

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

REVESTIMENTOS PROTETORES DE NITRETO DE SILÍCIO PARA
APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS EXTREMAS

CRISTIANE MARIN

Caxias do Sul

2010

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E DESENVOLVIMENTO
TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

REVESTIMENTOS PROTETORES DE NITRETO DE SILÍCIO PARA
APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS EXTREMAS

CRISTIANE MARIN

Dissertação submetida à Universidade de Caxias do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol

Co-Orientador: Prof. Dr. Gabriel V. Soares

Caxias do Sul, 17 de Agosto de 2010.

REVESTIMENTOS PROTETORES DE NITRETO DE SILÍCIO PARA APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS EXTREMAS

CRISTIANE MARIN

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, no Curso de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, pela comissão formada pelos professores:

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol (Orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Gabriel Vieira Soares (Co-orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Alexandre Fassini Michels
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Santiago Corujeira Gallo
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Márcio Ronaldo Farias Soares
Universidade de Caxias do Sul

“Dêem-me uma alavanca e um ponto de apoio e eu moverei o mundo.”

Arquimedes

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para que essa dissertação fosse possível, em especial:

A Deus, por tudo.

À minha família, por ser meu porto seguro, em especial a minha mãe que colaborou de todas as formas possíveis e a minha irmã Simone que “aguentou” muitos dias ruins.

Ao Prof. Dr. Israel Baumvol, pela confiança depositada, pela orientação e apoio durante todo o mestrado. És um pesquisador brilhante.

Ao Prof. Dr. Gabriel Soares, pelas incansáveis explicações, por acreditar em mim, pelo acompanhamento dia a dia e passo a passo deste trabalho para que este pudesse se tornar o que é.

Aos amigos dos laboratórios de física, de polímeros, de cerâmicas e do LESTT (mestrados e ICs) em especial ao César pela paciência em todas as explicações e auxílios; a Marga por todo carinho e compreensão, aos professores e pós-docs que auxiliaram com todo o seu conhecimento, enfim a todos pela amizade formada, pois sem a qual nada seria possível.

Aos grandes amigos Fernanda, Gilmar e Alan pelas horas de descontração, pelas motivações, pela amizade formada, pela companhia em muitos choros e também alegrias, pelas manhãs, tardes e noites de muito estudo e principalmente por me fazerem acreditar que este trabalho poderia se tornar realidade, sempre me motivando em seguir adiante.

OBRIGADA!

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas	ix
Lista de Símbolos e Abreviaturas	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO I.....	1
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Nitreto de Silício	8
1.2 Revestimentos de Nitreto de Silício	10
1.3 Deposição física a partir da fase vapor (PVD).....	11
1.4. Estrutura desta Dissertação.....	15
CAPÍTULO II.....	16
OBJETIVOS.....	16
CAPÍTULO III	17
MÉTODOS EXPERIMENTAIS	17
1. Preparação dos Substratos de Si_3N_4	17
2. Deposição dos filmes finos de Si_3N_4 através da técnica de PVD	17
3. Técnicas de Análise e Caracterização das Propriedades Mecânicas, Físico-Químicas e Estruturais dos Filmes depositados.....	18
CAPÍTULO IV	38
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
CAPÍTULO V.....	61
CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

Lista de Figuras

Figura 1. Aumento do número de patentes com as palavras superfície, plasma e engenharia nos últimos anos.....	2
Figura 2. a) Revestimento de fresa (deposição por PVD) operando em alta velocidade de corte e sem o uso de lubrificantes e b) revestimento de matrizes para formação de garrafas de vidro.....	3
Figura 3. Variação da dureza para os revestimentos TiN, CrN, TiAlN e CrAlN (indicados na legenda) depositados por PVD, após o tratamento térmico em diferentes temperaturas. Os pontos em 25 °C referem-se a revestimentos sem tratamento térmico.....	5
Figura 4. a) Perda de nitrogênio nos revestimentos de TiN, CrN, TiAlN e CrAlN para diferentes temperaturas do tratamento térmico e b) incorporação de oxigênio nos mesmos revestimentos pela perda de nitrogênio. Os pontos em 25 °C referem-se a revestimentos sem tratamento térmico.....	6
Figura 5. a) Rotor de turbina a gás feito de Si ₃ N ₄ e b) componentes à base de Si ₃ N ₄	9
Figura 6. Estruturas cristalográficas para Si ₃ N ₄ (os círculos azuis representam o nitrogênio e os círculos cinzas representam o silício)	10
Figura 7. Tubos e engrenagens revestidos de Si ₃ N ₄ visando a melhora das suas propriedades mecânicas e tribológicas.....	11
Figura 8. Processo de <i>magnetron sputtering</i>	12
Figura 9. Ilustração esquemática do equipamento de deposição de filmes finos.	13
Figura 10. (a) Equipamento utilizado para deposição de filmes e (b) amostras expostas a deposição.	14
Figura 11. Espectro de Retroespalhamento Rutherford esquemático para um filme fino AB sobre um substrato C.	19
Figura 12. Esquema ilustrativo dos processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície e ao longo da amostra.	20
Figura 13. Seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons para reação ¹⁸ O(p,α) ¹⁵ N	23

- Figura 14. Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas em negrito indica a energia do feixe de íons. São representados os feixes de íons com três diferentes energias: E_r (energia da ressonância), $E_1 (>E_r)$ e $E_2 (>E_1)$. Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda da amostra é analisada 25
- Figura 15. Ilustração do efeito fotoelétrico. 27
- Figura 16. (a) Esquema do aparato experimental utilizado para XPS. (b) Foto da câmara de análise de superfícies..... 27
- Figura 17. Espectro de Si em diferentes estados. 29
- Figura 18. Representação esquemática da difração. 30
- Figura 19. Arranjo de um equipamento de difração de raios X. 31
- Figura 20. Esquema da técnica de XRR..... 33
- Figura 21. Espectro típico de XRR..... 33
- Figura 22. Esquema da ponta de penetração em um equipamento de nanoindentação. 34
- Figura 23. Representação de carga e descarga do penetrador em função da profundidade. 35
- Figura 24. De cima para baixo: curva de carga – descarga, indentação e marcas resultantes na superfície para amostras: (a) elástica, (b) totalmente plástica e (c) elástica-plástica. 36
- Figura 25. Nanoindentador localizado no laboratório de propriedades mecânicas da UCS. O monitor da esquerda representa uma imagem de microscopia óptica da seção-transversal do gume de uma broca com as indentações e o da direita o software de controle do equipamento. 37
- Figura 26. Espectro de um filme de Si_3N_4 depositado sobre carbono a 200 °C (círculos sólidos), obtido por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford. Os diferentes elementos presentes na amostra são indicados, bem como a posição para o sinal do ferro (^{56}Fe). 40
- Figura 27. Razão atômica Si/N em filmes de Si_3N_4 depositados a 400 °C (triângulos sólidos e linha sólida) e temperatura ambiente (círculos sólidos e linha pontilhada) em função

- da pressão parcial de N_2 durante a deposição. A linha tracejada representa a razão ideal de Si/N. 41
- Figura 28. Proporção de silício e nitrogênio (quadrados sólidos) em filmes de Si_3N_4 depositados com uma pressão parcial de N_2 de 3×10^{-3} mbar em função da temperatura de deposição. (Linha apenas para guiar os olhos). 42
- Figura 29. Difração de raios X para filmes de Si_3N_4 depositados em 23 °C (quadrados sólidos), 200 °C (quadrados vazados) e 500 °C (triângulos sólidos). As posições dos principais picos de difração de α - Si_3N_4 (losango sólido) e β - Si_3N_4 (quadrados vazados) são indicadas. 43
- Figura 30. Dados de XRR dos filmes de Si_3N_4 depositados sobre Si a 200 °C por 30 segundos (círculos sólidos) e as respectivas simulações (linha sólida). A densidade ($g \cdot cm^{-3}$) e a espessura (nm) do filme obtido a partir da simulação são apresentadas na inserção. CPS - para contagens por segundo. 44
- Figura 31. (a) Densidade superficial de N e Si, formando Si_3N_4 , em filmes depositados a 200 °C em função do tempo de deposição e (b) Espessura dos filmes de Si_3N_4 em função do tempo de deposição. A taxa de deposição (k) é obtida a partir do ajuste linear dos dados. 46
- Figura 32. Dureza dos filmes de Si_3N_4 em função da temperatura de deposição do substrato. 47
- Figura 33. Módulo elástico reduzido (círculos sólidos, lado esquerdo), obtido a partir da curva de carga-deslocamento e a deformação elástica até fratura H^3/E^2 (quadrados, lado direito). 49
- Figura 34. Dureza do Si_3N_4 depositado a 100 °C (quadrados sólidos), 200 °C (círculos vazados) e 500 °C (triângulos sólidos) em função da temperatura de tratamento térmico em $^{18}O_2$. Linha é apenas para guiar os olhos. 50
- Figura 35. Módulo elástico após o tratamento térmico (quadrados sólidos, lado esquerdo), obtido a partir da curva de carga-deslocamento e a deformação elástica até a fratura H^3/E^2 (triângulos vazados, lado direito) para filmes de Si_3N_4 após o tratamento térmico a 1000 °C, em função da temperatura do substrato durante a deposição. 52
- Figura 36. Difração de raios X dos filmes de Si_3N_4 depositados em 200 °C (quadrados sólidos) e depois do tratamento térmico em $^{18}O_2$ a 500 °C (círculos vazados) e a 1000 °C

(triângulos sólidos). As posições dos principais picos de difração são indicados: α - Si_3N_4 (losango sólido) e β - Si_3N_4 (quadrados vazados)..... 53

Figura 37. (a) Curvas de excitação experimental (símbolos) para a reação nuclear do ^{18}O (p, α) ^{15}N em torno da energia de ressonância $E_r = 151$ keV e as simulações correspondentes (linhas) para as amostras tratadas em $^{18}\text{O}_2$ a 250 °C (quadrados sólidos e linha sólida), 500 °C (círculos vazados e linha tracejada) e 1000 °C (triângulos sólidos e linha pontilhada). (b) Perfis de concentração de ^{18}O obtidos a partir da simulação das curvas de excitação apresentada em (a). Tipos de linha são o mesmo que em (a). Para unidades arbitrárias utilizou-se a notação de u.a. A concentração de ^{18}O é normalizada em relação ao padrão de Si^{18}O_2 estequiométrico. 56

Figura 38. (a) Curvas de excitação experimental (símbolos) para reação nuclear do ^{15}N ($p, \alpha\gamma$) ^{12}C em torno da energia de ressonância $E_r = 429$ keV e as simulações correspondentes (linhas) para a amostra sem tratamento térmico (triângulos vazados e linha pontilhada), bem como para as amostras tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ a 250 °C (quadrados sólidos e linha sólida), 500 °C (círculos vazados e linha tracejada) e 1000 °C (triângulos sólidos e linha pontilhada). (b) Perfis de ^{15}N obtidos a partir da simulação das curvas de excitação apresentada em (a). As linhas utilizadas são as mesmas que em (a) Para unidades arbitrárias utilizou-se a notação de u.a. A concentração de ^{15}N de 0,4% corresponde a quantidade esperada em Si_3N_4 estequiométrico..... 58

Figura 39. Espectro de fotoelétrons induzidos por raios X (u.a.= unidades arbitrárias) para região do Si 2p (a) e N 1s (b) para filmes de Si_3N_4 depositados em 200 °C (círculos sólidos e linha sólida) e depois do tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ a 1000 °C (triângulos sólidos e linha sólida). As energias de ligação para Si-N e Si-O-N ambientes, são indicadas. As linhas significam as unidades arbitrárias. 60

Lista de Tabelas

Tabela I – Parâmetros de deposição dos filmes finos.....	18
Tabela II– Energia de ligação para diferentes ligações do Si.....	28

Lista de Símbolos e Abreviaturas

V	Volts
eV	Elétron Volts
keV	Quilo elétron volts
MeV	Mega elétron volts
μm	Micro metros
DC	Corrente contínua
AC	Corrente alternada
λ	Comprimento de onda
$^{\circ}C$	Graus Celsius
mm	Milímetros
min	Minutos
$LESTT$	Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos
UCS	Universidade de Caxias do Sul
\emptyset	Diâmetro
$mbar$	Mili bar (unidade de pressão)
h	Altura
dE/dx	Variação de perda de energia em função da profundidade
K	Fator cinemático
θ	Ângulo theta
BE	Energia de ligação (<i>binding energy</i>)
$K\alpha$	Radiação característica emitida por elemento
$h\nu$	Efeito fotoelétrico
d	Distância interplanar
n	Número inteiro correspondente a ordem de difração
W	Watt
I	Corrente
F	Força
A	Área
a_o	Parâmetro ajustável

DRX	Difração de Raios X
NRP	Perfilometria de reação nuclear resonante (<i>Narrow Resonant Nuclear Reaction Profiling</i>)
RBS	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>)
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRR	Reflectometria de raios X (X-ray reflectivity)
GAXRD	Difração de raios X com ângulo rasante (<i>Grazing Angle X-ray Diffraction</i>)
PVD	Deposição física a partir da fase vapor (<i>Physical Vapor Deposition</i>)
LDRX	Laboratório de Difractometria e Refletometria de Raios X
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

RESUMO

O desempenho de componentes de engenharia está intimamente ligado a fenômenos de superfície, pois esta funciona como a interface entre o componente e o ambiente que o cerca. A escolha de um material com propriedades superficiais adequadas é fundamental para a sua funcionalidade. Neste trabalho as propriedades físico-químicas, estruturais e mecânicas do filmes de nitreto de silício depositados por *magnetron sputtering* reativo com uma fonte de radiofrequência, antes e após tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$, foram analisadas por diferentes métodos, tais como nanodureza, difração de raios X, perfilometria por reação nuclear ressonante, nanoindentação, espectrometria de retroespalhamento Rutherford, espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X e reflectometria de raios X. Os filmes de Si_3N_4 depositados são essencialmente amorfos, estequiométricos e livres de contaminantes para vários parâmetros de deposição, com valores de dureza que variam de 16,5 GPa – 22 GPa, dependendo principalmente da temperatura de deposição dos filmes. Depois de realizado o tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ a 1000 °C, a dureza de filmes converge para 21 GPa, independentemente da temperatura de deposição o que é explicado com base na cristalização dos filmes nesta temperatura de tratamento térmico. Além disso, o oxigênio é incorporado apenas 7,5 nm do filme de Si_3N_4 , formando oxinitreto de silício na superfície do filme, indicando uma boa resistência à oxidação em altas temperaturas. Finalmente, a deformação elástica até a fratura H^3/E^2 , que é um bom indicador da resistência ao desgaste do filme, dobra após o tratamento térmico a 1000 °C. Estas observações mostram o grande potencial do nitreto de silício como um revestimento duro para aplicações em altas temperaturas.

ABSTRACT

The performance of engineering components is closely tied to surface phenomena, because it acts as an interface between the component and the environment that surrounds it. The choice of a suitable material with surface properties is critical to its functionality. In this study the physicochemical, structural and mechanical properties of silicon nitride films deposited by radio frequency reactive magnetron sputtering before and after thermal annealing in $^{18}\text{O}_2$ were analyzed using different methods, such as nanohardness, X-ray diffraction, profilometry resonant nuclear reaction, nanoindentation, Rutherford backscattering spectrometry, photoelectron spectroscopy and X-ray induced X-ray reflectometry. The Si_3N_4 films deposited are essentially amorphous, stoichiometric and free of contaminants for various deposition parameters, with hardness values ranging from 16.5 GPa – 22 GPa, depending mainly on the deposition temperature of films. After $^{18}\text{O}_2$ annealing at 1000 °C, films hardness converged to 21 GPa, independently of the deposition temperature, which is explained on the basis of crystallization of the films at this annealing temperature. Furthermore, oxygen is incorporated only in the 7.5 nm film of Si_3N_4 , forming silicon oxynitride on the surface of the film, indicating good oxidation resistance at high temperature. Finally, the elastic strain to failure H^3/E^2 , which mimics the wear resistance of the film, doubles after the 1000 °C annealing. These observations show the great potential of silicon nitride as a hard coating for high temperature applications.

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Revestimentos protetores baseados em filmes finos de nitretos têm sido extensivamente empregados em diversas aplicações tribológicas, aumentando o desempenho de ferramentas de corte e conformação frente à corrosão, desgaste e abrasão [1,2]. O ramo metal-mecânico da indústria depende largamente da usinagem e conformação mecânica para a produção de componentes de engenharia. Em especial a metalurgia fina, essencial para ramos da indústria automotiva, aeroespacial, marítima e biomédica, entre outras, que tem requisitos cada vez mais restritos quanto à tolerância dimensional e as características mecânicas e tribológicas das superfícies.

Dessa forma, a engenharia de superfícies trata da tecnologia de preparação e modificação das superfícies de componentes de engenharia para cumprir funções específicas dentro de uma aplicação, promovendo avanços tecnológicos que produzem soluções eficazes na vanguarda de diversos segmentos industriais. Os fenômenos de atrito e desgaste, em suas diversas formas, são responsáveis por uma perda significativa de componentes, que pode atingir cerca de 6% do PIB nos países industrializados. Utiliza-se a engenharia de superfícies para reduzir a degradação do material ao longo do tempo aumentando assim a vida útil do mesmo. Nesse sentido, nos últimos trinta anos, os revestimentos protetores complementaram e/ou substituíram métodos convencionais de tratamento térmico para endurecer, diminuir o coeficiente de atrito e aumentar a resistência ao desgaste de ferramentas de perfuração, corte, moldes de injeção, e moldes de conformação mecânica. A escolha do tratamento de superfície deve ser projetada para não prejudicar as propriedades do substrato para a qual foi originalmente escolhido. Novos tipos de revestimento estão continuamente sendo

desenvolvidos e as potenciais aplicações em diferentes campos industriais estão cada vez maiores.

O ramo da engenharia de superfícies estabeleceu-se como uma atividade nova e economicamente relevante, onde serviços de deposição de revestimentos e de nitretação a plasma de superfícies foram instalados em todo mundo, dentro e fora das fábricas, embora no Brasil a atividade ainda seja muito pequena quando comparada com o porte da indústria metal-mecânica do país. Pode-se observar na Figura 1 o crescente aumento no número de patentes mundiais com as palavras superfície, plasma e engenharia nos últimos anos, indicando a evolução desta área.

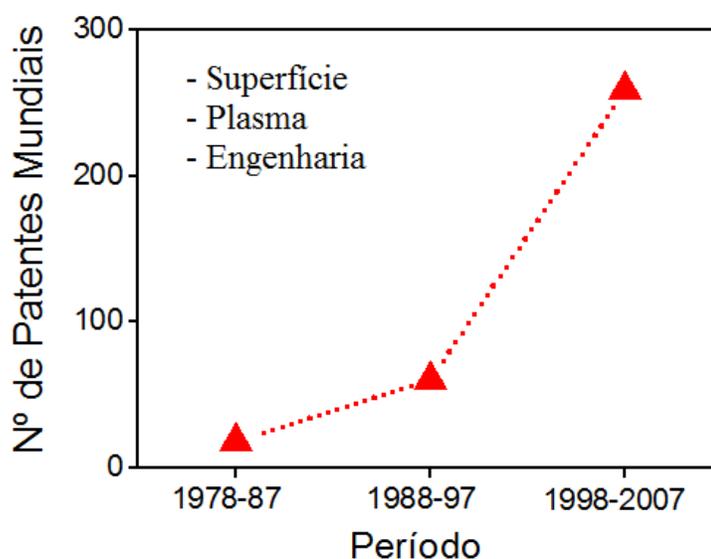


Figura 1. Aumento do número de patentes com as palavras superfície, plasma e engenharia nos últimos anos.

Nos últimos anos, os requisitos da indústria metal-mecânica estreitaram-se ainda mais, impondo novos desafios à engenharia de superfícies. Isso se deve principalmente às necessidades imperiosas de:

- toda a indústria de transformação metal-mecânica tender para a usinagem a seco;

- tendo em vista as altas temperaturas de superfície que são atingidas durante a usinagem a seco, aumentar a estabilidade termoquímica em trabalho dos revestimentos a temperaturas tão altas quanto 1000 °C;

- diminuir a geração de calor na usinagem, permitindo a melhoria da qualidade dimensional e mecânica das superfícies dos componentes de engenharia, o que só pode ser feito diminuindo o coeficiente de atrito dos revestimentos de ferramentas e moldes contra as superfícies dos componentes usinados ou injetados;

- tendo em vista a necessidade de conformar novos fundidos, aumentar a estabilidade termoquímica dos revestimentos de moldes, principalmente frente à oxidação.

A tecnologia de usinagem a seco é ecológica e economicamente importante, uma vez que a utilização, manutenção e descarte de lubrificantes implicam em custos elevados. De fato, investigações mostram que os custos para a utilização de um lubrificante são, muitas vezes, superiores ao custo da ferramenta [3]. A Figura 2 mostra o uso de uma fresa e matrizes para a injeção as quais são revestidas para melhorar as suas propriedades mecânicas e tribológicas [4].

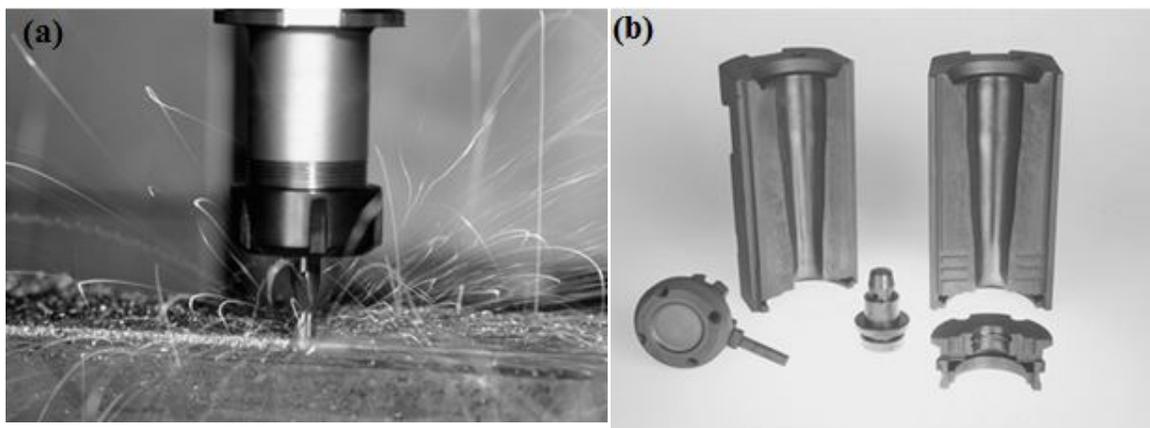


Figura 2. a) Revestimento de fresa (deposição por PVD) operando em alta velocidade de corte e sem o uso de lubrificantes e b) revestimento de matrizes para formação de garrafas de vidro [4].

Assim, revestimentos para ferramentas de corte que mantenham suas propriedades de dureza em altas temperaturas tornam-se alternativas interessantes para reduzir as enormes quantidades de emulsão de refrigeração, além de trabalhar com o mínimo de lubrificante ou até mesmo sem lubrificantes em uma série de aplicações [3]. Além disso, novas tecnologias de geração de energia também demandam revestimentos para aplicações em altas temperaturas, especialmente com alta resistência à oxidação e à corrosão. Por exemplo, em usinas de geração de energia a carvão operando em um ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC), com 50% de eficiência e zero de emissões, a mesma deve funcionar a temperaturas de até 1400 °C [5]. Assim sendo, a parte quente da turbina exigirá revestimentos que possam cumprir estas novas exigências. Novas tecnologias de fissão e fusão nuclear exigirão revestimentos com propriedades que garantam a resistência a oxidação e corrosão em condições extremas de operação.

As vantagens dos revestimentos conhecidos à base de Ti têm suas aplicações limitadas em altas temperaturas. Isso resulta em um desafio, uma vez que a maioria dos revestimentos de alta temperatura conta com a formação de uma camada de óxido de proteção por meio da interação com o ambiente. Esta camada deve cumprir vários requisitos: ser estável, densa e aderente, ter um crescimento lento, além de suportar altas temperaturas e manter sua dureza, ter baixo coeficiente de atrito e desgaste e ser resistente à corrosão. Essas condições, em geral, não são cumpridas por revestimentos a base de Ti acima de 800 °C. No entanto, na usinagem a seco, a borda da ferramenta de corte pode atingir temperaturas muito acima de 800 °C [6], temperatura em que a maioria dos revestimentos à base de Ti degrada devido à oxidação, corrosão e formação de uma camada de óxido porosa e não protetora. Novos revestimentos estão sendo desenvolvidos para aplicações em alta temperatura, como AlCrN, WC/C, bem como revestimentos de multicamadas [4,7,8,9,10]. A Figura 3 apresenta um gráfico da dureza do material em função da temperatura de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, onde

é observado que para os materiais atualmente utilizados como revestimentos tais como, TiN, CrN, TiAlN e CrAlN, todos eles quando submetidos a altas temperaturas apresentam redução na dureza.

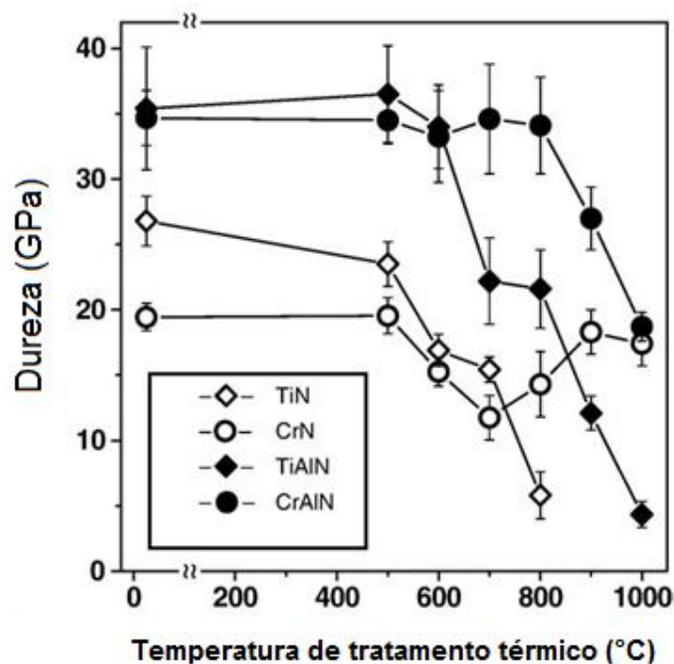


Figura 3. Variação da dureza para os revestimentos TiN, CrN, TiAlN e CrAlN (indicados na legenda) depositados por PVD, após o tratamento térmico em diferentes temperaturas. Os pontos em 25 °C referem-se a revestimentos sem tratamento térmico [10].

O nitreto de silício (Si_3N_4) é um candidato promissor para o revestimento de ferramentas usadas em altas temperaturas, para revestimentos de matrizes, e outros componentes de engenharia, devido à sua elevada dureza, combinada com a estabilidade termodinâmica e resistência à oxidação em altas temperaturas [11,12,13]. Como a maioria dos revestimentos duros investigados até agora perdem sua dureza quando submetidos a altas temperaturas, seja no trabalho ou durante tratamentos térmicos em laboratório, é muito útil saber se a dureza e o módulo de elasticidade dos revestimentos de nitreto de silício seriam mantidos até temperaturas de interesse prático, como 1000 °C. A Figura 4 demonstra a perda de nitrogênio e a incorporação de oxigênio nos revestimentos de TiN, CrN, TiAlN e CrAlN,

depositados através da técnica PVD para diferentes temperaturas de tratamento térmico em atmosfera de O_2 . É importante observar que para ambos os revestimentos ocorre uma incorporação de oxigênio que varia de 20% a 50% quando os mesmos são submetidos a tratamentos térmicos na temperatura de $1000^\circ C$, reduzindo assim, a dureza dos revestimentos.

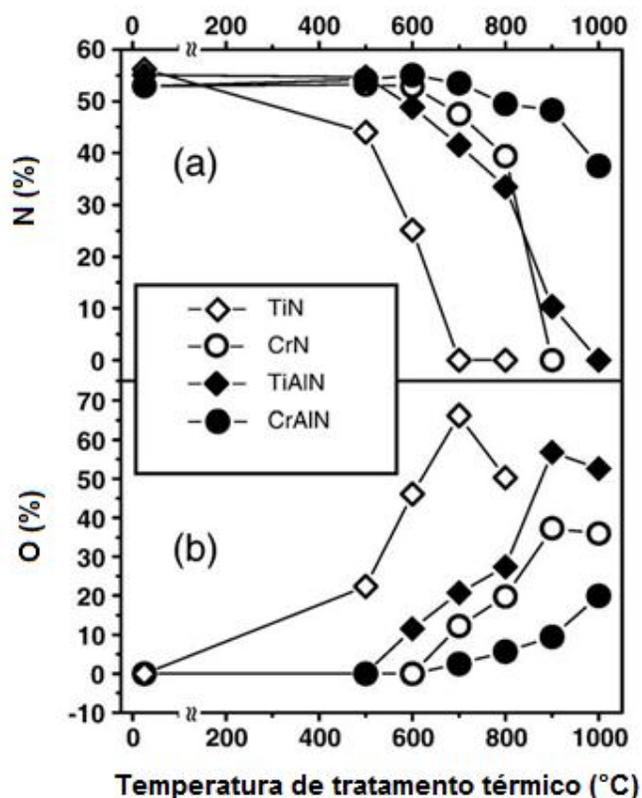


Figura 4. a) Perda de nitrogênio nos revestimentos de TiN, CrN, TiAlN e CrAlN para diferentes temperaturas do tratamento térmico e b) incorporação de oxigênio nos mesmos revestimentos pela perda de nitrogênio. Os pontos em $25^\circ C$ referem-se a revestimentos sem tratamento térmico [10].

Outro aspecto de grande interesse para efeitos práticos é a espessura, composição e eventual aderência de qualquer camada de óxido ou oxinitreto, formado devido ao tratamento térmico em altas temperaturas, que podem atuar como uma camada protetora e como lubrificante na superfície do filme de nitreto de silício.

Estudos anteriores de filmes de oxinitreto de silício mostraram que a dureza e módulo de Young aumentam com o aumento do teor de nitrogênio [14] a partir de SiO_2 até Si_3N_4 . Além disso, a existência de ligações Si-N incorporados em matriz de Si-O tendem a aumentar a dureza, aproximando-se dos valores de nitreto de silício, [15, 16].

Muitas técnicas de deposição foram utilizadas para depositar filmes de Si_3N_4 , como a deposição de vapor químico (CVD), *plasma enhanced chemical vapor deposition* (PECVD) e *magnetron sputtering* [17]. Entre elas, a deposição por *magnetron sputtering* pode levar a várias vantagens, tais como:

- a) baixa temperatura do substrato durante a deposição, uma vez que no processo de deposição por CVD as temperaturas podem ser tão elevadas como 800 °C;
- b) aceitação ampla por parte do setor industrial, facilitando a transferência do processo para o setor produtivo;
- c) eliminação de hidrogênio nos filmes, pois filmes de nitreto de silício hidrogenado apresentam estabilidade térmica inferior [18];

As propriedades mecânicas dos filmes finos de Si_3N_4 em alta temperatura não foram encontradas na literatura. No entanto, encontrou-se a estabilidade térmica [12], mostrando que mesmo para temperaturas muito acima de 1000 °C e muitas vezes para tratamentos térmicos longos, os filmes depositados amorfos são transformados em uma mistura de fases estáveis β - Si_3N_4 e metaestáveis α - Si_3N_4 .

Finalmente, a razão entre a dureza e o módulo de Young (H/E), chamada de deformação elástica até a ruptura, foi proposta e constantemente utilizada para avaliar a resistência à deformação plástica dos revestimentos de filmes finos [19,20,21,22]. Mais especificamente, a relação H^3/E^2 é considerada um bom indicador da resistência ao desgaste do revestimento. Assim, uma alta H^3/E^2 indica uma alta resistência do revestimento a deformação plástica e, presumivelmente, uma alta resistência ao desgaste, bem como, baixa

resistência a deformação [23, 24]. Portanto, H^3/E^2 também depende da temperatura e é usada para prever o comportamento dos filmes de Si_3N_4 frente ao desgaste a altas temperaturas.

No presente trabalho, serão investigadas as propriedades físico-químicas (composição elementar, estequiometria e ambientes químicos), propriedades mecânicas (dureza, módulo de elasticidade e deformação plástica até a ruptura) e propriedades estruturais (estrutura cristalina), dos filmes de Si_3N_4 depositados sobre Si, antes e depois dos tratamentos térmicos em oxigênio enriquecido isotopicamente para analisar os efeitos da oxidação em altas temperaturas na estrutura cristalina, propriedades mecânicas e propriedades físico-químicas.

1.1 Nitreto de Silício

Nitreto de silício (Si_3N_4) é uma cerâmica avançada caracterizada por alta resistência, tenacidade e dureza, e excelente estabilidade química e térmica. Foi descoberta em meados do século XIX e essencialmente desenvolvida a partir de pesquisas na década de 1980 para turbinas a gás e pistão de motores [25]. Previa-se que um motor de nitreto de silício seria leve e capaz de operar em temperaturas superiores a motores tradicionais, resultando em uma maior eficiência. No entanto, esta meta não foi realizada, devido principalmente ao custo em relação aos materiais metálicos convencionais e a dificuldade de fabricar as peças de forma confiável, inerentes à natureza frágil da cerâmica. No entanto, este trabalho levou ao desenvolvimento de um grande número de outras aplicações industriais para materiais à base de nitreto de silício. Pode-se observar na Figura 5 (a) um rotor de turbina a gás feito de Si_3N_4 que pode suportar as altas temperaturas na liberação dos gases na saída da turbina e 5 (b) diferentes componentes feitos a base de Si_3N_4 , tais como rolamentos, válvulas de retenção e componentes resistentes ao desgaste.

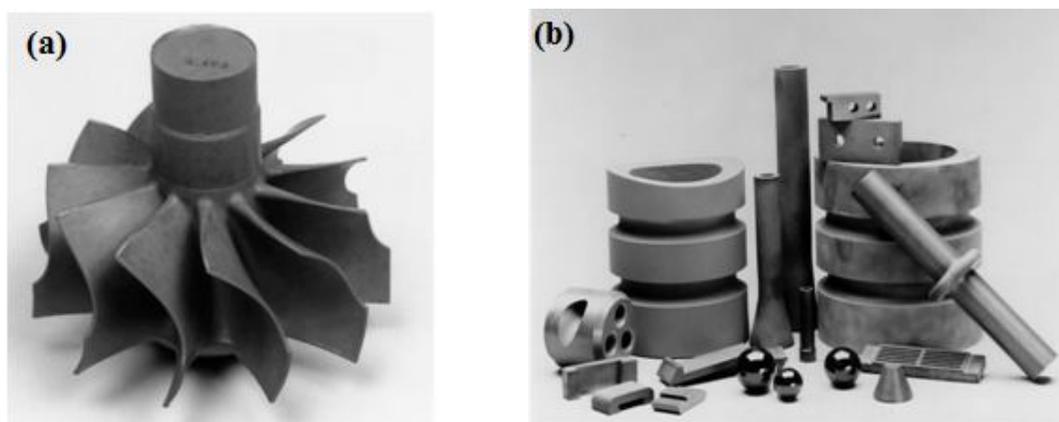


Figura 5. a) Rotor de turbina a gás feito de Si_3N_4 e b) componentes à base de Si_3N_4 .

O nitreto de silício tem sido investigado devido às suas propriedades físicas e mecânicas altamente promissoras para diversas aplicações em altas temperaturas. Por ser um material que possui alta temperatura de decomposição (~ 1900 °C), ser resistente à oxidação [11], ser isolante térmico, além de possuir resistência a ambientes corrosivos [26], torna-se um excelente candidato para aplicações em ferramentas de corte, de perfuração e de conformação. O alto desempenho tecnológico de revestimentos nessas condições extremas é capaz de aumentar a produtividade em um vasto número de áreas tecnológicas, com consequente queda nos custos de produção. Existem três estruturas cristalográficas para nitreto de silício designadas como fases α , β e γ que podem ser observadas na Figura 6, sendo as fases α e β as mais fáceis de serem formadas, pois podem ser produzidas sob condições normais de pressão. A fase β - Si_3N_4 é formada numa faixa de temperatura entre 1500 °C e 1800 °C, sendo energeticamente mais estável que a fase α , que é formada em temperaturas inferiores a 1500 °C. Assim, a transição $\alpha \rightarrow \beta$ é irreversível. [27] A fase γ só pode ser sintetizada sob altas pressões e temperatura, tendo uma dureza de 35 GPa [28, 29].

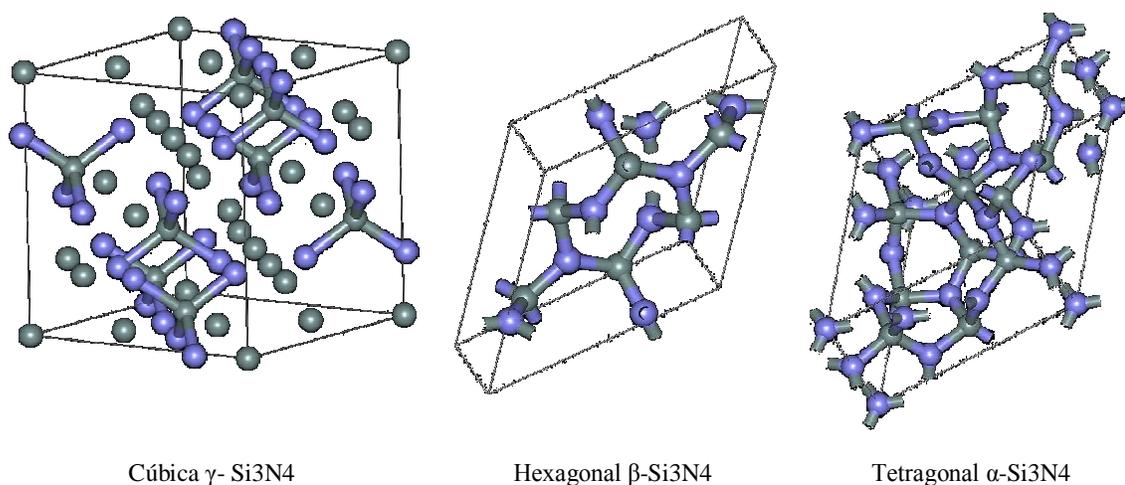


Figura 6. Estruturas cristalográficas para Si₃N₄ (os círculos azuis representam o nitrogênio e os círculos cinzas representam o silício) [29].

Nitreto de silício em suas diferentes fases (cúbica γ - Si₃N₄, hexagonal β -Si₃N₄ e tetragonal α -Si₃N₄) apresenta durezas que variam de 16,5 a 20 GPa quando amorfo e 20 a 35 GPa quando cristalino, variando com a temperatura de deposição do substrato.

1.2 Revestimentos de Nitreto de Silício

A superfície de um componente de engenharia frequentemente é submetida ao desgaste e à corrosão [30]. A utilização de revestimentos protetores privilegia principalmente a indústria onde as propriedades de superfície são de suma importância, por aumentar o desempenho de ferramentas de corte e conformação frente à corrosão, ao desgaste e à abrasão, melhorando assim suas propriedades físico-químicas e mecânicas.

De modo geral, a indústria carece de revestimentos para usinagem a seco, com o objetivo de diminuir custos, eliminando o uso de lubrificantes e desempenhando, assim, um papel fundamental na proteção e conservação do meio ambiente [31]. Tendo em vista as altas temperaturas de superfície que são alcançadas durante a usinagem sem o uso de lubrificantes,

faz-se necessário o aumento da estabilidade termoquímica dos revestimentos a temperaturas tão altas quanto 1000 °C. Revestimentos atualmente utilizados, como o TiN e o TiAlN, não suportam tais temperaturas de trabalho, de modo que Si_3N_4 surge como uma ótima opção, pois mantém as suas propriedades mecânicas e tribológicas nessas condições extremas. Observam-se na Figura 7 peças da indústria metal-mecânica revestidas de Si_3N_4 visando seu melhor desempenho.



Figura 7. Tubos e engrenagens revestidos de Si_3N_4 visando a melhora das suas propriedades mecânicas e tribológicas.

1.3 Deposição física a partir da fase vapor (PVD)

Vários processos podem ser utilizados na preparação e obtenção do nitreto de silício, podendo ser citadas alguns como [26, 32, 33, 34]: pulverização catódica, deposição química a partir da fase vapor e deposição por descarga luminescente [26]. Alterações nas condições de deposição produzem filmes com diferentes propriedades [35,36]. Um método promissor para a produção de filmes de nitreto de silício é por PVD, utilizando o processo de pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*) a partir de uma fonte de rádio frequência (RF). Este método oferece múltiplas vantagens além de ser largamente aceito na indústria por trabalhar em baixas temperaturas, ocasionar a formação de uma quantidade irrelevante de

impurezas depositadas (ecologicamente limpo), além de utilizar gases inertes (argônio e nitrogênio) durante seu processamento [12].

O método de *magnetron sputtering* consiste em empregar um campo magnético próximo a região do alvo com a finalidade de aprisionar elétrons secundários gerados na câmara. As linhas de campo magnético, que se fecham em frente ao alvo, aumentam a ionização do gás nesta região. Desta forma, há um aumento na taxa de bombardeamento do alvo, gerando um número maior de átomos ejetados. Na Figura 8 tem-se uma imagem ilustrativa do interior da câmara onde ocorre o processo de *sputtering*, podendo-se observar a localização do substrato, as linhas de campo magnético sobre o alvo (linhas pretas) e o plasma formado a partir dos gases nitrogênio e argônio representado pela região em azul.

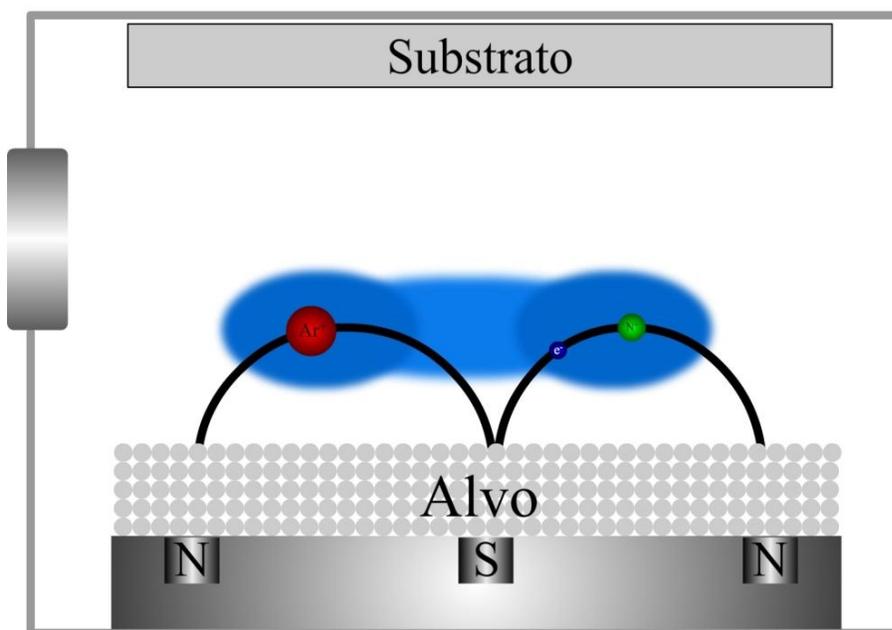


Figura 8. Processo de *magnetron sputtering*.

O processo de PVD consiste na remoção de átomos ou moléculas de uma fonte sólida (alvo), que são conduzidos até o substrato. Neste instante, ocorre a nucleação, coalescência e formação do filme fino. O processo de PVD é realizado em uma câmara de vácuo que possui

gases a baixas pressões, que formam o plasma [37]. A aplicação de um potencial elétrico no alvo causa a formação do plasma (íons positivos e elétrons) e o consequente bombardeio do alvo. Se o plasma que produz a pulverização contém espécies reativas (N_2 , O_2), podem ocorrer reações químicas formando diferentes compostos, como por exemplo, TiN , TiO_2 , Si_3N_4 . A Figura 9 mostra o esquema de um equipamento de *magnetron sputtering*, indicando os seus principais componentes na utilização desta técnica.

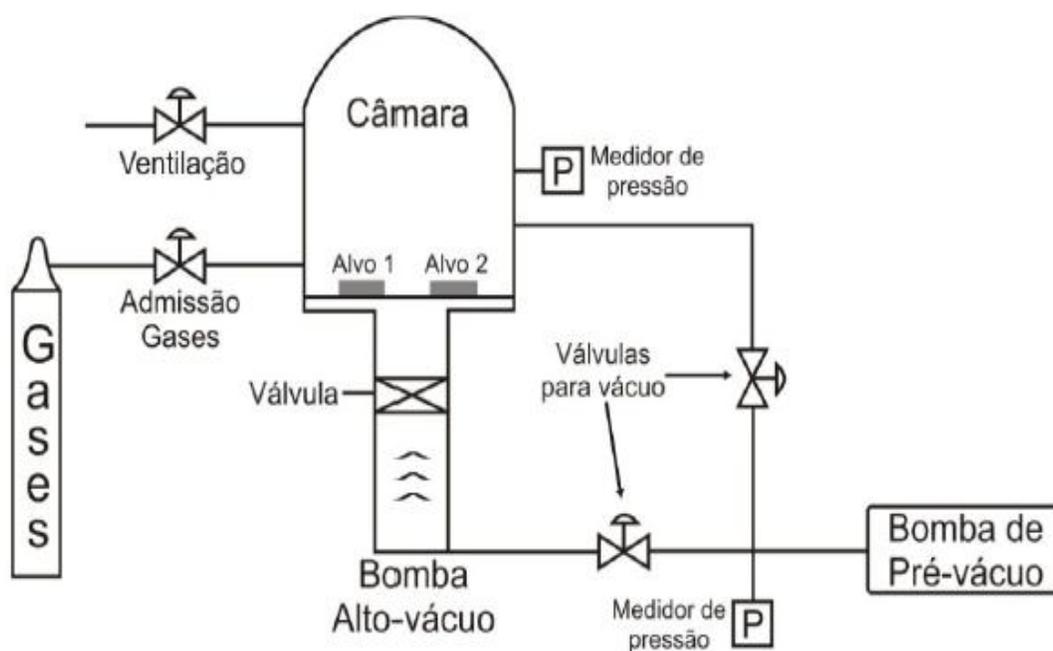


Figura 9. Ilustração esquemática do equipamento de deposição de filmes finos.

A Figura 10 (a) mostra o equipamento construído e utilizado no LESTT e a Figura 10 (b), as amostras submetidas ao processo de deposição.



Figura 10. (a) Equipamento utilizado para deposição de filmes e (b) amostras expostas a deposição.

1.4. Estrutura desta Dissertação

As seções 1 a 3 deste Capítulo introduziram as bases conceituais desta dissertação e os aspectos mais importantes da pesquisa já realizada, constante na literatura.

No Capítulo 2 serão apresentados:

- a) os métodos experimentais utilizados para preparar os revestimentos de Si_3N_4 utilizados ao longo de todo o trabalho,
- b) o método de deposição dos filmes finos através da técnica de PVD com os parâmetros do processo,
- c) os métodos de análise e caracterização mecânica, físico-química e estrutural dos filmes depositados de Si_3N_4 .

No Capítulo 3 serão apresentados os resultados obtidos, a análise dos dados e os métodos utilizados para obtenção dos parâmetros relevantes. Neste mesmo Capítulo é apresentada a discussão dos resultados obtidos, à luz dos objetivos estabelecidos no Capítulo 1, e dos fatos já descritos na literatura.

No Capítulo 4 são apresentadas as conclusões desta dissertação e algumas perspectivas para continuidade do trabalho de pesquisa no tema.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Objetivos gerais

O objetivo geral deste trabalho é:

- Depositar filmes de nitreto de silício por *magnetron sputtering* reativo visando aplicações tribológicas extremas.

Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Obter parâmetros de deposição para filmes finos de Si_3N_4 estequiométricos e amorfos;
- Avaliar as propriedades físico-químicas, estruturais, mecânicas e tribológicas antes e após tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes.

CAPÍTULO III

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados i) os métodos experimentais utilizados para preparar os filmes de nitreto de silício utilizados ao longo de todo o trabalho, ii) o método de deposição dos filmes finos através da técnica de PVD com os parâmetros do processo e iii) os métodos de análise e caracterização mecânica, físico-química e estrutural dos filmes de Si_3N_4 depositados, tais como espectrometria de retroespalhamento Rutherford, nanoindentação, difração de raios X, reflectometria de raios X, perfilometria elementar por reação nuclear ressonante e espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X.

1. Preparação dos Substratos de Si_3N_4

Os substratos de silício monocristalino (0 0 1) e carbono amorfo utilizados no presente trabalho foram previamente limpos em um banho de acetona (Acetona PA- ACS, marca Fmaia, 99,5% de pureza) durante 30 minutos em uma lavadora ultra-sônica (marca Unique).

2. Deposição dos filmes finos de Si_3N_4 através da técnica de PVD

As deposições dos filmes de nitreto de silício foram realizadas em um equipamento de pulverização catódica magnetrônica reativa. Este equipamento foi construído pela equipe do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Para a deposição de filmes de nitreto de silício foi utilizado um alvo de silício e nitrogênio como gás reagente. A tabela I apresenta os parâmetros de deposição do Si_3N_4 ,

onde a pressão parcial de nitrogênio foi variada, assim como a temperatura do substrato durante a deposição e os tempos de deposição.

Tabela I – Parâmetros de deposição dos filmes finos.

Parâmetros do Processo	
Densidade potência RF (W/cm ²)	7,4
Densidade de potência refletida (W/cm ²)	≤ 0,049
Distância do magnetron a amostra (cm)	6
Pressão de base (mbar)	5x10 ⁻⁷
Pressão de argônio (mbar)	3x10 ⁻³
Pressão de nitrogênio (mbar)	0,3x10 ⁻³ - 13x10 ⁻³
Temperatura (°C)	23 - 500
Tempo (s)	60 - 1800
Alvo	Si

3. Técnicas de Análise e Caracterização das Propriedades Mecânicas, Físico-Químicas e Estruturais dos Filmes depositados

3.3.1. Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica consiste em incidir um feixe monoenergético de íons de alta energia, geralmente He⁺ com energia entre 1 e 3 MeV, e detectar a energia das partículas retroespalhadas. A composição elementar do material analisado é obtida a partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas detectadas, bem como a quantidade de átomos presentes [38, 39, 40], da qual pode ser extraída a espessura do filme, diante o conhecimento de sua densidade nominal. Na Figura 11 é mostrado um esquema do espectro de RBS de um filme de composição genérica AB depositado em um substrato C, leve e de espessura infinita, onde A tem massa maior que B.

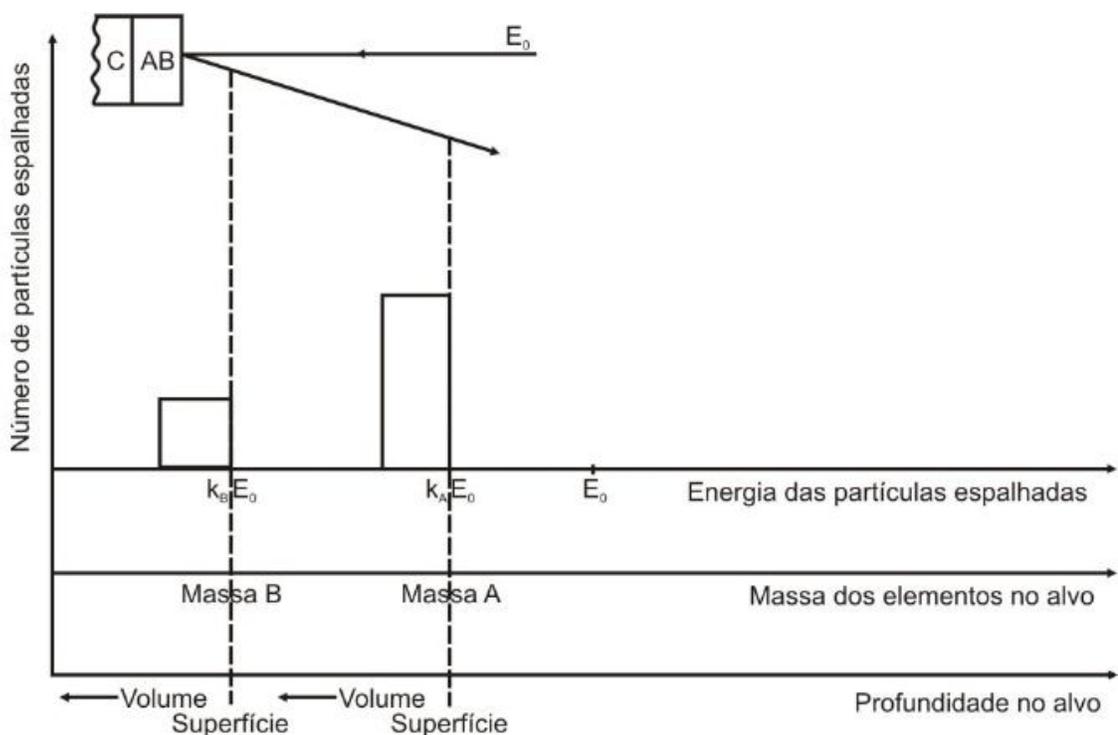


Figura 11. Espectro de Retroespalhamento Rutherford esquemático para um filme fino AB sobre um substrato C.

Uma grandeza importante em RBS é o fator cinemático (K), o qual é responsável pela análise elementar qualitativa. Esta grandeza depende da energia após o espalhamento (E) e da energia inicial (E_0):

$$K = \frac{E_0}{E}$$

A energia de partículas retroespalhadas a um dado ângulo depende de dois processos: a perda de energia da partícula devido à transferência de momentum para o átomo alvo durante o evento de retroespalhamento (descrito por K) e a perda de energia pela partícula durante a passagem através da amostra sólida (ambos antes e depois do espalhamento). A Figura 12 mostra os eventos do retroespalhamento que ocorrem na superfície da amostra e em uma profundidade d

na amostra. A energia é perdida por transferência de momentum entre a partícula do feixe (He^+ ou H^+) e da amostra, e ao atravessar o alvo antes e depois do espalhamento. Para o espalhamento na superfície da amostra a perda de energia só é dada pela transferência de momento para o átomo do alvo.

A expressão do fator K em função dos diversos parâmetros envolvidos na colisão é:

$$K = \left[\frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

Onde:

M_1 – Massa atômica da partícula incidente;

M_2 – Massa atômica da partícula do alvo;

θ – Ângulo da trajetória da partícula antes e depois do espalhamento.

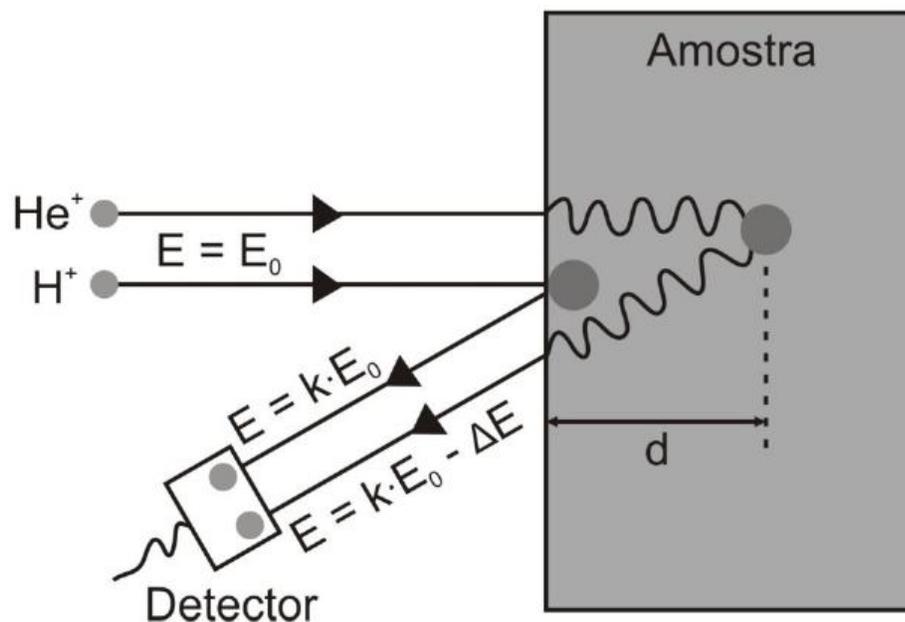


Figura 12. Esquema ilustrativo dos processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície e ao longo da amostra.

A quantificação do espectro no RBS, embora possa ser feito absolutamente, geralmente é realizada pela comparação das áreas dos picos de um padrão e da amostra de interesse. Usualmente, utiliza-se um padrão de bismuto (Bi) implantado em silício, com uma quantidade conhecida de átomos de Bi. Com a quantidade de átomos por centímetro quadrado e com a densidade do material que está sendo analisado, consegue-se estimar a espessura do filme fino depositado [25]. A quantidade de átomos do material que se deseja conhecer é dada pela equação:

$$Q_A = Q_{Bi} \cdot \frac{A_A}{N_A} \cdot \frac{N_{Bi}}{A_{Bi}} \cdot \frac{Z_{Bi}^2}{Z_A^2}$$

Onde:

Q – Quantidade de átomos.cm⁻² do elemento de interesse;

A – Área do sinal correspondente no espectro medido;

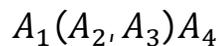
N – Número total de íons incidentes;

Z – Número atômico.

3.3.2. Perfilometria por reação nuclear ressonante (NRP)

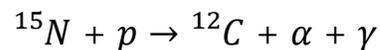
Esta técnica permite determinar quantitativamente o perfil de concentração de elementos leves, ou seja, a determinação da concentração em função da profundidade. A diferença em relação a outras técnicas de espalhamento elástico de íons como RBS, está no fato da NRP ser sensível a um nuclídeo específico, apresentando uma contribuição desprezável dos outros isótopos, resultando numa maior sensibilidade de detecção. Para determinar o perfil de concentração de elementos leves como nitrogênio, oxigênio, alumínio e silício em amostras, são utilizados parâmetros de análise específicos para a detecção de um isótopo do elemento desejado.

Um feixe de íons, geralmente H^+ , com energia de algumas centenas de keV até alguns MeV é produzido em um acelerador e bombardeia a amostra. Reações nucleares com núcleos de baixo número atômico são induzidas por este feixe. Produtos das reações nucleares normalmente incluem prótons, deutério, partículas α , raios γ e nêutrons, os quais são detectados produzindo um espectro de contagens de partículas versus energia. Uma reação nuclear pode ser representada da seguinte forma:



onde A_1 é o núcleo alvo, A_2 o projétil (feixe de íons), A_3 é a partícula emitida e A_4 o novo núcleo.

Se tomarmos como exemplo a reação nuclear $^{15}N(p, \alpha, \gamma)^{12}C$ essa representação indica:



significando que uma amostra contendo ^{15}N foi bombardeada com p, resultando na emissão de uma partícula α e uma partícula γ em um novo núcleo de ^{12}C .

Como o objetivo desta análise é a determinação do perfil de concentração de elementos leves, um feixe de prótons com energia de incidência correspondente a uma ressonância estreita, intensa e isolada da curva de seção de choque da reação nuclear (Figura 13) é utilizado. Na Figura 13 é mostrada a vantagem da utilização da energia de ressonância para a reação $^{18}O(p, \alpha)^{15}N$ em 151 keV. Utiliza-se esta energia por: i) ser isolada, ou seja, não há ressonância perto desta região, ii) intensa, possui uma seção de choque diferencial, ao redor de 3 ordens de grandeza maior do que próxima à ressonância, iii) ter uma largura à meia altura menor possível, no qual determina a sua resolução em profundidade.

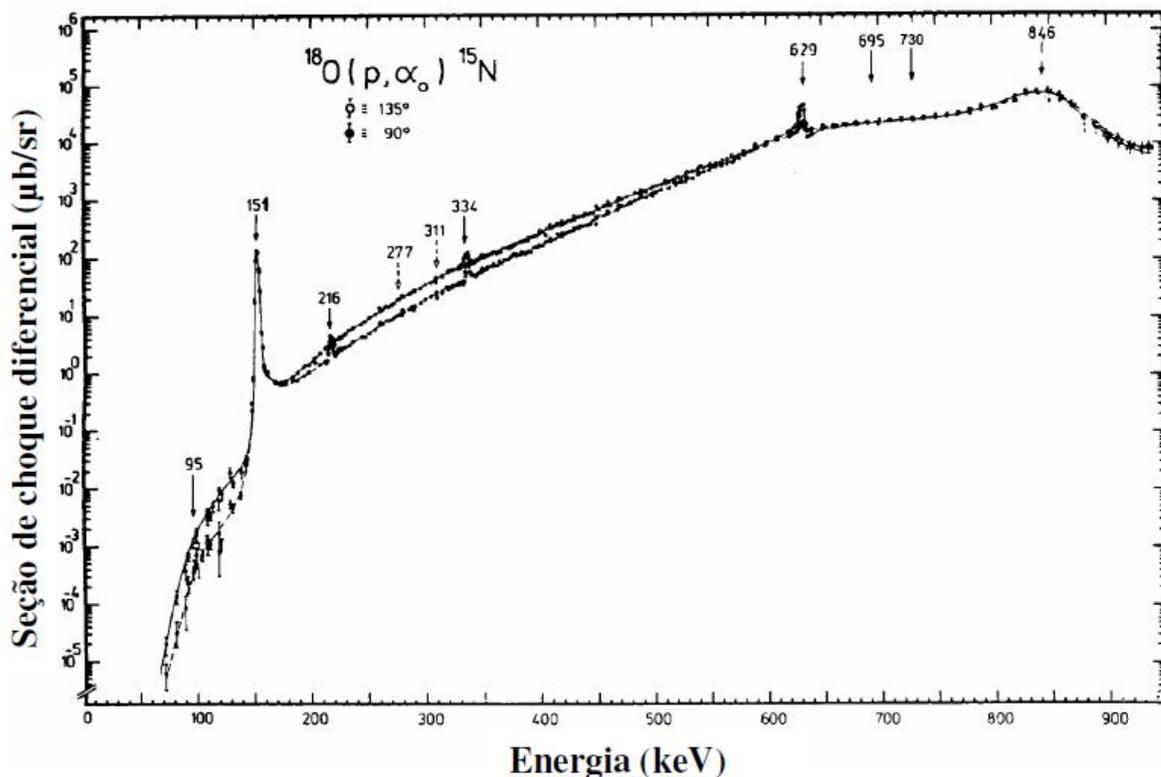


Figura 13. Seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons para reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$. Adaptado de [41].

Para a obtenção do perfil de concentração, a incidência do feixe de íons na energia de ressonância fará com que reações nucleares aconteçam, e a probabilidade destas reações ocorrerem é significativa somente na superfície da amostra, pelo fato de perderem energia pelas interações com o material. Devemos chamar atenção para a grande diferença ($\sim 10^3$) no valor de seção de choque da ressonância em 151 keV em relação ao valor de seção de choque para valores adjacentes de energia (ver Figura 13). Vamos considerar que temos uma amostra contendo ^{18}O em toda sua extensão, porém com uma distribuição em profundidade variável. Se incidirmos um feixe de prótons a 151 keV na superfície dessa amostra, esse feixe produzirá reações nucleares com os átomos de ^{18}O presentes em uma fina camada nessa superfície e o número de seus produtos (partículas α), que são proporcionais a concentração de ^{18}O nessa camada, serão

contadas e seu valor armazenado. Conforme o feixe penetra na amostra, ele perde energia pelo poder de freamento eletrônico, e sua energia fica abaixo da energia da ressonância. Como a seção de choque abaixo da ressonância é desprezável comparada com o valor na ressonância, praticamente nenhum evento de reação nuclear ocorrerá em camadas mais internas da amostra. Essa situação está ilustrada no topo da Figura 14. Agora aumentamos a energia do feixe acima da ressonância. Ele não induzirá reações nucleares na superfície, pois a seção de choque acima da ressonância também é desprezável comparada com o valor na ressonância, contudo, o feixe perderá energia ao penetrar na amostra e sua distribuição em energia será alargada pelo efeito de *straggling*. Assim, o feixe atingirá a energia de 151 keV em uma camada mais profunda da amostra. Nessa camada, ocorrerão reações nucleares com os átomos de ^{18}O ali presentes, onde seus produtos serão contados e o valor obtido armazenado (região central da Figura 14). Esse processo de aumentar passo a passo a energia do feixe e contar os produtos de reação para cada energia de feixe continua até que as contagens dos produtos se tornem desprezável, isto é, até que a concentração do nuclídeo no filme tenda a zero (ou ao limite de sensibilidade da técnica). Faz-se, então, um gráfico do rendimento da reação (número de produtos detectados) em função da energia do feixe, que é chamado de curva de excitação. Essa curva de excitação contém informação detalhada [41,42, 43, 44] sobre o perfil de concentração $C(x)$ do elemento de interesse, no caso ^{18}O . A ressonância estreita atua como um filtro de energia de alta resolução, permitindo sensibilidade em profundidade subnanométrica ($\sim 0,7$ nm), próximo à superfície da amostra, para ângulos de inclinação da amostra em torno de 60° , com limite de detecção da ordem de $(10^{13})^{18}\text{O}/\text{cm}^2$.

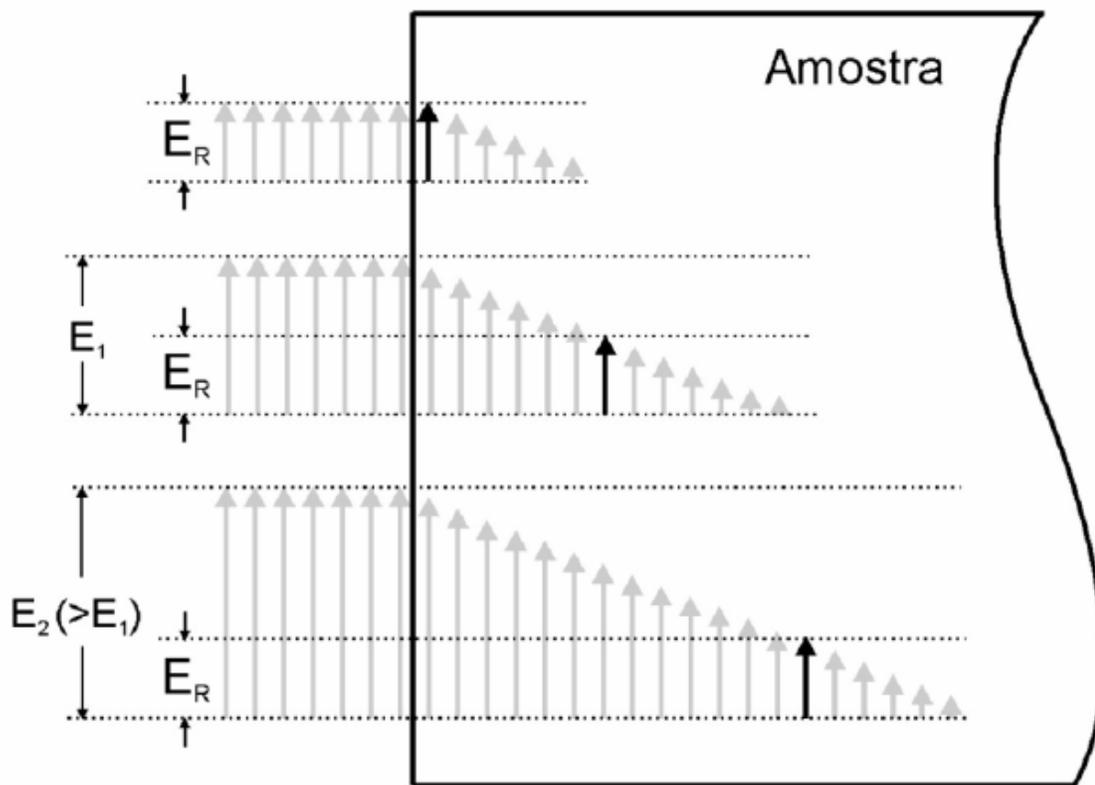


Figura 14. Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas em negrito indica a energia do feixe de íons. São representados os feixes de íons com três diferentes energias: E_r (energia da ressonância), $E_1 (>E_r)$ e $E_2 (>E_1)$. Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda da amostra é analisada [41].

A partir da curva de excitação experimental pode-se extrair o perfil de ^{18}O no filme de interesse. Para tanto, é necessário simular essa curva de excitação experimental supondo que ela seja resultado da convolução de vários componentes. Essa teoria está implementada no programa FLATUS, tanto para o cálculo do perfil de concentração, como também para o cálculo da curva de excitação como um todo. Nesse programa, gera-se uma curva de excitação teórica a partir de um perfil de concentração definido pelo usuário. Essa curva é, então, comparada com a curva de excitação experimental a fim de se validar ou não o perfil arbitrado, que deve ter maior

concordância possível com a curva de excitação experimental. Neste trabalho foram utilizadas as reações nucleares de $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(p, \alpha, \gamma)^{12}\text{C}$ em torno da energia de ressonância 151 keV e 429 keV, respectivamente. Como padrões, foram usados Si^{18}O_2 e $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$, que serviram para estabelecer à energia correspondente as posições de ^{18}O e ^{15}N na superfície e contribuíram para a análise quantitativa dos elementos. Os perfis de concentração de oxigênio e nitrogênio nos revestimentos tratados termicamente foram obtidos após simulação e correção pela abundância isotópica natural.

3.3.3. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) é uma técnica de fotoemissão largamente utilizada para examinar o estado químico de espécies próximas a superfícies sólidas e a distribuição da composição química em função da profundidade. Nessa técnica, a amostra é inserida em um ambiente de ultra alto vácuo (entre 10^{-8} e 10^{-12} mbar), e então é irradiada com fótons na faixa dos raios X. Esses raios X incidentes arrancam elétrons de níveis internos da amostra através do efeito fotoelétrico, representado na Figura 15. Os elétrons (fotoelétrons) emitidos da superfície da amostra são coletados por um analisador hemisférico (duas cascas hemisféricas concêntricas), aplicando uma diferença de potencial entre elas permite-se a passagem de fotoelétrons com determinada energia, os quais serão contados em Channeltron®. Uma representação do esquema experimental está mostrada na Figura 16 (a) e uma foto do equipamento usado, na Figura 16 (b). A energia dos fotoelétrons está relacionada com o átomo emissor e com o ambiente químico desse átomo na amostra. Já a quantidade de fotoelétrons é relacionada à concentração do átomo emissor na amostra. Se os

elementos presentes na amostra estiverem presentes em concentrações atômicas iguais ou superiores a 1%, é possível utilizar essa técnica para identificá-los, com exceção de H e He, pois para ambos a seção de choque de ionização com raios X é muito pequena. Para entendermos melhor os princípios da técnica de XPS, devemos analisar mais profundamente o processo de fotoemissão. Primeiramente, devemos lembrar que elétrons só serão ejetados de um átomo caso a radiação que incida sobre eles tenha uma frequência (energia) maior ou igual a certo valor característico.

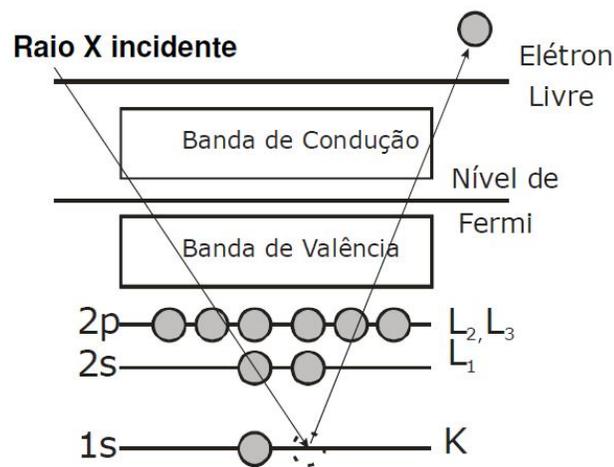


Figura 15. Ilustração do efeito fotoelétrico.

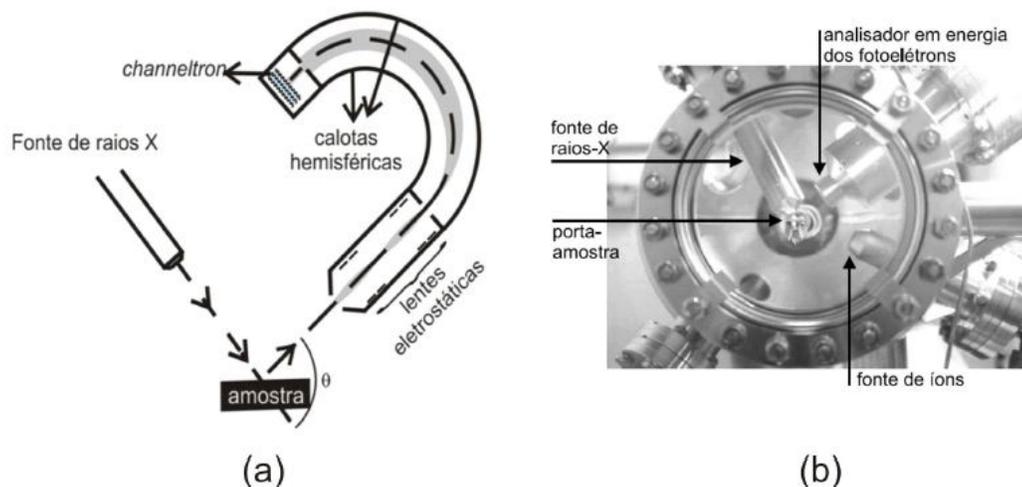


Figura 16. (a) Esquema do aparato experimental utilizado para XPS. (b) Foto da câmara de análise de superfícies.

O efeito fotoelétrico pode ser observado quando a luz incide numa placa de metal, arrancando elétrons dessa placa. O mecanismo de emissão consiste em:

1°- absorção de raios X e promoção de um elétron do seu estado fundamental até o estado final acima do nível de Fermi;

2°- transporte do elétron para a superfície;

3°- escape do elétron para a câmara de vácuo, com energia cinética dada pela equação:

$$E_k = h\nu - E_b - W$$

ou

$$E_b = h\nu - E_k - W$$

Onde:

E_b – energia de ligação do elétron no sólido;

$h\nu$ – energia do fóton incidente;

E_k – energia cinética do fotoelétron

W – função trabalho do espectrômetro.

A determinação da energia de ligação traz informação sobre o estado químico do elemento. Na Tabela II é mostrada a variação da energia de ligação para as diferentes ligações químicas do elemento Si.

Tabela II– Energia de ligação para diferentes ligações do Si.

Ligação	Energia de ligação (eV)
Si-Si	99
Si-N	101,40
Si-O	104
Si-O-N	103

Na Figura 17, é mostrado um espectro típico de XPS de contagens em função da energia de ligação para o Si em torno da região 2p, na qual pode ser visto o pico característico do óxido de silício.

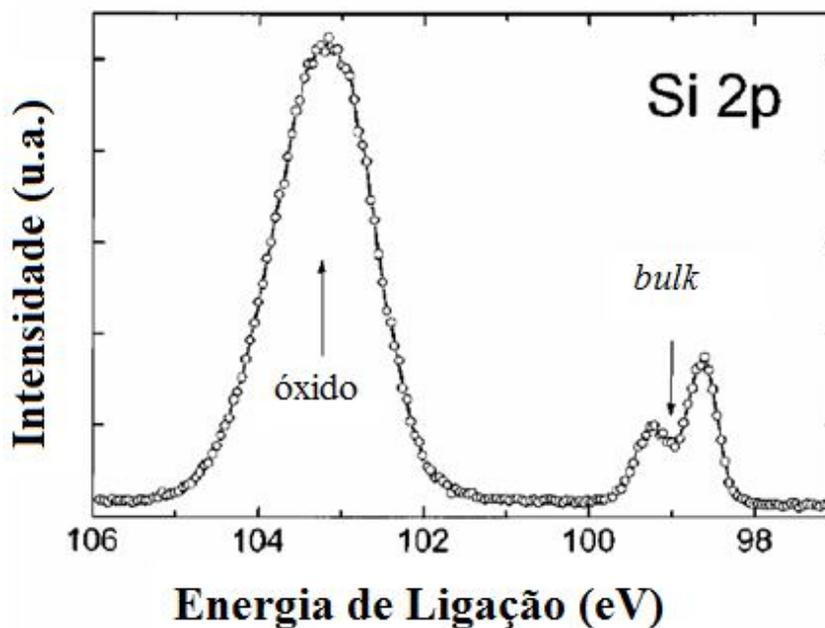


Figura 17. Espectro de Si em diferentes estados.

3.3.4. Difração de raios X (XRD)

A difratometria de raios X é uma técnica amplamente utilizada em ciência dos materiais, pela sua grande versatilidade e precisão. Este método auxilia na identificação da estrutura cristalina de compostos, quando há ordem de longo alcance, bem como medir diversas propriedades estruturais, como tamanho de grão, tensões, entre outras. A difração depende da estrutura cristalina do material e do comprimento de onda da radiação incidente. O método difratométrico empregado é a difração em baixo ângulo, que utiliza raios X monocromáticos e amostras compostas de um filme sobre um substrato. Basicamente o método consiste na difração

de raios X monocromáticos pelos planos cristalinos da amostra. O ângulo de difração da radiação incidente está relacionado com o espaçamento interplanar da amostra de acordo com a Lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Onde:

d é a distância interplanar;

θ é o ângulo de difração;

n é o número inteiro correspondente à ordem de difração;

λ é o comprimento de onda do raios X incidente .

Um esquema da difração pode ser visto na Figura 18.

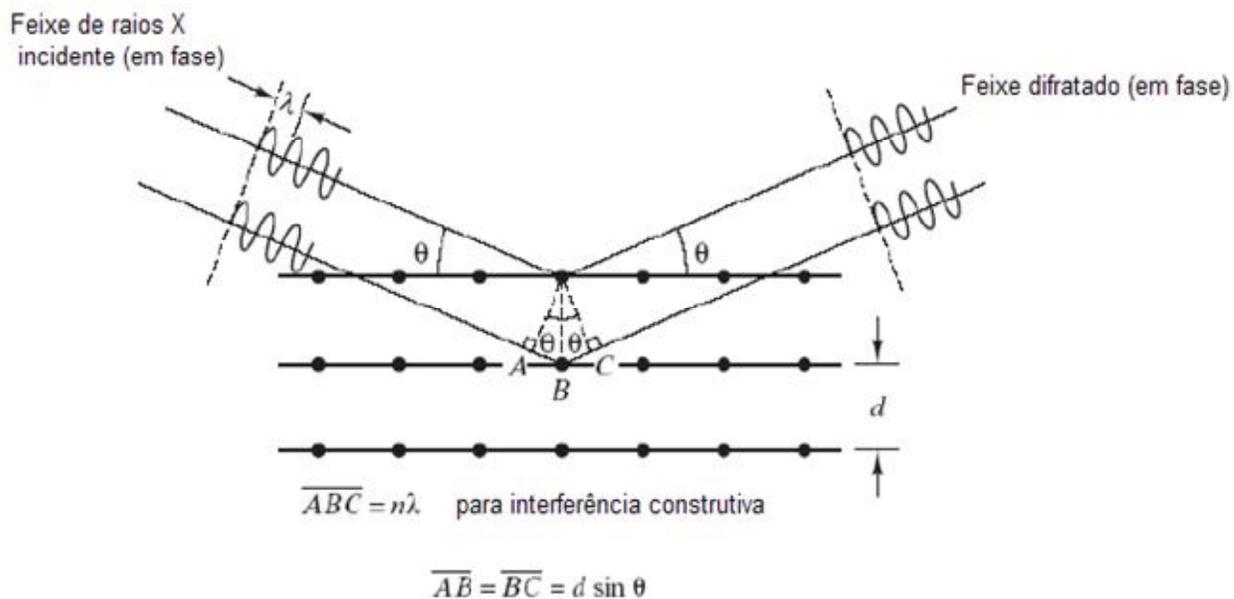


Figura 18. Representação esquemática da difração.

A Figura 19 mostra o arranjo de um equipamento de XRD, onde pode ser visto o feixe de raios X incidindo na amostra, então o feixe difratado com ângulo de 2θ é detectado.

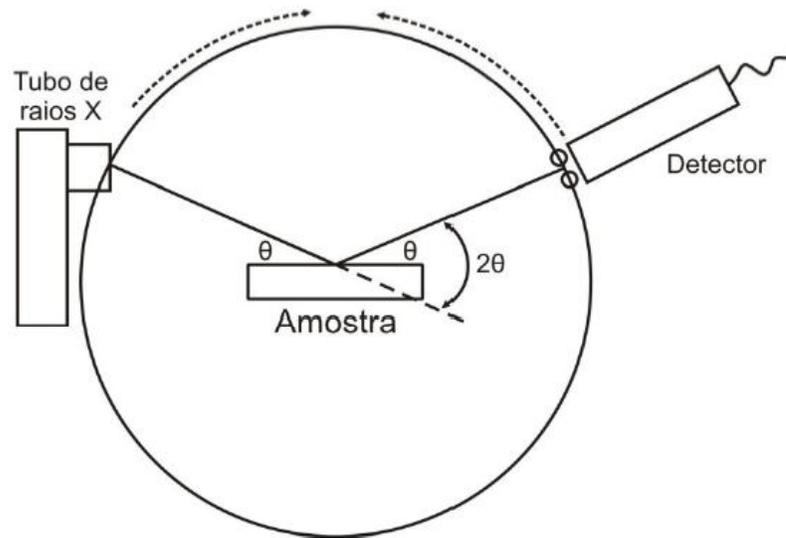


Figura 19. Arranjo de um equipamento de difração de raios X.

A técnica de XRD para materiais cristalinos é baseada na difração de raios X, que são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 1 \AA . Devido ao seu campo elétrico associado, há interação com partículas carregadas, por exemplo, elétrons em um sólido. Essa interação faz com que os elétrons emitam radiação e quando essas radiações interagem umas com as outras de forma construtiva, ocorre difração. Para que ocorra interação construtiva dois critérios devem ser satisfeitos: i) satisfazer a lei de Bragg e ii) posicionamento dos átomos na célula unitária permitir que ocorra interferência construtiva. Para a identificação do composto analisado há padrões de espectros que são comparados com a amostra analisada. Listas de padrões são encontradas para determinado fim.

Uma variação dessa técnica é a difração de raios X de baixo ângulo (GAXRD), que consiste em utilizar um baixo ângulo de incidência dos raios X na amostra. A finalidade é minimizar a contribuição do substrato no difratograma. Em muitos casos, nenhum pico do substrato é medido, devido à baixa penetração do feixe de raios X na amostra, com isso há somente difração no filme fino.

A caracterização das amostras por difração de raios X foi realizada em geometria $\theta \times 2\theta$, com tubo de cobre (Cu K α comprimento de onda 1,5405 Å), com 2θ variando entre 30° e 50°. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Shimadzu D-6000, disponível no Laboratório de Difractometria e Refletometria de Raios X (LDRX) da UCS .

3.3.5. Reflectometria de raios X (XRR)

É uma técnica não destrutiva que fornece informações sobre espessura, homogeneidade, rugosidade e densidade de filmes finos com monocamada ou multicamadas em substratos planos. Esta técnica pode ser aplicada para o estudo de superfícies e interfaces de filmes finos em resolução atômica, sem ser necessário utilizar materiais cristalinos [45]. A configuração experimental para uma análise típica de XRR está mostrada na Figura 20. A curva de refletividade obtida consiste num gráfico que relaciona a intensidade dos raios X refletidos com o ângulo de incidência (θ). A medida de refletometria consiste em variar esse ângulo de um valor próximo de zero até alguns poucos graus. Para ângulos entre zero e o valor do ângulo crítico a reflexão total irá ocorrer representado na parte superior da Figura 20. Acima de θ_c a onda penetra no material, mostrado na parte inferior da Figura 20. O valor de θ_c para um dado material depende de sua densidade e da radiação incidente. A profundidade, até a qual a radiação irá penetrar, aumenta rapidamente com o ângulo, ocorrendo um aumento na absorção e, conseqüentemente, uma diminuição da intensidade da radiação refletida. O resultado é um declive na curva de refletividade. O ângulo crítico é medido como o ponto inicial dessa rápida queda na intensidade.

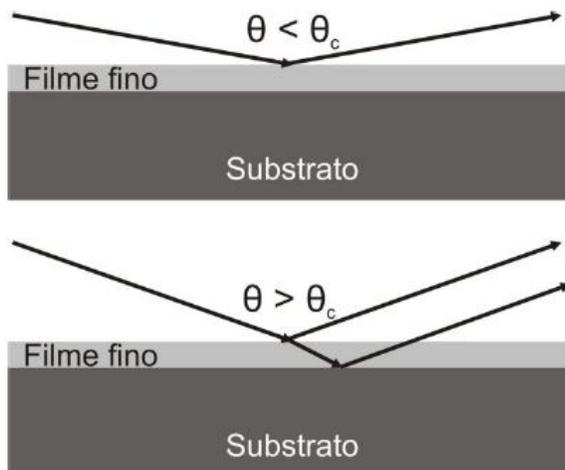


Figura 20. Esquema da técnica de XRR.

Um espectro típico de uma análise de XRR está mostrado na Figura 21, no qual é vista a interferência dos raios X refletidos para diferentes interfaces, camadas e multicamadas em substratos planos, oscilações que ocorrem (franjas de Kiessig) ou efeitos de difração na intensidade de raios X que depende do ângulo de incidência. A amplitude das franjas depende da rugosidade da superfície e interface, e da densidade eletrônica relativa dos materiais.

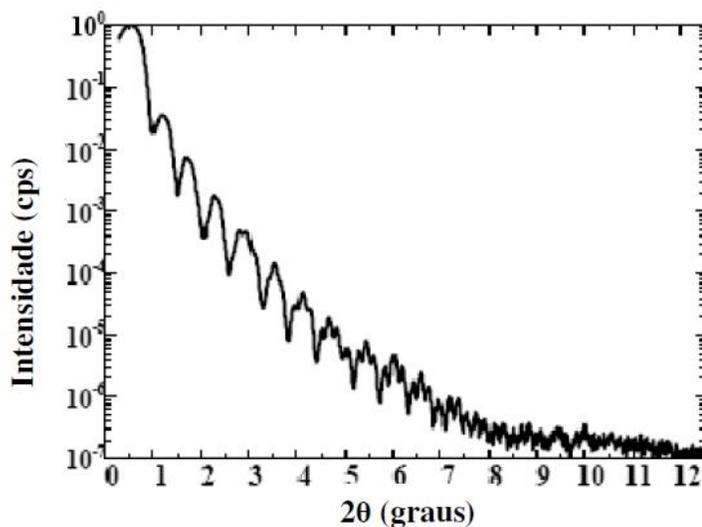


Figura 21. Espectro típico de XRR.

3.3.6. Nanoindentação

A técnica de nanoindentação é utilizada para determinar propriedades mecânicas de superfícies e filmes finos. Podem-se obter, também, perfis de dureza em profundidade, preparando as amostras para análise em seção transversal. Sua característica fundamental é a possibilidade de estudar as primeiras camadas atômicas, sendo que se podem realizar medições que atinjam de 1800 nm até 10 nm de profundidade [46].

Nos sistemas de nanoindentação, as medidas de dureza ocorrem de forma comparável às dos testes mecânicos tradicionais (microdureza): propriedades são obtidas de medidas simples de carga mecânica, deslocamento e tempo. Um penetrador, geralmente com ponta de diamante, é impulsionado em direção à superfície da amostra, enquanto a carga aplicada e o deslocamento do penetrador são medidos. Na Figura 22 é mostrado um esquema do dispositivo de análise.

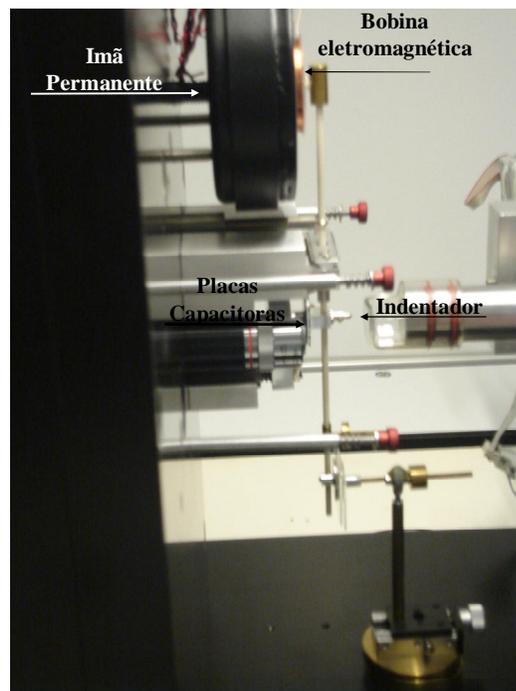


Figura 22. Esquema da ponta de penetração em um equipamento de nanoindentação.

Os resultados da carga como uma função do deslocamento nos materiais são muito similares, e contêm, aproximadamente, as mesmas informações que são obtidas utilizando um teste de compressão convencional. A grande diferença está na geometria de contato entre o dispositivo de carga (ponta) e a amostra. Nos testes convencionais, a área de contato permanece constante durante todo o ensaio. Já com o indentador, a área se modifica com a penetração [46]. Na Figura 23 é mostrado como o gráfico de carga e descarga varia com a profundidade.

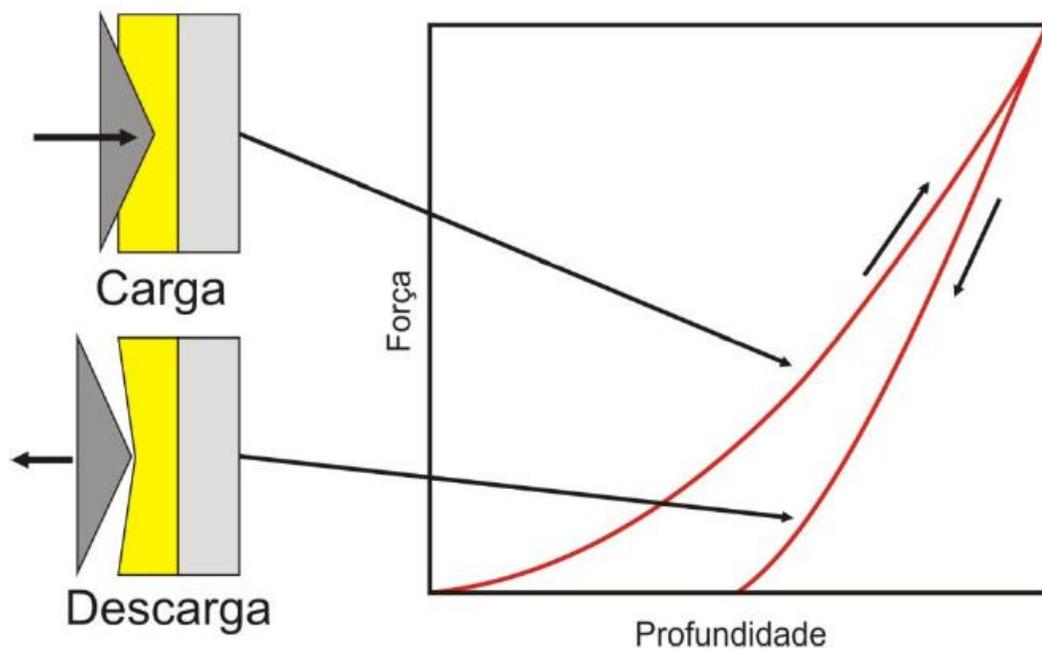


Figura 23. Representação de carga e descarga do penetrador em função da profundidade.

O principal objetivo de medidas de nanoindentação é a determinação das propriedades de deformação plástica dos materiais, principalmente da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Em uma medida de nanodureza, uma força (carga) P é aplicada a um indentador (uma ponta de diamante com uma determinada forma) em contato com a superfície da amostra. Geralmente isso é feito em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor Máximo P_{max} . Feito isso, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo, assim, a acomodação do

material. Em uma última etapa, a carga sob controle é retirada ficando impressa sua marca na amostra (impressão residual).

Baseada no grau da indentação, esta pode ser classificada como elástica, totalmente plástica ou elástica-plástica. Na Figura 24 estão esquematizadas estas respostas em curvas carga-descarga, com vistas laterais e em profundidade, das indentações resultantes com uma ponta de diamante tipo Berkovich.

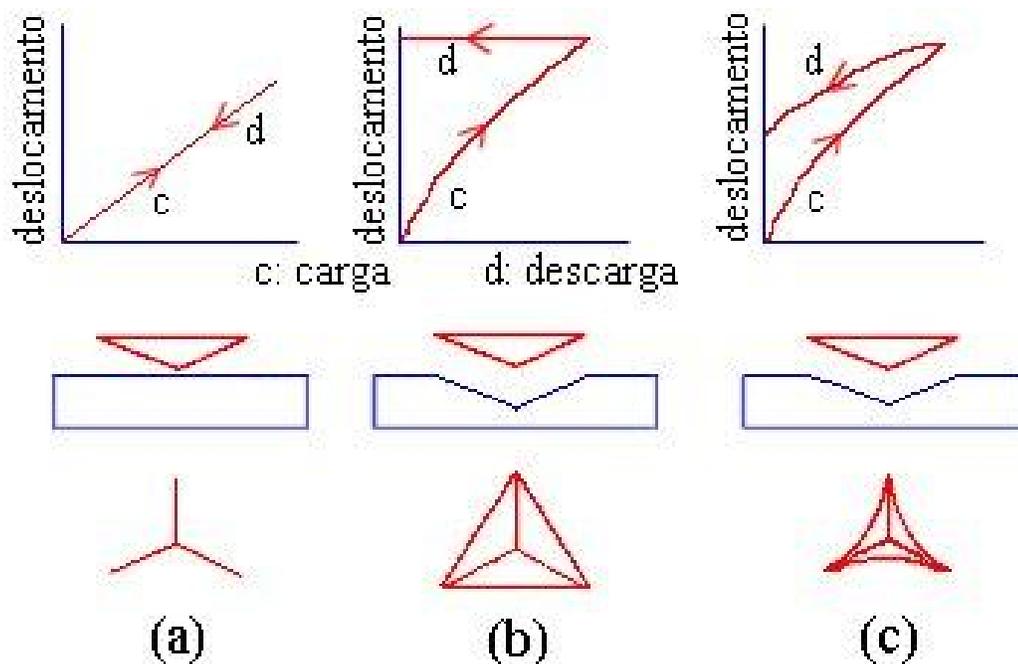


Figura 24. De cima para baixo: curva de carga – descarga, indentação e marcas resultantes na superfície para amostras: (a) elástica, (b) totalmente plástica e (c) elástica-plástica. [46]

Durante todo o processo de indentação a profundidade de penetração da ponta é medida em função da carga aplicada P .

No presente trabalho foi utilizado um nanoindentador modelo NanoTest-600 da empresa MicroMaterials (Wrexham-UK), instalado no laboratório de propriedade mecânicas, localizado na UCS, que pode ser observado na Figura 25.



Figura 25. Nanoindentador localizado no laboratório de propriedades mecânicas da UCS. O monitor da esquerda representa uma imagem de microscopia óptica da seção-transversal do gume de uma broca com as indentações e o da direita o software de controle do equipamento.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram depositados filmes de Si_3N_4 sobre substratos de Si (0 0 1) e carbono amorfo através da técnica de PVD com fonte de rádio-frequência (RF) por *reactive magnetron sputtering*. Antes da deposição, os substratos foram limpos em acetona utilizando um ultra-som e imediatamente colocados na câmara de vácuo do equipamento, que foi bombeada até uma pressão de 5×10^{-7} mbar. Os substratos foram colocados a 60 mm de distância do alvo de Si (pureza >99,99%) e a deposição dos filmes de Si_3N_4 foi realizada utilizando uma mistura de gases argônio e nitrogênio, mantendo a pressão parcial de Ar constante em 3×10^{-3} mbar e variando a pressão parcial de N_2 . Aplicou-se uma densidade de potência de $7,7 \text{ W.cm}^{-2}$ e obteve-se uma densidade de potência refletida inferior a $0,05 \text{ W.cm}^{-2}$. A temperatura do substrato foi variada da temperatura ambiente (23 °C) a 500 °C. Os parâmetros de deposição estão dispostos na Tabela I (página 18).

A fim de investigar a estabilidade térmica e resistência à oxidação dos revestimentos de Si_3N_4 depositados, as amostras foram colocadas em um forno de quartzo de pressão estática resistivamente aquecido, o qual foi bombeado a uma pressão inferior a 2×10^{-7} mbar, antes de ser pressurizado com oxigênio enriquecido a 97% no isótopo de massa 18, posteriormente denominado tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$. O tratamento térmico foi realizado durante 1 hora com pressão de 100 mbar de $^{18}\text{O}_2$ em três diferentes temperaturas: 250 °C, 500 °C e 1000 °C. A utilização do isótopo raro, ^{18}O , nos permite distingui-lo do oxigênio anteriormente incorporado nos filmes devido à contaminação ou devido à exposição ao ar atmosférico.

A composição elementar dos filmes foi avaliada por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), utilizando íons de He^+ com uma energia de 2 MeV e um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165° , tendo uma sensibilidade de 10^{14} cm^{-2} (cerca de 1/10 de uma monocamada atômica) e 10% precisão [47]. A estrutura cristalina dos filmes foi determinada por *Grazing Angle Ray Diffraction* (GAXRD), utilizando um ângulo de incidência constante de 1° e radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As densidades dos filmes foram obtidas a partir de *X-ray reflectometry* (XRR), as medições utilizaram radiação de $\text{Cu K}\alpha$ e passos de $0,002^\circ$. Os dados de XRR foram simulados usando o formalismo de Parratt para refletividade [48]. A dureza e módulo de elasticidade reduzido foram obtidos pela técnica de nanoindentação com um penetrador Berkovich, com carga de $0,03 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$ e uma profundidade de indentação máxima de 20 nm. Os perfis de ^{18}O e ^{15}N foram determinados por Perfilometria de reação nuclear resonante (NRP) [49], utilizando as ressonâncias estreitas ($\Gamma = 100 \text{ eV}$ e 120 eV) nas curvas de seção transversal das reações nucleares do $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ e $^{15}\text{N}(p, \alpha, \gamma)^{12}\text{C}$ em 151 keV e 429 keV, respectivamente. As simulações das curvas de excitação foram realizadas utilizando programa FLATUS [50]. Apesar de ^{14}N ser o isótopo mais abundante do nitrogênio (99,6%), a técnica NRP é sensível unicamente para o perfil do isótopo ^{15}N , embora este esteja presente nos filmes de Si_3N_4 , com uma abundância natural de 0,4%. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) foi realizada utilizando radiação $\text{Mg K}\alpha$ (1253,6 eV) em um ângulo de 60° , a fim de avaliar os ambientes químicos de Si e N.

1. Composição, estrutura e propriedades mecânicas dos filmes de Si_3N_4

Os experimentos iniciais foram direcionados para a obtenção de filmes de nitreto de silício estequiométricos. A Figura 26 mostra um espectro de RBS típico de um filme de Si_3N_4 , neste caso

depositado sobre carbono, a uma temperatura do substrato de 200 °C por 300 s (círculos sólidos). O carbono é utilizado como substrato nas medições de RBS, a fim de eliminar o elevado sinal de fundo do substrato Si. Neste espectro podem-se notar os sinais de N e Si do filme de nitreto de silício, assim como o sinal do Ar incorporado durante o processo de *sputtering*. A densidade superficial do elemento é proporcional às áreas sob os picos correspondentes. Este espectro mostra também que os filmes são, na sensibilidade da técnica de RBS, livres de contaminantes como S e Fe, os quais estariam localizados a direita do espectro, que poderiam modificar várias de suas propriedades, como dureza e adesão [51, 52].

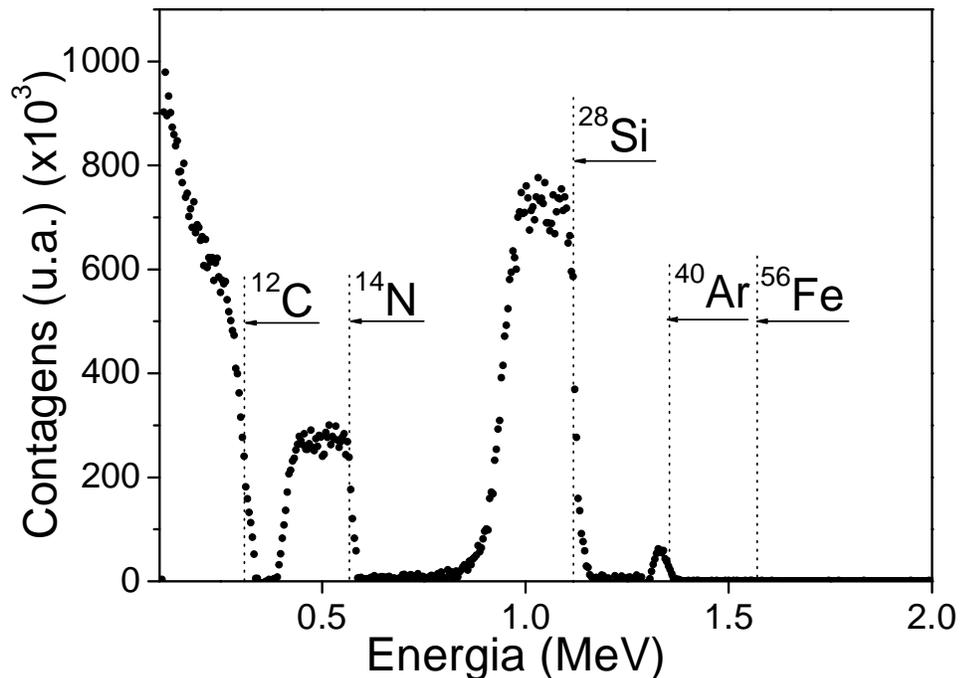


Figura 26. Espectro de um filme de Si_3N_4 depositado sobre carbono a 200 °C (círculos sólidos), obtido por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford. Os diferentes elementos presentes na amostra são indicados, bem como a posição para o sinal do ferro (^{56}Fe).

Na Figura 27, a relação Si/N nos filmes depositados é apresentada em função da pressão parcial de N_2 para duas temperaturas do substrato, temperatura ambiente (círculos e linha pontilhada) e 400 °C (triângulos e linha sólida), mantendo a pressão parcial de Ar constante em

3×10^{-3} mbar. A pressão total durante a deposição pode ser calculada somando a pressão parcial de Ar com a pressão parcial de N_2 . A reta tracejada mostra a razão atômica Si/N para Si_3N_4 estequiométrico, ou seja, 0,75.

Para deposições à temperatura ambiente, não é observado a formação de nitreto de silício estequiométrico para qualquer pressão parcial de N_2 , indicando um excesso de N nos filmes. Para as deposições a $400\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se um excesso de Si nas pressões parciais de N_2 inferiores a 1×10^{-3} mbar, enquanto que em pressões parciais de N_2 acima de 7×10^{-3} mbar é observado um excesso de N. Entre 1×10^{-3} mbar e 7×10^{-3} mbar, ocorre a formação de nitreto de silício estequiométrico para a temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Para posteriores análises, as deposições foram realizadas utilizando uma pressão parcial de N_2 de 3×10^{-3} mbar, a fim de manter a pressão total, durante a deposição (6×10^{-3} mbar, neste caso), a mais baixa possível, aumentando o livre caminho médio na câmara de deposição.

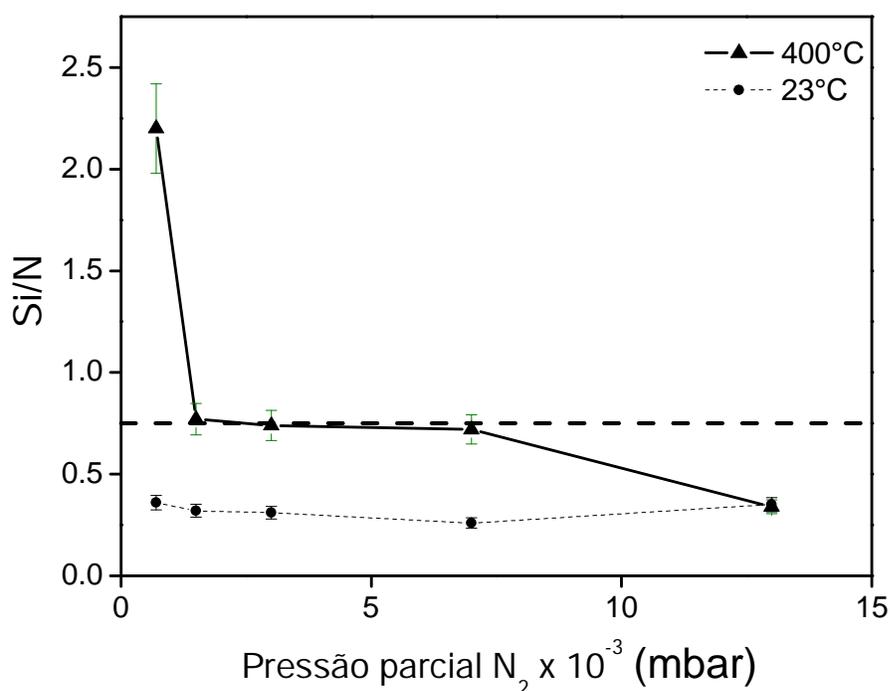


Figura 27. Razão atômica Si/N em filmes de Si_3N_4 depositados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (triângulos sólidos e linha sólida) e temperatura ambiente (círculos sólidos e linha pontilhada) em função da pressão parcial de N_2 durante a deposição. A linha tracejada representa a razão ideal de Si/N.

Mantendo as pressões parciais de Ar e N₂ constantes, foi investigada a estequiometria dos filmes em função da temperatura do substrato durante a deposição, mostrado na Figura 28.

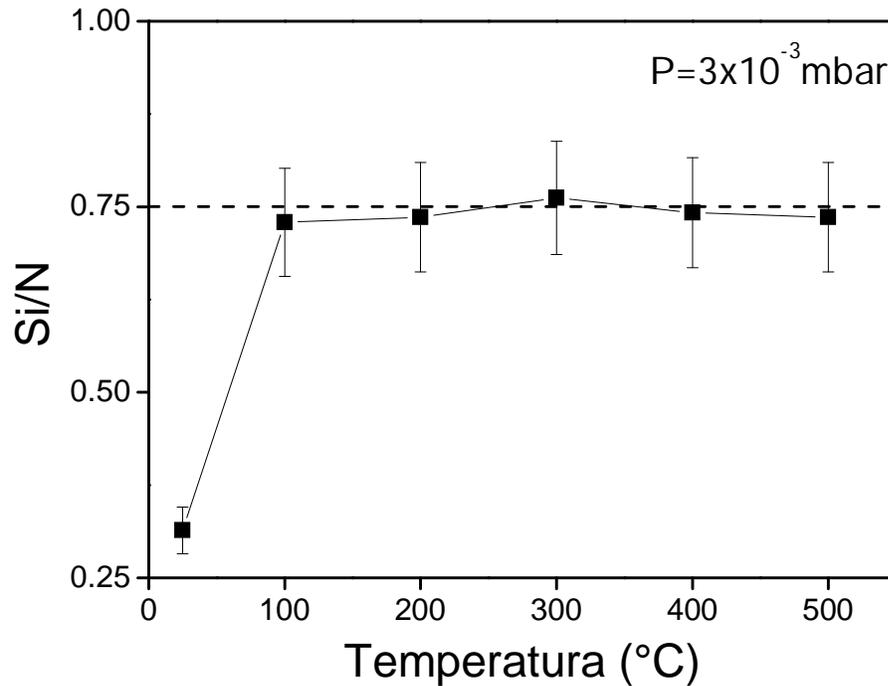


Figura 28. Proporção de silício e nitrogênio (quadrados sólidos) em filmes de Si₃N₄ depositados com uma pressão parcial de N₂ de 3x10⁻³ mbar em função da temperatura de deposição. (Linha apenas para guiar os olhos).

Observou-se que somente para deposição na temperatura ambiente, o filme de nitreto de silício não fica estequiométrico, enquanto para todas as demais temperaturas utilizadas, ocorre a formação de Si₃N₄. Este resultado indica que é necessária uma energia de ativação maior do que a correspondente à temperatura ambiente para a obtenção de nitreto de silício estequiométrico. É importante lembrar que várias propriedades do nitreto de silício dependem da estequiometria, como o índice de refração e a dureza [53,54]. Além disso, a possibilidade de se obter filmes de Si₃N₄ em temperaturas tão baixas como 100 °C permite a deposição de nitreto de silício em diferentes tipos de substratos.

Os resultados de XRD para filmes de Si_3N_4 depositados sobre Si, para temperatura do substrato de 23 °C (quadrados sólidos), 200 °C (quadrados vazados) e 500 °C (triângulos sólidos) são mostrados na Figura 29. As posições dos principais picos de difração do $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (quadrados vazados) e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (losangos sólidos) também são indicadas na Figura 29. Pode-se observar que os filmes são essencialmente amorfos após a deposição, exceto para os filmes depositados a 500 °C, onde alguns picos de difração são atribuídos à fase $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, que é considerada uma fase metaestável.

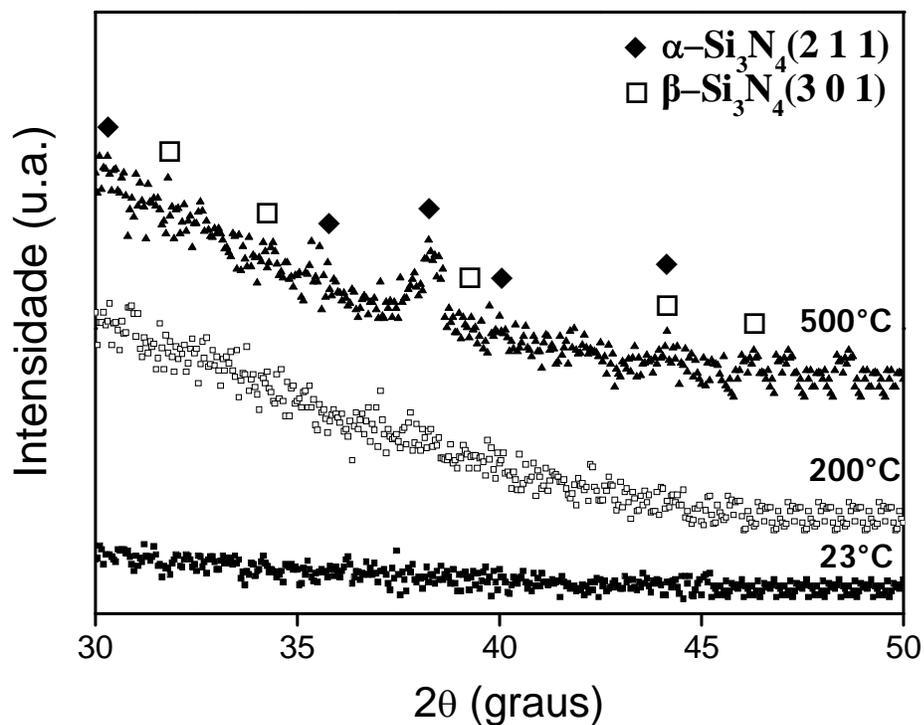


Figura 29. Difração de raios X para filmes de Si_3N_4 depositados em 23 °C (quadrados sólidos), 200 °C (quadrados vazados) e 500 °C (triângulos sólidos). As posições dos principais picos de difração de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (losango sólido) e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (quadrados vazados) são indicadas.

A estrutura cristalina do revestimento desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas, uma vez que as fases cristalinas do nitreto de silício são mais difíceis de ser obtidas

que a fase amorfa [55,56], o que será discutido a seguir, na sequência dos resultados do tratamento térmico.

Com o intuito de converter a densidade superficial de nitrogênio obtida a partir das análises de RBS para espessura do filme, é importante determinar a densidade real dos filmes de Si_3N_4 . Na literatura [57] encontra-se uma correlação entre as propriedades mecânicas dos filmes de nitreto de silício e sua densidade. Desta forma, a densidade do Si_3N_4 foi determinada usando a técnica XRR, da qual também é possível avaliar a rugosidade da interface entre o filme e o substrato. A Figura 30 mostra os dados de XRR para um filme de Si_3N_4 depositado a 200 °C por 30 s (círculos sólidos) e sua simulação (linha), juntamente com os resultados obtidos, da qual se extrai a densidade de $3,01 \text{ g.cm}^{-3}$ e espessura de 55 nm.

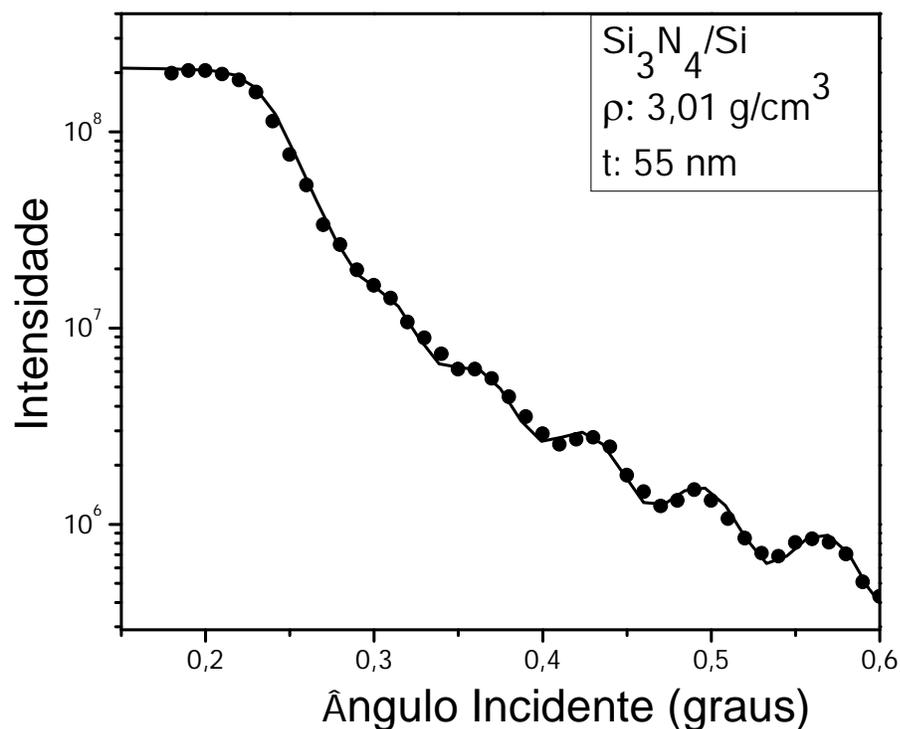


Figura 30. Dados de XRR dos filmes de Si_3N_4 depositados sobre Si a 200 °C por 30 segundos (círculos sólidos) e as respectivas simulações (linha sólida). A densidade (g.cm^{-3}) e a espessura (nm) do filme obtido a partir da simulação são apresentadas na inserção. CPS - para contagens por segundo

O valor de densidade obtido está de acordo com os resultados anteriormente vistos [57, 58] para filmes de Si_3N_4 amorfo. Considerando a densidade da simulação de XRR, uma relação entre a densidade superficial (quantidade total de N) e a espessura do filme foi calculada:

$$10^{15} \text{ átomos de N} \cdot \text{cm}^{-2} = 0,18 \text{ nm} \quad (\text{I})$$

A simulação mostra também que a rugosidade da interface entre Si_3N_4 e Si é cerca de 1 nm. A Figura 31 (a) mostra as densidades superficiais de N e Si, formando Si_3N_4 , em filmes depositados a 200 °C, em função do tempo de deposição. O eixo das ordenadas é apresentado em escala logarítmica para melhor visualização. As quantidades totais de N e Si mostram um aumento linear com o tempo de deposição, bem como 0,75 para a relação de Si e N para todos os tempos de deposição empregados.

Usando a relação (I), pode-se converter a quantidade total de N em espessura de Si_3N_4 , como mostra a Figura 31 (b). Com a relação linear entre espessura do filme e o tempo de deposição é obtido a taxa de deposição de $1,66 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\sim 0,5 \text{ } \mu\text{m/h}$). Esta é uma relação necessária para qualquer aplicação prática, uma vez que a espessura do revestimento desempenha um papel muito importante. Desta forma, para determinar as propriedades mecânicas dos filmes, foi utilizado um tempo de deposição de 120 s, resultando em uma espessura de 192 nm. Uma vez que nas medições de nanoindentação foi utilizada uma profundidade máxima de 20 nm, apenas 10% da espessura do filme são analisadas, eliminando a contribuição do substrato.

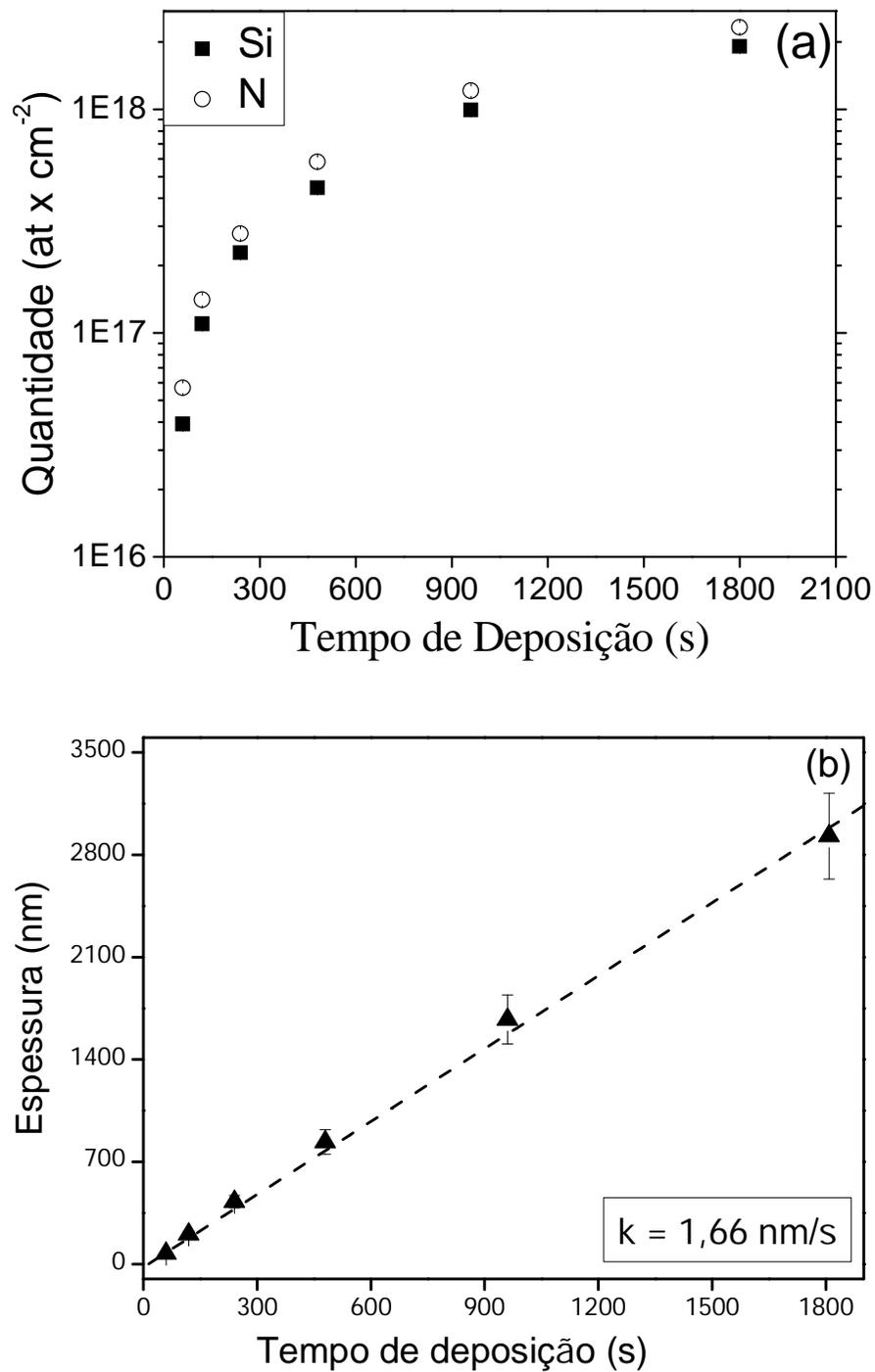


Figura 31. (a) Densidade superficial de N e Si, formando Si₃N₄, em filmes depositados a 200 °C em função do tempo de deposição e (b) Espessura dos filmes de Si₃N₄ em função do tempo de deposição. A taxa de deposição (*k*) é obtida a partir do ajuste linear dos dados.

A Figura 32 mostra a dureza (círculos vazados) dos filmes de Si_3N_4 depositados sobre Si, em função da temperatura do substrato durante a deposição. Cada ponto é obtido a partir de uma média de 20 medições em diferentes pontos na superfície da amostra. Um pequeno aumento na dureza é observado quando a temperatura do substrato é aumentada de 23 °C a 200 °C. Estes valores de dureza (19,5 - 22 GPa) estão de acordo com os relatados na literatura para nitreto de silício amorfo [59,60,61]. No entanto, quando a temperatura do substrato é aumentada de 200 °C a 500 °C, uma redução na dureza é observada (22 - 16,5 GPa). Antes de discutir o comportamento observado na dureza dos filmes de Si_3N_4 com a temperatura, devem-se fazer algumas considerações sobre o *stress* interno dos filmes, a fim de esclarecer a discussão que será apresentada abaixo. Resultados anteriores em filmes de nitreto de metais, tais como AlN, MoN_x , depositado por *sputtering*, mostram que a pressão do gás durante a deposição determina o tipo de *stress* residual intrínseco nos filmes, [62, 63].

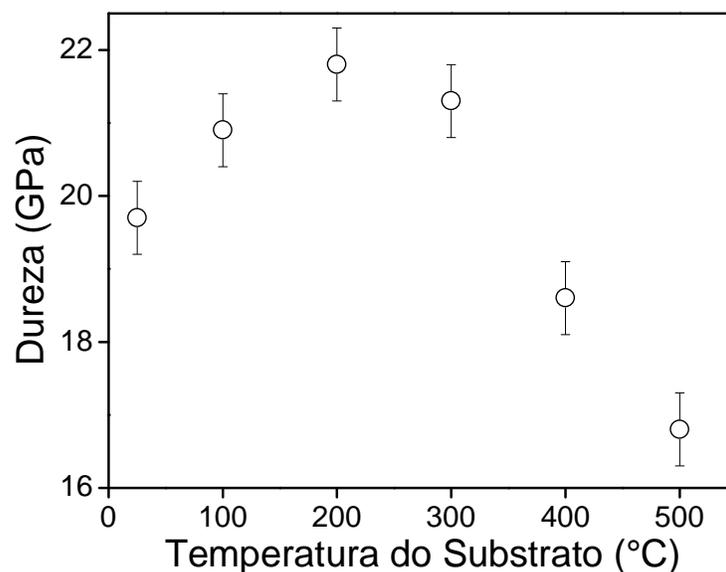


Figura 32. Dureza dos filmes de Si_3N_4 em função da temperatura de deposição do substrato.

Para pressões de deposição inferiores a 13×10^{-3} mbar, o *stress* interno é fundamentalmente compressivo, enquanto que acima desta pressão o *stress* é de relaxamento (ou

tensil). A deposição dos filmes de Si_3N_4 foi realizada com uma pressão de 6×10^{-3} mbar, o que nos leva a supor dessa forma que o *stress* interno dos filmes é compressivo. Além disso, a origem do *stress* residual após a deposição pode ser atribuído ao *stress* térmico residual (extrínseco), mais do que o *stress* intrínseco, devido ao processo de crescimento do filme. No entanto, o coeficiente de expansão térmica do substrato de silício ($\sim 3,5 - 4 \times 10^{-6}/\text{K}$) [64] e do filme de Si_3N_4 ($\sim 3 - 3,7 \times 10^{-6}/\text{K}$) [65] são similares, tornando a contribuição residual do *stress* térmico insignificante. Desta forma, o aumento de dureza observado no intervalo de 23 °C a 200 °C de temperatura do substrato é atribuída a um aumento do *stress* de compressão interna do filme. Na verdade, correlações entre o aumento da dureza e o aumento do *stress* de compressão interno, em alguns casos correlações lineares [66, 67, 68], tem sido relatadas para filmes depositados em diferentes substratos tais como TiN, ZrN, $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$, confirmando a suposição anterior. A diminuição na dureza observada para temperaturas de deposição acima de 200 °C é atribuída ao relaxamento do *stress* de compressão interno. Embora o *stress* interno dos filmes não tenha sido medido, este comportamento foi observado anteriormente [69] na deposição de filmes de SiC sobre Si.

A Figura 33 mostra o módulo elástico reduzido (círculos sólidos, lado esquerdo), obtido a partir da curva de carga-deslocamento e a deformação elástica até a fratura H^3/E^2 (quadrados, lado direito). O comportamento do módulo elástico reduzido é semelhante ao comportamento da dureza: aumenta no intervalo de 23-200 °C e diminui no intervalo de 200-500 °C, sendo esta temperatura a do substrato. Isso pode ser explicado com o mesmo argumento apresentado acima do aumento do *stress* interno, e uma maior tração do substrato para temperaturas mais altas. A correlação entre o *stress* de compressão interno e o módulo de elasticidade também tem sido relatada [66]. Embora as modulações no *stress* interno ajudem a explicar as variações observadas na dureza, existem outros mecanismos que não podem ser ignorados, como alterações no tamanho do grão e defeitos nos filmes. Além disso, a interação complexa entre os diferentes

fatores que afetam a dureza dos filmes ainda permanece como um ponto de discussão, especialmente em estruturas de super rede. O H^3/E^2 , comumente utilizado para prever a resistência ao desgaste de revestimentos, permanece constante (0,25 GPa) para todas as temperaturas do substrato utilizadas neste trabalho. Isso acontece, pois, para todas as variações de temperatura do substrato o aumento/diminuição na dureza é seguido pelo mesmo aumento/diminuição do módulo de elasticidade reduzido.

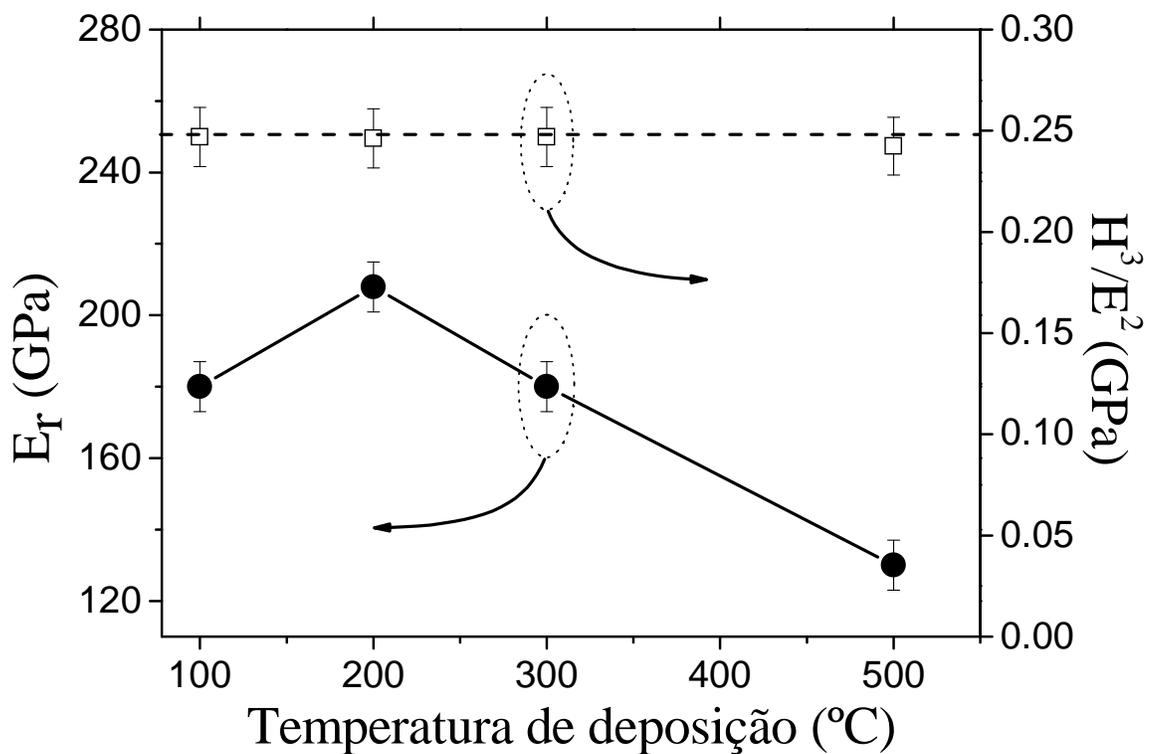


Figura 33. Módulo elástico reduzido (círculos sólidos, lado esquerdo), obtido a partir da curva de carga-deslocamento e a deformação elástica até fratura H^3/E^2 (quadrados, lado direito).

2. Propriedades mecânicas e estruturais dos filmes de Si_3N_4 após tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$

A dureza dos filmes de Si_3N_4 depositados em diferentes temperaturas do substrato, ou seja, 100 °C (quadrados sólidos e linha tracejada), 200 °C (círculos vazados e linha contínua) e 500 °C (triângulos e linha pontilhada), em função da temperatura de tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ (na pressão de 100mbar durante 1 hora) são mostrados na Figura 34.

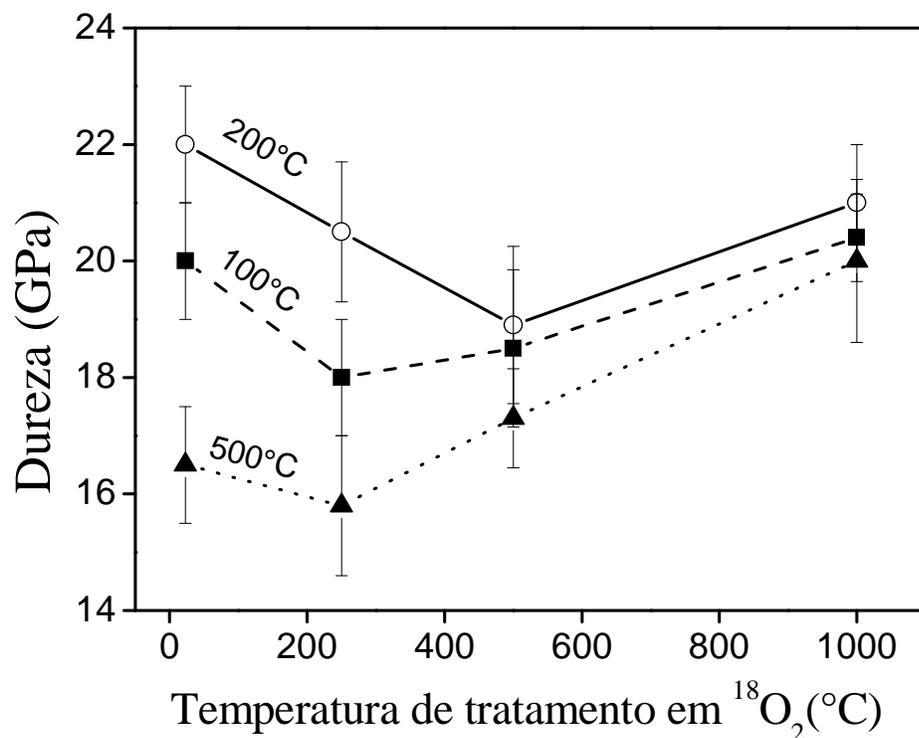


Figura 34. Dureza do Si_3N_4 depositado a 100 °C (quadrados sólidos), 200 °C (círculos vazados) e 500 °C (triângulos sólidos) em função da temperatura de tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$. Linha é apenas para guiar os olhos.

Para os filmes tratados termicamente a 250 °C foi observada uma redução na dureza para todas as temperaturas de deposição. Para os filmes tratados termicamente a 500 °C e depositados a 200 °C (círculos vazados) ocorre uma redução ainda maior na dureza, enquanto que as amostras

depositadas a 100 °C e 500 °C apresentam certo aumento na dureza. Estas mudanças são mais uma vez atribuídas ao *stress* interno dos filmes. A amostra depositada na temperatura do substrato de 200 °C apresenta a maior dureza após a deposição, e deverá conseqüentemente apresentar o maior *stress* interno, enquanto a amostra depositada a 500 °C apresenta a menor dureza após a deposição e logo um menor *stress* interno. Seguindo este raciocínio, os tratamentos térmicos a 250 °C e 500 °C induzem a um *stress* de relaxamento (tensil), reduzindo a dureza dos filmes. Desta forma, o tratamento térmico a 250 °C pode induzir ao relaxamento do *stress* interno remanescente, sendo que o efeito é menos pronunciado do que para a amostra de 200 °C. Quando o tratamento térmico é realizado a 500 °C, um aumento de dureza é observado. Esse aumento deve estar relacionado com um processo diferente ao de aumento/redução do *stress* interno, amostra depositada a 100 °C apresenta um comportamento similar, embora menos pronunciado, em comparação com a amostra depositada a 500 °C. Além disso, quando o tratamento térmico é realizado a 1000 °C, todas as amostras investigadas apresentaram um aumento na dureza, aproximando-se do mesmo valor (dentro do erro experimental), ou seja, 21 GPa. Este efeito será discutido em conjunto com as propriedades estruturais dos filmes após tratamento térmico. Uma vez que as amostras tratadas a 1000 °C apresentam um aumento na dureza, que é um efeito altamente desejável para revestimentos duros em aplicações de alta temperatura, foram investigadas as propriedades mecânicas dos filmes depositados em diferentes temperaturas do substrato após o tratamento térmico a 1000 °C. A Figura 35 mostra o módulo elástico após o tratamento térmico (quadrados sólidos, lado esquerdo), obtido a partir da curva de carga-deslocamento e a deformação elástica até a fratura H^3/E^2 (triângulos vazados, lado direito) para filmes de Si_3N_4 após o tratamento térmico a 1000 °C, em função da temperatura do substrato durante a deposição.

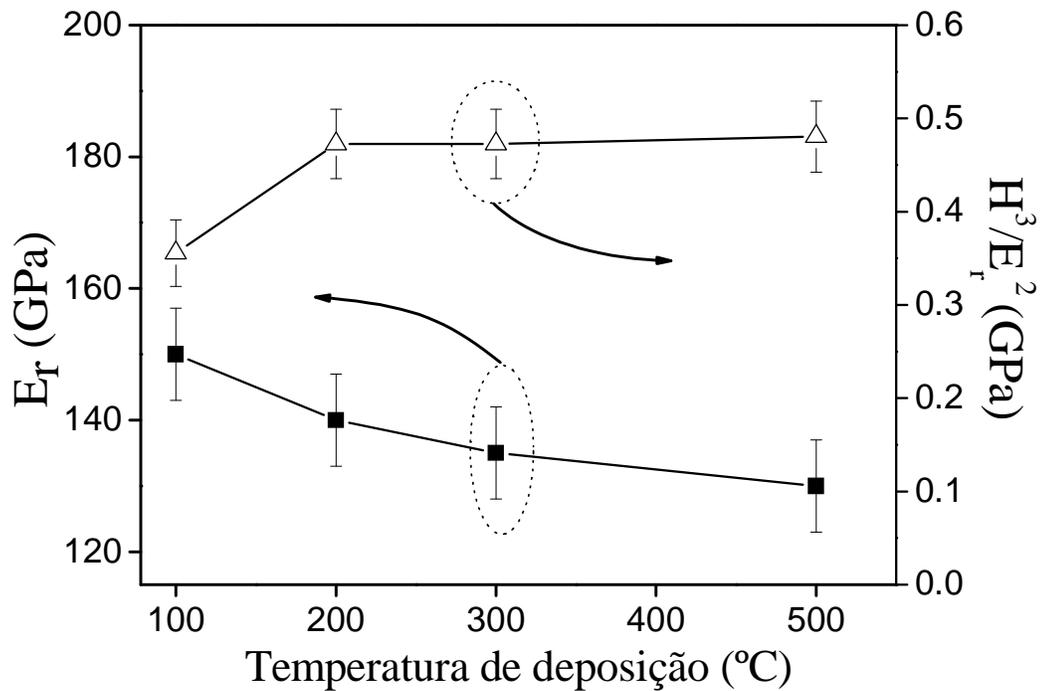


Figura 35. Módulo elástico após o tratamento térmico (quadrados sólidos, lado esquerdo), obtido a partir da curva de carga-deslocamento e a deformação elástica até a fratura H^3/E_r^2 (triângulos vazados, lado direito) para filmes de Si_3N_4 após o tratamento térmico a 1000 °C, em função da temperatura do substrato durante a deposição.

A diminuição progressiva do módulo elástico reduzido após o tratamento térmico a 1000 °C é observada quando a temperatura do substrato aumenta. A amostra depositada a 500 °C apresenta o mesmo E_r antes e depois do tratamento térmico, conforme mostrado nas Figuras 33 e 35. Isso indica que as propriedades dos filmes de Si_3N_4 após a deposição (antes do tratamento térmico) desempenham um importante papel nas propriedades mecânicas após o tratamento térmico. Diferenças na composição não podem explicar tal fato, já que todos os filmes são estequiométricos e livres de contaminantes. No entanto, a sua estrutura interna apresenta algumas diferenças, como apresentado na Figura 29, onde a amostra depositada a 500 °C possui o início de uma ordem cristalina, enquanto que para as demais temperaturas mostradas os filmes são amorfos. Desta forma, a diminuição do módulo de elasticidade reduzido para amostras

depositadas a 100 °C, 200 °C e 300 °C, após o tratamento térmico a 1000 °C pode estar relacionada a algumas mudanças estruturais nos filmes e/ou a mudanças no *stress* interno. A deformação elástica até a fratura H^3/E^2 apresentada no lado direito da Figura 35 também apresenta algumas alterações após o tratamento térmico a 1000 °C. É observado um aumento considerável no H^3/E^2 para todas as amostras após o tratamento térmico: de 0,25 GPa a 0,4 - 0,48 GPa, próximo de um fator de 2. Este é outro efeito altamente desejável para aplicações em altas temperaturas.

A Figura 36 mostra a análise por DRX dos filmes de Si_3N_4 depositados na temperatura do substrato de 200 °C (quadrados sólidos) e tratados termicamente em $^{18}\text{O}_2$ nas temperaturas de 500 °C (círculos vazados) e 1000 °C (triângulos sólidos).

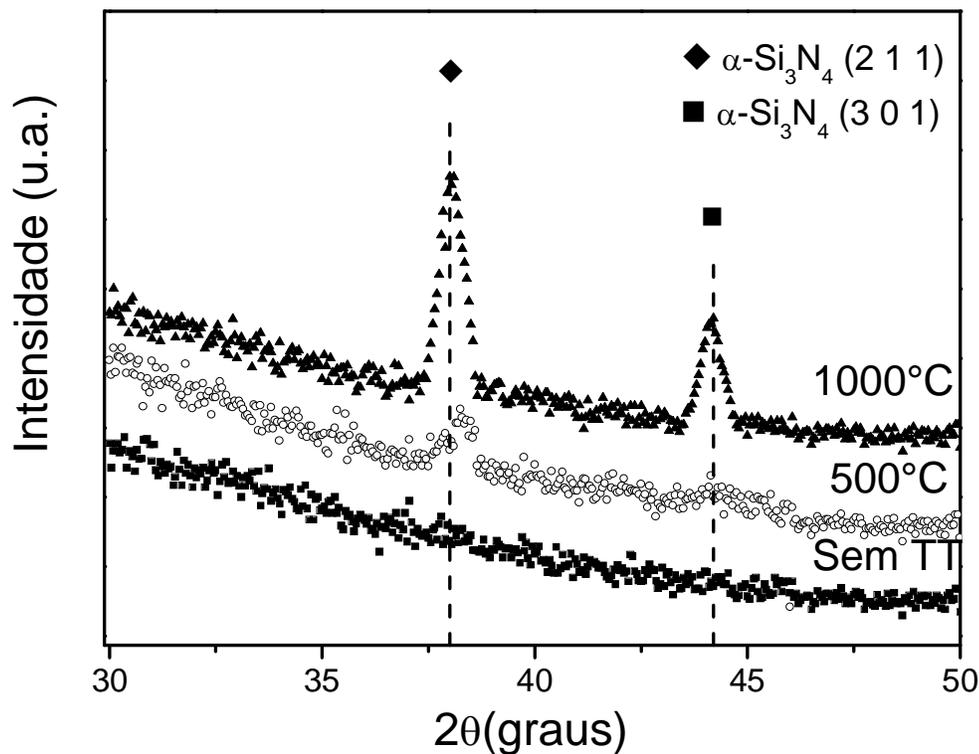


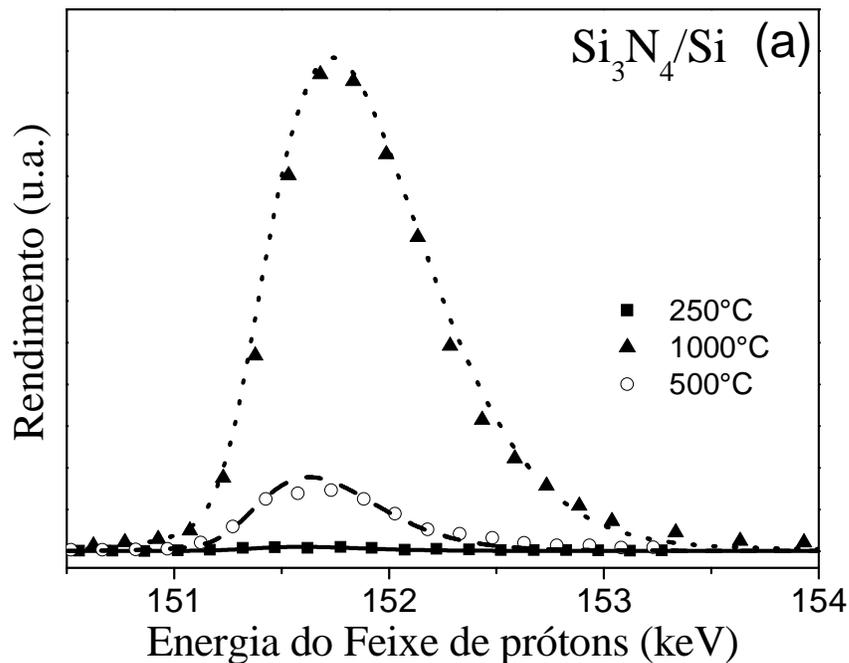
Figura 36. Difração de raios X dos filmes de Si_3N_4 depositados em 200 °C (quadrados sólidos) e depois do tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ a 500 °C (círculos vazados) e a 1000 °C (triângulos sólidos). As posições dos principais picos de difração são indicados: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (losango sólido) e $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (quadrados vazados).

De acordo com a Figura 29, antes da deposição a amostra é essencialmente amorfa. No entanto, o tratamento térmico a 500 °C induz a cristalização parcial na forma de α - Si_3N_4 . A cristalização torna-se mais pronunciada quando o tratamento térmico é realizado a 1000 °C. Alguns picos de difração da fase α - Si_3N_4 não foram observados possivelmente devido à orientação preferencial. A cristalização induzida do Si_3N_4 através do tratamento térmico já foi mencionada [12], onde os autores indicaram que a fase β - Si_3N_4 é observada apenas em temperaturas mais elevadas e em maiores tempos de tratamento térmico, ou seja, 1600 °C e 8 horas, respectivamente. O aumento da dureza e a diminuição do módulo elástico reduzido após o tratamento térmico a 1000 °C, observado na Figura 35, foi atribuído ao processo de cristalização, pois a fase cristalina de Si_3N_4 é mais dura do que a fase amorfa.

Na verdade, o comportamento observado na Figura 34 é atribuído a um processo competitivo entre relaxamento do *stress* interno (redução da dureza) e cristalização (aumento da dureza). Na amostra depositada a 200 °C e tratada a 250 °C e 500 °C, o relaxamento do *stress* interno é favorecido, uma vez que a temperatura de tratamento térmico não é alta o suficiente para induzir uma cristalização significativa. Quando o tratamento térmico é realizado a 1000 °C, a cristalização é favorecida e a dureza aumenta. Este processo competitivo também acontece nas amostras depositadas a 100 °C e 500 °C. Além disso, não se pode ignorar que, durante o tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$, pode ocorrer a oxidação do Si_3N_4 , bem como a formação de óxido de silício (SiO_2) e oxinitreto de silício (SiO_yN_x), os quais apresentam valores mais baixos de dureza [56,59] do que Si_3N_4 estequiométrico, seja nas formas amorfa ou cristalina. Assim, a formação de uma camada de óxido ou oxinitreto pode contribuir para uma redução na dureza, mas essa redução pode ser compensada pelo processo de cristalização. A próxima seção irá mostrar resultados do transporte atômico de oxigênio e nitrogênio durante o tratamento térmico, o qual fornece maiores informações sobre esta questão.

3. Transporte atômico de oxigênio e nitrogênio durante o tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$

A Figura 37 (a) mostra as curvas de excitação experimentais (símbolos) para a reação nuclear $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$ em torno da energia de ressonância $E_r = 151$ keV e as simulações correspondentes (linhas), para filmes de Si_3N_4 depositado a 200 °C por 120 s e tratados termicamente em $^{18}\text{O}_2$ a 250 °C (quadrados sólidos e linha sólida), 500 °C (círculos vazados e linha tracejada) e 1000 °C (triângulos sólidos e linha pontilhada). Com as simulações é possível obter os perfis de ^{18}O apresentados na Figura 37 (b), onde o eixo y representa a concentração de ^{18}O normalizado em função da concentração de oxigênio em relação a um padrão de Si^{18}O_2 estequiométrico.



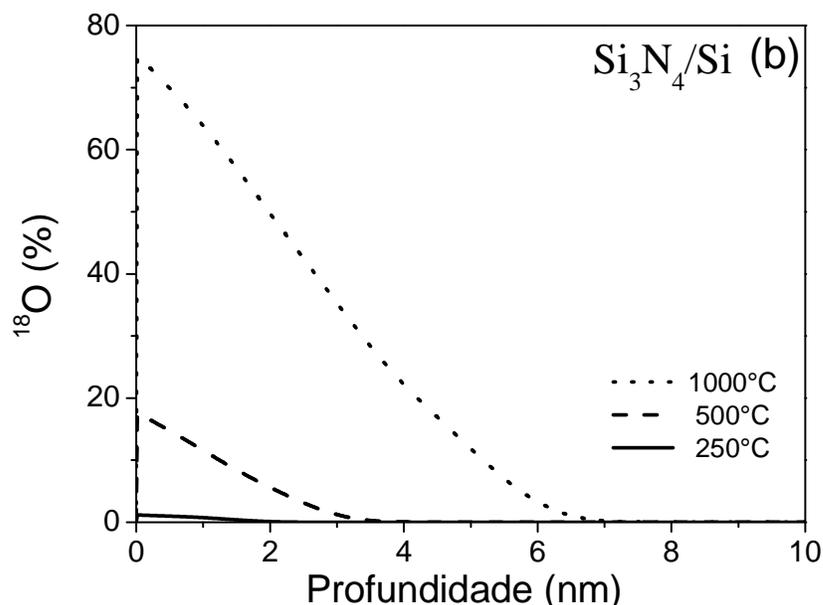


Figura 37. (a) Curvas de excitação experimental (símbolos) para a reação nuclear do ^{18}O (p, α) ^{15}N em torno da energia de ressonância $E_r = 151$ keV e as simulações correspondentes (linhas) para as amostras tratadas em $^{18}\text{O}_2$ a 250 °C (quadrados sólidos e linha sólida), 500 °C (círculos vazados e linha tracejada) e 1000 °C (triângulos sólidos e linha pontilhada). (b) Perfis de concentração de ^{18}O obtidos a partir da simulação das curvas de excitação apresentada em (a). Tipos de linha são o mesmo que em (a). Para unidades arbitrárias utilizou-se a notação de u.a. A concentração de ^{18}O é normalizada em relação ao padrão de Si^{18}O_2 estequiométrico.

A amostra tratada termicamente a 250 °C (linha sólida) apresenta baixa incorporação de ^{18}O , apenas 1,2% e 2 nm de profundidade. Quando a temperatura de tratamento térmico é aumentada para 500 °C, a incorporação de ^{18}O aumenta para 18%, mas também em uma região estreita da superfície do filme, apenas 3,5 nm. Já o tratamento térmico a 1000 °C leva a uma incorporação perto da superfície de 75%, mas situado a apenas 7 nm de distância da superfície do filme. Além disso, a forma dos perfis dos filmes tratados termicamente a 500 °C e 1000 °C se assemelham a um processo limitado por difusão. Deve-se salientar que Si_3N_4 é comumente usado como uma barreira de difusão na indústria de microeletrônica.

Estes resultados demonstram a grande resistência à oxidação do Si_3N_4 quando submetidos a tratamento térmico, uma vez que, mesmo depois de tratados a 1000 °C por 1 h, o oxigênio é incorporado somente em 7 nm em profundidade. Os átomos de oxigênio incorporados podem

reagir com a rede do Si_3N_4 formando oxinitreto de silício ou óxido de silício. De fato, as propriedades tribológicas (atrito e desgaste) do Si_3N_4 monolítico contendo diferentes fases cristalinas já foram relatadas [70] e mostram que o coeficiente de atrito e o desgaste são reduzidos quando são formadas camadas superficiais como SiO_2 , e SiO_xN_y , durante os ensaios tribológicos a 1000 °C. No entanto, quando os testes foram realizados em 400 °C, não houve redução na taxa de desgaste e no coeficiente de atrito, uma vez que a esta temperatura não é formada nenhuma camada significativa de oxinitreto de silício ou óxido de silício, como mostrado neste trabalho.

A Figura 38 (a) mostra as curvas de excitação experimentais (símbolos) para a reação nuclear do $^{15}\text{N} (p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ em torno da energia de ressonância $E_r = 429$ keV e as simulações correspondentes (linhas) dos filmes de Si_3N_4 depositado a 200 °C por 120s (triângulos vazados e linha tracejada) e tratados em $^{18}\text{O}_2$ a 250 °C (quadrados sólidos e linha sólida), a 500 °C (círculos vazados e linha tracejada) e 1000 °C (triângulos e linha pontilhada). A partir da simulação é possível obter os perfis de concentração de ^{15}N apresentados na Figura 38 (b). A concentração de ^{15}N no eixo y mostrado na Figura 38 (b) se mantém homogênea e próxima a abundância natural do ^{15}N em relação ao padrão de nitreto de silício que é de 0,4%. O perfil de nitrogênio da amostra depositada é uma reta horizontal em 0,4% de concentração de ^{15}N , indicando que a deposição de nitreto de silício é homogênea e estequiométrica.

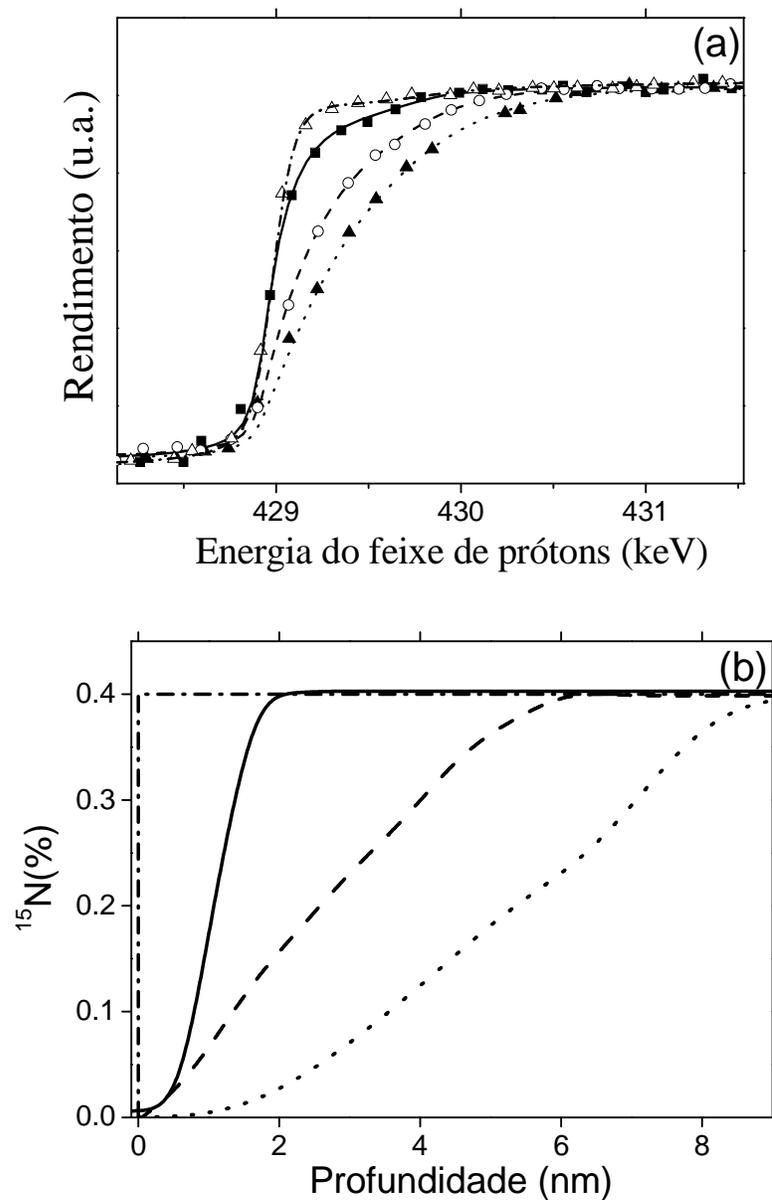


Figura 38. (a) Curvas de excitação experimental (símbolos) para reação nuclear do ^{15}N ($p, \alpha\gamma$) ^{12}C em torno da energia de ressonância $E_r = 429$ keV e as simulações correspondentes (linhas) para a amostra sem tratamento térmico (triângulos vazados e linha pontilhada), bem como para as amostras tratadas termicamente em $^{18}\text{O}_2$ a 250 °C (quadrados sólidos e linha sólida), 500 °C (círculos vazados e linha tracejada) e 1000 °C (triângulos sólidos e linha pontilhada). (b) Perfis de ^{15}N obtidos a partir da simulação das curvas de excitação apresentada em (a). As linhas utilizadas são as mesmas que em (a). Para unidades arbitrárias utilizou-se a notação de u.a. A concentração de ^{15}N de 0,4% corresponde a quantidade esperada em Si_3N_4 estequiométrico.

Após o tratamento térmico a 250 °C (linha sólida, quadrado sólido), observa-se uma pequena variação na distribuição de N, apenas 1 nm de profundidade da superfície do filme. No

entanto, quando a amostra é tratada a 500 °C, o nitrogênio é parcialmente retirado do filme em uma região de 5 nm de espessura, enquanto que o tratamento a 1000 °C remove nitrogênio de uma região de 8 nm de espessura. Comparando as regiões onde o nitrogênio foi removido dos filmes durante tratamento térmico com aquelas onde foi incorporado ^{18}O (Figura 38 (b)), é possível concluir que ambos os processos ocorrem em regiões próximas as dos filmes de Si_3N_4 . Isso indica que, durante o tratamento térmico em ^{18}O , o oxigênio é incorporado na mesma região onde o nitrogênio é retirado, em uma reação gás-sólido, formando, assim, provavelmente oxinitreto de silício (entre 1 e 8 nm de espessura), de composição variável perto da superfície do Si_3N_4 .

Esta grande resistência à oxidação e algumas possíveis reações sólido-gás entre Si_3N_4 e O_2 já foram relatadas [71] para cerâmicas $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tratadas termicamente no ar para diferentes tempos de tratamento a 1000 °C e 1200 °C. No entanto, a interface gradual entre a camada de oxinitreto de silício formada durante o tratamento térmico e o filme de nitreto de silício deve conduzir a uma boa aderência entre eles. Isso deve melhorar o efeito lubrificante sólido da camada de oxinitreto de silício em aplicações tribológicas em temperaturas elevadas, como relatado para Si_3N_4 *bulk* [70]. Para confirmar a hipótese da formação de oxinitreto de silício durante o tratamento térmico, foram realizadas análises por XPS para avaliar o ambiente químico do N e Si depois do tratamento térmico. A Figura 39 (a) mostra a região de energia dos fotoelétrons do Si 2p para o filme de Si_3N_4 depositado a 200 °C por 120 s (círculos sólidos), com cerca de 192 nm de espessura e após o tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ a 1000 °C (triângulos sólidos). No filme sem tratamento, identificamos uma componente única atribuída a Si ligado ao N na forma de nitreto de silício estequiométrico [72,73], confirmando os resultados de RBS. Depois do tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ a 1000 °C, uma mudança dessa componente única para energias de ligação maiores é observada. Esta é uma clara evidência da reação entre o oxigênio da fase

gasosa e do filme de nitreto de silício, formando SiO_xN_y , o que confirma a hipótese anterior. A Figura 39 (b) mostra a região de energia dos fotoelétrons do N 1s para o mesmo filme: Si_3N_4 antes do tratamento térmico (círculos sólidos e linha sólida) e depois do tratamento em $^{18}\text{O}_2$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (triângulos sólidos e linha sólida).

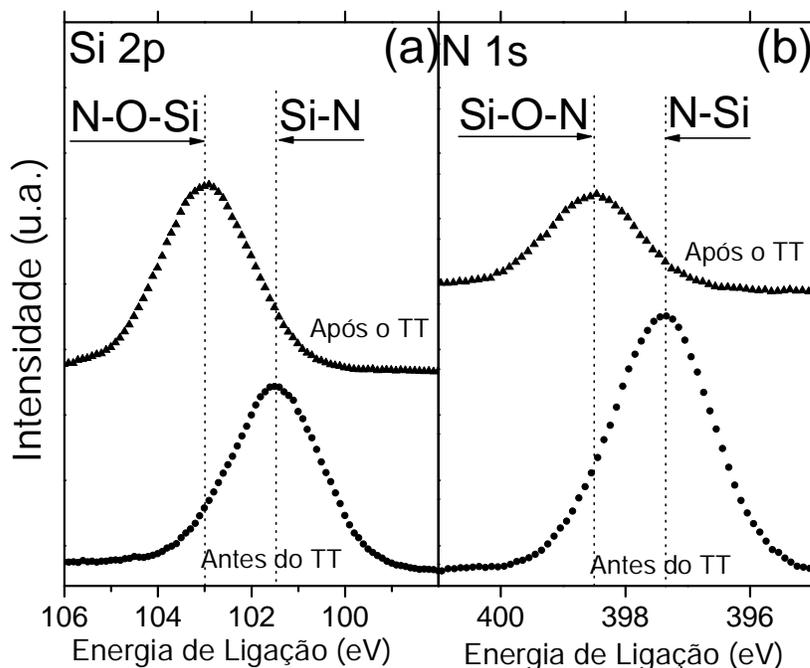


Figura 39. Espectro de fotoelétrons induzidos por raios X (u.a.= unidades arbitrárias) para região do Si 2p (a) e N 1s (b) para filmes de Si_3N_4 depositados em $200\text{ }^\circ\text{C}$ (círculos sólidos e linha sólida) e depois do tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (triângulos sólidos e linha sólida). As energias de ligação para Si-N e Si-O-N ambientes, são indicadas. As linhas significam as unidades arbitrárias.

A amostra sem tratamento (Figura 39 (b)) também apresenta um estado químico N único atribuído a N ligado ao Si como nitreto de silício estequiométrico. Quando a amostra é submetida ao tratamento térmico em $^{18}\text{O}_2$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ duas conclusões podem ser feitas i) redução do teor de N, perto da superfície do filme, uma vez que a intensidade da energia de fotoelétrons da amostra depois do tratamento térmico é inferior à amostra sem tratamento e ii) a mudança de um único componente para uma maior energia de ligação, indicando a formação de oxinitreto de silício.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

Em resumo, foram investigadas as propriedades físico-químicas, estruturais e mecânicas dos filmes de Si_3N_4 antes e depois do tratamento térmico em oxigênio. Os filmes são estequiométricos para uma faixa de temperatura de substrato de 100 °C a 500 °C e essencialmente amorfos, exceto para a amostra depositada a 500 °C, onde alguns picos de difração da fase α - Si_3N_4 são observados. A variação da temperatura do substrato interferiu também na dureza e no módulo de elasticidade reduzido. Tais mudanças são atribuídas ao *stress* interno dos filmes. A dureza máxima observada foi de 22 GPa para a amostra depositada a uma temperatura de substrato de 200 °C, o que leva a uma deformação elástica até fratura de 0,25 GPa. Depois do tratamento térmico em oxigênio a 1000 °C, os filmes de Si_3N_4 convergiram para dureza de 21 GPa, que é um efeito muito interessante para aplicações de alta temperatura, pois a maioria dos revestimentos sofre redução significativa da dureza a esta temperatura. Além disso, a incorporação do oxigênio é observada apenas em 7,5 nm abaixo da superfície do filme, mesmo depois de tratamento térmico por 1 h, indicando uma alta resistência à oxidação dos revestimentos Si_3N_4 . A dureza após o tratamento térmico foi explicada com base em dois processos competitivos, a cristalização do filme, o que levou a um aumento na dureza e à oxidação do filme e relaxamento das tensões internas, levando a uma diminuição na dureza. Estes processos competitivos mantêm a dureza em valores próximos de 21 GPa para todos os filmes investigados após o tratamento térmico a 1000 °C, já que a esta temperatura, a cristalização do filme é favorecida.

Finalmente, o H^3/E^2 , um bom indicador da resistência ao desgaste, quase duplica após a alta temperatura de tratamento térmico, que é o efeito mais desejável para aplicações em altas temperaturas. As propriedades mecânicas do Si_3N_4 demonstradas o revelam como um revestimento promissor para aplicações em alta temperatura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MUSIL, J. **Hard and Superhard nanocomposite coating.** Surface and Coatings Technology, v. 125, 2000.
- [2] NARAYAN, R. J.; SCHOLVIN D. **Nanostructures carbon-metal composite films.** Journal of Vacuum and Science Technology B, v. 23, 2005.
- [3] DERFLINGER, V.; BRÄNDLE H.; ZIMMERMANN H. **New hard/lubricant coating for dry machining.** Surface and Coating Technology, v. 113, 1999.
- [4] HOVSEPIAN P. E.; MÜNZ W. -D. **Synthesis, Structure, and Applications of Nanoscale Multilayer/Superlattice Structured PVD Coatings.** New York: Springer, 2006.
- [5] POWELL C. A.; MORREALE B. D. **Materials Challenges in Advanced Coal Conversion Technologies.** MRS Bulletin, v 33, 2008.
- [6] SILVA M. B. da; WALLBANK J. **Cutting Temperature: Prediction and Measurement Methods.** Journal of Materials Processing Technology, v. 88, 1999.
- [7] YU L., DONG S.; XU J.; KOJIMA I. **Microstructure and hardening mechanisms in a-Si₃N₄/nc-TiN nanostructured multilayers.** Thin Solid Films, v. 516, 2008.
- [8] VEPREK S.; VEPREK-HEIJMAN M. J. G. **Industrial applications of superhard nanocomposite coatings.** Surface and Coating Technology, v. 202, 2008.
- [9] POLCAR T. et al. **High temperature tribology of CrN and multilayered Cr/CrN coatings.** Surface and Coating Technology, v. 203, 2009.
- [10] CHIM Y.C. et al. **Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc.** Thin Solid Films, v. 517, 2009.

-
- [11] ZIEGLER A. et al. **Interface Structure and Atomic Bonding Characteristics in Silicon Nitride Ceramics.** Science, v. 306, 2004.
- [12] SCHIMIDT, H. et al. **Thermal stability and crystallization kinetics of sputtered amorphous Si₃N₄ films.** Thin Solid Films, v. 450, 2004.
- [13] TOIVOLA Y. et al. **Influence of deposition conditions on mechanical properties of low-pressure chemical vapor deposited low-stress silicon nitride films.** Journal of Applied Physics, v. 94, 2003.
- [14] LIU Y.; LIN I. -K., ZHANG X. **Mechanical properties of sputtered silicon oxynitride films by nanoindentation.** Materials Science and Engineering A, v. 489, 2008.
- [15] KROLL P. **A dft study of amorphous silicon oxynitride.** Journal of Non-Crystalline Solids, v. 35, 2005.
- [16] VILA M.; CÁCERES D.; PRIETO C. **Mechanical properties of sputtered silicon nitride thin films.** Journal of Applied Physics, v. 94, 2003.
- [17] HABRAKEN, F.H.P.M.; KUIPER A.E.T. **Silicon nitride and oxynitride films.** Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 12, 1994.
- [18] SAVALLI, C.; BRUYÈRE J. C.; STOEQUET J. P. **Chemical bonds and microstructure in nearly stoichiometric PECVD aSi_xN_yH_z.** Thin Solid Films, v. 260, 1995.
- [19] LEYLAND A.; MATTHEWS A. **On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour.** Wear, v. 246, 2000.
- [20] LV F. et al. **Nanoindentation study of amorphous-Co₇₉Zr₁₃Nb₈/Cr multilayers.** Surface Coatings Technology, v. 202, 2008.

-
- [21] SUNA J. et al. **Enhanced hardness in sputtered Zr–Ni–N films**. Surface Coatings Technology, v. 200, 2006.
- [22] PAULEAU Y.; THIERY F. **Deposition and characterization of nanostructured metal/carbon composite films**. Surface Coatings Technology, v. 180, 2004.
- [23] SOLDÁN J., MUSIL J. **Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films**. Vacuum. V. 81, 2006.
- [24] YANG S.-M., et al. **Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process**. Surface Coatings Technology, v. 202, 2008.
- [25] International Syalons. <www.syalons.com/resources/downloads/siliconNitride.pdf>. Acesso em: 14 dez 2009.
- [26] KIM J. H., CHUNG K. W. **Microstructure and properties of silicon nitride thin films deposited by reactive bias magnetron sputtering**. Journal of Applied Physics, v. 83, 1998.
- [27] LIANG, J.; TOPOR, L.; NAVROTSKY, A.; MITOMO, M. **Silicon Nitride: Enthalpy of Formation of the α - and β -Polymorphs and the Effect of C and O Impurities**. Journal of Materials Research, v. 14, 1999.
- [28] JIANG J. Z., et al. **Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride**. Disponível em: <www.iop.org/EJ/article/0953-8984/13/22/111/c1221b.html>. Acessado em: 20 dez 2009.
- [29] WIKIPEDIA, The Free Encyclopedia. <en.wikipedia.org/wiki/Silicon_nitride>. Acessado em: 10 dez 2009.
- [30] CAVALEIRO, A., HOSSON, J. T. (Eds.). **Nanostructured coatings**. New York: Springer, 2007.

-
- [31] JAMES, A. S., et al. **The role and impacts of surface engineering in environmental design.** Materials and design, v. 26, 2005.
- [32] SCARDERA, G., et al. **Formation of a Si-Si₃N₄ nanocomposite from plasma enhanced chemical vapour deposition multilayer structures.** Journal of Crystal Growth, v. 310, 2008.
- [33] GOULD, R. D., AWAN, S. A. **Deposition and DC electrical characterisation of rf magnetron sputtered silicon nitride thin films.** Thin Solid Films, v. 515, 2006.
- [34] ZAMBOM, L. da S., MANSANO, R. D., MOUSINHO A.P. **Low-temperature deposition of silicon oxide and silicon nitride by reactive magnetron sputtering.** Microelectronics Journal, v. 40, 2009.
- [35] MOTA, F. de B., JUSTO J. F., FAZZIO A. **Structural properties of amorphous silicon nitride.** Physical Review B, v. 58, 1998.
- [36] MATSUNAMI, N., et al. **Composition and optical properties of silicon nitride films grown on SiO₂-glass and R-Al₂O₃ substrates by reactive RF magnetron sputtering.** Vacuum, v. 82, 2008.
- [37] MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing.** U.S.A.: Noyes Publications, 1998.
- [38] BRUNDLE, C. R., EVANS JR, C. A., WIHON, S. **Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films.** Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [39] KRUG, C. **Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixes de íons.** 2000. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

-
- [40] STEDILE, F.C. **Filmes finos de óxido de estanho: efeito da implantação iônica e de ambientes oxidantes e redutores.** 1990. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [41] LORENZ-WIRZBA, H.; et al. **The $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ reaction at stellar energies.** Nuclear Physics A, v. 313, 1979.
- [42] AMSEL, G., et al. **Microanalysis by the direct observation of the nuclear reactions using a 2 MeV Van der Graff.** Nuclear Instruments and Method, v. 92, 1971.
- [43] MAUREL, B.; AMSEL, G.; NADAI, J. P. **Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 197, 1982.
- [44] BATTISTI, G.; et al. **A very narrow resonance in $^{18}\text{O}(\text{p},\alpha)^{15}\text{N}$ near 150 keV: application to isotopic tracing. 2. High-resolution depth profiling of ^{18}O .** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 66, 1992.
- [45] COLOMBI, P. et al. **Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment.** Journal of Applied Crystallography, v. 41, 2008.
- [46] FIGUEROA, C. A. **Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio.** Tese (doutorado em ciências). IFGW-UNICAMP, 2004.
- [47] FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W.; PICRAUX, S. T. **Materials Analysis by Ion Channeling: Submicron Crystallography.** New York: Academic Press, 1982.
- [48] PARRAT, L. G. **Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays.** Physical Review Letters, v. 95, 1954.

-
- [49] BAUMVOL, I. J. R. **Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon.** Surface Science Reports, v. 36, 1999.
- [50] PEZZI, R. P. et al. **Advanced ion energy loss models: Applications to subnanometric resolution elemental depth profiling.** Surface Science, v. 601, 2007.
- [51] HAO, S. et al. **Superhard nitride-based nanocomposites: Role of interfaces and effect of impurities.** Physical Review Letters, v. 97, 2006.
- [52] SILVA, C. W. M. E. et al. **Adhesion failures on hard coatings induced by interface anomalies.** Vacuum, v. 83, 2009.
- [53] CHEN, H.; LIU J.; HUANGH W. **Corrosion behavior of silicon nitride bonding silicon carbide in molten magnesium and AZ91 magnesium alloy.** Materials Science and Engineering A, v. 415, 2006.
- [54] GUNNING, W. J. et al. **Codeposition of continuous composition rugate filters.** Applied Optics, v. 28, 1989.
- [55] WALSH, A. et al. **Nanoindentation of silicon nitride: A multimillion-atom molecular dynamics study.** Applied Physics Letters, v. 82, 2003.
- [56] WEI P.; et al. **Tough multilayered α - β Si_3N_4 ceramics prepared by spark plasma sintering.** Materials Letters, v. 49, 2001.
- [57] HUANG, H. et al. **Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films** Materials Science and Engineering A, v. 435, 2006.
- [58] VERLANN V. et al. **High-density silicon nitride deposited at low substrate temperature with high deposition rate using hot wire chemical vapour deposition** Surface and Coatings Technology, v. 201, 2007.

-
- [59] CHEN H.; LIU J.; HUANG W. **Corrosion behavior of silicon nitride bonding silicon carbide in molten magnesium and AZ91 magnesium alloy.** Materials Science and Engineering A, v.415, 2006.
- [60] HUANG. H. et al. **Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films.** Materials Science and Engineering A, v. 435, 2006.
- [61] TAYLOR, J.A. **The mechanical properties and microstructure of plasma enhanced chemical vapor deposited silicon nitride thin films.** The Journal of Vacuum Science and Technology A, v. 9, 1991.
- [62] SHEN, Y.G. **Effect of deposition conditions on mechanical stresses and microstructure of sputter-deposited molybdenum and reactively sputter-deposited molybdenum nitride films.** Materials Science and Engineering A, v. 359, 2003.
- [63] HUFFMAN, G.L.; et al. **Stress dependence of reactively sputtered aluminum nitride thin films on sputtering parameters.** The Journal of Vacuum Science and Technology A, v.7, 1989.
- [64] OKADA, Y.; TOKUMARU, Y. **Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K.** Journal of Applied Physics, v. 56, 1984.
- [65] WILLIAMS, R. M. **Linear Thermal Expansion of Hot-Pressed Si₃N₄.** Journal of the American Ceramic Society, v. 63, 1980.
- [66] MARTIN, P.J.; Bendavid, A.; KINDER, T.J. **Control of film properties during filtered arc deposition.** Surface and Coatings Technology, v. 81, 1996.

[67] KARLSSON, L.; HULTMAN, L.; SUNDGREN, J.-E. **Influence of residual stresses on the mechanical properties of $\text{TiC}_x \text{N}_{1-x}$ ($x=0, 0.15, 0.45$) thin films deposited by arc evaporation.**

Thin Solid Films, v. 371, 2000.

[68] TUNG, H.-M.; et al. **Hardness and residual stress in nanocrystalline ZrN films: Effect of bias voltage and heat treatment.** Materials Science and Engineering A, v. 500, 2009.

[69] LATTERMANN, M.; et al. **Characterisation of silicon carbide and silicon nitride thin films and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ multilayers.** Diamond and Related Materials, v. 11, 2002.

[70] SKOPP, A.; WOYDT, M.; HABIG, K.-H. **Tribological behavior of silicon nitride materials under unlubricated sliding between 22 °C and 1000°C.** Wear, v. 181, 1995.

[71] TAGUCHI, S.P.; RIBEIRO, S. **Silicon nitride oxidation behaviour at 1000 and 1200 °C.** Journal of Materials Processing, v. 147, 2004.

[72] FINSTER, J.; et al. **ESCA and SEXAFS investigations of insulating materials for ULSI microelectronics.** Vacuum, v. 41, 1990.

[73] BLAIR, D.S.; et al. **Potassium-assisted, facile oxidation of Si_3N_4 thin films.** Journal of Applied Physics, v. 67, 2066 (1990).