



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

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**AMPLIFICAÇÃO DA DUREZA DE ESTRUTURAS DE**  
**MULTICAMADAS DE FILMES FINOS CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

**Tatiana Pacheco Soares**

Caxias do Sul

2012

TATIANA PACHECO SOARES

**AMPLIFICAÇÃO DA DUREZA DE ESTRUTURAS DE  
MULTICAMADAS DE FILMES FINOS CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

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

Co-orientador: Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Caxias do Sul, 13 dezembro de 2012.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

S676a Soares, Tatiana Pacheco, 1983-  
Amplificação da dureza de multicamadas de filmes finos  
CrN/Si3N4 / Tatiana Pacheco Soares. - 2012.  
[12], 55 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos  
Materiais, 2012.

Apresenta bibliografia.

“Orientação: Prof. Dr. Israel J. R. Baumvol, co-orientação:  
Cesar Aguzzoli.”

1. Testes de dureza. 2. Materiais – Testes I. Título.

CDU 2.ed.: 620.178

Índice para o catálogo sistemático:

- |                       |         |
|-----------------------|---------|
| 1. Testes de dureza   | 620.178 |
| 2. Materiais – Testes | 620.1   |

Catalogação na fonte elaborada pelo bibliotecário  
Marcelo Votto Teixeira – CRB 10/ 1974

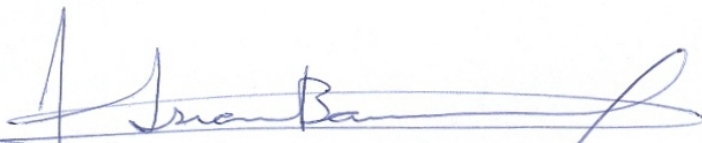
**"Amplificação da dureza de estruturas de multicamadas de filmes finos CrN/Si3N4".**

**Tatiana Pacheco Soares**

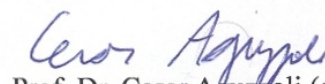
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 13 de dezembro de 2012.

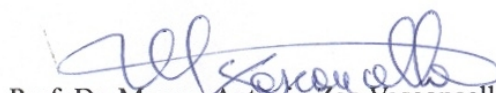
Banca Examinadora:



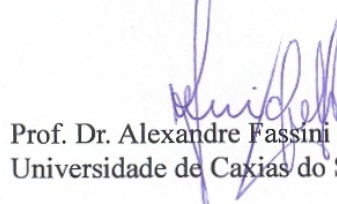
Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul




Prof. Dr. Cesar Aguzzoli (co-orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Marcos Antonio Zen Vasconcellos  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



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



Prof. Dra. Jadna Catafesta  
Universidade de Caxias do Sul

*Aos meus pais, Elena e Laerte*

*Aos meus irmãos, Mariana e Murilo*

*Ao meu amor, Rafael*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo Dom da Vida, amor incondicional e pela capacitação em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Israel Baumvol, pela oportunidade, orientação, cobrança, paciência e grande empenho que fizeram com que este trabalho fosse realizado. Pelos ensinamentos e conhecimentos transmitidos, que guardarei por toda a vida e pelo exemplo de pesquisador que é.

Ao meu co-orientador Prof. Cesar Aguzzoli, pela enorme e fundamental contribuição para a realização deste trabalho, pelos ensinamentos, pela paciência e dedicação de tantas horas no laboratório e nas discussões de resultados.

Aos meus grandes amigos Aline Luísa Bandeira, Caroline Casagrande Broetto, Israel Kringdes, Lílian Rossa Beltrami, Rosiana Boniatti, e Ronaldo Trentin pelos momentos de estudo, descontração e grande amizade. A todos aqueles que estiveram comigo e me apoiaram neste caminho.

A secretária do PGMAT Margarida Hens Borges pela competência e dedicação mostradas sempre que dela precisamos.

Aos professores do PGMAT pelos conhecimentos transmitidos durante suas aulas.

Aos colegas do PGMAT pelo companheirismo de cada dia.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para esta realização,

**MUITO OBRIGADA!!!**

*“Escrever é fácil.  
Você começa com letra maiúscula e termina com ponto final.  
No meio, coloca as ideias.”*

*Pablo Neruda*

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>9</b>
2.1	Preparação dos substratos .....	9
2.2	Obtenção dos filmes .....	9
2.2.1	Pulverização catódica magnetrônica ( <i>magnetron sputtering</i> ) .....	9
2.2.2	Filmes de camada simples de CrN .....	12
2.2.3	Filmes de camada simples de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	13
2.2.4	Filmes de multicamadas de CrN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	13
2.3	Técnicas de caracterização .....	16
2.3.1	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford ( <i>Rutherford Backscattering Spectroscopy – RBS</i> ) .....	16
2.3.2	Nanoindentação .....	19
2.3.3	Difração de raios X ( <i>X-Ray Diffraction – XRD</i> ) .....	20
2.3.4	Reflectometria de raios X ( <i>X-Ray Reflectometry – XRR</i> ) .....	21
2.3.5	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X ( <i>X-Ray Photoelectron spectroscopy – XPS</i> ) .....	25
2.3.6	Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente ( <i>Glow discharge optical emission spectroscopy – GD-OES</i> ) .....	28
2.3.7	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	31
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
3.1	Para camadas simples de CrN e Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	33
3.1.1	Estequiometria e taxa de deposição .....	33
3.1.2	Densidade, espessura e rugosidade dos filmes .....	35
3.1.3	Nanodureza .....	36
3.2	Multicamadas de CrN/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	36
3.2.1	Investigação da qualidade das amostras produzidas .....	36
3.2.2	Nanodureza .....	37
3.2.3	Módulo de elasticidade (E) .....	39
3.2.4	Densidade, espessura e rugosidade dos filmes .....	41
3.2.5	Estrutura cristalina .....	43
3.2.6	Análise química dos filmes .....	44
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>48</b>
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>51</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática de um revestimento do tipo multicamadas de filmes finos. ....	2
Figura 2: Variação da dureza de revestimentos com a espessura de bicamada $\Lambda$ em diferentes estruturas. ....	2
Figura 3: Gráfico da nanodureza de uma estrutura super-rede TiN/VN em função do período da super-rede. ....	3
Figura 4: Representação esquemática do mecanismo de endurecimento de revestimentos multicamadas, segundo Holleck e Schier. ....	4
Figura 5: Variação da dureza após tratamento térmico em diferentes temperaturas, para os revestimentos, obtidos por PVD. Os pontos iniciais correspondem aos revestimentos sem tratamento térmico. ....	6
Figura 6: Gráfico da variação da dureza de filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4$ depositados a 100 °C (quadrados), 200 °C (círculos), e 500 °C (triângulos) como função da temperatura de tratamento térmico em oxigênio, mostrando a estabilidade térmica da dureza do $\text{Si}_3\text{N}_4$ . ....	6
Figura 7: Dureza de filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4$ em função da temperatura do substrato durante a deposição. ....	7
Figura 8: Difratoograma para filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4$ depositados em diferentes temperaturas. ....	7
Figura 9: Representação do mecanismo de deposição por <i>magnetron sputtering</i> . ....	11
Figura 10: Equipamento de <i>magnetron sputtering</i> utilizado para deposição dos filmes. ....	12
Figura 11: Vista do interior da câmara, indicando o posicionamento dos alvos. ....	14
Figura 12: Sistema utilizado para as deposições. ....	14
Figura 13: Representação esquemática da estrutura dos filmes produzidos. ....	15
Figura 14: Representação esquemática de um espectro de RBS para um filme fino AB, com o número atômico de A maior do que o de B, sobre um substrato leve C. ....	17
Figura 15: Representação de processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície e ao longo da em profundidade na amostra. A energia se perde por transferência de momento para Elétrons do material. ....	18
Figura 16: Variação do gráfico de carga e descarga em função da profundidade. ....	20
Figura 17: Componentes de um difratômetro de raios-X. ....	20
Figura 18: Configuração experimental de uma análise de XRR. ....	22
Figura 19: Relação do ângulo de incidência ( $\theta$ ) com $\theta_c$ em XRR]. ....	23
Figura 20: Curva típica de refletividade com indicação das informações que podem ser dela obtidas. ....	24
Figura 21: Esquema representativo do efeito fotoelétrico. ....	26
Figura 22: Espectro de fotoelétrons na região do Ti2p em diferentes estados químicos. ....	27
Figura 23: Esquema de funcionamento de um equipamento de GD-OES. ....	29
Figura 24: Perfil de profundidade obtido por GD-OES para um substrato de alumínio anodizado, apresentando oxidação na superfície. ....	30
Figura 25: Projeção de várias espécies nano ou microestruturais contidas em uma lâmina fina. ....	32

Figura 26: Espectros de RBS de íons de $\text{He}^+$ a 2 MeV para filmes depositados sobre carbono (a) CrN e (b) $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	33
Figura 27: Taxa de deposição de: (a) CrN e (b) $\text{Si}_3\text{N}_4$ . .....	34
Figura 28: Curvas típicas de XRR para amostras de filmes com camada simples de (a) $\text{Si}_3\text{N}_4$ e (b) CrN.....	35
Figura 29: Resultados de dureza em função da profundidade de indentação: a) $\text{Si}_3\text{N}_4$ e b) CrN. ....	36
Figura 30: Imagem de MET para a amostra de multicamadas CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ com $\Lambda = 10$ nm. ....	37
Figura 31: Gráfico da dureza do revestimento em função do período da bicamada em diferentes profundidades de indentação. (Linha tracejada apenas para guiar os olhos) .....	38
Figura 32: Módulo de elasticidade das multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ em função do período ( $\Lambda$ ). (Linha tracejada apenas para guiar os olhos).....	40
Figura 33: Variação da razão de $\text{H}^3/\text{E}^2$ com o período de bicamada. (Linha tracejada apenas para guiar os olhos).....	40
Figura 34: Curva de XRR gerada da análise do filme de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ com $\Lambda=2$ nm. A linha cheia representa a simulação dos dados experimentais .....	41
Figura 35: Curva de XRR gerada da análise do filme de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ com $\Lambda=4$ nm. A linha cheia representa a simulação dos dados experimentais .....	41
Figura 36: Curva de XRR gerada da análise do filme de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ com $\Lambda=6$ nm. A linha cheia representa a simulação dos dados experimentais .....	42
Figura 37: Curva de XRR gerada da análise do filme de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ com $\Lambda=8$ nm. A linha cheia representa a simulação dos dados experimentais .....	42
Figura 38: Curva de XRR gerada da análise do filme de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ com $\Lambda=10$ nm. A linha cheia representa a simulação dos dados experimentais .....	42
Figura 39: Difratogramas de raios-X das multicamadas com diferentes $\Lambda$ .....	43
Figura 40: Espectro de XPS de Si2p para amostra de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ . .....	45
Figura 41: Espectro de XPS de Cr2p para amostra de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	45
Figura 42: Perfis de concentração dos elementos em função do tempo de erosão (profundidade) obtidos por GD-OES para (a) $\text{Si}_3\text{N}_4$ e CrN (b) N, O e C. ....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela I: Parâmetros de deposição para filmes de CrN.....	12
Tabela II: Parâmetros de deposição para filmes de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	13
Tabela III: Parâmetros de deposição das multicamadas.....	15
Tabela IV: Incremento de N <sub>2</sub> durante a formação da camada de adesão. ....	16
Tabela V: Comparativo de análises de perfil de profundidade por GDOES, SIMS e XPS. ....	30

## RESUMO

A engenharia de superfície tem buscado atender a demanda da indústria por ferramentas, peças e outros componentes com maior vida útil e resistência frente ao desgaste, utilizando como revestimentos protetores, materiais cujas propriedades mecânicas, tribológicas e físico-químicas, tais como dureza, atrito, desgaste, resistência à corrosão e à oxidação, entre outras podem ser otimizadas. Uma das condições que podem influenciar diretamente essas propriedades é o tipo de estrutura do revestimento, bem como a temperatura do substrato durante a deposição dos filmes. Neste trabalho foram estudados revestimentos compostos por multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositados sobre substrato de silício (001) a uma temperatura de 300 °C, variando-se a espessura do período da bicamada entre 2 e 10 nm. Diversas técnicas de caracterização físico-química foram utilizadas. Como caracterização de propriedades mecânicas, foi utilizado nanoindentação. Os filmes de camadas individuais produzidos apresentaram razões de Cr/N de  $1,02 \pm 0,05$  e de Si/N de  $0,74 \pm 0,03$ , ou seja, estequiométricos e livres de contaminantes. Para CrN atingiu-se uma dureza de 12 GPa, já para Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 26 GPa. Os parâmetros de deposição para os quais as camadas individuais alcançam durezas próximas ao máximo (12 a 15 GPa para CrN e 18 a 22 GPa para Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) também contribuem para o aumento de dureza, objetivo deste trabalho. Dos períodos de multicamadas avaliados a dureza máxima ( $34,6 \pm 1,27$  GPa) foi atingida para um período de 4 nm, representando um aumento de 40% em relação ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Os resultados da caracterização físico-química das amostras apresentam formação efetiva de uma estrutura de multicamadas e permitiram determinar as espessuras de ordem nanométrica, a distribuição dos elementos em profundidade, as ligações químicas presentes na amostra, assim como interfaces abruptas. Além disso, o CrN tem estrutura cristalina e o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, essencialmente amorfo, satisfazem uma condição prevista na literatura de aumento de dureza pelo mecanismo de travamento das discordâncias nas interfaces cristalino-amorfo.

Palavras-chave: Multicamadas; Dureza; CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

## ABSTRACT

Surface engineering has been searching to attend the industrial demand for tools, parts and other components with larger lifecycles and higher wear resistance, by means of protective coatings whose mechanical, physical-chemical and tribological properties, such as hardness, friction, wear and corrosion and oxidation resistance can be optimized. One of the conditions that can influence directly these properties is the type of structure of the coating, as well as the temperature of the substrate during film deposition. In the present work were studied coatings composed by CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayers deposited on silicon substrate (001) at a temperature of 300°C, with varying bilayer periods between 2 and 10 nm. Several physical-chemical characterization techniques were used. Mechanical properties were assessed by nanoindentation tests. Films produced with single layers presented Cr/N ratio of  $1.02 \pm 0.05$  and Si/N ratio of  $0.74 \pm 0.03$ , thus being considered stoichiometric and free from contaminants. CrN films attained 12 GPa hardness and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films attained 26 GPa. Deposition parameters in which the single layers attained hardness values near to the maximum also contributed to the hardness increase, aim of this work. Amongst the multilayer periods evaluated, maximum hardness ( $H = 34.6 \pm 1.27$  GPa) was attained for a period of 4 nm, representing an increase of 40% in relation to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Physical-chemical characterization techniques evinced the effective formation of a multilayer structure and enabled the determination of nanometric scale thicknesses, the distribution of elements as a function of depth, the chemical bonds present in the sample, as well as the steep interfacial characteristic. Furthermore, due to CrN crystalline structure and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> which is essentially amorphous, a condition predicted in the literature was satisfied, that is, the increase in hardness by the blocking of dislocation motion mechanism in crystalline-amorphous interfaces.

Key-Words: Multilayers; Hardness; CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

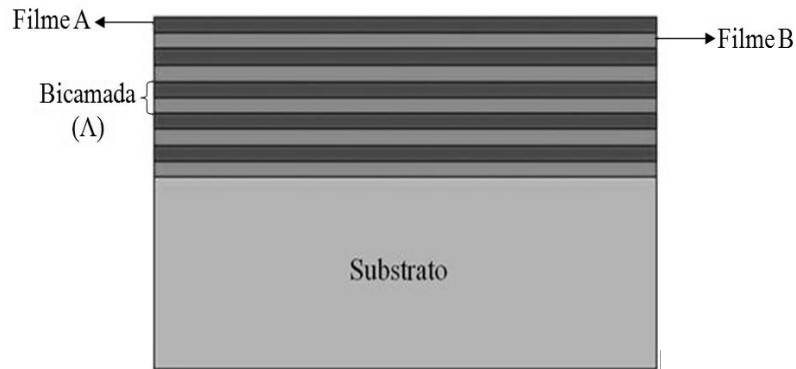
# 1 INTRODUÇÃO

Revestimentos protetores duros para componentes de engenharia e ferramentas de aços depositados por métodos físicos (*Physical Vapor Deposition* – PVD), baseados em filmes finos de nitretos e carbetos metálicos, são de uso corrente na indústria metalúrgica. Estas aplicações iniciaram com revestimentos com filmes de TiN em aços e, a partir daí, evoluíram para nitretos e carbetos de Cr, V, Zr, Nb, Al-Ti e muitos outros compostos intermetálicos [1-8].

Uma grande vantagem de revestimentos PVD é que a temperatura das peças a serem revestidas é muito mais baixa do que aquelas depositadas por métodos químicos, podendo revestir aços a temperaturas inferiores à temperatura de revenimento, ou seja, inferiores a 450 °C.

Conforme os materiais selecionados para uma determinada aplicação específica, a dureza pode ser aumentada, bem como desgaste, atrito e corrosão podem ser reduzidos.

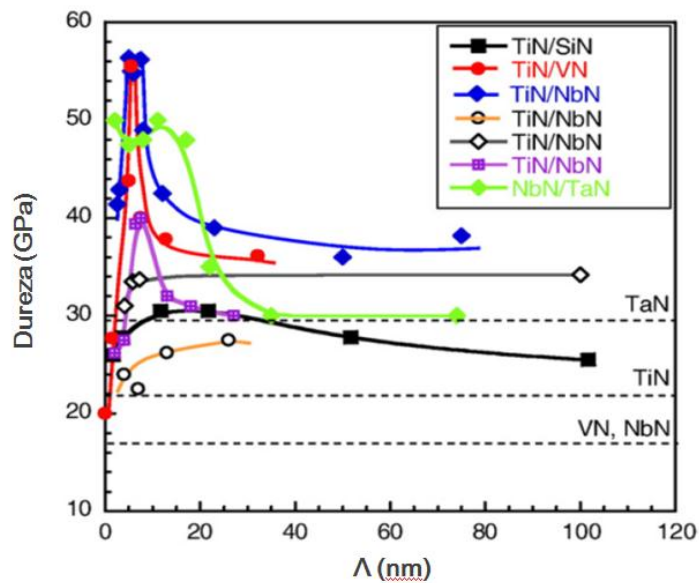
As propriedades acima mencionadas, ainda podem ser significativamente melhoradas pelo uso de multicamadas de filmes finos [3,4,7,9-13]. Uma estrutura de multicamadas pode ser descrita como um arranjo alternado de duas ou mais camadas individuais em fases distintas, com espessuras na ordem de nanômetros. A Figura 1 ilustra a estrutura de uma multicamada.



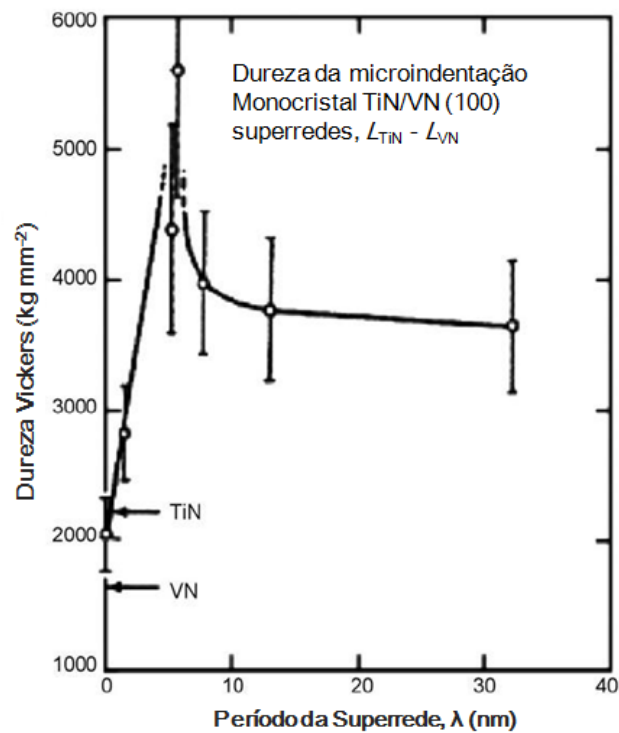
**Figura 1:** Representação esquemática de um revestimento do tipo multicamadas de filmes finos.

Em certos casos foi observado o efeito de super-dureza ( $H > 40$  GPa), dependendo da natureza dos componentes das camadas individuais, da sub-micro estrutura, da largura das interfaces, e do mecanismo de formação das camadas individuais. Este efeito ocorre no intervalo de espessuras das bicamadas ( $\Lambda$ ) entre 2 e 10 nm [12,14-17].

Nestes casos, a super-dureza foi associada a valores de  $\Lambda$  e ao tamanho de nanocristais na faixa de 2 a 10 nm. A Figura 2 ilustra a variação da dureza de revestimentos com multicamadas com a espessura de bicamada  $\Lambda$ . A Figura 3 ilustra estes aspectos.



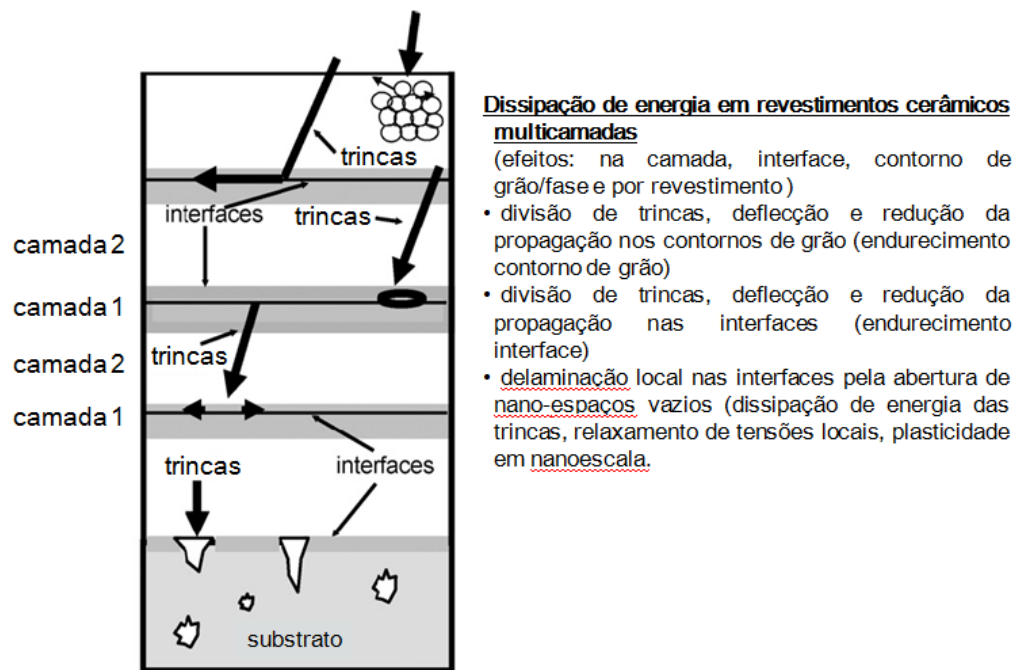
**Figura 2:** Variação da dureza de revestimentos com a espessura de bicamada  $\Lambda$  em diferentes estruturas. Adaptado de [12].



**Figura 3:** Gráfico da nanodureza de uma estrutura super-rede TiN/VN em função do período da super-rede. Adaptado de [8].

A natureza dos contornos de grão e das interfaces entre as camadas individuais têm um papel importante nas propriedades dos revestimentos [1,18,19]. Sob a ação de uma carga, uma fissura gerada na superfície poderá ser defletida e/ou separada nos contornos de grão (endurecimento por contorno de grão) ou nas interfaces (endurecimento por interface), conforme ilustrado na Figura 4.





**Figura 4: Representação esquemática do mecanismo de endurecimento de revestimentos multicamadas, segundo Holleck e Schier. Adaptado de [5].**

O aumento da dureza, nestes casos, é em geral descrito pelo modelo, largamente aceito, de bloqueio do movimento das discordâncias nos contornos de grão ou nas interfaces, ou ainda por campos de tensões devido aos descasamentos de parâmetros de rede entre as camadas individuais [14]. Os parâmetros da célula unitária são obtidos a partir de fichas cristalográficas da base indexada JCPDS (*Joint. Comitee on Powder Diffraction Data*), sendo que o parâmetro de rede para o CrN estequiométrico é  $a = 4,140 \text{ \AA}$  (JCPDSCard No. 41-0360) [20], já para  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  são  $a = 7,7553 \text{ \AA}$  e  $c = 5,618 \text{ \AA}$  (JCPDS Card No. 41-0360) [20] e para  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$   $a = 7,595$  e  $c = 2,9023 \text{ \AA}$  (JCPDS Card No. 33-1160) [21].

Uma característica inerente aos revestimentos crescidos por PVD é o crescimento em colunas (colunar), o qual favorece a propagação das discordâncias, levando a falha do revestimento.

Por outro lado, quando uma das duas camadas individuais tem uma estrutura amorfa, a usual estrutura colunar é interrompida ou até mesmo suprimida, favorecendo o bloqueio da propagação das discordâncias e, portanto, o aumento da dureza [5,16,17,22-24].

Neste trabalho são investigadas as propriedades mecânicas e físico-químicas de revestimentos com multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no intervalo de  $\Lambda$  entre 2 e 10 nm. Uma ênfase maior será dada à obtenção de informações quantitativas sobre as características das multicamadas.

Quanto às propriedades das camadas individuais que compõem este revestimento, vale dizer que revestimentos PVD de CrN são usados na indústria, não só pelas suas características mecânicas, como também pela resistência à corrosão, à oxidação em altas temperaturas, além da excepcional aderência a aços, quando comparado ao TiN, e finalmente por razões ambientais [25,26]. A dureza característica para filmes de CrN é de 12 a 15 GPa [27].

O Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, por outro lado, é um material com altas dureza (18 a 22 GPa), estabilidade térmica e química, além de ser resistente à corrosão e a oxidação em altas temperaturas [28]. Ambos, CrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são largamente usados como revestimentos protetores.

A Figura 5 e a Figura 6 ilustram bem a estabilidade térmica da dureza de alguns revestimentos, assim como a estabilidade térmica superior da dureza do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

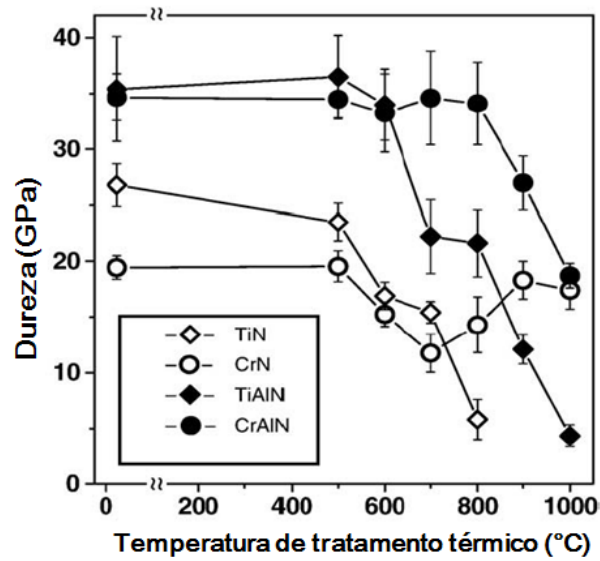


Figura 5: Variação da dureza após tratamento térmico em diferentes temperaturas, para os revestimentos, obtidos por PVD. Adaptado de [29]. Os pontos iniciais correspondem aos revestimentos sem tratamento térmico.

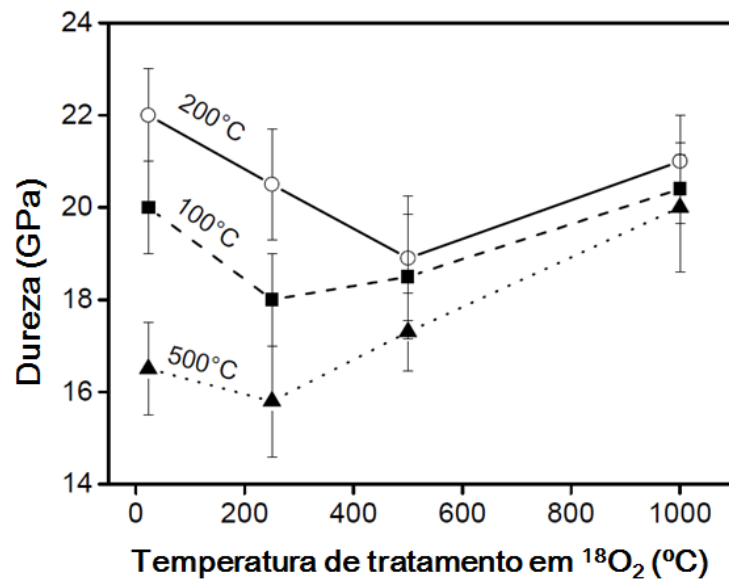


Figura 6: Gráfico da variação da dureza de filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositados a 100 °C (quadrados), 200 °C (círculos), e 500 °C (triângulos) como função da temperatura de tratamento térmico em oxigênio, mostrando a estabilidade térmica da dureza do  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Adaptado de [28].

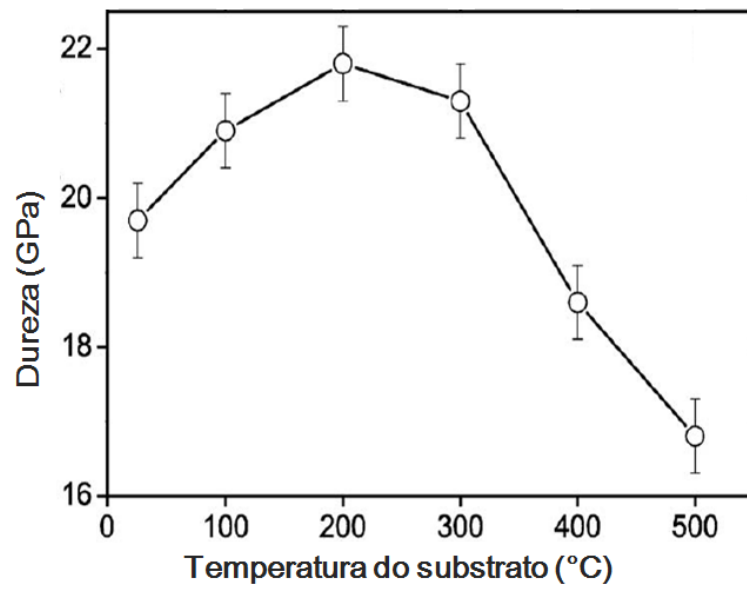


Figura 7: Dureza de filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em função da temperatura do substrato durante a deposição. Adaptado de [28].

A Figura 8 ilustra que estes filmes são amorfos até temperaturas de deposição abaixo de  $500^\circ\text{C}$ .

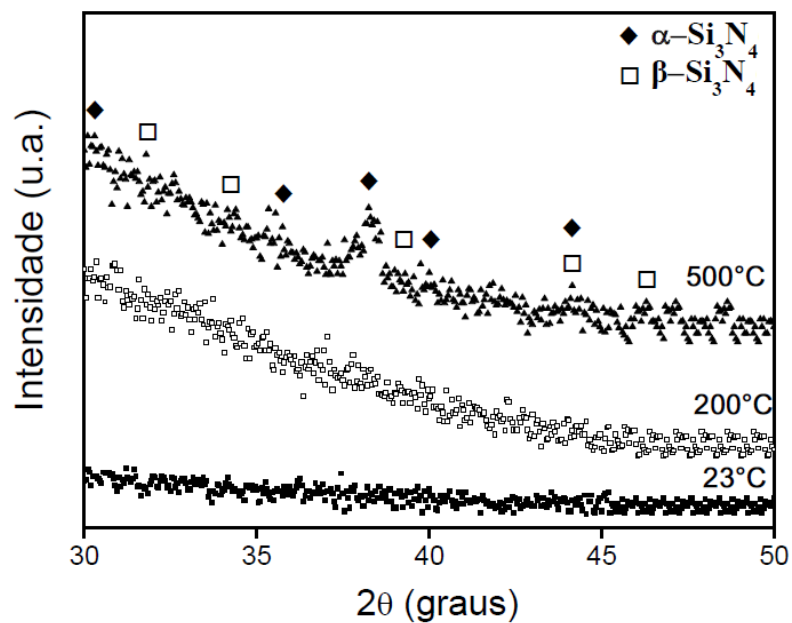


Figura 8: Difratograma para filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositados em diferentes temperaturas. Adaptado de [28].

Quanto aos filmes de CrN, estes são cristalinos e suas ótimas características mecânicas e de adesão ao aço, são obtidas para temperaturas de deposição acima de 200 °C, até 900 °C [25,26].

O sistema de multicamadas CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi pouco investigado comparativamente com outros sistemas, sendo que não foi descrito nenhum aumento significativo na dureza no intervalo de valores para  $\Lambda$  entre 3 e 40 nm [30,31]. Porém, nestes casos, a temperatura de deposição foi de apenas 50 °C e conseqüentemente, as durezas das camadas individuais estavam abaixo das suas durezas máximas. Além disto, a caracterização das multicamadas carece de resultados quantitativos, o que pode prejudicar a avaliação do desempenho das mesmas.

Neste trabalho será utilizada uma temperatura de deposição de 300 °C, para obter durezas máximas das camadas individuais, bem como será realizada uma caracterização mais quantitativa das estruturas de multicamadas.

## 2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 2.1 Preparação dos substratos

Para obtenção das amostras dos filmes de multicamadas, objeto deste estudo, foram utilizados dois tipos de substratos: carbono amorfo e silício monocristalino (001).

Os substratos de silício monocristalino (001) foram limpos, inicialmente, por imersão em uma solução de HF 5% por 10 min, seguida de lavagem em água deionizada. Os substratos de carbono foram limpos utilizando solvente orgânico (acetona PA).

### 2.2 Obtenção dos filmes

Inicialmente foram depositados filmes simples de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e CrN, através dos quais foi possível avaliar individualmente as propriedades físico-químicas e mecânicas de cada camada, tais como estequiometria, taxa de deposição e dureza. A partir daí, foram então produzidos filmes multicamadas com diferentes períodos de bicamada.

#### 2.2.1 Pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*)

Os processos de deposição física a partir da fase vapor (PVD) são amplamente utilizados para produção de filmes finos. Dentre esses, destaca-se a pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*), uma vez que este método apresenta diversas vantagens, como o fato de permitir o controle de grande parte dos parâmetros de deposição. Além disto, a técnica possui alta reprodutibilidade, permite o trabalho em baixas temperaturas, utiliza gases inertes (argônio e nitrogênio) e praticamente não gera resíduos, minimizando impactos ambientais do processo (ecologicamente limpo). Consequentemente, este método é o mais aceito na indústria para produção de filmes finos [32,33].

O princípio dos processos de PVD baseia-se na remoção de átomos ou moléculas de uma fonte sólida (alvo), que posteriormente serão depositados na forma de filme em um substrato. O processo acontece em uma câmara de vácuo, contendo gases a baixas pressões, que combinados com a aplicação de um potencial elétrico negativo no alvo, darão origem ao plasma e conseqüente bombardeio do alvo.

O método *magnetron sputtering* consiste em remover material da superfície de um sólido através do impacto de partículas com altas energias, mediante um processo de transferência de momento [34].

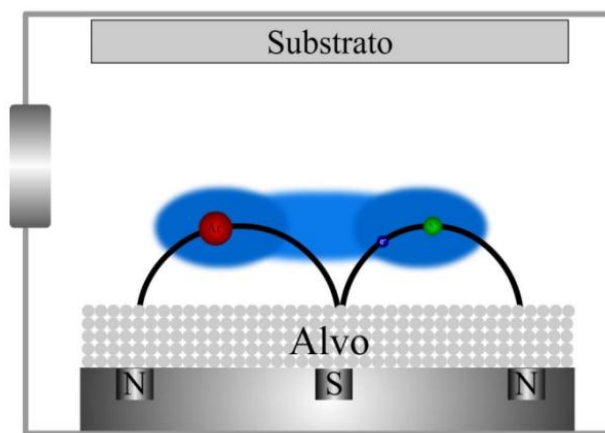
Este processo é feito por íons, geralmente de argônio ou misturas do tipo Ar + Ne, Ar/CH<sub>4</sub> e outros. Ar é inerte quimicamente e possui uma massa atômica suficientemente grande para promover uma transferência de momento significativa para arrancar átomos dos materiais do alvo. Estes átomos são ionizados no plasma, representado pela região azul, e acelerados em direção ao alvo devido à aplicação de uma tensão negativa no alvo, ejetando material do alvo, como está representado esquematicamente na Figura 9.

O plasma é constituído por um gás ionizado com baixa pressão, eletricamente neutro, ou seja, com um número igual de íons positivos e elétrons. A utilização de pressões baixas de gases é necessária para que a potência não seja muito elevada, na ordem de centenas de watts. No caso de pressões muito elevadas o livre caminho médio será muito baixo, fazendo com que os átomos ejetados não cheguem ao substrato. A função do plasma é fornecer íons para a posterior colisão destes com o material a ser removido [35].

Na Figura 9 também são mostrados os ímãs, que exercem um importante papel fazendo com que o campo magnético gerado promova um aumento na trajetória dos elétrons, elevando a probabilidade de promover uma colisão com os átomos de argônio, ionizando estes e tornando o processo autossustentável, representado pelas linhas pretas nesta figura. O filme é formado átomo a átomo, constituindo um filme contínuo, possibilitando a obtenção de

espessuras extremamente finas, na ordem de nanômetros, assim como é possível depositar filmes tanto com altas quanto com baixas taxas de deposição, apenas variando a potência aplicada no alvo.

No caso deste trabalho, além do Ar foi utilizado  $N_2$  como espécie reativa, originando pela ocorrência de reações químicas, compostos como CrN e  $Si_3N_4$ . Essa variação da técnica é chamada de *magnetron sputtering* reativo [34].



**Figura 9:** Representação do mecanismo de deposição por *magnetron sputtering*.

As amostras dos filmes utilizados neste trabalho foram produzidas utilizando o equipamento de *magnetron sputtering* construído pela equipe do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

O equipamento é composto por uma câmara de vácuo onde estão posicionados dois alvos na parte inferior, seis porta-amostras ligados a um eixo, tudo isso acoplado a um sistema de bombeamento responsável por manter a baixa pressão do sistema. Posicionado logo abaixo dos porta-amostras existe um *shutter* (chapa circular com uma abertura de diâmetro igual a 100 mm). Este anteparo faz com que somente uma amostra por vez seja exposta para deposição, ou seja, somente a amostra que estiver posicionada sobre a abertura receberá o revestimento. O equipamento possui também um sistema para aquecimento dos substratos que



se dá através de três lâmpadas halógenas posicionadas na parte superior da câmara de vácuo, permitindo o controle da temperatura. Os alvos funcionam independentemente através da utilização de duas fontes e podem ainda ser empregados para fazer co-deposição de materiais diferentes ou de multicamadas de filmes finos. Na Figura 10 é mostrado o equipamento utilizado para depositar os filmes estudados neste trabalho.



Figura 10: Equipamento de *magnetron sputtering* utilizado para deposição dos filmes.

### 2.2.2 Filmes de camada simples de CrN

A Tabela I, mostra os parâmetros utilizados para deposição dos filmes de CrN.

<b>Tabela I: Parâmetros de deposição para filmes de CrN.</b>		
Parâmetros de deposição		
Alvo	Cr (99,95% pureza) / 50,8 mm diâmetro	
Substratos	Si e C	
Temperatura do substrato	300 °C	
Distância entre alvo e substrato	60,0 mm	
Pressão de base	$4 \times 10^{-7}$ mbar	
Fluxos	N <sub>2</sub> : 3,3 sccm	Ar : 2,7 sccm
Fluxo total	6 sccm	
Pressão de trabalho	$5 \times 10^{-3}$ mbar (0,5 Pa)	
Potência da fonte DC	50 W	

Com a finalidade de se obter a taxa de deposição, foram produzidas amostras com diferentes tempos de deposição: 5, 10, 20, 30, 60 e 600 s.

### 2.2.3 Filmes de camada simples de $\text{Si}_3\text{N}_4$

Os parâmetros seguidos para deposição dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  são mostrados na Tabela II.

**Tabela II: Parâmetros de deposição para filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .**

<b>Parâmetros de deposição</b>	
<b>Alvo</b>	Si (99,999 % pureza) / 50,8 mm diâmetro
<b>Substratos</b>	Si e C
<b>Temperatura do substrato</b>	300 °C
<b>Distância entre alvo e substrato</b>	60,0 mm
<b>Pressão de base</b>	$4 \times 10^{-7}$ mbar
<b>Fluxos</b>	$\text{N}_2$ : 1,5 sccm    Ar: 5 sccm
<b>Fluxo total</b>	6,5 sccm
<b>Pressão de trabalho</b>	$5 \times 10^{-3}$ mbar (0,5 Pa)
<b>Potência final RF</b>	150 W
<b>Potência refletida RF</b>	0

Seguindo o mesmo procedimento adotado para o CrN, foram produzidas amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  variando os tempos de deposição: 5, 10, 20, 30, 60 e 600 s.

### 2.2.4 Filmes de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$

As amostras com multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram produzidas variando a espessura da bicamada (período), para isso foi variado o tempo de exposição das amostras a cada alvo.

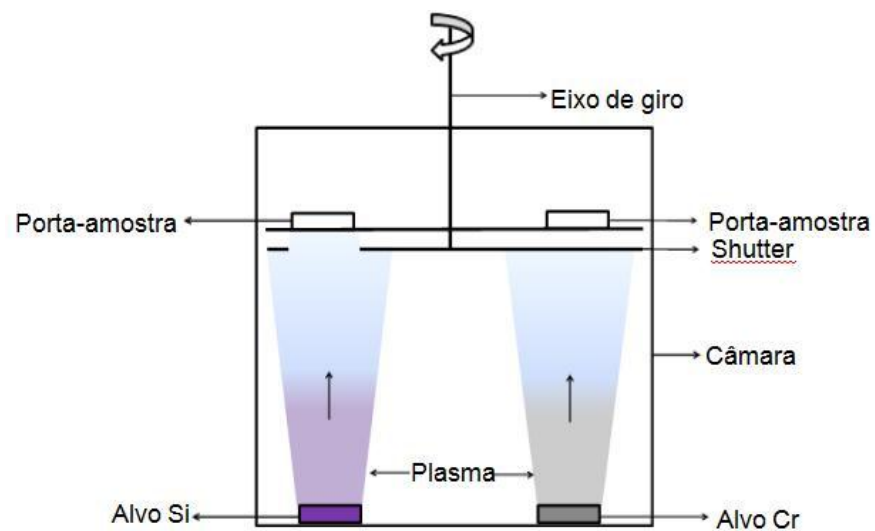
Para a obtenção dos filmes na forma de multicamadas, utilizou-se o sistema de porta-amostra giratório e as duas posições para alvos, permitindo a co-deposição dos filmes finos. A Figura 11 mostra uma imagem do interior da câmara, indicando a posição dos dois alvos utilizados.



**Figura 11: Vista do interior da câmara, indicando o posicionamento dos alvos.**

Na parte superior da câmara está localizado o sistema de giro, que através de uma programação lógica permite programar o ciclo de deposição estabelecendo os tempos de parada da amostra sobre cada alvo. Dessa forma é possível obter amostras de filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e CrN em proporções diferentes, baseando-se nas taxas de deposição de cada material.

A Figura 12 representa esquematicamente o sistema utilizado para as deposições.



**Figura 12: Sistema utilizado para as deposições.**

Os parâmetros utilizados para deposição das multicamadas foram determinados com base nos parâmetros válidos para as camadas simples e estão descritos na Tabela III.

Tabela III: Parâmetros de deposição das multicamadas.

Parâmetros de deposição	
Alvo #1	Si (99,999 % pureza) / 50,8 mm diâmetro
Alvo #2	Cr (99,95% pureza) / 50,8 mm diâmetro
Substratos	Si e C
Temperatura do substrato	300 °C
Distância entre alvo e substrato	60,0 mm
Pressão de base	$3 \times 10^{-7}$ mbar
Fluxos	N <sub>2</sub> : 3,3 sccm    Ar: 2,7 sccm
Fluxo total	6,0 sccm
Pressão de trabalho	$4 \times 10^{-3}$ mbar (0,4 Pa)
Potência DC	50 W
Potência final RF	150 W
Potência refletida RF	0

A estrutura dos filmes produzidos é esquematizada na Figura 13.

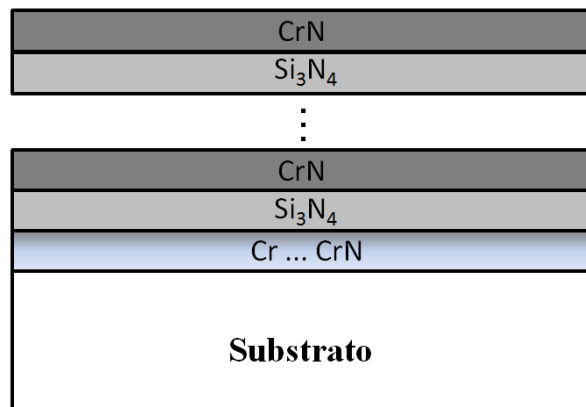


Figura 13: Representação esquemática da estrutura dos filmes produzidos.

Uma prática comumente utilizada para promover uma melhora na aderência do filme ao substrato consiste na aplicação de uma “camada de adesão” que pode ser um filme fino de Ti ou Cr diretamente na superfície do substrato a ser revestido. Neste trabalho foi utilizado um filme que inicia com a deposição de Cr, aumentando-se gradualmente a quantidade de N<sub>2</sub> no sistema até a formação de CrN estequiométrico. Durante todo o processo de deposição, inclusive da camada de adesão, o fluxo de Ar é mantido constante [36]. Os tempos utilizados no incremento de N<sub>2</sub> para a obtenção da “camada de adesão” estão descritos na Tabela IV.

**Tabela IV: Incremento de N<sub>2</sub> durante a formação da camada de adesão.**

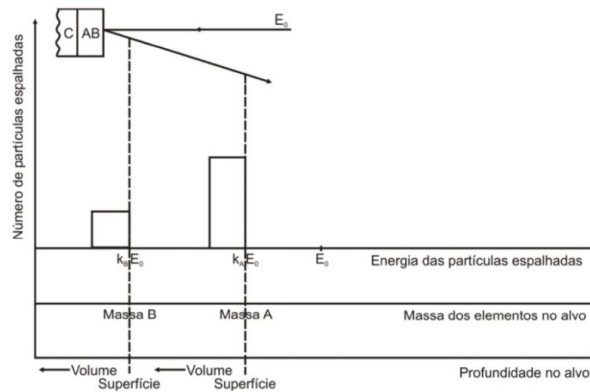
<b>Fluxo N<sub>2</sub></b>	<b>Tempo</b>
0	10
1	13
2	30
3,3	20

## 2.3 Técnicas de caracterização

### 2.3.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectroscopy – RBS*)

As análises quantitativas e elementares foram determinadas através da análise de RBS em um acelerador de íons tipo Tandem de 3MV, utilizando feixe de íons monoenergético de He<sup>+</sup> de 2MeV e um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165 °, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Dentre as técnicas de análise por feixe de íons, RBS é uma das mais usada e a mais fácil de se compreender. A técnica consiste na incidência sobre a amostra, de um feixe monoenergético de íons de alta energia, geralmente He<sup>+</sup> com energia entre 1 e 3 MeV, detectando-se a energia das partículas retroespalhadas. A partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas detectadas obtém-se a composição elementar do material analisado bem como a quantidade de átomos presentes [37-39], de onde pode ser extraída a espessura do filme, a partir do conhecimento de sua densidade nominal. A Figura 14 apresenta um esquema do espectro de RBS de um filme com composição genérica AB depositado em um substrato C, leve e de espessura infinita.



**Figura 14: Representação esquemática de um espectro de RBS para um filme fino AB, com o número atômico de A maior do que o de B, sobre um substrato leve C [40].**

O fator cinemático ( $K$ ) é uma grandeza importante para a técnica de RBS, onde é utilizado na análise elementar qualitativa e depende da energia após o espalhamento ( $E$ ) e da energia inicial ( $E_0$ ):

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

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 15 mostra os eventos do retroespalhamento que ocorrem na superfície da amostra e em uma profundidade  $d$  na amostra. 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:

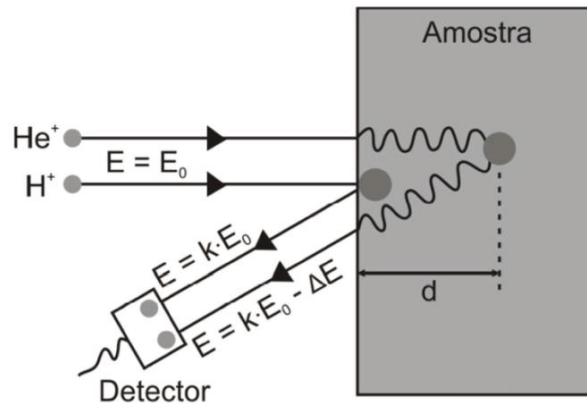
$$K = \left[ \frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

Onde:

$M_1$  – Massa atômica da partícula incidente;

$M_2$  – Massa atômica da partícula do alvo;

$\theta$  – Ângulo da trajetória da partícula antes e depois do espalhamento.



**Figura 15: Representação de processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície e ao longo da em profundidade na amostra. A energia se perde por transferência de momento para Elétrons do material [40].**

A quantificação do espectro na RBS, embora possa ser feito de forma absoluta, geralmente é realizada pela comparação das áreas dos picos de um padrão e da amostra que está sendo medida. 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 [16]. A quantidade de átomos do material que se deseja conhecer é dada, então 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<sup>-2</sup> do elemento;

$A$  – Área em baixo do sinal correspondente no espectro medido;

$N$  – Número total de íons incidentes;

$Z$  – Número atômico.

### 2.3.2 Nanoindentação

Os ensaios de nanodureza das amostras foram obtidos em um equipamento usando um nanodurômetro marca Micro Materials, modelo Nano Test 600, com indentador do tipo Berkovich com taxa de carga de 0,03 mN.s<sup>-1</sup> e uma profundidade de indentação máxima de 50 nm realizado no laboratório de propriedades nanomecânicas da UCS.

A nanoindentação é uma técnica bastante utilizada para determinar propriedades mecânicas de superfícies e filmes finos. Também é possível, através dessa técnica, a obtenção de 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 podem ser realizadas medidas que atinjam de 10 até 1800 nm de profundidade [41].

Nos sistemas de nanoindentação, as medidas de dureza ocorrem de forma análoga às dos testes mecânicos tradicionais (microdureza) onde as 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.

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. Nos testes convencionais, a área de contato permanece constante durante todo o ensaio. Já com o indentedor, a área se modifica com a penetração [41]. Na Figura 16 é mostrado como o gráfico de carga e descarga varia com a profundidade.

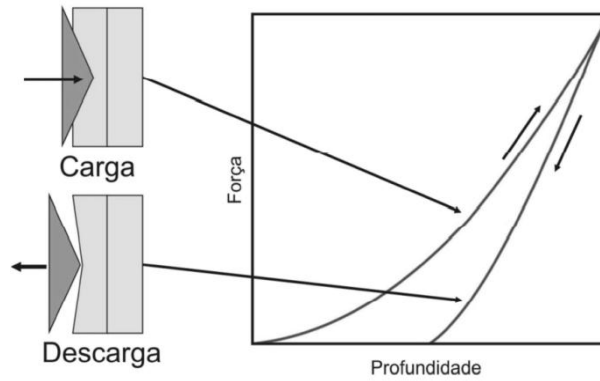


Figura 16: Variação do gráfico de carga e descarga em função da profundidade [40].

### 2.3.3 Difração de raios X (*X-Ray Diffraction – XRD*)

Esta técnica é amplamente utilizada em ciência dos materiais, pela sua grande versatilidade e precisão. Por meio dela pode-se identificar as fases cristalinas presentes nos materiais, bem como medir diversas propriedades estruturais, tais como tamanho de grão, tensões, entre outras [42]. A Figura 17 mostra esquematicamente os itens que compõem um difratômetro, onde podem ser visualizados o feixe de raios X incidindo na amostra, o feixe difratado com ângulo de  $2\theta$  que é detectado.

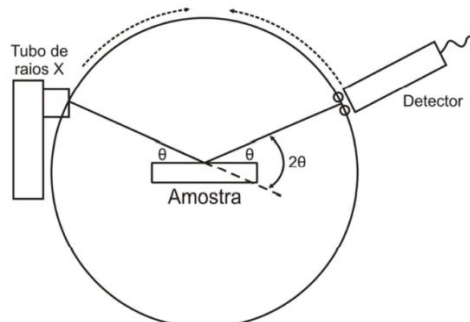


Figura 17: Componentes de um difratômetro de raios-X [40].

A técnica de XRD para materiais cristalinos baseia-se na difração de raios X, que são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 1 Å. Devido ao seu campo elétrico associado, ocorrem interações com partículas carregadas, como elétrons em um sólido, por exemplo. Essa interação promove a emissão de radiação pelos elétrons e quando essas radiações interagem uma com a outra de forma construtiva, ocorre difração. Para que a interação seja construtiva, um critério deve ser satisfeito: satisfazer a lei de Bragg [43].

Para a identificação do composto analisado existem padrões de difração que são comparados com a amostra analisada. Extensas listas de padrões estão disponíveis em bancos de dados para determinado fim [44].

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, com a finalidade de 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 a difração se dá somente no filme fino.

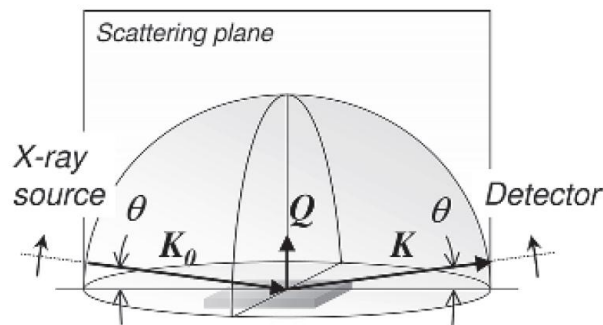
A estrutura cristalina foi determinada por difração utilizando radiação  $K\alpha$  de Cu em incidência rasante de  $1^\circ$  no equipamento Shimadzu, modelo D-6000 utilizando radiação  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) do Laboratório de caracterização de materiais da UCS.

#### **2.3.4 Reflectometria de raios X (*X-Ray Reflectometry* – XRR)**

As medidas de XRR deste trabalho foram realizadas no equipamento Shimadzu® XRD 6000, da Universidade de Caxias do Sul. Utilizou-se uma fonte de Cu ( $K_\alpha\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) e uma varredura  $0,2\text{-}2,06^\circ$  com um passo de  $0,02^\circ$ . A simulação dos dados obtidos foi realizada com o programa X'Pert Reflectivity®. Esse programa utiliza o formalismo introduzido por Parratt [45], no qual os parâmetros-chave são aqueles que definem o índice de refração e a absorção

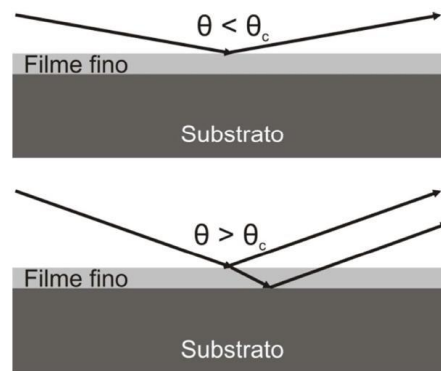
linear como funções da profundidade (parâmetros do material analisado) e aqueles que definem as características do feixe incidente (parâmetros instrumentais).

A reflectometria de raios X é uma técnica não destrutiva que fornece informações sobre espessura, homogeneidade, rugosidade e densidade de filmes finos com camadas simples ou multicamadas em substratos planos. Esta técnica pode ser aplicada para o estudo de superfícies e interfaces de filmes finos em resolução atômica, com um erro estimado entre 5 e 10%, sem ser necessário utilizar materiais cristalinos [46]. A Figura 18 mostra um esquema da configuração experimental para uma análise típica de XRR, indicando os ângulos de incidência ( $\theta$ ) com relação à superfície da amostra e de detecção ( $2\theta$ ).



**Figura 18: Configuração experimental de uma análise de XRR [47].**

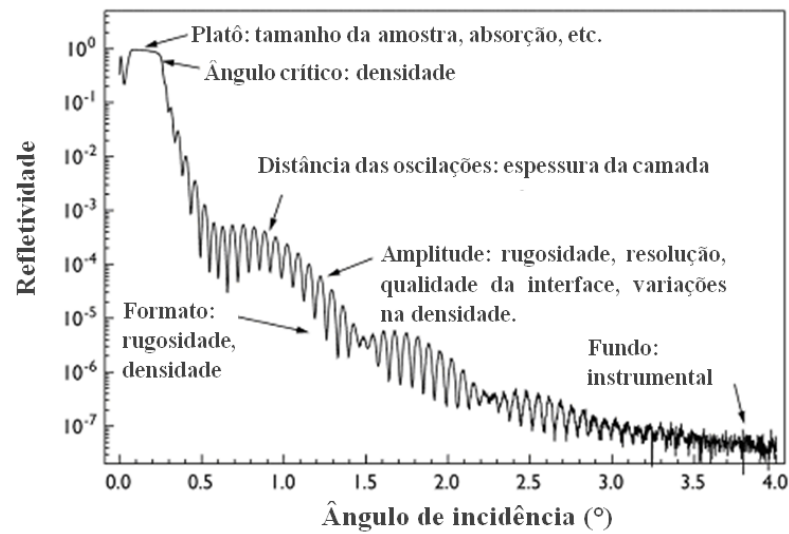
A curva de refletividade obtida consiste num gráfico que relaciona a intensidade dos raios X refletidos com o ângulo de incidência ( $\theta$ ). A medida de reflectometria consiste em variar esse ângulo de um valor próximo de zero até alguns graus. Para ângulos entre zero e o valor do ângulo crítico de reflexão externa total ( $\theta_c$ ), ocorrerá reflexão total. Acima de  $\theta_c$ , a onda penetra no material. O valor de  $\theta_c$  para um dado material depende de sua densidade eletrônica e da radiação incidente. A relação entre  $\theta$  e  $\theta_c$  é vista da Figura 19.



**Figura 19: Relação do ângulo de incidência ( $\theta$ ) com  $\theta_c$  em XRR [40].**

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. O formato da curva de refletividade imediatamente antes de  $\theta_c$  é determinado pelo tamanho da amostra, pela rugosidade da superfície e por parâmetros instrumentais (tamanho do feixe, por exemplo). Essa região é, idealmente, um platô, mas para algumas amostras pode aparecer como um pico. Se a superfície do material é rugosa, a diminuição na refletividade em função do ângulo será mais abrupta do que para uma superfície mais plana. Além disso, se sobre um substrato existir um filme de um material com densidade eletrônica diferente da sua, os raios-X refletidos pela interface entre o substrato e o filme e os refletidos pela superfície desse filme sofrerão interferência.

A Figura 20 exibe uma curva de refletividade típica para uma amostra contendo um filme sobre um substrato, com as respectivas regiões responsáveis pela obtenção de cada tipo de informação.



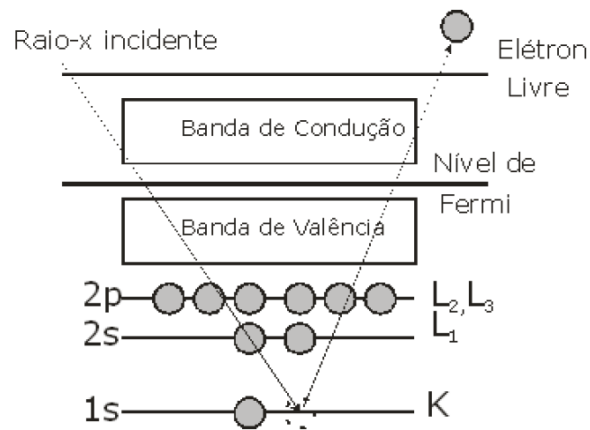
**Figura 20:** Curva típica de refletividade com indicação das informações que podem ser dela obtidas. Adaptada de [45].

Para cada ângulo de incidência, a intensidade refletida é calculada combinando as amplitudes, refletida e transmitida, camada por camada ao longo de toda a profundidade da amostra. A densidade eletrônica, por sua vez, é expressa como função da densidade macroscópica do material, determinada a partir dos números atômicos e das massas dos elementos que compõem o material. Nesse formalismo, as camadas são admitidas como homogêneas paralelas à superfície, ou seja, a informação em profundidade é unidimensional. Para cada camada, são definidos valores de densidade e de espessura, também sendo possível a inclusão de parâmetros de rugosidade para as interfaces. As curvas medida e simulada são comparadas e os parâmetros iniciais da simulação são modificados até que se obtenha a melhor concordância possível entre as curvas.

### **2.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (*X-Ray Photoelectron spectroscopy – XPS*)**

A análise das ligações químicas presentes nos filmes foi realizada pela técnica de XPS no equipamento marca Omicron SPHERA usando uma radiação Mg-K $\alpha$  (1253,6 eV) do Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (LASIS) da UFRGS.

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X é largamente usada para investigação de mudanças químicas e estruturais nas superfícies dos materiais, atingindo uma profundidade de análise de 10 nm [48]. Nesta técnica a superfície deve ser livre de contaminantes provenientes do contato com o ar atmosférico, para tanto, a amostra é inserida em um ambiente de ultra alto vácuo (UHV, pressão =  $10^{-12}$  -  $10^{-8}$  mbar). Os fótons de raios X excitam os elétrons dos níveis internos da amostra através da transferência de energia. Uma parte destes elétrons receberá energia suficiente para sair da amostra. Estes fótons, que arrancam elétrons de níveis internos dos elementos da amostra, ocorrem através do efeito fotoelétrico conforme mostrado na Figura 21. A energia desses elétrons é característica do elemento de onde são emitidos, onde a posição dos picos reflete o estado químico de cada elemento. Os elétrons ejetados da amostra são coletados por um detector de elétrons capaz de contar o número de elétrons que saem da amostra com determinada energia (velocidade) em um dado intervalo de tempo. 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 para as quais a seção de choque de ionização com raios X é muito pequena.



**Figura 21: Esquema representativo do efeito fotoelétrico [49].**

Quando a radiação eletromagnética atinge um átomo, seus elétrons podem ser arrancados caso a energia seja suficientemente alta. Se a energia do fóton for muito baixa nenhum processo de fotoemissão ocorrerá. Assim, a energia cinética dos elétrons crescerá linearmente com a energia dos fótons incidentes. Esta energia é determinada pelo comprimento de onda da radiação. A física básica desse processo pode ser descrita 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;

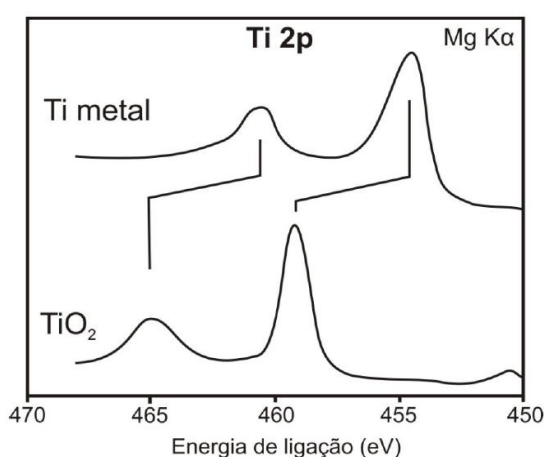
$h\nu$  – energia do fóton incidente;

$E_k$  – energia cinética do elétron

$W$  – função trabalho do espectrômetro.

Os espectros de XPS são usualmente mostrados na forma de gráfico que mostra o número de contagens em função da energia de ligação dos fotoelétrons (BE). Num espectro de XPS pode-se observar, muitas vezes, pequenos deslocamentos na energia dos picos de um determinado elemento, conhecidos como deslocamentos químicos. Estes deslocamentos químicos trazem informações sobre o ambiente químico em que o átomo emissor do fotoelétron se encontra. A energia, dos picos de XPS e de seus deslocamentos químicos, é geralmente comparada com valores padrões existente na literatura, tornando possível a identificação dos elementos presentes no material e de seus respectivos estados químicos [49,50,51].

Na Figura 22 é mostrado um espectro típico de XPS para o Ti, na qual pode ser visto os dois picos característicos ( $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ ) deste elemento, devidos às interações spin-órbita. O deslocamento dos picos do espectro nessa figura é devido ao estado oxidado do Ti, ou seja, na parte de cima há Ti metálico e na parte de baixo o Ti está oxidado. Portanto há um deslocamento dos picos no espectro por causa da diferença na energia de ligação dos dois diferentes estados químicos presentes.



**Figura 22:** Espectro de fotoelétrons na região do Ti2p em diferentes estados químicos [40].



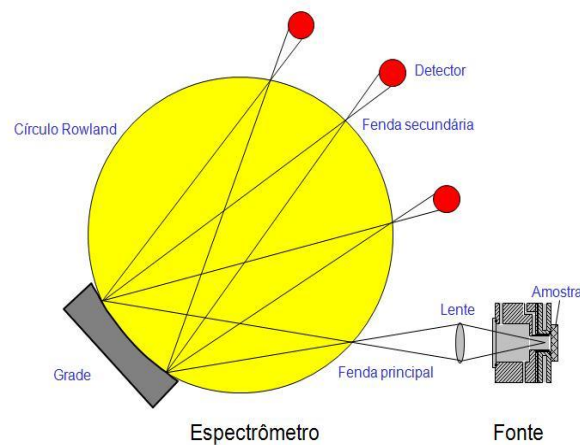
### 2.3.6 Espectroscopia de emissão óptica por descarga luminescente (*Glow discharge optical emission spectroscopy* – GD-OES)

GD-OES é uma técnica muito poderosa que permite a análise elementar qualitativa e quantitativa de sólidos homogêneos, além de realizar análises por profundidade de amostra compostas por filme fino-substrato. Nesta técnica, íons de argônio acelerados a tensões 600 e 1500 V, colidem com alta energia cinética na amostra causando o *sputtering* de partículas atômicas da superfície da amostra. A energia transmitida para estas partículas atinge um nível tal que leva a estados excitados de uns poucos eV, sendo que o estado de equilíbrio destas partículas é restabelecido pela emissão de um fóton de energia específica para cada elemento. Estes fótons são analisados através de um espectrômetro óptico, onde é realizada a medida das intensidades das linhas emitidas [52,53].

O sistema utilizado é composto basicamente por três componentes:

- a) Fonte de alimentação – responsável pelo fornecimento de energia elétrica para gerar o plasma;
- b) Gás – ao ser ionizado forma o plasma (descargas luminosas)
- c) Espectrômetro – realiza a detecção da luz e analisa simultaneamente os elementos.

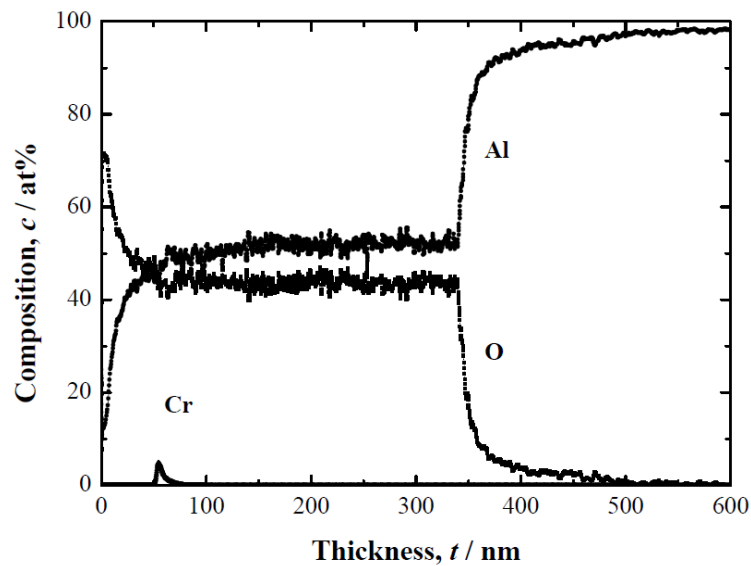
A Figura 23 ilustra esquematicamente o funcionamento de um equipamento de GD-OES.



**Figura 23: Esquema de funcionamento de um equipamento de GD-OES.**

O *sputtering* de átomos da amostra no plasma de descarga luminescente causa um processo de erosão em sua superfície. A profundidade desta erosão está relacionada ao tempo de bombardeamento, sendo assim, a quantidade dos elementos com a profundidade pode ser obtida por uma análise da concentração de elementos em função do tempo de bombardeamento.

A característica essencial desta técnica, comparada aos demais métodos micro analíticos para a análise do perfil de elementos com a profundidade, é a de analisar e erodir uma área macroscópica ( $50 \text{ mm}^2$ ) da amostra. A Figura 24 mostra a análise de um substrato de alumínio anodizado, que apresenta oxidação na superfície.



**Figura 24:** Perfil de profundidade obtido por GD-OES para um substrato de alumínio anodizado, apresentando oxidação na superfície [54].

Um comparativo para análise do perfil de profundidade por GD-OES, SIMS e XPS é mostrado resumidamente na Tabela V.

**Tabela V:** Comparativo de análises de perfil de profundidade por GD-OES, SIMS e XPS. Adaptado de [54].

Método	Profundidade analisada	Área analisada	Tempo aproximado de medição
GD-OES	1nm – 1 $\mu\text{m}$	2 $\text{mm}^2$ – 10 $\text{mm}^2$	10 s para 1 $\mu\text{m}$
SIMS	1nm – 10 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}^2$ – 100 $\mu\text{m}^2$	100 s para 1 $\mu\text{m}$
XPS	1nm – 1 $\mu\text{m}$	10 $\mu\text{m}^2$ – 1 $\text{mm}^2$	1000 s para 1 $\mu\text{m}$

A área analisada em GD-OES é relativamente grande, tipicamente 4 mm de diâmetro, mas GD-OES pode ser aplicado a profundidade de perfil até cerca de 100 micrômetros. A resolução em perfil de profundidade por estas técnicas analíticas é praticamente dominada pela rugosidade da superfície da amostra. Uma vantagem do GD-OES é o curto tempo de medição, que é a razão pela qual este método é adequado para a análise de materiais na indústria. Além disso, a composição quantitativa e espessura de um filme de superfície podem ser obtidas por GDOES. Se uma fonte de alimentação RF é utilizada como fonte de descarga

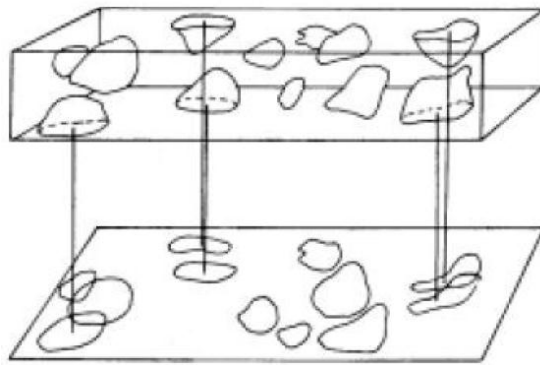
luminescente, um filme de material não condutor pode também ser analisado por este método. Apesar da ênfase dada às vantagens de se utilizar a técnica de GDOES para análise perfis de profundidade, informações importantes da superfície da amostra são obtidas por outros métodos [54].

As análises deste trabalho foram realizadas no equipamento marca Horiba GD Profiler 2 do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da UCS.

### **2.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica largamente empregada na caracterização de nanoestruturas. Neste trabalho foi utilizada para verificar a morfologia dos filmes multicamadas.

O equipamento de análise possui sistemas de coluna ótica e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia, que ao incidir sobre uma amostra ultrafina (entre 10 e 500 nm), fornece imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até um milhão de vezes. As amostras são preparadas utilizando-se diferentes técnicas de afinamento e desbaste, permitindo que o feixe atravesse toda a camada de material. A amostra é projetada em um anteparo fluorescente, que é redirecionada para um sistema computadorizado de captação de imagens. Quando o feixe de elétrons passa pela amostra, ocorre espalhamento devido às diferentes densidades dentro do material, ou diferentes interações físicas entre os elétrons e a amostra. Quanto maior o número atômico, menor será o número de elétrons transmitidos e mais escura será a imagem [51,55]. A Figura 25 apresenta a projeção de uma lâmina fina conforme se observa no microscópio de transmissão. Como se pode ver, ocorre uma projeção das linhas, áreas e volumes característicos de elementos da microestrutura, distribuídos em toda a espessura do material.



**Figura 25: Projeção de várias espécies nano ou microestruturais contidas em uma lâmina fina.**

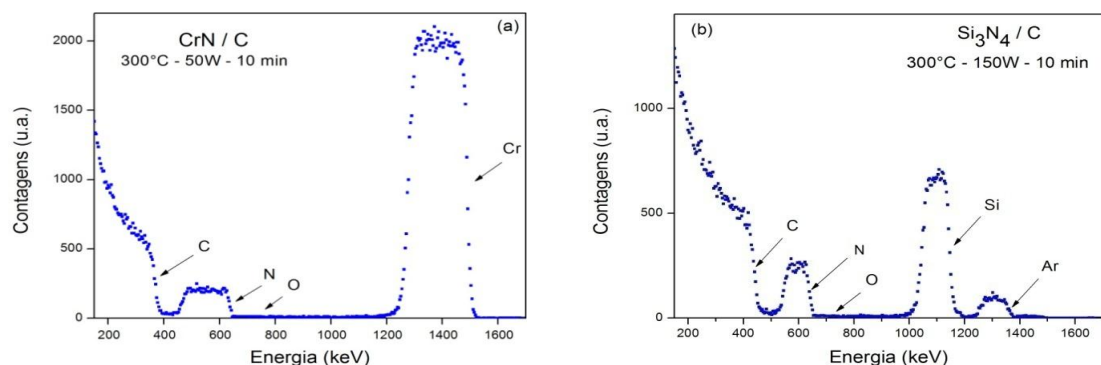
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados deste trabalho estão divididos em duas partes. A primeira parte, item 3.1, trata da caracterização dos filmes de camadas simples de CrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e foram tomados como base para a construção das multicamadas. A segunda parte dos resultados, item 3.2, refere-se às multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> propriamente ditas.

#### 3.1 Para camadas simples de CrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

##### 3.1.1 Estequiometria e taxa de deposição

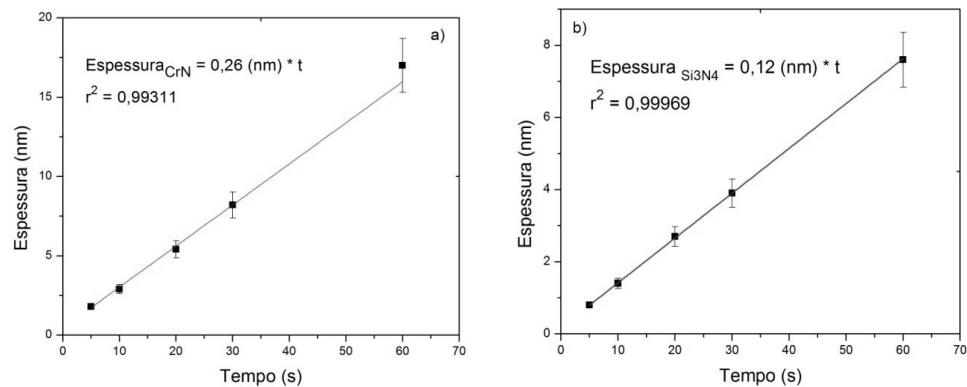
Os filmes finos de camadas simples de CrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositados em substratos de carbono foram analisados por RBS, conforme as Figura 26a e 27b, respectivamente. Essas análises permitiram determinar a quantidade de átomos de cada espécie presentes na amostra, as razões Cr/N e Si/N, bem como a distribuição em profundidade dos mesmos nos filmes. Na Figura 26b nota-se ainda o sinal correspondente ao argônio, o qual pode eventualmente ser incorporado durante o processo de deposição.



**Figura 26: Espectros de RBS de íons de He<sup>+</sup> a 2 MeV para filmes depositados sobre carbono (a) CrN e (b) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

Com base nos espectros de RBS, determinou-se a densidade areal (em átomos·cm<sup>-2</sup>) de Cr, Si e de N nas amostras. A razão de Cr/N obtida foi de  $1,02 \pm 0,05$  e a razão de Si/N foi de

$0,74 \pm 0,03$ . Utilizando a densidade de massa nominal de CrN e de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  massivos, determinou-se as taxas de deposição para CrN =  $0,26 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ , e para  $\text{Si}_3\text{N}_4 = 0,12 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . A Figura 27 mostra as espessuras calculadas em função do tempo de deposição, com base nas quais foram determinadas essas taxas de deposição. Assim, os tempos de deposição típicos para filmes com espessuras em torno de 10 nm são de aproximadamente 38 s para CrN e 83 s para  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .



**Figura 27:** Taxa de deposição de: (a) CrN e (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

A obtenção de filmes estequiométricos está relacionada, em parte, à temperatura do substrato utilizada durante a deposição. Para os filmes objetos deste estudo, a temperatura utilizada foi escolhida com base na faixa de temperatura ótima para obtenção de compostos estequiométricos de CrN e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [28,56]. Além desta condição, a análise de RBS permitiu observar que a quantidade de contaminantes, como oxigênio, nos filmes é desprezível por estar abaixo da sensibilidade da técnica (menor que  $1 \times 10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>), o que contribuiu para que se alcance dureza mais elevada [1,57].

### 3.1.2 Densidade, espessura e rugosidade dos filmes

Por XRR obteve-se a densidade real dos filmes, assim como a rugosidade do filme depositado, resultados que são mostrados nos espectros da Figura 28a e da Figura 28b para filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (42 nm) e CrN (220 nm), respectivamente. Essas medidas foram feitas com amostras de filmes depositados sobre silício.

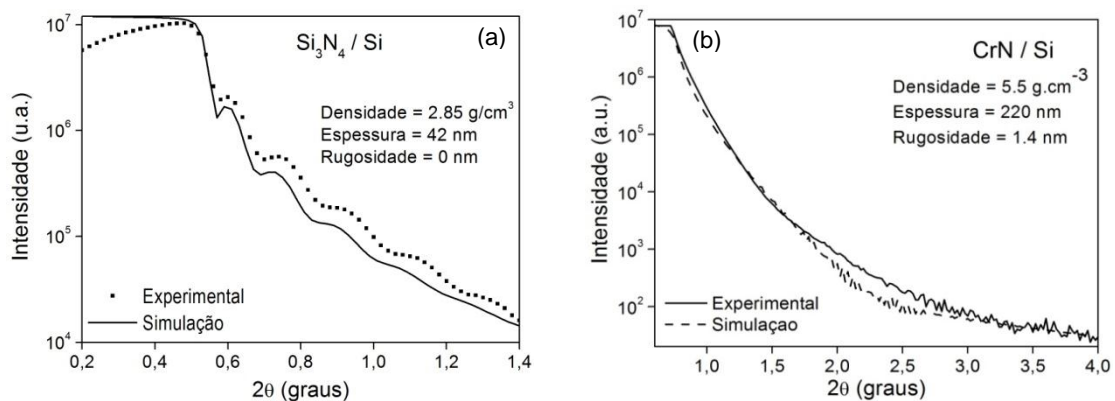


Figura 28: Curvas típicas de XRR para amostras de filmes com camada simples de (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e (b) CrN.

Os dados obtidos por XRR para as densidades reais foram utilizados para substituir as densidades nominais nos resultados de RBS, encontrando assim espessuras mais realistas para filmes analisados por RBS, comprovando que as técnicas são complementares. A variação da densidade real obtida e a densidade nominal (do *bulk*) utilizada nos cálculos inicialmente foi de 5% a menos para a densidade real. Considerando o erro associado à técnica, pode-se assumir que os valores são iguais, não sendo necessário refazer as deposições. Foi possível também estimar a rugosidade da interface como sendo menor do que a espessura dos filmes analisados.

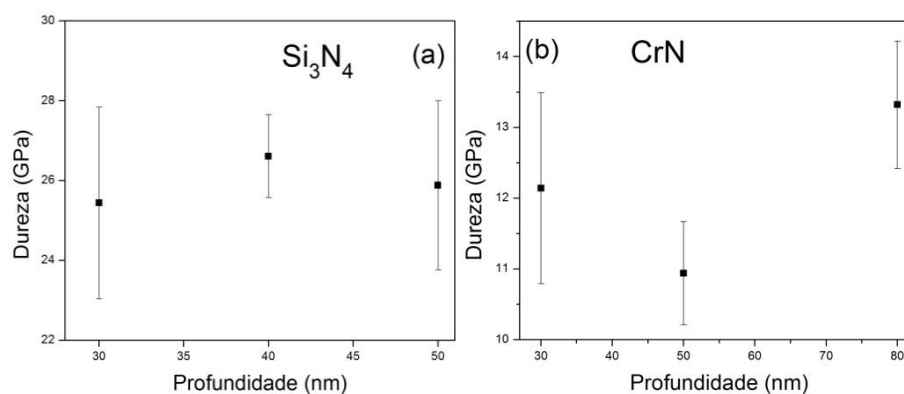
A densidade real dos filmes, tanto para CrN como para  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é uma informação bastante importante para que se possa proceder a correção dos cálculos feitos com os resultados de RBS, tal como densidade areal, em  $\text{átomos}/\text{cm}^2$ , que por sua vez é utilizada para os cálculos de estequiometria, taxa de deposição e espessura dos filmes. A obtenção precisa



destas informações é imprescindível, principalmente da espessura, pois como se sabe, conceitualmente, a menor variação (poucos nanômetros) no período das multicamadas gera alterações consideráveis de propriedades do filme, como a dureza [30,58,59].

### 3.1.3 Nanodureza

Dos ensaios de nanoindentação, foram obtidos os resultados de dureza em função da profundidade de indentação, como mostra a Figura 29 para filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e CrN.



**Figura 29: Resultados de dureza em função da profundidade de indentação: a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e b) CrN.**

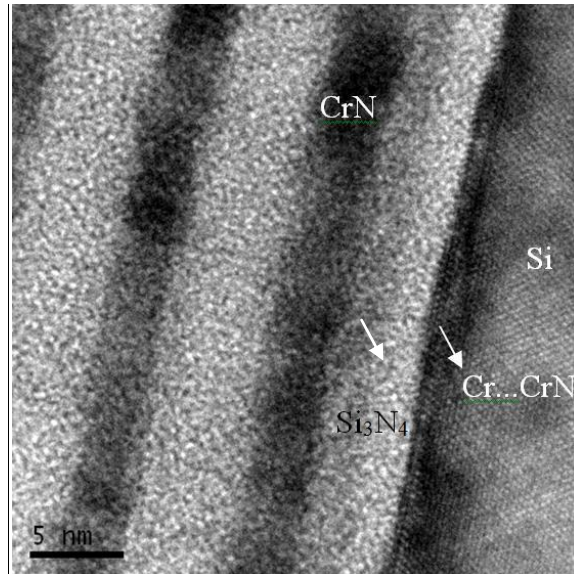
Como especificado na seção Métodos experimentais, todas as deposições foram feitas com os substratos a 300 °C. Como consequência, as durezas obtidas são consistentes com os valores superiores para filmes de CrN e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  encontrados na literatura [26,27,60-62]. Para CrN obteve-se 12 GPa, já para  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram obtidos durezas mais elevadas, em torno de 26 GPa.

## 3.2 Multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$

### 3.2.1 Investigação da qualidade das amostras produzidas

Para fins de inspeção da qualidade das amostras produzidas, foi analisada uma amostra de filme multicamada em um Microscópio de Transmissão JEOL 2010, 200 kW, no Centro de

Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. A imagem de MET para a amostra de multicamadas CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com  $\Lambda = 10$  nm é mostrada na Figura 30, sendo que as regiões mais escuras são de CrN e a parte cinza clara é Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. O CrN aparece na coloração mais escura porque possui maior densidade eletrônica em relação ao Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

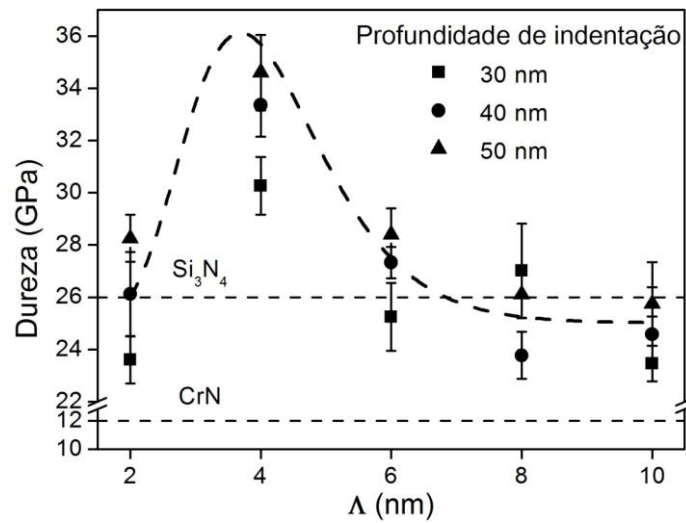


**Figura 30:** Imagem de MET para a amostra de multicamadas CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com  $\Lambda = 10$  nm.

Pela imagem obtida constatou-se visualmente a formação de multicamadas com a presença de interfaces abruptas. Tendo este indício da qualidade dos filmes, foi dada continuidade na produção das amostras e posterior caracterização das mesmas.

### 3.2.2 Nanodureza

Os resultados das medidas de dureza para diferentes períodos de bicamada, entre 2 e 10 nm, e diferentes profundidades de indentação, entre 30 e 50 nm, são mostrados na Figura 31.



**Figura 31:** Gráfico da dureza do revestimento em função do período da bicamada em diferentes profundidades de indentação. (Linha tracejada apenas para guiar os olhos)

A dureza dos filmes de multicamadas CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cresce com o período ( $\Lambda$ ) entre 2 e 4 nm, até seu valor máximo com  $\Lambda = 4$  nm ( $H = 34,6 \pm 1,27$  GPa). Para períodos maiores, apresenta uma tendência a diminuir para valores que ficam dentro dos valores superiores esperados considerando a regra das misturas, entre 23 e 26 GPa. Entretanto, pela regra das misturas a dureza dos filmes deste trabalho deveria estar entre 12 e 26 GPa, que são as durezas máximas obtidas para as camadas individuais. Portanto, atingiu-se uma considerável elevação da dureza do material, acima da regra das misturas, o que não foi alcançado por outros grupos de pesquisadores. Embora haja na literatura alguns poucos trabalhos em que foram estudadas multicamadas de CrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, os mesmos não obtiveram o aumento de dureza aqui apresentado [30,31,63]. Os trabalhos em questão, porém, foram feitos com temperaturas de deposição diferentes daquelas compreendidas dentro da faixa em que se obtêm compostos estequiométricos, ou seja, acima de 250 °C. Além disto, não fornecem qualquer detalhe quanto ao grau de impurezas presente nos filmes estudados. Finalmente, um dos prováveis fatores que influenciam a obtenção dos resultados do presente trabalho é que a temperatura de deposição aqui utilizada, 300 °C, corresponde a temperatura necessária para

formação de camadas individuais com suas durezas máximas, como foi observado na caracterização das mesmas [26,30,31,63].

### 3.2.3 Módulo de elasticidade (E)

Além da dureza, pelos ensaios de nanoindentação obteve-se o módulo de elasticidade reduzido ( $E_r$ ) para cada amostra. Com base nesses dados, aplicando-se as devidas correções foi calculado o módulo de Young ou módulo de elasticidade (E), conforme a equação:

$$E = \frac{(1 - \nu_s^2)}{\frac{1}{E_r} - \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}}$$

Onde:

E – módulo de elasticidade da amostra

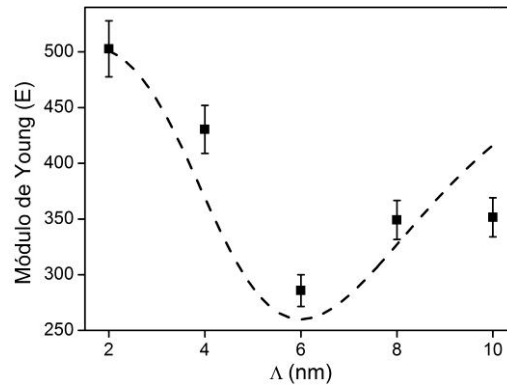
$\nu_s$  – coeficiente de Poisson para a amostra

$\nu_i$  – coeficiente de Poisson para o indentador (diamante)

$E_r$  – módulo de elasticidade reduzido da amostra

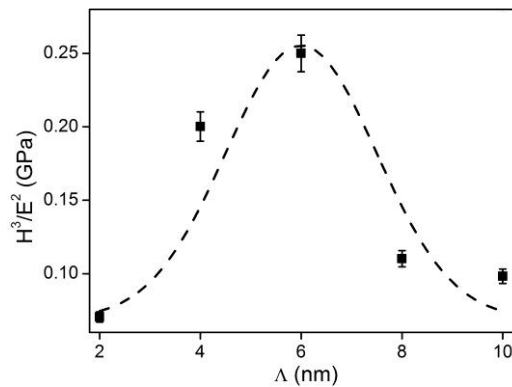
$E_i$  – módulo de elasticidade do indentador (diamante)

O módulo de elasticidade foi calculado com um coeficiente de Poisson de 0,22, que é o valor médio da razão de Poisson do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e CrN filmes [64,65]. Os valores assumidos para  $\nu_i$  e  $E_i$  foram, respectivamente 0,07 e 1141 GPa [66]. A Figura 32 mostra o módulo de elasticidade das multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  em função do período ( $\Lambda$ ).



**Figura 32: Módulo de elasticidade das multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em função do período (Λ). (Linha tracejada apenas para guiar os olhos)**

É possível ter uma ideia sobre o comportamento plástico dos revestimentos baseados nos valores de H e de E. Segundo a literatura, alguns autores propõem que uma proporção mais elevada  $H^3/E^2$  indica maior resistência do revestimento à deformação plástica [67-69], portando um indício de maior resistência ao desgaste. A Figura 33 mostra a variação da razão de  $H^3/E^2$  com o período de bicamada.

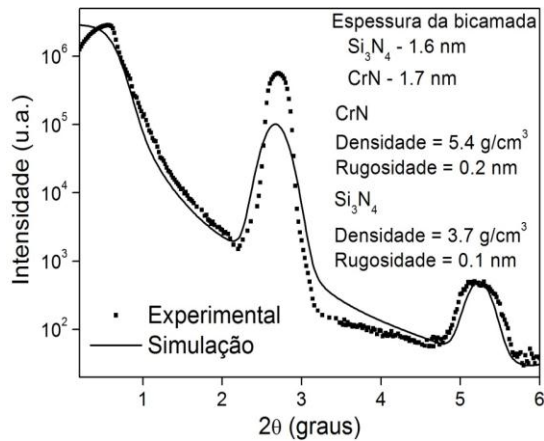


**Figura 33: Variação da razão de  $H^3/E^2$  com o período de bicamada. (Linha tracejada apenas para guiar os olhos)**

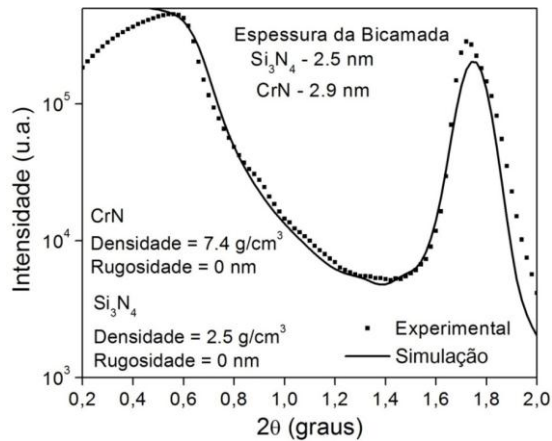
O valor máximo para o  $H^3/E^2$  ocorreu para multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com  $\Lambda = 6$  nm. Os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com outros resultados para diferentes revestimentos multicamadas.

### 3.2.4 Densidade, espessura e rugosidade dos filmes

Os espectros de XRR gerados na análise de multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para diferentes períodos de bicamada são mostrados da Figura 34 à Figura 38. Os valores de espessura, densidade e rugosidade das interfaces obtidos da simulação dos espectros estão indicados nas figuras.



**Figura 34:** Curva de XRR gerada da análise do filme de multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com  $\Lambda=2$  nm. A linha cheia representa a simulação dos dados experimentais.



**Figura 35:** Curva de XRR gerada da análise do filme de multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com  $\Lambda=4$  nm. A linha cheia representa a simulação dos dados experimentais.

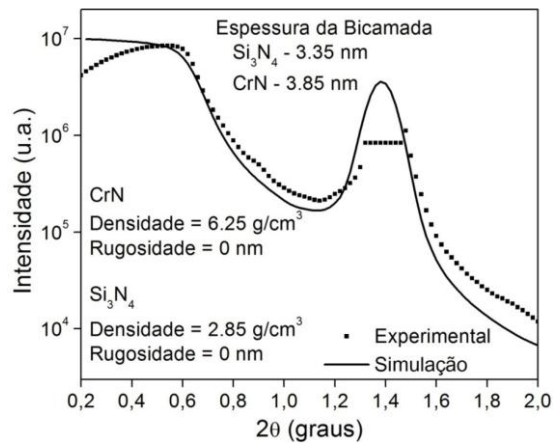


Figura 36: Curva de XRR gerada da análise do filme de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  com  $\Lambda=6$  nm. A linha cheia representa a simulação dos dados experimentais.

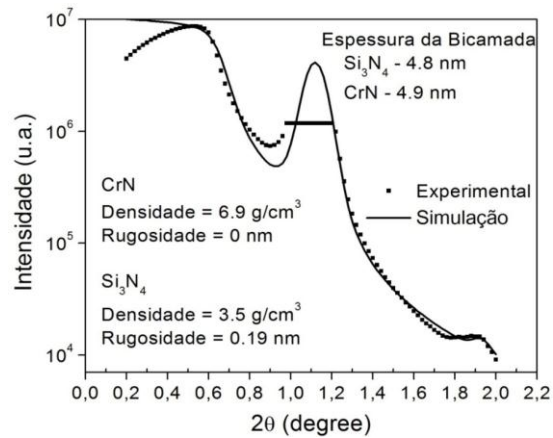


Figura 37: Curva de XRR gerada da análise do filme de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  com  $\Lambda=8$  nm. A linha cheia representa a simulação dos dados experimentais.

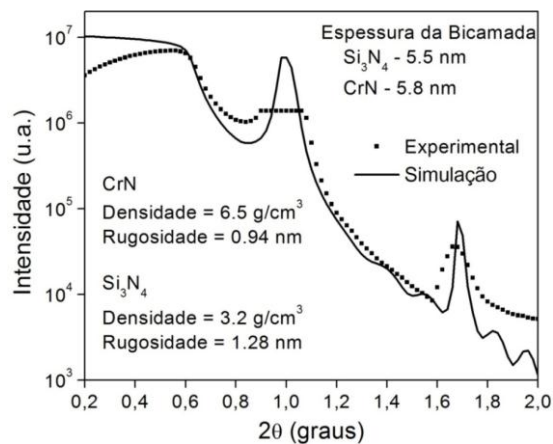


Figura 38: Curva de XRR gerada da análise do filme de multicamadas de CrN/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  com  $\Lambda=10$  nm. A linha cheia representa a simulação dos dados experimentais.

É importante salientar que nos valores correspondentes à rugosidade das interfaces, a simulação mostra o resultado descontando a rugosidade do substrato. Sabendo que pelo método de deposição utilizado para obtenção dos filmes, estes se formam exatamente de acordo com a superfície do substrato. Sendo assim, onde se lê “zero”, significa que a rugosidade detectada é a mesma do substrato ou em alguns casos, muito próxima desta.

Os dados inseridos na simulação supõem a existência de camadas com interfaces abruptas e que tais interfaces possuem espessuras idênticas ao longo de toda estrutura. Observa-se em todos os espectros que os resultados experimentais acompanham a tendência apresentada pelas simulações, caracterizando a formação da estrutura multicamada nas amostras analisadas. A discrepância entre o resultado experimental e a simulação pode ser atribuída, em parte, à variação das espessuras de cada camada ao longo do filme.

### 3.2.5 Estrutura cristalina

As estruturas cristalina dos filmes de multicamadas CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foram analisadas por XRD e são mostradas na Figura 39 na forma dos difratogramas destes filmes depositados.

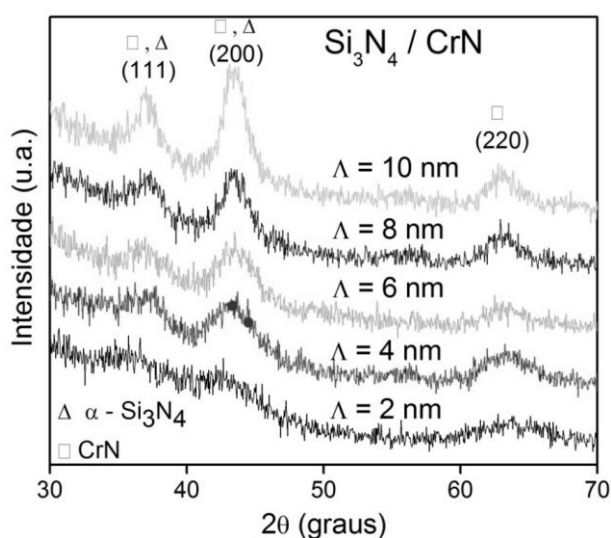


Figura 39: Difratogramas de raios-X das multicamadas com diferentes  $\Lambda$ .

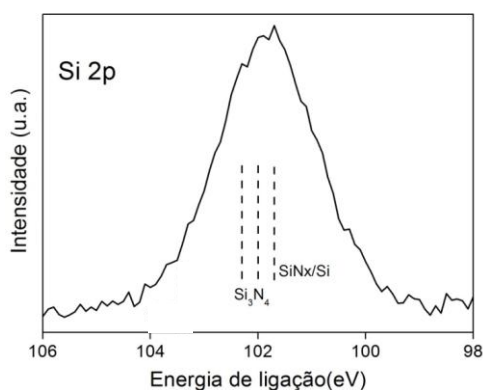


Pelo difratograma pode-se constatar que os filmes depositados apresentam picos correspondentes a CrN e  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Segundo a literatura, na temperatura utilizada para deposição dos filmes, 300 °C, o Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtido é amorfo [28]. No entanto, à medida que aumenta o período das multicamadas, aumenta a intensidade do pico correspondente à possível fase  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Observa-se que a cristalinidade do filme é baixa para  $\Lambda = 2$  nm. A partir de 4 nm verifica-se uma tendência ao aumento da cristalinidade, que pode ser explicado pelo efeito de epitaxia induzida pelo CrN, essencialmente cristalino. Nota-se que a intensidade dos picos é maior para períodos maiores, o que se deve ao aumento do tamanho de grão das estruturas.

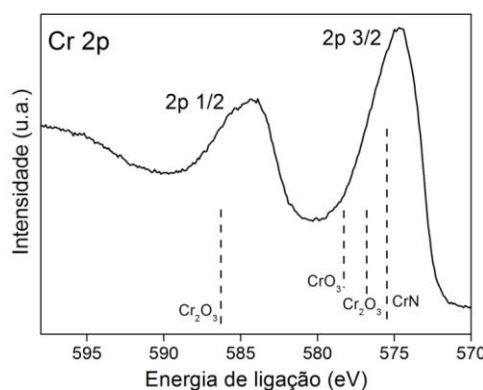
A presença de duas fases cristalinas diferentes, ou ainda uma cristalina e uma amorfa, pode ser outra causa do aumento pronunciado de dureza alcançado neste trabalho, pelo mecanismo de travamento das discordâncias [58,70,71].

### 3.2.6 Análise química dos filmes

Na Figura 40 e na Figura 41 são mostrados os espectros da análise de XPS realizada em amostra de multicamadas CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre um substrato de Si. A região de fotoelétrons Si2p é representada pela linha cheia. As linhas tracejadas correspondem às energias de ligação características de SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e SiN<sub>x</sub>/Si. Na Figura 41, a linha cheia representa a região de fotoelétrons Cr2p e os tracejados as energias de ligação correspondentes a CrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CrN.



**Figura 40: Espectro de XPS de Si2p para amostra de multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

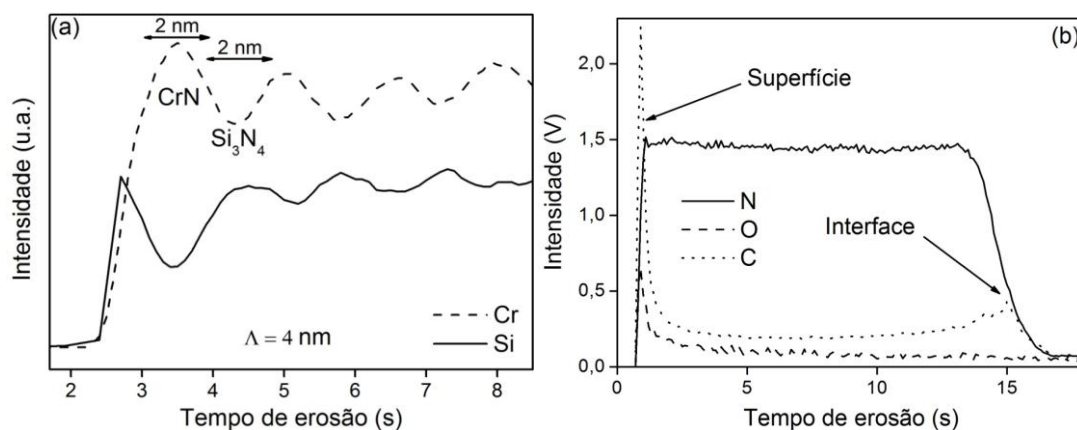


**Figura 41: Espectro de XPS de Cr2p para amostra de multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

Pelos resultados da análise de XPS é possível afirmar que as diferentes espécies elementares aqui detectadas pelas outras técnicas de caracterização encontram-se ligadas na forma de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e CrN. O espectro mostra, ainda, a formação de óxidos de cromo comumente observados na superfície de materiais que contenham cromo.

O perfil de concentração dos elementos do filme em função do tempo de erosão (profundidade), para a amostra  $\Lambda = 4$  nm, foi obtido por GD-OES e é mostrado na Figura 42, em forma de um gráfico que relaciona a intensidade das emissões características de cada elemento com o tempo de erosão. Pode-se observar na Figura 42a a evidência de que o filme é formado por camadas com interfaces abruptas, uma vez que onde há presença de CrN, indicada pela linha pontilhada, não se detecta Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e vice-versa. Na Figura 42b, estão mostrados os perfis para N, O e C. A presença de N é verificada ao longo de todo o filme. C é

detectado na superfície e na interface filme-substrato. Por sua vez o O é visualizado apenas na superfície do filme.



**Figura 42: Perfis de concentração dos elementos em função do tempo de erosão (profundidade) obtidos por GD-OES para (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e CrN (b) N, O e C.**

A análise química dos filmes confirma que os elementos detectados por RBS estão de fato ligados sob a forma de CrN e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (XPS), sem a formação de camadas intermediárias (GD-OES). A formação de oxi-nitretos mostrada na análise por XPS se dá na superfície, o que é esperado pela ação do oxigênio atmosférico, considerando que a análise por XPS observa somente até 10 nm de profundidade do filme. Por GD-OES, também é possível observar a ausência de oxigênio na interface do filme, conforme já havia sido proposto por RBS. A observação de oxigênio na superfície por GD-OES é perfeitamente consistente com a observação por XPS.

Todas as evidências propostas pela análise química e demais técnicas utilizadas para caracterização dos filmes confirmam o que se observou visualmente através da imagem de MET mostrada na Figura 30: a formação efetiva de uma estrutura do tipo multicamada caracterizada pela presença de camadas simples com interfaces abruptas.

Considerando todos os resultados obtidos neste trabalho e comparando-os com estudos já realizados por outros autores, pode-se dizer que o pronunciado aumento na dureza do filme

de multicamadas de CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, em relação aos trabalhos publicados anteriormente, foi obtido graças ao aumento substancial da temperatura de deposição (300 °C). Todas as características resultantes de tal temperatura de deposição, como explicitado acima, contribuem individualmente para melhoria das propriedades químicas, físicas e mecânicas dos filmes. Além disto, possíveis sinergismos como aquele devido aos valores de  $\Lambda$ , à natureza amorfa ou cristalina das camadas individuais e a natureza abrupta das interfaces foram detalhados ao longo desta seção de Discussão e serão sumarizados na próxima seção.

## 4 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho de obter aumentos apreciáveis de dureza para determinados valores do período de estruturas de multicamadas CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositadas sobre substratos de Si foi alcançado. O referido aumento é inédito no status. Como ele ocorre para outras estruturas muito semelhantes, decidiu-se trabalhar com uma temperatura de deposição mais elevada em relação às descritas na literatura para multicamadas CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Além disto, buscou-se assegurar também que as multicamadas investigadas fossem constituídas de interfaces abruptas entre as camadas individuais e que estas últimas fossem estequiométricas.

Uma busca bibliográfica revelou que em todas as publicações sobre estas estruturas, a temperatura de deposição foi de 50 °C ou inferior. Por outro lado, as durezas máximas de filmes de CrN e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são obtidas para temperaturas de deposição acima de 250 °C, sendo 300 °C uma temperatura ótima. Assim sendo, foi escolhida esta temperatura para realizar as deposições.

Um esforço adicional, o qual também justificou a temperatura de deposição de 300 °C, foi a obtenção de camadas individuais estequiométricas e interfaces abruptas nas estruturas de multicamadas. Estes dois fatores também levaram a maiores durezas do que camadas individuais fora da estequiometria ou com transições graduais nas multicamadas.

Como resultado, foi obtido um aumento da ordem de 40% na dureza para multicamadas com período ( $\Lambda$ ) de 4 nm. Este valor, 4 nm, corresponde a dureza máxima em várias outras estruturas de multicamadas.

A deposição de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com durezas próximo ao máximo tem sido descrita na literatura como uma das causas para ultradureza de multicamadas do tipo TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Este fato específico é atribuído à relaxação das tensões de interface, quando uma camada mais macia (CrN, 12 GPa) é interposta entre camadas mais duras (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 26 GPa), evitando fissuras e a

degradação da estrutura de multicamadas. Da mesma forma, o fato das camadas individuais de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nas estruturas  $\text{CrN}/\text{Si}_3\text{N}_4$  serem amorfas, também é considerado essencial [72-74], pois em interfaces cristalino-amorfa, a camada amorfa constitui uma barreira excelente para o travamento das discordâncias. Finalmente, a dureza das camadas individuais varia significativamente com a composição e por esta razão a estequiometria tem que ser controlada. No caso tanto de  $\text{CrN}$  quanto de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  as durezas máximas são obtidas para composições muito próximas a estequiometria.

Portanto, o aumento da dureza aqui observado deve ser atribuído a um provável sinergismo entre este conjunto de fatores. A discriminação entre cada um deles, embora essencial para compreender os mecanismos envolvidos, está além do escopo deste trabalho.

Um outro esforço apreciável deste trabalho foi o de caracterização física e química dos filmes individuais de  $\text{CrN}$  e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , bem como das estruturas de multicamadas com eles construídas. Análises com XRR permitiram determinar: a) as rugosidades dos filmes, as quais são semelhantes à rugosidade do substrato de  $\text{Si}$ , b) interfaces abruptas e c) a densidade real dos filmes de  $\text{CrN}$  e  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A densidade real das camadas individuais, em particular, serviu para corrigir as densidades nominais, ou densidades dos compostos massivos, nas análises por RBS, corrigindo assim as taxas de deposição. A imagem de MET mostra um caso típico, revelando a estrutura de multicamadas e a natureza abrupta das interfaces.

Análises com XRD permitiram acompanhar a evolução da cristalinidade da estrutura de multicamadas com o aumento no período  $\Lambda$ . Efetivamente, para  $\Lambda = 4$  nm a largura dos picos é bem maior e a intensidade bem menor do que para valores maiores de  $\Lambda$ , confirmando que um dos dois componentes, provavelmente  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de acordo com a literatura [28], ainda é muito pouco cristalino.

Análises com GD-OES e XPS detalharam o conhecimento de composição das multicamadas em regiões próximas da superfície bem como a variação em função da profundidade. Próximo à superfície, a composição é principalmente nitrato de cromo e nitrato de silício, além de óxido de cromo e carbono. Para profundidades maiores do que alguns nanômetros, a concentração de oxigênio diminui abaixo do limite de sensibilidade destas técnicas, restando somente os nitratos. Na interface filme-substrato, o filme contém um pouco de carbono e uma concentração de oxigênio bem abaixo do limite de sensibilidade da técnica. A presença de carbono na interface é devida à exposição do substrato ao ar antes da deposição.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Holleck, H.; Material selection for hard coatings, **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 4, p. 2661-2669, 1986
- [2] Knotek, O.; Löffler, F.; Krämer, G.; Multicomponent and multilayer physically vapour deposited coatings for cutting tools, **Surface and Coatings Technology**, v. 54-55, p. 241-248, 1992
- [3] Subramanian, C.; Strafford, K. N.; Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications, **Wear**, v. 165, p. 85-95, 1993
- [4] Barnett, S. A.; Shinn, M.; Plastic and Elastic Properties of Compositionally Modulated Thin Films, **Annual Review of Materials Science**, v. 24, p. 481-511, 1994
- [5] Holleck, H.; Schier, V.; Multilayer PVD coatings for wear protection, **Surface and Coatings Technology**, v. 76-77, p. 328-336, 1995
- [6] Bull, S.J.; Jones, A.M.; Multilayer coatings for improved performance, **Surface and Coatings Technology**, v. 78, p. 173-184, 1996
- [7] Yashar, P. C.; Sproul, W. D.; Nanometer scale multilayered hard coatings, **Vacuum**, v. 55, p. 179-190, 1999
- [8] Stueber, M.; Holleck, H.; Leiste, H.; Seemann, K.; Ulrich, S.; Ziebert, C.; Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, p. 321-333, 2009
- [9] Schuller, I. K.; Rahman, A.; Elastic-constant anomalies in metallic superlattices: a molecular-dynamics study, **Physical Review Letters**, v. 50, p. 1377-1380, 1983
- [10] Schuller, I. K., Grimsditch, M., Effect of strain on the elastic properties of superlattices, **Journal of Vacuum Science Technology B**, v. 4, p. 1444-1446, 1986
- [11] Wolf, D.; Lutsko, J.F.; Origin of the supermodulus effect in metallic superlattices, **Journal of Applied Physics**, v. 66, p. 1961-1964, 1989
- [12] Abadias, G.; Michel, A.; Tromas, C.; Jaouen, C.; Dub, S. N.; Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings, **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 844-853, 2007.
- [13] Sproul, W. D.; New Routes in the Preparation of Mechanically Hard Films, **Science**, v. 273, p. 889-892, 1996
- [14] Hultman, L. in: Cavaleiro, A.; J.Th.M. De Hosson (Eds.), **Nanostructured Coatings**, Springer, New York, 2006, p. 539-554.
- [15] Helmersson, U.; Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness, **Journal of Applied Physics**, v. 62, pp. 481-484, 1987.
- [16] Veprék, S.; Reiprich, S.; Shizhi, L.; Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system, **Applied Physics Letters**, v. 66, p. 2640-2642, 1995.
- [17] Veprék, S.; Veprék-Heijman, M. G. J.; Zhang, R.; Chemistry, physics and fracture mechanics in search for superhard materials, and the origin of superhardness in nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and related nanocomposites, **Journal of Physics and Chemistry Solids**, v. 68, p. 1161-1168, 2007.



- [18] Stüber, M.; Leiste, H.; Ulrich, S.; Skokan, A.; Development of tailored coatings concepts for CVD and PVD deposition of multifunctional coatings – a review, **Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques**, v. 90, p. 774–779, 1999.
- [19] Holleck, H.; Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers, **Surface and Coatings Technology**, v. 43–44, p. 245–258, 1990.
- [20] Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS Card No. 41-0360.
- [21] Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS Card No. 33-1160.
- [22] Chen, Y.-H.; Lee, K. W.; Chiou, W.-A.; Chung, Y.-W.; Keer, L. M.; Synthesis and structure of smooth, superhard TiN/SiN<sub>x</sub> multilayer coatings with an equiaxed microstructure, **Surface and Coatings Technology**, v.146–147, p. 209–214, 2001.
- [23] Yau, B.-S.; Huang, J.-L.; Lu, H.-H.; Sajgalik, P.; Investigation of nanocrystal-(Ti/Al<sub>x</sub>)N<sub>y</sub>/amorphous-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanolaminate films, **Surface and Coating Technology**, v. 194, p. 119–127, 2005.
- [24] Park, J.-K.; Improvement of hardness and toughness of TiAlN coatings by nanoscale multilayered structuring with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, **Plasma Processes and Polymers**, v. 4, p. S902–S905, 2007.
- [25] Lai, F.D.; Wu, J. K.; Structure, hardness and adhesion properties of CrN films deposited on nitride and nitrocarburized SKD 61 tool steels, **Surface and Coating Technology**, v. 88, p. 183-189;
- [26] Elangovan, T.; Kuppasami, P.; Thirumurugesan, R.; Ganesan, V.; Mohandas, E.; Mangalaraj, D.; Nanostructured CrN thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering, **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 167, p. 17-25, 2010.
- [27] Lee, J. -W.; Tien, S.-K.; Kuo, Y.-C.; Chen, C.-M.; The mechanical properties evaluation of the CrN coatings deposited by the pulsed DC reactive magnetron sputtering, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 3330-3335, 2006.
- [28] Aguzzoli, C.; Marin, C.; Figueroa, C. A.; Soares, G. V.; Baumvol, I. J. R.; Physicochemical, structural, and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films annealed in O<sub>2</sub>, **Journal Applied Physics**, v.107, 073521 (2010); doi:10.1063/1.3359655 (9 pages).
- [29] Chim, Y. C.; Ding, X. Z.; Zeng, X. T.; Zhang, S.; Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, **Thin Solid Films**, v. 517, p. 4845-4849, 2009.
- [30] Xu, J. ; Hattori, K.; Seino, Y.; Kojima, I.; Microstructure and properties of CrN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-structured multilayers films, **Thin Solid Films**, v. 414, p. 239-245, 2002.
- [31] Jiang, S.-H., Xu, J.-H., Li, G.-Y.; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CrN nanostructured multilayer grown by RF reactive magnetron sputtering, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.14, p.692-696, 2004.
- [32] Safi, I.; Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, **Surface & Coatings Technology**, v. 127, p. 203-218, 2000.
- [33] Hübler, R.; Transition metal nitrides thin films deposition using a dynamically controlled magnetron sputtering apparatus, **Surface & Coatings Technology**, v. 158, p. 680-684, 2002.
- [34] Mattox, D. M.; **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. New Mexico: Noyes Publications, 1998.

- [35] Suchentrunk, R.; Fuesser, H. J.; Staudigl, G.; Jonke, D.; Meyer, M.; Plasma surface engineering – innovative processes and coating systems for high-quality products. **Surface and Coatings Technology**, v. 112, p. 351-357, 1999.
- [36] Huang, J. H.; Ouyang, F. Y.; Yu, G. P.; Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel, **Surface and Coating Technology**, v. 201, p. 7043-7053, 2007.
- [37] Brundle, C. R.; Evans Jr., C. A.; Wihon, S.; **Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films**; Stoneham: Butterworth–Heinemann, 1992.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] Aguzzoli, C.; **Avaliação das propriedades físico-químicas, mecânicas e tribológicas de filmes finos de VC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> E TiN/Ti**. Tese (Doutorado em Ciências). universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [41] Figueroa, C.A.; **Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio**. Tese (Doutorado em Ciências). IFGW-UNICAMP, 2004.
- [42] Hübler, R.; **Revestimentos protetores com filmes finos e multicamadas de Ti/TiN**. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- [43] Cullity, B. D.; Stock, S. R.; **Elements of X-Ray diffraction**; 3 ed., Prentice Hall, 2001.
- [44] Percharsky, V. K.; Zavalij, P. Y.; **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**; New York: Springer, 2005.
- [45] Manual programa X'Pert Reflectivity®, versão 1,1, de 2004, produzido por PANalytical B. V. Almelo, The Netherlands.
- [46] Colombi, P.; Agnihotri, D. K.; Asadchikov, V. E.; Bontempi, E.; Bowen, D. K.; Chang, C. H.; Depero, L. E.; Farnworth, M.; Fujimoto, T.; Gibaud, A.; Jergel, M.; Krumrey, M.; Lafford, T. A.; Lamperti, A.; Ma, T.; Matyi, R. J.; Meduna, M.; Milita, S.; Sakurai, K.; Shabel'nikov, L.; Ulyanekov, A.; Van der Lee, A.; Wiemer, C.; Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment, **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, p. 143-152, 2008.
- [47] Birkholz, M.; **Thin film analysis by X-ray scattering**, Wiley-VCH, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [48] Kaufmann, E. N. **Characterization of Materials**. Vol. 2, New Jersey. 2003.
- [49] Soares, G. V., **Propriedades físico-químicas e características elétricas de estruturas dielétrico/SiC**, in Instituto de Física – Escola de Engenharia – Instituto de Química – Instituto de Informática. 2008, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.
- [50] Watts, J. F.; Wolstenholme, J.; **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. New York: John Wiley & Sons, 2003.

- [51] Wagner, C. D.; Riggs, W. M. ; Davis, L. E.; Moulder, J. F. ; Muilenberg, G. E.; **Hand Book of X-Ray photoelectron spectroscopy**, U.S.A. Physical Electronics Division. 1978.
- [52] Weiss, Z., Marshall, K.; Elemental depth profiling of coated and surface modified materials by GD-OES: hard coatings on cutting tools, **Thin Solid Film**, v. 308-309, p. 382-388, 1997.
- [53] Rocha, A.; **Influência do estado superficial prévio na nitretação a plasma do aço AISI M2**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- [54] Suzuki, S.; Kakita, K.; A comparative study of GDOES, SIMS and XPS depth profiling of thin layers on metallic materials, **Journal of Surface Analysis**, v. 12, p. 174-177, 2005
- [55] Watts, J. F.; Wolstenholme, J. An; **Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [56] Shah, H. N.; Jayaganthan, R.; Kauer, D.; Chandra, R.; Influence of sputtering parameters and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering, **Thin Solid Films**, v. 518, p. 5762-5768, 2010.
- [57] Chu, W.-K.; **Backscattering spectrometry**. New York: Academic Press, 1978.
- [58] Park, J. K.; Baik, Y. J.; The crystalline structure, hardness and thermal stability of AlN/CrN superlattice coating prepared by D.C. magnetron sputtering, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 1519-1523, 2005.
- [59] Kim, Y. J.; Byun, T. J.; Han, J. G.; Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films, **Superlattice and Microstructures**, v. 45, p. 73-79, 2009.
- [60] Pakala, M; Lin, R. Y.; Reactive sputter deposition of chromium nitride coatings, **Surface & Coatings Technology**, v. 81, p. 233-239, 1996.
- [61] Cai, Z. H.; Ping, Z.; Di, Y. L.; Microstructure, Hardness and Oxidation Resistance of CrN and CrAlN Coatings Synthesized by Multi-Arc Ion Plating Technology, **Advanced Materials Research**, v. 168-170, p. 2430-2433, 2010.
- [62] Shah, H. N.; Chawla, V.; Jayaganthan, R.; Kau, D.; Microstructural characterizations and hardness evaluation of d.c. reactive magnetron sputtered CrN thin films on stainless steel substrate, **Bulletin of Material Science**, v. 33, pp. 103-110, 2010.
- [63] Xu, J.; Yu, L.; Kojima, I.; Surface evolution of nanostructured CrN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films, **Journal of Applied Physics**, v. 94, p. 6827, 2003.
- [64] Khan, A.; Philip, J.; Hess, P.; Young's modulus of silicon nitride used in scanning force microscope cantilevers, **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 1667-1672, 2004.
- [65] Olaya, J. J.; Wei, G.; Rodil, S. E.; Muhl, S.; Bhushan, B.; Influence of the ion-atom flux ratio on the mechanical properties of chromium nitride thin films, **Vacuum**, v. 81, p. 610-618, 2007.
- [66] Beake, B. D.; Smith, J. F.; High-temperature nanoindentation testing of fused silica and other materials, *Philosophical Magazine A*, v. 82, p. 2179-2186, 2002.
- [67] Leyland, A.; Matthews, A.; On the significance of the *H/E* ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior, **Wear**, v. 246, p. 1-11, 2000.
- [68] Soldán, J.; Musil, J.; Structure and mechanical properties of DC magnetron sputtered TiC/Cu films, **Vacuum**, v. 81, p. 531-538, 2006.

- [69] Yang, S.-M.; Chang, Y.-Y; Lin, D.-Y; Wang, D.-Y; Wu, W; Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process, **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 2176-2181, 2008.
- [70] Wu, F.-B.; Tien, S.-K.; Lee, J.-W.; Duh, J.-G; Comparison in microstructure and mechanical properties of nanocomposite CrWN and nanolayered CrN/WN coatings, **Surface & Coatings Technology**, v. 200, p. 3194-3198, 2006.
- [71] Yang, Q.; Seo, D. Y.; Zhao, L. R.; Multilayered coatings with alternate pure Ti and TiN/CrN superlattice, **Surface & Coatings Technology**, v. 177, p. 204-208, 2004.
- [72] An, T.; Wen, M.; Hu, C. Q.; Tian, H. W.; Zheng, W. T.; Interfacial fracture for TiN/SiN<sub>x</sub> nano-multilayer coatings on Si(111) characterized by nanoindentation experiments, **Materials Science and Engineering A**, v. 494, p. 324-328, 2008.
- [73] An, T.; Tian, H.W.; Wen, M.; Zheng, W.T.; Structures and mechanical properties of TiN/SiN<sub>x</sub> multilayer films deposited by magnetron sputtering at different N<sub>2</sub>/Ar gas flow ratios, **Vacuum**, v. 82, p. 1187-1190, 2008.
- [74] Yu, L.; Dong, S.; Xu, J.; Kojima, I.; Microstructure and hardening mechanisms in a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/nc-TiN nanostructured multilayers, **Thin Solid Films**, v. 526, p. 1864-1870, 2008.