

# COMPORTAMENTO TRIBOLÓGICO E MORFOLOGIA DE ALN DEPOSITADO SOBRE ALUMÍNIO: INFLUÊNCIA DA ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA DO SUBSTRATO<sup>1</sup>

Adilson Rodrigues da Costa<sup>2</sup>  
Flávio Sandro Lays Cassino<sup>2</sup>  
Julio Felix de Miranda Coelho Pinto<sup>2</sup>  
Pierre-Yves Jouan<sup>3</sup>  
Arnaud Tricoteaux<sup>4</sup>

## Resumo

O nitreto de alumínio (AlN) é um material de alta dureza e elevada condutividade térmica, além disso é resistente a altas temperaturas e ambiente cáustico sendo adequado para revestimentos e proteção. Além do seu grande potencial de aplicação como cerâmica semicondutora na indústria microeletrônica, é um material que apresenta alta dureza. Estas propriedades colocam o AlN como material de interesse para a utilização em aplicações tribológicas, na forma de filmes protetores de ligas pouco resistentes à abrasão, em particular as ligas de alumínio. O nitreto de alumínio que motivou este trabalho foi preparado por pulverização catódica em campo magnético (*Magnetron Sputtering*) sobre substratos de Al, obtidos através de diferentes condições de extração de calor, de modo a permitir a avaliação da aderência sob ampla variação microestrutural do substrato. Deste modo foi possível elaborar cristais de dimensões macroscópicas, com distintas orientações cristalográficas, detectadas por EBSD. Objetivando avaliar a aderência do filme fino de AlN depositado sobre os cristais de alumínio foram realizados ensaios de microdureza, ablação laser (Nd:YAG) e expansão térmica diferencial. Estes ensaios permitiram evidenciar aspectos qualitativos relacionados à aderência e de interesse para aplicações tribológicas.

**Palavras-chave:** Nitreto de alumínio; Vaporização magnetron; Teste de indentação.

## TRIBOLOGICAL BEHAVIOR AND MORPHOLOGICAL FEATURES OF ALN THIN FILM: INFLUENCE OF CRYSTALLOGRAPHIC SUBSTRATE ORIENTATION

### Abstract

AlN is a material of high hardness and high thermal conductivity. Furthermore, AlN resists high temperatures and caustic chemical etching. Therefore, AlN is an ideal material for various coating and packaging applications. AlN thin films were prepared by magnetron sputtering being deposited on Al substrates. Substrates were obtained by solidification under different heat extraction conditions. These conditions provide samples having grains on a wide range of dimensions and crystallographic orientations as detected by EBSD. Mechanical properties and adherence of these thin coatings were investigating applying Vickers Indentation Tests (VIT), ablation by Nd:YAG pulsed laser and differential thermal expansion test (DTET). SEM allowed to observe morphological features related to film-substrate adherence. Vickers micro hardness indentations were performed to reveal features concerning mechanical behavior of the coating.

**Key words:** AlN; Magnetron sputtering; Indentation test.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto - Redemat – Rede Temática em Enga. de Materiais 35400-000 Ouro Preto, MG, Brazil;

<sup>3</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel - Nantes – France ;

<sup>4</sup> LMP – Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis – France.

## 1 INTRODUÇÃO

O nitreto de alumínio, AlN, tem estrutura cristalina hexagonal e ligações covalentes. Estável a temperaturas elevadas em atmosferas inertes. Oxida-se ao ar acima de 700 °C; é estável em atmosferas de hidrogênio e dióxido de carbono até 980 °C. Dissolve lentamente sob ação de ácidos minerais e quando atacado fortemente por álcalis; hidroliza-se lentamente em água. Por não apresentar toxicidade torna-se uma alternativa ao BeO. Os métodos de metalização disponíveis permitem que seja utilizado em substituição à alumina e berília em muitas aplicações eletrônicas.

Componentes eletro-acústicos são amplamente utilizados tanto em equipamentos corriqueiros quanto em equipamentos científicos especiais para os quais o controle de frequência é exigido. Devido as suas propriedades piezoelétricas e grande velocidade de ondas acústicas de superfície, filmes de AlN tem sido usados como ressonadores piezoelétricos, para controle de frequência em componentes eletro-acústicos, com grande sucesso. O nitreto de alumínio é utilizado nestas aplicações dadas às suas propriedades adequadas além de apresentar alta dureza,<sup>(1)</sup> alta condutividade térmica,<sup>(2-3)</sup> resistência a altas temperaturas e a ambientes cáusticos.<sup>(4,5)</sup> Diante disso, o nitreto de alumínio torna-se um bom candidato para revestimentos finos de uso corrente em componentes eletrônicos. Os filmes finos de AlN normalmente apresentam crescimento colunar com a direção (002) perpendicular ao substrato.<sup>(6)</sup>

Além das aplicações orientadas para a eletro-eletrônica, os filmes de AlN, por serem muito duros e estáveis, podem servir para aplicações tribológicas, em particular no revestimento de componentes de alumínio e suas ligas que exibem fraca resistência ao desgaste mecânico.

Nestes casos o problema principal a ser encarado é o da grande diferença entre as propriedades térmicas e mecânicas que prevalecem entre o recobrimento e o substrato (Tabela 1).

**Tabela 1:** Propriedades típicas do Nitreto de alumínio (AlN) e do Alumínio metálico (Al)

Propriedade	Unidade	AlN	Al
Condutividade térmica	W/m•°K	140–180	237
Coefficiente de Expansão Térmica	10 <sup>-6</sup> /°C	4.5 - 5.7	23 – 24
Módulo Elástico	GPa	310 - 330	70

Em alguns casos a interposição de uma camada intermediária de um terceiro material pode trazer resultados favoráveis na medida em que facilitam a acomodação de tensões relacionadas ao uso. A aderência filme/substrato é um aspecto da maior importância para as aplicações tribológicas e, decorre daí que a compreensão dos mecanismos de adesão ao substrato é a chave para se atingir bons resultados na melhoria do comportamento tribológico dos sistemas AlN/Al.

As propriedades físicas de filmes finos dependem de muitos parâmetros dentre os quais se incluem a composição química, a estrutura cristalina, a orientação cristalográfica, a existência de tensões internas, segundas fases, dopantes, interfaces etc...

Neste trabalho um filme de AlN foi preparado por pulverização catódica assistida por campo magnético. Discos de alumínio com granulação grosseira, servindo de substrato, foram obtidos por solidificação segundo diferentes condições de extração de calor de modo a se obter arranjos microestruturais variados. Em particular, procurou-se obter grãos grandes, de modo que a área a ser recoberta

pelos filmes de AlN ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ) contivesse poucos grãos. Desse modo foi possível observar o efeito da orientação dos grãos na aderência e morfologia dos filmes depositados. Os cristais de alumínio assim obtidos apresentaram três orientações cristalográficas distintas que foram detectadas por EBSD.<sup>(7)</sup>

Na busca de informações relacionadas às propriedades mecânicas e aderência dos filmes recorremos a testes de indentação Vickers (TIV), ablação com pulsos laser Nd:YAG e expansão térmica diferencial (ETD). Observações feitas com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) evidenciaram aspectos relacionados à morfologia do filme e sua aderência ao substrato. Os ensaios de microdureza Vickers evidenciaram aspectos do comportamento mecânico do filme, em particular sobre a formação de trincas, propagação e ruptura.

## 2 METODOLOGIA

Após ataque químico, a aparência macroscópica dos discos de Al utilizados como substrato para o filme de AlN, revelou a existência de grãos de grandes dimensões, com aproximadamente três graus distintos de refletividade, que corresponderam às três orientações cristalográficas determinadas a partir das figuras de pólo obtidas via EBSD. A maior desorientação entre grãos, correspondente aos grãos de maior e menor refletividade, podendo ser visualmente constatada.

Os filmes de AlN foram depositados em substratos de Al segundo procedimentos desenvolvidos e descritos por Adamczyk et al.<sup>(8)</sup> O sistema de vaporização foi montado em uma câmara apropriada na qual discos de alumínio de 99.9% de pureza foram conectados à fonte FUG MCN 700-1250 DC. Os substratos, na realidade discos de alumínio de pureza comercial, com 10mm de diâmetro, foram obtidos por solidificação em condições de extração de calor planejadas para se obter arranjos de grãos diferenciados de modo a atender a uma das condições pré-estabelecidas para os experimentos, qual seja, distintas orientações cristalográficas.

Três orientações cristalográficas distintas foram detectadas por meio da técnica EBSD revelando uma organização granular na qual a maior distorção detectada, entre grãos, foi de aproximadamente 11 graus para os planos da família {111} e 20 graus para {001}. Grãos com desorientação intermediária estão distribuídos entre os de maior desajuste angular. Estas desorientações foram medidas considerando-se as figuras de pólo obtidas via EBSD e referencial de coordenadas polares.

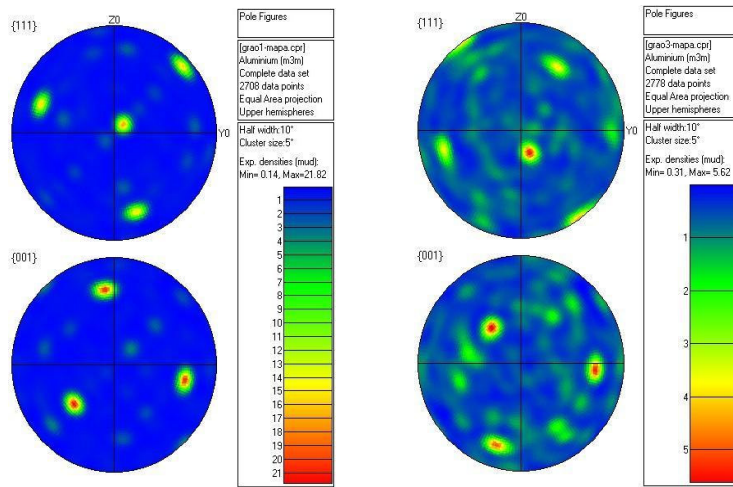
A macroestrutura dos cristais foi revelada por macro ataque químico e sobre estas superfícies procedeu-se a deposição química do AlN após limpeza ultrassônica com metanol (99,5%) durante 15 minutos. A câmara de vaporização foi mantida a uma pressão inferior a  $1.10^{-5}$  mTorr em duas etapas de bombeamento (uma bomba mecânica –  $5\text{m}^3/\text{h}$  associada a uma bomba secundária turbo molecular –  $360\text{L/s}$ ). Argônio e Nitrogênio de alta pureza (99,999%) foram introduzidos a seguir. A deposição deu-se da seguinte maneira: limpeza inicial das superfícies por 10 min por bombardeamento de íons Ar; pré-deposição de AlN por 10 min seguindo-se a deposição definitiva durante 20 min. Um obturador era usado para cobrir o substrato durante os períodos de limpeza e pré-deposição. A distância substrato – alvo foi mantida em 3 cm, a corrente da descarga em 480 mA e a diferença de potencial em 320 V.

A fim de evidenciar aspectos morfológicos relacionados às propriedades mecânicas e aderência do filme depositado realizou-se ensaios de indentação (microdureza Vickers), ablação com pulsos laser Nd:YAG (1.064 nm, 4 ns, 200 mJ e 400 mJ de energia por pulso e 10Hz de frequência de repetição dos pulsos). Por

outro lado, a fragmentação de grandes áreas do filme mostrou-se muito eficaz para evidenciar aspectos relacionados à aderência e rigidez do filme. Este ensaio baseia-se na incompatibilidade de acomodação de tensões mecânicas de origem térmica em consequência da grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear do substrato e do filme (Tabela 1).

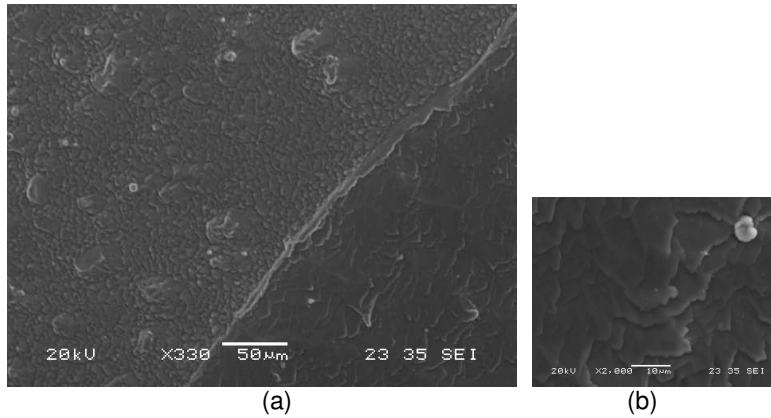
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O filme de nitreto de alumínio (2  $\mu\text{m}$  de espessura) foi submetido a uma série de ensaios que forneceram informações sobre comportamento mecânico, em particular aqueles relacionados com a fragmentação e a aderência ao substrato de alumínio. Observações diretas feitas com auxílio da microscopia óptica e eletrônica de varredura permitiram evidenciar o caráter frágil do revestimento. As evidências morfológicas sugerem que a orientação cristalográfica do substrato desempenha um papel importante na resposta aos esforços de indentação. Os monocristais de alumínio (grãos desenvolvidos a partir de encruamento crítico seguido de recristalização) exibiram três orientações cristalinas distintas refletidas nos aspectos topográficos observados: lamelar rugoso, planar liso e uma topografia intermediária. As duas orientações extremas, correspondentes aos grãos de aspecto rugoso e planar liso, podem ser visualizadas a partir da interpretação das figuras de pólo apresentadas na Figura 1. Em todos os casos o filme depositado reproduz, com perfeição, a topografia do substrato. As observações diretas feitas com auxílio da microscopia óptica e eletrônica de varredura permitiram evidenciar uma inequívoca influência da orientação do substrato na morfologia e aderência do filme, com consequências marcantes sobre o seu comportamento mecânico. Na Figura 2(a) esta influência é evidenciada pela diferença de rugosidade que pode ser observada nas partes do filme crescidas sobre dois grãos distintos, separados por uma junta de grão, onde o filme se encontra fraturado. No lado esquerdo da imagem a superfície do filme apresenta um arranjo em lamelas mais liso se comparado com o lado direito em que prevalece uma superfície formada de pequenas escamas e mais rugosa. A Figura 2(b) mostra uma imagem ampliada da parte mais rugosa do filme. Foi sistematicamente observada uma melhor aderência das partes mais rugosas do filme, tanto nos testes de indentação (Figuras 4a, b e 5 a, b), quanto nos testes de expansão térmica diferencial (Figura 6). As regiões de juntas de grão frequentemente apresentaram fratura com descolamento do filme em fina região ao longo da junta, como pode ser visto na Figura 2(a). Ainda na Figura 2(a) evidencia-se a influência da desorientação cristalina na rugosidade dos cristais vizinhos. No lado esquerdo da imagem o arranjo em escamas é mais liso se comparado com o lado direito em que prevalece o arranjo lamelar rugoso. Nesta escala de observação a fronteira entre os grãos é fina e nítida sugerindo a inexistência de uma zona de transição. De acordo com estudos anteriores,<sup>(8)</sup> a defasagem entre os grãos corresponde a movimentos de rotação combinados (dos cristais cúbicos equivalentes), resultando em aproximadamente 11 graus o desvio angular entre as direções  $\{111\}$  e 20 graus para a família dos planos  $\{001\}$  de acordo com a interpretação, em referencial de coordenadas polares, das figuras de pólo obtidas por EBSD (Figura 1).

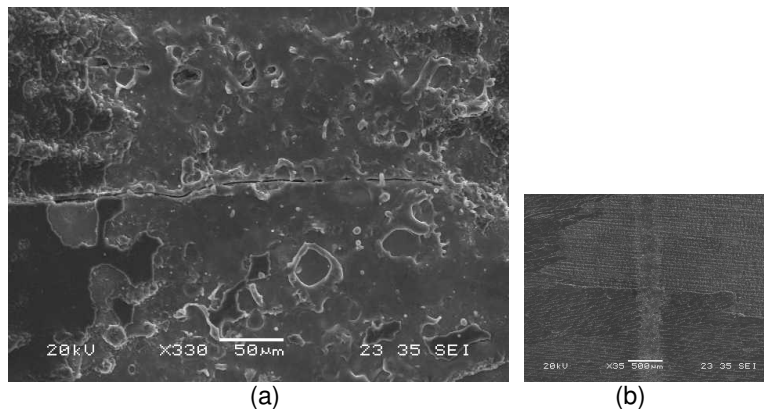


**Figura 1** - Figuras de pólos diretas das famílias de planos  $\{111\}$  e  $\{001\}$  obtidas por EBSD: Grão 1 (esquerda) e Grão 3 (direita).

Quando submetidos à ação de pulsos laser ocorre fusão localizada dos dois materiais (filme e substrato) e solidificação rápida conforme ao aspecto vítreo da trilha (Figura 3 a, b). Nenhuma diferença morfológica na trilha, que pudesse ser atribuída à desorientação dos grãos, foi evidenciada. Não obstante, uma trinca ao longo da fronteira dos grãos sugere ter sido gerada devido à incompatibilidade na expansão térmica provocada pelo calor transferido pelos pulsos laser e o desalinhamento entre os grãos.

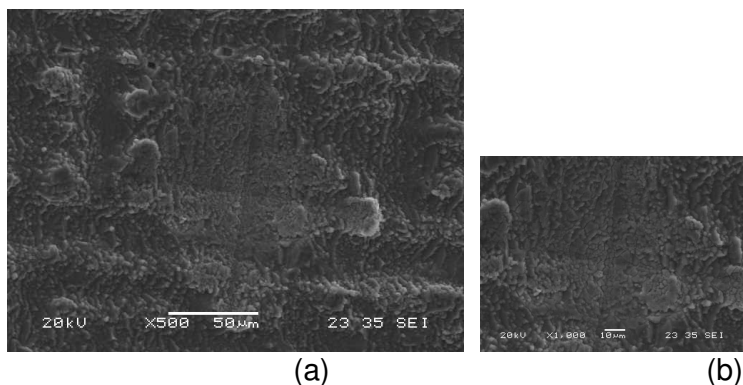


**Figura 2** – Aspectos morfológicos de dois grãos de alumínio, revelados por ataque químico e posteriormente recobertos por AlN.

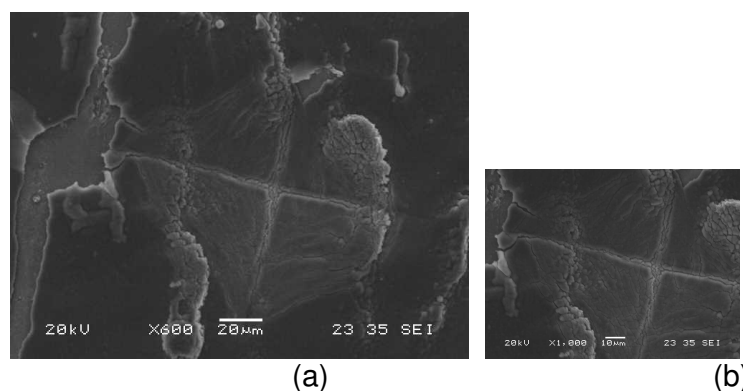


**Figura 3** – Ampliação da trilha obtida por ablação laser evidenciando a estrutura resultante e uma trinca no contorno dos grãos vizinhos.

Nas Figuras 4(a, b), a marca da indentação Vickers mostra a acomodação das “escamas”, enquanto nas Figuras 5(a, b) o comportamento frágil do revestimento é evidenciado pelo padrão da deformação; trincas e destacamento do substrato. O efeito da concentração de tensões é mostrado pelas trincas ao longo das arestas das impressões do indentador piramidal (Figuras 5 a, b). Áreas vizinhas em que houve destacamento do filme demonstram o efeito do deslocamento lateral do material dúctil subjacente (alumínio) levando o filme frágil à ruptura.



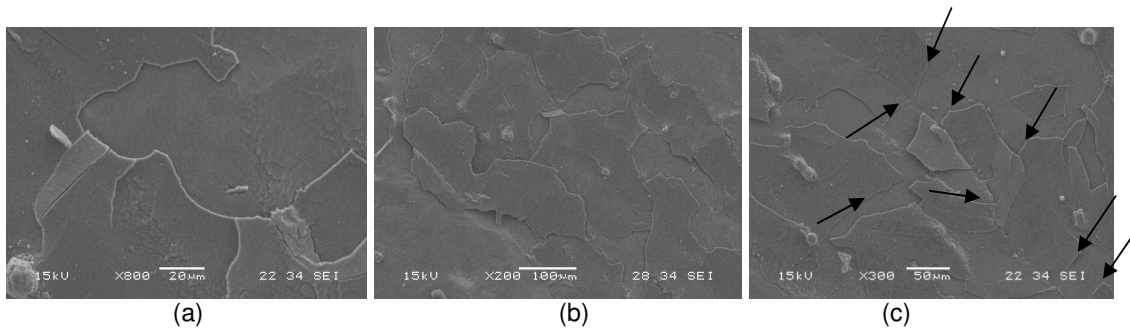
**Figura 4** – A marca do indentador Vickers mostra a acomodação das “escamas” sob ação da carga, sem o aparecimento de trincas.



**Figura 5** – Comportamento frágil do revestimento fino evidenciado pelo complexo arranjo de trincas provocado pela indentação do filme depositado sobre grão “liso”.

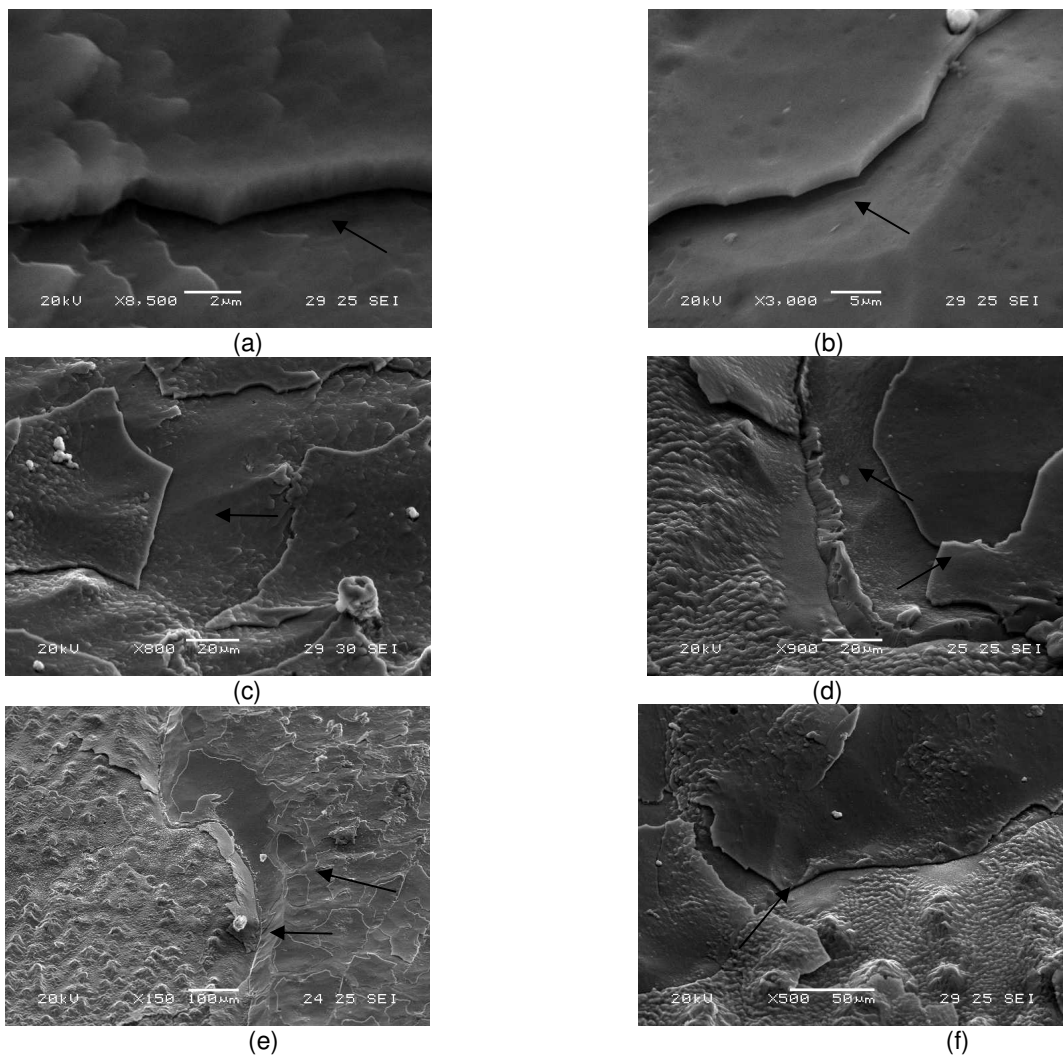
Estas últimas imagens mostram a influência da desorientação cristalina no comportamento mecânico do revestimento.

A observação da aderência é facilitada quando se dispõe de uma superfície bem representativa. Com esse objetivo realizou-se o teste de expansão térmica diferencial visto que a diferença significativa entre os coeficientes de expansão térmica gera esforços de compressão na camada depositada capazes de romper o filme. Adotando-se uma aproximação unidimensional, que desconsidera o efeito de Poisson,<sup>(9,10)</sup> estimamos em 1,4 GPa o valor extremo da tensão compressiva gerada durante o ensaio e que ocasionou a fragmentação catastrófica do filme.



**Figura 6 (a); (b) e (c)** – Fragmentação e destacamento do filme de AlN devido à diferença de expansão linear entre o revestimento e o substrato durante o teste de expansão térmica diferencial. Ao longo do contorno de grão observa-se a mudança de direção das trincas influenciada pela orientação do substrato.

As micrografias agrupadas na Figura 7, revelam um panorama que confirma a fraca aderência do filme e o caráter frágil do nitreto de alumínio, além disso, evidencia a espessura regular do filme, o crescimento colunar típico do AlN e a influência da orientação do substrato.



**Figura 7:** Detalhes do filme fragmentado e sua relação com a orientação dos grãos subjacentes.

## 4 CONCLUSÕES

O comportamento mecânico do filme de AlN depositado sobre grãos de alumínio depende da orientação deste substrato. Indentações revelaram um comportamento diferenciado na geração de trincas; sobre os grãos com superfície lisa a fissuração é mais evidente do que para o caso de grãos com superfície escamosa.

A expansão térmica diferencial, conduzida enquanto ensaio controlado, mostrou-se ser um excelente método de caracterização de filmes de AlN proporcionando evidências de fragmentação e destacamento difíceis de obter por outro método. Além disso, o método desenvolvido fornece informações advindas de uma área muito representativa se comparado a outros métodos já consagrados.

## Agradecimentos

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da Escola de Minas – UFOP, onde foram realizadas a caracterização MEV/EDS e as figuras de pólo por EBSD. Ao Institut des Matériaux Jean Rouxel (Nantes – França) pela deposição do filme de AlN.

## REFERÊNCIAS

- 1 I.C. Oliveira, K.G. Grigorov, H.S. Maciel, M. Massi, C. Otani, *Vacuum* 75 (2004), 331.
- 2 F. Englemark, G. Fuctnes, I.V. Katardjiev, A. Harsta, U. Smit, S. Berg, *J. Vac. Sci. Technol. A* 18 (4) (2000), 1609.
- 3 J.A.Ruffner, P.G. Clem, B.A. Tuttle, D.Dimos, D.M. Gonzales, *Thin Solid Films* 354 (1999), 256.
- 4 V. Dimitrova, D. Manova, and R. Djulgerova, *Surf. Coat. Technol.* 123 (2000), 12.
- 5 K. S. Kao, C. C. Cheng, and Y. C. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* 40, (2001), 4969.
- 6 Eason, Robert, “Pulsed laser deposition of thin films: application – led growth of functional materials”. Eason Robert (ed.), Wiley – Interscience (2007) pp. 505 – 506.
- 7 da Costa, A. R.; Cassino, F. S. L.; Guerreiro, E., *Crystallographic orientation and wear: some aspects observed in aluminum monocrystals. Proceedings SBPMat – Florianópolis – SC – Brazil* (2006).
- 8 J. Adamczyk, N. Horny, A. Tricoteaux, P.-Y. Jouan and M. Zadam, *Appl. Surf. Science* 254 (2008) 1744.
- 9 Thornton, John A.; Hoffman, D. W., *Stress-Related Effects in Thin Films, Thin Solids Films*, 171, pp. 5-31, 1989.
- 10 Craciun, F., Verardi, P., and Dinescu, M., “Piezoelectric thin Films: Processing and Properties”, in *Handbook of Thin Film Materials*, vol. 3: Ferroelectric and Dielectric Thin Films, H. S. Nalwa (ed.), Academic, San Diego, (2002) pp. 231 – 308.