



Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Relatório de estágio 2005/06

Estudo do crescimento de grão no Cobre nanocristalino

Realizado por: Sónia Simões

Orientado por : Dr. Manuel Vieira
Dra. Teresa Vieira



Programa Operacional Ciência e Inovação 2010

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR

669(047.3)/Lenn 2006/SINs

Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
Biblioteca
Nº 105254
CDU
Data 24/02/2010

Índice

1. Objectivo	4
2. Motivação	4
3. Procedimento e técnicas experimentais	5
3.1 Pulverização Catódica	5
3.2 Microscopia electrónica de transmissão	7
3.3 Tratamento térmico em forno ligado a um sistema de vácuo	10
4. Resultados e Discussão	11
4.1 Caracterização estrutural do filme de cobre nanocristalino	11
4.2 Evolução do tamanho de grão do filme de cobre nanocristalino com a temperatura nos tratamentos in situ	14
4.3 Cinética do crescimento de grão	21
4.4 Evolução do tamanho de grão do filme de cobre nanocristalino com a temperatura nos tratamentos no forno de vácuo	24
4.5 Influência do de-wetting nos tratamentos térmicos no forno	27
5. Conclusão	32
6. Referências bibliográficas	34

1. Objectivo

O objectivo deste trabalho de investigação é o estudo do crescimento de grão em filmes finos de cobre nanocristalino, produzidos por pulverização catódica, utilizando a técnica de Microscopia Electrónica de Transmissão feito “in situ”.

Este trabalho foi realizado no IPN-Instituto Pedro Nunes e foi integrado nos objectivos mais gerais do projecto de investigação POCI/CTM/55970/2004, que é uma parceria entre a Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra (DEM/ICEMS), a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (DEMM/GMM), o Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia e Inovação e o Laboratório de Energia e Detónica - Associação de Apoio.

2. Motivação

O estudo das propriedades e caracterização dos materiais nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes de pesquisa tecnológica nos últimos anos.

Um material nanoestruturado é aquele que apresenta uma microestrutura com um tamanho característico (em pelo menos uma direcção) na ordem de poucos nanómetros, tipicamente de 1 – 10 nm. [1]

As propriedades dos materiais são significativamente influenciadas pela composição química e pela microestrutura. Em relação a microestrutura, o tamanho de grão, largura da fronteira de grão e espaçamento entre deslocações parciais são factores com bastante importantes pois vão afectar de uma forma drástica as propriedades dos materiais. [1,2]

Se nos materiais policristalinos convencionais é fundamental o estudo do crescimento de grão, este estudo é muito mais importante no que diz respeito aos nanomateriais, pois são estruturalmente caracterizados por um grande número de fronteiras de grãos as quais podem alterar significativamente uma variedade de propriedades quando comparados aos materiais policristalinos convencionais. [1,3]

Os materiais nanoestruturados, comparando com os policristalinos convencionais, podem apresentar uma maior resistência e dureza, melhor ductilidade e tenacidade, um módulo de elasticidade reduzido, melhor difusividade, maior calor específico e propriedades magnéticas superiores. No entanto, pelo facto dos materiais

nanoestruturados serem metaestáveis, as estruturas e propriedades dependem do modo de preparação e variação do tempo-temperatura. [1,4]

Com o projecto de investigação em que este trabalho se enquadra pretende-se responder a algumas questões como: Qual é a resistência e o comportamento em termos de crescimento de grão do cobre nanocristalino sujeito a tratamentos térmicos? Qual será o mecanismo de crescimento de grão? Será que o mecanismo de crescimento de grão observado neste material nanocristalino ocorre de igual modo como nos materiais convencionais? Será que os filmes e os maciços de materiais nanocristalinos apresentam o mesmo comportamento?

A relevância deste trabalho experimental consiste no conhecimento do comportamento do tamanho de grão deste material com a temperatura para melhorar as suas aplicações.

3. Procedimento e técnicas experimentais

Os filmes utilizados neste trabalho foram obtidos por Pulverização Catódica. Estes filmes foram produzidos e cedidos pelo DEM/ICEMS, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra para a realização deste estudo. A caracterização microestrutural e o estudo do crescimento de grão foram realizados recorrendo à técnica de Microscopia Electrónica de Transmissão. Um dos microscópios utilizados estava equipado com um sistema de aquecimento. Também foi utilizado um forno ligado a um sistema de vácuo para fazer alguns tratamentos térmicos.

3.1 Pulverização Catódica

Esta técnica consiste no facto de que quando numa atmosfera rarefeita se aplica uma diferença de potencial de algumas centenas de volt entre o cátodo (alvo, que neste trabalho foi utilizado um alvo de cobre) e o ânodo (porta-substratos, foi utilizado um provete de cobre), se estabelece entre eles uma descarga eléctrica luminosa (plasma). Dentro de uma câmara de deposição, nestas condições é possível acelerar os iões originados pela descarga do plasma e orientá-los no sentido do cátodo, recorrendo-se ao efeito do campo eléctrico induzido. Os electrões dirigem-se para o ânodo e 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 mas ao mesmo tempo libertam ainda mais electrões que estimulam a ionização do gás. Na figura 1 esta representado um esquema da câmara de deposição utilizada. [5,6]

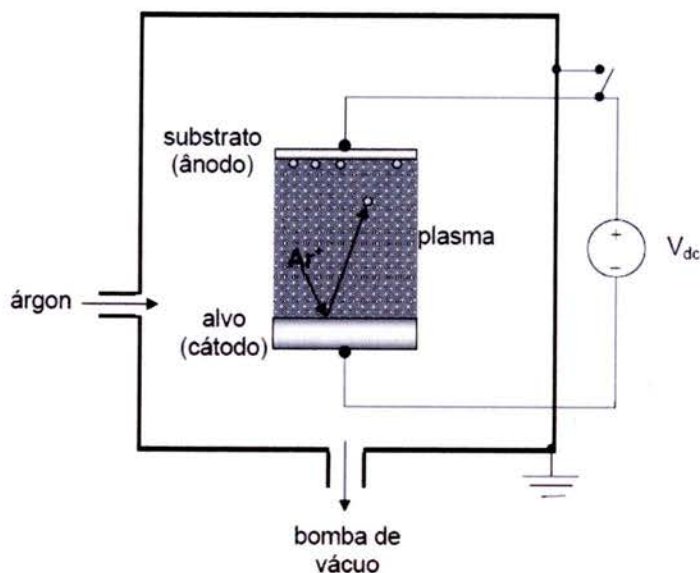


Figura 1: Esquema do princípio da pulverização catódica [7]

São muitas as variantes da pulverização catódica. A variante mais comum é a que utiliza corrente contínua em modo magnetrão, com a possibilidade de trabalhar numa atmosfera reactiva ou não reactiva. [6,7]

O modo magnetrão consiste na aplicação de um campo magnético ao eléctrodo que contém o alvo, permitindo, direccionar a trajetória dos electrões secundários. Na figura 2 está representado um esquema do modo magnetrão. [6,7]

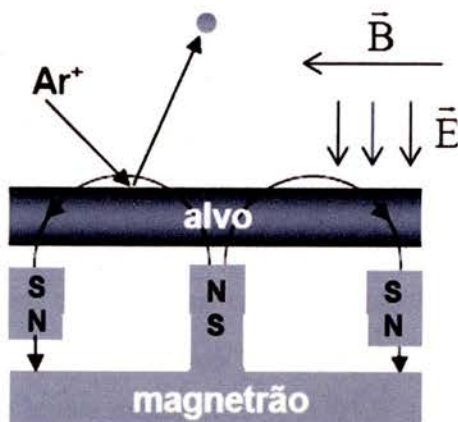


Figura 2: Esquema do modo magnetrão [7]

Para permitir a observação em MET dos filmes é necessário primeiro destacá-los do substrato. Em algumas situações, como quando o substrato é um vidro¹, a adesão do filme de cobre ao substrato é fraca e o filme é facilmente destacado. No entanto, noutras situações, como o caso filme de cobre/substrato de cobre testado neste trabalho, a adesão é muito boa e o filme só dificilmente é destacado. Neste trabalho, para conseguir separar o filme do substrato, foi aplicada ao conjunto uma deformação de tracção. A diferente resposta mecânica do filme e do substrato leva a uma relativa descoesão. Os substratos utilizados apresentavam uma variação contínua de secção que introduzia um gradiente de deformação no conjunto, figura 3; as zonas mais deformadas eram mais facilmente destacadas e o restante filme conseguia ser também retirado do substrato. Para realizar este trabalho utilizou-se o filme localizado na zona apresentada na figura 3 pois está zona é aquela que não apresenta uma deformação significativa.

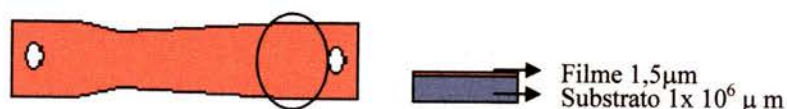


Figura 3: Esquema da forma do substrato.

3.2 Microscopia electrónica de transmissão

Para a caracterização e estudo do crescimento de grão no cobre nanocristalino foi utilizado o Microscópio Electrónico de Transmissão (MET). Os equipamentos utilizados foram um Jeol JEM 200 CX e um Jeol 2010F.

O princípio básico do MET baseia-se na transformação da intensidade electrónica em intensidade luminosa num alvo, podendo ser registada ou gravada.

No canhão de electrões, um feixe é produzido e acelerado, sofrendo uma primeira focalização na saída no canhão. A seguir, o feixe passa por duas lentes magnéticas, condensadora 1 e condensadora 2, que são ajustadas para iluminar a amostra. A coerência, intensidade e paralelismo do feixe são controlados pelo diafragma destas lentes. A este primeiro conjunto que conduz os electrões do canhão até a amostra dá-se o nome de sistema de iluminação. A formação da imagem na tela é conseguida através de um conjunto de lentes magnéticas objectivas que captura o feixe espalhado que atravessou a amostra. Os electrões são um tipo de radiação ionizante, isto é, a

¹ Apesar de ser fácil destacar o filme de cobre do vidro não foi possível utilizar o vidro como substrato porque o tamanho de grão do filme produzido não era nanométrico devido a este tipo de substrato não permitir um rápido arrefecimento durante a deposição provocando assim crescimento de grão.

radiação consegue remover os electrões fortemente ligados das camadas mais interiores, superando o campo atractivo do núcleo. A vantagem desta radiação é que gera uma vasta gama de sinais secundários provenientes da amostra; alguns destes estão ilustrados na figura 4. [8,9,10]

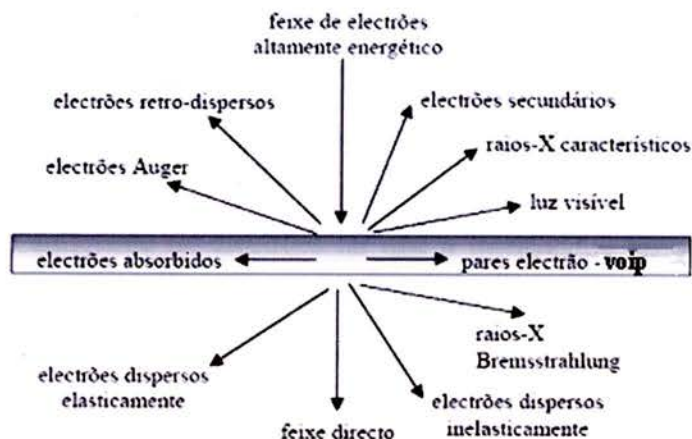


Figura 4: Sinais secundários gerados pela radiação na amostra. [10]

Geralmente estes microscópios possuem equipamentos para detectar alguns destes sinais secundários que ajudam no estudo da composição química, cristalografia e imagens de superfície. [9,10]

Através deste equipamento também é possível observar o padrão de difracção e isso é possível através das lentes de difracção e o respectivo diafragma. [10]

Todo o instrumento opera em alto vácuo, aproximadamente 10^{-7} Torr.

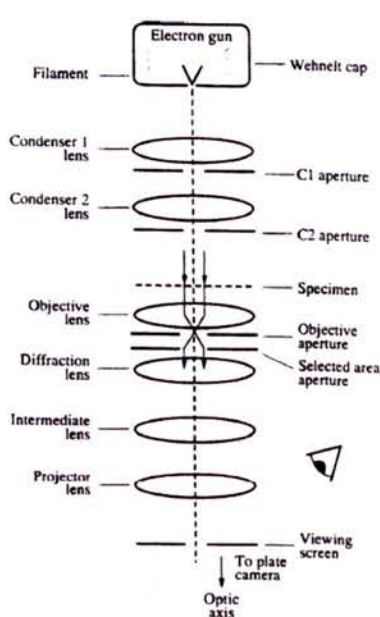


Figura 5: Microscópio electrónico de transmissão e esquema da posição das lentes. [10]

As lentes controlam todas as funções operacionais básicas do instrumento. O conjunto de lentes localizadas antes da amostra tem por função iluminá-la e o conjunto de lentes posterior à amostra tem a função de capturar e ampliar a imagem. [10]

As lentes magnéticas apresentam alguns defeitos sendo os principais a aberração esférica, aberração cromática e astigmatismo. Por esta razão o MET necessita de ser alinhado antes da observação da amostra. [9,10]

De modo a se poder retirar informação estrutural de uma determinada amostra com MET, esta tem que ser electronicamente transparente. Só nestas condições transmite um número suficiente de electrões tal que a intensidade no ecrã (alvo) ou papel fotográfico seja suficiente para fornecer uma imagem interpretável. [10]

Para ser possível observar as amostras de filme de cobre nanocristalino no MET foi necessário preparar as amostras. Esta preparação consistiu em inicialmente cortar o filme de cobre nanocristalino em pequenas lâminas circulares utilizando um punção. Em seguida realizou-se o desbaste iónico com o objectivo de atingir espessuras finais da amostra inferiores a 50 nm. Ao bombardear-se a amostra com um energético feixe de iões de árgon pulveriza-se (desbasta-se) o material até à espessura desejada. Na figura 6 está representado um esquema do desbaste iónico. [10,11]

Durante o desbaste iónico a amostra é colada numa grelha de cobre com forma de anel para evitar que a amostra se dobre. [10,11]

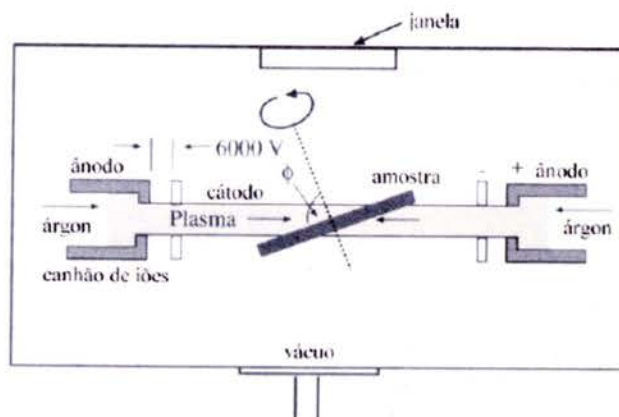


Figura 6: Esquema do desbaste iónico. [10]

Para os estudos sobre crescimento de grão começou-se pela caracterização do filme de cobre nanocristalino inicial. Para realizar os tratamentos térmicos, as lâminas finas deste cobre foram aquecidas no MET às temperaturas de 100, 300 e 500°C com tempos de estágio de 1, 3 e 5h.

3.3 Tratamento térmico em forno ligado a um sistema de vácuo

Foi necessário usar também um forno ligado a um sistema de vácuo para fazer tratamentos de 100, 300 e 500°C com um estagio de 1h.

As amostras foram colocadas no forno ligado a um sistema de vácuo dentro de um tubo de quartzo. Foi utilizado um tubo de quartzo uma vez que estes tubos possuem excelente taxa de transferência térmica e ótima resistência a choques térmicos.

Uma vez estabelecida a pressão de recozimento, o tubo de quartzo é aquecido a 7 °C/min até à temperatura pretendida. A velocidade de arrefecimento após recozimento foi lenta, cerca de 0,3 °C/min, figura 7.

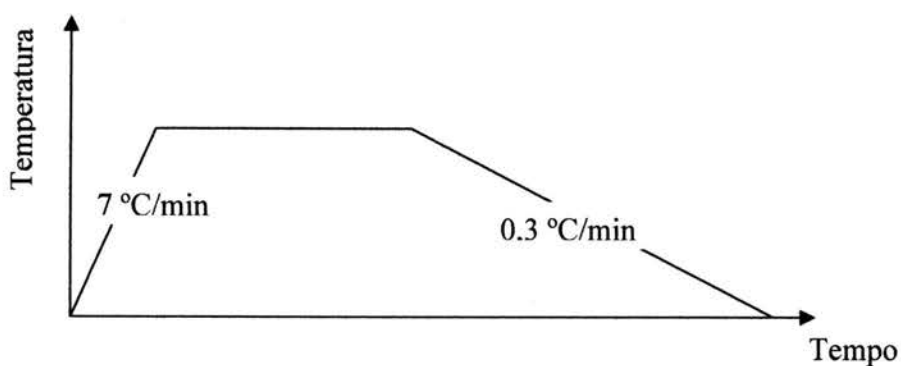


Figura 7: Esquema do tratamento térmico realizado no forno

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização estrutural do filme de cobre nanocristalino

A caracterização do filme de cobre foi realizada recorrendo à técnica de microscopia electrónica de transmissão. Esta caracterização antes dos tratamentos in situ é fundamental para determinar a distribuição inicial de tamanho de grão e para verificar se a deformação usada para destacar este filme do substrato alterava significativamente a sua microestrutura. Através das fotografias, principalmente as de campo escuro, pode-se observar que o tamanho de grão deste filme de cobre é realmente nanométrico, figura 8. A existência do tamanho de grão nanométrico pode ser melhor comprovada com o padrão de difracção; a abertura que permite seleccionar a área de difracção do microscópio usado é de 400 nm e nesta pequena área existem vários grãos pois o padrão de difracção é constituído por anéis.

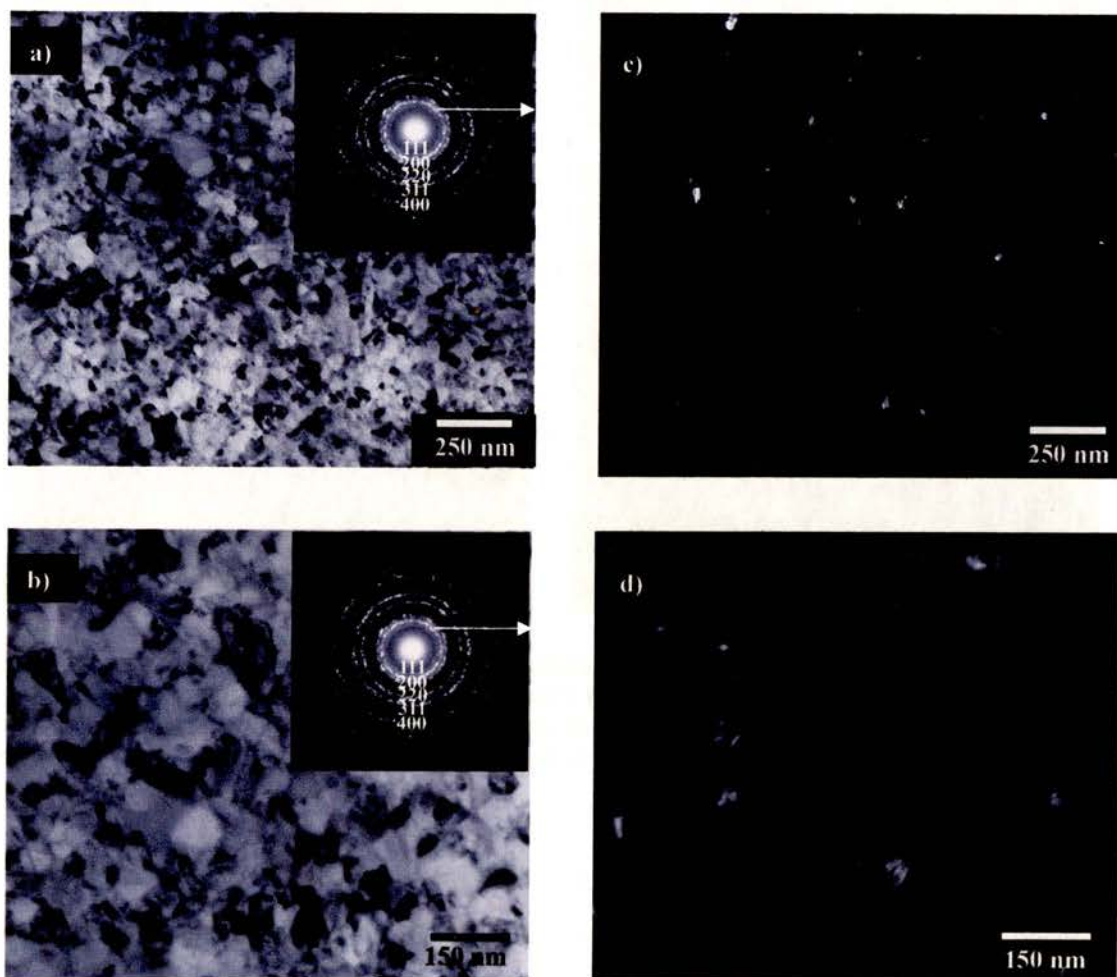


Figura 8: Microestrutura do filme de cobre nanocristalino: a e b) Campo claro e respectivo padrão de difracção; c e d) Campo escuro (este campo escuro foi obtido com o primeiro conjunto de anéis do padrão de difracção que correspondem aos planos (111) e (200))

A microestrutura do filme não é uniforme pois apresenta em algumas zonas grupos de grãos maiores, por volta dos 250 nm. Estas zonas podem ter sido originadas durante o método de deposição devido por exemplo a um aquecimento local ou também podem ter aparecido devido à deformação sofrida através do ensaio de tracção. É possível verificar, no entanto, que a microestrutura não apresenta sinais de deformação significativa.

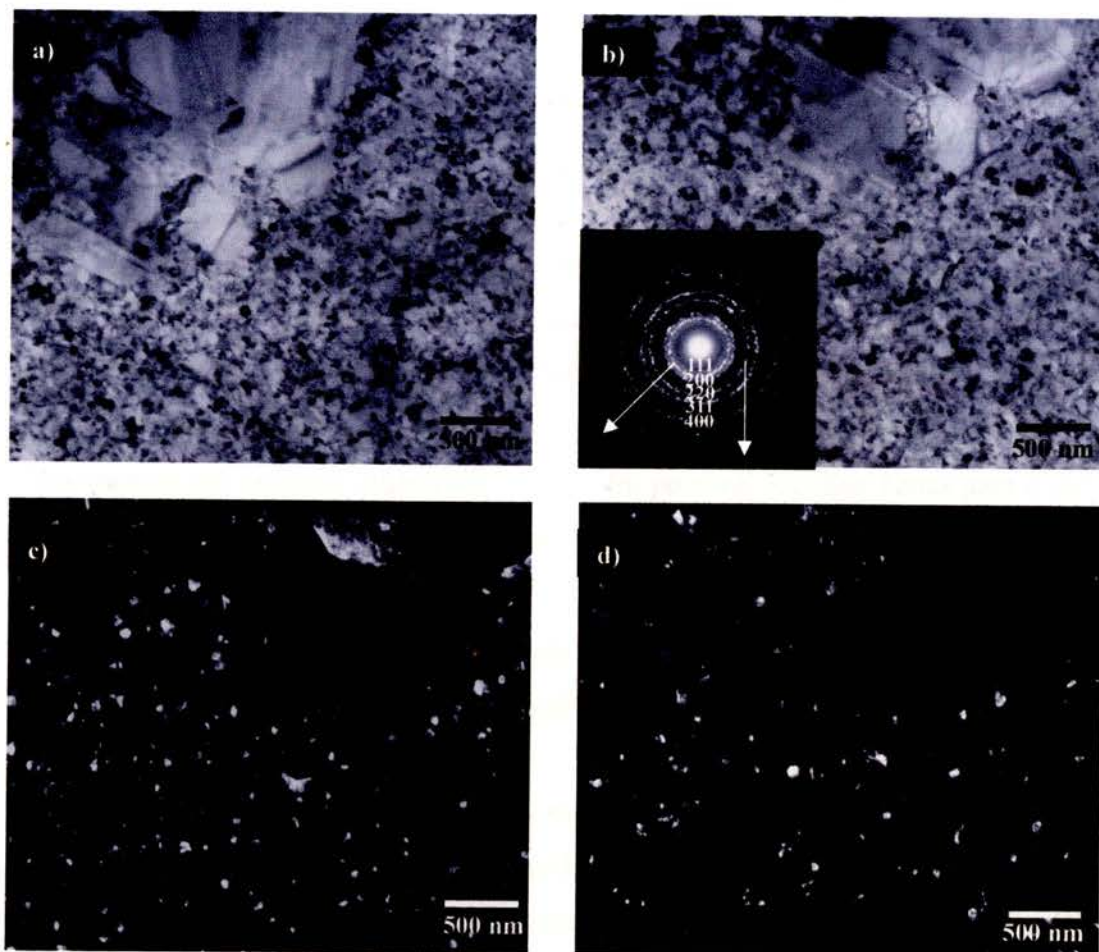


Figura 9: Microestrutura do filme de cobre nanocristalino: a e b) Campo claro e respectivo padrão de difracção; c) Campo escuro (este campo escuro foi obtido com o primeiro conjunto de anéis do padrão de difracção que correspondem aos planos (111) e (200)); d) Campo escuro (este campo escuro foi obtido com o segundo conjunto de anéis do padrão de difracção que correspondem ao plano (220));

O tamanho médio de grão neste filme de cobre nanocristalino é de 43 ± 2 nm. Este valor foi obtido pela medição de 100 grãos. Na figura seguinte é possível observar a distribuição de tamanho de grão. Para determinar a distribuição da figura 10 a) foi levado em conta a microestrutura presente na figura 9 b) uma vez que estava representada uma zona com os grãos maiores.

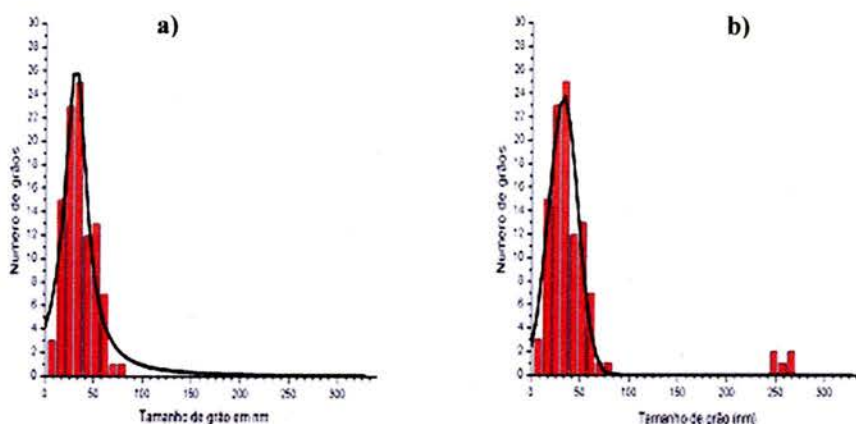


Figura 10: Distribuição do tamanho de grão para o cobre nanocristalino: a) considerando a zona com grãos maiores; b) não considerando a zona com grãos maiores

No entanto se utilizar a figura 8 a) para determinar a distribuição de tamanho de grão onde não está presente uma zona com grãos maiores, pode-se observar que a distribuição de tamanho de grão é igual aquela que leva em consideração a zona com grãos grandes. Na figura 10 b) pode-se observar que o conjunto de grão maiores encontram-se em pequena quantidade e como foi possível escolher zonas para o estudo do tratamento in situ que não eram afectadas por estas zonas, levou-se em consideração o tamanho médio de grão, para o cobre as-deposited, sem estas zonas. A única coisa que pode afectar a existência desta zona é o crescimento de grão uma vez que o crescimento pode ocorrer inicialmente nestas zonas e afectar assim os restantes grãos, mas isso vai ser discutido no capítulo 4.2.

Os grãos nanocristalinos do filme de cobre são caracterizados pela presença de maclas, como se pode observar através das imagens de alta resolução da figura 11. Com o intuito de melhorar a identificação da presença de maclas, foi realizada uma análise à imagem através de uma técnica de difracção aliada ao processamento de imagem. Assim realizou-se a transformada de Fourier² à imagem de MET, obtendo-se o padrão de pontos de difracção característicos da difracção electrónica por transmissão. Com a observação da Transformada de Fourier pode-se ver que em vez de spots temos spots e linhas o que comprova a presença de maclas, figura 11 c). Nestas imagens é possível verificar a forma irregular das fronteiras de grão, 11 a) e b) e também são visíveis franjas de Moiré, 11 a). Estas franjas resultam da interferência construtiva dos feixes

² A Transformada de Fourier é uma ferramenta matemática de grande aplicabilidade na solução dos problemas de processamento digital de imagens.

difractados devido à sobreposição de dois grãos com orientação cristalográfica semelhante, ressaltando deste modo o facto do tamanho de grão poder ser menor que o observado. [10]

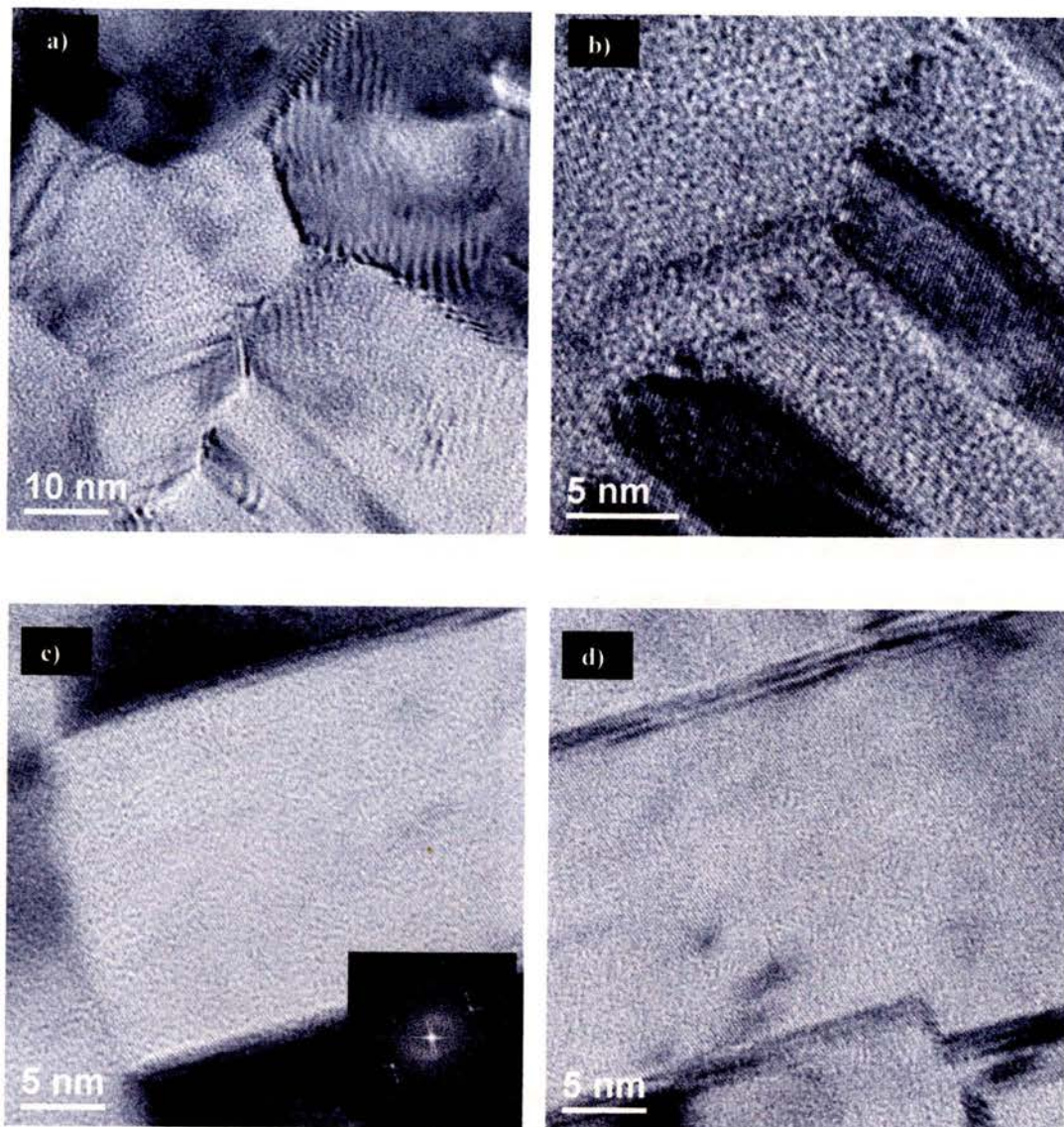


Figura 11: Imagens de HRTEM: a) e b) grãos nanométricos, fronteiras de grãos e maclas; c) maclas existentes nos grãos nanométricos, vista de topo com a FFT que comprova o facto de ser uma macla; d) maclas existentes nos grãos nanométricos

4.2 Evolução do tamanho de grão do filme de cobre nanocristalino com a temperatura nos tratamentos in situ

Na sequência de imagens da figura 12 é possível observar o crescimento de grão que ocorreu quando a amostra foi submetida a um tratamento térmico in situ a 100°C com estágios de 1, 3 e 5h. É possível observar que o crescimento não foi muito acentuado, como se pode comprovar pelas distribuições de tamanho de grão, figura 13.

Ao fim de 1, 3 e 5h a 100°C, o tamanho médio de grão, que pode ser verificado pela figura 13, é de 58 ± 4 , 62 ± 5 e 65 ± 5 nm respectivamente. Com este tratamento não foi possível observar se ocorreu o aparecimento de novas maclas uma vez que o crescimento não foi muito acentuado o que torna difícil a observação

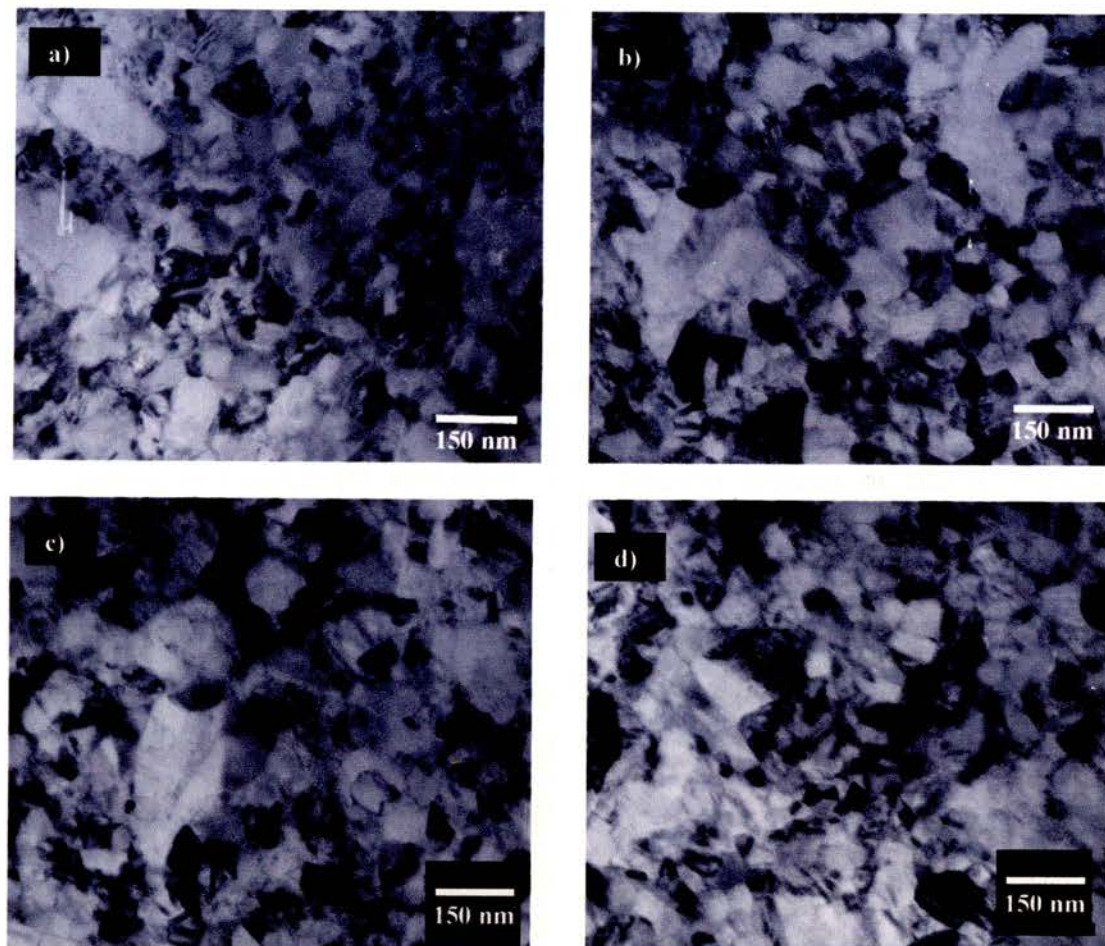
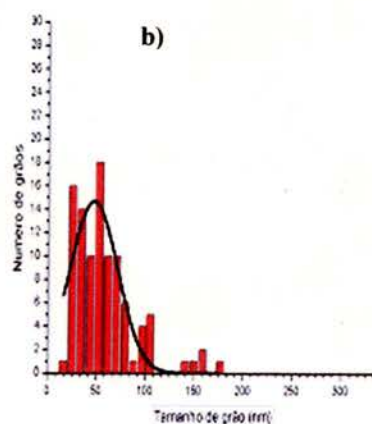
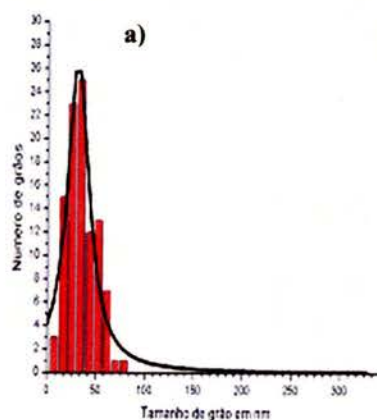


Figura 12: Microestrutura do filme de cobre nanocristalino: a) sem tratamento térmico; b) 1h a 100°C; c) 3h a 100°C; d) 5h a 100°C



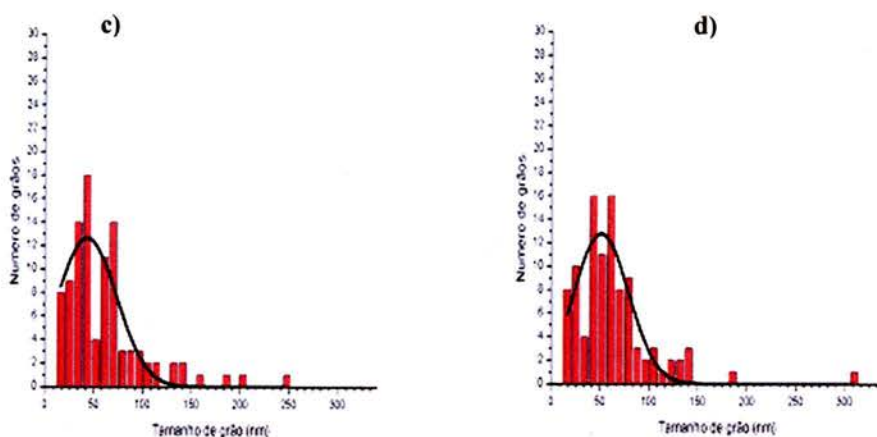


Figura 13: Distribuição do tamanho de grão: a) sem tratamento térmico; b) 1h a 100°C; c) 3h a 100°C; d) 5h a 100°C

Quando a amostra foi submetida ao tratamento térmico in situ a 300°C, o crescimento foi mais acentuado do que aquele observado a 100°C, no entanto também surgiu a dificuldade de determinar o aparecimento de novas maclas, figura 14.

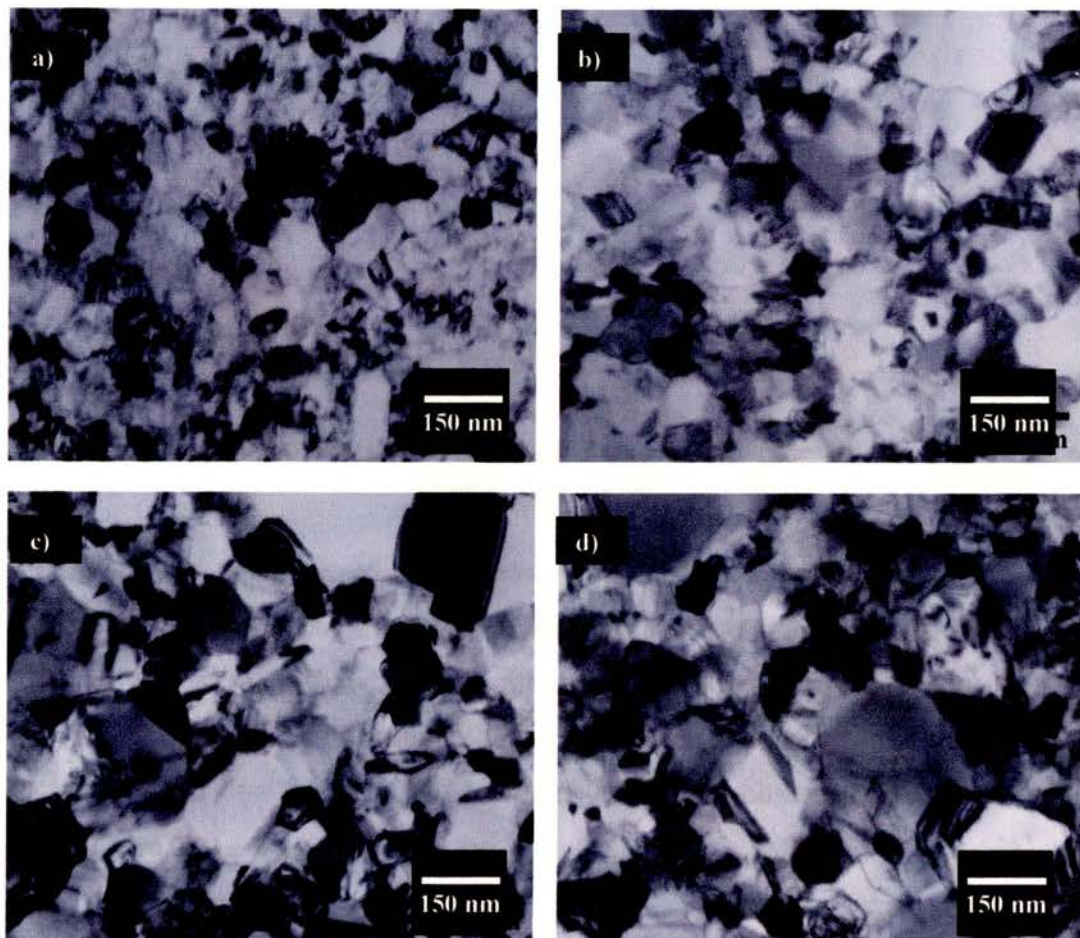


Figura 14: Microestrutura do filme de cobre nanocristalino: a) sem tratamento térmico; b) 1h a 300°C; c) 3h a 300°C; d) 5h a 300°C

O tamanho médio de grão para 1, 3 e 5h de estágio a 300°C é de 83 ± 4 , 92 ± 4 e 99 ± 4 nm respectivamente. As distribuições do tamanho de grão para cada estágio esta representada na figura 15.

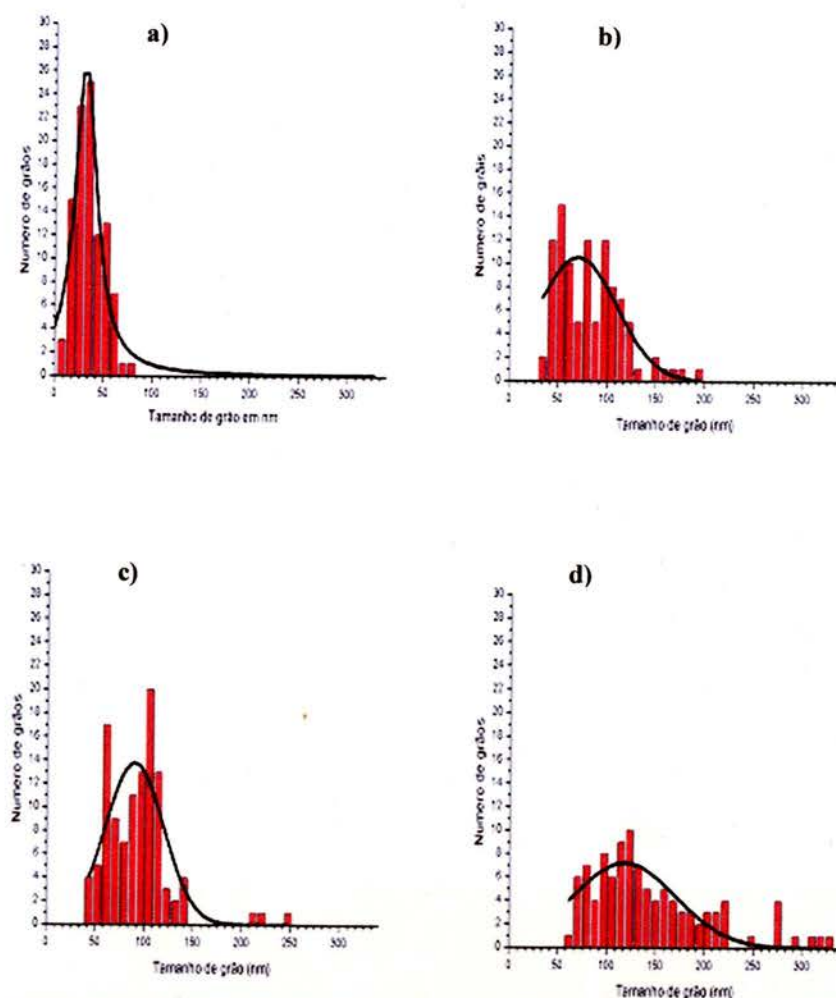


Figura 15: Distribuição do tamanho de grão: a) sem tratamento térmico; b) 1h a 300°C; c) 3h a 300°C; d) 5h a 300°C

Durante o aquecimento desta amostra, aos 250°C, ocorreu de-wetting³ que está representado na figura 16. Enquanto o aquecimento e o tratamento ocorria, a área amorfa formada aumentava deixando pequenas ilhas de cobre. [12]

O crescimento de grão a 500°C é bastante acentuado comparado com o crescimento ocorrido a 100 e 300°C. Ao fim de 1h a 500°C observou-se um crescimento de 43 ± 2 para 249 ± 7 nm.

³ Este processo consiste da movimentação da massa contrariamente ao transporte de calor e lacunas aparecendo assim uma parte amorfa com pequenas ilhas de cobre na zona mais fina da lâmina fina.

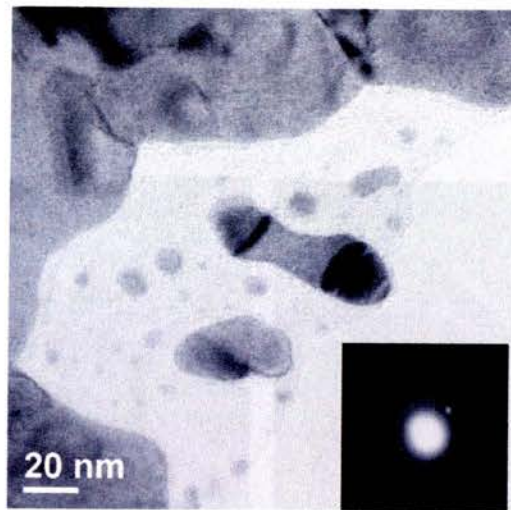


Figura 16: Imagem representativa da parte amorfa que apareceu durante o tratamento in situ

Na figura 17 está representada a evolução microestrutural ocorrida até 1h à temperatura de 500°C. Nesta sequência de imagens pode-se verificar o crescimento de um grão e a formação e crescimento de maclas.

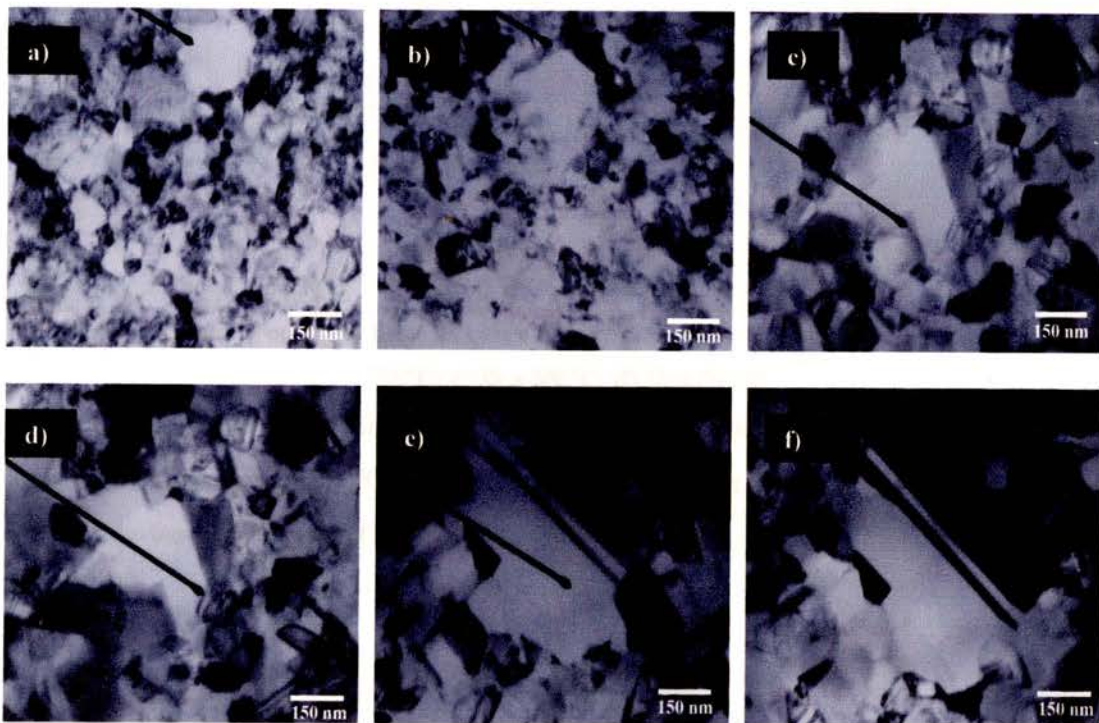


Figura 17: Microestrutura do filme de cobre nanocristalino: a) sem tratamento térmico; b) 5 min a 500°C; c) 10 min a 500°C; d) 20 min a 500°C; e) 30 min a 500°C; f) 1h a 500°C

A evolução microestrutural do cobre nanocristalino com um tratamento térmico a 500°C ao fim de 5h pode ser verificado através da figura 18. O tamanho de grão para 3 e 5h de estágio é de 300 ± 7 e 340 ± 5 nm.

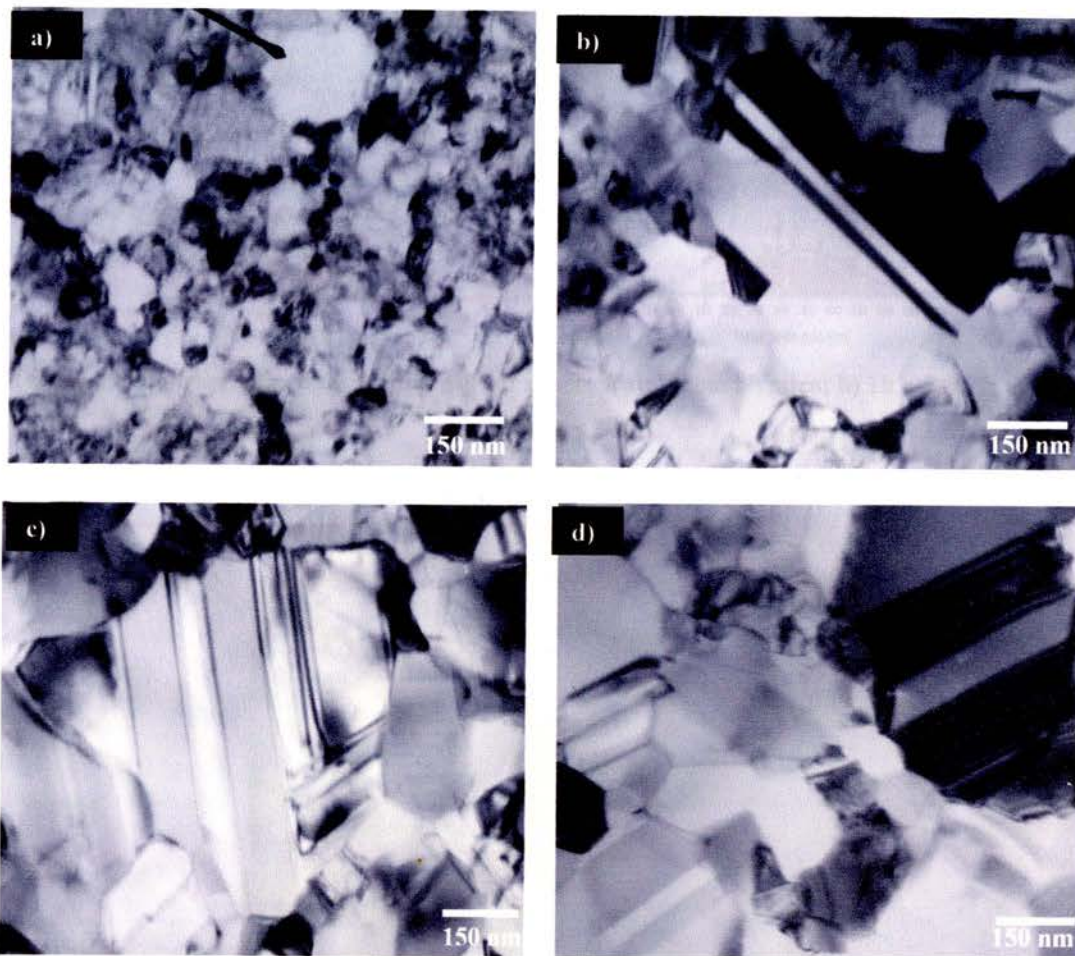
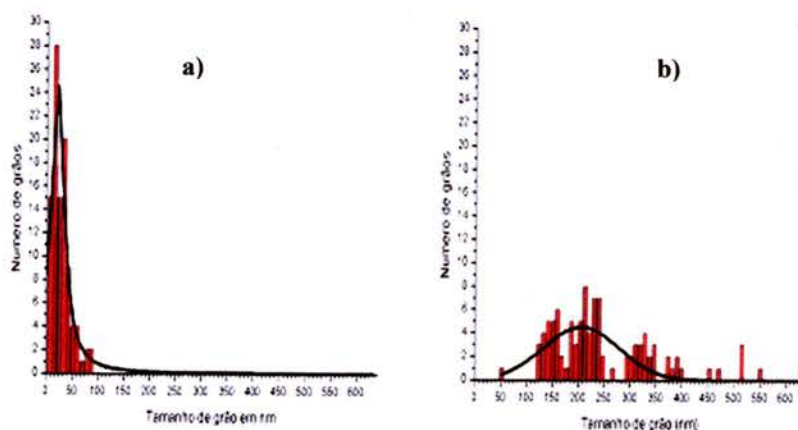


Figura 18: Microestrutura do filme de cobre nanocristalino: a) sem tratamento térmico; b) 1h a 500°C; c) 3h a 500°C; d) 5h a 500°C

Na figura 19 está representada a evolução da distribuição do tamanho de grão ao longo do tempo para 500°C. Nesta amostra, como na amostra de 300°C, também ocorreu de-wetting, figura 20.



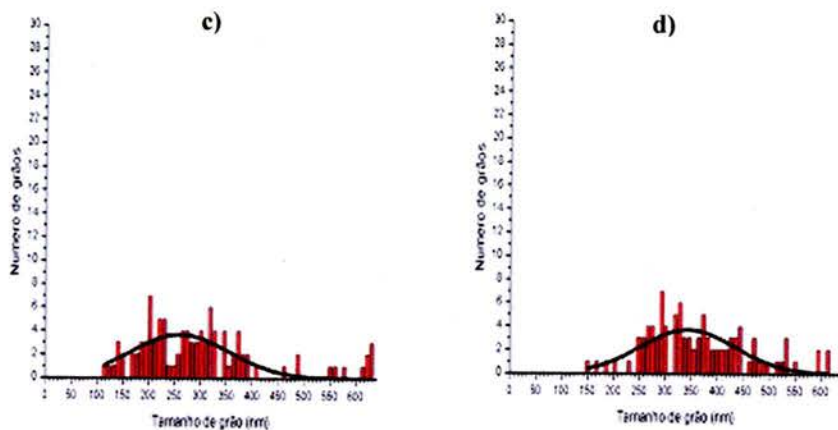


Figura 19: Distribuição do tamanho de grão: a) sem tratamento térmico; b) 1h a 500°C; c) 3h a 500°C; d) 5h a 500°C

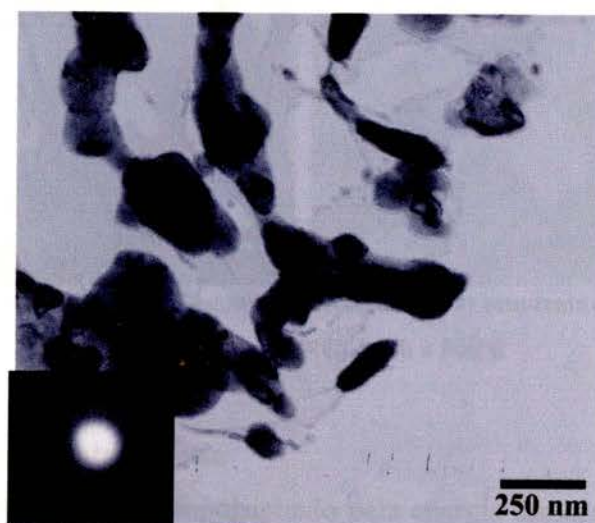


Figura 20: Imagem representativa da parte amorfa que apareceu durante o tratamento in situ

Com a análise da evolução microestrutural dos três tratamentos in situ é possível concluir que o grão cresce com o tempo de estágio e esse crescimento torna-se mais lento para os tempos de estágios mais longos.

Na figura seguinte está a comparação entre a microestrutura do cobre sem tratamento com as microestruturas para as três temperaturas com o tempo de estágio mais longo.

É possível observar por esta sequência que quanto maior for a temperatura maior é o crescimento de grão.

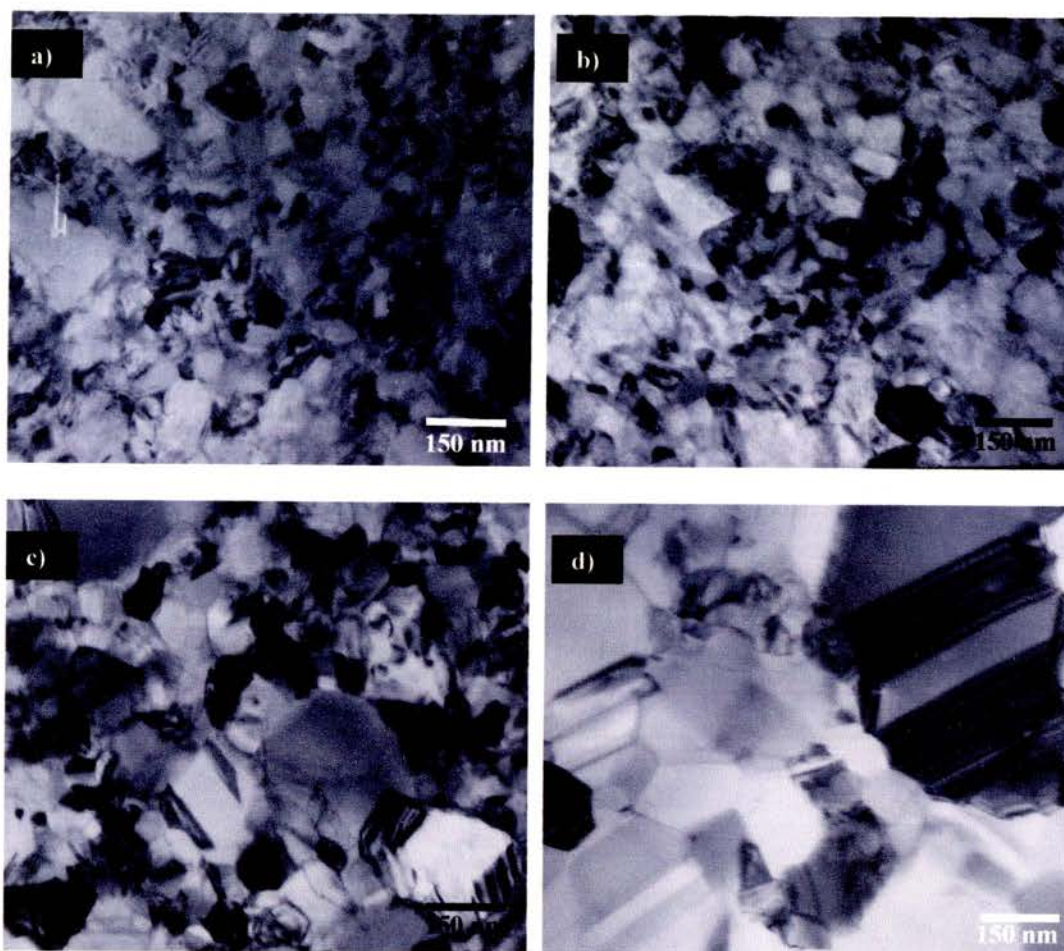


Figura 21: Microestrutura do filme de cobre nanocristalino: a) sem tratamento térmico; b) 5h a 100°C; c) 5h a 300°C; d) 5h a 500°C

4.3 Cinética do crescimento de grão

O crescimento de grão é impulsionado pela energia armazenada no grão ou nas fronteiras de grãos. Os centros de curvatura das fronteiras migram e a taxa de movimento varia com a quantidade de curvatura. As considerações teóricas do crescimento de grão supõem um relacionamento linear entre a taxa do crescimento de grão e do tamanho de grão, que é por sua vez proporcional ao raio da curvatura das fronteiras de grão. Esta suposição origina, sob circunstâncias ideais, a seguinte equação para o crescimento de grão [1,3,4,13 e 14]:

$$D - D_0 = (Kt)^{\frac{1}{n}} \quad [\text{eq 1}]$$

onde D_0 e D são os tamanhos de grão no início e no tempo, t , respectivamente.

K é uma constante que depende da temperatura.

Também se pode apresentar esta equação da seguinte forma:

$$\ln(D - D_0) = \ln K + \frac{1}{n} \ln t \quad [\text{eq 2}]$$

Com os gráficos da evolução do $\ln(D - D_0)$ com o $\ln t$ é possível determinar, usando a eq. 2, o expoente $1/n$ e o $\ln K$ para cada temperatura. Através dos gráficos da figura 22, o valor do expoente $1/n$ para o cobre nanocristalino é 0,20, 0,21 e 0,22 e o valor de K é de 6,6, 16,4 e 82,3 para 100, 300 e 500°C respectivamente.

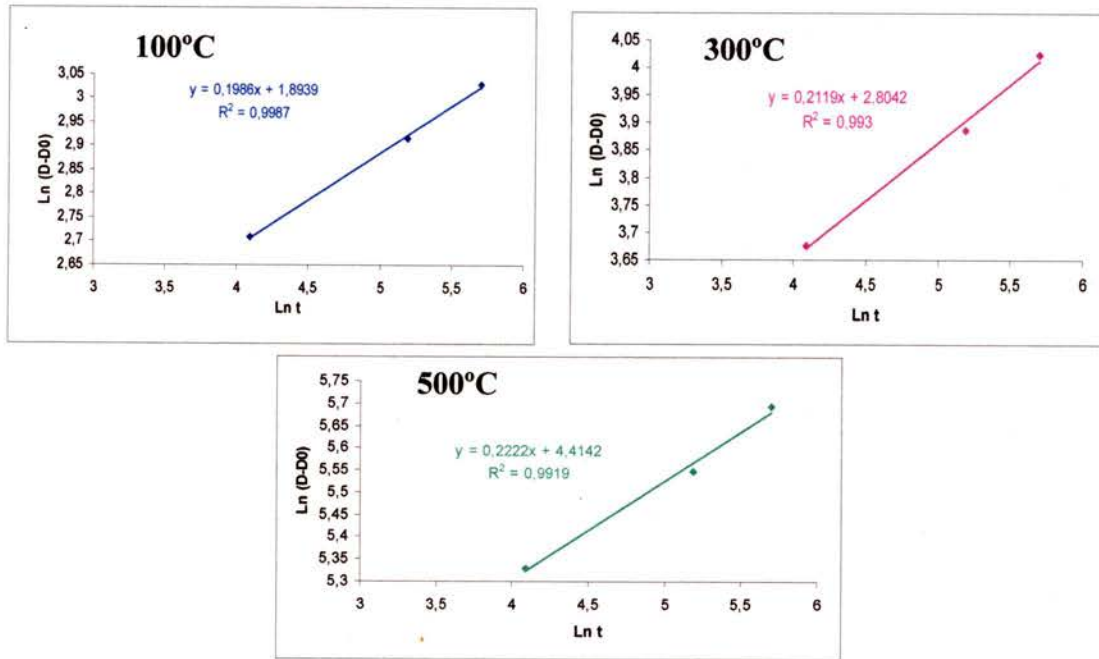


Figura 22: Evolução do $\ln(D - D_0)$ com o $\ln t$ para 100, 300 e 500°C.

Geralmente o valor $1/n$ aproxima-se de 0,5, valor deduzido do relacionamento parabólico para o crescimento de grão, em materiais de alta pureza ou em tratamentos realizados a temperaturas próximas da temperatura de fusão. [1]

Na maioria dos estudos que envolvem materiais nanocristalinos, o valor de $1/n$ é diferente de 0,5. No gráfico da figura 23 é possível observar a variação do n para cobre nanocristalino em função da temperatura. [1]

O valor de $1/n$ obtido neste trabalho para 500°C foi de 0,22 o que não é muito diferente do valor apresentado na figura 23 para o cobre nanocristalino, que para a mesma temperatura é de 0,26.

O mecanismo de crescimento de grão activado numa dada situação foi relacionado com o valor de n [3]; quando $n=1/2$ o processo de crescimento de grão dá-se através da migração dos centros de curvatura das fronteiras de grão, quando $n=1/3$ o

crescimento de grão é controlado pela difusão em volume e quando $n = 1/4$ o processo já é controlado pelos saltos dos átomos através das fronteiras de grão. Sendo assim pode-se concluir que para este cobre nanocristalino, $n > 1/4$, o processo que controla o crescimento de grão são os saltos dos átomos através das fronteiras de grão.

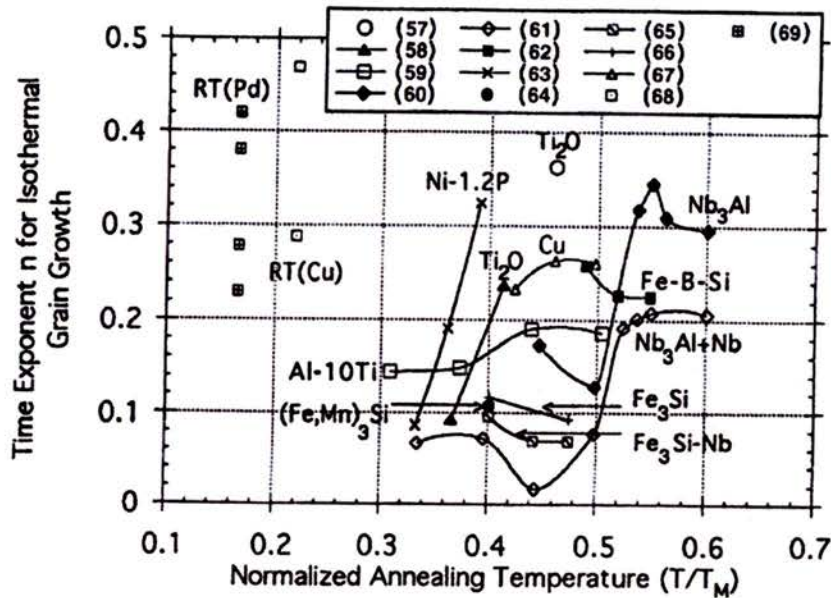


Figura 23: Evolução do expoente $1/n$ com a temperatura [1]

Para o cobre policristalino convencional os valores de $1/n$ encontrados são de 0,08, 0,10 e 0,22 para as temperaturas de 700, 800 e 900°C. [15]

A diferença entre o $1/n$ para o cobre nanocristalino e policristalino convencional pode ser devida ao facto da presença de impurezas nas fronteiras de grão, orientações preferenciais ou até tensões residuais. [14,15]

Com os valores de $1/n$ e k determinados é possível traçar o gráfico da variação de $D-D_0$ com o tempo para cada temperatura, figura 24. Com este gráfico é possível observar que a cinética para 500°C é significativamente mais rápida do que para 300 e 100°C.

Através deste gráfico é possível observar que a cinética para 500°C é mais rápida do que para 300 e 100°C.

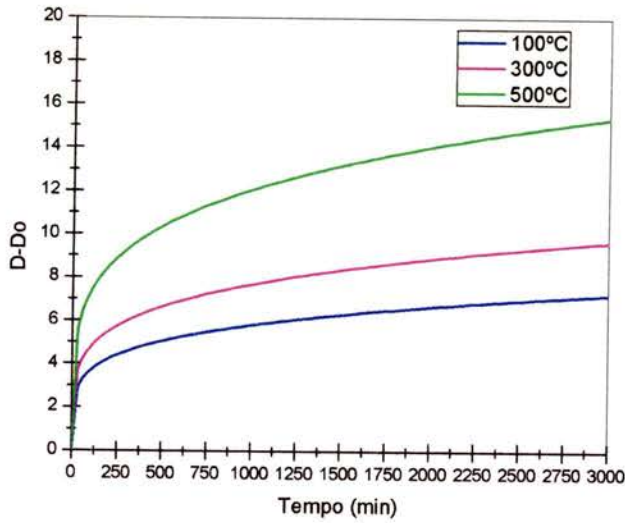


Figura 24: Evolução de $D-D_0$ com o tempo para as três temperaturas estudadas.

A constante K da eq 1 e 2 pode ser expressa na equação do Arrhenius:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{Q}{RT} \quad [\text{eq 3}]$$

onde Q é a energia de activação para o crescimento da grão, R a constante de gás molar e k_0 constante que é independente de T . [14]

Quando os átomos saltam de um grão para outro, os saltos dependem da quantidade de energia. A energia de activação, ΔG^a , é a energia necessária para a ruptura da barreira energética que se opõe ao salto, figura 25. [14]

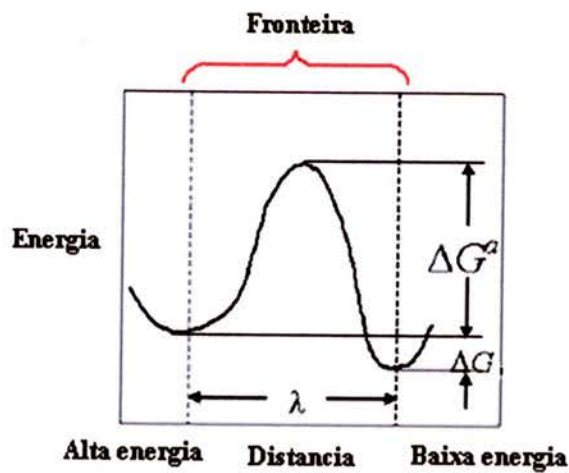


Figura 25: Esquema explicativo da energia de activação

Com os valores de $\ln K$ retirados para cada temperatura, da figura, 22 é possível obter o gráfico da evolução do $\ln K$ com $1/T$ e obter a energia de activação para o crescimento de grão, figura 26.

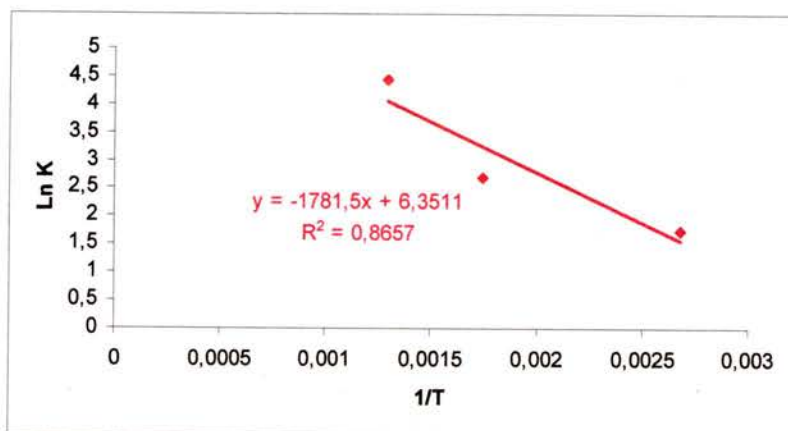


Figura 26: Evolução do $\ln K$ com o $1/T$.

Através do declive da recta pode-se calcular a energia de activação que é de 14 kJ/ mol.

Em alguns estudos do cobre nanocristalino o valor para a energia de activação é de 100 kJ/mol, sendo este valor próximo da energia de activação da difusão da fronteira de grão e da energia de activação para o cobre policristalino convencional. Noutros estudos do crescimento de grão para o cobre nanocristalino, o valor encontrado para a energia de activação foi de 30 kJ/mol, valor muito inferior comparado com o cobre policristalino convencional. [1,3,4,16]

O que pode justificar a ocorrência de que a energia encontrada neste trabalho ser muito inferior a do cobre policristalino convencional e as do cobre nanocristalino pode ser devida ao facto que em tamanhos de grão diferentes ocorre diferentes mecanismos de transporte de massa. [16]

4.4 Evolução do tamanho de grão do filme de cobre nanocristalino com a temperatura nos tratamentos no forno de vácuo

Com os tratamentos térmicos realizados no forno de vácuo é possível observar que para o estágio de 1h às temperaturas de 100, 300 e 500°C a estrutura microestrutural é bastante diferente à encontrada para as mesmas temperaturas nos tratamentos in situ. Através das figuras seguintes é possível observar as microestruturas para os tratamentos térmicos realizados no forno.

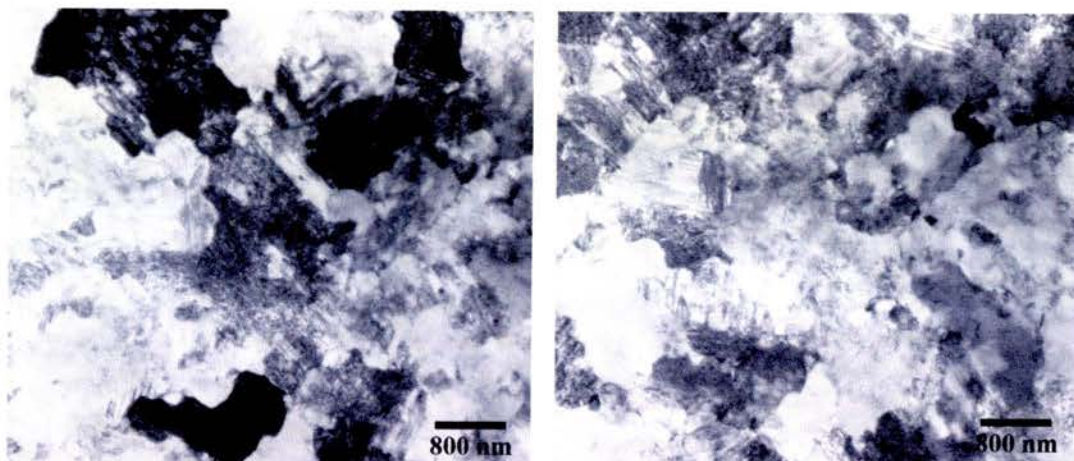


Figura 27: Microestruturas da amostra tratada no forno a 100°C durante 1h.

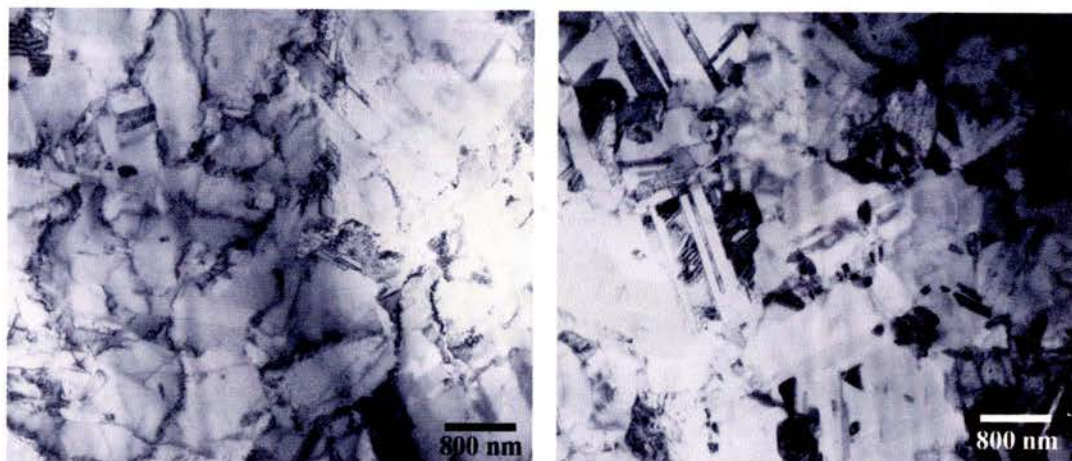


Figura 28: Microestruturas da amostra tratada no forno a 300°C durante 1h.

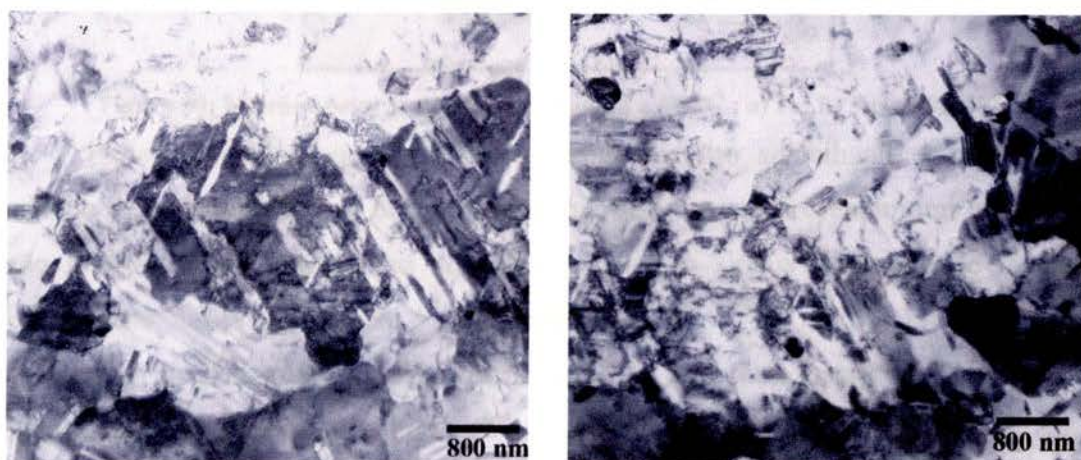


Figura 29: Microestruturas da amostra tratada no forno a 500°C durante 1h.

Os resultados obtidos com os tratamentos no forno são muito semelhantes aos obtidos num trabalho anterior sobre o crescimento de grão no cobre nanocristalino.[17] Na figura seguinte estão apresentadas as microestruturas obtidas nesse trabalho para o tratamento térmico a 500°C para os estágios de 1, 5 e 10 h.

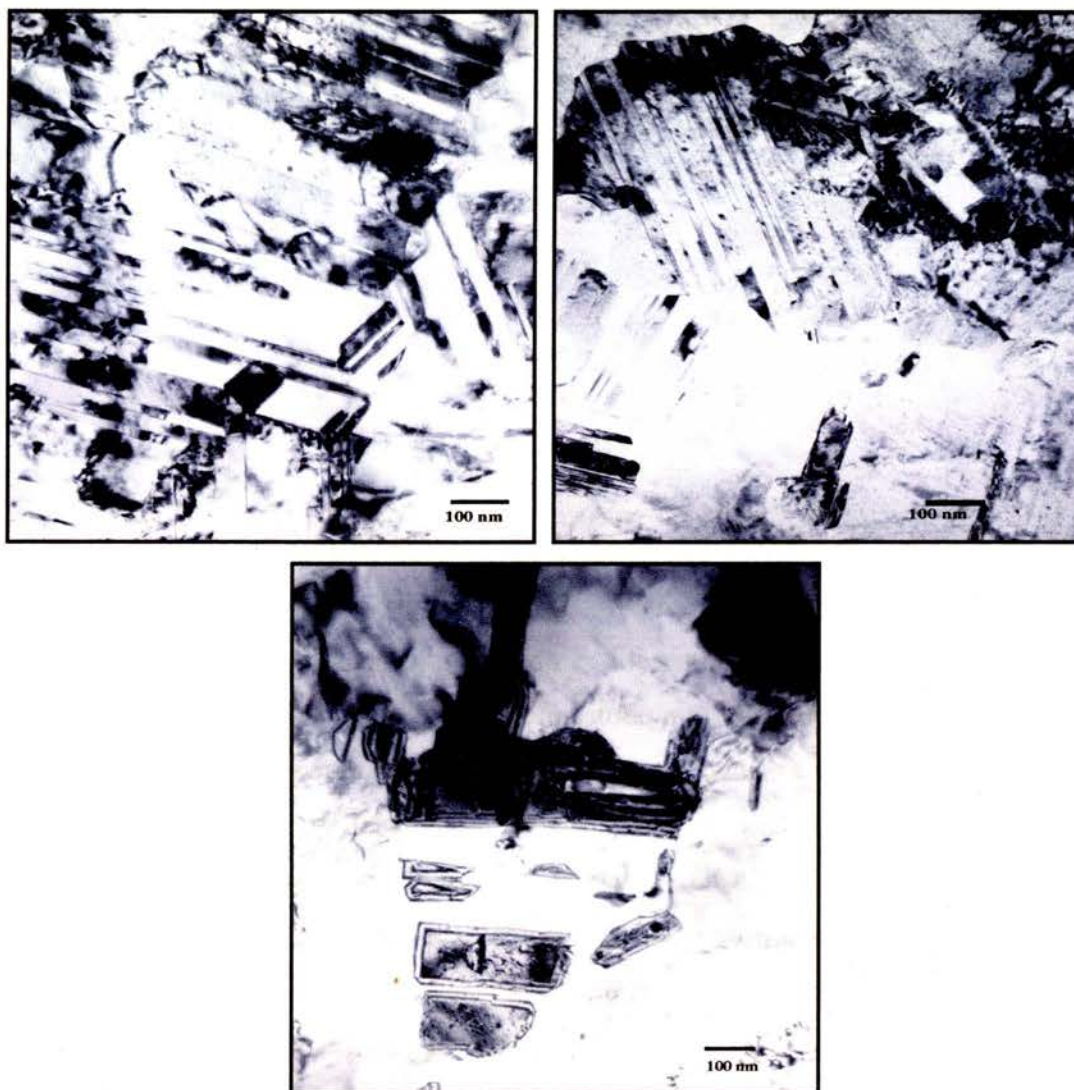


Figura 30: Microestruturas da amostra tratada a 500°C : a) 1h; b) 5h; c)10h. [17]

Pode-se verificar que a microestrutura é muito semelhante à obtida neste trabalho de investigação. No entanto, estas microestruturas apresentam um tamanho de grão muito superior àquele das amostras tratadas in situ e o número de maclas e deformações observado também é muito superior.

Com os dados da evolução do tamanho de grão para esta amostra é possível determinar o expoente $1/n$ que é de $0,65^4$

Ao comparar este valor com o valor obtido para a amostra sujeita ao tratamento in situ pode-se concluir que a cinética de crescimento de grão é mais rápida para o tratamento realizado no forno do que quando realizado in situ e que o mecanismo de

⁴ Geralmente o valor máximo para o expoente do crescimento de grão para a cinética normal é de 0,5. Quando o valor de $1/n$ é superior a 0,5 este facto pode ser explicado devido a poder ocorrer difusão de átomos de soluto que vai induzir a migração das fronteiras de grão o que vai aumentar o crescimento de grão. [18]

crescimento é diferente. Neste caso, e de acordo com a bibliografia, o processo de crescimento de grão dá-se através da migração dos centros de curvatura das fronteiras de grão.

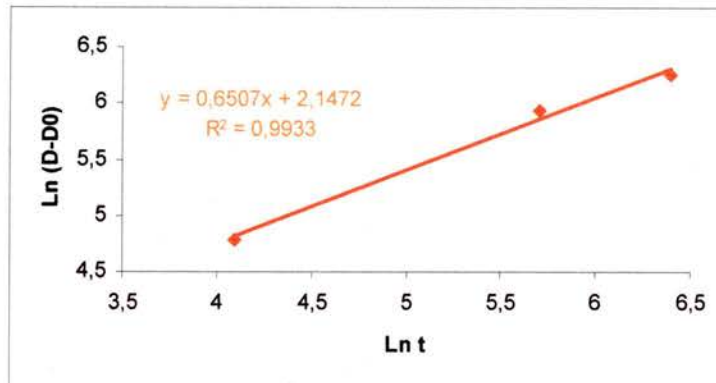


Figura 31: Evolução do $\ln(D-D_0)$ com o $\ln t$ para 500°C.

No entanto, estas considerações sobre diferentes cinéticas e mecanismos de crescimento de grão devem ser objecto de um estudo mais aprofundado. De facto, como a velocidade de arrefecimento no forno é muito lenta, a amostra arrefece 60°C em cada 4h, num estágio de 1h o grão ainda pode crescer durante o arrefecimento e influenciar o crescimento de grão. Outro aspecto importante é a diferença de espessuras das amostras utilizadas no tratamento no forno e as amostras usadas no tratamento in-situ. Através dos estudos realizados sobre a evolução da textura com a temperatura em filme de cobre sabe-se que a textura, tamanho de grão e o número de maclas aumenta com o aumento da espessura do filme. [19]

4.5 Influência do de-wetting nos tratamentos térmicos no forno

Para tentar explicar porque que as amostras do tratamento do forno apresentam uma microestrutura muito diferente daquela obtida nos tratamentos in situ realizou-se o tratamento térmico no forno a 100°C durante 1h de uma amostra tratada in situ a 300°C durante 5h. A amostra tratada a 100°C no forno apresenta um tamanho médio de grão por volta dos 300 nm e a amostra tratada no in situ apresenta ao fim de 5h um tamanho de grão de 99 nm Apesar de esta amostra apresentar já uma estabilização do tamanho de grão ao fim de 5h o que se esperava com este tratamento térmico no forno era obter uma microestrutura semelhante aquela tratada a 100°C no forno.

Com o tratamento térmico desta amostra no forno pode-se verificar que não ocorre um crescimento de grão semelhante ao observado na amostra tratada no forno a 100°C, figura 32.

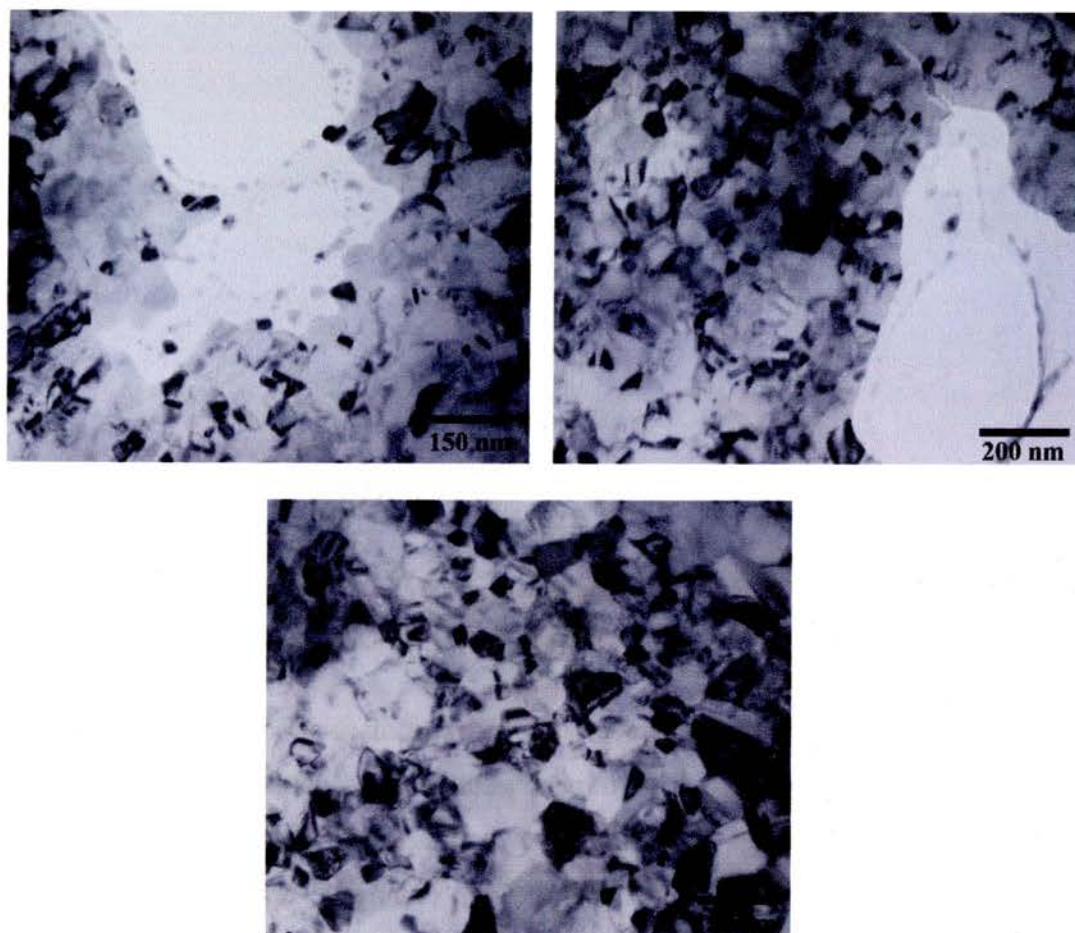


Figura 32: Microestruturas da amostra com de-wetting tratada no forno a 100°C durante 1h.

Para explicar o facto de o grão não ter crescido com este tratamento pode-se pensar em dois factores: o primeiro refere-se à espessura do filme e o segundo ao facto de que o processo de-wetting funciona como uma barreira ao crescimento de grão. Para tentar perceber a influência da espessura do filme nos tratamentos realizados in situ e no forno era necessário realizar um tratamento a uma lâmina fina preparada para observação no MET sem qualquer tratamento térmico. Em estudos recentes realizados ao crescimento de grão anormal in situ usando TEM em filmes de Ag nanocristalino ocorre também de-wetting e este processo faz com que ocorra a paragem no crescimento de grão. [20,21 e 22]

Através de uma análise EDS é possível verificar a presença de carbono amorfo. A análise de EDS foi realizada na zona assinalada na imagem de alta resolução da figura 33.

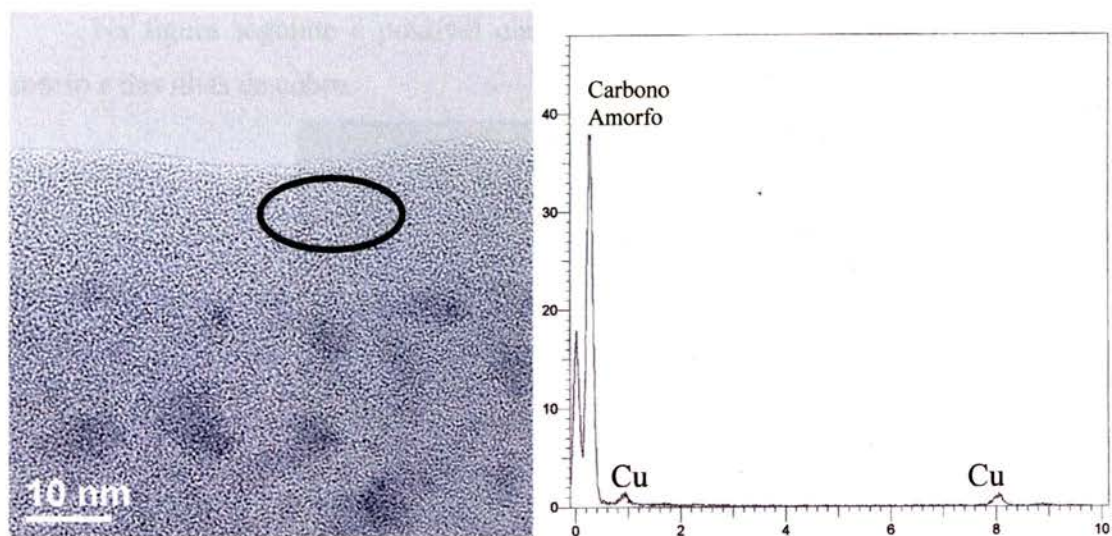


Figura 33: Imagem de alta resolução da zona com carbono amorfo e ilhas de cobre e o gráfico da análise com o EDS da zona amorfa assinalada na imagem de alta resolução.

O de-wetting pode-se formar por dois mecanismos: pela nucleação de buracos em defeitos ou pela migração da fronteira de grão em que esta migração é acompanhada por uma intensa difusão em superfície (os átomos de cobre são “substituídos” por alcunas).. O mecanismo observado neste trabalho foi o da difusão em superfície pela migração da fronteira de grão. Este processo consiste da movimentação da massa contrariamente ao transporte de calor e lacunas o que faz com que ocorra um aumento da espessura do filme na parte mais espessa e na zona mais próxima do buraco da lâmina fina, zona mais fina do filme, ocorre a formação de pequenas ilhas de cobre no estado sólido, figura 34. Estas ilhas formam-se devido à difusão da fronteira de grão. [20,21 e 22]

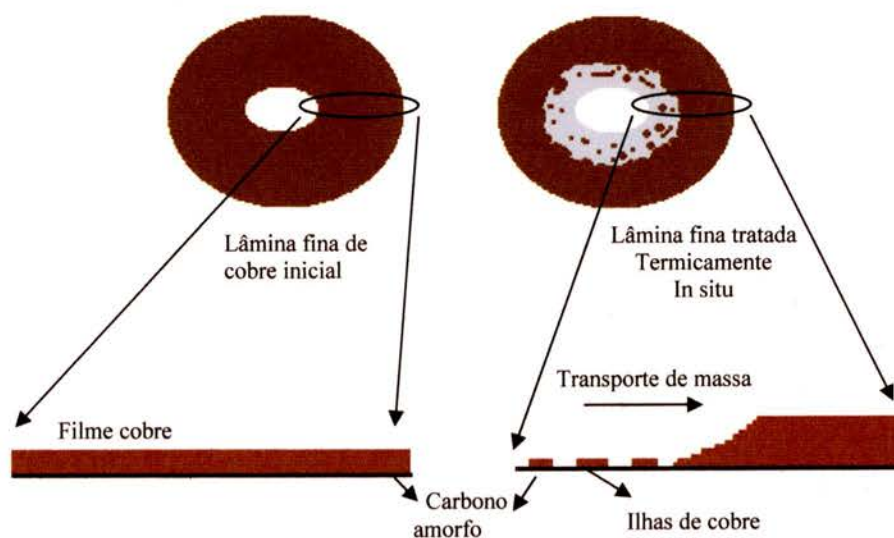


Figura 34: Esquema do processo de de-wetting

Na figura seguinte é possível observar imagens de alta resolução do carbono amorfo e das ilhas de cobre.

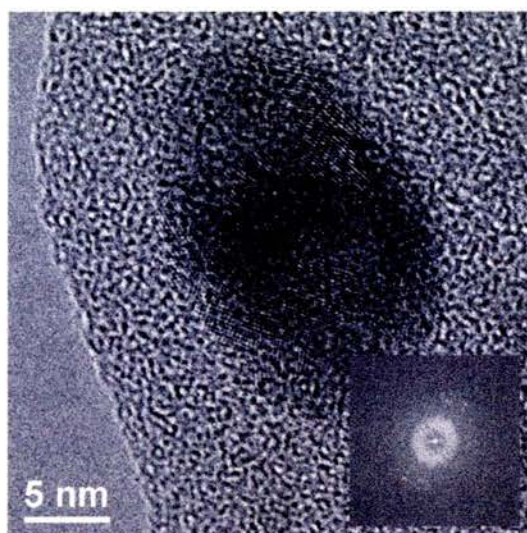


Figura 35: Imagem de alta resolução do carbono amorfo e de uma ilha de cobre e a FFT respectiva.

5. Conclusão

O filme de cobre nanométrico utilizado neste trabalho de investigação apresenta um tamanho médio de grão de 43 ± 2 nm. A sua microestrutura não é uniforme pois apresenta em algumas zonas grupos de grãos maiores, por volta dos 250 nm. A deformação usada para destacar o filme não teve qualquer efeito na microestrutura pois esta não apresenta sinais de deformação significativa.

Os grãos nanocristalinos do filme de cobre são caracterizados pela presença de maclas e por fronteiras de grão com forma irregular.

Com a análise da evolução microestrutural dos três tratamentos in situ é possível concluir que o grão cresce com a temperatura e o tempo de estágio, e esse crescimento torna-se mais lento para os tempos de estágios mais longos. Com os tratamentos in situ pode-se concluir que para 100°C o crescimento de grão não é significativo mas para 500°C o crescimento de grão é bastante acentuado.

O valor de $1/n$ obtido neste trabalho foi de 0,2 o que não é muito discordante com o valor que é referido na literatura para o cobre nanocristalino que é de 0,26. Ainda de acordo com a bibliografia, estes valores de $1/n$ indicam que para o cobre nanocristalino o que controla o processo do crescimento de grão são os saltos dos átomos através das fronteiras de grão.

A diferença entre o $1/n$ para o cobre nanocristalino e policristalino é explicada pela presença de impurezas nas fronteiras de grão, orientações preferenciais ou até tensões residuais.

O valor encontrado neste trabalho para a energia de activação para o cobre nanocristalino foi de 14 kJ/mol; este valor é muito inferior à do cobre policristalino convencional e mesmo a outros valores referidos para cobre nanocristalino. Estas diferenças podem ser devidas a diferentes mecanismos de transporte de massa influenciados por diferentes tamanhos de grão e/ou técnicas de processamento dos materiais.

Quando o tratamento térmico ocorre no forno com sistema de vácuo as microestruturas para estas três temperaturas apresentam um tamanho de grão muito superior àquele das amostras tratadas in situ e o número de maclas e deslocações observado também é muito superior. O valor obtido do expoente $1/n$ para o tratamento a 500°C no forno foi de 0,65. Pode-se concluir que a cinética de crescimento de grão é mais rápida para o tratamento realizado no forno do que realizado in situ e que o

mecanismo de crescimento é diferente. Neste caso o processo de crescimento de grão dá-se através da migração dos centros de curvatura das fronteiras de grão

Com um tratamento térmico à temperatura de 100°C durante 1h no forno de uma amostra que apresenta de-wetting pode-se verificar que a presença da parte amorfa formada pelo de-wetting inibe o crescimento de grão.

6. Referências bibliográficas

- [1] H. Gleiter, "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure", *Acta Materialia*, 48 (2000) 1-29
- [2] Robert W. Cahn "Recovery and recrystallization" in Robert W. Cahn, Peter Haasen, "Physical Metallurgy", cap. 28, Volume III, North-Holland, 1996
- [3] L. Lu, N. R. Tao, L. B. Wang, B. Z. Ding and K. Lua, "Grain growth and strain release in nanocrystalline copper", *Journal of Applied Physics*, 89 (2001) 6408-6414.
- [4] M.C. Iordache, S.H. Whang, Z. Jiao and Z.M. Wang, "Grain growth kinetics in nanostructured nickel", *Nanostructured Materials*, 11 (1999) 1343-1349
- [5] <http://www.balzers.com.br/bbr/por/01-products-services/03-coating-technology/03-sputtering/indexW3DnavidW261.php> (acedido em 18-7-06)
- [6] <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3543/6/5-CAP1.pdf> (acedido em 18-7-06)
- [7] <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3548/1/cap1-amostras.pdf> (acedido em 18-7-06)
- [8] M. Rühle and M. Wilkens, "Transmission electron microscopy", in Robert W. Cahn, Peter Haasen Eds., "Physical Metallurgy", cap. 11, Volume II, North-Holland, 1996
- [9] C.R. Brundle, C.A. Evans, Jr., S. Wilson, "Encyclopedia of Materials Characterization", Butxetworch-Heinemann, 1992
- [10] <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/TEM.pdf> (acedido em 18-7-06)
- [11] http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf (acedido em 18-7-06)

- [12] R. Dannenberg, E.A. Stach, J.R. Groza and B.J. Dresser, "In-situ TEM observations of abnormal grain growth, coarsening, and substrate de-wetting in nanocrystalline Ag thin films", *Thin Solid Films*, 359 (2000) 1-9
- [13] S.K. Ganapatchi, D.M. Owen and A. H. Chokshi, "The kinetics of grain growth in nanocrystalline copper", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 25 (1991) 2699-2704
- [14] D.A. Porter and K. E. Easterling, "Phase Transformations in Metals and Alloys", CRC Press, 1992
- [15] J.S. Huang, J. Zhang, A. Cuevas and K.N. Tu, "Recrystallization and grain growth in bulk Cu and Cu(Sn) alloy", *Materials Chemistry and Physics*, 49 (1997) 33-41
- [16] R. Dannenberg, E. Stach, J.R. Groza and B.J. Dresser, "TEM annealing study of normal grain growth in silver thin films", *Thin Solid Films*, 379 (2000) 133-138
- [17] Manuela Ferreira, "Crescimento de grão em filmes finos de cobre nanocristalino", Relatório de Estágio, LEMM/FEUP, Porto, 2005.
- [18] F.J. Gil , J.M. Guilemany , J. Fernández "Kinetic grain growth in β -copper shape memory alloys", *Materials Science and Engineering*, A241 (1998) 114-121
- [19] N.J. Park, D.P. Field, M.M. Nowell and P.R. Besser, "Effect of film thickness on the evolution of annealing texture in sputtered copper films", *Journal of Electronic Materials*, 34 (2005) 1500-1508
- [20] C. Schrank, C. Eisenmenger-Sittner, E. Neubauer, H. Bangert and A. Bergauer, "Solid state de-wetting observed for vapor deposited copper films on carbon substrates", *Thin Solid Films* 459 (2004) 276-281
- [21] T. Bolse, H. Paulus and W. Bolse, "Swift heavy ion induced dewetting of metal oxide thin films on silicon", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 245 (2006) 264-268

[22] V. Palermo, M. Palma, Z. Tomovic, M.D. Watson, K. Mullen and P. Samori, "Self-assembly of π -conjugated discs on heterogeneous surfaces: Effect of the micro- and nano-scale dewetting", *Synthetic Metals*, 147 (2004) 117-121




Ciência.Inovação
2010

Programa Operacional Ciência e Inovação 2010

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E ENSINO SUPERIOR



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000105254