponta. Estas tensões equilibram as compressivas na parte posterior da ponta. Este tipo de falha está patente na figura 3.2 - e).

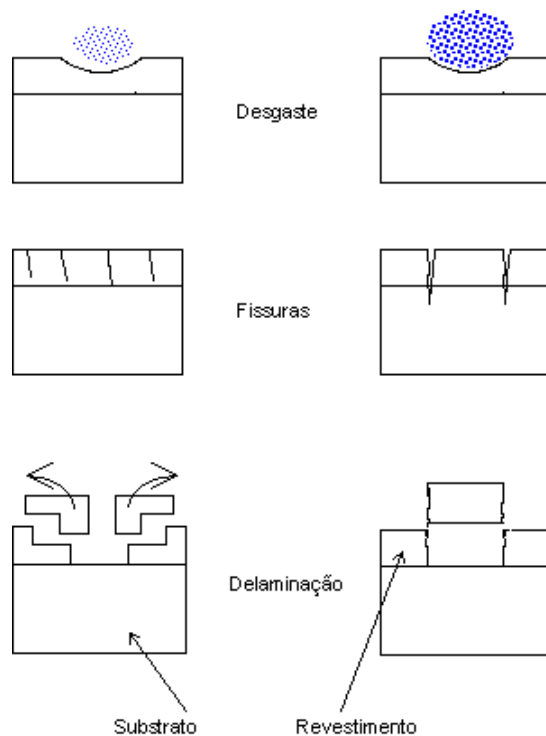
As propriedades do substrato também afectam o valor medido da carga crítica [44,46]:

- O levantamento de lascas grandes de revestimento (“spallation”) pode estar relacionado com os diferentes graus de fragilidade deste, as suas propriedades elasto-plásticas e ainda as tensões residuais internas.

- O facto das fissuras não se propagarem através da interface é sinal de que a adesão é boa.

- 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.

A figura 3.3 ilustra algumas das falhas (coesivas e adesivas) mais comuns.



**fig. 3.3** - Modos de falhas: desgaste, fissuração e delaminação.

Nestas condições Burnett e Rickerby [45] formularam algumas conclusões relativas a 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.

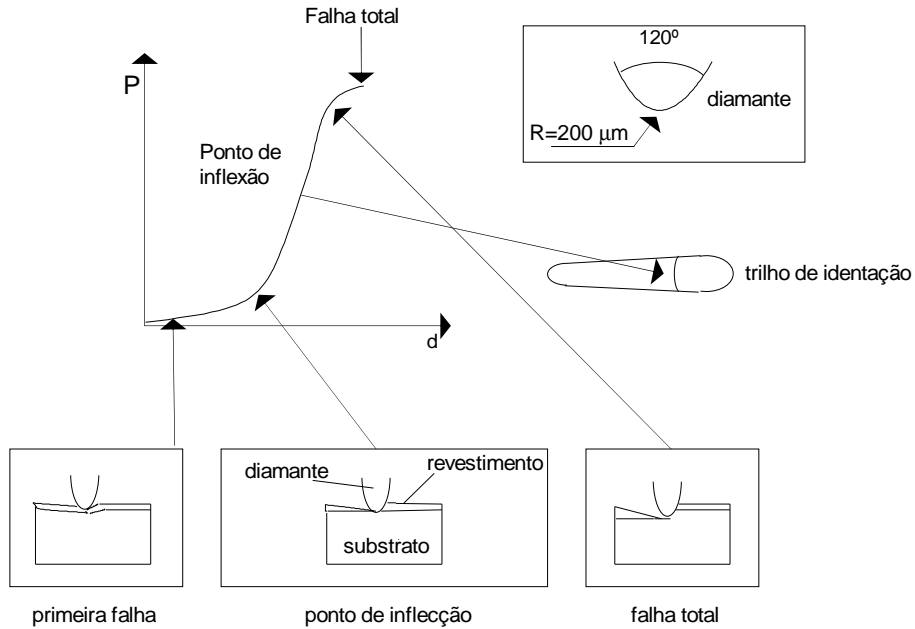
Quando a falha é do tipo coesiva ela ocorre para valores de carga crítica relativamente inferiores do usual, dado que as tensões residuais internas incrementam com o aumento da dureza e espessura [44]. Por outro lado, e em certos casos, ao aumentar-se a espessura dos filmes está-se a contribuir ao mesmo 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. Estes levantamentos de lascas internas podem ser criados por uma fissura superficial ou interna, como foi descrito por Ma *et al.* [9]. Ma estudou estes defeitos precisamente em TiN (entre outros) e para cargas pequenas. As falhas adesivas surgem quando as fissuras propagam-se através da interface revestimento/substrato, mostrando um sinal de fraca aderência.

Ao analisar-se um gráfico da emissão acústica 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.

No caso de interfaces revestimento-substrato fracas, onde a fissura se propaga por esta extensão, a falha total do revestimento está associada com o sinal da emissão acústica [44]. Para interfaces resistentes, o comportamento da força de atrito talvez seja o factor mais indicativo e seguro.

Quando a falha relativamente ao desgaste é mais gradual é extremamente difícil detectá-la opticamente. Certos autores [44] revelam que o ponto de inflexão no gráfico da força transversal em função da carga aplicada é indicativo do instante em que a ponta de diamante entra em contacto directo com o substrato, enquanto outros [47,48] referem que é no instante em que se proporciona um incremento súbito na força de atrito. Na figura 3.4 constata-se, num gráfico típico da carga aplicada em função da distância, a ocorrência das diferentes falhas 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 mecanismo leva o revestimento a falhar face à carga crescente aplicada.



**fig. 3.4** - Diferentes falhas visíveis num gráfico típico da carga aplicada em função da distância.

### **3.3 - ULTRAMICRODUREZA DO REVESTIMENTO**

#### **3.3.1 - Introdução**

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, 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.

O aparecimento de novas técnicas de medição dinâmica de profundidade e de resolução óptica proporcionam um novo fôlego na investigação da ultramicrodureza de revestimentos.

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 é calculado através do quociente entre o valor da carga aplicada (geradora da indentação) e o da área projectada da indentação resultante (após a remoção do indentador) [49,50].

O ensaio utilizado para determinar a ultramicrodureza das multicamadas de TiN/ZrN foi o dinâmico. Para o efeito, aplica-se uma carga de grande precisão permitindo simultaneamente a sua medição bem como a medição dos deslocamentos. Deste modo é possível o traçado contínuo das curvas de carga-descarga. A rigidez do indentador é importante para a análise da dureza de um determinado material. Usualmente empregam-se indentadores com ponta de diamante; sendo o ensaio Vickers o mais frequente.

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.

Com a possibilidade de medição dinâmica do valor da carga, da profundidade de indentação e até da temperatura do ensaio, entra-se numa nova era da determinação da ultramicrodureza. 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 elucida 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.

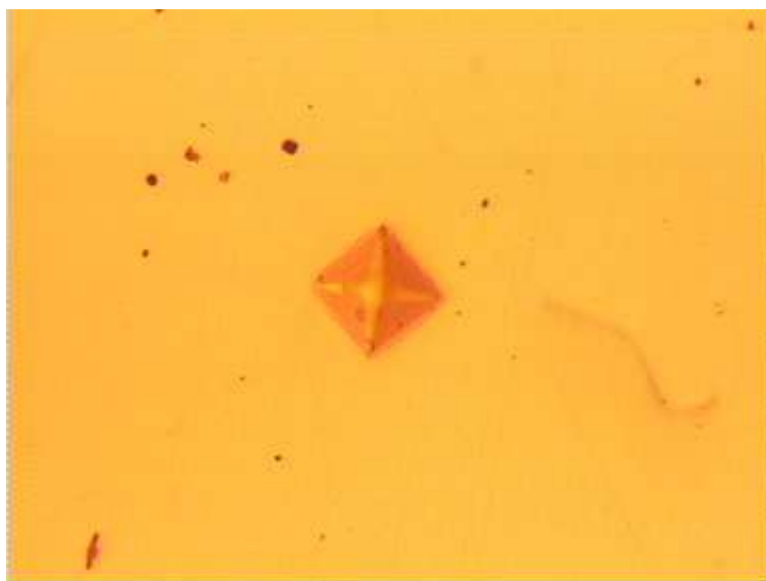
### **3.3.2 - O Indentador Vickers**

O indentador utilizado na medição da ultramicrodureza, do tipo Vickers, tem a forma de uma pirâmide quadrangular com um ângulo apical (entre faces opostas) de 136°. 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.

Para além dos defeitos geométricos existentes normalmente em indentadores deste tipo, o indentador Vickers apresenta usualmente um defeito próprio (offset) característico da sua geometria de quatro lados. Este defeito provém da intersecção das suas faces segundo uma aresta, em vez de convergirem num ponto (vértice da pirâmide). Este defeito provoca

uma ligeira alteração na ponta do indentador, cuja forma passa a ser semelhante a uma cunha. O máximo valor de offset está normalizado pela Norma Portuguesa [51] em 2  $\mu\text{m}$ , enquanto na ASTM [52] o correspondente valor é de 0.5  $\mu\text{m}$ . Um ajuste a este defeito é discutido mais à frente no Capítulo 5.

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 assemelha-se a um quadrado com as suas diagonais visíveis. Um exemplo disto encontra-se ilustrado na figura 3.5.



**fig. 3.5** - Fotografia tirada ao microscópio óptico de uma indentação num filme fino.

### **3.3.3 - Curva Carga-Descarga**

Um ensaio de dureza comporta três fases distintas:

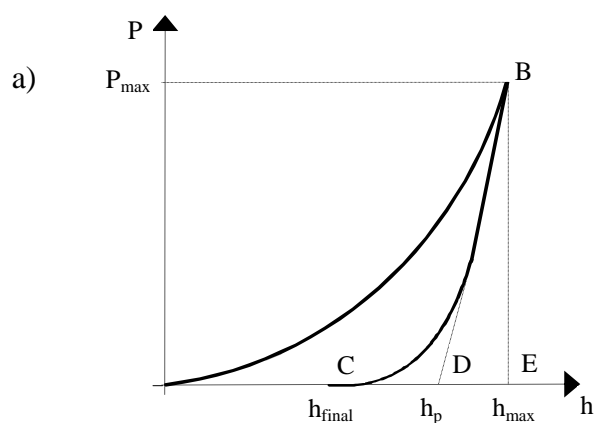
1<sup>a</sup> - Carga. Estando o indentador em avanço contínuo na direcção perpendicular à superfície da amostra, esta primeira fase inicia-se no momento de contacto com o revestimento e é finalizada quando a carga aplicada atinge o valor limite pré-definido. A deformação do material envolvido no processo é fundamentalmente provocada por tensões de compressão.

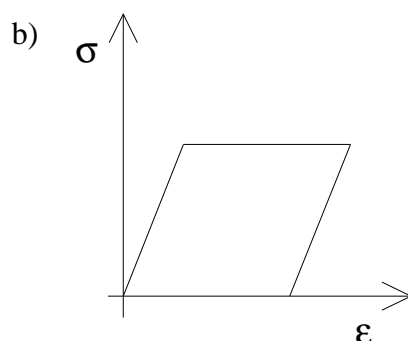
2ª - Fluência. Após a fase de carga impõe-se uma fase intermédia de fluência, que corresponde à manutenção da carga máxima durante um intervalo de tempo previamente estabelecido. A finalidade desta fase visa estabilizar a evolução da deformação (durante alguns segundos - “creep time”), oriunda da inércia do indentador.

3ª - 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 que permanece após o recuo do indentador origina a indentação residual, possibilitando desta maneira a medição da diagonal de indentação.

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 ( $P$ ) e o quadrado da profundidade de indentação ( $h^2$ ). 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 as componentes 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.



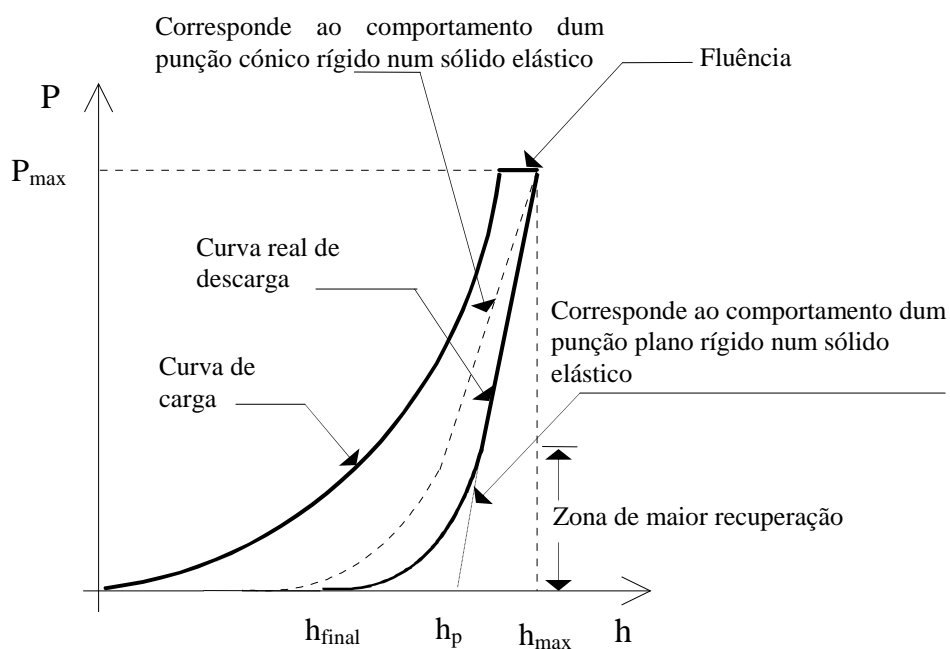


**fig. 3.6** - a) Esquema da curva de carga-descarga num teste de dureza para um material elasto-plástico. b) Diagrama da resposta da tensão face à deformação de um material elasto-plástico.

Recorrendo à figura 3.6 a), a recta  $\overline{BD}$  tangente ao primeiro ponto da curva de descarga BC está associada à recuperação elástica do material [53]. O declive desta recta  $\overline{BD}$  é o inverso da complacência ( $C = dh/dp$ ); como se verá mais à frente.

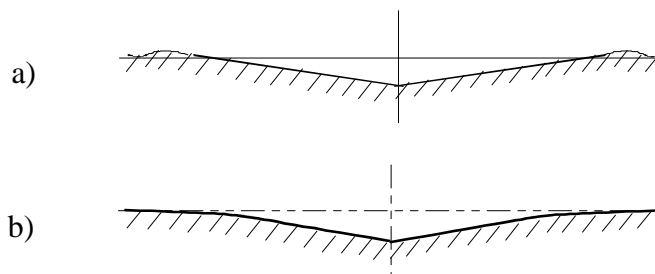
A partir de uma certa altura e durante o processo de descarga a intensidade das tensões residuais pode ser suficiente para gerar um segundo efeito elástico resultante da recuperação elástica da zona deformada [53]. Esta recuperação não se apresenta uniformemente distribuída em toda a superfície lateral de contacto [50]. 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 curva de descarga.

O efeito da fluência, representado na figura 3.7, 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,  $h_{final}$  diz respeito ao valor da profundidade mínima registada na descarga (ultimo ponto),  $h_p$  é a profundidade plástica.



**fig. 3.7** - Esquema de uma curva de carga-descarga, com fase intermédia de fluência, resultante de um teste de dureza.

Por vezes origina-se a formação de um lábio de material de revestimento no bordo da indentação [54]. A razão para este efeito prende-se com o facto de que durante a indentação sobre um material macio, predominantemente plástico, a conservação de volume obriga o material a escoar-se para o bordo da indentação. Este lábio persiste após a remoção do indentedor, embora manifestando alguma recuperação [55]. Este efeito está ilustrado na figura 3.8-a).

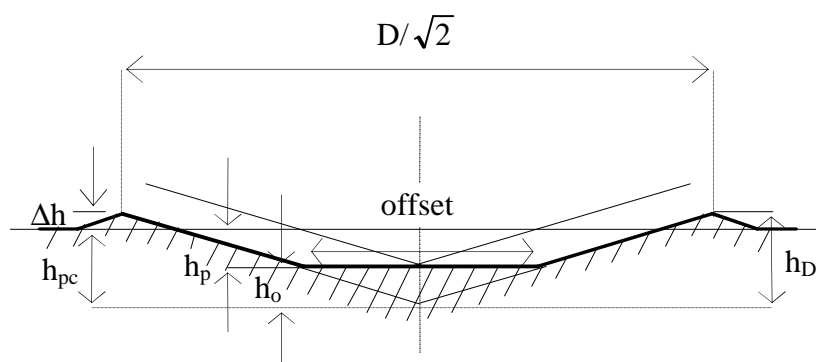


**fig. 3.8-** a) Formação de lábio num material predominantemente plástico e b) formação de uma depressão para o caso de um material predominantemente elástico, num teste de ultramicrodureza.



No caso de um material frágil, predominantemente elástico, a tarefa do material se escoar para a superfície é dificultada, no entanto afunda-se, originando uma depressão na periferia da indentação (ver figura 3.8 - b) [54].

Quando há formação de um lábio de altura  $\Delta h$  (ver figura 3.9), normalmente, este efeito é da ordem da centésima parte da diagonal de indentação [49].



**fig. 3.9-** Geometria de indentação num teste de ultramicrodureza. D refere-se à diagonal da indentação quando observada pelo microscópio óptico,  $h_D$  o valor da profundidade de indentação associado à observação óptica,  $h_p$  a profundidade de indentação,  $\Delta h$  a altura do lábio no bordo da indentação,  $h_0$  o déficit de profundidade devido ao offset,  $h_{pc}$  o valor corrigido e desejado para a profundidade de indentação.

Na figura 3.9 está ilustrada a geometria de uma indentação bem como todos os parâmetros envolvidos e relevantes para o cálculo final da respectiva ultramicrodureza. D representa a diagonal da indentação quando observada pelo microscópio óptico,  $h_D$  o valor da profundidade de indentação associado à observação óptica da diagonal de indentação ( $h_D=D/7$ ) [49],  $h_p$  corresponde à profundidade de indentação registada no fim do ciclo de carga-descarga,  $\Delta h$  está relacionado com a altura do lábio formado no bordo da indentação,  $h_0$  define o déficit de profundidade devido ao defeito geométrico intrínseco (offset) à ponta do indentador, por fim,  $h_{pc}$  traduz o valor corrigido e desejado para a profundidade de indentação:

$$h_{pc} = h_p + h_0 \quad \text{Eq. 3.1}$$

### 3.3.4 - Caracterização Elástica

A complacência (C) é 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.

Como já foi referido atrás, a complacência é o inverso do declive da recta característica do início da descarga (ver figura 3.6).

$$C = \frac{dh}{dP} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{D \cdot E_r} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Na expressão da Eq. 3.2 [49,56]  $E_r$  representa o módulo de elasticidade biaxial:

$$E_r = \frac{E}{(1 - \nu^2)} \quad \text{Eq. 3.3}$$

E e  $\nu$  designam, respectivamente, o módulo de Young (elasticidade) e coeficiente de Poisson do revestimento; D é a diagonal de indentação medida opticamente. Na Eq. 3.4,  $E_i$  e  $\nu_i$  designam, respectivamente, o módulo de Young e coeficiente de Poisson do indentador; assume-se que o indentador é perfeitamente rígido.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad \text{Eq. 3.4}$$

Dado que  $D=7h_{pc}$ , então a Eq. 3.2 transforma-se em:

$$C = \frac{dh}{dP} = \frac{1}{2h_{pc}} \sqrt{\frac{\pi}{24.5}} \frac{1}{E_r} \quad \text{Eq. 3.5}$$

Deste modo é possível determinar o módulo de elasticidade do material do revestimento desde que o seu coeficiente de Poisson seja conhecido. Com base nas Eq. 3.4 e Eq. 3.5 chega-se facilmente a:

$$E = \frac{(1-\nu^2) \sqrt{\frac{\pi}{24.5}}}{2h_{pc} \frac{dh}{dP} - \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \sqrt{\frac{\pi}{24.5}}} \quad \text{Eq. 3.6}$$

Para o indentador (diamante) considerou-se  $E_i = 1050$  GPa [57] e  $\nu_i = 0.07$  [58].

### 3.3.5 - Caracterização Mecânica

Algumas precauções foram atendidas na realização dos testes de ultramicrodureza. 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 ( $h_p$ ).
- 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 de uma recta. 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 filme [38,59]. Só assim temos a garantia que o substrato não influencia a análise da dureza do revestimento.

Após cada ensaio de dureza efectua-se uma análise visual ao comportamento à curva do ciclo carga e descarga obtida. A existência de qualquer grau de descontinuidade, em degrau, ou qualquer outra anomalia nas curvas remete para a anulação do teste.

A dureza Vickers (HV) é calculada a partir da razão entre a carga aplicada e a área projectada da indentação resultante. Baseando-nos na geometria da pirâmide quadrangular Vickers, expressa-se a dureza da seguinte forma [38].

$$HV = 2 \cdot \cos 22^\circ \frac{P}{D^2} = 1.854 \frac{P}{D^2} = \frac{P}{240.25 \cdot h_{pc}^2} \quad (\text{kg} / \text{mm}^2) \quad \text{Eq. 3.7}$$

## **3.4 - TENSÃO RESIDUAL DO REVESTIMENTO**

### **3.4.1 - Introdução**

Actualmente, as técnicas utilizadas para a medição das tensões residuais nos filmes podem ser divididas em duas categorias [61]: 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 por tensão residual dentro do revestimento.

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, e podendo ser aplicado na maior parte dos substratos revestidos; tais como em materiais tecnicamente importantes como ferramentas em aço, etc.

Quando se pretende maximizar 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 [62,63]. Por exemplo, uma tensão residual compressiva bastante grande dentro do revestimento contribui para aumentar a resistência á fractura do mesmo [63]. Uma boa resistência à fractura é fulcral para revestimentos de ferramentas em PVD, aonde 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 [64].

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

$$\sigma = \sigma_{\text{ext}} + \sigma_{\text{int}} \quad \text{Eq. 3.8}$$

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

$$\sigma_{\text{ext}} = \left[ E_c / (1 - \nu_c) \right] \Delta\alpha\Delta T \quad \text{Eq. 3.9}$$

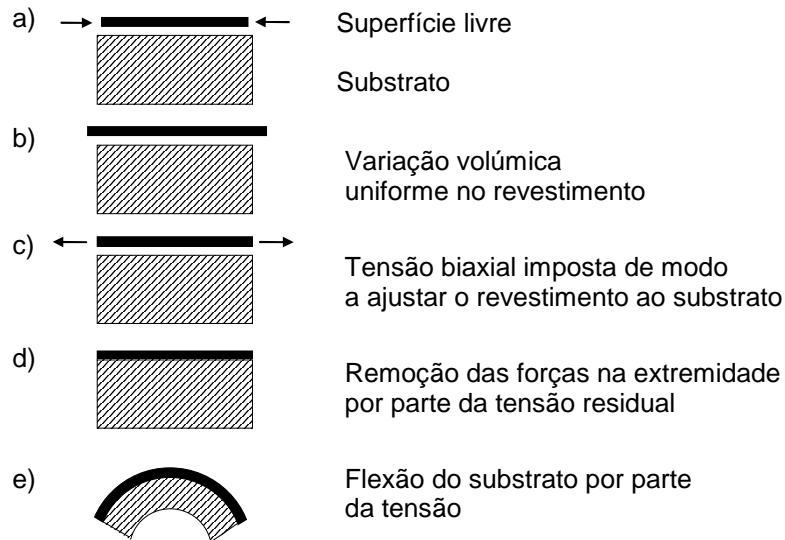
aonde  $E_c/(1-\nu_c)$  representa o módulo biaxial do revestimento,  $E_c$  e  $\nu_c$  representam respectivamente o módulo de Poisson e de Young do revestimento,  $\Delta\alpha$  é a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do revestimento e o substrato, e  $\Delta T$  a diferença entre a temperatura de deposição e a ambiente [65]. Esta componente extrínseca domina em revestimentos produzidos a partir de deposição química de vapores (CVD), que 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 [66].

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 logicamente de factores tais como: fluxo de partículas, energia transferida pelas partículas ao bombardearem o filme, temperatura do substrato, entre outros.

### **3.4.2 - A Técnica da Deflexão**

Os mecanismos inerentes à técnica de deflexão estão descritos na figura 3.10 [61]. Vamos supor que temos um filme fino assente num substrato muito mais espesso, aonde 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 (figura 3.10 - a) 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 (figura 3.10 - b), surge uma tensão biaxial de modo a que o revestimento se deforme elasticamente e se ajuste de novo ao substrato (figura 3.10 - c). Isto é, deformações e tensões elásticas desenvolvem-se no revestimento. A remoção das forças laterais ilustradas na figura 3.10 - d) 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 mantém a tensão biaxial no revestimento. Estas forças provocam a deflexão elástica do substrato (figura 3.10 - e), podendo esta curvatura ser medida desde que o substrato seja suficientemente fino.



**fig. 3.10** - Diagrama da técnica de deflexão que determina as tensões residuais internas.

Deste modo, e através da equação de Stoney [67], obtemos para a tensão residual interna do revestimento:

$$\sigma = -\frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \cdot \frac{t_s^2}{t_f} \cdot [r_d^{-1} - r_a^{-1}] \quad \text{Eq. 3.10}$$

aonde  $E_s/(1-\nu_s)$  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 e introduzir-se as constantes elásticas relativas ao revestimento; resultando numa equação mais complexa [68].

Ramsey *et al.* [69] obtiveram o raio da curvatura através da seguinte função parabólica:

$$\delta(x) = a + bx + cx^2 \quad \text{Eq. 3.11}$$

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. A partir de Eq. 3.11 obtém-se facilmente que:

$$r = (-2c)^{-1} \quad \text{Eq. 3.12}$$

A curvatura do substrato é medida antes e após a deposição do revestimento através de uma técnica de perfilometria aliada a um laser. Para o efeito prepararam-se substratos em aço inox (da mesma forma como foram preparados os anteriores descrito na secção 1.6), 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 do perfilómetro mediu-se a altura 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 deposição no substrato, calculou-se o valor médio da tensão residual no filme.

Dado que os raios de curvatura em questão são 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.



### 3.5 - MEDIÇÃO DA ESPESSURA DOS REVESTIMENTOS

O conhecimento da espessura de um filme produzido é muito importante pois permite-lhe ajustar uma determinada carga de indentação, quando se efectua um teste de ultramicrodureza ou de adesão. Para as simulações dos espectros experimentais de difracção por raios-x, o conhecimento da espessura do filme permite refinar os parâmetros estruturais do espectro de um modo substancial.

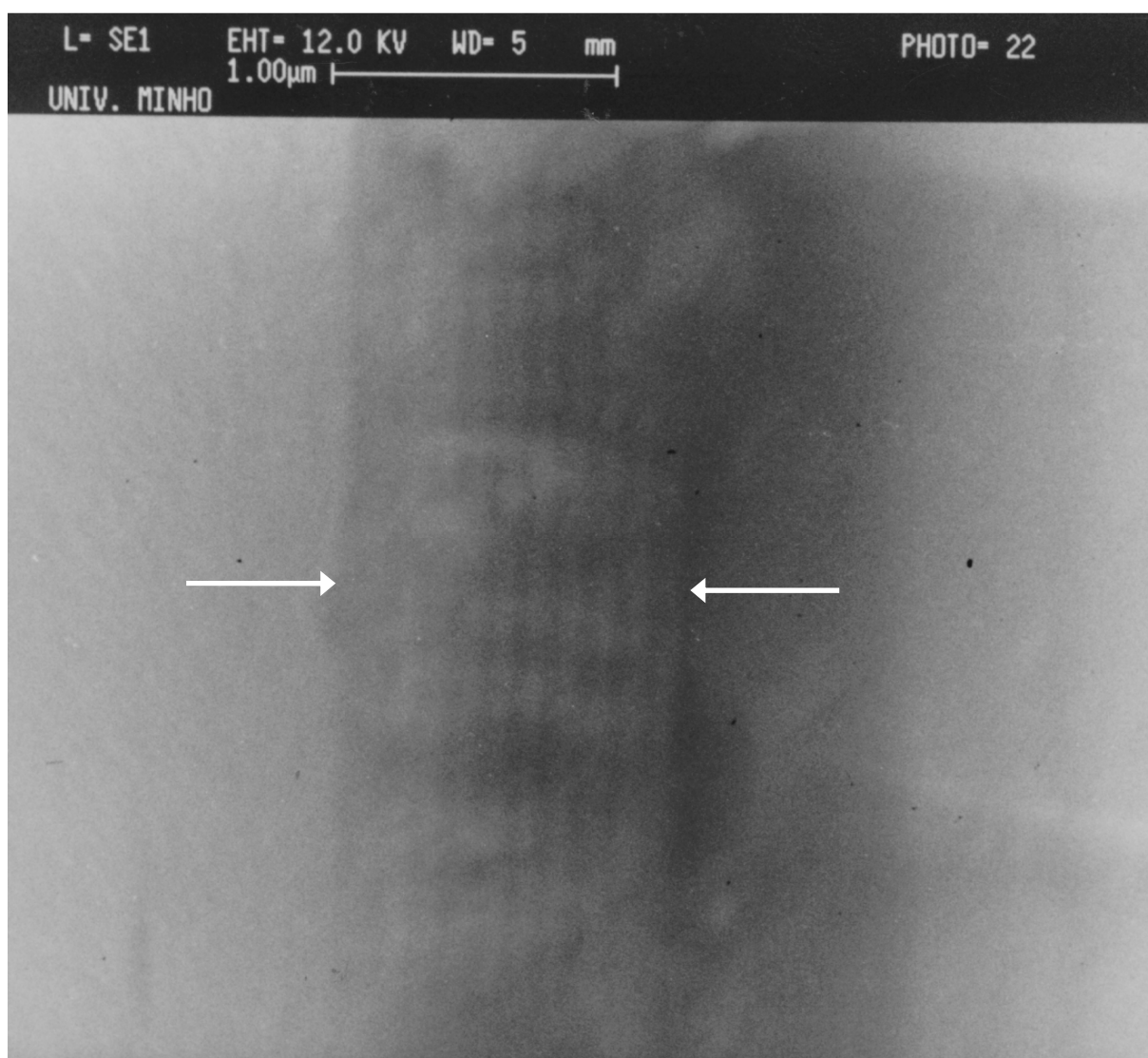
Para a medição das espessuras das multicamadas de TiN/ZrN produzidas, recorreu-se ao microscópio electrónico de varrimento (SEM) instalado no polo do IMAT de Braga. Este microscópio é do tipo Leica S360, de 20 kV e resolução de 40 nm. Os substratos utilizados foram os de vidro, pois permitiam a fractura dos mesmos com mais facilidade, podendo então observar-se a secção de corte e daí extrair a espessura do filme. Retirava-se, de preferência, a zona central da amostra para o efeito; a razão prende-se com o facto de que nesta região o efeito de sombreamento é quase inexistente.

**tabela 3.1** - Espessuras das multicamadas de TiN/ZrN obtidas por observação no SEM.

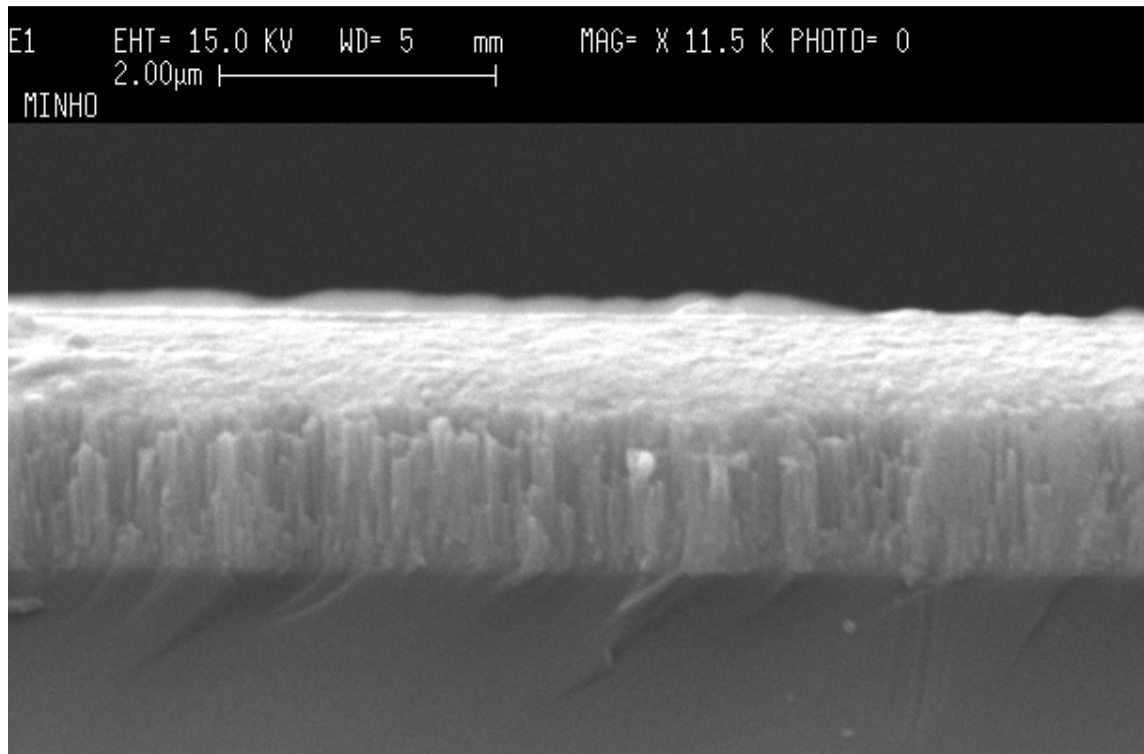
amostra	espessura ( $\mu\text{m}$ )	amostra	espessura ( $\mu\text{m}$ )
M9	0.10	M24	0.71
M10	1.13	M25	0.28
M12	0.81	M26	1.84
M13	0.79	M27	0.28
M14	0.95	M28	0.20
M15	0.68	M29	0.18
M16	1.50	M31	1.89
M17	1.14	M33	0.33
M18	1.10	M34	4.02
M19	0.70	M35	0.20
M20	1.86	M36	0.70
M21	1.91	M37	0.10
M22	1.81	M38	0.13
M23	2.17	M39	0.10

As amostras foram posteriormente coladas verticalmente em suportes próprios de modo a que a sua aresta superior fosse analisada em corte; observando-se subsequentemente facilmente a região do filme separada pela interface com o substrato de vidro.

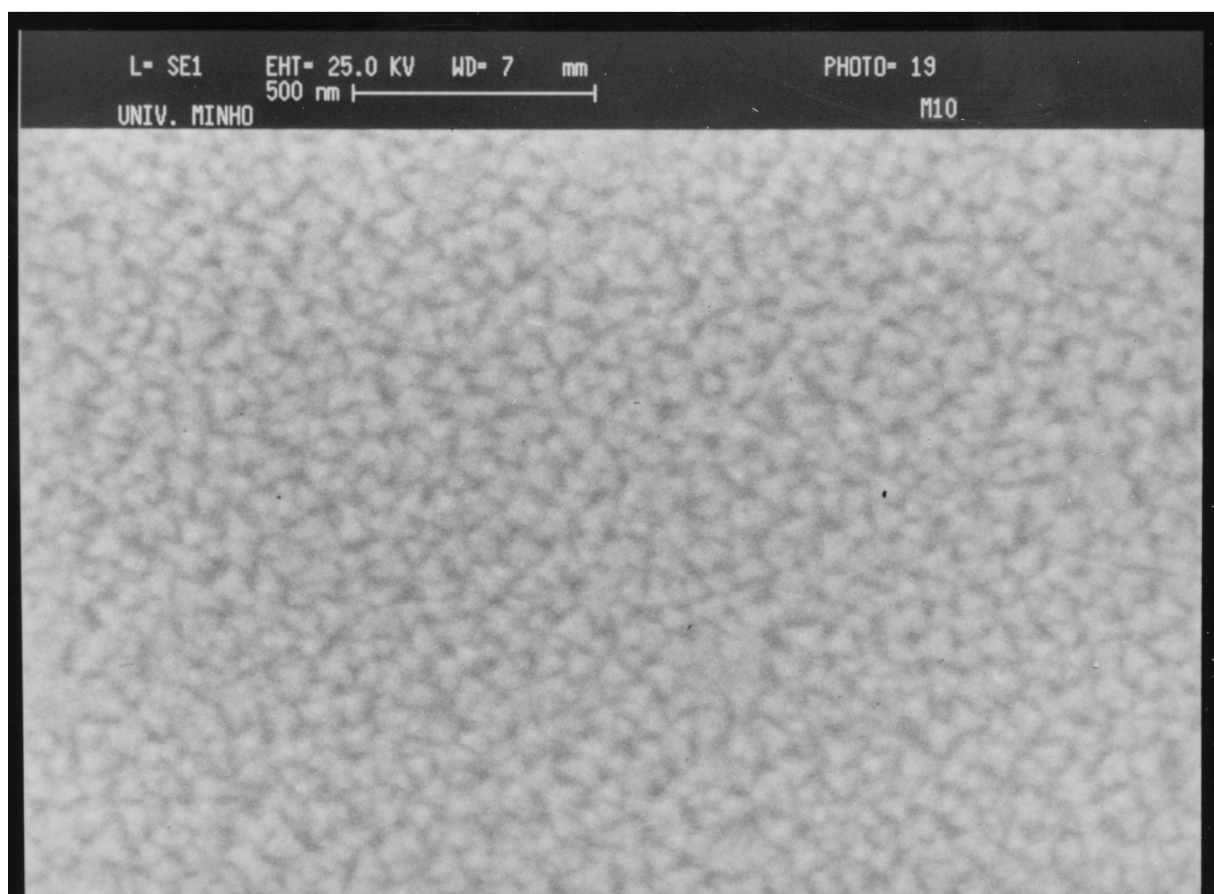
Nas figuras 3.11 e 3.12 encontram-se dois exemplos de secções de corte para duas multicamadas de TiN/ZrN, correspondentes a M10 e M13. O crescimento colunar, característico destas multicamadas, está patente. No caso particular da M10, dado que o período de modulação é de 1000 Å, distingue-se com relativa facilidade as diferentes bicamadas individuais. Na figura 3.13, e para a mesma amostra M10, podemos observar a morfologia superficial do revestimento de TiN/ZrN.



**fig. 3.11** - Secção de corte da multicamada M10 de TiN/ZrN.



**fig. 3.12** - Secção de corte da multicamada M30 de TiN/ZrN.



**fig. 3.13** - Morfologia superficial do revestimento de TiN/ZrN (amostra M10).

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS MULTICAMADAS DE TiN/ZrN

### 4.1 - DIFRACÇÃO DE RAIOS-X (XRD)

#### 4.1.1 - Baixos Ângulos

Os espectros de difracção por raios-X em regime de baixos ângulos ( $2\theta < 15^\circ$ ) foram realizados com o difractómetro Siemens D5000 instalado no IFIMUP (Porto). Na tabela 4.1 seguinte estão apresentadas as condições experimentais de difracção em baixos ângulos:

**tabela 4.1** - Condições experimentais de difracção em baixos ângulos.

gerador	3 kW, 20-55 kV, 5-60 mA
radiação	CuK $_{\alpha}$ - $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
resolução	0.002°
slit receptora	0.1 mm
modo $\theta$ - $2\theta$	$0.5^\circ \leq 2\theta \leq 8.0^\circ$
tempo de integração	30 s
intervalo $\Delta\theta$	0.008°
$2\theta_{\text{monocromador}}$	69.411°

Como já foi referido no Capítulo 1 - secção 1.6.3, realizaram-se multicamadas através de dois métodos: estático e rotação. Dentro do método estático, produziram-se 3 séries de amostras, cada série constituída por 5 ou 6 amostras em que o período de modulação mantém-se aproximadamente constante variando-se apenas o número de bicamadas. Essas séries designam-se por Série 1, 2 e 3.

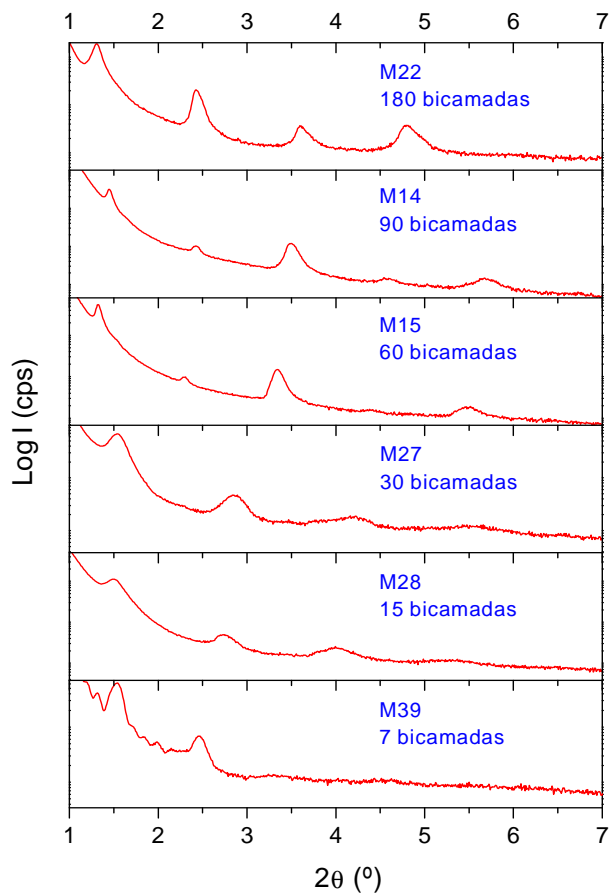
Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 estão expostos os espectros de difracção de raios-X em regime de baixos ângulos realizados para as três séries de amostras consideradas, crescidas pelo método estático. Analogamente, na figura 4.4 estão os correspondentes às amostras crescidas por rotação. Na tabela 4.2 está patente, para além de alguns parâmetros relativos à

deposição das amostras, os resultados estruturais provenientes da análise destes espectros. O período de modulação ( $\Lambda_{\theta\downarrow}$ ) foi determinado através da expressão corrigida para a Lei de Bragg (Eq. 2.38). Observando-se a referida tabela é possível também descrever qual a última ordem de refração para a qual é ainda possível registrar-se picos de Bragg nos espectros de difração em baixos ângulos.

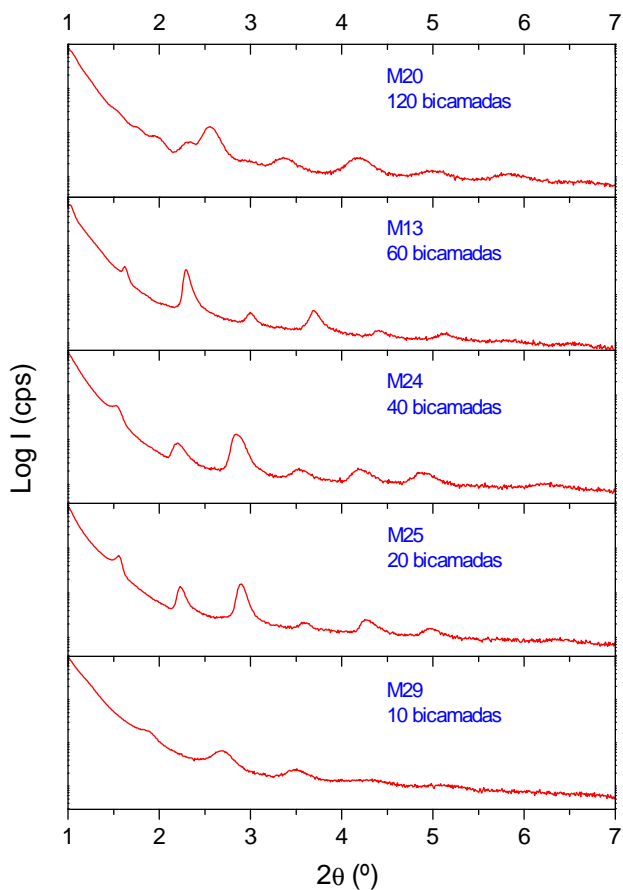
**tabela 4.2** - Resultados experimentais da análise em XRD baixos ângulos ( $\theta\downarrow$ ) relativos às multicamadas de TiN/ZrN crescidas pelo método estático (Série 1, 2 e 3) e por rotação. Nesta tabela está também registado o tempo total de deposição (em horas ou minutos), o número de bicamadas que constitui a multicamada, a última ordem para a qual é ainda visível um pico de Bragg nos espectros de XRD em  $\theta\downarrow$  e o período de modulação ( $\Lambda_{\theta\downarrow}$ ) determinado pela análise dos espectros de  $\theta\downarrow$ .

série	amostra	tempo deposição	nº de bicamadas	ultima ordem	$\Lambda_{\theta\downarrow}$ (Å)
1	M22	3 h	180	4	77.1 ± 0.2
	M14	1.5 h	90	5	83.4 ± 0.5
	M15	1 h	60	5	81.7 ± 0.9
	M27	30 min.	30	5	84.9 ± 12.5
	M28	15 min.	15	5	88.5 ± 11.1
	M39	7 min.	7	4	86.5 ± 11.3
2	M20	3 h	120	8	124.1 ± 7.5
	M13	1.5 h	60	8	123.5 ± 0.7
	M24	1 h	40	6	128.8 ± 0.7
	M25	30 min.	20	6	126.3 ± 0.5
	M29	15 min.	10	6	131.6 ± 13.6
3	M31	3 h	90	10	171.6 ± 7.2
	M36	1 h	30	-	-
	M33	30 min.	15	8	161.7 ± 0.8
	M35	16 min.	8	6	174.0 ± 11.5
	M37	8 min.	4	6	185.9 ± 5.0
rotação	M16	período= 85s	127	7	115.1 ± 0.5
	M21	período= 52s	277	3	74.1
	M18	período= 45s	193	2	57.3

**fig. 4.1** - Espectros de difracção em raios-X em baixos ângulos para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN da Série 1, com períodos ~85 Å. Para cada espectro está mencionado o número de bicamadas.

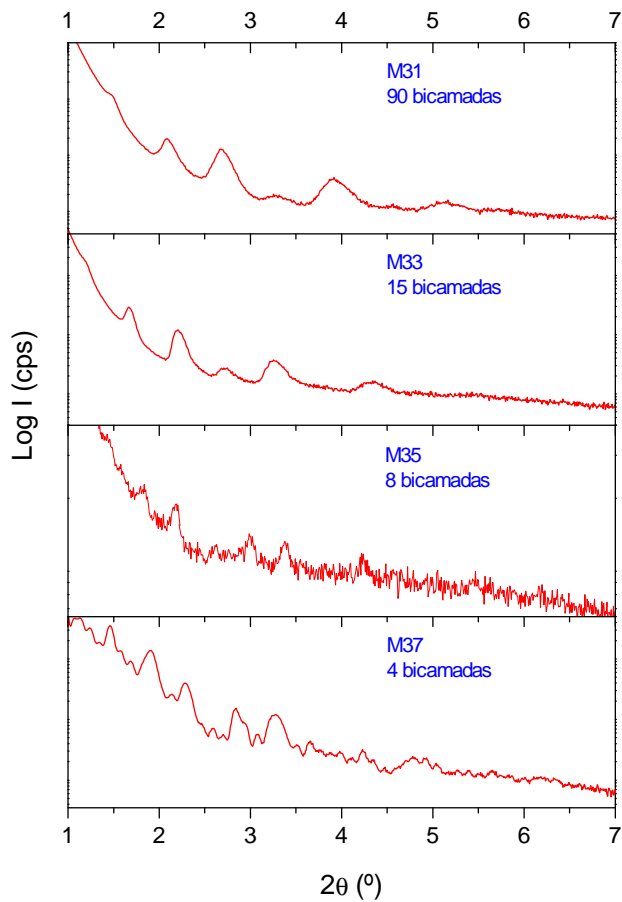


**fig. 4.2** - Espectros de difracção em raios-X em baixos ângulos para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN da Série 2, com períodos ~125 Å. Para cada espectro está mencionado o número de bicamadas.

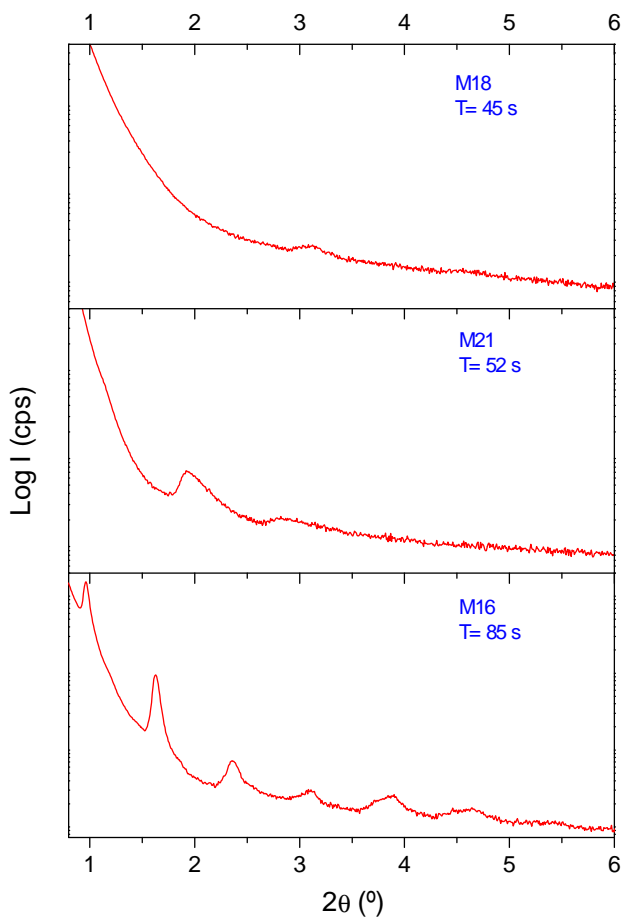




**fig. 4.3** - Espectros de difracção em raios-X em baixos ângulos para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN da Série 3, com períodos  $\sim 170$  Å. Para cada espectro está mencionado o número de bicamadas.



**fig. 4.4** - Espectros de difracção em raios-X em baixos ângulos para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN de rotação. Para cada espectro está mencionado o número de bicamadas e o período do ciclo de rotação.



#### **4.1.2 - Discussão dos Resultados Obtidos em Baixos Ângulos**

Ao analisarmos os espectros de XRD em baixos ângulos para as multicamadas da Série 1 (figura 4.1), há medida que os filmes se tornam mais espessos (aumenta o nº de bicamadas) regista-se um desvio para maiores ângulos dos picos de Bragg. A este desvio está associado uma diminuição do período de modulação com o aumento da espessura; conforme se pode ver na tabela 4.2. Este comportamento deve-se possivelmente a um problema de fabricação das multicamadas. Nesta série de amostras, e para o caso particular da amostra M39, é possível distinguir os picos de Keissing. Dado que esta amostra só possui 7 bicamadas de TiN/ZrN deviam-se observar 5 picos de Keissing, porém só se registam 4 bem definidos. Isto leva a crer que a rugosidade superficial das amostras não deve ser muito elevada, facultando a interferência coerente dos raios-X entre a superfície da amostra e a interface com o substrato. Contudo, a resolução dos picos poderia ser melhor, daí que se conclua que as interfaces sejam um pouco graduadas. No caso das amostras correspondentes à Série 2 (figura 4.2), os espectros são bastante parecidos (especialmente os referentes às amostras M24 e M25), demonstrando que se conseguiu uma ótima modulação química na sua produção. Já nas multicamadas da Série 3 (figura 4.3) houve alguma dificuldade em manter-se uma modulação química constante; por isso existem algumas diferenças nos espectros de baixos ângulos associados. No caso da amostra M37, como só possui 4 bicamadas, é possível identificar facilmente dois picos de Keissing relativamente bem definidos. Para períodos menores, e dado que o processo de deposição em rotação é caracterizado por um grau elevado de intermistura nas interfaces, existe uma atenuação crescente nos picos de Bragg.

No que toca às amostras crescidas por rotação, a figura 4.4 elucida o comportamento dos espectros de XRD em baixos ângulos para três amostras com diferentes períodos de rotação. Dado que o comprimento de coerência dos raios-X em baixos ângulos é muito grande, da ordem de vários períodos de modulação, quanto maior forem os períodos de modulação maior será a resolução dos picos de Bragg. O ideal é ter estruturas com períodos compreendidos entre 80 e 200 Å. A amostra M16 possui um período ~115 Å, daí que a resolução dos picos de reflexão de Bragg seja muito boa, e consequentemente asseguramos que a modulação química da multicamada também o seja.

Na maior parte das amostras, os espectros de raios-X em baixos ângulos possui ordens de reflexão de Bragg visíveis pelo menos até à quinta ordem, e em muitos casos a resolução permite observar picos de oitava e décima ordem. Este facto garante-nos que houve uma modulação química bastante coerente na produção destas estruturas em multicamadas.



### 4.1.3 - Altos Ângulos

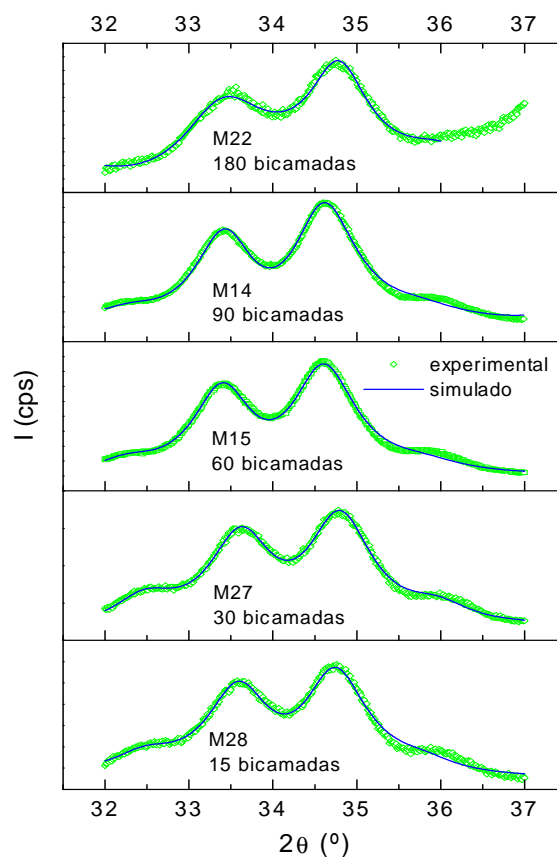
Para a realização dos espectros de difracção de raios-X em altos ângulos ( $2\theta > 15^\circ$ ) utilizou-se o difractómetro Philips PW1710 instalado no Departamento das Ciências da Terra da Universidade do Minho. Na tabela 4.3 encontram-se mencionados os detalhes experimentais correspondentes a esta técnica.

**tabela 4.3** - Condições experimentais de difracção por raios-X em altos ângulos.

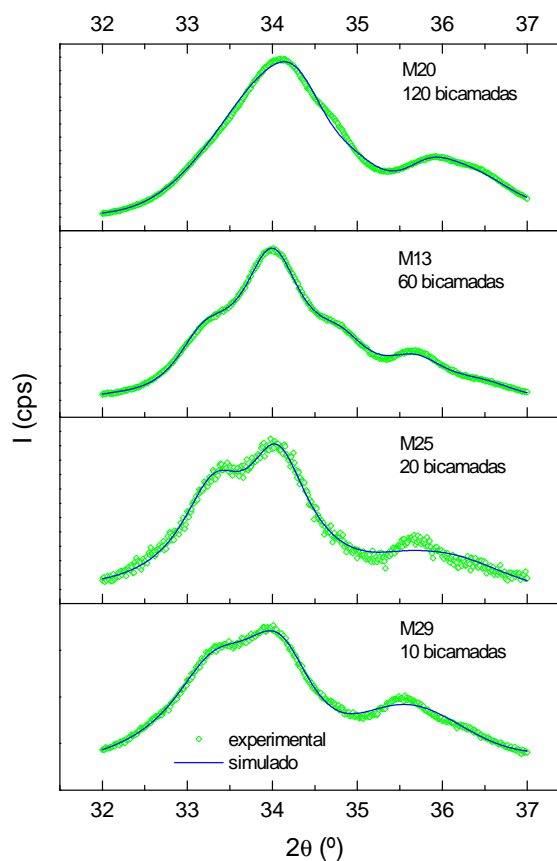
gerador	40 kV, 30 mA
radiação	$\text{CuK}_\alpha - \lambda = 1.54184 \text{ \AA}$
resolução	$0.002^\circ$
slit de divergência	automática
slit receptora	0.2 mm
modo $\theta$ - $2\theta$	$10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$
comprimento irradiado	12 mm
tempo de integração	30 s
intervalo $\Delta\theta$	$0.01^\circ$
$2\theta_{\text{monocromador}}$	$69.411^\circ$

Nas figuras 4.5, 4.6 e 4.7 encontram-se espectros experimentais de difracção em altos ângulos e as correspondentes simulações, relativos às três séries de amostras em multicamadas de TiN/ZrN crescidas pelo método estático. Na figura 4.8 encontram-se conjuntos de espectros experimentais e simulados referentes às amostras crescidas por rotação.

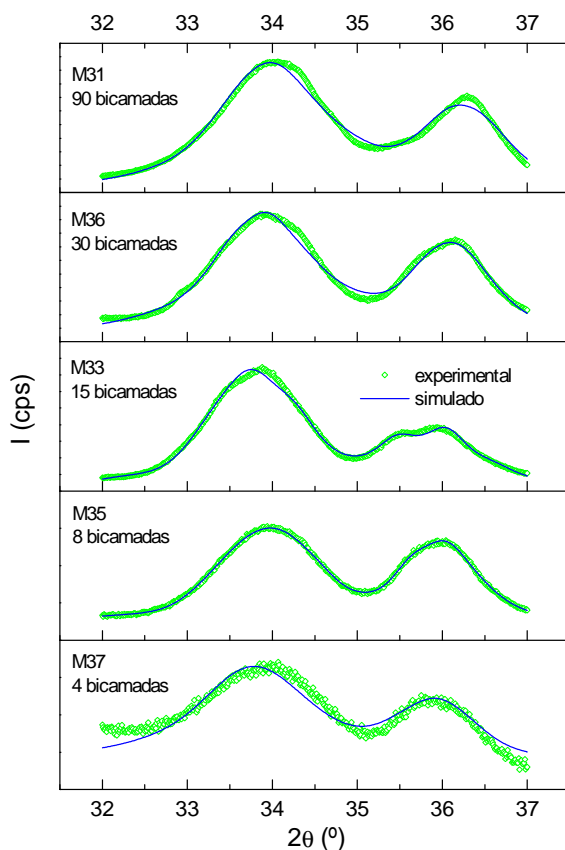
**fig. 4.5** - Espectros de difracção em raios-X em altos ângulos para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN da Série 1, com períodos  $\sim 85$  Å. Para cada espectro está mencionado o número de bicamadas.



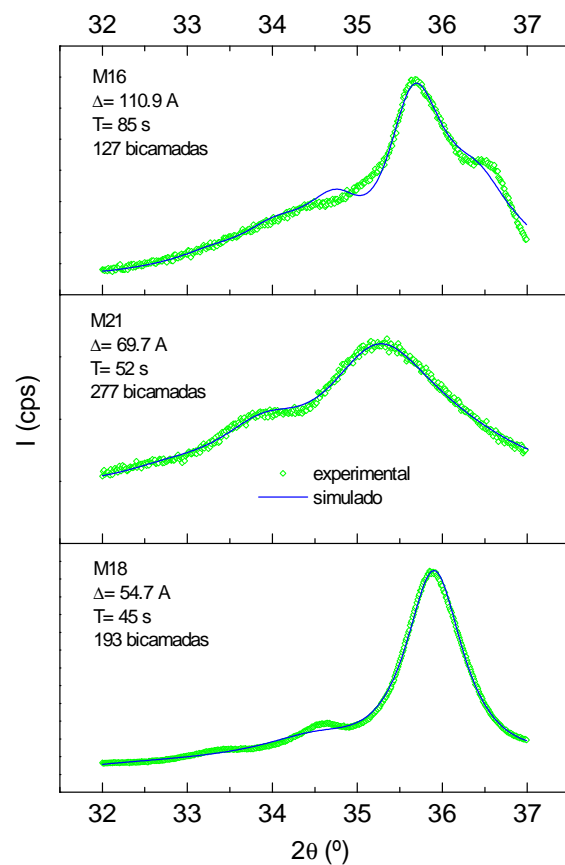
**fig. 4.6** - Espectros de difracção em raios-X em altos ângulos para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN da Série 2, com períodos  $\sim 125$  Å. Para cada espectro está mencionado o número de bicamadas.



**fig. 4.7** - Espectros de difracção em raios-X em altos ângulos para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN da Série 3, com períodos  $\sim 170$  Å. Para cada espectro está mencionado o número de bicamadas.



**fig. 4.8** - Espectros de difracção em raios-X em altos ângulos para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN crescidas por rotação. Para cada espectro está mencionado o número de bicamadas, período do ciclo de rotação e período de modulação.



Observando a tabela 4.4 podemos compreender o comportamento do número de planos atômicos dentro de uma monocamada de TiN ou ZrN, para um determinado período de modulação, com o incremento do número de bicamadas (e conseqüente espessura) do material. Adicionalmente e analogamente, regista-se a evolução da relaxação/contracção relativa ao parâmetro de rede  $d$  correspondente ao TiN e ZrN. Também é possível comparar o período de modulação obtido pela análise dos picos satélites ( $\Lambda_{\text{sat}}$ ) em redor da direcção preferencial de crescimento da multicamada e o obtido por simulação dos espectros experimentais de difracção por raios-X em regime de altos ângulos ( $\Lambda_{\theta\uparrow}$ ).

**tabela 4.4 - Resultados calculados (simulados) referentes à análise em XRD altos ângulos ( $\theta\uparrow$ ) correspondentes às multicamadas de TiN/ZrN crescidas pelo método estático (Série 1, 2 e 3) e por rotação.** Nesta tabela está também registado o número de planos atômicos (N) de TiN e ZrN, a evolução da relaxação/contracção relativa à distância interplanar  $d$ , a distância entre planos atômicos de material diferente na interface ( $d_{\text{int}}$ ), e o período de modulação obtido pela análise dos picos satélites ( $\Lambda_{\text{sat}}$ ) e por simulação em altos ângulos ( $\Lambda_{\theta\uparrow}$ ).

série	amostra	nº de bicamadas	N <sub>TiN</sub>	N <sub>ZrN</sub>	d <sub>TiN</sub> (Å)	d <sub>ZrN</sub> (Å)	d <sub>int</sub> (Å)	$\Lambda_{\text{sat}}$ (Å)	$\Lambda_{\theta\uparrow}$ (Å)
1	M22	180	11.4	16.9	2.4562	2.6415	2.5272	88.8	72.9
	M14	90	13.9	17.7	2.4473	2.6452	2.5919	84.0	82.0
	M15	60	12.5	18.0	2.4318	2.6455	2.5101	81.8	79.1
	M27	30	12.1	18.6	2.4310	2.6446	2.7117	76.8	79.4
	M28	15	10.7	21.0	2.4497	2.6514	2.7242	76.01	81.8
2	M20	120	18.5	23.8	2.4464	2.6455	2.6940	97.2	108.4
	M13	60	16.1	26.2	2.4888	2.6430	2.1091	112.2	109.0
	M25	20	19.4	30.1	2.4926	2.6475	1.9260	130.3	127.7
	M29	10	15.9	25.4	2.4715	2.6644	2.9142	121.8	106.2
	M38	5	16.6	29.6	2.4275	2.6632	2.7197	118.4	116.9
3	M31	90	33.8	38.5	2.4605	2.6430	2.1766	-	185.2
	M36	30	40.6	39.0	2.4798	2.6416	2.1009	-	204.9
	M33	15	28.0	34.3	2.4881	2.6525	2.0241	-	160.1
	M35	8	39.8	31.3	2.4870	2.6440	2.0641	-	181.9
	M37	4	28.7	36.7	2.4918	2.6485	1.7550	-	168.9
rotação	M16	127	26.0	19.0	2.4706	2.6030	1.9278	119.1	110.9
	M21	277	14.8	12.6	2.4769	2.6708	2.8329	70.9	69.7
	M18	193	12.1	9.7	2.4527	2.6381	2.4626	56.0	54.7

**tabela 4.5** - Resultados calculados (simulados) referentes à análise da rugosidade intercamadas discreta ( $\sigma_N$ ) e contínua ( $\sigma_d$ ), rugosidade interatômica nas interfaces ( $\sigma_{int}$ ), para além de rugosidade interfacial total ( $\sigma_{total}$ ).

série	amostra	nº de bicamadas	$\sigma_N^{TiN}$	$\sigma_N^{ZrN}$	$\sigma_d^{TiN}$ (Å)	$\sigma_d^{ZrN}$ (Å)	$\sigma_{int}$ (Å)	$\sigma_{total}$ (Å)
1	M22	180	4.1	1.6	0.23	0.03	0.04	10.9
	M14	90	0.7	3.8	0.10	0.20	0.03	10.2
	M15	60	0.3	3.4	0.12	0.19	0.16	9.0
	M27	30	1.3	1.8	0.13	0.18	0.20	5.7
	M28	15	1.3	1.0	0.11	0.18	0.12	4.1
2	M20	120	6.6	6.3	0.06	0.09	0.17	23.2
	M13	60	1.5	2.2	0.11	0.14	0.45	6.9
	M25	20	1.7	5.7	0.11	0.17	0.36	15.7
	M29	10	3.4	11.4	0.03	0.19	0.21	31.5
	M38	5	5.1	1.7	0.09	0.35	0.26	13.2
3	M31	90	5.9	3.6	0.11	0.18	0.17	17.4
	M36	30	3.4	3.2	0.13	0.17	0.33	11.9
	M33	15	4.9	1.0	0.13	0.14	0.21	12.5
	M35	8	9.4	5.0	0.09	0.12	0.27	26.9
	M37	4	9.4	4.5	0.04	0.19	0.18	26.3
rotação	M16	127	3.5	1.5	0.04	0.11	0.61	9.5
	M21	277	1.3	4.0	0.14	0.17	0.47	11.2
	M18	193	5.9	1.7	0.01	0.02	0.30	15.2

Analisando a tabela 4.5 ficamos ao corrente da evolução da rugosidade discreta intercamadas ( $\sigma_N$ ), calculada através das simulações dos espectros de difracção em altos ângulos, quer para o TiN quer para o ZrN. Esta rugosidade está relacionada com a largura das distribuições do números de planos atômicos por camada individual de TiN ou ZrN. A referida desordem estrutural é originada pelo desajuste entre os materiais que compõem as camadas. Na mesma tabela descrutina-se a flutuação contínua calculada que existe em torno das distâncias entre planos atômicos ( $d_{TiN}$  e  $d_{ZrN}$ ) de cada material. Adicionalmente, a referida tabela contém informação acerca do cálculo da largura da distribuição da distância entre planos diferentes na interface ( $\sigma_{int}$ ).

#### 4.1.4 - Discussão Acerca dos Parâmetros Estruturais Obtidos Pela Simulação

Na figura 4.5 está registado a evolução dos espectros de XRD em altos ângulos e respectivas simulações para as amostras da Série 1, em função do número de bicamadas. A direcção de crescimento preferencial é a segundo (111), posicionando-se o pico central associado a esta orientação em  $2\theta \approx 34.6^\circ$ . Em redor deste pico central observam-se picos satélites de primeira ordem, sendo o do lado esquerdo o mais intenso. A existência destes picos satélites revela que a modulação química das multicamadas é boa. Quando os picos são bem definidos, é indicativo que a multicamada possui uma boa cristalinidade. A ausência de picos satélites de ordem superior a um deve-se essencialmente à existência de alguma desordem intercamadas. A direcção de crescimento de um filme composto só por ZrN, segundo (111), está identificada por  $2\theta \approx 33.9^\circ$ . Analogamente, a correspondente a um filme composto somente por TiN é em  $2\theta \approx 36.7^\circ$ ; também segundo (111). O pico central da multicamada segundo (111) está entre estes dois valores, deslocando-se para o lado correspondente à maior fracção de percentagem atómica de TiN ou ZrN na modulação química da multicamada de TiN/ZrN. Se a desordem intercamadas de um dos materiais é bastante superior à do outro, então os picos satélites do segundo serão menos definidos [34].

Com esta explanação, e observando as tabelas 4.4 e 4.5, compreende-se porque o pico central da multicamada está mais próximo da posição do pico de ZrN;  $N_{ZrN} > N_{TiN}$ , logo o ZrN domina na modulação química da multicamada. Adicionalmente, dado que  $\sigma_{ZrN} > \sigma_{TiN}$ , o pico satélite de ordem um está mais bem resolvido do lado esquerdo (lado do ZrN). No caso particular das amostras M27 e M28, como a desordem intercamadas é menor, é possível registar uma ligeira melhoria na resolução dos picos satélites. Apesar da desordem ser pequena neste ultimo caso, é o suficiente para que não de discriminem picos satélites de ordem superior a um.

Ao debruçarmo-nos sobre os gráficos de XRD em altos ângulos, e simulações dos mesmos, correspondentes às amostras da Série 2, patentes na figura 4.6, conclui-se que a direcção de crescimento preferencial da multicamada é segundo (111), posicionando-se este pico central em  $2\theta \approx 34.0^\circ$ . Este pico central está novamente muito perto da direcção (111) do ZrN, daí que este material domine de novo a modulação da multicamada; na tabela 4.4 confirma-se que  $N_{ZrN} > N_{TiN}$ . Nas amostras M25 e M29, e dado que a rugosidade discreta associada à desordem intercamadas de ZrN é maior do que a correspondente a TiN ( $\sigma_{ZrN} > \sigma_{TiN}$ , ver tabela 4.5), os picos satélites do lado esquerdo pico central estão mais bem definidos.

Adicionalmente, ao compararmos os gráficos correspondentes às amostras M20 e M13, verificamos que a desordem intercadas na primeira é muito maior do que na segunda, daí que os picos satélites de ordem um estejam melhor resolvidos na segunda amostra.

Em relação às amostras da Série 3, dado que os períodos de modulação são demasiado grandes ( $\sim 180 \text{ \AA}$ ), i.e., tanto  $N_{\text{TiN}}$  como  $N_{\text{ZrN}}$  são muito elevados, implica que não é possível observar-se modulação oriunda da estrutura da multicamada nos espectros de XRD em altos ângulos; como se pode observar pela figura 4.7. Em contrapartida surgem picos isolados de TiN e ZrN, referentes às direcções de crescimento (111).

Na figura 4.8 estão ilustrados três gráficos de XRD em altos ângulos e respectivas simulações correspondentes a outras tantas amostras produzidas pelo método de rotação. No caso particular das amostras M16 e M21, verificam-se comportamentos opostos. Dado que  $\sigma_{\text{ZrN}} < \sigma_{\text{TiN}}$  na amostra M16, o pico satélite de ordem um só é resolvido no lado direito (lado do TiN). Na amostra M21, o inverso sucede. Já que  $\sigma_{\text{ZrN}} > \sigma_{\text{TiN}}$ , logo o pico satélite de ordem um só é resolvido no lado esquerdo (lado do ZrN). Nestas amostras crescidas por rotação, houve um crescimento privilegiado (não intencional) de TiN em relação ao ZrN. É por este facto que os picos associados à direcção de crescimento preferencial da multicamada estão mais próximos do pico do TiN; segundo (111).

Nas figuras 4.5 a 4.8 só se registam nos espectros de XRD modulações correspondentes à direcção preferencial (111). Porém, dado que estas estruturas são bastante policristalinas, há outras direcções de crescimento onde a modulação proveniente da multicamada está texturada; por exemplo a (200). Contudo, já que as intensidades destes picos de difracção são bastante menos intensos, dificultam a simulação dos mesmos. Convém dizer também que, durante a fabricação das amostras fez-se o possível para que as camadas de TiN e ZrN individualmente crescidas tivessem a mesma espessura. Porém, devido a flutuações nas taxas de deposição durante a deposição, houve naturalmente um favorecimento indesejado de crescimento de um dos materiais.

Na tabela 4.4 podemos comparar os períodos de modulação deduzidos a partir da posição dos picos satélites (Eq. 2.39) com os calculados pelo refinamento dos espectros de XRD em altos ângulos (Eq. 2.40). É notável a concordância atingida pelos dois métodos, o que levanta um certo optimismo e confiança relativamente à maneira como se simularam os espectros experimentais de XRD. Adicionalmente, ao compararmos estes períodos com os determinados pela análise dos espectros de XRD em baixos ângulos (Eq. 2.38), conclui-se que a concordância mantém-se em quase todos os casos.

Já se abordou o facto que a rugosidade interfacial existente nestas multicamadas é um factor deveras relevante. Ao analisarmos a tabela 4.5, e no caso particular das amostras da Série 1, regista-se que a rugosidade aumenta com o número de bicamadas das amostras; variando entre  $\sim 4$  e  $\sim 11$  Å. Esperava-se que isto sucedesse dado que o crescimento destas estruturas é na forma de grãos, ou ilhas tridimensionais. É bastante difícil garantir antes da deposição um polimento final dos substratos de aço com uma rugosidade rms inferior a 200 Å. As primeiras camadas a serem crescidas amortecem este perfil ondulado, porém existe sempre uma determinada rugosidade remanescente do substrato que se torna cumulativa à medida que a multicamada se torna mais espessa.

Sabe-se também que existe um desenquadramento (“lattice mismatch”) entre as camadas diferentes de TiN e ZrN que são crescidas umas sobre as outras. Este desajuste estrutural origina tensões mecânicas entre as camadas adjacentes, que também contribuem para o perfil ondulado das interfaces. Os valores da rugosidade rms expostos na tabela 4.5 foram calculados através do formalismo da equação 2.44.

Nas amostras da Série 3, o período de modulação é bastante elevado, bem como a incerteza no número de planos depositados por camada. A consequência disto é que nas outras multicamadas mais finas, para além da rugosidade induzida pelo substrato têm acrescido uma desordem intercamadas nas suas interfaces de tal ordem que os valores totais de rugosidade (rms) são da ordem de 26 Å.

Os valores da rugosidade contínua na interface, i.e., a incerteza na quantificação da diferença entre dois planos atômicos diferentes e adjacentes na interface, na maior parte dos casos, é comparada ao desajuste entre as duas distâncias interplanares do TiN e ZrN ( $\sim 0.2$  Å). Porém, nas amostras crescidas por rotação essa incerteza é relativamente maior devido à grande desordem intercamadas associadas a estas multicamadas.



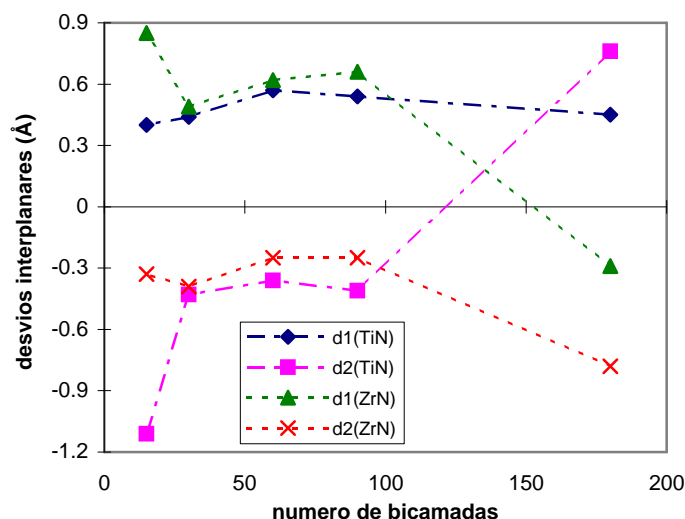
#### 4.1.5 - Discussão dos Resultados relativos à Desordem Intracamada

Na tabela 4.6 podemos estudar o comportamento dos perfis de deformação (relaxação / contracção) simulados, intrínsecos aos sucessivos planos atómicos que constituem uma camada. Esta análise de desordem intracamadas reside no facto que em geral existe sempre um ligeiro desenquadramento entre as redes dos materiais que compõem as camadas. Um sinal negativo referente a  $\Delta d$  significa que a distância vertical entre planos atómicos está contraída, inversamente, um sinal positivo é indício de uma possível relaxação nesse parâmetro de rede  $d$ . O valor do parâmetro  $\alpha$  que controla o cálculo da distância entre planos atómicos no interior de uma camada de TiN ou ZrN foi fixo em 0.55 para todas as simulações.

**tabela 4.6** - Resultados calculados (simulados) referentes à análise da desordem intracamadas.  $\Delta d_1$  representa o perfil de deformação médio (relaxação ou contracção) existente na primeira camada de átomos de ZrN ou TiN a ser crescida, enquanto que  $\Delta d_2$  refere-se à camada análoga superior.

série	amostra	nº de bicamadas	$\Delta d_1^{\text{TiN}}$ (Å)	$\Delta d_2^{\text{TiN}}$ (Å)	$\Delta d_1^{\text{ZrN}}$ (Å)	$\Delta d_2^{\text{ZrN}}$ (Å)
	M22	180	0.45	0.76	-0.29	-0.78
	M14	90	0.54	-0.41	0.66	-0.25
1	M15	60	0.57	-0.36	0.62	-0.25
	M27	30	0.44	-0.43	0.49	-0.39
	M28	15	0.40	-1.11	0.85	-0.33

Os valores apresentados na tabela 4.6 foram extraídos através da simulação dos espectros experimentais de XRD em altos ângulos, e baseados no formalismo descrito pela Eq. 2.43. A figura 4.9 ilustra bem o comportamento registado na deformação imposta pelas tensões mecânicas às distâncias interplanares em ambos os materiais, para a Série 1 das amostras crescidas pelo método estático.



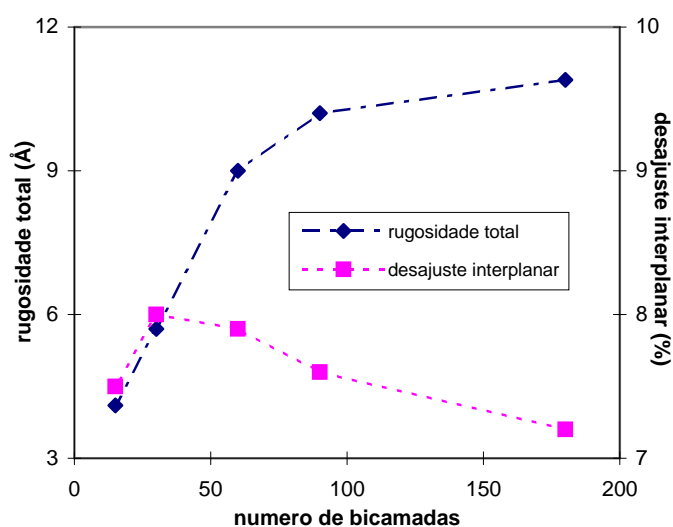
**fig. 4.9** - Perfil de deformação associado aos desvios interplanares em função do número de bicamadas; para a Série 1 das amostras crescidas pelo método estático.

Ao observarmos a figura 4.9 e tabela 4.6 para a Série 1, e tendo em conta que o primeiro plano atômico a ser crescido é relativo a ZrN, este plano encontra-se relaxado; por vezes exageradamente até cerca de 0.85 Å. Inversamente, o último plano a ser crescido numa camada de ZrN encontra-se contraído, normalmente cerca de 0.3 Å. Dado que o primeiro plano de TiN a ser crescido é em cima do último plano de ZrN que se encontra contraído, a tendência deste plano de TiN é a de relaxar (cerca de 0.5 Å) de modo a que se ajuste à rede de ZrN. Finalmente, o plano atômico superior de TiN encontra-se contraído até cerca de 0.8 Å, preferencialmente de modo a acomodar o subsequente primeiro plano atômico de ZrN, que se encontra relaxado. Repetindo-se este processo pela espessura total das multicamadas. Este fenómeno foi registado pela simulação dos espectros de XRD em altos ângulos para as amostras da Série 1, crescidas pelo método estático. Este característico perfil de deformação das distâncias interplanares permite o ajustamento dos planos atômicos de TiN sobre os de ZrN, sendo o recíproco também verdadeiro.

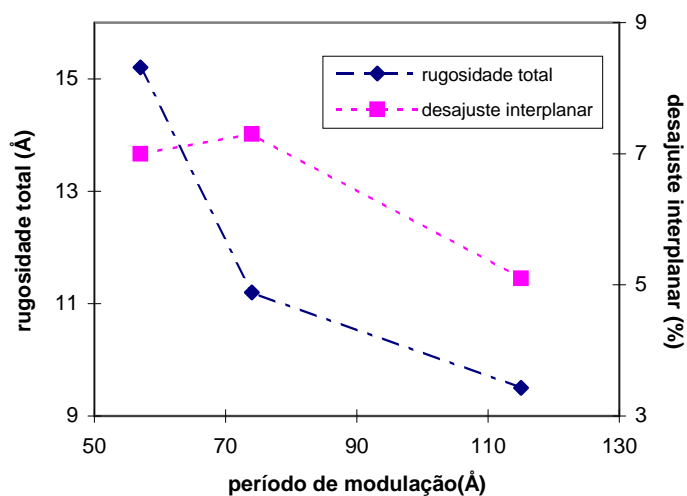
Quando esta análise é alargada à evolução da espessura total do filme, conclui-se que os últimos planos atômicos de TiN a serem crescidos tendem a relaxar mais consoante o incremento do número de bicamadas. A evolução das distâncias interplanares expostas na tabela 4.6 ilustram este comportamento. Dado que as distâncias interplanares do ZrN mantêm-se aproximadamente constantes consoante a evolução da espessura dos filmes, este facto sugere que estes planos não são muito afectados pelas tensões mecânicas existentes em planos adjacentes. Com base nisto e nos valores das distâncias das interfaces expostas na tabela 4.4,

acreditamos que existe um mecanismo de constrangimento que envolve a deformação dos planos atômicos de TiN e as distâncias das interfaces. A interface tende a reagir do modo oposto à maneira como os últimos planos de TiN se encontram deformados, de modo a ajustarem-se melhor ambas as redes, amortecendo ao mesmo tempo o perfil ondulado das interfaces.

A figura 4.10 representa a variação da rugosidade total (rms) e desajuste interplanar (“lattice mismatch”) em função do número de bicamadas para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN correspondentes à Série 1, crescidas pelo método estático.



**fig. 4.10** - Variação da rugosidade total (rms) e desajuste interplanar (“lattice mismatch”) em função do número de bicamadas; para a Série 1 das amostras crescidas pelo método estático.



**fig. 4.11** - Variação da rugosidade total (rms) e desajuste interplanar (“lattice mismatch”) em função do período de modulação; para as amostras crescidas pelo método de rotação.

A figura 4.11 representa a variação da rugosidade total (rms) e desajuste interplanar (“lattice mismatch”) em função do período de modulação para as amostras crescidas pelo método de rotação. O desajuste interplanar é maior nas amostras crescidas pelo método estático (~8 %) do que nas crescidas por rotação (entre ~5 e ~7 %).

Um facto curioso é relativo ao comportamento da rugosidade total (rms) por parte das amostras crescidas pelo método de rotação. Contrariamente ao previsível, a rugosidade rms diminui com o aumento do período de modulação. Como os substratos estão em movimentação contínua de rotação, há uma maior mobilidade, e conseqüente intermistura, das espécies depositadas. Este contributo vai atenuar o efeito de máscara durante o processo de fabrico das multicamadas, permitindo ao mesmo tempo que a rugosidade cumulativa proveniente do substrato seja parcialmente atenuada; contrariamente ao que sucede nas amostras crescidas pelo método estático.

## 4.2 - RETRODISPERSÃO DE RUTHERFORD

### 4.2.1 - Resultados Experimentais de RBS

As medidas de composição, perfis de concentração em profundidade, espessura média das monocamadas individuais e respectivas interfaces foram determinadas simulando-se os espectros experimentais de retrodispersão de Rutherford.

Os iões usados neste tipo de análise são acelerados a partir da alta voltagem gerada por um acelerador do tipo Van Der Graaf, sendo posteriormente focados e colimados após 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 com respeito à sua energia por meio de um detector de barreira de superfície, possuidor de uma resolução em energia de 14 keV, para ângulos de retrodispersão de 160°, na geometria de Cornell. Os sinais electrónicos resultantes são amplificados e seleccionados de acordo com a sua voltagem (i.e., energia) por um analisador multicanal. Na tabela 4.7 descritos as condições experimentais aliadas a esta técnica:

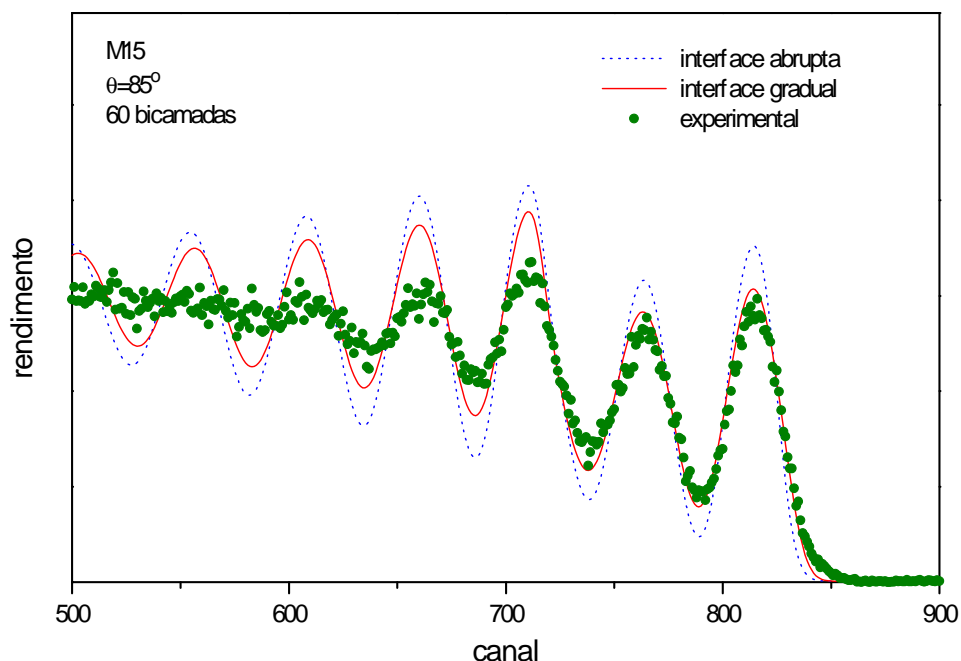
**tabela 4.7-** Condições experimentais dos testes de RBS realizados nas multicamadas de TiN/ZrN.

feixe utilizado	${}^4\text{He}^+$ de 2 MeV
intensidade de corrente	$\approx 2$ nA
resolução do detector	14 keV (160°)
largura do feixe	0.2×0.6 mm
distância amostra-detector	75 mm

Utilizaram-se as densidades de  $1.06 \times 10^{23}$  at/cm<sup>3</sup> (5.43 g/cm<sup>3</sup>) para o TiN e  $8.41 \times 10^{22}$  at/cm<sup>3</sup> (7.35 g/cm<sup>3</sup>) no caso do ZrN. O equipamento de RBS considerado está instalado no ITN de Sacavém. O programa de simulação utilizado foi o RUMP [72].

A figura 4.12 mostra o espectro de RBS obtido com a amostra M15 para uma inclinação de 85° relativamente à superfície normal do filme. A linha a tracejado corresponde à simulação elaborada com o programa RUMP, considerando interfaces abruptas entre as camadas de TiN e ZrN. Em virtude da simulação não ser satisfatória, foi necessário considerar uma zona de transição entre as 2 camadas de material diferente caracterizada por uma

variação gradual da composição. Esta última simulação encontra-se na mesma figura 4.12, desta vez ilustrada por uma linha contínua.

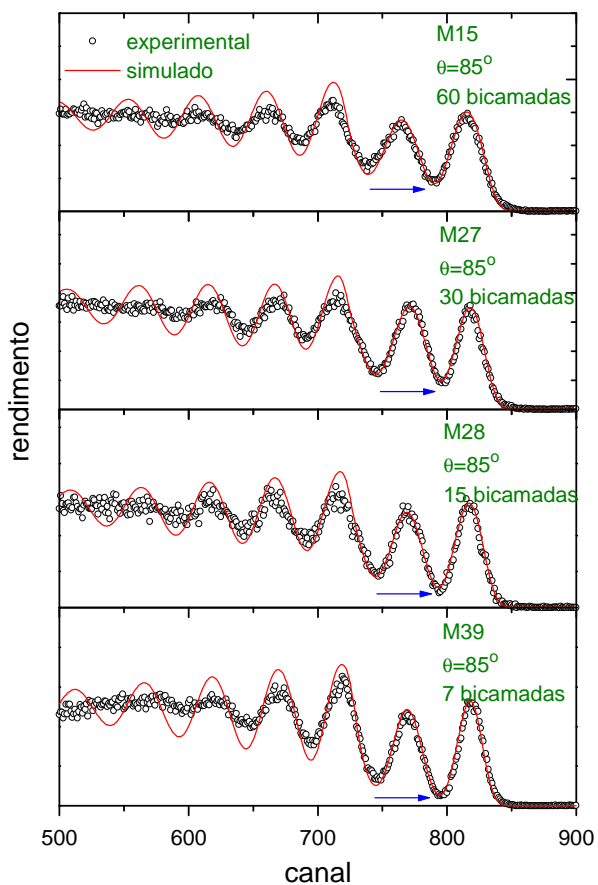


**fig. 4.12** - Espectro de RBS para a multicamada de TiN/ZrN correspondente à amostra M15. Associado aos pontos experimentais estão duas simulações elaboradas para o caso ideal de interfaces abruptas (linha tracejada) e o caso real relativo a interfaces com variação gradual da composição (linha contínua).

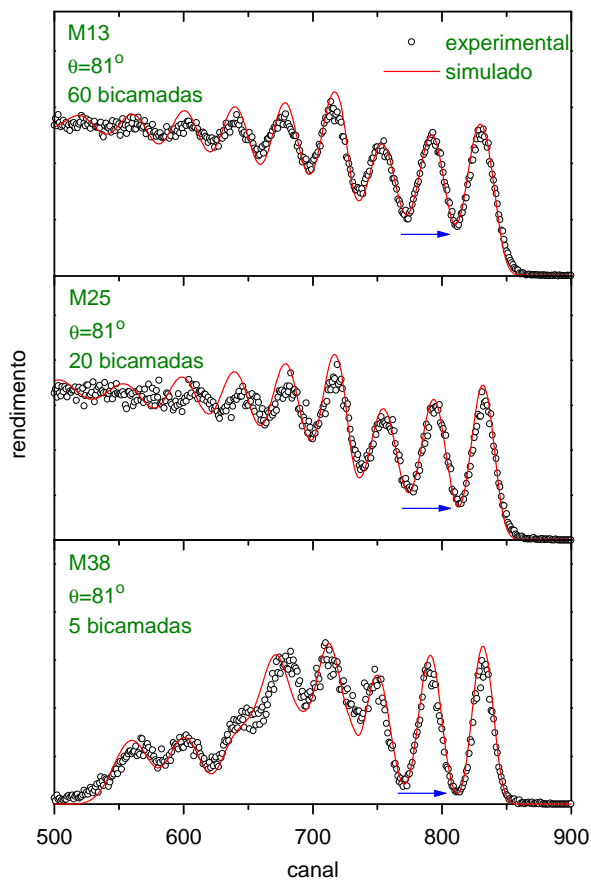
Nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15 estão representados os gráficos correspondentes aos espectros de retrodispersão de Rutherford realizados sobre as três séries de multicamadas de TiN/ZrN. Lembra-se que dentro de cada série de amostras o período de modulação é aproximadamente constante, variando-se apenas a espessura da amostra; permitindo deste modo a análise dos espectros em função do número de bicamadas de TiN/ZrN. Para cada espectro, inclui-se a respectiva simulação pelo programa RUMP bem como o ângulo entre a normal à superfície da amostra e o feixe incidente. Em todas multicamadas, a primeira camada a crescer foi a de ZrN, e conseqüentemente a última foi a de TiN. Este último facto é visível nos espectros de RBS. Assim, é possível verificar o valor mínimo do rendimento na região dos espectros entre os sinais de Zr correspondentes à primeira e segunda camada de ZrN (ver seta horizontal). Esta evolução indica que a largura da região de transição aumenta com o número de bicamadas. Os valores da largura dessa região de transição (espessura correspondente a uma variação de 12% até 88%) estão representados na figura 4.16. É visível

um aumento dessa distância interfacial com o incremento do número de bicamadas de TiN/ZrN.

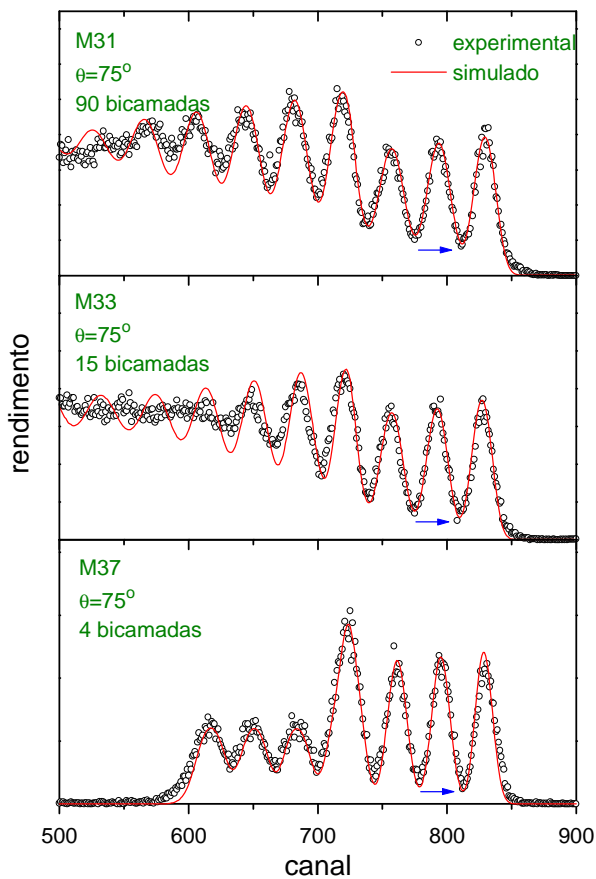
**fig. 4.13** - Espectros experimentais de RBS e respectivas simulações para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN da Série 1. A inclinação da amostra em relação ao feixe incidente é de 85°.



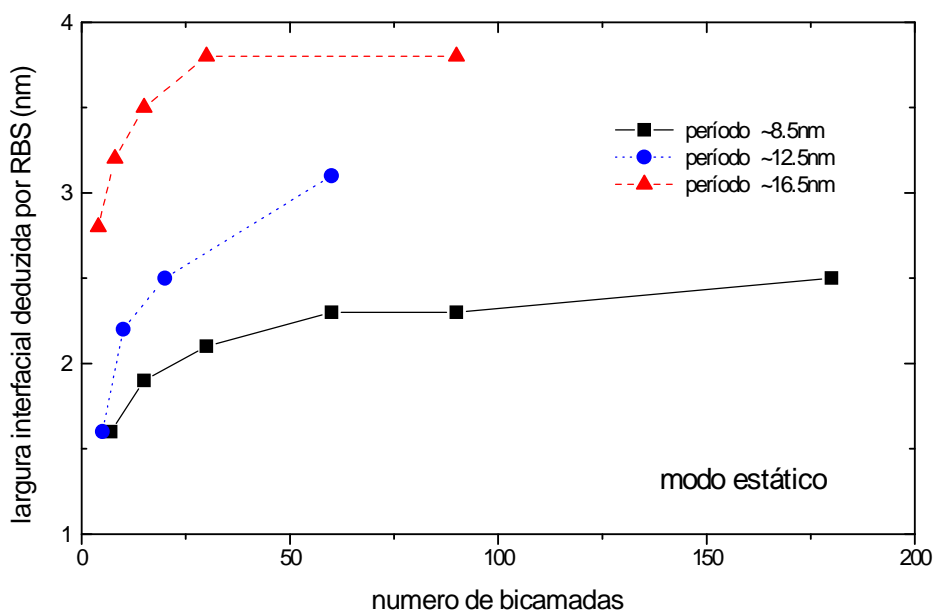
**fig. 4.14** - Espectros experimentais de RBS e respectivas simulações para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN da Série 2. A inclinação da amostra em relação ao feixe incidente é de 81°.



**fig. 4.15** - Espectros experimentais de RBS e respectivas simulações para as amostras em multicamadas de TiN/ZrN da série 3. A inclinação da amostra em relação ao feixe incidente é de 75°.







**fig. 4.16** - Variação da distância interfacial, deduzida pela análise e simulação dos espectros experimentais de RBS, com o número de bicamadas; correspondente às multicamadas de TiN/ZrN das 3 séries de amostras produzidas.

A tabela 4.8 apresenta os valores obtidos através da técnica de RBS para as espessuras das monocamadas individuais, períodos das bicamadas e distâncias das interfaces. Na mesma tabela encontram-se os valores referentes ao período da bicamada deduzido através dos espectros de difracção de raios-X de baixos ângulos e simulação dos correspondentes espectros em altos ângulos. Deste modo é possível realizar uma análise comparativa mais cómoda entre estas técnicas de caracterização estrutural.

**tabela 4.8** - Resultados experimentais obtidos através de RBS para os parâmetros estruturais mais significativos das multicamadas de TiN/ZrN. Nesta tabela está registado o valor correspondente ao período de modulação extrapolado por RBS ( $\Lambda_{RBS}$ ). Adicionalmente, podemos comparar a razão entre as espessuras de TiN e ZrN obtidas por RBS com as análogas extraídas por simulação dos espectros XRD em  $\theta^\uparrow$ .

série	amostra	nº de bicamadas	espessura		razão esp.		$\Lambda_{RBS}$ (Å)
			TiN (Å)	ZrN (Å)	TiN/ZrN (RBS)	TiN/ZrN (XRD- $\theta^\uparrow$ )	
1	M22	180	30	29	1.03	0.69	59
	M14	90	32	33	0.97	0.71	65
	M15	60	37	35	1.06	0.62	72
	M27	30	39	33	1.18	0.58	72
	M28	15	40	32	1.25	0.41	72
	M39	7	42	27	1.56	-	69
2	M20	120	-	-	-	0.73	-
	M13	60	45	48	0.94	0.60	93
	M25	20	58	45	1.29	0.64	103
	M29	10	65	52	1.25	0.52	117
	M38	5	61	39	1.56	0.45	100
3	M31	90	87	73	1.19	0.83	160
	M36	30	92	61	1.51	0.98	153
	M33	15	86	68	1.26	0.78	154
	M35	8	100	60	1.67	1.23	160
	M37	4	95	51	1.86	0.77	146

Na tabela 4.9 estão registados os valores obtidos para o período de modulação das multicamadas pela simulação dos espectros de RBS e, comparativamente, por refinamento dos espectros extraídos por difracção de raios-X em baixos e altos ângulos. No caso do regime de altos ângulos, para além da informação extrapolada pela acção da simulação dos espectros experimentais também consta o estudo elaborado em acerca do posicionamento dos picos satélites em torno da direcção de crescimento preferencial da multicamada de TiN/ZrN.

**tabela 4.9** - Comparação entre os resultados experimentais obtidos através de RBS para o período de modulação das multicamadas de TiN/ZrN com os correspondentes obtidos por XRD em regimes de baixos ( $\theta_{\downarrow}$ ) e altos ângulos ( $\theta_{\uparrow}$ ); no regime em  $\theta_{\uparrow}$  consta o período de modulação obtido por simulação ( $\Lambda_{\theta_{\downarrow}}$ ) e o referente à análise dos picos satélites em torno da direcção de crescimento preferencial da multicamada ( $\Lambda_{\text{sat}}$ ).

série	amostra	nº de bicamadas	$\Lambda_{\text{RBS}}$ (Å)	$\Lambda_{\theta_{\downarrow}}$ (Å)	$\Lambda_{\text{sat}}$ (Å)	$\Lambda_{\theta_{\uparrow}}$ (Å)
1	M22	180	59	77.1	88.8	72.9
	M14	90	65	83.4	84.0	82.0
	M15	60	72	81.7	81.8	79.1
	M27	30	72	84.9	76.8	79.4
	M28	15	72	88.5	76.01	81.8
	M39	7	69	86.5	75.8	-
2	M20	120	-	124.1	97.2	108.4
	M13	60	93	123.5	112.2	109.0
	M25	20	103	126.3	130.3	127.7
	M29	10	117	131.6	121.8	106.2
	M38	5	100	-	118.4	116.9
3	M31	90	160	171.6	-	185.2
	M36	30	153	-	-	204.9
	M33	15	154	161.7	-	160.1
	M35	8	160	174.0	-	181.9
	M37	4	146	185.9	-	168.9

As diferenças existentes entre os períodos de modulação obtidos pelas simulações dos espectros de RBS (programa RUMP) e os correspondentes às simulações dos espectros experimentais em altos ângulos (programa SUPREX), podem ser atribuídas aos valores utilizados para as densidades. De facto, na simulação dos espectros de RBS empregaram-se densidades volumétricas tabeladas (bulk) no cálculo das espessuras das camadas individuais. Aparentemente, as densidades reais são menores pelo facto das multicamadas de TiN/ZrN possuírem uma morfologia que cresce epitaxialmente em forma de colunas. Dado que existem irregularidades na estruturação destas colunas, nas fronteiras de grão destas existem falhas (buracos). Obviamente, este facto perfaz com que as densidades reais das camadas sejam menores e daí que os períodos correspondentes calculados por RBS devam ser maiores; comparáveis aos extraídos pelas simulações dos espectros de XRD em altos ângulos,

calculados e escritos na tabela 4.9. Por outro lado, as espessuras das camadas individuais de TiN e ZrN calculadas por RBS estão em desacordo com as correspondentes calculadas por XRD. Seria indispensável analisar algumas destas amostras em microscopia electrónica de transmissão (TEM) de modo a esclarecer estas diferenças.

Na tabela 4.10 podemos observar o comportamento da rugosidade nas multicamadas de TiN/ZrN. Deste modo pode-se constatar o crescimento da rugosidade (distância interfacial) com o aumento do número de bicamadas, para um determinado período de modulação. Comparativamente, podemos também encontrar registado na mencionada tabela os valores da rugosidade referentes aos valores extraídos pela simulação dos espectros experimentais de difracção por raios-X em altos ângulos.

**tabela 4.10** - Resultados experimentais obtidos através de RBS para os parâmetros de rugosidade mais significativos das multicamadas de TiN/ZrN. Nesta tabela podemos comparar o valor da largura total da interface extrapolada por RBS ( $\sigma_{RBS}$ ) com a rugosidade obtida por simulação dos espectros de XRD em altos ângulos ( $\sigma_{total}$  - secção 4.1.2).

série	amostra	nº de bicamadas	$\sigma_{RBS}$ (Å)	$\sigma_{total}$ (Å)
1	M22	180	25	10.9
	M14	90	23	10.2
	M15	60	23	9.0
	M27	30	21	5.7
	M28	15	19	4.1
	M39	7	16	-
2	M20	120	-	23.2
	M13	60	31	6.9
	M25	20	25	15.7
	M29	10	22	31.5
	M38	5	16	13.2
3	M31	90	38	17.4
	M36	30	38	11.9
	M33	15	35	12.5
	M35	8	32	26.9
	M37	4	28	26.3

#### **4.2.2 - Discussão Acerca dos Resultados de RBS**

Os valores obtidos para a rugosidade total interfacial pelas simulações dos espectros de RBS correspondem na verdade à largura das interfaces das camadas mais perto da superfície do filme. Sabe-se que perto da superfície, e devido ao carácter cumulativo da rugosidade interfacial, a rugosidade total deve ser maior do que nas camadas intermédias. Daí que estes valores sejam bastante maiores do que os correspondentes (na maioria dos casos) obtidos pelas simulações dos espectros de XRD em altos ângulos.

É preciso ter cautela quando se tenciona comparar a largura total da interface calculada por RBS ( $\sigma_{\text{RBS}}$ ) com a rugosidade determinada por XRD em altos ângulos ( $\sigma_{\text{total}}$ ). Principalmente porque, a rugosidade obtida na simulação dos espectros de raios-X em altos ângulos é uma rugosidade média restringida a um volume definido pelo tamanho do comprimento de coerência dos raios-X; na maior parte dos casos, este comprimento de coerência está correlacionado com a dimensão do grão. Esta rugosidade média corresponde à rugosidade rms calculada com base nos valores das larguras a meia altura das flutuações contínuas e discretas desenvolvidas nas interfaces e dentro das camadas individuais. Em condições ideais, sem rugosidade cumulativa, a distância da interface deduzida pelas simulações dos espectros de RBS ( $\sigma_{\text{RBS}}$ ) deve corresponder aproximadamente ao dobro do desvio padrão ( $\sigma_{\text{total}}$ ) extraído pelas simulações dos espectros de XRD em altos ângulos.

## **CAPÍTULO 5 - RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DAS MULTICAMADAS DE TiN/ZrN**

### **5.1 - TESTES DE ADESÃO**

Os testes de aderência foram realizados com o “scratch tester” do Departamento de Física da Universidade do Minho. É do tipo Sebastian Five-A pertencente à Quad Group (E.U.A); este equipamento está exposto na figura. 5.1. Na tabela 5.1 consta resumidamente as condições experimentais seleccionadas para a realização dos vários testes de aderência.



**fig. 5.1** - Montagem experimental para o teste de aderência dos revestimentos.

**tabela 5.1** - Condições experimentais do teste de aderência.

raio da ponta hemisférica	0.2 mm
velocidade da ponta deslizante	0.01 cm/s
taxa de aplicação de carga	1.2 N/s

Na tabela 5.2 figuram os valores experimentais extraídos para a primeira ( $L_{c1}$ ) e segunda carga crítica ( $L_{c2}$ ). Para cada amostra menciona-se o número de testes realizados.

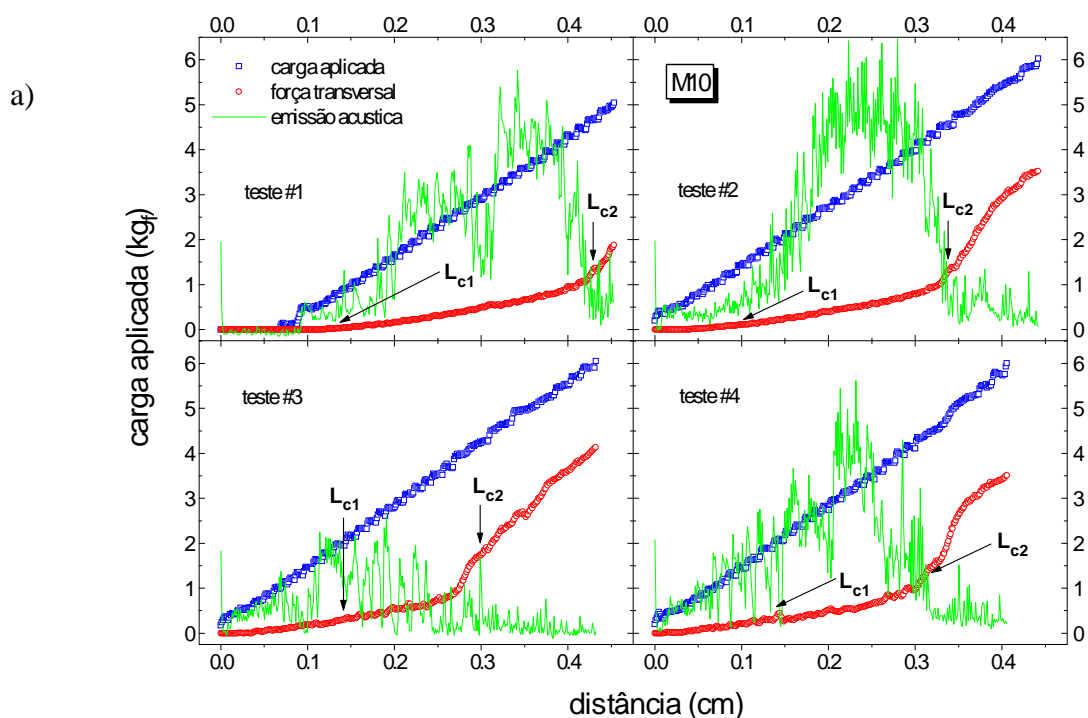
**tabela 5.2** - Resultados experimentais, para a primeira ( $L_{c1}$ ) e segunda carga crítica ( $L_{c2}$ ), do teste de aderência elaborados para as multicamadas de TiN/ZrN. As amostras M16, M18 e M21 foram crescidas em rotação, enquanto que as restantes foram pelo método estático.

amostra	nº de testes	$L_{c1}$ (N)	$L_{c2}$ (N)
M10	4	15 ± 5	45 ± 2
M12	5	16 ± 2	31 ± 2
M13	5	10 ± 1	20 ± 2
M15	4	10 ± 1	20 ± 1
M16	6	19 ± 6	31 ± 3
M17	5	11 ± 5	23 ± 5
M18	3	16 ± 2	29 ± 8
M20	7	16 ± 5	26 ± 6
M21	5	9 ± 2	32 ± 2
M22	4	10 ± 2	20 ± 4
M31	5	24 ± 4	34 ± 5
M40	6	12 ± 2	35 ± 6

Na fig. 5.2 são mostrados gráficos ilustrativos do comportamento da adesão dos revestimentos de duas amostras (M10 e M31) quando sujeitas à aplicação de carga deslizante. É possível descruitar a evolução da carga aplicada, força transversal e emissão acústica em função da distância. A carga aplicada tem um comportamento quase linear, enquanto que a força transversal de atrito só o tem até ao momento em que o revestimento começa a falhar adesivamente. Nos gráficos estão representadas setas indicativas dos locais onde surgem as falhas associadas à quebra de adesão coesiva ( $L_{c1}$ ) e adesiva ( $L_{c2}$ ).

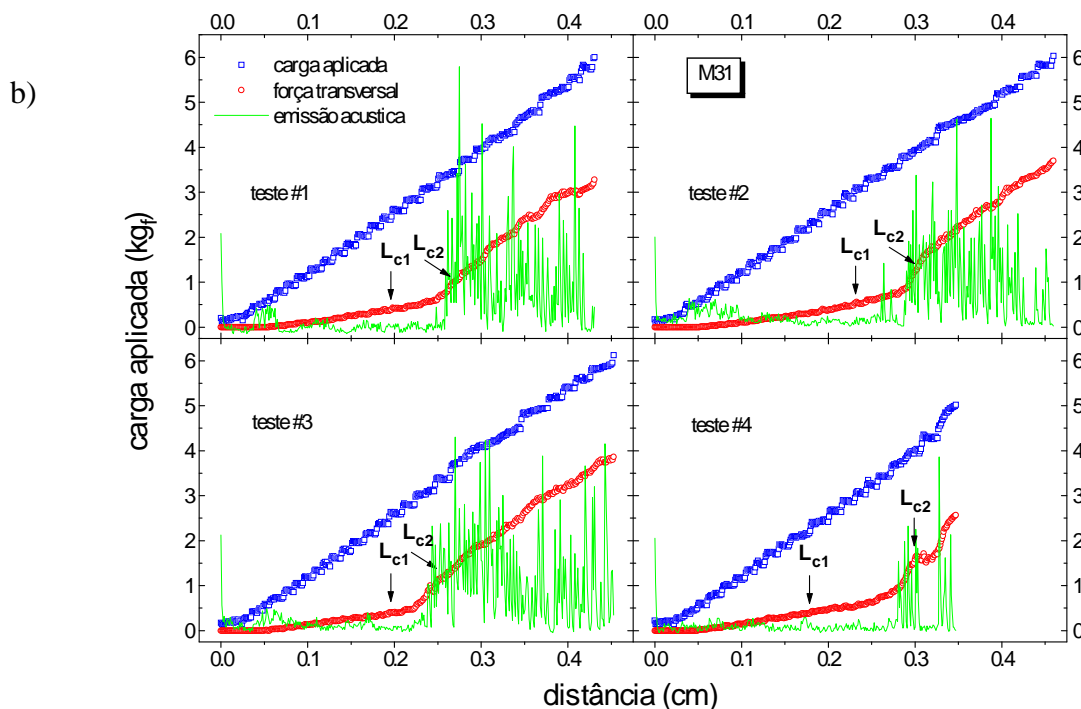
As falhas coesivas, associadas à primeira carga crítica ( $L_{c1}$ ) são muito difíceis de identificar no gráfico da carga aplicada em função do comprimento do teste. Normalmente temos que recorrer a um microscópio óptico de modo a identificar a zona do teste onde estes sinais de falha coesiva surgem. Normalmente os sinais indicativos desta falha são da forma de pequenas partículas de revestimento, que são levantadas do revestimento pela acção do indentador deslizante e subsequentemente depositadas na parte lateral do trilho.

A identificação da segunda carga crítica ( $L_{c2}$ ) já é mais fácil; pois há três métodos de a visualizar. Primeiro, o comportamento linear da força transversal em função da comprimento do risco é perturbado, ocorrendo um ponto de inflexão associado a uma subida vertiginosa da força de atrito transversal. Segundo, este ponto de inflexão, na maior parte dos casos, coincide com o decaimento da emissão acústica (a meia altura). Finalmente, através do microscópio óptico identifica-se muito bem esta segunda carga crítica, dado que a falha adesiva do revestimento geralmente está associada a um mecanismo bem identificável. Como regra prática, associamos a ocorrência da segunda carga crítica quando resta menos do que 50 % do revestimento na amostra.

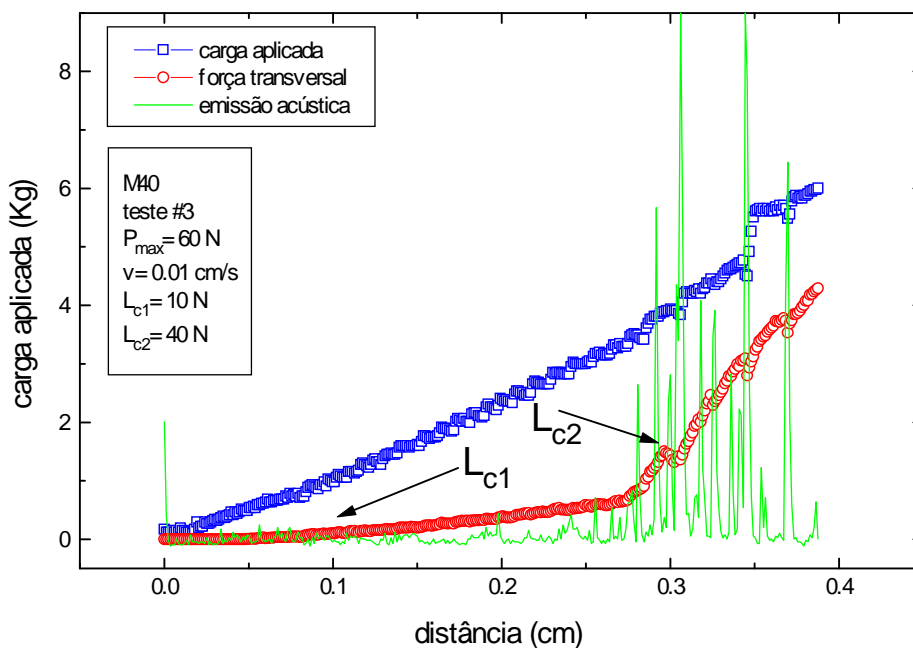


**fig. 5.2** - a) Testes de aderência dos revestimentos aos substratos realizados para a amostra M10 ( $\Lambda \approx 1000 \text{ \AA}$ ) na forma de multicamadas de TiN/ZrN. Os valores das cargas críticas associadas a estes testes estão expostos na tabela 5.2.



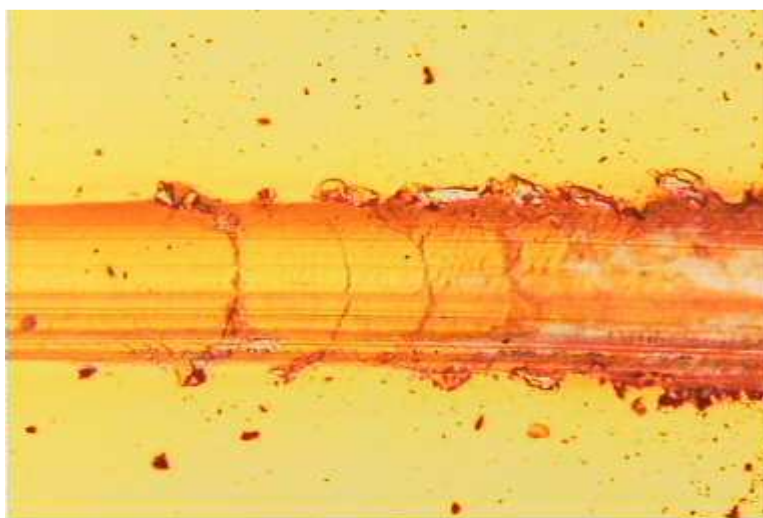


**fig. 5.2** - b) Testes de aderência dos revestimentos aos substratos realizados para a amostra M31 ( $\Lambda \approx 170 \text{ \AA}$ ) na forma de multicamadas de TiN/ZrN. Os valores das cargas críticas associadas a estes testes estão expostos na tabela 5.2.



**fig. 5.3** - Ensaio de aderência realizado na amostra M40 ( $\Lambda \approx 125 \text{ \AA}$ ). A carga máxima do teste foi de 6 Kg, a velocidade de deslizamento de 0.01 cm/s. Os valores encontrados para a primeira ( $L_{c1}$ ) e segunda ( $L_{c2}$ ) carga crítica foram, respectivamente, 10 e 40 N.

Na figura 5.3 está ilustrado um teste de aderência realizado sobre a amostra M40 ( $\Lambda \approx 125 \text{ \AA}$ ). A primeira falha ocorre para  $L_{c1} \approx 10 \text{ N}$ , observando-se no microscópio óptico um levantamento de pequenas lascas provenientes do revestimento. Este levantamento de lascas é devido ao campo compressivo que precede o indentador deslizante. Há medida que o campo compressivo aumenta, esse levantamento torna-se mais proeminente e para uma carga crítica em particular ( $L_{c2}$ ) o revestimento quebra adesivamente. No gráfico da figura 5.3 identifica-se bem a  $L_{c2} \approx 45 \text{ N}$ , dado que ocorre um ponto de inflexão (ligeiramente perturbado) na evolução da força transversal de atrito.



**fig. 5.4** - Representação de uma falha tipo conformal ocorrida para a segunda carga crítica da amostra M40 ( $\Lambda \approx 125 \text{ \AA}$ ), que tem como consequência a falha total da aderência por parte do revestimento de TiN/ZrN em relação ao substrato de aço.

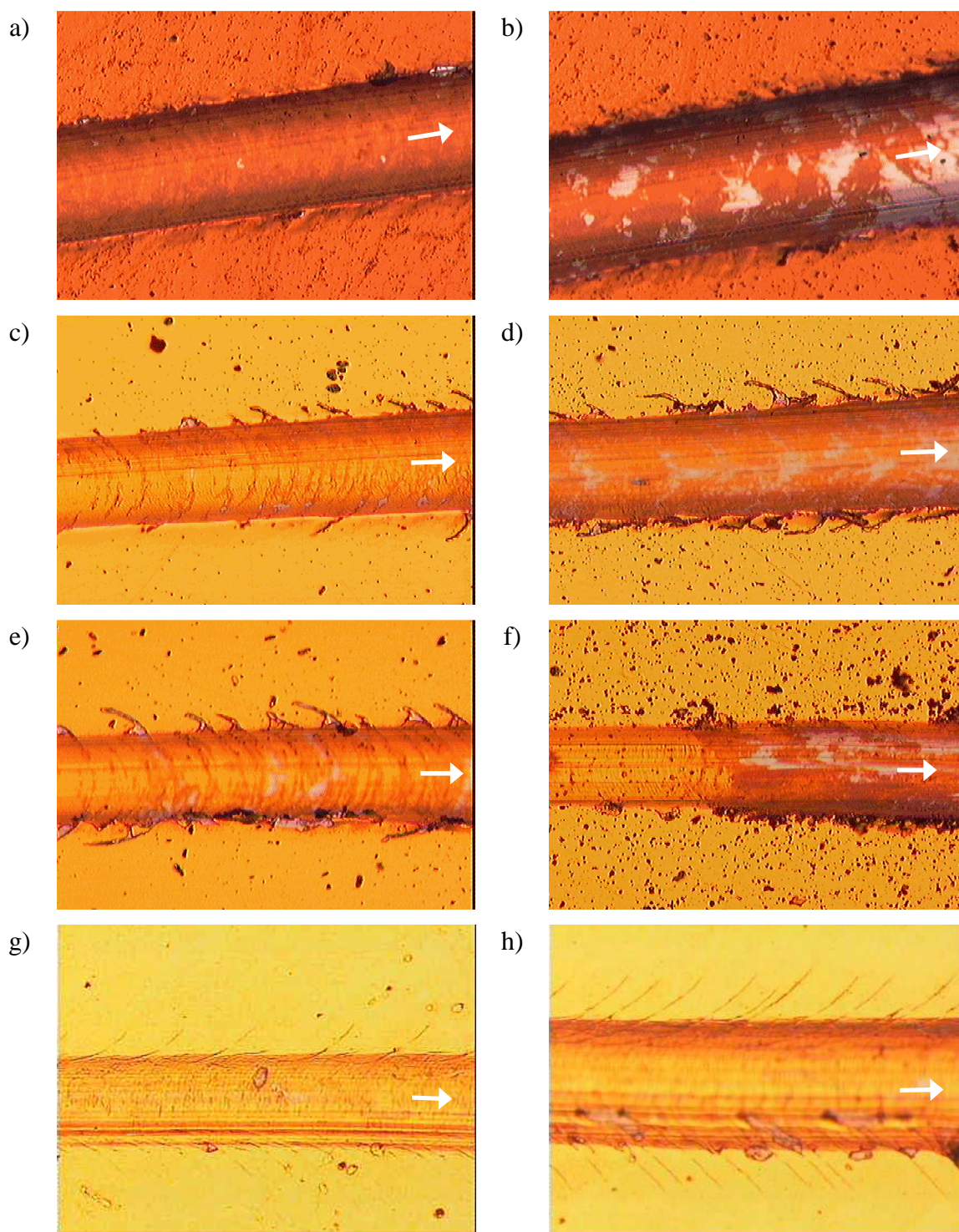
Na figura 5.4 podemos observar a falha que caracteriza a segunda carga crítica ( $L_{c2}$ ) respeitante ao ensaio efectuado sobre a amostra M40, descrito na figura 5.3 e mencionado no parágrafo anterior. A referida falha é do tipo conformal porque aparecem fracturas semicirculares no fundo da pista. Essa fracturas apontam no sentido de avanço da ponta. São originadas por acção directa da deformação do revestimento e substrato pelo indentador. Algumas lâminas de material da interface do revestimento com o substrato saltam destas fracturas e depositam-se lateralmente à sua superfície (“spallation”).

Na fig. 5.5 encontram-se algumas fotografias, tiradas através do microscópio óptico, que exemplificam o tipo de falhas de aderência que correm nestas multicamadas, quando estão sobre a acção de uma carga aplicada por um indentador deslizante. As falhas mais comuns, associadas a  $L_{c1}$ , que se observaram nestes filmes são derivadas de falhas coesivas no

interior do revestimento. Ao observarmos a figura 5.5 - a) tem-se a noção do comportamento do revestimento imediatamente antes de surgirem as primeiras falhas, e consequente primeira carga crítica ( $L_{c1}$ ). Denota-se um comportamento de deformação plástica por parte do revestimento pois observa-se nas extremidades laterais do trilho uma acumulação de material do revestimento (“pile up”). Durante o mesmo ensaio e na proximidade da segunda carga crítica ( $L_{c2}$ ), observa-se na figura 5.5 - b) o aparecimento de falhas coesivas, mais precisamente de um levantamento de lascas maiores provenientes do interior do revestimento (“chipping”). Estas lascas ao serem levantadas colocam-se lateralmente ao seguimento da indentação. Nesta última figura, observa-se bem a contribuição da rugosidade superficial do substrato nestes testes. Este efeito é visível na forma de manchas de substrato que se registam no fundo da pista de desgaste. Essas manchas correspondem aos picos de rugosidade superficial, que devido ao seu valor elevado provocam a deposição ondulada do revestimento em cima do substrato.

Na figura 5.5 c) e d) registam-se dois acontecimentos relativos a  $L_{c1}$  e  $L_{c2}$ , respectivamente, durante um ensaio de adesão na amostra M17. A primeira carga crítica é induzida pelo surgimento de fracturas no fundo da pista derivadas de deformação da superfície ondulada do revestimento. Os traços visíveis são da forma de fracturas semicirculares. Lateralmente, começa a haver vestígios de fissuração. Antecedendo a segunda carga crítica, o material do revestimento é dobrado e esmagado para a frente (“buckling”), devido à acção do indentador deslizante, e posteriormente levantado e projectado para as partes laterais do trilho. Esta falha é designada por levantamento de lascas pequenas (“chipping”). Há medida que esta combinação de falhas progride, a fissuração lateral torna-se mais proeminente.

Na figura 5.5 - e) um efeito análogo ao anterior está patente. Porém neste caso, para a amostra M13. Para além da falha coesiva “buckling” / “chipping” e consequente fissuração lateral, observa-se também uma deposição de pedaços de revestimento delaminados da interface do revestimento com o substrato. Esta falha designa-se por levantamento de lâminas na interface (“spallation” ou “flaking”) e é do tipo adesiva.



**fig. 5.5** - Testes de aderência efectuados para algumas amostras: a) zona da amostra M10 que antecede as falhas; b) zona da amostra M10 onde começam a surgir as primeiras falhas de adesão, que são do tipo de levantamento de lascas (“chipping”); c) falhas tipo “buckling” e “chipping” nas proximidades da primeira carga crítica para amostra M17, com alguns traços de fissuração lateral; d) falhas do tipo “buckling” e “chipping” mais acentuadas na zona da segunda carga crítica referente à amostra M17, bem como uma fissuração lateral mais pormenorizada; e) falhas tipo “buckling” e “chipping”, associadas a uma fissuração lateral, nas proximidades da segunda carga



crítica característica da amostra M13; f) aparecimento de uma falha derivada da delaminação do revestimento em relação ao substrato, protagonizando a segunda carga crítica relativa à amostra M20. Imediatamente antes de surgir a referida falha total de aderência, é possível descrever uma falha do tipo tênsil; g) falha do tipo tênsil, associada à primeira carga crítica, ocorrida durante um teste de aderência efectuado na amostra M16 (crescida por rotação); h) falha do tipo tênsil (mais pronunciada) associada à segunda carga crítica do teste anterior. Nesta figura é visível a fissuração lateral de ordem tênsil.

Na figura 5.5 - f) visualiza-se pormenorizadamente a falha adesiva descrita atrás, durante um ensaio de adesão realizado na amostra M20. Este surgimento de deposição de lascas grandes de revestimento na superfície do filme, paralelamente ao trilho de indentação, é característico da segunda carga crítica. Observando a figura constata-se que imediatamente antes da ocorrência da falha total adesiva regista-se uma outra falha: tênsil. Esta falha foi induzida por tensões friccionais de tracção presentes na parte anterior do avanço da ponta. O registo desta falha no fundo do trilho é da forma semicircular apontando na direcção inversa do avanço do trilho. Estas tensões equilibram as compressivas existentes na parte posterior da ponta, durante o seu avanço. Enquanto esta última falha decorre o revestimento mantém-se aderente ao substrato de aço. A superfície desta amostra está repleta de defeitos superficiais, o que talvez influencie o resultado final.

Nas figura 5.5 -g) e h) assistimos a um teste de adesão realizado sobre uma amostra crescida por rotação (M16). A figura 5.5 - g) corresponde à parte do teste onde ocorre a primeira carga crítica ( $L_{c1}$ ). É visível nesta região o surgimento de fissuras laterais semicirculares, apontando no sentido inverso ao da progressão do teste. Estas fissuras originam-se pelo facto do campo de fricção tensional que antecede o indentador ser bastante maior que o compressivo que o precede. Há medida que este campo de tracção progride o revestimento começa a falhar mais; dando origem a uma fissuração no interior do trilho, também tensional, que se estende para as partes laterais. Devido à fissuração interna, há levantamento de lascas na interface do revestimento com o substrato que são depositadas lateralmente; isto é visível na figura 5.5 - h).

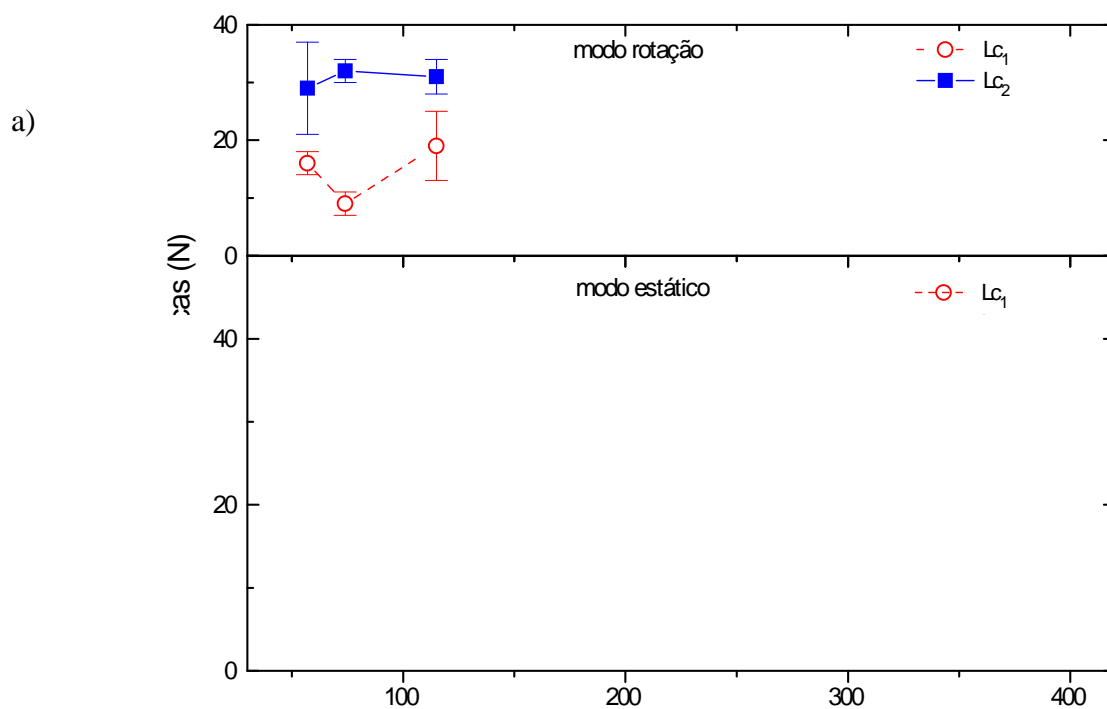
Com base na identificação destes mecanismos e nos resultados da tabela 5.2, concluímos que associado às cargas críticas  $L_{c1}$  temos um mecanismo de “buckling” e “chipping”, na generalidade das amostras. Em relação às segundas cargas críticas ( $L_{c2}$ ), temos três comportamentos distintos. Para valores de  $L_{c2}$  pequenos, ~20 N, o mecanismo responsável pela falha adesiva tem a ver com “buckling” e “chipping” mais pronunciado,

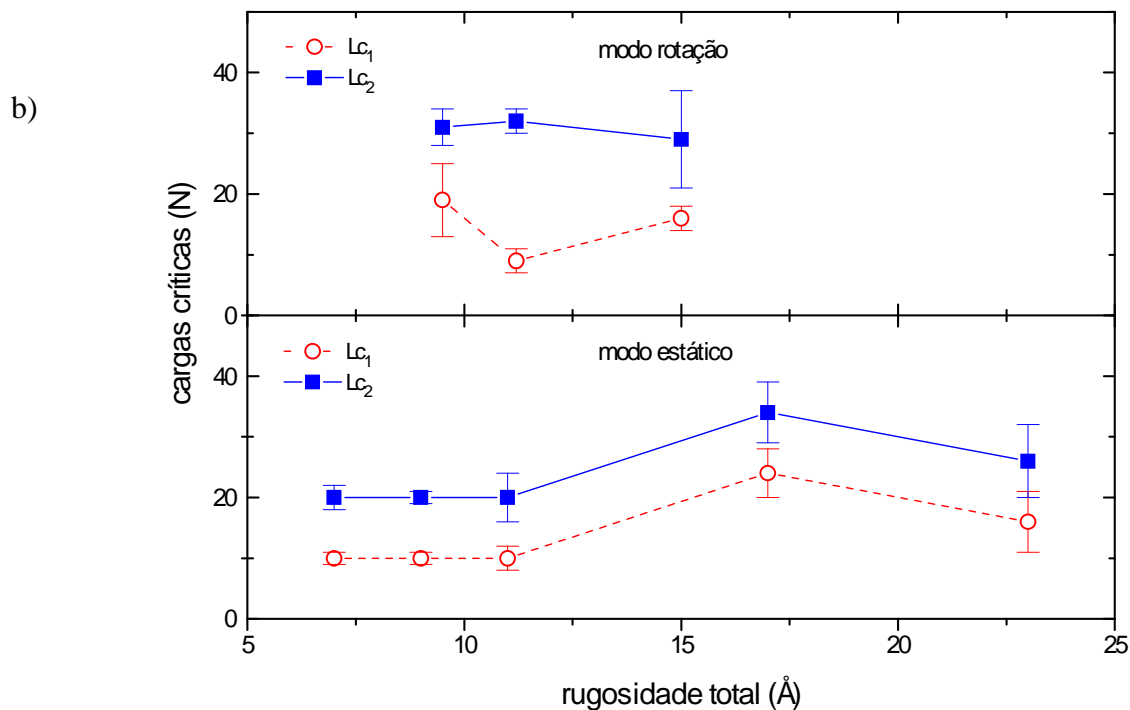
aliado a uma fissuração lateral de carácter conformal. Para valores de  $L_{c2}$  intermédios, ~30 N, o mecanismo responsável foi identificado como sendo devido à fissuração tênsil. Finalmente, para cargas críticas  $L_{c2}$  elevadas (entre ~35 e 40 N) a fissuração conformal e levantamento de lascas do revestimento na interface com o substrato caracterizam o mecanismo responsável pela falha de adesão. Há medida que os valores de  $L_{c2}$  aumentam, os correspondentes à primeira carga crítica também evoluem nesse sentido.

Na figura 5.6 encontram-se gráficos elucidativos do comportamento da primeira ( $L_{c1}$ ) e segunda ( $L_{c2}$ ) carga crítica em função: a) do período de modulação da bicamada (medido pela análise dos espectros de difracção de raios-X em baixos ângulos; b) e da rugosidade total da interface extraída da simulação dos espectros de XRD em altos ângulos.

A evolução da segunda carga crítica em função do período de modulação (ver figura 5.6 - a) é aproximadamente constante para as amostras de rotação (~30 N), enquanto para as amostras crescidas pelo método estático ocorrem mais flutuações. De qualquer modo, para períodos entre os ~125 Å e ~180 Å obtém-se os melhores resultados para  $L_{c2}$ .

Dado que as amostras de rotação exibem uma rugosidade interfacial mais elevada, possuem também tensões mecânicas nas interfaces de tal ordem que garantem uma maior resistência e conseqüente melhor adesão. Este facto está patente na figura 5.6 - b).



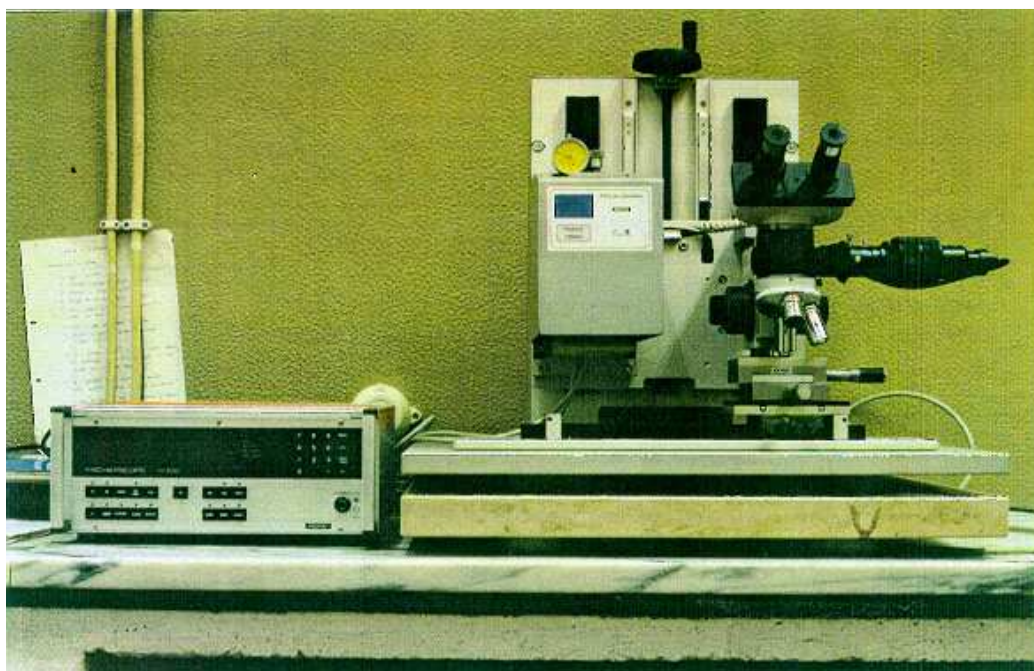


**fig. 5.6** - Gráficos elucidativos do comportamento da primeira ( $L_{c1}$ ) e segunda ( $L_{c2}$ ) carga crítica em função: a) do período de modulação da bicamada (medido pela análise dos espectros de difracção de raios-X em baixos ângulos; b) e da rugosidade total da interface entre TiN e ZrN.

Um factor que certamente influencia a dispersão encontrada nos valores para  $L_{c1}$  e  $L_{c2}$  está relacionado com a heterogeneidade das espessuras das amostras utilizadas. Assim, com vista a reduzir essa dispersão e credibilizar melhor os resultados, deveria-se ter utilizado uma espessura fixa para todas as amostras.

## **5.2 - TESTES DE ULTRAMICRODUREZA**

Para a extracção dos valores de ultramicrodureza das multicamadas de TiN/ZrN empregou-se o ultramicrodurómetro Fischerscope H100 existente no Departamento de Engenharia Mecânica (F.C.T) da Universidade de Coimbra. Este aparelho permite registar a evolução, durante um ensaio, do valor da carga aplicada em função da profundidade de penetração. Este equipamento está ilustrado na fig. 5.7.



**fig. 5.7** - Montagem experimental para o teste de ultramicrodureza.

O sistema é composto por: uma cabeça de medição; uma unidade de controle e avaliação, que tem como função monitorizar a aplicação e controle de carga e movimento do indentador; uma unidade de posicionamento da cabeça de medição, que possui uma estrutura de suporte especial acoplado a um sistema de amortecimento de vibrações. A unidade de controle e avaliação é comandada por um computador (com software próprio) que permite a aquisição, gravação e tratamento de dados experimentais.

A aplicação da carga é efectuada por acção de um campo electromagnético, permitindo uma gama de cargas máximas entre 0.4 mN e 1 N, com uma resolução de 1  $\mu$ N. A medição da profundidade de indentação ( $h$ ) é concretizada através de uma sonda de deslocamento em capacitância, com uma resolução de 2 nm. O tempo de fluência em carga máximo foi fixo em 32 s para todos os testes.



Como já foi oportunamente referido no Capítulo 3, o valor da profundidade extrapolado pela sonda deve ser corrigido, devido aos problemas de offset. Para isso, o programa para tratamento de dados efectua um ajuste a uma equação de 2<sup>o</sup> grau à curva da descarga, pelo método dos mínimos quadrados. De seguida, obtém-se a equação da sua tangente ( $\overline{BD}$  na fig. 3.7) no primeiro ponto da descarga. O ponto de intersecção desta tangente com o eixo das profundidades está relacionado com a componente plástica da profundidade ( $h_p$ ), estando o inverso do seu declive referido ao valor da complacência (C). Segundo Adelino Trindade [49], e após uma calibração exhaustiva deste sistema, a correcção para o valor de  $h_p$  ( $h_{pc}$ ) é realizada através do calculo da Eq. 5.1 (e com base na fig. 3.9):

$$h_{pc} = 0.052 + 1.095h_p \quad \text{Eq. 5.1}$$

Com base nisto e na Eq. 3.7, calcularam-se os valores de ultramicrodureza referentes às multicamadas de TiN/ZrN, que estão patentes nas tabelas 5.3 e 5.4. Através da equação 3.6, determinaram-se também os valores do módulo de elasticidade para as várias multicamadas; estando também registados nas tabelas atrás referidas. Neste calculo utilizou-se o valor de 0.3 para o coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) de TiN/ZrN.

Na tabela 5.3 estão patentes os resultados experimentais obtidos a partir dos nove testes realizados para o cálculo do módulo de elasticidade (E) e da ultramicrodureza Vickers (HV), no caso específico da amostra M21 crescida pelo método de deposição contínua (rotação). Nesta tabela também estão registados os valores relativos à carga máxima (Pmax), complacência (C), profundidade plástica e máxima ( $h_p$  e  $h_{max}$ ), e a profundidade de indentação corrigida ( $h_{pc}$ ). Para cada uma das amostras, os valores indicados correspondem à média dos valores determinados para cada um dos testes, enquanto que o erro é relativo ao desvio padrão associado ao valor médio.

**tabela 5.3** - Resultados experimentais obtidos para o cálculo do módulo de elasticidade (E) e da ultramicrodureza Vickers (HV), no caso específico da amostra M21 crescida pelo método de deposição contínua (rotação).

teste nº	$P_{max}$ (mN)	$h_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$h_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	C ( $\mu\text{m}/\text{mN}$ )	$h_{pc}$ ( $\mu\text{m}$ )	E (GPa)	HV ( $\text{Kg}/\text{mm}^2$ )
2	50	0.170	0.297	0.00254	0.236	379	3737
3	50	0.154	0.283	0.00259	0.218	413	4366
4	50	0.176	0.309	0.00266	0.243	342	3530
5	50	0.163	0.286	0.00246	0.229	414	3979
6	50	0.183	0.312	0.00258	0.250	343	3325
7	50	0.183	0.315	0.00265	0.250	331	3331
8	50	0.185	0.306	0.00242	0.252	370	3265
9	50	0.177	0.303	0.00253	0.243	366	3515

**tabela 5.4** - Resultados experimentais obtidos para o cálculo do módulo de elasticidade e da ultramicrodureza Vickers, para as diferentes multicamadas de TiN/ZrN produzidas.

amostra	nº testes	$P_{max}$ (mN)	$\bar{E}$ (GPa)	$\bar{HV}$ ( $\text{Kg}/\text{mm}^2$ )
M14	6	30	$228 \pm 31$	$1330 \pm 347$
M16	6	50	$283 \pm 6$	$1998 \pm 110$
M17	7	30	$273 \pm 7$	$2132 \pm 170$
M18	6	30	$322 \pm 28$	$2779 \pm 347$
M20	5	100	$318 \pm 32$	$3583 \pm 978$
M21	8	50	$370 \pm 31$	$3631 \pm 381$
M22	7	70	$244 \pm 58$	$1889 \pm 534$
M31	7	70	$329 \pm 13$	$3060 \pm 170$
M34	11	50	$196 \pm 12$	$1045 \pm 175$

Na tabela 5.4 as amostras M16, M18 e M21 foram crescidas pelo método de deposição contínuo (rotação), explicado na secção 1.6.2. A amostra M34 não se refere a uma multicamada mas sim a um filme fino de ZrN; daí os valores relativamente baixos para E e HV. As restantes amostras referem-se a multicamadas crescidas pelo método estático. Nas figuras 5.8 e 5.9 estão ilustrados uma série de ensaios de indentação com o objectivo de determinar a ultramicrodureza das amostras M21 e M31.

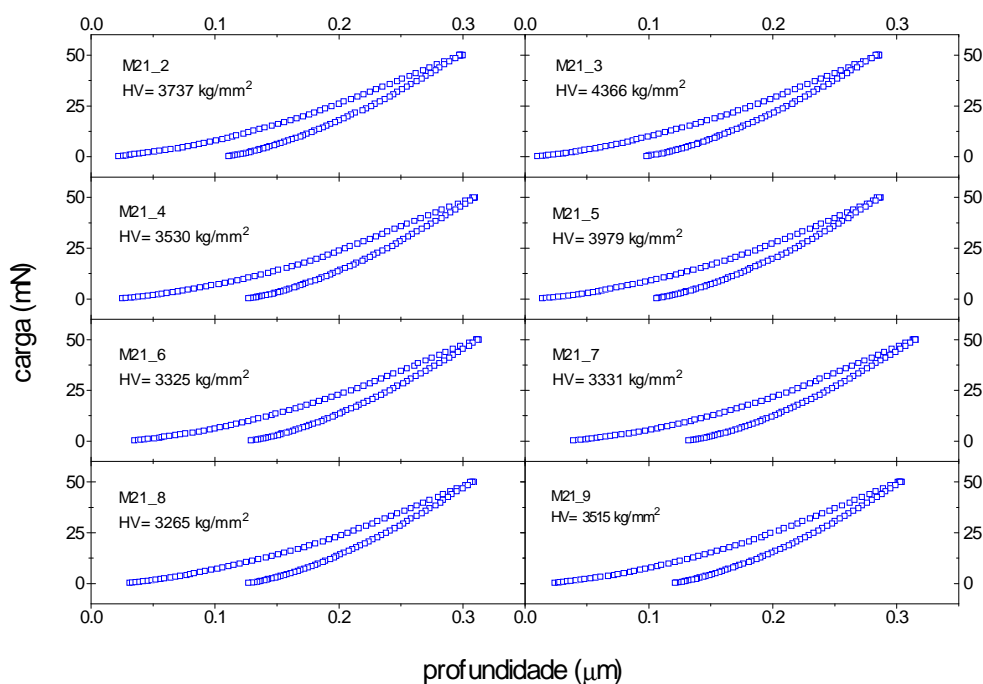


fig. 5.8 - Gráficos representativos dos 8 testes de indentação realizados para a determinação do módulo de elasticidade e correspondente ultramicrodureza referente à amostra M21 crescida por rotação;  $P_{\text{max}} = 50 \text{ mN}$ . O tempo da fase de fluência foi de 32 s.

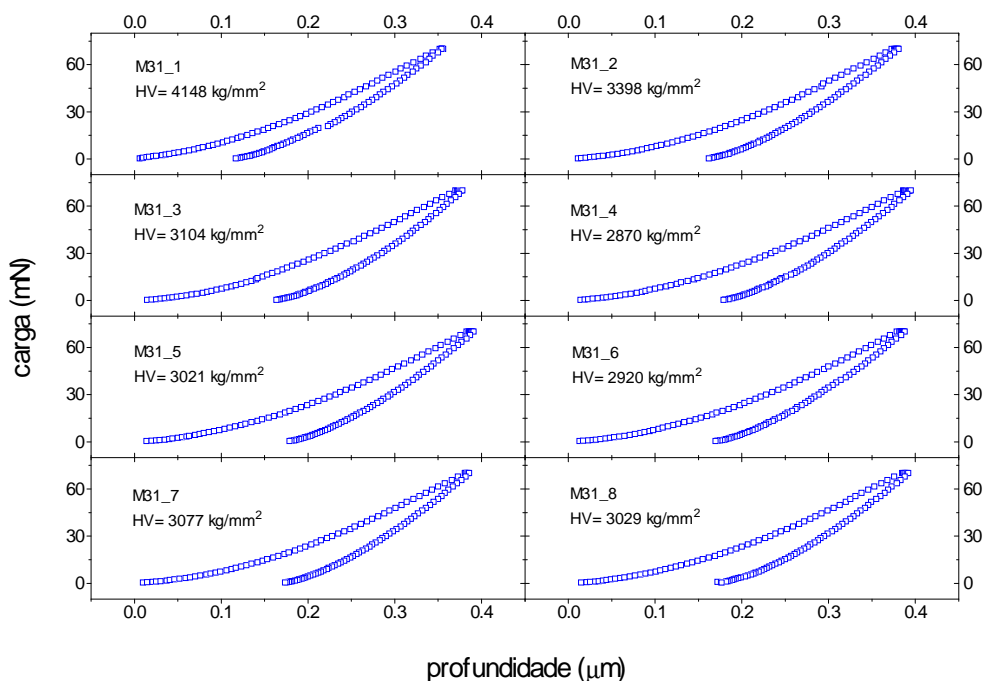
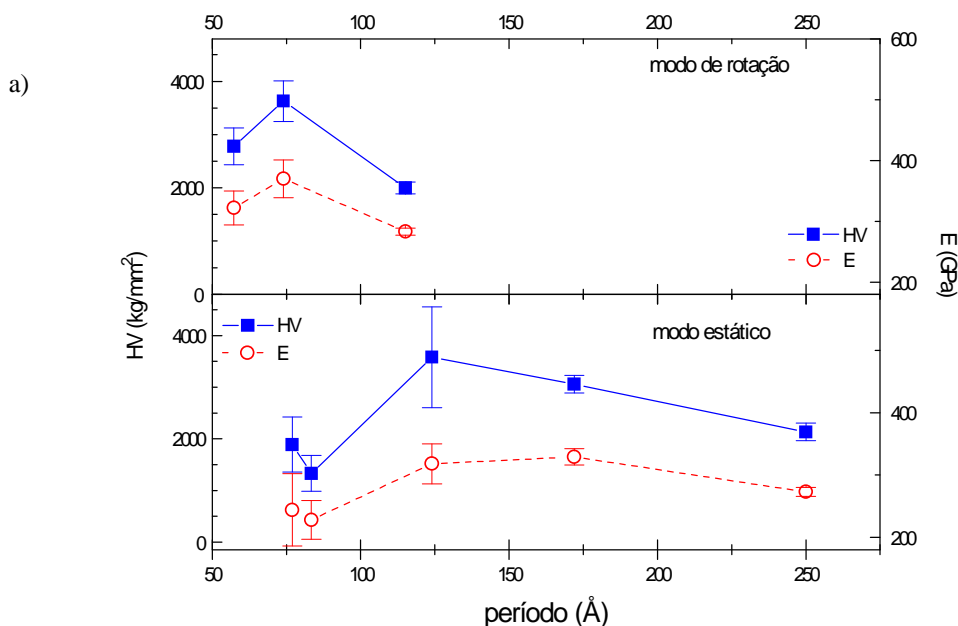
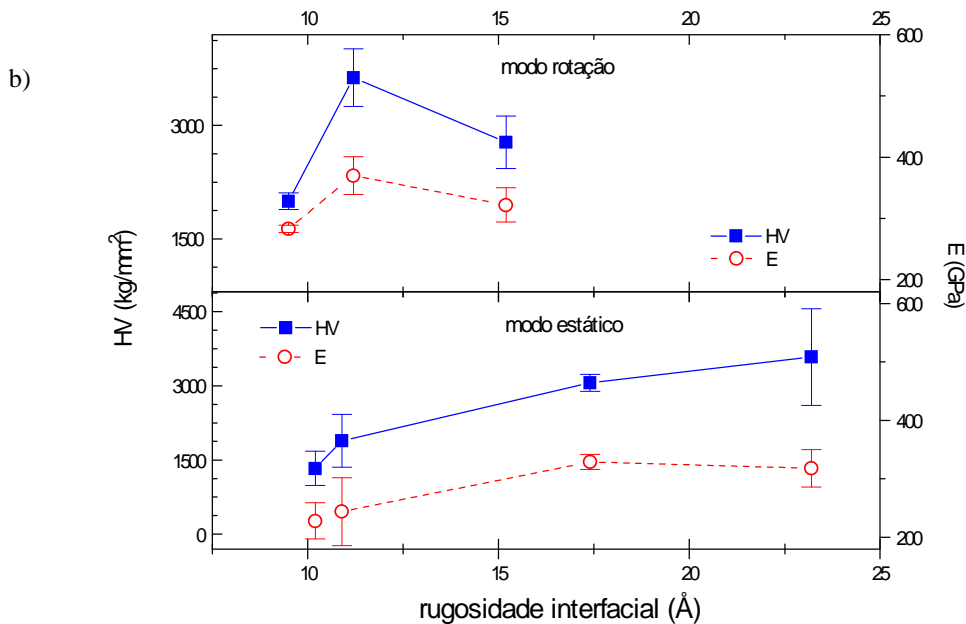


fig. 5.9 - Gráficos representativos dos 7 testes de indentação realizados para a determinação do módulo de elasticidade e correspondente ultramicrodureza referente à amostra M31 crescida por deposição estática;  $P_{\text{max}} = 70 \text{ mN}$ . A fluência foi de 32 s.

A figura 5.10 - a) representa a evolução da ultramicrodureza (HV) e módulo de Young (E) relativamente ao período de modulação da multicamada, quer para as amostras crescidas pelo método de rotação quer para as correspondentes crescidas pelo método estático. Observando-se a tabela 5.4 constata-se que em ambos os tipos de amostras conseguiram-se medir durezas  $\sim 3600$  Vickers ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ); valores estes bastante superiores aos descritos na literatura para o TiN ( $\sim 2700$  Vickers) e ZrN ( $\sim 2100$  Vickers) [61,70,71]. As barras de erro são dadas de modo a se assimilar o erro presente nestas medidas, que pode ascender por vezes a algumas centenas de Vickers. Observa-se que, para as amostras crescidas pelo método estático, a partir de períodos de  $125 \text{ \AA}$  a dureza sobe bastante. Este pormenor já tinha sido identificado na evolução das cargas críticas em função do período de modulação (secção 5.1). Os valores para o módulo de Young referentes às amostras de rotação são relativamente elevados, variam entre  $\sim 280$  e  $370$  GPa; próximos dos tabelados para o TiN ( $\sim 450$  GPa) [61]. São, em média, mais elevados do que os correspondentes às amostras crescidas estaticamente; o que confirma a boa resistência mecânica destas amostras crescidas por rotação.

Na figura 5.10 - b) encontram-se ilustrados os comportamentos associados à ultramicrodureza (HV) e módulo de Young (E), relativamente à rugosidade interfacial total (rms). Para as amostras crescidas pelo método estático essa evolução é nítida, pois esses parâmetros mecânicos incrementam com o aumento da desordem. Para o caso das amostras crescidas por rotação o comportamento, apesar de não ser tão obvio, é análogo.





**fig. 5.10** - Gráficos elucidativos do comportamento da ultramicrodureza (HV) e módulo de Young (E) em função: a) do período de modulação da bicamada (medido pela análise dos espectros de difracção de raios-X em baixos ângulos; b) e da rugosidade total (rms) da interface entre TiN e ZrN.

A dispersão patente nos resultados de ultramicrodureza (HV) e módulo de Young (E) pode ser influenciada pela não homogeneidade das espessuras das amostras envolvidas nos diferentes testes. Nas amostras menos espessas deve-se sentir a influência do substrato, o que de algum modo contribui para um decréscimo nos valores da ultramicrodureza.

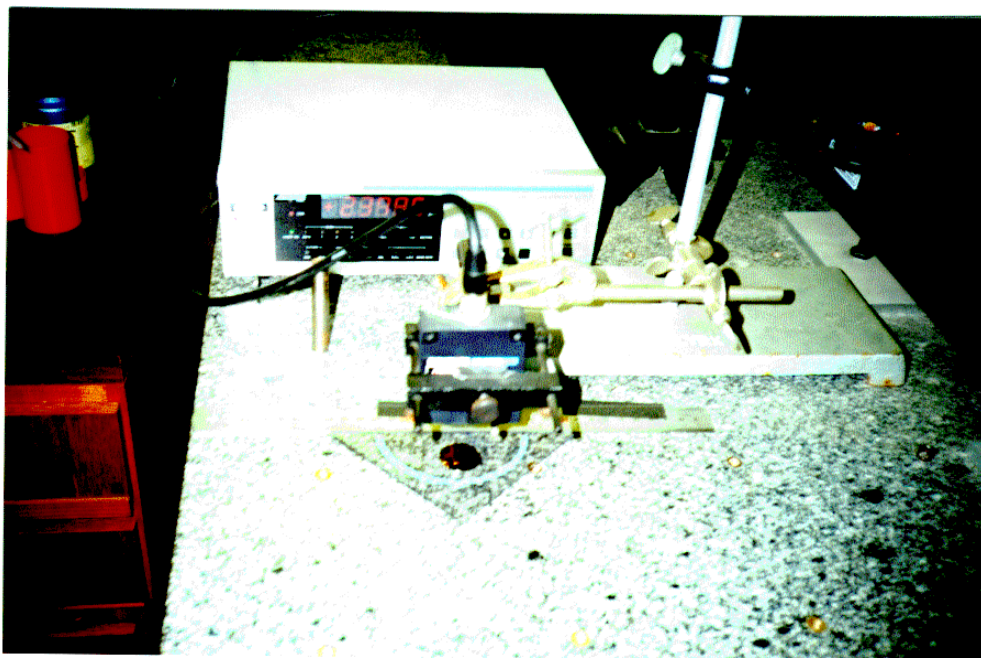
Tendo em conta que a dureza do TiN é maior que a do ZrN; como foi descrito na página anterior, e dado que o crescimento de TiN é favorecido nas amostras depositadas por rotação, justifica-se desta maneira a tendência para que as amostras em multicamadas de TiN/ZrN crescidas por este método exibam propriedades mecânicas mais satisfatórias, nomeadamente no que toca à ultramicrodureza, do que as crescidas pelo método estático.

### 5.3 - TESTES DE TENSÃO RESIDUAL

Ao pretender-se medir a curvatura do substrato antes e após a deposição, utilizou-se para o efeito uma montagem experimental de perfilometria. Esta técnica é baseada em emissão/detecção laser. Empregou-se para o efeito um analisador sensível ao deslocamento do feixe de laser (laser displacement meter) produzido pela Keyence (LC - 2100) combinado com um laser semiconductor emissor/receptor (LC - 2210). A referida montagem experimental encontra-se no Departamento de Física da Universidade do Minho, e está ilustrada na figura 5.11. As características técnicas da mesma estão registadas na tabela 5.5.

**tabela 5.5** - Características técnicas da montagem experimental de perfilometria.

comprimento de onda do feixe laser	780 nm
potência do feixe	3 mW
período do pulso laser	12.5 $\mu$ s
resolução do analisador de deslocamento	1 $\mu$ m



**fig. 5.11** - Montagem experimental de perfilometria utilizada para a determinação da deflexão induzida num filme pelas tensões residuais presentes durante o seu crescimento.

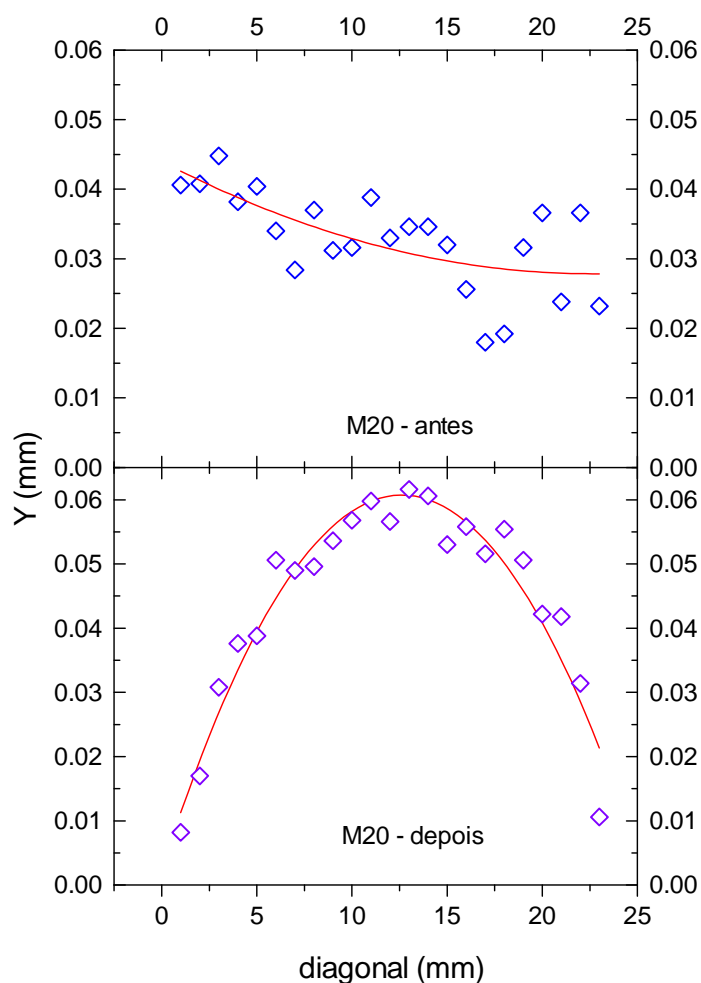
A técnica experimental consiste em posicionar a amostra circular 3 cm abaixo do laser, incidir de seguida o seu feixe no início de umas das diagonais da amostra e percorrê-la sucessivamente através de um passo preestabelecido. Para cada um destes passos, o laser emite um pulso, sendo o comprimento de onda da subsequente reflexão na amostra medido pelo detector. Por fim, efectua-se a conversão deste sinal para uma cota topográfica pelo analisador. Este método permite realizar um levantamento topográfico ao longo de uma diagonal da amostra, deduzindo-se a partir daí a sua deflexão. Após a recolha destes dados experimentais das curvaturas, para cada série de curvas experimentais, elabora-se uma simulação a estas através do ajuste pelo método dos mínimos quadrados de uma equação parabólica do tipo  $y=a+bx+cx^2$ . A finalidade deste método reside na necessidade de se extrair os parâmetros a, b e c incisivos para o cálculo dos raios de curvatura  $r_a$  e  $r_d$ , e subsequentemente a tensão residual das multicamadas de TiN/ZrN.

**tabela 5.6** - Resultados experimentais da medição da tensão residual das multicamadas de TiN/ZrN. Os parâmetros  $r_a$  e  $r_d$  representam os raios de curvatura dos substratos antes e após a deposição do revestimento, respectivamente. A espessura do filme é identificada por  $t_f$ . O sinal negativo associado ao valor de  $\sigma$  denota um comportamento compressivo por parte da tensão residual do filme. O módulo de Young para o aço inox é de 215 GPa, enquanto que o seu coeficiente de Poisson é de 0.287 [73].

<b>amostra</b>	<b><math>t_f</math></b> ( $\mu\text{m}$ )	<b><math>1/r_d-1/r_a</math></b> ( $\text{m}^{-1}$ )	<b><math>\sigma</math></b> (GPa)
M20	1.86	0.987	-6.64
M21	1.91	0.232	-1.52
M22	1.81	0.330	-2.28
M23	2.17	0.636	-3.67
M24	0.71	0.434	-7.70
M26	1.84	4.790	-32.6
M31	1.89	1.180	-7.81
M32	1.75	1.060	-7.58
M34	4.02	0.120	-3.73

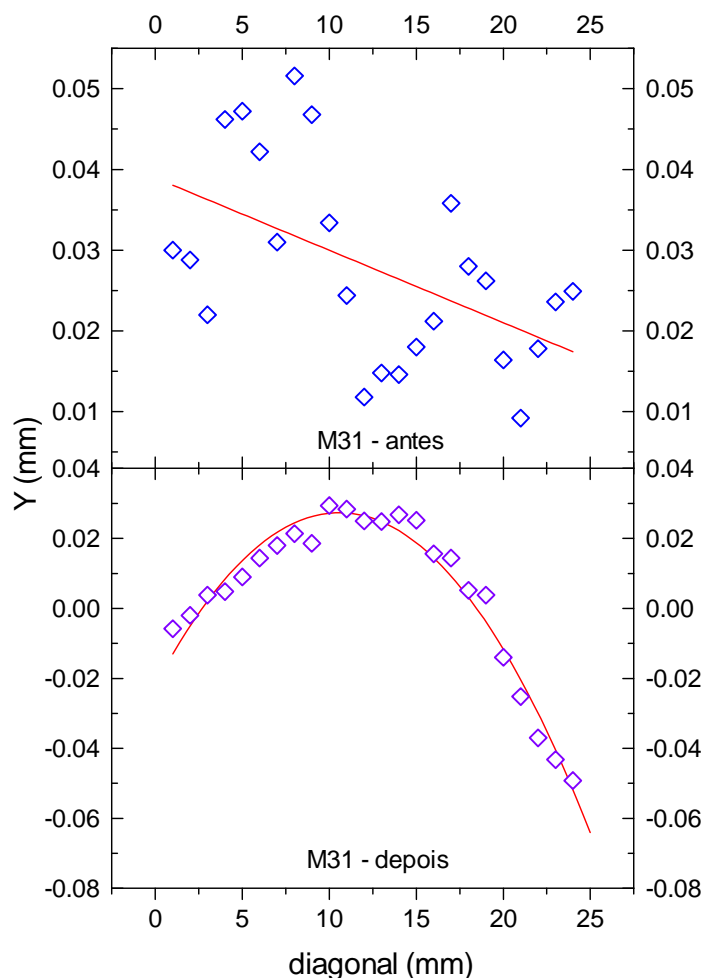
Na tabela 5.6, e com base no formalismo da Eq. 3.4.3, encontram-se registados os valores obtidos para as tensões residuais de algumas multicamadas. As amostras M26 e M34 não são da forma de multicamadas mas sim filmes finos de TiN e ZrN, respectivamente. As amostras M21, M23, e M32 são multicamadas depositadas em rotação, enquanto que as restantes foram depositadas pelo método estático.

Na fig. 5.12 e 5.13 encontram-se, respectivamente, as curvas experimentais antes e após a deposição do revestimento, com as respectivas simulações, para as amostras M20 e M31.



**fig. 5.12** - Gráficos elucidativos do comportamento da curvatura dos substratos antes e após a deposição do revestimento para a amostra M20 (modo estático). Os pontos referem-se à curvatura experimental, enquanto que a linha contínua está relacionada com o ajuste efectuado aos pontos experimentais.



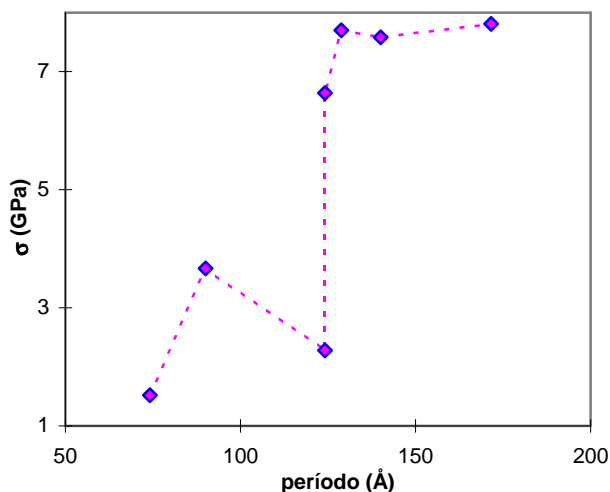


**fig. 5.13** - Gráficos elucidativos do comportamento da curvatura dos substratos antes e após a deposição do revestimento para a amostra M31 (modo estático). Os pontos referem-se à curvatura experimental, enquanto que a linha contínua está relacionada com o ajuste efectuado aos pontos experimentais.

Ao observarmos a tabela 5.6 verificamos que os filmes estão todos em compressão. Os filmes só de TiN e só de ZrN possuem ambas tensões residuais ( $\sigma$ ) aproximadas, cerca de 3.5 GPa. Nos restantes filmes em multicamadas de TiN/ZrN, os valores de  $\sigma$  incrementam com o período de modulação, conseqüentemente aumentam com a espessura das camadas; como se pode ver na figura 5.13. A partir de períodos de  $\sim 125$  Å, há uma subida vertiginosa no valor de  $\sigma$ , fixando-se num patamar de  $\sim 7.5$  GPa para períodos até cerca de 180 Å. Estes valores são muito maiores do que os tabelados para o TiN ( $\sim 4.0$  GPa) [61]. Este comportamento está

associado aos valores medidos para a microdureza e carga crítica, cujos máximos foram obtidos para períodos entre 125 Å e 180 Å.

Ao constatar-se a evolução da tensão residual com a rugosidade rms da interface, para o caso das amostras M20 e M22, de período semelhante (~124 Å), regista-se que  $\sigma$  aumenta com o incremento da rugosidade total. Este pormenor faz sentido, porque à medida que existe mais desordem nas múltiplas interfaces, existem mais tensões mecânicas que contribuem para valores elevados da tensão residual; ao mesmo tempo o filme é fortalecido. É importante salientar que para as amostras que possuem valores de  $\sigma$  no patamar de ~7.5 GPa, apesar deste valor ser elevado, os filmes aparentam manterem-se coesos.



**fig. 5.13** - Gráfico elucidativo relativo ao comportamento do módulo da tensão residual intrínseca, de carácter compressivo, dos filmes em função do período de modulação da bicamada (medido pela análise dos espectros de difracção de raios-X em regime de baixos ângulos).

## **CAPÍTULO 6 - RESUMO E CONCLUSÕES**

Multicamadas de TiN/ZrN foram produzidas por PVD num regime combinado de rf e dc. As experiências de XRD aliadas ao refinamento computacional das mesmas projectaram luz sobre as propriedades estruturais das multicamadas. Foi possível determinar o período das multicamadas, a sua rugosidade interfacial bem como o perfil de deformação intracamadas.

As multicamadas de TiN/ZrN possuem uma estrutura morfológica característica de um crescimento colunar epitaxial, contendo alguns espaços vazios entre os grãos que crescem colunarmente. As suas superfícies externas aparentam ter uma homogeneidade excelente, possuem poucos defeitos superficiais, são planas e espelhadas, possuindo uma cor dourada.

A técnica do RBS é muito poderosa quando empregue para determinar o perfil de composição das amostras, bem como a distância das zonas interfaciais das multicamadas. A rugosidade interfacial evolui com o crescimento da multicamada. Quanto mais espessa se torna esta estrutura maior a desordem interfacial acumulada. O mecanismo responsável pela desordem estrutural verificada nas interfaces está associado à intermistura de TiN e ZrN nesta região bem como possivelmente de uma fase constituída por uma liga de (Ti,Zr)N. O desajuste estrutural (vertical) entre os dois materiais (~8 %) faz com que os átomos sejam depositados numa superfície cuja altura flutue continuamente.

Os períodos de modulação das multicamadas determinados por RBS são inferiores aos correspondentes calculados pela análise dos espectros de XRD. A possível discrepância prende-se com o facto de nas simulações dos espectros de RBS se terem utilizado densidades volumétricas (bulk) que são ligeiramente superiores às reais, relativas a TiN e ZrN. Enquanto que na simulação dos espectros de XRD uma discrepância no valor utilizado para a densidade só acarreta na perda ou ganho de sinal difractado, nas simulações dos espectros de RBS se as densidades reais forem relativamente mais pequenas os períodos de modulação correspondentes serão maiores. Uma maneira de resolver este problema seria a utilização da espectroscopia electrónica de transmissão (TEM). Esta última técnica é uma ferramenta muito útil, especialmente para medirmos as espessuras das camadas individuais.

O perfil de deformação intracamadas deduzido permite melhorar o enquadramento entre os planos atómicos de TiN e ZrN (e vice-versa) nas regiões interfaciais. Regista-se um

mecanismo de constrangimento entre a evolução da distância interplanar de TiN e a da distância interfacial, há medida que o filme se torna mais espesso.

Os testes de ultramicrodureza revelam que estas multicamadas são bastante duras, chegando-se a atingir valores  $\sim 3600$  HV. O módulo de Young associado a estas estruturas é relativamente alto, flutuando entre os  $\sim 230$  e  $\sim 370$  GPa. Existe um comportamento semelhante na evolução da dureza e do módulo de Young com o período de modulação e rugosidade interfacial da multicamada.

Os testes de adesão dos revestimentos aos substratos confirmaram a boa aderência destas multicamadas. Chegam a suportar cargas críticas máximas até 45 N, sendo o limite inferior da ordem dos 20 N. Foi também possível identificar os mecanismos que levam estes revestimentos a falhar perante uma determinada carga crítica.

Existe aparentemente uma correlação nítida entre a ultramicrodureza, módulo de Young e carga crítica, para a maior parte das amostras. Assim, associado a durezas elevadas corresponde paralelamente valores elevados de módulo de Young e carga crítica.

Os valores obtidos para a tensão residual interna neste filmes finos situam-se entre  $\sim 2.0$  e  $\sim 7.5$  GPa. Foi realizado um estudo da tensão residual das multicamadas em função do correspondente período de modulação. Verificou-se que todos os filmes encontram-se em compressão. A partir de períodos de  $125 \text{ \AA}$ , a tensão residual aumenta bastante até atingir um patamar  $\sim 7.5$  GPa. Os filmes com estes valores de tensão residual são também os que apresentam melhores resultados nos testes de ultramicrodureza e de adesão.

Conclui-se que, para as amostras crescidas pelo método estático e que possuíssem períodos de modulação entre  $125$  e  $180 \text{ \AA}$ , as suas propriedades mecânicas enriqueciam consideravelmente.

As amostras crescidas por rotação exibem valores de dureza e cargas críticas mais elevadas do que as amostras crescidas pelo método estático. Uma explicação plausível prende-se com o facto que a rugosidade interfacial nas amostras de rotação é consideravelmente maior, daí que estes filmes se tornem mais resistentes.

Conclui-se deste modo que o potencial de aplicação tecnológica destas multicamadas de TiN/ZrN como revestimentos protectores é promissor.

## REFERÊNCIAS

- [1] - Troy W. Barbee Jr., *Physics, Fabrication and Applications of Multilayered Structures*, edited by P. Dhez and C. Weisbuch (Plenum, New York, 1987) p. 17
- [2] - R. Schlatmann, *et al.*, Phys. Rev. B., **51** (1991) 5345
- [3] - Y.S. Gu, *et al.*, Phys. Rev. B., **50** (1994) 6119
- [4] - M.J. Christensen, *et al.*, Vacuum, **46**, 8-10 (1995) 1113
- [5] - Teruya Shinjo, *Thin Solid Films*, **281-282** (1996) 469
- [6] - W.-D. Munz, *et al.*, Surf. Coat. Technol., **58** (1993) 205
- [7] - M. Shinn, *et al.*, J. Mater. Res., **7** (1992) 901
- [8] - X. Chu, *et al.*, Surf. Coat. Technol., **61** (1993) 251
- [9] - K.J. Ma, *et al.*, Surf. Coat. Technol., **76-77** (1995) 297
- [10] - R. Fella, *et al.*, Surf. Coat. Technol., **36** (1988) 257
- [11] - B. Berhaus, *Improvements in and Relating to the Coating of Articles by Means of Thermally Vaporised Material*, UK Patent 510, 993
- [12] - D.M. Mattox, *Ion Plating*, Sandia Laboratories Report SCR-65, Albuquerque, 1965
- [13] - T.S. Moss (ed.), *Handbook on Semiconductors*, vol. 3, North-Holland, New York, 1980
- [14] - R. Behrisch (ed.), *Sputtering by Particle Bombardment I*, Topics in Applied Physics, vol. 47, Springer-Verlag, New York, 1981
- [15] - J.W. Mathews (ed.), *Epitaxial Growth*, part A, Academic Press Inc., London, 1975
- [16] - J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., **15** (2) (1978) 171
- [17] - L.I. Maissel and R. Gland (eds.), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York, 1970
- [18] - A. Mathews, *Protective Coatings and Thin Films*, NATO-ASI, 1996
- [19] - P.F. Fewster, Rep. Prog. Phys., **59** (1996) 1339
- [20] - J. Murdock, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **52** (1988) 504
- [21] - M.N. Baibich, *et al.*, Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 2472
- [22] - S. Hashimoto, *et al.*, J. Magn. Mater., **88** (1990) 211
- [23] - N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Philadelphia, Holt-Saunders, 1976
- [24] - B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, 1978
- [25] - M.M. Woolfson, *An Introduction to X-Ray Crystallography*, Cambridge University Press, 1979
- [26] - C.S. Barret and T.B. Massalski, *Structure of Metals*, McGraw-Hill, 1996
- [27] - D.B. McWhan, *Physics, Fabrication and Applications of Multilayered Structures*, edited by P. Dhez and C. Weisbuch (Plenum, New York, 1987) p. 67
- [28] - A. Segmüller, J. Appl. Cryst., **6** (1973) 19
- [29] - M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Oxford, Pergamon Press, 1975
- [30] - M.F. Toney, *et al.*, J. Appl. Phys., **66** (1989) 1861
- [31] - O. Durand, *Tese de Doutorado*, Univ. Paris-Sud, Orsay, França, 1994
- [32] - B.G. Almeida, *Tese de Doutorado*, Univ. Porto, Portugal, 1997
- [33] - Hans Vanderstraeten, *Ph.D. Thesis*, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 1991
- [34] - E.E. Fullerton, *et al.*, Phys. Rev. B, **45** (1992) 9292
- [35] - F.J. Lamelas, *et al.*, Phys. Rev. B, **43** (1991) 12296
- [36] - K. Temst, *et al.*, Appl. Phys. Lett., **67** 23 (1995) 3429
- [37] - *International Tables of X-Ray Crystallography*, vol. III and IV, Birmingham, The Kynoch Press, 1968

- [38] - M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press Inc., San Diego, 1992
- [39] - J. Musil, *et al.*, *Thin Solid Films*, **167** (1988) 117
- [40] - D.S. Rickerby, *Surf. Coat. Technol.*, **36** (1988) 541
- [41] - S.J. Bull, *et al.*, *Mat. Sci. and Eng.*, **A139** (1991) 71
- [42] - A. Cavaleiro, *Tese de Doutoramento*, Univ. de Coimbra, Portugal, 1990
- [43] - A. Cavaleiro, *et al.*, *Mater. Sci. and Eng.*, **A140** (1991) 631
- [44] - V. Bellido-González, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **74-75** (1995) 884
- [45] - P.J. Burnett, *et al.*, *Thin Solid Films*, **154** (1987) 403
- [46] - T. Arai, *et al.*, *Thin Solid Films*, **153** (1987)
- [47] - R. Terki, *Scratch Adhesion Testing of Thin Hard Wear-Resistant Coatings*, Magister of Mechanical Engineering Thesis, University of Blida, Algeria, 1992
- [48] - I. Efeoglu, *Ph.D. Thesis*, Univ. of Salford, 1993
- [49] - A. Trindade, *Tese de Mestrado*, Univ. de Coimbra, Portugal, 1993
- [50] - M.F. Doerner, *et al.*, *J. Mater. Res.*, **1** (4) (1986) 601
- [51] - Normas Portuguesas NP-711
- [52] - Normas ASTM E384 (1979)
- [53] - J.L. Loubet, *et al.*, *ASTM e IMS*, (1986) 72
- [54] - D. Tabor, *ASTM e IMS*, (1986) 129
- [55] - T.O. Mulhearn, *J. Mech. Phys. Sol.*, **7** (1959) 85
- [56] - W.C. Oliver, *J. Mater. Res.*, **7** (6) (1992) 1564
- [57] - M.F. Ashby, *Materiaux 2*
- [58] - Kurz, *et al.*, *Traité des Materiaux 1 - Introduction à la Science des Materiaux*
- [59] - “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
- [60] - J.W. Mayer and E. Rimini, *Ion Beam Handbook for Material Analysis*, Academic Press, New York, 1977
- [61] - M. Larsson, *et al.*, *Surf. Eng.*, **12** (1) (1996) 43
- [62] - W.D. Nix, *Metall. Trans.*, **20A** (1989) 2225
- [63] - G.Kleer, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **54-55** (1992) 165
- [64] - R.W. Hoffman, *Surf. Interface Anal.*, **3** (1) (1981) 62
- [65] - L. Chollet, *et al.*, *J. Mater. Energy Syst.*, **6** (4) (1985) 293
- [66] - D.S. Rickerby, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **39-40** (1989) 315
- [67] - G.G. Stoney, *Proc. R. Soc., (London) A*, **82** (1909) 172
- [68] - K. Röhl, *J. Appl. Phys.*, **47** (7) (1976) 3224
- [69] - P.M. Ramsey, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **43-44** (1990) 223
- [70] - A.J. Perry, *et al.*, *Surf. Coat. Technol.*, **49** (1991) 188
- [71] - P. Panjan, *Thin Solid Films*, **228** (1993) 169
- [72] - L.R. Doolittle, *Nuc. Inst. and Meth.*, **B9** (1985) 344
- [73] - C.J. Smithells, *Metals Reference Book* (5<sup>th</sup> ed.), Butterworth, London, 975 (1976)
- [74] - E. Spiller, *Physics, Fabrication and Applications of Multilayered Structures*, edited by P. Dhez and C. Weisbuch (Plenum, New York, 1987) p. 271

“The Road goes ever on and on  
Out from the door where it began  
Now far ahead the Road has gone,  
Let others follow it who can!  
Let them a journey new begin,  
But I at last with weary feet  
Will turn towards the lighted inn,  
My evening-rest and sleep to meet.”

J.R.R. Tolkien, *in* **The Lord of The Rings**