

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Determinação de propriedades mecânicas de filmes de *DLC* (*Diamond-Like carbon*) por meio de estruturas formadas por delaminação espontânea

Robinson Franco Alvarez



Orientador(a): Prof.(a) Dr.(a) Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor(a) em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof(a). Dr(a). Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori (IF-USP)

Prof(a). Dr(a). Iberê Luiz Caldas (IF-USP)

Prof(a). Dr(a). Demétrio Jackson dos Santos (CECS-UFABC)

Prof(a). Dr(a). Ronaldo Domingues Mansano (LSI-USP)

Prof(a). Dr(a). Vladimir Jesus Trava Airoldi (INPE-MCTI)

São Paulo
2022

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Alvarez, Robinson Franco

Determinação de propriedades mecânicas de filmes de DLC (Diamond-Like carbon) por meio de estruturas formadas por delaminação espontânea. São Paulo, 2022.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Aplicada.

Orientador(a): Profa. Dra. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori

Área de Concentração: Matéria Condensada

Unitermos: 1. Física da matéria condensada; 2. Superfície física; 3. Filmes finos; 4. Física do estado sólido; 5. Propriedades dos sólidos

USP/IF/SBI-025/2022

University of São Paulo
Physics Institute

Determination of mechanical properties of *DLC*
(*Diamond-Like carbon*) films through structures
formed by spontaneous delamination

Robinson Franco Alvarez

Supervisor: Prof. Dr. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori

Thesis submitted to the Physics Institute of the University of São Paulo
in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of
Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori (IF-USP)

Prof. Dr. Iberê Luiz Caldas (IF-USP)

Prof. Dr. Demétrio Jackson dos Santos (CECS-UFABC)

Prof. Dr. Ronaldo Domingues Mansano (LSI-USP)

Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava Airoldi (INPE-MCTI)

São Paulo
2022

Agradecimentos

À minha família por sua ajuda, paciência e amor.

A minha orientadora Maria Cecília Barbosa da Silveira Salvadori por sua inestimável ajuda e excelente orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade de São Paulo (USP), à agência Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo fornecimento de instalações e equipamentos de laboratório sem os quais este projeto não seria possível.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Inúmeras aplicações tecnológicas tais como eletrônica, ótica, transporte e outras indústrias, exigem a síntese de peças pequenas que podem ser cobertas por um filme em determinado momento de sua construção melhorando assim as características dessas peças para aplicações específicas. Nesse sentido, os filmes são usados para otimizar uma ou mais propriedades do substrato no qual é depositado, ou mesmo para dotá-lo de novas propriedades físicas ou químicas. A delaminação dos filmes a partir de seu substrato é geralmente um fenômeno indesejável nos diferentes tipos de aplicações, por exemplo, um grande número de falhas em circuitos integrados resultam, em boa parte, do comportamento mecânico do filme-substrato (delaminação, fraturas, etc.). No entanto, as propriedades mecânicas dos filmes finos são testadas por diferentes métodos convencionais que podem não ser adequados para filmes com espessura inferior a $1\ \mu\text{m}$. Como exemplo, entre as diferentes técnicas experimentais desenvolvidas para estudar as propriedades mecânicas dos filmes, assim como também para estudar as características de fratura da interface filme-substrato, os testes de nanoindentação são ótimos para tais estudos, embora essas técnicas são limitadas pois não podem exceder 10 – 30% da espessura do filme. Este trabalho propõe, Como alternativa a tais limitações, novas abordagens que usam as próprias deformações estruturais do filme por conta da delaminação para desenvolver técnicas que permitam caracterizar as propriedades mecânicas do material do qual está feito este filme assim como a interface filme-substrato o que poderia ser grande utilidade em diferentes aplicações tecnológicas relacionadas à microeletrônica, microfluídica e, em geral, dispositivos NEMS e MEMS (Nano and Micro-Electro-Mechanical-Systems). Neste trabalho se apresenta inicialmente análises feitas em deformações tipo *Straight Sides* (SS). Para tanto, foram feitas experiências de deposição em Polimetilmetacrilato (PMMA) litografado criando áreas cujos comprimentos são muito maiores do que sua largura mostrando condições experimentais necessárias para obtenção de estruturas do tipo SS bem formadas as quais foram estudadas através de diferentes modelos. Logo se apresentam modelos teóricos para estruturas mais complexas chamadas *Telephone Cord* (TC), assim, com o estudo dos dados experimentais através desses modelos, foram obtidas propriedades mecânicas dos filmes de DLC, como feito para estruturas SS.

Palavras-chave: *Telephone Cord Buckles* (TC); Delaminação espontânea; *Diamond-Like Carbon* (DLC); Propriedades mecânicas; Filmes.

Abstract

Numerous technological applications such as electronics, optics, transportation and other industries, require the synthesis of small parts that can be covered by a film at a given moment of their construction, thus improving the characteristics of these parts for specific applications. In this sense, films are used to optimize one or more properties of the substrate on which it is deposited, or even to provide it with new physical or chemical properties. The delamination of films from their substrate is generally an undesirable phenomenon in different types of applications, for example, a large number of failures in integrated circuits result, in large part, from the mechanical behavior of the film-substrate (delamination, fractures, etc.). However, the mechanical properties of the films are tested by different conventional methods which may not be suitable for films with a thickness of less than $1 \mu\text{m}$. As an example, among the different experimental techniques developed to study the mechanical properties of films, as well as to study the fracture characteristics of the film-substrate interface, nanoindentation tests are great for such studies, although these techniques are limited as they cannot exceed 10 – 30% of the film thickness. This work proposes, As an alternative to such limitations, new approaches that use the film's own structural deformations due to delamination to develop techniques that allow characterizing the mechanical properties of the material from which this film is made, as well as the film-substrate interface, which could be very useful in different technological applications related to microelectronics, microfluidics and, in general, NEMS and MEMS devices (Nano and Micro-Electro-Mechanical-Systems). This work initially presents analyzes performed on *Straight Sides* (SS) deformations. For that, deposition experiments were carried out on lithographed Poly(methyl methacrylate) (PMMA), creating areas whose lengths are much greater than their width, showing necessary experimental conditions to obtain well-formed SS-type structures which were studied through different models. Soon, theoretical models for more complex structures called *Telephone Cord* (TC) are presented, thus, with the study of experimental data through these models, mechanical properties of DLC films were obtained, as done for SS structures.

Keywords: *Telephone Cord Buckles* (TC); Spontaneous delamination; *Diamond-Like Carbon* (DLC); Mechanical properties; Films.

LISTA DE FIGURAS

2.1	(a) Estruturas <i>Telephone Cord</i> (TC) formadas por delaminação espontânea de <i>Diamond-Like Carbon</i> (DLC) sobre substrato de silício. (b) Delaminação da pintura do piso de um restaurante chinês em Vancouver.	5
2.2	Modos de fratura em filmes sob tensão de tração. (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da vista superior de um filme de Dióxido de Titânio (TiO_2) com rachaduras superficiais por tração e (b) rachaduras formando canais (<i>channeling</i>). ¹ (c) Amostra de Filme de Nitreto de Silício depositado sobre Politereftalato de Etileno (SiN_x/PET) em que se apresenta dano no substrato por propagação de rachadura no filme de 250 nm de Nitreto de Silício (SiN_x). ² (d) Dano transmitido ao substrato de liga forjada (<i>spalling</i>) por propagação da delaminação do filme de Titânio Grau 5 (Ti_6Al_4V) (<i>Wire Arc Additive Manufacture</i> (WAAM)) 3 mm por baixo da interface. ³ (e) Micrografia mostrando delaminação por <i>debonding</i> ou descolamento de filme fino de Al de 400 nm em substrato de poliamida de 152 μm de espessura. ⁴	6
2.3	Modos de delaminação em filmes sob tensão de compressão. (a) Estrutura tipo <i>Straight Sides</i> (SS) de um filme de DLC depositado sobre Polimetilmetacrilato (PMMA) litografado. (b) Estruturas tipo TC formadas em filme de DLC. (c) Estrutura tipo Bolha (<i>Circular Blister</i> (CB)) formada por um filme de poliamida de aproximadamente 3 μm de espessura num substrato de vidro. ⁵ (d) Estruturas tipo <i>Varicose</i> (V) de um filme de DLC de 200 nm de espessura depositado sobre um substrato de silício. ⁶	7
2.4	(a) Diagrama de fase da estabilidade linear para a estrutura SS. (b) Compressão crítica σ_c^S do modo de desestabilização da estrutura SS, para as estruturas secundária simétrica (S_+) ou antisimétrica (S_-), como função da razão de Poisson do filme. ⁷	8
2.5	Estruturas secundárias de uma estrutura SS sob efeito de tensões de compressão. Quando (a) $\nu = 0,3$ o modo anti-simétrico (S_-) é o mais instável, enquanto (b) para $\nu = 0,2$, é o simétrico (S_+). ⁷	9

2.6	(a) Uma longa faixa elástica presa ao longo de ambos os lados é submetida a uma compressão biaxial no plano (σ_t, σ_ℓ) levando a (b) instabilidades de flambagem e pós-flambagem. ⁸	11
2.7	Diagrama de fases (a) teórico e (b) experimental para uma razão de Poisson $\nu = 0,3$. ⁸	11
2.8	Estrutura TC de filmes de DLC depositado em substrato de silício. As grandezas espaciais que descrevem essas estruturas são comprimento de onda λ , amplitude A e a largura da estrutura $b_1 + b_2$	12
2.9	Imagens de AFM para diferentes perfis de estrutura TC de filme de DLC sobre silício. (a) Imagem de AFM indicando cortes transversal e longitudinal da ponta de propagação de uma estrutura TC. (b) Perfis obtidos nas regiões indicadas na figura (a). (c) Imagem de AFM indicando cortes transversais de uma estrutura TC. (d) Perfis obtidos nas regiões indicadas na imagem (c).	13
2.10	(a) Evolução do grau de simetria b_1/b_2 (linhas de perfis 1-9 na figura 2.9b). (b) Gráfico baseado na referência [9] sendo o eixo x definido na figura 2.8 e o eixo y correspondendo aos menores graus de simetria numa escala milimétrica (eixo x). ⁹	14
2.11	Dependência do (a) comprimento de onda λ , (b) amplitude A , (c) largura $B = b_1 + b_2$ e (d) altura máxima δ da estrutura TC com a distância x . As linhas sólidas são ajustes exponenciais aos dados experimentais (equações mostradas nas caixas). ⁹	15
2.12	(a) Dependência das razões entre amplitude e comprimento de onda (A/λ) e amplitude e largura da estrutura ($A/(b_1 + b_2)$) com a distância x . (b) Evolução da razão entre a altura máxima e a largura da estrutura ($\delta/(b_1 + b_2)$) com a distância x . ⁹	16
2.13	Propagação <i>in situ</i> da estrutura TC. Os dados exibidos nos cantos inferiores esquerdos representam o tempo de propagação da estrutura. O intervalo de tempo entre as duas imagens vizinhas é de 0,5 h. As setas pretas de $t = 0$ a 2 h estão localizadas na mesma posição, mostrando o avanço da onda e formação de uma nova estrutura. A seta preta em $t = 3$ h apresenta o aparecimento de uma nova estrutura similar à anteriormente ressaltada. ⁹	16
2.14	Evolução temporal do: (a) comprimento total L , (b) comprimento de onda λ , (c) largura $B = b_1 + b_2$. A linha sólida em (a) é um ajuste linear aos dados experimentais. As linhas sólidas em (b) e (c) são ajustes exponenciais aos dados experimentais (equações mostradas nas caixas). ⁹	17
2.15	Diagrama de fase da morfologia do filme delaminado utilizando simulação por elementos finitos. ¹⁰ As denominações para as morfologias de delaminação são: ND: Sem delaminação, TC: <i>Telephone Cord</i> , B: ramificação, CD: delaminação total. A linha sólida representa a transição de um estado ND para a propagação de uma estrutura TC inicial e a linha tracejada define uma região de transição entre o estado TC e o estado B.	18

2.16	Barra prismática sob tração pela força \mathcal{P} aplicada no extremo B . $\Delta\ell$ é o alongamento causado pela tensão σ_x . A seção transversal mn na barra mostra a distribuição uniforme de forças.	20
2.17	Diagrama esquemático de teste de protuberância em uma membrana, onde se aplica pressão uniforme em um dos lados. ¹¹	21
2.18	(a) Esquema do sistema <i>Interferometric Strain/Displacement Gage</i> (ISDG), apresentando em seção transversal o filme suportado lateralmente pelo substrato. (b) Micrografia MEV de visão de topo do filme com as duas linhas de ouro depositadas. (c) Esquema dos feixes difratados pelas linhas de ouro durante a iluminação frontal. ¹²	22
2.19	Esquema de seção transversal de um cantiléver de Si recoberto com filme de DLC.	23
2.20	Cantiléver com forma de haste, tipicamente utilizado em AFM.	25
2.21	(a) Cantiléver defletido. (b) Distribuição de tensões normais à seção transversal.	26
2.22	(a) Forças internas em um cantiléver defletido. (b) Momento fletor resultante.	26
2.23	(a) Esquema Relacionando a deformação do cantiléver e seu raio de curvatura. (b) Esquema apresentando deformação biaxial no cantiléver.	27
2.24	Os caminhos $\vartheta(x; p = 0)$ e $\vartheta(x; p = 1)$ são homotópicos em relação aos seus pontos finais A e B . As linhas finas tracejadas são isocontornos de uma possível homotopia. As linhas com setas representam a direção na qual o caminho $\vartheta(x; p = 0)$ deforma-se até atingir o caminho $\vartheta(x; p = 1)$. O ponto $H(\vartheta, p)$ está associado a um isocontorno intermediário durante o processo homotópico.	30
3.1	Cantiléver com forma de haste.	34
3.2	Diagrama de fase ternária para vários filmes de DLC em relação aos seus conteúdos sp^2 , sp^3 e hidrogênio. ¹³	35
3.3	(a) Aspecto físico da câmara de vácuo com sistema MePIIID. (b) Esquema ilustrando o sistema interior da câmara do MePIIID.	39
3.4	(a) Aspecto real do filtro de partículas. (b) Esquema do canhão e plasma passando pelo filtro de partículas. (c) Barra de Carbono usado como cátodo.	39
3.5	(a) Parte superior do flange rotatório: 1) Acoplamento de engrenagens. 2) Mecanismo de transmissão. 3) Contatos para fornecimento de energia elétrica para o motor de corrente contínua. 4) Motor de corrente contínua. 5) Acoplamento e vedação entre o eixo rotor e o flange de acrílico. 6) Flange de acrílico. (b) Parte inferior do flange rotatório. 7) Anel de vedação de borracha entre o flange de acrílico e a câmara de vácuo do sistema MePIIID. 8) Eixo de rotação. 9) ponta de acoplamento para fixar as amostras.	40
3.6	Processo para criar uma área descoberta após a dissolução da marca de tinta do marcador no substrato de teste depois da deposição do DLC.	41

3.7	(a) Aspecto físico do Microscopia de Força Atômica (AFM): I) Cabeça AFM (contém o <i>tip-holder</i> e detectores). II) <i>Scanner</i> . III) Estrutura da base com <i>display</i> mostrando o deslocamento do laser do centro do detector e do sinal do laser. (b) Esquema ilustrando a cabeça que contém o sistema ótico de medida de deflexão de cantiléver de um microscópio de força atômica: 1) Laser. 2) Espelho. 3) Cantiléver montado no <i>tip-holder</i> . 4) Espelho de inclinação. 5) Fotodetector.	42
3.8	(a) Fotodetector de quatro quadrantes indicando as tensões elétricas geradas em cada quadrante como sendo A , B , C e D . (b) Inicialmente o laser está posicionado no centro do fotodetector onde $(A + B) - (C + D) = 0$ e $(A + C) - (B + D) = 0$. (c) Quando o cantiléver é defletido $(A + B) - (C + D) > 0$	43
3.9	(a) Aspecto físico do microscópio eletrônico de varredura. (b) Esquema de um microscópio eletrônico de varredura.	44
3.10	(a) Esquema ilustrando um corte transversal das cavidades criadas por litografia em PMMA. (b) Esquema mostrando a configuração das estruturas de filme de DLC com $d = 4, 6, 8, 10 \mu\text{m}$	45
3.11	(a) Esquema ilustrando a amostra de PMMA/Si de $5 \times 5 \text{ mm}$ completa e a disposição das áreas litografadas em PMMA. (b) Esquema ilustrando o espaçamento entre as trilhas de cavidades criadas por litografia em PMMA.	45
4.1	Dimensões do cantiléver.	47
4.2	Frequência de ressonância dos cantilévères recobertos com DLC como função da temperatura para diferentes espessuras dos filmes de DLC.	48
4.3	Módulo elástico como função da temperatura para as três espessuras do filme de DLC depositadas sobre toda a estrutura de cantilévères tipo hastes. Os pontos em azul identificam a variação do módulo elástico do DLC com a temperatura para a menor espessura do filme de DLC depositada, 18,0 nm. Os pontos em amarelo e verde pertencem aos filmes de 26,1 e 44,5 nm respectivamente.	49
4.4	Micrografias de MEV obtidas de cada cantiléver com diferentes espessuras de filmes de DLC depositadas na face oposta à da ponta dos cantilévères. As espessuras dos filmes de DLC são: (a) 17,0 nm, (b) de 26,4 nm, (c) de 48,9 nm e (d) de 117 nm.	50
4.5	Relação entre o raio de curvatura r_ζ e a deflexão ζ	51
4.6	(a) Método de detecção de passo. (b) Método de detecção de borda.	53
4.7	Resultado obtido através da implementação de detecção de bordas tipo Canny em micrografia MEV dos cantilévères com deposição de filme de DLC em uma de suas faces, com espessura de (a) 17,0 nm (b) 26,4 nm (c) 48,9 nm (d) 117 nm.	53
4.8	Digitalização e obtenção de coordenadas numéricas do perfil dos cantilévères curvados por deposição de DLC utilizando os resultados de detecção de borda tipo Canny em micrografia MEV; as espessuras dos filmes de DLC foram de (a) 17,0 nm (b) 26,4 nm (c) 48,9 nm (d) 117 nm. Cada ponto vermelho corresponde a uma coordenada específica.	54

4.9	Gráficos utilizando as coordenadas numéricas obtidas pelo <i>WebPlot-Digitizer</i> dos cantiléveres curvados por deposição de DLC juntamente com ajustes utilizando equação de círculos onde ξ corresponde à coordenada vertical da deflexão do cantiléver ao longo da coordenada horizontal x . As espessuras dos filmes de DLC foram de (a) 17,0 nm (b) 26,4 nm (c) 48,9 nm (d) 117 nm. Cada ponto vermelho corresponde a uma coordenada específica, e a linha em azul corresponde ao ajuste. Os coeficientes de determinação ajustado (R^2), para cada ajuste, ficaram dentro da faixa de valores de 0,847[Pleaseinsertintopreamble]0,997.	55
4.10	Ajuste da tensão residual de compressão do filme de DLC em função da sua espessura dado pela equação 4.2 ($R^2 \approx 1$). Os pontos em vermelho foram usados para o ajuste e os pontos em amarelo correspondem a valores que serão usados mais adiante neste trabalho.	57
4.11	Estruturas SS de filme de DLC delaminados espontaneamente sobre substrato de PMMA litografado. As linhas retas horizontais se referem às litografias do substrato e os segmentos verticais se referem às estruturas SS no filme de DLC.	58
4.12	Diagrama de uma seção de área específica de uma estrutura SS cuja deformação adquire uma geometria anticlástica ou semelhante a forma de sela. R_x e R_y referem-se aos raios de curvatura da estrutura com geometria anticlástica. As grandezas δ e $2b$ se referem à altura e largura da seção transversal da estrutura SS.	58
4.13	Deformação transversal de uma placa na hipóteses de Love-Kirchhoff.	60
4.14	Quatro exemplos típicos de ajustes onde a superfície corresponde ao ajuste dado pela equação 4.18 e os pontos em vermelho correspondem aos dados obtidos das imagens de AFM das áreas das estruturas SS escolhidas.	63
4.15	(a) Resultados de ν do DLC para cada área escolhida nas estruturas SS a partir do equação 4.18. Os pontos em azul correspondem a estruturas SS crescidas sobre áreas delimitadas por linhas litografadas em PMMA. A linha traquejada em vermelho corresponde à média da razão de Poisson, a faixa verde corresponde ao 68,26% dos dados e a faixa verde-vermelha corresponde 95,44% dos dados. (b) Histograma e ajuste Gaussiano dos dados apresentados na figura 4.15a.	64
4.16	(a) Padrão de interferência óptica formada sobre uma estrutura TC quando iluminada por luz monocromática com comprimento de onda de 540 nm (b) Detalhe da mesma estrutura mostrando a área com deformação localmente anticlásticas (quadro em vermelho). As tensões σ_x e σ_y são assumidas como sendo tensões locais de compressão e o ponto central em vermelho indica o ponto de sela caraterístico em deformações anticlásticas. ¹⁴	71

4.17	Imagem de AFM (centro) apresentando curvas de nível de uma estrutura TC obtida no Laboratório de Filmes Finos (LFF). Na figura se mostra claramente as regiões com estruturas anticlásticas locais e os pontos de sela em amarelo. Na figura à direita define um sistema de eixos principais (x,y) para discussão das tensões de compressão locais (veja texto).	71
4.18	Medidas realizadas com o software <i>Gwyddion</i> em imagens de AFM deste trabalho identificando pontos de sela e eixos principais em diferentes áreas de uma estrutura TC (esquerda e direita).	71
4.19	Diferentes tipos de deformações que podem adquirir um filme sob compressão biaxial: (a) monoclástica, (b) sinclástica e (c) anticlástica. A base de cada imagem mostra curvas de nível correspondente a cada tipo de deformação e as linhas em amarelo, em cada imagem, indicam os raios de curvaturas principais para cada tipo de deformação.	75
4.20	Curvas de nível de morfologia anticlástica obtidas em estruturas TC onde foram traçadas manualmente as linhas azuis para medidas do ângulo entre elas.	76
4.21	Histograma e o ajuste da distribuição Gaussiana da razão de Poisson com seu respectivo desvio padrão, de onde foi obtido o erro da média de ν . O valor da razão de Poisson obtido foi $\bar{\nu} = 0,17 \pm 0,01$	77
4.22	Representação geométrica para o problema axissimétrico.	78
4.23	(a) Micrografia por AFM de uma região de uma estrutura tipo TC. (b) Comparação entre diferentes perfis (1,2,3,4) apresentados na figura (a).	79
4.24	A imagem da esquerda apresenta micrografia de AFM de uma região de uma estrutura tipo TC. Sobre ela é definida uma seção de sua superfície que pode ser associada diretamente a uma geometria axissimétrica como apresentada na imagem da direita.	80
4.25	Quatro exemplos de ajustes dos perfis obtidos experimentalmente por AFM utilizando a equação 4.58 do modelo axissimétrico de estruturas TC.	83
4.26	(a) Módulo elástico como função da espessura do filme para DLC tipo ta-C ^{15,16} e (b) Módulo elástico para espessuras maiores ¹⁷ do filme de DLC.	89
6.1	(a)Imagens de microscopia ótica da deposição de DLC em PMMA litografado antes do tratamento térmico. (b) As mesmas amostras apresentadas na figura (a) após do tratamento térmico superior aos 90 °C.	93
6.2	Imagens de AFM de Estrutura tipo SS em filme de DLC depositado sobre PMMA com espaçamento de linhas litografadas de 6 μm . As imagens da esquerda se referem a regiões específicas antes do tratamento térmico; as imagens da direita se referem às mesmas imagens após tratamento térmico (a) de 50 °C e (b) 70 °C. Os quadros vermelhos nas figuras indicam as áreas de interesse antes e depois de submeter termicamente as amostras.	94

A.1	Barra prismática sob tração.	97
A.2	(a), Elemento de volume orientado nos eixos xyz e a representação das tensões aplicadas. (b), Efeitos das tensões σ . (c), Efeitos das tensões de cisalhamento τ	98
B.1	a) Seção de placa inicialmente reta. b) Seção de placa em deflexão por tensões de compressão indicadas pelas setas.	99
C.1	Deflexão do cantiléver sob carga na extremidade livre.	101
C.2	Valores do produto $k_n L$ que satisfazem a equação C.19 para os primeiros oito modos vibracionais do cantiléver.	105
D.1	(a) Exemplo do ajuste da equação D.26 a dados obtidos por AFM de uma estrutura SS típica de filme de DLC depositado sobre PMMA/Si ($R^2 \approx 0,98$). (b) Perfil transversal do mesmo ajuste.	112

LISTA DE TABELAS

4.1	Dados complementares usados para a determinação do módulo elástico do DLC, onde h é a espessura do filme de DLC depositado sobre cada cantiléver, t a espessura do cantiléver, w a largura do cantiléver ρ_s a densidade do silício, ¹⁸ E_s o módulo elástico do silício ^{18,19} e ρ_f a densidade do DLC. ²⁰	49
4.2	Dados complementares para o cálculo dos raios de curvatura r_ζ . Os valores das incertezas no raio foram calculados a partir da equação E.1 (veja apêndice E).	51
4.3	Dados necessários para o cálculo das tensões residuais de compressão nos filmes de DLC, σ_r , pelo método de máxima deflexão. As tensões residuais foram obtidas a partir da equação de Stoney 2.21 e as incertezas foram calculadas a partir da equação E.2 (veja apêndice E). 52	52
4.4	Comparação dos raios de curvaturas obtidos através do método de máxima deflexão, r_ζ , e do método de detecção de borda, r_ξ	56
4.5	Dados necessários para o cálculo das tensões residuais de compressão nos filmes de DLC, σ_r , pelo método de detecção de borda. As tensões residuais foram obtidas a partir da equação de Stoney 2.21 e as incertezas foram calculadas a partir da equação E.2 (veja apêndice E). 56	56
4.6	Histogramas e ajustes de distribuição Gaussiana para os parâmetros morfológicos δ e b obtidos pela equação 4.19 para cada estrutura SS com espessura de filme de DLC de 52,2 nm crescida em substrato de PMMA litografado com espaçamento de linhas de: (a) 4 μm , (b) 6 μm , (c) 8 μm e (d) 10 μm	65
4.7	Histogramas e ajustes de distribuição Gaussiana para os parâmetros morfológicos δ e b obtidos pela equação 4.19 para cada estrutura SS com espessura de filme de DLC de 92, nm crescida em substrato de PMMA litografado com espaçamento de linhas de: (a) 6 μm , (b) 8 μm e (c) 10 μm . 66	66
4.8	Tabela de resultados dos valores médios de δ e b com os respectivos desvios padrões. Essas medidas foram obtidas em filmes de DLC depositados sobre substrato litografado com linhas de espaçamento: (i) 4, (ii) 6, (iii) 8, e (iv) 10 μm	67

4.9	Tabela de resultados para estruturas SS formadas entre linhas litografadas, espaçadas de 4, 6, 8, 10 μm , e com uma espessura de filme de DLC de $(52,2 \pm 0,3)$ nm e $\nu = 0.17 \pm 0.01$. A coluna δ e b são a altura e a metade do valor da largura da estrutura SS, a coluna ϵ_x é a deformação axial para a estrutura SS calculada a partir da equação 4.22, E é o módulo elástico calculado a partir da equação 4.23, σ_c^{SS} é a tensão crítica de deformação dada pela equação 4.20. As colunas K , G e Γ_i são o módulo de compressibilidade, módulo de cisalhamento e energia de tenacidade interfacial por unidade de área dadas pelas equações 4.24, 4.25 e 4.26, respectivamente.	69
4.10	Tabela de resultados para estruturas SS formadas entre linhas litografadas, espaçadas de 6, 8, 10 μm , e com uma espessura de filme de DLC de $(92,8 \pm 1,3)$ nm e $\nu = 0.17 \pm 0.01$. A coluna δ e b são a altura e a metade do valor da largura da estrutura SS, a coluna ϵ_x é a deformação axial para a estrutura SS calculada a partir da equação 4.22, E é o módulo elástico calculado a partir da equação 4.23, σ_c^{SS} é a tensão crítica de deformação dada pela equação 4.20. As colunas K , G e Γ_i são o módulo de compressibilidade, módulo de cisalhamento e energia de tenacidade interfacial por unidade de área dadas pelas equações 4.24, 4.25 e 4.26, respectivamente.	69
4.11	Tabela de resultados obtidos através da equação 4.44 para o cálculo da razão de Poisson (ν) usando os valores medidos de curvaturas e ângulos entre curvas de nível próximas ao ponto de sela.	77
4.12	Tabela de resultados para a primeira estrutura TC analisada com razão de Poisson de $\nu = 0,17 \pm 0.01$ e tensão residual de compressão de $\sigma_r^{TC} \approx 9,5 \pm 1,2$ GPa dada pela equação 4.2 para filme de DLC de espessura $h = 46,1$ nm. As colunas A e B são amplitudes da estrutura e R é o raio máximo da estrutura dadas pelo ajuste da equação 4.58 aos dados experimentais obtidos por AFM. A coluna ϵ_r^{TC} é a deformação radial para a estrutura TC calculada a partir da 4.61. A coluna σ_c^{TC} é a tensão crítica de delaminação dada pela equação 4.62. A coluna E refere-se ao módulo elástico calculado a partir da equação 4.63. As colunas K , G e Γ_i são o módulo de compressibilidade, módulo de cisalhamento e energia de tenacidade interfacial por unidade de área, respectivamente. Os erros em cada medida foram estimados por propagação a partir das equações no apêndice E.	86

4.13 Tabela de resultados para a segunda estrutura TC analisada com razão de Poisson de $\nu = 0,17 \pm 0.01$ e tensão residual de compressão de $\sigma_r^{TC} \approx 9,5 \pm 1,2$ GPa dada pela equação 4.2 para filme de DLC de espessura $h = 46,1$ nm. As colunas A e B são amplitudes da estrutura e R é o raio máximo da estrutura dadas pelo ajuste da equação 4.58 aos dados experimentais obtidos por AFM. A coluna ϵ_r^{TC} é a deformação radial para a estrutura TC calculada a partir da 4.61. A coluna σ_c^{TC} é a tensão crítica de delaminação dada pela equação 4.62. A coluna E refere-se ao módulo elástico calculado a partir da equação 4.63. As colunas K , G e Γ_i são o módulo de compressibilidade, módulo de cisalhamento e energia de tenacidade interfacial por unidade de área, respectivamente. Os erros em cada medida foram estimados por propagação a partir das equações no apêndice E. 87

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM Microscopia de Força Atômica

B *Branches*

CB *Circular Blister*

CD *Complete Delamination*

CVD *Chemical Vapor Deposition*

CZM *Cohesive Zone Model*

DLC/Si Filme de DLC Depositado Sobre Silício

DLC *Diamond-Like Carbon*

DFT Density Functional Theory

FEM *Finite Element Method*

FvK Föppl - von Kármán

HAM *Homotopy Analysis Method*

HB *Herring Bone*

ISDG *Interferometric Strain/Displacement Gage*

LSEC *Linearly Stable Euler Column*

LFF Laboratório de Filmes Finos da USP

MEMS *Micro-Electro-Mechanical-Systems*

MePIIID *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

NB *No-Buckling*

ND *No Delamination*

NEMS *Nano-Electro-Mechanical-Systems*

OB *Modo Oblíquo*

PMMA *Polimetilmetacrilato*

Si₃N₄ *Nitreto de Silício*

SiN_x/PET *Filme de Nitreto de Silício depositado sobre Politereftalato de Etileno*

SiN_x *Nitreto de Silício*

SS *Straight Sides*

ta-C *Tetrahedral Amorphous Carbon*

TC *Telephone Cord*

Ti₆Al₄V *Titânio Grau 5*

TiN *Nitreto de Titânio*

TiO₂ *Dióxido de Titânio*

V *Varicose*

WAAM *Wire Arc Additive Manufacture*

XRD *Difração de Raios X*

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Marco Teórico	5
2.1	Falhas de integridade em filmes	6
2.2	Técnicas usuais para a determinação de propriedades mecânicas em pequenas escalas	20
2.2.1	Medida do módulo elástico de filmes finos	23
2.2.2	Medida de tensão residual de filmes através da deflexão de cantiléver	25
2.3	Equações de Föppl - von Kármán (FvK)	29
2.4	Método de Análises Homotópico (HAM)	30
3	Materiais e Métodos	33
3.1	Cantiléveres tipo haste para AFM	34
3.2	<i>Diamond-Like Carbon</i> (DLC)	35
3.2.1	Antecedentes e aplicações do DLC	36
3.2.2	Deposição de filmes de DLC	38
3.2.3	Método usado para a deposição do DLC	39
3.2.4	Método para calibração da taxa de deposição	41
3.3	Polimetilmetacrilato (PMMA)	41
3.4	Microscopia de força atômica (AFM)	42
3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	43
3.5.1	Procedimento para litografia em PMMA	45
4	Resultados	47
4.1	Estabilidade termomecânica do módulo elástico do cantiléver de Si	47
4.2	Determinação das frequências de ressonância de cantiléveres recobertos com filme de DLC em função da temperatura	48
4.3	Estabilidade termomecânica do módulo elástico de filmes de DLC	49
4.4	Cálculo da tensão em filmes de DLC	50
4.4.1	Cálculo da máxima deflexão	51
4.4.2	Cálculo do raio por <i>Edge Detection</i>	52

4.5	Determinação das propriedades mecânicas do DLC em estruturas tipo <i>Straight Sides</i> (SS)	57
4.5.1	Identificação do acoplamento de Poisson em estruturas SS em filmes de DLC	57
4.5.2	Modelo de deformação local para estruturas SS em filmes de DLC	59
4.5.3	Determinação da razão de Poisson do filme de DLC	62
4.5.4	Determinação dos parâmetros morfológicos das estruturas SS crescidas em filmes de DLC, para posterior determinação de seu módulo elástico	64
4.5.5	Propriedades mecânicas obtidas a partir da morfologia da estrutura SS e da tensão residual do filme de DLC	67
4.6	Determinação das propriedades mecânicas do DLC em estruturas tipo <i>Telephone Cord</i> (TC)	70
4.6.1	Identificação do acoplamento de Poisson em estruturas TC em filmes de DLC	70
4.6.2	Modelo de deformação biaxial local para estruturas TC e obtenção da razão de Poisson do filme de DLC	72
4.7	Modelo desenvolvido para determinação das propriedades mecânicas a partir de estruturas <i>Telephone Cord</i> (TC)	78
4.7.1	Modelo axissimétrico para as estruturas TC	78
4.7.1.1	Forma axissimétrica das equações FvK:	78
4.7.1.2	Modelo radial para estruturas tipo TC:	79
4.7.1.3	Obtenção da equação para validação experimental do modelo axissimétrico para estruturas TC	80
4.7.2	Validação do modelo axissimétrico para estruturas TC	82
4.7.3	Resultados experimentais das propriedades mecânicas do filme de DLC utilizando as equações obtidas através do modelo axissimétrico para estruturas TC	85
4.8	Comentários sobre os resultados	88
5	Conclusões	91
6	Perspectivas	93
6.1	Delaminações induzidas por temperatura de filmes de DLC depositados em PMMA litografado	93
A	Lei de Hooke generalizada	97
B	Deflexão de uma placa laminar ou filme	99
C	Vibrações mecânicas de um cantiléver	101
D	Modelo para as estruturas <i>Straight Sides</i> (SS)	107
E	Equações para cálculos de propagação de erro	113
	Referências Bibliográficas	117

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Atualmente, a grande maioria dos equipamentos técnicos avançados fabricados por qualquer departamento de eletrônicos, máquinas, ótica, transporte e outras indústrias, exige a síntese e o empilhamento contínuo de peças pequenas em determinados momentos de sua construção em que os filmes finos têm uma função muito importante.²¹ Devido à sua pouca espessura (geralmente inferiores a $1\ \mu\text{m}$) ou fragilidade, esses filmes não são utilizados isoladamente, mas dependem de outros sólidos mais espessos com diferentes propriedades físicas ou químicas, conhecidos como substratos. Nesse sentido, os filmes são usados para otimizar uma ou mais propriedades do substrato que está sendo coberto, ou mesmo para fornecer novas propriedades. Outra aplicação destes filmes é fabricar peças com propriedades físico-químicas específicas e únicas. A delaminação dos filmes a partir de seu substrato é geralmente um fenômeno indesejável nos diferentes tipos de aplicações, por exemplo, um grande número de falhas em circuitos integrados resultam do comportamento termo-mecânico do filme (delaminação, fraturas, etc.). No entanto, testes mecânicos convencionais podem não ser adequados para filmes com espessura inferior a $1\ \mu\text{m}$. Entre as diferentes técnicas experimentais recentemente desenvolvidas para estudar as propriedades mecânicas dos filmes finos, assim como também para estudar as características de fratura da interface filme-substrato, os testes de nano e microindentação são ótimos para tais estudos, embora essas técnicas sejam limitadas, pois a indentação não podem exceder de 10 a 30% da espessura do filme.²²⁻²⁷ Como alternativa a tais limitações, as deformações estruturais do filme por conta da delaminação podem ser usadas para desenvolver técnicas que permitam caracterizar diferentes materiais e, de maneira controlada, para servir em diferentes aplicações tecnológicas relacionadas à microeletrônica, microfluídica e, em geral, dispositivos *Micro-Electro-Mechanical-Systems* (MEMS) e *Nano-Electro-Mechanical-Systems* (NEMS).²⁸⁻³⁵ Tais deformações crescem em uma ampla variedade de padrões que podem ser simples, como do tipo *Straight Sides* (SS),^{36,37} ou tipicamente denominada coluna de Euler, e o tipo “Bolha” ou *Circular Blister* (CB),⁵ ou padrões mais complexos, como são as estruturas periódicas do tipo *Herring Bone* (HB)³⁸ ou *Telephone Cord* (TC).³⁹⁻⁴¹ Embora alguns modelos tenham tido sucesso em explicar estruturas simples que surgem em testes de tensão uniaxial, não é o caso ao

abordar estruturas mais complexas, como o caso das estruturas TC, já que os modelos até agora desenvolvidos são incapazes de capturar as sutilezas relacionadas com a complexidade dessas deformações. Devido a isto tal problema tem sido abordado através de uma perspectiva heurística onde predominam ferramentas computacionais e, em essência, análises baseadas nos Métodos de Elementos Finitos (*Finite Element Method* (FEM)) e nos Modelos de Zonas Coesivas (*Cohesive Zone Model* (CZM)) entre outros.⁴²⁻⁵⁰ No entanto, grandes dificuldades têm sido encontradas ao tentar explicar estruturas mais complexas a partir de uma perspectiva teórica devido à grande complexidade inerente aos cálculos envolvidos. Outra peculiaridade das estruturas TC que as tornam ainda mais misteriosas e interessantes é o fato de aparecerem espontaneamente com maior frequência, em relação a outras estruturas, em deposições de filmes, de variados materiais e substratos. Em nosso caso, a técnica de deposição *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (MePIIID) foi usada para crescer filmes de DLC usando um cátodo de carbono de alta pureza como material de base. Outras técnicas de deposição, como pulverização catódica ou *Chemical Vapor Deposition* (CVD), relatam resultados semelhantes.^{40,51} Pela frequência e naturalidade com que surgem as estruturas TC, o seu estudo se torna muito interessante do ponto de vista teórico e prático, porém, é muito comum encontrar estudos teóricos-experimentais nos quais a descrição morfológica das estruturas TC são feitas a partir da teoria desenvolvida para estruturas SS, além da abordagem computacional já mencionada. A frequência, espontaneidade e complexidade das estruturas TC fazem delas o objeto de estudos no campo mais fundamental da teoria da elasticidade dos filmes. Neste trabalho, encontra-se uma abordagem teórica e experimental em que são desenvolvidas ferramentas e modelos teóricos com os quais as estruturas TC são analisadas. Somado a isso, esses resultados são contrastados com estudos baseados em estruturas SS geradas em substrato litografado de PMMA/Si, tendo como objetivo principal o estudo das propriedades mecânicas do filme de DLC a partir das estruturas que se formam por delaminação espontânea.

Capítulo 2. Este capítulo revisa alguns dos estudos mais relevantes relacionados à estabilidade de estruturas formadas por delaminação e a obtenção de propriedades mecânicas de materiais em pequena escala. São revistas as diferentes técnicas mais comuns implementadas em laboratórios para este fim, bem como alguns dos resultados teóricos de maior importância prática na determinação do módulo elástico e do estado de tensão global de um filme. Por fim, é revisado um dos mais modernos métodos de análise matemática relacionados às soluções de equações diferenciais parciais não lineares que usa conceitos de topologia para esse fim. Tal método revelou-se de vital importância neste estudo uma vez que permitiu desenvolver modelos teóricos aproximados com os quais foi possível explicar as formações de estruturas complexas por fenômenos de delaminação espontânea.

Capítulo 3. Neste capítulo se apresentam os diferentes materiais e métodos usados neste trabalho. Os filmes usados neste trabalho foram de DLC. A escolha desse material foi devido a suas características elasto-mecânicas adequadas para o estudo de estruturas por delaminação espontânea. Por exemplo, o DLC possui uma estrutura amorfa que lhe confere isotropia espacial, que também está relacionada com suas propriedades mecânicas. Mais especificamente, o DLC utilizado consiste no *Tetrahedral Amorphous Carbon* (ta-C) que não contém hidrogênio, fazendo com que o

filme seja altamente tensionado, propiciando, em determinadas condições, a geração de estruturas por delaminação espontânea. O método usado para a deposição dos filmes de DLC é baseado no sistema MePIIID do Laboratório de Filmes Finos da USP (LFF). Com este método, consegue-se um bom controle na deposição, permitindo a obtenção de filmes de diferentes espessuras previamente projetadas. Os experimentos realizados envolveram métodos vibracionais em cantiléveres revestidos com DLC, e em substratos planos, foram obtidas estruturas por delaminação espontânea entre a interface filme-substrato. Em alguns experimentos relacionados à formação de estruturas por delaminação, foi necessário utilizar PMMA como material de base, litografando trilhas, o que permitiu introduzir uma direção preferencial na geração de estruturas SS por delaminação espontânea. A Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada para o estudo morfológico em alta resolução, permitindo definir com precisão tridimensional as estruturas formadas por delaminação espontânea. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com acessório para litografia por feixes de elétrons, foi usada para gerar trilhas em substrato de PMMA, para obtenção de estruturas SS por delaminação espontânea.

Capítulo 4. Neste capítulo são apresentados os resultados desta tese. Inicialmente se estuda a estabilidade termo-mecânica de cantiléveres para AFM tipo haste revestidos e não revestidos com DLC. A finalidade disto foi determinar a influência da temperatura nas propriedades mecânicas tanto no substrato como no filme a ser considerada em posteriores experimentos. Posteriormente são apresentadas diferentes técnicas para a obtenção da tensão residual num filme de DLC e sua dependência com a espessura deste. Por último, se propõem técnicas para a obtenção das propriedades mecânicas dos filmes de DLC para diferentes espessuras tanto para estruturas SS como para as estruturas TC.

Capítulo 5. Se apresentam as principais conclusões deste trabalho.

Capítulo 6. Se apresenta uma perspectiva sugerindo uma possível aplicação.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

Estruturas formadas por delaminação espontânea em filmes finos têm grande relevância no campo da engenharia e da física. Os filmes finos estão frequentemente em estados de tensão muito elevada, isso leva a falhas de integridade filme-substrato, gerando a formação de estruturas por delaminação espontânea com morfologias complexas. Tal formação de fissuras e estruturas complexas em filmes são fenômenos que ocorrem em vários campos da engenharia tanto em pequena escala (da ordem de centenas de nanômetros, figura 2.1a) assim como em escalas maiores (da ordem de centímetros, 2.1b), o que lhes confere uma certa característica de universalidade.

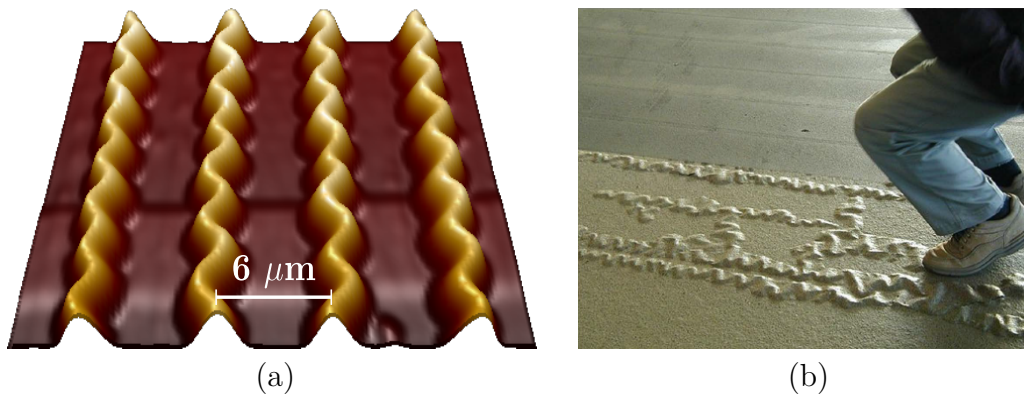


Figura 2.1: (a) Estruturas TC formadas por delaminação espontânea de DLC sobre substrato de silício. (b) Delaminação da pintura do piso de um restaurante chinês em Vancouver.

Neste capítulo são apresentados os trabalhos mais relevantes sobre estabilidade e morfologia das estruturas formadas por delaminação espontânea. São também apresentadas algumas das técnicas mais usuais na determinação de propriedades mecânicas de materiais em pequena escala. São também mencionadas as técnicas para o estudo do módulo elástico e do estado tensional de um filme, presentes na literatura, que também foram usadas neste trabalho. Finalizando, é revisado o método *Homotopy Analysis Method* (HAM) para análise de equações diferenciais parciais não lineares o qual foi usado neste trabalho para desenvolver modelos teóricos para as estruturas TC a partir das equações de Föppl - von Kármán (FvK).

2.1 Falhas de integridade em filmes

Existem diferentes maneiras pelas quais podem ocorrer falhas na integridade de um filme e/ou substrato. A figura 2.2 exemplifica casos onde o estado tensional do filme foi de tração e a figura 2.3 se refere aos casos de estado tensional de compressão.

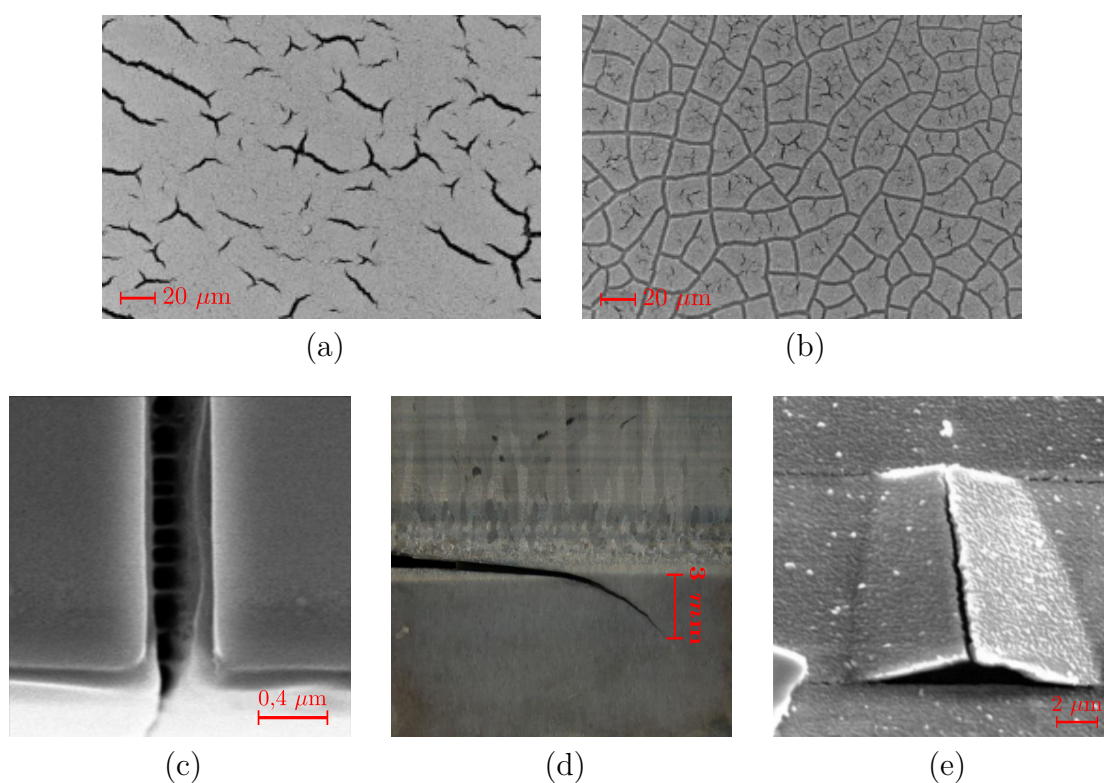


Figura 2.2: Modos de fratura em filmes sob tensão de tração. (a) Imagem de MEV da vista superior de um filme de TiO₂ com rachaduras superficiais por tração e (b) rachaduras formando canais (*channeling*).¹ (c) Amostra de SiN_x/PET em que se apresenta dano no substrato por propagação de rachadura no filme de 250 nm de SiN_x.² (d) Dano transmitido ao substrato de liga forjada (*spalling*) por propagação da delaminação do filme de Ti₆Al₄V (WAAM) 3 mm por baixo da interface.³ (e) Micrografia mostrando delaminação por *debonding* ou descolamento de filme fino de Al de 400 nm em substrato de poliamida de 152 μm de espessura.⁴

Um tipo de rachadura de filmes é mostrado na figura 2.2a. Esses tipos de falhas podem crescer criando padrões representados na figura 2.2b. Se a adesão do filme ao substrato for maior do que a coesão do substrato, pode acontecer que a tração que ocorre no filme, não apenas produza rachaduras nele, mas também que tal rachadura possa ser transmitida ao substrato, conforme exemplificado na figura 2.2c, ou que tal rachadura no substrato seja a consequência da propagação de uma delaminação inicial no filme, figura 2.2d. Além de rachaduras na superfície do filme, pode ocorrer também perda de integridade na interface filme-substrato causando delaminação como mostrado na figura 2.2e.

Se houver tensões de compressão no filme, podem aparecer formações de estruturas no filme por desprendimento do substrato em que foi depositado (delaminação). Essas estruturas podem ter formas variadas e dependem, tanto das propriedades mecânicas

como do estado de tensão de compressão do filme, da energia de tenacidade interfacial entre filme e substrato, assim como também das condições de contorno. A figura 2.3 mostra alguns dos tipos mais comuns de estruturas em filmes sob tensão de compressão.

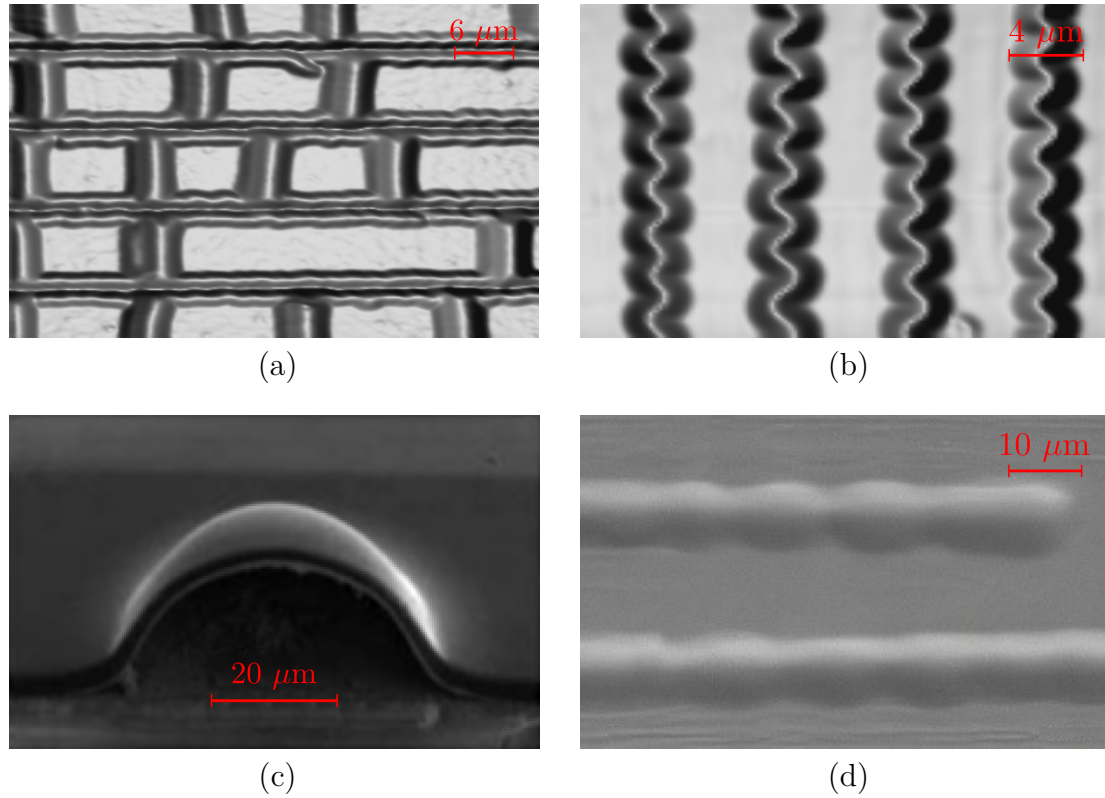


Figura 2.3: Modos de delaminação em filmes sob tensão de compressão. (a) Estrutura tipo SS de um filme de DLC depositado sobre PMMA litografado. (b) Estruturas tipo TC formadas em filme de DLC. (c) Estrutura tipo Bolha (CB) formada por um filme de poliamida de aproximadamente 3 μm de espessura num substrato de vidro.⁵ (d) Estruturas tipo *Varicose* (V) de um filme de DLC de 200 nm de espessura depositado sobre um substrato de silício.⁶

Usualmente, todos esses modos de delaminação, bem como modos de rachadura são caracterizados pelo seguinte parâmetro adimensional:^{52,53}

$$\Omega = \frac{h\sigma^2}{E\Gamma}; \quad (2.1)$$

onde o denominador é definido pelo produto do módulo elástico E em (GPa) pela energia de tenacidade interfacial por unidade de área Γ dada em Joules por metro quadrado (J/m^2), e o numerador é definido como o produto da espessura do filme em metros (m) pelo quadrado da tensão σ exercida no filme em (GPa^2). Dependendo da natureza da tensão (compressão ou tração) e das grandezas já mencionadas, o valor obtido para o Ω pode dar uma idéia do tipo de rachadura ou estrutura a ser formada, ou seja, para um determinado intervalo de Ω deve corresponder a um tipo específico de rachadura ou estrutura. Por exemplo, quando o parâmetro Ω é

maior do que $3/2$ ^{54,55}, as condições mecânicas para a formação espontânea de uma estrutura CB são fornecidas. Este trabalho foca em filmes sob tensão de compressão, gerando estruturas do tipo TC. Tal estrutura tem sido amplamente estudada a partir de abordagem computacional, no entanto, as poucas tentativas encontradas na literatura que fazem uma descrição analítica são insuficientes, pelo menos do ponto de vista prático; mesmo a grande maioria dos estudos que tentam abordar uma descrição morfológica da estrutura TC fazem isso assumindo-a como estrutura do tipo SS ou tipo CB^{39,56,57} o que não gera resultados confiáveis, uma vez que a tensão e as condições de contorno (quanto às condições de adesão interfacial) podem ser muito diferentes para cada tipo de estrutura. Um dos primeiros trabalhos voltados para o estudo de estruturas formadas por delaminação é de D. Nir.⁵⁸ Esta primeira abordagem estuda deformações causadas por tensões de compressão em filmes de DLC. O estudo de Nir se concentra na descrição de diferentes estruturas que são formadas em filme DLC a partir da teoria geral das equações de Föppl - von Kármán (FvK)⁵⁹⁻⁶¹ assumindo as seguintes condições:

- Não há deslocamentos do filme no plano do substrato, só há deslocamento do filme normal ao plano do substrato.
- Os valores médios das tensões desenvolvidas no filme são considerados independentes das coordenadas, ou seja, são constantes.
- As tensões de cisalhamento não são consideradas
- Não há cargas externas no sistema

Com essas aproximações, Nir intui alguns modelos possíveis que lhes permitem fazer uma análise qualitativa das estruturas, porém são insuficientes como modelos de ajuste

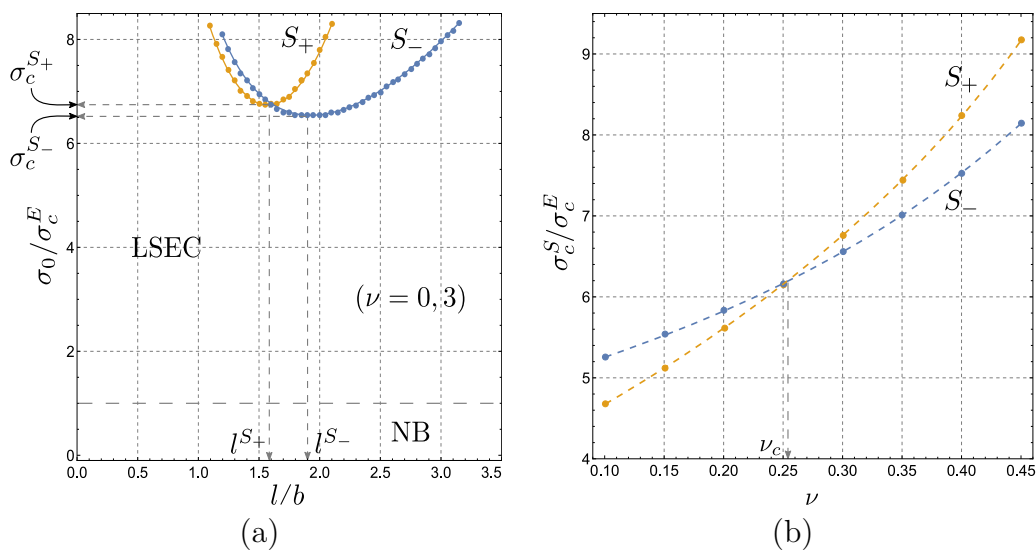


Figura 2.4: (a) Diagrama de fase da estabilidade linear para a estrutura SS. (b) Compressão crítica σ_c^S do modo de desestabilização da estrutura SS, para as estruturas secundária simétrica (S_+) ou antisimétrica (S_-), como função da razão de Poisson do filme.⁷

uma vez que, devido às hipóteses anteriores, a natureza não linear das equações FvK é perdida e, portanto, também se perdem aspectos importantes na correta descrição das estruturas TC.

Uma maneira mais interessante de entender os fenômenos de delaminação por compressão trata-se de usar análises a partir da teoria da bifurcação junto com a teoria de FvK. Os primeiros desenvolvimentos dessa abordagem foram apresentados por Koiter⁶² e mais recentemente por Audoly, *et al.*⁷ O trabalho pioneiro de Koiter apresenta o fato de que a presença de imperfeições, tanto no filme quanto na interface filme-substrato, pode dar origem a condições ótimas e necessárias para que a deformação de um filme ocorra de maneira específica, gerando as estruturas em estudo.

Assim, os fenômenos de delaminação por compressão ocorrem principalmente devido à perda de estabilidade na integridade do filme-substrato, liberando a energia armazenada no filme e formando padrões estruturais com formas bem definidas que são observadas em uma ampla variedade de condições experimentais. Usando uma abordagem semelhante à Koiter, Audoly discute uma maneira de explicar como tais destabilizações ocorrem do ponto de vista teórico introduzindo uma perturbação senoidal no modelo para estruturas SS ao longo do eixo de propagação nas equações FvK, o que permite obter as configurações marginalmente estáveis da estrutura SS. A figura 2.4a mostra um diagrama de estabilidade linear da estrutura SS para um valor da razão de Poisson de $\nu = 0,3$ em que l/b é o comprimento de onda l normalizada pela largura média b da estrutura, ver figuras 2.5, enquanto que σ_0/σ_c^E é a razão entre tensão do filme σ_0 e a tensão crítica de delaminação σ_c^E . A figura 2.4b mostra a destabilização da estrutura SS gerando estruturas com morfologia simétrica (modo simétrico S_+), por exemplo, estruturas tipo SS, ou com morfologia antisimétrica (modo antisimétrico S_-), por exemplo, estruturas tipo TC, como função da razão de Poisson ν .

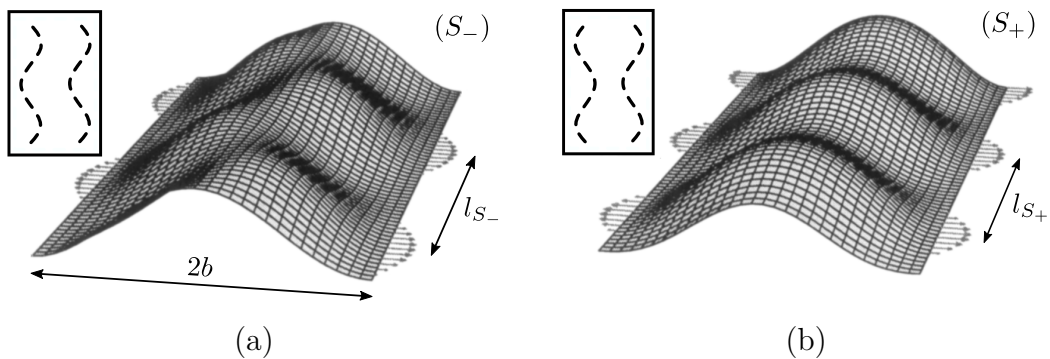


Figura 2.5: Estruturas secundárias de uma estrutura SS sob efeito de tensões de compressão. Quando (a) $\nu = 0,3$ o modo anti-simétrico (S_-) é o mais instável, enquanto (b) para $\nu = 0,2$, é o simétrico (S_+).⁷

A figura 2.5 mostra a representação de estruturas secundárias formadas a partir do crescimento inicial de uma estrutura SS onde S_+ é designado para estruturas de contorno simétrico (estruturas do tipo *Varicose* (V)) enquanto S_- é designado para estruturas de contorno anti-simétrico (estruturas TC). Com base na figura

2.4a, pode-se observar que para os valores $\sigma_0 < \sigma_c$ não haverá delaminação (*No-Buckling* (NB)), caso contrário o filme irá delaminar formando uma estrutura SS linearmente estável, região denominada *Linearly Stable Euler Column* (LSEC). No entanto, se a tensão residual σ_0 for maior ou igual a um certo valor crítico σ_c^{S-} , para um valor de comprimento de onda l^{S-} , haverá uma desestabilização na estrutura SS, produzindo uma deformação secundária morfologicamente antissimétrica (modo TC). No caso em que $\sigma_0 \geq \sigma_c^{S+}$, para um valor de comprimento de onda l^{S+} , uma variação secundária morfologicamente simétrica será obtida (modo V). Desta maneira, é possível construir diagramas de estabilidade marginal para cada valor de ν , o que permite a identificação de valores críticos de tensões a partir dos quais morfologias com estruturas específicas podem ser desenvolvidas. No gráfico 2.4b, para $\nu < \nu_c$ é mostrado que o modo mais instável é simétrico, enquanto se $\nu > \nu_c$ o modo mais instável será o antissimétrico onde $\nu_c = 0,255 \pm 0,001$ é a razão de Poisson crítica onde as curvas $\sigma_c^{S+}(\nu)$ e $\sigma_c^{S-}(\nu)$ se cruzam. Experimentalmente, foi demonstrado que o parâmetro adimensional σ_0/σ_c^E frequentemente cai na faixa de 25-75 (aqui σ_c^E é a tensão crítica para estruturas SS). A figura 2.4b mostra que para $\nu = 0,3$ o valor estimado de σ_c^S/σ_c^E é de aproximadamente 6,5, o que está fora da faixa típica mencionada acima, o que mostra que as estruturas SS são instáveis sob condições experimentais usuais. A abordagem de Audoly mostra uma maneira interessante de estudar o problema da formação de estruturas devido a falhas de integridade na interface filme-substrato, usando uma forma linearizada das equações FvK e estudando sob quais condições marginais de diferentes parâmetros são obtidas diferentes variedades morfológicas a partir da desestabilização de uma estrutura inicial do tipo SS. Porém, o autor não discute se tal desestabilização resulta em uma maior variedades de estruturas (além da V ou TC), embora se saiba atualmente que tal desestabilização pode ocorrer formando uma variedade maior de estruturas.^{63,64} Em trabalhos posteriores, Audoly adota uma abordagem teórica, experimental e computacional onde são exploradas as diferentes condições sob as quais transições morfológicas entre diferentes variedades estruturais são obtidas usando as equações FvK e o método numérico de Garlekin.⁸ A equação 2.2 representa o modelo não linear aproximado proposto por Audoly para investigar as diferentes estruturas apresentadas:

$$\zeta(x,y) = [v_E + v_+ \cos(k_+y)] \cos^2\left(\frac{\pi x}{2b}\right) + v_- \left[2 \sin\left(\frac{\pi x}{b}\right) + \sin\left(\frac{2\pi x}{b}\right)\right] \cos(k_-y); \quad (2.2)$$

onde ζ é a deflexão em z da estrutura, v_E , v_+ , v_- são amplitudes dos estados SS, “modo simétrico” (+) ou V e “modo antissimétrico” (-) ou oblíquo (Modo Oblíquo (OB)) respectivamente, k_+ e k_- são números de onda que correspondem aos estados simétrico e antissimétrico respectivamente e $2b$ corresponde à largura transversal média da estrutura. O modelo apresentado acima não é muito eficaz em prever o perfil das estruturas TC com precisão suficiente, pois o modelo é basicamente uma combinação linear dos modelos para as estruturas SS, V e OB, sendo este último previsto pelo autor experimentalmente usando folhas de policarbonato. Além disso, neste trabalho Audoly⁸ se concentrou no estudo das condições que devem ser satisfeitas para se obter transições morfológicas secundárias entre diferentes estruturas e não no estudo do estado inicial necessário para a perda de integridade da interface filme-substrato.

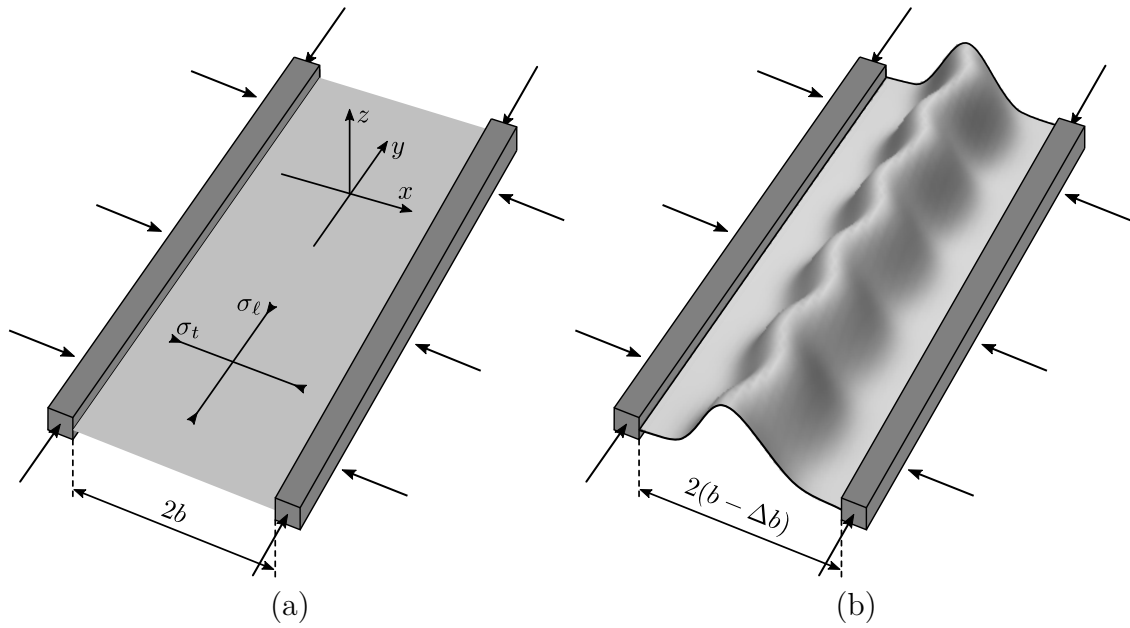


Figura 2.6: (a) Uma longa faixa elástica presa ao longo de ambos os lados é submetida a uma compressão biaxial no plano (σ_t, σ_l) levando a (b) instabilidades de flambagem e pós-flambagem.⁸

Nesse sentido, entende-se então que a formação da estrutura é estudada longe do momento inicial em que ocorre o fenômeno de delaminação. Desta forma, um diagrama de fases é então obtido com base nas tensões longitudinais σ_l e tensões transversais σ_t desenvolvidas no filme, como mostra a figura 2.6.

Na figura 2.7a se mostra o diagrama de fase teórico para $\nu = 0,3$. A linha de estabilidade marginal se estende e se bifurca conforme as tensões variam, delimitando regiões onde ocorrem os diferentes modos estruturais. O mesmo diagrama de fase experimental é apresentado na figura 2.7b.

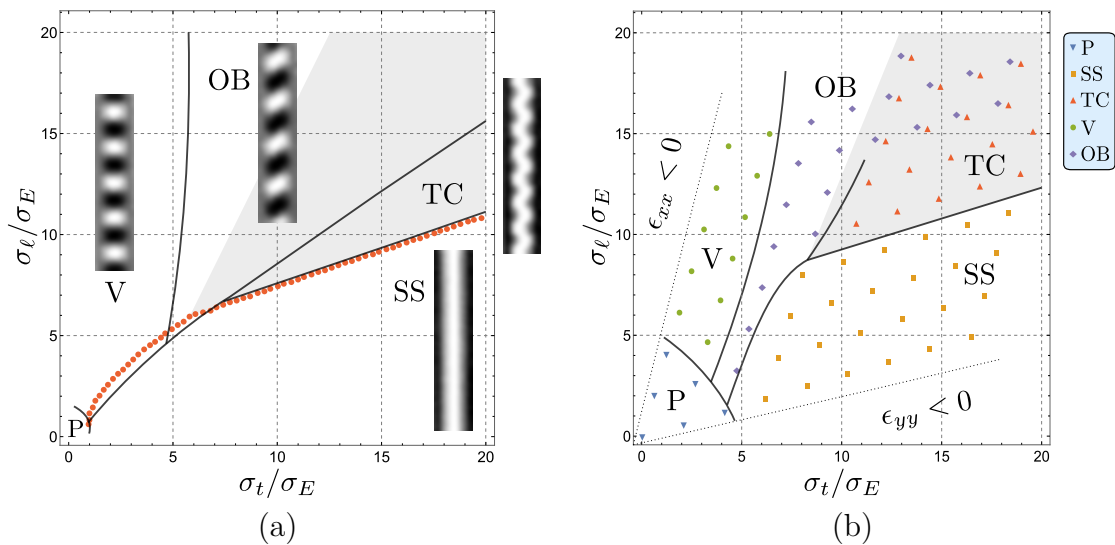


Figura 2.7: Diagrama de fases (a) teórico e (b) experimental para uma razão de Poisson $\nu = 0,3$.⁸

Por exemplo, ambos os gráficos mostram uma região onde há biestabilidade ou coexistência de estruturas OB e TC e a região cinza mostra onde TC é estável ou metaestável. Pode-se notar então que ambas figuras são qualitativamente semelhantes, embora seja claro que existem certas diferenças quantitativas: (i) intervalos mecânicos ampliados (ii) diferenças nos limiares de deformação necessários para a identificação do padrão; (iii) as dimensões da folha de policarbonato podem filtrar certos números de onda $k+$ e $k-$ potencialmente instáveis; (iv) multiestabilidade. Os fatores (i-iii) contribuem para um erro experimental geral de ordem σ_E (uma unidade nos diagramas): o domínio P , que denota a ausência de estruturas, é maior no diagrama experimental em comparação com o teórico por (i) e (iii), e um deslocamento geral do diagrama experimental para tensões mais altas é induzida por (i). A estabilidade múltipla (iv) é uma característica real do sistema e não se deve à precisão experimental limitada.

Em trabalhos mais recentes, Yu *et al.* discutem, de uma perspectiva puramente fenomenológica, as características estruturais e o comportamento dinâmico das transições de estruturas SS em estruturas TC de filmes de SiAlN_x depositados em substrato de vidro de 6 mm de espessura.⁹ Características morfológicas como altura e largura máximas da deformação aumentam à medida que a estrutura se transforma de SS para TC, no entanto, a razão entre elas permanece relativamente constante.

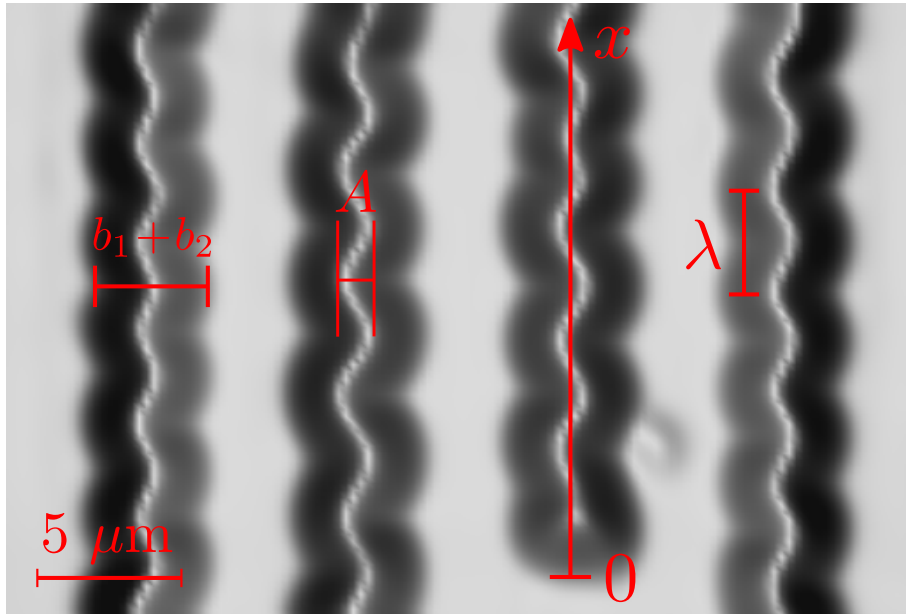


Figura 2.8: Estrutura TC de filmes de DLC depositado em substrato de silício. As grandezas espaciais que descrevem essas estruturas são comprimento de onda λ , amplitude A e a largura da estrutura $b_1 + b_2$.

As estruturas TC podem ser geradas por propagação dinâmica direta, por transições estáticas devido às anisotropias da tensão residual presente no filme, ou por competição dinâmica entre a propagação inicial de uma estrutura SS e sua subsequente desestabilização longe da ponta de propagação.⁶⁵⁻⁶⁹

A seguir serão reproduzidos resultados obtidos na referência [9] mas utilizando estruturas TC geradas por delaminação espontânea de filmes de DLC depositado

sobre silício deste trabalho. A figura 2.8 mostra as grandezas espaciais que descrevem as estruturas TC: comprimento de onda λ , amplitude A e a largura da estrutura $B = b_1 + b_2$. As figuras 2.9a,b destacam os perfis de AFM longitudinal (linha 1) e transversal (linha 2). Nas proximidades da ponta de propagação, o perfil transversal da estrutura TC (figura 2.9b, em vermelho) tem semelhanças com o perfil de uma estrutura SS. Deslocando-se da ponta de propagação ao longo da linha 1, verifica-se que a altura w da estrutura aumenta rapidamente até se estabilizar, como destacado em azul na figura 2.9b.

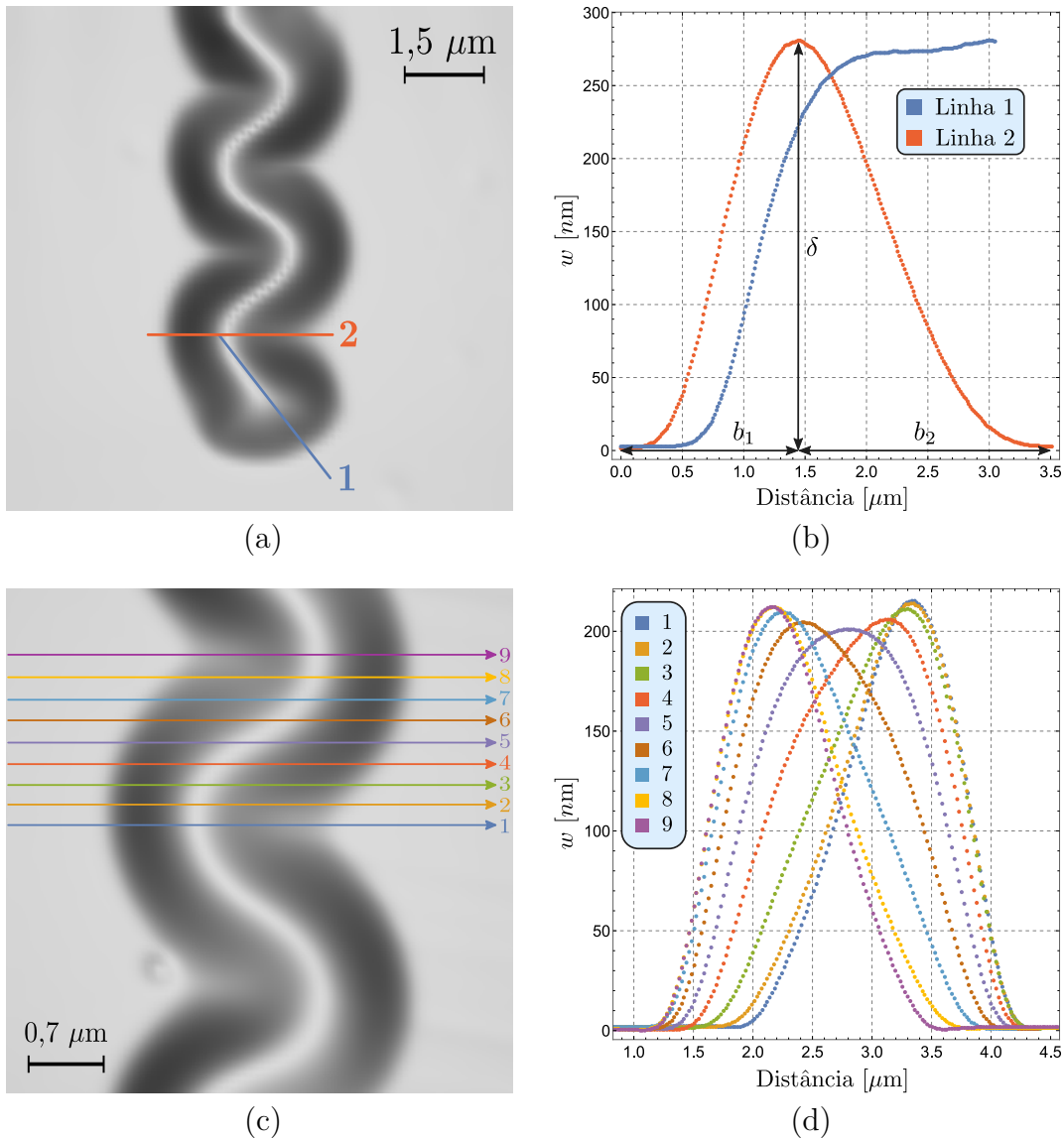


Figura 2.9: Imagens de AFM para diferentes perfis de estrutura TC de filme de DLC sobre silício. (a) Imagem de AFM indicando cortes transversal e longitudinal da ponta de propagação de uma estrutura TC. (b) Perfis obtidos nas regiões indicadas na figura (a). (c) Imagem de AFM indicando cortes transversais de uma estrutura TC. (d) Perfis obtidos nas regiões indicadas na imagem (c).

As figuras 2.9c,d mostram vários perfis transversais numerados de 1 a 9. Tais

perfis mostram o grau de antisimetria inerente às estruturas TC. As alturas máximas ocorrem justamente nas proximidades dos perfis 1 e 9 e diminuem um pouco na parte central da estrutura, ou seja, ao redor do perfil 5, enquanto aumenta o grau de simetria. O grau de simetria de uma estrutura TC é definido pela razão de b_1/b_2 onde a largura $B = b_1 + b_2$ sendo b_1 o menor valor entre os dois segmentos (como mostrado na base da figura 2.9b).

A figura 2.10a mostra o grau de simetria com base em cada perfil da figura 2.9d, mostrando claramente o valor máximo do grau simetria no perfil 5. Essa grandeza (grau de simetria) é de grande importância e será retomada ainda neste capítulo e em nossos resultados. A figura 2.10b apresenta um gráfico do grau de simetria ao longo de uma escala milimétrica, note que a figura 2.10a apresenta graus de simetria ao longo de uma escala micrométrica. O eixo x do gráfico da figura 2.10b é definido ao longo da direção de uma mediana de uma estrutura TC com origem no seu ponto de propagação (como mostra a figura 2.8); o eixo y se refere aos menores graus de simetria ao longo do eixo x . Os menores graus de simetria estão baseados nos correspondentes aos perfis 1 e 9 da figura 2.10a, que se repetem ao longo da escala milimétrica. O gráfico da figura 2.10b está baseado na referência 9 e mostra um padrão de alta simetria na ponta de propagação da estrutura ($x = 0$), que é similar ao encontrado na estrutura SS, onde $b_1 = b_2$.

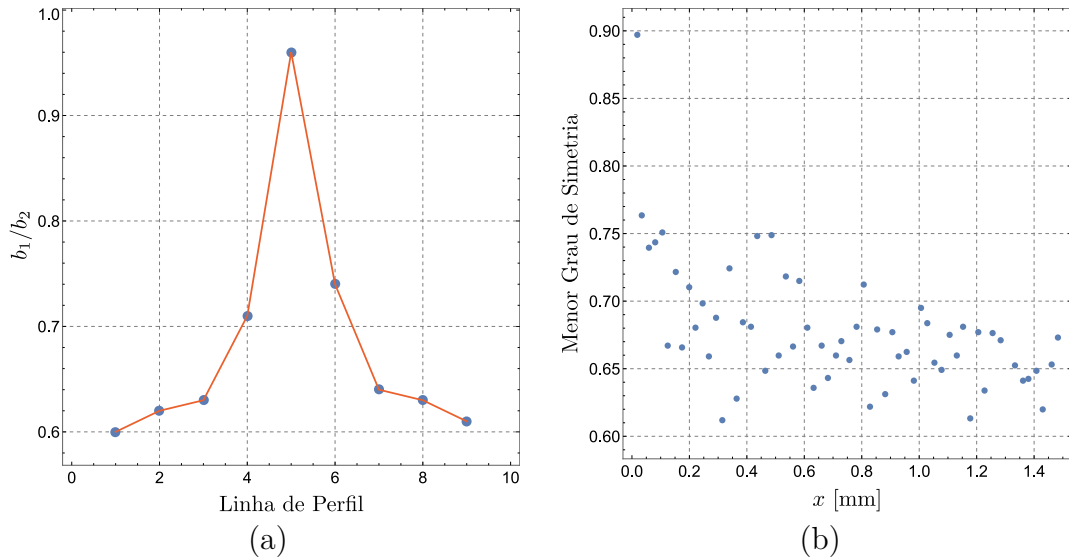


Figura 2.10: (a) Evolução do grau de simetria b_1/b_2 (linhas de perfis 1-9 na figura 2.9b). (b) Gráfico baseado na referência [9] sendo o eixo x definido na figura 2.8 e o eixo y correspondendo aos menores graus de simetria numa escala milimétrica (eixo x).⁹

A dependência das características espaciais da estrutura TC em relação à variável x são mostradas nas figuras 2.11 em que λ é o comprimento de onda, A a amplitude, B a largura total da estrutura, como mostra a figura 2.8, e δ é a altura máxima da estrutura, como mostra a 2.9b. Na figura 2.11 se observa que λ e δ aumentam drasticamente com o aumento do valor de x e depois atingem valores estáveis. Comportamentos semelhantes são obtidos para A e B . Nos gráficos 2.11 também se mostra as equações referentes aos ajustes dos modelos fenomenológico sugeridos na

literatura,⁹ e seus respectivos ajustes, para cada parâmetro morfológico.

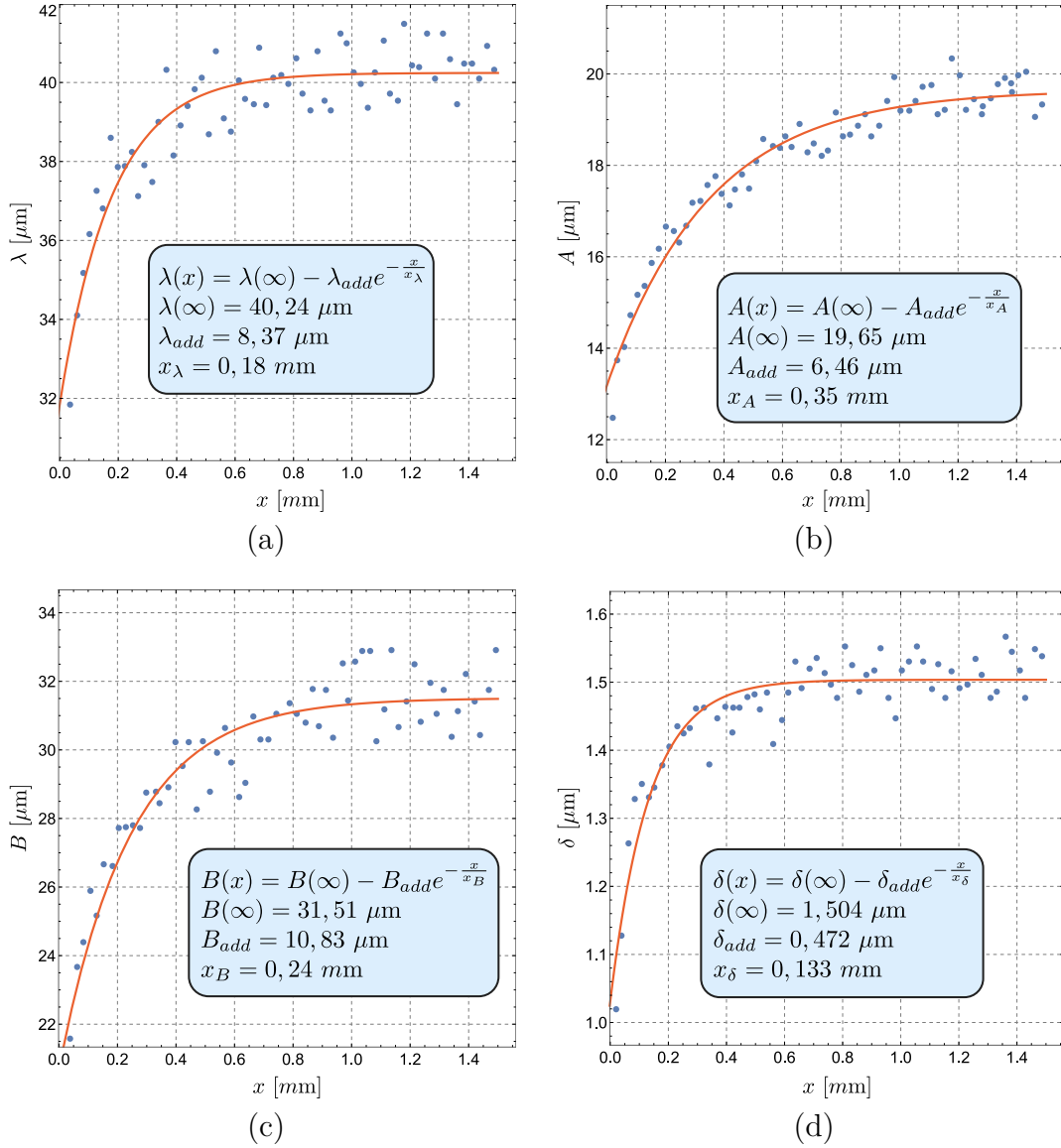


Figura 2.11: Dependência do (a) comprimento de onda λ , (b) amplitude A , (c) largura $B = b_1 + b_2$ e (d) altura máxima δ da estrutura TC com a distância x . As linhas sólidas são ajustes exponenciais aos dados experimentais (equações mostradas nas caixas).⁹

A figura 2.12a, baseada nos dados⁹ da figura 2.11, mostra uma aparente independência da relação A/B , onde $B = b_1 + b_2$, com a distância x . Na mesma figura 2.12a é apresentada a razão A/λ que aumenta de 0,40 para um valor estável de 0,48. Outros autores⁵⁶ observaram que em estruturas TC a relação A/λ é quase independente da espessura do filme, embora A e λ possam mudar muito com a espessura. A figura 2.12b mostra a relação δ/B que apresenta um pequeno decréscimo com o deslocamento em x .

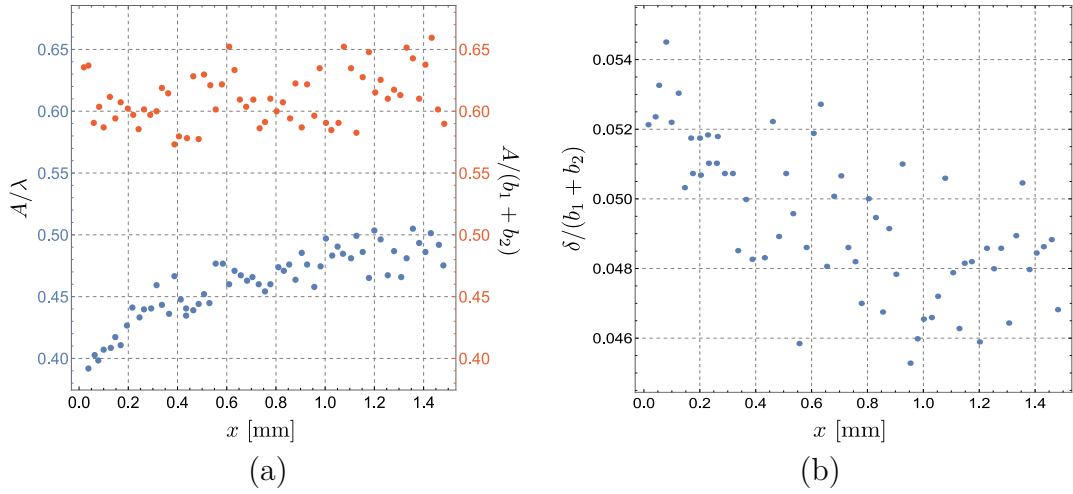


Figura 2.12: (a) Dependência das razões entre amplitude e comprimento de onda (A/λ) e amplitude e largura da estrutura ($A/(b_1 + b_2)$) com a distância x . (b) Evolução da razão entre a altura máxima e a largura da estrutura ($\delta/(b_1 + b_2)$) com a distância x .⁹

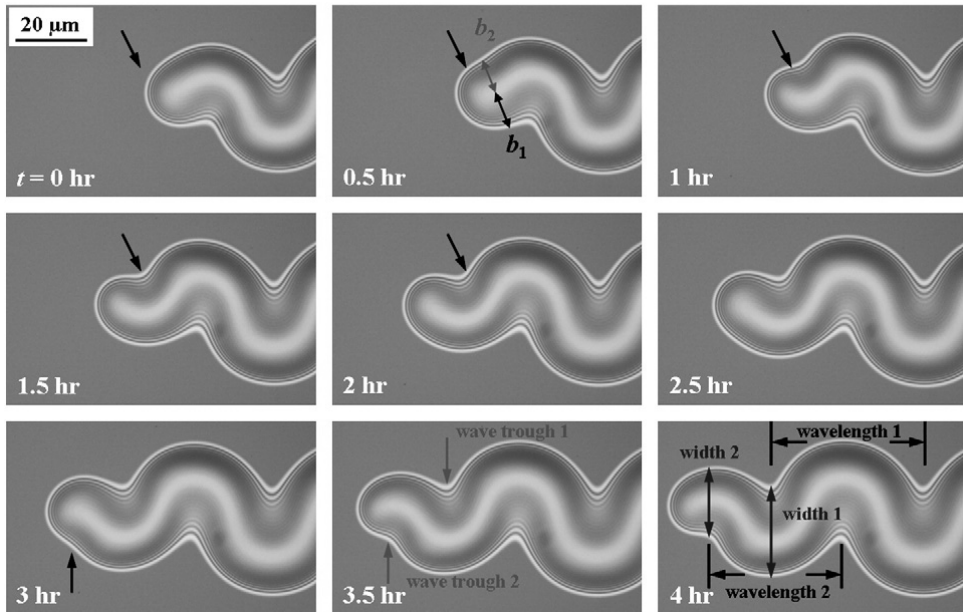


Figura 2.13: Propagação *in situ* da estrutura TC. Os dados exibidos nos cantos inferiores esquerdos representam o tempo de propagação da estrutura. O intervalo de tempo entre as duas imagens vizinhas é de 0,5 h. As setas pretas de $t = 0$ a 2 h estão localizadas na mesma posição, mostrando o avanço da onda e formação de uma nova estrutura. A seta preta em $t = 3$ h apresenta o aparecimento de uma nova estrutura similar à anteriormente ressaltada.⁹

Por outro lado, a dependência temporal dos parâmetros morfológicos também é estudada fenomenologicamente pelos autores.⁹ A figura 2.13 destaca a evolução temporal da estrutura TC, onde se observa que a ponta de propagação mantém uma morfologia muito semelhante à estrutura SS. O resultado do comportamento oscilante é evidente para diferentes instantes de tempo. A figura 2.14 mostra a

evolução temporal dos parâmetros morfológicos baseados na propagação da estrutura TC da figura 2.13. A figura 2.14a mostra a evolução temporal do comprimento total da estrutura TC (L) que aumenta linearmente no tempo com uma taxa de $8,68 \mu\text{m/hr}$, sendo que essa taxa de propagação depende de fatores ambientais como umidade, absorção de hidrogênio etc.⁹

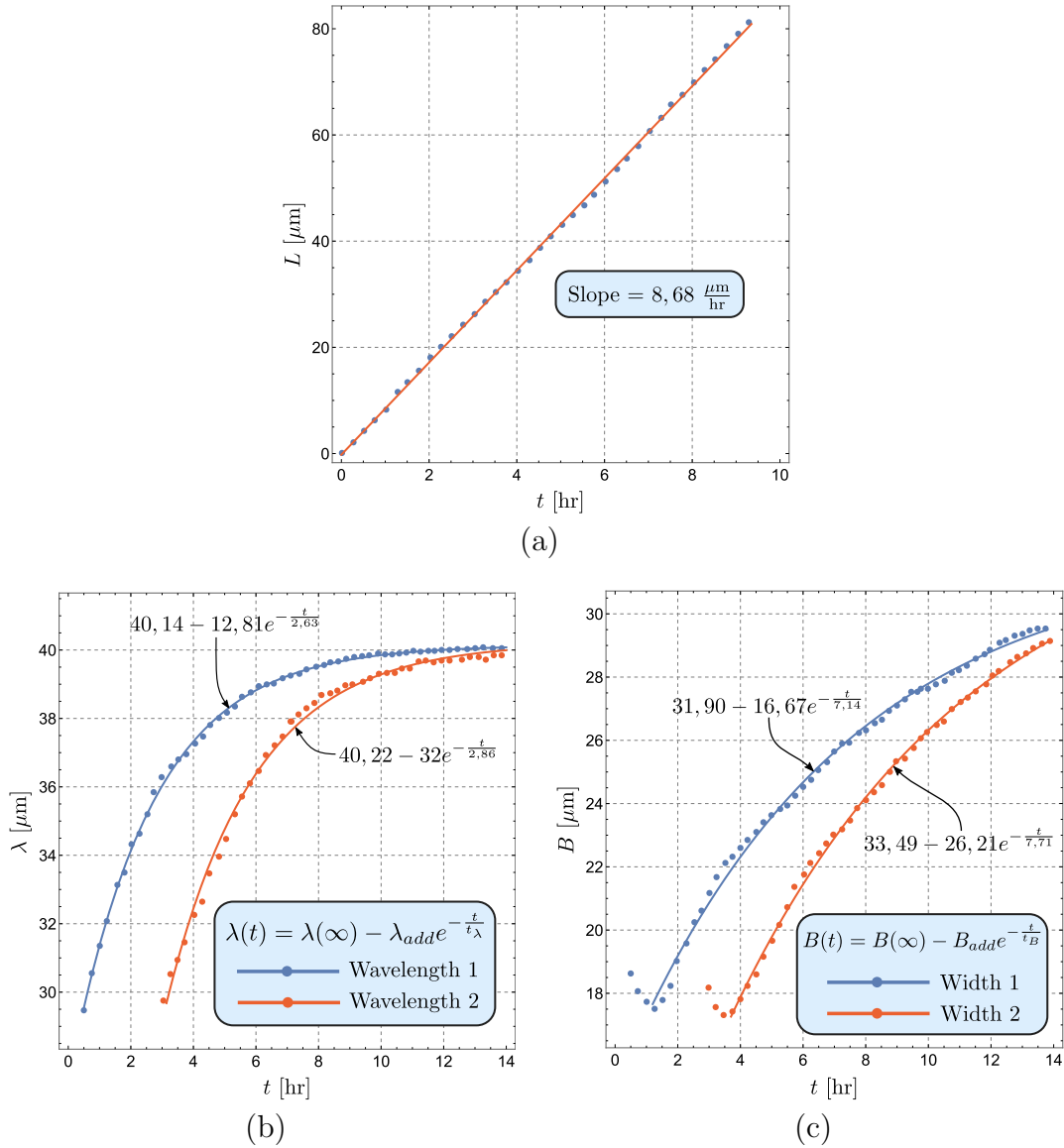


Figura 2.14: Evolução temporal do: (a) comprimento total L , (b) comprimento de onda λ , (c) largura $B = b_1 + b_2$. A linha sólida em (a) é um ajuste linear aos dados experimentais. As linhas sólidas em (b) e (c) são ajustes exponenciais aos dados experimentais (equações mostradas nas caixas).⁹

As evoluções temporais de λ e B são observadas nas figuras 2.14b,c. Note que as evoluções temporais de λ e B são similares às evoluções espaciais dadas nas figuras 2.11a,c, o que fica evidente pelas equações dos referidos modelos fenomenológicos⁹ onde inicialmente esses parâmetros aumentam rapidamente chegando numa saturação. A ocorrência das duas curvas nos gráficos das figuras 2.14b,c se referem a parâmetros

apresentados na figura 2.13 em $t = 4$ h. Por outro lado, a largura B decai um pouco no estado inicial de propagação, o que está relacionado ao surgimento de um novo vale da onda (entendida por vale precisamente o que a seta preta indica, por exemplo, na figura 2.13 em $t = 1,5$ h). Em seguida, a largura volta a subir, o que sugere que a estrutura TC se comporta dentro da faixa de deformação elástica e, portanto, pode ser abordada a partir da teoria do contínuo usando as equações FvK.

Em trabalhos mais recentes, Foau *et al.*¹⁰ descrevem a estrutura TC de um ponto de vista computacional usando modelos de elementos finitos (FEM) para simular a deformação do filme e o modelo de zona coesiva (CZM) para simular a interface filme-substrato. A transição dos modos estruturais é apresentada por Foau *et al.*¹⁰ através da análise de um diagrama de fase definido pelos parâmetros adimensionais G_k/G_0 (razão entre a energia de tenacidade interfacial e a energia elástica total por unidade de área armazenada no filme) e o parâmetro σ_0/E^* (tensão residual normalizada em que $E^* = E/(1 - \nu)$, onde E é o módulo elástico e ν é a razão de Poisson). Com tais parâmetros, três regiões podem ser claramente identificadas na figura 2.15.

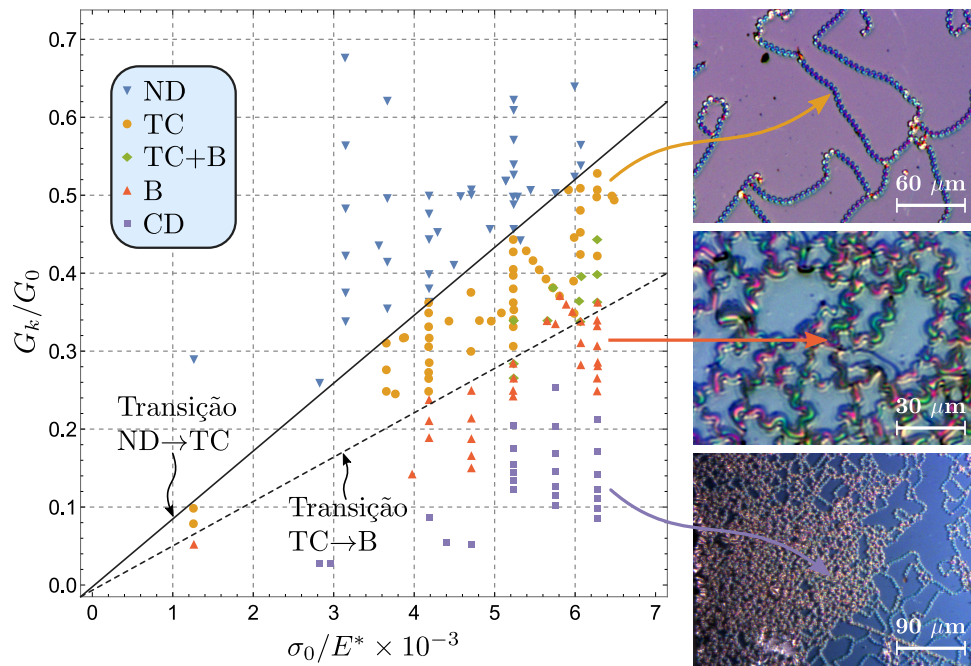


Figura 2.15: Diagrama de fase da morfologia do filme delaminado utilizando simulação por elementos finitos.¹⁰ As denominações para as morfologias de delaminação são: ND: Sem delaminação, TC: *Telephone Cord*, B: ramificação, CD: delaminação total. A linha sólida representa a transição de um estado ND para a propagação de uma estrutura TC inicial e a linha tracejada define uma região de transição entre o estado TC e o estado B.

Para valores muito grandes da energia de tenacidade interfacial G_k , os defeitos iniciais são estáveis, ou seja, não ocorre delaminação (*No Delamination* (ND)) ou propagação espontânea de estruturas. Diminuindo o valor de G_k enquanto mantém σ_0 constante, uma transição do estado ND para estruturas do tipo TC é observada. Diminuindo ainda mais o G_k , observa-se uma transição das estruturas formadas para a delaminação completa (*Complete Delamination* (CD)). Neste

diagrama, a linha de estabilidade marginal entre o estado ND e as estruturas TC foi identificada com uma linha sólida, enquanto a linha de estabilidade marginal tracejada identifica principalmente a transição entre a estrutura TC e o estado de “ramificação” (*Branches* (B)). Observa-se que há uma coexistência das estruturas TC no estado B, o que é parcialmente devido à coalescência e acúmulo na propagação das estruturas TC.

No trabalho de Ya-Dong Sun *et al.*³⁹ filmes de nitreto de silício foram depositados em um substrato de vidro flotado com controle de espessura. Para induzir as estruturas, as amostras foram colocadas em um forno a 700 °C. Após o resfriamento das amostras, são observadas estruturas formadas devido às altas tensões de compressão dada a diferença dos coeficientes de dilatação térmica entre filme e substrato. As estruturas presentes foram principalmente estruturas TC e algumas do tipo SS. As estruturas assim formadas foram estudadas por AFM observando-se algumas características relevantes:

- A largura das estruturas TC é maior do que no caso das estruturas SS.
- As estruturas SS são metaestáveis.
- As estruturas SS evoluem para estruturas TC ao longo do tempo.

Embora as estruturas observadas no trabalho de Ya-Dong Sun tenham sido TC e SS, o estudo dessas deformações foi realizado a partir dos modelos obtidos através das equações FvK para estruturas SS (veja apêndice D) e estruturas do tipo *Circular Blister* (CB), não incluindo modelagem de estruturas TC por apresentar morfologia antisimétrica complexa o que dificulta seus estudos a partir das equações FvK. Para contornar esse problema e conseguir utilizar os modelos convencionais citados, os autores escolheram regiões específicas da estrutura TC que tem a particularidade de ter um perfil muito semelhante ao perfil esperado em uma estrutura SS ou CB. Embora o trabalho mostre que essa técnica de análise seja adequada para se aplicar em um contexto experimental, ela é insuficiente em rigor, visto que se limita ao uso de modelos para estruturas SS e CB, enquanto que as deformações mais frequentemente observadas são do tipo TC. Os próprios autores³⁹ comentam que nenhum modelo satisfatório é conhecido que permita explicar bem as estruturas do tipo TC.

2.2 Técnicas usuais para a determinação de propriedades mecânicas em pequenas escalas

Existem várias maneiras de avaliar as propriedades mecânicas de materiais em pequenas escalas. Por exemplo, o ensaio de tração uniaxial exemplificado na figura 2.16^{12,70-75} é um dos métodos mais populares já que a relação entre tensão e deformação é obtida diretamente. A obtenção das equações constitutivas do material a partir do referido ensaio adaptado para pequenas escalas⁷⁶ (ver apêndice A) permite derivar as propriedades mecânicas como o módulo elástico, o limite de transição elastoplástica e as tensões de fratura. Outro tipo de ensaio interessante e amplamente utilizado é o ensaio de flexão a partir do qual também é possível deduzir o módulo elástico e

estudar a resistência do material à fratura.^{77,78} Por outro lado, os estudos em que se aborda a razão de Poisson são escassos se comparados à literatura encontrada para o estudo do módulo elástico, por exemplo. Porém, para uma descrição mais completa do comportamento mecânico do material de estudo em pequenas escalas, é necessário desenvolver ferramentas que permitam estimar a razão de Poisson. Isso traz consigo dificuldades técnicas que são ainda maiores quando o material de estudo possui um acoplamento de Poisson muito pequeno (*deformação lateral/deformação longitudinal*). Por exemplo o diamante²⁰ que possui razão de Poisson em torno de $\nu = 0,07$, significa que para uma amostra de diamante em forma barra submetida à tensão axial por seu eixo principal (figura 2.16) haverá uma redução em suas dimensões transversais de quase 14 vezes menos do que sua deformação axial o que exige dispositivos de medição com capacidade para tais medidas. Essa dificuldade aumenta ainda mais quando, em vez de ter o material de estudo em um formato em prismático, como na figura 2.16, ele é apresentado na forma de filme.

Algumas técnicas foram desenvolvidas nas últimas décadas com o objetivo de determinar a razão de Poisson, entre outras propriedades mecânicas, em escalas reduzidas, por exemplo, o teste de protuberância, figura 2.17, foi uma das primeiras técnicas introduzidas para o estudo das propriedades mecânicas do filme.⁷⁹ Em sua forma original, um filme ou membrana circular é fixado sobre um orifício e uma pressão uniforme é aplicada perpendicularmente à superfície do filme. A deflexão do filme é então medida em função da pressão, o que permite que o gráfico tensão versus deformação e a tensão residual do filme sejam determinados. O estado de tensão no filme se assume biaxial, portanto, apenas as propriedades no plano do filme são medidas. Tradicionalmente, o teste apresenta vários problemas. Os resultados são bastante sensíveis a pequenas variações nas dimensões do filme e podem ser afetados pela torção da amostra quando montada. Portanto, o preparo da amostra é

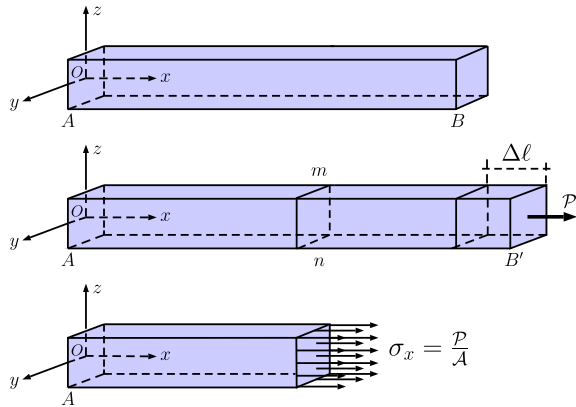


Figura 2.16: Barra prismática sob tração pela força \mathcal{P} aplicada no extremo B . $\Delta\ell$ é o alongamento causado pela tensão σ_x . A seção transversal mn na barra mostra a distribuição uniforme de forças.

fundamental e cuidados especiais devem ser tomados para minimizar esses efeitos. Estudos por elementos finitos confirmam as dificuldades envolvidas na técnica de protuberância que podem levar a resultados errôneos.⁸⁰

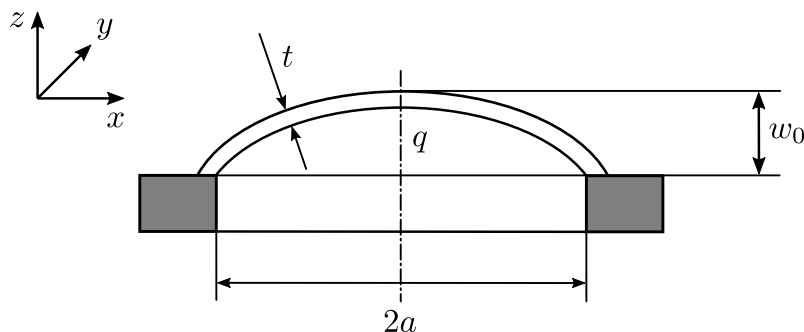


Figura 2.17: Diagrama esquemático de teste de protuberância em uma membrana, onde se aplica pressão uniforme em um dos lados.¹¹

No trabalho de Vlassak e Nix,¹¹ uma análise da deflexão de membranas retangulares com razão de aspecto grande, usando uma versão aprimorada do teste de protuberância, é apresentada e é demonstrado como o módulo elástico, a razão de Poisson e a tensão residual podem ser medidos com precisão. Em trabalhos mais recentes, técnicas semelhantes são estudadas e aplicadas por Xiang *et al.*⁸¹

Badawi *et al.*⁸² descrevem um método analítico para determinar a razão de Poisson de um filme fino sobre um substrato, sendo que o módulo elástico do substrato o único dado a ser conhecido. A técnica usada por Badawi está baseada no “método $\sin^2 \Psi$ ” amplamente usado e descrito em outros trabalhos,^{83–85} utilizando um aparato experimental onde uma força de tração uniaxial é aplicada à amostra *in situ* em um difratômetro de raios X. Os resultados experimentais permitem a determinação do módulo elástico e da razão de Poisson de filmes de tungstênio policristalino.

Por outro lado, Tsai e Fang propõem técnicas de ressonância para a caracterização da razão de Poisson de cantilêveres micro-usinados.⁸⁶ Usando esta técnica, são estudados os modos de vibração flexional e torcional dos cantilêveres a partir dos quais as diferentes propriedades mecânicas são obtidas.

Similarmente a Badawi, Namazu *et al.*⁷⁰ utilizam métodos de ensaio de tração (*in situ*) em um difratômetro de Difração de Raios X (XRD) propondo uma técnica com a qual materiais, como o Nitreto de Titânio (TiN), são estudados. Neste trabalho se obtém o espaçamento de estruturas cristalina simples ou policristalina, permitindo assim estimar o módulo elástico e a razão Poisson. Em trabalhos posteriores, Lee *et al.*⁸⁷ propõem técnicas similares em conjunto com técnicas de flexão de substrato, permitindo a determinação da razão de Poisson em filme de materiais com estrutura cristalina.

No trabalho de Sharpe *et al.*¹² propõe-se uma nova técnica para determinar propriedades mecânicas que consiste em um medidor de deslocamento de deformação interferométrico (ISDG). O princípio óptico com o qual o ISDG funciona está baseado na interferência de dupla fenda de Young por reflexão. Essas fendas consistem em um par de linhas de ouro depositadas na superfície da amostra (figuras 2.18a,b) com bordas levemente inclinadas, gerando padrões de franja de interferência, como

mostrado na figura 2.18c. Quando os dois marcadores (linhas de ouro) são iluminados com um laser, os reflexos difratados de cada um se superpõem e interferem para produzir franjas. À medida que os dois marcadores se movem um com relação ao outro, mediante aplicação de tensão ao filme, os padrões de franjas também se movem: seu movimento pode ser medido com fotossensores e relacionado à mudança de deslocamento relativo gerado pela tensão.

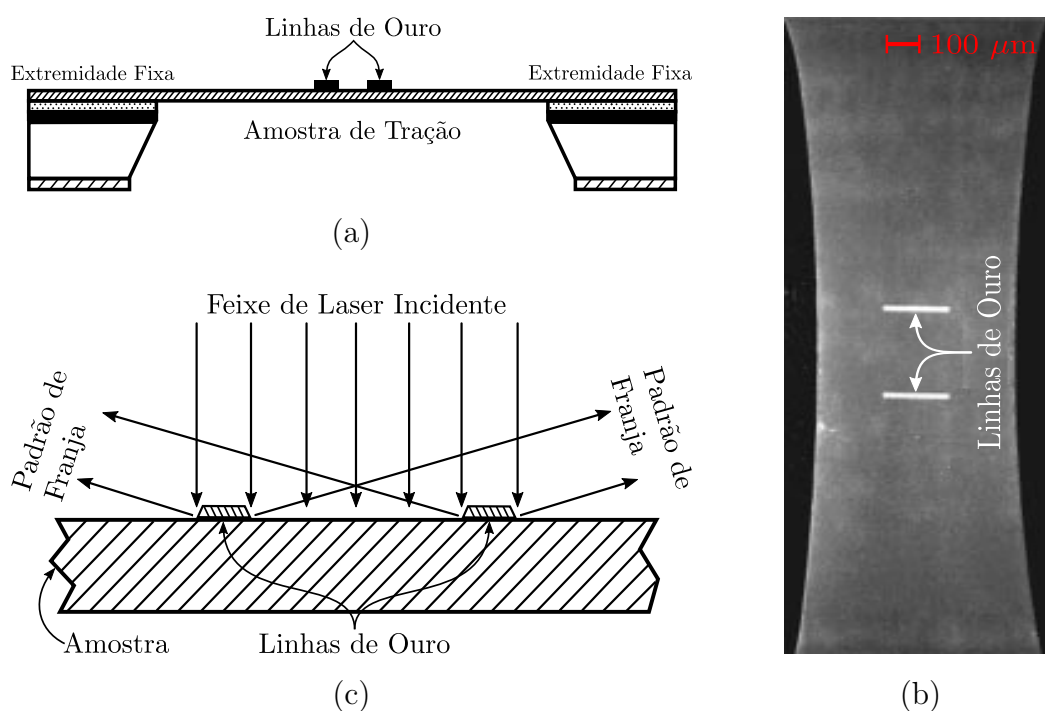


Figura 2.18: (a) Esquema do sistema ISDG, apresentando em seção transversal o filme suportado lateralmente pelo substrato. (b) Micrografia MEV de visão de topo do filme com as duas linhas de ouro depositadas. (c) Esquema dos feixes difratados pelas linhas de ouro durante a iluminação frontal.¹²

No trabalho de Isono *et al.*⁸⁸ são descritas as propriedades mecânicas de filmes de carbono tipo diamante (DLC) de espessura submicrométrica usados para modificar a superfície de dispositivos MEMS. No referido trabalho, foi desenvolvido um novo dispositivo compacto de ensaio de tração que trabalha em conjunto com um microscópio de força atômica AFM para medir o módulo elástico, a razão de Poisson e a resistência à fratura de silício monocristalino revestido com DLC.

2.2.1 Medida do módulo elástico de filmes finos

Uma forma usual e interessante para a determinação das propriedades de filmes e que tem sido utilizada como complemento neste trabalho é explicada a seguir. Se um cantiléver de silício, como mostrado na figura 2.19, for recoberto com um filme fino de DLC, a rigidez à flexão mudará. O filme de DLC depositado afetará a rigidez do cantiléver, agora composto de Filme de DLC Depositado Sobre Silício (DLC/Si),

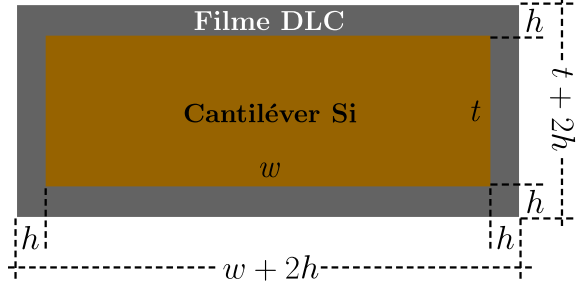


Figura 2.19: Esquema de seção transversal de um cantiléver de Si recoberto com filme de DLC.

modificando as frequências dos modos normais de vibração quando comparado ao não recoberto por DLC (veja apêndice C, equação C.12). Assim, é possível determinar o módulo elástico do filme de DLC, observando essa alteração na frequência. Dessa forma as equações obtidas no apêndice C podem ser aplicadas a um sistema composto por um cantiléver, tipicamente usado em AFM, recoberto com filme de DLC. Só deve ser levado em conta que o produto entre o módulo elástico e momento de inércia (EI) é agora $E_s I_s + E_f I_f$ e que a densidade linear de massa é $\lambda = \rho_s A_s + \rho_f A_f$ em que ρ refere-se à densidade do material e A à área da seção transversal (veja figura 2.19). O sufixo s refere-se ao substrato, enquanto o sufixo f refere-se ao filme. Também assume-se as seguintes premissas: o sistema é submetido a pequenas deflexões, os materiais têm um comportamento linearmente elásticos, a área de a seção transversal permanece constante em todo o sistema DLC/Si e será considerado apenas o primeiro modo de vibração do cantiléver. Assim, pode-se redefinir a equação C.12 como sendo:

$$\omega_c^2 = \frac{(E_s I_s + E_f I_f) k^4}{\rho_s A_s + \rho_f A_f}; \quad (2.3)$$

onde ω é a frequência de ressonância do cantiléver, o índice c refere-se ao cantiléver recoberto e o k corresponde ao número de onda do primeiro modo de vibração. Assim a equação 2.3 pode ser escrita como sendo:

$$\omega_c^2 = \left(\frac{k^4 I_s E_s}{\rho_s A_s} \right) \frac{\rho_s A_s + \frac{I_f E_f}{I_s E_s} \rho_s A_s}{\rho_s A_s + \rho_f A_f}. \quad (2.4)$$

Nota-se que o termo entre parênteses é o quadrado da frequência natural, ω^2 , do cantiléver sem deposição de filme, que passaremos a denominar como ω_u^2 . Portanto, a equação 2.4 pode-se escrever mais convenientemente como:

$$\frac{\omega_c^2}{\omega_u^2} = \frac{\rho_s A_s + \frac{I_f E_f}{I_s E_s} \rho_s A_s}{\rho_s A_s + \rho_f A_f}. \quad (2.5)$$

Supondo então que o cantiléver composto de DLC/Si mantém uma seção de área transversal retangular uniforme ao longo do seu comprimento e que o eixo centroidal não muda de posição, a área coberta pelo filme é $A_f = 2h(t + w + 2h)$, em que h

é a espessura do filme, e a área do substrato é $A_s = tw$, como mostrado na figura 2.19. O momento de inércia total é $I = \frac{(t+2h)^3(w+2h)}{12}$ e o momento de inércia devido só à substrato é $I_s = \frac{t^3w}{12}$. Destes resultados podemos obter o momento de inércia relacionado com o filme fino de DLC:

$$I_f = I - I_s = \frac{(t+2h)^3(w+2h) - t^3w}{12}; \quad (2.6)$$

portanto:

$$\frac{I_f A_s}{I_s} = 12h \left[(w+2h) \left(\frac{1}{2} + \frac{h}{t} + \frac{2h^2}{3t^2} \right) + \frac{t}{6} \right]; \quad (2.7)$$

e a equação 2.5 pode ser reescrita como sendo:

$$\frac{\omega_c^2}{\omega_u^2} = \frac{tw\rho_s + 12h\rho_s \frac{E_f}{E_s} \left[(w+2h) \left(\frac{1}{2} + \frac{h}{t} + \frac{2h^2}{3t^2} \right) + \frac{t}{6} \right]}{tw\rho_s + 2h(t+w+2h)\rho_f}; \quad (2.8)$$

ou que pode ser escrita como sendo:

$$\frac{E_f}{E_s} = \frac{(\omega_c^2 - \omega_u^2)tw\rho_s + 2h\omega_c^2(t+w+2h)\rho_f}{12h\omega_u^2\rho_s \left[(w+2h) \left(\frac{1}{2} + \frac{h}{t} + \frac{2h^2}{3t^2} \right) + \frac{t}{6} \right]}; \quad (2.9)$$

Deste modo se obtém uma expressão que relaciona as frequências de ressonância do cantiléver antes e depois da deposição do filme com seu módulo elástico.¹⁸ Assim, o módulo elástico E_f do filme fino de DLC pode ser determinado a partir das dimensões do cantiléver de silício, t e w , do seu módulo elástico, E_s , de sua densidade, ρ_s , da espessura do filme fino de DLC, h , de sua densidade, ρ_f , que está relacionada à porcentagem de ligações do tipo sp^3 presentes neste filme,¹⁵ e das frequências de ressonância antes e depois da deposição, ω_u e ω_c respectivamente.

2.2.2 Medida de tensão residual de filmes através da deflexão de cantiléver

Quando um filme de DLC é depositado em um substrato, como o cantiléver de silício utilizado neste trabalho (figura 2.20), a tensão residual do filme de DLC pode ser suficiente para provocar a deformação do cantiléver e curvá-lo até que o equilíbrio mecânico seja atingido. Sob estas condições, é possível calcular a tensão residual do filme de DLC, de fato, obtido inicialmente por Stoney em 1909.⁸⁹ A vantagem do trabalho de Stoney é que a maior parte das informações necessárias para o cálculo da tensão residual do filme vem do substrato. Por esse motivo utilizamos, neste trabalho, um cantiléver tipicamente usado para AFM, já que suas propriedades mecânicas e suas medidas são bem definidas e conhecidas. Por outro lado, a única informação necessária do filme de DLC para calcular a tensão residual é a sua espessura. Finalmente, é necessário apenas medir o raio de curvatura causado pela tensão residual do filme DLC.

Consideremos um cantiléver defletido até obter uma deformação como mostra a figura 2.21a. Observando as linhas transversais traçadas sobre ele pode-se inferir que essas linhas estão mais próximas umas das outras no topo do cantiléver do que na parte inferior, ou seja, a distância entre dois pontos na face superior do cantiléver é menor do que na face inferior, e como estamos assumindo que o material é homogêneo, isso significa que o material no lado superior do cantiléver está sendo comprimido, enquanto essa mesma quantidade de material está sendo expandida no lado inferior. Tal fenômeno pode ser explicado da seguinte maneira: na figura 2.21b podemos ver uma seção longitudinal do cantiléver submetida a uma distribuição de tensões perpendiculares, algumas dessas tensões vão para a esquerda enquanto outras vão para a direita. De fato, são essas tensões que fazem com que o material sofra compressão em sua parte superior, enquanto em sua parte inferior sofre tração. Por convenção, essas tensões que causam compressão são consideradas negativas, σ^- , enquanto aquelas que causam tração são consideradas positivas, σ^+ , sendo seus valores máximos na superfície superior e na inferior respectivamente. Existe uma superfície chamada superfície neutra que determina exatamente onde as tensões no cantiléver são zero como mostrado na figura 2.21b.

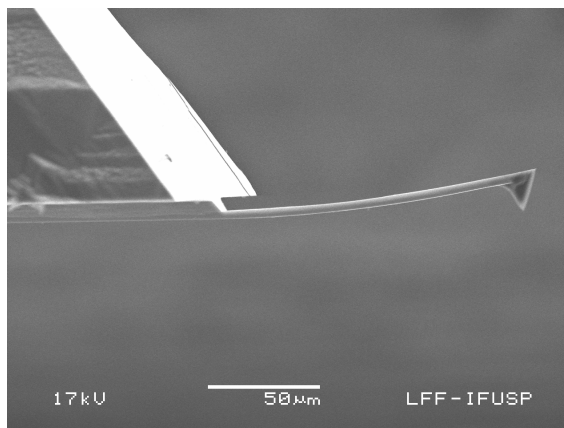


Figura 2.20: Cantiléver com forma de haste, tipicamente utilizado em AFM.

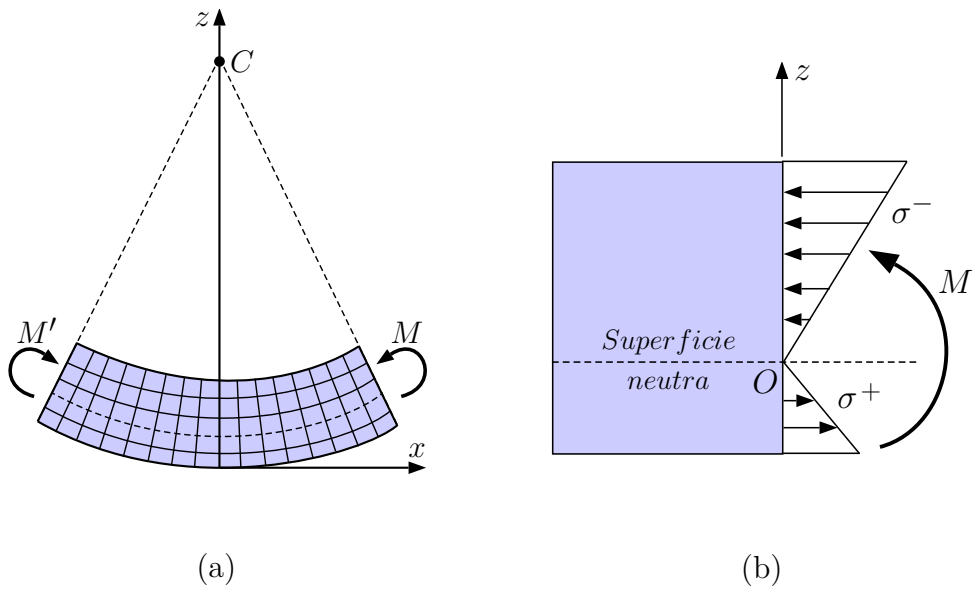


Figura 2.21: (a) Cantiléver defletido. (b) Distribuição de tensões normais à seção transversal.

Observando a seção transversal de um elemento prismático qualquer submetido a flexão, veja a figura 2.22a, se pode escolher dois elementos da área dA nessa seção, uma acima do eixo neutro, que é definido a partir da superfície neutra, e outra abaixo. Forças são aplicadas nesses elementos de área perpendicularmente à seção transversal, uma na direção negativa, dF^- , para o elemento de área acima do eixo neutro, e outra na direção positiva, dF^+ , para o elemento de área abaixo do dito eixo. Como essas forças estão a uma distância d^- e d^+ do eixo neutro, respectivamente, um momento dM é gerado, o que fará com que a seção da área tenha uma pequena rotação ao redor do eixo neutro. Assim, as forças internas em qualquer seção transversal de um elemento prismático são equivalentes ao momento total e são representadas atuando no plano de simetria longitudinal do cantiléver, como mostrado na figura 2.22b.

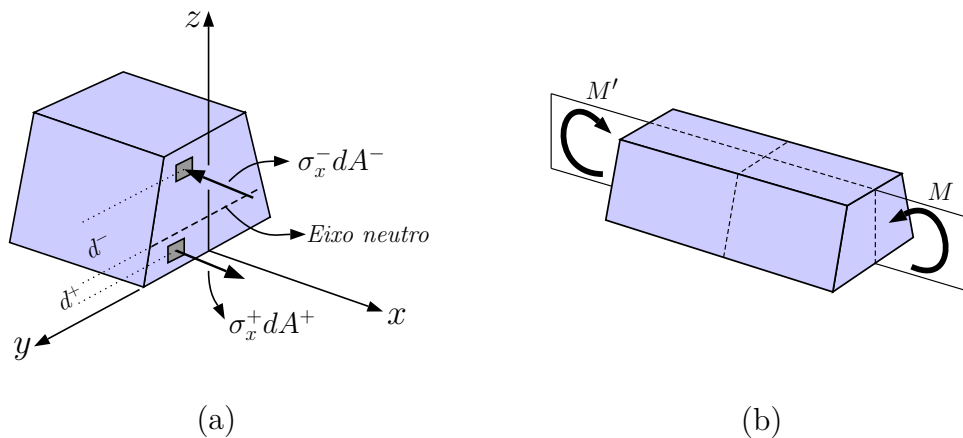


Figura 2.22: (a) Forças internas em um cantiléver defletido. (b) Momento fletor resultante.

A força interna total sobre toda a seção de área transversal se pode calcular como:

$$F = \int \sigma dA; \quad (2.10)$$

enquanto o momento total em torno do eixo neutro, chamado de momento fletor, é calculado como:

$$M = \int z \sigma dA; \quad (2.11)$$

Desta forma, os momentos fletores M deformam o cantiléver como mostrado na figura 2.23a. É possível demonstrar que,^{90,91} para pequenas deflexões ζ do cantiléver na direção z , o inverso do raio de curvatura r_x é aproximadamente igual à segunda derivada de ζ na direção x .

$$\frac{1}{r_x} \approx \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}. \quad (2.12)$$

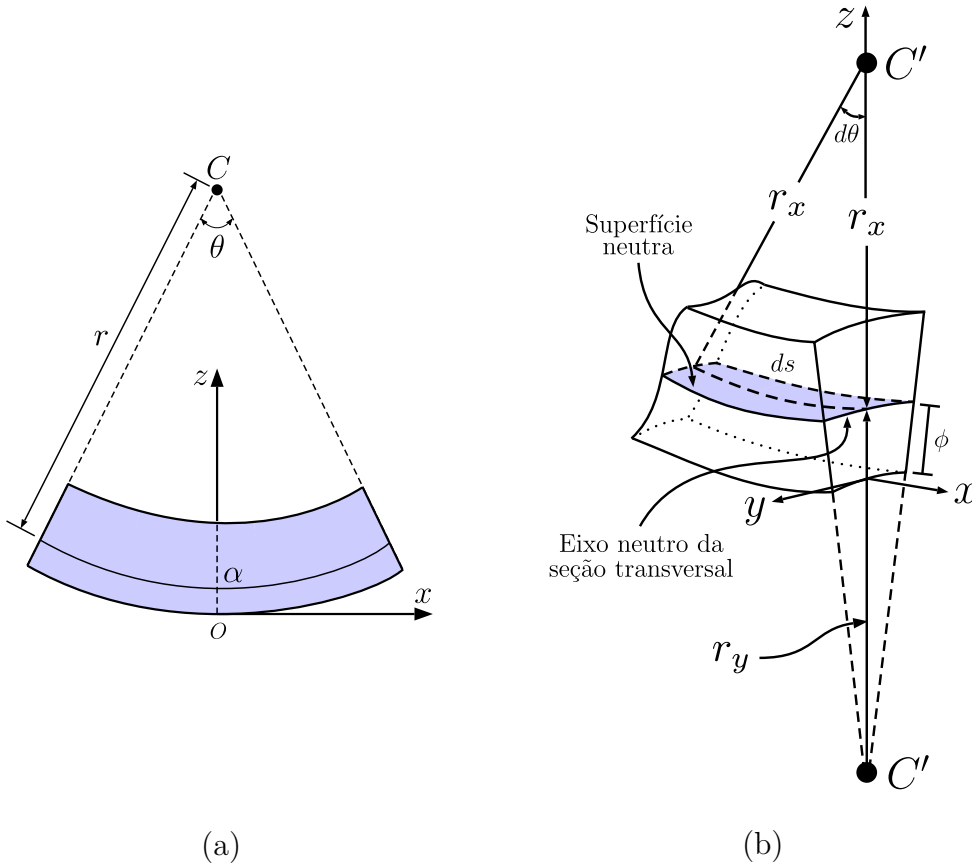


Figura 2.23: (a) Esquema Relacionando a deformação do cantiléver e seu raio de curvatura. (b) Esquema apresentando deformação biaxial no cantiléver.

No que se segue assumiremos que para o substrato de silício e para o filme de DLC não serão consideradas as tensões na direção z , uma vez que assumiremos que nessa direção as espessuras do substrato e do filme são muito menores que suas outras dimensões. Também não serão consideradas as tensões de cisalhamento ($\tau = 0$), o que significa a não ocorrência de deformações angulares na seção transversal do

cantiléver. Com essas considerações, e utilizando os resultados obtidos no apêndice A (equações A.4), temos que:

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\epsilon_x + \nu(\epsilon_y + \epsilon_z)]; \\ \sigma_y &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\epsilon_y + \nu(\epsilon_z + \epsilon_x)]; \\ 0 &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\epsilon_z + \nu(\epsilon_x + \epsilon_y)]; \\ \tau_{xy} &= 0; \quad \tau_{yz} = 0; \quad \tau_{xz} = 0;\end{aligned}\tag{2.13}$$

onde E é o módulo elástico, ν é a razão de Poisson e ϵ a deformação do material. Assumindo que a origem do eixo z se encontre como mostrado na figura 2.23a, é possível mostrar⁹⁰ que as deformações normais são dadas por:

$$\epsilon_x = -(z - \phi) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}; \quad \epsilon_y = -(z - \phi) \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2}; \quad \epsilon_z = \frac{(z - \phi)\nu}{1 - \nu} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right); \tag{2.14}$$

em que ϕ é a posição no eixo z , veja figura 2.23b, da superfície neutra do composto DLC/Si. Utilizando as equações 2.13 e as equações 2.14 obtemos:

$$\sigma_x = -\frac{E(z - \phi)}{1 - \nu^2} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right); \quad \sigma_y = -\frac{E(z - \phi)}{1 - \nu^2} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \nu \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right); \tag{2.15}$$

de acordo com Stoney,⁸⁹ no filme as tensões são assumidas constantes e no substrato tem-se uma variação da tensão linearmente dependente de z . A fim de generalizar, vamos supor que as tensões no filme são diferentes nas direções x e y . Usando as equações 2.10 e 2.11 juntamente 2.15, encontramos, sob condições de equilíbrio mecânico, que:

$$\begin{aligned}F_x = 0 &= \int_0^{t+h} \sigma_x(z) dz = \int_0^t \frac{E_s(z - \phi)}{1 - \nu_s^2} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \nu_s \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right) dz + \int_t^{t+h} \sigma_{x,f} dz; \\ F_y = 0 &= \int_0^{t+h} \sigma_y(z) dz = \int_0^t \frac{E_s(z - \phi)}{1 - \nu_s^2} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \nu_s \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right) dz + \int_t^{t+h} \sigma_{y,f} dz.\end{aligned}\tag{2.16}$$

e que:

$$\begin{aligned}M_x = 0 &= \int_0^{t+h} (z - \phi) \sigma_x(z) dz = \int_0^t \frac{E_s(z - \phi)^2}{1 - \nu_s^2} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \nu_s \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right) dz + \int_t^{t+h} (z - \phi) \sigma_{x,f} dz; \\ M_y = 0 &= \int_0^{t+h} (z - \phi) \sigma_y(z) dz = \int_0^t \frac{E_s(z - \phi)^2}{1 - \nu_s^2} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \nu_s \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right) dz + \int_t^{t+h} (z - \phi) \sigma_{y,f} dz;\end{aligned}\tag{2.17}$$

Avaliando as equações anteriores, é possível obter⁹²⁻⁹⁴ a posição na qual a superfície neutra está localizada em relação ao eixo z :

$$\phi = \frac{t(3h + 2t)}{6(h + t)}.\tag{2.18}$$

Com as equações 2.12, 2.18 e 2.15, obtemos que:

$$\begin{aligned}\sigma_{x,f} &= \frac{E_s t^3}{6(1-\nu_s^2)(t+h)\delta} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + \nu_s \frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right) = \frac{E_s t^3}{6(1-\nu_s^2)(t+h)h} \left(\frac{1}{r_x} + \nu_s \frac{1}{r_y} \right); \\ \sigma_{y,f} &= \frac{E_s t^3}{6(1-\nu_s^2)(t+h)\delta} \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} + \nu_s \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right) = \frac{E_s t^3}{6(1-\nu_s^2)(t+h)h} \left(\frac{1}{r_y} + \nu_s \frac{1}{r_x} \right).\end{aligned}\quad (2.19)$$

Por outro lado, supondo que o processo de deposição do filme seja homogêneo e que tanto o substrato quanto o filme tenham um comportamento isotrópico, deve-se satisfazer que $\sigma_{x,f} = \sigma_{y,f} = \sigma_f$ o que ocorre sempre que o raio de curvatura anticlástico, r_y , seja igual a o raio de curvatura r_x , diferentemente do caso geral onde $r_x \neq r_y$, veja figura 2.23b. Considerando então $r_x = r_y = r$, temos que:

$$\sigma_f = \frac{E_s t^3}{6(1-\nu_s)(t+h)rh}; \quad (2.20)$$

que se aproxima à equação uniaxial obtida por Stoney⁸⁹ quando $t \gg h$:

$$\sigma_f = \frac{E_s t^2}{6(1-\nu_s)rh}; \quad (2.21)$$

sendo que a equação 2.21 será utilizada neste trabalho.

2.3 Equações de Föppl - von Kármán (FvK)

As equações de Föppl - von Kármán (FvK) são um conjunto de equações diferenciais parciais não lineares de quarta ordem que descrevem a deformação de placas de fina espessura (filme). As equações em coordenadas cartesianas são:^{95,96}

$$\frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \nabla^2 w + h \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right) = P(x,y); \quad (2.22)$$

$$\nabla \varphi + E \left\{ \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right\} = 0; \quad (2.23)$$

onde:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^4}{\partial x^4} + \frac{\partial^4}{\partial y^4} + 2 \frac{\partial^4}{\partial x^2 \partial y^2}; \quad (2.24)$$

e

$$\sigma_x = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}; \quad \sigma_y = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}; \quad \sigma_{xy} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}. \quad (2.25)$$

O operador ∇^2 é chamado operador biarmônico bidimensional. E é o módulo elástico da placa de fina espessura, ν é a razão de Poisson do filme, h é a espessura do filme, w é a deformação em z causada na placa pelas tensões superficiais σ , φ é uma função auxiliar chamada função de Airy e P é a força normal externa por unidade de área sobre a placa.

2.4 Método de Análises Homotópico (HAM)

A obtenção de um modelo de perfil para estruturas SS é relativamente simples a partir das equações FvK, uma vez que estas são bastante simplificadas ao considerar tais estruturas, ver anexo D, no entanto, para estruturas mais complexas, como TC, a obtenção de um modelo analítico é bastante difícil devido à não linearidades inerentes das equações FvK. Assim, o método de análise homotópica (HAM)⁹⁷ tem sido utilizado a fim de encontrar um modelo satisfatório que permita ajustar perfis de estruturas TC, ver seção 4.7.1. A técnica HAM é um método semianalítico para resolver equações diferenciais ordinárias ou parciais não lineares. O método HAM usa o conceito de homotopia topológica,

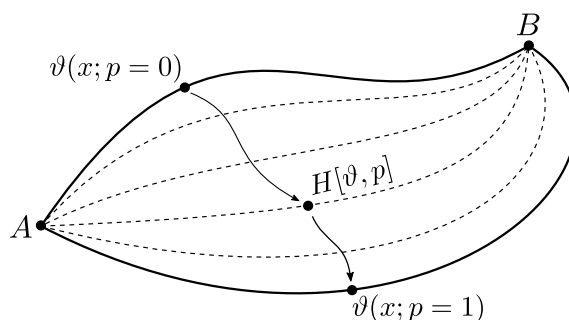


Figura 2.24: Os caminhos $\vartheta(x; p = 0)$ e $\vartheta(x; p = 1)$ são homotópicos em relação aos seus pontos finais A e B . As linhas finas tracejadas são isocontornos de uma possível homotopia. As linhas com setas representam a direção na qual o caminho $\vartheta(x; p = 0)$ deforma-se até atingir o caminho $\vartheta(x; p = 1)$. O ponto $H(\vartheta, p)$ está associado a um isocontorno intermediário durante o processo homotópico.

ou deformação topológica contínua, figura 2.24, para gerar a solução de série convergente do sistema não linear. Isso é feito usando a ajuda das séries de McLaurin para lidar com não linearidades no sistema. Aspectos importantes do método HAM fazem com que este seja diferente de outros métodos de análise. Primeiro, é um método de expansão em série que não depende diretamente do tamanho dos parâmetros físicos. Portanto, não é adequado apenas para formulações fracas, mas também para problemas fortemente não lineares, superando algumas limitações inerentes aos métodos de perturbação padrão. Em segundo lugar, HAM é um método unificado do método de pequenos parâmetros artificiais de Lyapunov, o método de expansão delta, o método de decomposição de Adomian⁹⁸ e métodos perturbativos^{99,100}. A maior versatilidade do método geralmente permite uma forte convergência da solução sobre um maior espaço de parâmetro e domínio. Terceiro, o HAM oferece excelente flexibilidade na expressão da solução e na obtenção explícita de soluções. Ele oferece muita liberdade para escolher a função base da solução necessária e o operador de homotopia linear auxiliar correspondente. Finalmente, ao contrário de outros métodos e técnicas analíticas, o HAM fornece uma maneira simples de garantir a convergência de várias soluções. O método HAM também pode ser combinado com diferentes técnicas comumente usadas em equações diferenciais não lineares, como o método de aproximação de Padé ou o método espectral.¹⁰¹ Outra característica é que ele pode ser integrado com métodos computacionais, como métodos de elementos de finitos, para permitir que métodos lineares resolvam sistemas não lineares. Ao contrário da técnica de continuação de homotopia numérica, o método de análise de homotopia é um método de aproximação analítica, não um método computacional discreto. Além disso, HAM usa apenas parâmetros de homotopia no nível teórico para mostrar que um sistema não linear pode ser decomposto em um conjunto infinito de sistemas lineares analiticamente solucionáveis, enquanto os métodos de

continuação requerem a resolução de um sistema linear discreto, uma vez que o parâmetro de homotopia varia para resolver o sistema não linear. O esquema básico do método HAM se mostra a seguir. Se considera a seguinte equação diferencial não linear:

$$N[w(x)] = 0; \quad (2.26)$$

em que N é em geral um operador não linear. Seja L como sendo operador auxiliar linear. Seja $w_0(x)$ uma primeira estimativa da função $w(x)$, e c uma constante ou parâmetro de controle de convergência, respectivamente. Usando o conceito de parâmetro embebido $p \in [0,1]$ da teoria da homotópica, é possível construir a seguinte família de equações:

$$(1 - p)L[\vartheta(x; p) - w_0(x)] - cpN[\vartheta(x; p)] = 0. \quad (2.27)$$

Assim, a equação de ordem zero com relação ao parâmetro embebido p fica como sendo:

$$L[\vartheta(x; p) - w_0(x)] = 0; \quad (2.28)$$

com estimativa inicial conhecida $\vartheta(x; 0) = w_0(x)$ quando $p = 0$. A equação 2.27 é equivalente à equação não linear original, quando $p = 1$, ou seja, $\vartheta(x; 1) = w(x)$. Portanto, à medida que p aumenta de 0 para 1, a solução $\vartheta(x; p)$ da equação de deformação de ordem zero varia (ou deforma) da suposição inicial escolhida $w_0(x)$ para a solução $w(x)$ da equação não linear considerada. Expandindo $\vartheta(x; p)$ em uma série de Taylor em torno de $p = 0$, tem-se a série de Maclaurin homotópica:

$$\vartheta(x; p) = w_0(x) + \sum_{m=1}^{\infty} p^m w_m(x). \quad (2.29)$$

Supondo que o denominado parâmetro de controle de convergência c da equação de deformação de ordem zero seja devidamente escolhido de maneira que a série acima é convergente em $p \rightarrow 1$, tem-se que a solução da série de homotópica fica como sendo:

$$w(x) = w_0(x) + \sum_{m=1}^{\infty} w_m(x). \quad (2.30)$$

A partir da equação de deformação de ordem zero, pode-se derivar diretamente a equação que irá determinar as deformações de ordem superior $w_m(x)$:

$$L[w_m(x) - \chi_m w_{m-1}(x)] = cR_m[w_0, w_1, \dots, w_{m-1}]; \quad (2.31)$$

que é chamada de equação de deformação de ordem m , onde $\chi_1 = 0$ e $\chi_k = 1$ para $k > 1$ com R_m definida como sendo:¹⁰²

$$R_m(w_0, w_1, \dots, w_{m-1}) = \frac{1}{(m-1)!} \frac{\partial^{m-1} N[\vartheta(x; p)]}{\partial p^{m-1}} \Big|_{p=0}. \quad (2.32)$$

Note que R_m dependente apenas dos resultados conhecidos w_0, w_1, \dots, w_{m-1} que podem ser obtidos facilmente. Desta forma, a equação não linear original é transformada em um número infinito de equações lineares, mas sem precisar fazer suposições sobre o tamanho de parâmetros físicos que, no caso do método de

perturbações, irá determinar a eficácia da convergência de uma possível solução. Tal situação pode chegar a ser de difícil tratamento já que nem sempre é possível escolher um parâmetro físico de maneira arbitrária. Como o método HAM é baseado em conceitos de homotopia, o valor estimado inicial $w_0(x)$, o operador linear auxiliar L e parâmetro de controle de convergência c podem ser selecionados livremente na equação de deformação de ordem zero. Portanto, o HAM permite certa liberdade na escolha dos tipos de equações de deformação de ordem superior e as funções básicas de suas soluções. O valor ótimo do parâmetro de controle de convergência c pode ser estimado pelo mínimo do erro residual quadrático das equações governantes e/ou condições de contorno, depois de obter a forma geral da solução para a estimativa inicial selecionada e o operador linear escolhido. Portanto, o parâmetro de controle de convergência c é um método simples para garantir a convergência da solução da série homotópica. Essa característica estabelece uma diferença entre o método HAM e outros métodos de aproximação analítica.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Os cantilêveres tipo haste de silício monocristalino foram usados neste estudo não apenas como sondas para microscopia de força atômica, mas também como uma ferramenta, juntamente com a técnica desenvolvida por Stoney,⁸⁹ relatado na seção 2.2.2 do capítulo 2, que permitem determinar estados de tensão nos filmes DLC como função de suas espessuras e que são dados complementares em cálculos posteriores. Eles também foram usados na determinação do módulo elástico dos filmes DLC por métodos vibracionais, uma vez que foram completamente recobertos pelos filmes de DLC. O material usado para as deposições do filme DLC foi o carbono vítreo com pureza de 99%, por sua versatilidade e baixo custo. Assim, foi possível sintetizar filmes DLC, que é um material com características elasto-mecânicas adequadas para o desenvolvimento deste trabalho. Por exemplo, possui uma estrutura amorfa que lhe confere isotropia espacial relacionada também com as suas propriedades mecânicas, além de apresentar um estado de alta tensão de compressão que ajuda na geração de estruturas por delaminação espontânea. O método utilizado para a deposição dos filmes de DLC é baseado no sistema *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (MePIIID) do Laboratório de Filmes Finos (LFF) da USP. Com este método, consegue-se um bom controle na deposição, permitindo a obtenção de filmes de diferentes espessuras previamente projetadas, o que por sua vez permitiu a realização dos diversos experimentos como a determinação da tensão residual em filmes DLC, a determinação do módulo elástico por métodos vibracionais em cantilêveres revestidos com DLC e formação de estruturas por delaminação espontânea entre a interface filme-substrato. Em alguns experimentos relacionados à formação de estruturas, foi necessário utilizar o Polimetilmetacrilato (PMMA) como substrato para a criação de estruturas SS por delaminação espontânea; a razão da utilização do PMMA como substrato será melhor esclarecida mais adiante no texto. Para o estudo morfológico detalhado foi utilizado o AFM no modo *tapping*. Este método de medição revelou-se bastante adequado para a análise de estruturas formadas por delaminação devido a sua alta precisão na direção vertical. Métodos de microscopia eletrônica de varredura também foram usados principalmente para estudos de tensão residual em filmes e para a criação de áreas específicas por litografia por feixe de elétrons em PMMA.

3.1 Cantiléveres tipo haste para AFM

Neste trabalho foram usadas sondas de AFM, com cantiléver na forma de haste, como base estrutural para deposição de DLC e obtenção de medidas de módulo elástico e tensão residual do filme. Estes tipos de cantiléveres são fabricados por fotolitografia com diferentes formas e dimensões o que permite ao fabricante projetar pontas com propriedades mecânicas específicas, veja figura 3.1. Os materiais utilizados para a fabricação destas pontas são o silício monocristalino e o nitreto de silício (Nitreto de Silício (Si_3N_4)). Os cantiléveres usados neste trabalho são manufaturados de silício monocristalino tipo haste possuindo seção transversal constante, aproximadamente retangular, o que permite assumir-lo como um elemento prismático, em que pode-se aplicar as teorias descrita no apêndice C.

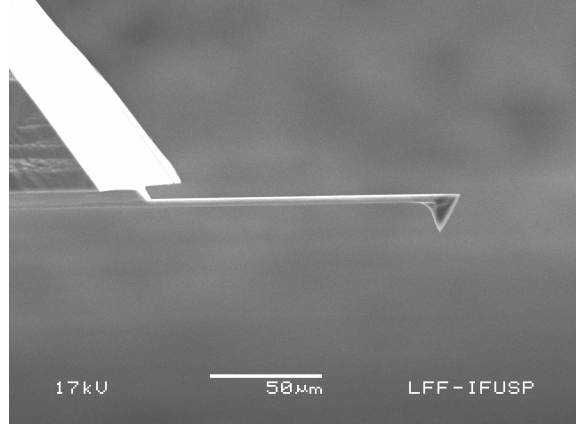


Figura 3.1: Cantiléver com forma de haste.

Neste trabalho assumimos que os materiais utilizados são isotrópicos e homogêneos, embora o silício apresente anisotropia em seu módulo elástico, possuindo diferentes valores para as três diferentes direções cristalográficas deste material ($[111]=185$ GPa, $[100]=130$ GPa, $[110]=170$ GPa). Para resolver essa questão utilizaremos um valor efetivo do módulo elástico do silício de 167 GPa, como também feito em trabalhos anteriores,^{18,19,103} valor este que foi corroborado através de medidas de frequência de ressonância de uma ponta específica analisada neste trabalho.

O cantiléver utilizado para a confirmação do módulo elástico efetivo do silício tinha dimensões de espessura de $t = 3,045 \mu\text{m}$, largura de $w = 26,4 \mu\text{m}$ e comprimento de $l = 140 \mu\text{m}$. Foi usado o AFM para obter a frequência de ressonância do primeiro modo vibracional do cantiléver o qual foi de $f_1 = 212,56$ KHz. Então, usando a equação C.12, se obtém que:

$$E = \frac{4\pi^2 f_1^2 \rho A}{k_1^4 I}; \quad (3.1)$$

onde ρ é a densidade do Si de 2330 kg/m^3 , $A = wt$ como sendo a área da seção transversal do cantiléver, k_1 corresponde ao número de onda do primeiro modo vibracional do cantiléver com comprimento l e $I = t^3 w/12$, seu momento de inércia. Observe que todas as grandezas da equação 3.1 para a determinação do módulo elástico E estão definidas, exceto o número de onda k_1 que está determinado no apêndice C, utilizando a equação C.19, obtendo o valor $k_1 \approx 1,875/l$. Substituindo as informações anteriores na equação 3.1 se obtém que:

$$E = \frac{4\pi^2 f_1^2 l^4 \rho}{\left(\frac{(1,875)^4}{12}\right) t^2} = \frac{4\pi^2 f_1^2 l^4 \rho}{1,03 t^2} = 167,18 \text{ GPa}. \quad (3.2)$$

Outra técnica usada na determinação do módulo elástico do cantiléver foi o método de *thermal-tuning*. Tal método consiste em determinar o valor da constante elástica \mathcal{K} do cantiléver usando o AFM como detector de suas vibrações devido a sua interação com as pequenas flutuações térmicas do meio ambiente. A referida interação induz uma carga \mathcal{P} que por sua vez induz vibrações que defletem o extremo livre do cantiléver de uma certa quantidade ζ . A constante elástica obtida por essa técnica, para o mesmo cantiléver mencionado acima, foi de $\mathcal{K} = 11,28 \text{ N/m}$. A partir da equação C.6, do apêndice C, se obtém um valor para o módulo elástico de:

$$E = \frac{\left(\frac{\mathcal{P}}{\zeta}\right) l^3}{3 \left(\frac{l^3 w}{12}\right)} = \frac{4\mathcal{K}l^3}{wt^3} = 166,11 \text{ GPa}; \quad (3.3)$$

que é um valor bastante consistente com o valor encontrado pela equação 3.2.

3.2 *Diamond-Like Carbon (DLC)*

A versatilidade do carbono para formar substâncias com diferentes estruturas atômicas ou moleculares sob diferentes condições (alotropia) permite que este elemento funcione como uma base fundamental para toda a química orgânica. As propriedades dos materiais baseados em carbono são variadas. Por exemplo, o grafite tem estrutura macia, elevada capacidade de lubrificação e boa condutividade elétrica. Outro alótropo é o diamante. Ele é altamente transparente, é estruturalmente o material mais duro conhecido na natureza e tem uma baixa condutividade elétrica. Desta forma, o

carbono funciona como um bloco de construção para uma ampla gama de materiais com propriedades muito diversas sendo o grafite, diamante e carbono os mais comumente encontrados na natureza. Nas últimas décadas, e devido aos avanços na síntese de novos materiais, o papel do carbono na criação de novos materiais tem sido importante, por exemplo, outras estruturas alotrópicas, como os fulerenos, são de grande interesse científico e tecnológico devido à grande variedade de propriedades que eles exibem em cada uma de suas formas. Outra importante aplicação do carbono é a síntese de revestimentos finos de carbono tipo diamante, ou DLC, que devido às suas propriedades mecânicas e tribológicas conferem a qualquer estrutura com esses revestimentos propriedades como alta tolerância ao atrito e ao desgaste o qual tem muitas aplicações tecnológicas. Tais revestimentos de DLC podem ser caracterizados a partir da relação entre as ligações do tipo sp^2 e sp^3 e sua dopagem por hidrogênio, como mostrado no diagrama de fases 3.2. O diagrama de fases consiste em três regiões principais. A primeira região é carbono amorfo (a-C) livre de hidrogênio (H) ao longo do eixo esquerdo. O a-C com alto conteúdo de ligações do tipo sp^2 é tipicamente conhecido como carbono vítreo. Este tipo de alótropo pode ser feito

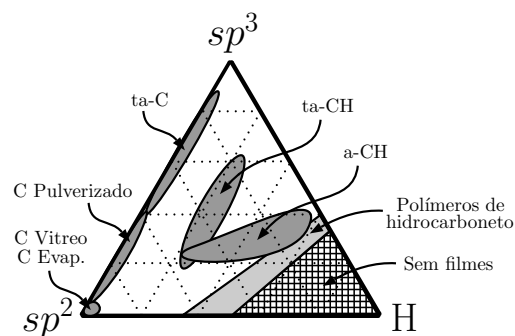


Figura 3.2: Diagrama de fase ternária para vários filmes de DLC em relação aos seus conteúdos sp^2 , sp^3 e hidrogênio.¹³

por pirólise de polímeros de hidrocarbonetos ou por evaporação, mas ainda não é considerado como DLC. Um a-C com conteúdo sp^3 maior, mas ainda sem hidrogênio, é tipicamente feito por *sputtering* e é considerado como DLC. Note-se que quanto maior a percentagem de ligações sp^3 , o alótropo de carbono obtido adquire uma estrutura mais cristalina, sendo o topo do diagrama aquele alótropo com 100% de ligações sp^3 que se corresponde com o diamante puro. A segunda região do diagrama de fases é a parte inferior direita, onde o conteúdo de hidrogênio é tão grande que o material não pode formar uma rede totalmente conectada, mas apenas moléculas de gás. A linha limítrofe desta região é definida pelas composições de C_2H_2 no eixo sp^2 -H e $(CH_2)_n$ no eixo sp^3 -H. Entre essas regiões está a região de materiais a-C:H. O a-C:H é produzido tipicamente por deposição química de vapor assistida por plasma (PECVD) de moléculas de hidrocarboneto, ou pela pulverização reativa de grafite em uma atmosfera incluindo hidrogênio ou por deposição de feixe de íons de um precursor de gás de hidrocarboneto.¹⁰⁴⁻¹⁰⁹ Desta forma, diferentes proporções entre ligações do tipo sp^2 e sp^3 , bem como o conteúdo de hidrogênio presente no filme DLC, conferem a este propriedades mecânicas e tribológicas específicas que podem ser muito úteis em diferentes aplicações tecnológicas.

3.2.1 Antecedentes e aplicações do DLC

Os primeiros filmes de DLC foram criados em 1956 por Heinz Schmellenmeier, tais filmes exibiram grande dureza e foram derivados do gás C_2H_2 em plasma de descarga luminescente.¹¹⁰ Quase uma década e meia depois, em 1970, os estudos de Eisenberg e Chabot focaram na produção de filmes em substratos de metal com polarização negativa através do uso de um sistema de deposição de feixe de íons. Esses filmes também possuíam alto índice de refração e dureza, bem como alta constante dielétrica etc.¹¹¹ Em meados dos anos 70, Holland, *et al.* (1976), conseguiram sintetizar filmes de DLC usando outras fontes de hidrocarbonetos.¹¹² Mais tarde, os estudos realizados por Weissmantel, *et al.* (1979), mostraram que o DLC tem uma estrutura amorfa e não cristalina como pensava-se inicialmente.¹¹³ Em 1981, King demonstrou que os discos rígidos cobertos com filmes finos de DLC têm melhor desempenho. Já em 1985, Arnoldussen e Rossi previram a possibilidade de usar esses filmes de DLC como proteção para sistemas de gravação magnética.^{114,115} Em 1986, um artigo publicado por Robertson faz uma revisão detalhada que resume as principais características de alguns alótropos de carbono que incluem os diferentes tipos de filmes de DLC.¹¹⁶ No início dos anos noventa, Grill, *et al.* (1991), discutem o comportamento tribológico geral, em diferentes ambientes, dos filmes de DLC depositados sob uma variedade de condições, e propõem mecanismos que explicam os fatores que influenciam o coeficiente de atrito nestes filmes.¹¹⁷ Miyoshi, *et al.* (1992), realizou experimentos de atrito por deslizamento com diamante natural, filmes de diamante e filmes de DLC de baixa e alta densidade em contato com amostras de pinos de diamante natural e nitreto de silício (Si_3N_4) tanto em ar úmido quanto em nitrogênio seco. Os resultados indicaram que, para contatos com pinos diamantados naturais, os filmes de DLC e o diamante natural plano não eram suscetíveis à umidade, mas a umidade poderia aumentar tanto os coeficientes de atrito quanto os fatores de desgaste dos filmes de DLC.¹¹⁸ Ronkainen, *et al.* (1992), depositaram filmes finos de DLC em substratos de

silício usando um método de descarga de arco pulsado a vácuo. Também diferentes métodos foram utilizados pelos autores para a caracterização de tais revestimentos.¹¹⁹ Em trabalhos similares, como o feito por Donnet, *et al.* (1994), depositaram filmes de DLC em placas de silício por deposição de vapor químico assistida por plasma de RF e foram testados por fricção em atmosferas controladas numa configuração de pino-na-placa utilizando uma esfera de aço. Tais experiências foram realizadas em vácuo, em nitrogênio seco e no ar ambiente prestando especial atenção aos processos de desgaste que ocorrem nesses filmes.¹²⁰ Mais tarde, Donnet, Grill, *et al.* (1997), determinaram que o controle do atrito e desgaste através de revestimentos finos de DLC depende em grande parte das condições ambientais e da natureza do revestimento, conforme determinado pelo processo de deposição, explicando assim a ampla gama, de 0,01 a 0,5, de coeficientes de atrito observados.¹²¹ Donnet, *et al.* (1998), faz várias tentativas para melhorar o comportamento tribológico de revestimentos de DLC pela adição de elementos, como silício, nitrogênio, flúor e vários metais. O autor também faz uma revisão atualizada das propriedades tribológicas do DLC dopado, comparada a filmes carbonados convencionais hidrogenados e não hidrogenados. Neste mesmo ano, o autor propõe explorar a influência do vapor de água e do oxigênio no comportamento de atrito de um revestimento de DLC hidrogenado exibindo fricção ultra-baixa, na ordem de 0,01, em vácuo ultra-alto.^{122,123} No início do século XXI, A. Edemir estuda a influência do hidrogênio nas propriedades tribológicas dos filmes finos de DLC, especificamente, uma proporção muito alta de hidrogênio em relação ao carbono diminui drasticamente o atrito enquanto que esses filmes de DLC com concentrações quase nulas, 0,003% de hidrogênio, mantêm um alto coeficiente de atrito de 0,65.¹²⁴ No seguinte ano, J. Robertson efetua uma revisão sobre os métodos e mecanismos de deposição e caracterização, bem como uma revisão sobre a estrutura atômica, defeitos, dopagem, luminescência, propriedades mecânicas etc.¹³ Posteriormente, A. Grill explorou as possibilidades de DLC como um material de revestimento biocompatível devido a características como alta resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito e inércia química e alta resistência à corrosão.¹²⁵ Já em 2004, A. C. Ferrari e J. Robertson mostraram como a espectroscopia Raman ressonante é usada para determinar a estrutura e a composição de filmes finos de DLC nitrogenados e não-nitrogenados. Segundo os autores, pode ser correlacionada com parâmetros como a densidade, a porcentagem de ligações do tipo sp^3 , constantes elásticas e composição química desses filmes.¹²⁶ Mais tarde, no ano de 2005, G. Dearnaley faz uma revisão sobre as aplicações dos revestimentos dos filmes finos de DLC em componentes ortopédicos e cardiovasculares devido à sua excepcional dureza, baixa fricção e a que são principalmente bio-inertes.¹²⁷ Em justaposição, H. Blaskaran, *et al.* (2010), estudaram o desgaste mecânico sofrido pelos filmes DLC na ordem nanométrica, comentam que os mecanismos de desgaste em a nanoescala não são os mesmos da macroescala e que, devido à difícil fabricação de revestimentos do tipo DLC, a ideia de usá-los em aplicações que exigem baixo atrito e desgaste deve ser reavaliada. Também é discutida a fabricação de cantiléveres de silício revestidos com filmes finos de DLC para aplicações em microscopia de força atômica.¹²⁸ Mais recentemente, em 2013, C. A. Love analisa as aplicações de filmes finos de DLC como material de revestimento para aumentar a vida útil dos implantes e planeja conduzir mais testes para esclarecer a eficácia dos filmes finos de DLC neste tipo de aplicações.¹²⁹ Longchen Cui, *et*

al. (2014), investigaram os efeitos da velocidade de deslizamento e da pressão de vácuo no comportamento do atrito de filmes finos de DLC para entender e esclarecer os mecanismos responsáveis pelo baixo coeficiente de atrito destes filmes.¹³⁰ Por outro lado, S. Brühl, *et al.* (2014), estudaram o comportamento de desgaste e corrosão de instrumentos cirúrgicos revestidos com filmes finos de DLC.¹³¹ Ali, *et al.* (2015), estudaram a influência de campos magnéticos nas características estruturais, morfológicas y mecânicas assim como também a deposição de filmes finos de DLC em substratos de Si-(100), constatando que tais características aumentam na presença de um campo magnético.¹³² Outro tipo de aplicação interessante explorado em 2016 por O. McCullagh e P. DiCarlo fala sobre o projeto de um eletrodo para sistemas de ablação por RF. Ablação é às vezes o tratamento recomendado para certos tipos de tumores, miomas, etc. Consiste basicamente em aplicar energia elétrica pulsada no tecido afetado. Este processo desidrata o tecido tratado, o que faz com que ele adira-se aos eletrodos, dificultando o manuseio. Portanto, os revestimentos DLC são usados em uma parte dos eletrodos, a fim de melhorar o reposicionamento dos mesmos dentro do tecido no tratamento.¹³³ H. Visbal, *et al.* (2016), estudaram o impacto dos revestimentos de DLC pela deposição química de vapor, CVD, no cátodo das baterias de estado sólido, mostrando que tais revestimentos fornecem uma boa capacidade de ciclo de carga-descarga bem como desempenho.¹³⁴ Yangan Lin, *et al.* (2017), propuseram o desenvolvimento de um revestimento DLC em um substrato de aço com uma arquitetura multicamadas alternando camadas moles com camadas de C-C duras, o que permitiria uma otimização do desempenho ao desgaste em condições de alto estresse mecânico em contato.¹³⁵ Recentemente, S. Khamseh, *et al.* (2018), exploram as possibilidades de usar um composto DLC-Cobre de modo a conferir propriedades super anticorrosivas ao composto.¹³⁶

3.2.2 Deposição de filmes de DLC

Os filmes de DLC são depositados por *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* (MePIIID),^{137,138} figuras 3.3a e 3.3b, gerando filmes de DLC de alta qualidade, livres de hidrogênio.¹³⁹ Nessa técnica é utilizado um canhão de plasma pulsado, veja figura 3.4b, com repetição de 1 pulso por segundo e comprimento de pulso de 5 ms. A corrente de arco é tipicamente na faixa de 150 à 200 A. O fluxo de plasma de carbono sai do canhão com energia de 20 eV¹⁴⁰ e passa por um solenóide com a forma de 1/4 de toróide para filtragem de micropartículas, que são também originadas no canhão, chegando então ao substrato, onde o filme de DLC é depositado. O substrato pode ser sujeito à polarização pulsada negativa para controle da energia de deposição dos íon de carbono os quais são gerados a partir de um cátodo de grafite, figura 3.4c. Dessa forma, a energia de deposição de íons de carbono é de cerca de 120 eV, que é a energia ideal para maximizar o número de ligações sp^3 do DLC depositado.¹⁴¹ O filtro de partículas consiste de uma bobina enrolada na forma de um tubo metálico curvado como um quarto de toróide, também ligada em série com o canhão de plasma, veja figura 3.4a. Assim a corrente de descarga passa por essa bobina, gerando um campo típico de 10 mT em seu centro. O arco de plasma é guiado por este campo até o substrato posicionado na saída do filtro de partículas. As micropartículas, também ejetadas do cátodo, terão trajetórias

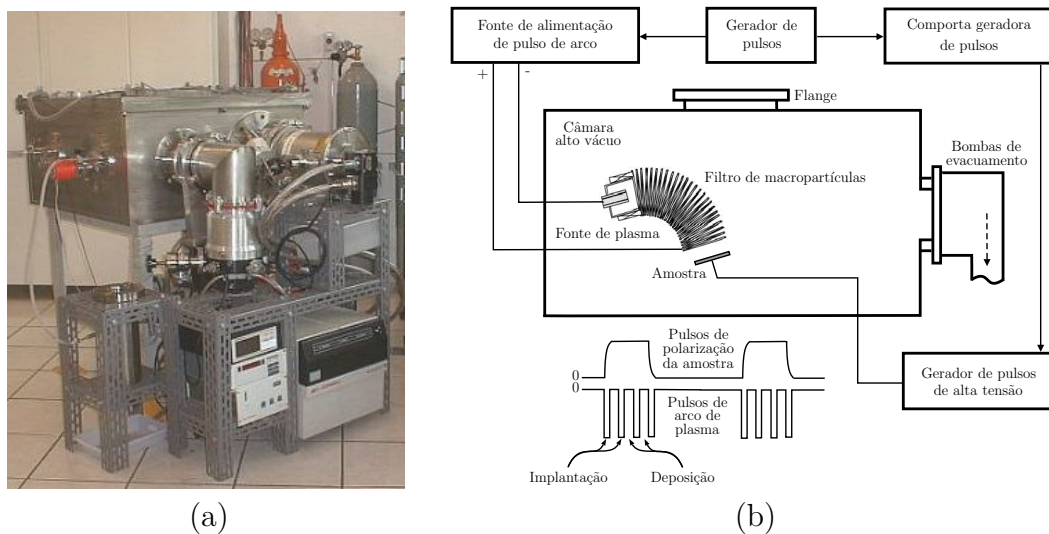


Figura 3.3: (a) Aspecto físico da câmara de vácuo com sistema MePIIID. (b) Esquema ilustrando o sistema interior da câmara do MePIIID.

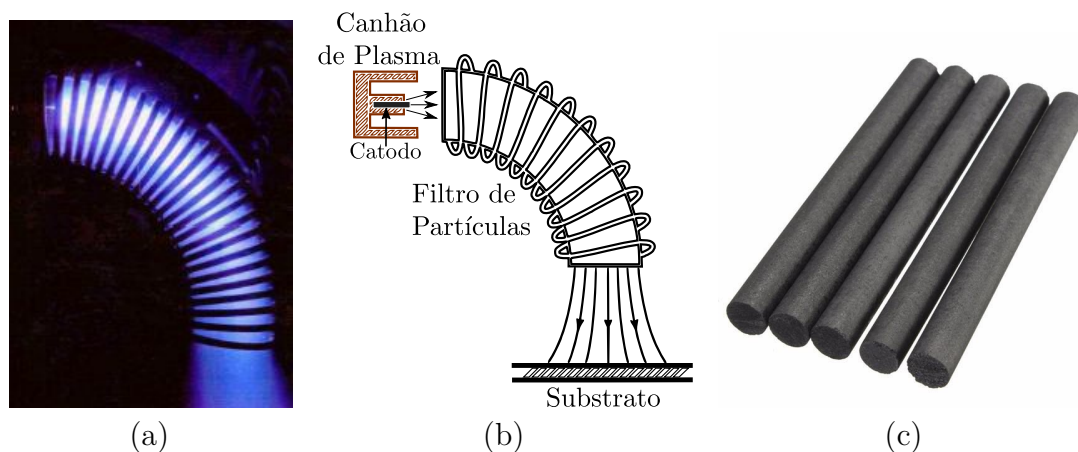


Figura 3.4: (a) Aspecto real do filtro de partículas. (b) Esquema do canhão e plasma passando pelo filtro de partículas. (c) Barra de Carbono usado como cátodo.

praticamente retas devido à sua grande inércia, chocando-se com as paredes do filtro. Assim, a deposição do filme ocorre livre de contaminação dessas micropartículas, com excelente homogeneidade e alta pureza.

3.2.3 Método usado para a deposição do DLC

Para os experimentos das medidas das frequências de ressonância dos cantilêveres assim como os módulos elásticos dos filmes finos de DLC, foram realizados processos de deposição de DLC em cantilêveres para AFM, cobrindo-os na sua totalidade da maneira mais homogênea possível para não introduzir deformações estruturais em cada cantilêver devido às tensões de compressão desenvolvidas no filme de DLC. Para tanto, foi usado um porta amostra rotatório com o eixo de rotação coincidente

com o eixo do maior comprimento do cantiléver, veja figura 3.5, a frequência de rotação foi dentre 1-2 rpm para uma tensão aplicada ao motor de 4-4.2 V o que significa que durante uma volta completa o cantiléver recebera ao redor dele de 30 a 60 pulsos do canhão de plasma. Para a obtenção das espessuras do filme de DLC assim depositado foram utilizadas amostras planas de silício que rodaram juntamente com cada cantiléver no porta objeto rotatório. A distância entre a saída do filtro de partículas e a ponta objetivo do porta amostra rotatório para todas as deposições foi dentre 6-6.5 cm. Depois que cada ponta de AFM foi preparada com o filme de

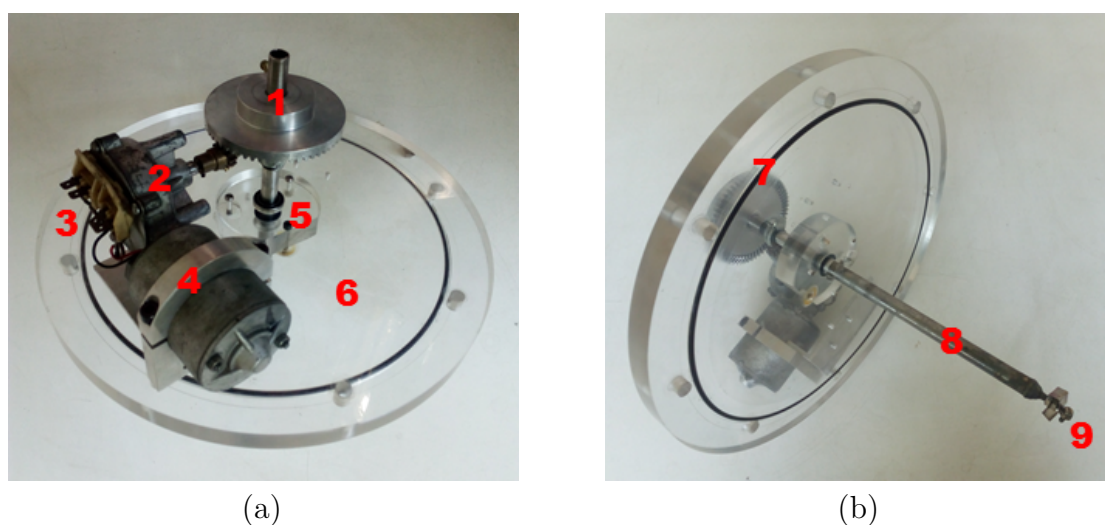


Figura 3.5: (a) Parte superior do flange rotatório: 1) Acoplamento de engrenagens. 2) Mecanismo de transmissão. 3) Contatos para fornecimento de energia elétrica para o motor de corrente contínua. 4) Motor de corrente contínua. 5) Acoplamento e vedação entre o eixo rotor e o flange de acrílico. 6) Flange de acrílico. (b) Parte inferior do flange rotatório. 7) Anel de vedação de borracha entre o flange de acrílico e a câmara de vácuo do sistema MePIIID. 8) Eixo de rotação. 9) ponta de acoplamento para fixar as amostras.

DLC, como descrito na seção 3.2.2, cada ponta foi colocada no microscópio AFM, descrito na seção 3.4, começando com a ponta de menor espessura de filme de DLC. Foram feitas medições da frequência de ressonância para diferentes temperaturas, desde 30 até 200 °C, com incrementos de 5 °C a cada 2 minutos. Uma vez que todas as frequências de ressonância do composto DLC/Si foram obtidas para cada temperatura, a equação 2.9 foi usada para obter o módulo de elástico para cada um desses valores de temperatura e para cada uma das espessuras usadas. Para medições de tensões residuais em filmes de DLC, os filmes de DLC foram depositados apenas por uma das faces do cantiléver, o que induz uma curvatura que depende do estado de tensão do referido filme. Os demais casos envolvem deposições de filmes de DLC sobre a superfície de Si, ou sobre PMMA/Si, e em todos os casos a técnica de deposição foi por meio do sistema MePIIID.

3.2.4 Método para calibração da taxa de deposição

Para o cálculo da taxa de deposição, deposições testes de DLC iniciais foram feitas em substrato de silício antes de cada deposição final para cada espessura de filme desejada. Em cada teste, o substrato foi marcado com uma linha de tinta de marcador. Depois, o pedaço de silício marcado foi colocado no porta amostras e logo colocado dentro da câmara de vácuo do sistema MePIIID, a uma distância de aproximadamente 6,5 cm do canhão de plasma, para fazer a deposição de DLC. Uma vez terminado o processo, o pedaço de silício é retirado da porta amostras e lavado com isopropanol para dissolver a linha feita com o marcador, desta forma, há uma área em que não haverá deposição do filme, permitindo medir o degrau entre essa área e a área com deposição de DLC em um microscópio de AFM, veja figura 3.6. Conhecendo o número de disparos de plasma, bem como a espessura da deposição de DLC pelo método descrito anteriormente, conseguiu-se calcular a taxa de deposições para cada espessura desejada. Por último, nas deposições finais, foi colocado um segundo pedaço de silício com marca de tinta junto com cada amostra objetivo para conferir se o tamanho da espessura de cada filme ficou próximo do valor inicialmente projetado.

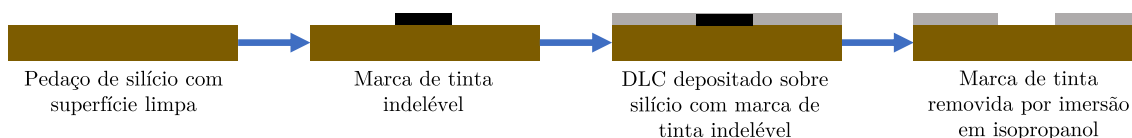


Figura 3.6: Processo para criar uma área descoberta após a dissolução da marca de tinta do marcador no substrato de teste depois da deposição do DLC.

3.3 Polimetilmetacrilato (PMMA)

O PMMA é um polímero comumente usado como um fotoresiste positivo de alta resolução. É obtido comercialmente em forma de solução. em diferentes formulações com variações de peso molecular, juntamente seus respectivos reveladores, que são reagentes que removem somente regiões expostas a uma fonte de radiação. As fontes de radiação podem consistir em um feixe de elétrons ou de íons, bem como raios-X e *deep UV* (radiação ultravioleta com comprimento de onda de aproximadamente 250 nm).

Para processos de litografia, o PMMA é depositado sobre o substrato sólido como um filme contínuo e uniforme com espessura que pode ir desde alguns nanômetros até dezenas de micrômetros. Utilizando padrões de litografia, é possível expor áreas do filme a radiação de forma seletiva. Sendo, o PMMA, um fotoresiste positivo, ocorre a degradação nas regiões nas quais foram expostas à radiação, esta degradação é devido à quebra de ligações das cadeias de polímero, que leva à uma diminuição no peso molecular médio tornando-as solúveis ao revelador. Assim, utilizou-se como material de suporte no processo litográfico uma peça de Si de 0,5×0,5 mm cuja superfície foi limpa exaustivamente. Primeiro, a superfície foi limpa com um cotonete impregnado com acetona para remover oleosidades e sujeiras grossas. A peça de Si é

então colocada em banhos ultrassônicos. No primeiro banho, o silício é colocado num Becker com tricloreto por 5 minutos. Este processo é repetido com acetona e depois com álcool isopropílico para finalmente secar o pedaço de silício com N_2 sob pressão. Após o processo de limpeza, é realizada a deposição do PMMA. Para isso, o pedaço de Si é colocado em uma placa quente com controle fino de temperatura a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 minutos para secagem total. Em seguida, uma gota de álcool isopropílico é colocada na superfície da referida peça para posteriormente ser colocada no *spin coating* por 50 segundos a 2000 rpm. Feito isso, o PMMA 950 K A2, que vem disponível forma líquida, é colocado na superfície do Si e o *spin coating* é ajustado a 4000 rpm por 50 segundos. Por fim, o pedaço de Si revestido com PMMA é colocado na placa quente por 20 minutos a $180\text{ }^\circ\text{C}$ para curar, obtendo-se assim uma amostra de Si revestida com uma camada de PMMA de aproximadamente 75 nm de espessura, pronta para ser submetida ao processo litográfico no MEV.

3.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Uma sonda de AFM consiste basicamente de um cantiléver, frequentemente na forma de haste com centena de μm de comprimentos, dezenas de μm de largura e algumas unidades de μm de espessura, microfabricado em silício, com uma pequena ponta em sua extremidade. Em um microscópio de força atômica é possível medir a deflexão de um cantiléver através de um sistema ótico, veja figura 3.7b, onde um laser incide e reflete na extremidade livre do cantiléver, chegando em um fotodetector de quatro quadrantes. O fotodetector tem a propriedade de gerar uma tensão elétrica

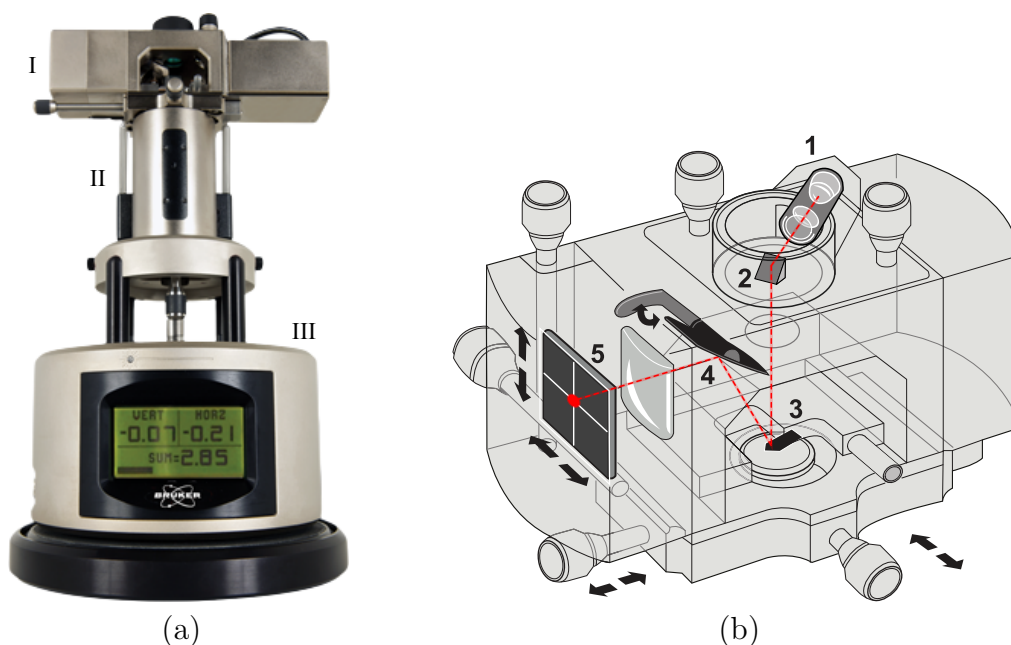


Figura 3.7: (a) Aspecto físico do AFM: I) Cabeça AFM (contém o *tip-holder* e detectores). II) *Scanner*. III) Estrutura da base com *display* mostrando o deslocamento do laser do centro do detector e do sinal do laser. (b) Esquema ilustrando a cabeça que contém o sistema ótico de medida de deflexão de cantiléver de um microscópio de força atômica: 1) Laser. 2) Espelho. 3) Cantiléver montado no *tip-holder*. 4) Espelho de inclinação. 5) Fotodetector.

proporcional à quantidade de luz incidente em sua superfície. Considerando as tensões elétricas geradas em cada um dos quadrantes como sendo A , B , C e D (veja figura 3.8a), inicialmente teremos o laser posicionado no centro do fotodetector onde $(A + B) - (C + D) = 0$ e $(A + C) - (B + D) = 0$, como indica a figura 3.8b. Quando o cantiléver é defletido (veja figura 3.8c), teremos $(A + B) - (C + D) > 0$. Mediante uma calibração usualmente realizada no AFM, essa medida (em V de $(A + B) - (C + D)$) pode ser transformada em nm, fornecendo com alta precisão a deflexão do cantiléver. Um dos modos de operação de um microscópio de força atômica, denominado de contato intermitente, é um modo oscilatório onde um transdutor, no suporte da sonda, coloca o cantiléver para oscilar. Esse modo de operação exige a medida precisa de frequências de ressonância do cantiléver a ser utilizado. Assim, dado um cantiléver em forma de haste é possível se obter um gráfico da amplitude de oscilação da haste em função da frequência, permitindo a determinação precisa de suas frequências de ressonância. Essa medida é feita utilizando o mesmo sistema ótico descrito acima. O Laboratório de Filmes Finos (LFF) possui um microscópio de varredura por sonda da marca *Asylum*, modelo *Cypher*, com os recursos descritos acima e com um estágio de temperatura que permite realizar toda a parte experimental proposta neste projeto.

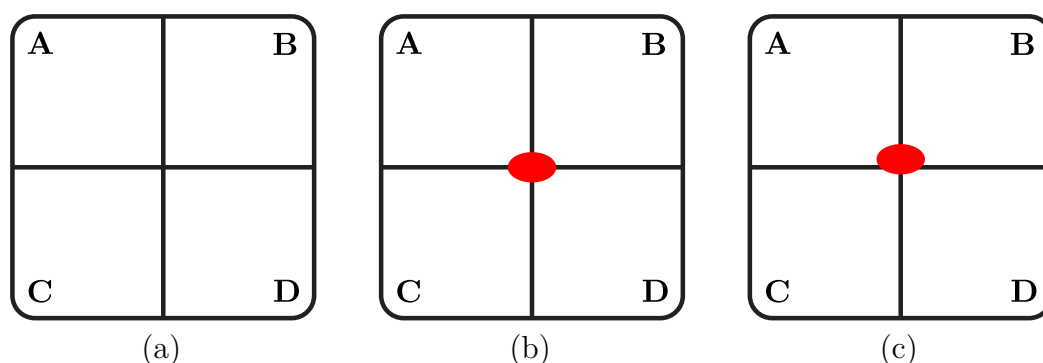


Figura 3.8: (a) Fotodetector de quatro quadrantes indicando as tensões elétricas geradas em cada quadrante como sendo A , B , C e D . (b) Inicialmente o laser está posicionado no centro do fotodetector onde $(A + B) - (C + D) = 0$ e $(A + C) - (B + D) = 0$. (c) Quando o cantiléver é defletido $(A + B) - (C + D) > 0$.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um instrumento muito importante para análise microestrutural de materiais sólidos é o microscópio eletrônico de varredura (MEV), figura 3.9a, pois possui as vantagens de alta resolução, fácil operação, tamanho pequeno, alta confiabilidade de medição e fácil preparação de amostras. A máxima magnificação obtida no MEV está entre os valores obtidos por microscopia óptica e microscopia eletrônica de transmissão. Comparado aos microscópios ópticos, a maior vantagem do MEV é a alta resolução, de cerca de 2 a 5 nm ou inclusive resoluções de até 1 nm em MEV de alto desempenho. Este instrumento facilita enormemente a tarefa de análise já que permite levar um registro fotográfico das amostras para posteriores análise

assim como também usar técnicas litográficas para desenho de estruturas nano e micrométricas. Como mostrado na Figura 3.9b, o MEV consiste basicamente em uma coluna fotoelétrica (sistema de magnificação e canhão de elétrons), câmara de amostra, módulo de varredura, sistemas de detectores e instrumentos adicionais para visualização de imagem. Ao aplicar uma diferença de potencial entre o ânodo

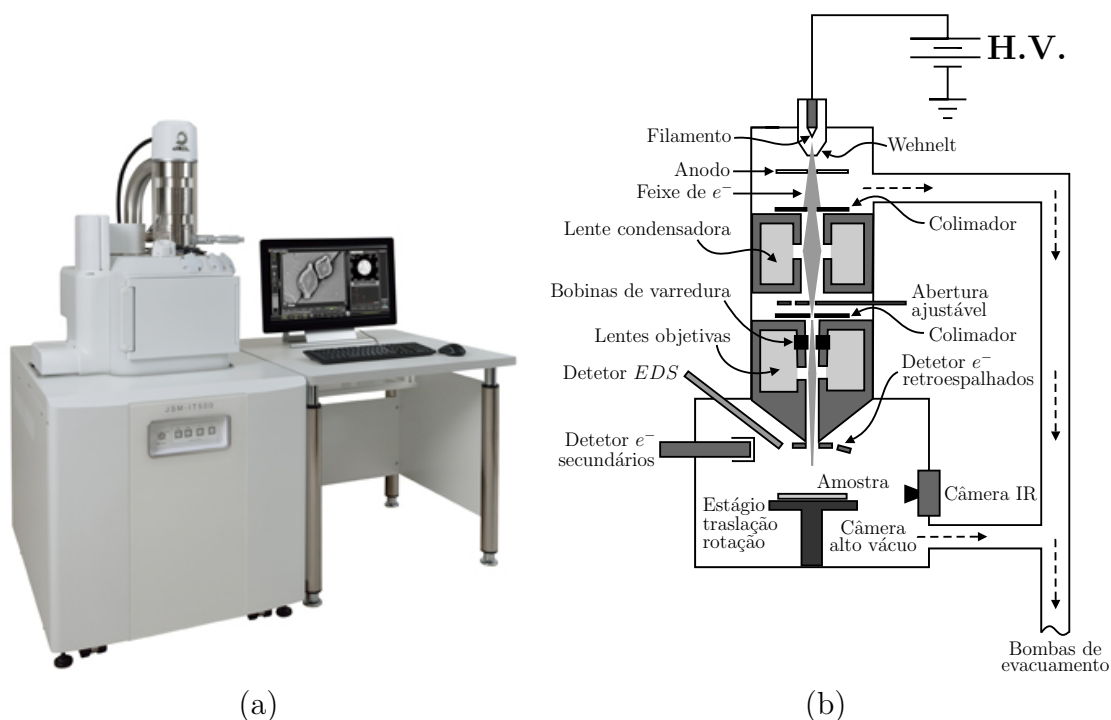


Figura 3.9: (a) Aspecto físico do microscópio eletrônico de varredura. (b) Esquema de um microscópio eletrônico de varredura.

e o cátodo, os elétrons dentro da coluna de alto vácuo são gerados pelo fio de tungstênio. A energia e a quantidade do feixe produzido pelo canhão de elétrons são suficientes para serem capturadas pelo detector. O feixe de elétrons passa através de uma pluralidade de lentes eletromagnéticas, gerando assim um feixe focalizado com um pequeno diâmetro. O feixe é defletido na amostra por um par de bobinas eletromagnéticas localizadas acima da lente objetiva, responsável pela varredura do feixe na amostra. Uma vez que o feixe de elétrons atinge a superfície da amostra, emitirá uma série de radiação, como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Se essas radiações forem capturadas adequadamente, fornecerão informações sobre as características da amostra (morfologia da superfície, composição, cristalografia etc.). No MEV, os sinais mais interessantes para geração de imagens são elétrons secundários e elétrons retroespalhados. A imagem formada por sinais dos elétrons secundários permite uma clara visualização da superfície, seja ela polida ou com algum tipo de deformação ou fratura. Os elétrons retroespalhados provêm de colisões elásticas e inelásticas, que fazem com que os elétrons se espalhem do feixe principal além do volume da amostra. A seção transversal do impacto de retroespalhamento é uma função do número

atômico dos elementos presentes na amostra, e a imagem obtida pelos elétrons de retroespalhamento carrega informações sobre a composição da amostra na forma de contraste.

3.5.1 Procedimento para litografia em PMMA

Devidos aos requerimentos deste trabalho, foi necessário criar estruturas em substrato de PMMA o qual foi primeiramente litografado com trilhas de cavidades paralelas com diferentes comprimentos de separação. As trilhas de cavidades tiveram uma profundidade da ordem de 75 nm. Dessa maneira, foi possível impor uma direção preferencial na qual se desenvolvam as tensões no filme.

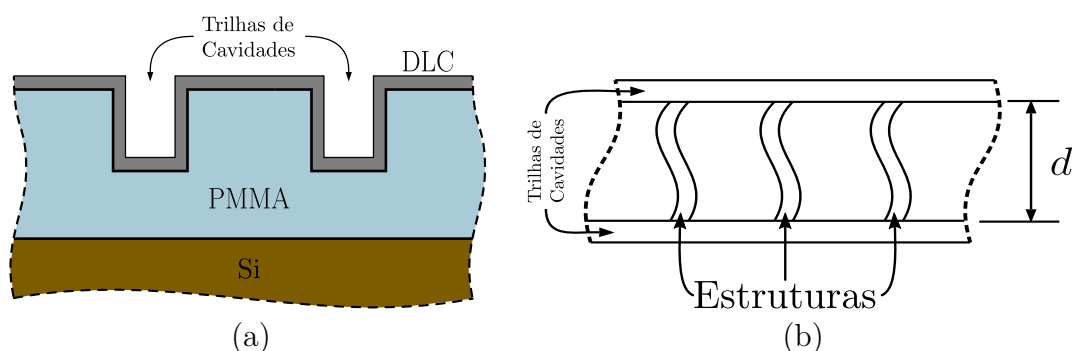


Figura 3.10: (a) Esquema ilustrando um corte transversal das cavidades criadas por litografia em PMMA. (b) Esquema mostrando a configuração das estruturas de filme de DLC com $d = 4, 6, 8, 10 \mu\text{m}$.

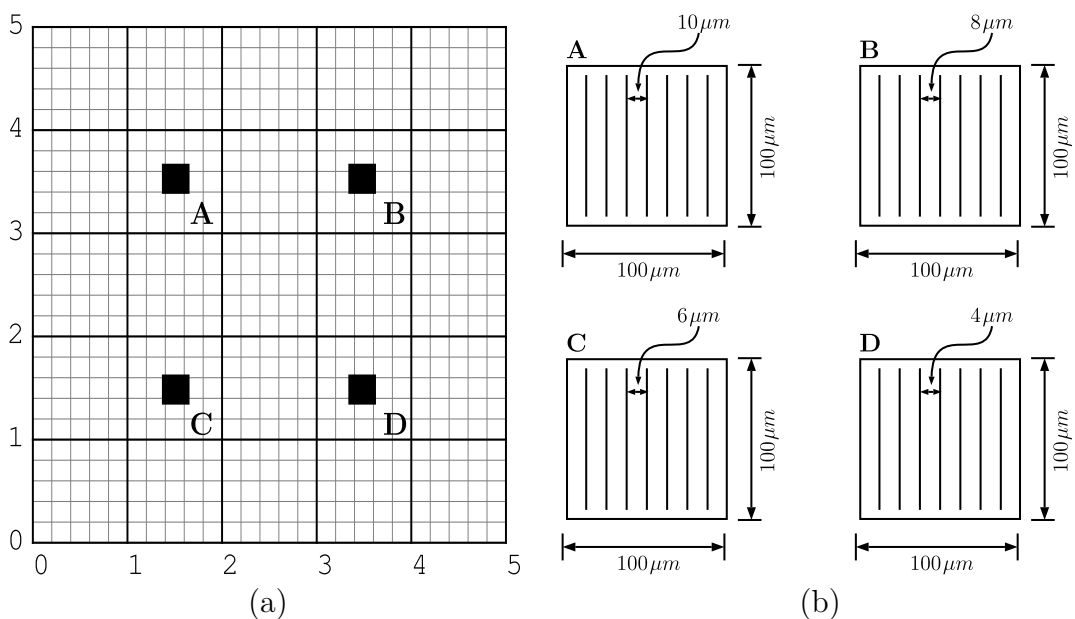


Figura 3.11: (a) Esquema ilustrando a amostra de PMMA/Si de $5 \times 5 \text{ mm}$ completa e a disposição das áreas litografadas em PMMA. (b) Esquema ilustrando o espaçamento entre as trilhas de cavidades criadas por litografia em PMMA.

No esquema 3.10a se mostra o perfil do substrato (PMMA) litografado enquanto que o esquema da figura 3.10b mostra como seria o resultado experimental esperado o qual consiste de formações de estruturas de filme de DLC em cima do substrato de PMMA. Tais estruturas surgem espontâneamente no momento da deposição por causa das tensões de compressão no filme de DLC com uma configuração transversal entre as trilhas de cavidades. A área total da amostra foi de 5×5 mm de PMMA curado sobre silício. Cada área litografada (área em preto A-D) foi de aproximadamente $100 \mu\text{m}$ como especificado na figura 3.11a. O espaçamento entre as trilhas de cavidades foi de 4, 6, 8, $10 \mu\text{m}$ como mostrado na figura 3.11b.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Estabilidade termomecânica do módulo elástico do cantiléver de Si

Inicialmente fizemos medições da frequência de ressonância do cantiléver de silício sem recobrimento com filmes, mediante variação de temperatura.

- Tipo de cantiléver: NCH-W.
- Material: silício n^+ .
- Espessura (t): 3,1-3,9 μm .
- Largura (w): 26-28 μm .
- Comprimento (l): 125 μm .
- Altura da ponta (h_t): 10-15 μm .
- Frequência de oscilação: 236-320 kHz
- Constante de força: 16-36 N/m

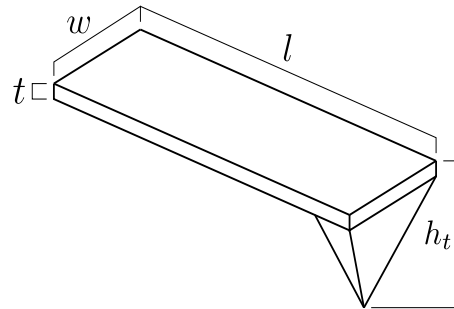


Figura 4.1: Dimensões do cantiléver.

O objetivo dessas medidas foi verificar se há dependência significativa do módulo elástico do substrato com a temperatura, o que acarretaria uma mudança na frequência de ressonância do cantiléver para diferentes temperaturas.¹⁸ O cantiléver utilizado foi do fabricante *NANOSENSORS* para uso em AFM nos modos não contato e contato intermitente e cujas características de catálogo são mostradas ao lado da figura 4.1. Tais medições foram feitas no microscópio de AFM *Cypher ES Environmental* fabricado pela *Oxford Instruments*, do Laboratório de Filmes Finos, que oferece recursos de controle da temperatura do porta amostras (desde 0 °C até 250 °C). Foram tomados intervalos de temperatura de 5 °C começando em 30 °C e

chegando até 200 °C, deixando um tempo para estabilização térmica de 2 minutos entre cada ponto de ajuste de temperatura. Os resultados dessas medidas mostraram que não há dependência da frequência de ressonância com a temperatura do porta amostras, de fato, a frequência de ressonância mínima foi de $(239,40 \pm 0,05)$ kHz e a máxima de $(239,75 \pm 0,05)$ kHz. Para o que se segue consideramos a frequência de ressonância de cada cantiléver sendo a mesma para qualquer temperatura entre 30 e 200 °C. A partir dos resultados deste experimento, pode-se dizer que a frequência de ressonância do cantiléver e, portanto, seu módulo elástico são estáveis para a faixa de temperatura considerada, o que não deverá afetar as medidas de frequência de ressonância de cantilêveres revestidos com filme de DLC.

4.2 Determinação das frequências de ressonância de cantilêveres recobertos com filme de DLC em função da temperatura

Foram feitas três deposições com diferentes espessuras de filme de DLC, $18,0 \pm 0,2$, $26,1 \pm 0,3$ e $44,5 \pm 0,3$ nm, utilizando um cantiléver distinto para cada deposição. Os tempos de deposição no MePIIID foram planejados para obtenção das espessuras acima e posteriormente foram medidos utilizando amostras planas de silício que rodaram juntamente com cada cantiléver no porta objeto rotatório (veja capítulo 3.2.3). Posteriormente, as frequências de ressonância foram medidas para cada um dos três cantilêveres, com as diferentes espessuras de DLC depositado, em intervalos de temperatura de 5 °C começando em 30 °C e chegando até 200 °C, deixando um tempo para estabilização térmica de 2 minutos entre cada ponto de ajuste de temperatura.

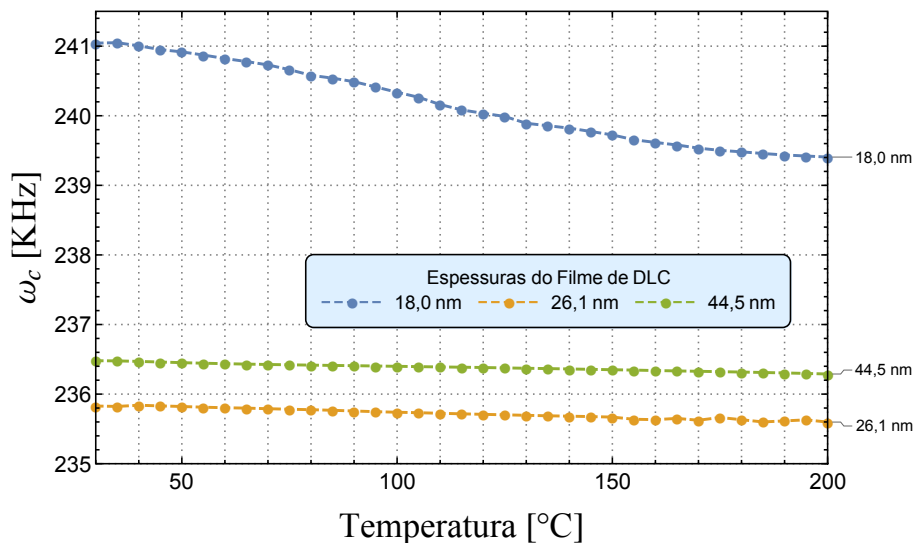


Figura 4.2: Frequência de ressonância dos cantilêveres recobertos com DLC como função da temperatura para diferentes espessuras dos filmes de DLC.

A figura 4.2 mostra os resultados experimentais da dependência da frequência de

ressonância ω_c dos cantilêveres, para diferentes temperaturas, com os revestimentos de DLC. A partir deste gráfico, podemos notar que a maior variação de frequência de ressonância em função da temperatura ocorreu para o cantilêver recoberto com o filme de DLC de 18,0 nm de espessura. Para os cantilêveres recobertos com DLC de espessuras de 26,1 nm e 44,5 nm, as frequências de ressonância apresentaram pequenas variações.

4.3 Estabilidade termomecânica do módulo elástico de filmes de DLC

Utilizando a equação 2.9, os dados experimentais apresentados na figura 4.2 e os dados complementares fornecidos na tabela 4.1, se obteve o módulo elástico do DLC para as diferentes espessuras, em função da temperatura.

h [nm]	$\omega_n \pm 0,05$ [KHz]	$t \pm 0,15$ [μm]	$w \pm 1,5$ [μm]	$\rho_s \pm 0,05$ [gr/cm^3]	$E_s \pm 2,7$ [GPa]	$\rho_f \pm 0,2$ [gr/cm^3]
$18,0 \pm 0,2$	241,05	3,64	24,5	2,33	167	2,7
$26,1 \pm 0,3$	235,84	3,21	27,9	2,33	167	2,7
$44,5 \pm 0,3$	236,48	3,22	28,3	2,33	167	2,7

Tabela 4.1: Dados complementares usados para a determinação do módulo elástico do DLC, onde h é a espessura do filme de DLC depositado sobre cada cantilêver, t a espessura do cantilêver, w a largura do cantilêver ρ_s a densidade do silício,¹⁸ E_s o módulo elástico do silício^{18,19} e ρ_f a densidade do DLC.²⁰

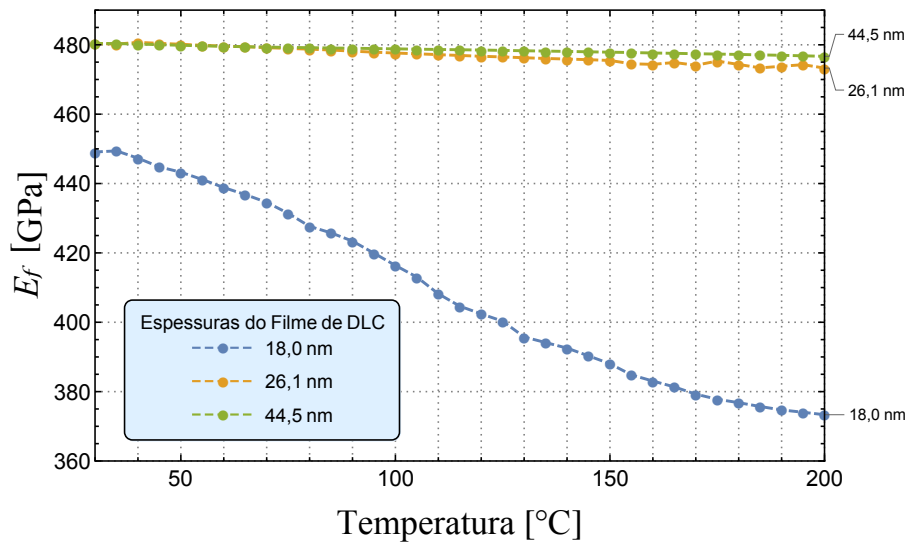


Figura 4.3: Módulo elástico como função da temperatura para as três espessuras do filme de DLC depositadas sobre toda a estrutura de cantilêveres tipo hastes. Os pontos em azul identificam a variação do módulo elástico do DLC com a temperatura para a menor espessura do filme de DLC depositada, 18,0 nm. Os pontos em amarelo e verde pertencem aos filmes de 26,1 e 44,5 nm respectivamente.

A figura 4.3 apresenta gráfico com as três curvas referentes às diferentes espessuras de DLC em estudo. Nesse gráfico os pontos se referem ao cálculo utilizando diretamente os resultados experimentais. Na figura 4.3 é possível observar que a maior variação do módulo elástico do DLC, em função da temperatura, ocorreu para a espessura de filme de 18,0 nm. Para as espessuras de 26,1 nm e 44,5 nm de filme de DLC, a média do módulos elásticos, 477 GPa e 479 GPa respectivamente, ficaram dentro de valores relatados por outros autores.^{15,142} Nos três casos o aumento da temperatura induz uma pequena diminuição no módulo elástico, E_f .

4.4 Cálculo da tensão em filmes de DLC

Para obter a tensão residual de filmes de DLC, foi utilizada a teoria desenvolvida por Stoney.⁸⁹ No entanto, neste trabalho, uma forma melhorada da referida teoria foi feita desde que o efeito das tensões equibiaxiais no filme de DLC foi incluído, o que introduz um fator de correção na equação de Stoney de $1/(1 - \nu_s)$,^{94,143,144} sendo ν_s a razão de Poisson do substrato¹⁴⁵ (veja equação 2.21).

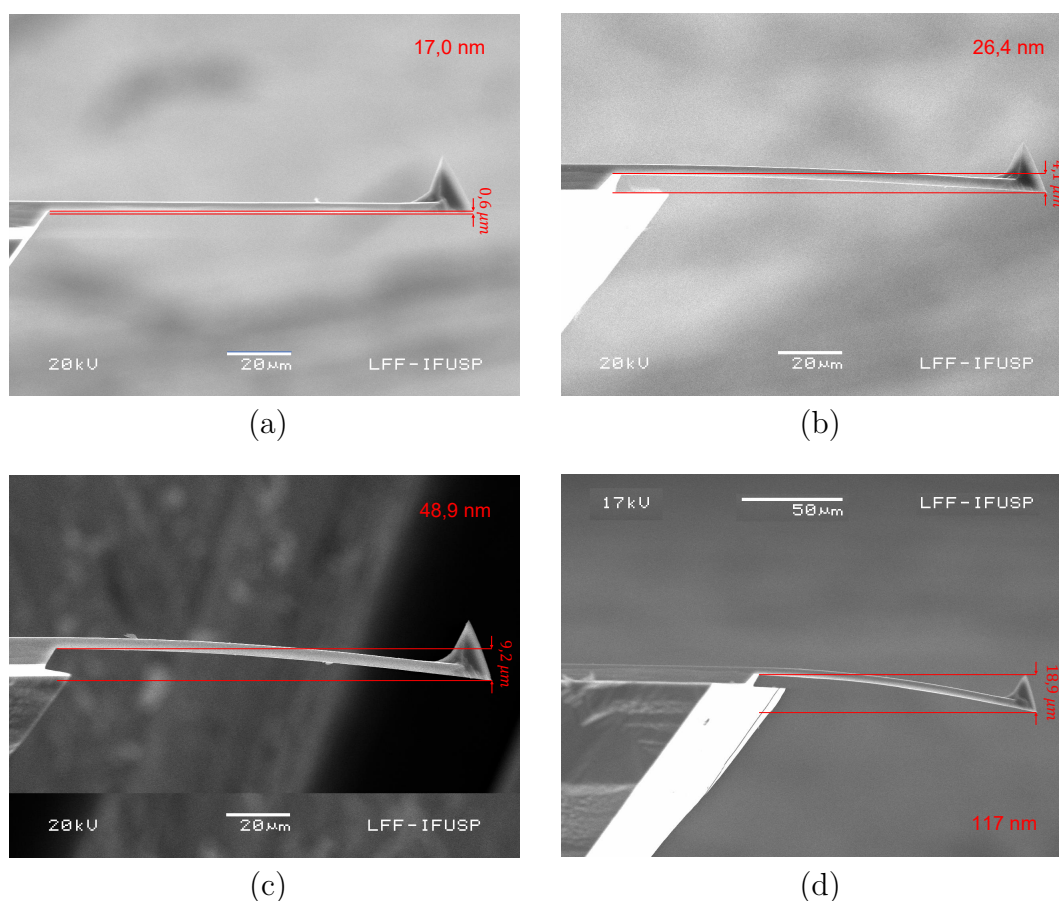


Figura 4.4: Micrografias de MEV obtidas de cada cantiléver com diferentes espessuras de filmes de DLC depositadas na face oposta à da ponta dos cantiléveres. As espessuras dos filmes de DLC são: (a) 17,0 nm, (b) de 26,4 nm, (c) de 48,9 nm e (d) de 117 nm.

Quatro diferentes espessuras de filmes de DLC foram planejadas e depositadas em cantiléveres distintos. As espessuras obtidas foram de: $(17,0 \pm 0,2)$ nm, $(26,4 \pm 0,3)$ nm, $(48,9 \pm 0,6)$ nm e (117 ± 2) nm.

Uma vez obtidos os quatro cantiléveres com suas respectivas deposições de DLC, foram registradas micrografias do MEV onde se observa curvaturas em cada cantiléver, atestando o efeito das tensões de compressão no filme de DLC. Nas figuras 4.4 pode-se ver esses efeitos para cada uma das espessuras usadas neste trabalho.

4.4.1 Cálculo da máxima deflexão

Para a determinação das tensões residuais para cada espessura do filme de DLC foram medidas as diferentes deflexões ζ causadas pela deposição do filme DLC a temperatura ambiente. Assim, a variação no raio de curvatura r_ζ , causada pela tensão residual, foi determinada a partir da deflexão obtida para cada espessura h de filme de DLC depositado a temperatura ambiente. Da figura 4.5 é possível deduzir a relação referida para o dito cálculo, sendo dada por:

$$\zeta = r_\zeta \left[1 - \cos \left(\frac{l}{r_\zeta} \right) \right]; \quad (4.1)$$

em que l é o comprimento do cantiléver. Inicialmente, foram medidos os valores de ζ para cada espessura de filmes de DLC, utilizando para tanto o software *Gwyddion*.¹⁴⁶ Em cada imagem MEV, da figura 4.4, a deflexão do cantiléver fica determinada pelo espaçamento entre as duas linhas vermelhas. Finalmente, foram achadas as raízes da função $f(r) = r_\zeta \left[1 - \cos \left(\frac{l}{r_\zeta} \right) \right] - \zeta$ numericamente obtendo assim o valor do raio de curvatura r_ζ desejado. Os resultados para os raios de curvaturas são resumidos na terceira coluna da tabela 4.2

h [nm]	$l \pm 2$ [μm]	$\zeta \pm 0,15$ [μm]	r_ζ [mm]
$17,0 \pm 0,2$	131	0,6	$14,3 \pm 4,0$
$26,4 \pm 0,3$	131	4,1	$2,12 \pm 0,14$
$48,9 \pm 0,6$	135	9,2	$0,99 \pm 0,05$
117 ± 2	137	18,9	$0,49 \pm 0,02$

Tabela 4.2: Dados complementares para o cálculo dos raios de curvatura r_ζ . Os valores das incertezas no raio foram calculados a partir da equação E.1 (veja apêndice E).

As tensões residuais em cada filme foram calculadas a partir dos raios de curvatura, r_ζ , veja a tabela 4.2, obtidos para cada filme após as deposições de DLC e usando a equação 2.21. Os raios de curvatura são medidos a temperatura ambiente, a mesma

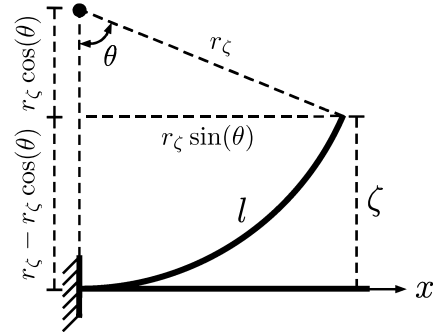


Figura 4.5: Relação entre o raio de curvatura r_ζ e a deflexão ζ .

temperatura em que cada filme foi depositado, pelo que se assume que não deve haver variações significativas devido à tensão térmica, por outro lado, nenhuma tensão externa foi exercida nos cantilêveres no momento de realizar as medições dos raios de curvatura, desta forma, para cada filme de DLC, as tensões residuais de compressão σ_r obtidas são como mostradas na tabela 4.3 em que E_s é o módulo elástico, ν_s a razão de Poisson e t é a espessura do cantilêver.

h [nm]	$E_s \pm 2.7$ [GPa]	$\nu_s \pm 0.005$	$t \pm 0.15$ [μm]	r_ζ [mm]	σ_r [GPa]
$17,0 \pm 0,2$	167	0,270	3,2	$14,3 \pm 4,0$	$1,6 \pm 0,7$
$26,4 \pm 0,3$	167	0,270	3,3	$2,12 \pm 0,14$	$7,4 \pm 1,4$
$48,9 \pm 0,6$	167	0,270	3,5	$0,99 \pm 0,05$	$9,6 \pm 1,6$
117 ± 2	167	0,270	4,0	$0,49 \pm 0,02$	$10,5 \pm 1,6$

Tabela 4.3: Dados necessários para o cálculo das tensões residuais de compressão nos filmes de DLC, σ_r , pelo método de máxima deflexão. As tensões residuais foram obtidas a partir da equação de Stoney 2.21 e as incertezas foram calculadas a partir da equação E.2 (veja apêndice E).

As tensões residuais mostradas na tabela 4.3 são bastante próximas de valores obtidos por outros autores, veja por exemplo Ferrari, *et al.*²⁰ cujo valor relatado foi 10 GPa, para o mesmo tipo de filme de DLC deste trabalho (*Tetrahedral Amorphous Carbon* (ta-C)) com espessura de 76 nm depositado num *wafer* de Si sob temperatura ambiente. A semelhança com nossos resultados se concretiza observando os filmes de espessuras mais próximos do referido trabalho, a saber, $h = 48,9$ nm e $h = 117$ nm e cujos valores de tensão residual foram $\sigma_r = 9,6$ GPa e $\sigma_r = 10,5$ GPa respectivamente.

4.4.2 Cálculo do raio por *Edge Detection*

Em muitas aplicações é de interesse visualizar discontinuidades presentes nas imagens. As discontinuidades de interesses podem ser de ordem zero, mudança abrupta de um valor na imagem, ou de primeira ordem ou mudança abrupta da derivada espacial na imagem. Ambos tipos de discontinuidades são referidos como “detecção de borda” porém, a metodologia para cada tipo de discontinuidade resulta diferente. Quando se trata da mudança de valores na imagem o método chama-se “detecção de passagem” e é tipicamente usado para detectar características mais específicas como cantos por exemplo. Quando o método se baseia nos valores da derivada espacial da imagem, o método chama-se “detecção de borda”, veja a figuras 4.6. A detecção de borda na varredura da imagem de um degrau tipicamente produz linha de borda dupla (na figura 4.6b essas linhas seriam perpendiculares ao plano da figura passando por cada vértice dos traçados vermelhos). Tal efeito permite a identificação do método de detecção. No caso de uma borda idealmente abrupta as linhas correspondentes às bordas superior e inferior são coincidentes, no entanto, no mundo real, essas linhas tendem a ser paralelas, mas não coincidentes. Embora as posições das bordas superior e inferior em um degrau idealmente abrupto, os dados do mundo real tendem a conter duas bordas distintas. Uma característica inerente

aos métodos de detecção de borda consiste em, dado um degrau, por mais abrupto que ele seja sempre haverá nitidamente duas linhas bem definidas.

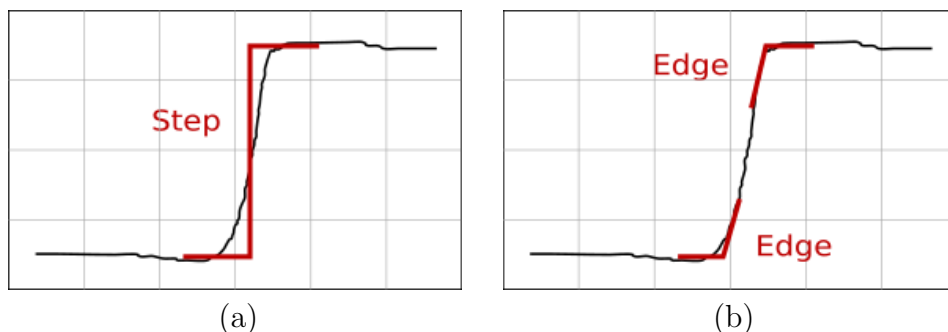


Figura 4.6: (a) Método de detecção de passo. (b) Método de detecção de borda.

Como método alternativo, para fins de detecção de curvatura em cantilêveres com deposição de DLC por uma de suas faces, será usada uma técnica de detecção de borda usual chamada *Canny Edge Detection*.

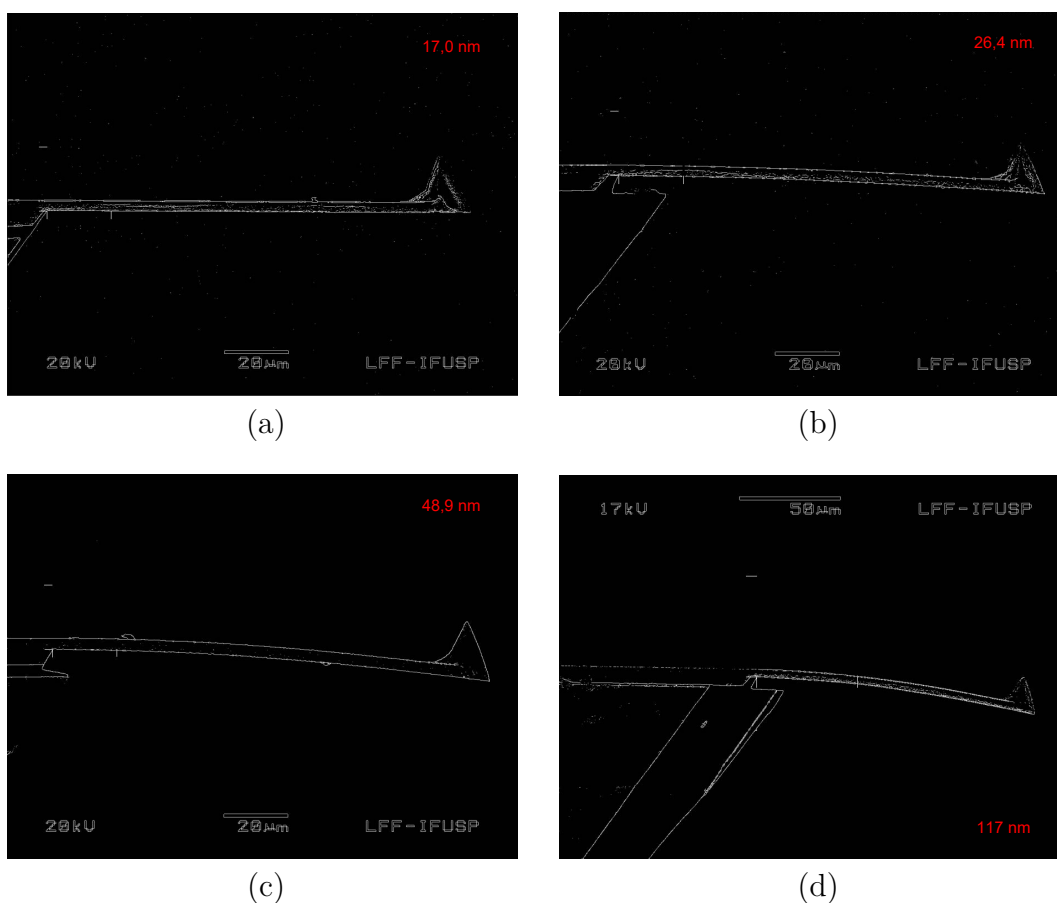


Figura 4.7: Resultado obtido através da implementação de detecção de bordas tipo Canny em micrografia MEV dos cantilêveres com deposição de filme de DLC em uma de suas faces, com espessura de (a) 17,0 nm (b) 26,4 nm (c) 48,9 nm (d) 117 nm.

A técnica desenvolvida por John F. Canny em 1986 consiste basicamente de um operador de detecção de bordas que usa um algoritmo de várias etapas para detectar bordas nas imagens.¹⁴⁷ O software *Gwyddion*¹⁴⁶ dispõe de recursos para implementação de detecção de bordas tipo Canny, assim, usando esse recurso foi possível detectar as bordas dos cantilêveres curvados.

As imagens apresentadas na figura 4.7 mostram resultados obtidos através da técnica de detecção de bordas tipo Canny. Esses resultados foram usados no software *WebPlotDigitizer*¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ onde foi possível digitalizar e extrair coordenadas numéricas definindo o perfil de curvatura de cada cantilêver, como apresentado na figura 4.8, sendo cada ponto em vermelho representando uma coordenada específica.

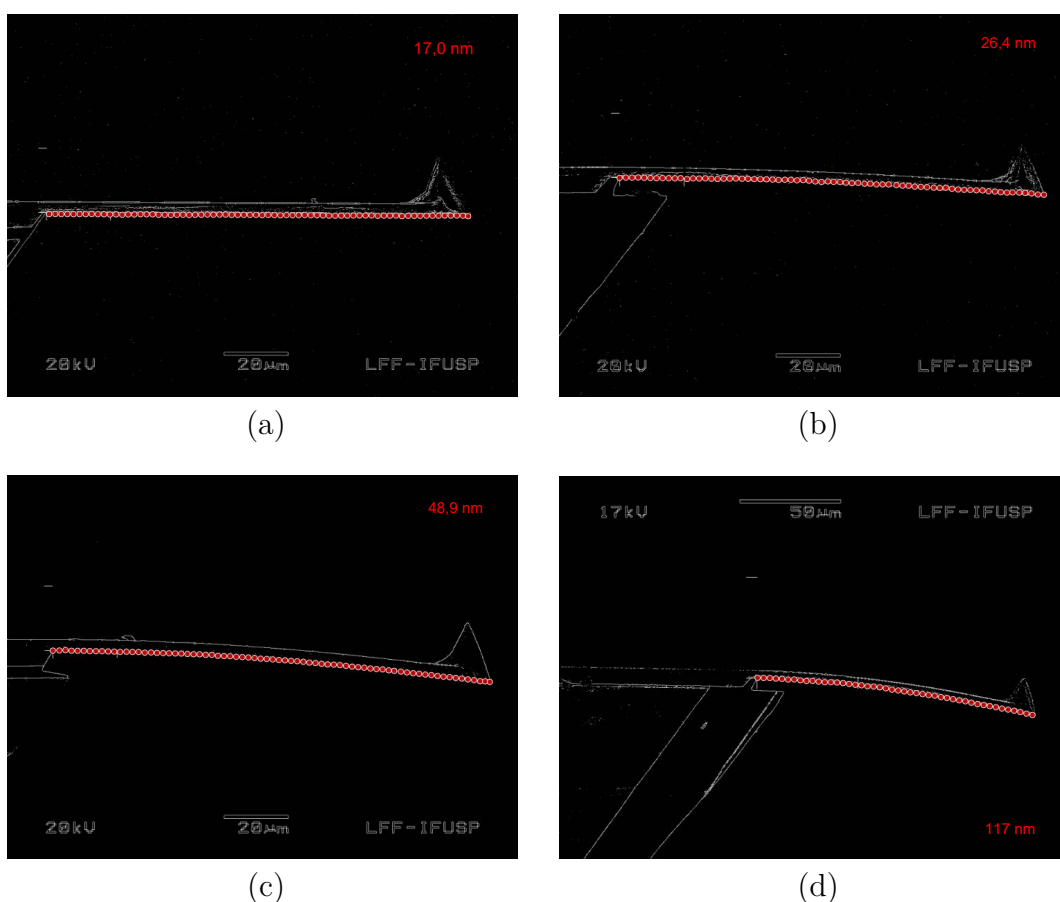


Figura 4.8: Digitalização e obtenção de coordenadas numéricas do perfil dos cantilêveres curvados por deposição de DLC utilizando os resultados de detecção de borda tipo Canny em micrografia MEV; as espessuras dos filmes de DLC foram de (a) 17,0 nm (b) 26,4 nm (c) 48,9 nm (d) 117 nm. Cada ponto vermelho corresponde a uma coordenada específica.

Os gráficos da figura 4.9 mostram os dados extraídos com *WebPlotDigitizer* juntamente com os ajustes da equação de círculos $\xi(x) = \xi_0 + \sqrt{r_\xi^2 - x^2}$, onde ξ corresponde à coordenada vertical da deflexão do cantilêver ao longo da coordenada horizontal x . A partir desses ajustes foram obtidos os valores médios dos raios de curvatura dos cantilêveres com diferentes espessuras do DLC depositado.

Na tabela 4.4 é apresentada uma comparação dos raios de curvaturas obtidos

através do método de detecção de borda, r_ξ , e do método de máxima deflexão, r_ζ . É possível observar nessa tabela que os valores são consistentes, porem os resultados obtidos através do método de detecção de borda apresentaram menores erros, dessa forma esses valores serão utilizados.

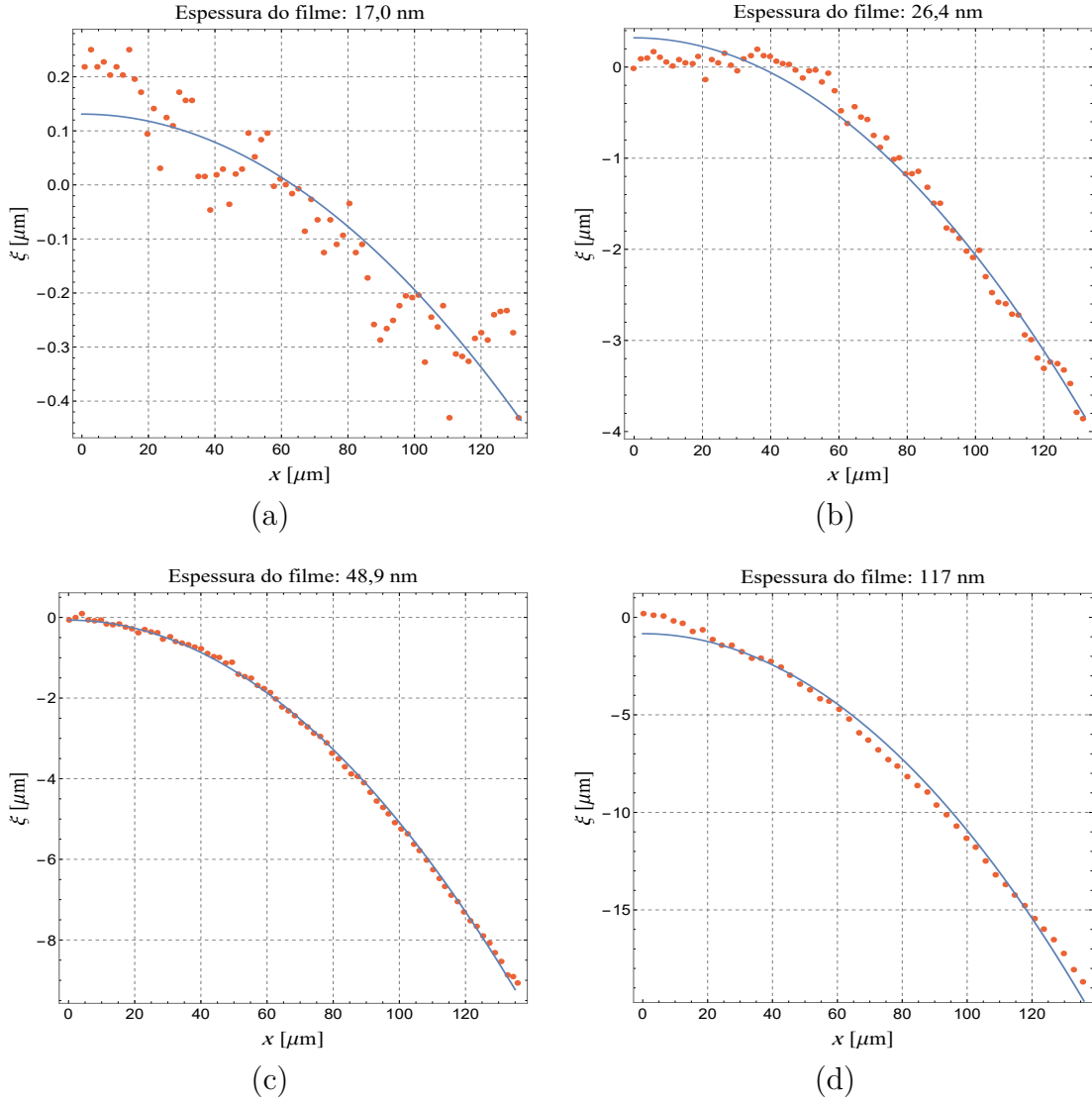


Figura 4.9: Gráficos utilizando as coordenadas numéricas obtidas pelo *WebPlotDigitizer* dos cantilêveres curvados por deposição de DLC juntamente com ajustes utilizando equação de círculos onde ξ corresponde à coordenada vertical da deflexão do cantilêver ao longo da coordenada horizontal x . As espessuras dos filmes de DLC foram de (a) 17,0 nm (b) 26,4 nm (c) 48,9 nm (d) 117 nm. Cada ponto vermelho corresponde a uma coordenada específica, e a linha em azul corresponde ao ajuste. Os coeficientes de determinação ajustado (R^2), para cada ajuste, ficaram dentro da faixa de valores de 0,847–0,997.

Na tabela 4.5 são apresentados os resultados da tensão residual de compressão dos filmes de DLC, para diferentes espessuras, utilizando a equação de Stoney 2.21 utilizando raios de curvatura calculados através de detecção de borda em que E_s é o módulo elástico, ν_s a razão de Poisson e t é a espessura do cantilêver.

h [nm]	r_ζ [mm]	r_ξ [mm]
$17,0 \pm 0,2$	$14,3 \pm 4,0$	$15,4 \pm 1,6$
$26,4 \pm 0,3$	$2,12 \pm 0,14$	$2,10 \pm 0,10$
$48,9 \pm 0,6$	$0,99 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,01$
$117 \pm 0,2$	$0,49 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,01$

Tabela 4.4: Comparação dos raios de curvaturas obtidos através do método de máxima deflexão, r_ζ , e do método de detecção de borda, r_ξ .

h [nm]	$E_s \pm 2.7$ [GPa]	$\nu_s \pm 0,005$	$t \pm 0.15$ [μm]	r_ξ [mm]	σ_r [GPa]
$17,0 \pm 0,2$	167	0,270	3,2	$15,4 \pm 1,6$	$1,5 \pm 0,4$
$26,4 \pm 0,3$	167	0,270	3,3	$2,10 \pm 0,10$	$7,4 \pm 1,3$
$48,9 \pm 0,6$	167	0,270	3,5	$1,00 \pm 0,01$	$9,5 \pm 1,2$
117 ± 2	167	0,270	4,0	$0,50 \pm 0,01$	$10,4 \pm 1,4$

Tabela 4.5: Dados necessários para o cálculo das tensões residuais de compressão nos filmes de DLC, σ_r , pelo método de detecção de borda. As tensões residuais foram obtidas a partir da equação de Stoney 2.21 e as incertezas foram calculadas a partir da equação E.2 (veja apêndice E).

Neste trabalho foi necessário obter uma relação entre a tensão residual do filme de DLC e de sua espessura. É sugerido na literatura¹⁵¹⁻¹⁵⁴ que, em sistemas filme-substrato similares ao nosso, o comportamento da tensão residual tem uma tendência assintótica com o aumento da espessura do filme. Esse comportamento é devido à proximidade de um ponto crítico da transição entre o comportamento linearmente elástico e o comportamento plástico do sistema filme-cantiléver. A forma da equação para o devido ajuste sugerida na literatura é $\sigma_r(h) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{c_k}{h^k}$. Assim, utilizando os valores da tabela 4.5, obtivemos o seguinte ajuste:

$$\sigma_r(h) \approx \left(11.1 - \frac{95,1}{h} + \frac{2066,1}{h^2} - \frac{54669,5}{h^3} \right) \text{GPa}. \quad (4.2)$$

Na figura 4.10 é apresentado o gráfico da tensão residual do filme de DLC em função de sua espessura, dado pelo ajuste definido pela equação 4.2. Os pontos em vermelho nesse gráfico correspondem aos valores da tabela 4.5 e foram utilizados para a obtenção da equação 4.2 o que permite avaliar a boa qualidade do ajuste. Os dois pontos amarelos ainda no referido gráfico correspondem a espessuras que serão utilizadas mais adiante neste trabalho. Os valores das tensões obtidas para espessuras de 52,2 nm e 92,8 nm foram 9,6 GPa e 10,2 GPa respectivamente.

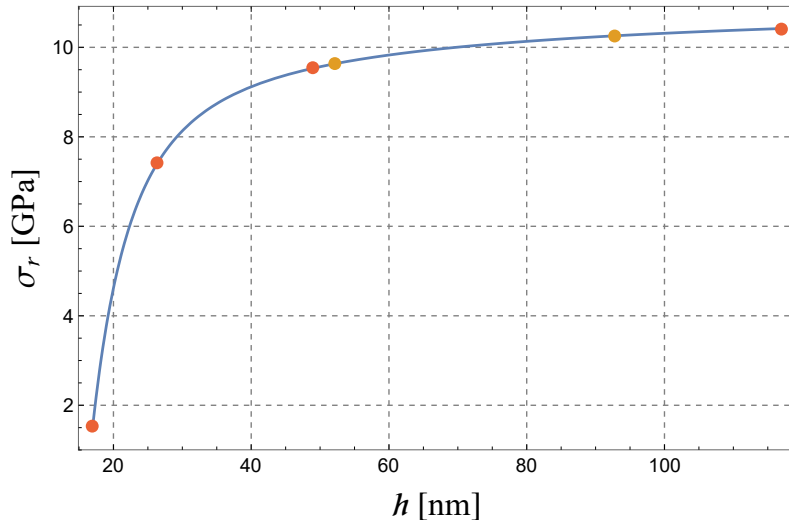


Figura 4.10: Ajuste da tensão residual de compressão do filme de DLC em função da sua espessura dado pela equação 4.2 ($R^2 \approx 1$). Os pontos em vermelho foram usados para o ajuste e os pontos em amarelo correspondem a valores que serão usados mais adiante neste trabalho.

4.5 Determinação das propriedades mecânicas do DLC em estruturas tipo *Straight Sides* (SS)

Nas seguintes seções são apresentados resultados de medidas feitas em estruturas do tipo SS. Propriedades mecânicas do filme de DLC foram obtidas unicamente utilizando morfologia das estruturas SS, e das tensões residuais dos filmes obtidas na seção anterior. As grandezas mais relevantes obtidas foram a razão de Poisson, módulo elástico do filme de DLC e a energia de tenacidade interfacial por unidade de área entre o DLC e o substrato.

4.5.1 Identificação do acoplamento de Poisson em estruturas SS em filmes de DLC

Para discussão do acoplamento de Poisson no filme de DLC utilizaremos um substrato de PMMA com linhas litografadas como mostrado na seção 3.5.1. A existência dessas linhas litografadas geram tensões de compressão produzindo estruturas SS com orientação transversal às referidas linhas, como ilustra a figura 4.11.

Ao observar as estruturas SS através de imagens de AFM numa amostra, como descrito acima, percebe-se que existem deformações muito sutis localizadas em áreas específicas da superfície dessas estruturas, como mostrada na figura 4.12, essas estruturas possuem geometria anticlástica, semelhante a forma de sela. Nessa figura R_x e R_y referem-se aos raios de curvatura da estrutura com geometria anticlástica; as grandezas δ e $2b$ se referem à altura e largura da seção transversal da estrutura SS.

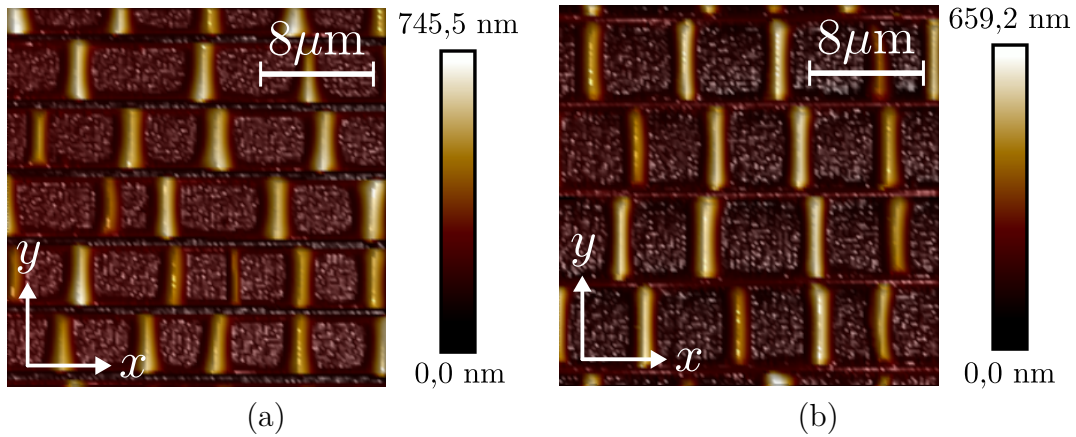


Figura 4.11: Estruturas SS de filme de DLC delaminados espontaneamente sobre substrato de PMMA litografado. As linhas retas horizontais se referem às litografias do substrato e os segmentos verticais se referem às estruturas SS no filme de DLC.

A geometria apresentada na figura 4.12 implica que o filme não só está sendo curvado transversalmente ao eixo principal da estrutura SS (σ_x), mas que também deve haver uma tensão, muito menor, na direção do eixo principal da estrutura (σ_y). A tensão transversal define a curvatura de raio R_x e a tensão na direção do eixo principal da estrutura define o raio de curvatura R_y .

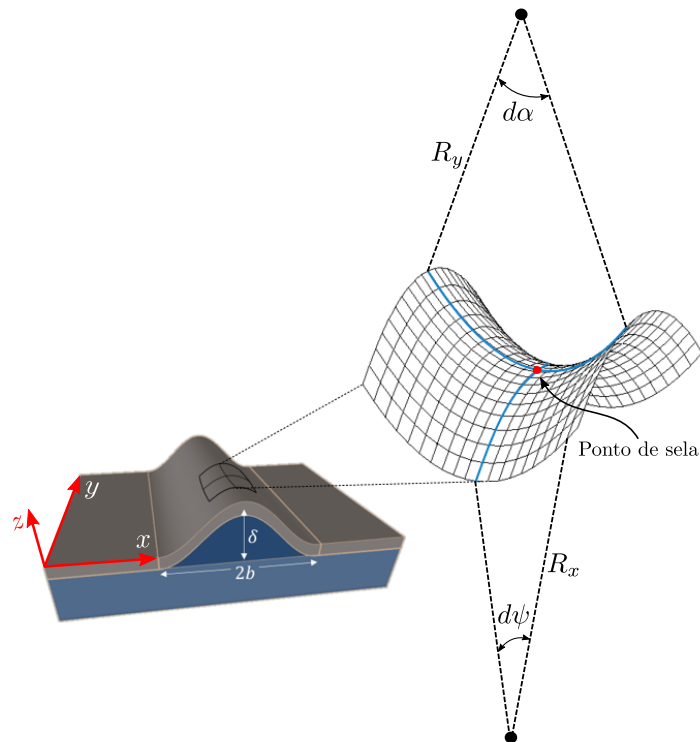


Figura 4.12: Diagrama de uma seção de área específica de uma estrutura SS cuja deformação adquire uma geometria anticlástica ou semelhante a forma de sela. R_x e R_y referem-se aos raios de curvatura da estrutura com geometria anticlástica. As grandezas δ e $2b$ se referem à altura e largura da seção transversal da estrutura SS.

A presença da geometria anticlástica, observada em imagens de AFM de nossas amostras, sugere que haja um acoplamento de Poisson dado por $\sigma_y \approx \nu\sigma_x$. A sutileza da geometria anticlástica observada ($R_x \ll R_y$) é justificada para filmes com baixa razão de Poisson, como é o caso do DLC,¹⁵⁵. Dessa forma, como não há outras fontes de tensão além das tensões de compressão existentes no próprio filme, a geometria da estrutura poderá nos dar a razão de Poisson.

4.5.2 Modelo de deformação local para estruturas SS em filmes de DLC

Este modelo foi criado neste trabalho baseado no desenvolvimento dado por Namazu, *et al.*¹⁵⁶ Inicialmente faremos uma inversão nas equações de Hooke (equações A.4, apêndice A) obtendo que:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]; \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]; \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)];\end{aligned}\tag{4.3}$$

onde ε_x , ε_y , ε_z são as deformações por deflexão nas direções x , y e z , note que essas grandezas ε são adimensionais, veja apêndice B. Para desenvolvimento deste modelo assumiremos as seguintes hipóteses:

1. A razão de Poisson deve ser pequena, mas ainda positiva: $0 < \nu \ll 1$.
2. A tensão nas direções x e y devem obedecer a seguinte relação $\sigma_x \gg \sigma_y$.
3. Se assume um acoplamento de Poisson consistente com as duas hipóteses anteriores, onde $\sigma_y \approx \nu\sigma_x$.
4. A dimensão transversal do filme é considerada muito pequena quando comparada com suas outras dimensões podendo ser assumido que $\varepsilon_z \approx 0$ (hipótese de Kirchoff).

Das hipóteses anteriores se obtém que:

$$\begin{aligned}\sigma_z &\approx \nu\sigma_x \Rightarrow \\ \varepsilon_x &\approx \frac{\sigma_x}{E}; \\ \varepsilon_y &\approx -\nu^2 \frac{\sigma_x}{E};\end{aligned}\tag{4.4}$$

o que sugere um acoplamento de Poisson entre as deformações tal que: $\varepsilon_y \approx -\nu^2\varepsilon_x$. Com esse acoplamento, e assumindo que as deformações causadas pela deflexão do filme são pequenas, as deformações em cada direção ficam relacionadas com seus respectivos raios de curvatura, como mostrado no apêndice B, da seguinte maneira:

$$\varepsilon_x \approx \frac{z}{R_x}; \quad \varepsilon_y \approx \frac{z}{R_z} \approx -\nu^2 \frac{z}{R_x};\tag{4.5}$$

além disso, as deformações causadas por pequenas deflexões estão definidas como sendo:

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{z}{R_x}; \quad \varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{z}{R_y}; \quad \varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} = 0; \quad (4.6)$$

em que u , v e w se referem às deflexões do filme em cada direção x , y e z respectivamente. As hipóteses cinemáticas de Love-Kirchhoff sobre deformações de uma placa de fina espessura (filme) sob flexão permitem que os deslocamentos (deflexões) sejam relacionados às deformações. Em tais hipóteses, o material de que está feito o filme deve ter comportamento linearmente elástico; o deslocamento vertical dos pontos do plano médio do filme não depende de z ($w(x,y,z) = w(x,y)$); os pontos do plano médio sofrem apenas deslocamentos verticais ($u(x,y,0) = 0, v(x,y,0) = 0$), ponto vermelho na figura 4.13; e, como já dito, a placa é considerada de espessura muito fina (filme) quando comparada com suas outras dimensões e, portanto, qualquer deformação transversal ε_z será desprezível.

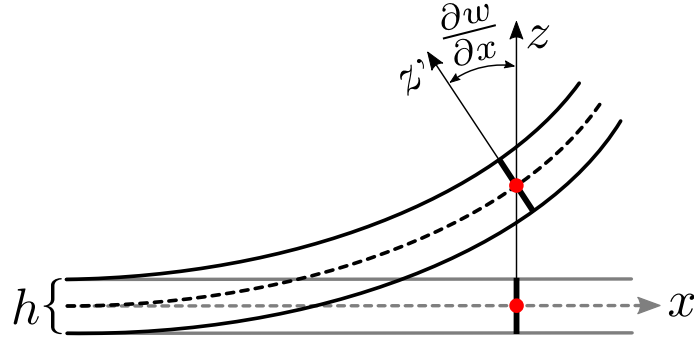


Figura 4.13: Deformação transversal de uma placa na hipóteses de Love-Kirchhoff.

Como consequência, os deslocamentos horizontais ocorrem apenas fora do plano mediano e são produzidos apenas por rotações do segmento perpendicular ao plano mediano do filme, conforme mostrado na figura 4.13. Assim, os deslocamentos podem ser escritos como sendo:

$$\begin{aligned} u(x,y,z) = u(x,y) &= -z \frac{\partial w(x,y)}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{\partial w}{\partial x}; \\ v(x,y,z) = v(x,y) &= -z \frac{\partial w(x,y)}{\partial y} \Rightarrow \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial w}{\partial y}; \\ w(x,y,z) = w(x,y) &\Rightarrow \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Se supõe também, dentro da teoria de pequenas deflexões, que não existem tensões de cisalhamento ($\tau = 0$ nas equações A.4 do apêndice A). Aplicando essa suposição ao plano do filme obtém-se que:

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}. \quad (4.8)$$

Da primeira das equações de 4.6 se obtém que:

$$u = \frac{xz}{R_x} + u_0; \quad (4.9)$$

em que u_0 é função apenas de y e z . Usando a primeira equação de 4.7 e a equação 4.8 se obtém que:

$$\begin{aligned} w &= -\frac{x^2}{2R_x} - x \frac{\partial u_0}{\partial z} + w_0; \\ v &= -x \frac{\partial u_0}{\partial y} + v_0; \end{aligned} \quad (4.10)$$

em que w_0 e v_0 são funções apenas de y e z . Substituindo as equações 4.10 na segunda e terceira equação de 4.6 as seguintes equações são obtidas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial z} &= -x \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2} + \frac{\partial w_0}{\partial z} = 0; \\ \frac{\partial v}{\partial y} &= -x \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} + \frac{\partial v_0}{\partial y} = -\nu^2 \frac{z}{R_x}; \end{aligned} \quad (4.11)$$

essas equações devem ser satisfeitas para qualquer valor de x ; portanto:

$$x \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2} = 0; \quad x \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} = 0; \quad (4.12)$$

assim, as seguintes equações podem ser obtidas integrando 4.11:

$$w_0 = f_1(y); \quad v_0 = -\nu^2 \frac{yz}{R_x} + f_2(z); \quad (4.13)$$

ao substituir 4.13 e 4.10 na segunda equação de 4.7, se encontra que:

$$-2x \frac{\partial^2 u_0}{\partial y \partial z} - \nu^2 \frac{y}{R_x} + \frac{\partial f_1}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial z} = 0; \quad (4.14)$$

observe que apenas o primeiro termo nesta equação depende de x , o que permite escrever que:

$$\begin{aligned} -2x \frac{\partial^2 u_0}{\partial y \partial z} &= 0; \\ -\nu^2 \frac{y}{R_x} + \frac{\partial f_1}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial z} &= 0; \end{aligned} \quad (4.15)$$

obtendo, por separação de variáveis, que:

$$\begin{aligned} u_0(y, z) &= mz + ny + p; \\ f_1(y) &= \nu^2 \frac{y^2}{2R_x} + \alpha y + \lambda; \\ f_2(z) &= -\alpha z + \beta; \end{aligned} \quad (4.16)$$

onde $m, n, p, \alpha, \beta, \lambda$ são constantes arbitrárias. As expressões para os deslocamentos se tornam como sendo:

$$\begin{aligned} w &= -\frac{x^2}{2R_x} - mx + \nu^2 \frac{y^2}{2R_x} + \alpha y + \lambda; \\ v &= -nx - \nu^2 \frac{yz}{R_x} - \alpha z + \beta; \\ u &= \frac{xz}{R_x} + mz + ny + p. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Considerando $w_0 = \lambda + \frac{m^2 R_x}{2} - \frac{\alpha^2 R_x}{2\nu^2}$, $x_0 = -mR_x$ e $y_0 = -\frac{\alpha R_x}{\nu^2}$ podemos reescrever a primeira equação 4.17 como sendo:

$$w - w_0 = -\frac{1}{2R_x} \left[-(x - x_0)^2 + \nu^2 (y - y_0)^2 \right]. \quad (4.18)$$

Assim, a equação 4.18 corresponde ao modelo local para estruturas SS. Dessa forma este modelo é válido para um filme de baixa razão de Poisson sendo submetido a um estado de tensão de compressão quase biaxial, desde que $\sigma_x \gg \sigma_y$. Note que, os coeficientes da equação 4.18 que acompanham às variáveis x e y são de sinais opostos, o que implica que a morfologia obtida será uma forma de sela, o que é corroborado pelas imagens de AFM de estruturas SS em PMMA litografado.

O objetivo principal para a obtenção da equação 4.18 é a determinação da razão de Poisson do filme de DLC. Para isso, fizemos um ajuste utilizando imagens de AFM determinado cinco constante que são: as coordenadas do ponto de sela $[x_0, y_0, w_0]$ o raio de curvatura principal R_x e o valor da Razão de Poisson ν sendo este último a grandeza de maior interesse, não havendo necessidade da determinação das constantes arbitraria $m, n, p, \alpha, \beta, \lambda$ ou as tensões de compressão locais σ_x e σ_y . Dessa forma conseguimos obter a razão de Poisson unicamente através da morfologia obtida por AFM.

4.5.3 Determinação da razão de Poisson do filme de DLC

Para obter o valor da razão de Poisson do filme de DLC, primeiramente foram escolhidas 64 áreas específicas de imagens de AFM de estruturas SS contendo cada area uma forma de sela, conforme mostra a figura 4.12. Posteriormente, foi realizado um ajuste das imagens de AFM (cerca de 200 pontos por imagem) utilizando a equação 4.18, obtendo-se assim os parâmetros de ajuste para cada área, sendo a razão de Poisson o parâmetro de interesse. Os parâmetros $[x_0, y_0, w_0]$ e R_x podem ser estimados inicialmente através das próprias imagens de AFM. E, quanto a ν , a estimativa inicial foi tomada como sendo a razão de Poisson de fibra de carbono.

A figura 4.14 mostra quatro exemplos típicos desses ajustes onde a superfície corresponde ao ajuste e os pontos correspondem aos dados obtidos das imagens de AFM das áreas das estruturas SS escolhidas. Para avaliação dos ajustes foram calculados os valores do coeficiente de determinação ajustado (R^2) gerando valores entre 0,988–0,995, o que mostra o excelente ajuste do modelo aos dados experimentais validando o modelo de deformação local para estruturas SS.

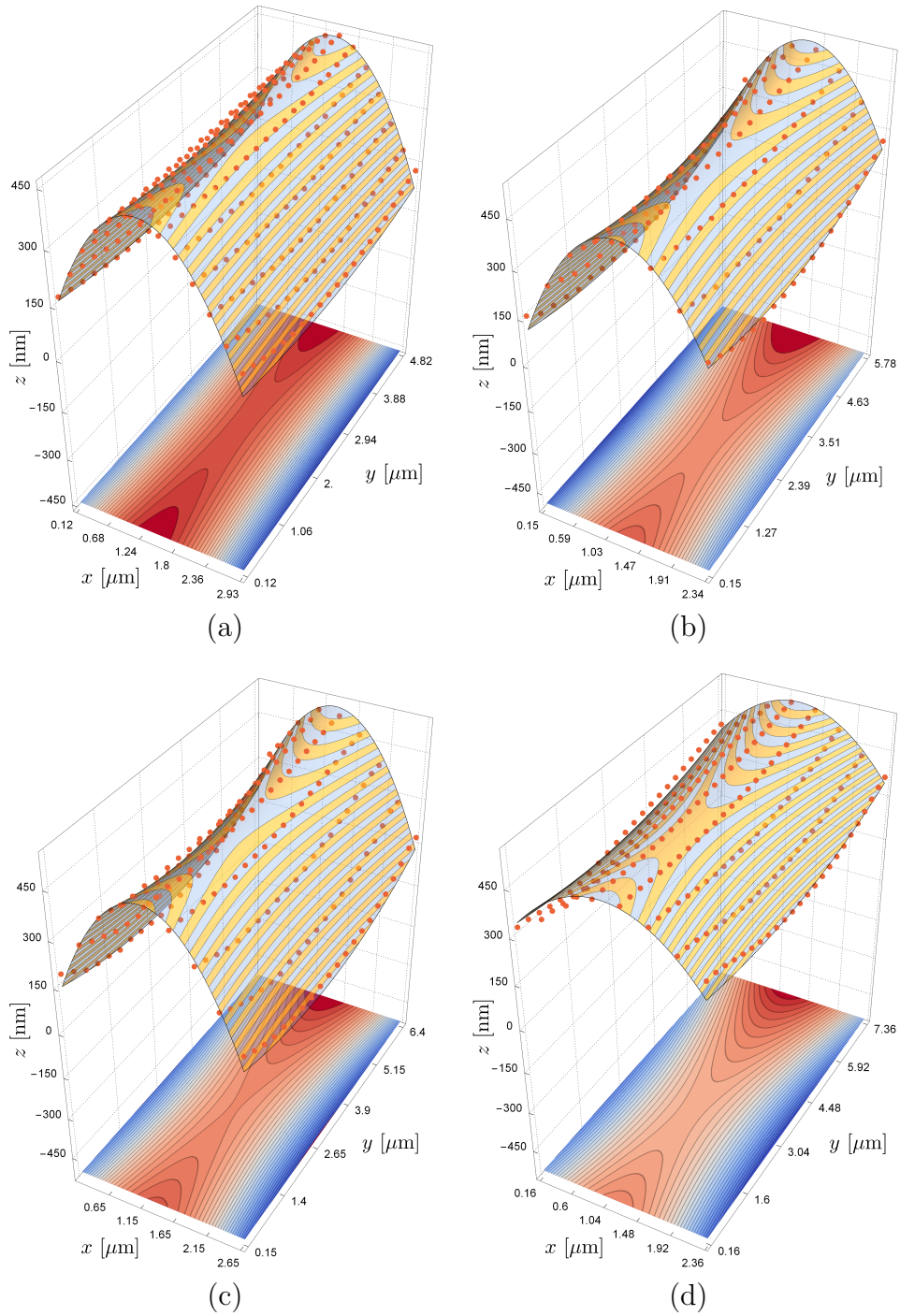


Figura 4.14: Quatro exemplos típicos de ajustes onde a superfície corresponde ao ajuste dado pela equação 4.18 e os pontos em vermelho correspondem aos dados obtidos das imagens de AFM das áreas das estruturas SS escolhidas.

A figura 4.15a apresenta valores obtidos para a razão de Poisson do filme de DLC a linha tracejada em vermelho corresponde à média da razão de Poisson a faixa verde corresponde ao 68,26% dos dados e a faixa verde-vermelha corresponde 95,44% dos dados. A figura 4.15b apresenta o histograma e o ajuste Gaussiano correspondente dos dados apresentados na figura 4.15a. O resultado da média aritmética de todos

os dados foi $\mu = \bar{\nu} = 0,17$ com desvio padrão de $\zeta = 0,03$. Assim, a razão de Poisson do filme de DLC obtido foi $0,17 \pm 0,01$.

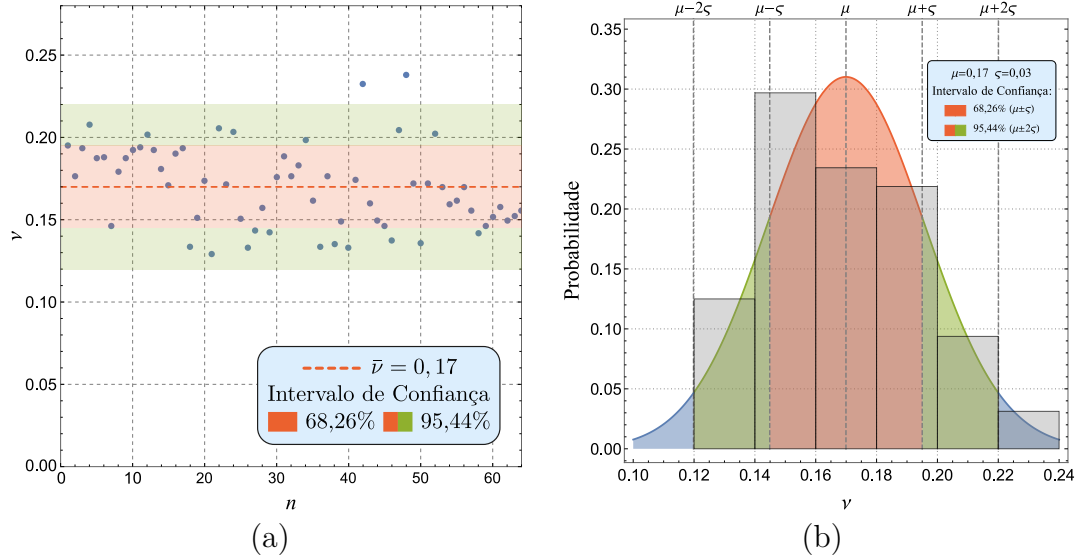


Figura 4.15: (a) Resultados de ν do DLC para cada área escolhida nas estruturas SS a partir da equação 4.18. Os pontos em azul correspondem a estruturas SS crescidas sobre áreas delimitadas por linhas litografadas em PMMA. A linha traquejada em vermelho corresponde à média da razão de Poisson, a faixa verde corresponde ao 68,26% dos dados e a faixa verde-vermelha corresponde 95,44% dos dados. (b) Histograma e ajuste Gaussiano dos dados apresentados na figura 4.15a.

4.5.4 Determinação dos parâmetros morfológicos das estruturas SS crescidas em filmes de DLC, para posterior determinação de seu módulo elástico

Os parâmetros morfológicos das estruturas SS a serem considerados serão os valores de δ e b já mencionados na figura 4.12. Foram realizados ajustes dos dados obtidos a partir de imagens de AFM utilizando o modelo para estruturas SS obtido pelas equações de FvK. Esse modelo está descrito no apêndice D onde a equação D.26 é utilizada para o referido ajuste e seja renumerada a seguir:

$$w(x) = \frac{\delta}{2} \left[1 + \cos\left(\frac{\pi x}{b}\right) \right]. \quad (4.19)$$

Foram realizados cerca de 60 ajustes em substrato de PMMA com linhas litografadas cujo distanciamento entre linha foi de $4 \mu\text{m}$, $6 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$. Para cada ajuste foram utilizados cerca de 700 dados experimentais obtidos em imagens de AFM (veja exemplo típico de ajuste na figura D.1a). Os valores médios de δ e b foram calculados para cada espaçamento de linha litografada e para cada uma das espessuras dos filmes de DLC estudados.

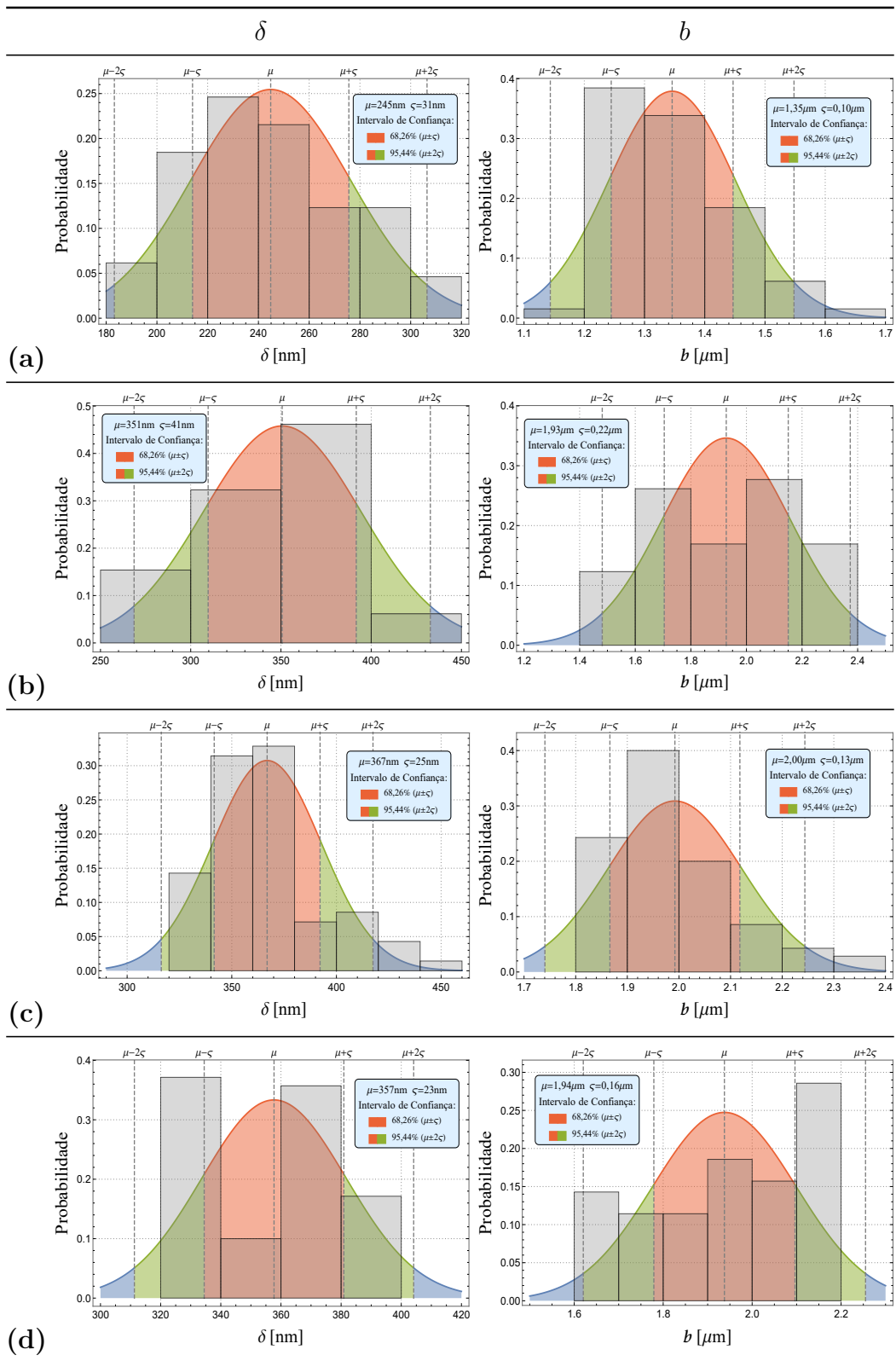


Tabela 4.6: Histogramas e ajustes de distribuição Gaussiana para os parâmetros morfológicos δ e b obtidos pela equação 4.19 para cada estrutura SS com espessura de filme de DLC de 52,2 nm crescida em substrato de PMMA litografado com espaçamento de linhas de: (a) 4 μm , (b) 6 μm , (c) 8 μm e (d) 10 μm

As tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os histogramas e respectivos ajustes de distribuição Gaussiana para os parâmetros morfológicos δ e b obtidos pelo modelo da equação 4.19 para cada estrutura SS com espessura de filme de DLC de 52,2 nm e 92,8 nm, respectivamente, crescidas em substrato de PMMA litografado com quatro espaçamento de linhas já mencionados de: 4 μm , 6 μm , 8 μm e 10 μm . Note-se que na tabela 4.7 não se apresentam resultados de δ e b para espaçamento entre linhas de 4 μm em filmes de DLC de 92.8 nm de espessura.

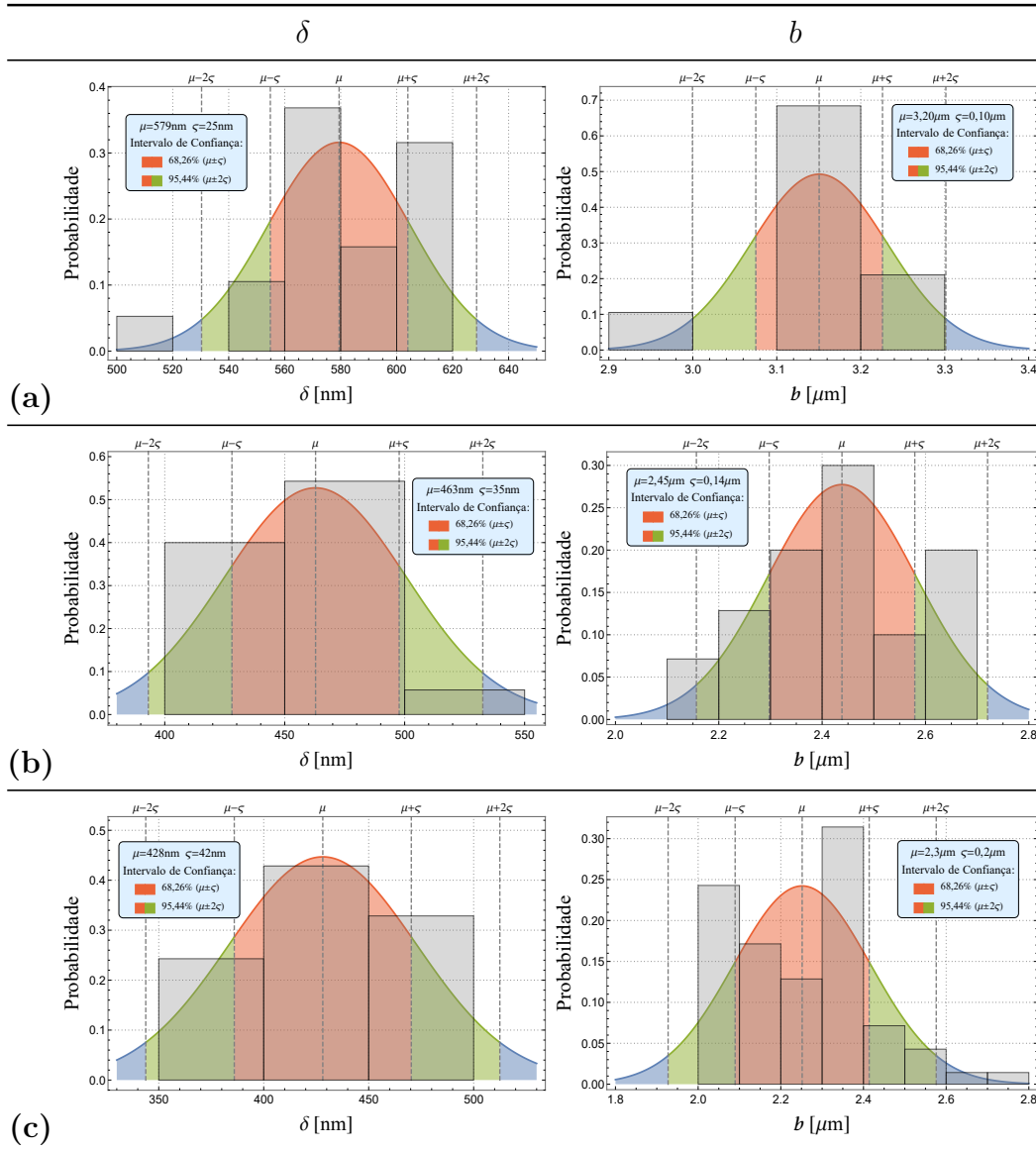


Tabela 4.7: Histogramas e ajustes de distribuição Gaussiana para os parâmetros morfológicos δ e b obtidos pela equação 4.19 para cada estrutura SS com espessura de filme de DLC de 92, nm crescida em substrato de PMMA litografado com espaçamento de linhas de: (a) 6 μm , (b) 8 μm e (c) 10 μm .

A razão disto foi que o filme apresentou delaminação completa já que as tensões de compressão desenvolvidas nele dependem não só das condições em que é depositado,

mas também da espessura do referido filme. A tabela 4.8 mostra um resumo dos resultados dos ajustes das distribuições Gaussianas contendo os valores médios e desvio padrão dos parâmetros morfológicos δ e b para filmes de DLC de espessura de 52,2 nm e 92,8 nm que serão utilizados na próxima seção.

Espessuras	52,2 nm				92,8 nm			
Parâmetros	δ [nm]	ς_δ [nm]	b [μm]	ς_b [μm]	δ [nm]	ς_δ [nm]	b [μm]	ς_b [μm]
(i)	245	31	1,35	0,10	---	---	---	---
(ii)	351	41	1,93	0,22	579	25	3,20	0,10
(iii)	367	25	2,00	0,13	463	35	2,45	0,14
(iv)	357	23	1,94	0,16	428	42	2,30	0,20

Tabela 4.8: Tabela de resultados dos valores médios de δ e b com os respectivos desvios padrões. Essas medidas foram obtidas em filmes de DLC depositados sobre substrato litografado com linhas de espaçamento: (i) 4, (ii) 6, (iii) 8, e (iv) 10 μm .

4.5.5 Propriedades mecânicas obtidas a partir da morfologia da estrutura SS e da tensão residual do filme de DLC

Para estimar as propriedades mecânicas do filme de DLC em estruturas SS, formadas por delaminação espontânea devido a tensões de compressão, foi utilizado o modelo apresentado no apêndice D. Esse modelo foi obtido utilizando as equações FvK aplicadas às estruturas SS, como já mencionado. Através deste modelo foi possível relacionar diferentes parâmetros morfológicos da estrutura com o seu estado de tensão residual e a deformação causada no filme por esse estado, dada pela equação D.33. A tensão residual, por sua vez, quando ultrapassa o limiar determinado pela tensão crítica (equação D.31) ocorre delaminação. A seguir renumeramos as equações D.33 e D.31 para 4.20 e 4.22. Será mostrado um resumo das equações mencionadas acima. Seja a tensão crítica de delaminação das estruturas SS dada por:

$$\sigma_c^{SS} = \frac{Eh^2\pi^2}{12(1-\nu^2)b^2} = \frac{E\eta^2\pi^2}{12(1-\nu^2)}; \quad (4.20)$$

em que E é o módulo elástico, h é a espessura do filme, ν é a razão de Poisson, b é a metade da largura da estrutura SS e $\eta = h/b$ é definida como a razão de aspecto do perfil da estrutura SS. A delaminação espontânea ocorrerá somente após a tensão residual no filme ter excedido o valor limiar determinado pela tensão crítica.^{17,157} Desta forma, consegue-se que:

$$\sigma_r^{SS} - \sigma_c^{SS} = \left(\frac{E}{1-\nu^2} \right) \epsilon_x^{SS}; \quad (4.21)$$

onde ϵ_x^{SS} é a deformação axial na direção x , ou seja:

$$\epsilon_x^{SS} = \frac{\pi^2 \delta^2}{16b^2} = \left(\frac{\pi \iota \eta}{4} \right)^2; \quad (4.22)$$

em que δ é a amplitude máxima da estrutura SS formada por delaminação espontânea e $\iota = \delta/h$. Assim, é possível deduzir uma expressão para o cálculo do módulo elástico que depende principalmente dos parâmetros morfológicos e do valor da tensão residual, deduzida pelo método de Stoney na seção 4.4. Assim:

$$E = \frac{48b^2(1 - \nu^2)\sigma_r^{SS}}{\pi^2(4h^2 + 3\delta^2)} = \frac{12(1 - \nu^2)\sigma_r^{SS}}{\pi^2\eta^2 \left(\frac{3}{4}\iota^2 + 1 \right)}. \quad (4.23)$$

Uma vez que já foram obtidas as medidas do valor médio da razão de Poisson (veja a seção 4.5.1) a média dos valores dos parâmetros morfológicos δ e b do modelo global (veja a seção 4.5.4) e a tensão residual, é possível obter o valor do módulo elástico dado pela equação 4.23. Outras grandezas de interesse que podem ser obtidas são o módulo de compressibilidade K , módulo cisalhamento G ¹⁵⁸ e energia de tenacidade interfacial por unidade de área Γ ¹⁵⁹ que são dadas por:

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)} = \frac{4b^2(1 - \nu^2)\sigma_r^{SS}}{3\pi^2(1 - 2\nu)(4h^2 + 3\delta^2)} = \frac{4(1 - \nu^2)\sigma_r^{SS}}{\pi^2\eta^2(1 - 2\nu) \left(\frac{3}{4}\iota^2 + 1 \right)}. \quad (4.24)$$

Nas análises realizadas por meio do modelo para estruturas SS, foi assumido que não há tensões de cisalhamento, porém, é possível encontrar essa grandeza indiretamente já que está relacionada com o módulo elástico e a razão de Poisson do material:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} = \frac{2b^2(1 - \nu)\sigma_r^{SS}}{\pi^2(4h^2 + 3\delta^2)} = \frac{6(1 - \nu)\sigma_r^{SS}}{\pi^2\eta^2 \left(\frac{3}{4}\iota^2 + 1 \right)}; \quad (4.25)$$

e a energia de tenacidade interfacial por unidade de área dada por Hutchinson e Zuo:¹⁵⁹

$$\frac{\Gamma_i^{SS}}{\Gamma_0^{SS}} = \left(1 - \frac{\sigma_c^{SS}}{\sigma_r^{SS}} \right) \left(1 + 3 \frac{\sigma_c^{SS}}{\sigma_r^{SS}} \right) = \left(1 - \frac{1}{\frac{3}{4}\iota^2 + 1} \right) \left(1 + \frac{3}{\frac{3}{4}\iota^2 + 1} \right); \quad (4.26)$$

onde foi usada a equação 4.23 reescrita tal que a razão entre tensão residual e tensão crítica pode ser dada através de parâmetros morfológicos: $\iota^2 = \frac{4}{3} \left(\frac{\sigma_r^{SS}}{\sigma_c^{SS}} - 1 \right)$; somado a isso $\Gamma_0^{SS} = \frac{h(1-\nu^2)(\sigma_r^{SS})^2}{2E}$ é definida como energia total de deformação por unidade de área armazenada no filme. Dessa forma, os resultados obtidos para as propriedades mecânicas do DLC são resumidas na tabela 4.9 para filmes de 52,2 nm de espessura e na tabela 4.10 para filmes de 92,8 nm de espessura. Os erros dos valores médios dos parâmetros de δ e b são dados a partir do desvio padrão dados na tabela 4.8. Os erros obtidos para o módulo elástico E nas tabelas 4.9 e 4.10 variaram entre 16 e 19%, o que é um erro relativamente grande. O cálculo desse erro foi obtido através de propagação, considerando os erros das grandezas envolvidas. Nesses cálculos, a grandeza que mais contribuiu para o erro foi a tensão residual. Dessa forma, considerando outros métodos possíveis para a determinação da tensão residual com menor erro pode levar a obtenção do módulo elástico com maior precisão.

Litografia	δ [nm]	b [μm]	δ/b	ϵ_x^{SS}	σ_c^{SS} [GPa]	σ_r^{SS} [GPa]	E [GPa]	K [GPa]	G [GPa]	Γ_i^{SS} [J/m^2]
4 [μm]	245 ± 4	$1,35 \pm 0,02$	0,18	$0,020 \pm 0,001$	$0,55 \pm 0,11$	$9,6 \pm 1,2$	433 ± 76	219 ± 44	185 ± 34	$5,6 \pm 2,6$
6 [μm]	351 ± 5	$1,93 \pm 0,03$	0,18	$0,020 \pm 0,001$	$0,28 \pm 0,10$	$9,6 \pm 1,2$	444 ± 82	224 ± 46	190 ± 36	$5,5 \pm 2,5$
8 [μm]	367 ± 3	$2,00 \pm 0,02$	0,18	$0,021 \pm 0,001$	$0,25 \pm 0,10$	$9,6 \pm 1,2$	437 ± 69	221 ± 37	187 ± 30	$5,6 \pm 2,3$
10 [μm]	357 ± 3	$1,94 \pm 0,02$	0,18	$0,021 \pm 0,001$	$0,27 \pm 0,10$	$9,6 \pm 1,2$	434 ± 70	219 ± 38	185 ± 31	$5,7 \pm 2,4$

Tabela 4.9: Tabela de resultados para estruturas SS formadas entre linhas litografadas, espaçadas de 4, 6, 8, 10 μm , e com uma espessura de filme de DLC de $(52,2 \pm 0,3)$ nm e $\nu = 0.17 \pm 0.01$. A coluna δ e b são a altura e a metade do valor da largura da estrutura SS, a coluna ϵ_x é a deformação axial para a estrutura SS calculada a partir da equação 4.22, E é o módulo elástico calculado a partir da equação 4.23, σ_c^{SS} é a tensão crítica de deformação dada pela equação 4.20. As colunas K , G e Γ_i são o módulo de compressibilidade, módulo de cisalhamento e energia de tenacidade interfacial por unidade de área dadas pelas equações 4.24, 4.25 e 4.26, respectivamente.

Litografia	δ [nm]	b [μm]	δ/b	ϵ_x^{SS}	σ_c^{SS} [GPa]	σ_r^{SS} [GPa]	E [GPa]	K [GPa]	G [GPa]	Γ_i^{SS} [J/m^2]
6 [μm]	579 ± 6	$3,20 \pm 0,03$	0,18	$0,020 \pm 0,002$	$0,34 \pm 0,10$	$10,2 \pm 1,4$	474 ± 83	240 ± 47	203 ± 37	$10,5 \pm 4,9$
8 [μm]	463 ± 5	$2,45 \pm 0,02$	0,19	$0,022 \pm 0,002$	$0,52 \pm 0,11$	$10,2 \pm 1,4$	427 ± 73	216 ± 42	182 ± 33	$12,0 \pm 5,6$
10 [μm]	428 ± 5	$2,30 \pm 0,03$	0,19	$0,021 \pm 0,002$	$0,60 \pm 0,14$	$10,2 \pm 1,4$	436 ± 81	220 ± 46	187 ± 36	$11,9 \pm 5,7$

Tabela 4.10: Tabela de resultados para estruturas SS formadas entre linhas litografadas, espaçadas de 6, 8, 10 μm , e com uma espessura de filme de DLC de $(92,8 \pm 1,3)$ nm e $\nu = 0.17 \pm 0.01$. A coluna δ e b são a altura e a metade do valor da largura da estrutura SS, a coluna ϵ_x é a deformação axial para a estrutura SS calculada a partir da equação 4.22, E é o módulo elástico calculado a partir da equação 4.23, σ_c^{SS} é a tensão crítica de deformação dada pela equação 4.20. As colunas K , G e Γ_i são o módulo de compressibilidade, módulo de cisalhamento e energia de tenacidade interfacial por unidade de área dadas pelas equações 4.24, 4.25 e 4.26, respectivamente.

4.6 Determinação das propriedades mecânicas do DLC em estruturas tipo *Telephone Cord* (TC)

Na seção anterior foram estudadas as propriedades mecânicas de filmes de DLC, depositado sobre PMMA litografado de diferentes espessuras, utilizando para tanto as próprias estruturas geradas por delaminação espontânea. Foi observado que as estruturas formadas foram de tipo SS que são estrutura bem conhecidas, mas que tem a característica de serem instáveis, isto é, são requeridas condições específicas para manter estas estruturas, dado que num contexto geral, estas estruturas evoluem em estruturas de maior estabilidade mecânica. Precisamente, uma das estruturas que se apresentam com maior frequência numa grande variedade de materiais, e em diferentes escalas, são as do tipo *Telephone Cord* (TC), como foi descrito na seção 2.1. Tais estruturas podem surgir inicialmente como uma estrutura SS que, posteriormente, evolui para uma estrutura do tipo TC ou pela desestabilização mecânica de uma estrutura SS na frente de delaminação na medida em que tal frente se desloca. Atualmente existe um grande interesse teórico e experimental no estudo das estruturas TC, porém, tal abordagem tem sido muito difícil dada a complexidade morfológica destas estruturas. Nesta seção é abordado este problema, efetuando um estudo similar ao feito para as estruturas SS, mas desenvolvendo modelos próprios para estruturas TC. A vantagem disto é que ao serem estruturas que se apresentam com maior frequência, espontaneidade e em diferentes escalas, não é necessário impor nenhum tipo de condições especiais, como no caso do substrato litografado no estudo baseado em estruturas SS, facilitando a obtenção experimental dessas estruturas para o estudo das propriedades mecânicas em filmes.

4.6.1 Identificação do acoplamento de Poisson em estruturas TC em filmes de DLC

Assim como observado nas estruturas SS, deformações do tipo anticlásticas foram observadas em áreas específicas em estruturas TC. Essas deformações também foram observadas em trabalhos anteriores¹⁴ por métodos de interferência óptica como mostrado nas figuras 4.16.

A figura 4.17 mostra um exemplo de curvas de níveis de uma estrutura TC obtida por AFM deste trabalho. Essa figura mostra e confirma que existem áreas específicas na estrutura TC que apresentam deformações anticlásticas (forma de sela), devido ao padrão das curvas de nível características deste tipo de morfologia e que está presente ao redor dos pontos vermelhos (ou pontos de sela) na figura 4.17. Tais morfologias ocorrem justamente nas regiões onde a estrutura TC apresenta sua maior simetria.

No caso das estruturas TC, fica evidente que há compressão (σ_x e σ_y) nas diferentes direções (tensão biaxial).^{8,58} A existência de uma geometria anticlástica novamente sugere que haja (baseado na figura 4.17 da direita) tensão de compressão na direção x e na direção y definindo um acoplamento entre elas. Dado que o fenômeno de delaminação é espontâneo, não há outras fontes de tensões de compressão no filme indicando que o único acoplamento possível entre essas tensões é o acoplamento de Poisson.

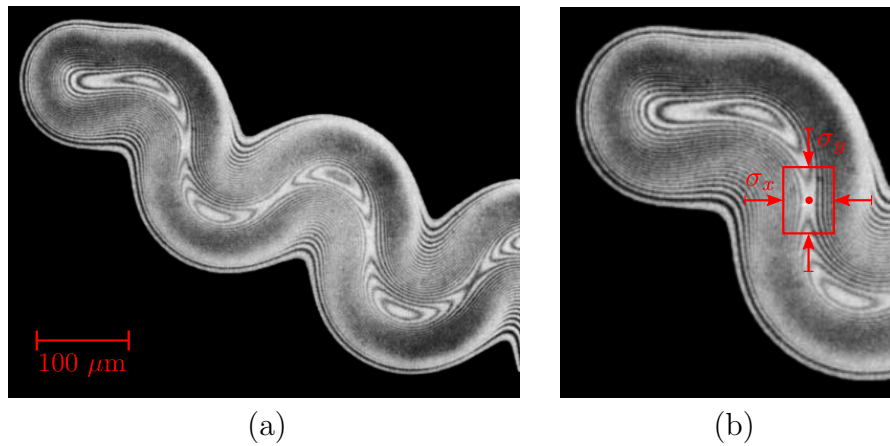


Figura 4.16: (a) Padrão de interferência óptica formada sobre uma estrutura TC quando iluminada por luz monocromática com comprimento de onda de 540 nm (b) Detalhe da mesma estrutura mostrando a área com deformação localmente anticlásticas (quadro em vermelho). As tensões σ_x e σ_y são assumidas como sendo tensões locais de compressão e o ponto central em vermelho indica o ponto de sela característico em deformações anticlásticas.¹⁴

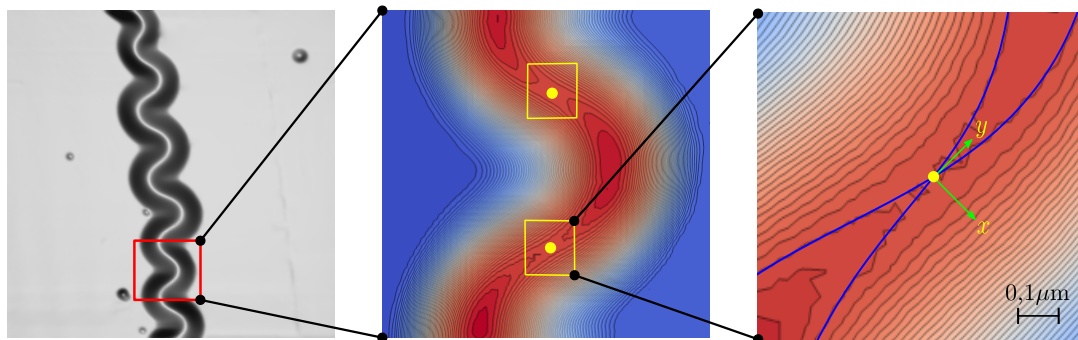


Figura 4.17: Imagem de AFM (centro) apresentando curvas de nível de uma estrutura TC obtida no Laboratório de Filmes Finos (LFF). Na figura se mostra claramente as regiões com estruturas anticlásticas locais e os pontos de sela em amarelo. Na figura à direita define um sistema de eixos principais (x,y) para discussão das tensões de compressão locais (veja texto).

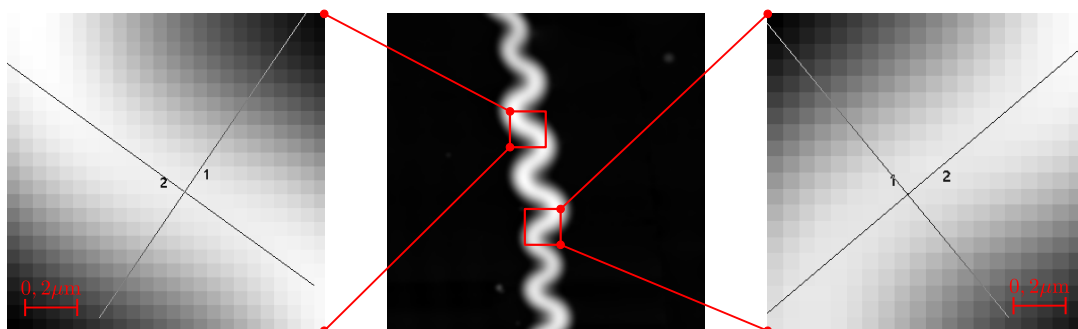


Figura 4.18: Medidas realizadas com o software *Gwyddion* em imagens de AFM deste trabalho identificando pontos de sela e eixos principais em diferentes áreas de uma estrutura TC (esquerda e direita).

Note que, neste caso as tensões de compressão σ_x e σ_y podem ser de grandezas comparáveis entre si, diferentemente das estruturas SS onde $\sigma_y \ll \sigma_x$. Baseado no que foi apresentado nesta seção, foi desenvolvido neste trabalho um modelo de deformação biaxial local para estrutura TC em torno desses pontos de sela, gerando uma morfologia anticlástica das estruturas do tipo TC. Esse modelo é deduzido na próxima seção.

4.6.2 Modelo de deformação biaxial local para estruturas TC e obtenção da razão de Poisson do filme de DLC

Fazendo uma inversão das equações de Hooke A.4 (apêndice A) se obtém que:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]; \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]; \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)].\end{aligned}\tag{4.27}$$

Assumindo que as deformações no filme são desprezíveis na direção z e que a razão de Poisson é um número pequeno, se estabelecem a seguintes hipóteses:

1. A razão de Poisson é pequena, mas ainda positiva: $0 < \nu \ll 1$.
2. As tensões no plano do filme não são nulas, são de compressão e comparáveis entre si: $\sigma_x \wedge \sigma_y \neq 0$.
3. A dimensão transversal do filme é considerada muito pequena quando comparada com suas outras dimensões podendo ser assumido que $\varepsilon_z = 0$ (hipótese de Kirchoff).

Das hipóteses anteriores se obtém que:

$$\begin{aligned}\sigma_z &= \nu(\sigma_x + \sigma_y) \Rightarrow \\ \varepsilon_x &\approx \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu\sigma_y]; \\ \varepsilon_y &\approx \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu\sigma_x];\end{aligned}\tag{4.28}$$

o que sugere que as deformações por deflexão obtidas sob as hipóteses anteriores são o resultado de acoplamentos entre as tensões locais (σ_x e σ_y) no plano do filme. Assumindo que as deformações causadas pela deflexão do filme são pequenas, e usando a equação B.4 (veja anexo B), os valores das deformações ficam relacionados aos raios de curvatura que adquire o filme em cada direção da seguinte forma:

$$\varepsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} = z \left(\frac{1}{R_x} - \nu \frac{1}{R_y} \right); \quad \varepsilon_y = \frac{\partial v}{\partial x} = z \left(\frac{1}{R_y} - \nu \frac{1}{R_x} \right); \quad \varepsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z} = 0; \tag{4.29}$$

em que u , v e w se referem aos deslocamentos em cada direção x , y e z em que o filme deflete, respectivamente. Sabemos que, pelas hipóteses cinemáticas de Love-Kirchhoff,

temos:¹⁶⁰

$$\begin{aligned} u &= -z \frac{\partial w}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{\partial w}{\partial x}; \\ v &= -z \frac{\partial w}{\partial y} \Rightarrow \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{\partial w}{\partial y}. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Se supõe também que não existem tensões de cisalhamento no plano do filme o que implica que:

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \Rightarrow \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{\partial v}{\partial x}. \quad (4.31)$$

Da primeira das equações de 4.29 se obtém que:

$$u = zx \left(\frac{1}{R_x} - \frac{\nu}{R_y} \right) + u_0; \quad (4.32)$$

em que u_0 é função apenas de y e z . Usando a primeira equação de 4.30 e a equação 4.31 se obtém que:

$$\begin{aligned} w &= -\frac{x^2}{2} \left(\frac{1}{R_x} - \frac{\nu}{R_y} \right) - x \frac{\partial u_0}{\partial z} + w_0; \\ v &= -x \frac{\partial u_0}{\partial y} + v_0; \end{aligned} \quad (4.33)$$

em que w_0 e v_0 são funções apenas de y e z . Substituindo as equações 4.33 na segunda e terceira equação de 4.29 as seguintes equações são obtidas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial z} &= -x \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2} + \frac{\partial w_0}{\partial z} = 0; \\ \frac{\partial v}{\partial y} &= -x \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} + \frac{\partial v_0}{\partial y} = z \left(\frac{1}{R_y} - \nu \frac{1}{R_x} \right); \end{aligned} \quad (4.34)$$

essas equações devem ser satisfeitas para qualquer valor de x ; portanto:

$$x \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2} = 0; \quad x \frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} = 0; \quad (4.35)$$

assim, as seguintes equações podem ser obtidas integrando 4.34:

$$w_0 = f_1(y); \quad v_0 = yz \left(\frac{1}{R_y} - \nu \frac{1}{R_x} \right) + f_2(z); \quad (4.36)$$

ao substituir 4.36 e 4.33 na segunda equação de 4.30, se encontra que:

$$-2x \frac{\partial^2 u_0}{\partial y \partial z} + y \left(\frac{1}{R_y} - \nu \frac{1}{R_x} \right) + \frac{\partial f_1}{\partial y} + \frac{\partial f_2}{\partial z} = 0; \quad (4.37)$$

observe que apenas o primeiro termo nesta equação depende de x , concluindo que é necessário ter:

$$\begin{aligned} -2x \frac{\partial^2 u_0}{\partial y \partial z} &= 0; \\ y \left(\frac{1}{R_y} - \nu \frac{1}{R_x} \right) + \frac{\partial f_1}{\partial y} &= -\frac{\partial f_2}{\partial z} = \alpha; \end{aligned} \quad (4.38)$$

obtendo, por separação de variáveis, que:

$$\begin{aligned} u_0(y, z) &= az + by + c; \\ f_1(y) &= -\frac{y^2}{2} \left(\frac{1}{R_y} - \nu \frac{1}{R_x} \right) + py + s; \\ f_2(z) &= -pz + q; \end{aligned} \quad (4.39)$$

onde a, b, c, p, q, s são constantes arbitrárias. Assim, expressões para os deslocamentos (deflexões em x, y e z) ficam como sendo:

$$\begin{aligned} w &= -\frac{x^2}{2} \left(\frac{1}{R_x} - \nu \frac{1}{R_y} \right) - ax - \frac{y^2}{2} \left(\frac{1}{R_y} - \nu \frac{1}{R_x} \right) + py + s; \\ v &= -nx + yz \left(\frac{1}{R_y} - \frac{\nu}{R_x} \right) - pz + s; \\ u &= xz \left(\frac{1}{R_x} - \frac{\nu}{R_y} \right) + az + by + c; \end{aligned} \quad (4.40)$$

observe que a equação para a deflexão na direção z (deslocamento w) pode ser reescrita completando ao quadrado, portanto:

$$w - w_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_x} - \frac{\nu}{R_y} \right) (x - x_0)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_y} - \frac{\nu}{R_x} \right) (y - y_0)^2; \quad (4.41)$$

em que: $w_0 = s + \frac{R_x R_y}{2} \left(\frac{a^2}{R_y - \nu R_x} - \frac{p^2}{R_x - \nu R_y} \right)$, $x_0 = -\frac{a R_x R_y}{R_y - \nu R_x}$ e $y_0 = \frac{p R_x R_y}{R_x - \nu R_y}$. Note que dependendo dos valores dos raios de curvatura e da razão de Poisson o modelo da equação 4.41 prediz que podem existir diferentes tipos de deformações (como mostrado nas figuras 4.19) que podem ser: monocásticas ou uniclásticas (figura 4.19a) que são superfícies caracterizadas por apenas curvar em uma direção, superfícies sinclásticas (figura 4.19b), que são aquelas cujas curvaturas principais tem a mesma orientação e superfícies anticlásticas (figura 4.19c), as quais tem curvaturas principais de orientação oposta. Note que as curvas de nível apresentadas nas figuras 4.17 e 4.18 são características de deformações anticlásticas. No entanto, devido à antisimetria das estruturas TC, as curvas de nível das figuras 4.19c e 4.17 à direita diferem quando nos distanciamos do ponto de sela. Assim, todas as medições foram feitas o mais próximo possível do entorno do ponto de sela, uma vez que se assume que próximo a este ponto a morfologia da superfície é o mais semelhante possível a uma forma de sela. Se assumirmos que a superfície no entorno é bem descrita pela equação 4.41, então é possível definir na superfície duas linhas paralelas ao plano do substrato, onde

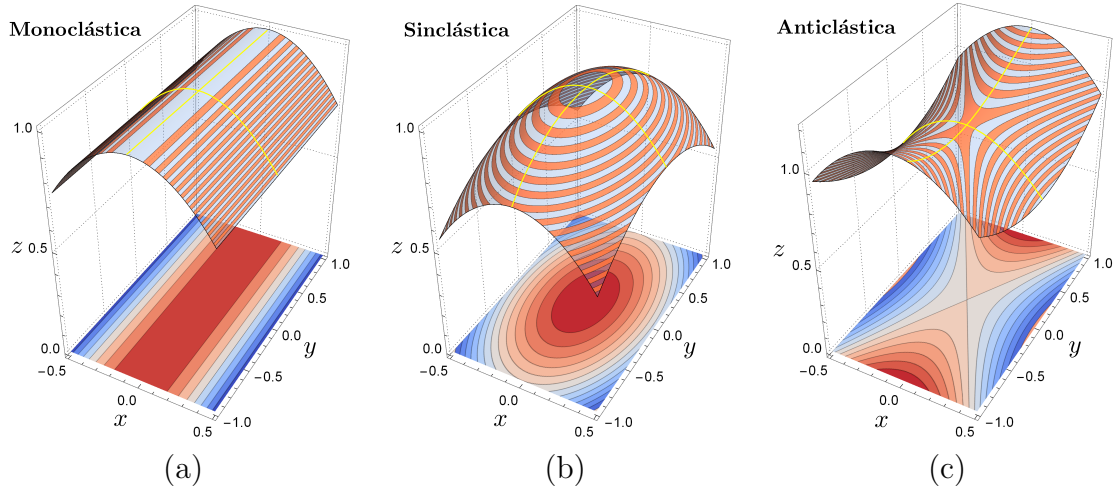


Figura 4.19: Diferentes tipos de deformações que podem adquirir um filme sob compressão biaxial: (a) monoclástica, (b) sinclástica e (c) anticlástica. A base de cada imagem mostra curvas de nível correspondente a cada tipo de deformação e as linhas em amarelo, em cada imagem, indicam os raios de curvaturas principais para cada tipo de deformação.

o filme de DLC é sustentado, sendo que essas duas linhas se cruzam precisamente no ponto de sela. Tais linhas são chamadas assíntotas e o ângulo entre elas é definido como ψ . A condição para encontrar tal ângulo é:

$$0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_x} - \frac{\nu}{R_y} \right) (x - x_0)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_y} - \frac{\nu}{R_x} \right) (y - y_0)^2; \quad (4.42)$$

de onde se obtém que:

$$\left(\frac{x - x_0}{y - y_0} \right)^2 = \left(\frac{\Delta x}{\Delta y} \right)^2 = \tan^2 \left(\frac{\psi}{2} \right) = - \left(\frac{\frac{1}{R_y} - \frac{\nu}{R_x}}{\frac{1}{R_x} - \frac{\nu}{R_y}} \right); \quad (4.43)$$

note que o valor de ν pode ser obtido a partir da equação 4.43, portanto:

$$\nu = \frac{\frac{R_x}{R_y} + \tan^2 \left(\frac{\psi}{2} \right)}{1 + \frac{R_x}{R_y} \tan^2 \left(\frac{\psi}{2} \right)}; \quad (4.44)$$

Como no caso das estruturas SS o modelo local dado pela equação 4.41 poderia ser ajustado para determinar os raios de curvatura nas áreas de interesse de cada estrutura TC, porém, foi usada a ferramenta de software *Gwyddion* que permite medir diretamente os raios de curvatura em cada eixo principal em torno do ponto de sela o que simplifica os referidos cálculos. Os dados de entrada para a utilização do software *Gwyddion* foram áreas específicas em imagens de AFM de estruturas TC obtida neste trabalho. O software *Gwyddion* calcula automaticamente a intersecção dos eixos principais sendo essa intersecção a posição do ponto de sela. Utilizando o software referido podem ser medidas as diferentes curvaturas de cada área de interesse em que se apresenta uma deformação anticlástica local em cada trecho da estrutura TC conforme prediz o modelo dado pela equação 4.41. Um exemplo da

utilização do software *Gwyddion* analisando uma área de estrutura TC contendo morfologias anticlásticas e dado na figura 4.18.

O ângulo entre as assíntotas é obtido graficamente, como mostrado nas figuras 4.20. Para esse processo, foram obtidas curvas de nível de cada área de interesse nas estruturas TC e posteriormente foram escolhidas as curvas de nível que estejam mais próximas do ponto de sela para. Essas curvas de nível foram traçadas manualmente (linhas azuis na figura 4.20) para, posteriormente, medir o ângulo entre elas. Assim

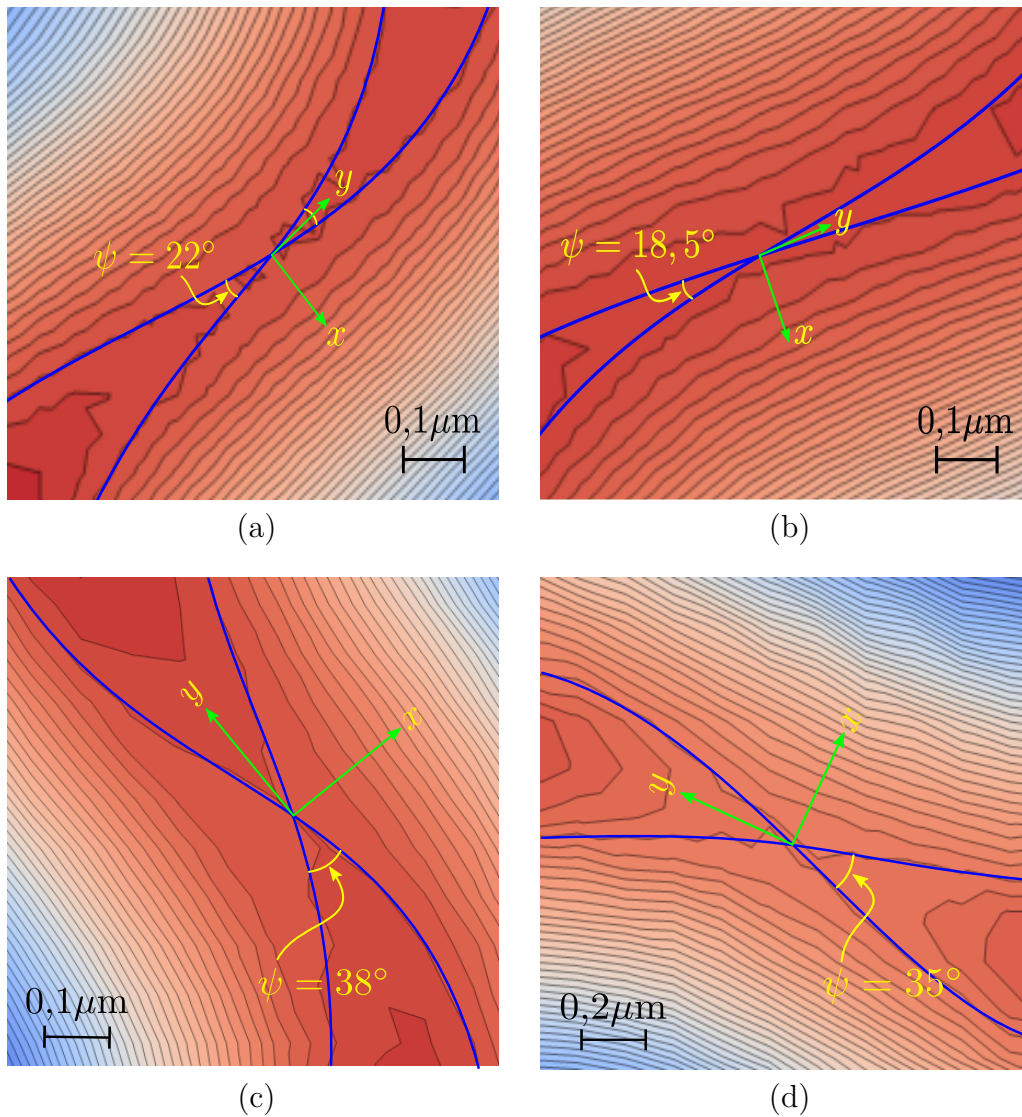


Figura 4.20: Curvas de nível de morfologia anticlástica obtidas em estruturas TC onde foram traçadas manualmente as linhas azuis para medidas do ângulo entre elas.

foi obtida a tabela 4.11 que resume os cálculos. Utilizando a equação 4.44 obtivemos a razão de Poisson e o próprio valor de ν . A figura 4.21 apresenta o histograma e o ajuste da distribuição Gaussiana da razão de Poisson com seu respectivo desvio padrão, de onde foi obtido o erro da média de ν . O valor da razão de Poisson obtido foi $\nu = 0,17 \pm 0,01$.

R_x [μm]	R_y [μm]	ψ [$^\circ$]	ψ [rad]	$\tan^2(\psi/2)$	ν
1,315	14,54	24,40	0,43	0,047	0,14
1,465	12,41	27,96	0,49	0,062	0,18
1,578	14,49	22,00	0,38	0,038	0,15
1,528	14,33	28,00	0,49	0,062	0,17
1,706	14,66	18,54	0,32	0,027	0,14
1,643	13,05	36,66	0,64	0,110	0,24
1,442	13,24	23,36	0,41	0,043	0,15
1,812	17,38	23,72	0,41	0,044	0,15
1,388	13,93	27,74	0,48	0,061	0,16
1,245	15,99	38,03	0,66	0,119	0,20
1,661	16,07	27,80	0,49	0,061	0,16
1,919	16,07	27,48	0,48	0,060	0,18
1,779	16,08	27,69	0,48	0,061	0,17
2,091	14,78	29,21	0,51	0,068	0,21
2,168	20,17	26,63	0,46	0,056	0,16
2,502	17,72	26,89	0,47	0,057	0,20
2,498	17,73	16,64	0,29	0,021	0,16
2,042	17,11	27,00	0,47	0,058	0,18
1,802	18,91	35,00	0,61	0,099	0,19
1,540	17,36	33,35	0,58	0,090	0,18
1,967	26,41	34,73	0,61	0,098	0,17
2,471	25,78	23,51	0,41	0,043	0,14
1,905	23,89	33,34	0,58	0,090	0,17
2,320	29,19	34,00	0,59	0,093	0,17
1,824	17,55	28,07	0,49	0,065	0,17

Tabela 4.11: Tabela de resultados obtidos através da equação 4.44 para o cálculo da razão de Poisson (ν) usando os valores medidos de curvaturas e ângulos entre curvas de nível próximas ao ponto de sela.

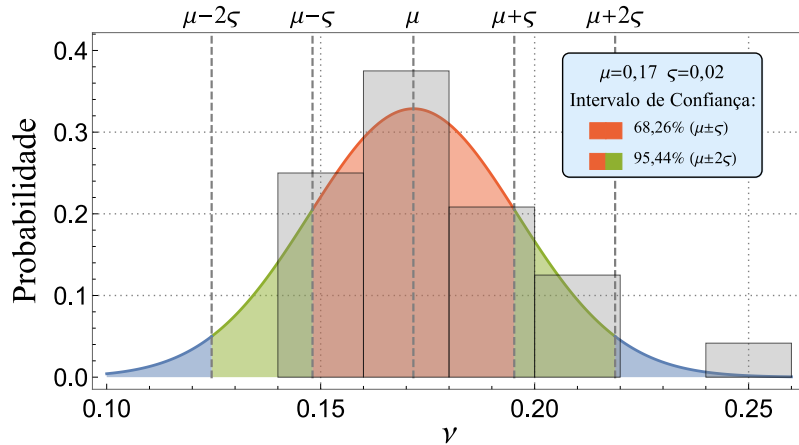


Figura 4.21: Histograma e o ajuste da distribuição Gaussiana da razão de Poisson com seu respectivo desvio padrão, de onde foi obtido o erro da média de ν . O valor da razão de Poisson obtido foi $\bar{\nu} = 0,17 \pm 0,01$.

4.7 Modelo desenvolvido para determinação das propriedades mecânicas a partir de estruturas *Telephone Cord* (TC)

Similarmente como feito para estruturas SS de DLC sobre substrato de PMMA, foram estudadas as propriedades mecânicas em estruturas formadas por delaminação espontânea de DLC sobre substrato de silício. As estruturas formadas são do tipo TC, porém, para esse objetivo foi necessário desenvolver um modelo, neste trabalho, a partir das teorias Föppl - von Kármán (FvK) e *Homotopy Analysis Method* (HAM) como relatado na seção 4.7.1 a seguir.

4.7.1 Modelo axissimétrico para as estruturas TC

4.7.1.1 Forma axissimétrica das equações FvK:

A figura 4.22 representa a geometria do problema axissimétrico, onde a região central de raio ϱ , cujo valor é considerado muito pequeno, se mantém presa ao substrato assim como a linha de raio R ($\partial\Omega$).

As equações FvK em forma axissimétrica são obtidas trocando as coordenadas cartesianas (x,y) por coordenadas polares (r,θ) e assumindo que não há deformação quando θ varia, isto é, as equações D.1 e D.2, veja apêndice D, depois das transformações de coordenadas ficam como sendo as equações 4.45 e 4.46 em que: $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ e $\theta = \arctan(y/x)$.⁴¹

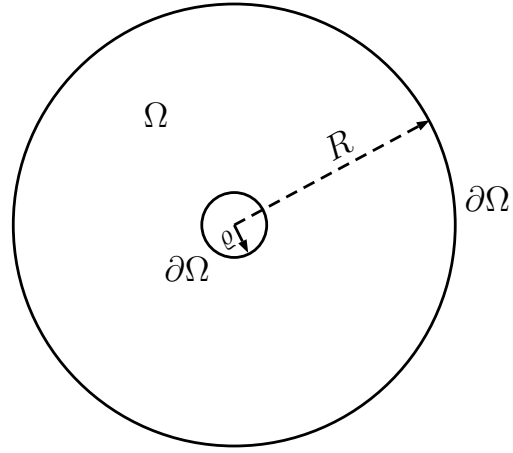


Figura 4.22: Representação geométrica para o problema axissimétrico.

$$\frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w(r)}{\partial r} \right) \right) \right) \right] + \frac{h}{\mathfrak{D}} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \frac{\partial w(r)}{\partial r} \right) - \frac{P(r)}{\mathfrak{D}} = 0; \quad (4.45)$$

$$\frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right) \right) \right) \right] + E \left(\frac{\partial w(r)}{\partial r} \frac{\partial^2 w(r)}{\partial r^2} \right) = 0; \quad (4.46)$$

onde w é deslocamento do filme na direção perpendicular ao plano do substrato, $\varphi(r)$ é a função de tensão de Airy, h é espessura do filme, E seu módulo elástico, $\mathfrak{D} = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$ a rigidez flexural ou cilíndrica do filme, ν sua razão de Poisson e $P(r)$ é considerada como sendo uma força atuando numa área circular muito pequena definida pelo raio ϱ (veja figura 4.22). As condições de contorno são:

$$C.C. = \begin{cases} w(\varrho \rightarrow 0) = 0; & w(R) = 0; & \partial_r w(\varrho \rightarrow 0) = 0; & \partial_r w(R) = 0; \\ \varphi(\varrho \rightarrow 0) = 0; & \varphi(R) = 0; & \partial_r \varphi(\varrho \rightarrow 0) = 0; & \partial_r \varphi(R) = 0; \end{cases} \quad (4.47)$$

ou considerando o problema radial em sua forma adimensional tem-se que:

$$\frac{1}{\tilde{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial w(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}} \right) \right) \right) + \frac{h}{\mathfrak{D}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{\partial \varphi(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}} \frac{\partial w(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}} \right) \right] - R^4 Q(\tilde{r}) = 0; \quad (4.48)$$

$$\frac{1}{\tilde{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \varphi(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}} \right) \right) \right) + E \left(\frac{\partial w(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}} \frac{\partial^2 w(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}^2} \right) \right] = 0; \quad (4.49)$$

onde $\tilde{r} = \frac{r}{R}$ e $Q(\tilde{r}) = P(\tilde{r})/\mathfrak{D}$. Seja $\tilde{\varrho} = \varrho/R$, a forma adimensional das condições de contorno são:

$$C.C. = \begin{cases} w(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & w(1) = 0; & \partial_{\tilde{r}} w(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \partial_{\tilde{r}} w(1) = 0; \\ \varphi(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \varphi(1) = 0; & \partial_{\tilde{r}} \varphi(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \partial_{\tilde{r}} \varphi(1) = 0; \end{cases} \quad (4.50)$$

4.7.1.2 Modelo radial para estruturas tipo TC:

Se supõe que as estruturas TC podem ter uma simetria aproximadamente radial dentro de certa faixa de varredura angular. Assim, se assume que é possível aproximar essa estrutura, partindo de uma estrutura circular, como mostrada na figura 4.22, sendo pressionada em centro com uma carga constante P , perpendicular à superfície do substrato. Na figura 4.23 são apresentados vários perfis de uma estrutura TC típica. Pode se notar que os perfis 1 e 2 não são muito diferentes para um deslocamento angular de aproximadamente 10° . Os perfis 3 e 4 são referentes a deslocamentos angulares de 20° e 30° em relação ao perfil 1. A figura 4.23b mostra claramente que os perfis de 1 a 4 apresentam mudanças é muito mais drástica no sentido radial do que angular. Dessa forma, dentro de certa varredura angular, é possível, aproximar

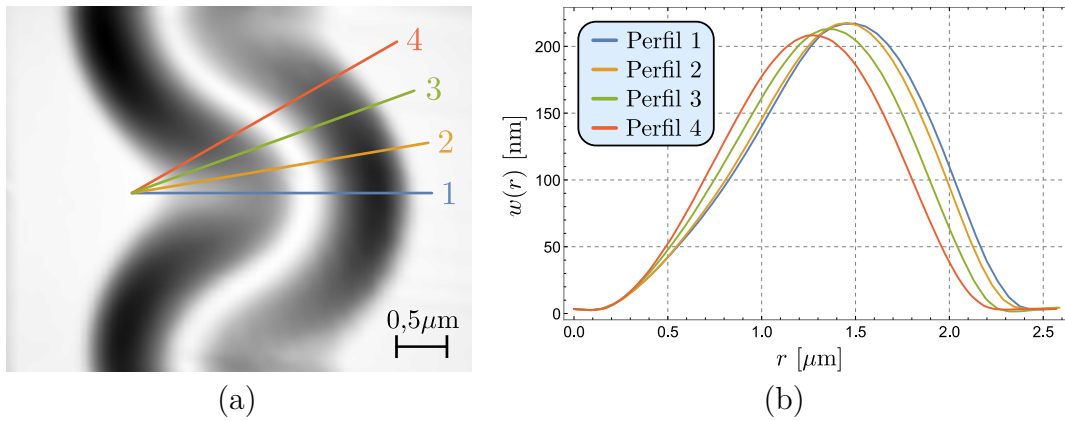


Figura 4.23: (a) Micrografia por AFM de uma região de uma estrutura tipo TC. (b) Comparação entre diferentes perfis (1,2,3,4) apresentados na figura (a).

a estrutura TC como sendo uma estrutura com simetria angular pressionada pelo seu centro como mostrado na figura 4.24:

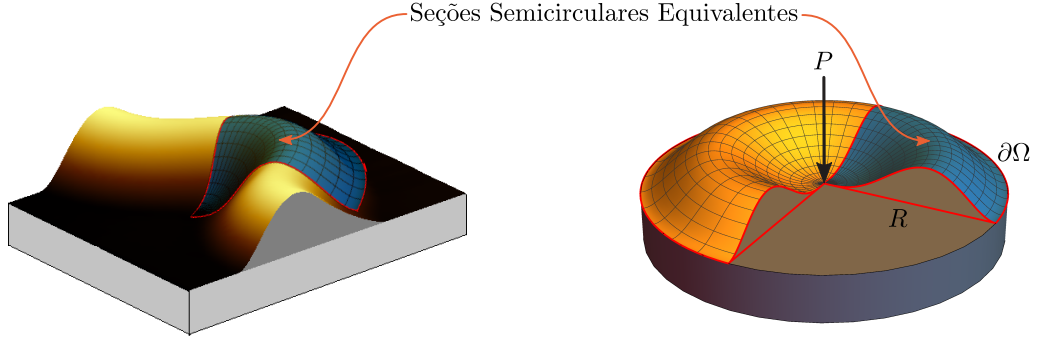


Figura 4.24: A imagem da esquerda apresenta micrografia de AFM de uma região de uma estrutura tipo TC. Sobre ela é definida uma seção de sua superfície que pode ser associada diretamente a uma geometria axissimétrica como apresentada na imagem da direita.

4.7.1.3 Obtenção da equação para validação experimental do modelo axissimétrico para estruturas TC

O método *Homotopy Analysis Method* (HAM) é um método similar ao método de perturbações para encontrar soluções de equações diferenciais parciais não lineares. Este método parte do princípio em que todo sistema de equações diferenciais parciais não lineares pode ser representado como um conjunto infinito de sistemas de equações diferenciais parciais lineares, que apresentam maior facilidade de resolução. A diferença do método de perturbações, HAM é um método de expansão em série que não depende diretamente de parâmetros físicos pequenos ou grandes. Portanto, é aplicável não apenas para *soft problems*, mas também *hard problems* (problemas fortemente não lineares), como o caso das equações FvK, indo além de algumas das limitações inerentes aos métodos de perturbação padrão. É um método unificado que permite uma rápida convergência em poucos passos permitindo uma grande flexibilidade na maneira como são apresentadas as soluções. Este método será usado para encontrar a solução com alguma ordem de aproximação desejada das equações FvK em sua forma axissimétrica. Se definem as equações homotópicas como sendo:

$$\begin{aligned} H(W,p) &= (1-p)L[W(\tilde{r};p) - w_0(\tilde{r})] - cpN[W(\tilde{r};p)]; \\ H(\Phi,p) &= (1-p)L[\Phi(\tilde{r};p) - \Phi_0(\tilde{r})] - cpN[\Phi(\tilde{r};p)]; \end{aligned} \quad (4.51)$$

onde:

$$\begin{aligned} L[W(\tilde{r};p)] &= \frac{1}{\tilde{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial W(\tilde{r};p)}{\partial \tilde{r}} \right) \right) \right) \right]; \\ L[\Phi(\tilde{r};p)] &= \frac{1}{\tilde{r}} \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{1}{\tilde{r}} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\tilde{r} \frac{\partial \Phi(\tilde{r};p)}{\partial \tilde{r}} \right) \right) \right) \right]; \end{aligned} \quad (4.52)$$

onde $N[W(\tilde{r};p)]$, $N[\Phi(\tilde{r};p)]$ sendo as equações completas 4.48 e 4.49, mas avaliadas em $W(\tilde{r};p)$ e $\Phi(\tilde{r};p)$. As estimativas iniciais das funções w_0 e φ_0 podem ser arbitrárias, porém, uma boa estimativa inicial ajuda a uma rápida convergência do método. Um critério para a estimativa de w_0 foi considerar uma combinação de soluções para o problema axissimétrico para uma placa de fina espessura sob pequenas defleções ($L[w(\tilde{r})] - Q = 0$ com Q sendo constante) e condições de contorno de Dirichlet e

Neumann nulas.¹⁶¹ Assim, as aproximações de ordem zero foram tomadas como sendo: $w_0(\tilde{r}) = a\tilde{r}^2(1 - \tilde{r}^2)^2$ e $\varphi_0(\tilde{r}) = 0$. Se $H[W,p] = 0$ e $H[\Phi,p] = 0$ está-se resolvendo o problema trivial quando $p = 0$: $L[W(\tilde{r};0)] = L[\Phi(\tilde{r};0)] = 0$. Na medida em que o parâmetro embebido p é incrementado monotonicamente para 1, se passa de resolver o problema trivial para resolver o problema original: $N[w(\tilde{r})] = N[\varphi(\tilde{r})] = 0$, dito de outra maneira, se passa de deformar a solução trivial continuamente até atingir a solução do problema original. Suponha que se pode expandir $W(\tilde{r};p)$ e $\Phi(\tilde{r};p)$ em termos do parâmetro p e de certas funções base $\vartheta(\tilde{r})$ e $\mu(\tilde{r})$ da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} W(\tilde{r};p) &= \sum_{n=0}^{\infty} p^n \vartheta_n(\tilde{r}); \\ \Phi(\tilde{r};p) &= \sum_{n=0}^{\infty} p^n \mu_n(\tilde{r}); \end{aligned} \quad (4.53)$$

nota-se que quando $p \rightarrow 1$ as soluções exatas do problema original se expressam apenas como combinações lineares das funções $\vartheta(\tilde{r})$ e $\mu(\tilde{r})$, isto é:

$$\begin{aligned} w(\tilde{r}) &= \lim_{p \rightarrow 1} W(\tilde{r};p) = \lim_{p \rightarrow 1} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} p^n \vartheta_n(\tilde{r}) \right\}; \\ \varphi(\tilde{r}) &= \lim_{p \rightarrow 1} \Phi(\tilde{r};p) = \lim_{p \rightarrow 1} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} p^n \mu_n(\tilde{r}) \right\}; \end{aligned} \quad (4.54)$$

colocando $W(\tilde{r};p)$ e $\Phi(\tilde{r};p)$ e suas derivadas pelas suas correspondentes expansões em $H[W,p] = 0$ e $H[\Phi,p] = 0$ e agrupando termos correspondentes às potências de p , obtém-se o seguinte conjunto de equações diferenciais acopladas a serem resolvidas:

$$\begin{aligned} p^0 : \\ &L[\vartheta_0(\tilde{r})] - L[w_0(\tilde{r})] = 0; \\ &L[\mu_0(\tilde{r})] - L[\varphi_0(\tilde{r})] = 0; \\ C.C. &= \begin{cases} \vartheta_0(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \vartheta_0(1) = 0; & \partial_{\tilde{r}}\vartheta_0(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \partial_{\tilde{r}}\vartheta_0(1) = 0; \\ \mu_0(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \mu_0(1) = 0; & \partial_{\tilde{r}}\mu_0(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \partial_{\tilde{r}}\mu_0(1) = 0; \end{cases} \\ p^1 : \\ &L[\vartheta_1(\tilde{r})] + \frac{h}{\tilde{r}D} \frac{\partial}{\partial \tilde{r}} \left(\frac{\partial \mu_0(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}} \frac{\partial \vartheta_0(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}} \right) - cL[w_0(r)] + cR^4 Q(\tilde{r}) = 0; \\ &L[\mu_1(\tilde{r})] + \frac{cE}{\tilde{r}} \left(\frac{\partial \vartheta_0(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}} \frac{\partial^2 \vartheta_0(\tilde{r})}{\partial \tilde{r}^2} \right) = 0; \\ C.C. &= \begin{cases} \vartheta_1(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \vartheta_1(1) = 0; & \partial_{\tilde{r}}\vartheta_1(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \partial_{\tilde{r}}\vartheta_1(1) = 0; \\ \mu_1(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \mu_1(1) = 0; & \partial_{\tilde{r}}\mu_1(\tilde{\varrho} \rightarrow 0) = 0; & \partial_{\tilde{r}}\mu_1(1) = 0; \end{cases} \end{aligned} \quad (4.55)$$

e assim sucessivamente. Nota-se que deve resolver-se o primeiro conjunto de equações para obter as funções de aproximação de ordem zero que serão usadas no segundo conjunto de equações para as aproximações de primeira ordem. Assim, as aproximações de ordem zero, junto com as condições de contorno, resultam como

sendo:

$$\begin{aligned}\vartheta_0(\tilde{r}) &= w_0(\tilde{r}) = a\tilde{r}^2 (1 - \tilde{r}^2)^2; \\ \mu_0(\tilde{r}) &= 0;\end{aligned}\tag{4.56}$$

Supondo $P(r) = P$ seja uma carga (força por unidade de área) constante, isso implica que $Q(\tilde{r}) = Q$ é também uma carga constante atuando numa área circular efetiva centrada em $\tilde{r} = 0$ muito pequena, definida pelo raio ϱ , como mostrado na figura 4.22. Assim, para o conjunto de equações de primeira ordem de aproximação, junto com as condições de contorno, obtém-se que:

$$\begin{aligned}\vartheta_1(\tilde{r}) &= c\tilde{r}^2 \left\{ a(1 - \tilde{r}^2)^2 + \frac{QR^4}{64} [(1 + 2 \ln |\tilde{r}|) - \tilde{r}^2] \right\}; \\ \mu_1(\tilde{r}) &= \frac{\tilde{r}^2}{2} \left\{ C_1 + \frac{C_2}{2} \log |\tilde{r}| - \frac{ca^2\tilde{r}^2 E}{3600} f(\tilde{r}) \right\};\end{aligned}\tag{4.57}$$

com $f(\tilde{r}) = 90\tilde{r}^8 - 432R^2\tilde{r}^6 + 825R^4\tilde{r}^4 - 800R^6\tilde{r}^2 + 450R^8$. Assim, fazendo uso da expansão 4.54, o modelo para $w(r)$ até primeira ordem de aproximação fica como sendo:

$$w(r) \approx \left(\frac{r}{R}\right)^2 \left\{ A \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \right]^2 + B \left[\left(1 + 2 \ln \left|\frac{r}{R}\right|\right) - \left(\frac{r}{R}\right)^2 \right] \right\};\tag{4.58}$$

em que $A = a(1 - c)$ e $B = cPR^4/64$. A expressão para $\varphi(r)$ até primeira ordem de aproximação fica como sendo:

$$\varphi(r) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R}\right)^2 \left\{ C_1 + \frac{1}{2}C_2 \log \left|\frac{r}{R}\right| - \frac{ca^2 E}{3600} \left(\frac{r}{R}\right)^2 f(r) \right\};\tag{4.59}$$

com $f(r) = 90 \left(\frac{r}{R}\right)^8 - 432R^2 \left(\frac{r}{R}\right)^6 + 825R^4 \left(\frac{r}{R}\right)^4 - 800R^6 \left(\frac{r}{R}\right)^2 + 450R^8$ e constantes iguais a:

$$\begin{aligned}C_1 &= \frac{ca^2 E}{3600} \left[(5R^2 (9R^4 - 160R^2 + 165) - 432) R^2 + 90 \right]; \\ C_2 &= \frac{ca^2 E}{900} \left[(25R^2 (18R^4 - 64R^2 + 99) - 1728) R^2 + 450 \right].\end{aligned}$$

A equação 4.58 será utilizada para validação do modelo axissimétrico para estruturas TC que será feito na próxima seção.

4.7.2 Validação do modelo axissimétrico para estruturas TC

As figuras 4.25 apresenta os ajustes dos perfis obtidos experimentalmente por AFM utilizando a equação 4.58 do modelo axissimétrico para estruturas TC. Como já mencionado, as imagens de AFM foram obtidas de estruturas TC crescidas por delaminação espontânea sobre silício. Para avaliação dos ajustes foram calculados os valores do coeficiente de determinação ajustado (R^2) gerando valores entre

0,998 – 0,999, o que mostra o excelente ajuste do modelo aos dados experimentais, validando o referido modelo. A seguir, serão deduzidas as equações para obtenção das

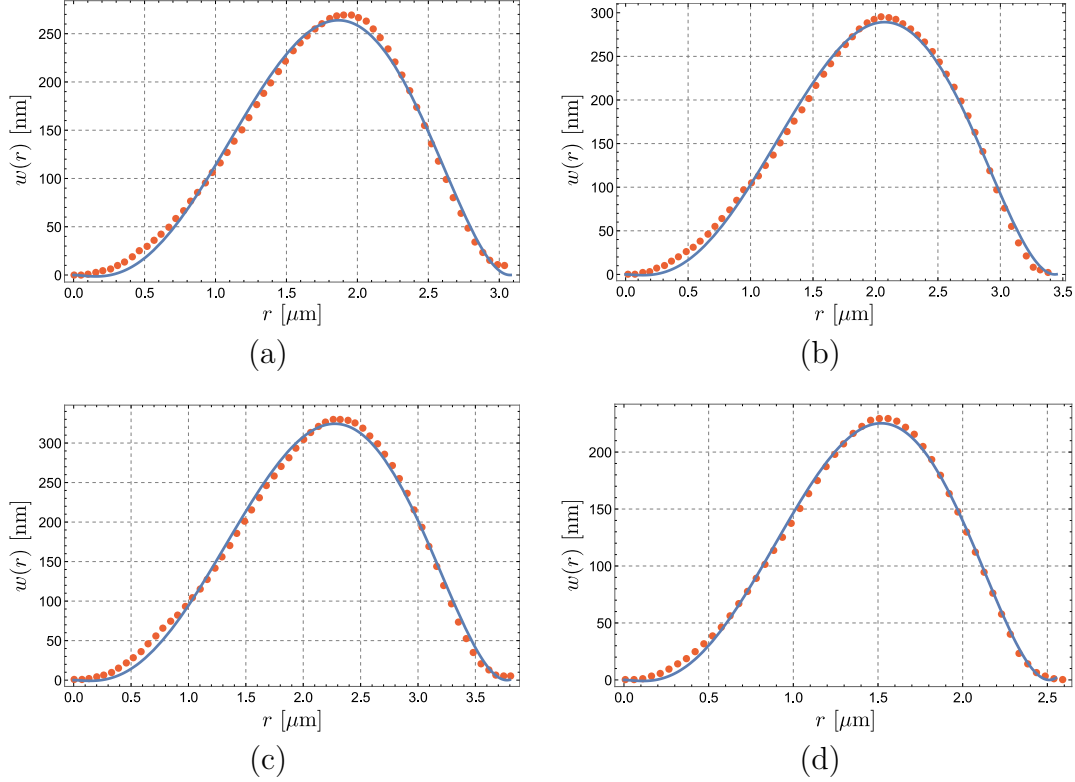


Figura 4.25: Quatro exemplos de ajustes dos perfis obtidos experimentalmente por AFM utilizando a equação 4.58 do modelo axissimétrico de estruturas TC.

propriedades mecânicas do filme a partir do modelo de axissimétrico para estruturas TC.

Consideremos o comprimento médio L do perfil de seções transversais de uma estrutura TC definida pelo modelo representado pela equação 4.58, entre $r = 0$ e $r = R$. Note que R é o parâmetro mostrado na figura 4.24 e que L é o comprimento das curvas da figura 4.25, Assim:

$$L = \int_0^R \left[1 + \left(\frac{dw(x)}{dr} \right)^2 \right]^{1/2} dr \approx R + \frac{16(1260A^2 - 2244AB + 1463B^2)}{363825R}; \quad (4.60)$$

onde A e B são amplitudes com unidades de comprimento dado pelo ajuste da equação 4.58 determinada a partir do modelo axissimétrico para estruturas TC. A corresponde à amplitude na aproximação de ordem zero na equação 4.58 e B corresponde à amplitude da correção de primeira ordem na referida equação.

Podemos ainda definir a grandeza ϵ_r^{TC}

$$\epsilon_r^{TC} = \frac{L - R}{R} = \frac{16(1260A^2 - 2244AB + 1463B^2)}{363825R^2}; \quad (4.61)$$

Consideraremos que a tensão crítica de delaminação para estruturas TC é igual à já utilizada para estruturas SS (equação 4.20) desde que toda estrutura TC evolui inicialmente como sendo uma estrutura SS (veja seção 2.1 do capítulo 2). Assim, por analogia, se estabelece que $2b$ (referente à estrutura SS) será tomado como R (dado na figura 4.24), obtendo que a tensão crítica de delaminação para estruturas TC pode ser escrito como:

$$\sigma_c^{TC} = \frac{Eh^2\pi^2}{3(1-\nu^2)R^2}; \quad (4.62)$$

Como já utilizado para estrutura SS (equação 4.21), podemos escrever:

$$\sigma_r^{TC} - \sigma_c^{TC} = \left(\frac{E}{1-\nu^2} \right) \epsilon_r^{TC}; \quad (4.63)$$

o que significa que a delaminação espontânea ocorrerá apenas depois que a tensão residual do filme exceda o valor limiar definido pela tensão crítica de delaminação. Assim, substituindo a equação 4.62 na equação 4.63, temos:

$$E = \frac{3R^2\sigma_r^{TC}(1-\nu^2)}{h^2\pi^2 + 3R^2\epsilon_r^{TC}}. \quad (4.64)$$

Outras grandezas de interesse que podem ser derivadas das grandezas já determinadas através do modelo axissimétrico para estruturas TC são o módulo de compressibilidade:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)}; \quad (4.65)$$

e o módulo de cisalhamento:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}. \quad (4.66)$$

Usando como referência o trabalho de Hutchinson e Zuo,¹⁵⁹ pode-se calcular uma expressão para a energia de tenacidade interfacial por unidade de área para estruturas TC, considerando o substrato como sendo de espessura infinita obtendo que:

$$\Gamma_i = \frac{(1-\nu^2)}{2Eh^3} [12M^2 + h^4(\sigma_r - \sigma_c)^2]; \quad (4.67)$$

onde M é dado por:

$$M = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)} \left[\frac{\partial^2 w}{\partial r^2} \right]_{r=R}; \quad (4.68)$$

onde w é dado pela equação 4.58; sendo M o momento fletor do perfil da estrutura TC em $r = R$. Obtendo então:

$$M = \frac{Eh^3(2A - B)}{3R^2(1-\nu^2)}. \quad (4.69)$$

Podemos reescrever algebricamente a equação 4.67 para chegar num formato de

maior interesse. Assim a equação 4.69 pode ser escrita como:

$$M = \sigma_c^{TC} h^2 \alpha \sqrt{\frac{3\epsilon_r^{TC} R^2}{h^2 \pi^2}}; \quad (4.70)$$

onde $\alpha = \frac{2A-B}{\pi\sqrt{3\epsilon_r^{TC} R}}$. Note que a equação 4.63 também pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{\sigma_r^{TC}}{\sigma_c^{TC}} - 1 = \frac{3\epsilon_r^{TC} R^2}{h^2 \pi^2}. \quad (4.71)$$

Então, usando as equações 4.70 e 4.71, o momento fletor M pode ser expresso como sendo:

$$M = \sigma_c^{TC} h^2 \alpha \sqrt{\frac{\sigma_r^{TC}}{\sigma_c^{TC}} - 1}. \quad (4.72)$$

Finalmente, substituindo a equação 4.72 na equação 4.67 equação tem-se que:

$$\frac{\Gamma_i^{TC}}{\Gamma_0^{TC}} = \left[1 + 2(6\alpha^2 - 1) \frac{\sigma_c^{TC}}{\sigma_r^{TC}} - (12\alpha^2 - 1) \left(\frac{\sigma_c^{TC}}{\sigma_r^{TC}} \right)^2 \right]; \quad (4.73)$$

onde $\Gamma_0^{TC} = \frac{h(1-\nu^2)(\sigma_r^{TC})^2}{2E}$ é a energia total de deformação por unidade de área armazenada no filme.

4.7.3 Resultados experimentais das propriedades mecânicas do filme de DLC utilizando as equações obtidas através do modelo axissimétrico para estruturas TC

As tabelas 4.12 e 4.13 correspondem as propriedades mecânicas calculadas a partir do modelo axissimétrico para estruturas TC de um mesmo filme de DLC de espessura $46,1 \pm 0,2$ nm depositado em silício. Cada uma das referidas tabelas se refere a duas diferentes estruturas TC do mesmo filme. Os valores em negrito ao final de cada coluna das tabelas 4.12 e 4.13 correspondem ao valor da média para cada grandeza.

Analogamente ao mencionado no caso das estruturas SS, para o caso das estruturas TC, os erros obtidos para o módulo elástico E nas tabelas 4.12 e 4.13 variaram entre 16 e 20%, o que é um erro relativamente grande. O cálculo desse erro foi obtido através de propagação, considerando os erros das grandezas envolvidas. Nesses cálculos, a grandeza que mais contribuiu para o erro foi a tensão residual. Dessa forma, considerando outros métodos possíveis para a determinação da tensão residual com menor erro pode levar à obtenção do módulo elástico com maior precisão.

A [μm]	B [μm]	R [μm]	ϵ_r^{TC}	σ_c^{TC} [GPa]	E [GPa]	K [GPa]	G [GPa]	Γ_{\ddagger}^{TC} [J/m^2]
$1,43 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	$1,78 \pm 0,01$	$0,026 \pm 0,001$	$0,74 \pm 0,13$	325 ± 53	164 ± 32	139 ± 24	$20,1 \pm 4,6$
$1,36 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	$1,90 \pm 0,01$	$0,023 \pm 0,001$	$0,73 \pm 0,13$	363 ± 59	183 ± 36	155 ± 27	$17,1 \pm 3,9$
$1,61 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	$2,23 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,59 \pm 0,11$	406 ± 66	205 ± 40	174 ± 30	$13,8 \pm 3,2$
$1,81 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$	$2,49 \pm 0,01$	$0,020 \pm 0,001$	$0,50 \pm 0,10$	430 ± 79	217 ± 47	184 ± 36	$12,1 \pm 3,2$
$1,63 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$2,35 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,53 \pm 0,09$	406 ± 65	205 ± 39	173 ± 29	$12,7 \pm 2,9$
$1,68 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$	$2,35 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,53 \pm 0,11$	404 ± 76	204 ± 45	173 ± 34	$12,9 \pm 3,5$
$1,66 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,01$	$2,39 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,52 \pm 0,01$	409 ± 71	207 ± 42	175 ± 32	$12,4 \pm 3,1$
$1,62 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$	$2,23 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,60 \pm 0,12$	411 ± 72	208 ± 43	176 ± 32	$13,9 \pm 3,5$
$1,37 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$	$1,95 \pm 0,01$	$0,023 \pm 0,001$	$0,71 \pm 0,13$	375 ± 61	189 ± 37	160 ± 27	$16,3 \pm 3,8$
$1,54 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01$	$2,14 \pm 0,01$	$0,022 \pm 0,001$	$0,61 \pm 0,11$	390 ± 63	197 ± 38	167 ± 28	$14,5 \pm 3,3$
$1,58 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$2,22 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,59 \pm 0,11$	403 ± 65	203 ± 39	172 ± 29	$13,8 \pm 3,2$
$1,57 \pm 0,01$	$0,24 \pm 0,01$	$2,18 \pm 0,01$	$0,022 \pm 0,003$	$0,60 \pm 0,10$	393 ± 66	198 ± 40	168 ± 30	$14,5 \pm 3,5$

Tabela 4.12: Tabela de resultados para a primeira estrutura TC analisada com razão de Poisson de $\nu = 0,17 \pm 0,01$ e tensão residual de compressão de $\sigma_r^{TC} \approx 9,5 \pm 1,2$ GPa dada pela equação 4.2 para filme de DLC de espessura $h = 46,1$ nm. As colunas A e B são amplitudes da estrutura e R é o raio máximo da estrutura dadas pelo ajuste da equação 4.58 aos dados experimentais obtidos por AFM. A coluna ϵ_r^{TC} é a deformação radial para a estrutura TC calculada a partir da 4.61. A coluna σ_c^{TC} é a tensão crítica de delaminação dada pela equação 4.62. A coluna E refere-se ao módulo elástico calculado a partir da equação 4.63. As colunas K , G e Γ_{\ddagger} são o módulo de compressibilidade, módulo de cisalhamento e energia de tenacidade interfacial por unidade de área, respectivamente. Os erros em cada medida foram estimados por propagação a partir das equações no apêndice E.

A [μm]	B [μm]	R [μm]	ϵ_r^{TC}	σ_c^{TC} [GPa]	E [GPa]	K [GPa]	G [GPa]	Γ_i^{TC} [J/m^2]
$2,66 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,03$	$3,49 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,25 \pm 0,05$	424 ± 78	214 ± 46	181 ± 35	$8,7 \pm 2,4$
$2,73 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,03$	$3,52 \pm 0,01$	$0,020 \pm 0,001$	$0,25 \pm 0,05$	436 ± 80	221 ± 47	186 ± 36	$8,6 \pm 2,4$
$2,79 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,03$	$3,56 \pm 0,01$	$0,019 \pm 0,001$	$0,26 \pm 0,05$	460 ± 84	232 ± 50	197 ± 38	$8,4 \pm 2,3$
$2,89 \pm 0,04$	$0,85 \pm 0,03$	$3,60 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,24 \pm 0,05$	433 ± 82	218 ± 48	185 ± 37	$8,6 \pm 2,4$
$2,09 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,02$	$2,72 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,40 \pm 0,07$	414 ± 74	209 ± 44	177 ± 33	$11,3 \pm 2,9$
$2,83 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,03$	$3,87 \pm 0,01$	$0,020 \pm 0,001$	$0,22 \pm 0,04$	451 ± 82	228 ± 48	193 ± 37	$7,6 \pm 2,1$
$2,33 \pm 0,02$	$0,58 \pm 0,02$	$3,08 \pm 0,01$	$0,020 \pm 0,001$	$0,34 \pm 0,07$	442 ± 77	223 ± 46	189 ± 35	$9,7 \pm 2,5$
$2,48 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,02$	$3,43 \pm 0,01$	$0,019 \pm 0,001$	$0,28 \pm 0,05$	466 ± 80	235 ± 48	199 ± 36	$8,4 \pm 2,1$
$2,76 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,02$	$3,77 \pm 0,01$	$0,020 \pm 0,001$	$0,23 \pm 0,04$	451 ± 79	228 ± 47	193 ± 36	$7,80 \pm 2,0$
$1,96 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,01$	$2,51 \pm 0,01$	$0,022 \pm 0,001$	$0,46 \pm 0,09$	401 ± 69	203 ± 41	171 ± 31	$12,5 \pm 3,1$
$2,27 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,02$	$2,81 \pm 0,01$	$0,023 \pm 0,001$	$0,35 \pm 0,07$	386 ± 68	195 ± 40	165 ± 30	$11,3 \pm 2,8$
$2,94 \pm 0,05$	$0,73 \pm 0,04$	$3,91 \pm 0,01$	$0,020 \pm 0,002$	$0,21 \pm 0,05$	450 ± 91	227 ± 53	192 ± 41	$7,7 \pm 2,5$
$3,10 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,03$	$4,01 \pm 0,01$	$0,022 \pm 0,001$	$0,19 \pm 0,04$	415 ± 77	209 ± 45	177 ± 34	$7,8 \pm 2,2$
$2,87 \pm 0,04$	$0,63 \pm 0,03$	$3,77 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,21 \pm 0,04$	420 ± 79	212 ± 47	179 ± 35	$8,1 \pm 2,4$
$2,11 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,02$	$2,82 \pm 0,01$	$0,023 \pm 0,002$	$0,34 \pm 0,07$	377 ± 67	191 ± 40	161 ± 30	$10,9 \pm 2,8$
$2,59 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,03$	$3,39 \pm 0,01$	$0,021 \pm 0,001$	$0,28 \pm 0,06$	428 ± 78	216 ± 46	183 ± 35	$9,2 \pm 2,5$

Tabela 4.13: Tabela de resultados para a segunda estrutura TC analisada com razão de Poisson de $\nu = 0,17 \pm 0,01$ e tensão residual de compressão de $\sigma_r^{TC} \approx 9,5 \pm 1,2$ GPa dada pela equação 4.2 para filme de DLC de espessura $h = 46,1$ nm. As colunas A e B são amplitudes da estrutura e R é o raio máximo da estrutura dadas pelo ajuste da equação 4.58 aos dados experimentais obtidos por AFM. A coluna ϵ_r^{TC} é a deformação radial para a estrutura TC calculada a partir da 4.61. A coluna σ_c^{TC} é a tensão crítica de delaminação dada pela equação 4.62. A coluna E refere-se ao módulo elástico calculado a partir da equação 4.63. As colunas K , G e Γ_i são o módulo de compressibilidade, módulo de cisalhamento e energia de tenacidade interfacial por unidade de área, respectivamente. Os erros em cada medida foram estimados por propagação a partir das equações no apêndice E.

4.8 Comentários sobre os resultados

A partir da teoria das vibrações mecânicas de um cantiléver, e usando um microscópio AFM para determinação experimental da frequências de ressonância, foi possível determinar o módulo de elástico para três diferentes espessuras de filme DLC, em uma faixa de temperatura de 30 °C a 200 °C. Foi observado que o filme de menor espessura, 18 nm, apresentou a maior variação em seu módulo elástico com a mudança de temperatura e, nos três casos, a dependência do módulo elástico com relação à temperatura não foi linear. Há também uma clara dependência do módulo elástico com a espessura do filme DLC mostrando que, quanto maior a espessura do filme, a variação em seu módulo de elasticidade é muito menor. Dentro das espessuras de filmes de DLC estudadas, podemos afirmar que, a partir de 26 nm de espessura, o módulo elástico do DLC praticamente não varia com a temperatura. As médias dos módulos elásticos para os filmes de DLC de 26,1 e 44,5 nm de espessura foram 477 e 479 GPa, respectivamente. Esses resultados foram comparadas com os encontrados na literatura,^{120,142} mostrando consistência em tais medidas.

As tensões residuais de quatro diferentes espessuras de filmes de DLC estudadas, foram obtidas e comparadas por dois métodos que consistem em medidas de curvaturas em cantiléveres recobertos por DLC em uma de suas faces. O primeiro método está baseado no deslocamento máximo da ponta do cantiléver causado pela deflexão induzida pelas tensões de compressão superficiais do filme depositado. O segundo método consiste em ajustar diretamente a equação da circunferência, para tanto, foi necessário utilizar métodos de detecção de borda nas micrografias dos cantiléveres curvados para a obtenção dos dados experimentais da curva exibida pelos cantiléveres os quais foram usados para o posterior ajuste. Os valores de tensão residual obtidos mostram ser consistentes com valores relatados por outros autores, por exemplo, A. Ferrari, *et al.*²⁰ relatam valores de 10 GPa para filmes de DLC homogêneo tipo “*tetrahedral amorphous carbon*”, ou ta-C, com espessura de 76 nm depositado num wafer de Si[100] sob temperatura ambiente a uma taxa de deposição por raios catódicos de 0,7 nm/s. Resultados similares foram obtidos por variados trabalhos sob condições experimentais diferentes.^{31,126,162-164}

Os resultados obtidos na determinação da razão de Poisson para estruturas SS e para estruturas TC coincidiram sendo o valor médio de $\bar{\nu} = 0,17 \pm 0,01$. Esse resultado mostra ser consistentes com resultados de trabalho como Sung-Jin Cho, *et al.*¹⁶⁵ em que a razão de Poisson do filme DLC foi estimada usando técnicas combinadas de estudo de deformações morfológicas e indentação em filmes com um valor $\nu = 0,22 \pm 0,33$. Outros métodos similares foram propostos pelos mesmos autores obtendo valores de $\nu = 0,2$.¹⁶⁶ Resultados mais recentes e consistentes com o DLC tipo ta-C totalmente livre de Hidrogênio foram obtidos por Sungwoo Cho, *et al.*¹⁵⁵ em que foram usadas medições de deslocamento direto e local *in situ* em estruturas MEMS mediante um método que integra microscopia de força atômica com correlação de imagem digital obtendo valores de $\nu = 0,17 \pm 0,03$. Tais resultados indicam que as hipóteses e métodos aplicadas na estimativa da referida grandeza a partir da formação de estruturas por delaminação espontânea pode ser uma metodologia viável na caracterização das propriedades mecânicas dos materiais em forma de filme.

O valor médio total do módulo elástico obtido para filmes de 52,2 nm de espessura depositado em PMMA litografado foi de $\bar{E} = 437 \pm 74$ GPa e para filmes de 92,8 nm de espessura foi encontrado um valor médio total do módulo elástico de $\bar{E} = 447 \pm 79$ GPa. No caso das litografias de 4 μm para filmes de 92,8 nm encontrou-se delaminação completa dentro das áreas de interesse e, portanto, não se encontraram estruturas SS devido ao efeito combinado da anisotropia espacial das tensões devido as litografias e ao acréscimo da espessura do filme. No caso das duas estruturas TC isoladas e crescidas por delaminação espontânea de um filme de DLC de espessura de 46,1 nm num substrato de Si, foram encontrados valores médios para o módulo elástico de $\bar{E} = 393 \pm 66$ GPa e $\bar{E} = 428 \pm 78$ GPa. Esses valores são consistentes tanto com os resultados obtidos por métodos vibracionais (477 e 479 GPa, figura 4.3) e com os relatados por outros autores para o mesmo tipo de filme de DLC. Por exemplo, N. Savvides e T. J. Bell¹⁶⁷ relatam valores cercanos ao presente trabalho medido por curvas de forças-deslocamento obtidas por indentação em quanto que B. Schultrich, *et al.*¹⁶⁸ obtém valores similares por métodos não destrutivos. Usando Density Functional Theory (DFT) e primeiros princípios na modelagem computacional da estrutura do carbono amorfo A. M. Ito, *et al.*¹⁶⁹ obtém valores do módulo elástico comparáveis aos obtidos neste trabalho. Nos trabalhos de C. Donnet¹⁵ e A. C. Ferrari¹⁶ foram estudadas a dependência do módulo elástico do DLC com a espessura do filme como mostrado na figura 4.26a. Jin-Won Chung, *et al.*¹⁷ obtém resultados similares para espessuras maiores, como mostrado na figura 4.26b. Em particular, a figura 4.26a mostra uma dependência não linear do módulo elástico

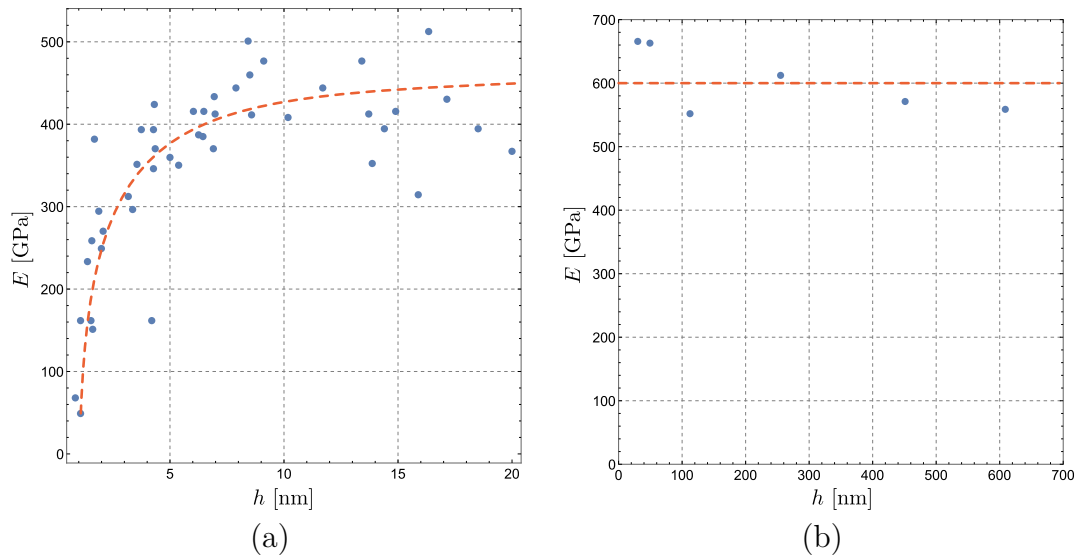


Figura 4.26: (a) Módulo elástico como função da espessura do filme para DLC tipo ta-C^{15,16} e (b) Módulo elástico para espessuras maiores¹⁷ do filme de DLC.

com a espessura do filme, tendendo a se estabilizar assim como o valor da espessura se incrementar o que também resulta consistente com os estudos da estabilidade térmica das frequências de ressonância (figura 4.2) e dos módulos elásticos (figura 4.3) para cantilêveres recobertos com diferentes espessuras do filme de DLC feitos neste trabalho. Considerando os valores de espessuras estudados, pode ser concluído

que os valores do módulo elástico do DLC tipo ta-C encontrados são consistentes. Assim, os métodos apresentados neste trabalho para a caracterização de materiais em forma de filme mediante o estudo das morfologias apresentadas pelas estruturas formadas por delaminação espontânea do filme são viáveis e complementando às técnicas mais usuais como nano e microindentação.

a obtenção da razão de Poisson e do módulo elástico permitiu derivar outras propriedades do filme de DLC como módulo de compressibilidade e módulo de cisalhamento tanto em estruturas SS como em estruturas TC. Para estruturas SS crescidas em filmes de DLC de 52,2 nm de espessura depositado sobre PMMA litografado, foram obtidos valores médios totais do módulo de compressibilidade de $\bar{K} = 221 \pm 41$ GPa e do módulo de corte $\bar{G} = 187 \pm 33$ GPa. Para filmes de 92,8 nm de espessura foram obtidos valores de $\bar{K} = 225 \pm 45$ GPa e $\bar{G} = 191 \pm 35$ GPa em quanto que para duas estruturas TC isoladas, crescidas em filmes de DLC de 46,1 nm de espessura sobre Si, foram obtidos valores médios para a primeira estrutura de $\bar{K} = 198 \pm 40$ GPa e $\bar{G} = 168 \pm 30$ GPa e para a segunda estrutura de $\bar{K} = 216 \pm 46$ GPa e $\bar{G} = 183 \pm 35$ GPa. Tais resultados foram comparados com os encontrados em diferentes literaturas, por exemplo, em A. M. Ito, *et al.*¹⁶⁹ se obtiveram valores de K por métodos computacionais razoavelmente próximos dos obtidos neste trabalho para valores de densidade típicos do ta-C em quanto que em A. C. Ferrari *et al.*²⁰ e R. Pastorelli¹⁷⁰ obtiveram valores de G e K comparáveis com os obtidos neste trabalho. Se conclui que os resultados para K e G , mesmo sendo um pouco diferentes aos fornecidos pelos referidos autores, parecem consistentes na ordem de grandeza. Isto provavelmente seja pelo tipo de DLC desenvolvido em cada trabalho que pode apresentar pequenas diferenças nas suas propriedades mecânicas devida à proporção entre ligações sp^3 e sp^2 presentes em cada tipo de DLC.

Os estudos sobre a tenacidade interfacial por unidade de área do filme de DLC tanto nos experimentos de deposição de DLC sobre PMMA litografado como nas experiências de deposição de DLC feitas sobre Si. Encontrou-se que em experimentos com PMMA litografados, com deposição de 52,2 nm de espessura de DLC, o valor médio total foi de $\bar{\Gamma}_i^{SS} = 5,6 \pm 2,4$ J/m² em quanto que para litografias com deposição de PMMA de 92,8 nm de espessura foi encontrado um acréscimo da média total de dita grandeza, é dizer, $\bar{\Gamma}_i^{SS} = 11,5 \pm 5,4$ J/m². Tal acréscimo na energia de tenacidade interfacial por área é devida basicamente a um incremento proporcional na espessura do filme. Nos experimentos de deposição de DLC de 46,1 nm de espessura depositado sobre Si, foram encontrados, para duas estruturas isoladas, valores médios de $\bar{\Gamma}_i^{TC} = 14,5 \pm 3,4$ J/m² e $\bar{\Gamma}_i^{TC} = 9,2 \pm 2,5$ J/m². Estes dois últimos resultados foram comparados com o trabalho de Peng e Clyne¹⁷¹ em que o DLC de 800 nm de espessura foi depositado sobre um substrato de Si de 0,38 mm de espessura a uma temperatura de 40 °C obtendo um resultado de $\Gamma_i = 17,8$ J/m².

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

- A razão de Poisson de filmes de DLC foi obtida a partir de modelos de deformação locais desenvolvidos neste trabalho. para isso, foram usadas estruturas SS e estruturas TC obtidas por delaminação espontânea em filmes de DLC de diferentes espessuras. Os valores obtidos para razão de Poisson, tanto para estruturas SS como para estruturas TC, foram consistentes com a literatura. Os referidos modelos são originais mostrando que existe uma relação entre a morfologia do filme delaminado e a razão de Poisson. Neste sentido, os modelos aqui desenvolvidos para a razão de Poisson permitem uma alternativa analítica-experimental, utilizando ferramentas como AFM, para explorar essa propriedade do filme numa situação de delaminação espontânea.
- O modelo global envolvendo a estrutura TC por delaminação espontânea de filmes de DLC foi também desenvolvido neste trabalho, esse modelo foi denominado modelo axissimétrico para estruturas TC. Utilizando esse modelo desenvolvido neste trabalho, foi obtido o módulo elástico de filmes de DLC, utilizando estruturas do tipo TC. Analogamente, usando o modelo da literatura referente às estruturas SS, obtivemos o módulo elástico de filmes de DLC que se mostrou consistente com o resultado obtido pelo modelo axissimétrico para estruturas TC para diferentes espessuras do filme. É importante ressaltar que o modelo axissimétrico para estruturas TC é totalmente original, utilizando como parâmetros de entrada apenas a tensão residual e a morfologia da estrutura TC, para obtenção do módulo elástico.
- A partir das grandezas já determinadas (razão de Poisson e módulo elástico) foi possível derivar outras grandezas, relacionadas ao comportamento mecânico do filme, tais como módulo de compressibilidade e módulo de cisalhamento o que permite dar uma descrição mais completa das propriedades mecânicas do filme de DLC.
- Com dois dos modelos teóricos desenvolvido neste trabalho, a saber, modelo local para estrutura TC e modelo axissimétrico para estruturas TC, foi possível determinar a energia de tenacidade interfacial por unidade de área do filme de

DLC. Analogamente, utilizando o terceiro modelo teórico desenvolvido neste trabalho, modelo local para estruturas SS, juntamente com o modelo global para estruturas SS descrito na literatura, também foi possível obter a energia de teacidade interfacial por unidade de área para estruturas SS. Para essa finalidade foram utilizadas as deposições de DLC sobre PMMA litografado e as deposições de DLC sobre silício, para diferentes espessuras do filme de DLC. Tal grandeza resulta de enorme interesse tecnológico e experimental, já que a partir dela é possível estudar a integridade quantitativa da interface filme-substrato sob diversas condições, permitindo desenvolver dispositivos para aplicações específicas.

- De maneira alternativa foi estudado o comportamento do módulo elástico de filmes de DLC depositado sobre cantiléveres tipo haste para AFM. Para tanto, quatro diferentes cantiléveres foram revestidos totalmente cada um por filmes de DLC de diferentes espessuras. Através de análises da frequência de ressonância do primeiro modo vibracional dos cantiléveres feitas em AFM antes e depois de serem recobertos, foi possível determinar o módulo elástico do filme de DLC que foi coerente com os resultados obtidos através das análises morfológicas desenvolvidas neste trabalho.

CAPÍTULO 6

PERSPECTIVAS

6.1 Delaminações induzidas por temperatura de filmes de DLC depositados em PMMA litografado

A seguir, serão apresentados resultados preliminares realizados durante o período do doutorado onde filmes de DLC depositados sobre PMMA litografado foram tratados termicamente. Amostras feitas por deposições de filmes de DLC de espessura de 50 nm sobre PMMA com padrões de linhas litografadas foram preparadas como explicado na seção 3.5.1. Essas amostras foram submetidas a um processo controlado de aquecimento. Para temperaturas inferiores a 90 °C, não se apresentaram mudanças significativas na formação de estruturas novas ou existentes; no entanto, após 90 °C, foi observado um crescimento abrupto de estruturas por delaminação, ou até delaminação completa, de uma área significativa dentro das regiões litografadas.

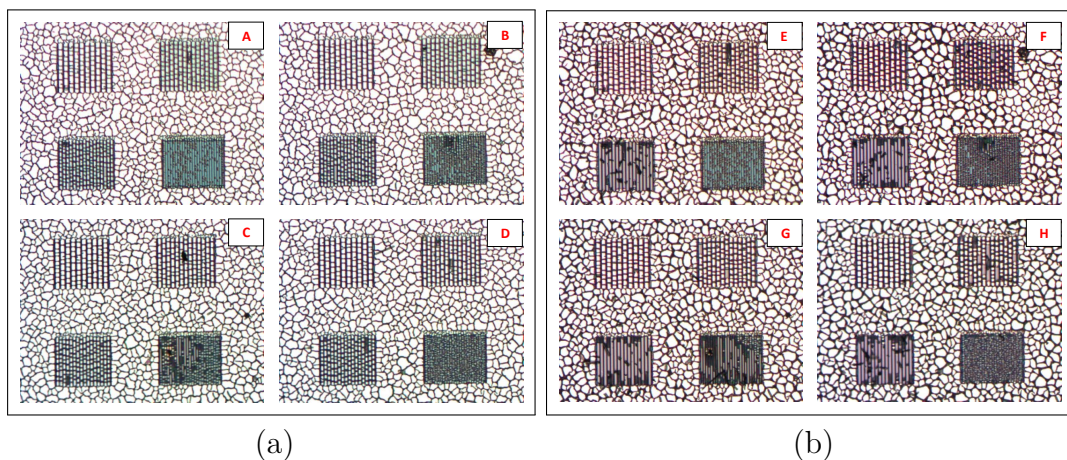


Figura 6.1: (a)Imagens de microscopia ótica da deposição de DLC em PMMA litografado antes do tratamento térmico. (b) As mesmas amostras apresentadas na figura (a) após do tratamento térmico superior aos 90 °C.

A figura 6.1a apresenta imagens de microscopia ótica das amostras antes do tratamento térmico e a figura 6.1b apresenta a mesmas amostras após do tratamento térmico superior aos 90 °C.

O substrato de PMMA foi litografado com espaçamentos de linha de 4, 6, 8, 10 μm antes da deposição do DLC. Acima de 90 °C, entre as linhas de cavidades com espaçamento de 4 e 6 μm , houve um grande crescimento do numero estruturas SS formadas entre essas linhas litografadas, bem como delaminações completa do filme de DLC.

A figura 6.2 apresenta imagens de AFM de estruturas SS em PMMA litografado com linhas de espaçamento de 6 μm . A figura 6.2a à esquerda apresenta uma região específica dessa amostra à temperatura ambiente e a figura da direita mostra a mesma região após do tratamento térmico de 50 °C, identificando o começo de formações de estruturas SS. A figura 6.2b, analogamente, apresenta o substrato a temperatura ambiente e, na mesma região, após do tratamento térmico de 70 °C, indicando o surgimento de duas novas estruturas SS.

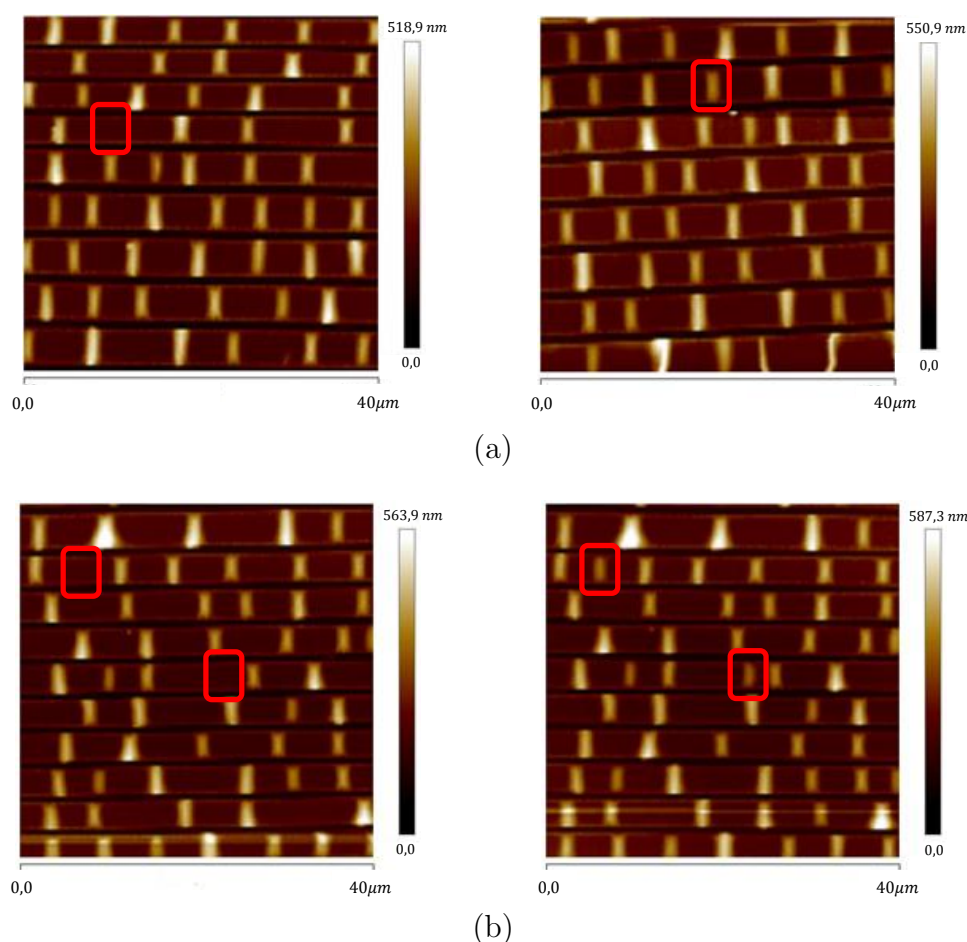


Figura 6.2: Imagens de AFM de Estrutura tipo SS em filme de DLC depositado sobre PMMA com espaçamento de linhas litografadas de 6 μm . As imagens da esquerda se referem a regiões específicas antes do tratamento térmico; as imagens da direita se referem às mesmas imagens após tratamento térmico (a) de 50 °C e (b) 70 °C. Os quadros vermelhos nas figuras indicam as áreas de interesse antes e depois de submeter termicamente as amostras.

Assim, observamos que, a partir dos espaçamentos entre linhas, podemos induzir uma direção preferencial no crescimento dessas estruturas por delaminação induzida termicamente, proporcionando assim uma maneira de controlar a delaminação por temperatura. Assim, amostras desse tipo poderiam ser criadas para aplicações, por exemplo, de sensores passivos de temperatura não reversíveis.

APÊNDICE A

LEI DE HOOKE GENERALIZADA

Considere uma barra prismática fixa pelo extremo A , como mostrado no lado de cima da figura A.1, isto é, uma barra cuja área transversal permanece constante ao longo desta. Se a barra está submetida a uma força axial, \mathcal{P} , pelo extremo B , então a barra sofre um alongamento uniforme ou tração.^{172,173} Se imaginarmos uma seção transversal ao eixo axial da barra, seção mn , veja no meio da figura A.1, aparecem forças distribuídas uniformemente por toda a área

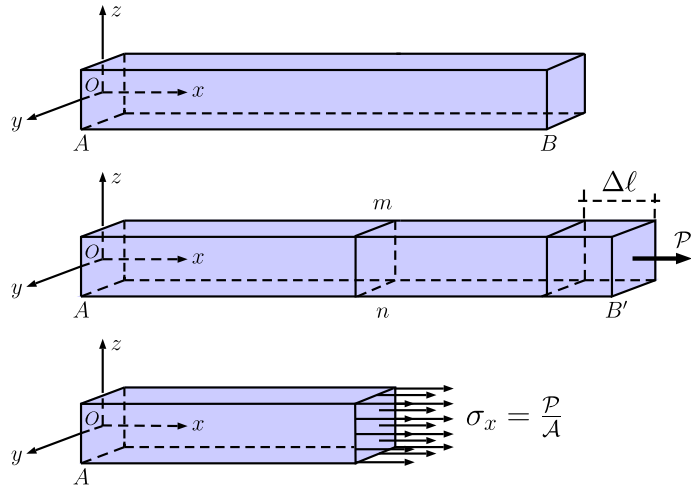


Figura A.1: Barra prismática sob tração.

da seção transversal, onde o corte foi feito, devido à ação da parte restante da barra, figura A.1 abaixo. As forças por unidade de área são chamadas tensões normais, neste caso particular, σ_x .¹⁷⁴ O alongamento $L - l = \Delta\ell$ causado pela tensão σ_x produz uma deformação:

$$\epsilon = \Delta\ell/l; \quad (\text{A.1})$$

em que L é o comprimento final e l é o comprimento inicial da barra. Se esta deformação cresce ou diminui na mesma taxa em que a tensão aplicada aumenta ou diminui, diz-se que o material tem um comportamento linear e elástico.^{173,174} Assim se satisfaz que:

$$E = \frac{\mathcal{P}/\mathcal{A}}{\Delta\ell/l} = \frac{\sigma_x}{\epsilon}; \quad (\text{A.2})$$

em que E é o módulo elástico, \mathcal{A} é a área da seção transversal da barra e L_0 é o comprimento inicial da barra. A equação A.2 é conhecida como lei de Hooke. no caso em que a deformação é permanente, ou a barra não retorna ao seu comprimento

original, diz-se que o material não tem mais comportamento elástico.¹⁷² Por outro lado, quando a barra é esticada devido à força ou carga axial \mathcal{P} , ela experimenta uma contração lateral, ou seja, a largura da barra diminui à medida que seu comprimento aumenta. A relação entre as deformações laterais e longitudinais é conhecida como a relação de Poisson, ν :

$$\nu = \frac{\text{deformações laterais}}{\text{deformações longitudinais}} = \frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon}. \quad (\text{A.3})$$

Mais geralmente, quando ocorre uma deformação em um elemento prismático homogêneo, isotrópico e linearmente elástico, como mostrado na figura A.2a, em que são considerados os efeitos na deformação do elemento por causa das tensões normais σ aplicadas nas outras direções, figura A.2b, assim como também os efeitos das tensões de cisalhamento τ as quais produzem deformações angulares, como mostrado na figura A.2c, obtemos um conjunto de relações entre tensões e deformações chamadas equações generalizadas de Hooke para corpos homogêneos, isotrópicos e linearmente elásticos.¹⁷⁴

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\epsilon_x + \nu(\epsilon_y + \epsilon_z)]; \\ \sigma_y &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\epsilon_y + \nu(\epsilon_z + \epsilon_x)]; \\ \sigma_z &= \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} [(1-\nu)\epsilon_z + \nu(\epsilon_x + \epsilon_y)]; \\ \tau_{xy} &= \frac{E}{2(1+\nu)} \gamma_{xy}; \\ \tau_{yz} &= \frac{E}{2(1+\nu)} \gamma_{yz}; \\ \tau_{xz} &= \frac{E}{2(1+\nu)} \gamma_{xz}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

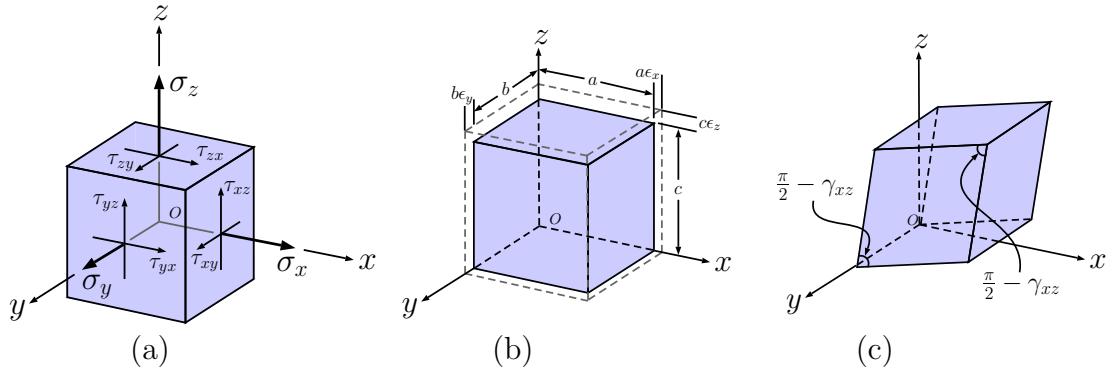


Figura A.2: (a), Elemento de volume orientado nos eixos xyz e a representação das tensões aplicadas. (b), Efeitos das tensões σ . (c), Efeitos das tensões de cisalhamento τ .

APÊNDICE B

DEFLEXÃO DE UMA PLACA LAMINAR OU FILME

As deformações causadas pela deflexão de uma seção de placa em forma de lamina ou filme podem ser determinadas analisando localmente a curvatura que ela adquire na região de interesse. Para tanto, considere uma seção transversal AB da placa inicialmente reta, conforme mostra a figura B.1a, suponha que a referida placa seja submetida a uma tensão de compressão e que ela se deforme como mostra a figura B.1b.

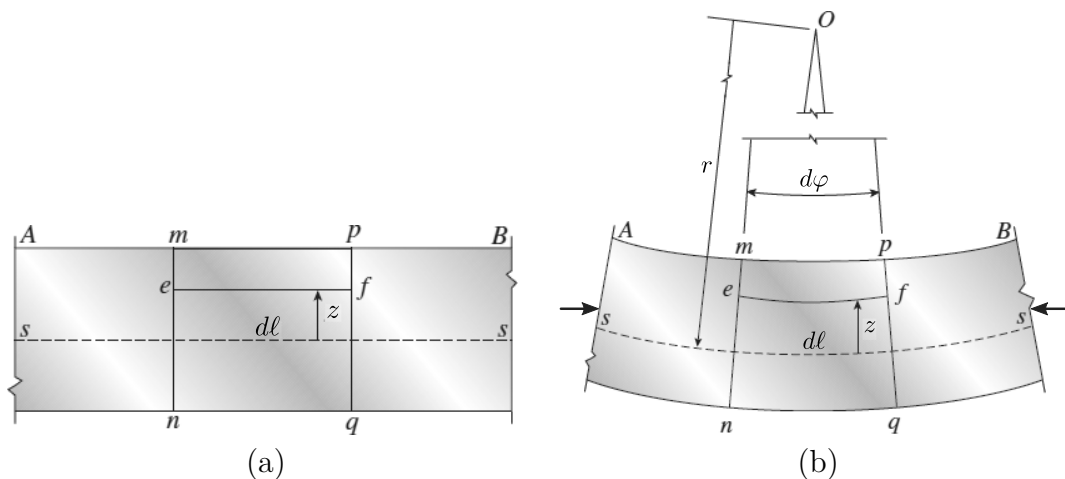


Figura B.1: a) Seção de placa inicialmente reta. b) Seção de placa em deflexão por tensões de compressão indicadas pelas setas.

Assim, as seções transversais mn e pq giram em relação a si mesmas. Como resultado da compressão exercida, a linha nq se alonga enquanto a linha mp se encurta, indicando que a parte superior da seção considerada AB está em compressão enquanto a parte inferior está em estado de tração. A linha tracejada no meio da placa define uma superfície que não sofre compressão nem tração e, portanto,

não altera seu comprimento, essa superfície é conhecida como superfície neutra ss e sua interseção com qualquer plano da seção transversal é chamada eixo neutro. Os planos contendo as seções transversais mn e pq na seção deformada AB , figura B.1b, se cruzam em O . O ângulo formado por esses planos é denotado como $d\varphi$ e a distância de O à superfície neutra ss é o raio de curvatura r . A distância dl não muda após a deformação pois é um segmento do eixo neutro, no entanto, todos os outros segmentos, como mp , ef ou nq , são alongados ou encurtados devido à deflexão causada pela tensão de compressão, setas na figura B.1b, desenvolvendo deformações ε . Considere a linha ef localizada conforme mostrado na figura B.1b. Seja ℓ o comprimento ef após a deflexão da seção AB ; dessa forma se obtém que:

$$\ell = (r - z)d\varphi = rd\varphi - zd\varphi; \quad (\text{B.1})$$

mas: $rd\varphi = dl$, portanto:

$$\ell = dl - \frac{zdl}{r}; \quad (\text{B.2})$$

assim, o comprimento ef se modifica depois da deflexão, e a respectiva deformação fica como sendo:

$$\varepsilon = \frac{\ell - dl}{dl} = -\frac{z}{r}; \quad (\text{B.3})$$

e por tanto as tensões locais desenvolvidas ao longo da seção AB ficam determinadas como:

$$\sigma = E\varepsilon = -\frac{Ez}{r}; \quad (\text{B.4})$$

em que E é o módulo elástico da placa.

APÊNDICE C

VIBRAÇÕES MECÂNICAS DE UM CANTILÉVER

Um aspecto importante dos filmes e que podem ter propriedades mecânicas diferentes às propriedades do mesmo material em forma *bulk* uma vez que essas propriedades podem ter uma forte dependência com a espessura do filme.¹⁵ Neste apêndice explora-se a teoria de vibrações de barras prismáticas já que permite desenvolver técnicas para analisar o módulo elástico de um cantiléver de silício recoberto, neste caso, de um filme de DLC. A referida técnica

consiste basicamente na análise da frequência de um cantiléver fixo por um de seus extremos. Assumindo que uma carga vertical é exercida na extremidade livre do cantiléver, ele se deformará como mostra a figura C.1. No momento em que dita carga é removida, o cantiléver retornará à sua posição de repouso. No entanto, a inércia do próprio cantiléver manterá o movimento em torno de sua posição de equilíbrio. Assim, o cantiléver vibrará em suas frequências de ressonância. Quando um cantiléver, é recoberto total e homogêaneamente por um filme de DLC, a rigidez do cantiléver à flexão pode ser modificada. Essa mudança na rigidez faz com que as frequências de ressonância em que o cantiléver vibra também mudem. Deste jeito, medindo a mudança na frequência de ressonância, é possível calcular o módulo elástico do filme de DLC depositado no cantiléver de silício. Na figura 4.1, pode-se ver um esquema do tipo de cantiléver usado e a faixa de dimensões do cantiléver de acordo com as especificações do fabricante, no entanto, neste caso, se fizeram medições das dimensões para cada cantiléver de silício usado por microscopia eletrônica de varredura antes de cobri-lo com DLC. Essas medidas foram utilizadas em cálculos subsequentes para cada cantiléver de DLC/Si.

A seguir será abordada a teoria relacionada às vibrações de um cantiléver. Assume-

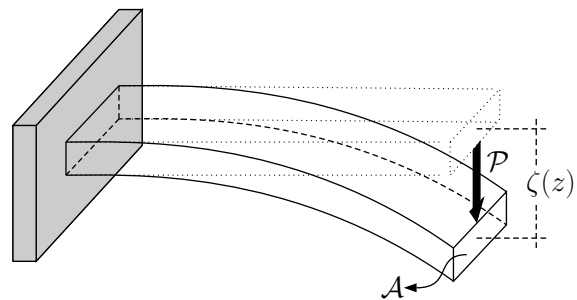


Figura C.1: Deflexão do cantiléver sob carga na extremidade livre.

se, para esta análise, que a origem das coordenadas está na extremidade fixa do cantiléver (extremo sem ponta), enquanto a outra extremidade (extremo com ponta) é considerada livre, veja figura 4.1. Assumindo que a extremidade livre de um cantiléver está sujeita a uma carga pontual \mathcal{P} , o cantiléver dobrará, veja a figura C.1, portanto, quanto maior for essa carga, maior é a deflexão causada pela referida carga. Tal deflexão é definida como $\zeta(x)$. Se o cantiléver é mantido na região elasticamente linear, sofre pequenos deslocamentos em torno da sua posição de equilíbrio e a sua seção transversal é uniforme, podem ser utilizadas as seguintes equações onde a curvatura κ está relacionada com a segunda derivada da deflexão e $\zeta(x)$:¹⁷²

$$\kappa = \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}. \quad (\text{C.1})$$

A curvatura também está relacionada com o momento fletor, \mathcal{M} , o módulo elástico e o momento de inércia seguinte forma:

$$\kappa = \frac{\mathcal{M}}{EI}. \quad (\text{C.2})$$

O momento fletor \mathcal{M} , a força de cisalhamento, \mathcal{V} , e à carga lateral, q , sobre o cantiléver se relacionam usando as seguintes equações diferenciais:¹⁷²

$$\mathcal{M} = EI \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2}; \quad \mathcal{V} = EI \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^3}; \quad q = -EI \frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^4}. \quad (\text{C.3})$$

Com base na figura C.1 a distribuição de carregas, forças de cisalhamento e o momento fletor são:

$$q(x) = 0; \quad \mathcal{V}(x) = \mathcal{P}; \quad \mathcal{M} = -\mathcal{P}L \left(1 - \frac{x}{L}\right); \quad (\text{C.4})$$

em que é obtido a partir da equação C.3 que:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial x} = \int_0^x \mathcal{M}(u) du = -\frac{\mathcal{P}L}{EI} \left(x - \frac{x^2}{2L}\right) \Rightarrow \zeta(x) = -\frac{\mathcal{P}L}{EI} \left(\frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{6L}\right); \quad (\text{C.5})$$

portanto, a deflexão no lado livre do cantiléver devido à carga \mathcal{P} é:

$$\zeta(L) = \frac{\mathcal{P}L^3}{3EI}. \quad (\text{C.6})$$

Se a carga \mathcal{P} for removida do cantiléver flexionado, este retornará à sua posição inicial de equilíbrio. No entanto, a própria inércia do cantiléver fará com que ele vibre em torno dessa posição de equilíbrio.¹⁷⁵ Assumindo que tanto o módulo de elasticidade, a inércia e a área da seção transversal permanecem constantes ao longo do cantiléver, a equação para a vibração é:

$$EI \frac{\partial^4 \zeta(x,t)}{\partial x^4} = -\lambda \frac{\partial^2 \zeta(x,t)}{\partial t^2}; \quad (\text{C.7})$$

em que $\lambda = \rho \times \mathcal{A}$ é a densidade linear da massa cantiléver. A equação anterior pode

ser resolvida usando separação de variáveis.¹⁷⁶ Desta forma, o deslocamento pode ser separado em duas partes; uma que depende apenas da posição x e uma que depende apenas do tempo t , então:

$$\zeta(x,t) = X(x)T(t); \quad (\text{C.8})$$

portanto, a equação C.7 pode ser escrita como sendo:^{175,176}

$$EI \frac{\partial^4 X(x)T(t)}{\partial x^4} = -\lambda \frac{\partial^2 X(x)T(t)}{\partial t^2}; \quad (\text{C.9})$$

que pode ser reescrito como:

$$\frac{EI}{\lambda X(x)} \frac{\partial^4 X(x)}{\partial x^4} = -\frac{1}{T} \frac{\partial^2 T(t)}{\partial t^2}. \quad (\text{C.10})$$

Pode-se notar então que o lado esquerdo da equação C.10 não muda quando t varia e o mesmo pode ser dito do lado direito, ou seja, o lado direito não muda quando x muda. Portanto, a única maneira pela qual a equação C.10 é satisfeita é que ambos lados sejam iguais à mesma constante, se pode denotar essa constante como ω_n^2 que são as frequências naturais (ressonância) do cantiléver para cada modo vibracional n . A equação C.10 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} - k_n^4 X = 0; \quad \wedge \quad \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} - \omega_n^2 T = 0; \quad (\text{C.11})$$

em que:

$$k_n^4 = \frac{\omega_n^2 \lambda}{EI} = \frac{\omega_n^2 \rho A}{EI}. \quad (\text{C.12})$$

Para resolver as equações C.11, as condições iniciais e de contorno C.13 devem ser levadas em conta:

$$\begin{aligned} \zeta(0,t) = X(0) = 0; \quad \frac{\partial \zeta(0,t)}{\partial x} = \frac{\partial X(0)}{\partial x} = 0; \\ \frac{\partial^2 \zeta(L,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 X(L)}{\partial x^2} = 0; \quad \frac{\partial^3 \zeta(L,t)}{\partial x^3} = \frac{\partial^3 X(L)}{\partial x^3} = 0. \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

As condições C.13 são devidas à maneira em que o cantiléver é suportado. Em outras palavras, a extremidade fixa deve ter deslocamento e inclinação zero, enquanto o extremo livre, uma vez que a carga \mathcal{P} é removida, não pode ter momento fletor ou uma força de corte. A solução geral da parte espacial das equações C.11 pode ser escrita como sendo uma combinação linear de funções trigonométricas:¹⁷⁶

$$\begin{aligned} X(x) = C_1 [\cos(k_n x) + \cosh(k_n x)] + C_2 [\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)] + \\ C_3 [\sin(k_n x) + \sinh(k_n x)] + C_4 [\sin(k_n x) - \sinh(k_n x)]. \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

Usando as condições de contorno C.13, verifica-se que $X(0) = 0 = 2C_1 \Rightarrow C_1 = 0$. Derivando a equação C.14 e usando novamente as condições de contorno C.13, obtém-

se que:

$$\begin{aligned}\frac{\partial X(x)}{\partial x} &= C_2 [-\sin(k_n x) - \sinh(k_n x)] + C_3 [\cos(k_n x) + \cosh(k_n x)] + \\ &\quad C_4 [\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)] \Rightarrow \\ \frac{\partial X(0)}{\partial x} &= 0 = 2C_3 \Rightarrow C_3 = 0;\end{aligned}\tag{C.15}$$

com as condições de contorno C.13 e a segunda e terceira derivada da solução, obtém-se que:

$$\begin{aligned}0 &= \frac{\partial^2 X(L)}{\partial x^2} = C_2 [-\cos(k_n L) - \cosh(k_n L)] + C_4 [-\sin(k_n L) - \sinh(k_n L)]; \\ 0 &= \frac{\partial^3 X(L)}{\partial x^3} = C_2 [\sin(k_n L) - \sinh(k_n L)] + C_4 [-\cos(k_n L) - \cosh(k_n L)],\end{aligned}\tag{C.16}$$

com o que se obtém, por exemplo, que:

$$\frac{C_4}{C_2} = \frac{\sin(k_n L) - \sinh(k_n L)}{\cos(k_n L) + \cosh(k_n L)};\tag{C.17}$$

portanto, a solução espacial para o cantiléver é reduzida como sendo:

$$X_n(x) = C_2 \left\{ [\cos(k_n x) - \cosh(k_n x)] + \frac{C_4}{C_2} [\sin(k_n x) - \sinh(k_n x)] \right\}.\tag{C.18}$$

As constantes C_n podem ser arbitrárias de acordo com Volterra.¹⁷⁵ No entanto, com o objetivo de que a solução dinâmica para o deslocamento seja igual à solução estática, em $t = 0$, C_2 deve ser igual a $1/2$, então $X_n(0) = 0$ e $X_n(L) = 1$. Colocando a equação C.17 em C.16 obtém-se a equação de frequências para esse cantiléver.

$$\cos(k_n L) \cosh(k_n L) = -1.\tag{C.19}$$

A equação C.19 pode ser resolvida obtendo assim os valores do produto $k_n L$. A figura C.2 apresenta soluções gráficas da equação C.19 onde os valores $k_n L$ são destacados em vermelho, sendo k_0 a solução para o cantiléver em repouso, pois isso implica que $\omega_0 = 0$. Estas constantes, juntamente com a equação C.12, podem ser usadas para obter as frequências naturais ou ressonantes do cantiléver.

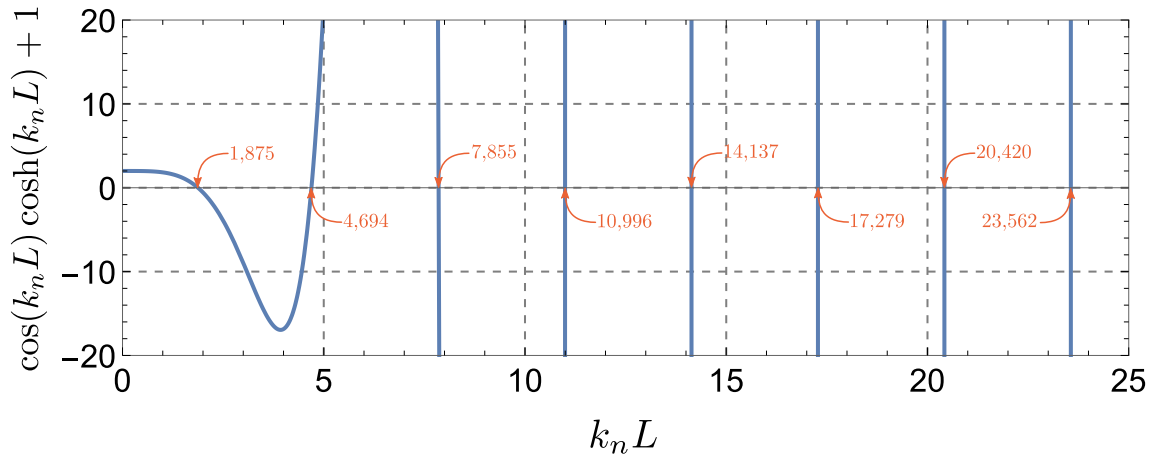


Figura C.2: Valores do produto $k_n L$ que satisfazem a equação C.19 para os primeiros oito modos vibracionais do cantiléver.

A solução para o deslocamento $\zeta(x, t)$ para cada frequência é então:¹⁷⁶

$$\zeta(x, t) = X_n(x) [\alpha \cos(\omega_n t) + \beta \sin(\omega_n t)]; \quad (\text{C.20})$$

em que α pode ser determinado a partir da posição inicial em $t = 0$. β pode ser determinado a partir da velocidade inicial e como o cantiléver está em repouso imediatamente antes de remover a carga \mathcal{P} , então $\beta = 0$, portanto $\alpha = \frac{2}{L} \int_0^L \zeta(x, 0) X_n(x) dx$ em que o deslocamento inicial $\zeta(x, 0)$ foi encontrado anteriormente, equação C.5.

APÊNDICE D

MODELO PARA AS ESTRUTURAS *STRAIGHT SIDES* (SS)

Quando um filme é depositado sobre um substrato, podem acontecer diferentes fenômenos de delaminação por conta do estado tensional do filme, da adesão entre substrato e filme e das condições de contorno. Estes fenômenos de delaminação se manifestam em diferentes tipos de morfologias as quais podem ser estudadas usando a teoria desenvolvida por Föppl e von Karman para o estudo de deformações de uma lamina elástica de fina espessura.^{95,96}

$$\frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}\nabla^2 w + h \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y} \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right) = P(x,y); \quad (\text{D.1})$$

$$\nabla \varphi + E \left\{ \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} - \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x \partial y} \right)^2 \right\} = 0; \quad (\text{D.2})$$

em que:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^4}{\partial x^4} + \frac{\partial^4}{\partial y^4} + 2 \frac{\partial^4}{\partial x^2 \partial y^2}; \quad (\text{D.3})$$

e

$$\sigma_x = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}; \quad \sigma_y = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}; \quad \sigma_{xy} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}. \quad (\text{D.4})$$

O operador ∇^2 é chamado operador biarmonico bidimensional. E é o módulo elástico do filme, ν é a razão de Poisson do filme, h é a espessura do filme, w é a deformação em z causada no filme pelas tensões superficiais, σ , φ é uma função auxiliar chamada função de Airy e $P(x,y)$ é a força normal externa por unidade de área sobre o filme. Um dos casos talvez mais simples que este conjunto de equações prediz é a formação de estruturas conhecidas como *Straight Sides*. Nesse caso, a tensão desenvolvida no filme é uniaxial e o filme é assumido como uma folha unidimensional sustentada pelos seus extremos o qual irá definir as condições de contorno. Nessas condições nota-se que não existem tensões na direção y , portanto $\sigma_y = \sigma_{xy} = 0$ e que não

existe forçamentos externos, $P = 0$, a equação de Foppl-von Karman fica resumida da seguinte maneira:

$$\frac{d^4 w}{dx^4} + \lambda \frac{d^2 w}{dx^2} = 0; \quad w = \frac{dw}{dx} = 0 \quad \text{para} \quad x = \pm b; \quad (\text{D.5})$$

em que as condições de contorno são devidas ao fato da folha ser considerada sustentada por ambos os lados em $x = \pm b$ e $\lambda = 12(1 - \nu^2) \sigma_x / (Eh^2)$. Uma maneira de encontrar a solução da equação diferencial anterior se mostra a seguir. Suponha que a equação D.5 pode ser escrita fazendo uma mudança de variável tal que $\frac{d^2 w}{dx^2} = u \rightarrow \frac{d^2 u}{dx^2} + \lambda u = 0$ e a solução pode ser escrita como uma serie polinomial da forma:

$$u(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n. \quad (\text{D.6})$$

Colocando a solução D.6 na equação diferencial anterior e lembrando as propriedades de linearidade do operador diferencial temos que:

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^2(c_n x^n)}{dx^2} + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n = 0; \quad (\text{D.7})$$

desenvolvendo as respectivas derivadas, a expressão anterior fica:

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n n(n-1)x^{n-2} + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} c_{n-2} x^{n-2} = 0; \quad (\text{D.8})$$

com o objetivo de igualar expoentes em x é necessário no ultimo termo expressar n como $n - 2$, assim se obtém que:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (c_n n(n-1) + \lambda c_{n-2}) x^{n-2} = 0; \quad (\text{D.9})$$

para que a somatória anterior seja identicamente igual a zero para qualquer valor de x , todo coeficiente na expansão D.9 deve ser nulo, portanto:

$$c_n n(n-1) + \lambda c_{n-2} = 0; \quad (\text{D.10})$$

desta equação de recorrência é possível obter o seguinte:

$$\begin{aligned} c_2 &= -\frac{\lambda c_0}{2 * 1} & c_3 &= -\frac{\lambda c_1}{3 * 2} & c_4 &= -\frac{\lambda c_2}{4 * 3} \\ c_5 &= -\frac{\lambda c_3}{5 * 4} & c_6 &= -\frac{\lambda c_4}{6 * 5} & c_7 &= -\frac{\lambda c_5}{7 * 6} \\ &\vdots & &\vdots & &\vdots \end{aligned} \quad (\text{D.11})$$

Das relações D.11 se pode deduzir que os únicos coeficientes não determinados são c_0 e c_1 e todo outro coeficiente pode ser expresso em termos de c_0 e c_1 , portanto:

$$\begin{aligned}
c_4 &= \left(-\frac{\lambda}{4*3}\right) \left(-\frac{\lambda c_0}{2*1}\right) = \frac{\lambda^2 c_0}{4!} \\
c_5 &= \left(-\frac{\lambda}{5*4}\right) \left(-\frac{\lambda c_1}{3*2}\right) = \frac{\lambda^2 c_1}{5!} \\
c_6 &= \left(-\frac{\lambda}{6*5}\right) \left(-\frac{\lambda c_2}{4*3}\right) = \left(-\frac{\lambda}{6*5}\right) \left(-\frac{\lambda}{4*3}\right) \left(-\frac{\lambda c_0}{2*1}\right) = -\frac{\lambda^3 c_0}{6!} \\
c_7 &= \left(-\frac{\lambda}{7*6}\right) \left(-\frac{\lambda c_3}{5*4}\right) = \left(-\frac{\lambda}{7*6}\right) \left(-\frac{\lambda}{5*4}\right) \left(-\frac{\lambda c_1}{3*2}\right) = -\frac{\lambda^3 c_1}{7!} \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{D.12}$$

Em geral o resultado anterior para coeficientes pares pode ser escrito como sendo:

$$c_{2n} = \frac{(-1)^n \lambda^n c_0}{(2n)!}; \quad \forall n \in \mathbb{Z} \geq 2; \tag{D.13}$$

e para coeficientes ímpares:

$$c_{2n+1} = \frac{(-1)^n \lambda^n c_1}{(2n+1)!}; \quad \forall n \in \mathbb{Z} \geq 2. \tag{D.14}$$

Desse modo, a solução pode ser expressa como sendo:

$$\begin{aligned}
u(x) &= c_0 x^0 + c_1 x^1 + c_2 x^2 + c_3 x^3 + c_4 x^4 + c_5 x^5 + c_6 x^6 + c_7 x^7 + \dots \\
&= \sum_{n=0}^{\infty} c_{2n} x^{2n} + \sum_{n=0}^{\infty} c_{2n+1} x^{2n+1} \\
&= c_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \lambda^n x^{2n}}{(2n)!} + c_1 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \lambda^n x^{2n+1}}{(2n+1)!} \\
&= c_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \lambda^{\frac{2n}{2}} x^{2n}}{(2n)!} + c_1 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \lambda^{\frac{2n+1}{2}} x^{2n+1}}{\sqrt{\lambda} (2n+1)!} \\
&= c_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\sqrt{\lambda} x)^{2n}}{(2n)!} + \frac{c_1}{\sqrt{\lambda}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\sqrt{\lambda} x)^{2n+1}}{(2n+1)!}.
\end{aligned} \tag{D.15}$$

Nota-se que a primeira somatória é de fato a expansão em series de Taylor para a função Coseno e a segunda somatória e a expansão para a função Seno. Portanto:

$$u(x) = c_0 \cos(\sqrt{\lambda} x) + \frac{c_1}{\sqrt{\lambda}} \sin(\sqrt{\lambda} x); \tag{D.16}$$

como $u = \frac{d^2 w}{dx^2}$, integrando D.16 duas vezes, obtém-se que:

$$w(x) = A + Bx + C \cos(\sqrt{\lambda} x) + D \sin(\sqrt{\lambda} x); \tag{D.17}$$

em que A, B, C e D são constantes que podem ser determinadas a partir das condições de contorno. Nota-se que colocando $w(x)$ da equação D.17 em D.5 obtém-se que $C = -D$, então:

$$w(x) = A + Bx + C [\cos(\sqrt{\lambda}x) - \sin(\sqrt{\lambda}x)]. \quad (\text{D.18})$$

As condições de contorno indicam que:

$$\begin{aligned} w(+b) &= 0 = A + Bb + C [\cos(\sqrt{\lambda}b) - \sin(\sqrt{\lambda}b)]; \\ w(-b) &= 0 = A - Bb + C [\cos(\sqrt{\lambda}b) + \sin(\sqrt{\lambda}b)]; \\ w'(+b) &= 0 = B - C\sqrt{\lambda} [\sin(\sqrt{\lambda}b) + \cos(\sqrt{\lambda}b)]; \\ w'(-b) &= 0 = B - C\sqrt{\lambda} [\cos(\sqrt{\lambda}b) - \sin(\sqrt{\lambda}b)]; \end{aligned} \quad (\text{D.19})$$

restando as duas ultimas equações anteriores tem-se que:

$$\sin(\sqrt{\lambda}b) = 0 \rightarrow \sqrt{\lambda} = \frac{m\pi}{b}; \quad (\text{D.20})$$

para $m = 0, 1, 2, 3, \dots$. Restando as duas primeiras equações de D.19, e levando em conta o resultado D.20, encontrasse que $B = 0$. A solução fica como sendo:

$$w(x) = A + C \cos(\sqrt{\lambda}x); \quad (\text{D.21})$$

ou como $\sqrt{\lambda} = \frac{m\pi}{b}$, a solução fica como sendo:

$$w(x) = A + C \cos\left(\frac{m\pi}{b}x\right). \quad (\text{D.22})$$

Nota-se novamente que a solução D.22 deve satisfazer as condições em que $w(x)$ e a sua derivada são nulas justamente em $x = \pm b$, isso implica que:

$$0 = A + C(-1)^m \rightarrow A = C(-1)^{m+1}. \quad (\text{D.23})$$

Se $\frac{dw(x)}{dx} = -C\left(\frac{m\pi}{b}\right)\sin\left(\frac{m\pi}{b}x\right) = 0$, se observa que o máximo δ da equação D.22 se obtém quando $x = 0$, nesse caso:

$$w(0) = C(-1)^{m+1} + C = \delta \rightarrow C = \frac{\delta}{1 + (-1)^{m+1}}; \quad (\text{D.24})$$

que não se indetermina para $m = 1, 3, 5, \dots = 2k + 1$ com $k = 0, 1, 2, 3, \dots$. Assim o modelo encontrado para o perfil da estrutura do tipo SS vem como sendo:

$$w_k(x) = \frac{\delta}{2} \left[1 + \cos\left(\frac{(2k+1)\pi x}{b}\right) \right]. \quad (\text{D.25})$$

Nota-se que o valor de $\lambda = \left(\frac{(2k+1)\pi}{b}\right)^2$ determina o comprimento de onda da deformação. No caso de médio comprimento de onda na direção de compressão no

intervalo $[-b, b]$ é necessário que $k = 0$, portanto:

$$w(x) = \frac{\delta}{2} \left[1 + \cos\left(\frac{\pi x}{b}\right) \right]. \quad (\text{D.26})$$

É possível utilizar o método de energias para obter uma relação direta entre tensões críticas e a estrutura geométrica do filme como feito, por exemplo, em Timoshenko¹⁷⁷ no capítulo 9. Para tanto, se assume que as tensões estão atuando no plano médio do filme. Serão consideradas tanto a energia de deformação como o trabalho feito pelas tensões de compressão no filme e que não existem forças externas aplicadas ao filme. Se o trabalho feito pelas tensões de compressão é menor que a energia de deformação, o filme irá manter sua estrutura de forma estável (que pode ser inicialmente plana), em caso contrário, ocorreram deformações em este filme, no caso crítico tem-se que:

$$\Delta T = \Delta U; \quad (\text{D.27})$$

ou:

$$\frac{h}{2} \int_{-a}^a \int_{-b}^b \left[\sigma_{x,c} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \sigma_{y,c} \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy = \frac{\mathfrak{D}}{2} \int_{-a}^a \int_{-b}^b \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right] dx dy; \quad (\text{D.28})$$

em que $\sigma_{x,c}$ e $\sigma_{y,c}$ são valores de tensão sob condições críticas de delaminação e $\mathfrak{D} = \frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}$ como sendo o módulo flexural. Note-se que a equação D.26 não depende de y , portanto, a equação D.28 fica como sendo:

$$\frac{h}{2} \int_{-a}^a \int_{-b}^b \left[\sigma_{x,c} \left(\frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 \right] dx dy = \frac{\mathfrak{D}}{2} \int_{-a}^a \int_{-b}^b \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right]^2 dx dy; \quad (\text{D.29})$$

colocando então a equação D.26 na equação D.29 obtém-se que:

$$\frac{h}{2} \int_{-a}^a \int_{-b}^b \sigma_{x,c} \left[-\frac{\delta\pi}{2b} \sin\left(\frac{\pi x}{b}\right) \right]^2 dx dy = \frac{\mathfrak{D}}{2} \int_{-a}^a \int_{-b}^b \left[-\frac{\delta\pi^2}{2b^2} \cos\left(\frac{\pi x}{b}\right) \right]^2 dx dy. \quad (\text{D.30})$$

Por definição, a tensão crítica $\sigma_{x,c}$ é um valor limite que permite determinar o estado de transição entre um filme no delaminado para um filme que começa a delaminar, assim pois, se tal valor permanece invariante sob condições críticas, significa que a referida tensão não depende das coordenadas. Renomeando o valor crítico $\sigma_{x,c}$ simplesmente como σ_c , e avaliando finalmente a equação D.30 se obtém a tensão crítica de deformação mínima necessária a partir da qual a estrutura SS começa ser exibida é:

$$\sigma_c = \left(\frac{h}{b} \right)^2 \frac{E\pi^2}{12(1-\nu^2)}. \quad (\text{D.31})$$

Também é possível obter uma expressão analítica para a deformação media por tensão de compressão desde o modelo D.26 encontrado. Pela definição A.1 em que L é o comprimento final da curva feita pelo perfil transversal da estrutura, como mostrado na figura D.1b, e $l = 2b$ é o comprimento inicial total desde o qual o filme delaminou, se segue que o comprimento final da curva formada pela estrutura SS é

calculado do seguinte jeito:

$$L = \int_{-b}^b \left[1 + \left(\frac{dw(x)}{dx} \right)^2 \right]^{1/2} dx \approx 2b + \frac{\pi^2 \delta^2}{8b}; \quad (\text{D.32})$$

de onde se obtém finalmente que:

$$\epsilon_x \approx \frac{\pi^2 \delta^2}{16b^2}. \quad (\text{D.33})$$

Em experiências com litografias foram obtidos estrutura do tipo SS na deposição de filme de DLC sobre substrato de PMMA/Si litografado. Um exemplo disto se mostra nas figuras D.1 em que a partir de um *fitting* usando o modelo D.26 foram encontrados os parâmetros de máxima amplitude δ e a espessura media $2b$ de uma estrutura SS.

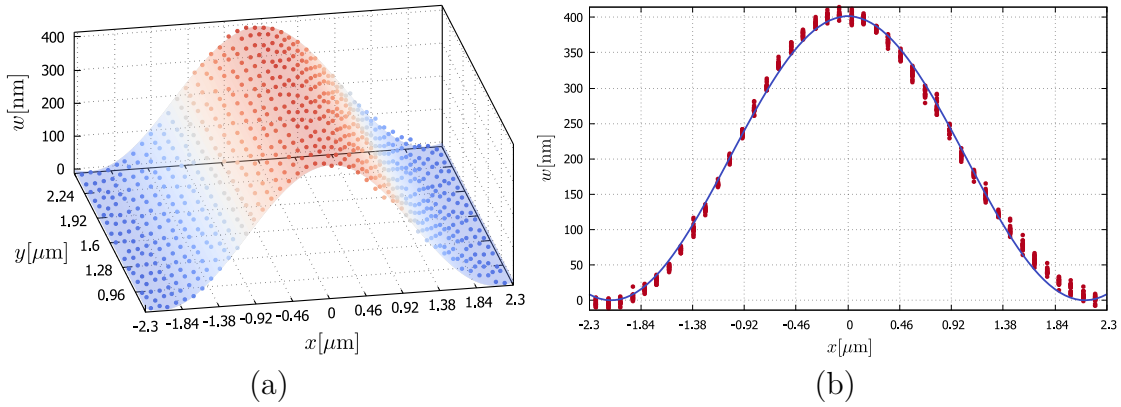


Figura D.1: (a) Exemplo do ajuste da equação D.26 a dados obtidos por AFM de uma estrutura SS típica de filme de DLC depositado sobre PMMA/Si ($R^2 \approx 0,98$). (b) Perfil transversal do mesmo ajuste.

Assim pois, o modelo obtido vem como sendo:

$$w(x) = \frac{392 \text{ nm}}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{\pi x}{2,1 \text{ } \mu\text{m}} \right) \right]. \quad (\text{D.34})$$

APÊNDICE E

EQUAÇÕES PARA CÁLCULOS DE PROPAGAÇÃO DE ERRO

Da equação 4.1, e assumindo que $r \gg l$, se obtém que $\zeta \approx l^2/2r$. Assim:

$$\Delta r = \left| \frac{\partial r}{\partial l} \right| \Delta l + \left| \frac{\partial r}{\partial \zeta} \right| \Delta \zeta = r \left(2 \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta \zeta}{\zeta} \right) \quad (\text{E.1})$$

A partir da equação 2.21:

$$\begin{aligned} \Delta \sigma_f &= \left| \frac{\partial \sigma_f}{\partial E_s} \right| \Delta E_s + \left| \frac{\partial \sigma_f}{\partial t} \right| \Delta t + \left| \frac{\partial \sigma_f}{\partial \nu_s} \right| \Delta \nu_s + \left| \frac{\partial \sigma_f}{\partial r} \right| \Delta r + \left| \frac{\partial \sigma_f}{\partial h} \right| \Delta h \\ &= \sigma_f \left(\frac{\Delta E_s}{E_s} + 2 \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta \nu_s}{1 - \nu_s} + \frac{\Delta r}{r} + \frac{\Delta h}{h} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Da equação 4.20 se tem que:

$$\begin{aligned} \Delta \sigma_c^{SS} &= \left| \frac{\partial \sigma_c^{SS}}{\partial E} \right| \Delta E + \left| \frac{\partial \sigma_c^{SS}}{\partial h} \right| \Delta h + \left| \frac{\partial \sigma_c^{SS}}{\partial \nu} \right| \Delta \nu + \left| \frac{\partial \sigma_c^{SS}}{\partial b} \right| \Delta b \\ &= \sigma_c^{SS} \left(\frac{\Delta E}{E} + 2 \frac{\Delta h}{h} + 2 \frac{\nu \Delta \nu}{1 - \nu^2} + \frac{\Delta b}{b} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Da equação 4.23 se deduz que:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left| \frac{\partial E}{\partial b} \right| \Delta b + \left| \frac{\partial E}{\partial \nu} \right| \Delta \nu + \left| \frac{\partial E}{\partial \sigma_r^{SS}} \right| \Delta \sigma_r^{SS} + \left| \frac{\partial E}{\partial h} \right| \Delta h + \left| \frac{\partial E}{\partial \delta} \right| \Delta \delta \\ &= E \left(2 \frac{\Delta b}{b} + 2 \frac{\nu \Delta \nu}{1 - \nu^2} + \frac{\Delta \sigma_r^{SS}}{\sigma_r^{SS}} + \frac{8h\Delta h}{4h^2 + 3\delta^2} + \frac{6\delta\Delta \delta}{4h^2 + 3\delta^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.4})$$

Pela equação 4.22 se obtém que:

$$\Delta \epsilon_x^{SS} = \left| \frac{\partial \epsilon_x^{SS}}{\partial \delta} \right| \Delta \delta + \left| \frac{\partial \epsilon_x^{SS}}{\partial b} \right| \Delta b = 2\epsilon_x^{SS} \left(\frac{\Delta \delta}{\delta} + \frac{\Delta b}{b} \right) \quad (\text{E.5})$$

Usando a equação 4.24 se obtém que:

$$\Delta K = \left| \frac{\partial K}{\partial E} \right| \Delta E + \left| \frac{\partial K}{\partial \nu} \right| \Delta \nu = K \left(\frac{\Delta E}{E} + 2 \frac{\Delta \nu}{1 - 2\nu} \right) \quad (\text{E.6})$$

Pela equação 4.25 se obtém que:

$$\Delta G = \left| \frac{\partial G}{\partial E} \right| \Delta E + \left| \frac{\partial G}{\partial \nu} \right| \Delta \nu = G \left(\frac{\Delta E}{E} + \frac{\Delta \nu}{1 + \nu} \right) \quad (\text{E.7})$$

Usando a equação 4.26 se deduz que:

$$\begin{aligned} \Delta \Gamma_i &= \left| \frac{\partial \Gamma_i}{\partial h} \right| \Delta h + \left| \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \sigma_c^{SS}} \right| \Delta \sigma_c^{SS} + \left| \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \nu} \right| \Delta \nu + \left| \frac{\partial \Gamma_i}{\partial E} \right| \Delta E + \left| \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \sigma_r^{SS}} \right| \Delta \sigma_r^{SS} \\ &= \Gamma_i \left(\frac{\Delta h}{h} + \frac{\Delta E}{E} + 2 \frac{\nu \Delta \nu}{1 - \nu^2} + \left| \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \sigma_r^{SS}} \right| \frac{\Delta \sigma_r^{SS}}{\Gamma_i} + \left| \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \sigma_c^{SS}} \right| \frac{\Delta \sigma_c^{SS}}{\Gamma_i} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.8})$$

em que:

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial \sigma_r^{SS}} = \Gamma_i \left(\frac{1}{\sigma_r^{SS} - \sigma_c^{SS}} + \frac{1}{\sigma_r^{SS} + 3\sigma_c^{SS}} \right) \quad \text{e} \quad \frac{\partial \Gamma_i}{\partial \sigma_c^{SS}} = \Gamma_i \left(\frac{3}{\sigma_r^{SS} + 3\sigma_c^{SS}} - \frac{1}{\sigma_r^{SS} - \sigma_c^{SS}} \right)$$

Da equação 4.62 se tem que:

$$\begin{aligned} \Delta \sigma_c^{TC} &= \left| \frac{\partial \sigma_c^{TC}}{\partial E} \right| \Delta E + \left| \frac{\partial \sigma_c^{TC}}{\partial h} \right| \Delta h + \left| \frac{\partial \sigma_c^{TC}}{\partial \nu} \right| \Delta \nu + \left| \frac{\partial \sigma_c^{TC}}{\partial R} \right| \Delta R \\ &= \sigma_c^{TC} \left(\frac{\Delta E}{E} + 2 \frac{\Delta h}{h} + 2 \frac{\nu \Delta \nu}{1 - \nu^2} + 2 \frac{\Delta R}{R} \right) \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

Usando a equação 4.61 se deduz que:

$$\Delta \epsilon_r^{TC} = \left| \frac{\partial \epsilon_r^{TC}}{\partial A} \right| \Delta A + \left| \frac{\partial \epsilon_r^{TC}}{\partial B} \right| \Delta B + \left| \frac{\partial \epsilon_r^{TC}}{\partial R} \right| \Delta R, \quad (\text{E.10})$$

portanto:

$$\Delta \epsilon_r^{TC} = \epsilon_r^{TC} \left(\left| \frac{2520A - 2244B}{1260A^2 - 2244AB + 1463B^2} \right| \Delta A + \left| \frac{-2244A + 2926B}{1260A^2 - 2244AB + 1463B^2} \right| \Delta B + 2 \frac{\Delta R}{R} \right). \quad (\text{E.11})$$

A partir da equação 4.63 obtém-se que:

$$\begin{aligned} \Delta E &= \left| \frac{\partial E}{\partial \sigma_r^{TC}} \right| \Delta \sigma_r^{TC} + \left| \frac{\partial E}{\partial \nu} \right| \Delta \nu + \left| \frac{\partial E}{\partial R} \right| \Delta R + \left| \frac{\partial E}{\partial h} \right| \Delta h + \left| \frac{\partial E}{\partial \epsilon_r^{TC}} \right| \Delta \epsilon_r^{TC} = \\ &E \left(\frac{\Delta \sigma_r^{TC}}{\sigma_r^{TC}} + 2 \frac{\nu \Delta \nu}{1 - \nu^2} + \left| \frac{2}{R} - \frac{2R\epsilon_r^{TC}}{D} \right| \Delta R + \left| \frac{2h\pi^2}{D} \right| \Delta h + \left| \frac{3R^2}{D} \right| \Delta \epsilon_r^{TC} \right), \end{aligned} \quad (\text{E.12})$$

em que $D = \pi^2 h^2 + 3R^2 \epsilon_r^{TC}$. Para obter o erro para G e K , no caso de estruturas TC, podem ser usadas as equações E.6 e E.7. Note que a equação 4.73 pode ser

reescrita usando as equações 4.62, 4.63 e 4.69 obtendo que:

$$\Gamma_i^{TC} = \left(\frac{hE}{1 - \nu^2} \right) \left(\frac{2h^2(2A - B)^2}{3R^4} + \frac{\epsilon_r^2}{2} \right); \quad (\text{E.13})$$

portanto:

$$\begin{aligned} \Delta\Gamma_i^{TC} = & \Delta E \left| \frac{h \left(\frac{2(B-2A)^2 h^2}{3R^4} + \frac{\epsilon_r^2}{2} \right)}{1 - \nu^2} \right| + \frac{4}{3} \Delta B \left| \frac{(2A - B) E h^3}{R^4 (\nu^2 - 1)} \right| \\ & + \frac{1}{2} \Delta h \left| \frac{E \epsilon_r^2 R^4 + 4(B - 2A)^2 E h^2}{R^4 (\nu^2 - 1)} \right| + 2 \Delta \nu \left| \frac{E h \left(\frac{2(B-2A)^2 h^2}{3R^4} + \frac{\epsilon_r^2}{2} \right) \nu}{(\nu^2 - 1)^2} \right| \\ & + \frac{8}{3} \Delta A \left| \frac{(B - 2A) E h^3}{R^4 (\nu^2 - 1)} \right| + \frac{8}{3} \Delta R \left| \frac{(B - 2A)^2 E h^3}{R^5 (\nu^2 - 1)} \right| + \Delta \epsilon_r \left| \frac{E h \epsilon_r}{1 - \nu^2} \right| \end{aligned} \quad (\text{E.14})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sung Yeon Heo, Jung Tae Park, Rajkumar Patel, Jin Kyu Kim, and Jong Hak Kim. One-step fabrication of crack-free, hierarchically-ordered tio₂ films via self-assembly of polystyrene bead and preformed tio₂. *Electrochimica Acta*, 117:521–527, 2014. (document), 2.2
- [2] Kyungjin Kim, Hao Luo, Ting Zhu, Olivier N Pierron, and Samuel Graham. Influence of polymer substrate damage on the time dependent cracking of sin x barrier films. *Scientific reports*, 8(1):1–9, 2018. (document), 2.2
- [3] Jikui Zhang, Xiang Zhang, Xueyuan Wang, Jialuo Ding, Yéli Traoré, Sanjooram Paddea, and Stewart Williams. Crack path selection at the interface of wrought and wire+ arc additive manufactured ti-6al-4v. *Materials & Design*, 104: 365–375, 2016. (document), 2.2
- [4] B Erdem Alaca, MTA Saif, and Huseyin Sehitoglu. On the interface debond at the edge of a thin film on a thick substrate. *Acta Materialia*, 50(5):1197–1209, 2002. (document), 2.2
- [5] Nicholas T Kattamis, Matthew S Brown, and Craig B Arnold. Finite element analysis of blister formation in laser-induced forward transfer. *Journal of Materials Research*, 26(18):2438–2449, 2011. (document), 1, 2.3
- [6] M-W Moon, K-R Lee, Kyu-Hwan Oh, and John W Hutchinson. Buckle delamination on patterned substrates. *Acta Materialia*, 52(10):3151–3159, 2004. (document), 2.3
- [7] Basile Audoly. Stability of straight delamination blisters. *Physical Review Letters*, 83(20):4124, 1999. (document), 2.4, 2.1, 2.5
- [8] B Audoly, B Roman, and A Pocheau. Secondary buckling patterns of a thin plate under in-plane compression. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 27(1):7–10, 2002. (document), 2.1, 2.1, 2.6, 2.7, 4.6.1

- [9] Sen-Jiang Yu, Miao-Gen Chen, Jun Chen, Hong Zhou, Yong-Ju Zhang, and Ping-Zhan Si. Spatial and kinetic evolutions of telephone cord buckles. *Surface and Coatings Technology*, 228:258–265, 2013. (document), 2.1, 2.10, 2.1, 2.11, 2.1, 2.12, 2.13, 2.1, 2.14, 2.1
- [10] Jean-Yvon Faou, Guillaume Parry, Sergey Grachev, and Etienne Barthel. Telephone cord buckles—a relation between wavelength and adhesion. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 75:93–103, 2015. (document), 2.1, 2.15
- [11] JJ Vlassak and WD Nix. A new bulge test technique for the determination of young’s modulus and poisson’s ratio of thin films. *Journal of materials research*, 7(12):3242–3249, 1992. (document), 2.17, 2.2
- [12] WN Sharpe, Bin Yuan, and RL Edwards. A new technique for measuring the mechanical properties of thin films. *Journal of Microelectromechanical systems*, 6(3):193–199, 1997. (document), 2.2, 2.2, 2.18
- [13] John Robertson. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37(4-6):129–281, 2002. (document), 3.2, 3.2.1
- [14] MD Thouless. Combined buckling and cracking of films. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(11):2936–2938, 1993. (document), 4.6.1, 4.16
- [15] Christophe Donnet and Ali Erdemir. *Tribology of diamond-like carbon films: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007. (document), 2.2.1, 4.3, 4.8, 4.26, C
- [16] Andrea Carlo Ferrari. Diamond-like carbon for magnetic storage disks. *Surface and Coatings Technology*, 180:190–206, 2004. (document), 4.8, 4.26
- [17] Jin-Won Chung, Churl-Seung Lee, Dae-Hong Ko, Jun Hee Han, Kwang Yong Eun, and Kwang-Ryeol Lee. Biaxial elastic modulus of very thin diamond-like carbon (dlc) films. *Diamond and related materials*, 10(11):2069–2074, 2001. (document), 4.5.5, 4.8, 4.26
- [18] MC Salvadori, IG Brown, AR Vaz, LL Melo, and M Cattani. Measurement of the elastic modulus of nanostructured gold and platinum thin films. *Physical review B*, 67(15):153404, 2003. (document), 2.2.1, 3.1, 4.1, 4.1
- [19] Matthew A Hopcroft, William D Nix, and Thomas W Kenny. What is the young’s modulus of silicon? *Journal of microelectromechanical systems*, 19(2):229–238, 2010. (document), 3.1, 4.1
- [20] AC Ferrari, J Robertson, R Pastorelli, MG Beghi, and CARLO ENRICO Bottani. Elastic constants of diamond-like carbon films by surface brillouin scattering. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 593, 1999. (document), 2.2, 4.1, 4.4.1, 4.8, 4.8
- [21] Alissa Potekhina and Changhai Wang. Review of electrothermal actuators and applications. 8(4):69, 2019. 1

- [22] TH Wang, TH Fang, and Yu-Cheng Lin. Analysis of the substrate effects of strain-hardening thin films on silicon under nanoindentation. *Applied Physics A*, 86(3):335–341, 2007. 1
- [23] Alfonso Meneses Amador. *Modelación Del Comportamiento de Capas Duras Bajo Cargas de Indentación*. PhD thesis, Instituto Politécnico Nacional, 2011.
- [24] ASTM Standard. E384–89 “standard test method for microhardness of materials”. *Annual Book of ASTM Standards*, 1989.
- [25] MF Doerner, DS Gardner, and WD Nix. Plastic properties of thin films on substrates as measured by submicron indentation hardness and substrate curvature techniques. *Journal of Materials Research*, 1(6):845–851, 1986.
- [26] D Lebouvier, P Gilormini, and E Felder. A kinematic solution for plane-strain indentation of a bi-layer. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 18(2):199, 1985.
- [27] Carlos Gasca Fraga. Aplicación y operativa de la nanoindentación en materiales metálicos y recubrimientos. Bachelor’s thesis, E.T.S.I. Industriales (UPM), 2019. 1
- [28] Douglas P Holmes, Behrouz Tavakol, Guillaume Froehlicher, and Howard A Stone. Control and manipulation of microfluidic flow via elastic deformations. *Soft Matter*, 9(29):7049–7053, 2013. 1
- [29] Ang Beng Seng, Zuraini Dahari, Othman Sidek, and Muhamad Azman Miskam. Design and analysis of thermal microactuator. *European Journal of Scientific Research*, 35(2):281–292, 2009.
- [30] Weileun Fang, Hsin-Chung Tsai, and Chun-Yen Lo. Determining thermal expansion coefficients of thin films using micromachined cantilevers. *Sensors and Actuators A: Physical*, 77(1):21–27, 1999.
- [31] JK Luo, Yong Qing Fu, HR Le, John A Williams, SM Spearing, and WI Milne. Diamond and diamond-like carbon mems. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(7):S147, 2007. 4.8
- [32] I Roch, Ph Bidaud, D Collard, and L Buchaillot. Fabrication and characterization of an su-8 gripper actuated by a shape memory alloy thin film. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13(2):330, 2003.
- [33] TS Santra, TK Bhattacharyya, P Patel, FG Tseng, and TK Barik. Diamond, diamond-like carbon (dlc) and diamond-like nanocomposite (dln) thin films for mems applications. *Microelectromechanical systems and devices*, pages 459–80, 2012.
- [34] JK Luo, AJ Flewitt, SM Spearing, NA Fleck, and WI Milne. Normally closed microgrippers using a highly stressed diamond-like carbon and ni bimorph structure. *Applied physics letters*, 85(23):5748–5750, 2004.

- [35] B Saha, E Liu, SB Tor, NW Khun, DE Hardt, and JH Chun. Anti-sticking behavior of dlc-coated silicon micro-molds. *Journal of micromechanics and microengineering*, 19(10):105025, 2009. 1
- [36] Jelena M Djoković, Ruzica R Nikolić, Ivan M Miletić, and Milan V Mićunović. Analysis of the lefm concept for interfacial cracks application to coating buckling delamination in terms of substrate elastic characteristics. *Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 52(1):61–69, 2014. 1
- [37] M George, C Coupeau, J Colin, F Cleymand, and J Grilhé. Delamination of metal thin films on polymer substrates: from straight-sided blisters to varicose structures. *Philosophical Magazine A*, 82(3):633–641, 2002. 1
- [38] Xi Chen and John W Hutchinson. Herringbone buckling patterns of compressed thin films on compliant substrates. *J. Appl. Mech.*, 71(5):597–603, 2004. 1
- [39] Ya-Dong Sun, Qi-Xiang Chen, Yu-Fei Feng, Jun Chen, and Sen-Jiang Yu. Buckling morphologies and interfacial properties of silicon nitride films deposited on float glass substrates. *Surface Review and Letters*, 22(04):1550046, 2015. 1, 2.1, 2.1
- [40] HY Yu, C Kim, and SC Sanday. Buckle formation in vacuum-deposited thin films. *Thin Solid Films*, 196(2):229–233, 1991. 1
- [41] MW Moon, Henrik Myhre Jensen, John W Hutchinson, KH Oh, and AG Evans. The characterization of telephone cord buckling of compressed thin films on substrates. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50(11):2355–2377, 2002. 1, 4.7.1.1
- [42] XH Liu, MW Lane, TM Shaw, and E Simonyi. Delamination in patterned films. *International Journal of Solids and Structures*, 44(6):1706–1718, 2007. 1
- [43] Florian Toth, FG Rammerstorfer, MJ Cordill, and Franz Dieter Fischer. Detailed modelling of delamination buckling of thin films under global tension. *Acta materialia*, 61(7):2425–2433, 2013.
- [44] Shan Wang and Zhiping Li. Evaluation of mechanical parameters of an elastic thin film system by modeling and numerical simulation of telephone cord buckles. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 236(5):860–866, 2011.
- [45] Cella A, Bruzzo C, and Mariani F. Fem modeling with marc of crack propagation. 1997.
- [46] José Carlos Macavilca Román. Fem simulation of residual stresses of thin films for applications in mems. 2017.
- [47] Luca Lampani. Finite element analysis of delamination of a composite component with the cohesive zone model technique. *Engineering Computations*, 2011.

- [48] Shan Wang and ZhiPing Li. Mathematical modeling and numerical simulation of telephone cord buckles of elastic films. *Science China Mathematics*, 54(5): 1063–1076, 2011.
- [49] Bikramjit Mukherjee, David A Dillard, Robert B Moore, and Romesh C Batra. Debonding of confined elastomeric layer using cohesive zone model. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 66:114–127, 2016.
- [50] Davide De Cicco and Farid Taheri. Delamination buckling and crack propagation simulations in fiber-metal laminates using xfem and cohesive elements. *Applied Sciences*, 8(12):2440, 2018. 1
- [51] Myoung-Woon Moon. Buckling delamination of compressed thin films. In *Mechanical Self-Assembly*, pages 131–152. Springer, 2013. 1
- [52] Bo Yuan, Christopher M Harvey, Gary W Critchlow, Rachel C Thomson, and Simon Wang. Determination of residual stress and interface adhesion toughness of thin films by blisters. *Material Design & Processing Communications*, 1(5): e60, 2019. 2.1
- [53] Bo Yuan, Christopher M Harvey, Rachel C Thomson, Gary W Critchlow, David Rickerby, and Simon Wang. Spontaneous formation and morphology of telephone cord blisters in thin films: The ω formulae. *Composite Structures*, 225:111108, 2019. 2.1
- [54] Christopher M Harvey, Bin Wang, and Simon Wang. Spallation of thin films driven by pockets of energy concentration. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 92:1–12, 2017. 2.1
- [55] Simon Wang, CM Harvey, and Bin Wang. Room temperature spallation of α -alumina films grown by oxidation. *Engineering Fracture Mechanics*, 178: 401–415, 2017. 2.1
- [56] Sen-Jiang Yu, Yong-Ju Zhang, and Miao-Gen Chen. Telephone cord buckles in wedge-shaped fe films sputtering deposited on glass substrates. *Thin Solid Films*, 518(1):222–226, 2009. 2.1, 2.1
- [57] N Matuda, S Baba, and A Kinbara. Internal stress, young’s modulus and adhesion energy of carbon films on glass substrates. *Thin Solid Films*, 81(4): 301–305, 1981. 2.1
- [58] D Nir. Stress relief forms of diamond-like carbon thin films under internal compressive stress. *Thin solid films*, 112(1):41–50, 1984. 2.1, 4.6.1
- [59] Enrique Cerda and Lakshminarayanan Mahadevan. Geometry and physics of wrinkling. *Physical review letters*, 90(7):074302, 2003. 2.1
- [60] David Harris. Simplifying crumpled paper. *Physics*, 27:6, 2011.

- [61] Lev D Landau, Evgenii M Lifshitz, RJ Atkin, and N Fox. The theory of elasticity. In *Physics of Continuous Media*, pages 167–178. CRC Press, 2020. 2.1
- [62] WT Koiter. Elastic stability, buckling and post-buckling behaviour. In *Proceedings of the IUTAM Symposium on Finite Elasticity*, pages 13–24. 1981. 2.1
- [63] Shengqiang Cai, Derek Breid, Alfred J Crosby, Zhigang Suo, and John W Hutchinson. Periodic patterns and energy states of buckled films on compliant substrates. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(5):1094–1114, 2011. 2.1
- [64] F-Z Abbes, C Coupeau, J Durinck, M Talea, Y Ni, and G Parry. Effect of substrate elasticity on thin film buckle morphologies: A phase diagram. *Surface and Coatings Technology*, 408:126817, 2021. 2.1
- [65] F Cleymand, J Colin, C Coupeau, and J Grilhé. Stability of wrinkling patterns: from straight-sided to worm-like structures. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 17(3):173–178, 2002. 2.1
- [66] Yong Ni, Senjiang Yu, Hongyuan Jiang, and Linghui He. The shape of telephone cord blisters. *Nature communications*, 8(1):1–6, 2017.
- [67] Jean-Yvon Faou, Guillaume Parry, Sergey Grachev, and Etienne Barthel. How does adhesion induce the formation of telephone cord buckles? *Physical review letters*, 108(11):116102, 2012.
- [68] Sen-Jiang Yu, Miao-Gen Chen, Ping-Zhan Si, Hong Zhou, Jun Chen, Xiao-Fei Zhang, and Yong-Ju Zhang. Transitions from straight-sided to telephone cord buckles in sialnx films. *Thin solid films*, 550:480–485, 2014.
- [69] Sen-Jiang Yu, Xiao-Fei Xiao, Miao-Gen Chen, Hong Zhou, Jun Chen, Ping-Zhan Si, and Zhi-Wei Jiao. Morphological selections and dynamical evolutions of buckling patterns in sialnx films: from straight-sided to telephone cord or bubble structures. *Acta materialia*, 64:41–53, 2014. 2.1
- [70] Takahiro Namazu, Shozo Inoue, Hideki Takemoto, and Keiji Koterazawa. Mechanical properties of polycrystalline titanium nitride films measured by xrd tensile testing. *IEEJ Transactions on Sensors and Micromachines*, 125(9):374–379, 2005. 2.2, 2.2
- [71] Staffan Greek, Fredric Ericson, Stefan Johansson, Matthias Fürtsch, and Arnold Rump. Mechanical characterization of thick polysilicon films: Young’s modulus and fracture strength evaluated with microstructures. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 9(3):245, 1999.
- [72] Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, Jiro Sakata, and Yasunori Taga. Specimen size effect on tensile strength of surface-micromachined polycrystalline silicon thin films. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 7(1):106–113, 1998.

- [73] Ioannis Chasiotis and Wolfgang G Knauss. A new microtensile tester for the study of mems materials with the aid of atomic force microscopy. *Experimental Mechanics*, 42(1):51–57, 2002.
- [74] Kazuo Sato, Tetsuo Yoshioka, Taeko Ando, Mitsuhiro Shikida, and Tatsuo Kawabata. Tensile testing of silicon film having different crystallographic orientations carried out on a silicon chip. *Sensors and Actuators A: Physical*, 70(1-2):148–152, 1998.
- [75] Shigeki Nakao, Taeko Ando, Mitsuhiro Shikida, and Kazuo Sato. Mechanical properties of a micron-sized scs film in a high-temperature environment. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16(4):715, 2006. 2.2
- [76] Jae-Han Kim, Adeel Nizami, Yun Hwangbo, Bongkyun Jang, Hak-Joo Lee, Chang-Su Woo, Seungmin Hyun, and Taek-Soo Kim. Tensile testing of ultra-thin films on water surface. *Nature communications*, 4(1):1–6, 2013. 2.2
- [77] Takahiro Namazu, Yoshitada Isono, and Takeshi Tanaka. Evaluation of size effect on mechanical properties of single crystal silicon by nanoscale bending test using afm. *Journal of Microelectromechanical systems*, 9(4):450–459, 2000. 2.2
- [78] Stefan Johansson, Jan-Åke Schweitz, Lars Tenerz, and Jonas Tirén. Fracture testing of silicon microelements insitu in a scanning electron microscope. *Journal of applied physics*, 63(10):4799–4803, 1988. 2.2
- [79] JW Beams. Mechanical properties of thin film of gold and silver. *The Structure and Properties of Thin Film*, 1959. 2.2
- [80] Hideo Itozaki. *Mechanical properties of composition modulated copper-palladium foils*. Northwestern University, 1982. 2.2
- [81] Y Xiang, X Chen, and Joost J Vlassak. Plane-strain bulge test for thin films. *Journal of materials research*, 20(9):2360–2370, 2005. 2.2
- [82] KF Badawi, P Villain, Ph Goudeau, and P-O Renault. Measuring thin film and multilayer elastic constants by coupling in situ tensile testing with x-ray diffraction. *Applied Physics Letters*, 80(25):4705–4707, 2002. 2.2
- [83] SJ Skrzypek and A Baczmanski. Progress in x-ray diffraction of residual macro-stresses determination related to surface layer gradients and anisotropy. *Adv. X-ray Anal*, 44(2001):134, 2001. 2.2
- [84] A Haase, M Klatt, A Schafmeister, R Stabenow, and B Ortner. The generalized $\sin^2\psi$ method: An advanced solution for x-ray stress analysis in textured materials. *Powder Diffraction*, 29(2):133–136, 2014.
- [85] Quanshun Luo. A modified x-ray diffraction method to measure residual normal and shear stresses of machined surfaces. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, pages 1–12, 2022. 2.2

- [86] Hsin-Chang Tsai and Weileun Fang. Determining the poisson's ratio of thin film materials using resonant method. *Sensors and Actuators A: Physical*, 103(3):377–383, 2003. 2.2
- [87] Ho-Young Lee, Su-Jeong Suh, Sung-Ryong Kim, Se-Young Park, and Young-Chang Joo. Measurement of poisson's ratio of a thin film on a substrate by combining x-ray diffraction with in situ substrate bending. *Electronic Materials Letters*, 5(1):51–54, 2009. 2.2
- [88] Yoshitada Isono, Takahiro Namazu, and Nobuyuki Terayama. Development of afm tensile test technique for evaluating mechanical properties of sub-micron thick dlc films. *Journal of Microelectromechanical systems*, 15(1):169–180, 2006. 2.2
- [89] George Gerald Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 82(553):172–175, 1909. 2.2.2, 2.2.2, 2.2.2, 3, 4.4
- [90] Barry J Goodno and James M Gere. *Mechanics of materials*, volume 7, pages 677–682. Cengage learning, 2009. ISBN 0534553974,9780534553975. 2.2.2, 2.2.2
- [91] Elwood Russell Johnston Johnston, John T DeWolf, and Ferdinand P Beer. *Mechanics of materials*, page 553. McGraw-Hill, 6 edition, 2012. ISBN 978-0-07-338028-5. 2.2.2
- [92] Xue Feng, Yonggang Huang, Hanqing Jiang, Duc Ngo, and Ares J Rosakis. The effect of thin film/substrate radii on the stoney formula for thin film/substrate subjected to nonuniform axisymmetric misfit strain and temperature. *Journal of Mechanics of Materials and Structures*, 1(6):1041–1053, 2006. 2.2.2
- [93] X Feng, Y Huang, and AJ Rosakis. On the stoney formula for a thin film/substrate system with nonuniform substrate thickness. *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME*, 74(6):1276–1281, 2007.
- [94] Norbert Schwarzer. *On the determination of film stress from substrate bending: STONEY's formula and its limits*. Techn. Univ. Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, 2006. 2.2.2, 4.4
- [95] Th V Kármán. *Festigkeitsprobleme im maschinenbau*. Springer, 1907. 2.3, D
- [96] August Föppl. *Vorlesungen über technische Mechanik*, volume 6. BG Teubner, 1921. 2.3, D
- [97] Shi-Jun Liao. *The proposed homotopy analysis technique for the solution of nonlinear problems*. PhD thesis, Ph. D. Thesis, Shanghai Jiao Tong University Shanghai, 1992. 2.4
- [98] George Adomian. *Solving frontier problems of physics: the decomposition method*, volume 60. Springer Science & Business Media, 2013. 2.4

- [99] Songxin Liang and David J Jeffrey. Comparison of homotopy analysis method and homotopy perturbation method through an evolution equation. *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 14(12):4057–4064, 2009. 2.4
- [100] M Sajid and T Hayat. Comparison of ham and hpm methods in nonlinear heat conduction and convection equations. *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, 9(5):2296–2301, 2008. 2.4
- [101] SS Motsa, P Sibanda, FG Awad, and S Shateyi. A new spectral-homotopy analysis method for the mhd jeffery–hamel problem. *Computers & Fluids*, 39(7):1219–1225, 2010. 2.4
- [102] Kuppalapalle Vajravelu and R Van Gorder. *Nonlinear flow phenomena and homotopy analysis*. Springer, 2013. 2.4
- [103] Ken Chong, Harold S Morgan, Sunil Saigal, and Stefan Thynell. *Modeling and Simulation Based Life-Cycle Engineering*. CRC Press, 2004. 3.1
- [104] W Jacob and W Möller. On the structure of thin hydrocarbon films. *Applied Physics Letters*, 63(13):1771–1773, 1993. 3.2
- [105] P Koidl, Ch Wild, B Dischler, J Wagner, and M Ramsteiner. Plasma deposition, properties and structure of amorphous hydrogenated carbon films. In *Materials Science Forum*, volume 52, pages 41–70. 1990.
- [106] JW Zou, K Reichelt, K Schmidt, and B Dischler. The deposition and study of hard carbon films. *Journal of applied physics*, 65(10):3914–3918, 1989.
- [107] WMM Kessels, JWAM Gielen, MCM Van de Sanden, LJ Van Ijzendoorn, EHA Dekempeneer, and DC Schram. A model for the deposition of ac: H using an expanding thermal arc. *Surface and Coatings Technology*, 98(1-3):1584–1589, 1998.
- [108] Th Schwarz-Selinger, A Von Keudell, and W Jacob. Plasma chemical vapor deposition of hydrocarbon films: The influence of hydrocarbon source gas on the film properties. *Journal of Applied Physics*, 86(7):3988–3996, 1999.
- [109] MA Tamor, WC Vassell, and KR Carduner. Atomic constraint in hydrogenated “diamond-like”carbon. *Applied Physics Letters*, 58(6):592–594, 1991. 3.2
- [110] Heinz Schmellenmeier. Kohlenstoffsichten mit diamantstruktur. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 205(1):349–350, 1956. 3.2.1
- [111] Sol Aisenberg and Ronald Chabot. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. *Journal of applied physics*, 42(7):2953–2958, 1971. 3.2.1
- [112] L Holland and SM Ojha. Deposition of hard and insulating carbonaceous films on an rf target in a butane plasma. *Thin Solid Films*, 38(2):L17–L19, 1976. 3.2.1

- [113] Chr Weissmantel. Characterization of hard carbon films by electron energy loss spectrometry. *Thin Solid Films*, 61:L1–L4, 1979. 3.2.1
- [114] F King. Datapoint thin film media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(4): 1376–1379, 1981. 3.2.1
- [115] Thomas C Arnoldussen and Eva-Maria Rossi. Materials for magnetic recording. *Annual Review of Materials Science*, 15(1):379–409, 1985. 3.2.1
- [116] John Robertson. Amorphous carbon. *Advances in Physics*, 35(4):317–374, 1986. 3.2.1
- [117] A Grill, V Patel, and B Meyerson. Tribological behavior of diamond-like carbon: effects of preparation conditions and annealing. In *Metallurgical Coatings and Thin Films 1991*, pages 530–536. Elsevier, 1991. 3.2.1
- [118] Kazuhisa Miyoshi, Richard LC Wu, and Alan Garscadden. Friction and wear of diamond and diamondlike carbon coatings. In *Metallurgical Coatings and Thin Films 1992*, pages 428–434. Elsevier, 1992. 3.2.1
- [119] Helena Ronkainen, Jari Koskinen, Asko Anttila, Kenneth Holmberg, and J-P Hirvonen. Tribological characterisation of hard carbon films produced by the pulsed vacuum arc discharge method. *Diamond and related Materials*, 1(5-6): 639–643, 1992. 3.2.1
- [120] C Donnet, M Belin, JC Auge, JM Martin, A Grill, and V Patel. Tribochemistry of diamond-like carbon coatings in various environments. *Surface and Coatings Technology*, 68:626–631, 1994. 3.2.1, 4.8
- [121] C Donnet and A Grill. Friction control of diamond-like carbon coatings. *Surface and Coatings Technology*, 94:456–462, 1997. 3.2.1
- [122] C Donnet. Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review. *Surface and Coatings Technology*, 100:180–186, 1998. 3.2.1
- [123] C Donnet, T Le Mogne, L Ponsonnet, M Belin, A Grill, V Patel, and C Jahnes. The respective role of oxygen and water vapor on the tribology of hydrogenated diamond-like carbon coatings. *Tribology Letters*, 4(3-4):259–265, 1998. 3.2.1
- [124] A Erdemir. The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films. *Surface and Coatings Technology*, 146:292–297, 2001. 3.2.1
- [125] A Grill. Diamond-like carbon coatings as biocompatible materials—an overview. *Diamond and related materials*, 12(2):166–170, 2003. 3.2.1
- [126] Andrea Carlo Ferrari and John Robertson. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824):2477–2512, 2004. 3.2.1, 4.8

- [127] Geoffrey Dearnaley and James H Arps. Biomedical applications of diamond-like carbon (dlc) coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*, 200(7): 2518–2524, 2005. 3.2.1
- [128] Harish Bhaskaran, Bernd Gotsmann, Abu Sebastian, Ute Drechsler, Mark A Lantz, Michel Despont, Papot Jaroenapibal, Robert W Carpick, Yun Chen, and Kumar Sridharan. Ultralow nanoscale wear through atom-by-atom attrition in silicon-containing diamond-like carbon. *Nature nanotechnology*, 5(3):181, 2010. 3.2.1
- [129] CA Love, Richard B Cook, TJ Harvey, PA Dearnley, and RJK Wood. Diamond like carbon coatings for potential application in biological implants—a review. *Tribology International*, 63:141–150, 2013. 3.2.1
- [130] Longchen Cui, Zhibin Lu, and Liping Wang. Probing the low-friction mechanism of diamond-like carbon by varying of sliding velocity and vacuum pressure. *Carbon*, 66:259–266, 2014. 3.2.1
- [131] Sonia Patricia Brühl, Eugenia Laura Dalibón Bähler, Silvia Simison, and Lisandro Escalada. Recubrimientos duros tipo dlc depositados sobre acero inoxidable martensítico nitrurado: análisis de adhesión y resistencia a la corrosión. 2014. 3.2.1
- [132] Ali Modabberasl, Parviz Kameli, Mehdi Ranjbar, Hadi Salamati, and Rouholah Ashiri. Fabrication of dlc thin films with improved diamond-like carbon character by the application of external magnetic field. *Carbon*, 94:485–493, 2015. 3.2.1
- [133] Orla McCullagh and Paul DiCarlo. Diamond-like carbon electrode coating, 2016. US Patent 9,339,326. 3.2.1
- [134] Heidy Visbal, Yuichi Aihara, Seitaro Ito, Taku Watanabe, Youngsin Park, and Seokgwang Doo. The effect of diamond-like carbon coating on lini0. 8co0. 15al0. 05o2 particles for all solid-state lithium-ion batteries based on li2s–p2s5 glass-ceramics. *Journal of Power Sources*, 314:85–92, 2016. 3.2.1
- [135] Yanyan Lin, Abdul Wasy Zia, Zhifeng Zhou, Po Wan Shum, and Kwok Yan Li. Development of diamond-like carbon (dlc) coatings with alternate soft and hard multilayer architecture for enhancing wear performance at high contact stress. *Surface and Coatings Technology*, 320:7–12, 2017. 3.2.1
- [136] Sara Khamseh, Eiman Alibakhshi, Mohammad Mahdavian, Mohammad Reza Saeb, Henri Vahabi, Ninel Kokanyan, and Pascal Laheurte. Magnetron-sputtered copper/diamond-like carbon composite thin films with super anti-corrosion properties. *Surface and Coatings Technology*, 333:148–157, 2018. 3.2.1
- [137] S Anders, Andre Anders, IG Brown, B Wei, K Komvopoulos, JW Ager Iii, and Kin Man Yu. Effect of vacuum arc deposition parameters on the properties of

- amorphous carbon thin films. *Surface and Coatings Technology*, 68:388–393, 1994. 3.2.2
- [138] Andre Anders. Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review. *Surface and Coatings Technology*, 93(2-3):158–167, 1997. 3.2.2
- [139] MC Salvadori, Fernanda de Sá Teixeira, Wagner Wlysses Rodrigues de Araújo, Leonardo Gimenes Sgubin, and IG Brown. Interface tailoring for adhesion enhancement of diamond-like carbon thin films. *Diamond and Related Materials*, 25:8–12, 2012. 3.2.2
- [140] André Anders and George Yu Yushkov. Ion flux from vacuum arc cathode spots in the absence and presence of a magnetic field. *Journal of Applied Physics*, 91(8):4824–4832, 2002. 3.2.2
- [141] George M Pharr, Daniel L Callahan, Shaun D McAdams, Ting Y Tsui, Simone Anders, André Anders, Joel W Ager III, Ian G Brown, C Singh Bhatia, SRP Silva, et al. Hardness, elastic modulus, and structure of very hard carbon films produced by cathodic-arc deposition with substrate pulse biasing. *Applied Physics Letters*, 68(6):779–781, 1996. 3.2.2
- [142] P Lemoine, JP Quinn, PD Maguire, and JA McLaughlin. Mechanical characterisation and properties of dlc films. In *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, pages 83–101. Springer, 2008. 4.3, 4.8
- [143] Phuwanai Bunnak, Yongping Gong, Supanee Limsuwan, Artorn Pokaipisit, and Pichet Limsuwan. Mechanical properties of composite sinx/dlc films prepared by filtered cathodic arc of graphite incorporated with rf sputtering of silicon nitride. 2013. 4.4
- [144] Maria Rosa Ardigo, Maher Ahmed, and Aurélien Besnard. Stoney formula: Investigation of curvature measurements by optical profilometer. 996:361–366, 2014. 4.4
- [145] www.azom.com. A background to silicon and its applications. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=599>. Acessado: 28.02.2022. 4.4
- [146] David Nečas and Petr Klapetek. Gwyddion: an open-source software for spm data analysis. *Open Physics*, 10(1):181–188, 2012. 4.4.1, 4.4.2
- [147] John Canny. A computational approach to edge detection. *IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence*, (6):679–698, 1986. 4.4.2
- [148] Ankit Rohatgi. Webplotdigitizer user manual version 3.4. *URL HttparohatgiinfoWebPlotDigitizer*, pages 1–2, 2015. 4.4.2
- [149] F Marin, A Rohatgi, and S Charlot. Webplotdigitizer, a polyvalent and free software to extract spectra from old astronomical publications: application to ultraviolet spectropolarimetry. *arXiv preprint arXiv:1708.02025*, 2017.

- [150] Ankit Rohatgi. Webplotdigitizer: Version 4.5, 2021. URL <https://automeris.io/WebPlotDigitizer>. 4.4.2
- [151] Paulius Pobedinskas, Jean-Christophe Bolsée, Wim Dexters, Bart Ruttens, Vincent Mortet, Jan D’Haen, Jean V Manca, and Ken Haenen. Thickness dependent residual stress in sputtered aln thin films. *Thin Solid Films*, 522: 180–185, 2012. 4.4.2
- [152] GCAM Janssen, AJ Dammers, VGM Sivel, and WR Wang. Tensile stress in hard metal films. *Applied physics letters*, 83(16):3287–3289, 2003.
- [153] Yeting Xi, Kewei Gao, Xiaolu Pang, Huisheng Yang, Xiaotao Xiong, Hong Li, and Alex A Volinsky. Film thickness effect on texture and residual stress sign transition in sputtered tin thin films. *Ceramics International*, 43(15): 11992–11997, 2017.
- [154] M Schneider, A Bittner, and U Schmid. Thickness dependence of young’s modulus and residual stress of sputtered aluminum nitride thin films. *Applied Physics Letters*, 105(20):201912, 2014. 4.4.2
- [155] Sungwoo Cho, Ioannis Chasiotis, Thomas A Friedmann, and John P Sullivan. Young’s modulus, poisson’s ratio and failure properties of tetrahedral amorphous diamond-like carbon for mems devices. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 15(4):728, 2005. 4.5.1, 4.8
- [156] Takahiro Namazu, Tatsuya Fujii, Motohiro Takahashi, Mitsuhiro Tanaka, and Shozo Inoue. A simple experimental technique for measuring the poisson’s ratio of microstructures. *Journal of microelectromechanical systems*, 22(3): 625–636, 2013. 4.5.2
- [157] Sung-jin Cho, Jin-Won Chung, and Kwang-Ryeol Lee. Characterization of the mechanical properties of diamond-like carbon films. *Diamond and related materials*, 14(8):1270–1276, 2005. 4.5.5
- [158] E. M. Lifshitz L. D. Landau. *Theory of elasticity*, volume 7 of *Course of Theoretical Physics*. Pergamon Pr, 2 edition, 1981. ISBN 9780080064659; 0080064655; 9780750626330; 075062633X. 4.5.5
- [159] JW Hutchinson and Z Suo. Mixed mode cracking in layered materials. *Advances in Applied Mechanics*, 29:63–191, 1992. 4.5.5, 4.5.5, 4.7.2
- [160] Philippe G Ciarlet. A justification of the von kármán equations. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 73(4):349–389, 1980. 4.6.2
- [161] Junuthula Narasimha Reddy. *Theory and analysis of elastic plates and shells*. CRC press, 2006. 4.7.1.3
- [162] Suman B Iyer, KS Harshavardhan, and Vikram Kumar. Buckling patterns in diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*, 256(1-2):94–100, 1995. 4.8

- [163] Sam Zhang, Hong Xie, Xianting Zeng, and Peter Hing. Residual stress characterization of diamond-like carbon coatings by an x-ray diffraction method. *Surface and Coatings Technology*, 122(2-3):219–224, 1999.
- [164] OA Podsvirov, PA Karaseov, A Ya Vinogradov, A Yu Azarov, NN Karasev, AS Smirnov, AI Titov, and KV Karabeshkin. Residual stress in diamond-like carbon films: role of growth conditions and ion irradiation. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 4(2):241–244, 2010. 4.8
- [165] Sung-Jin Cho, Kwang-Ryeol Lee, Kwang Yong Eun, Jun Hee Hahn, and Dae-Hong Ko. Determination of elastic modulus and poisson’s ratio of diamond-like carbon films. *Thin solid films*, 341(1-2):207–210, 1999. 4.8
- [166] Sung-Jin Cho, Kwang-Ryeol Lee, Kwang Yong Eun, and Dae-Hong Ko. Measurement of elastic modulus and poisson’s ratio of diamond-like carbon films. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 518, 1998. 4.8
- [167] N Savvides and TJ Bell. Hardness and elastic modulus of diamond and diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*, 228(1-2):289–292, 1993. 4.8
- [168] B Schultrich, H-J Scheibe, G Grandremy, and D Schneider. Elastic modulus of amorphous carbon films. *physica status solidi (a)*, 145(2):385–392, 1994. 4.8
- [169] AM Ito, A Takayama, Y Oda, and H Nakamura. *The First principle calculation of bulk modulus and Young’s modulus for amorphous carbon material*, volume 518. 2014. 4.8, 4.8
- [170] R Pastorelli, AC Ferrari, MG Beghi, Carlo Enrico Bottani, and J Robertson. Elastic constants of ultrathin diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6):825–830, 2000. 4.8
- [171] XL Peng and TW Clyne. Mechanical stability of dlc films on metallic substrates part ii—interfacial toughness, debonding and blistering. *Thin Solid Films*, 312(1-2):219–227, 1998. 4.8
- [172] Stephen P. Timoshenko and James E. Gere. *Mecânica dos Sólidos*, volume 1. Livros técnicos e científicos, 1983. ISBN 85-216-0246-2. A, A, C, C
- [173] Stephen P. Timoshenko. James M. Gere. *Mechanics of materials*. PWS Pub Co., 4 edition, 1997. ISBN 0534934293,9780534934293,0534951023,9780534951023. A, A
- [174] Ferdinand P. Beer, Jr. E. Russell Johnston, John T. DeWolf, and David F. Mazurek. *Mechanics of Materials, Sixth Edition*. McGraw-Hill, 6 edition, 2011. ISBN 0073380288,9780073380285. A, A, A
- [175] E Volterra and EC Zachmanoglou. Dynamics of vibrations (columbus, oh: Charles e. merrill books, inc.). 1965. C, C, C

- [176] C. F. Beards. *Structural vibration: analysis and damping*. Arnold; Halsted Press, 1996. ISBN 0-470-23586-1,0340645806. C, C, C, C
- [177] Stephen Timoshenko. *Theory of elastic stability*. McGraw-Hill International Book Company, 1964. D