

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho teve o apoio directo e indirecto de muitas pessoas. Gostaria de aqui deixar o meu agradecimento a algumas delas.

Ao meu orientador, Professor Rui Vilar, que me aceitou como sua aluna de mestrado, em simultâneo com as minhas funções no ICEMS, por ter tornado possível o trabalho experimental, pelo interesse e pelo estímulo que sempre me demonstrou.

À Professora Patrícia Carvalho, co-orientadora desta dissertação, pela fonte inesgotável de ideias, pela confiança inculcada, por todo o apoio e incentivo até ao fim, e pela amizade.

O apoio constante dos meus colegas e amigos do grupo de trabalho do Laboratório de Microscopia Electrónica também não será esquecido: Rogério Colaço, Amélia Almeida e ainda Pedro Neves. Não posso também esquecer a ajuda de José Carlos Pereira, indispensável na parte informática. A todos o meu sincero obrigada pela motivação e pelas valiosas sugestões.

Não posso deixar de mencionar alguns amigos de longa data. Em particular, a Alexandra e a Ana Cristina, o Carlos e a Sofia, a Zita e a Inês. Obrigada pelo interesse, e por terem suportado as minhas ausências e, por vezes, as minhas presenças...

Um agradecimento muito especial para as pessoas mais importantes na minha vida, a minha família: os meus pais, a quem devo tudo, a minha irmã, a Teresa, o Manel, a Inês, os meus avós e as minhas avós, e o mais recente membro, o Xano.

Finalmente, ao meu marido, Leonel, pela companhia, pela infinita paciência e pelo interminável incentivo. Muito obrigada por um dia nos termos encontrado.

## RESUMO

Os compostos intermetálicos  $D0_{19}$  têm sido objecto de investigação intensiva por apresentarem propriedades mecânicas interessantes, porém a sua utilização tem sido limitada por falta de ductilidade. Neste trabalho apresenta-se uma análise de falhas de empilhamento em  $Co_3W-D0_{19}$  por microscopia electrónica de transmissão convencional. Como este tipo de defeitos tem influência na capacidade de deformação, a caracterização é essencial para que se possa analisar o seu papel nos mecanismos de escorregamento.

As falhas de empilhamento nas fases  $D0_{19}$  podem ser classificadas como complexas ou de super-rede, consoante alteram ou não a ordem na super-rede, e ainda como intrínsecas, extrínsecas ou intrínsecas/extrínsecas, consoante o seu vector deslocamento é paralelo, perpendicular ou oblíquo em relação ao plano basal. As fronteiras de antifase são outro tipo de defeitos planares presente nestes compostos. Ao assumir que todos preservam a compacidade da estrutura, foi possível estabelecer os vectores deslocamento específicos.

Usando a teoria dinâmica da difracção, em condições de 2-feixes, obtiveram-se critérios de visibilidade/invisibilidade a partir das diferenças de fase introduzidas por cada tipo de defeito. Tais critérios determinaram as condições experimentais a utilizar na análise.

No  $Co_3W$  já haviam sido detectadas fronteiras de antifase em planos prismáticos e falhas de super-rede intrínsecas/extrínsecas nos planos basais e apenas tinha sido observada uma falha complexa num outro composto  $D0_{19}$ . Neste trabalho foram observadas fronteiras de antifase, falhas de super-rede intrínsecas e intrínsecas/extrínsecas e falhas complexas em diversos planos e configurações. Em alguns casos, a identificação experimental foi confirmada por simulação de imagem.

Os defeitos presentes no  $Co_3W$  resultaram de erros nos mecanismos da sua formação. O recozimento subsequente induziu reorganizações por processos de recuperação que resultaram no bloquear das falhas em configurações metastáveis, que não foram eliminadas. Como consequência, o número e tipo de defeitos presentes não estão relacionados com o valor relativo das suas energias.

## ABSTRACT

D0<sub>19</sub> intermetallic compounds have been the subject of several studies due to their promising mechanical properties, however their use has always been limited by a reduced ductility. This work presents an analysis of stacking faults in Co<sub>3</sub>W-D0<sub>19</sub>, using conventional transmission electron microscopy. Such defects determine the deformation ability of these phases. Their characterization is thus essential in order to understand their role in slip mechanisms.

Stacking faults can be classified as complex or superlattice, whether they change order or not in the superlattice, and moreover as intrinsic, extrinsic or intrinsic/extrinsic, whether the associated displacement is parallel, normal or slanted towards the basal plane. Other planar defects which can be present are antiphase boundaries. By assuming that all preserve close packing, one can establish their displacement vectors.

Using the dynamical diffraction theory, under two-beam conditions, the specific phase differences introduced by the faults give rise to visibility criteria that enables their identification. Experimental conditions were determined based on such visibility criteria.

Previously, only one complex fault had been reported in another D0<sub>19</sub> compound. In Co<sub>3</sub>W, antiphase boundaries in prismatic planes and superlattice intrinsic/extrinsic stacking faults in basal planes had also been observed before. During this work antiphase boundaries, superlattice intrinsic and intrinsic/extrinsic faults and complex faults were found in several crystallographic planes. In some cases fault identification was confirmed using image simulation.

The planar defects present in Co<sub>3</sub>W have resulted from mistakes in the mechanisms of its nucleation and growth. Subsequent annealing induced rearrangements through recovery processes that produced locking in metastable configurations, which could not be eliminated during the remaining heat treatment. Therefore, the number and character of the identified faults does not appear to depend directly on their relative energies.

## **PUBLICAÇÕES**

I.D. Nogueira, P.A. Carvalho, R. Vilar, Stacking Faults in  $\text{DO}_{19}\text{Co}_3\text{W}$ , *ICEM 15 – 15th International Congress on Electron Microscopy*, Durban, South Africa, 1-6 Setembro 2002, comunicação oral e publicação nos *Proceedings of ICEM 15 – 15th International Congress on Electron Microscopy*, Vol. 1, p. 685.

## SIMBOLOGIA

$a_{D0_{19}}, c_{D0_{19}}$	Parâmetros de rede da estrutura $D0_{19}$
$a_{hc}, c_{luz}$	Parâmetros da rede hexagonal compacta, iguais a $a_{D0_{19}}/2$ e $c_{D0_{19}}$ , respectivamente
$a, c$	Parâmetros de rede da fase $Co_3W$
$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$	Vectores unitários da rede real
$\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$	Vectores unitários da rede recíproca
$\vec{b}^{(i)}(\vec{k}^{(i)}, \vec{r})$	Função de onda de Bloch
$\vec{B}$	Direcção do feixe de electrões
$c_{luz}$	Velocidade da luz no vácuo: 299 792 458 m/s
$d_{hkl}$	Distância interplanar dos planos $(hkl)$
$e$	Carga elementar: $1,602189 \cdot 10^{-19}$ C
$F_g$	Factor de estrutura da célula unitária para os planos $\vec{g}$
$f_n$	Factor de forma atómico do átomo $n$
$\vec{F}$	Direcção normal à superfície do cristal
$\vec{g}_{hkl}$	Vector da rede recíproca perpendicular aos planos $(hkl)$
$\hbar = h/2\pi$	$1,054589 \cdot 10^{-34}$ Js, sendo $h$ a constante de Planck, igual a $6,626176 \cdot 10^{-34}$ Js
$\vec{k}_i$	Vector de onda do feixe incidente
$\vec{k}_D$	Vector de onda do feixe difractado
$\vec{K}$	Vector no espaço recíproco, igual a $\vec{k}_D - \vec{k}_i$
$hkl$	Índices de uma família de planos
$I_g$	Intensidade do feixe difractado $g$
$I_0$	Intensidade do feixe transmitido ou directo
$\vec{k}_0$	Vector da onda que se propaga dentro do cristal na direcção do feixe incidente
$\vec{k}_g$	Vector de onda do feixe difractado $g$
$L$	Comprimento da câmara
$m_0$	Massa em repouso do electrão: $9,10953 \cdot 10^{-31}$ kg
$m$	Massa do electrão, igual a $m_0/\sqrt{1-v^2/c_{luz}^2}$ , sendo $v$ a velocidade dos electrões
$\vec{n}$	Vector unitário com a direcção do feixe incidente
$\vec{n}'$	Vector unitário com a direcção do feixe difractado
$\vec{r}$	Vector posição
$\vec{r}_n$	Vector posição da célula unitária $n$

$\vec{r}'_n$	Vector posição da célula unitária $n$ deslocada devido à existência de um defeito
$\vec{R}$	Vector deslocamento que descreve a acção de um defeito sobre a rede
$R_{dif}$	Distância entre duas reflexões $g$ num padrão de difracção
$\vec{s}$	Parâmetro de desvio da condição de Bragg
$s_{eff}$	Parâmetro de desvio efectivo da condição de Bragg
$t$	Espessura de um cristal
$t_1$	Profundidade num cristal a que se encontra um defeito
$U_g$	Coefficientes de Fourier do potencial $V_g$
$V(\vec{r})$	Potencial interno do cristal
$V_c$	Volume da célula unitária
$V_g$	Componente $g$ de $V(\vec{r})$
$w$	Parâmetro de desvio da condição de Bragg, igual a $s\xi_g$
$\alpha$	Termo introduzido na fase por um vector deslocamento $\vec{R}$ , igual a $2\pi(\vec{g}\cdot\vec{R})$
$\alpha\text{Co}$	Cobalto cúbico de faces centradas
$\alpha'\text{Co}$	Cobalto cúbico de faces centradas sobressaturado em tungsténio
$\beta$	Um dos dois ângulos de inclinação da amostra no TEM. Fazem $90^\circ$ entre si.
$\delta$	O outro ângulo de inclinação da amostra em TEM
$\Delta\phi_g$	Amplitude dos feixes difractados
$\varepsilon\text{Co}$	Cobalto hexagonal compacto
$\phi_0$	Amplitude da onda $\phi_i$
$\phi_i, \phi_g$	Funções de onda do feixe incidente e difractado dentro do cristal, respectivamente
$\lambda$	Comprimento de onda dos electrões
$\theta$	Ângulo entre duas direcções
$\theta_B$	Ângulo de Bragg
$\xi_g$	Distância de extinção do feixe difractado $g$ (equação (III.16))
$\xi_g^w$	Distância de extinção efectiva do feixe difractado $g$ (equação (III.30))
$\xi'_g$	Coefficiente de absorção anómala (equação (III.34))
$\xi'_0$	Coefficiente de absorção uniforme (equação (III.34))
$\Psi(\vec{r})$	Função de onda genérica dos electrões

## ABREVIATURAS

TEM	Transmission Electron Microscope	Microscópio Electrónico de Transmissão
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy	Espectroscopia de dispersão de energia
SEM	Scanning Electron Microscope	Microscópio Electrónico de Varrimento
CISF	Complex Intrinsic Stacking Fault	Falha de empilhamento complexa intrínseca
CESF	Complex Extrinsic Stacking Fault	Falha de empilhamento complexa extrínseca
CIESF	Complex Intrinsic-Extrinsic Stacking Fault	Falha de empilhamento complexa intrínseca-extrínseca
SISF	Super-lattice Intrinsic Stacking Fault	Falha de empilhamento de super-rede intrínseca
SESF	Super-lattice Extrinsic Stacking Fault	Falha de empilhamento de super-rede extrínseca
SIESF	Super-lattice Intrinsic-Extrinsic Stacking Fault	Falha de empilhamento de super-rede intrínseca-extrínseca
$\pi$ RF	Pi Rotation Fault	Falha de rotação pi
APB	Antiphase Boundary	Fronteira de antifase
SAD	Selected Area Diffraction	Difracção em área seleccionada

# ÍNDICE

<b>I. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
II.1. Intermetálicos com a estrutura $D0_{19}$ .....	5
II.2. Ligas de Cobalto-Tungsténio e suas aplicações .....	11
<b>III. TEORIA DA DIFRACÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE DEFEITOS .....</b>	<b>16</b>
III.1. Introdução.....	16
III.2. Condições de Laue e lei de Bragg.....	17
III.3. Teoria cinemática da difracção .....	20
III.4. Teoria dinâmica da difracção .....	25
<b>IV. MÉTODOS EXPERIMENTAIS E PROCEDIMENTOS .....</b>	<b>35</b>
IV.1. Técnicas de caracterização.....	35
IV.1.1. Microscopia Electrónica de Varrimento .....	35
IV.1.2. Microscopia Electrónica de Transmissão .....	37
IV.2. Estabelecimento dos critérios de visibilidade/invisibilidade .....	44
IV.2.1. Configuração atómica em função do vector deslocamento .....	44
IV.2.2. Aplicação da teoria da difracção à identificação de defeitos .....	56
IV.3. Simulação de imagem .....	62
IV.4. Preparação de amostras .....	64
<b>V. RESULTADOS .....</b>	<b>65</b>
V.1. Microestrutura e transformações de fase.....	65
V.2. Imagens experimentais de defeitos planares e simulações.....	68

<b>VI. DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....</b>	<b>101</b>
VI.1. Identificação das falhas.....	101
VI.2. Simulação de imagem.....	102
VI.3. Contraste residual.....	103
VI.4. Configurações dos defeitos.....	107
VI.5. Energia das falhas.....	109
<b>VII. CONCLUSÕES.....</b>	<b>112</b>
<b>APÊNDICES.....</b>	<b>115</b>
Apêndice 1.....	115
Apêndice 2.....	115
Apêndice 3.....	117
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>119</b>

## ÍNDICE DE QUADROS

Quadro II-1 – Energia de várias APBs em compostos $D0_{19}$ segundo vários autores. ....	9
Quadro IV-1 – Vectores deslocamento de falhas possíveis na estrutura $D0_{19}$ . ....	45
Quadro IV-2 – Planos de falhas APB e respectivos vectores deslocamento [26]. ....	45
Quadro IV-3 – Tom das franjas exteriores para imagens de campo escuro formadas com $h-k=3n\pm 1$ . Comparando duas imagens, uma com $l$ par e outra com $l$ ímpar, determina-se se uma falha tem componente extrínseca. No quadro a letra C significa franja clara, e E franja escura [83,43]. ....	58
Quadro IV-4 – Valor de $2\pi(\mathbf{g}\cdot\mathbf{R})$ para cada tipo de falha e para todos os vectores $\mathbf{g}$ escolhidos. A nomenclatura das falhas é a que foi definida no capítulo IV.2.1. Os valores de 0 e $2\pi$ resultam em invisibilidade, e os restantes em visibilidade. ....	59
Quadro IV-5 – Resumo das condições de visibilidade/invisibilidade. ....	61
Quadro V-1 – Vectores do estudo 1 nas condições de 1ª aproximação e refinados: $\vec{F}$ , $\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}$ e $\vec{B}_{0\bar{2}22}$ , ..	76
Quadro V-2 – Vectores do estudo 2, em condições de 1ª aproximação e refinados ( $\vec{F}$ , $\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}$ e $\vec{B}_{0\bar{2}22}$ ). ....	83
Quadro V-3 – Vectores do estudo 3, em condições de 1ª aproximação e refinados ( $\vec{F}$ e $\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}$ ). ....	88
Quadro V-4 – Resumo dos resultados. ....	100
Quadro VI-1 - Resumo das condições em que alguns defeitos observados apresentavam contraste residual. Estão marcados a cinzento os casos em que a presença desse contraste não foi atribuída a condições experimentais. ....	105

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-1 - Esquema da estrutura cristalina do $\text{Co}_3\text{W-D0}_{19}$ . a) Parâmetros da rede; b) Planos basais (0001) e (0002). Os círculos maiores representam os átomos no plano do papel, enquanto os menores representam os átomos num plano inferior; c) Representação dos planos prismáticos $(1\bar{2}10)$ e $(01\bar{1}0)$ , e do plano piramidal $(10\bar{1}1)$ .....	5
Figura II-2 – Esquema da estrutura $\text{D0}_{19}$ , com representação dos vectores deslocamento $\vec{R}$ utilizados por Umakoshi e Yamaguchi [27]. .....	8
Figura II-3 – Modos de precipitação no diagrama (Co,T) para uma liga Co-W. Estão indicados os regimes operacionais da precipitação contínua e da descontínua. ....	13
Figura III-1 – Representação da difracção de um feixe de electrões ao incidir numa rede de átomos separados entre si por um vector da rede $\vec{R}$ .....	17
Figura III-2 – A não extinção completa nas regiões em torno de $g_{hkl}$ permite a detecção de alguma intensidade difractada, mesmo quando as condições de Laue não são exactamente satisfeitas. Na realidade, a esfera de Ewald intercepta a linha para $s < 0$ , definindo o vector $\vec{K} = \vec{g} + \vec{s}$ , Nesta figura representa-se também a intensidade do feixe difractado em função de $\vec{s}$ , curva essa que determina a dimensão do varão de difracção [1]. ....	19
Figura III-3 – Esquema de dois planos de uma cristal ilustrando a lei de Bragg para o caso geral em que $AB \neq CD$ , mas em que se mantém a igualdade $AB + CD = 2d_{hkl} \sin\theta$ . ....	19
Figura III-4 - Uma falha de empilhamento inclinada num cristal de espessura $t$ , também inclinado. $\vec{R}$ é o vector deslocamento da falha, enquanto que a direcção normal à superfície do cristal é $\vec{F}$ e a direcção do feixe é $\vec{B}$ .....	23
Figura III-5 – Esquema de uma falha de empilhamento caracterizada pelo vector deslocamento $\vec{R}$ , a uma profundidade constante $t_1$ numa amostra de faces paralelas e de espessura uniforme. A espessura total é $t = t_1 + t_2$ . Estão representadas as funções de onda envolvidas em condições de 2-feixes [75]. ....	23
Figura III-6 – a) Na condição de Bragg ( $s=0$ ) as intensidades dos feixes transmitido e difractado oscilam de forma complementar em função da espessura, $t$ ; b) e c) A separação das franjas é determinada pelo ângulo entre as faces superior e inferior do cristal e pela distância de extinção. Para $t = n\xi_g$ ( $n$ inteiro) todos os electrões se propagam na direcção do feixe transmitido, enquanto que para $t = m\xi_g/2$ ( $m$ inteiro e ímpar) todos se propagam na direcção do feixe difractado [74]. ....	28
Figura III-7 - Explicação da complementaridade do contraste das imagens em campo claro e escuro para $w=0$ , na parte de baixo da falha (A), da anti-complementaridade na parte de cima (C), e da falta de contraste no centro (B) devido à absorção das ondas de Bloch. A falha encontra-se a tracejado [74]. ....	33
Figura IV-1 – Esquema de um microscópio electrónico de varrimento (SEM). ....	36
Figura IV-2 – Esquema de um microscópio electrónico de transmissão (TEM) [74]. ....	38
Figura IV-3 – Os dois modos básicos de operação do sistema de formação de imagem de um TEM envolvem a) a projecção do padrão de difracção no écran ou b) a projecção da imagem da amostra no écran. A escolha é feita pela potência da lente intermédia, que coloca no seu plano objecto ou o plano focal posterior da objectiva ou o plano da imagem [74]. ....	40
Figura IV-4 – Traçado de raios representando a forma como a lente e o diafragma da objectiva são usados em conjunto para produzir a) uma imagem de campo claro, formada com o feixe directo; b) uma imagem de campo escuro com a abertura deslocada, formada com um feixe difractado fora do eixo óptico; e c) uma imagem de campo escuro em que o feixe incidente é inclinado tal que o feixe difractado usado para formar a imagem se encontra no eixo óptico. A área seleccionada pelo diafragma da objectiva está representada por baixo de cada diagrama de raios, tal como se vê no écran do TEM [74]. ....	41
Figura IV-5 – a) Condição de 2-feixes envolvendo os feixes 000 e $hkl$ ; b) O feixe incidente é inclinado $2\theta$ para colocar a reflexão $g_{hkl}$ no eixo óptico. A intensidade de $g_{hkl}$ diminui porque a reflexão $3g_{hkl}$ se torna mais intensa; c) Para obter uma reflexão $-(hkl)$ intensa e no eixo	

óptico é necessário começar por uma condição de 2-feixes com $g_{hkl}$ intensa, e colocar no eixo óptico $-g_{hkl}$ , inicialmente pouco intensa.....	42
Figura IV-6 – Geometria dos cones de Kossel, de excesso e de déficit [78].....	43
Figura IV-7 - Vectores deslocamento das falhas SISF com direcção $\pm[\bar{1}100]$ .....	46
Figura IV-8 – Planos atómicos da estrutura $D0_{19}$ , com falhas SISF de vector deslocamento paralelo a $[\bar{1}100]$ . Representam-se os planos abaixo e acima da falha. a) Cristal perfeito; b) SISF+ após um plano B; c) SISF+ após um plano A; d) SISF- acima de um plano B; e) SISF- acima de um plano A. A direcção de observação é $[11\bar{2}0]$ .....	46
Figura IV-9 – Projecção dos planos atómicos que resultam da aplicação de $\bar{R}_{SISF}$ . Estão representados os planos acima da falha. a) SISF- após um plano A; b) SISF+ após um plano B. As duas configurações obtidas são cristalograficamente equivalentes, pois as sequências finais de planos são iguais após uma operação de translação e uma rotação de $180^\circ$ (como se constata pelo esquema dos empilhamentos). Os planos indicados têm uma configuração local tipo cfc.....	47
Figura IV-10 – Sequência de planos atómicos de um cristal com uma falha SESF (introdução de um plano C). a) Falha SESF após um plano A; b) Falha SESF após um plano B. As duas sequências são iguais após uma rotação de $180^\circ$ .....	48
Figura IV-11 – Plano basal da estrutura $D0_{19}$ com a representação da componente intrínseca dos vectores deslocamento das falhas SIESF de direcção $\pm[\bar{1}100]$ .....	49
Figura IV-12 – Planos atómicos da estrutura $D0_{19}$ com as falhas SIESF, segundo a direcção $[11\bar{2}0]$ . a) Cristal perfeito; b) SIESF $^-_{/+}$ ; c) SIESF $^+_{/-}$ .....	49
Figura IV-13 – As 2 sequências de planos possíveis para as falhas SIESF. a) SIESF $^{int+}_{ext+/-}$ ; b) SIESF $^{int-}_{ext+/-}$ . O plano da falha está indicado. As duas configurações são cristalograficamente equivalentes, como se vê pelas sequências de planos.....	50
Figura IV-14 – Vectores deslocamento das falhas CISF consideradas positivas.....	51
Figura IV-15 – Planos atómicos de um cristal com uma falha CISF 1, projectados segundo $[2\bar{1}\bar{1}0]$ . a) Cristal perfeito; b) CISF 1+ após um plano B; c) CISF 1- após um plano A.....	51
Figura IV-16 – Plano basal de um cristal com uma falha CISF, em que se representam os planos acima da falha. a) CISF 1-,2+,3+; b) CISF 1+,2-,3-. O plano B*, por exemplo, é um plano em que os átomos ocupam posições B, mas com a ordem trocada. O plano da falha está a itálico.....	52
Figura IV-17 – Sequência de planos após uma falha CESF (introdução de um plano C*). O plano da falha está indicado. Os átomos de W no novo plano C* estão rodeados não apenas por átomos de Co mas também por de W, o que provoca a alteração da ordem junto à falha. a) Falha após um plano A; b) Falha após um plano B. Com uma rotação de $180^\circ$ as duas configurações são equivalentes.....	52
Figura IV-18 – Sequência de planos no cristal deformado por uma falha CIESF. a) Falha CIESF de componente intrínseca positiva; b) Falha CIESF de componente intrínseca negativa. As duas configurações são cristalograficamente equivalentes.....	53
Figura IV-19 – Vectores das APB positivas no plano basal.....	54
Figura IV-20 – Estrutura após um defeito APB 1+, observada segundo a direcção $[10\bar{1}0]$ . a) Cristal perfeito; b) Após um plano A; c) Após um plano B.....	54
Figura IV-21 – Cristal com uma APB no plano $(10\bar{1}0)$ . Foi deslocada a parte do cristal abaixo do plano da falha. a) Cristal perfeito; b) APB II, pois a ordem dos primeiros vizinhos foi alterada; c) APB I, pois a ordem dos primeiros vizinhos não foi modificada.....	55
Figura IV-22 – Cristal com uma APB no plano $(\bar{1}2\bar{1}0)$ . Foi deslocado o cristal à direita do plano da falha. a) Cristal perfeito; b) APB I; c) APB II.....	55
Figura IV-23 – Mapa do espaço recíproco do $Co_3W-D0_{19}$ .....	60
Figura V-1 – Imagem SEM da amostra sem qualquer tratamento térmico.....	65
Figura V-2 – Imagem SEM da amostra envelhecida a $900^\circ C$ durante 170 horas.....	66

Figura V-3 - Imagem SEM da amostra envelhecida a 900°C durante 170 horas com identificação de várias zonas visíveis.....	66
Figura V-4 – Imagem TEM de lamelas de $\text{Co}_3\text{W}$ na amostra após 170h de envelhecimento.....	67
Figura V-5 – Imagem TEM após 170h de envelhecimento. São visíveis lamelas e um grão de $\text{Co}_3\text{W}$ ....	67
Figura V-6 – Esquema de uma falha de empilhamento num cristal inclinado.....	68
Figura V-7 – Estudo 1. Fotografias da falha de super-rede A (SISF), que se encontra no plano basal. As letras L. G. significam limite de grão. a) Campo claro mostrando toda a extensão da falha; b) Campo escuro da zona 2 com $g=1\bar{2}12$ ; c) Campo escuro da zona 1 com $g=11\bar{2}0$ . A falha é invisível mas são visíveis outros defeitos, não identificados. Um desses defeitos atravessa a falha, sendo provavelmente responsável pelo contraste residual observado à sua esquerda.....	71
Figura V-8 – Esquema dos padrões de difracção utilizados para determinar a direcção normal às faces do cristal. Incluem-se os padrões identificados e a posição de $\vec{F}$ .....	74
Figura V-9 – Estudo 1. Procedimento para a determinação da direcção do feixe, $\vec{B}$ , utilizando o programa de cristalografia Carine [87] juntamente com os padrões de difracção experimentais. a) Simulação da rede recíproca no eixo de zona $[\bar{1}101]$ ; b) Simulação da rede recíproca na condição de difracção de (quase) 2-feixes com $g=01\bar{1}\bar{1}$ . Pela semelhança desta simulação com o padrão obtido experimentalmente conclui-se que $\vec{B} = [\bar{1}4\ 24\ 22]$ ; c) Padrão de difracção experimental obtido no eixo de zona $[\bar{1}101]$ ; d) Padrão de difracção experimental na condição de quase 2-feixes com $g=01\bar{1}\bar{1}$ .....	75
Figura V-10 – Resultados da simulação de imagem do estudo 1. Verifica-se que a condição que mais se aproxima das imagens experimentais corresponde a um cristal de espessura 101 nm. A zona simulada da falha encontra-se assinalada com um rectângulo.....	77
Figura V-11 – Estudo 2. Falhas B, C e D, todas identificadas como de super-rede com componente extrínseca. a) Padrão de difracção da condição de 2-feixes com $g=01\bar{1}\bar{1}$ ; b) Imagem de campo escuro com $g=01\bar{1}\bar{1}$ ; c) Padrão de difracção com $g=1\bar{2}12$ ; d) Campo escuro com $g=1\bar{2}12$ ; e) Padrão de difracção com $g=11\bar{2}0$ ; f) Campo escuro com $g=11\bar{2}0$ .....	80
Figura V-12 – Resultados da simulação do estudo 2. Verifica-se que apenas a falha $\pi\text{RF}$ reproduz as imagens experimentais, tanto no que diz respeito ao tom das franjas exteriores como ao número de franjas claras visíveis. A zona simulada da falha encontra-se assinalada com um rectângulo.....	84
Figura V-13 – Estudo 3. Fotografias das falhas E, F e G. As falhas E e G são de super-rede e encontram-se no plano basal, enquanto que a falha F é uma APB e está num plano prismático ou próximo. a) Campo escuro com $g=01\bar{1}\bar{1}$ ; b) Campo claro com $g=01\bar{1}\bar{1}$ .....	86
Figura V-14 – Resultados da simulação do estudo 3. Estas imagens permitem estimar a espessura do cristal. Não é possível tirar qualquer conclusão acerca da componente extrínseca destas falhas de super-rede.....	89
Figura V-15 - Estudo 4. Fotografias das falhas de super-rede H e complexa I. A falha H encontra-se num plano piramidal, enquanto que a falha I se encontra no plano basal. a) Campo escuro com $g=0\bar{2}22$ ; b) Campo claro com $g=0\bar{2}22$ .....	91
Figura V-16 – Estudo 5. Fotografias das falhas de super-rede J e L, da falha complexa M, das APB N, O, P e Q. As falhas de super-rede estão no plano basal, a complexa num plano prismático e as APB em planos piramidais. a) Campo claro com $g=0\bar{2}22$ ; b) Campo escuro com $g=11\bar{2}0$ . É visível contraste residual das APB N, O e P; c) Campo escuro com $g = 2\bar{1}\bar{1}2$ .....	94

Figura V-17 – Estudo 6. Fotografias da falha de super-rede R e da falha complexa S. A falha R encontra-se no plano basal e a complexa num plano piramidal próximo de $(\bar{1}103)$ . a) Campo escuro com $g=0\bar{2}22$ ; b) Campo claro com $g=0\bar{2}22$ .....	97
Figura V-18 – Estudo 7. Fotografias da ESF U e da falha complexa T, ambas num plano piramidal próximo de $[\bar{3}304]$ . a) Campo claro, no pólo $[\bar{1}102]$ ; b) Campo escuro com $g=0\bar{2}22$ ; c) Campo escuro com $g=1\bar{2}12$ , onde se observa contraste residual da falha U; d) Campo escuro com $g=2\bar{2}40$ , onde é visível contraste residual da falha complexa T; e) Campo escuro com $g=1\bar{1}\bar{2}0$ .....	99
Figura VI-1 – Configurações geométricas na terminação de uma falha CISF num plano $(11\bar{2}0)$ . Os asteriscos significam ordem alterada. a) Falha CISF em cuja terminação se tem $\vec{b} = \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}00]$ ; b) Falha CISF que termina numa SISF, deixando uma deslocação com $\vec{b} = \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}0]$ .....	107
Figura VI-2 – Estudo 5. Ampliação das APB N, O e P para análise das deslocações que as limitam. Todas as imagens são de campo escuro, excepto a), que é de campo claro. a) Campo claro com $g=0\bar{2}22$ , onde são visíveis as três APB, N, O e P; b) Campo escuro na condição $g=2\bar{2}40$ , onde são invisíveis as APB mas visíveis as deslocações – $b_1, b_2, b_3$ e $b_4$ ; c) Campo escuro com $g=2\bar{1}\bar{1}2$ , onde as APB são visíveis, mas não as deslocações que as limitam; d) Campo escuro com $g=0\bar{2}22$ . Nesta imagem foi maximizado o contraste de forma a tornar visíveis as APB, pois o contraste que apresentam é residual. As deslocações não são visíveis; e) Campo escuro com $g=01\bar{1}\bar{1}$ . Também nesta imagem o contraste foi maximizado pois o das APB é apenas residual. As deslocações não são visíveis nesta condição; f) Campo escuro na condição de 2-feixes com $g=1\bar{1}\bar{2}0$ , onde são invisíveis as APB mas visíveis as deslocações. ....	108
Figura VII-1 – Esquema da estrutura $D0_{19}$ com indicação das direcções e definição dos sentidos positivo e negativo. ....	115

## I. INTRODUÇÃO

A existência de partículas de carga negativa constituintes dos átomos foi descoberta em 1897 por J.J. Thomson, partículas essas que mais tarde seriam chamadas *electrões*. Alguns anos depois, em 1925, Louis de Broglie sugeriu que os conceitos corpuscular e ondulatório teriam que ser usados simultaneamente para descrever o movimento da luz e da matéria, provando a sua hipótese para o caso dos electrões e introduzindo o conceito da dualidade onda-corpúsculo. De facto, em 1927, investigações de Davisson e Germer [2], por um lado, e de G.P. Thomson [2], por outro, levaram à descoberta experimental do fenómeno da difracção electrónica, confirmando assim a veracidade da hipótese de Louis de Broglie.

Enquanto a hipótese da dualidade onda-corpúsculo era lentamente divulgada e aceite, Busch [3] lançava as bases da óptica electrónica ao mostrar teoricamente que seria possível focar um feixe de electrões com uma lente cilíndrica magnética. Este resultado e a hipótese de Louis de Broglie levaram Knoll e Ruska [3] a aperceberem-se que a resolução de um microscópio que usasse electrões em vez de luz visível seria várias ordens de grandeza superior à do microscópio óptico devido ao muito menor comprimento de onda do electrão. Assim, em 1931 construíram aquele que é considerado o primeiro microscópio electrónico de transmissão (TEM). Embora a ampliação resultante fosse de apenas 14,4 vezes, foi possível formar as primeiras imagens e daqui para a frente a microscopia electrónica não parou de evoluir.

A produção de TEMs começou na Alemanha em 1939, e após a 2ª Guerra Mundial várias companhias iniciaram a sua produção comercial, no entanto, a sua aplicação no campo da ciência de materiais era na altura limitada. Uma excepção foi o trabalho de Heidenreich [4], que utilizou um método de polimento electrolítico para adelgaçar folhas de alumínio, o que permitiu a sua observação por TEM. Por seu lado, Castaing [5] desenvolveu a técnica de adelgaçamento por bombardeamento iónico, que mais tarde se generalizou para os casos em que o polimento electrolítico não era adequado. Heidenreich também aplicou a teoria dinâmica da difracção à interpretação dos contornos de espessura e deformação observados nas folhas de alumínio. Este foi um avanço determinante, pois demonstrou a capacidade de revelar efeitos cristalográficos locais por observação directa de secções finas de materiais.

Mais tarde, o grupo de P. Hirsch, em Cambridge, começou a usar difracção electrónica para estudar a textura de metais. As observações iniciais foram realizadas em folhas de ouro deformadas, e nos padrões de difracção eram visíveis riscas, em consequência da elevada densidade de falhas de empilhamento existente. Hirsch sugeriu que uma falha com um vector deslocamento  $\vec{R}$ , cortando a folha de ouro obliquamente, induziria uma

variação de fase nas ondas difractadas que atravessassem o plano da falha. Este mecanismo resultaria num contraste que permitiria a detecção da falha mesmo que esta não estivesse associada a variações de densidade. Até à época, o aparecimento de tal tipo de contraste era atribuído a variações de densidade, pelo que a introdução do conceito de contraste de fase foi a contribuição decisiva para uma interpretação correcta desse tipo de resultados, tendo-se tornado um pilar desta área de conhecimento. Paralelamente, Bollman [6], em Genebra, trabalhava na observação de aço inoxidável, obtendo resultados em tudo semelhantes aos do grupo de Hirsch.

No seguimento destas observações foi necessário aprofundar a teoria que explica o contraste de defeitos em imagens formadas com um feixe de electrões. A primeira teoria dinâmica da difracção tendo por base a óptica ondulatoria tinha sido desenvolvida para os raios X por Darwin [7], sendo posteriormente aplicada à difracção electrónica em 1957 por Howie, Whelan e Hirsch [8,9,10]. Mais tarde, os efeitos de absorção foram incluídos através do trabalho de Hashimoto [11]. A partir de então, o procedimento de caracterização de defeitos, por aplicação desta teoria, baseia-se essencialmente em condições de visibilidade/invisibilidade, a partir das quais é possível determinar o vector deslocamento de uma falha e o vector de Burgers de uma deslocação. A determinação da natureza intrínseca e/ou extrínseca de uma falha é também possível através da análise detalhada do contraste gerado usando métodos desenvolvidos por, entre outros, Gevers, Art, Amelinckx [12,13] e Van Landuyt [14]. Para as situações mais complexas, a simulação de imagens para comparação com os resultados experimentais é indispensável.

Actualmente, a microscopia electrónica de transmissão tornou-se uma ferramenta poderosa que permite obter grande quantidade de informação sobre o material, tal como a caracterização da morfologia e a determinação da estrutura cristalina, bem como a análise quantitativa de defeitos cristalinos, relacionando-a com zonas específicas da amostra. Para além disso, é também possível determinar a composição química local por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), usando como sonda o feixe de electrões. A microscopia electrónica de transmissão é essencial em Ciência dos Materiais, sendo usada muitas vezes conjuntamente com a microscopia electrónica de varrimento (SEM), tendo ambas contribuído para o desenvolvimento de materiais avançados.

Nas últimas duas décadas tem-se assistido a um grande investimento no desenvolvimento de compostos intermetálicos para aplicações mecânicas e estruturais. A investigação na área dos materiais resistentes a alta temperatura tem gerado interesse considerável em compostos intermetálicos não cúbicos como alternativas viáveis aos compostos cúbicos. As propriedades de muitos dos intermetálicos não cúbicos, tais

como a elevada razão resistência/densidade, boa resistência à oxidação e elevado ponto de fusão, todas elas desejáveis em aplicações de alta temperatura, têm aumentado o interesse nesta classe de compostos. No entanto, uma limitação à aplicação destes materiais prende-se com a falta de ductilidade à temperatura ambiente, necessária durante a fase de processamento. Por esta razão, a investigação tem-se concentrado em fases compactas com estruturas semelhantes às cúbicas. Tal esforço tem-se dividido entre o estudo dos mecanismos de deformação e fractura frágil, o melhoramento das propriedades mecânicas através da adição de elementos de liga, o controlo de microestruturas e a optimização dos métodos de processamento. Têm surgido na literatura estudos sobre compostos com várias estruturas promissoras, por exemplo: a hexagonal  $D0_{19}$  ( $Ni_3Sn$  [15,16,17],  $Co_3W$  [18,19,20],  $Ti_3Al$  [21,22,23],  $Fe_3Ge$  [24,25,26],  $Mg_3Cd$  [27]), a tetragonal  $D0_{22}$  ( $TiAl_3$  [28,29],  $Ni_3V$  [30,31]) e a tetragonal  $L1_0$  ( $TiAl$  [32,33]). A estrutura hexagonal ordenada  $D0_{19}$  tem sido das mais investigadas, uma vez que é muito semelhante à cúbica  $L1_2$ , que já conta com várias aplicações através do composto  $Ni_3Al$  [34,35]. Devido à anisotropia magnética resultante da estrutura cristalina, alguns dos compostos  $D0_{19}$  apresentam também propriedades magnéticas interessantes. Nomeadamente, por serem ferromagnéticos ( $Sc_3In$  [36],  $Fe_3Sn$  [37],  $Ni_3In$  [38],  $Fe_3Ge$  [39]), e por terem uma temperatura de Curie elevada (367°C para o  $Fe_3Ge$  [39], 700°C para o  $Co_3Mo$  [40]).

Uma vez que muitos destes compostos se formam por reacções no estado sólido a partir de soluções sólidas metálicas, é frequente estes processos introduzirem defeitos cristalinos na nova fase. A presença de defeitos estruturais é determinante em muitas das aplicações, uma vez que condiciona a capacidade de deformação e a mobilidade das paredes dos domínios magnéticos, para além das propriedades físicas em geral.

Neste trabalho pretende-se estudar defeitos produzidos durante uma transformação estrutural cfc (cúbica de faces centradas)→ $D0_{19}$ , com carácter deslocativo. Foi escolhido um composto de cobalto e tungsténio,  $Co_3W$ , que tem como características mais relevantes o alto ponto de fusão com a consequente elevada resistência a altas temperaturas [17,27,40,41,49] e as interessantes propriedades magnéticas [42]. Neste sistema, para teores de W inferiores a 80% ponderal, durante o arrefecimento dá-se uma transição de uma solução sólida para uma estrutura hexagonal compacta ordenada ( $D0_{19}$ ).

A identificação e caracterização de defeitos planares em estruturas  $D0_{19}$  tem sido objecto de estudos teóricos recentes [43], no entanto a observação deste tipo de defeitos tem sido limitada [44], conferindo relevância a este estudo, que se encontra dividido em sete capítulos. No Capítulo II apresenta-se a revisão bibliográfica referente às características da estrutura cristalina  $D0_{19}$ , transformações de fase e defeitos estruturais

em ligas  $D0_{19}$  em geral e, em particular, em ligas de cobalto-tungsténio. No Capítulo III, é feito um resumo da teoria da difracção necessária para a identificação de defeitos planares usando a microscopia electrónica de transmissão. No Capítulo IV descrevem-se as técnicas e procedimentos experimentais utilizados para a caracterização do material. Neste capítulo é também incluído o estudo dos defeitos planares possíveis na estrutura  $D0_{19}$ , que em parte foi desenvolvido no âmbito deste trabalho. No Capítulo V são apresentados os resultados obtidos que são discutidos no Capítulo VI. Por fim, no Capítulo VII são apresentadas as conclusões.

## II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### II.1. Intermetálicos com a estrutura $D0_{19}$

#### A estrutura $D0_{19}$

O intermetálico  $Co_3W$  cristaliza com a estrutura de símbolo *Strukturbericht*  $D0_{19}$  [45], grupo espacial de simetria 194 [46], tendo 6 átomos de cobalto e 2 de tungstênio na célula unitária hexagonal (Figura II-1). Os átomos distribuem-se pelos planos basais de acordo com a sequência ABABAB..., ocupando cada elemento posições específicas. A este tipo de redes cristalográficas ordenadas chama-se também super-rede. Os parâmetros da estrutura  $D0_{19}$  em relação aos da rede hexagonal compacta (hc) não ordenada são tais que  $a_{D0_{19}}=2a_{hc}$  e  $c_{D0_{19}}=c_{hc}$ .

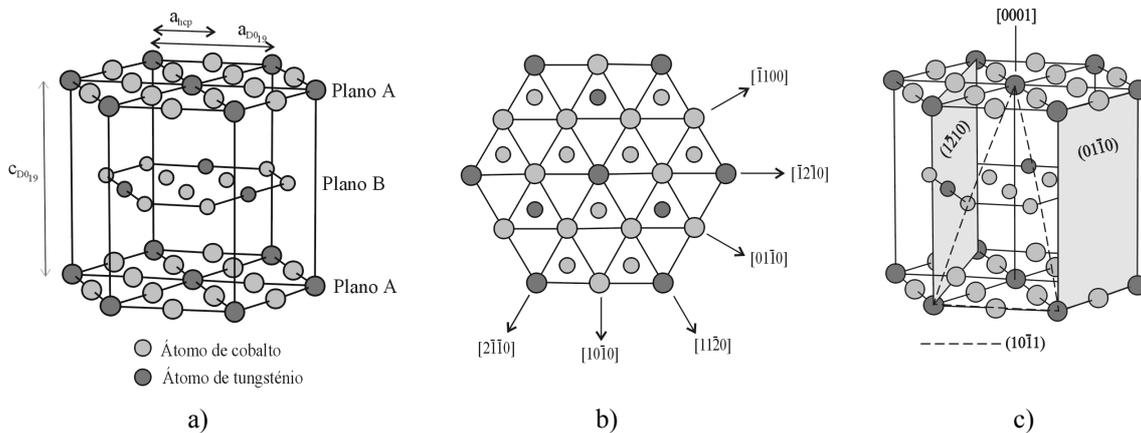


Figura II-1 - Esquema da estrutura cristalina do  $Co_3W$ - $D0_{19}$ . a) Parâmetros da rede; b) Planos basais (0001) e (0002). Os círculos maiores representam os átomos no plano do papel, enquanto os menores representam os átomos num plano inferior; c) Representação dos planos prismáticos (1210) e (0110), e do plano piramidal (1011).

Os mecanismos de formação dos compostos  $D0_{19}$  a partir de matrizes cúbicas de faces centradas cfc ( $\alpha'$ ) têm sido analisados em detalhe em vários sistemas. Alguns destes compostos apresentam dois tipos de precipitação, consoante as condições de transformação: precipitação contínua e descontínua.

Em todas as precipitações contínuas se mantém a seguinte relação de orientação entre a fase mãe  $\alpha'$  e o precipitado  $D0_{19}$ , e entre a matriz final  $\alpha$  e o precipitado  $D0_{19}$ :

$$(0001)_{D0_{19}} \parallel \{111\}_{\alpha',\alpha} \quad \text{e} \quad \langle 11\bar{2}0 \rangle_{D0_{19}} \parallel \langle 110 \rangle_{\alpha',\alpha} \quad (\text{II.1})$$

Assim, neste tipo de precipitação há prevalência da coerência entre as duas redes cristalinas, pelo que os precipitados tendem a adquirir orientações cristalográficas específicas em relação à matriz, dando origem a uma microestrutura em ripas que se designa morfologia de Widmanstätten. A nucleação da nova fase dá-se principalmente em defeitos existentes na matriz, como deslocações.

Na precipitação descontínua não há relação de orientação preferencial entre a fase mãe  $\alpha'$  e o precipitado, mas a mesma relação (II.1) verifica-se entre as lamelas alternadas das fases produto,  $\alpha$  e  $D0_{19}$ .

No caso da precipitação contínua, o mecanismo comumente aceite para as transformações  $cfc \rightarrow hc_{ordenado}$  [47] parece ser válido para as transformações  $cfc \rightarrow D0_{19}$  [24,25,49,60]. A nucleação da fase intermetálica inicia-se em falhas de empilhamento existentes nos planos  $\{111\}$  da fase mãe sobressaturada  $\alpha'$ . Os átomos de soluto difundem para essas falhas fazendo crescer o núcleo de fase hexagonal nas direcções paralelas ao plano basal pela separação adicional das deslocações parciais  $a/6\langle 112 \rangle_{cfc}$ . O crescimento perpendicular a este plano faz-se pela criação de mais falhas em planos alternados  $\{111\}$  da matriz. Quando este mecanismo deslocativo não é perfeito, e a criação de falhas por escorregamento não ocorre num dos planos previstos, a fase hexagonal retém falhas de empilhamento resultantes da transformação. A ordem a longa distância parece, nalguns casos, ser adquirida concomitantemente com a estrutura hexagonal [48] e noutros em estádios mais tardios da transformação [49].

A precipitação descontínua de uma fase  $D0_{19}$  a partir de uma matriz  $cfc$  foi estudada no sistema Ni-Sn [17]. Neste caso, há um crescimento cooperativo entre a fase  $\alpha$  ( $cfc$  não saturada) e o precipitado  $Ni_3Sn-D0_{19}$ , que forma colónias de lamelas alternadas que crescem a partir da matriz sobressaturada  $\alpha'$ , com uma frente de transformação comum que apresenta descontinuidade química e cristalográfica.

No sistema Fe-Ge a transformação  $L1_2 \rightarrow Fe_3Ge-D0_{19}$  foi estudada por Chen *et al* [24,25]. É uma transformação de carácter puramente deslocativo, através da qual o composto  $Fe_3Ge$  passa de uma estrutura  $L1_2$  ( $cfc$  ordenada) para uma  $D0_{19}$  quando a temperatura sobe acima de  $700^\circ C$ . Verificaram que o mecanismo predominante de transformação é a formação de falhas de empilhamento por escorregamento em heterogeneidades na fase  $L1_2$ . No material completamente transformado foram observadas várias falhas de empilhamento, que, no entanto, não foram caracterizadas.

A precipitação do  $Co_3W-D0_{19}$  a temperaturas acima dos  $800^\circ C$  ocorre de uma forma uniforme na matriz (precipitação contínua), mas abaixo dessa temperatura a transformação tem carácter descontínuo [49,60].

O  $Co_3Mo-D0_{19}$  apresenta também estes dois tipos de transformação: carácter contínuo acima dos  $700^\circ C$  e descontínuo abaixo dessa temperatura [50].

## Defeitos cristalinos e deformação

Tal como noutros intermetálicos, a deformação plástica dos compostos  $D0_{19}$  parece ser controlada pela estrutura dos núcleos de deslocações [51]. Os sistemas de escorregamento possíveis nos vários compostos  $D0_{19}$  são, em regra, os mesmos. No entanto, nem todos são igualmente prováveis para os diferentes compostos, verificando-se que tende a prevalecer o sistema que é operacional no metal puro correspondente (hexagonal) [52]. Na prática observa-se principalmente escorregamento basal e prismático, embora também ocorra escorregamento piramidal ( $Mg_3Cd$  [53,27],  $Ti_3Al$  [53,27,54],  $Ti_3Sn$  [53],  $Mn_3Sn$  [55] e  $Ni_3Sn$  [56]).

A presença de defeitos planares condiciona a deformação destes materiais. Um defeito planar pode ser visto como uma interface plana que separa duas regiões distintas do cristal, pois este é cortado num plano e uma das metades sofre uma translação de vector  $\vec{R}$  e/ou uma rotação de um ângulo  $\theta$  em torno de um eixo. Tendo como base esta definição, podem resumir-se os vários tipos de defeitos planares da seguinte forma:

- Fronteira de grão – qualquer valor de  $\vec{R}$ ,  $\vec{n}$  e  $\theta$  é permitido, mas a composição e estrutura dos dois grãos tem que ser idêntica;
- Fronteira de fase – como nas fronteiras de grão, mas a composição e/ou estrutura das duas regiões difere;
- Superfície – caso particular do anterior em que uma das fases é vácuo ou gás;
- Fronteira de translação – está incluída nas fronteiras de grão. Qualquer  $\vec{R}$  é permitido, mas  $\theta$  é zero, e as duas regiões do cristal são idênticas (logo, estão perfeitamente alinhadas). As falhas de empilhamento são um caso particular destas fronteiras.

Em materiais de máxima compacidade as falhas de empilhamento preservam o empacotamento, já que de outra forma a sua energia seria demasiado elevada, isto é, falhas do tipo  $ABAB | BABAB$  são impossíveis.

As falhas de empilhamento podem ser divididas em dois grupos [44,27]: complexas (C), quando perturbam o ordenamento da rede, e de super-rede (S), quando a ordem não é alterada. A orientação do vector deslocamento,  $\vec{R}$ , em relação ao plano da falha também é importante. Se o vector for paralelo ao plano da falha a falha diz-se intrínseca (I), se for perpendicular diz-se extrínseca (E) e se tiver ambas as componentes diz-se intrínseca-extrínseca (IE). Assim, uma vez que as falhas mais simples e mais vezes descritas são as que ocorrem no plano basal, a designação extrínseca/intrínseca tem-se mantido associada a  $\vec{R}$ , mesmo quando na realidade a falha não se situa no plano basal [44]. Como falhas complexas existem as CISF (falhas de empilhamento intrínsecas complexas), CESF (extrínsecas) e as CIESF (intrínsecas-extrínsecas). As falhas de super-rede podem divididas do mesmo modo: SISF (falhas de empilhamento intrínsecas

de super-rede), SESF e SIESF (estas últimas também chamadas falhas  $\pi$ RF, como será visto no capítulo IV.2.1). Por fim, existem ainda os defeitos de ordem puros, chamados fronteiras de antifase (APB), em que as posições atômicas são mantidas mas há uma troca de átomos, alterando a ordem.

No que diz respeito à energia destas falhas em estruturas  $D0_{19}$ , não há muitos estudos publicados. Umakoshi e Yamaguchi [27] estudaram em detalhe a estabilidade de falhas de empilhamento produzidas por escorregamento em compostos  $A_3B-D0_{19}$ . A estabilidade das falhas tem influência nas possibilidades de dissociação das deslocações e, logo, implicações nos sistemas de escorregamento operativos e, portanto, nos mecanismos de deformação. Os tipos de falhas no plano basal que estudaram foram: APB, CISF e SISF. Os vectores deslocamento correspondentes a cada uma são, respectivamente:  $\vec{R}_{APB} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$ ,  $\vec{R}_{CISF} = \frac{1}{6}[01\bar{1}0]$  e  $\vec{R}_{SISF} = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$  (Figura II-2).

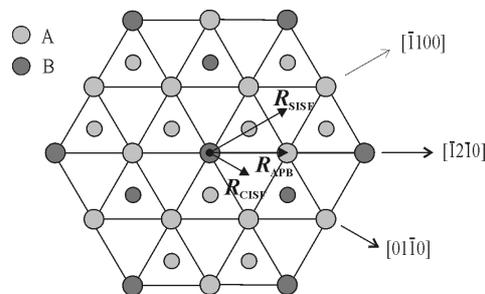


Figura II-2 – Esquema da estrutura  $D0_{19}$ , com representação dos vectores deslocamento  $\vec{R}$  utilizados por Umakoshi e Yamaguchi [27].

Para além destas três falhas no plano basal estudaram APB possíveis noutros planos. Verificaram que as SISF são sempre estáveis, enquanto que as CISF e a maioria das APB só são estáveis se houver um ligeiro desvio do seu vector deslocamento em relação ao deduzido geometricamente. Esse desvio depende das interacções atómicas, e, como tal, varia de material para material.

Cserti *et al* [51] efectuaram cálculos atomísticos de núcleos de deslocações na tentativa de estabelecer uma interpretação das propriedades plásticas dos compostos  $D0_{19}$ . Adoptaram um potencial empírico de N-corpos, não representando nenhum material em particular, mas de forma a assegurar uma estrutura  $D0_{19}$  estável. Apesar de os seus cálculos não explicarem a preferência pelo escorregamento no plano basal do  $Mn_3Sn$ , permitiram-lhes concluir que uma APB num plano prismático tem uma energia inferior a uma APB do mesmo tipo no plano basal. Estudaram também a energia de outras falhas na estrutura  $D0_{19}$  modelo, resultados apresentados no Quadro II-1.

Wiezorek [54] e Fu [57] determinaram a energia das falhas de empilhamento no  $Ti_3Al-D0_{19}$  a partir de cálculos *ab-initio* da estrutura electrónica. Analisaram APB nos planos  $(1\bar{1}00)$ ,  $(11\bar{2}1)$  e  $(0001)$ , e CISF nos planos  $(0001)$ . No caso dos planos  $(1\bar{1}00)$ , um mesmo vector deslocamento,  $\frac{1}{6}[11\bar{2}0]$ , pode criar dois tipos de APB, II e I, consoante introduz ou não, respectivamente, modificações ao nível dos primeiros vizinhos. No plano  $(11\bar{2}1)$  consideraram dois vectores possíveis,  $\frac{1}{2}[1\bar{1}00]$  e  $\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}26]$ , que acabam por resultar na mesma APB. Os valores determinados para a energia encontram-se expressos no Quadro II-1.

A partir de estudos de microscopia electrónica e das interacções entre vizinhos até ao oitavo mais próximo, Umakoshi e Yamaguchi [27] estimaram a energia das APB no composto  $Mg_3Cd-D0_{19}$ . Os seus resultados encontram-se também no Quadro II-1.

No caso do  $Ti_3Sn-D0_{19}$ , Jones e Edington [53] propuseram alguns valores para a energia de APB usando apenas as interacções entre os primeiros vizinhos.

Analisando os valores apresentados no Quadro II-1 verifica-se que existe uma grande dispersão de resultados, o que indica serem necessários estudos mais aprofundados.

Plano e tipo de APB	Energia das falhas ( $mJ/m^2$ ) por cálculo			
	Teórico			Experimental
	$D0_{19}$ modelo [51]	$Ti_3Al$ [54,57]	$Ti_3Sn$ [53]	$Mg_3Cd$ [27]
(0001) APB	63	300	216	12
(0001) CISF	84	320		
(0001) SIF	45			
$(10\bar{1}0)$ APB I	11	133	0	4
$(10\bar{1}0)$ APB II	101	506	232	21
$(11\bar{2}0)$ APB				12
$(10\bar{1}1)$ APB I			65	8
$(10\bar{1}1)$ APB II			159	15
$(10\bar{1}2)$ APB I				9
$(10\bar{1}2)$ APB II				14
$(11\bar{2}2)$ APB				15
$(11\bar{2}1)$ APB		293		

Quadro II-1 – Energia de várias APBs em compostos  $D0_{19}$  segundo vários autores.

Utilizando microscopia electrónica da transmissão convencional, Fagot *et al* [44] estudaram o intermetálico Fe<sub>3</sub>Ga-D0<sub>19</sub>, apresentando o tipo de falhas possíveis, e tendo procedido em seguida à identificação das falhas observadas. A presença dos defeitos no Fe<sub>3</sub>Ga resulta do seu processo de crescimento (precipitação da fase D0<sub>19</sub>). Antes dos tratamentos térmicos identificaram defeitos intrínsecos, SISF, APB e uma CISF. Não observaram qualquer defeito de natureza extrínseca (SIESF, CIESF, SESF ou CESF). É de salientar que, embora a existência de defeitos tipo CISF em estruturas D0<sub>19</sub> esteja prevista, esta foi a única vez que um defeito deste tipo foi identificado experimentalmente. Em relação às APB, algumas foram identificadas a menos de 20° dos planos prismáticos {10 $\bar{1}$ 0}, outras nos planos {11 $\bar{2}$ 0}, e ainda outras em planos próximos dos piramidais {20 $\bar{2}$ 1}. A maioria destes defeitos encontra-se em planos {*hki*0}, isto é, perpendiculares ao plano basal. Após 24 horas a 610°C não foram encontradas APB, e os restantes defeitos diminuíram drasticamente de número. Além disso, todos os defeitos que analisaram após os tratamentos térmicos eram de super-rede.

No Ni<sub>3</sub>Sn-D0<sub>19</sub> [17] foram observados defeitos planares nos planos {0002}, tendo sido identificadas SISF, embora em número muito inferior às SIESF (ou  $\pi$ RF) identificadas no mesmo tipo de plano. Foram também identificadas APB em planos prismáticos e piramidais. Com base num método semelhante ao utilizado por Umakoshi e Yamaguchi [27], foi feita uma estimativa qualitativa da energia das falhas de super-rede neste material, concluindo-se que a energia das falhas SISF é da mesma ordem que a das SESF, sendo, no entanto, cerca do dobro da energia das SIESF (ou  $\pi$ RF).

## II.2. Ligas de Cobalto-Tungsténio e suas aplicações

O cobalto puro pode existir sob a forma de duas fases, uma hexagonal compacta a baixa temperatura ( $\epsilon$ ), e uma cúbica de faces centradas (cfc) estável acima de 422°C ( $\alpha$ ). A transformação alotrópica,  $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ , é reversível, com pequenas variações de entalpia ( $\Delta h \approx 440$  kJ/mol) e de volume ( $\Delta V/V \approx 0,0036$ ) [58]. Devido ao carácter não difusivo desta transformação ela é habitualmente designada por martensítica. O tungsténio em solução sólida no Co tende a baixar tanto a temperatura de Curie como a temperatura de início da transformação martensítica (até cerca de 40% ponderal) [40,41]. Além disso, foi detectada histerese nesta transformação com o aumento do teor em W [40].

A fase intermetálica  $\text{Co}_3\text{W}$  tem por base a estrutura hexagonal compacta, mas é ordenada. A sua estrutura tem por símbolo *Strukturbericht*  $\text{D0}_{19}$ . Os parâmetros da rede são  $a=0,512$  nm e  $c=0,419$  nm. No que diz respeito às propriedades magnéticas, este composto é ferromagnético, com uma coercividade de cerca de  $H_c=250$  Oersted [42], uma magnetização  $M_s=1,2-1,3$  Tesla [42] e uma temperatura de Curie de 865°C [40]. Devido à sua estrutura hexagonal, apresenta uma elevada anisotropia magnética.

### Modos de precipitação

Dutkiewicz e Kostorz [59] estudaram duas ligas Co-W, uma com 5,2% ponderal W e outra com 9,6% ponderal W. Nas amostras temperadas era visível  $\alpha\text{Co}$ , com zonas pouco frequentes de  $\epsilon\text{Co}$ , o que os levou a concluir que a adição de W diminui a temperatura de transformação do cobalto até, aproximadamente, a temperatura ambiente. Após o envelhecimento a 600°C as amostras eram constituídas por  $\text{Co}_3\text{W}$ ,  $\epsilon\text{Co}$  e algum  $\alpha\text{Co}$ .

Giamei *et al* [18] estudaram também o envelhecimento de uma liga Co-W, com 20% ponderal W, a 800°C durante 250 h. Verificaram que inicialmente a composição da liga incluía apenas  $\alpha\text{Co}$ , e que, no final do tratamento, tinha passado a  $\epsilon\text{Co}$  e  $\text{Co}_3\text{W}$ , o que aumentou a sua dureza. Resultados semelhantes a estes foram obtidos em ligas com maior teor de W (67% ponderal) [18].

Posteriormente, Dutkiewicz e Kostorz [20] confirmaram que os produtos da precipitação descontínua são  $\epsilon\text{Co}$  e  $\text{Co}_3\text{W}$ , tanto a 600°C como a 700°C e 800°C, apesar de a fase  $\epsilon\text{Co}$  ser uma fase de equilíbrio apenas abaixo dos 422°C. A sua presença pode dever-se a factores cinéticos ou a um baixo valor de  $\gamma_{\epsilon/\text{Co}_3\text{W}}$ .

Zieba *et al* [19] estudaram uma liga Co-32% ponderal W sujeita a tratamentos térmicos entre 600°C e 750°C. Observaram a formação de lamelas finas de  $\epsilon\text{Co}$  e  $\text{Co}_3\text{W}$ , crescendo cooperativamente a partir das fronteiras de grão, que se tornavam mais largas

com o envelhecimento devido à coalescência. Verificaram ainda que o W apresenta uma solubilidade máxima de 10% ponderal no  $\epsilon\text{Co}$ .

Carvalho *et al* [49,60] estudaram a precipitação contínua numa liga Co-W (20% ponderal), usando microscopia electrónica de varrimento (SEM), microscopia electrónica de transmissão convencional (CTEM) e de alta resolução (HRTEM). Tal como esperavam, a escala da microestrutura revelou-se fortemente dependente da temperatura de transformação. A baixas temperaturas a morfologia corresponde a uma precipitação descontínua, com a microestrutura modulada à escala nanométrica, e as fases produto são  $\text{Co}_3\text{W-D0}_{19}$  e  $\epsilon\text{Co}$  (fase de não equilíbrio). Como é de esperar numa precipitação descontínua não foi detectada qualquer relação de orientação cristalográfica entre estas fases e a matriz. A uma temperatura mais elevada (900°C) e para teores elevados de W (> 18% ponderal) verificaram que a precipitação de  $\text{Co}_3\text{W}$  é contínua, e que os mecanismos de transformação têm simultaneamente componentes deslocativos e difusivos, resultando em morfologias a que se dá o nome de lamelas de Widmanstätten em homenagem ao cientista vienense que, em 1808, observou padrões semelhantes em meteoritos de Fe-Ni. As fases resultantes são, num estado inicial,  $\text{Co}_6\text{W}_7$  numa matriz cfc de Co sobressaturado em W ( $\alpha'$ ). Com o continuado tratamento térmico ocorrem as transformações  $\alpha' \rightarrow \alpha + \text{Co}_3\text{W}$  e  $\alpha' + \text{Co}_6\text{W}_7 \rightarrow \text{Co}_3\text{W}$ , pelo que as fases produto finais são  $\text{Co}_3\text{W-D0}_{19}$  e  $\epsilon\text{Co}$ . Para além desta precipitação contínua, verificaram que ocorre também uma reacção peritectóide, do tipo maciço, que transforma a fase  $\text{Co}_7\text{W}_6$  e a solução sobressaturada  $\alpha'$  em  $\text{Co}_3\text{W}$ . A nucleação da fase  $\text{Co}_3\text{W-D0}_{19}$  dá-se na interface  $\alpha'/\text{Co}_6\text{W}_7$  e parece ocorrer nas regiões mais sobressaturadas da matriz. Esta transformação tem características maciças, embora esteja também envolvida a difusão de W. Tanto para a transformação contínua como para a maciça, o processo de nucleação e crescimento da fase hexagonal é, em termos gerais, aquele que foi descrito para o caso das transformações  $\text{cfc} \rightarrow \text{hc}_{\text{ordenado}}$ , no Capítulo II.1: nucleação de lamelas de fase hexagonal em falhas de empilhamento na matriz cúbica de faces centradas, que crescem lateralmente por escorregamento. Foram observadas duas frentes de reacção: uma correspondente à fase  $\text{D0}_{19}$ , seguindo de perto outra, correspondente à fase hexagonal não ordenada, indicando que a aquisição de ordem a longa distância e a transformação  $\text{cfc} \rightarrow \text{hc}$  não são simultâneas, ao contrário do que acontece com a precipitação contínua de  $\text{Ag}_2\text{Al}$  [47,48]. No caso da precipitação contínua a fase mãe e as fases produto resultantes mantêm as relações de orientação já descritas em (II.1).

Os regimes operacionais dos dois modos de precipitação, contínua e descontínua, numa liga Co-W, com uma percentagem de W que vai até 20% ponderal, encontram-se na



Adkins *et al* [62] mostraram que a dureza das ligas de Co-W aumenta com o teor de tungstênio, podendo ainda elevar-se com tratamentos térmicos. Valores máximos de dureza foram obtidos com as ligas entre Co-15% ponderal W (305 VHI) e Co-35% ponderal W (280 VHI), que, envelhecidas a 600-800°C (precipitação descontínua), aumentaram sua dureza para 890 VHI e 650 VHI, respectivamente.

Eskin *et al* registaram um aumento da dureza de uma liga Co-30% ponderal W de 450 até 700 kgfmm<sup>-2</sup>, após o envelhecimento a 600°C durante 1h [63].

Por outro lado, Capel *et al* verificaram que uma liga Co-53% ponderal W pode competir com o cromo duro em dureza e na resistência ao desgaste adesivo. De facto, registaram valores de 540 kgfmm<sup>-2</sup>, que subiram até 1200 kgfmm<sup>-2</sup> com o tratamento térmico a 600°C (2 h).[40].

A resistência ao desgaste de uma liga Co-38% ponderal W foi estudada por Carvalho *et al* [64]. Foram preparadas três amostras: temperada, envelhecida a 900°C durante uma semana e envelhecida a 700°C durante 24h. Estas amostras foram sujeitas a testes de resistência ao desgaste abrasivo, e comparadas com uma amostra de referência de estelite 6. Os resultados mostram que o valor de dureza mais elevado foi obtido para a liga envelhecida a 700°C (800 HV), apesar de esse valor não corresponder a um menor coeficiente de desgaste. A dureza medida para as outras duas condições ronda os 500 HV, muito próxima da da estelite. Nas condições testadas as três amostras revelaram coeficientes de desgaste semelhantes (5,0 m<sup>2</sup>/N) mas inferiores ao da estelite (7,0 m<sup>2</sup>/N), o que indica não existir uma relação directa entre a dureza e o coeficiente de desgaste. Estes resultados preliminares mostram, no entanto, que estas ligas têm potencial para aplicações tribológicas, sendo necessário investigar as suas propriedades sob condições de desgaste adesivo, para a qual a estelite não se encontra otimizada.

As ligas de Co-W têm propriedades magnéticas extremamente flexíveis [65]. Permitem produzir ligas magnéticas duras (Co<sub>3</sub>W-D0<sub>19</sub>) e ligas magnéticas macias (CoW), e ainda materiais de propriedades mistas através da combinação do CoW e do Co<sub>3</sub>W. Além disso, também a anisotropia da estrutura permite produzir materiais com anisotropia paralela ou perpendicular. Aproveitando algumas destas características, são actualmente utilizadas para o fabrico de suportes magnéticos e de filmes finos com propriedades de magneto duro em MEMS (sistemas micro-electromecânicos). A electrodeposição alternada de camadas CoW-Co<sub>3</sub>W permite obter filmes magnéticos duros ou macios, a partir de uma mesma solução, flexibilizando a produção, [42,66].

A IBM e a Motorola trabalham com Co-W, detendo uma patente para o uso destes materiais como camada de barreira [67,68]. A tecnologia que desenvolveram permite utilizar fios de cobre nas ligações entre transístores, substituindo os tradicionais fios de alumínio nos chips. O Co-W serve como barreira para impedir a difusão do cobre

através da camada isoladora de dióxido de silício, evitando assim a alteração das propriedades eléctricas do silício. A vantagem deste material quando comparado com barreiras de difusão alternativas é a sua baixa resistividade ( $80 \mu\Omega \text{ cm}$ ). Estas ligas electrodepositadas são também utilizadas como barreira em compósitos de matriz metálica grafite-níquel, evitando a difusão entre as fibras de grafite e o níquel [69].

As ligas Co-W não apresentam uma boa resistência à oxidação a altas temperaturas [70], embora não se encontrem sinais de oxidação catastrófica. De facto, forma-se geralmente uma camada exterior de  $\text{CoO}$ , tendo por baixo uma de  $\text{CoWO}_4$ , que impede a difusão de iões  $\text{Co}^{2+}$  e de electrões para a camada exterior, evitando a continuação da oxidação [71]. O aumento da quantidade de tungsténio parece melhorar a resistência à oxidação, em especial para concentrações superiores a 30% ponderal de W [40].

A liga escolhida para o presente estudo é composta por Co com 38% ponderal de W. O tratamento térmico aplicado consistiu no envelhecimento a  $900^\circ\text{C}$  durante 170 horas. O teor elevado em W garante a presença de  $\text{Co}_3\text{W}$  em quantidades apreciáveis. A temperatura foi escolhida de forma a evitar a precipitação descontínua que ocorre neste sistema abaixo de  $800^\circ\text{C}$  [19,20], e cuja morfologia é tão fina que não permite o estudo de defeitos por CTEM

### III. TEORIA DA DIFRACÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE DEFEITOS

#### III.1. Introdução

Em microscopia electrónica de transmissão um feixe de electrões monocromático atravessa uma amostra suficientemente fina (400 nm de espessura máxima). À saída estão presentes vários feixes difractados, para além de um feixe primário ou directo, que tem a mesma direcção do feixe inicial, e a que se chama também feixe transmitido, apesar de, na realidade, não o ser pois está envolvido em fenómenos de dispersão sucessivos. De facto, não só o feixe primário dá origem a vários feixes difractados que interferem entre si, como esses próprios feixes podem contribuir para a intensidade do feixe dito transmitido. A imagem formada é uma projecção a duas dimensões da amostra, e o seu contraste depende da amplitude e fase dos feixes à saída da amostra.

Existem três mecanismos importantes de formação de contraste em microscopia electrónica de transmissão: massa, fase e difracção, sendo os dois últimos mais relevantes na observação de materiais cristalinos. O contraste de fase ocorre quando vários feixes à saída do cristal contribuem para a imagem, fazendo com que as diferenças de fase entre eles sejam convertidas em variações de intensidade. Este contraste é dominante no estudo em alta resolução. O contraste de difracção é obtido formando a imagem apenas com um feixe: o primário (imagem em campo claro) ou um dos vários difractados (imagem em campo escuro). Para que o operador do microscópio possa controlar o mecanismo de contraste existe um diafragma, ao nível do plano focal posterior da objectiva, que permite determinar os feixes que contribuem para formar a imagem.

O desenvolvimento da teoria que explica o contraste nas imagens obtidas com electrões começou com a aproximação cinemática, que foi aplicada inicialmente aos raios-X. Assume que cada electrão participa apenas num evento de dispersão, desprezando eventos de ordem superior à primeira. Ao contrário do que se passa com os raios-X, este pressuposto é bastante grosseiro no caso dos electrões, devido à maior interacção destes com a matéria. A aproximação dinâmica, mais completa, tem em consideração não só eventos de dispersão de ordem maior que um, mas também a interacção das ondas dispersadas entre si. A primeira teoria dinâmica da difracção foi desenvolvida para os raios-X por Darwin [7], tendo como base a óptica ondulatória, sendo posteriormente aplicada à difracção electrónica por Howie e Whelan [8,9]. Uma formulação equivalente, baseada na mecânica ondulatória, foi desenvolvida para os raios-X por Ewald [72] tendo sido posteriormente reformulada por von Laue [73], sendo a mesma abordagem usada na teoria dinâmica da difracção electrónica de Bethe [74].

Depois destes trabalhos iniciais, o desenvolvimento da teoria da difracção dinâmica continuou, e a sua aplicação ao estudo do contraste na observação com electrões (Howie e Whelan [10], van Landuyt, Gevers, Art e Amelinckx [12,13]) permite hoje em dia analisar, através das imagens obtidas por TEM, não só cristais perfeitos, mas também caracterizar quantitativamente defeitos lineares e planares presentes.

Neste capítulo serão apresentadas as condições de difracção, seguidas de um resumo das teorias cinemática e dinâmica, segundo a formulação da óptica ondulatória. Uma vez que a óptica ondulatória permite explicar a maioria dos fenómenos observados, a formulação baseada na mecânica ondulatória não será descrita em detalhe, sendo apresentadas apenas as suas principais conclusões.

### III.2. Condições de Laue e lei de Bragg

Os electrões interagem com a matéria através de dispersão elástica e inelástica. Em microscopia electrónica de transmissão ocorrem os dois tipos de dispersão, embora prevaleça a dispersão elástica.

Considere-se um conjunto de átomos (Figura III-1). O feixe incidente e os difractados têm, respectivamente, vectores de onda  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_D$ , e comprimento de onda  $\lambda$ .

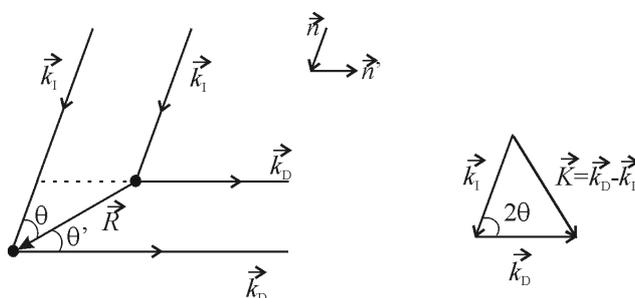


Figura III-1 – Representação da difracção de um feixe de electrões ao incidir numa rede de átomos separados entre si por um vector da rede  $\vec{R}$ .

Para ocorrer interferência construtiva entre as ondas difractadas, a diferença de percurso entre os feixes tem que ser igual a um múltiplo de  $\lambda$ . Seja  $\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$  um vector da rede. Então, deduzem-se as condições de Laue:

$$\vec{a} \cdot \vec{K} = h, \quad \vec{b} \cdot \vec{K} = k \quad \text{e} \quad \vec{c} \cdot \vec{K} = l \quad (\text{III.1})$$

Em todos os pontos do espaço em que estas equações são satisfeitas ocorre extinção da radiação dispersa. Delas também se pode derivar a rede recíproca, definida pelos vectores  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  e  $\vec{c}^*$ , pois a sua solução é dada por:

$$\vec{K} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (\text{III.2})$$

$$\vec{a}^* = \frac{1}{a}\vec{x}, \quad \vec{b}^* = \frac{1}{b}\vec{y} \quad \text{e} \quad \vec{c}^* = \frac{1}{c}\vec{z} \quad (\text{III.3})$$

Em particular, define-se o vector  $\vec{g}_{hkl}$  como um vector da rede recíproca que une a origem ao ponto  $hkl$ , e que é perpendicular aos planos  $(hkl)$  da rede do cristal. Além disso, nas condições de difracção de Laue este vector obedece às seguintes relações:

$$\vec{g}_{hkl} = \vec{K} \quad \text{e} \quad |\vec{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad (\text{III.4})^1$$

onde  $d_{hkl}$  representa a distância entre os planos  $(hkl)$  no cristal.

Quando o cristal tem dimensões finitas, pode não ocorrer extinção completa em regiões em torno do ponto da rede recíproca considerado e, portanto, existir alguma intensidade difractada ainda que as condições de Laue não sejam exactamente satisfeitas. Este facto tem importância em microscopia electrónica de transmissão porque as amostras são muito finas, o que resulta na formação de varões<sup>2</sup> de intensidade na direcção  $z$  em torno do ponto  $g_{hkl}$ . Adicionalmente, as elevadas energias envolvidas fazem com que a curvatura da esfera de Ewald seja pequena, pelo que a sua intersecção com o plano dos vectores  $n\vec{g} = \vec{g}_n$  tende a ocorrer para vários  $g$  sucessivos. Como consequência, no padrão de difracção estão presentes vários pontos periodicamente espaçados ao longo de uma linha, a que se chama linha sistemática. Para quantificar este fenómeno define-se o parâmetro de desvio  $\vec{s}$ , representado na Figura III-2 e tal que:

$$\vec{K} = \vec{g} + \vec{s} \quad (\text{III.5})$$

As condições de Laue descritas são matematicamente equivalentes à mais conhecida lei de Bragg. Esta lei considera que a onda incidente é reflectida pelos planos de átomos do cristal, o que do ponto de vista físico não é uma abordagem correcta, uma vez que estamos a lidar com dispersão e não com reflexão. No entanto, permite explicar o fenómeno de difracção com relativa simplicidade.

Segundo a lei de Bragg, as ondas “reflectidas” por filas de átomos adjacentes têm que ter entre os seus percursos uma diferença igual a um múltiplo do comprimento de onda para que interfiram construtivamente à saída do cristal (Equação (III.6) e Figura III-3).

---

<sup>1</sup> A definição de vector de onda usada é  $|\vec{k}| = 1/\lambda$ , escrevendo-se o factor  $2\pi$  explicitamente na equação da onda.

<sup>2</sup> Em inglês utiliza-se o termo *relrods*.

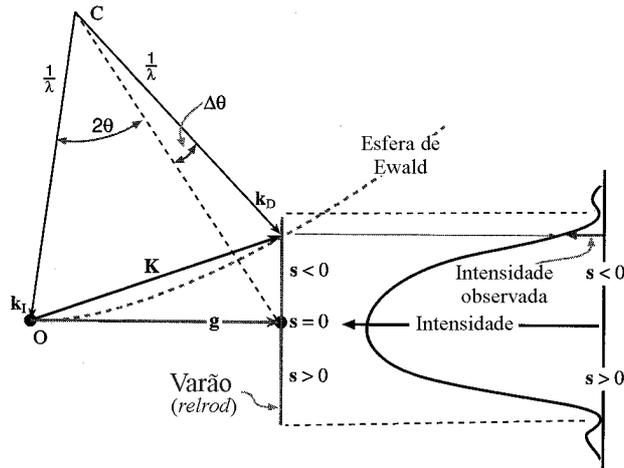


Figura III-2 – A não extinção completa nas regiões em torno de  $g_{hkl}$  permite a detecção de alguma intensidade difractada, mesmo quando as condições de Laue não são exactamente satisfeitas. Na realidade, a esfera de Ewald intercepta a linha para  $s < 0$ , definindo o vector  $\vec{K} = \vec{g} + \vec{s}$ .

Nesta figura representa-se também a intensidade do feixe difractado em função de  $\vec{s}$ , curva essa que determina a dimensão do varão de difracção [75].

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda, \text{ com } n \text{ inteiro.} \quad (\text{III.6})$$

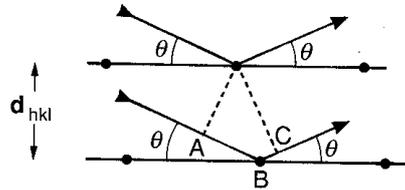


Figura III-3 – Esquema de dois planos de uma cristal ilustrando a lei de Bragg para o caso geral em que  $AB \neq CD$ , mas em que se mantém a igualdade  $AB + CD = 2d_{hkl} \sin \theta$ .

Apesar de não se lidar exactamente com reflexão, mas sim com difracção, utiliza-se frequentemente o termo reflexão quando se fala de difracção electrónica.

Sendo o feixe composto por electrões, os processos de difracção estacionários que ocorrem no TEM podem ser descritos pela equação de Schrödinger independente do tempo:

$$(\nabla^2 + k^2)\Psi(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r})\Psi(\vec{r}) \quad \text{sendo} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (\text{III.7})$$

onde  $\Psi(\vec{r})$  é a função de onda dos electrões,  $E$  a sua energia,  $V(\vec{r})$  o potencial a que se encontram sujeitos na posição  $\vec{r}$ ,  $m$  a sua massa e  $\hbar = h/2\pi$ , sendo  $h$  a constante de Planck. Dentro do cristal, o termo  $V(\vec{r})$  será o potencial interno do cristal.

### III.3. Teoria cinemática da difracção

#### Cristal perfeito

Nesta descrição assume-se que a onda incidente provoca a emissão de ondas esféricas em todos os pontos do cristal, de tal maneira que existe uma relação constante entre a fase da onda primária e a de cada onda difractada. A aproximação cinemática assume que a amplitude das ondas difractadas é muito inferior à da onda transmitida, e que só ocorre um acontecimento de dispersão por electrão.

Seja uma onda plana de amplitude  $\phi_0$  e vector de onda  $\vec{k}_i$ ,  $\phi_i(\vec{r}) = \phi_0 e^{2\pi i \vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ , que incide perpendicularmente num cristal de espessura  $dz$ . A função de onda total dentro do cristal é igual à soma da onda incidente com as várias ondas difractadas ( $\phi_g(\vec{r})$ ):

$$\phi_{\text{tot}}(\vec{r}) = \phi_i(\vec{r}) + \sum_g \phi_g(\vec{r}) \quad (\text{III.8})$$

Seja ainda  $\vec{k}_0$  o vector da onda que se propaga dentro do cristal, diferente de,  $\vec{k}_i$ :

$$k_i = |\vec{k}_i| = \sqrt{\frac{2meE}{h^2}} \quad \text{e} \quad k_0 = |\vec{k}_0| = \sqrt{\frac{2me(E+V)}{h^2}} \approx k_i + \frac{mV}{h^2 k_i} \quad (\text{III.9})$$

Esta variação do vector de onda, que não é mais do que uma descrição do fenómeno da refracção, implica uma variação na fase da onda. De facto, observa-se uma diferença de fase na onda que se propaga através do cristal em relação à onda inicial. Se o cristal não conduzir a variações da amplitude  $\phi_0$  chega-se a:

$$\phi_g(\vec{r}) = \phi_i e^{2\pi i \vec{k}_0 \cdot d\vec{z}} = \phi_0 e^{2\pi i (\vec{k}_i \cdot \vec{r} + k_0 dz)} = \phi_0 e^{2\pi i \vec{k}_i \cdot \vec{r}'} e^{\frac{2\pi i m V(\vec{r})}{h^2 k_i} dz} \quad \text{com} \quad r' = r + dz \quad (\text{III.10})^3$$

Devido à elevada energia dos electrões, o ângulo de abertura do feixe ao incidir na amostra é muito pequeno ( $\sim 10^{-2}$  rad [10]), o que significa que se pode considerar que a forma do feixe dentro do cristal é, não um cone, mas sim um cilindro. Surge assim a “aproximação da coluna”, que considera que todas as contribuições têm origem numa coluna ao longo da direcção do feixe difractado. Pode assim estender-se a equação anterior a todo o cristal de espessura  $t$ , de uma forma simples, integrando a expressão (III.10) apenas em  $z$ :

$$\phi_g(\vec{r}) = \phi_0 e^{2\pi i \vec{k}_i \cdot \vec{r}'} e^{\frac{2\pi i m}{h^2 k_i} \int_0^t V(x,y,z) dz} \quad (\text{III.11})$$

<sup>3</sup> Note-se que o vector  $\vec{k}_0$  tem a mesma direcção de  $dz$ .

Dentro do cristal o potencial  $V(\vec{r})$  é periódico, pelo que pode ser escrito como uma série de Fourier:

$$V(\vec{r}) = \sum_g V_g e^{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}}, \quad (\text{III.12})$$

em que  $V_g$  é a componente  $g$  do potencial. Uma vez que as imagens obtidas em TEM correspondem a uma projecção do cristal, é uma aproximação razoável considerar que  $V(\vec{r})$  só varia com  $x$  e  $y$ , não com  $z$ , e, sendo  $dz$  muito pequeno, a expressão (III.11) toma a forma:

$$\phi_g(\vec{r}) = \phi_0 e^{2\pi i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}'} \left( 1 + \frac{2\pi i m}{h^2 k_1} V(x, y) \Delta z \right) = \phi_0 e^{2\pi i \vec{k}_1 \cdot \vec{r}'} + \sum_g \Delta \phi_g e^{2\pi i \vec{k}_g \cdot \vec{r}} \quad (\text{III.13})$$

Esta equação mostra que, para além do feixe primário, propagam-se na amostra outros feixes de vectores de onda  $\vec{k}_g$  e de amplitudes  $\Delta \phi_g$  tais que:

$$\Delta \phi_g = \phi_0 \left( \frac{2\pi i m}{h^2 k_1} \right) V_g \Delta z \quad \text{e} \quad \vec{k}_g = \vec{k}_1 + \vec{g} \quad (\text{III.14})$$

Incluindo o parâmetro de desvio  $\vec{s}$  (Figura III-2), que é praticamente paralelo ao eixo  $z$ , vem  $\vec{k}_g - \vec{k}_1 = \vec{g} + \vec{s}$ . Como  $\vec{g} \cdot \vec{r}$  é um número inteiro, tem-se, na forma diferencial:

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \phi_0 \frac{2\pi i m}{h^2 k_1} V_g e^{-2\pi i s z} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 e^{-2\pi i s z} \quad \text{e} \quad \frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0, \quad (\text{III.15})$$

onde se introduziu o parâmetro  $\xi_g$ , chamado distância de extinção, tal que

$$\xi_g = \frac{h^2 k_1}{2mV_g} \quad (\text{III.16})$$

A distância de extinção,  $\xi_g$ , descreve uma distância crítica no cristal, até à qual a intensidade do feixe transmitido diminui até zero, voltando depois a aumentar. Como se verá,  $\xi_g$  é igual à periodicidade das oscilações da amplitude do feixe transmitido.

Integrando  $\frac{d\phi_g}{dz}$  determina-se a expressão da função de onda  $\phi_g$  em função de  $t$ :

$$\phi_g = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 \int_0^t e^{-2\pi i s z} dz = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 e^{-\pi i t s} \frac{\sin(\pi t s)}{\pi s} \quad (\text{III.17})$$

Na aplicação à microscopia electrónica de transmissão, para que o problema seja facilmente tratável, a teoria foi desenvolvida para o caso particular em que apenas um feixe difractado contribui para a imagem (para além do feixe transmitido). Isto equivale

a apenas um conjunto de planos satisfazer a condição de Bragg. A esta aproximação dá-se o nome de 2-feixes, e obtém-se na prática por inclinação adequada da amostra.

Se for determinada a distribuição de amplitude à saída do cristal a partir da função de onda  $\phi_g$  obtém-se a intensidade  $I_g$  em cada ponto numa imagem de campo escuro, resultante da incidência de um feixe de electrões em condição de 2-feixes.

$$I_g = \phi_g \phi_g^* = \frac{\pi^2 \sin^2(\pi t s)}{\xi_g^2 (\pi s)^2} \quad (\text{III.18})$$

Esta expressão traduz a oscilação da intensidade do feixe difractado em função da espessura  $t$  do cristal, ou seja, a imagem de um cristal de espessura variável apresenta franjas alternadas claras e escuras. Este resultado, que está de acordo com as observações experimentais, contribuiu para que a teoria cinemática fosse aceite para explicar o contraste das imagens em primeira aproximação.

Usando a função de onda  $\phi_g$ , e considerando que não há absorção dos feixes ao atravessarem a amostra, calcula-se a intensidade do feixe transmitido (que dá o contraste de uma imagem em campo claro):

$$I_0 = 1 - I_g \quad (\text{III.19})$$

Esta expressão implica que a imagem em campo claro também forma franjas que variam com a espessura e que essas franjas, em condições de 2-feixes, são complementares às franjas da imagem em campo escuro.

A incapacidade da teoria cinemática em descrever o contraste observado é, no entanto, notória para pequenos valores do vector  $\vec{s}$  pois, para  $s=0$ , a expressão de  $I_g$  reduz-se a:

$$I_g = \left( \frac{\pi t}{\xi_g} \right)^2, \quad (\text{III.20})$$

o que significa que, num cristal espesso a intensidade  $I_g$  pode tornar-se apreciável, contrariando o princípio da teoria cinemática de que a amplitude da onda difractada é desprezável face à onda transmitida. De facto, para  $t = \xi_g/\pi$  vem  $I_g=1$  e  $I_0=0$ . Assim, é comum considerar que o regime cinemático é válido para cristais de espessura igual ou inferior a  $\xi_g/2$ , ou seja,  $I_g \leq \pi^2/4$ , o que se traduz nas situações em que na realidade se podem desprezar os efeitos dinâmicos (reduzida interacção do feixe com a matéria).

### Falha de empilhamento

Considere-se a presença de uma falha de empilhamento em  $z=t_1$  ( $t_1$  variável ao longo da falha), que altera a posição da célula unitária  $n$  de  $\vec{r}_n$  para  $\vec{r}_n'$  devido à acção do vector  $\vec{R}$ ,  $\vec{r}_n' = \vec{r}_n + \vec{R}$  (Figura III-4).

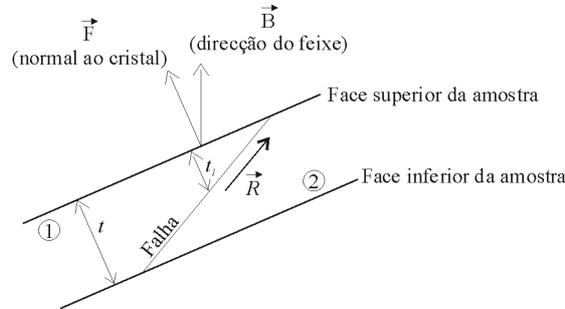


Figura III-4 - Uma falha de empilhamento inclinada num cristal de espessura  $t$ , também inclinado.  $\vec{R}$  é o vector deslocamento da falha, enquanto que a direcção normal à superfície do cristal é  $\vec{F}$  e a direcção do feixe é  $\vec{B}$ .

No entanto, apesar de na prática a maioria das falhas se encontrar inclinada no cristal (tal como na Figura III-4), para a dedução das equações necessárias ao cálculo da intensidade das imagens é mais simples partir de uma falha paralela às faces do cristal. Este procedimento não altera o resultado pretendido, pois verifica-se [8] que, no caso de uma falha inclinada menos de  $80^\circ$  em relação às duas superfícies do cristal, o contraste pode ser calculado usando as expressões deduzidas para uma falha paralela às faces do cristal. Por outras palavras, o contraste em cada ponto de uma falha inclinada é igual ao de um cristal com uma falha a essa mesma profundidade e paralela às suas faces.

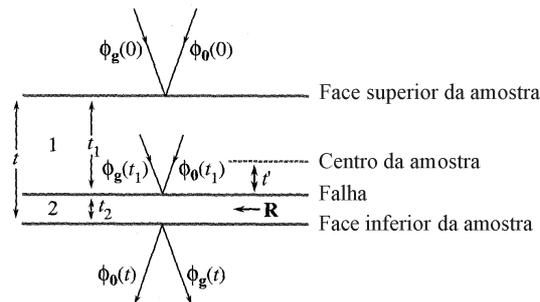


Figura III-5 – Esquema de uma falha de empilhamento caracterizada pelo vector deslocamento  $\vec{R}$ , a uma profundidade constante  $t_1$  numa amostra de faces paralelas e de espessura uniforme. A espessura total é  $t=t_1+t_2$ . Estão representadas as funções de onda envolvidas em condições de 2-feixes [75].

De acordo com a equação (III.17), e tendo em conta que  $\vec{g} \cdot \vec{r}_n$  é um número inteiro e que o produto interno  $\vec{s} \cdot \vec{R}_n$  tem módulo também pequeno:

$$\phi_g(\vec{r}) = \phi_0 \frac{\pi i}{\xi_g} \int_0^t e^{-2\pi i(\vec{g} + \vec{s})(\vec{r}_n + \vec{R})} dz = \phi_0 \frac{\pi i}{\xi_g} \int_0^t e^{-2\pi i(\vec{g} \cdot \vec{R} + \vec{s} \cdot \vec{r}_n)} dz = \phi_0 \frac{\pi i}{\xi_g} \int_0^t e^{-i\alpha} e^{-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_n} dz \quad (\text{III.21})$$

Verifica-se que a presença do defeito introduz um termo extra na fase:  $e^{-i\alpha}$  (comparar com a equação (III.18)), com

$$\alpha = 2\pi \vec{g} \cdot \vec{R} \quad (\text{III.22})$$

A intensidade do feixe em cada ponto vem dada por:

$$I_g = \frac{1}{(\xi_g s)^2} \left[ \sin^2 \left( \pi t s + \frac{\alpha}{2} \right) + \sin^2 \left( \frac{\alpha}{2} \right) - 2 \sin \left( \frac{\alpha}{2} \right) \sin \left( \pi t s + \frac{\alpha}{2} \right) \cos \left( 2\pi s \left( \frac{t}{2} - t_1 \right) \right) \right] \quad (\text{III.23})$$

Isto significa que para uma falha inclinada, em que cada ponto se situa a uma espessura  $t_1$  diferente, a distribuição de intensidade do feixe difractado tem a forma de franjas que oscilam com o coseno, de periodicidade em  $z$  igual a  $s^{-1}$ . Esta expressão é demasiado complexa para permitir uma análise simples, mas, através de simulações, verifica-se que, com o aumento de  $s$ , as franjas se tornam mais próximas umas das outras, e, devido ao factor  $s^{-2}$ , menos intensas. Pode ainda ver-se que, tanto a imagem de campo claro como a de campo escuro são simétricas em torno do centro da falha ( $z=0$ ). Para além disso quanto maior for  $\xi_g$  mais largas serão as franjas.

Quando  $\vec{g} \cdot \vec{R}$  é igual a um número inteiro vem  $\alpha = 0, 2\pi, 4\pi \dots$  e o defeito não introduz contraste na imagem (é invisível). Se, para um mesmo defeito, se obtiverem duas condições de invisibilidade (com  $\vec{g}_1$  e  $\vec{g}_2$ ), isto é, duas imagens em campo escuro em que o defeito não induz contraste, é possível, de uma maneira simples, determinar a direcção cristalográfica de  $\vec{R}$ . De facto, como  $\vec{g}_1 \cdot \vec{R} = 0$  e  $\vec{g}_2 \cdot \vec{R} = 0$ , tem-se  $\vec{g}_1 \times \vec{g}_2 = \vec{R} / |\vec{R}|$ . Isto significa que, em geral, é necessário fazer um estudo prévio para determinar os vectores  $\vec{R}$  possíveis e estabelecer os vectores  $\vec{g}$  com os quais se devem formar as imagens. No entanto, a situação pode ser um pouco mais complexa se vários defeitos tiverem a mesma direcção, tal como  $\vec{R} = \frac{1}{6} \langle 1 \bar{1} 0 0 \rangle$  e  $\vec{R} = \frac{1}{3} \langle 1 \bar{1} 0 0 \rangle$ . Assim, é necessário fazer um estudo de visibilidade mais aprofundado, como o que se fará no capítulo IV.2.2. Para além disto, a formulação cinemática não permite explicar correctamente alguns aspectos experimentais: a intensidade das franjas, a variação do contraste com a espessura, o comportamento na condição de Bragg ( $s=0$ , como foi já referido) ou a influência de outras reflexões presentes (desvios da condição de 2-feixes). Por essa razão é muitas vezes necessário considerar a formulação dinâmica.

### III.4. Teoria dinâmica da difracção

Quando a amplitude da onda difractada deixa de ser desprezável é necessário considerar a possibilidade de que ela própria actue como onda incidente e dê origem a novas ondas difractadas. Neste caso, ocorrem não só contribuições do feixe transmitido para os feixes difractados, como também no sentido inverso. Para tal foi desenvolvida a teoria dinâmica, que será apresentada segundo a formulação da óptica ondulatória, que foi desenvolvida com base no método de Darwin [7].

#### Cristal perfeito

Os electrões que se propagam no cristal são descritos pela função de onda  $\Psi_{\text{tot}}(\vec{r})$ :

$$\Psi_{\text{tot}}(\vec{r}) = \phi_0(z)e^{2\pi i \vec{k} \cdot \vec{r}} + \sum_g \phi_g(z)e^{2\pi i(\vec{k} + \vec{g} + \vec{s}) \cdot \vec{r}}, \quad (\text{III.24})$$

onde  $\phi_0(z)$  é a amplitude da onda incidente,  $\phi_g(z)$  a da onda difractada,  $\vec{k}$  o vector de onda no vácuo e  $\vec{k}_0 = \vec{k} + \vec{g} + \vec{s}$  o da onda difractada. A diferença em relação à teoria cinemática é que  $\phi_0(z)$  não é constante, variando com a profundidade na amostra.

Tal como na formulação cinemática, define-se a distância de extinção dos feixes difractados,  $\xi_g$ , e define-se ainda a distância de extinção do feixe difractado na direcção do feixe incidente,  $\xi_0$ , tais que obedecem às igualdades

$$\xi_g = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_g} = \frac{\cos \theta}{\lambda U_g} \quad \text{e} \quad \xi_0 = \frac{\pi V_c \cos \theta}{\lambda F_0} = \frac{\cos \theta}{\lambda U_0} \quad (\text{III.25})$$

onde  $U_g$  são os coeficientes de Fourier do potencial  $V_g$ , tais que:

$$V(\vec{r}) = \frac{h^2}{2me} \sum_g U_g e^{2\pi i \vec{g} \cdot \vec{r}} \Rightarrow U_g = \frac{2me}{h^2} V_g \quad (\text{III.26})$$

$F_g$  é o factor de estrutura, para o qual também contribui o factor de forma atómico,  $f_n$ , que é função do potencial:

$$F_g = F_{hkl}(\theta) = \sum_n f_n(\theta) e^{2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_n} = \sum_n \left[ \frac{2\pi m}{h^2} \int d\vec{r}' V(\vec{r}') e^{2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}'} \right] \cdot e^{2\pi i \vec{K} \cdot \vec{r}_n} \quad (\text{III.27})$$

$F_0$  é o factor de estrutura para a difracção na direcção do feixe incidente. Esta difracção leva a uma variação do vector de onda dentro do cristal – ou seja, refracção. A distância de extinção é inversamente proporcional a  $F$ , pelo que os electrões têm distâncias de extinção muito inferiores às dos raios-X, pois  $f_n$  é muito inferior.

Os átomos dispersam os electrões em todas as direcções, mas em condições de 2-feixes (aproximação usada na formulação cinemática) só há duas para as quais as ondas resultantes interferem construtivamente: na mesma direcção do feixe,  $\vec{k}_0 \rightarrow \vec{k}_0$ , e segundo um ângulo de Bragg,  $\vec{k}_0 \rightarrow \vec{k}$ . Devido à possibilidade de a onda difractada actuar como onda incidente, é necessário considerar ainda as seguintes situações:  $\vec{k} \rightarrow \vec{k}_0$  e  $\vec{k} \rightarrow \vec{k}$ .

A variação de intensidade dos feixes após atravessarem uma espessura  $dz$ , considerando a aproximação de 2-feixes, é dada pelas equações de Howie-Whelan (equações (III.28)). Estas equações obtêm-se de forma equivalente às obtidas na teoria cinemática, mas agora a equação de  $d\phi_0$ , (III.15), passa a incluir um novo termo que corresponde à contribuição da onda difractada na direcção do feixe primário, e a equação de  $d\phi_g$ , (III.15), passa a incluir um termo referente à contribuição das ondas difractadas após o primeiro evento de difracção (desprezada na teoria cinemática).

Ignorando um factor de fase (que se cancela ao calcular a intensidade dos feixes) e usando uma mudança de variáveis, pode escrever-se:

$$\begin{cases} \frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_0 + \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_g e^{2\pi i s z} \\ \frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_0} \phi_g + \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 e^{-2\pi i s z} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_g \\ \frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 + 2\pi i s \phi_g \end{cases} \quad (\text{III.28})$$

Estas equações mostram que as amplitudes dos feixes,  $\phi_0(z)$  e  $\phi_g(z)$ , estão acopladas entre si, isto é, a variação de  $\phi_0(z)$  depende de  $\phi_g(z)$ , tal como a variação de  $\phi_g(z)$  depende de  $\phi_0(z)$ . A partir de (III.28) escreve-se:

$$\frac{d^2\phi_0}{dz^2} - 2\pi i s \frac{d\phi_0}{dz} + \frac{\pi^2}{\xi_g^2} \phi_0 = 0 \quad (\text{III.29})$$

Obtêm-se duas soluções independentes para  $\phi_0(z)$ , e, do mesmo modo, duas para  $\phi_g(z)$ , que permitem escrever as expressões de  $\phi_0(z)$  e  $\phi_g(z)$ . Introduzido um novo parâmetro de desvio da condição de Bragg, adimensional,  $w = s\xi_g$ , define-se também um parâmetro de desvio efectivo,  $s_{\text{eff}}$ , assim como uma distância de extinção efectiva,  $\xi_g^w$ :

$$s_{\text{eff}} = \sqrt{s^2 + \xi_g^{-2}} = \xi_g^{-1} \sqrt{w^2 + 1} = \left(\xi_g^w\right)^{-1} \quad (\text{III.30})$$

Vê-se que longe da condição de Bragg (onde a teoria cinemática é válida)  $s_{\text{eff}}$  é igual a  $s$ , e  $\xi_g^w$  igual a  $\xi_g$ .

As equações de  $\phi_0$  e  $\phi_g$  são escritas:

$$\begin{aligned}\phi_0(z) &= e^{\pi i s} \left[ \cos(\pi t s_{\text{eff}}) - \frac{i w}{\sqrt{1+w^2}} \sin(\pi t s_{\text{eff}}) \right] \\ \phi_g(z) &= \frac{e^{\pi i s}}{\sqrt{1+w^2}} \left[ i \sin(\pi t s_{\text{eff}}) \right]\end{aligned}\quad (\text{III.31})$$

Pode agora calcular-se a intensidade das ondas que formam as imagens no regime dinâmico, tanto em campo escuro como em campo claro:

$$\begin{aligned}I_g &= \phi_g \phi_g^* = \left( \frac{\pi t}{\xi_g} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi t s_{\text{eff}})}{(\pi t s_{\text{eff}})^2} \\ I_0 &= \phi_0 \phi_0^* = \left( \frac{\pi t}{\xi_g} \right)^2 \frac{w^2 + \cos^2(\pi t s_{\text{eff}})}{(\pi t s_{\text{eff}})^2}\end{aligned}\quad (\text{III.32})$$

No caso particular de a amostra se encontrar longe da posição de Bragg ( $w > 0$ ) estas expressões são equivalentes às deduzidas para a teoria cinemática (III.18). No entanto, no caso de  $s=0$  as expressões transformam-se em:

$$I_g = \sin^2\left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right) \quad \text{e} \quad I_0 = \cos^2\left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)\quad (\text{III.33})$$

Para além disso, ao contrário do que acontece com a teoria cinemática, não há agora qualquer incongruência com o aumento da espessura do cristal (vide equação (III.20)). Note-se que para  $t = n\xi_g$  vem  $I_g = 0$ , razão pela qual  $\xi_g$  se considera uma distância de extinção e se diz que as franjas têm periodicidade  $\xi_g$ . Na Figura III-6 encontra-se representada a oscilação das intensidades  $I_g$  e  $I_0$  em função da espessura, bem como o efeito da variação da espessura numa mesma imagem.

Usando simulação de imagem devido à complexidade das equações, verifica-se que com o aumento de  $w$ , as franjas menos intensas acabam por desaparecer e as mais intensas correspondem à periodicidade  $\xi_g^w$  [83]. Para valores elevados de  $s$ , a distância  $\xi_g^w$  tende para  $s^{-1}$ , o que conduz a resultados idênticos aos obtidos com a teoria cinemática.

No entanto, observações experimentais mostram que as franjas devidas a variações de espessura não obedecem exactamente à teoria dinâmica. De facto, apesar de a dependência com  $s$  parecer ser a deduzida anteriormente, a intensidade das franjas decresce mais rapidamente do que o previsto com o aumento da espessura do cristal.

Além disso, a intensidade transmitida apresenta uma assimetria não prevista no caso de cristais espessos - para  $t \geq 5\xi_g$ , as imagens de campo claro não são simétricas em torno de  $s=0$ .

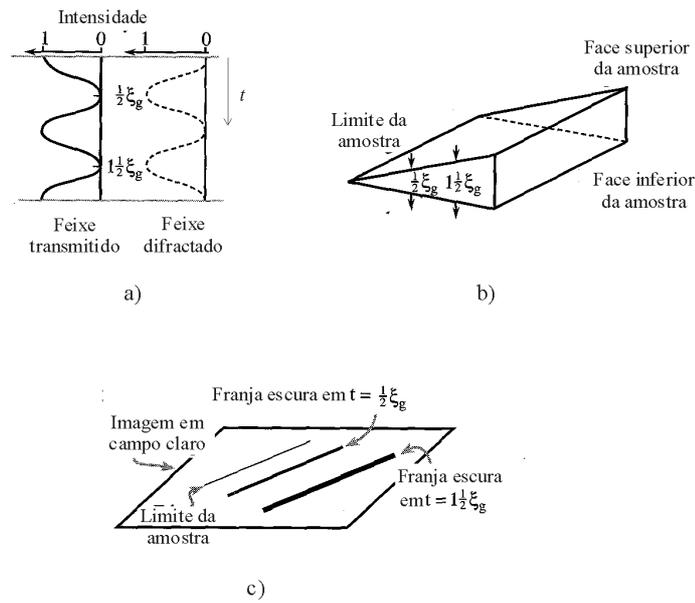


Figura III-6 – a) Na condição de Bragg ( $s=0$ ) as intensidades dos feixes transmitido e difractado oscilam de forma complementar em função da espessura,  $t$ ; b) e c) A separação das franjas é determinada pelo ângulo entre as faces superior e inferior do cristal e pela distância de extinção. Para  $t=n\xi_g$  ( $n$  inteiro) todos os electrões se propagam na direcção do feixe transmitido, enquanto que para  $t=m\xi_g/2$  ( $m$  inteiro e ímpar) todos se propagam na direcção do feixe difractado [75].

De facto, e em rigor não se deveria falar em absorção de electrões, mas, como se verá, este efeito pode considerar-se como resultante de uma atenuação das ondas no cristal. Pode falar-se em dois tipos de absorção: uma uniforme e um efeito anómalo (equivalente ao efeito de Borrmann para os raios-X). Para introduzir a absorção de uma forma puramente fenomenológica, as equações são modificadas pela substituição das quantidades reais  $1/\xi_0$  e  $1/\xi_g$  pelas quantidades complexas  $1/\xi_0 + i/\xi'_0$  e  $1/\xi_g + i/\xi'_g$ , respectivamente, com

$$\xi'_0 = \frac{\cos \theta}{\lambda U'_0} \quad \text{e} \quad \xi'_g = \frac{\cos \theta}{\lambda U'_g} \quad (\text{III.34})$$

O novo parâmetro  $\xi'_0$  determina um coeficiente de absorção uniforme no cristal, que provoca uma diminuição geral da intensidade com o aumento da espessura. O parâmetro  $\xi'_g$  determina a importância da absorção anómala, pelo que é chamado “distância de absorção”, e está associado à absorção selectiva de electrões no cristal, sendo responsável pela assimetria de algumas imagens. Verifica-se que a razão  $\xi'_g/\xi_g$  diminuindo à medida que aumenta  $g$  [76].

Introduzindo estes coeficientes as equações de Howie-Whelan passam a escrever-se:

$$\begin{cases} \frac{d\phi_0}{dz} = -\frac{\pi}{\xi'_0} \phi_0 + \pi i \left( \frac{1}{\xi_g} + \frac{i}{\xi'_g} \right) \phi_g \\ \frac{d\phi_g}{dz} = \pi i \left( \frac{1}{\xi_g} + \frac{i}{\xi'_g} \right) \phi_0 + \left( 2\pi i s - \frac{\pi}{\xi'_0} \right) \phi_g \end{cases} \quad (\text{III.35})$$

A solução deste sistema obtém-se de forma semelhante ao caso anterior, obtendo-se:

$$\begin{aligned} \phi_0(t) &= e^{\pi i s} \left[ \cos(Xt) - \frac{i w}{\sqrt{1+w^2}} \sin(Xt) \right] e^{-\frac{\pi t}{\xi'_0}} \\ \phi_g(t) &= \frac{e^{\pi i s}}{\sqrt{1+w^2}} \left[ i \sin(Xt) \right] e^{-\frac{\pi t}{\xi'_0}} \end{aligned}, \quad (\text{III.36})$$

onde agora o factor  $X$  é dado pela expressão:

$$X = \pi s_{\text{eff}} + \frac{\pi i}{\xi'_g \sqrt{1+w^2}} \quad (\text{III.37})$$

A partir destas equações mais uma vez se chega à intensidade dos feixes:

$$\begin{aligned} I_0(z) &= \frac{e^{-\frac{2\pi t}{\xi'_0}}}{4(1+w^2)} \left[ \left( \sqrt{1+w^2} + w \right)^2 e^{\frac{2\pi t}{\xi'_g \sqrt{1+w^2}}} + \right. \\ &\quad \left. \left( \sqrt{1+w^2} - w \right)^2 e^{-\frac{2\pi t}{\xi'_g \sqrt{1+w^2}}} + 2 \cos\left( \frac{2\pi t \sqrt{1+w^2}}{\xi_g} \right) \right] \quad (\text{III.38}) \\ I_g(z) &= \frac{e^{-\frac{2\pi t}{\xi'_0}}}{2(1+w^2)} \left[ \cosh\left( \frac{2\pi t}{\xi'_g \sqrt{1+w^2}} \right) - \cos\left( \frac{2\pi t \sqrt{1+w^2}}{\xi_g} \right) \right] \end{aligned}$$

A primeira parcela de ambas as equações representa o fundo nas imagens de campo claro e campo escuro, respectivamente, sendo responsáveis pela diminuição da intensidade geral nas imagens. Os cosenos nas últimas parcelas de  $I_g$  e  $I_0$  provocam as oscilações que dão origem às franjas quando a espessura da amostra varia, tal como no caso sem absorção.

### Falha de empilhamento

Considere-se novamente o caso de um cristal com uma falha que introduz um desvio  $\bar{R}$  na posição das células unitárias tal que:

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R} \Rightarrow (\vec{k} + \vec{g} + \vec{s}) \cdot (\vec{r} + \vec{R}) = \vec{k} \cdot \vec{R} + \vec{g} \cdot \vec{R} + (\vec{k} + \vec{g} + \vec{s}) \cdot \vec{r} \quad (\text{III.39})$$

Introduzindo  $\vec{r}'$  no termo exponencial das equações de Howie-Whelan (III.35), desprezando o termo de fase  $\vec{k} \cdot \vec{R}$  que se cancela ao calcular a intensidade do feixe e também o termo  $\vec{s} \cdot \vec{R}$  por ser muito pequeno, obtêm-se as novas equações para o cristal deformado:

$$\begin{cases} \frac{d\phi_0}{dz} = -\frac{\pi}{\xi_0'} \phi_0 + \pi i \left( \frac{1}{\xi_g} + \frac{i}{\xi_g'} \right) \phi_g e^{i\alpha} \\ \frac{d\phi_g}{dz} = \pi i \left( \frac{1}{\xi_g} + \frac{i}{\xi_g'} \right) \phi_0 e^{-i\alpha} + \left( 2\pi i s - \frac{\pi}{\xi_0'} \right) \phi_g \end{cases} \quad (\text{III.40})$$

Tal como nas equações (III.21), o defeito introduz uma variação na fase  $\alpha$ , e acrescentará contraste à imagem se  $\alpha \neq 0, 2\pi, 4\pi$ , etc. Segundo a teoria dinâmica, as expressões gerais de  $\phi_0(t)$  e  $\phi_g(t)$  são:

$$\begin{aligned} \phi_0(t) &= A e^{\pi i s z} \left\{ \cos(Xt) - i w \frac{\sin(Xt)}{\sqrt{1+w^2}} + \frac{(e^{i\alpha} - 1)}{2(1+w^2)} [\cos(Xt) - \cos(2Xt')] \right\} \\ \phi_g(t) &= A e^{\pi i s z} \left\{ \frac{i \sin(Xt)}{\sqrt{1+w^2}} + \frac{(1 - e^{-i\alpha})}{2\sqrt{1+w^2}} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[ \left( \frac{w \cos(Xt)}{\sqrt{1+w^2}} - i \sin(Xt) \right) - \left( \frac{w \cos(2Xt')}{\sqrt{1+w^2}} - i \sin(2Xt') \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (\text{III.41})$$

no caso sem absorção, com:

$$t' = t_1 - \frac{t}{2} \text{ e onde } A=1 \text{ e } X=\pi s_{\text{eff}} \quad (\text{III.42})$$

onde  $t_1$  se encontra definido na Figura III-5. Considerando a absorção tem-se:

$$A = e^{-\frac{\pi t}{\xi_0'}} \text{ e } X = \pi s_{\text{eff}} + \frac{\pi i}{\xi_g' \sqrt{1+w^2}} \quad (\text{III.43})$$

As duas primeiras parcelas de  $\phi_0(z)$  e a primeira de  $\phi_g(z)$  correspondem às funções de onda do cristal perfeito, enquanto que os restantes são modificações introduzidas devido à presença da falha. Os argumentos variáveis ( $2Xt'$ ) são responsáveis pelo aparecimento de franjas de interferência, nas imagens de campo claro e de campo escuro, paralelas à intersecção do plano da falha com a superfície do cristal. As parcelas fixas que não

dependem de  $t'$  modificam a amplitude das ondas, mas não dão origem a franjas. A expressão explícita da intensidade do feixe difractado é:

$$I_g = \frac{1}{(1+w^2)^2} \left\{ \left[ \sqrt{1+w^2} \sin Xt + w \cos \frac{\alpha}{2} \sin \frac{\alpha}{2} (\cos Xt' - \cos Xt) - \sqrt{1+w^2} \sin^2 \frac{\alpha}{2} (\sin Xt + \sin Xt') \right]^2 + \left[ w \sin^2 \frac{\alpha}{2} (\cos Xt - \cos Xt') - \sqrt{1+w^2} \cos \frac{\alpha}{2} \sin \frac{\alpha}{2} (\sin Xt + \sin Xt') \right]^2 \right\} \quad (\text{III.44})$$

Para uma dada falha ( $\alpha$  fixo) e espessura  $t$ , vê-se que apenas varia o termo proporcional a  $s^{-2}$  e o termo em  $\cos(2\pi st')$ . Logo, surgem franjas, cuja intensidade varia com  $s^{-2}$ .

O tratamento baseado no método de Darwin [7], apresentado até aqui, permite descrever a difracção electrónica com bastante correcção e obter conclusões importantes. No entanto, usando a formulação da mecânica ondulatória, que parte da equação de Schrödinger, é possível descrever com maior rigor alguns fenómenos e generalizar as equações para o caso em que existem muitas ondas difractadas, para além da directa (e não apenas uma, como sucede na condição de 2-feixes). No entanto, este tratamento é bastante mais complexo, pelo que se apresentam de seguida apenas as suas interpretações não abrangidas pela formulação da óptica ondulatória.

Usando esta formulação as funções de onda surgem naturalmente como soluções estacionárias da equação de onda do electrão no potencial periódico do cristal. Às funções de onda obtidas chamam-se ondas de Bloch e a função de onda total é uma combinação linear das  $j$  ondas de Bloch, sendo cada uma delas uma combinação de ondas planas. Estas ondas propagam-se pelo cristal perfeito com amplitude constante e vector de onda bem definido. A condição de 2-feixes equivale a ter duas ondas de Bloch,  $\vec{b}^{(1)}(\vec{k}^{(1)}, \vec{r})$  e  $\vec{b}^{(2)}(\vec{k}^{(2)}, \vec{r})$ .

Whelan e Hirsch [77] estudaram a dependência de  $I_g$  com  $w$  e  $t$ , simulando numericamente a equação de onda. Verificaram que, no regime cinemático, as franjas são simples, ou seja, não se subdividem. Já no regime dinâmico, previram o desdobramento dos mínimos de intensidade das franjas, dando origem a dubletos. Ainda de acordo com estes resultados, o contraste varia com  $w^{-2}$ , pelo que se tornam cada vez menos intensas à medida que  $w$  aumenta. No regime dinâmico e com a variação da espessura  $t$ , verifica-se que, para certos valores de  $t$ , as franjas se invertem, isto é, as claras tornam-se escuras e vice-versa, havendo formação de novas franjas no centro da falha (quando  $t$  aumenta), o que se observa na prática em cristais de espessura variável.

No que diz respeito à absorção, o tratamento seguido habitualmente é puramente fenomenológico. Os processos que levam à perda de energia do feixe são os que envolvem a dispersão inelástica dos electrões exteriores: a excitação electrónica, a de plasmão e a de fonão [78]. No entanto, tanto a excitação electrónica como a de plasmão ocorrem em ângulos pequenos, pelo que apenas contribuem para um ligeiro alargamento dos pontos correspondentes à reflexão de Bragg no padrão de difracção. Assim, a absorção é maioritariamente consequência da excitação de fonão, ou seja, da dispersão térmica difusa, que provoca desvios tipicamente elevados nas trajectórias dos electrões. Os electrões sujeitos a este tipo de dispersão acabam por contribuir para o fundo entre os pontos da reflexão de Bragg. Yoshioka [79] introduziu uma justificação com base na mecânica quântica para tratar a dispersão inelástica na teoria dinâmica com o uso de um potencial complexo. Considerando os estados excitados do cristal como um todo, se a dispersão inelástica for menos frequente que a elástica, mostrou que a função de onda que descreve a componente dispersada elasticamente obedece à equação de Schrödinger, desde que ao potencial seja adicionada uma pequena componente complexa e periódica,  $V'(\vec{r})$ , inferior à parte real em cerca de 10 vezes, tal que o potencial passa a ser dado por  $V(\vec{r}) + iV'(\vec{r})$  [11]. O termo imaginário acaba por vir a representar o efeito dos electrões dispersados inelasticamente segundo ângulos elevados. O resultado é que uma das ondas de Bloch é eliminada pelo diafragma da lente objectiva, parecendo ter sido absorvida. A outra onda é menos fortemente dispersada, devido às diferentes funções densidade de probabilidade, e contribui para a imagem mesmo quando o cristal é relativamente espesso. Na realidade, em cristais pouco espessos o efeito da dispersão inelástica é desprezável. No entanto, para cristais de espessura superior a 500 Å, o padrão de difracção é constituído não só por pontos devidos à dispersão elástica, mas também por um fundo difuso em torno desses pontos e uma fraca intensidade de fundo uniforme, devidas à dispersão inelástica segundo pequenos e elevados ângulos, respectivamente. No entanto, a dispersão inelástica não altera o contraste provocado pela dispersão elástica [80], apenas a intensidade de fundo, pelo que não é necessário, na realidade, incluí-la nas teorias de difracção electrónica já que não altera as condições de invisibilidade dos defeitos. Esta formulação permite também explicar a razão pela qual as franjas exteriores das falhas em campo escuro são anti-simétricas em relação às em campo claro. A onda incidente no cristal dá origem a duas ondas de Bloch, que se propagam na parte superior do cristal até atingirem a falha. Na falha, cada uma destas ondas age como uma onda incidente, e provoca a propagação de duas novas ondas de Bloch. Dependendo da inclinação da falha, assim as ondas se propagam mais ou menos tempo nas zonas do cristal acima e abaixo da falha, o que determina a sua atenuação. O perfil de intensidade das franjas está esquematizado na Figura III-7.

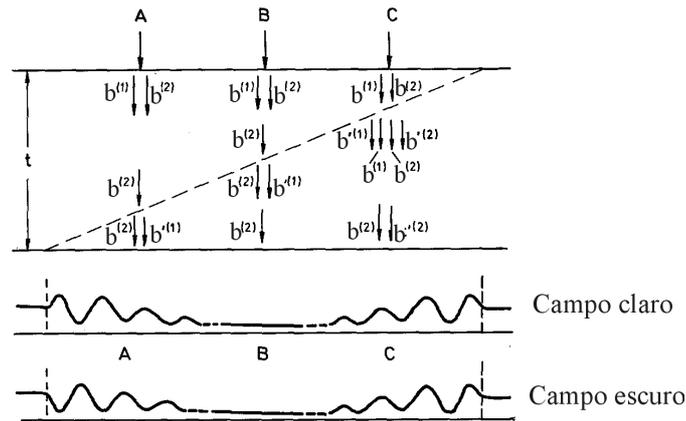


Figura III-7 - Explicação da complementaridade do contraste das imagens em campo claro e escuro para  $w=0$ , na parte de baixo da falha (A), da anti-complementaridade na parte de cima (C), e da falta de contraste no centro (B) devido à absorção das ondas de Bloch. A falha encontra-se a tracejado [75].

Algumas ondas de Bloch são mais atenuadas que outras devido aos diferentes valores de  $\vec{k}^{(j)}$ . Assim, supondo que a onda  $b^{(1)}$  é preferencialmente absorvida, percebe-se que na zona A (zona em que a falha está mais próxima da face de saída do cristal) a onda  $b^{(2)}$  vai ser dispersada em ondas  $b'^{(1)}$  e  $b^{(2)}$ , sendo que, depois da falha, a  $b'^{(1)}$  não terá um percurso suficientemente longo para ser absorvida. Na zona B a onda  $b^{(1)}$  será toda absorvida restando apenas  $b^{(2)}$ , o que resulta numa densidade uniforme. Na zona C, a falha está mais próxima da superfície de entrada no cristal, e ambas as ondas excitadas à superfície atingem a falha. No entanto, duas das resultantes,  $b^{(1)}$  e  $b'^{(1)}$ , são absorvidas antes de atingirem a face de saída. Logo, apenas duas ondas contribuem para a imagem, provocando franjas intensas. De acordo com Whelan e Hirsch [8] o tom das franjas na zona A é oposto entre a imagem de campo claro e a de campo escuro, e as franjas exteriores da imagem em campo escuro são assimétricas em torno do centro da falha. Assim, na zona C as franjas nas imagens de campo claro e campo escuro têm o mesmo tom. É importante notar que a imagem de campo escuro se torna assimétrica devido à absorção, ou seja, no caso do regime cinemático ser experimentalmente válido ela permanece simétrica.

Surge assim uma forma de verificar qual a inclinação da falha no cristal: o lado da falha que intersecta a superfície de entrada é aquele em que o contraste das imagens em campo claro e campo escuro (para o mesmo  $\vec{g}$ ) é igual.

No entanto, se o defeito for uma fronteira de antifase ( $\alpha=\pi$ ), e não uma falha de empilhamento de super-rede ou complexa, este método não se aplica, pois, simulando a equação de  $I_g$ , verifica-se que as franjas exteriores são simétricas, tanto em campo claro como em campo escuro, trocando de tom entre estes dois tipos de imagem [81]. Quando a espessura do cristal varia ao longo do defeito, formam-se novas franjas junto à

superfície, e não no centro do defeito (como acontece nas falhas de super-rede e complexas). Além disso, as franjas são paralelas ao centro do cristal, e não à intersecção do defeito com a superfície da amostra [81].

Para condições de difracção afastadas da condição de Bragg ( $w \neq 0$ ), a diferença entre os vectores de onda  $k^{(1)}$  e  $k^{(2)}$  aumenta [8] e as amplitudes iniciais das ondas de Bloch deixam de ser iguais, o que pode alterar o espaçamento e a intensidade das franjas. Logo, no estudo de falhas de empilhamento, para maximizar o contraste e a visibilidade das franjas, é desejável trabalhar próximo da condição  $w=0$ , isto é, na condição de Bragg exacta.

Por fim, desvios das condições ideais de 2-feixes adicionam mais ondas de Bloch e tornam o padrão de franjas mais complexo. Neste caso, são necessários cálculos multi-feixe para interpretar os resultados. As reflexões extra mais vulgares são introduzidas pela linha sistemática ( $m\vec{g}$ ) devido ao tamanho da esfera de Ewald<sup>4</sup>, sendo, em geral, impossível eliminá-las por inclinação da amostra. Além disso, os efeitos são maiores para energias mais elevadas pois é menor o comprimento de onda. No entanto, num cristal com um defeito, se a condição  $\vec{g} \cdot \vec{R} = n$  se verificar para a reflexão de menor ordem numa linha sistemática, então também se verifica para todas as outras reflexões nessa linha [82]. Assim, a presença das reflexões sistemáticas não invalida o critério de visibilidade/invisibilidade dos defeitos.

Considere-se o caso em que contribuem para a imagem seis pontos  $m\vec{g}$  da rede recíproca, com  $m = -2, -1, 0, 1, 2, 3$ , e em que o cristal se encontra na condição de Bragg para  $\vec{g}$ . Em geral, existem seis soluções para a equação de onda, correspondendo cada uma delas a uma onda de Bloch com um valor particular  $\vec{k}^{(j)}$ . No cristal propaga-se uma combinação linear destas seis ondas, pelo que o resultado é bastante complexo e só resolúvel usando métodos numéricos. No entanto, verifica-se que as duas ondas de Bloch mais importantes no exemplo descrito são  $j=1$  e  $j=2$ , pois têm maior amplitude inicial, sendo as que mais contribuem para as amplitudes do feixe transmitido e do difractado mais intenso ( $m=1$ ) [83]. Assim, formando a imagem com uma destas duas ondas, o contraste observado pode ser ainda explicado qualitativamente usando a aproximação de 2-feixes. Mas a interacção entre estas duas ondas é, de facto, afectada pelas outras reflexões, o que significa que a distância de extinção deixa de ser dada pela equação (III.25), revelando-se inferior ao previsto. Além disso, usando cálculos numéricos é possível ver que as imagens de campo claro, mesmo em multi-feixe e com absorção, são simétricas em torno do centro da falha. Nas imagens de campo escuro com absorção este argumento não é, em geral, válido [83].

---

<sup>4</sup> Sendo que o raio da esfera de Ewald é dado por  $1/\lambda$ .

## **IV. MÉTODOS EXPERIMENTAIS E PROCEDIMENTOS**

### **IV.1. Técnicas de caracterização**

#### **IV.1.1. Microscopia Electrónica de Varrimento**

O microscópio electrónico de varrimento (SEM) é um dos equipamentos científicos mais utilizados em ciência de materiais, devido à simplicidade de preparação de amostras, facilidade de operação, e à elevada quantidade de informação que disponibiliza.

Por serem utilizados electrões a resolução obtida é muito superior à dos microscópios ópticos, conseguindo-se também elevadas profundidades de campo. No entanto, é necessário que a coluna do microscópio seja mantida em vácuo, dada a facilidade com que os electrões são dispersados por gases. Estes electrões são emitidos a partir de uma fonte termiónica ou de efeito de campo (cátodo), acelerados por uma diferença de potencial entre o cátodo e um ânodo, colocado um pouco mais abaixo na coluna (Figura IV-1). O feixe de electrões é depois focado por um conjunto de lentes, de forma a que, na amostra, se tenha uma sonda com apenas algumas dezenas de nanómetros de diâmetro. Junto à última lente (objectiva) existe um diafragma que permite o controlo final do tamanho do feixe na amostra. Um sistema de bobines de deflexão varre o feixe sobre a superfície da amostra, e o sinal que resulta da interacção do feixe com a amostra é utilizado para reproduzir a imagem num écran, em sincronia com o varrimento da amostra. As aberrações ópticas das lentes são parcialmente corrigidas por outras lentes, também magnéticas.

Dada a variedade de interacções entre os electrões e a matéria, é possível obter informação específica, dependendo do sinal detectado. Os sinais habitualmente utilizados em ciência de materiais são: electrões secundários, electrões retrodifundidos e raios-X.

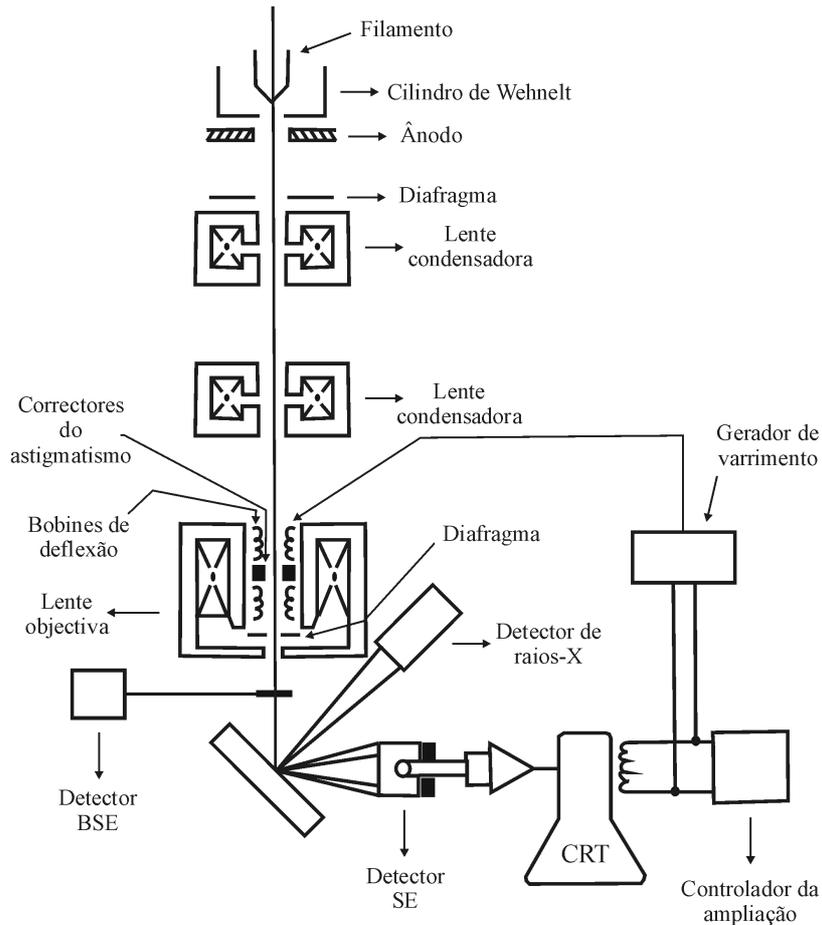


Figura IV-1 – Esquema de um microscópio eletrônico de varrimento (SEM).

Os electrões secundários, muito pouco energéticos (0 a 50 eV), têm origem nas camadas mais superficiais da amostra, pelo que detêm informação sobre a topografia da superfície. Os electrões retrodifundidos, mais energéticos (50 eV até à energia do feixe), “transportam” informação acerca da composição da amostra, isto é, são sensíveis ao número atómico. Assim, a imagem obtida pode ser uma reprodução da topografia da amostra ou uma imagem cujo contraste se relaciona qualitativamente com a composição química da amostra (maior número atómico significa maior intensidade). Os raios-X característicos, detectados através das espectroscopias de raios-X (EDS e WDS) permitem identificar e quantificar os elementos presentes na amostra.

O SEM utilizado neste trabalho é da marca Hitachi, modelo S-2400. A fonte de electrões é um filamento de tungsténio. A energia do feixe tem como valor máximo 25 kV, e a resolução é de 4 nm. É possível detectar electrões secundários, retrodifundidos e raios-X (EDS).

## IV.1.2. Microscopia Electrónica de Transmissão

### O equipamento

Num microscópio electrónico de transmissão (TEM) uma amostra fina é irradiada com um feixe de electrões de densidade de corrente uniforme. A energia dos electrões encontra-se, tipicamente, entre 100 e 400 keV. Com energias tão elevadas torna-se necessário introduzir correcções relativistas quando se calcula o comprimento de onda dos electrões a partir da energia:

$$\lambda = \sqrt{\frac{2m_0eE}{h^2} \left( 1 + \frac{eE}{2m_0c_{luz}^2} \right)}, \quad (IV.1)$$

onde  $m_0$  é a massa do electrão em repouso,  $e$  a sua carga e  $c_{luz}$  a velocidade da luz no vácuo. A utilização de electrões tem como principal vantagem a elevada resolução, mas tem implicações ao nível da construção deste tipo de equipamento: as lentes utilizadas para colimar o feixe têm que ser magnéticas e o interior do TEM é mantido em vácuo através de várias bombas e válvulas.

O sistema de formação de imagem de um TEM é constituído, genericamente, pelos mesmos componentes que um microscópio óptico de transmissão: a fonte de iluminação (canhão de electrões), o sistema de iluminação (faz incidir o feixe sobre a amostra), a lente objectiva, com uma amostra transparente no meio do seu campo magnético (que tem por função formar a imagem), o sistema de ampliação e projecção e o detector (écran e/ou máquina fotográfica e/ou câmara CCD) (Figura IV-2). Existem, ao longo da coluna, três diafragmas móveis de diâmetro variável: o de iluminação, no sistema de iluminação, para colimar o feixe e estabelecer o seu ângulo de abertura; o da objectiva, no plano focal posterior da objectiva para seleccionar electrões dispersados com determinadas inclinações; e o de campo ou de difracção.

O primeiro componente essencial é o canhão de electrões, que produz um feixe parcialmente colimado de energia aproximadamente uniforme. Consiste em três eléctrodos (de cima para baixo): o filamento, que funciona como cátodo; o Wehnelt, com um potencial ligeiramente mais negativo que o cátodo; e o ânodo ligado à massa. A diferença de potencial entre o filamento e o ânodo (tensão de aceleração), induz a emissão de electrões pelo cátodo, que, ao serem acelerados através da diferença de potencial adquirem a energia equivalente em keV.

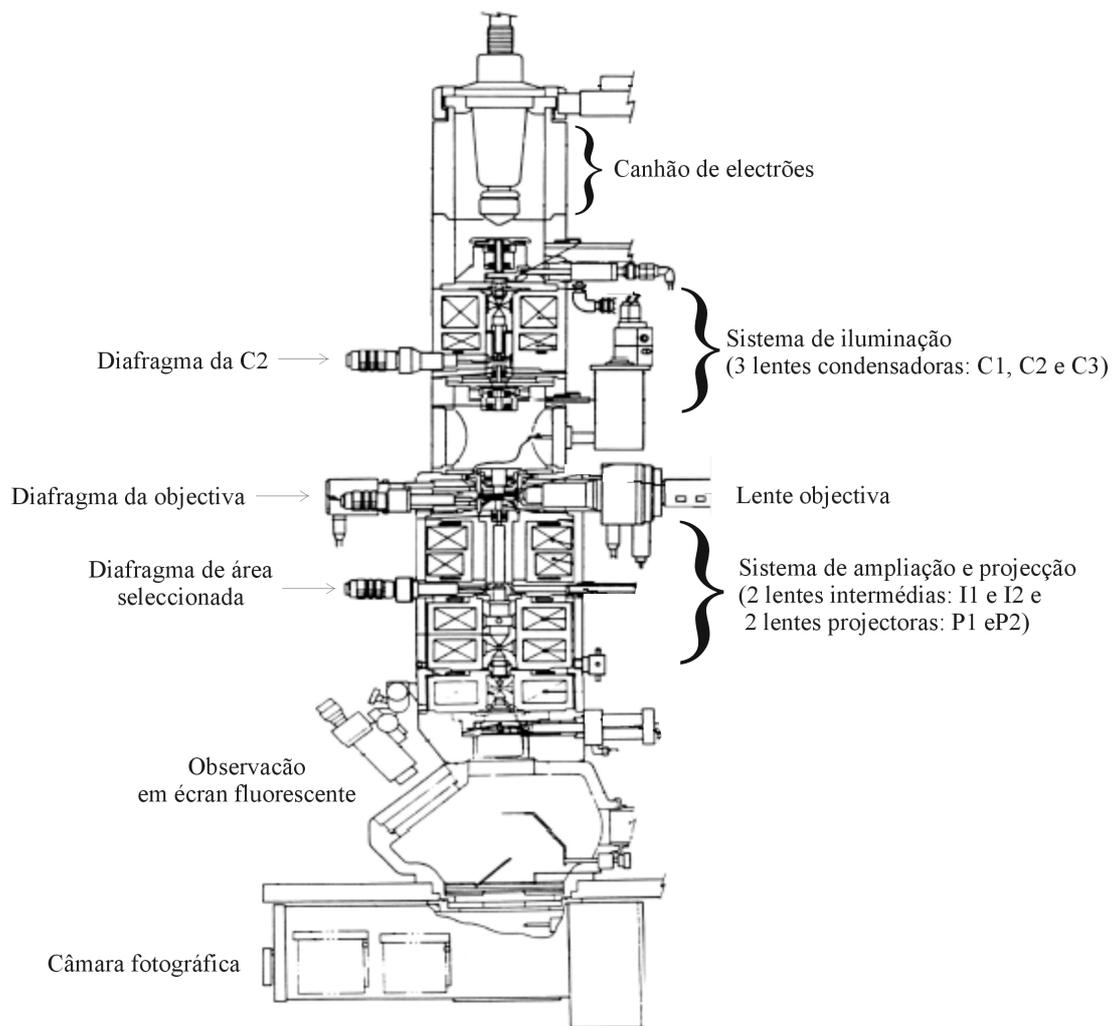


Figura IV-2 – Esquema de um microscópio electrónico de transmissão (TEM) [75].

Os electrões são emitidos termionicamente por filamentos de tungsténio ou  $\text{LaB}_6$ , ou através de emissão de campo por filamentos de ponta de tungsténio. No caso da emissão termiónica, o potencial negativo do cilindro de Wehnelt, colocado imediatamente após o filamento, proporciona uma primeira focagem do feixe fazendo com que os electrões converjam num ponto antes de passarem pelo ânodo. O feixe, depois de acelerado, atravessa um orifício central no ânodo. Assim, o canhão de electrões funciona como uma fonte de electrões e o feixe produzido diverge com um pequeno ângulo sólido à saída do canhão.

O feixe depois entra no sistema de iluminação, que consiste em duas ou três lentes condensadoras (C1, C2 e C3). Este sistema tem por função produzir a iluminação desejada da amostra: o feixe pode funcionar como uma sonda de reduzidas dimensões (feixe convergente) ou pode ser feito incidir sobre a amostra em iluminação paralela e

numa área considerável (feixe paralelo). Especificamente, a lente C1 faz convergir o feixe num ponto antes da C2, enquanto que a C2 e o diafragma de iluminação controlam a convergência ou paralelismo do feixe na amostra. Através do controlo do diâmetro do diafragma de iluminação e da lente C3 é possível produzir um feixe suficientemente pequeno para microanálise e microdifracção.

Depois do sistema de iluminação encontra-se o de formação de imagem, sendo o seu componente mais importante a lente objectiva. Esta lente recebe os electrões que saem da amostra, e dispersa-os para formar um padrão de difracção no seu plano focal posterior, e recombina-os para formar uma imagem no plano da imagem.

Após o sistema de formação de imagem, as lentes intermédias e as projectoras transferem o padrão ou a imagem para o écran fluorescente, com diferentes intensidades para produzir, respectivamente, um comprimento de câmara variável ou uma ampliação variável. A imagem pode então ser registada por exposição directa de emulsões fotográficas ou adquirida por uma câmara CCD.

As aberrações ópticas mais importantes das lentes magnéticas são: a aberração cromática, a aberração esférica e o astigmatismo. Destas as mais críticas em TEM são a aberração esférica e o astigmatismo. As cromáticas não são tão determinantes porque a tensão de aceleração é aproximadamente constante, também o sendo a energia dos electrões e o seu comprimento de onda. A resolução do microscópio é dada, em última análise, pelo coeficiente de aberração esférica da lente objectiva. Uma vez que esta aberração não é passível de ser corrigida durante a operação do microscópio, as lentes são desenhadas de forma a minimizar os seus efeitos. Na prática, a aberração esférica da lente objectiva é tão elevada que é necessário trabalhar com diafragmas da objectiva muito pequenos para ser possível atingir resoluções da ordem dos Ångstrom. O astigmatismo resulta de defeitos na produção das lentes (quando o campo magnético da lente não tem simetria rotacional perfeita) e pode ser corrigido através da aplicação de um campo magnético compensador. As amostras magnéticas podem também induzir astigmatismo na imagem, que resulta da aplicação de forças de Lorentz adicionais aos electrões do feixe. Este astigmatismo pode ser muito forte e difícil de corrigir, para além de poder variar de ponto para ponto.

### **Formação de imagem**

Os electrões interagem fortemente com a matéria através das dispersões elástica e inelástica. Logo, a amostra, para ser transparente, tem que ser muito fina, com 5 nm a 0,5  $\mu\text{m}$  de espessura, dependendo da densidade e composição do material. Um TEM permite resoluções espaciais elevadas pois a dispersão elástica, predominante nesta técnica, é um processo altamente localizado.

O TEM pode ser operado em dois modos distintos (Figura IV-3):

- a) para formar padrões de difracção usando o diafragma de difracção;
- b) para formar imagens, de campo claro, campo escuro ou alta-resolução.

Quando o feixe de electrões atravessa a amostra cristalina é difractado de acordo com a lei de Bragg. Os feixes resultantes são feitos convergir pela lente objectiva, formando um padrão de difracção no seu plano focal posterior. As lentes intermédias e projectoras formam uma ampliação do padrão no écran fluorescente (Figura IV-3).

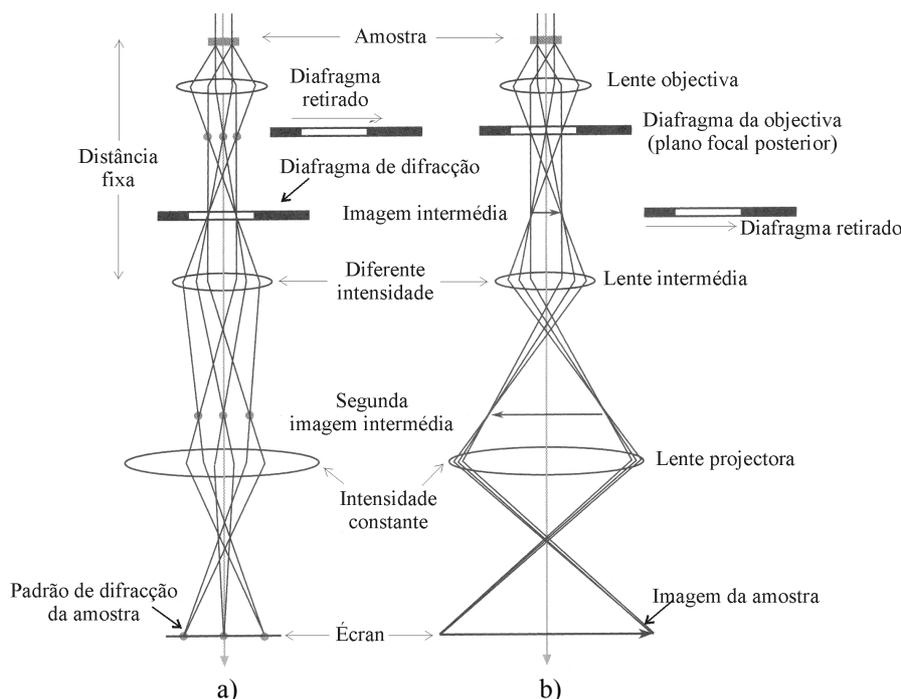


Figura IV-3 – Os dois modos básicos de operação do sistema de formação de imagem de um TEM envolvem a) a projecção do padrão de difracção no écran ou b) a projecção da imagem da amostra no écran. A escolha é feita pela potência da lente intermédia, que coloca no seu plano objecto ou o plano focal posterior da objectiva ou o plano da imagem [75].

Pode ser inserido um diafragma no plano da 1ª imagem intermédia para limitar a área da amostra que contribui para o padrão de difracção (diafragma de campo ou de difracção). Este plano é um plano conjugado da amostra, pelo que inserir um diafragma aqui equivale a criar uma abertura virtual no plano da amostra. Depois, a potência da lente intermédia é reduzida de forma a tomar como objecto o plano focal posterior da objectiva, formando uma imagem desse plano no plano da segunda imagem intermédia, o que resulta numa ampliação do padrão de difracção no écran fluorescente. A ampliação do padrão de difracção é definida através do chamado comprimento de câmara,  $L$ , tal que  $R_{dif}d = \lambda L$ , onde  $R_{dif}$  é a distância entre dois pontos no padrão que

correspondem a planos que distam entre si de  $d_{hkl}$ . É através desta expressão que se indexam os padrões de difracção.

Para formar uma imagem de campo claro o diafragma da lente objectiva (Figura IV-4) é colocado de tal forma que o único feixe que contribui para a imagem é o feixe transmitido.

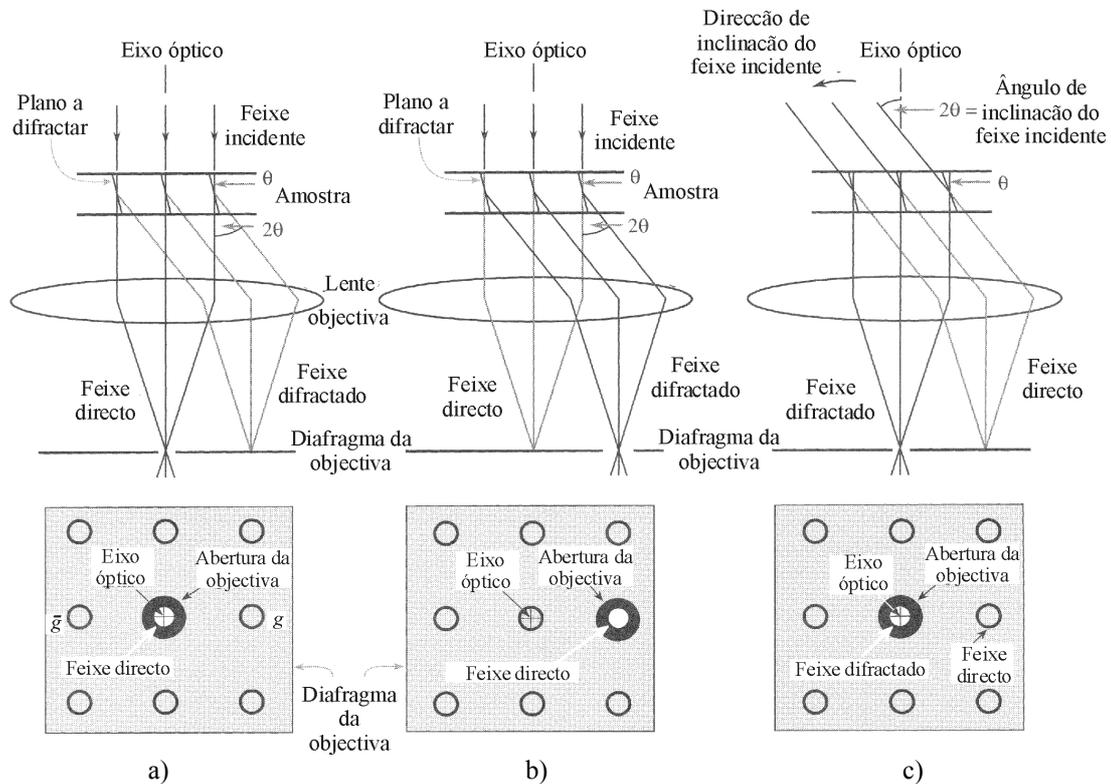


Figura IV-4 – Traçado de raios representando a forma como a lente e o diafragma da objectiva são usados em conjunto para produzir a) uma imagem de campo claro, formada com o feixe directo; b) uma imagem de campo escuro com a abertura deslocada, formada com um feixe difractado fora do eixo óptico; e c) uma imagem de campo escuro em que o feixe incidente é inclinado tal que o feixe difractado usado para formar a imagem se encontra no eixo óptico. A área seleccionada pelo diafragma da objectiva está representada por baixo de cada diagrama de raios, tal como se vê no écran do TEM [75].

Uma imagem de campo escuro forma-se quando se usa o diafragma da objectiva para seleccionar um dos vários feixes difractados para formar a imagem (Figura IV-4). Se a abertura for colocada em cima de apenas um feixe difractado  $g$ , produz-se uma imagem em campo escuro de baixa resolução, porque esse feixe não passa pelo eixo óptico do microscópio. Para obter uma imagem de campo escuro centrado é necessário inclinar o feixe difractado para que passe no eixo óptico. No entanto, como se pode observar na Figura IV-5b), isso resultaria na não satisfação da lei de Bragg, e, portanto, numa reflexão  $g$  pouco intensa. Assim, deve deslocar-se o padrão de modo a centrar a reflexão

menos excitada ( $-g$ ), que se torna mais intensa à medida que se aproxima do eixo óptico. Por esta razão, ao formar imagens em campo escuro, utiliza-se a reflexão  $-g$  e não a  $g$ .

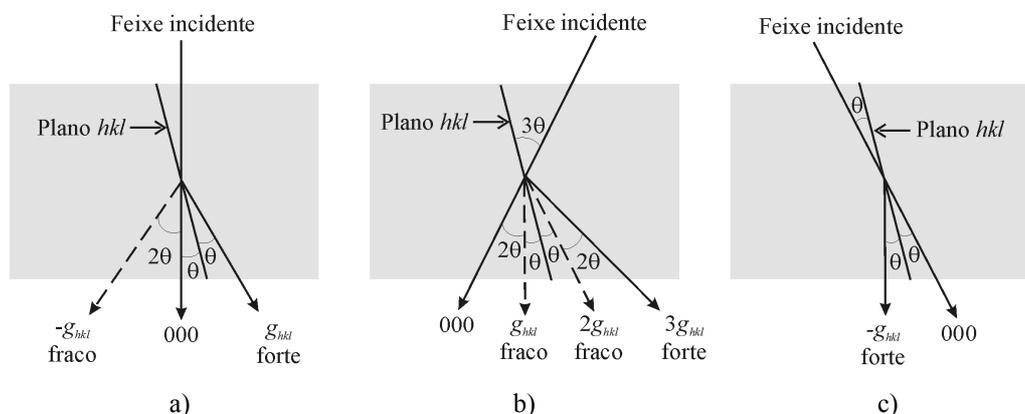


Figura IV-5 – a) Condição de 2-feixes envolvendo os feixes 000 e  $hkl$ ; b) O feixe incidente é inclinado  $2\theta$  para colocar a reflexão  $g_{hkl}$  no eixo óptico. A intensidade de  $g_{hkl}$  diminui porque a reflexão  $3g_{hkl}$  se torna mais intensa; c) Para obter uma reflexão  $-(hkl)$  intensa e no eixo óptico é necessário começar por uma condição de 2-feixes com  $g_{hkl}$  intensa, e colocar no eixo óptico  $-g_{hkl}$ , inicialmente pouco intensa.

Se a amostra for suficientemente espessa, para além dos electrões difractados elástica e coerentemente pelos planos cristalográficos (pontos brilhantes no padrão de difracção) alguns serão difractados incoerentemente<sup>5</sup>, dando origem às chamadas linhas de Kikuchi. Ao seguir estas linhas, descobertas por S. Kikuchi em 1928, é possível passar de um eixo de zona para outro de uma forma consistente por inclinação da amostra. A sua existência deve-se a uma dispersão elástica de electrões inicialmente dispersados incoerentemente, e que se deslocavam em todas as direcções. Seja a condição de Bragg satisfeita para todos os electrões que se propagam num cone de abertura  $(\frac{\pi}{2} - \theta)$  (Figura IV-6). Os electrões dispersados incoerentemente, e que se deslocam numa dada direcção OP, podem ser novamente dispersados, desta vez elasticamente pelo plano  $hkl$ , e continuar na direcção PR. Logo, surge um excesso de electrões na direcção PR e um défice na PQ. Uma vez que tanto a direcção PR como a PQ se podem encontrar em qualquer zona do respectivo cone, tem-se um cone de excesso e um de défice (conhecidos como cones de Kossel).

<sup>5</sup> Apesar de a maioria dos electrões dispersados incoerentemente o serem também inelasticamente, parte dos electrões resultantes da dispersão elástica têm carácter incoerente.

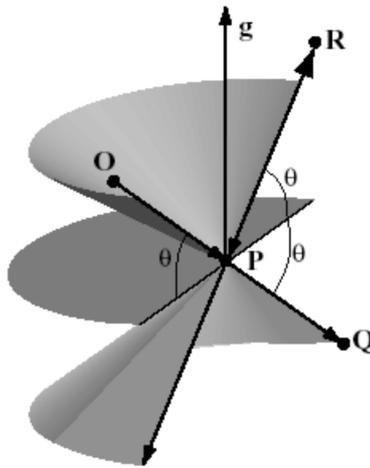


Figura IV-6 – Geometria dos cones de Kossel, de excesso e de déficit [79].

A intersecção da esfera de Ewald com estes cones dá origem ao aparecimento de um par de linhas curvas, uma com mais intensidade que o fundo (clara) e outra com menos (escura).

Os cones de Kossel estão ligados ao plano  $hkl$  que lhes deu origem. Quando se muda a orientação do cristal, ambos se deslocam em relação a  $\vec{g}_{hkl}$ , o que se reflecte, na prática, no movimento das linhas de Kikuchi no padrão de difracção. Se a condição de Bragg for satisfeita, estas duas linhas intersectam os pontos  $g_{hkl}$  e  $-g_{hkl}$ . Se existir um desvio  $\vec{s}$  (III.5), então encontram-se ambas deslocadas, dependendo o sinal de  $\vec{s}$  da direcção desse movimento.

O TEM utilizado neste trabalho é da marca Hitachi, modelo H-8100. A tensão de aceleração utilizada foi de 200kV, o que corresponde a uma resolução ponto a ponto de  $2,7\text{\AA}$ . Foram usados dois tipos de filamento: tungsténio e  $\text{LaB}_6$ . O diafragma de iluminação foi usado com uma abertura de  $20\ \mu\text{m}$ . O tamanho do diafragma da lente objectiva variou entre 10 e  $30\ \mu\text{m}$ , consoante a necessidade de excluir da abertura feixes próximos do necessário para formação da imagem. O diafragma de difracção foi usado sempre de forma a que a área a contribuir para o padrão era de  $5 \cdot 10^3\ \mu\text{m}^2$ . As imagens foram registadas em emulsões fotográficas.

## IV.2. Estabelecimento dos critérios de visibilidade/invisibilidade

### IV.2.1. Configuração atômica em função do vector deslocamento

Este estudo, que precedeu o trabalho experimental, foi necessário para determinar critérios de visibilidade/invisibilidade com o intuito de estabelecer os  $\vec{g}$  para formar imagens em campo claro e campo escuro. Esta análise prévia permitiu ainda reduzir o número de vectores deslocamento efectivamente distintos. Refira-se ainda que este estudo preliminar não pretende ser exaustivo, mas sim ilustrar a diversidade das várias configurações possíveis bem como tentar introduzir alguma simplificação no trabalho experimental e de análise de resultados.

As falhas de empilhamento são caracterizadas não só pelo seu vector deslocamento, mas também pelo plano em que se encontram, sendo que as mais estudadas na estrutura  $D0_{19}$  têm sido aquelas que podem ocorrer por escorregamento no plano basal. Como se viu no capítulo II.1 existem oito tipos de falhas de empilhamento passíveis de serem produzidas durante a transformação  $cfc \rightarrow D0_{19}$ :

- falhas de super-rede - SISF, SESF e SIESF;
- falhas complexas - CISF, CESF e CIESF;
- defeitos de ordem puros - APB-I e APB-II.

Quando o vector deslocamento se encontra no plano da falha, a falha diz-se intrínseca; quando  $\vec{R}$  é perpendicular ao plano, diz-se extrínseca; e quando o vector tem simultaneamente as duas componentes, paralela e perpendicular, diz-se de carácter intrínseco/extrínseco. No caso da estrutura  $D0_{19}$ , esta definição, apesar de construída com base em falhas que se encontram no plano basal (tipicamente produzidas por escorregamento), mantém-se em uso mesmo para falhas noutros planos [44]. Na realidade, quando os defeitos têm origem em processos de crescimento, é possível que falhas com o mesmo tipo de vectores ocorram noutros planos. Assim, é comum designar-se como SISF uma falha que tenha um vector deslocamento correspondente a uma SISF no plano basal, mesmo que se encontre num outro plano, o mesmo sucedendo para os restantes tipos de falha. Esta nomenclatura será também usada neste trabalho.

Os estudos publicados até ao momento sobre falhas de empilhamento nesta estrutura previram a existência dos defeitos acima listados [27,43,44]. Aqui far-se-á uma análise detalhada de cada uma das configurações. Vectores deslocamento tipo correspondentes às oito espécies de falha descritas acima são apresentados no Quadro IV-1 [44,27,43]. Note-se que, por uma questão de simplicidade, não se incluem todos os vectores característicos de cada tipo de falha. Assim, por exemplo, as falhas SISF possuem

vectores do tipo  $\vec{R}_{\text{SISF}} = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$ , apesar de, em cada plano, apenas três das seis direcções cristalográficas equivalentes poderem dar origem a uma falha que preserva a compacidade (Figura IV-7). No caso da APB com componente segundo  $\bar{c}$  os vectores são exactamente os indicados.

	Falhas de super-rede	Falhas complexas	Defeitos de ordem puros
Intrínsecas	$\vec{R}_{\text{SISF}} = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$	$\vec{R}_{\text{CISF}} = \frac{1}{6}[01\bar{1}0]$	$\vec{R}_{\text{APB}} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$ $\vec{R}_{\text{APB}} = \frac{1}{2}[\bar{1}100]$
Extrínsecas	$\vec{R}_{\text{SESF}} = \frac{1}{2}[0001]$	$\vec{R}_{\text{CESF}} = \frac{1}{2}[0001]$	—
Intrínsecas/Extrínsecas	$\vec{R}_{\text{SIESF}} = \frac{1}{6}[\bar{2}203]$	$\vec{R}_{\text{CIESF}} = \frac{1}{6}[01\bar{1}3]$	$\vec{R}_{\text{APB}\bar{c}} = \frac{1}{6}[\bar{1}12\bar{3}]$

Quadro IV-1 – Vectores deslocamento de falhas possíveis na estrutura  $D0_{19}$ .

Os defeitos de ordem puros podem encontrar-se noutros planos que não o basal. No Quadro IV-2 listam-se alguns dos planos em que podem ocorrer, assim como os vectores deslocamento tipo correspondentes.

Tal como foi já mencionado, a influência dos vários tipos de defeitos sobre as propriedades depende não só dos vectores deslocamento mas também dos planos onde se encontram. Para estabelecer as configurações atómicas possíveis e determinar os vectores deslocamento efectivamente distintos utilizar-se-ão representações do tipo da da Figura II-1.

Falha	Plano da falha	Vector deslocamento
APB I e II	$(10\bar{1}0)$	$\frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$
APB	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	$\frac{1}{2}[\bar{1}010]$
APB I e II	$(10\bar{1}1)$	$\frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0], \frac{1}{6}[\bar{2}113]$
APB	$(11\bar{2}2)$	$\frac{1}{2}[\bar{1}100], \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}23]$

Quadro IV-2 – Planos de falhas APB e respectivos vectores deslocamento [27].

## Falhas de super-rede

Verifica-se que todos os deslocamentos possíveis da família do vector  $\vec{R}_{\text{SISF}}$  dão origem à mesma falha<sup>6</sup>, pelo que na prática é suficiente considerar uma das direcções, por exemplo,  $[\bar{1}100]$ , embora com dois sentidos<sup>7</sup> possíveis (Figura IV-7).

$$\vec{R}_{\text{SISF}+} = \frac{1}{3}[\bar{1}100] \quad \text{e} \quad \vec{R}_{\text{SISF}-} = \frac{1}{3}[1\bar{1}00] \quad [27,44]$$

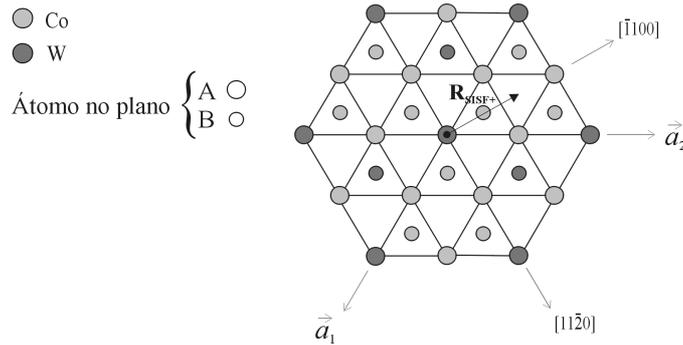


Figura IV-7 - Vectors deslocamento das falhas SISF com direcção  $\pm[\bar{1}100]$ .

A ocorrência de uma falha SISF + após um plano A ou de uma SISF – após um plano B não é possível, pois a compacidade da estrutura não seria preservada (Figura IV-8).

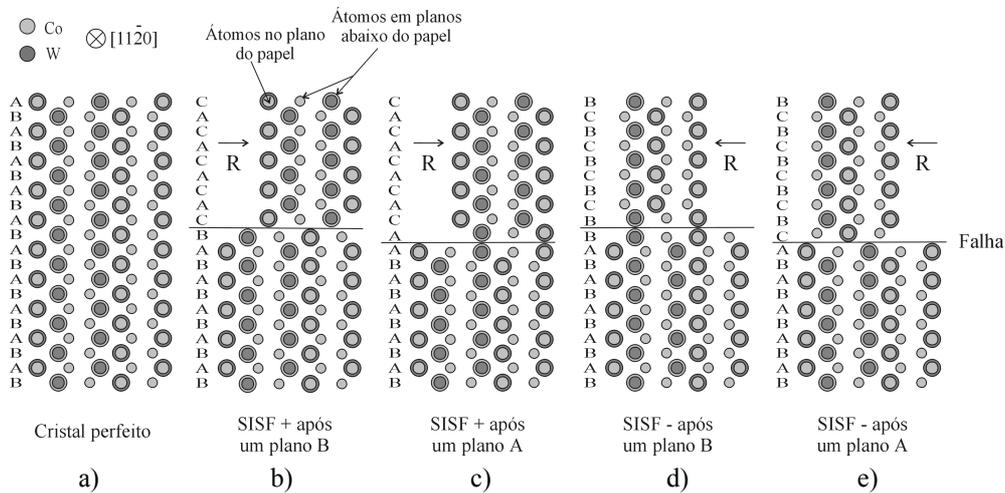


Figura IV-8 – Planos atômicos da estrutura  $D0_{19}$ , com falhas SISF de vector deslocamento paralelo a  $[\bar{1}100]$ .

Representam-se os planos abaixo e acima da falha. a) Cristal perfeito; b) SISF+ após um plano B; c) SISF+ após um plano A; d) SISF- acima de um plano B; e) SISF- acima de um plano A. A direcção de observação é  $[11\bar{2}0]$ .

<sup>6</sup> Na realidade, o vector específico que dá origem à falha só é passível de ser determinado através da caracterização das deslocações que terminam a falha.

<sup>7</sup> A definição dos sentidos positivo e negativo encontra-se no Apêndice 1 (página 115).

Na Figura IV-9 encontra-se representada sequência de planos do cristal após a aplicação do vector deslocamento  $\vec{R}_{SISF+}$  acima de um plano B (a), e  $\vec{R}_{SISF-}$  acima de um plano A (b).

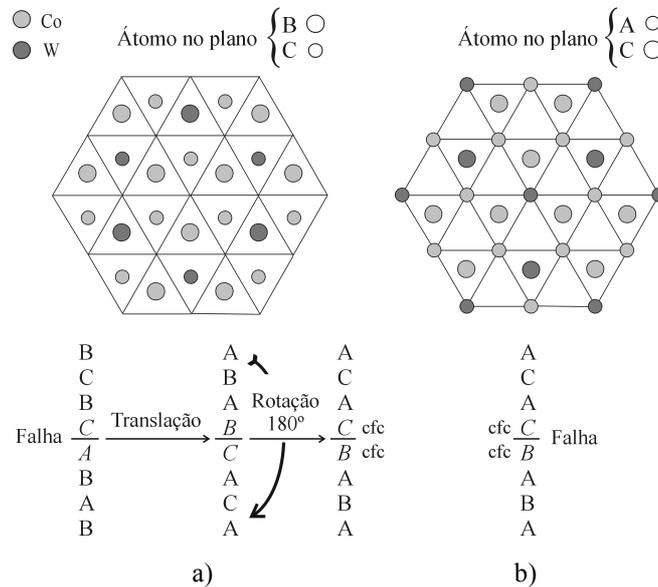


Figura IV-9 – Projecção dos planos atômicos que resultam da aplicação de  $\vec{R}_{SISF}$ .

Estão representados os planos acima da falha. a) SISF- após um plano A; b) SISF+ após um plano B. As duas configurações obtidas são cristalograficamente equivalentes, pois as sequências finais de planos são iguais após uma operação de translação e uma rotação de  $180^\circ$  (como se constata pelo esquema dos empilhamentos). Os planos indicados têm uma configuração local tipo cfc.

Apesar de os dois vectores darem origem a configurações finais aparentemente distintas, estas são cristalograficamente equivalentes (vide sequência de planos da Figura IV-9). De facto, após uma operação de translação, possível dada a relatividade da definição de planos A, B e C, e uma rotação de  $180^\circ$ , também possível pois o sentido do eixo  $\vec{c}$  não está univocamente determinado, as duas sequências finais de planos são, na realidade, equivalentes. Consequentemente, sem uma definição absoluta de A e B não é possível distinguir entre uma SISF+ após um plano B e uma SISF- após um plano A (excepto se existirem as duas configurações num mesmo cristal). Os planos assinalados na Figura IV-9 têm uma configuração local do tipo cúbica de faces centradas-cfc (ABC), e não hexagonal compacta-hc (AB) como o resto do cristal.

Para as falhas de super-rede apenas com componente extrínseca, SESF, a sua acção equivale a introduzir um plano C entre dois planos, AB ou BA (Figura IV-10) [44]. Neste caso, as duas sequências são equivalentes, pois transformam-se uma na outra com uma rotação de  $180^\circ$ .

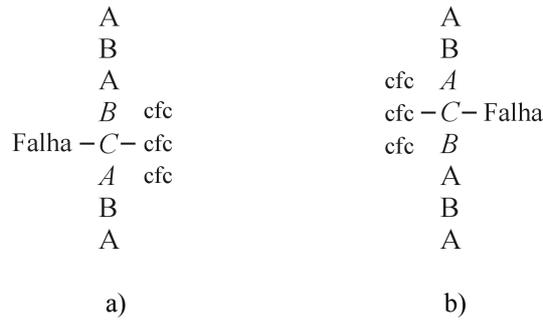


Figura IV-10 – Sequência de planos atômicos de um cristal com uma falha SESF (introdução de um plano C). a) Falha SESF após um plano A; b) Falha SESF após um plano B. As duas sequências são iguais após uma rotação de 180°.

Os planos indicados na Figura IV-10 têm uma configuração local do tipo cfc, e não tipo hc como no cristal sem falha, o que permite estabelecer a posição do plano da falha a meio do plano C.

Quanto às falhas SIESF, podem ser descritas por um escorregamento (componente intrínseca) seguido da inserção de um novo plano ou da remoção de um plano já existente (componente extrínseca). Assim, é necessário considerar as duas componentes descritas. Para facilitar a discussão destes defeitos introduz-se a seguinte nomenclatura:

Falha  $\begin{matrix} \text{sentido da componente intrínseca} \\ \text{sentido da componente extrínseca} \end{matrix}$

Assim, as falhas SIESF produzidas no sentido  $[\bar{1}100]$ , e de componente extrínseca positiva e negativa, respectivamente, serão representadas por:

$$\text{SIESF}_{\text{ext}+}^{\text{int}+} = \frac{1}{6} [\bar{2}203] \text{ e } \text{SIESF}_{\text{ext}-}^{\text{int}+} = \frac{1}{6} [\bar{2}20\bar{3}] \quad [44]$$

Na realidade, verifica-se que as configurações resultantes são equivalentes. Os outros dois vectores, com sentido  $[1\bar{1}00]$ , dão origem a uma configuração distinta:

$$\text{SIESF}_{\text{ext}-}^{\text{int}-} = \frac{1}{6} [2\bar{2}0\bar{3}] \text{ e } \text{SIESF}_{\text{ext}+}^{\text{int}-} = \frac{1}{6} [2\bar{2}03] \quad [44]$$

Devido à introdução/remoção de um plano compacto, todos estes vectores preservam a compacidade da estrutura. Na Figura IV-11 representam-se as componentes intrínsecas destes quatro vectores. Tal como no caso das falhas SISF, também aqui basta analisar as falhas produzidas por escorregamento no sentido  $\pm[\bar{1}100]$ , vistas segundo a direcção  $[1\bar{1}\bar{2}0]$ , pois o resultado é equivalente ao das falhas no sentido  $\pm[01\bar{1}0]$ , vistas de  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ , e ao das no sentido  $\pm[10\bar{1}0]$  vistas segundo  $\pm[\bar{1}2\bar{1}0]$ .

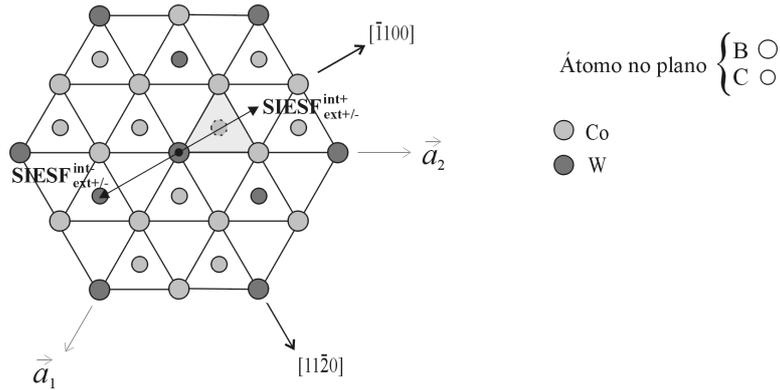


Figura IV-11 – Plano basal da estrutura  $D0_{19}$  com a representação da componente intrínseca dos vectores deslocamento das falhas SIESF de direcção  $\pm[1\bar{1}00]$ .

Com base na Figura IV-11 desenha-se a Figura IV-12, onde se vê a estrutura do cristal segundo a direcção  $[11\bar{2}0]$ , após o movimento dos planos por acção dos quatro vectores descritos. Os vários tipos de vectores SIESF dão origem a apenas duas configurações distintas. As suas sequências encontram-se representadas na Figura IV-13.

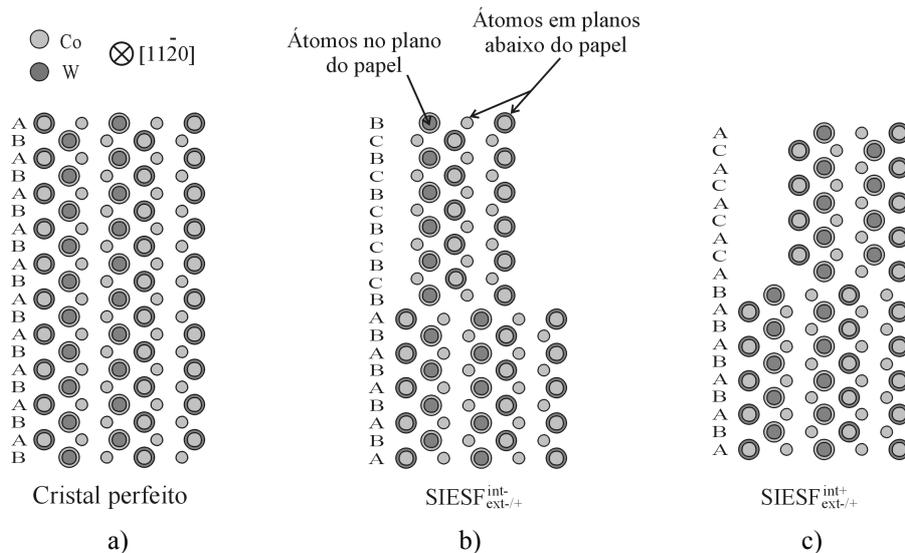


Figura IV-12 – Planos atómicos da estrutura  $D0_{19}$  com as falhas SIESF, segundo a direcção  $[11\bar{2}0]$ .

a) Cristal perfeito; b)  $SIESF_{ext+/-}^{-/+}$ ; c)  $SIESF_{ext+/-}^{+/-}$ .

Tal como no caso das falhas SISF, as duas configurações possíveis são cristalograficamente equivalentes.

Comparando a Figura IV-11 com a Figura IV-13 vê-se que uma falha  $SIESF_{ext+/-}^{int+}$  pode ser descrita, de um ponto de vista puramente geométrico, como uma rotação de  $\pi$  em torno do eixo  $[0001]$ , razão pela qual foi chamada falha  $\pi$ RF ( $\pi$  rotation fault) [49,60].



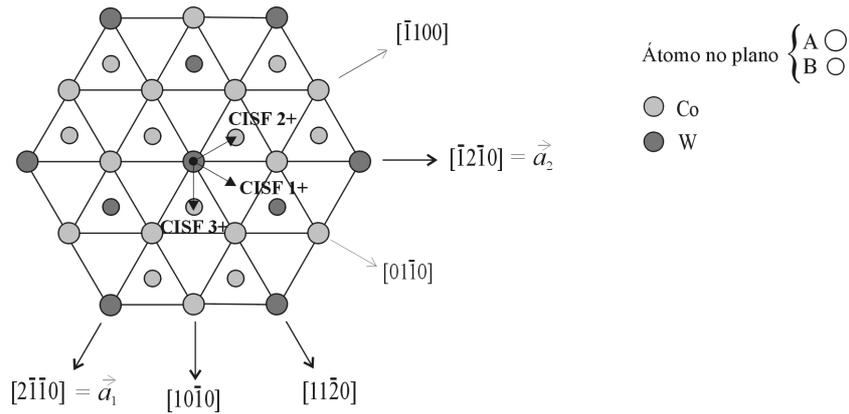


Figura IV-14 – Vectores deslocamento das falhas CISF consideradas positivas.

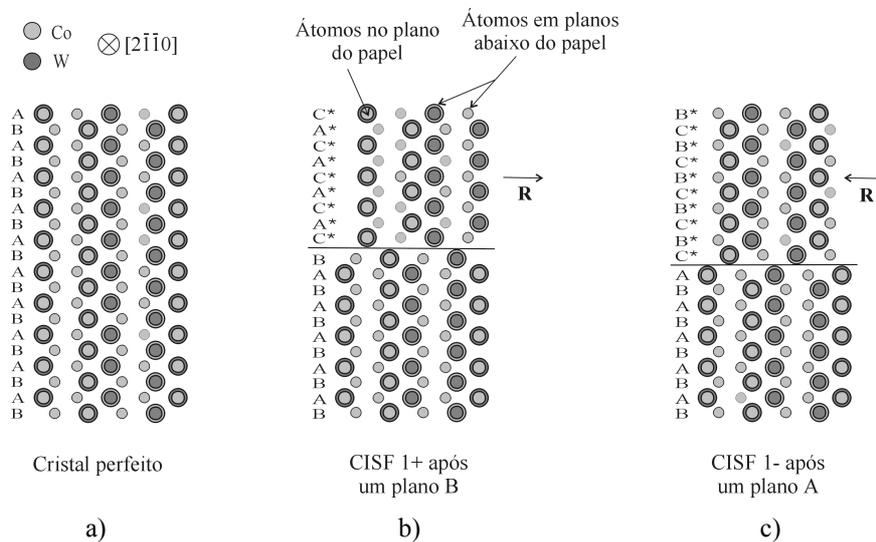


Figura IV-15 – Planos atômicos de um cristal com uma falha CISF 1, projectados segundo  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ .  
a) Cristal perfeito; b) CISF 1+ após um plano B; c) CISF 1- após um plano A.

Através da Figura IV-14 é fácil perceber que as falhas CISF 1-,2+,3+ não são possíveis após um plano B, uma vez que não é mantida a compacidade da estrutura. Exactamente pela mesma razão as falhas CISF 1+,2-,3- só são possíveis após um plano B e nunca após um plano A. Na Figura IV-16 apresentam-se os planos basais do cristal deformado pela acção destes vectores, assim como a sequência de planos resultante (que se reduz a apenas duas distintas, no conjunto de todas as CISF consideradas e que são cristalograficamente equivalentes).

No caso destas falhas há uma troca de posições entre átomos de tungsténio e de cobalto, como é evidente pela comparação da Figura IV-14 com a Figura IV-16. Isto significa que surgem planos, A\*, B\* e C\*, em que a ordem da espécie atômica se encontra trocada. As duas configurações são cristalograficamente equivalentes pois também a

definição de ordem não é absoluta. De facto, no cristal só é possível detectar a inversão de ordem comparando a parte deformada do cristal com a não deformada.

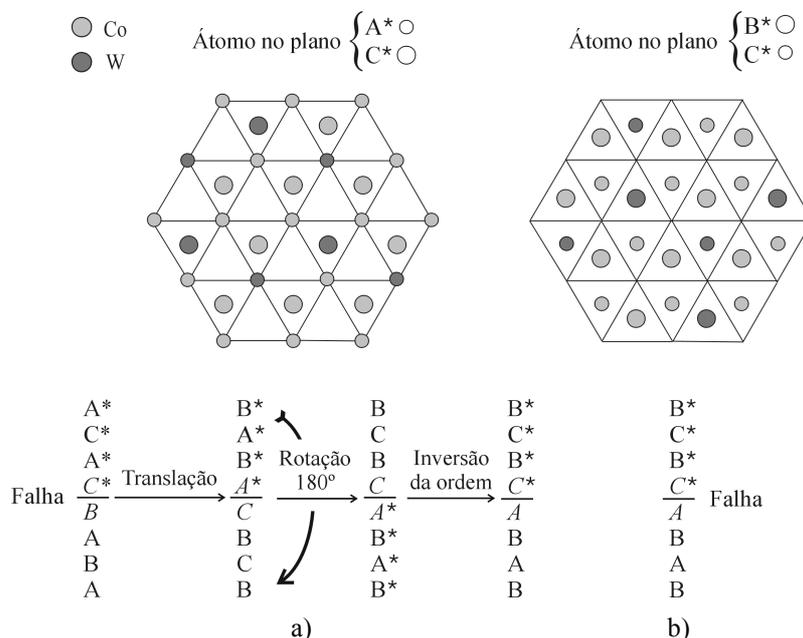


Figura IV-16 – Plano basal de um cristal com uma falha CISF, em que se representam os planos acima da falha. a) CISF 1-,2+,3+; b) CISF 1+,2-,3-. O plano B\*, por exemplo, é um plano em que os átomos ocupam posições B, mas com a ordem trocada. O plano da falha está a itálico.

Para as falhas complexas que têm apenas a componente extrínseca, CESF, a sua acção equivale a introduzir um plano C\* entre dois planos, AB ou BA (Figura IV-17) [44].

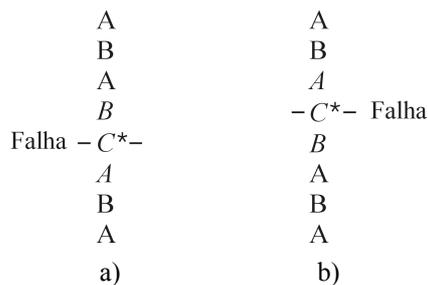


Figura IV-17 – Sequência de planos após uma falha CESF (introdução de um plano C\*). O plano da falha está indicado. Os átomos de W no novo plano C\* estão rodeados não apenas por átomos de Co mas também por de W, o que provoca a alteração da ordem junto à falha. a) Falha após um plano A; b) Falha após um plano B. Com uma rotação de 180° as duas configurações são equivalentes.

Verifica-se que as duas configurações obtidas para as CESF são cristalograficamente equivalentes, pois transformam-se uma na outra ao aplicar uma rotação de 180°.

A diferença entre as configurações SESF (Figura IV-10) e CESF (Figura IV-17) é apenas de ordem, pelo que são indistinguíveis em CTEM, pois, apesar de ser possível discernir o plano, não há contraste químico suficiente para distinguir um plano C de um C\*.

No que diz respeito às falhas CIESF, os 12 vectores deslocamento a considerar são do tipo  $\vec{R}_{\text{CIESF}} = \frac{1}{6}[01\bar{1}3]$  [43]. As componentes intrínsecas são exactamente as mesmas das falhas CISF (Figura IV-14). A nomenclatura dos vectores é a seguinte:

$$\vec{R}_{\text{CIESF } 1a} = \pm \frac{1}{6}[01\bar{1}3], \vec{R}_{\text{CIESF } 1b} = \pm \frac{1}{6}[01\bar{1}3], \vec{R}_{\text{CIESF } 2a} = \pm \frac{1}{6}[\bar{1}103], \vec{R}_{\text{CIESF } 2b} = \pm \frac{1}{6}[\bar{1}10\bar{3}],$$

e, por fim,  $\vec{R}_{\text{CIESF } 3a} = \pm \frac{1}{6}[10\bar{1}3]$  e  $\vec{R}_{\text{CIESF } 3b} = \pm \frac{1}{6}[10\bar{1}3]$ . Na Figura IV-18 estão representadas as diferentes sequências possíveis após a acção destas falhas.

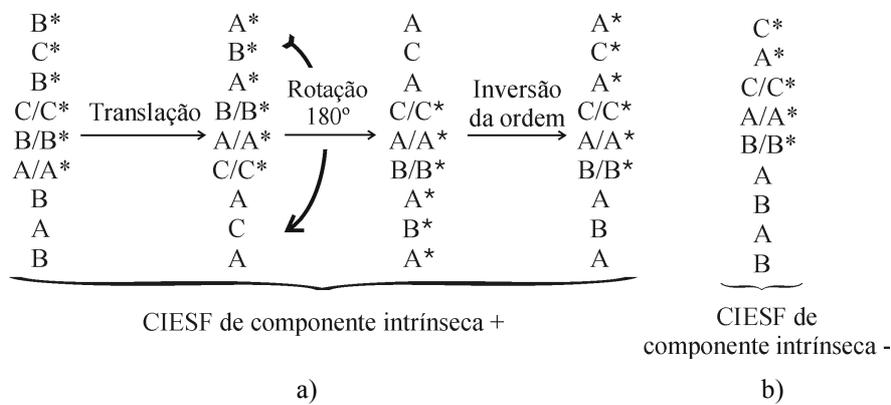


Figura IV-18 – Sequência de planos no cristal deformado por uma falha CIESF. a) Falha CIESF de componente intrínseca positiva; b) Falha CIESF de componente intrínseca negativa. As duas configurações são cristalograficamente equivalentes.

Verifica-se pela Figura IV-18 que as duas configurações finais representadas são cristalograficamente equivalentes.

### **Defeitos de ordem puros**

Os defeitos de ordem puros, ou APBs, podem surgir em vários planos, pelo que o seu estudo é de alguma complexidade. Podem ser divididos em dois grupos: tipo I, quando não introduzem alterações nos primeiros vizinhos, e tipo II quando as introduzem.

Uma APB é conservativa quando o seu vector deslocamento é paralelo ao plano da falha, e não conservativa se, pelo contrário,  $\vec{R}$  não é paralelo ao plano da APB. A título de exemplo apresentam-se as APB conservativas no plano basal e nos planos prismáticos  $(10\bar{1}0)$  e  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  [27] (Quadro IV-2).

Todos os seis vectores deslocamento da família  $\frac{1}{6}\langle 11\bar{2}0 \rangle$  bem como os seis vectores  $\frac{1}{2}\langle \bar{1}100 \rangle$  dão origem à mesma configuração final, pelo que só a identificação das deslocações que terminam estes defeitos planares permitem distingui-los.

$$\vec{R}_{APB\ 1\pm} = \pm \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0], \quad \vec{R}_{APB\ 2\pm} = \pm \frac{1}{6}[11\bar{2}0] \quad \text{e} \quad \vec{R}_{APB\ 3\pm} = \pm \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}0]$$

Os vectores deslocamento das APB positivas estão representados na Figura IV-19:

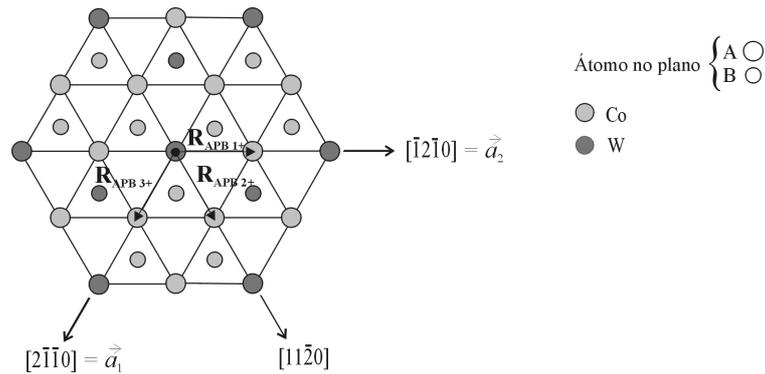


Figura IV-19 – Vectores das APB positivas no plano basal.

Como estas três APB são equivalentes do ponto de vista geométrico, usa-se como exemplo o vector  $\vec{R}_{APB\ 1+} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$  para determinar a estrutura do cristal com a falha (Figura IV-20).

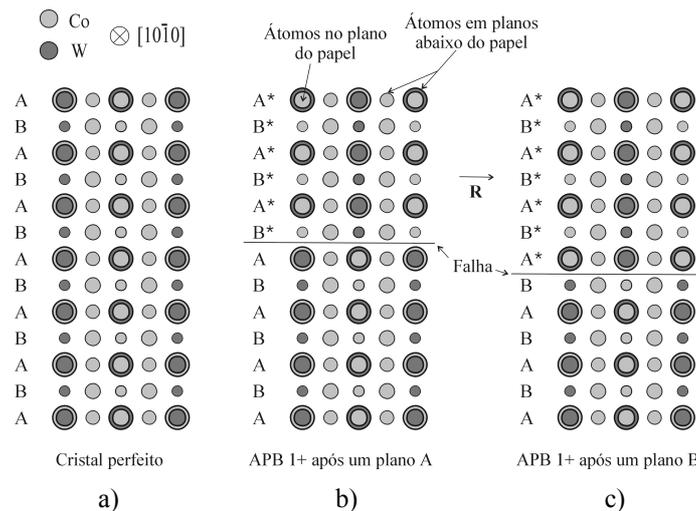


Figura IV-20 – Estrutura após um defeito APB 1+, observada segundo a direcção  $[10\bar{1}0]$ .

a) Cristal perfeito; b) Após um plano A; c) Após um plano B.

Verifica-se que a única diferença entre as duas sequências é a ordem de um plano, A ou A\*. Tal como aconteceu anteriormente para as SESF e CESF, e para as CIESF, em CTEM não é possível distinguir as duas configurações.

Fora do plano basal, nos planos  $(10\bar{1}0)$  e  $(10\bar{1}1)$ , pode existir uma APB com  $\vec{R}_{APB\ 1\pm} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$ . O resultado encontra-se na Figura IV-21.

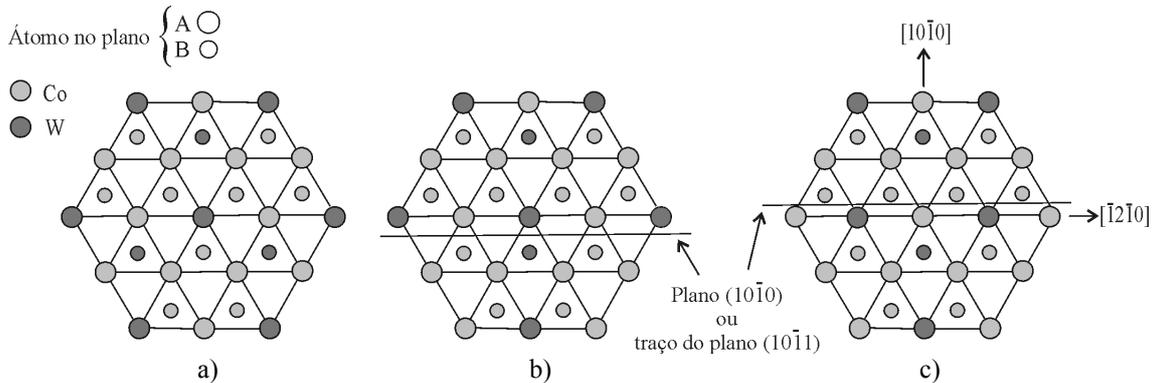


Figura IV-21 – Cristal com uma APB no plano  $(10\bar{1}0)$ .

Foi deslocada a parte do cristal abaixo do plano da falha. a) Cristal perfeito; b) APB II, pois a ordem dos primeiros vizinhos foi alterada; c) APB I, pois a ordem dos primeiros vizinhos não foi modificada.

Este mesmo vector quando aplicado no plano piramidal  $(10\bar{1}1)$  gera também a configuração representada na Figura IV-21. No plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$  pode ter-se uma APB com  $\vec{R}_{APB\ 4\pm} = \pm \frac{1}{2}[\bar{1}010]$  (Figura IV-22).

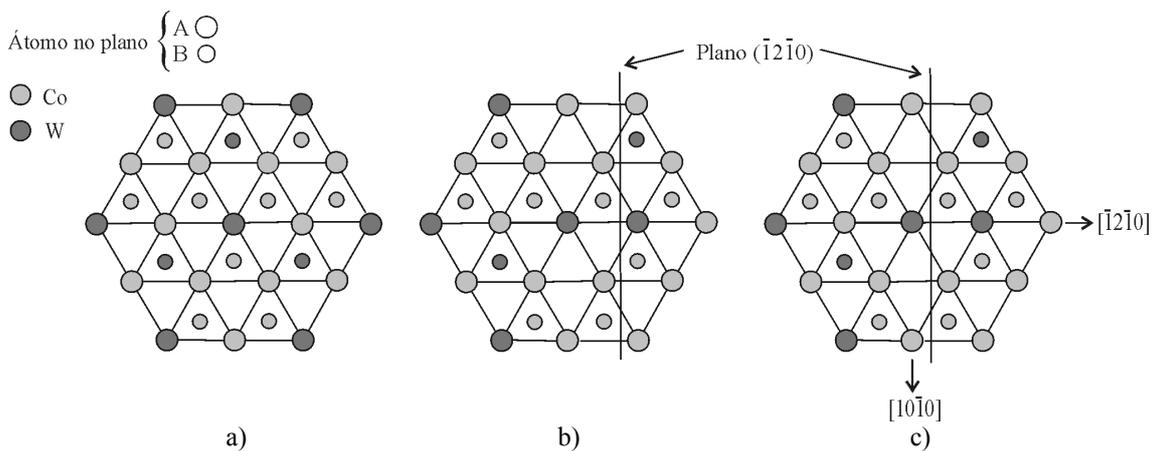


Figura IV-22 – Cristal com uma APB no plano  $(\bar{1}2\bar{1}0)$ .

Foi deslocado o cristal à direita do plano da falha. a) Cristal perfeito; b) APB I; c) APB II.

Daqui em diante a APB de vector  $\vec{R}_{APB\ 5} = \frac{1}{6}[\bar{1}12\bar{3}]$  será referida como APB 5.

#### IV.2.2. Aplicação da teoria da difracção à identificação de defeitos

A teoria da difracção desenvolvida no capítulo III pode ser aplicada experimentalmente através do seguinte procedimento:

1. Escolha de um grão na amostra onde seja visível uma falha (ou mais que uma);
2. Determinação de  $\vec{B}$  e  $\vec{F}$ , embora nem sempre possível (Figura III-4);
3. Obtenção e identificação de um primeiro padrão de difracção com o cristal orientado segundo um pólo de baixos índices;
4. Obtenção de um conjunto de imagens em campo claro e em campo escuro, em condições de 2-feixes pré-determinadas, que permitam a identificação do tipo de falha.

O ponto 2 nem sempre foi cumprido, pois é necessário que tanto a falha como o próprio cristal se encontrem dentro de um intervalo limitado de geometrias para que seja possível determinar estes dois vectores.

Para cumprir o ponto 3 foi necessário mapear o espaço recíproco do  $\text{Co}_3\text{W-D0}_{19}$ , isto é, fotografar um conjunto de pólos de baixos índices obtidos por inclinação da amostra seguindo direcções cristalográficas específicas, que depois foram organizados num triângulo estereográfico. Este mapa permitiu a inclinação consistente da amostra no sentido de se conseguirem os pólos e reflexões escolhidos para observação, por forma a distinguir inequivocamente os defeitos planares no material. Para além do mapa, foi assim necessário conhecer quais as condições de visibilidade/invisibilidade, para depois escolher as reflexões  $g$  mais próximas para formar imagens.

A condição geral de visibilidade/invisibilidade das falhas de empilhamento está expressa na equação (III.22):  $2\pi(\vec{g} \cdot \vec{R}) = 0, 2\pi, 4\pi, \dots$ . Para a aplicar é necessário conhecer as condições de difracção específicas da estrutura  $\text{D0}_{19}$  (dependentes do factor de estrutura) e os possíveis vectores deslocamento (capítulo IV.2.1).

Na estrutura ordenada  $\text{D0}_{19}$  o factor de estrutura leva às condições de reflexão:  $(hkl)$  com  $l=2n$ ,  $h-k=3n+1$  ou  $h-k=3n+2$  [46]. Todas as restantes não estão presentes no padrão de difracção - dizem-se reflexões de extinção. Tendo em conta estes resultados, podem deduzir-se as seguintes regras de visibilidade/invisibilidade para as falhas em função da reflexão  $\vec{g} = [hkl]$ :

- a) As falhas SISF são sempre visíveis, excepto para  $h-k=3n$ . As falhas  $\pi\text{RF}$  são visíveis para reflexões do tipo  $(h0\bar{h}l)$ ; e ainda se  $h-k=3n$  e  $l$  ímpar, mas são invisíveis neste último caso se  $l$  par. Para distinguir por visibilidade/invisibilidade uma falha SISF de uma  $\pi\text{RF}$ , seria necessário usar reflexões do tipo  $h-k=3n$  e  $l$  ímpar. No entanto, essas reflexões são de extinção;

- b) As falhas SESF/CESF são sempre visíveis para reflexões ( $hkl$ ) com  $l$  ímpar e invisíveis com  $l$  par. Tal como se viu no capítulo IV.2.1, estas duas falhas não são diferenciáveis em CTEM;
- c) As APB são sempre invisíveis para reflexões fundamentais; são visíveis ou não para as reflexões de super-rede, dependendo do vector específico que caracteriza a falha;
- d) As CISF e as CIESF são invisíveis para as reflexões fundamentais do tipo  $h-k=3n$ . Para as reflexões não fundamentais correspondentes, são visíveis para duas das três reflexões com  $l$  par. A única diferença de contraste entre as CISF e as CIESF ocorre para reflexões do tipo ( $h0\bar{h}l$ ) com  $h=6n$  e  $l$  ímpar, caso em que as primeiras são invisíveis e as segundas visíveis. Na prática, porém, verificou-se não ser possível obter uma imagem em condições de 2-feixes para reflexões do tipo  $h=6n$ , devido à reduzida intensidade destas reflexões, pelo que este método de distinção entre as falhas CISF e as CIESF não foi aplicável.

Quanto à inclinação da falha em relação à superfície da amostra, tal como descrito no capítulo III.4, pode ser determinada comparando uma imagem em campo claro e uma em campo escuro, obtidas com o mesmo  $\vec{g}$ , sabendo que a franja exterior do lado de cima da falha tem o mesmo contraste nas duas imagens, mas a de baixo tem-no invertido. Em campo escuro as duas franjas exteriores da falha terão contraste oposto e em campo claro têm o mesmo contraste. No entanto, o procedimento utilizado para formar a imagem em campo escuro centrado inverte o vector  $\vec{g}$  usado (capítulo IV.1.2), o que significa que, na prática, a franja que muda de contraste entre as duas imagens obtidas é a franja exterior no lado de cima da falha e não do lado de baixo. Se o defeito observado for uma APB, as franjas exteriores nas imagens em campo escuro não são antissimétricas, mas sim simétricas [81], tendo contraste oposto ao que têm em campo claro, pelo que não é possível determinar a sua inclinação. Note-se que, no caso da determinação do carácter intrínseco/extrínseco da falha, a questão da inversão não se coloca, desde que as reflexões utilizadas pertençam à mesma linha sistemática.

Usando apenas os critérios de invisibilidade descritos acima, verifica-se que não é possível distinguir as falhas SISF das  $\pi$ RF, assim como as CISF das CIESF. Para estruturas cúbicas foram desenvolvidos vários métodos [12,13,14], mas, para as hexagonais compactas, existe apenas um [84,44]. A distinção é feita através da variação do contraste das franjas exteriores de duas imagens em campo escuro, tiradas em condições com  $h-k=3n\pm 1$ , uma com  $l$  par e outra com  $l$  ímpar. O Quadro IV-3 mostra como aplicar este método.

Uma vez mais, no caso das APB, uma vez que as franjas exteriores são sempre simétricas tanto nas imagens de campo claro como nas de campo escuro, não é possível aplicar este método.

		Extrínseca				Intrínseca			
		Após um plano				Após um plano			
		A		B		A		B	
		Cima	Baixo	Cima	Baixo	Cima	Baixo	Cima	Baixo
$h-k=3n+1$	$l$ par	C	E	E	C	E	C	C	E
	$l$ ímpar	E	C	C	E	E	C	C	E
$h-k=3n-1$	$l$ par	E	C	C	E	C	E	E	C
	$l$ ímpar	C	E	E	C	C	E	E	C

Quadro IV-3 – Tom das franjas exteriores para imagens de campo escuro formadas com  $h-k=3n\pm 1$ . Comparando duas imagens, uma com  $l$  par e outra com  $l$  ímpar, determina-se se uma falha tem componente extrínseca. No quadro a letra C significa franja clara, e E franja escura [84,44].

De acordo com o Quadro IV-3, uma falha tem componente extrínseca se o contraste das suas franjas exteriores se inverter entre duas imagens de campo escuro com  $\bar{g}$  do tipo  $h-k=3n+1$  ou  $h-k=3n-1$ . Se o contraste das franjas exteriores não se inverter, a falha é puramente intrínseca. Além disso, se for conhecida a inclinação da falha, é também possível saber se está antes de um plano A ou de um plano B.

Tendo em conta os critérios descritos de a) a d) e o Quadro IV-3, segue-se a escolha das reflexões  $g$  mais convenientes para este trabalho. Analisando as reflexões presentes em cada pólo, e tendo em conta os constrangimentos experimentais devidos aos limites de inclinação da amostra no TEM ( $\delta=\pm 45^\circ$ ,  $\beta=\pm 30^\circ$ ), foram escolhidas as seguintes reflexões:

1.  $g = 11\bar{2}0$ ,  $22\bar{4}0$ ,  $01\bar{1}\bar{1}$  e  $0\bar{2}22$ , no eixo de zona  $[\bar{1}101]$ , sempre a primeira escolha por ser o que tem mais reflexões úteis (padrão essencial);
2.  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  no eixo de zona  $[\bar{2}203]$  ou no  $[\bar{2}4\bar{2}3]$ , ou  $g = 1\bar{2}12$  no eixo de zona  $[\bar{1}2\bar{1}3]$  (padrões de refinamento);
3.  $g = 2\bar{2}03$  no eixo de zona  $[\bar{1}102]$ , sendo este opcional, para o caso de não conseguir obter nenhuma das reflexões do ponto 2 (padrão de refinamento).

As reflexões  $11\bar{2}0$ ,  $01\bar{1}\bar{1}$  e  $0\bar{2}22$  servem para reduzir drasticamente o número de possibilidades para o tipo de falha observada. Além disso, as reflexões  $01\bar{1}\bar{1}$  e  $0\bar{2}22$  são do tipo  $h-k=3n-1$ , com  $l$  ímpar e par, respectivamente, pelo que podem ser usadas para determinar o carácter intrínseco/extrínseco da falha usando o Quadro IV-3.

Revelou-se particularmente difícil obter de reflexões que permitissem a distinção entre as falhas de super-rede e as falhas complexas 2 e 4. A única diferença entre elas ocorre para reflexões não fundamentais do tipo  $h-k=3n$ , caso em que as falhas de super-rede são invisíveis e algumas das complexas são visíveis. Foi necessário encontrar as reflexões mais indicadas para fazer esta diferenciação, já que várias das escolhidas

preliminarmente (do tipo  $h - k = 3n$ ) revelaram-se, na prática, de intensidade demasiado fraca para permitir obter imagens em campo escuro. Assim, as reflexões escolhidas para o trabalho experimental foram  $2\bar{1}\bar{1}2$  ou  $1\bar{2}12$  que, embora de fraca intensidade, permitiram obter contraste suficiente. Como nem todos os cristais em que foi possível trabalhar com o padrão  $[\bar{1}101]$  (essencial) puderam ser inclinados livremente, de forma a ficarem orientados segundo os eixos de zona  $[\bar{2}203]$  ou  $[\bar{2}4\bar{2}3]$ , e ainda  $[\bar{1}2\bar{1}3]$  (padrões de refinamento), optou-se por decidir *in situ* sobre qual das duas reflexões a utilizar e escolher entre  $2\bar{1}\bar{1}2$  e  $1\bar{2}12$  aquela que fosse experimentalmente mais fácil de obter.

No Quadro IV-4 encontram-se os valores de  $2\pi(\bar{g} \cdot \bar{R})$  para cada tipo de falha em função do  $\bar{g}$  escolhido<sup>8</sup>.

g	Super-rede		Complexas intrínsecas			Complexas intrínsecas-extrínsecas						Defeitos de ordem puros - APB					ESF
	SISF	$\pi$ RF	1	2	3	1a	1b	2a	2b	3a	3b	1	2	3	4	5	
$11\bar{2}0$	0	0	$\pi$	0	$\pi$	$\pi$	$\pi$	0	0	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$2\pi$	$\pi$	$\pi$	$2\pi$	0
$22\bar{4}0$	0	0	$2\pi$	0	$2\pi$	$2\pi$	$2\pi$	0	0	$2\pi$	$2\pi$	$2\pi$	$2\pi$	$2\pi$	$2\pi$	$2\pi$	0
$0\bar{2}22$	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$2\pi$	$2\pi$	0	$2\pi$	$2\pi$	$2\pi$
$01\bar{1}\bar{1}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{\pi}{3}$	$\frac{5\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{2\pi}{3}$	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{4\pi}{3}$	$\pi$	$\pi$	0	$\pi$	$2\pi$	$\pi$
$2\bar{1}\bar{1}2$	$2\pi$	0	0	$\pi$	$\pi$	$2\pi$	$2\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$2\pi$	$\pi$	$\pi$	$2\pi$
$1\bar{2}12$	$2\pi$	0	$\pi$	$\pi$	0	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$\pi$	$2\pi$	$2\pi$	$2\pi$	$\pi$	$\pi$	0	$\pi$	$2\pi$

Quadro IV-4 – Valor de  $2\pi(\bar{g} \cdot \bar{R})$  para cada tipo de falha e para todos os vectores  $\bar{g}$  escolhidos. A nomenclatura das falhas é a que foi definida no capítulo IV.2.1. Os valores de 0 e  $2\pi$  resultam em invisibilidade, e os restantes em visibilidade.

Na realidade, uma vez que foi utilizado um mapa de pólos para a indexação dos padrões foi levantada a ambiguidade  $\bar{B}/-\bar{B}$  em todas as observações. Logo, estando os padrões correctamente indexados, é possível saber se determinada reflexão é  $\bar{g}$  ou  $-\bar{g}$ , e aplicar a regra de determinação da inclinação da falha correctamente.

<sup>8</sup> Note-se que, apesar de  $\bar{g}$  ser um vector no espaço recíproco, e  $\bar{R}$  um vector no espaço real, o produto interno  $\bar{g} \cdot \bar{R}$  pode ser calculado usando a notação em quatro índices (Apêndice 2, p.115).

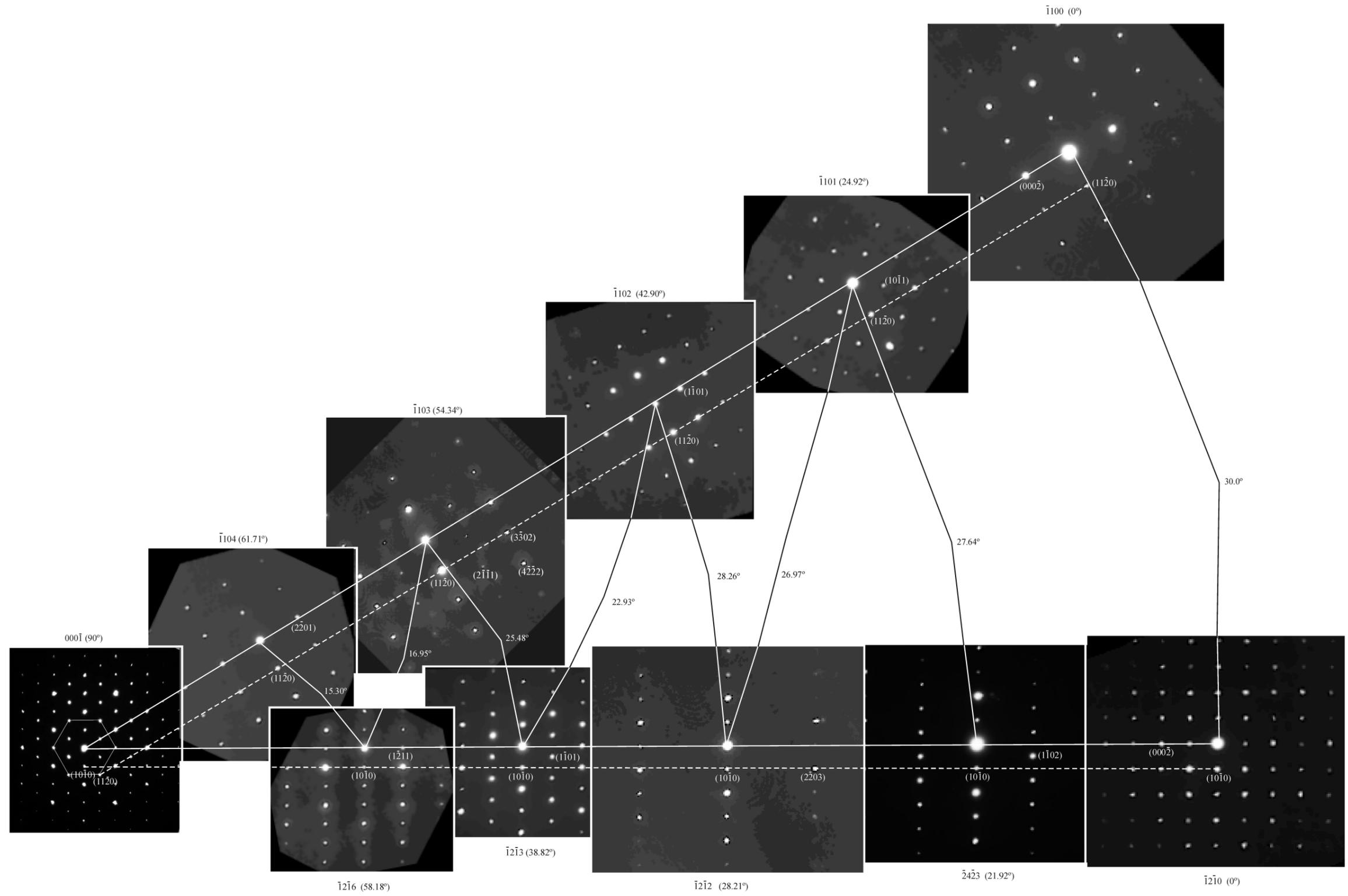


Figura IV-23 – Mapa do espaço recíproco do  $\text{Co}_3\text{W-D0}_{19}$ .

Tendo em consideração estes resultados, no Quadro IV-5 encontra-se um resumo em termos de visibilidade (V) ou invisibilidade (I) em função do carácter geral da falha.

g	Super-rede	Complexas			ESF	APB			
		1	2	3		1,4	2	3	5
$11\bar{2}0$	I	V	I	V	I	V	I	V	I
$22\bar{4}0$	I	I	I	I	I	I	I	I	I
$0\bar{2}22$	V	V	V	V	I	I	I	I	I
$01\bar{1}\bar{1}$	V	V	V	V	V	V	V	I	I
$2\bar{1}\bar{1}2$	I	I	V	V	I	V	V	I	V
$1\bar{2}12$	I	V	V	I	I	I	V	V	V

Quadro IV-5 – Resumo das condições de visibilidade/invisibilidade.

Quanto às falhas complexas 2 e 4, não é possível distingui-las. De facto, a CIESF 2 e a CIESF 2 são distinguíveis usando o tom das franjas exteriores da falha (Quadro IV-3), mas, para reconhecer uma falha complexa como CIESF 2 ou como CIESF 4, seria preciso usar reflexões do tipo  $h - k = 3n$  com  $l$  ímpar<sup>9</sup> que, como se viu no início deste capítulo, são reflexões de extinção.

A distinção entre APB de  $\vec{R}$  com e sem componente segundo o eixo  $\vec{c}$  é feita usando o Quadro IV-5, e não usando o tom das franjas exteriores como no caso das falhas de super-rede e complexas (vide final do capítulo III.4).

<sup>9</sup> Quando uma falha CIESF 2 é invisível vem  $(2\pi(\vec{g} \cdot \vec{R}_{\text{CIESF } 2}) = 0, 2\pi, 4\pi, \dots)$ . Nestas condições, uma falha CIESF 4 tem  $\pm 2\pi(\vec{g} \cdot \vec{R}_{\text{CIESF } 4}) = \pm 2\pi(\vec{g} \cdot \vec{R}_{\text{CIESF } 2}) + 2\pi \cdot l$ , pelo que será invisível para  $l$  par.

### IV.3. Simulação de imagem

A maioria dos programas de simulação de imagem em CTEM baseia-se no código desenvolvido por Head e Humble [85] a partir da formulação obtida por Howie e Whelan. A versão utilizada neste trabalho pode ser encontrada em [ctem.web.cmu.edu](http://ctem.web.cmu.edu) [79].

Constrói-se um ficheiro de dados com informação sobre a falha a simular, que é lido durante a execução da simulação, dando origem a um ficheiro de imagem (resolução 256x160). Para tal, é necessário conhecer as condições em que as imagens experimentais foram obtidas, nomeadamente (vide Figura III-4):

1. A direcção normal ao cristal,  $\vec{F}$  (cujas faces são supostas paralelas);
2. A direcção do feixe,  $\vec{B}$ ;
3. O plano onde se encontra a falha;
4. O vector deslocamento da falha,  $\vec{R}$ ;
5. O vector da rede recíproca,  $\vec{g}$ , utilizado para formar a imagem em campo escuro;
6. A distância de extinção para o  $\vec{g}$  usado;
7. A espessura do cristal,  $t$  em unidades de  $\xi_g$ ;
8. O parâmetro de desvio,  $w$ .

O procedimento seguido envolveu a determinação das condições de primeira aproximação (para  $\vec{B}$  e  $\vec{F}$ ), a partir das condições experimentais, que foram depois refinadas durante as simulações de forma a melhor reproduzir as imagens. Este método revelou-se indispensável, pois, no caso de  $\vec{B}$ , verifica-se na prática que pequenas inclinações do feixe (até cerca de 3°) não produzem qualquer alteração visível nas reflexões presentes no padrão de difracção, embora alterem o valor dos seus índices. Quanto a  $\vec{F}$ , a sua determinação experimental é também aproximada, pois nem sempre o padrão obtido com a amostra na posição  $\delta=\beta=0$  é possível de ser identificado. Logo, o seu refinamento é igualmente necessário. Assim, serão efectuados ajustes a  $\vec{F}$  e  $\vec{B}$  obtidos experimentalmente, chegando-se a vectores a que se dará o nome de refinados.

No caso de observações experimentais não esperadas, são introduzidas pequenas variações de  $t$  e de  $w$ , para verificar se podem ou não ser responsáveis pelas diferenças.

No entanto, apesar da necessidade destes pequenos refinamentos, a configuração geral da falha no cristal assim como o número de franjas visíveis garantem, em cada caso, a fiabilidade das simulações.

Na prática simulam-se as imagens de um defeito obtidas com cada vector  $\vec{g}$ , e ajustam-se os parâmetros  $\vec{F}$  e  $\vec{B}$  até as imagens experimentais e simuladas se aproximarem, ficando assim identificada a falha e a sua geometria no cristal. Por

exemplo, se existirem dúvidas quanto à presença ou não de componente extrínseca num defeito, estas poderão ser levantadas com a comparação.

Uma vez que o programa de simulação utilizado maximiza o contraste, pode acontecer que uma imagem simulada tenha um contraste mais forte que a imagem experimental que se pretende reproduzir. Uma limitação prende-se com o facto de apenas ser aplicável a cristais de espessura constante. Logo, variações de contraste devidas a variações de  $t$  não são consideradas.

#### IV.4. Preparação de amostras

A liga utilizada neste estudo é composta por cobalto e 38% ponderal de tungsténio. Foi preparada num forno de arco onde se fundiram cobalto e tungsténio puros sobre um cadinho de cobre, protegidos por uma atmosfera de árgon. Em seguida foi colocada em tubos que se evacuaram. Os tratamentos de envelhecimento foram realizados a 900°C durante 170 horas. Tal como foi já referido (capítulo II.2), esta temperatura foi escolhida de forma a garantir que a transformação se processaria com uma componente deslocativa, evitando a precipitação descontínua que ocorre neste sistema abaixo de cerca de 800°C [6,7]. A composição escolhida permitiu assegurar um grau de sobressaturação suficiente para que a transformação induzida ocorresse numa elevada fracção de matriz.

Foram preparadas duas amostras: uma com a liga sem qualquer tratamento e outra envelhecida.

As amostras para análise em SEM foram montadas em resina, polidas e, por fim, contrastadas com *aqua regia* (30 ml de ácido clorídrico e 10 ml de ácido nítrico).

Para observação em TEM cortou-se uma fatia da liga que foi polida até uma espessura de, aproximadamente, 100 µm, para em seguida se cortar um disco com 3mm de diâmetro, usando um laser de YAG. O centro desse disco foi depois desgastado com um Dimpler até formar uma pequena cratera, sendo em seguida colocado o disco num adelgagador iónico (2 canhões com uma tensão de 4kV e uma corrente de 0,5 mA) para abrir um furo no centro da amostra.

## V. RESULTADOS

### V.1. Microestrutura e transformações de fase

As transformações de fase foram previamente estudadas (capítulo II.2), razão pela qual se apresenta aqui apenas um resumo do que foi observado.

A liga de Co-W antes dos tratamentos térmicos consiste em dendrites de fase  $\alpha'$  (fase  $\alpha$  sobressaturada de Co), rodeada por  $\alpha'$  e  $\text{Co}_7\text{W}_6$  eutéticos, resultantes da decomposição do líquido. O crescimento destas fases é cooperativo. Na Figura V-1 encontram-se imagens de electrões secundários da liga antes do envelhecimento (o contrastante removeu preferencialmente a fase rica em Co).

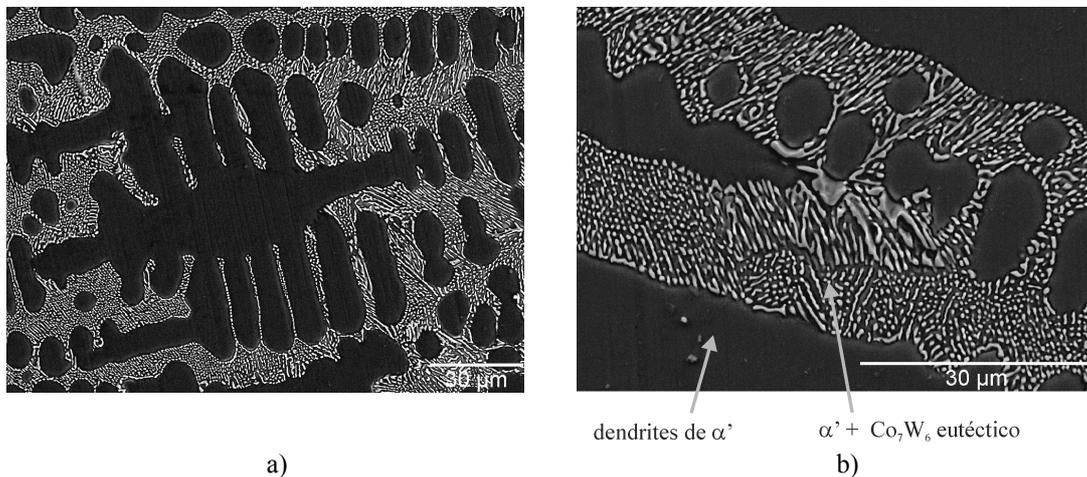


Figura V-1 – Imagem SEM da amostra sem qualquer tratamento térmico.

Durante as 170 horas de tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$  ocorreu uma reacção peritectóide, de tipo maciço, que transformou a fase  $\text{Co}_7\text{W}_6$  e a solução sobressaturada  $\alpha'\text{Co}$  em  $\text{Co}_3\text{W}$ . Surgiram também lamelas finas de Widmanstätten resultantes da reacção  $\alpha'\text{Co} \rightarrow \alpha\text{Co} + \text{Co}_3\text{W}$ . Nas fotografias das amostras após o envelhecimento (Figura V-2 e Figura V-3) é visível o  $\text{Co}_3\text{W}$  peritectóide (grão), assim como a estrutura de lamelas de Widmanstätten (precipitação primária) de  $\alpha\text{Co}$  e  $\text{Co}_3\text{W}$ . Como o tratamento térmico foi suficientemente longo, as lamelas de Widmanstätten foram-se transformando em lamelas mais espessas (precipitação secundária). O modo de formação destas lamelas não é muito claro, uma vez que tanto se formam por um aparente engrossar das lamelas finas da estrutura de Widmanstätten como parecem crescer a partir do  $\text{Co}_3\text{W}$  peritectóide.

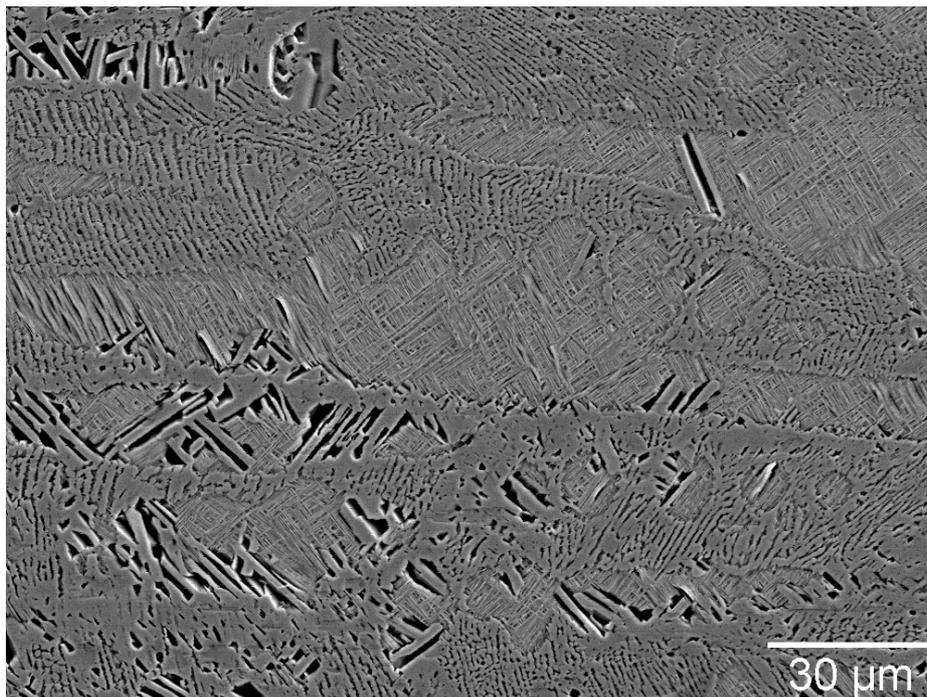
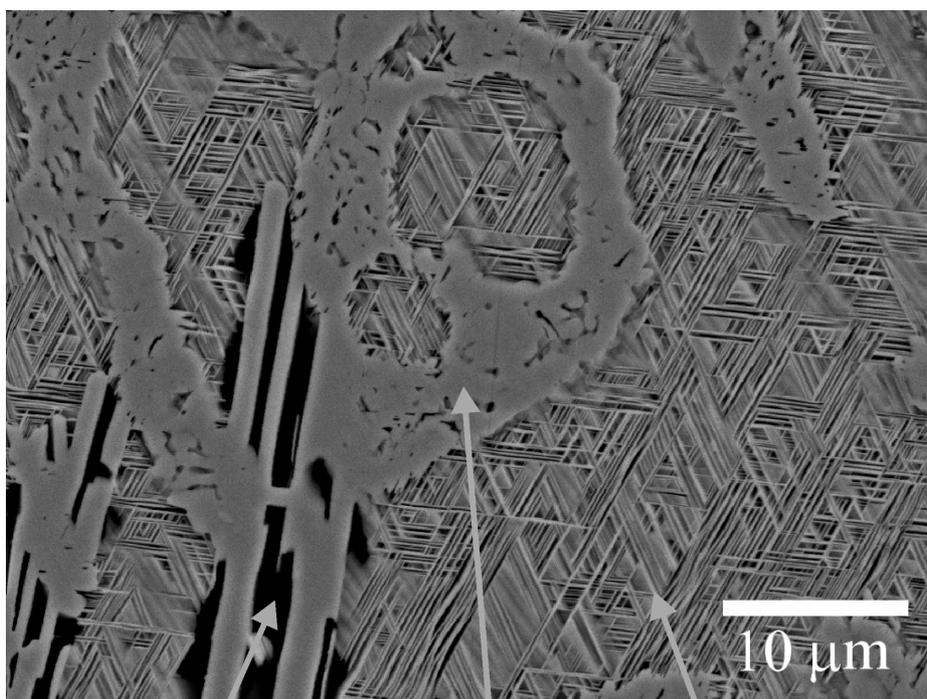


Figura V-2 – Imagem SEM da amostra envelhecida a 900°C durante 170 horas.



Precipitação secundária  
 $\alpha + \text{Co}_3\text{W}$

Lamelas de Widmanstätten  
 $\alpha + \text{Co}_3\text{W}$

$\text{Co}_3\text{W}$  peritectóide

Figura V-3 - Imagem SEM da amostra envelhecida a 900°C durante 170 horas com identificação de várias zonas visíveis.

Na Figura V-4 encontra-se uma fotografia de TEM onde são visíveis várias lamelas alternadas de Co e  $\text{Co}_3\text{W}$ .

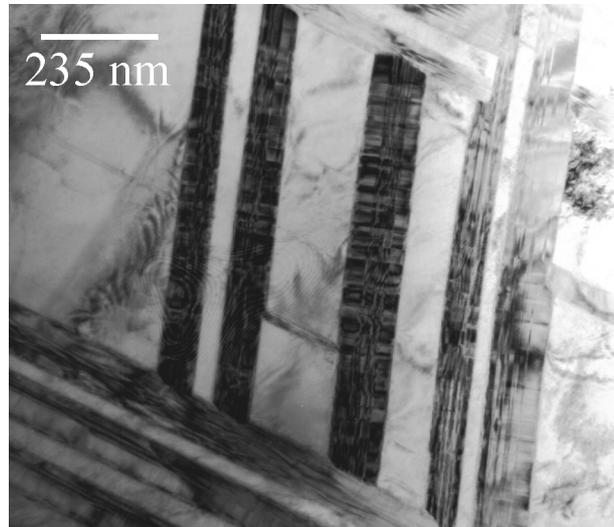


Figura V-4 – Imagem TEM de lamelas de  $\text{Co}_3\text{W}$  na amostra após 170h de envelhecimento.

Um grão de  $\text{Co}_3\text{W}$  peritectóide é visível na Figura V-5, assim como várias lamelas.

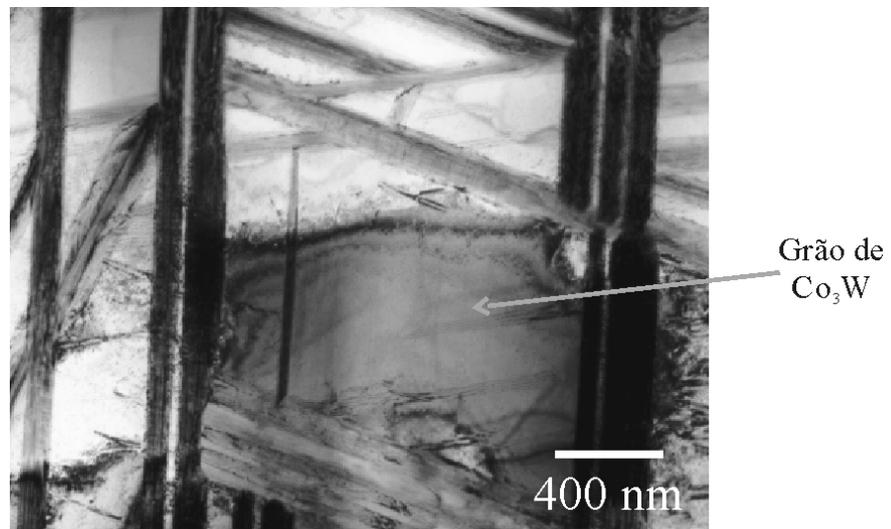


Figura V-5 – Imagem TEM após 170h de envelhecimento. São visíveis lamelas e um grão de  $\text{Co}_3\text{W}$ .

Foram observados defeitos em lamelas de Widmanstätten, em grãos maciços (peritectóides) e em lamelas secundárias, o que era de esperar pois em todos eles a transformação a  $900^\circ\text{C}$  parece ser do tipo deslocativo.

## V.2. Imagens experimentais de defeitos planares e simulações

O trabalho experimental dividiu-se em duas partes: obtenção de imagens de falhas em microscopia electrónica de transmissão convencional, e simulação dessas mesmas imagens. Em particular, a microscopia consistiu no registo de imagens de falhas, em campo claro e campo escuro, sob as condições de 2-feixes pré-determinadas no capítulo IV.2.2. Para cada falha observada foram tiradas várias fotografias em diversas condições, de forma a permitir uma caracterização tão completa quanto possível. Os resultados encontram-se divididos por conjuntos, correspondendo cada um a estudos efectuados num mesmo cristal, podendo ser visíveis um ou mais defeitos. Optou-se por não apresentar o padrão de difracção correspondente a todas as imagens, já que, para o mesmo tipo de condição 2-feixes, são sempre semelhantes. Assim, é apresentado um padrão exemplificando cada condição de 2-feixes distinta, e sempre que a sua apresentação seja imprescindível. Nestes padrões verifica-se que, para além do feixe transmitido e da reflexão seleccionada para formar a imagem, estão sempre presentes outras reflexões da linha sistemática. Estas resultam do raio relativamente grande da esfera de Ewald a 200kV, e são impossíveis de eliminar através da inclinação da amostra. No entanto, como foi visto no final do capítulo III.4, a presença de reflexões sistemáticas não altera as condições de visibilidade/invisibilidade das falhas.

Na identificação da natureza intrínseca/extrínseca das falhas em microscópios com porta-amostras que permitam inclinações superiores às disponíveis quando a teoria foi desenvolvida podem ser cometidos erros relacionados com a geometria do conjunto falha/amostra [86]. De facto, se a geometria for tal que a intersecção entre a falha e a superfície inferior da amostra se encontre num plano mais elevado que a intersecção da falha com o topo da amostra (Figura V-6), o tom das franjas exteriores nas imagens em campo escuro inverte-se, o que deve ser levado em conta na determinação da inclinação da falha (comparar com Figura III-4).

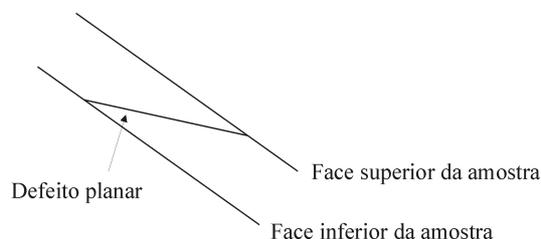


Figura V-6 – Esquema de uma falha de empilhamento num cristal inclinado.

No caso presente, como o porta-amostras permite inclinações elevadas ( $\pm 45^\circ$ ), sempre que foi utilizado o tom das franjas exteriores para determinar a configuração das falhas, garantiu-se que a inclinação da amostra não ultrapassava os  $\pm 30^\circ$ .

A determinação do plano onde se encontra cada defeito foi feita através de experiências de inclinação da amostra, com o objectivo de identificar a direcção segundo a qual a falha se via totalmente de lado (*edge-on*). Embora o microscópio utilizado permita inclinar a amostra  $\pm 45^\circ$ , nem sempre foi possível ver o defeito totalmente de lado e conseguir fotografias nas condições necessárias à sua identificação. Assim, optou-se por seleccionar cristais com os quais se pudesse levar a cabo a identificação do defeito presente, e, se possível, determinar depois o plano do defeito. No entanto, apesar de não se ter determinado com exactidão o plano de todos os defeitos estudados, na maior parte das vezes foi possível chegar a uma primeira aproximação.

Neste capítulo todas as fotografias incluem a direcção do vector  $\vec{g}$  usado para formar a imagem, e todas estão identificadas como campo claro (C. Claro) ou campo escuro (C. Escuro). As falhas foram identificadas de A a U, de forma a facilitar a discussão posterior.

As simulações de imagem foram utilizadas com o intuito de confirmar as identificações realizadas experimentalmente e de explicar observações experimentais não esperadas.

Tal como foi descrito no Capítulo IV.3, para ser possível utilizar o programa de simulação é necessário conhecer a geometria do defeito no cristal.

Nem sempre foi possível a comparação com as imagens experimentais pois em alguns cristais estavam presentes outros defeitos e/ou precipitados, cujos campos de deformação alteraram o aspecto das franjas de falhas na proximidade. Esta foi a razão de não se terem efectuado simulações para o estudo 5. Nos restantes casos, estudos 4, 6 e 7, o factor limitante foi o não conhecimento de  $\vec{F}$  com precisão suficiente.

O procedimento seguido nas simulações foi o seguinte:

1. Determinação de  $\vec{B}$  a partir do padrão de difracção em condição de 2-feixes;
2. Simulação das falhas com vectores  $\vec{R}$  possíveis dadas as condições de visibilidade/invisibilidade obtidas, seguida de refinamento de  $\vec{F}$  e  $\vec{B}$ ,  $w$  e  $t$ ;
3. Comparação com as imagens experimentais.

## Estudo 1

Neste conjunto de resultados estudou-se a falha A, presente na Figura V-7a). Nesta figura é visível a falha A em toda a sua extensão, atravessando as zonas definidas como 1 e 2, desde um limite de grão (L.G.) até ao bordo da amostra. A imagem

correspondente à condição  $g = 1\bar{2}12$  encontra-se na Figura V-7b), obtida na zona 2. Nas restantes figuras apresenta-se a zona 1.

Por inclinação da amostra verificou-se que a falha se encontra no plano basal.

A falha A é visível com  $g = 0\bar{2}22$  (Figura V-7g)), e invisível com  $g = 1\bar{2}12$  e  $g = 11\bar{2}0$  (Figura V-7b) e Figura V-7c)), o que permite identificá-la como de super-rede (Quadro IV-5, p.61), sendo a componente intrínseca do seu vector deslocamento<sup>10</sup> do tipo  $\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$ .

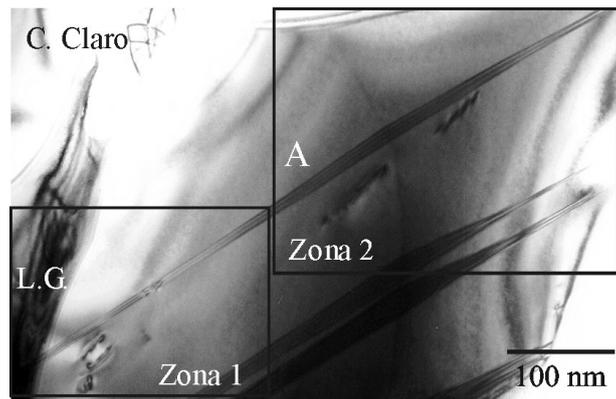
Na Figura V-7e) é visível um outro defeito, não identificado, que atravessa a falha e altera localmente o perfil das franjas. Além disso, à esquerda deste defeito a falha apresenta algum contraste residual na imagem de campo escuro com  $g = 11\bar{2}0$  (Figura V-7c)).

O tom das franjas exteriores, tanto no caso  $g = 0\bar{2}22$  como no  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  (Figura V-7g) e Figura V-7e)) parece ter a tendência indicada nas figuras, apesar de não estar bem definido. De facto, a teoria prevê que as franjas exteriores de uma falha em qualquer condição de campo escuro tenham tons opostos, devido à absorção anómala (capítulo III.4, p.33). Por outro lado, comparando as duas imagens referidas observa-se que o tom das franjas exteriores parece não mudar de uma condição para a outra, o que sugere uma natureza puramente intrínseca. Logo, pode inferir-se que será uma SISF, com  $\vec{R} = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$ , isto é,  $\vec{R}_e = 0$ .

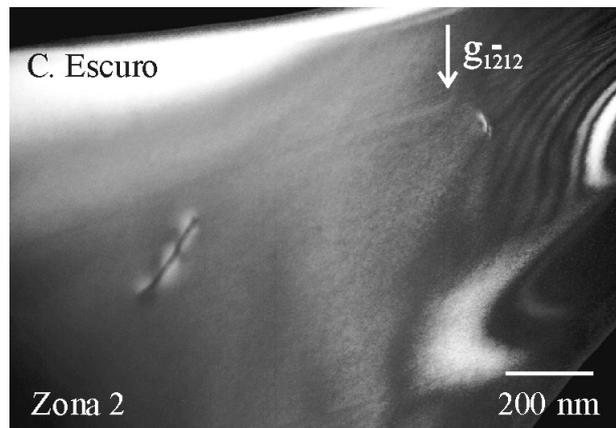
De qualquer forma, uma vez que o tom das franjas exteriores não está bem definido, decidiu-se efectuar simulações para que se confirmasse, ou não, o carácter da falha A.

---

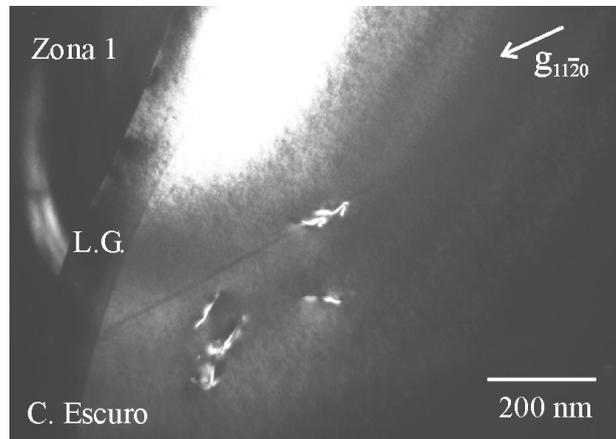
<sup>10</sup> Neste momento só se pode falar na componente intrínseca do vector deslocamento, pois a falha foi identificada, mas não foi ainda determinado se tem ou não componente extrínseca.



a)



b)



c)

Figura V-7 – Estudo 1. Fotografias da falha de super-rede A (SISF), que se encontra no plano basal. As letras L. G. significam limite de grão. a) Campo claro mostrando toda a extensão da falha; b) Campo escuro da zona 2 com  $g=1\bar{2}12$ ; c) Campo escuro da zona 1 com  $g=11\bar{2}0$ . A falha é invisível mas são visíveis outros defeitos, não identificados. Um desses defeitos atravessa a falha, sendo provavelmente responsável pelo contraste residual observado à sua esquerda.

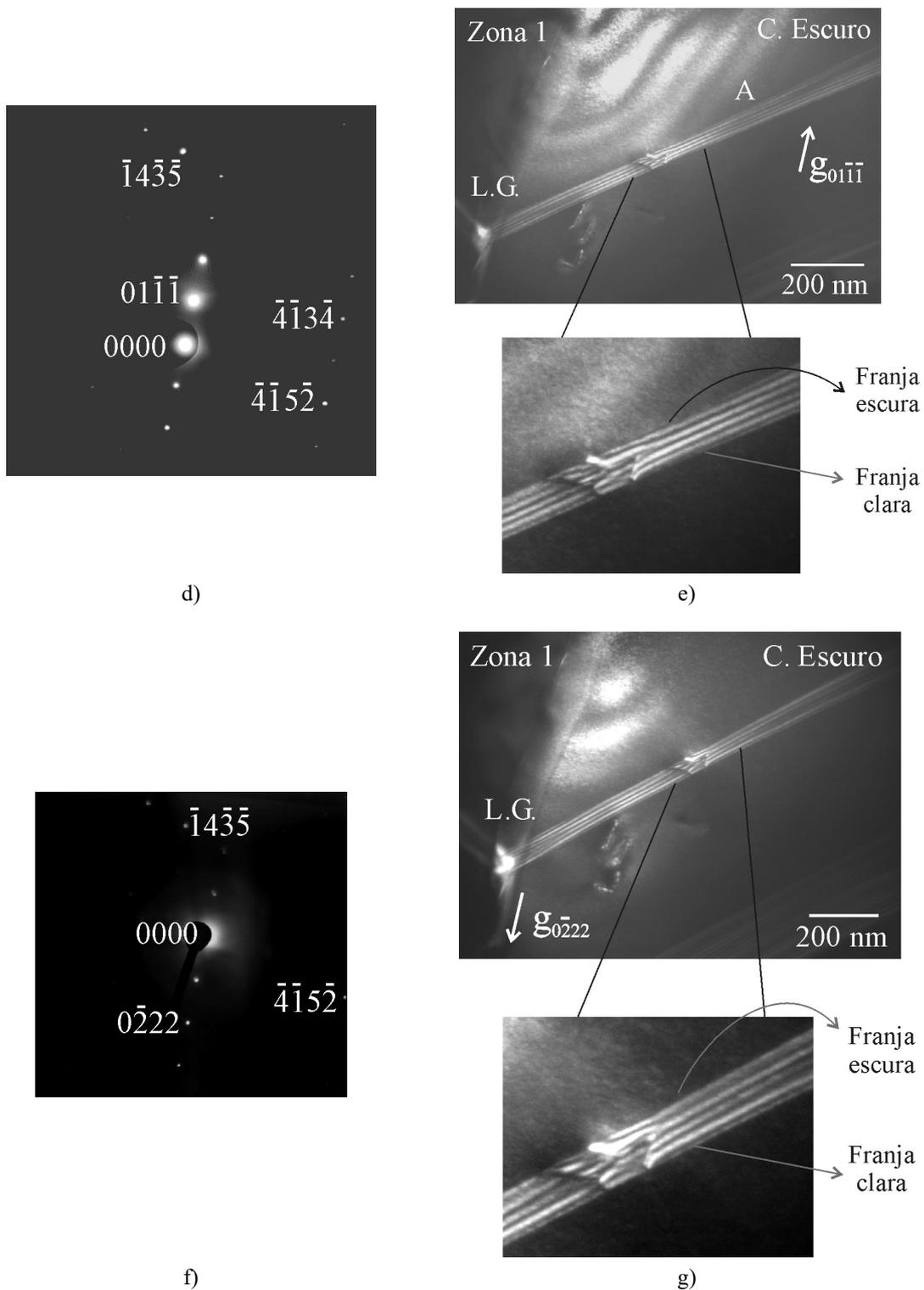


Figura V-7 (cont.) - Estudo 1. Fotografias da falha de super-rede A (SISF), que se encontra no plano basal. L. G. significa limite de grão. d) Padrão de difracção da condição de 2-feixes para  $g=01\bar{1}\bar{1}$ ; e) Campo escuro com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ . É visível um defeito, não identificado, a meio da falha, que altera o perfil local das franjas; f) Padrão de difracção da condição de 2-feixes com  $g=0\bar{2}22$ ; g) Campo escuro com  $g=0\bar{2}22$ .

## Estudo 1 – Simulação de imagem

Tal como foi referido no capítulo IV.3, para efectuar a simulação de imagem é necessário conhecer o plano da falha,  $\vec{F}$  (direcção normal às faces do cristal, supostamente paralelas) e  $\vec{B}$  (direcção do feixe). O método seguido envolveu a determinação das condições de 1ª aproximação para  $\vec{B}$  e  $\vec{F}$ , a partir das imagens experimentais, que foram depois refinadas durante as simulações.

O plano da falha foi encontrado experimentalmente, e é o basal.

O facto de serem visíveis 5 franjas claras na falha A tanto para  $g = 0\bar{2}22$  como para  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  (Figura V-7g) e Figura V-7e)), apesar das diferentes distâncias de extinção,  $\xi_{0\bar{2}22} = 41.278 \text{ nm}$  e  $\xi_{01\bar{1}\bar{1}} = 22.616 \text{ nm}$ <sup>11</sup>, é uma consequência da geometria particular deste conjunto, que foi testada usando a simulação de imagem. Além disso, foi possível verificar se a determinação da componente extrínseca da falha feita com base no tom das suas franjas exteriores é correcta, ou seja, confirmar se é uma SISF ou se, pelo contrário, é uma  $\pi$ RF. As reflexões utilizadas na simulação de imagem foram  $g = 0\bar{2}22$  e  $g = 01\bar{1}\bar{1}$ , pois, de entre as seleccionadas no capítulo IV.2.2, são as que permitem determinar a natureza extrínseca da falha.

Foram identificados três padrões de difracção de eixos de zona de baixos índices próximos da normal à superfície do cristal e, usando as relações angulares medidas experimentalmente e o programa de cristalografia Carine [87] determinou-se  $\vec{F}$ . Na Figura V-8 encontra-se um esquema com os três padrões utilizados e a posição de  $\vec{F}$ . Concluiu-se que a direcção normal às faces do cristal é próxima de  $[\bar{7}86]$ .

A direcção do feixe,  $\vec{B}$  foi estabelecida a partir de reflexões extra não sistemáticas presentes nos padrões de difracção nas condições de 2-feixes, e que foram, de facto, impossíveis de remover experimentalmente. No caso da condição de (quase) 2-feixes para  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  identificaram-se três reflexões não sistemáticas:  $\bar{4}1\bar{3}4$ ,  $\bar{4}\bar{1}5\bar{2}$  e  $\bar{1}4\bar{3}\bar{5}$  (Figura V-9). Esta última, embora não sendo da linha sistemática de  $01\bar{1}\bar{1}$ , pertence ao eixo de zona  $[\bar{1}101]$  (do qual se partiu para se atingir a condição de 2-feixes com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$ ).

---

<sup>11</sup> Numa primeira abordagem seria de esperar que o número de franjas para  $01\bar{1}\bar{1}$  fosse aproximadamente o dobro que para  $0\bar{2}22$ .

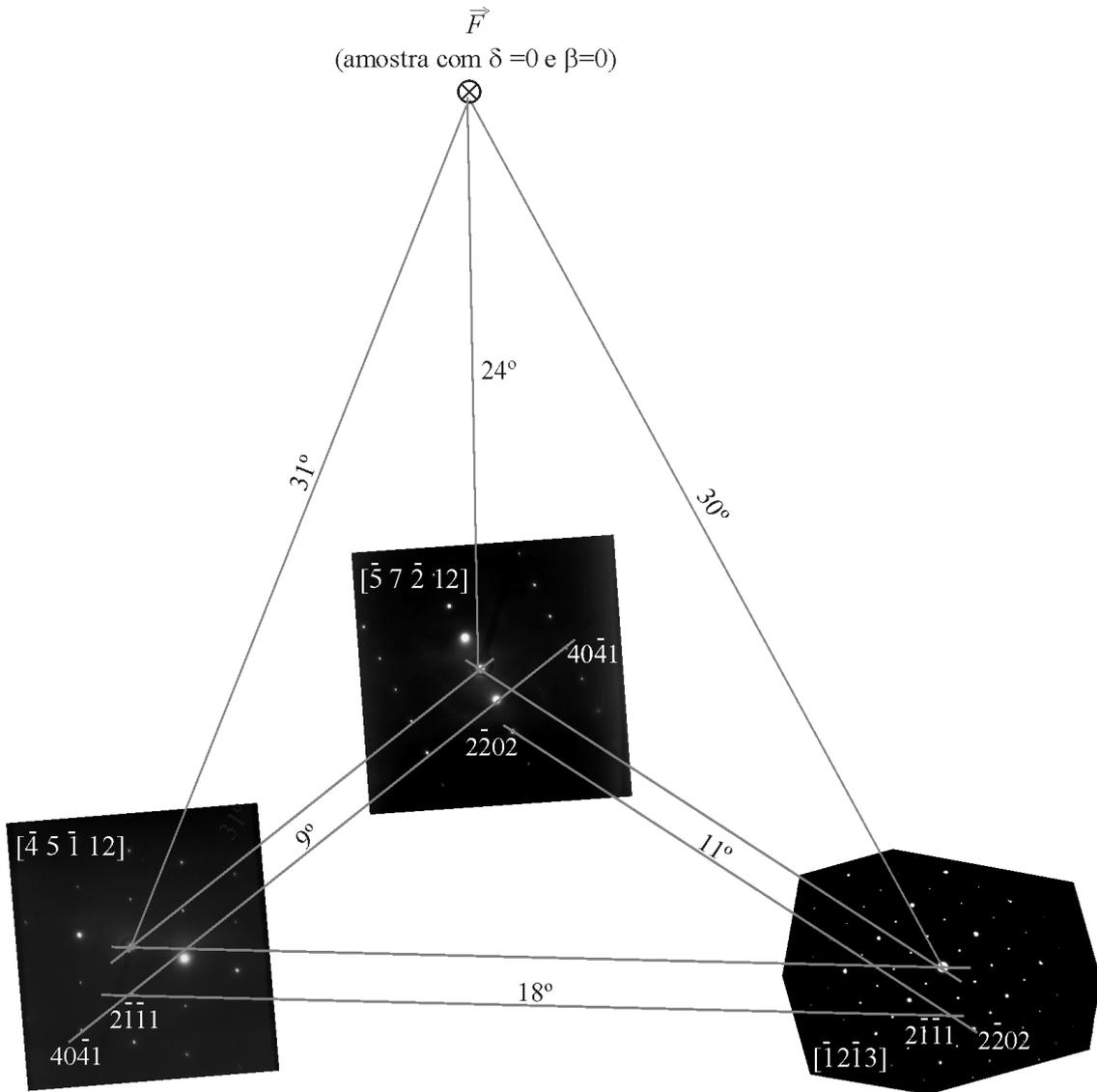


Figura V-8 – Esquema dos padrões de difração utilizados para determinar a direção normal às faces do cristal. Incluem-se os padrões identificados e a posição de  $\vec{F}$ .

A presença da reflexão  $\bar{1}4\bar{3}5$  deve-se provavelmente aos varões que resultam da reduzida espessura da amostra (vide Figura III-2, p.19). Logo, não serve para determinar  $\vec{B}$ . Por outro lado, no padrão 2-feixes com  $g = 0\bar{2}22$  estão presentes as reflexões  $\bar{1}4\bar{3}5$  (já discutida) e  $\bar{4}\bar{1}5\bar{2}$  (Figura V-7f). Tanto  $\bar{4}\bar{1}5\bar{2}$  como  $\bar{4}\bar{1}3\bar{4}$  pertencem à mesma linha sistemática (Figura V-9), pelo que a sua utilização na determinação dos vectores  $\vec{B}$  conduz à mesma direção para as duas condições de 2-feixes. Tendo-se obtido então  $\vec{B} = [\bar{3}9 \ 50 \ 50]$  com o Carine [87] através de considerações geométricas, a diferença residual entre a rede recíproca experimental e a simulada é atribuível a uma diferença no parâmetro de desvio  $\bar{s}$ .

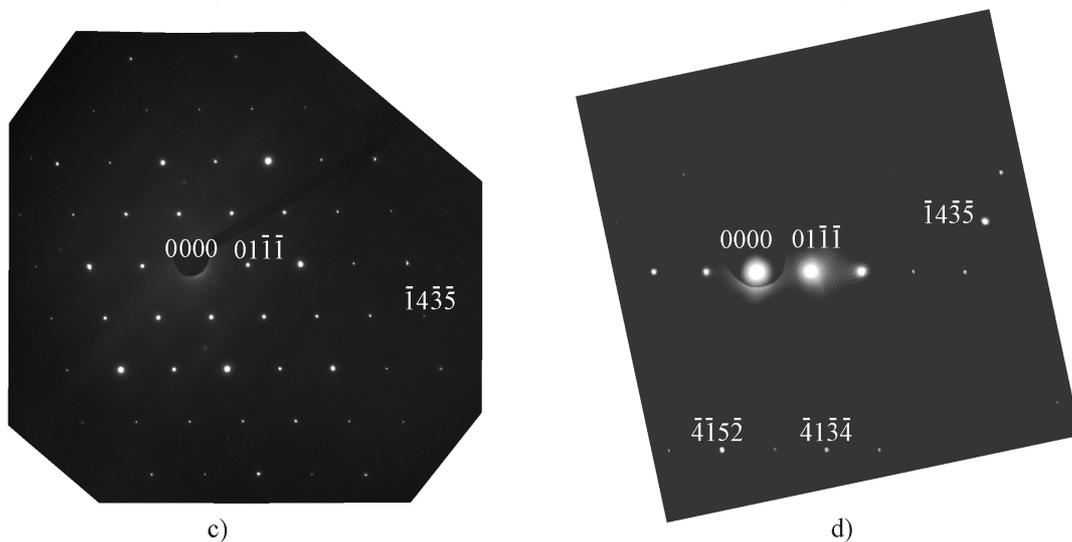
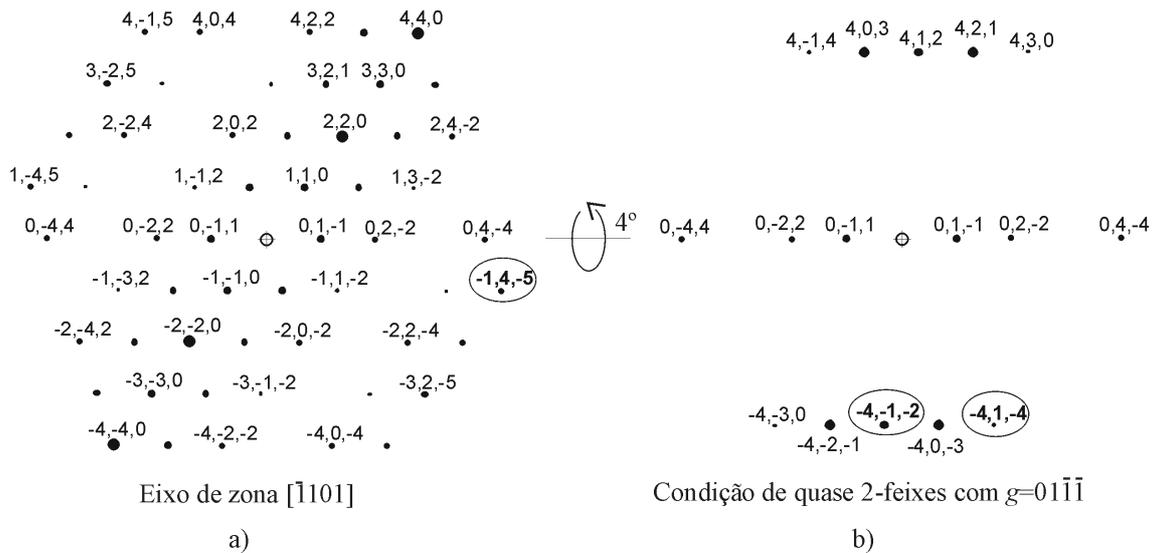


Figura V-9 – Estudo 1. Procedimento para a determinação da direcção do feixe,  $\vec{B}$ , utilizando o programa de cristalografia Carine [87] juntamente com os padrões de difracção experimentais.

- a) Simulação da rede recíproca no eixo de zona  $[\bar{1}101]$ ;
- b) Simulação da rede recíproca na condição de difracção de (quase) 2-feixes com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ .  
Pela semelhança desta simulação com o padrão obtido experimentalmente conclui-se que  $\vec{B} = [\bar{1}4\ 24\ 22]$ ;
- c) Padrão de difracção experimental obtido no eixo de zona  $[\bar{1}101]$ ;
- d) Padrão de difracção experimental na condição de quase 2-feixes com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ .

Uma informação determinante no refinamento dos índices de  $\vec{B}$  é o ângulo entre  $\vec{B}$  na condição de 2-feixes com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  ( $\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}$ ) e na condição  $g = 0\bar{2}22$  ( $\vec{B}_{0\bar{2}22}$ ):  $1,4^\circ$ . Este ângulo calcula-se a partir da inclinação imposta experimentalmente ao feixe para passar da condição com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  para  $g = 0\bar{2}22$ . Usando a lei de Bragg (III.6), obtêm-se os ângulos para estas duas condições de difracção:  $\theta_{\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}} = 0,238^\circ$  e  $\theta_{\vec{B}_{0\bar{2}22}} = 0,476^\circ$ . A diferença entre as duas é dada por  $2\theta_{\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}} + 2\theta_{\vec{B}_{0\bar{2}22}} = 1,4^\circ$  (vide Figura IV-4).

Os vectores obtidos em 1ª aproximação e após o refinamento encontram-se no Quadro V-1.

	Condições de 1ª aproximação	Condições refinadas
$\vec{F}$	$[\bar{7}86]$	$[\bar{3}7\ 40\ 35]$
$\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}$	$[\bar{3}9\ 50\ 50]$	$[\bar{1}4\ 24\ 22]$
$\vec{B}_{0\bar{2}22}$		$[\bar{1}4\ 24\ 23]$

Quadro V-1 – Vectores do estudo 1 nas condições de 1ª aproximação e refinados:  $\vec{F}$ ,  $\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}$  e  $\vec{B}_{0\bar{2}22}$ .

Na Figura V-10 apresentam-se resultados das simulações para os dois tipos de falha de super-rede, SISF e  $\pi$ RF, em cristais de espessura variável. Apesar de nas imagens a espessura variar ligeiramente, verifica-se que com uma falha  $\pi$ RF não é possível reproduzir as observações, nomeadamente no que diz respeito ao número de franjas claras, enquanto que com uma SISF se obtém uma boa correspondência entre a imagem simulada e a experimental. Assim, a simulação de imagem parece confirmar a identificação feita com base na análise do tom das franjas exteriores, ou seja, a falha A é de super-rede apenas com componente intrínseca (SISF). Note-se que nas simulações o tom das franjas exteriores mantém-se constante para a SISF enquanto que troca para a  $\pi$ RF, o que está de acordo com a teoria para as imagens em campo escuro (capítulo III.4, p.33). Por outro lado, o número de franjas, juntamente com a geometria da falha, permitem estimar a espessura do cristal: o cristal deverá ter cerca de 101 nm de espessura. Depois de escolher as imagens que melhor reproduzem as experimentais optimizou-se o parâmetro  $w$ . No estudo de defeitos planares através de imagens de campo escuro este parâmetro é usualmente mantido igual a zero, ou muito próximo. Assim, foram simuladas algumas imagens com pequenas variações de  $w$ , para verificar se seria possível melhorar as imagens simuladas. Verificou-se que a condição de difracção utilizada experimentalmente terá sido muito próxima da condição de Bragg, isto é,  $w=0$  (Figura V-10).

As variações do tom da falha nas duas imagens experimentais podem dever-se à alteração da espessura do cristal, ou ainda à influência do defeito não identificado que atravessa a falha (Figura V-7e) e g)). Além disso, existem vários factores que podem ter contribuído para as diferenças de contraste entre as imagens experimentais e as simuladas, como a absorção anómala ( $\xi'_g$ ), a presença de reflexões sistemáticas e não sistemáticas e variações da espessura do cristal na zona da falha [85]. Estes factores serão discutidos no capítulo VI.2, mas parecem não influenciar a fiabilidade das simulações, pois não interferem com a configuração geral da falha no cristal nem modificam o número de franjas visíveis.

		Imagens simuladas				$t$ (nm)
		SISF		$\pi$ RF		
		$g = 0\bar{2}22$	$g = 01\bar{1}\bar{1}$	$g = 0\bar{2}22$	$g = 01\bar{1}\bar{1}$	
						85
						89
						92
<b>Imagens experimentais</b>						97
$g = 0\bar{2}22$	$g = 01\bar{1}\bar{1}$					
						101
						105
						109
						113

Resultado mais aproximado - $t=101$ nm			
$g = 0\bar{2}22$		$g = 01\bar{1}\bar{1}$	

Figura V-10 – Resultados da simulação de imagem do estudo 1. Verifica-se que a condição que mais se aproxima das imagens experimentais corresponde a um cristal de espessura 101 nm. A zona simulada da falha encontra-se assinalada com um rectângulo.

		SISF simulada $t=101$ nm			
		$w$	$g = 0\bar{2}22$	$g = 01\bar{1}\bar{1}$	
Imagens experimentais		$g=0\bar{2}22$	-0,3		
		$g=01\bar{1}\bar{1}$			
		-0,1			
			0		
			0,1		
			0,2		
			0,3		

Resultado mais aproximado			
$g = 0\bar{2}22 - w=-0,1$		$g = 01\bar{1}\bar{1} - w=0$	

Figura V-10 (cont.) – Resultados da simulação de imagem do estudo 1. Variação do parâmetro de desvio  $w$  para a falha SISF que melhor reproduz a falha A. Verifica-se que  $w \approx -0,1$  na condição  $g=0\bar{2}22$ , e  $w \approx 0$  com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ . A zona simulada da falha encontra-se assinalada com um rectângulo.

## Estudo 2

Este conjunto consiste em três falhas, B, C e D, todas no plano basal. Seguindo um método semelhante ao do estudo 1 determinou-se que a direcção normal às faces do cristal é próxima de  $\vec{F} = [\bar{1}31]$ .

A partir da invisibilidade das falhas para  $g = 1\bar{2}12$  e  $g = 11\bar{2}0$  (Figura V-11d) e Figura V-11f)), e da sua visibilidade para  $g = 0\bar{2}22$  (Figura V-11j) e Figura V-11m)), pode concluir-se que são de super-rede, sendo a componente intrínseca do seu vector deslocamento dada por um vector do tipo  $\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$  (vide Quadro IV-5, p.61). No caso da condição  $g = 1\bar{2}12$  (Figura V-11d)) é visível algum contraste residual das três falhas. A origem deste contraste pode estar nas reflexões indesejadas que se encontram no padrão de difracção (Figura V-11c)), e que não foi possível eliminar experimentalmente.

Quanto à inclinação das três falhas, as franjas de entrada na amostra são as de baixo, pois são as que mudam de contraste entre as imagens de campo escuro e de campo claro: no caso da falha D utilizando  $g = 0\bar{2}22$  (Figura V-11j) e Figura V-11l)), e, no caso das falhas B e C, para  $g = 01\bar{1}\bar{1}$ <sup>12</sup> (Figura V-11n) e Figura V-11o)).

Uma vez que a teoria prevê que as franjas exteriores de uma falha condições de campo escuro tenham tons opostos, devido à absorção anómala (capítulo III.4, p.33), observando o tom das franjas exteriores, nas imagens com  $g = 0\bar{2}22$  e com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  para as falhas B e C (Figura V-11n) e Figura V-11m)), a tendência parece ser a indicada nas figuras. Por outro lado, comparando as imagens referidas observa-se que o tom das franjas exteriores parece mudar de uma condição para a outra, o que sugere que as falhas B e C têm componente extrínseca, ou seja, são falhas  $\pi$ RF com  $\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{2}203]$  (capítulo IV.2.2). Quanto à falha D, na imagem com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  (Figura V-11i)) as franjas exteriores parecem ser ambas claras, o que não está de acordo com a teoria. No entanto, tendo em conta a teoria da difracção, a intensidade da franja clara no lado de cima, e o decréscimo na intensidade das franjas de cima para baixo, é de esperar que a franja de baixo seja, na realidade, escura, e não seja discernível do fundo. Assim, considerando a falha D tem uma franja clara em cima e uma escura em baixo, tanto na imagem com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  (Figura V-11i)) como na imagem com  $g = 0\bar{2}22$  (Figura V-11j)), também ela terá componente extrínseca, sendo uma falha  $\pi$ RF com  $\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{2}203]$ .

As três falhas terminam no bordo do cristal (à esquerda) e noutros defeitos não identificados (à direita). Note-se que estes defeitos podem afectar as franjas devido à acção do seu campo de deformação. Por fim, uma vez que a espessura do cristal aumenta da esquerda para a direita, o número de franjas aumenta no mesmo sentido.

---

<sup>12</sup> A utilização de reflexões diferentes para as várias falhas prende-se com a qualidade das fotografias.

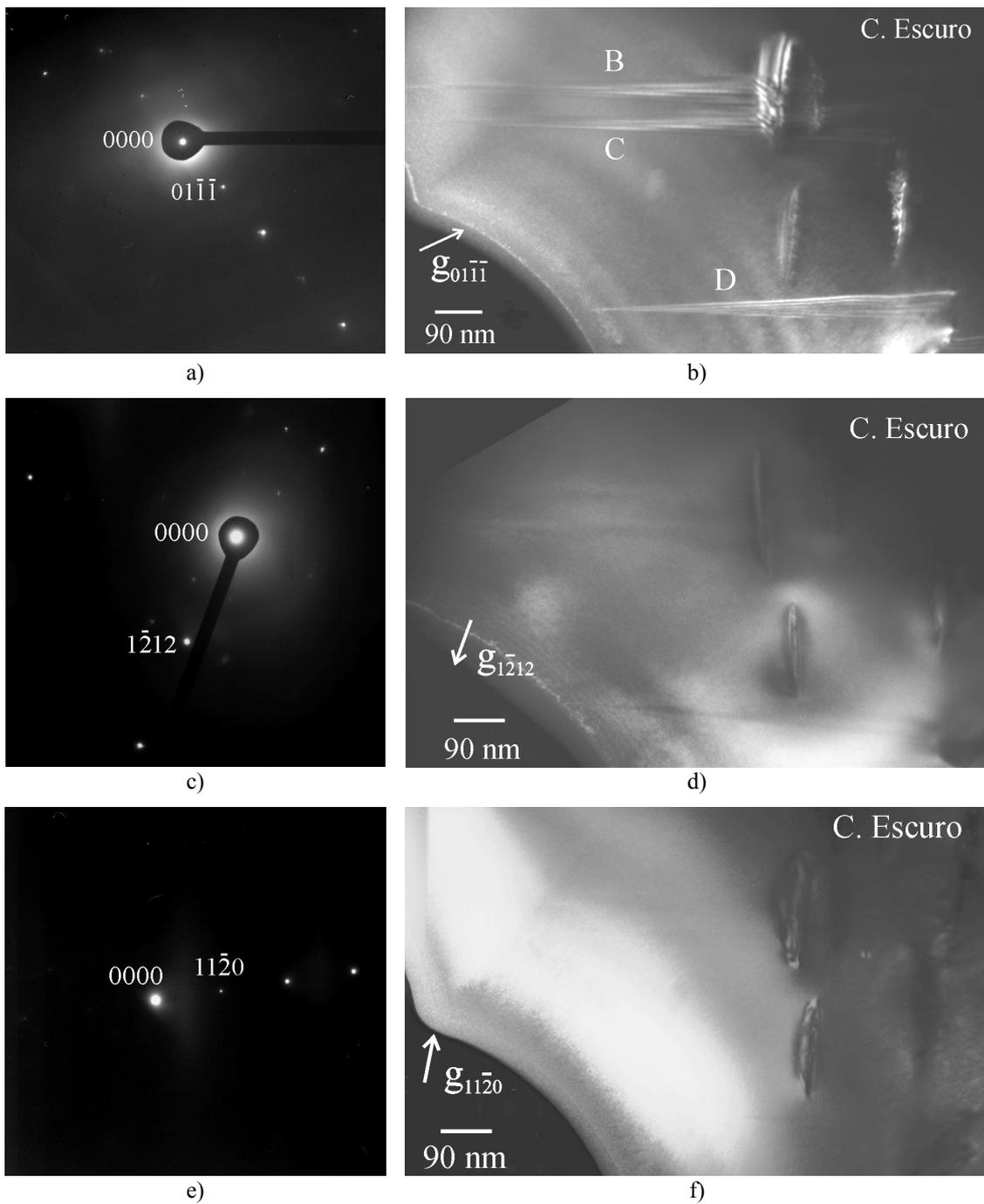


Figura V-11 – Estudo 2. Falhas B, C e D, todas identificadas como de super-rede com componente extrínseca. a) Padrão de difracção da condição de 2-feixes com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ ; b) Imagem de campo escuro com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ ; c) Padrão de difracção com  $g=1\bar{2}12$ ; d) Campo escuro com  $g=1\bar{2}12$ ; e) Padrão de difracção com  $g=11\bar{2}0$ ; f) Campo escuro com  $g=11\bar{2}0$ .

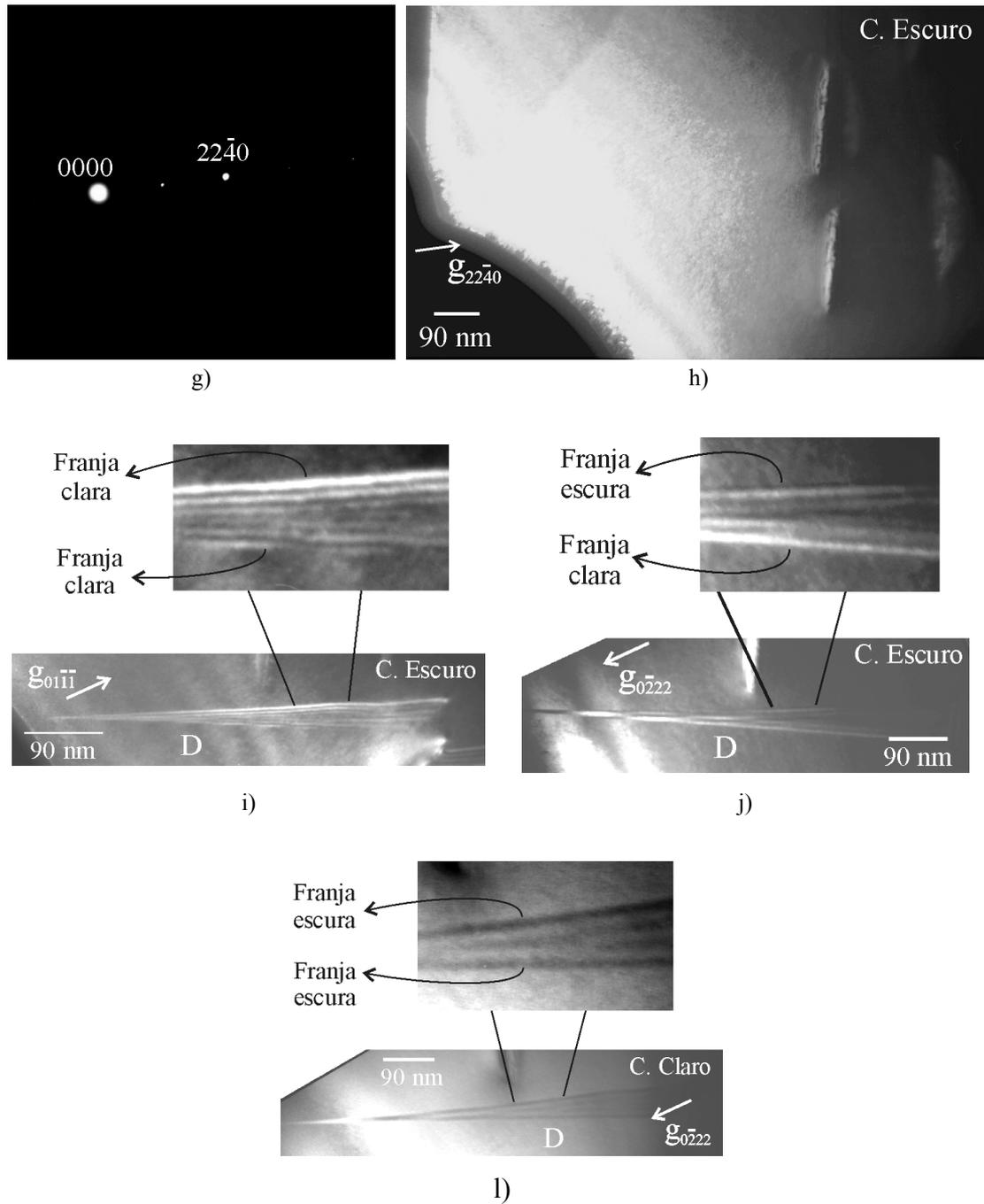


Figura V-11 (cont.) – Estudo 2. Falhas B, C e D, todas identificadas como de super-rede com componente extrínseca. g) Padrão de difração em condição de 2-feixes com  $g = 22\bar{4}0$ ; h) Campo escuro com  $g = 22\bar{4}0$ ; i) Campo escuro da falha D com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ ; j) Campo escuro da falha D com  $g=0\bar{2}22$ ; l) Campo claro da falha D com  $g=0\bar{2}22$ . A comparação das franjas exteriores entre i) e j) permite concluir que a falha D tem componentes intrínseca e extrínseca ( $\pi$ RF). A inclinação da falha obtém-se pela comparação das franjas entre as imagens j) e l) – a franja de entrada no cristal é a de baixo.

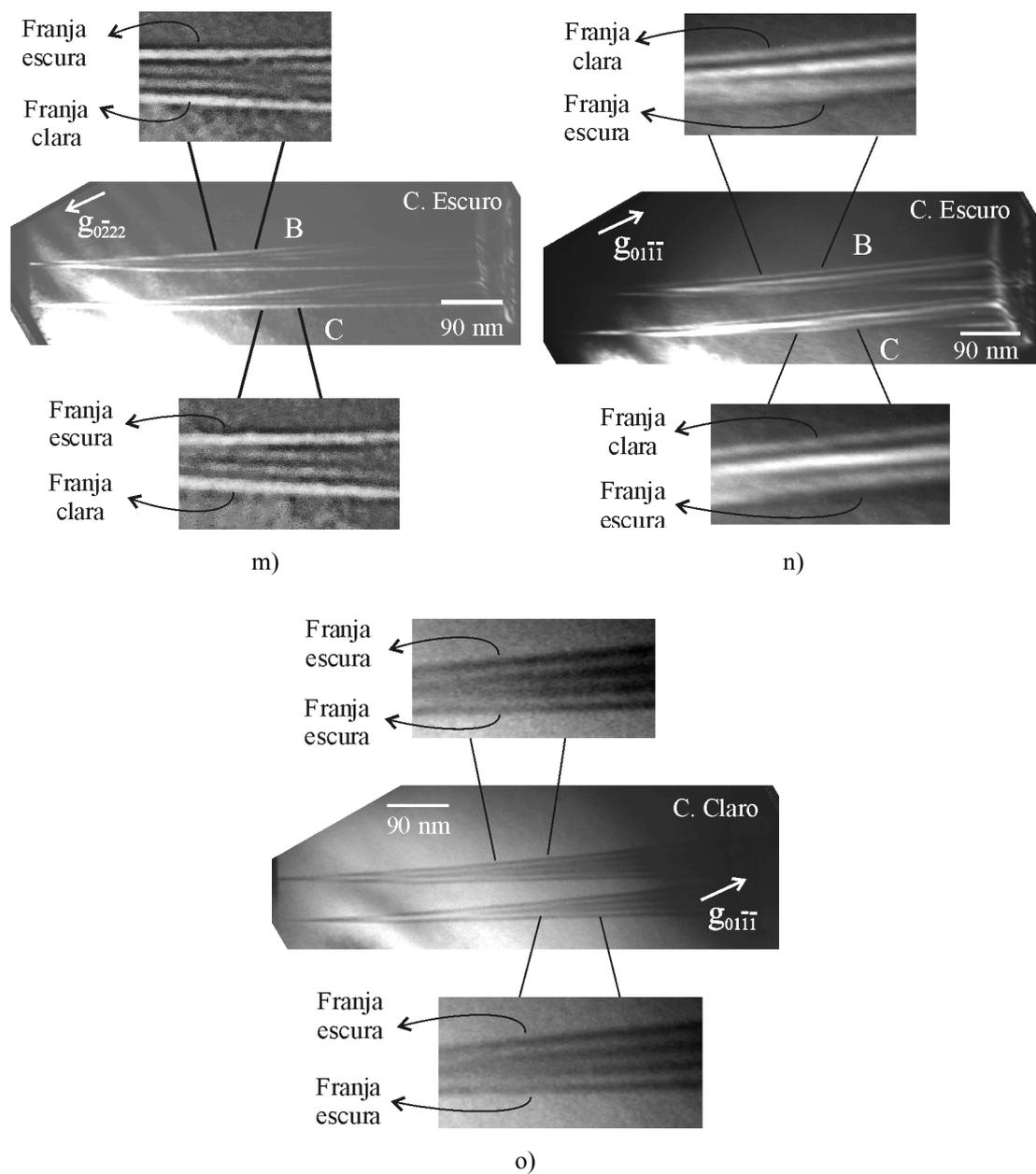


Figura V-11 (cont.) – Estudo 2. Falhas de super-rede B e C. m) Campo escuro com  $g=0\bar{2}22$ ; n) Campo escuro com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ ; o) Campo claro com  $g=0\bar{2}22$ . Pela comparação das franjas exteriores das falhas nas imagens m) e n) conclui-se que são ambas  $\pi$ RF, e comparando as franjas entre a imagem m) e a o) conclui-se ainda que a franja de entrada destas duas falhas na amostra é a franja de baixo.

## Estudo 2 – Simulação de imagem

Realizou-se a simulação das imagens para confirmar a identificação da natureza das falhas B, C e D (super-rede) e a determinação da sua componente extrínseca ( $\pi$ RF). Os dados necessários à utilização do programa conhecidos: o plano das falhas (basal), e a direcção normal à superfície do cristal em 1ª aproximação ( $\vec{F} = [\bar{1}31]$ ). Quanto à direcção de  $\vec{B}$ , uma vez que as condições de 2-feixes utilizadas foram as mesmas em todos os conjuntos ( $g = 01\bar{1}\bar{1}$  e  $g = 0\bar{2}22$ ), usou-se o vector determinado em 1ª aproximação no estudo 1, tendo-se efectuado pequenas correcções durante as simulações (Quadro V-2).

	Condições de 1ª aproximação	Condições refinadas
$\vec{F}$	$[\bar{1}31]$	$[\bar{1}41]$
$\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}$	$[\bar{3}9\ 50\ 50]$	$[\bar{1}4\ 24\ 22]$
$\vec{B}_{0\bar{2}22}$		$[\bar{1}4\ 24\ 23]$

Quadro V-2 – Vectores do estudo 2, em condições de 1ª aproximação e refinados ( $\vec{F}$ ,  $\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}$  e  $\vec{B}_{0\bar{2}22}$ ).

As imagens simuladas encontram-se na Figura V-12. Foi possível estimar a espessura do cristal na zona simulada, chegando-se a cerca de 101 nm.

Neste estudo verifica-se que apenas uma falha  $\pi$ RF reproduz as imagens experimentais, nomeadamente em dois aspectos:

- o tom das franjas exteriores da falha, que se invertem entre as imagens com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  e  $g = 0\bar{2}22$ ;
- o número de franjas claras visíveis para  $g = 0\bar{2}22$  - 4 que se transformam em 5 com o aumento da espessura, enquanto que para  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  se mantém em 3.

Note-se que, apesar de se ter utilizado a falha B para as simulações, os resultados obtidos aplicam-se às três (B, C e D), pois a diferença essencial entre elas é a espessura da zona do cristal onde se encontram. Logo, parece ter-se confirmado a identificação feita experimentalmente: as falhas são todas do tipo  $\pi$ RF.

Neste conjunto, para além dos factores apresentados no estudo 1 justificando as discrepâncias de contraste entre as imagens simuladas e as experimentais (absorção anómala, reflexões sistemáticas e variações da espessura), estas falhas podem também sofrer a influência dos defeitos em que estão bloqueadas.

É de realçar que nas simulações o tom das franjas exteriores nas imagens com  $g = 0\bar{2}22$  e  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  se mantém constante para a SISF, trocando para a  $\pi$ RF, o que está de acordo com a teoria para as imagens em campo escuro (capítulo III.4, p.33).

Estudou-se também a influência do parâmetro de desvio da condição de Bragg,  $w$ , tendo-se concluído que as imagens experimentais são melhor reproduzidas com  $w=0$ .

		Imagens simuladas				$t$ (nm)
		$\pi$ RF		SISF		
		$g=0\bar{2}22$	$g=01\bar{1}\bar{1}$	$g=0\bar{2}22$	$g=01\bar{1}\bar{1}$	
						80
						85
<b>Imagens experimentais</b>						89
$g=0\bar{2}22$	$g=01\bar{1}\bar{1}$					93
						97
						101
						105
						109

Resultado mais aproximado – $t=101$ nm			
$g = 0\bar{2}22$		$g = 01\bar{1}\bar{1}$	

Figura V-12 – Resultados da simulação do estudo 2. Verifica-se que apenas a falha  $\pi$ RF reproduz as imagens experimentais, tanto no que diz respeito ao tom das franjas exteriores como ao número de franjas claras visíveis.

### Estudo 3

Neste conjunto de resultados foram analisadas três falhas de empilhamento, E, F e G, onde aparentemente a F e a G estão ligadas entre si por uma deslocação. As falhas E e F também parecem estar associadas, embora a natureza da ligação aparente ser mais complexa. Podem também observar-se outros defeitos, não identificados, com campos de deformação detectáveis na imagem em campo escuro com  $g = 11\bar{2}0$  (Figura V-13c). Do mesmo modo que no estudo 1, verificou-se que a orientação do cristal é tal que a direcção normal à sua superfície é próxima de  $[\bar{3}43]$ .

Através da inclinação da amostra foi possível determinar que as falhas E e G estão no plano basal, e a falha F num plano prismático ou próximo.

As falhas E e G, visíveis para  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  (Figura V-13a) e invisíveis para  $g = 11\bar{2}0$  e  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  (Figura V-13c) e Figura V-13e)), são de super-rede com  $\vec{R}_i$  do tipo  $\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$ . Pela visibilidade da falha F para  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  e  $g = 11\bar{2}0$  (Figura V-13a) e Figura V-13c)) verifica-se (vide Quadro IV-5, p.61) que pode ser complexa ou APB sem componente segundo  $\bar{c}$ . Na imagem em condição de 2-feixes com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  (Figura V-13e)) a falha F é visível, mas não é possível dizer se o contraste observado é ou não residual. O padrão de difracção (Figura V-13d)) inclui numerosas reflexões para além das sistemáticas, pelo que não permite excluir a possibilidade de contraste residual. No entanto, o facto de as franjas exteriores da falha serem simétricas na condição de 2-feixes com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  (Figura V-13a)) sugere estar-se perante uma APB, já que uma falha complexa teria as franjas exteriores antissimétricas numa imagem de campo escuro (capítulo III.4). Assim, conclui-se que a falha F deve ser uma APB, com vector deslocamento do tipo  $\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$  ou  $\vec{R} = \frac{1}{2}[\bar{1}010]$ .

Através da comparação do tom das franjas exteriores em campo escuro e campo claro para  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  (Figura V-13a) e Figura V-13b)) pode concluir-se que a franja de entrada é a de baixo no caso da falha G. No caso da falha E a franja de entrada é a de baixo.

Quanto à natureza extrínseca destes defeitos não se tira qualquer conclusão pois não se obteve uma imagem em campo escuro com  $g = 0\bar{2}22$  de qualidade suficiente.

Tal como aconteceu no estudo 2, observa-se algum contraste residual da falha F para  $g = 22\bar{4}0$  (Figura V-13g)). Note-se que o padrão de difracção obtido com 2-feixes para  $g = 22\bar{4}0$  (Figura V-13f)) tem apenas visível a linha sistemática, pelo que a presença deste contraste não pode ser atribuível a reflexões extra.

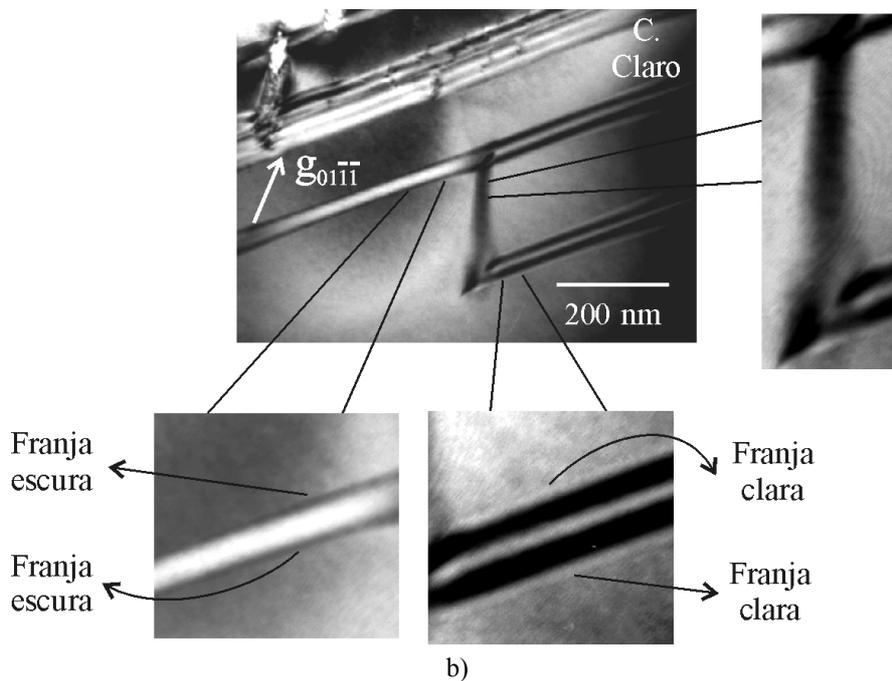
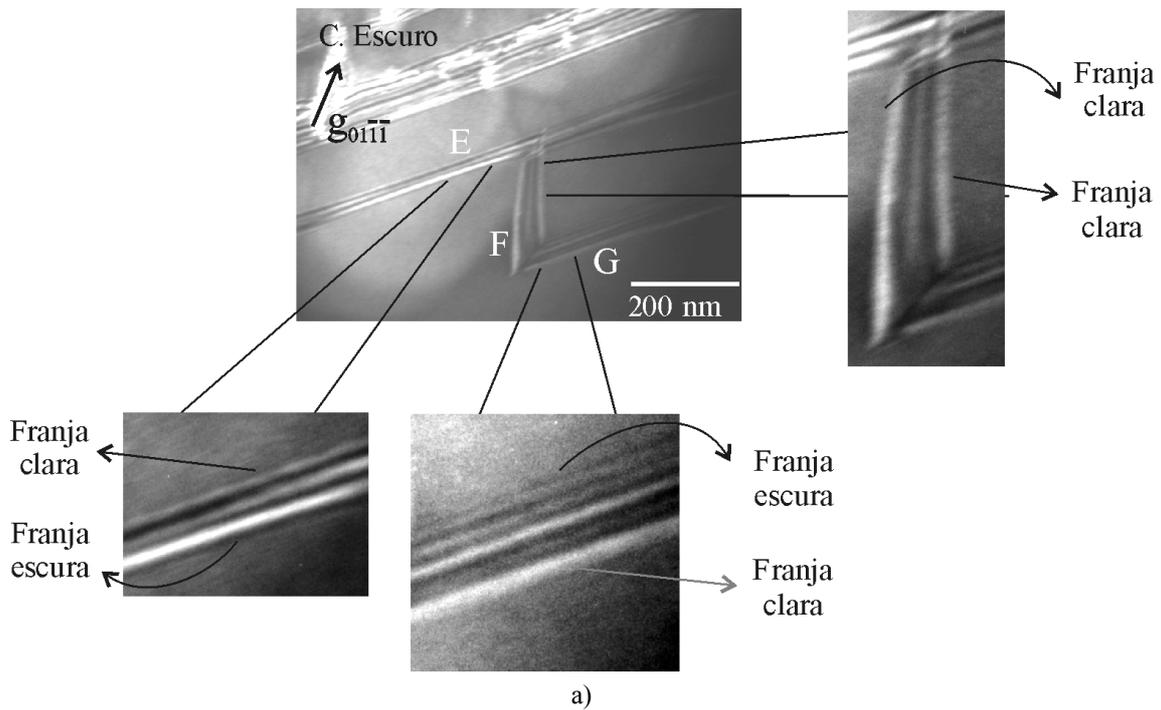
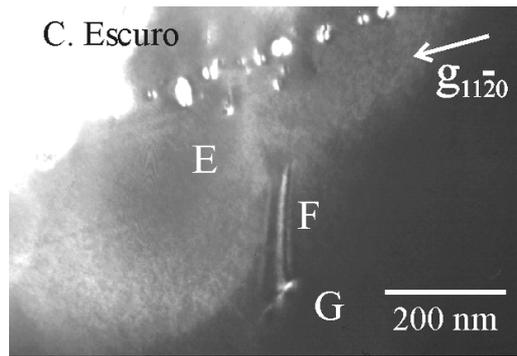
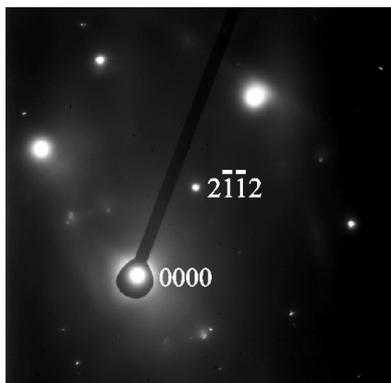


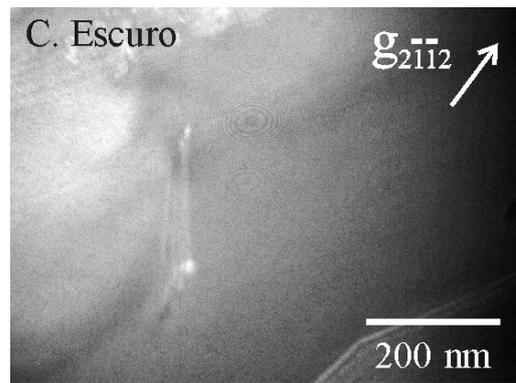
Figura V-13 – Estudo 3. Fotografias das falhas E, F e G. As falhas E e G são de super-rede e encontram-se no plano basal, enquanto que a falha F é uma APB e está num plano prismático ou próximo.  
 a) Campo escuro com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ ; b) Campo claro com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ .



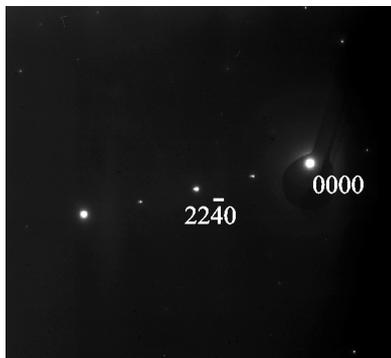
c)



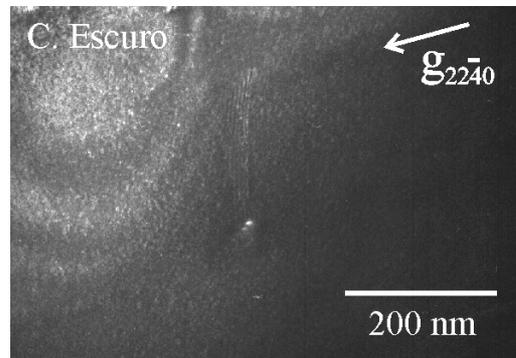
d)



e)



f)



g)

Figura V-13 (cont.) – Estudo 3. Fotografias das falhas E, F e G. As falhas E e G são de super-rede e encontram-se no plano basal, enquanto que a falha F é uma APB e está num plano prismático ou próximo.  
 c) Campo escuro com  $g=1\bar{1}\bar{2}0$ ; d) Padrão de difracção para  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$ ; f) Campo escuro com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$ ; f) Padrão de difracção para  $g = 2\bar{2}\bar{4}0$ ; g) Campo escuro com  $g = 2\bar{2}\bar{4}0$ .

### Estudo 3 – Simulação de imagem

Foram realizadas simulações de imagem com o intuito de verificar se a falha F poderia ter natureza complexa, sendo a simetria das suas franjas exteriores atribuível à configuração geométrica do defeito no cristal.

Começou-se por simular a falha de super-rede G, com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$ , para determinar a configuração geral do cristal nessa condição, isto é, os vectores  $\vec{B}$  e  $\vec{F}$ .

Os valores obtidos encontram-se no Quadro V-3:

	Condições de 1ª aproximação	Condições refinadas
$\vec{F}$	$[\bar{3}43]$	$[\bar{1}7\ 20\ 24]$
$\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}$	$[\bar{3}9\ 50\ 50]$	$[\bar{1}5\ 24\ 20]$

Quadro V-3 – Vectores do estudo 3, em condições de 1ª aproximação e refinados ( $\vec{F}$  e  $\vec{B}_{01\bar{1}\bar{1}}$ ).

As imagens simuladas encontram-se na Figura V-14. Quanto à natureza intrínseca/extrínseca da falha de super-rede G, não é possível tirar qualquer conclusão apenas com a simulação da imagem com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$ , pois o contraste associado à  $\pi$ RF e SISF simuladas é idêntico. No entanto, foi possível estimar que a espessura do cristal se deve encontrar próxima de 105 nm.

Verifica-se que não é possível reproduzir as franjas da falha F, quer considerando-a complexa apenas com componente intrínseca (CISF), quer também com componente extrínseca (CIESF) (Figura V-14), apesar de se ter variado a geometria, ou seja,  $t$ ,  $\vec{B}$  e  $\vec{F}$ . Logo, a simulação desta falha corrobora a hipótese de se tratar de uma APB.

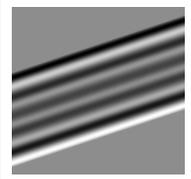
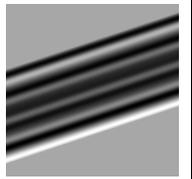
Imagem experimental	Imagens simuladas para $g = 01\bar{1}\bar{1}$		
	$\pi$ RF	SISF	$t$ (nm)
			105

Figura V-14 – Resultados da simulação do estudo 3. Estas imagens permitem estimar a espessura do cristal. Não é possível tirar qualquer conclusão acerca da componente extrínseca destas falhas de super-rede.

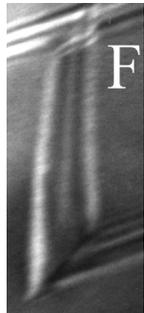
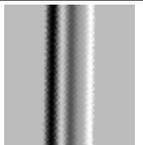
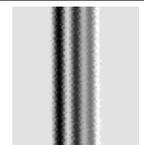
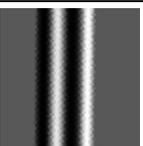
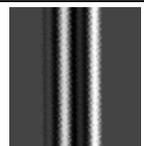
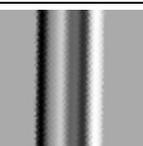
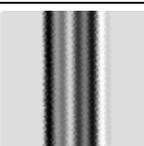
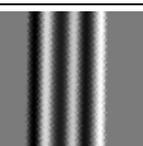
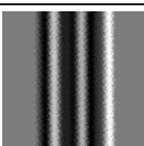
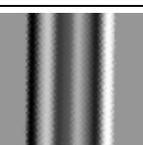
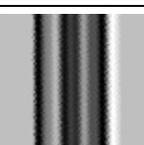
Imagem experimental	Imagens simuladas para $g = 01\bar{1}\bar{1}$		
	CISF	CIESF	$t$ (nm)
			35
			44
			53
			63
			75

Figura V-14 (cont.) – Resultados da simulação do estudo 3. Variou-se a espessura do cristal, não se tendo encontrado nenhum valor para o qual se reproduza a falha F, nem com uma CISF nem com uma CIESF.

#### Estudo 4

O quarto conjunto de resultados inclui duas falhas, H e I. Neste estudo não foi possível determinar a direcção normal ao cristal, por esta não se encontrar próxima de qualquer eixo de zona de baixos índices.

Através de experiências de inclinação da amostra, verificou-se que a falha H se encontra num plano piramidal, enquanto que a falha I se encontra próxima do plano basal.

Tendo em conta a visibilidade da falha I em condição de 2-feixes para  $g = 0\bar{2}22$  e  $g = 11\bar{2}0$  (Figura V-15a) e Figura V-15c)), esta pode ser identificada como complexa (Quadro IV-5, p.61), sendo a componente intrínseca do seu vector deslocamento dada por um vector do tipo  $\vec{R}_i = \frac{1}{6}[01\bar{1}0]$ . Quanto à falha H, visível para  $g = 0\bar{2}22$  (Figura V-15a)) e invisível para  $g = 11\bar{2}0$  e  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  (Figura V-15c) e Figura V-15e)), é uma falha de super-rede com  $\vec{R}_i$  do tipo  $\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$ .

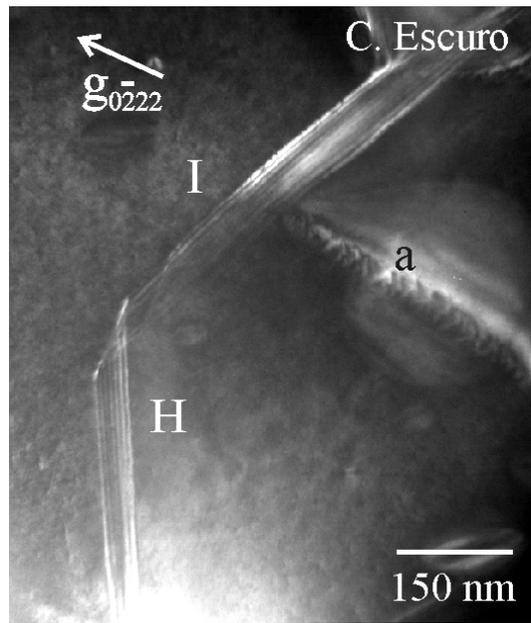
Na condição  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  (Figura V-15e)) as duas falhas são invisíveis, observando-se apenas contraste residual associado à falha I. Analisando o padrão de difracção, verifica-se que a condição usada não é exactamente de 2-feixes (com linha sistemática), pois existem reflexões não sistemáticas, intensas e indesejadas, que na prática se revelaram impossíveis de remover através da inclinação da amostra. Estas reflexões interferem com a formação da imagem, alterando as condições previstas teoricamente. No entanto, uma vez que o contraste observado aparenta ser residual, a condição foi considerada de invisibilidade também para a falha I.

De acordo com o Quadro IV-5 (p.61) todas as falhas deveriam ser invisíveis para a condição de 2-feixes com  $g = 22\bar{4}0$  (Figura V-15g)). No entanto, também aqui se observa contraste residual da falha I, cuja origem talvez não se encontre em reflexões indesejadas, pois as que estão presentes no padrão de difracção são muito menos intensas que a reflexão utilizada para formar a imagem,  $g = 22\bar{4}0$ .

A partir da Figura V-15a) foi possível distinguir o tom das franjas exteriores da falha H, mas não da falha I, já que estas se apresentam demasiado irregulares e com pouco contraste. As franjas exteriores da falha H têm tons opostos, tal como seria de esperar. A distorção das franjas da falha I deve-se provavelmente à presença de um defeito não identificado à sua direita (zona a na Figura V-15a)), cujo campo de deformação afectará a falha. Este defeito poderá ser uma deslocação em anel ou um precipitado de uma outra fase (por exemplo,  $\alpha\text{Co}$ ).

Para determinar se estas duas falhas têm ou não componente extrínseca seria necessária uma fotografia em campo escuro com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$ , para comparar com a de campo escuro com  $g = 0\bar{2}22$ , que não foi possível obter em boas condições.

Note-se que as duas falhas se encontram aparentemente bloqueadas uma na outra.

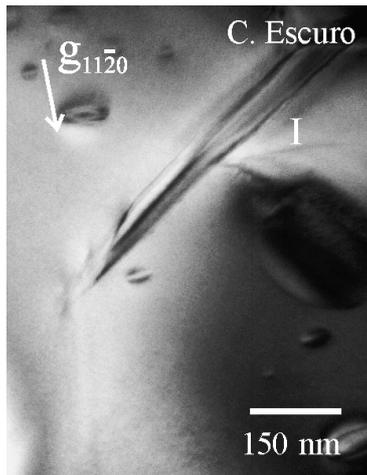


a)

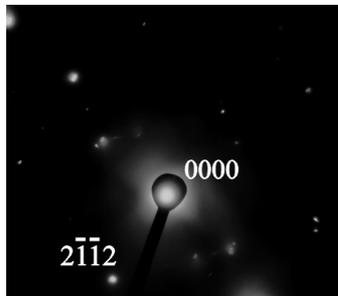


b)

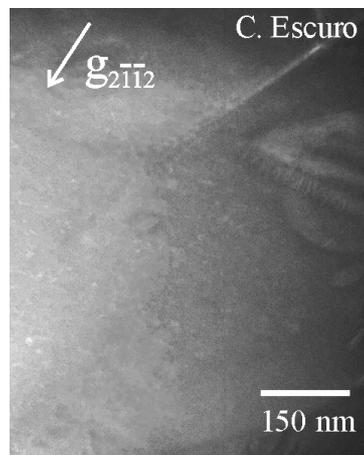
Figura V-15 – Estudo 4. Fotografias das falhas de super-rede H e complexa I. A falha H encontra-se num plano piramidal, enquanto que a falha I se encontra no plano basal. a) Campo escuro com  $g=0\bar{2}22$ ; b) Campo claro com  $g=0\bar{2}22$ .



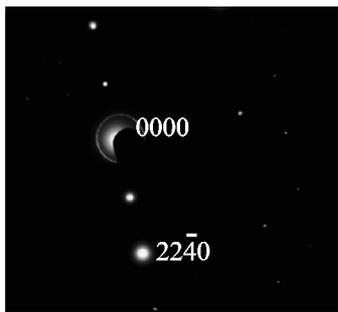
c)



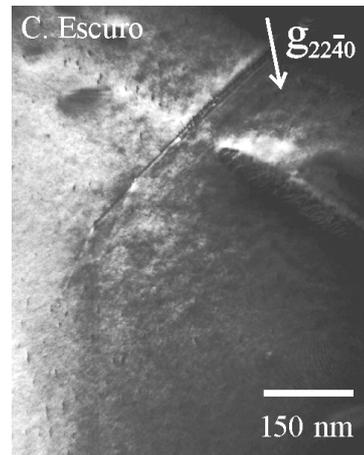
d)



e)



f)



g)

Figura V-15 (cont.) – Estudo 4. Fotografias das falhas de super-rede H e complexa I. c) Campo escuro com  $g=1\bar{1}\bar{2}0$ ; d) Padrão de difracção da condição de 2-feixes com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$ ; e) Campo escuro com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$ ; f) Padrão de difracção para  $g = 22\bar{4}0$ ; g) Campo escuro com  $g = 22\bar{4}0$ . É visível contraste residual da falha I tanto na condição  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  como  $g = 22\bar{4}0$ .

## Estudo 5

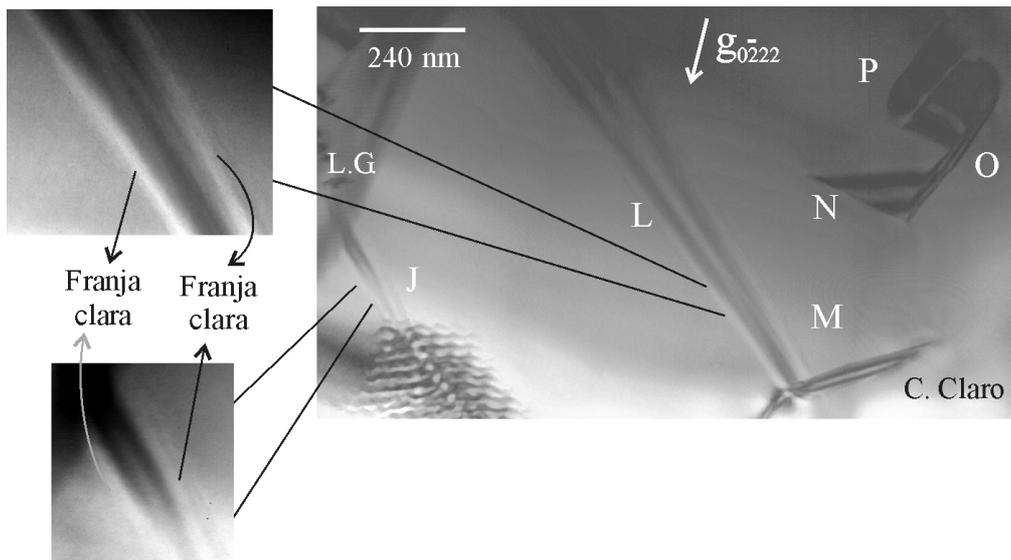
No quinto conjunto de resultados são visíveis sete falhas: J, L, M, N, O, P e Q. A normal às faces do cristal encontra-se a cerca de  $1,5^\circ$  da direcção  $[\bar{1}2\bar{1}6]$ .

Por inclinação da amostra verificou-se que as falhas J e L se encontram no plano basal, a falha M num plano prismático, enquanto as restantes se encontram em planos piramidais.

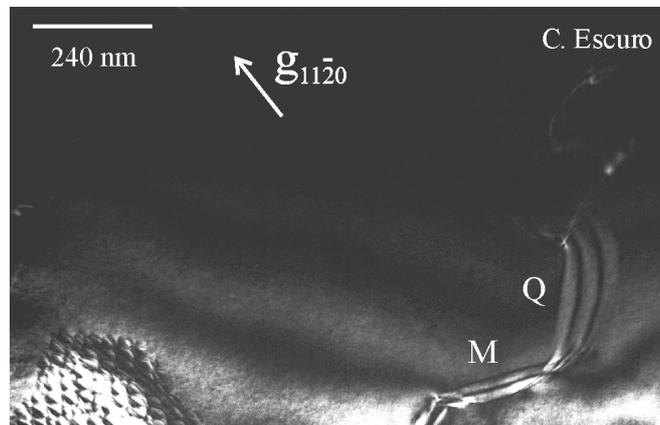
As falhas J e L são visíveis com  $g = 0\bar{2}22$  (Figura V-16e)), e invisíveis com  $g = 11\bar{2}0$  e  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  (Figura V-16b) e Figura V-16c)), tendo sido identificadas como de super-rede, com vector deslocamento do tipo  $\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$ . A falha M, visível para  $g = 11\bar{2}0$  e  $g = 0\bar{2}22$  (Figura V-16b) e Figura V-16e)), foi identificada como complexa, sendo  $\vec{R}_i$  do tipo  $\vec{R}_i = \frac{1}{6}[\bar{1}100]$  (vide Quadro IV-5, p.61). Por fim, os defeitos N, O, P e Q são fronteiras de antifase (APB), sendo o vector deslocamento associado a N, O e P do tipo  $\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$ , enquanto que o vector associado à APB Q é do tipo  $\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{1}1\bar{2}\bar{3}]$ .

Para a condição  $g = 22\bar{4}0$  (Figura V-16f)) é visível algum contraste residual da APB Q, assim como as deslocações que limitam a falha complexa M e as APB N, O e P. Por outro lado, para  $g = 11\bar{2}0$  e  $g = 0\bar{2}22$  (Figura V-16b) e Figura V-16e)) as APB N, O e P também apresentam contraste residual.

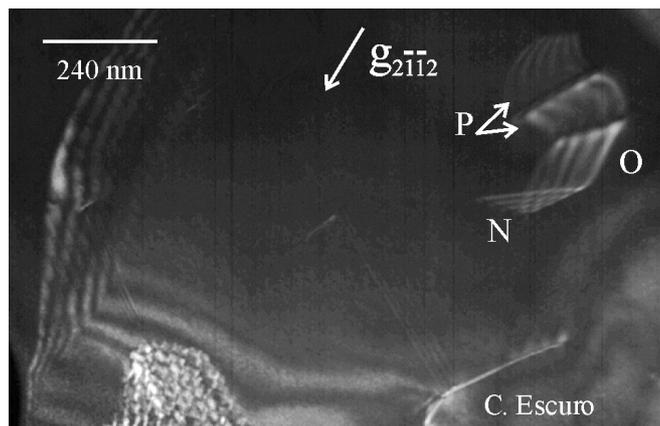
Mais uma vez se observa que as falhas se encontram bloqueadas. A falha J está bloqueada por limites de grão, e as restantes estão bloqueadas também em limites de grão e entre si.



a)

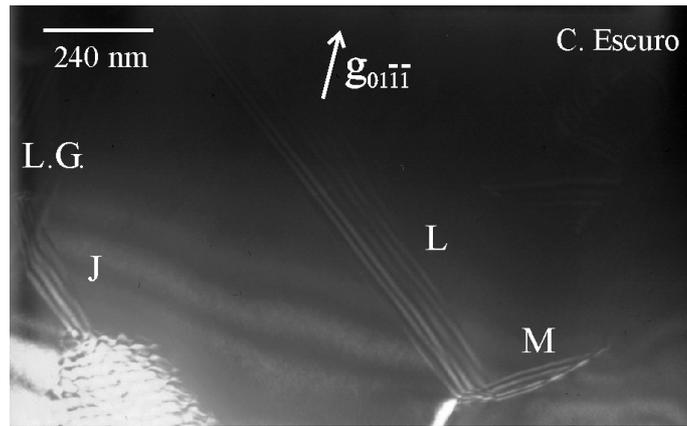


b)

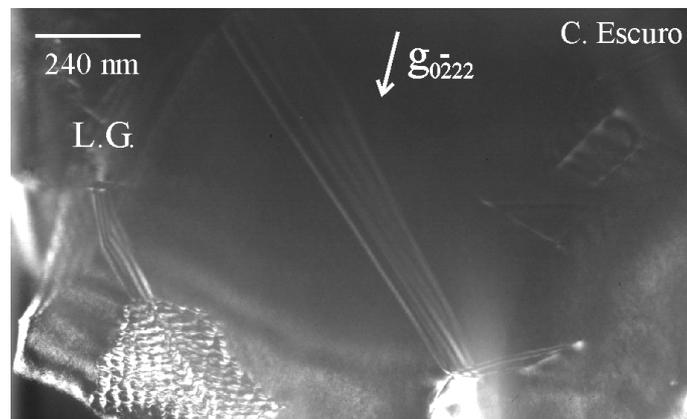


c)

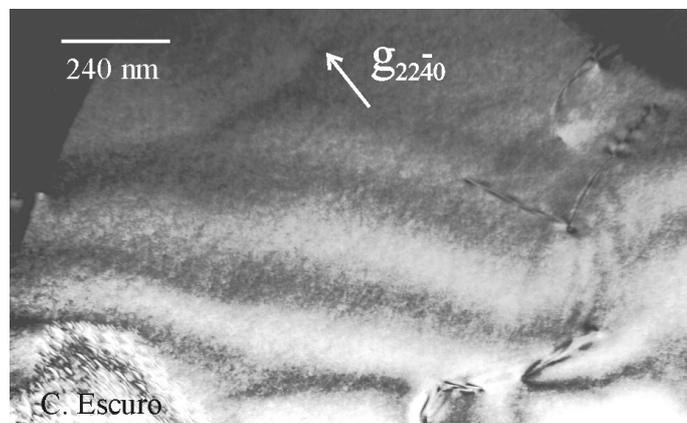
Figura V-16 – Estudo 5. Fotografias das falhas de super-rede J e L, da falha complexa M, das APB N, O, P e Q. As falhas de super-rede estão no plano basal, a complexa num plano prismático e as APB em planos piramidais. a) Campo claro com  $g=0\bar{2}22$ ; b) Campo escuro com  $g=11\bar{2}0$ . É visível contraste residual das APB N, O e P; c) Campo escuro com  $g=2\bar{1}\bar{1}2$ .



d)



e)



f)

Figura V-16 (cont.) – Estudo 5. d) Campo escuro com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  ; e) Campo escuro com  $g = 0\bar{2}22$  . É visível contraste residual das APB N, O e P; f) Campo escuro com  $g = 22\bar{4}0$  , onde é visível contraste residual da APB Q. São visíveis algumas deslocações limites das APB e da falha complexa M.

## Estudo 6

Neste conjunto são visíveis duas falhas, R e S. Também aqui não foi possível determinar a direcção normal à superfície do cristal.

Em relação ao plano das falhas, a R deve encontrar-se no plano basal, e a S num plano piramidal próximo de  $(\bar{1}103)$ .

De acordo com as condições de visibilidade/invisibilidade, uma vez que a falha S é visível para  $g = 0\bar{2}22$  e  $g = 11\bar{2}0$  (Figura V-17a) e Figura V-17e)), foi identificada como complexa, sendo  $\vec{R}_i$  do tipo  $\vec{R}_i = \frac{1}{6}[\bar{1}100]$  (vide Quadro IV-5, p.61). Quanto à falha R, visível para  $g = 0\bar{2}22$  (Figura V-17a)), e invisível com  $g = 11\bar{2}0$  e  $g = 1\bar{2}12$  (Figura V-17e) e Figura V-17d)), foi identificada como de super-rede, com vector deslocamento do tipo  $\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$ .

Pela análise das imagens de campo escuro e campo claro para  $g = 0\bar{2}22$  (Figura V-17a) e Figura V-17b)), pode concluir-se que a franja de entrada da falha R é da direita, enquanto que a da falha S é a franja da esquerda.

Quanto à natureza intrínseca/extrínseca das duas falhas não é possível tirar qualquer conclusão pois não se obteve uma imagem na condição  $g = 01\bar{1}\bar{1}$ .

## Estudo 7

Neste cristal são visíveis duas falhas, T e U. Por inclinação da amostra determinou-se que a normal à superfície está a  $4,9^\circ$  da direcção  $[\bar{1}2\bar{1}3]$  e que as duas falhas se encontram num plano piramidal próximo de  $(\bar{3}304)$ .

Pela invisibilidade nas condições  $g = 0\bar{2}22$ ,  $g = 11\bar{2}0$ , e  $g = 1\bar{2}12$  (Figura V-18b), Figura V-18e) e Figura V-18c)) conclui-se que a falha U é puramente extrínseca, ou seja, é uma ESF (SESF ou CESF), com  $\vec{R} = \frac{1}{2}[0001]$  (vide Quadro IV-5, p.61). Quanto à falha T, sendo visível com  $g = 0\bar{2}22$  e  $g = 11\bar{2}0$  (Figura V-18b) e Figura V-18e)), é identificada como complexa, cuja componente intrínseca do vector deslocamento é do tipo  $\vec{R}_i = \frac{1}{6}[\bar{1}100]$ .

Neste caso não foi possível determinar a inclinação da falha por não ter sido possível obter boas imagens em campo claro, nem a existência ou não de componente extrínseca da falha complexa por faltar a condição  $g = 01\bar{1}\bar{1}$ .

É visível contraste residual da falha T com  $g = 22\bar{4}0$  (Figura V-18d)), e da ESF U com  $g = 1\bar{2}12$  (Figura V-18c)).

Estas duas falhas terminam no final da amostra e estão ligadas por uma deslocação.

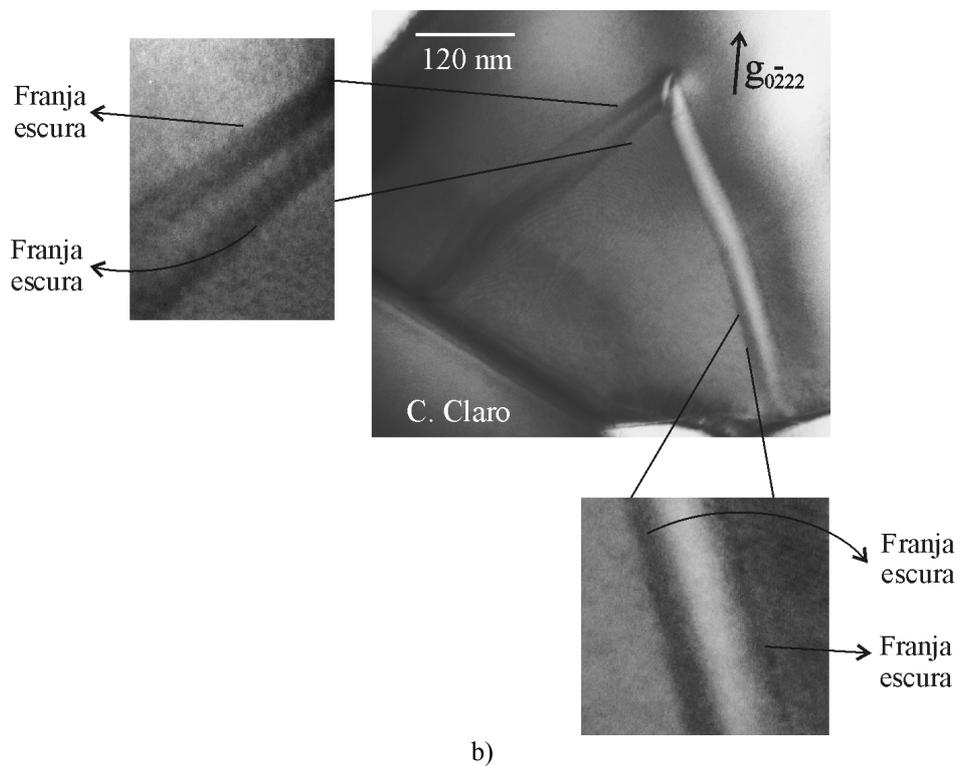
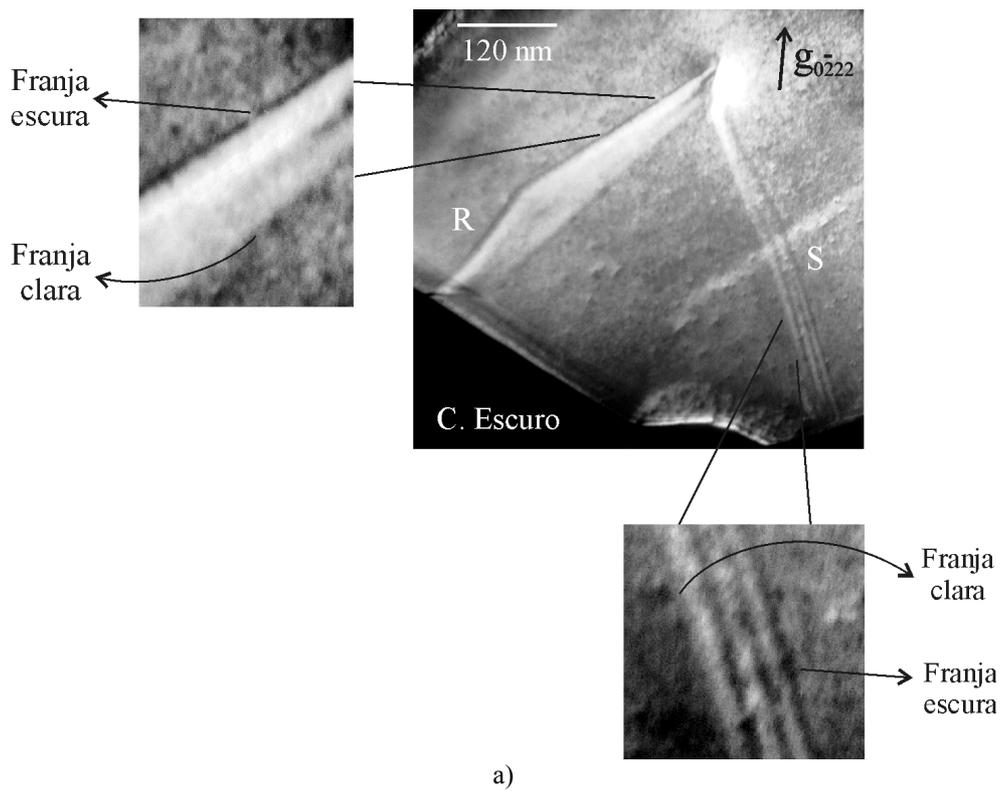
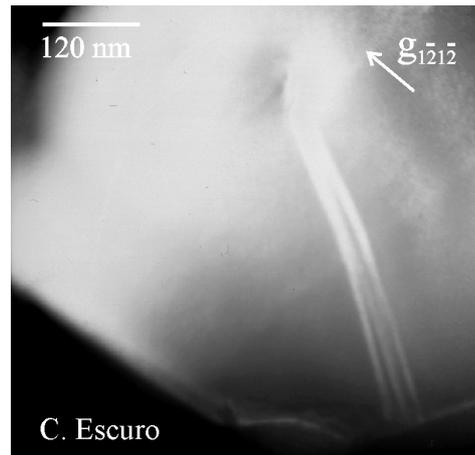


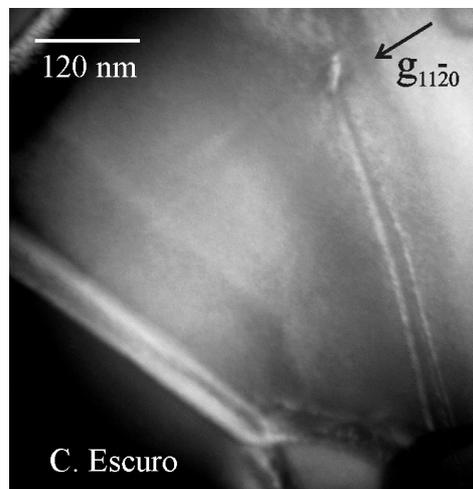
Figura V-17 – Estudo 6. Fotografias da falha de super-rede R e da falha complexa S. A falha R encontra-se no plano basal e a complexa num plano piramidal próximo de  $(\bar{1}103)$ . a) Campo escuro com  $g=0\bar{2}22$ ; b) Campo claro com  $g=0\bar{2}22$ .



c)



d)



e)

Figura V-17 (cont.) – Estudo 6. Fotografias da falha de super-rede R e da falha complexa S. c) Padrão de difracção da condição de 2-feixes para  $g=1\bar{2}1\bar{2}$ ; d) Campo escuro com  $g=1\bar{2}1\bar{2}$ ; e) Campo escuro com  $g=11\bar{2}0$ .

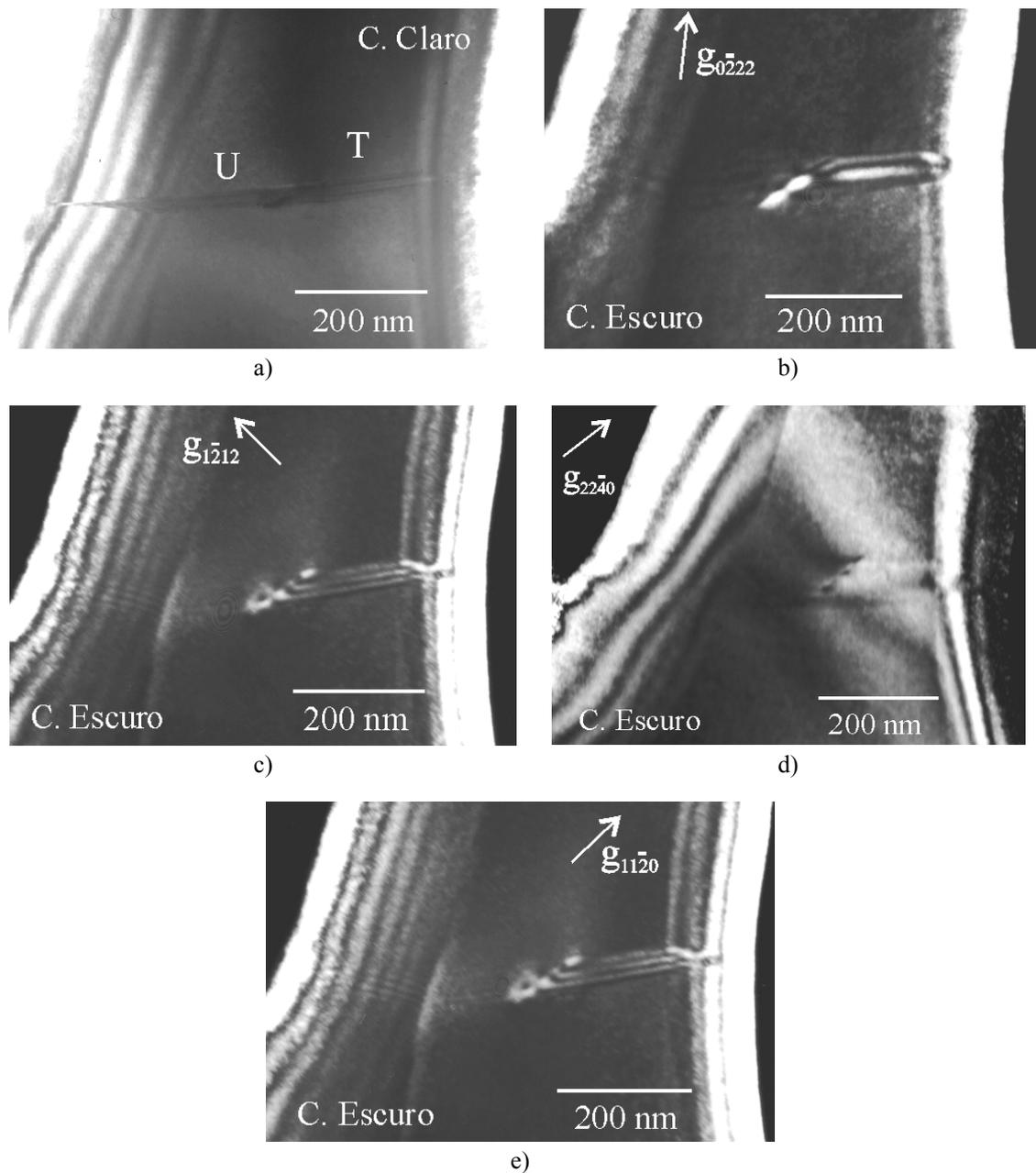


Figura V-17 – Estudo 7. Fotografias da ESF U e da falha complexa T, ambas num plano piramidal próximo de  $[\bar{3}304]$ . a) Campo claro, no pólo  $[\bar{1}102]$ ; b) Campo escuro com  $g = 0\bar{2}22$ ; c) Campo escuro com  $g = 1\bar{2}12$ , onde se observa contraste residual da falha U; d) Campo escuro com  $g = 2\bar{2}\bar{4}0$ , onde é visível contraste residual da falha complexa T; e) Campo escuro com  $g = 1\bar{1}\bar{2}0$ .

No Quadro V-4 apresenta-se um resumo dos resultados apresentados neste capítulo.

Estudo	Falha	$\vec{R}_i$	$\vec{R}_{total}$	Natureza	Plano	Notas
1	A	$\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$	$\vec{R} = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$	Super-rede-SISF	Basal	Entre limite de grão e superfície do cristal
2	B,C,D	$\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$	$\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{2}203]$	Super-rede- $\pi$ RF	Basal	Bloqueadas entre a superfície do cristal e outros defeitos
3	E, G	$\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$	—	Super-rede	Basal	F e G ligadas por uma deslocação
	F	—	$\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$ ou $\vec{R} = \frac{1}{2}[\bar{1}010]$	APB	Prismático ou próximo	
4	H	$\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$	—	Super-rede	Piramidal	Ligadas entre si
	I	$\vec{R}_i = \frac{1}{6}[\bar{1}100]$	—	Complexa	Próximo do basal	
5	J, L	$\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$	—	Super-rede	Basal	J bloqueada por limites de grão. L ligada a M, M ligada a Q, Q ligada a N, tudo por deslocações.
	M	$\vec{R}_i = \frac{1}{6}[\bar{1}100]$	—	Complexa	Prismático	
	N,O,P	—	$\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{1}1\bar{2}3]$	APB	Piramidal	
	Q	—	$\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$	APB	Piramidal	
6	R	$\vec{R}_i = \frac{1}{3}[\bar{1}100]$	—	Super-rede	Basal	Ligadas entre si por uma deslocação
	S	$\vec{R}_i = \frac{1}{6}[\bar{1}100]$	—	Complexa	Piramidal próximo de $(\bar{1}103)$	
7	T	$\vec{R}_i = \frac{1}{6}[\bar{1}100]$	—	Complexa	Piramidal próximo de $(\bar{3}304)$	Ligadas entre si por uma deslocação
	U	—	$\vec{R} = \frac{1}{2}[0001]$	SESF ou CESF		

Quadro V-4 – Resumo dos resultados.

## VI. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

### VI.1. Identificação das falhas

A principal dificuldade deste trabalho consistiu na obtenção experimental das imagens nas várias condições, de forma a permitir uma identificação completa dos defeitos observados. De facto, os resultados apresentados estiveram sujeitos a limitações experimentais, e nem sempre foi possível obter toda a informação necessária sobre cada defeito, nomeadamente, a determinação da componente intrínseca a partir de condições de visibilidade/invisibilidade, do carácter intrínseco/extrínseco através de uma análise fundamentada no tom das franjas exteriores e do plano onde se encontra a partir de experiências de inclinação. Uma das limitações prendeu-se com a necessariamente demorada análise feita em cada local, tornando-o demasiado contaminado para permitir observações ainda mais prolongadas (mesmo com a utilização de um *cold finger* de azoto líquido para minimizar a contaminação).

De acordo com os resultados apresentados no capítulo V.2 foram caracterizados 20 defeitos planares, dos quais 10 foram identificados como falhas de super-rede, 4 como falhas complexas, 5 como defeitos de ordem puros e 1 como ESF (SESF ou CESF). Entre as falhas de super-rede, 3 foram identificadas como  $\pi$ RF (intrínseca/extrínseca) e 1 como SISF (intrínseca). No que diz respeito à falhas complexas, tal análise não foi possível em nenhum dos defeitos. Quanto à falha que tem apenas componente extrínseca, ESF, a microscopia electrónica de transmissão convencional não permite distinguir se se trata de uma falha de super-rede (SESF) ou complexa (CESF) (ponto c) do capítulo IV.2.2).

Constatou-se que as falhas de super-rede parecem ter preferência pelo plano basal, apesar de a falha de super-rede H se encontrar num plano piramidal. De facto, verificou-se que, num mesmo grão, existe uma tendência para que as falhas de super-rede ocupem o mesmo plano cristalográfico, como se vê pelas falhas E e G (Figura V-13a)), J e L (Figura V-16a)) e B, C e D (Figura V-11b)).

Os defeitos de ordem puros foram observados em superfícies não planares (P, Q e F, sendo que estas duas últimas não têm componente segundo  $\bar{c}$ ) e em planos piramidais (N e O, ambas com componente segundo  $\bar{c}$ ). É conhecido que as APB podem ser planares ou curvas. Se a energia do defeito for isotrópica, ele tenderá a assumir uma forma curva, por não existir qualquer orientação preferencial para o plano do defeito. Mas, se a energia da APB for anisotrópica então terá tendência a formar-se em determinados planos. Assim, é provável que as APB sem componente segundo  $\bar{c}$  (F e

Q) tenham uma distribuição de energia mais isotrópica, e, conseqüentemente, um aspecto mais curvo, do que as que têm essa componente (N e O). No entanto, a P tem componente segundo  $\vec{c}$  embora não seja planar, parecendo contrariar a sugestão feita acerca das distribuição de energia das APB.

Também as falhas complexas não aparentam ter preferência absoluta por planos, pois foram observadas tanto no plano basal como em planos piramidais. Até à data, muito poucas falhas de empilhamento complexas têm sido observadas em compostos ordenados, o que se deve provavelmente à sua elevada energia. Em particular, e tanto quanto é do nosso conhecimento, em materiais de estrutura  $D0_{19}$  a observação deste tipo de defeitos foi referenciada apenas uma vez, no composto  $Fe_3Ga$  [44]. A presença de falhas complexas nas amostras analisadas no decurso deste trabalho, apesar do tratamento térmico de recozimento a que o material foi submetido, parece dever-se ao facto de terem sido sempre encontradas em configurações bloqueadas, em que a falha termina numa direcção onde se encontra um outro defeito. Este tipo de configuração impede o escorregamento posterior de planos atômicos que possam repor a estrutura do cristal perfeito. Aliás, todos os defeitos observados ao longo deste trabalho, falhas de super-rede, complexas ou APB, foram encontrados em configurações bloqueadas, quer noutras falhas, quer em limites de grão ou noutros defeitos não identificados.

## VI.2. Simulação de imagem

A simulação de imagem revelou-se útil na confirmação da identificação das falhas efectuada com base nas imagens experimentais, nomeadamente na determinação da sua componente extrínseca. A principal limitação da utilização deste tipo de programas prende-se com a quantidade de informação que é necessário obter experimentalmente para que se possam obter resultados fiáveis. Na prática, nem sempre é possível determinar com precisão o plano em que uma falha se encontra, ou, ainda mais frequentemente, a direcção normal à superfície do cristal. Noutros casos, a presença de outros defeitos, não identificados, influencia as imagens experimentais, não sendo passíveis de ser introduzidos nas simulações.

Nos casos em que foram realizadas simulações de imagem, são visíveis diferenças de contraste significativas entre as franjas das imagens obtidas experimentalmente e simuladas. Estas diferenças devem-se à conjugação de factores como a existência de absorção uniforme ( $\xi_g$ ) e anómala ( $\xi'_g$ ), a presença de reflexões sistemáticas e não sistemáticas e variações da espessura do cristal na zona da falha. Por outro lado, os valores de  $\xi_g$  e  $\xi'_g$  utilizados pelo programa de simulação resultam de cálculos teóricos

[85], que nem sempre representam a situação experimental porque não é incluído o efeito de reflexões sistemáticas e não sistemáticas. A presença de reflexões sistemáticas é mais importante no caso de cristais de elevado número atômico, como é o caso do  $\text{Co}_3\text{W}$ , pois tornam-se mais intensas e difíceis de eliminar [85]. A presença de reflexões não sistemáticas é ainda mais crítica na alteração do contraste das franjas. Ambas podem provocar a diminuição da intensidade global da imagem, e levar à irregularidade das franjas interiores. Por fim, também a variação da espessura do cristal introduz alterações nas franjas não passíveis de simulação com o programa utilizado. Neste trabalho verificou-se, no entanto, que apesar de as simulações resultarem em imagens onde as variações de contraste são apenas aproximadas às presentes nas imagens experimentais, conhecendo a configuração geral do defeito é possível reproduzir o número de franjas presentes (vide Estudo 1) e consolidar as interpretações efectuadas a partir dos resultados experimentais.

### **VI.3. Contraste residual**

Em algumas das fotografias onde o defeito em estudo seria supostamente invisível, observa-se algum contraste residual. Este tipo de contraste não é suficiente para classificar o defeito como visível, mas está presente na imagem. A sua origem é um factor relevante, já que pode resultar das características da falha, das condições de difracção ou de uma combinação de ambas.

Foi detectado contraste residual em imagens dos vários tipos de falha: super-rede, complexas e defeitos de ordem puros. A presença das reflexões da linha sistemática poderiam implicar a existência deste contraste, pois a condição de 2-feixes não é atingida na perfeição. No entanto, estudos de Humphreys *et al* [88] e de Couderc *et al* [89] mostraram que embora as interacções dinâmicas entre reflexões sistemáticas possam ser responsáveis por irregularidades nas franjas interiores, não influenciam o tom das franjas exteriores nem a condição geral de visibilidade/invisibilidade. Ainda assim verifica-se sempre uma diminuição da intensidade total da imagem. A forma precisa do perfil das franjas depende do modo como  $\xi_g / \xi'_g$  varia com  $g$ . Como o valor de  $\xi_g / \xi'_g$  aumenta com  $|\vec{g}|$  [88], os feixes de ordem mais alta tornam-se menos intensos devido à absorção, sugerindo que a influência das reflexões sistemáticas de ordem mais alta será sempre menor.

#### **Falhas de super-rede**

No caso das falhas de super-rede, é visível contraste residual nas falhas B, C e D, com  $g = 1\bar{2}12$  (Figura V-11d)). No entanto, neste caso o padrão de difracção da condição de

2-feixes (Figura V-11c)) tem, para além das reflexões da linha sistemática, outras reflexões não desejadas, que provavelmente serão responsáveis pelo contraste residual observado. Aliás, as condições de 2-feixes com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  e com  $g = 1\bar{2}12$  revelaram-se sempre impossíveis de atingir apenas com a linha sistemática (condição experimental desejada, como se viu no capítulo III.4), pois nunca foi possível eliminar totalmente as restantes reflexões por inclinação das amostras. Por estas razões, o contraste residual foi atribuído às condições experimentais nas imagens com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  e com  $g = 1\bar{2}12$ .

### **Falhas complexas**

No caso das falhas complexas também se detectou contraste residual em condições nas quais se esperava que os defeitos fossem invisíveis. No entanto, neste tipo de defeitos nem sempre a explicação pode ser atribuída a reflexões não sistemáticas. As falhas em que foi detectado este contraste são: falha I (Estudo 4) e falha T (Estudo 7). Para a falha I o contraste residual observa-se nas condições com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  e  $g = 22\bar{4}0$  (Figura V-15e) e Figura V-15g)). No caso com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  este contraste pode ser atribuído às reflexões que não pertencem à linha sistemática e que se encontram no padrão de difracção com intensidade significativa (Figura V-15d)). No entanto, no caso com  $g = 22\bar{4}0$ , as reflexões que se observam fora da linha sistemática (Figura V-15f)) não parecem ter intensidade suficiente para justificar o contraste observado na imagem. Por fim, a falha T também exhibe contraste residual com  $g = 22\bar{4}0$  (Figura V-18f)), ao contrário do que seria de esperar.

### **Defeitos de ordem puros**

Quanto aos defeitos de ordem puros, ou APB, observa-se contraste residual nos defeitos F (Estudo 3), N, O, P e Q (Estudo 5). Na F é visível com as condições  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  e  $g = 22\bar{4}0$  (Figura V-13e) e Figura V-13g)). No caso  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  existem reflexões não sistemáticas que podem contribuir para a intensidade do contraste residual, mas para  $g = 22\bar{4}0$  a condição de 2-feixes (mais linha sistemática) parecer ser razoável, não justificando a presença deste contraste. No defeito Q, tal contraste é também visível na condição  $g = 22\bar{4}0$  (Figura V-16f)). Nos defeitos N, O e P observa-se para  $g = 0\bar{2}22$  e  $g = 11\bar{2}0$  (Figura V-16e) e Figura V-16b)). Também neste casos não há uma explicação para a presença de contraste com base na presença de reflexões não sistemáticas.

No Quadro VI-1 encontra-se um resumo dos defeitos em que é visível contraste residual, salientando-se aqueles para os quais a justificação não se encontra nas condições experimentais.

<b>Defeito</b>	<b>Natureza</b>	<b>Condições em que é visível contraste residual</b>	<b>Reflexões não sistemáticas</b>
B, C, D	Super-rede - $\pi$ RF	$g = \bar{1}\bar{2}12$ - Figura V-11d)	Presentes
F	APB	$g = 2\bar{1}\bar{1}2$ - Figura V-13e)	Presentes
		$g = 22\bar{4}0$ - Figura V-13	Não presentes
I	Complexa	$g = 2\bar{1}\bar{1}2$ - Figura V-15e)	Presentes
		$g = 22\bar{4}0$ - Figura V-15g)	Presentes, mas pouco intensas
Q	APB	$g = 22\bar{4}0$ - Figura V-16f)	Não presentes
N, O, P	APB	$g = 11\bar{2}0$ - Figura V-16b)	Não presentes
		$g = 0\bar{2}22$ - Figura V-16e)	Não presentes
T	Complexa	$g = 22\bar{4}0$ - Figura V-17d)	Não presentes

Quadro VI-1 - Resumo das condições em que alguns defeitos observados apresentavam contraste residual. Estão marcados a cinzento os casos em que a presença desse contraste não foi atribuída a condições experimentais.

Segundo a literatura, nos defeitos de ordem o contraste residual é frequente [90,91]. Tal parece dever-se ao facto de o vector deslocamento  $\vec{R}$  não ser aquele que se prevê a partir de considerações geométricas resultantes da manutenção da compacidade,  $\vec{R}_{\text{geom}}$ , sendo que a relaxação das posições atómicas da rede ao nível do defeito conduz a  $\vec{R} = \vec{R}_{\text{geom}} + \Delta\vec{R}$ . O desvio suplementar,  $\Delta\vec{R}$ , faz com que a condição de invisibilidade,  $2\pi(\vec{g} \cdot \vec{R}) = 0$ , não se verifique para o  $g$  seleccionado e utilizado nas observações experimentais, mas sim para um outro, não determinado, tal que  $2\pi \vec{g}' \cdot (\vec{R}_{\text{geom}} + \Delta\vec{R}) = 0$ . Este desvio no vector deslocamento da falha resulta da alteração das distâncias interatómicas no plano do defeito, em consequência da troca de espécie atómica (modificação da ordem no cristal). Este efeito foi previamente observado em APB numa estrutura  $L1_2$  [90,91], mas não em falhas complexas, embora não seja excluída [90] a hipótese de que as complexas passem a apresentar contraste residual, já que, tal como as APB, as caracteriza uma alteração da ordem do cristal.

Nas falhas de super-rede a relaxação das posições atómicas da rede parece não ser suficiente para induzir contraste residual. Por outro lado, a intensidade do contraste residual parece variar com a distância de extinção da seguinte forma: mais contraste para menores valores de  $\xi_g$ , e vice-versa [91]. Este efeito está de acordo com o facto de se ter observado mais contraste residual para  $g = 22\bar{4}0$  ( $\xi_{22\bar{4}0} = 24,9$  nm) do que para  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  ( $\xi_{2\bar{1}\bar{1}2} = 88,4$  nm) (defeito I, Figura V-15g) e Figura V-15e), defeito Q, Figura V-16d) e Figura V-16c)).

A partir da condição de invisibilidade é possível estimar a influência do vector  $\Delta\vec{R}$  no contraste de uma determinada imagem. Como exemplo apresenta-se o caso da APB F, que apresenta contraste residual nas imagens obtidas com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  e  $g = 22\bar{4}0$  (Figura V-13e) e Figura V-13g)). No capítulo V.2 o vector deslocamento deste defeito não foi determinado com exactidão, podendo ser  $\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$  ou  $\vec{R} = \frac{1}{2}[\bar{1}010]$ . Neste exemplo será utilizado o vector  $\vec{R} = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}0]$ , pois é o mais provável de surgir devido à sua menor magnitude. Assim, uma vez que se observa contraste residual deve existir um vector  $\Delta\vec{R} = \frac{1}{x}[UVTW]$  tal que a condição de invisibilidade  $\vec{g}' \cdot (\vec{R}_{\text{geom}} + \Delta\vec{R}) = n$ , onde  $n$  é um número inteiro qualquer, leva às seguintes igualdades (vider nota de rodapé nº8, p.59):

$$\vec{g}'_{22\bar{4}0} \cdot (\vec{R}_{\text{APB}} + \Delta\vec{R}) = (22\bar{4}0) \cdot \left[ \frac{1}{6}(\bar{1}2\bar{1}0) + \frac{1}{x}(UVTW) \right] = \frac{10}{3x}(U+V) + 1 \quad (\text{VI.1})$$

$$\vec{g}'_{2\bar{1}\bar{1}2} \cdot (\vec{R}_{\text{APB}} + \Delta\vec{R}) = (2\bar{1}\bar{1}2) \cdot \left[ \frac{1}{6}(\bar{1}2\bar{1}0) + \frac{1}{x}(UVTW) \right] = \frac{1}{x}(3U+2W) - \frac{1}{2} \quad (\text{VI.2})$$

Como se vê, em cada reflexão surge uma parcela que depende das coordenadas do vector  $\Delta\vec{R}$ . Isto define as condições a que deve obedecer o vector  $\Delta\vec{R}$ :

$$U+V \neq \frac{3}{10}nx \quad \text{e} \quad 6U+4W \neq m'x, \quad \text{com } n \text{ inteiro e } m' \text{ ímpar}^{13}, \quad (\text{VI.3})$$

isto é, os índices do vector  $\Delta\vec{R} = \frac{1}{x}[UVTW]$  terão que ser tais que sigam as relações impostas em (VI.3).

Por fim, no caso da falha A (SISF) observa-se contraste residual apenas em parte da falha na Figura V-7c), na condição  $g = 11\bar{2}0$ . Esta falha é atravessada por um outro defeito, não identificado, e é precisamente à esquerda desse defeito que é visível contraste residual. É provável que a presença deste contraste se deva a uma alteração de  $\vec{s}$  provocada por inclinação do cristal à esquerda do defeito não identificado.

---

<sup>13</sup> Por uma questão de simplicidade fez-se  $m' = 2m + 1$ , com  $m$  inteiro, na desigualdade  $\frac{1}{x}(3U+2W) \neq m + \frac{1}{2}$ .

## VI.4. Configurações dos defeitos

Tal como foi já mencionado, todos os defeitos estudados se encontravam em configurações bloqueadas. Nos casos em que duas falhas se encontram ligadas, existe na junção um defeito linear, tendo sido observadas ligações do tipo Super-rede/Complexa, Complexa/APB, Super-rede/APB e APB/APB. A título exemplificativo irá ser analisada qual o tipo de ligação possível entre uma SISF e uma falha complexa, usando o estudo 5. Neste estudo, a falha SISF L, no plano basal, está ligada à complexa M, num plano prismático. Para esta análise, e apenas por uma questão de simplicidade, considera-se que a falha M é uma CISF, isto é, que não tem componente extrínseca, e que se encontra num plano prismático do tipo  $(11\bar{2}0)$ . Em termos da deslocação presente esta simplificação não tem qualquer influência, à excepção de um possível 4º índice não nulo que a componente extrínseca da falha poderia introduzir no vector de Burgers. Verifica-se que a deslocação presente deverá ter vector de Burgers do tipo  $\vec{b} = \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}0]$ . Na Figura VI-1a) encontra-se o esquema do plano basal utilizado para esta análise, com uma falha CISF num plano  $(11\bar{2}0)$ , representando a falha M. Na Figura VI-1b) esta falha termina numa falha SISF (representando a falha L).

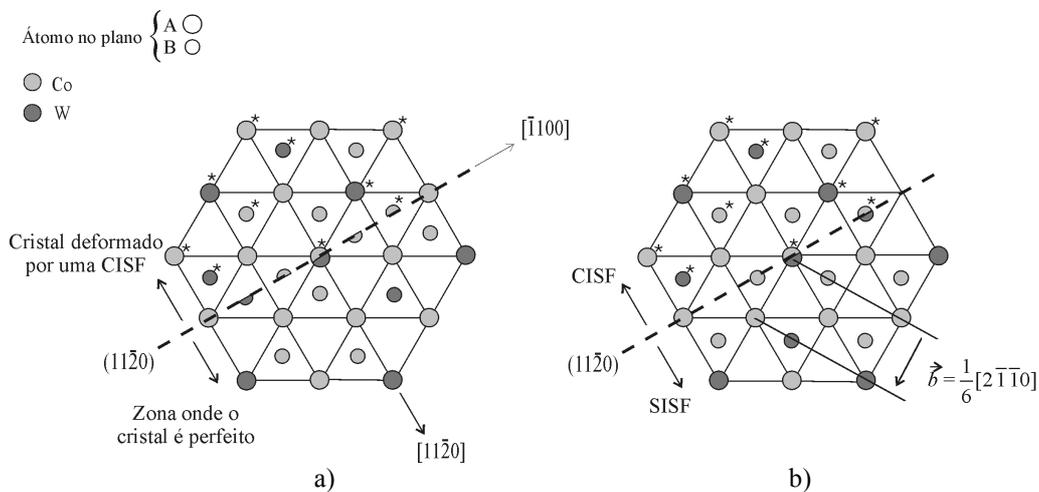


Figura VI-1 – Configurações geométricas na terminação de uma falha CISF num plano  $(11\bar{2}0)$ .

Os asteriscos significam ordem alterada. a) Falha CISF em cuja terminação se tem  $\vec{b} = \frac{1}{6}[1\bar{1}00]$ ;

b) Falha CISF que termina numa SISF, deixando uma deslocação com  $\vec{b} = \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}0]$ .

Um resultado deste género será válido para a ligação entre as falhas M e L (estudo 5), mas também para as falhas do estudo 4, H (super-rede) e I (complexa). No caso do estudo 4, se as falhas tiverem componente extrínseca (que não foi possível determinar),

a única diferença será a introdução de um quarto índice não nulo em  $\vec{b}$ . O mesmo raciocínio se aplica ao estudo 6, em que também não foi determinada a existência ou não de componente extrínseca.

Já as ligações APB/APB, no estudo 5, dependem dos vectores exactos dos defeitos envolvidos. Note-se que, no caso do estudo 7, a ligação tanto pode ser Complexa/APB como Super-rede/APB, dependendo de a falha identificada como ESF ter características de super-rede (SESF) ou de complexa (CESF). Esta distinção não é possível em CTEM. As imagens obtidas nos vários estudos não permitem a identificação de todas as deslocações. No entanto, no estudo 5 elas são visíveis na imagem de campo escuro com  $g = 22\bar{4}0$  (Figura VI-2b)).

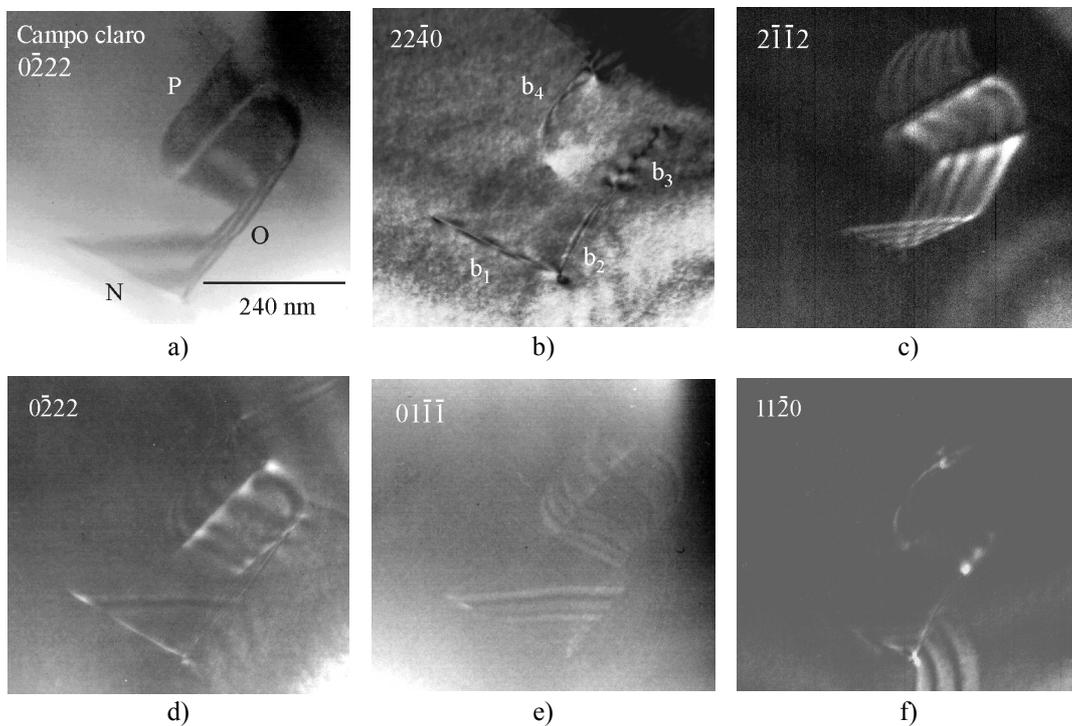


Figura VI-2 – Estudo 5. Ampliação das APB N, O e P para análise das deslocações que as limitam. Todas as imagens são de campo escuro, excepto a), que é de campo claro. a) Campo claro com  $g=0\bar{2}22$ , onde são visíveis as três APB, N, O e P; b) Campo escuro na condição  $g=22\bar{4}0$ , onde são invisíveis as APB mas visíveis as deslocações –  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  e  $b_4$ ; c) Campo escuro com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$ , onde as APB são visíveis, mas não as deslocações que as limitam; d) Campo escuro com  $g=0\bar{2}22$ . Nesta imagem foi maximizado o contraste de forma a tornar visíveis as APB, pois o contraste que apresentam é residual. As deslocações não são visíveis; e) Campo escuro com  $g=01\bar{1}\bar{1}$ . Também nesta imagem o contraste foi maximizado pois o das APB é apenas residual. As deslocações não são visíveis nesta condição; f) Campo escuro na condição de 2-feixes com  $g=11\bar{2}0$ , onde são invisíveis as APB mas visíveis as deslocações.

A APB N é limitada de um lado pela deslocação  $b_1$ , e pelo outro está ligada à APB O pela deslocação  $b_2$ . A APB P é terminada pela deslocação  $b_3$ , e liga à APB O pela deslocação  $b_4$ . Na Figura VI-2 encontram-se as imagens das APB N, O e P tiradas nas várias condições de 2-feixes. As APB N, O e P (com componente segundo o eixo  $\bar{c}$ ) foram identificadas como tendo o mesmo vector deslocamento, pelo que devem ser um único defeito planar que se prolonga por vários planos do cristal.

A partir da condição de invisibilidade das deslocações para  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$  e  $g = 01\bar{1}\bar{1}$  é possível dizer que as deslocações são do tipo  $\vec{b} = \frac{1}{3}[\bar{4}5\bar{1}6]$ , o que está de acordo com a visibilidade nos casos com  $g = 22\bar{4}0$  e  $g = 11\bar{2}0$ , e invisibilidade com  $g = 2\bar{1}\bar{1}2$ ,  $g = 0\bar{2}22$  e  $g = 01\bar{1}\bar{1}$ .

### VI.5. Energia das falhas

Tendo como base uma análise puramente geométrica da interacção entre átomos, Umakoshi e Yamaguchi [27] fizeram uma estimativa da energia de falhas de escorregamento SISF, CISF e APB, enquanto que Carvalho *et al* o fizeram em  $\pi$ RF, e SESF, ambos numa estrutura  $D0_{19}$ , genérica e ideal. Seguindo o mesmo procedimento, estimou-se aqui a energia das falhas complexas CIESF e CESF. Nestes cálculos utiliza-se um modelo de esferas rígidas, para o qual a razão  $c/a$  tem o valor ideal 1,633, embora no caso particular do  $Co_3W$  se tenha  $c/a=1,609$  [92]. Verificou-se que este desvio provoca uma subdivisão nos primeiros, quartos, sextos e sétimos vizinhos mais próximos que, no entanto, não é suficiente para alterar a ordem de vizinhança. Em consequência, os resultados obtidos utilizando o modelo de esferas rígidas são, em primeira aproximação, válidos no caso deste trabalho.

Seja  $\varphi_{\alpha\beta}^{(k)}$  a energia de interacção entre os átomos  $\alpha$  e  $\beta$ , vizinhos de ordem  $k$ , e sejam consideradas as ligações até ao oitavo vizinho mais próximo. No caso das falhas complexas, com modificação da ordem do cristal, é conveniente introduzir o potencial de interacção entre dois átomos,  $V(k)$ , definido como:

$$V^{(k)} = \frac{1}{2}(\varphi_{AA}^{(k)} + \varphi_{BB}^{(k)}) - \varphi_{AB}^{(k)} \quad (VI.4)$$

Assim, a energia da CISF é dada por:

$$\begin{aligned} \gamma_{CISF} = & [V^{(1)} - 3V^{(2)} - 6V^{(3)} + 2\varphi_{BB}^{(3)} - 6\varphi_{AB}^{(3)} + 16V^{(4)} - 6\varphi_{BB}^{(4)} + 18\varphi_{AB}^{(4)} - \\ & - 24V^{(5)} + 12\varphi_{BB}^{(5)} - 36\varphi_{AB}^{(5)} + 12V^{(6)} - 6\varphi_{BB}^{(6)} + 18\varphi_{AB}^{(6)} + \\ & + 30V^{(7)} - 12\varphi_{BB}^{(7)} + 36\varphi_{AB}^{(7)} - 24V^{(8)} + 12\varphi_{BB}^{(8)} - 36\varphi_{AB}^{(8)}] / \sqrt{3}a_{hcp}^2 \end{aligned} \quad (VI.5)$$

É de realçar que a expressão de energia da CISF foi determinada anteriormente [27], mas não coincide com a apresentada neste trabalho a partir dos termos dos terceiros vizinhos. O erro na expressão apresentada em [27] foi também notado por Wiezoreck e Humphreys [93].

A falha CESF, apresenta duas configurações possíveis (Figura IV-17). Verifica-se que as duas são equivalentes no que diz respeito a ligações quebradas e a novas ligações estabelecidas, pelo que a energia das duas é a mesma,  $\gamma_{CESF}$  :

$$\gamma_{CESF} = \gamma_{CISF} + [V^{(1)} - 3V^{(2)} + V^{(4)} - 3\varphi_{AB}^{(4)} + 3V^{(6)}] / \sqrt{3}a_{hcp}^2 \quad (VI.6)$$

Logo, a falha CESF deverá ser um pouco mais energética que a CISF.

Quanto à CIESF, obteve-se também duas configurações distintas (Figura IV-18). No entanto, a expressão final da variação de energia associada a ambas é a mesma:

$$\begin{aligned} \gamma_{CIESF} = & [V^{(1)} - 3V^{(2)} - 4V^{(3)} + \varphi_{BB}^{(3)} - 3\varphi_{AB}^{(3)} + 9V^{(4)} - 3\varphi_{BB}^{(4)} + 9\varphi_{AB}^{(4)} - \\ & - 10V^{(5)} + 6\varphi_{BB}^{(5)} - 18\varphi_{AB}^{(5)} + 6V^{(6)} - 3\varphi_{BB}^{(6)} + 9\varphi_{AB}^{(6)} + \\ & + 16V^{(7)} - 6\varphi_{BB}^{(7)} + 18\varphi_{AB}^{(7)} - 14V^{(8)} + 8\varphi_{BB}^{(8)} - 20\varphi_{AB}^{(8)}] / \sqrt{3}a_{hcp}^2 \end{aligned} \quad (VI.7)$$

Como se vê, a energia associada à CIESF só difere da associada à CISF a partir dos terceiros vizinhos, sendo que no termo em  $V^{(3)}$  uma CISF já envolve maior variação de energia que uma CIESF, pelo que:

$$\gamma_{CIESF} < \gamma_{CISF} \quad (VI.8)$$

Quanto à energia das falhas de super-rede, a de uma falha SISF é dada por [27]:

$$\begin{aligned} \gamma_{SISF} = & [-3\varphi_{AA}^{(3)} - \varphi_{BB}^{(3)} + 6\varphi_{AA}^{(4)} + 6\varphi_{AB}^{(4)} - 12\varphi_{AA}^{(5)} - 12\varphi_{AB}^{(5)} + \\ & + 9\varphi_{AA}^{(6)} + 3\varphi_{BB}^{(6)} + 12\varphi_{AA}^{(7)} + 12\varphi_{AB}^{(7)} - 12\varphi_{AA}^{(8)} - 12\varphi_{AB}^{(8)}] / \sqrt{3}a_{hcp}^2 \end{aligned} \quad (VI.9)$$

A SISF e a SESF apresentam o mesmo arranjo atómico até ao oitavo vizinho mais próximo (Figura IV-10), pelo que a energia associada a ambas será aproximadamente a mesma:

$$\gamma_{SESF} = \gamma_{SISF} \quad (VI.10)$$

A  $\pi$ RF pode ser produzida retirando um plano C de uma falha SISF. Tal operação coloca os planos A na sua posição correcta, o que resulta num grande decréscimo do número de ligações de ordem mais elevada erradas, pelo que se espera que a  $\pi$ RF seja menos energética do que a SISF ou a SESF [94].

$$\gamma_{\pi\text{RF}} = [-3/2\varphi_{\text{AA}}^{(3)} - 1/2\varphi_{\text{BB}}^{(3)} + 3\varphi_{\text{AA}}^{(4)} + 3\varphi_{\text{AB}}^{(4)} - 6\varphi_{\text{AA}}^{(5)} - 6\varphi_{\text{AB}}^{(5)} + \\ + 9/2\varphi_{\text{AA}}^{(6)} + 3/2\varphi_{\text{BB}}^{(6)} + 6\varphi_{\text{AA}}^{(7)} + 6\varphi_{\text{AB}}^{(7)} - 6\varphi_{\text{AA}}^{(8)} - 6\varphi_{\text{AB}}^{(8)}] / \sqrt{3}a_{\text{hcp}}^2 \quad (\text{VI.11})$$

Logo:

$$\gamma_{\pi\text{RF}} = \gamma_{\text{SISF}} / 2 \quad (\text{VI.12})$$

Tal como no caso das falhas complexas CISF e CIESF, a que tem componente extrínseca envolve menor variação da energia interna. Além disso, e como as falhas complexas perturbam a configuração ao nível dos primeiros e segundo vizinhos, envolvem também maior variação da energia interna que as de super-rede. Esta última afirmação é também válida para as APB.

No que diz respeito às APB no plano basal a sua energia é dada pela expressão [27]:

$$\gamma_{\text{APB}} = [V^{(1)} + 3V^{(2)} - 2V^{(3)} - 2V^{(4)} + 4V^{(5)} + 2V^{(7)} + 4V^{(8)}] / \sqrt{3}a_{\text{hcp}}^2 \quad (\text{VI.13})$$

No entanto, se a APB estiver no plano  $(10\bar{1}0)$ , então pode ser do tipo APB I ou APB II, sendo as suas energias, respectivamente [27]:

$$\gamma_{\text{APB I}} = [-2V^{(2)} + 6V^{(4)} + 4V^{(6)} + 4V^{(8)}] / ca_{\text{hcp}} \quad (\text{VI.14})$$

$$\gamma_{\text{APB II}} = [2V^{(1)} - 4V^{(2)} + 2V^{(4)} - 4V^{(6)} + 4V^{(7)} + 4V^{(8)}] / ca_{\text{hcp}} \quad (\text{VI.15})$$

Como seria de esperar a APB I (que provoca modificações apenas a partir dos segundos vizinhos) é menos energética que a APB II (que introduz mudanças ao nível dos primeiros vizinhos), e é também menos energética que a falha CISF (comparando a equação (VI.14) com a (VI.5)).

As várias APB identificadas neste trabalho não se encontravam no plano basal, o que está de acordo com o que foi observado anteriormente no  $\text{Mg}_3\text{Cd-D0}_{19}$  [27]. Além disso, os cálculos de energia efectuados para este composto,  $\text{Mg}_3\text{Cd-D0}_{19}$  [27], indicam que as APB menos energéticas não se encontram de facto no plano basal.

Destas expressões pode concluir-se que o tipo falhas de super-rede e complexas presente nas amostras analisadas não são as menos energéticas, já que nesse caso a maioria deveria ter sido identificada como  $\pi\text{RF}$ , o que não se verifica. Na realidade, cerca de metade dos defeitos observados revelaram-se falhas complexas ou fronteiras de antifase. Este facto deve ser consequência dos processos de crescimento durante a transformação da fase cúbica em fase hexagonal, seguidos de processos de recuperação que ocorrem durante o tratamento térmico e que terão levado a arranjos mais estáveis, mas bloqueados. O cristal teve dificuldade em desfazer estas configurações metastáveis, mesmo durante um recozimento prolongado no qual, no entanto, não houve recristalização.

## VII. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram observados 20 defeitos planares: 10 falhas de super-rede, 4 falhas complexas, 5 defeitos de ordem puros e uma falha puramente extrínseca. De entre as falhas de super-rede, 3 foram identificadas como  $\pi$ RF (intrínseca/extrínseca) e 1 como SISF (intrínseca). No que diz respeito às falhas complexas, não foi possível definir o seu carácter. A simulação de imagem revelou-se uma ferramenta útil na confirmação dos resultados, apesar de só ter sido utilizada sempre que foi possível conhecer com precisão a geometria da falha. Vários factores que não foram passíveis de correcção experimental (existência de absorção anómala, presença de reflexões sistemáticas e não sistemáticas, influência de campos de deformação na região da falha) acabaram por influenciar o contraste e dificultar a comparação com as imagens simuladas ideais. No entanto, a fiabilidade das interpretações foi garantida pela concordância do número de franjas.

As falhas de super-rede parecem ter preferência pelo plano basal. Vários defeitos de ordem puros foram observados em planos piramidais, o que poderá ser uma indicação de que estes defeitos são menos energéticos neste tipo de planos. Este resultado está de acordo com o que foi anteriormente observado no  $\text{Mg}_3\text{Cd-D0}_{19}$  [27]. Além disso, as APB sem componente segundo  $\vec{c}$  parecem ter uma distribuição de energia isotropa, dado o seu aspecto curvo. As falhas complexas não aparentam ter preferência por nenhum plano, já que foram observadas tanto no plano basal como em planos prismáticos e piramidais.

Até à data, muito poucas falhas de empilhamento complexas foram observadas em compostos ordenados, o que se deve provavelmente à sua elevada energia. Em particular, e tanto quanto é do nosso conhecimento, em fases de estrutura  $\text{D0}_{19}$  a observação deste tipo de defeitos foi referenciada apenas uma vez, no composto  $\text{Fe}_3\text{Ga}$  [44]. Na realidade, a presença de falhas complexas nas amostras analisadas, pode dever-se ao facto de terem sido sempre encontradas em configurações bloqueadas, em que a falha termina num plano onde se encontra um outro defeito. Este tipo de configuração pode dificultar processos de recuperação que pudessem repor a estrutura do cristal perfeito. Aliás, é de realçar que todos os defeitos observados ao longo deste trabalho, tanto falhas de super-rede, como complexas ou APB, foram encontrados em configurações bloqueadas noutras falhas, em limites de grão ou noutros defeitos não identificados.

Observou-se contraste residual em algumas imagens onde o defeito em estudo seria supostamente invisível. No caso das falhas de super-rede, o contraste residual observado foi sempre atribuído à presença de reflexões não sistemáticas no padrão de difracção. No entanto, o contraste residual apresentado pelas falhas complexas e pelas APB nem sempre foi passível de ser atribuído a reflexões não sistemáticas. Nestes casos, a presença de contraste deverá ser consequência de um vector deslocamento adicional,  $\Delta\vec{R}$ , que altera as condições de difracção. Segundo a literatura, nos defeitos de ordem este tipo de contraste é frequente [95,96]. Este desvio do vector deslocamento poderá ter origem na alteração das distâncias interatómicas ao nível do plano do defeito, em consequência da troca de espécie atómica (modificação da ordem). Tal efeito foi confirmado em APB numa estrutura cfc [90,91], e poderá ocorrer em falhas complexas já que as caracteriza também uma alteração da ordem do cristal.

Várias das falhas estudadas foram encontradas próximas de outros defeitos, ou mesmo atravessadas por eles, ficando assim sujeitas à acção do campo de deformação desses defeitos. Este facto provoca distorções nas franjas da falha, chegando a impossibilitar a sua identificação completa (nomeadamente a determinação da sua componente extrínseca).

Nos casos em que uma falha termina num plano onde se gera outra falha, existe na junção um defeito linear. Foram observadas ligações do tipo Super-rede/Complexa, Complexa/APB, Super-rede/APB e APB/APB. No caso das ligações do tipo Super-rede/Complexa, a partir de estudos geométricos verificou-se que a deslocação presente deverá ter um vector de Burgers do tipo  $\vec{b} = \frac{1}{6}[2\bar{1}\bar{1}0]$ . As imagens obtidas nos vários estudos não permitem a identificação das deslocações. No entanto, no estudo 5 elas são visíveis nas ligações entre as várias APB, permitindo determinar, a partir das condições de visibilidade/invisibilidade que são do tipo  $\vec{b} = \frac{1}{3}[\bar{4}5\bar{1}6]$ .

No que diz respeito à energia dos defeitos estudados, ela foi estimada a partir de uma análise geométrica da interacção entre átomos. Utilizou-se um modelo de esferas rígidas ideal, uma vez que mantém a mesma a ordem de vizinhança do  $\text{Co}_3\text{W}$ . Tanto as falhas complexas como os defeitos de ordem puros perturbam a configuração da estrutura ao nível dos primeiros e segundos vizinhos, envolvendo maior variação da energia interna que as falhas de super-rede. No caso das falhas complexas verificou-se que uma falha CESF é um pouco mais energética que uma CISF, enquanto que a energia associada à CIESF só difere da associada à CISF a partir dos terceiros vizinhos, tendo-se  $\gamma_{\text{CIESF}} < \gamma_{\text{CISF}}$ . No que diz respeito às APB, sabia-se que a APB I (que provoca modificações apenas a partir dos segundos vizinhos) é menos energética que a APB II

(que introduz mudanças ao nível dos primeiros vizinhos), e é também menos energética que a falha CISF. Já se sabia de trabalhos anteriores que a energia das falhas de super-rede sem componente extrínseca é idêntica ( $\gamma_{\text{SESF}} = \gamma_{\text{SISF}}$ ), e que a da falha de super-rede com carácter misto é menos energética ( $\gamma_{\pi\text{RF}} = \gamma_{\text{SISF}} / 2$ ), logo mais provável de ocorrer. Neste trabalho, a não determinação da componente extrínseca da maioria das falhas de super-rede identificadas (6, num total de 10) não permite tirar qualquer conclusão sobre as relações energéticas entre as SISF e as  $\pi\text{RF}$ .

Globalmente, pode concluir-se que a presença das falhas nas amostras analisadas não está directamente relacionada com a sua energia, já que nesse caso a maioria deveria ter sido identificada como  $\pi\text{RF}$ . Na realidade, cerca de metade dos defeitos observados revelaram-se falhas complexas ou fronteiras de antifase. Este facto poderá ser consequência de erros nos mecanismos de nucleação e crescimento da fase hexagonal, que após os processos de recuperação que terão ocorrido durante o recozimento, resultaram no bloquear das falhas em configurações metastáveis difíceis de desfazer durante o tratamento térmico remanescente a que as amostras foram sujeitas

Os defeitos estudados nesta dissertação têm uma influência determinante na ductilidade do material, razão pela qual a sua análise e caracterização são essenciais para que se compreenda o seu papel nos mecanismos de deformação. O trabalho desenvolvido baseou-se sobretudo em microscopia electrónica de transmissão convencional, pois esta técnica permite estudar defeitos que se encontrem em qualquer plano cristalográfico. Os resultados obtidos contribuem para complementar vários estudos teóricos recentes [43,49,56].

## APÊNDICES

### Apêndice 1

A definição dos sentidos positivos e negativos dos vectores deslocamento das falhas foi feita com base na Figura VII-1:

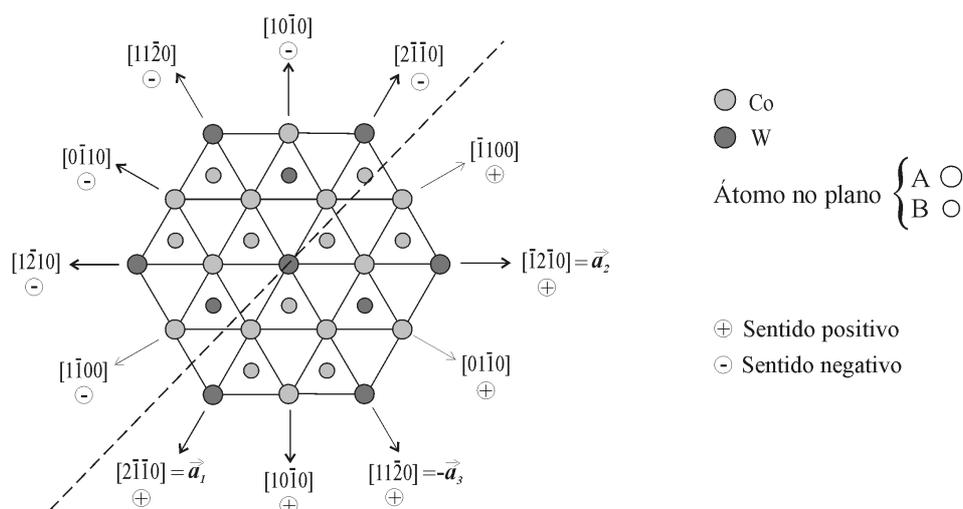


Figura VII-1 – Esquema da estrutura D0<sub>19</sub> com indicação das direcções e definição dos sentidos positivo e negativo.

### Apêndice 2

Ao trabalhar com estruturas hexagonais é comum utilizar-se a notação de Miller-Bravais, com quatro índices, para identificar planos e direcções, em vez dos habituais três índices de Miller. No entanto, a notação de Miller-Bravais é utilizada por numerosos autores sem ser acompanhada de uma descrição das relações entre os vectores da rede real e da rede recíproca.

Nesta notação [97] as direcções são perpendiculares aos planos com os mesmos índices no caso dos planos prismáticos e basal, ou seja, os planos do tipo  $(hkl0)$  são perpendiculares às direcções  $[hkl0]$ . Definem-se também quatro vectores da rede real,  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  e  $\vec{c}$ , em que os  $\vec{a}_i$  fazem um ângulo de 120° entre si e de 90° com  $\vec{c}$ , e ainda  $\vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ . No caso dos planos as relações entre os quatro  $(hkil)$  e os três índices  $(h'k'l')$  são simples:

$$h = h', \quad k = k', \quad i = -(h+k) \quad \text{e} \quad l = l' \quad (\text{VI.16})$$

No caso das direcções a relação é mais complexa. Um vector  $\vec{r}$  expressa-se da seguinte forma na rede real, com três e quatro índices, respectivamente:

$$\vec{r} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{c} = U\vec{a}_1 + V\vec{a}_2 + T\vec{a}_3 + W\vec{c}, \quad (\text{VI.17})$$

onde  $T = -(U+V)$  e  $\vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ . Os vectores  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  e  $\vec{c}$  são a base ternária em espaço directo, enquanto  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  e  $\vec{c}$  são a base quaternária também em espaço directo.

No caso da rede recíproca, um vector  $\vec{r}^*$  escreve-se como:

$$\vec{r}^* = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{c}^* = h\vec{A}_1^* + k\vec{A}_2^* + i\vec{A}_3^* + l\vec{c}^*, \quad (\text{VI.18})$$

ou seja, mantêm-se os índices mas altera-se a base vectorial (por se tratar da rede recíproca). Aqui  $\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*$  e  $\vec{c}^*$  são a base ternária em espaço recíproco, e  $\vec{A}_1^*, \vec{A}_2^*, \vec{A}_3^*$  e  $\vec{c}^*$  são a base quaternária nesse mesmo espaço. Além disso,  $\vec{A}_3^* = -(\vec{A}_1^* + \vec{A}_2^*)$ . Obtém-se:

$$U = \frac{1}{3}(2u - v), \quad V = \frac{1}{3}(2v - u), \quad T = -\frac{1}{3}(u + v) \quad \text{e} \quad W = w, \quad (\text{VI.19})$$

e ainda

$$\vec{A}_1^* = \frac{1}{3}(2\vec{a}_1^* - \vec{a}_2^*), \quad \vec{A}_2^* = \frac{1}{3}(2\vec{a}_2^* - \vec{a}_1^*) \quad \text{e} \quad \vec{A}_3^* = -\frac{1}{3}(\vec{a}_1^* + \vec{a}_2^*) \quad (\text{VI.20})$$

Verifica-se também que:

$$\begin{aligned} \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* &= \delta_{ij} \quad (1 \leq i, j \leq 2) \\ \vec{a}_i \cdot \vec{A}_j^* &= \delta_{ij} \quad (1 \leq i, j \leq 3) \end{aligned} \quad (\text{VI.21})$$

Com as relações descritas até aqui vê-se que o produto interno entre um vector da rede real,  $\vec{r}$ , e um da rede recíproca,  $\vec{r}^*$ , é:

$$\vec{r} \cdot \vec{r}^* = hu + kv + lw = hU + kV + iT + lW \quad (\text{VI.22})$$

As equações de (VI.17) a (VI.22) são válidas para qualquer simetria, não apenas para a hexagonal. No caso particular de uma rede hexagonal, as direcções dos vectores da rede recíproca,  $\vec{A}_1^*, \vec{A}_2^*, \vec{A}_3^*$  e  $\vec{c}^*$ , coincidem com as direcções de  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  e  $\vec{c}$ , respectivamente. O comprimento destes vectores obedece a  $|\vec{A}^*| = \frac{2}{3}|\vec{a}|$  e  $|\vec{c}^*| = \frac{1}{|\vec{c}|}$ .

Assim, tanto a base vectorial da rede real como a da rede recíproca estão adaptadas à simetria do sistema hexagonal.

### Apêndice 3

Exemplo do ficheiro de dados usado para simular, na rede hexagonal do  $\text{Co}_3\text{W}$ , uma imagem de campo escuro de uma falha SISF no plano basal, na condição de Bragg exacta com  $g = 01\bar{1}\bar{1}$ .

```
$defects
  A      = 5.12,
  B      = 5.12,
  C      = 4.12,
  WALP   = 90.0,
  WBET   = 90.0,
  WGAM   = 120.0,
  KS     = 6,
  LPIEZO = 0,
  IND    = 0,
  IY     = 'Estudo 1 01-1-1', - Comentário
  CN17   = 0.000, - Parâmetro de desvio w
  XIGEE  = 226.165, - Distância de extinção,  $\xi_g$ 
  FAP1   = 0.0,
  FAP3   = 0.0,
  ANO    = 0.100000,
  LTEST  = 1,
  LBOD   = 2,
  LPR    = 1,
  LQ     = 2,
  LB     = 0,0,0,
  LD     = 6,
  LB2    = 0,0,0,
  LD2    = 6,
  LB3    = 0,0,0,
  LD3    = 2,
  LB4    = 0,0,0,
  LD4    = 2,
  BD     = 0.0,0.0,0.0,0.0,
  B2D    = 0.0,0.0,0.0,0.0,
  B3D    = 0.0,0.0,0.0,0.0,
  B4D    = 0.0,0.0,0.0,0.0,
  LF1    = 0,0,0,
  LC1    = 0.0,
  LF2    = 0,0,0,
  LC2    = 0.0,
  LF3    = 0,0,0,
  LC3    = 0.0,
  LF4    = 0,0,0,
  LC4    = 0.0,
  QL1    = 0.0,0.0,0.0,0.0,
  QL2    = 0.0,0.0,0.0,0.0,
  QL3    = 0.0,0.0,0.0,0.0,
  QL4    = 0.0,0.0,0.0,0.0,
  LU     = -1,1,0,
```

```

LG    = 0,1,-1, - Vector  $\vec{g}$ 
LBM   = -750,1200,1000, - Direcção do feixe,  $\vec{B}$ 
LFN   = -85,100,120, - Normal à superfície do cristal,  $\vec{F}$ 
THICK = 2.350, - Espessura do cristal em unidades de  $\xi_g$ 
START = 0.000,
FINISH      = 2.350,
LFP1 = 0,0,0,
LFP     = 0,0,1, - Plano da falha
LFP3 = 0,0,0,
LS1    = 0,0,0,
LQ1    = 6,
LS2    = -1,1,0, - Direcção do vector deslocamento da falha  $\vec{R}$ 
LQ2    = 3, - Fracção de LS2 que define o módulo de  $\vec{R}$  uio
LS3    = 0,0,0,
LQ3    = 6,
SEP    = 17.50,
SEP2   = 0.0
D1     = 16.84, 12.14, 12.14, 0.000, 0.000, 0.000,
        12.14, 16.84, 12.14, 0.000, 0.000, 0.000,
        12.14, 12.14, 16.84, 0.000, 0.000, 0.000,
        0.000, 0.000, 0.000, 7.550, 0.000, 0.000,
        0.000, 0.000, 0.000, 0.000, 7.550, 0.000,
        0.000, 0.000, 0.000, 0.000, 0.000, 7.550,
EP     = 0.00, 0.00, 0.00, 0.00, 0.00, 0.00,
        0.00, 0.00, 0.00, 0.00, 0.00, 0.00,
        0.00, 0.00, 0.00, 0.00, 0.00, 0.00,
EA     = 0.00, 0.00, 0.00,
        0.00, 0.00, 0.00,
        0.00, 0.00, 0.00,

```

Send

## REFERÊNCIAS

---

- [1] D.B. Williams, C.B. Carter, “Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science”, Plenum Press, New York (1996)
- [2] <http://physicsweb.org/article/world/15/9/1>.
- [3] E. Ruska, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 59 (3), 627-638 (1987).
- [4] R.D. Heidenreich, *J. Appl. Phys.*, Vol. 20, 993-1010 (1949).
- [5] R. Castaing, *Rev. Metall.*, Vol. 52, 669-675 (1955).
- [6] W. Bollman, *Phys. Rev.*, Vol. 103, 1588-1589 (1956).
- [7] C.G. Darwin, *Philos. Mag.*, Vol. 27 (158), 315-333 (1914).
- [8] M.J. Whelan, P.B. Hirsch, *Philos. Mag.*, Vol. 2, 1121-1142 (1957).
- [9] M.J. Whelan, P.B. Hirsch, *Philos. Mag.*, Vol. 2, 1303-1324 (1957).
- [10] A. Howie, M.J. Whelan, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, Vol. 263 (1313), 217-237 (1961).
- [11] H. Hashimoto, A. Howie, M.J. Whelan, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, Vol. 269 (1336), 80-103 (1962).
- [12] R. Gevers, A. Art, S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi*, Vol. 3, 1563-1593 (1963).
- [13] A. Art, R. Gevers, S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi*, Vol. 3, 697-711 (1963).
- [14] J. Van Landuyt, R. Gevers, S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi*, Vol. 18, 167-172 (1966).
- [15] A.L. Lyubimtsev, A.I. Baranov, A. Fisher, L. Kloo, B.A. Popovkin, *J. Alloy. Compd.*, Vol. 340 (1-2), 167-172 (2002).
- [16] K. Hagihara, T. Nakano, Y. Umakoshi, *Scr. Mater.*, Vol. 48(5), 577-581 (2003).
- [17] P.A. Carvalho, M. Sijbolts, B.J. Kooi, J.Th.M. De Hosson, *Acta Mater.*, Vol. 48, 4203-4215 (2000).
- [18] A.F. Giamei, J. Burma, S. Rabin, M. Cheng, E.J. Freise, *Cobalt*, Vol. 40, 140-155 (1968).
- [19] P. Zieba, G. Cliff, G.W. Lorimer, *Acta Mater.*, Vol.45 (5), 2093-2099 (1997).
- [20] J. Dutkiewicz, G. Kostorz; *Acta Metall. Mater.*, Vol. 38 (11), 2283-2286 (1990).
- [21] M.S. Chu, S.K. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 179 (2-3), 257-264 (2004).
- [22] F.R.N. Nabarro, *Intermetallics*, Vol. 8, 979-985 (2000).
- [23] L. Signheiser, L. Niewolek, U. Flesch, V. Shemet, W.J. Quadakkers, *Metall. Mater. Trans. A*, Vol. 34A (10), 2247-2251 (2003).
- [24] O.N. Mryasov, Y.N. Gornostyrev, A. van Schilfgaarde, A.J. Freeman, *Acta Mater.*, Vol. 50 (18), 4545-4554 (2002).
- [25] Q.Z. Chen, A.H.W. Ngan, B.J. Duggan, *J. Mater. Sci.*, Vol. 33, 5405-5414 (1998).

- 
- [26] T.J. Balk, M. Kumar, K.J. Hemker, *Acta Mater.*, Vol. 49 (10), 1725-1736 (2001).
- [27] Y. Umakoshi, M. Yamaguchi, *Phys. Status Solidi (a)*, Vol. 68, 457-468 (1981).
- [28] T. Wierzchon, *Mater. Sci. Forum*, Vol. 426 (4), 2563-2568 (2003).
- [29] Y.V. Milman, D.B. Miracle, S.I. Chugunova, I.V. Voskoboinik, N.P. Korzhova, T.N. Legkaya, Y.N. Podrezov, *Intermetallics*, Vol. 9 (9), 839-845 (2001).
- [30] L. Marteau, C. Pareige, D. Blavette, *J. Microsc.-Oxford*, Vol. 204, 247-251 (2001).
- [31] J.B. Singh, M. Sundararaman, P. Mukhopadhyay, N. Prabhu, *Scripta Mater.*, Vol. 48 (3), 261-267 (2003).
- [32] R.T. Zheng, Y.G. Zhang, C.Q. Chen, *J. Mater. Sci.*, Vol. 39 (5), 1721-1725 (2004).
- [33] R. Pather, W.A. Mitten, P. Holdway, H.S. Ubhi, A. Wisbey, J.W. Brooks, *Intermetallics*, Vol. 11 (10), 1015-1027 (2003).
- [34] C.T. Liu, J. Stringer, J.N. Mundy, L.L. Horton, P. Angelini, *Intermetallics*, Vol. 5, 579-596 (1997).
- [35] N.S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi, *Intermetallics*, Vol. 8, 1313-1320 (2000).
- [36] J. Hirsch, *Physical Review B*, Vol. 44 (2), 675-685 (1991).
- [37] C.W. Pan, M.P. Hung, Y.H. Chang, *Mat. Sci. Eng. A*, Vol. 185, 147-152 (1994).
- [38] G.Y. Guo, Y.K. Wang, L-S. Hsu, *Phys. Rev. B*, Vol. 66, 054440-1/8 (2002).
- [39] J.W. Drijver, S.G. Sinnema, F. van der Woude, *J. Phys. F: Metal Phys.*, Vol. 6 (11), 2165-2177 (1976).
- [40] E.F. Adkins, D.N. Williams, R.I. Jaffee, *Cobalt*, Vol. 8, 16-29 (1960).
- [41] S.V. Nagender, A.M. Sriramamurthy, P.R. Rao, *J. Alloy Phase Diag.*, Vol. 2 (1) (1986).
- [42] N.V. Myung, D.Y. Park, M. Schwartz, K. Nobe, H. Yang, C.-K. Yang, J.W. Judy, 6th international symposium on Magnetic Materials, Processes and Devices, *Proc. Electrochem. Soc.*, 29 (2000).
- [43] P. Ghosalt, S. Lele, *Acta Crystallogr. Sec. A*, Vol. 59, 153-162 (2003).
- [44] M. Fagot, J. Bras, J.J. Couderc, J.P. Peyrade, *J. Phys. (Paris)*, Vol. 36, 1115-1121 (1975).
- [45] Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, P. Villars e L.D. Calvert, Materials Park, OH: ASM International, 2<sup>nd</sup> ed. 4 Volumes ISBN: 0-87170-416 (1991).
- [46] International Tables for Crystallography. International Union of Crystallography. Dordrecht: Kluwer. Vol. A: Space Group Symmetry, 4<sup>th</sup> rev. ed., edited by Theo Hahn (1995).
- [47] J.A. Hren, G. Thomas, *Trans. Metallurgical Society of AIME*, Vol. 227, 308-318 (1963).
- [48] J.M. Howe, U. Dahmen, R. Gronsky, *Philos. Mag. A*, Vol. 56, 31 (1987).

- 
- [49] P.A. Carvalho, P.M. Bronsveld, B.J. Kooi, J.Th.M. De Hosson, *Acta Mater.*, Vol. 50, 4511-4526 (2002).
- [50] S. Lee, K. Lee, T. Chuang, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 251, 135-141 (1998).
- [51] J. Cserti, M. Khantha, V. Vitek, D.P. Pope, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 152, 95-102 (1992).
- [52] Y. Minonishi, *Philos. Mag. Lett.*, Vol. 62 (3), 153-158 (1990).
- [53] P.J. Jones, J.W. Edington, *Philos. Mag.*, Vol. 27 (2), 393-404 (1973).
- [54] J.M.K. Wiezorek, P.M. DeLuca, H.L. Fraser, *Intermetallics*, Vol. 8, 99-113 (2000).
- [55] J.T. Kandra, J.Y. Lee, D.P. Pope, *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 145, 189-198 (1991).
- [56] K. Hagihara, T. Nakano, Y. Umakoshi, *Scr. Mater.*, Vol. 48, 577-581 (2003).
- [57] C.L. Fu, J. Zou, M.H. Yoo, *Scr. Metall. Mater.*, Vol. 33 (6), 885-891 (1995).
- [58] M. Erbudak, E. Wetli, M. Hochstrasser, D. Pescia, D. D. Vvendensky, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 79, 1893-1896 (1997).
- [59] J. Dutkiewicz, G. Kostorz; *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 132, 267-272 (1991).
- [60] P.A. Carvalho, B.J. Kooi, J.Th.M. De Hosson, *Philos. Mag. Lett.*, Vol. 81 (10), 697-707 (2001).
- [61] W. Enxi, L. Shen, Q. Chongliang, Z. Zhiqiang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, Vol. 8 (2), 194-199 (1998).
- [62] H. Capel, P.H. Shipway, S.J. Harris, *Wear*, Vol. 255 (7-12), 917-923, (2003).
- [63] S. Eskin, O. Berkh, G. Rogalsky, J. Zahavi, *Plating Surf. Finishing*, Vol. 85, 79-84 (1998).
- [64] P.A. Carvalho, R. Colaço, I.D. Nogueira, R. Vilar, P.M. Bronsveld, J.Th.M. De Hosson, *Actas das 8<sup>as</sup> Jornadas Portuguesas de Tribologia*, Aveiro (2002).
- [65] V.G. Shadrow, R.I. Tagirov, A.V. Boltushkin, N.N. Kozich, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 118, 165-168 (1993).
- [66] M. Ohkoshi, N. Watanabe, K. Tsushima, *J. Magn. Magn. Mater.*, Vol. 113, 92-96 (1992).
- [67] A. Kohn, M. Eizenberg, Y. Shacham-Diamand, B. Israel, Y. Sverdlov, *Microelectron. Eng.*, Vol. 55, 297-303 (2001).
- [68] L.T. Romankiw, *IBM Research*, Vol. 4 (1997).
- [69] N.S. Wheeler, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, Vol. 100 (6), 641-659 (1995).
- [70] J.J. Aliprando, S.R. Shatynski, *Oxid. Met.*, Vol. 15 (5/6), 455-469 (1981).
- [71] M.E. El-Dahshan, D.P. Whittle, J. Stringer, *Corros. Sci.*, Vol. 16, 77-82, (1976).
- [72] P.P. Ewald, *Ann. Physik*, Vol. 49, 1, 117 (1916), Vol. 54, 519 (1917).
- [73] M. von Laue, *Ergeb. Exakt. Naturw.*, Vol. 10, 133 (1931).
- [74] H.A. Bethe, *Ann. Physik*, Vol. 87, 55-63 (1928).

- 
- [75] D.B. Williams, C.B. Carter, "Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science", Plenum Press, New York (1996)
- [76] A.J.F. Metherell, R.M. Fisher, *Phys. Status Solidi*, Vol. 32, 217-227 (1969).
- [77] M.J. Whelan, P.B. Hirsch, *Philos. Mag.*, Vol. 2, 1303-1324 (1957).
- [78] C.R. Hall, P.B. Hirsch, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, Vol. 286 (1405), 158-177 (1965).
- [79] M. De Graef, "Introduction to CTEM", Cambridge Univ. Press, Cambridge (2003).
- [80] A. Howie, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, Vol. 271 (1345), 268-287 (1963).
- [81] J. van Landuyt, R. Gevers, S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi*, Vol. 7, 519-546 (1964).
- [82] A. Howie, Z.S. Basinski, *Philos. Mag.*, Vol. 17 (149), 1039-1063 (1968).
- [83] P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, W. Pashley, M.J. Whelan, *Electron Microscopy of Thin Crystals*, 1<sup>st</sup> edition 1965, 2<sup>nd</sup> edition 1977, Robert E. Krieger Publishing Company, Florida (1977).
- [84] H. Blank, P. Delevignette, R. Gevers, S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi*, Vol. 7, 747-764 (1964).
- [85] A.K. Head, P. Humble, L.M. Clarebrough, A.J. Morton, C.T. Forwood, "Computed electron micrographs and defect identification", NorthHolland Publishing Company, Amsterdam, Series "Defects in crystalline solids", edited by S. Amelinckx, R. Gevers, J. Nihoul (1973).
- [86] B. Viguier, K.J. Hemker, G. Vandershaeve, *Philos. Mag. A*, Vol. 69 (1), 19-32 (1994).
- [87] C. Boudias, D. Manceau, available at [pro.wanadoo.fr/carine.crystallography](http://pro.wanadoo.fr/carine.crystallography).
- [88] C.J. Humphreys, A. Howie, G.R. Booker, *Philos. Mag.*, Vol. 15 (135), 507-522 (1967).
- [89] J.J. Couderc, J. Bras, M. Fagot, R. Ayroles, *Philos. Mag.*, Vol. 31 (2), 305-316 (1975).
- [90] J. Bras, J.J. Couderc, M. Fagot, *Philos. Mag.*, Vol. 31 (2), 291-304 (1975).
- [91] A.H.W. Ngan, I.P. Jones, R.E. Smallman, *Philos. Mag. B*, Vol. 67 (3), 417-439 (1993).
- [92] A. Magneli, A. Westgren, *Z. Anorg. Chem.*, Vol. 238, 268-270 (1938).
- [93] J.M.K. Wiezoreck, C.J. Humphreys, *Scr. Metall. Mater.*, Vol. 33 (3), 451-458 (1995).
- [94] P. A. Carvalho, Planar defects in ordered systems, PhD thesis (2001).
- [95] J. Bras, J.J. Couderc, M. Fagot, *Philos. Mag.*, Vol. 31 (2), 291-304 (1975).
- [96] A.H.W. Ngan, I.P. Jones, R.E. Smallman, *Philos. Mag. B*, Vol. 67 (3), 417-439 (1993).
- [97] D. Schwarzenbach, *J. Appl. Cryst.*, Vol. 36, 1270-1271 (2003).