



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

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS**

**Efeito da oxidação nas análises de dureza e atrito em filmes finos de**  
 **$\text{Si}_3\text{N}_4$**

**JULINE FILLA**

Caxias do Sul, 30 de setembro de 2011

**2011**

**JULINE FILLA**

**Efeito da oxidação nas análises de dureza e atrito em filmes finos de  
 $\text{Si}_3\text{N}_4$**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos A. Figueroa

Caxias do Sul, 30 de setembro de 2011

---

**Trabalho Financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  
(CNPq).**

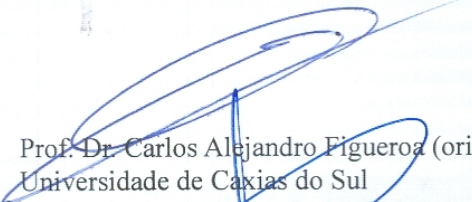
**“Efeito da oxidação nas propriedades mecânicas e tribológicas de filmes finos de SI3N4”.**

**Juline Filla**

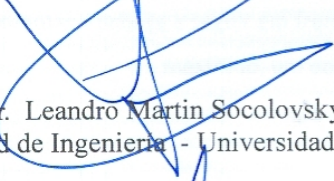
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento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

Caxias do Sul, 30 de setembro de 2011.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Leandro Martin Socolovsky  
Facultad de Ingenieria - Universidad de Buenos Aires



Profa. Dra. Maria Cristina Moré Farias  
Universidade de Caxias do Sul



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

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
Biblioteca Central

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

F484e Filla, Juline, 1986-  
Efeito da oxidação nas análises de dureza e atrito em filmes finos  
de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / Juline Filla. - 2011.  
76 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,  
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.  
Orientador: Prof. Dr. Carlos A. Figueroa.

1. Filmes finos. 2. Nitreto de silício. 3. Superfícies (Tecnologia).  
4. Resistência dos materiais. I. Título.

CDU 2.ed. : 621.794

Índice para o catálogo sistemático:

1. Filmes finos	621.794
2. Nitreto de silício	661.687
3. Superfícies (Tecnologia)	62-408
4. Resistência dos materiais	621.7.014.2

Catálogo na fonte elaborada pela Bibliotecária  
Márcia Carvalho Rodrigues – CRB 10/1411

Dedico este trabalho principalmente aos meus pais, que me apoiaram e me incentivaram a sempre levantar a cabeça e seguir em frente, também as grandes amizades que conquistei ao longo do mestrado, um dos motivos que fizeram valer a pena.

“A coisa mais importante da vida não é a situação em que estamos, mas a direção na qual nos movemos.”

*Oliver Wendell Holmes*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter mostrado o caminho certo e ter aberto esta oportunidade de realizar o mestrado.

Agradeço imensamente e incondicionalmente aos meus pais Julio e Inelde, a minha madrastra Alda e ao meu irmão Junior por terem me guiado e sempre me apoiado na jornada em busca do conhecimento. Por terem acreditado em mim, e por estarem sempre ao meu lado, mesmo em jornadas difíceis.

Agradeço ao prof. Dr. Carlos Alejandro Figueroa pela paciência, apoio, orientação, pela valiosa contribuição para meu crescimento profissional, e por ter me dado à oportunidade de compartilhar de seu conhecimento científico ao realizar este trabalho.

Agradeço a todos os colegas do LESTT pela amizade e carinho, em especial, Daiane, Gilmara, Ane, Suzimara, Juliane, Tatiane, Francine, Arthur e Oscar, onde juntos iniciamos uma valiosa jornada de trabalho e estudos, formando um círculo de amizade e companheirismo.

Agradeço também aos alunos de Iniciação Científica, e em especial a Vania por ter compartilhado no desenvolvimento deste trabalho.

Enfim, agradecimentos são inúmeros, pois várias pessoas fizeram parte desta conquista. Agradeço a todos pelo carinho e por terem acreditado no meu potencial.

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>14</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>18</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>18</b>
2.1. Filmes Finos .....	18
2.1.1. Deposição física de vapor (PVD) .....	18
2.1.2. Magnetron Sputtering .....	20
2.1.3. Nitreto de Silício.....	22
2.2. Fundamentos de Tribologia .....	23
2.2.1. Teorias Clássicas de Atrito .....	25
2.2.2. Modelos de Atrito a Nível Nanoscópico .....	26
2.1. Topografia de Superfícies.....	31
2.2. Tratamento Termo-Oxidativo .....	35
2.3. Uso de Gases Enriquecidos Isotopicamente .....	36
<b>CAPÍTULO III</b> .....	<b>39</b>
<b>3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>39</b>
3.1. Nanoindentação .....	39
3.2. Nanoesclerometria Linear.....	44
3.3. Difração de raios X (DRX).....	45
3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	47
3.5. Perfilometria Elementar por Reação Nuclear Ressonante (NRP) .....	49
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>54</b>
<b>4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>54</b>
4.1. Deposição dos Filmes Finos de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	54
4.2. Tratamento Termo-Oxidativo .....	56
4.3. Caracterização das Amostras .....	57
<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>59</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>59</b>
5.1. Estrutura dos filmes de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	59
5.2. Resistência à oxidação e estabilidade térmica dos filmes de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	60
5.3. Dureza dos filmes de de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	61
5.4. Atrito, rugosidade e desgaste dos filmes de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	62
5.5. Aplicação do modelo cristalino de Erdemir .....	68
<b>CAPÍTULO VI</b> .....	<b>70</b>
<b>6. CONCLUSões</b> .....	<b>70</b>
<b>CAPÍTULO VII</b> .....	<b>72</b>



**7. Referências Bibliográficas .....72**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Variação da dureza para os revestimentos TiN, CrN, TiAlN e CrAlN (indicados na legenda) depositados por PVD, após o tratamento termo-oxidativo em diferentes temperaturas. Os pontos em 25°C referem-se a revestimentos sem tratamento térmico [10].	16
Figura 2: Ilustração esquemática mostrando os passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme [23].	20
Figura 3: Processo de <i>magnetron sputtering</i> [25].	21
Figura 4: Esquema de um equipamento de magnetron sputtering com os principais componentes [16].	21
Figura 5: Estruturas cristalográficas para Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (os círculos azuis representam o nitrogênio e os círculos cinzas representam o silício) [32].	23
Figura 6: Estudos de Leonardo da Vinci: (a) força de atrito entre superfícies horizontais e planos inclinados; (b) influência da área de contato aparente sob a força de atrito; (c) força de atrito em um plano horizontal por meio de roldana; (d) torque de atrito em uma seção semicircular [34].	24
Figura 7: Diagrama esquemático ilustrando o modelo de Coulomb para o atrito [33].	25
Figura 8: Esquema da interação entre duas superfícies onde o fator determinante é a vibração dos átomos absorvidos em uma das superfícies [13].	27
Figura 9: Resistência ao cisalhamento efetiva para uma superfície de Si (111) com hidrogênio (símbolo vermelho fechado) e deutério (símbolo azul aberto) absorvidos [13].	28
Figura 10: Representação esquemática da medida do raio atômico médio [41].	29
Figura 11: Esquema ilustrativo do modelo cristalino químico baseado no potencial iônico [38].	30
Figura 12: Correlação entre potencial iônico e coeficiente de atrito de vários óxidos [38].	31
Figura 13: Definição da rugosidade média, Ra [43].	33
Figura 14: Definição das rugosidades parciais (Z <sub>i</sub> ) e de R <sub>z</sub> [43].	34
Figura 15: Perfil da rugosidade em que se indicam os parâmetros Rt e Rp [43].	35
Figura 16: Esquema do forno de atmosfera estática.	36
Figura 17: (a) esquema da garrafa contendo <sup>18</sup> O <sub>2</sub> . (b) esquema da recuperação de <sup>18</sup> O <sub>2</sub> .	37
Figura 18: Representação esquemática: (a) carregamento/descarregamento e (b) seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato [47].	40
Figura 19: Etapas de aplicação e retirada da carga em função do tempo do ensaio de indentação instrumentada.	41
Figura 20: Da esquerda para a direita: (a) curvas tensão-deformação; (b) curvas carga-deslocamento; (c) superfícies deformadas pela indentação após descarregamento e (d) marcas resultantes na superfície para material (ou contato penetrador-amostra) elástico ideal, rígido-perfeitamente plástico, elasto-plástico (ideal e real) [51].	43
Figura 21: Representação do ensaio de nanoesclerometria instrumentada.	44
Figura 22: Representação geométrica da lei de Bragg [16].	46
Figura 23: Difração de raios X com incidência rasante [16].	47

Figura 24: Curvas de seção de choque diferencial da reação $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , Adaptado de [16].	50
Figura 25: Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas em negrito indica a energia do feixe de íons. São representados os feixes de íons com três diferentes energias: $E_r$ (energia da ressonância), $E_1 (>E_r)$ e $E_2 (>E_1)$ . Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda da amostra é analisada.	52
Figura 26: Equipamento de deposição de filmes finos do LESTT.	55
Figura 27: Espectros de difração de raios X para os filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4$ depositados em $500^\circ\text{C}$ , antes e após do tratamento termo-oxidativo.	59
Figura 29: Espessura da camada parcialmente oxidada como uma função do tempo de tratamento termo-oxidativo. Os pontos para 1 h foram obtidos a partir de filmes depositados a $200^\circ\text{C}$ [34] e os pontos para 4 h foram obtidos a partir de filmes depositadas a $300^\circ\text{C}$ .	61
Figura 30: Dureza dos filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4$ antes e após do tratamento termo-oxidativo em função da temperatura de deposição.	62
Figura 31: Evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslocamento em diferentes cargas normais para os os filmes finos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ depositados a $500^\circ\text{C}$ , antes e após tratamento termo-oxidativo em oxigênio a $500^\circ\text{C}$ e $1000^\circ\text{C}$ . MCA: média do coeficiente de atrito.	64
Figura 32: Evolução do coeficiente de atrito para um filme fino depositado a $23^\circ\text{C}$ e oxidado a $1000^\circ\text{C}$ .	65
Figura 33: Média do coeficiente de atrito em função da rugosidade da superfície dos filmes finos de $\text{Si}_3\text{N}_4$ depositado a $500^\circ\text{C}$ antes e após tratamento com oxigênio a $500^\circ\text{C}$ e $1000^\circ\text{C}$ .	66
Figura 34: Imagem de MEV da trilha após ensaio de nanoesclerometria linear indicando o deslocamento do filme de $\text{Si}_3\text{N}_4$ depositado a $23^\circ\text{C}$ com tratamento termo-oxidativo a $1000^\circ\text{C}$ (a) e a boa aderência no filme depositado a $500^\circ\text{C}$ com tratamento termo-oxidativo a $1000^\circ\text{C}$ (b).	67
Figura 35: Esquema da profundidade de penetração da ponta Berkovich na fina camada oxidada de $\text{Si}_3\text{N}_4$ e as curvas de indentação com cargas normais de 5, 10 e 20 mN.	68

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

W	Watt
eV	Elétron Volts
keV	Quilo elétron volts
MeV	Mega elétron volts
GPa	Giga pascal
mN	Mili newtons
Z	número atômico
E	Módulo elástico
H	Dureza
DC	Corrente contínua
$\lambda$	Comprimento de onda
$\theta$	Ângulo theta
°C	Graus Celsius
m	metros
cm	centímetros
nm	nanometros
s	Segundos
$\mu$	Coeficiente de atrito
$\mu_c$	Coeficiente de atrito cinemático
$\mu_e$	Coeficiente de atrito estático
C	Força normal
LESTT	Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos
UCS	Universidade de Caxias do Sul
mbar	Mili bar (unidade de pressão)
dE/dx	Variação de perda de energia em função da profundidade
BE	Energia de ligação ( <i>binding energy</i> )
d	Distância interplanar
n	Número inteiro correspondente a ordem de difração
Sccm	Centímetros cúbicos normais por minuto
F	Força
DRX	Difração de Raios-X
RBS	Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X . Microscopia eletrônica de transmissão.

## Resumo

Revestimentos duros são altamente utilizados na engenharia de superfície de componentes mecânicos devido à proteção contra o desgaste e à redução do coeficiente de atrito. Atualmente, as técnicas de usinagem a seco estão exigindo novos materiais com propriedades mecânicas e tribológicas inteligentes visando reduções de custos e de impacto ambiental. No entanto, o excelente desempenho dos revestimentos de nitreto de silício em termos de sua resistência ao desgaste e à oxidação nas ferramentas de cortes não foram totalmente entendidas.

Neste trabalho, filmes finos de nitreto de silício foram depositados em substrato de Si (001) por magnetron sputtering reativo através de uma fonte de rádio frequência. A fim de simular as condições de oxidação de uma ferramenta de corte em usinagem a seco, as amostras foram submetidas ao tratamento termo-oxidativo em atmosfera de oxigênio em temperaturas de 500°C e 1000°C. Posteriormente, os filmes foram caracterizados por perfilometria elementar por reação nuclear ressonante visando quantificar o conteúdo de oxigênio, ensaios de nanoindentação e nanoscratch com deslizamento unidirecional visando medidas de dureza e de atrito.

Após os tratamentos termo-oxidativo uma fina camada parcialmente oxidada de até 6 nm de espessura foi obtida em temperatura de 1000° C e 4 horas de tratamento termo-oxidativo. A presença desta camada parcialmente oxidada permite obter um coeficiente de atrito ultra-baixo, ao mesmo tempo em que a dureza mantém-se constante em altas temperaturas, explicando a elevada resistência ao desgaste dos revestimentos duros baseados em  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Finalmente, os resultados são discutidos usando um modelo químico-cristalino, o qual relaciona o potencial iônico e o coeficiente de atrito de vários sistemas de óxidos, permitindo expandir a sua aplicabilidade a sistemas de nitretos.

## Abstract

Hard coatings are widely used in surface engineering of mechanical components due to their high wear resistance and reduced friction coefficients. Actually, the dry cutting techniques are demanding new materials with smart mechanical and tribological properties allowing saving cost and minimum environmental impact. However, the excellent behavior of silicon nitride coatings in terms of wear and oxidation resistance in cutting tools are not well understood.

In this work, silicon nitride thin films were deposited on silicon (001) by reactive magnetron sputtering by using a radio-frequency power supply. In order to simulate an oxidative environment in cutting tool at dry machining conditions, samples were submitted to oxidative annealing in oxygen atmosphere at temperatures of 500°C and 1000°C. A posteriori, the thin films were characterized by resonant nuclear reaction elemental profilometry looking for oxygen quantification in-depth and nanoindentation and nanoscratch with unidirectional sliding tests looking for harness and friction measurements.

After oxidative annealing treatments, a thin film partially oxidized layer with approximately 6 nm (T=1000°C) in-depth was formed in four times of oxidative annealing. Such partial oxidized layer allows to obtain a ultra-low friction coefficient whereas the initial hardness is maintained even at high temperatures and long times of oxidative annealing. Finally, the results were discussed from the point of view of the crystal chemical approach, where the ionic potential and the friction coefficient of various oxides are correlated, leading to expand the model to nitride systems.

# CAPÍTULO I

---

## 1. INTRODUÇÃO

Os avanços e a difusão da tecnologia no mundo têm trazido diversas vantagens para o setor produtivo industrial como, por exemplo, nas áreas de controle de processos e manutenção. Entretanto, inúmeros problemas relacionados às falhas e/ou paradas de máquinas são provenientes da interação das peças em movimento, ou seja, da interação entre as superfícies [1].

Cabe destacar que praticamente todos os mecanismos desenvolvidos pelo homem funcionam quase sempre como o resultado do movimento relativo entre as superfícies e que os problemas provenientes destes sistemas são geralmente tribológicos. A tribologia abrange o estudo do atrito, desgaste e lubrificação e é um campo da ciência que aplica uma análise operacional para problemas de grande significância econômica, como confiabilidade, manutenção e desgaste de equipamentos técnicos que abrangem desde aparelhos domésticos às naves espaciais [1].

O atrito promove desgaste e dissipação de energia e é considerado como a fonte principal de desperdício de materiais e perda de desempenho mecânico de componentes. Logo, o controle do atrito pode resultar em economias consideráveis nos mais diversos setores industriais. A lubrificação é um meio efetivo de controlar o desgaste e redução do atrito [1,2,3].

Uma das tendências nas indústrias é a de eliminar o uso de lubrificantes líquidos nas ferramentas de corte, usinagem de materiais metálicos e peças cerâmicas, devido às questões ambientais e custos na produção [4]. Dessa forma, a indústria tem motivado o desenvolvimento científico frente às oportunidades de inovação que requerem novos desafios à engenharia de superfícies. Buscam-se materiais que tenham alto desempenho e que mantenham suas

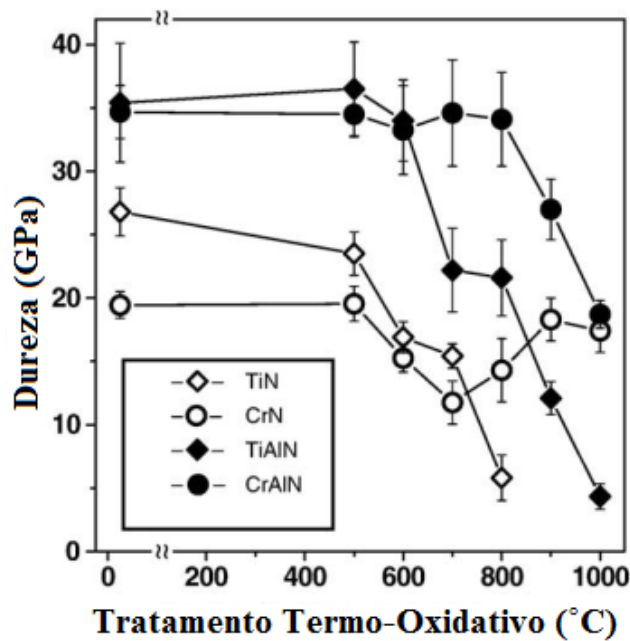
propriedades mecânicas e tribológicas em condições severas, como por exemplo, as de usinagem a seco. Estas pesquisas vêm beneficiando à indústria metal-mecânica por meio da obtenção de materiais mais resistentes ao desgaste e à oxidação [5,6].

A tecnologia de usinagem a seco é ecológica e economicamente importante, uma vez que a utilização, manutenção e descarte dos lubrificantes implicam em custos elevados. De fato, as investigações mostram que os custos para a utilização de um lubrificante são, muitas vezes, superiores, ao custo do equipamento.

Assim, revestimentos para ferramentas de corte que mantenham a sua dureza em altas temperaturas, tornam-se alternativas interessantes, pois permitem reduzir as enormes quantidades de emulsões e trabalhar com o mínimo ou até mesmo sem a utilização de lubrificante [7].

As aplicações dos revestimentos à base de Ti amplamente conhecidos são limitadas em altas temperaturas [8]. Na maioria dos revestimentos para altas temperaturas ocorre a formação de uma camada de óxido de proteção, resultante da reação com o oxigênio do ar atmosférico. Esta camada deve cumprir vários requisitos como: ser estável, densa, aderente, ter um crescimento relativamente lento, além de suportar altas temperaturas, manter sua dureza, ter baixo coeficiente de atrito e ser resistente ao desgaste e à oxidação. Essas condições, em geral, não são cumpridas por revestimentos à base de Ti, em especial, quando as temperaturas atingem níveis muito acima de 800°C, típicos de processos de usinagem a seco [9] e em que a maioria destes revestimentos degrada devido à oxidação e a formação de uma camada de óxido porosa e não protetora. Como evidência, a Figura 1 apresenta um gráfico da dureza em função da temperatura de tratamento termo-oxidativo, em que se observa que os revestimentos de TiN, CrN, TiAlN e CrAlN utilizados atualmente sofrem uma redução em seus níveis de dureza, quando submetidos a altas temperaturas.





**Figura 1:** Variação da dureza para os revestimentos TiN, CrN, TiAlN e CrAlN (indicados na legenda) depositados por PVD, após o tratamento termo-oxidativo em diferentes temperaturas. Os pontos em 25°C referem-se a revestimentos sem tratamento térmico [10].

Sob outra perspectiva, os revestimentos de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) destacam-se como revestimentos promissores, visto que possuem valores elevados de dureza e de resistência mecânica e baixo atrito, em uma ampla faixa de temperatura (23°C a 1000°C) [11], além de serem isolantes térmicos e quimicamente inertes, atendendo com isto as exigências requeridas pelas indústrias. Esta combinação de propriedades gera excelente resistência ao choque térmico, capacidade de suportar altas cargas estruturais em temperaturas elevadas e resistência ao desgaste e à oxidação [12].

Em particular, o comportamento do atrito dos revestimentos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pode ser explicado por meio de modelos que se baseiam em fenômenos nanoscópicos que ocorrem durante o movimento relativo de duas superfícies, mesmo na ausência do desgaste. Essa movimentação faz com que os átomos vibrem mais ou menos através da energia cinética das superfícies em contato podendo ocasionar em um baixo coeficiente de atrito [13].

A proposta deste trabalho consiste em interpretar o comportamento mecânico e tribológico de filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  parcialmente oxidados a partir de ensaios de nanoindentação e deslizamento unidirecional visando explicar o excelente comportamento de revestimentos protetores baseados  $\text{Si}_3\text{N}_4$  quando usados em ferramentas para usinagem a seco.

As amostras foram produzidas utilizando um equipamento de pulverização catódica magnetrônica reativa com fonte de rádio frequência (RF) do Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos da Universidade de Caxias do Sul (LESTT- UCS). O tratamento térmico em atmosfera controlada de  $^{18}\text{O}_2$  teve por objetivo simular as condições de trabalho real da ferramenta, onde o ar atmosférico oxida a superfície do revestimento a  $1000^\circ\text{C}$  (temperatura que pode ser atingida na superfície de uma ferramenta em usinagem a seco). A composição química dos filmes foi analisada por perfilometria elementar por reação nuclear ressonante (NRP). Os ensaios de nanoindentação e de deslizamento unidirecional permitiram determinar a dureza e o coeficiente de atrito a nível nanoscópico. Finalmente, a morfologia das trilhas de desgaste foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

## CAPÍTULO II

---

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Filmes Finos

Filmes finos vêm sendo utilizados nas mais diversas áreas, como eletrônica, decoração, óptica, sensores, mecânica, entre outras. Uma das áreas mais privilegiadas com o uso destes revestimentos é a da indústria metal-mecânica, pois melhoram as propriedades físicas, químicas e mecânicas das ferramentas de usinagem e conformação, com o desejável aumento da velocidade de operação e da vida útil destas [14].

A fina camada destes materiais pode ser definida como um material disposto sobre um substrato, sendo a sua espessura muito menor que a da peça onde é depositada, geralmente variando de alguns nanômetros até alguns micrômetros dependendo da aplicação [15,16].

Atualmente é possível obter uma superfície extremamente dura por várias técnicas de deposição de filmes finos, como a deposição química de vapor (CVD – *chemical vapour deposition*) e física de vapor (PVD – *physical vapour deposition*). Esses filmes finos alteram as propriedades da superfície de materiais quando depositados sobre as mesmas. Dessa forma, com uma pequena quantidade de material é possível depositar um filme e alterar as propriedades superficiais do material de acordo com a necessidade [15].

##### 2.1.1. Deposição física de vapor (PVD)

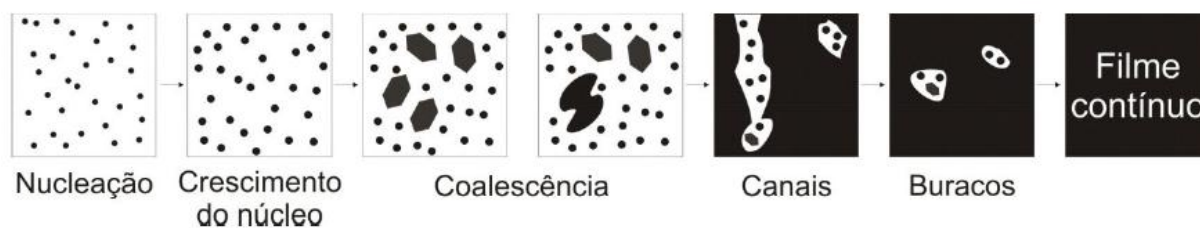
Vários processos podem ser utilizados na deposição de filmes finos, dentre os que cabe destacar a pulverização catódica, a deposição química a partir da fase vapor e a deposição por

descarga luminescente [17,18,19,28]. Alterações nas condições de deposição preveem filmes com diferentes propriedades [20,21].

A deposição física de vapor é um método vantajoso para a produção de filmes finos de nitreto de silício, o qual utiliza o processo de pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*) a partir de uma fonte de rádio frequência (RF). Este método é muito aceitado na indústria por trabalhar em baixas temperaturas, ocasionar um mínimo teor de impurezas (ecologicamente limpo), além de utilizar gases inertes (argônio e nitrogênio) durante seu processamento [12].

As técnicas de PVD permitem a obtenção de filmes finos com controle de estrutura atômica através da monitoração das condições de processo [22]. A utilização do vácuo é fundamental para este tipo de processo, pois é necessário que o átomo percorra a distância entre a fonte e a amostra sem colidir com os átomos, íons e moléculas existentes dentro da câmara. Esta distância percorrida entre as colisões sucessivas é chamada de livre caminho médio, sendo um importante parâmetro a ser considerado neste processo, pois quanto maior este caminho, maior a probabilidade dos átomos ejetados alcançarem o substrato [16]. Já a geração do plasma é utilizada para sublimar o material e gerar uma reação química, que possibilite a deposição de um determinado composto.

O processo de PVD consiste na remoção de átomos ou moléculas de uma fonte sólida, com ou sem reação química, que são transportados até o substrato. Dando origem à formação do filme fino devido à nucleação e coalescência, como representado na Figura 2.



**Figura 2: Ilustração esquemática mostrando os passos durante a nucleação e os primeiros estágios do crescimento do filme [23].**

Este processo de formação de filme fino é iniciado por pequenos aglomerados (*clusters*) que são nucleados na superfície do substrato. Estes *clusters* crescem em ilhas que coalescem para a formação de um filme contínuo. Os canais e buracos são provenientes do crescimento das ilhas formadas. Normalmente os filmes são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas [24].

### 2.1.2. Magnetron Sputtering

Dentre as técnicas de PVD, destaca-se o processo de *sputtering* onde a aplicação de um potencial elétrico no alvo causa a formação do plasma (íons positivos) e o consequente bombardeio do alvo e arrancamento de seus átomos. Se o plasma que produz a pulverização contém espécies reativas ( $N_2$ ,  $O_2$ ), podem ocorrer reações químicas formando diferentes compostos, como por exemplo,  $TiN$ ,  $TiO_2$ ,  $Si_3N_4$  e outros. O método de *magnetron sputtering* consiste em empregar um campo magnético próximo a região do alvo com a finalidade de aprisionar elétrons secundários gerados na câmara, as linhas de campo magnético que se fecham em frente ao alvo, aumentam a ionização do gás nesta região. Desta forma há um aumento na taxa de bombardeamento do alvo, gerando um número maior de átomos ejetados. Na Figura 3 tem-se uma imagem ilustrativa do interior da câmara onde ocorre o processo de *magnetron sputtering*, em que é possível observar a localização do substrato, as linhas de campo magnético

sobre o alvo (linhas vermelhas) e o plasma formado a partir dos gases nitrogênio e argônio representado pela região em azul [15].

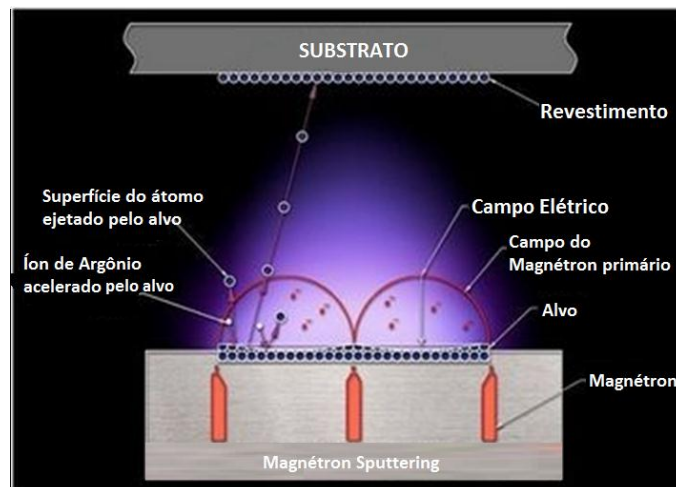


Figura 3: Processo de *magnetron sputtering* [25].

A Figura 4 mostra o esquema típico de um equipamento de *magnetron sputtering* utilizado, indicando os principais componentes necessários para deposição dos filmes finos.

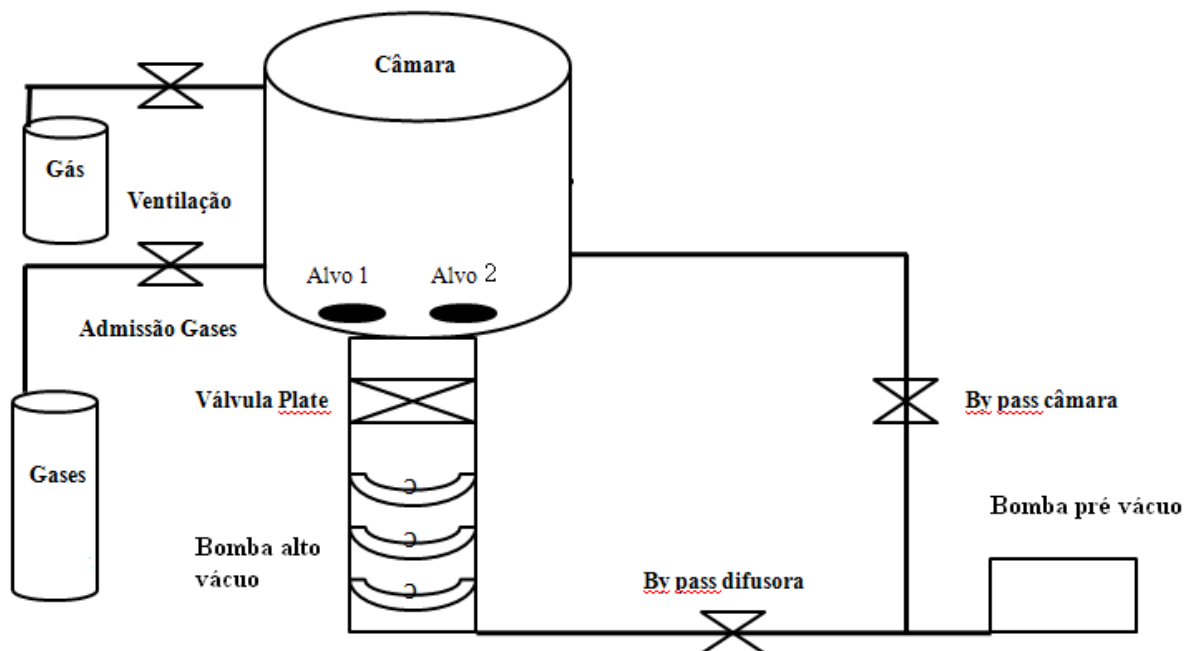


Figura 4: Esquema de um equipamento de magnetron sputtering com os principais componentes [16].

A bomba de pré-vácuo e a bomba de alto vácuo fazem parte do sistema de bombeamento, que permite a eliminação de impurezas e de moléculas de água dentro da câmara de vácuo, melhorando a qualidade dos filmes depositados.

### **2.1.3. Nitreto de Silício**

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é uma cerâmica avançada caracterizada por alta resistência, tenacidade e dureza e excelente estabilidade química e térmica. Foi descoberta em meados do século XIX e essencialmente desenvolvida a partir de pesquisas na década de 1980 para turbinas a gás, peças de motores de carro, rolamentos e ferramentas para trabalhar com corte de metais [26]. Previa-se que um motor de nitreto de silício seria leve e capaz de operar em temperaturas superiores a motores tradicionais, resultando em uma maior eficiência, no entanto, esta meta não foi realizada, devido principalmente ao custo em relação aos materiais metálicos convencionais e a dificuldade de fabricar as peças de forma confiável, inerentes à natureza frágil da cerâmica. No entanto, este trabalho levou ao desenvolvimento de um grande número de outras aplicações industriais para materiais a base de nitreto de silício [26].

O nitreto de silício tem sido investigado devido as suas propriedades físicas e mecânicas altamente promissoras para diversas aplicações em altas temperaturas. Por ser um material que possui alta temperatura de decomposição ( $\sim 1900^\circ\text{C}$ ), ser resistente a oxidação, apresentar um baixo coeficiente de atrito [27], ser isolante térmico, além de possuir resistência a ambientes corrosivos [28], torna-se um excelente candidato para aplicações em ferramentas de corte, de perfuração e de conformação. O alto desempenho tecnológico de revestimentos nessas condições extremas é capaz de aumentar a produtividade em um vasto número de áreas tecnológicas, com consequente queda nos custos de produção. Existem três estruturas cristalográficas para nitreto de silício designadas como fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  que podem ser observadas na Figura 5, sendo as fases  $\alpha$  e  $\beta$  as mais fáceis de serem formadas e podem ser produzidas sob condições normais de pressão.

A fase  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é formada numa faixa de temperatura entre  $1500^\circ\text{C}$  e  $1800^\circ\text{C}$ , sendo energeticamente mais estável que a fase  $\alpha$ , que é formada a temperaturas inferiores a  $1500^\circ\text{C}$ . Por isso, a transição  $\alpha \rightarrow \beta$  é irreversível. [29] A fase  $\gamma$ , só pode ser sintetizada sob altas pressões e temperatura tendo uma dureza de 35 GPa [30, 31].

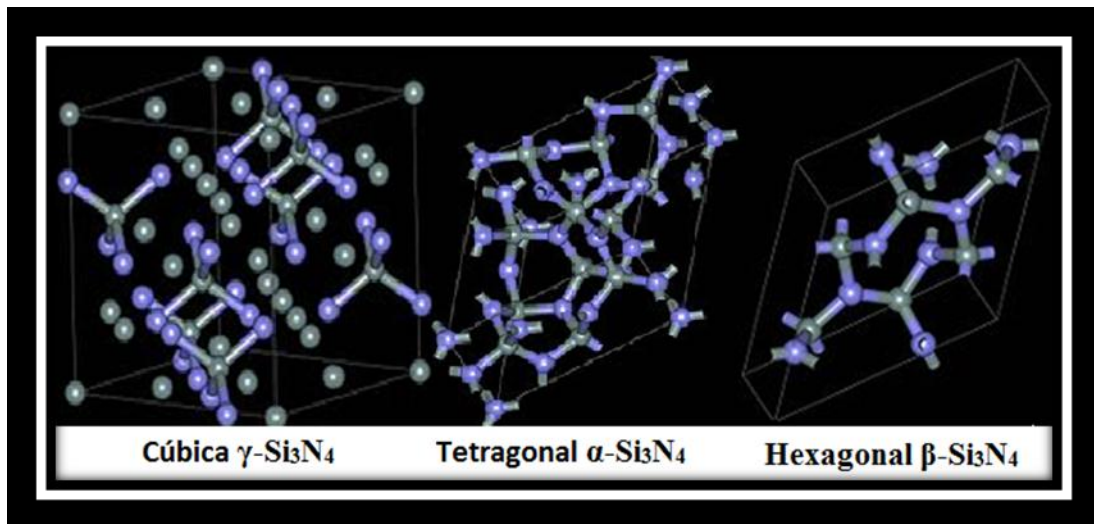


Figura 5: Estruturas cristalográficas para  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (os círculos azuis representam o nitrogênio e os círculos cinzas representam o silício) [32].

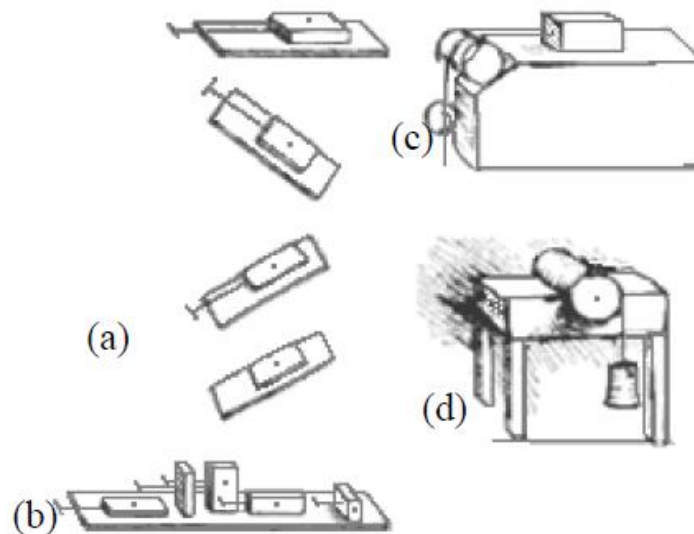
O nitreto de silício nas fases cúbica  $\gamma$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , hexagonal  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  e tetragonal  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  hexagonal apresenta uma dureza que varia de 16,5 a 20 GPa enquanto amorfo, dependendo da temperatura de deposição, e 20 a 35GPa enquanto cristalino.

## 2.2. Fundamentos de Tribologia

A tribologia, do grego *tribos* (roçar; esfregar) e *logos* (estudo), é definida como a ciência e tecnologia de superfícies que interagem entre si em movimento relativo e abrange o estudo de atrito, desgaste e lubrificação. O atrito resultante desta interação promove o desgaste das superfícies com o passar do tempo. Em alguns casos, a utilização de lubrificantes reduz o atrito e, conseqüentemente, proporcionam uma maior durabilidade das superfícies devido à redução do desgaste [33].



O estudo da tribologia data um longo histórico e tem Leonardo da Vinci como um dos precursores da investigação de um dos seus princípios fundamentais – o atrito. A Figura 6 ilustra os estudos de Leonardo sobre a força de atrito entre superfícies horizontais e inclinadas bem como o seu interesse pelos estudos da influencia da área de contato aparente na resistência ao atrito [34].



**Figura 6: Estudos de Leonardo da Vinci: (a) força de atrito entre superfícies horizontais e planos inclinados; (b) influência da área de contato aparente sob a força de atrito; (c) força de atrito em um plano horizontal por meio de roldana; (d) torque de atrito em uma seção semicircular [34].**

Embora Leonardo da Vinci tenha sido o primeiro a descrever o atrito, apenas 200 anos depois, em 1699, Amontons redescobriu e publicou as Leis de Atrito de Deslizamento, as quais afirmam que:

- A força de atrito é proporcional à carga normal;
- A força de atrito é independente da área de contato aparente.

Em 1785 Coulomb propôs a terceira Lei afirmando que a força de atrito é independente da velocidade de deslizamento [33,35].

### 2.2.1. Teorias Clássicas de Atrito

Segundo Amontons e Coulomb a maior contribuição da força de atrito surge das interações mecânicas entre as deformações rígidas ou elásticas das asperezas. A Figura 7 representa um modelo de atrito, geralmente denominado de *modelo de Coulomb*. Neste modelo, a ação das asperezas em forma de dentes de serra promove a separação das superfícies quando elas deslizam da posição A para a posição B, nesta fase do movimento o trabalho feito pela força de atrito contra a carga normal é  $\mu$ , ou seja,  $\text{tg}\theta$ . Na próxima fase do movimento, da posição B para a posição C, percebe-se que o modelo falha, uma vez que a carga normal realiza trabalho no sistema e toda energia potencial armazenada na primeira fase é recuperada. Portanto, não ocorre dissipação de energia no ciclo completo [33].

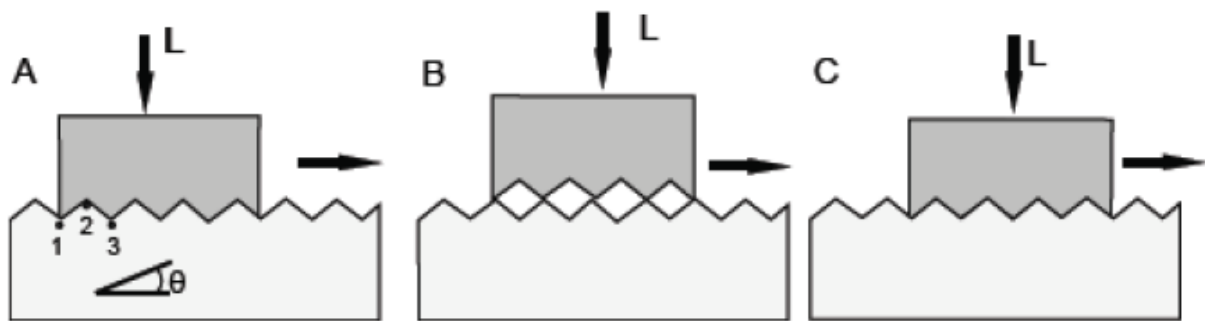


Figura 7: Diagrama esquemático ilustrando o modelo de Coulomb para o atrito [33].

No modelo de atrito de deslizamento desenvolvido por Bowden e Tabor assume-se que a força de atrito é composta por duas componentes: uma *força de adesão* e uma *força de deformação* necessária para promover o sulcamento das asperezas de uma superfície dura em uma superfície macia [33].

Em escala microscópica todas as superfícies são rugosas, logo a proximidade das asperezas de duas superfícies promove interações físicas ou químicas resultando em contato adesivo (junção das asperezas). Quando estas duas superfícies apresentam movimento relativo, a

formação e a ruptura das junções são governadas por uma força lateral denominada de força de atrito devida à adesão [36,37].

### **2.2.2. Modelos de Atrito a Nível Nanoscópico**

Recentemente, vários conceitos e modelos físico-químicos têm sido usados para explicar as relações entre o atrito e a natureza ou produtos de reações triboquímicas [13,38,39]. O modelo da energia vibracional de Cannara e colaboradores [13] e o modelo do potencial iônico de Erdemir [38] serão abordados nos parágrafos abaixo.

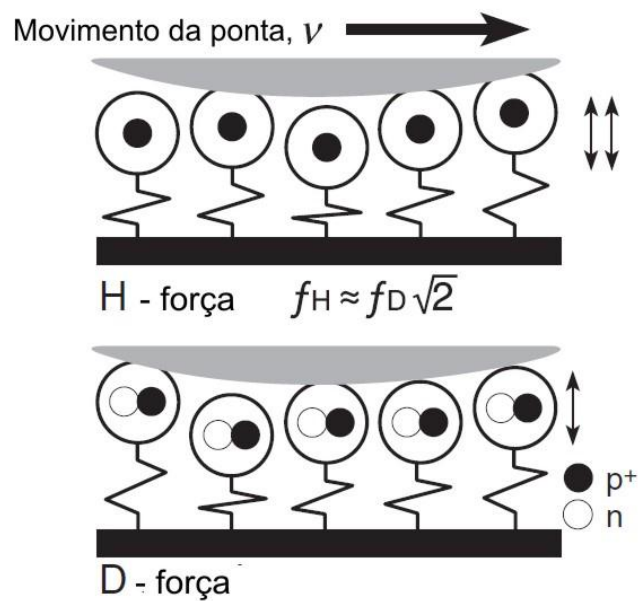
Ao aplicar uma força sobre a amostra, capaz de movimentar os átomos das duas superfícies, os quais se movimentam bruscamente de uma posição de equilíbrio a outra. Tais movimentos provocam que estes átomos vibrem mais ou menos supondo que as energias cinéticas das vibrações, transferem-se ao interior da superfície.

À medida que as superfícies se aproximam, forças atrativas passam a atuar entre elas, tipicamente, as forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação entre as superfícies até que a separação entre elas sejam da ordem inter-atômica ( $d = 0,5 \text{ nm}$ ). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valências das superfícies passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva [13].

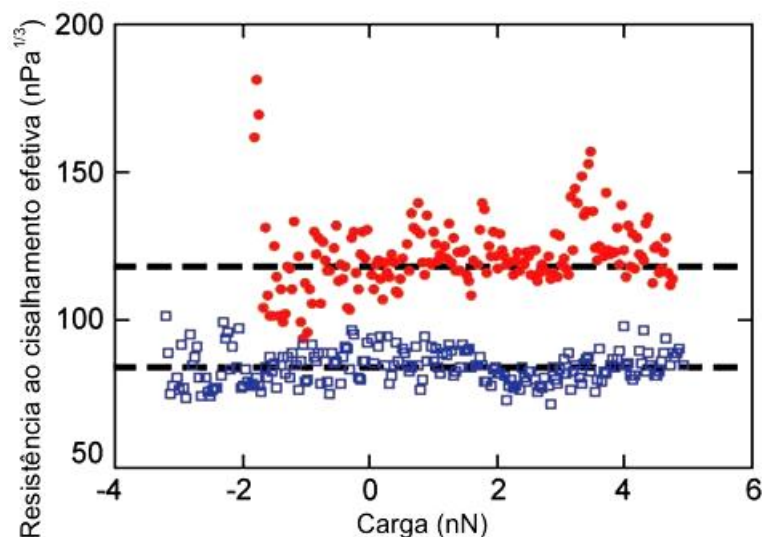
#### ***Modelo de atrito em escala nanométrica de energia vibracional (de Cannara e colaboradores)***

Além das propriedades químicas, o atrito pode ser afetado pela energia vibracional das superfícies. Neste sentido, Cannara e colaboradores observaram que o deutério absorvido quimicamente em superfícies de diamante ou de silício produz coeficientes de atrito, em nanoescala, menores do que o hidrogênio absorvido quimicamente sobre as mesmas superfícies [13]. Isto foi atribuído à menor frequência natural da ligação carbono(silício)-deutério, em

comparação com a ligação carbono(silício)-hidrogênio, o que implica em uma redução na taxa em que a energia cinética da ponta é dissipada. A Figura 8 apresenta o desenho da interação de duas superfícies com isótopos diferentes de hidrogênio e deutério, e Figura 9, as medições da resistência ao cisalhamento efetiva (associada à força de atrito) para os pares de superfícies de Si(111)-H e Si(111)-D. Uma menor tensão de cisalhamento resulta em uma redução da taxa de dissipação da energia cinética e, conseqüentemente, na redução do coeficiente de atrito [13].



**Figura 8:** Esquema da interação entre duas superfícies onde o fator determinante é a vibração dos átomos absorvidos em uma das superfícies [13].



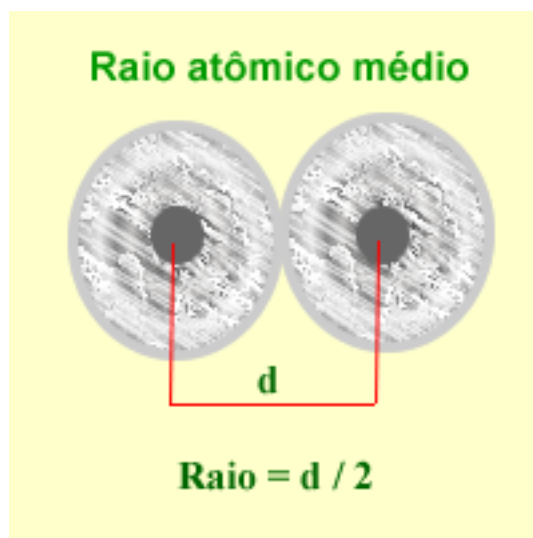
**Figura 9: Resistência ao cisalhamento efetiva para uma superfície de Si (111) com hidrogênio (símbolo vermelho fechado) e deutério (símbolo azul aberto) absorvidos [13].**

#### *Modelo químico de atrito em escala nanométrica (de Erdemir)*

O modelo químico proposto por Erdemir permite classificar, selecionar e explicar o comportamento dos óxidos lubrificantes que atuam na redução do atrito e do desgaste a elevadas temperaturas [38,39]. O modelo cristalino químico (*crystal-chemical model*) correlaciona o potencial iônico (razão carga do cátion/raio do cátion) e o coeficiente de atrito de vários óxidos.

Aqui cabe uma abordagem acerca de algumas características dos elementos químicos. O raio atômico é a distância entre o centro do átomo e a sua camada de valência, que é o nível de energia que contém os elétrons mais afastados do núcleo do átomo. O raio geralmente aumenta com o período e decresce com o aumento do número do grupo. Na tabela periódica, quanto maior for o período do elemento químico maior será a distância do último elétron até o núcleo. Desta forma este elétron encontra-se mais "solto", aumentando o tamanho do raio [40]. Apesar de parecer estranho o tamanho do raio diminuir com o aumento do número atômico, pelo fato que os elétrons vão sendo alocados nos mesmos subníveis em que já se encontram os elétrons

presentes. Com o aumento da carga do núcleo a atração sobre os elétrons tende a ser maior. Deste modo, calcula-se o seu raio atômico médio conforme indicado na Figura 10.



**Figura 10: Representação esquemática da medida do raio atômico médio [41].**

Devido a dificuldade em obter-se o raio de átomos isolados determina-se, por meio difração de raios X, a distância entre os núcleos de dois átomos ligados do mesmo elemento no estado sólido. O raio atômico será a metade desta distância [42].

A energia ou potencial de ionização é a energia mínima requerida para arrancar um elétron de um átomo. Nas colunas da tabela periodica, o potencial cresce de cima para baixo, na medida em que as camadas eletrônicas aumentam, sendo o elétron menos atraído pelo núcleo. No período, cresce da esquerda para a direita, acompanhando o crescimento do número atômico ( $Z$ ), o que faz a camada de valência ficar mais próxima do núcleo [40].

A relação do potencial iônico com o coeficiente de atrito pode ser explicado através da Figura 11, que apresenta um esquema ilustrativo do conceito de potencial iônico. Onde temos dois óxidos com mesmo número atômico ( $Z$ ) e diferem-se apenas do raio atômico, fato adquirido pela diferença de tamanho dos cátions. Portanto, para raios pequenos, obtém-se um potencial iônico elevado. Os óxidos com potencial iônico elevado (cátions com carga elevada e/ou menor

raio) apresentam baixo coeficiente de atrito, pois são mais moles e têm menor resistência ao cisalhamento. Isto se deve a que os cátions menores são impedidos pelos ânions que os rodeiam (vide óxido  $A_xO_y$  na Figura 11) de reagir com outros cátions, evitando, assim, a formação de ligações iônicas ou covalentes fortes e a formação de compostos mais duros com maior resistência ao cisalhamento a elevadas temperaturas [38].

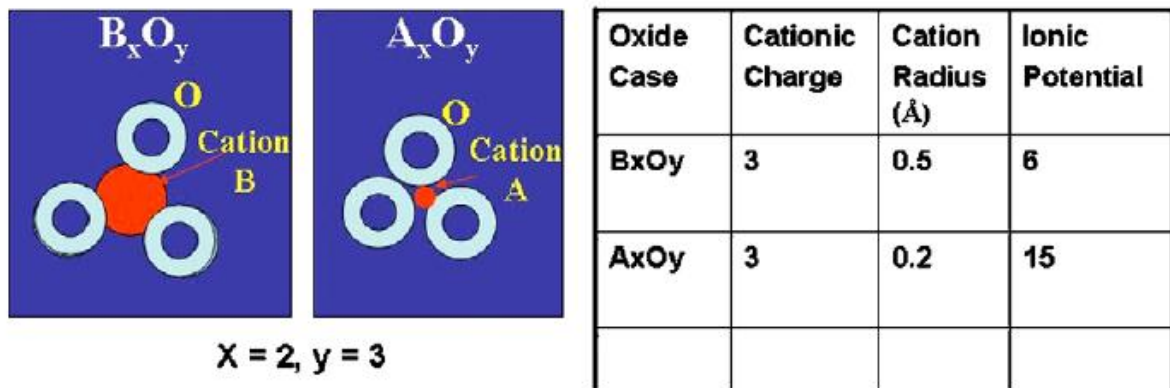


Figura 11: Esquema ilustrativo do modelo cristalino químico baseado no potencial iônico [38].

A Figura 12 apresenta uma correlação linear entre potencial iônico e coeficiente de atrito de vários óxidos, em que se observa que, quanto maior o potencial iônico, menor o coeficiente de atrito [38].

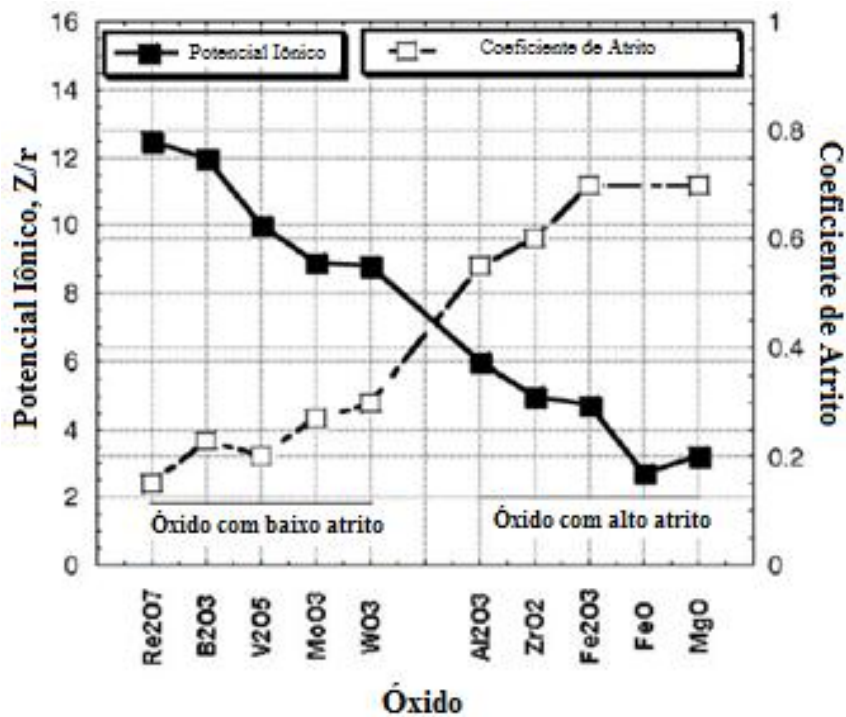


Figura 12: Correlação entre potencial iônico e coeficiente de atrito de vários óxidos [38].

## 2.1. Topografia de Superfícies

A topografia é o termo utilizado para a descrição das dimensões de uma superfície e é composta por três elementos: forma, ondulação e rugosidade. Estes componentes apresentam características diferentes no que se refere à frequência em que cada um ocorre ou são detectados numa determinada superfície. A forma, também chamado de erro de forma, é uma medida do desvio da forma de uma superfície de sua forma ideal (por exemplo, forma plana, cilíndrica ou esférica). Em termos de frequência, é o maior evento observado ou o de menor frequência. A rugosidade representa a menor escala (micro ou nanoescala) das irregularidades de uma superfície, aparecendo como eventos de maior frequência ou de menor comprimento de onda. Já a ondulação é uma escala intermediária entre o erro de forma e a rugosidade [33,36].

Todos os processos de fabricação produzem características topográficas distintas nos componentes mecânicos e induzem em erros que são traduzidos na forma de desvio dimensional e geométrica. Isto significa dizer que nenhum processo de fabricação existente até o presente



momento permite produzir superfícies perfeitas. Por exemplo, superfícies de peças, mesmo que visualmente planas e lisas, quando observadas em microscópio apresentam regiões com maior ou menor grau de planicidade e de rugosidade.

Os três componentes topográficos são quantificados em unidades de comprimento e representam amplitudes e espaçamentos entre as características topográficas. De modo geral, vários parâmetros são utilizados para descrever a topografia de uma peça. No caso do componente rugosidade, os parâmetros que permitem a sua quantificação são subdivididos em parâmetros de amplitude, de espaçamento e híbridos. Os parâmetros de amplitude permitem quantificar as características de altura e são os mais importantes para a caracterização da topografia. Os parâmetros de espaçamento permitem medir as variações horizontais da rugosidade. Os parâmetros híbridos são uma combinação dos parâmetros de amplitude e de espaçamento.

Dada a sua importância, a seguir, são descritos de forma sucinta alguns dos parâmetros que permitem caracterizar a altura (parâmetros de amplitude) da rugosidade de uma superfície [43].

- Rugosidade Média ( $R_a$ ): é o parâmetro mais usado na engenharia para o controle de qualidade de produtos e é definido como a média aritmética dos valores absolutos das alturas das asperezas ( $y_i$ ) medidas a partir da linha média ao longo do comprimento de medição ( $l$ ). Na Figura 13, apresenta-se um esquema deste parâmetro. A sua representação matematicamente é indicada na Equação 1.

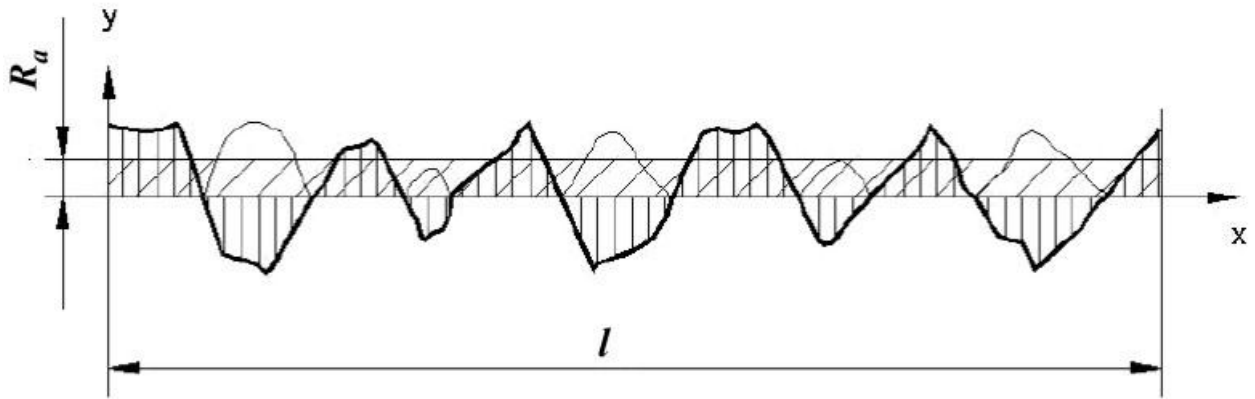
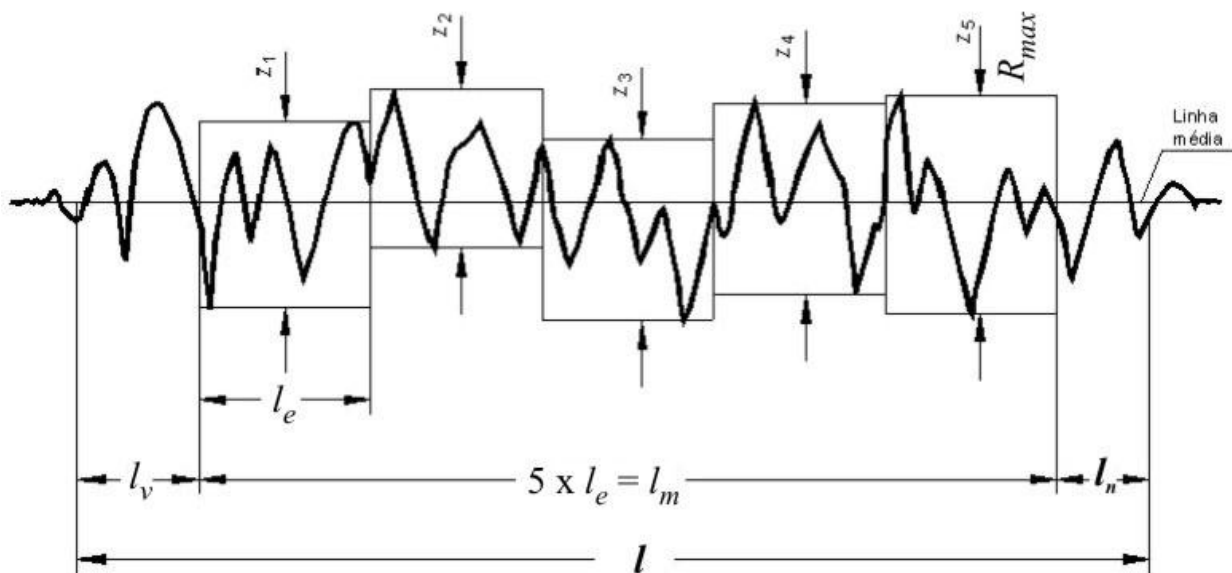


Figura 13: Definição da rugosidade média, Ra [43]

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx \quad (\text{Eq. 1}).$$

- Rugosidade máxima ( $R_y$ ): é definida como sendo a maior das distâncias  $Z_i$  (Figura 14) entre duas linhas paralelas à linha média, as quais tocam os pontos máximos e mínimos dentro do trecho selecionado de medição ( $l_e$ ) e que tangenciam o perfil de rugosidade no ponto mais elevado e mais baixo.
- Rugosidade média  $R_z$  ou média das rugosidades  $R_{z_i}$ : é definida como sendo a média aritmética das rugosidades parciais  $Z_i$  em cinco trechos de medição sucessivos (Figura 14).

$$R_z = \frac{1}{5} \sum_{i=1,5} Z_i \quad (\text{Eq. 2})$$



**Figura 14: Definição das rugosidades parciais ( $Z_i$ ) e de  $R_z$  [43].**

Onde:

$l$  = Comprimento total de medição;

$l_v$  = Comprimento inicial (não avaliado);

$l_e$  = Comprimento de amostragem (ou parcial) de medição;

$l_m$  = comprimento útil medido;

$l_n$  = comprimento final (não avaliado);

- Rugosidade total ( $R_t$ ): é definida como sendo a distância entre o pico mais elevado e o vale mais profundo do perfil de rugosidade, também conhecida como rugosidade pico/vale, ilustrado na Figura 15.
- Rugosidade ( $R_p$ ) que é definida como o afastamento médio de perfil real, sendo igual ao afastamento do perfil médio do perfil de referência, e é calculado com base na equação a seguir:

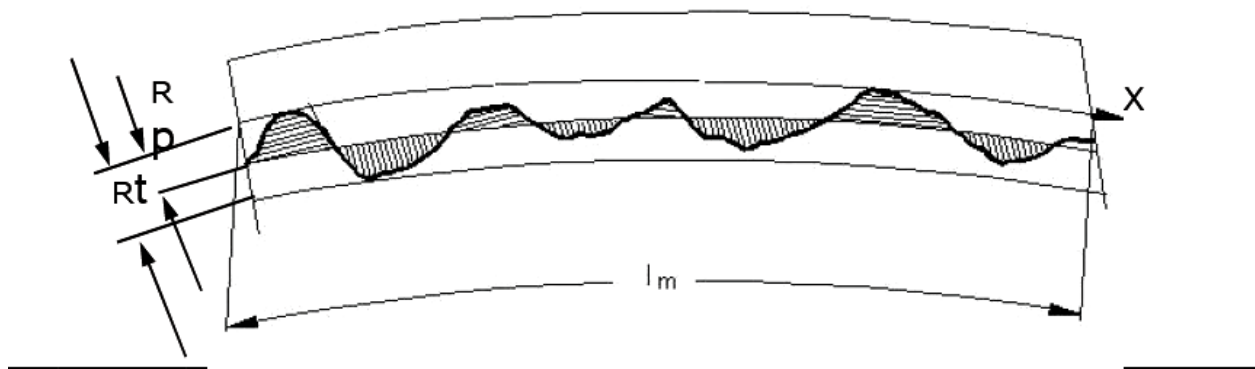


Figura 15: Perfil da rugosidade em que se indicam os parâmetros  $R_t$  e  $R_p$  [43].

## 2.2. Tratamento Termo-Oxidativo

O tratamento termo-oxidativo consiste basicamente na exposição do substrato a uma atmosfera de gás oxidante a uma dada pressão, temperatura e tempo. Esses processos são realizados em fornos, que operam em atmosfera estática controlada. O forno, conforme mostrado na Figura 16, é constituído de um tubo de quartzo conectado a um sistema de bombeamento que produz uma pressão de base da ordem de  $10^7$  mbar. Para chegar a essa pressão de base, além de uma bomba turbo molecular conectada em série com uma bomba de diafragma, usa-se uma armadilha criogênica (resfriada por nitrogênio líquido =  $LN_2$ ) em contato com a atmosfera do interior do tubo de quartzo, responsável por remover principalmente vapor d'água.

Basicamente, o procedimento de tratamento termo-oxidativo consiste de quatro etapas: bombeamento, aquecimento do forno, admissão de gás de oxigênio e tratamento das amostras. Imediatamente após a etapa final de limpeza, as amostras são introduzidas no interior do tubo de quartzo até a sua extremidade fechada e inicia-se o bombeamento. Quando a pressão de base é atingida, fecha-se a válvula entre o sistema de bombeamento e o tubo de quartzo e pressuriza-se o tubo com o gás de interesse. Posteriormente, inicia-se o aquecimento do forno até a temperatura de interesse. A seguir, o elemento aquecedor do forno, é deslocado sobre trilhos de

modo a colocar as amostras na zona de aquecimento. Como a válvula entre o sistema de bombeamento e o tubo permanece fechada durante o tratamento termo-oxidativo, o forno é dito de atmosfera estática controlada. Após o término do tratamento, o elemento aquecedor é deslocado para longe da amostra, sendo possível o resfriamento e remoção das amostras do forno. Após o tratamento termo-oxidativo, é possível também, em casos de interesse, recuperar o gás usado.

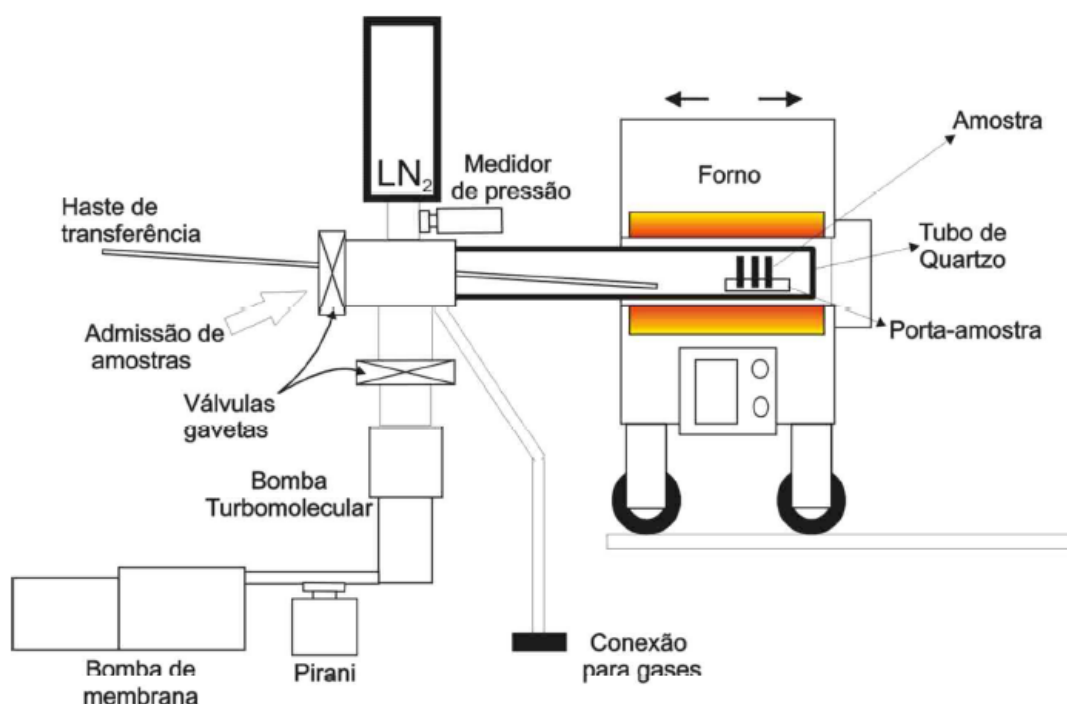


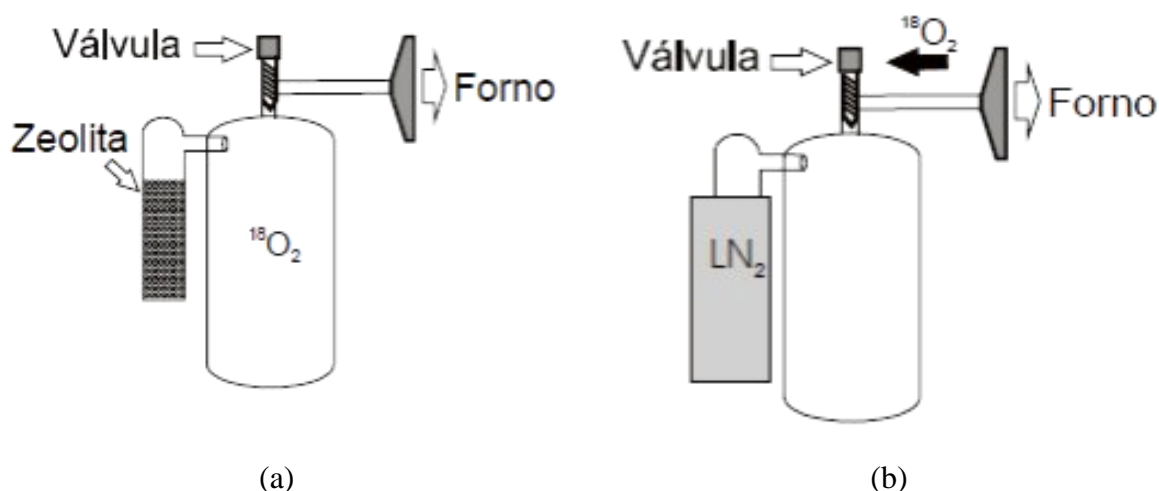
Figura 16: Esquema do forno de atmosfera estática.

### 2.3. Uso de Gases Enriquecidos Isotopicamente

O gás de  $O_2$  enriquecido a 97% no isótopo  $^{18}O$  (chamado de  $^{18}O_2$ ) pode ser utilizado na realização do tratamento termo-oxidativo. O principal motivo para fazer uso desse gás é a capacidade de se distinguir átomos de oxigênio incorporados durante o tratamento termo-oxidativo daqueles que já estavam presentes nas amostras ou que foram incorporados via contaminação durante exposição ao ar atmosférico. Isso é possível dado o fato que a abundância

isotópica natural desses isótopos raros é muito baixa ( $^{18}\text{O}$ : 0,2%), comparada com isótopos já presentes na amostra ou incorporados do ar ( $^{16}\text{O}$ : 99,8%). Sendo assim, praticamente todo o  $^{18}\text{O}$  detectado seria oriundo da incorporação via tratamento termo-oxidativo. Essa metodologia é chamada de traçagem isotópica. Como os átomos de isótopos raros podem ser detectados separadamente dos outros átomos do mesmo elemento por algumas técnicas, esse método é uma importante ferramenta na compreensão de reações químicas e interações dos átomos de interesse com o sistema investigado.

Como o preço desses gases enriquecidos isotopicamente é elevado tenta-se recuperar esses gases para serem utilizados em mais de um tratamento termo-oxidativo. A Figura 17 mostra o esquema da garrafa utilizada nos tratamentos envolvendo  $^{18}\text{O}_2$  e o esquema utilizado em sua recuperação.



**Figura 17:** (a) esquema da garrafa contendo  $^{18}\text{O}_2$ . (b) esquema da recuperação de  $^{18}\text{O}_2$ .

Após o forno atingir a pressão de base desejada, o sistema de bombeamento é isolado do tubo de quartzo e a válvula da garrafa contendo  $^{18}\text{O}_2$  é aberta pressurizando o forno com  $^{18}\text{O}_2$  até a pressão desejada. Assim que o tratamento termina, a zeólita<sup>15</sup> da garrafa de  $^{18}\text{O}_2$  é imersa em um recipiente contendo nitrogênio líquido ( $\text{LN}_2$ ,  $T = 77\text{ K}$ ) conforme Figura 17(b). Com isso, as

moléculas de oxigênio ficam adsorvidas principalmente na zeólita, devido à sua enorme área superficial.

## CAPÍTULO III

---

### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste trabalho, os filmes de nitreto de silício obtidos por método PVD de *magnetron sputtering* reativo e posteriormente termo-oxidados com  $^{18}\text{O}_2$  foram caracterizados por medidas de nanoindentação, escalometria linear, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e perfilometria por reação nuclear ressonante (NRP). Estas técnicas são, descritas nesta seção do trabalho.

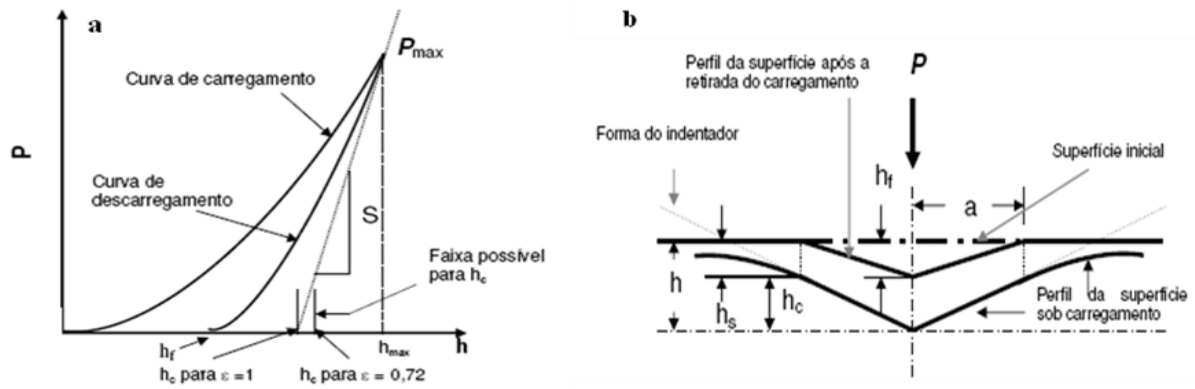
#### 3.1. Nanoindentação

A aplicação de filmes depende das suas propriedades mecânicas, como dureza e módulo de elasticidade. Estas propriedades dependem da estrutura atômica [44] pela qual as alterações na cristalinidade, textura e composição química induzem variações na dureza e/ou no módulo de elasticidade [45]. A técnica de nanoindentação é comumente utilizada para determinar a dureza e o módulo de elasticidade de filmes finos, na escala nanométrica com profundidades de penetração de alguns décimos de micrometros (10 nm até 1800 nm), permitindo medidas de camadas superfícies sem ou com pouca influência do substrato [46].

O ensaio de nanoindentação consiste em penetrar uma ponta (ou penetrador/indentador) de diamante no material, enquanto a força e a profundidade de penetração são controlados e registrados em função do tempo de ensaio.

As propriedades mecânicas das amostras são obtidas a partir da análise de uma curva (Figura 18a) de carga aplicada (P) *versus* deslocamento (h), utilizando, comumente, o método desenvolvido por Oliver e Pharr [47].





**Figura 18: Representação esquemática: (a) carregamento/descarregamento e (b) seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato [47].**

Na Figura 18 (a,b):

$h_f$  : profundidade de impressão residual (depois da recuperação elástica),

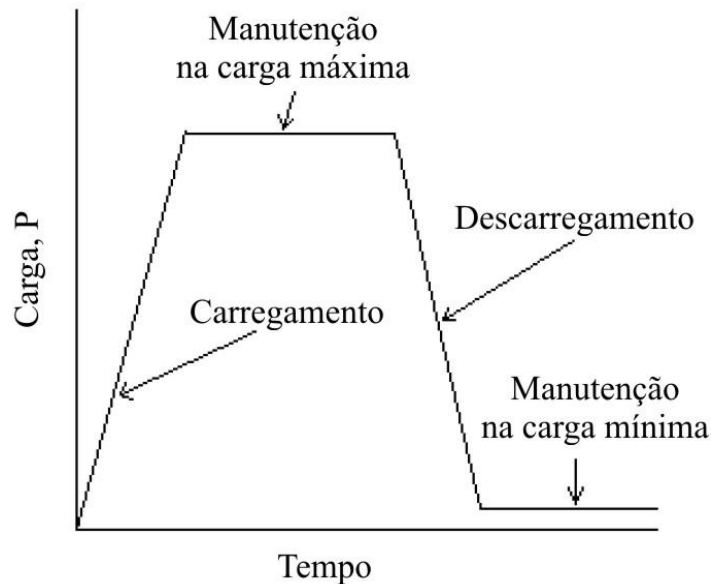
$h_c$  : profundidade de contato (em que o indentador está realmente em contato com o material),

$h_s$  : profundidade de depressão da amostra ao redor do indentador ( $h_s = h - h_c$ ),

$h_{max}$  : profundidade máxima de penetração do indentador,

$h_p$  : profundidade por extrapolação.

Geralmente, o ensaio é executado em quatro etapas, conforme mostrado na Figura 19. Inicialmente, a carga é aplicada (carregamento) com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo  $P_{max}$ . Feito isto, a força é mantida constante por um determinado intervalo de tempo permitindo assim a acomodação do material (fluência ou *creep*). Posteriormente, a carga é retirada (descarregamento) de forma controlada até um valor mínimo para avaliar o efeito da oscilação térmica do equipamento. Em uma última etapa, o indentador removido da amostra.



**Figura 19: Etapas de aplicação e retirada da carga em função do tempo do ensaio de indentação instrumentada.**

Além da dureza ( $H$ ) e do módulo de elasticidade ( $E$ ), podem-se obter, também, perfis de dureza em função da profundidade de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos, penetrando na superfície da amostra com carga baixa e aumentando progressivamente até um valor máximo. O valor da dureza  $H$  é determinado pela seguinte equação:

$$H = \frac{P}{A} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde  $P$  é a carga aplicada e  $A$  é a área de contato projetada medida usando a profundidade de contato  $hc$ , que depende da geometria da ponta. Por exemplo, para uma ponta piramidal perfeita com três faces tipo Berkovich,  $A = 24,5hc^2$  [47].

É observado que o valor da dureza, utilizando-se a definição acima, pode ser diferente do valor obtido mediante uma definição mais convencional (microdureza), na qual a grande diferença está na geometria de contato ponta-amostra. Sendo determinada, quando possível, pela medida direta do tamanho da impressão residual por técnicas de microscopia, onde a área de contato considera-se constante durante todo o ensaio [47].

O módulo de elasticidade é uma medida da capacidade de recuperação da forma original do material durante o descarregamento e está ligado à rigidez do material [48]. Quanto menor a recuperação, menor a rigidez do material e menor o seu módulo de elasticidade,  $E$ . O módulo de elasticidade varia de acordo com a composição, estrutura e natureza das ligações químicas entre os átomos do material. Alterações feitas por tratamentos térmicos, acomodação mecânica e adição de agentes de excitação podem alterar o módulo de elasticidade [47].

Num ensaio de nanoindentação, o módulo de elasticidade é calculado a partir do módulo de elasticidade reduzido ( $E_r$ ) que, por sua vez, depende da rigidez ( $S$ ) e da área de contato ( $A$ ), conforme descrito abaixo [47].

A rigidez  $S$  do contato, para um penetrador ideal, é calculada por meio da Equação 5 e corresponde à derivada da curva carga-deslocamento (Figura 18) no ponto de carga máxima [47].

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{P_{\max}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (\text{Eq. 4})$$

A profundidade de contato, utilizada para a determinação da área de contato é determinada, segundo o modelo de Oliver e Pharr [47], por  $h_c = h_{\max} - \varepsilon \cdot P / S$ .

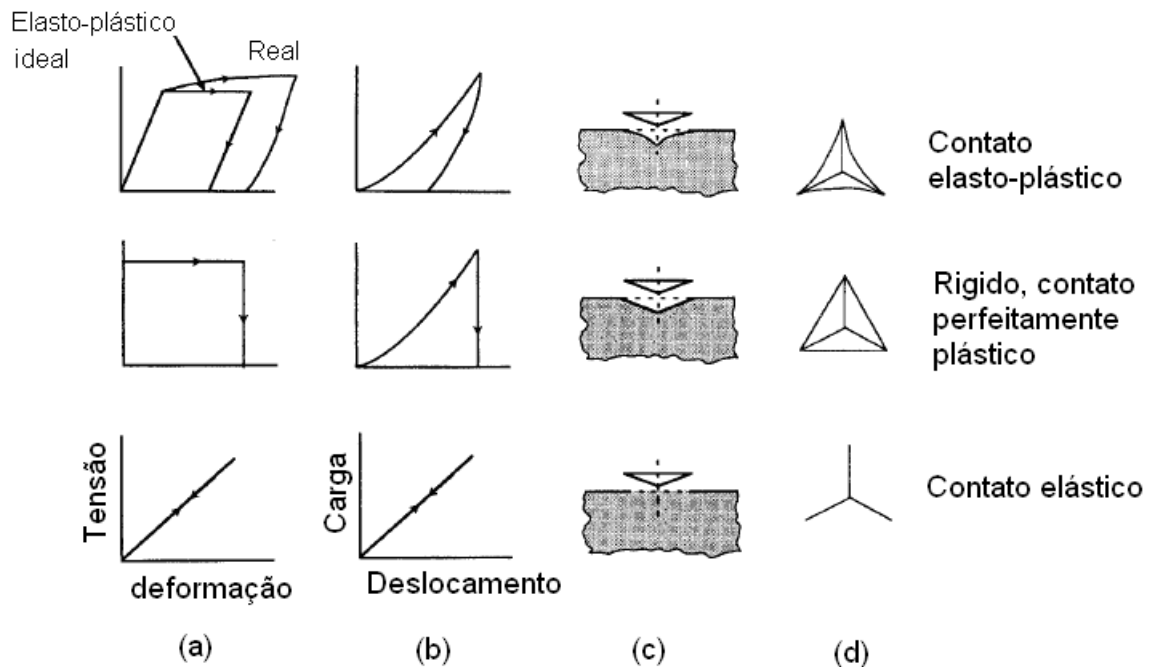
O módulo de elasticidade reduzido leva em consideração o efeito das deformações do penetrador e da amostra durante o contato entre ambos. O módulo de elasticidade reduzido é determinado pela relação [47]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde  $\nu$  é o coeficiente de Poisson da amostra,  $\nu_i$  é o coeficiente de Poisson do indentador e  $E_i$  é o módulo de elasticidade do indentador.

Os resultados da carga como uma função do deslocamento nos materiais são muito similares, relativamente, e contêm, aproximadamente, as mesmas informações que são obtidas utilizando um ensaio de compressão convencional. A grande diferença está na geometria de contato entre o penetrador e a amostra. Nos ensaios convencionais, a área de contato permanece constante durante todo o ensaio. No ensaio de indentação a área se modifica com a penetração [46].

O comportamento mecânico dos materiais se reflete nas características das curvas obtidas no ensaio de tração (curvas tensão-deformação) e das curvas resultantes do ensaio de nanoindentação (curvas carga-profundidade de penetração). Conforme pode ser visto na Figura 20, durante a deformação por tração ou por penetração, os materiais podem apresentar quatro comportamentos tipos de mecânicos: (i) elástico ideal (sem deformação plástica); (ii) rígido-perfeitamente plástico (sem deformação elástica); (iii) elástico-perfeitamente plástico (ideal, sem encruamento) e (iv) elasto-plástico (real, com encruamento) [51,49,50].



**Figura 20: Da esquerda para a direita: (a) curvas tensão-deformação; (b) curvas carga-deslocamento; (c) superfícies deformadas pela indentação após descarregamento e (d) marcas resultantes na superfície para material (ou contato penetrador-amostra) elástico ideal, rígido-perfeitamente plástico, elasto-plástico (ideal e real) [51]**

### 3.2. Nanoesclerometria Linear

O ensaio de nanoesclerometria linear instrumentada consiste no deslizamento de um indentador (penetrador ou ponta, normalmente de diamante), pressionado com uma determinada força normal (constante ou crescente) a superfície da amostra, como indicado na Figura 21. O deslizamento da ponta pode produzir ou não trincamento ou destacamento do material, dependendo dos níveis de força normal aplicados [51]. A força que se opõe ao movimento tangencial da ponta (força de atrito) e a força normal são medidas por meio de seus respectivos sensores. O coeficiente de atrito ( $\mu$ ) é obtido pela divisão da força tangencial ( $F_T$ ), pela força normal ( $F_N$ ) aplicada como mostrado na Equação 3 [33].

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (\text{Eq. 6})$$

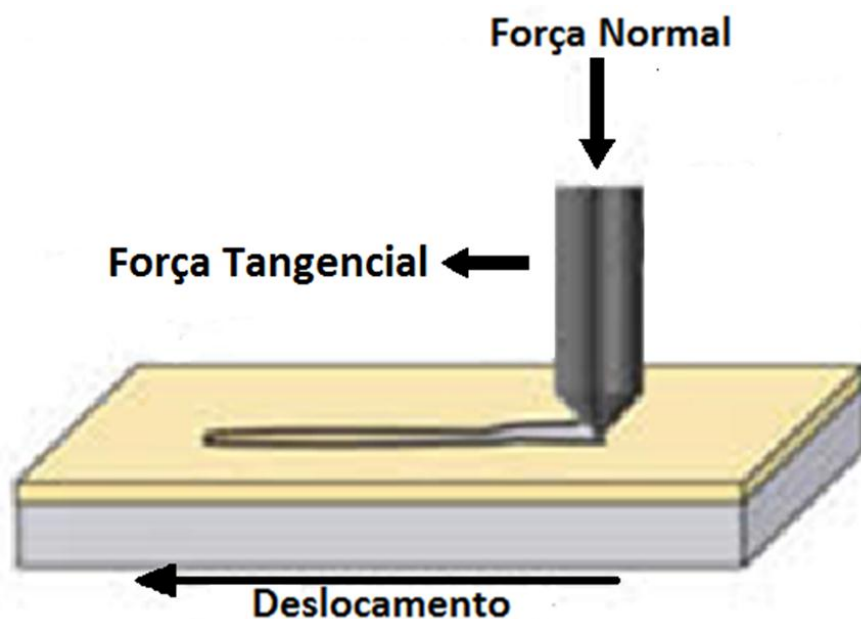


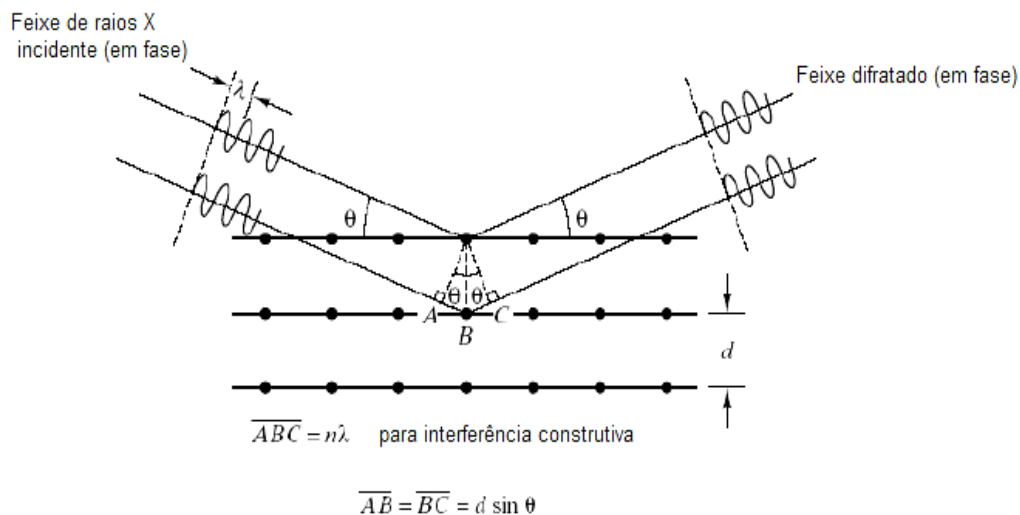
Figura 21: Representação do ensaio de nanoesclerometria instrumentada.

O coeficiente de atrito pode ser considerado constante, desde que sob determinadas condições de deslizamento, as influências para um dado par de materiais e condições de lubrificantes, de preferência sem lubrificação, sejam mantidas inalteradas [33,36].

### 3.3. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X permite estudar e caracterizar a estrutura cristalina dos materiais. Ela nos fornece informações sobre as estruturas, fases, orientação preferencial dos cristais (textura) e outros parâmetros, tais como, tamanho médio de grãos, cristalinidade, tensão e defeitos do cristal [46,52,53,54].

Esta técnica se baseia na incidência de uma radiação que possui um comprimento de onda comparável às separações interatômicas. Isso faz com que os raios X se difratem ao passar através de um cristal, pelas interferências das ondas construtivas que o atravessam. Os planos do cristal que espalham os raios X, pela sua natureza ondulatória, causando interferência construtiva e destrutiva. No espalhamento construtivo, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Trata-se de uma colisão elástica. Nos espalhamento destrutivo, a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase e nem a energia. A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo) [52]. A ocorrência destes máximos e mínimos é regida pela lei de Bragg que pode ser deduzida da seguinte forma como ilustrado na Figura 22, em que se considere que os planos atômicos de um material estão separados por uma distância “ $d$ ” e que sobre estes planos incide um feixe de raios X, de comprimento de onda  $\lambda$ , com um ângulo  $\theta$  em relação à superfície da amostra [46,53].



**Figura 22: Representação geométrica da lei de Bragg [16].**

Parte do feixe incidente é refletido pelo primeiro plano de átomos, enquanto o restante penetra na estrutura e é refletido pelos planos sucessivos. Pela Figura 22 podemos ver que os caminhos óticos percorridos pelos raios X incidentes são diferentes. A diferença deste caminho percorrido é igual a  $2d\sin\theta$  e essa diferença de percurso gera uma diferença de fase entre as ondas refletidas, que determina a condição de interferência construtiva ou destrutiva.

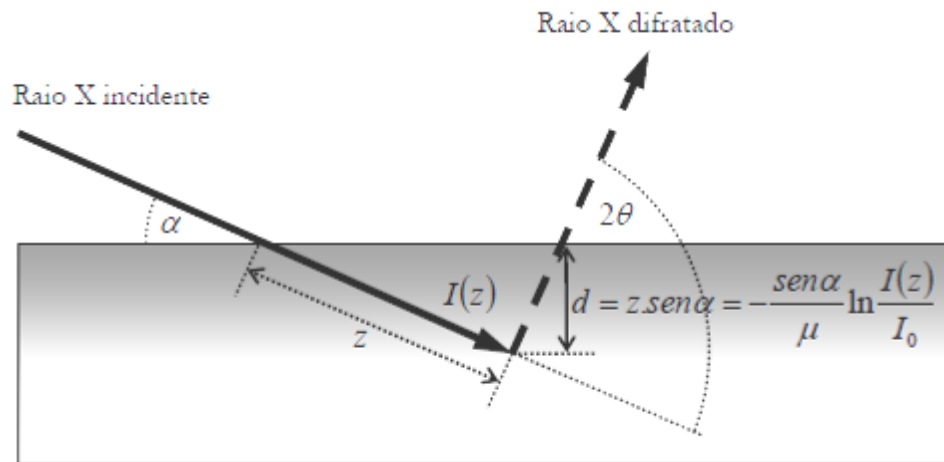
A lei de Bragg é a equação básica da cristalografia que dá o ângulo de reflexão com interferência construtiva quando a diferença de caminho percorrido pela onda é um número inteiro do comprimento de onda da radiação incidente:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Eq. 7})$$

onde  $n$  é o número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de reflexão [52,53].

Com a difração de raios X também é possível analisar camadas superficiais fazendo o uso da incidência rasante. Neste tipo de medida o feixe de raios X atinge a superfície da amostra em ângulos rasos que pode variar de 1 a 10 graus. A difração ocorre numa região mais próxima da

superfície, permitindo obter difratogramas que fornecem informações sobre os compostos da superfície do material. Na Figura 23 é mostrada a difração de raios X com incidência rasante.



**Figura 23: Difração de raios X com incidência rasante [16].**

O ângulo  $\alpha$  entre o feixe de raios X incidente e a superfície da amostra é fixo, enquanto o ângulo de varredura do detector varia em  $2\theta$ . Utilizando-se a Equação 8 possível calcular a profundidade de penetração  $z$ :

$$I(z) = I_0 \exp(-\mu' z) \quad (\text{Eq. 8})$$

A intensidade do feixe de raios X atravessando um sólido decresce exponencialmente com a profundidade  $z$  de penetração, de acordo com a Equação 8. Nesta equação,  $\mu'$  depende da natureza do material e em geral da energia dos raios X. O coeficiente de absorção linear  $\mu'$  para a radiação  $K\alpha$  do cobre é tabelada para a maioria dos elementos da Tabela Periódica [53].

### 3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica.



Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), os elétrons são gerados através de um filamento que está aquecido em alto vácuo. Em seguida, estes elétrons são acelerados e incidem em um ponto da amostra varrendo a superfície da mesma. O feixe interage com a amostra e gera sinais como retroespalhamento dos elétrons, elétrons secundários ou emissão de fótons. Tanto os elétrons retroespalhados quanto os elétrons secundários são usados para modular o brilho, gerando uma imagem da amostra, que é produzida através da variação de intensidade dos elétrons secundários ou retroespalhados emitidos pela amostra [55].

A imagem formada a partir do sinal capturado na varredura de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido, de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Dentre os diferentes sinais emitidos pela amostra, os mais utilizados para a obtenção de imagens são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

**Elétrons secundários (SE):** Os elétrons secundários resultam da interação inelástica do feixe eletrônico com a amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia ( $< 50$  eV), e formarão imagens com alta resolução. Os elétrons secundários, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra tem um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são vulneráveis à absorção pela topografia da superfície [46,55].

**Elétrons retroespalhados (BSE):** Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados de alta energia são resultantes de uma colisão elástica com os núcleos dos átomos constituintes da amostra. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam, além de uma imagem topográfica

(contraste em função do relevo), também, obtém-se uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra).

A varredura está sincronizada com o feixe incidente, este podendo ser guiado em linhas paralelas de modo a varrer a superfície da amostra, possibilitando analisar a microestrutura, morfologia e espessura da mesma.

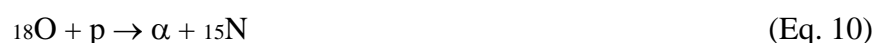
Um microscópio eletrônico de varredura fornece imagens de até 300.000 vezes, possibilitando uma análise mais detalhada que a microscopia ótica dos compostos e das fases formadas no material.

### **3.5. Perfilometria Elementar por Reação Nuclear Ressonante (NRP)**

Podem-se provocar reações nucleares sobre núclídeos estáveis bombardeando uma amostra com um feixe de íons desde que ele seja de um elemento adequado e tenha energia cinética suficiente para penetrar a barreira coulombiana do núcleo. Produtos das reações nucleares detectados normalmente incluem prótons, partículas  $\alpha$ , raios  $\gamma$  e nêutrons. Uma reação nuclear pode ser representada da seguinte forma:

$$A_2(A_1, A_3)A_4 \quad (\text{Eq. 9})$$

onde  $A_1$  é o feixe de íons e  $A_2$  o alvo, resultando nos produtos  $A_3$  e  $A_4$ . Se tomarmos como exemplo a reação nuclear  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  essa representação indica:



significando que uma amostra contendo  $^{18}\text{O}$  foi bombardeada com p, resultando numa partícula  $\alpha$  num núcleo de  $^{15}\text{N}$ .

Análise por reações nucleares ressonantes (NRP) é uma técnica que permite determinar a concentração de elementos leves em função da profundidade, isto é, o perfil de concentração dos elementos. Neste trabalho, as medidas de NRP foram realizadas no acelerador de 500 kV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS e utilizadas para determinar perfis de concentração de  $^{18}\text{O}$  e  $^{15}\text{N}$  nos sistemas investigados. A base dessa técnica está na existência de ressonâncias estreitas, intensas e isoladas na curva de seção de choque (veja Figura 24) de algumas reações nucleares.

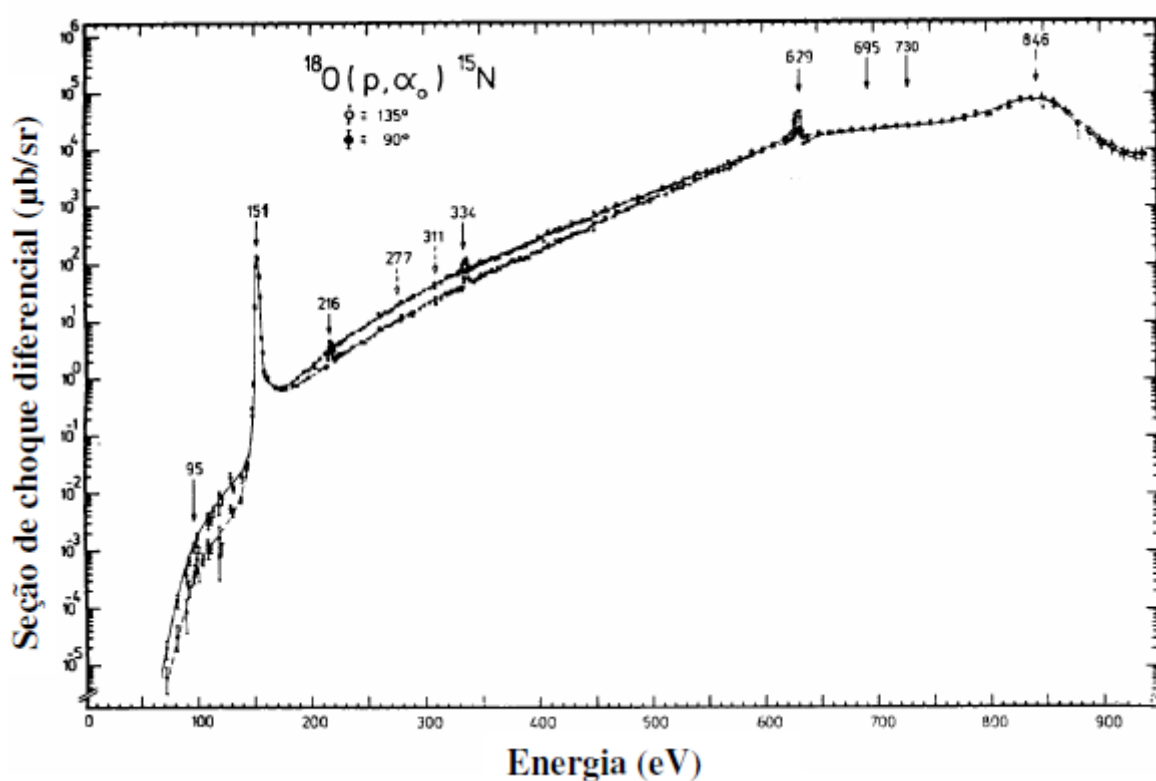


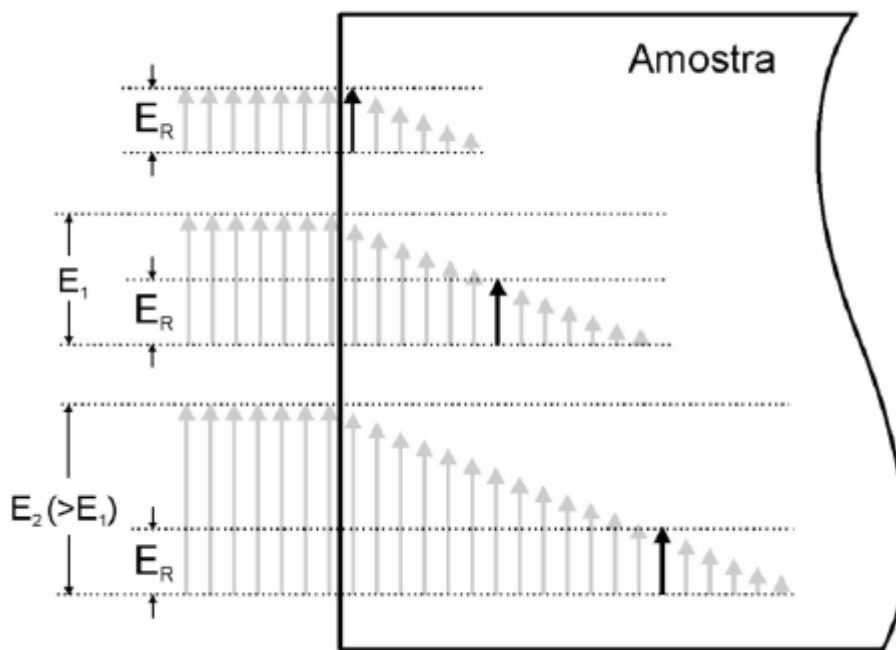
Figura 24: Curvas de seção de choque diferencial da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$ , Adaptado de [16].

Nesse caso, a curva de seção de choque da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  apresenta uma ressonância desse tipo na energia de 151 keV, com uma largura  $\Gamma$  de 100 eV. Embora existam outras ressonâncias, essa é escolhida por ocorrer na energia mais baixa, de modo que o poder de freamento dos íons na matéria, que determinam a resolução em profundidade da medida, é o maior possível. A principal vantagem da NRP frente a técnicas de espalhamento elástico de íons

como RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*), está no fato da NRP ser sensível a um nuclídeo específico, apresentando uma contribuição desprezível dos outros isótopos, resultando numa maior sensibilidade de detecção. Antes de explicar detalhadamente a técnica de NRP devemos chamar atenção para a grande diferença ( $\sim 10^3$ ) no valor de seção de choque da ressonância em 151 keV em relação ao valor de seção de choque para valores adjacentes de energia (ver Figura 24). Vamos considerar agora que temos uma amostra contendo  $^{18}\text{O}$  em toda sua extensão, porém com uma distribuição em profundidade variável. Se incidirmos um feixe de prótons a 151 keV na superfície dessa amostra, esse feixe produzirá reações nucleares com os átomos de  $^{18}\text{O}$  presentes em uma fina camada nessa superfície e o número de seus produtos (partículas  $\alpha$ ), que são proporcionais a concentração de  $^{18}\text{O}$  nessa camada, serão contados e seu valor armazenado. Conforme o feixe penetra na amostra, ele perde energia pelo poder de freamento eletrônico, e sua energia fica abaixo da energia da ressonância. Como a seção de choque abaixo da ressonância é desprezível comparada com o valor na ressonância, praticamente nenhum evento de reação nuclear ocorrerá em camadas mais internas da amostra.

Essa situação está ilustrada no topo da Figura 25. Agora aumentamos a energia do feixe acima da ressonância. Ele não induzirá reações nucleares na superfície, pois a seção de choque acima da ressonância também é desprezível comparada com o valor na ressonância, contudo, o feixe perderá energia ao penetrar na amostra e sua distribuição em energia será alargada pelo efeito de *straggling*. Assim, o feixe atingirá a energia de 151 keV em uma camada mais profunda da amostra. Nessa camada, ocorrerão reações nucleares com os átomos de  $^{18}\text{O}$  ali presentes e seus produtos serão contados e esse valor armazenado (região central da Figura 25). Esse processo de aumentar passo a passo a energia do feixe e contar os produtos de reação para cada energia de feixe continua até que as contagens dos produtos se tornem desprezível, isto é, até que a concentração do nuclídeo no filme tenda a zero (ou ao limite de sensibilidade da técnica). Faz-se, então, um gráfico do rendimento da reação (número de produtos detectados) em função da energia do feixe, que é chamado de curva de excitação. Essa curva de excitação contém

informação detalhada [56,57] sobre o perfil de concentração  $C(x)$  do elemento de interesse, no caso  $^{18}\text{O}$ . A ressonância estreita atua como um filtro de energia de alta resolução, permitindo sensibilidade em profundidade subnanométrica ( $\sim 0,7 \text{ nm}$ ) próximo à superfície da amostra para ângulos de inclinação da amostra em torno de  $60^\circ$ , com limite de detecção da ordem de  $10^{13} \text{ }^{18}\text{O}/\text{cm}^2$ .



**Figura 25: Princípio da técnica de análise por reações nucleares com ressonância estreita na respectiva curva de seção de choque. A altura das setas em negrito indica a energia do feixe de íons. São representados os feixes de íons com três diferentes energias:  $E_r$  (energia da ressonância),  $E_1$  ( $>E_r$ ) e  $E_2$  ( $>E_1$ ). Ao penetrar na amostra e perder energia, os íons atingem a energia da ressonância em uma determinada profundidade, onde a reação nuclear possui alta seção de choque (setas em negrito). Aumentando a energia do feixe, uma camada mais profunda da amostra é analisada.**

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

excitação experimental a fim de se validar ou não o perfil arbitrado, que deve ter maior concordância possível com a curva de excitação experimental.

## CAPÍTULO IV

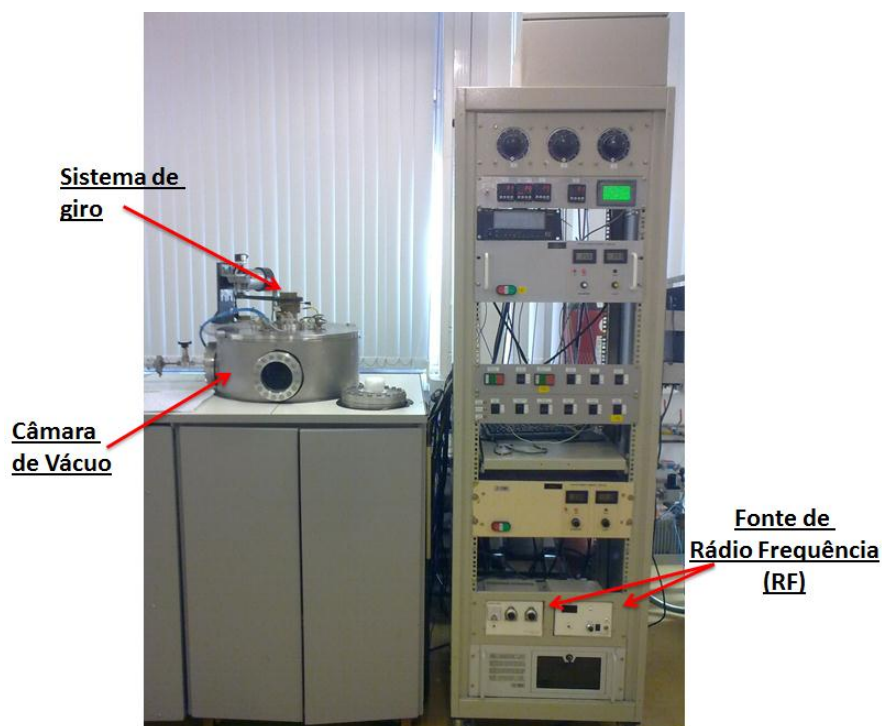
---

### 4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados os parâmetros utilizados nas técnicas experimentais de deposição por *magnetron sputtering* reativo e de tratamento termo-oxidativo dos filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Serão apresentados, também, os parâmetros utilizados nas técnicas de caracterização dos filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , tais como nanoindentação, nanoesclerometria linear, rugosidade, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e perfilometria por reação nuclear ressonante.

#### 4.1. Deposição dos Filmes Finos de $\text{Si}_3\text{N}_4$

Para as deposições dos filmes de nitreto de silício foi utilizado o equipamento de *magnetron sputtering* pertencente ao Laboratório de Engenharia de Superfícies e Tratamentos Térmicos (LESTT) da Universidade de Caxias do Sul (UCS). Este equipamento possui uma câmara de vácuo de 50 l composta por dois alvos e seis porta amostras. Os alvos funcionam independentes através da utilização de duas fontes e podem ainda ser empregados para fazer co-deposição de materiais diferentes ou deposição multicamadas de filmes finos. Na Figura 26 é mostrado o equipamento utilizado para depositar os filmes estudados neste trabalho.



**Figura 26: Equipamento de deposição de filmes finos do LESTT.**

Os filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram depositados sobre substratos de Si (001) com pureza  $>99,99\%$  através da técnica de PVD com fonte de rádio - frequência (RF) por *reactive magnetron sputtering*. Antes da deposição, os substratos foram limpos em acetona utilizando um ultrassom e imediatamente colocados na câmara de vácuo do *sputtering*, que foi bombeada até uma pressão de  $5 \times 10^{-7}$  mbar. Os substratos foram colocados a 60 mm de distância do alvo de Si. A deposição dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foi realizada utilizando uma mistura de gases de argônio (Ar) e nitrogênio (N). A pressão parcial de Ar e N e o tempo foram mantidos constantes em todas as deposições. Foi aplicada uma densidade de potência de  $7,4 \text{ W.cm}^{-2}$  e obtida uma densidade de potência refletida inferior a  $0,098 \text{ W.cm}^{-2}$ . A temperatura do substrato variou de  $23^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ . Os parâmetros de deposição estão dispostos na Tabela 1.



**Tabela 1: Parâmetros de deposições dos filmes finos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.**

<b>Parâmetros do Processo</b>	
<b>Densidade potencial RF (W/cm<sup>2</sup>)</b>	7,4
<b>Densidade de Potência Refletida (W/cm<sup>2</sup>)</b>	≤ 0,098
<b>Distância do Magnetron da Amostra (cm)</b>	6
<b>Pressão de Argônio (mbar)</b>	3x10 <sup>-3</sup>
<b>Pressão de Nitrogênio (mbar)</b>	3x10 <sup>-3</sup>
<b>Taxa de deposição (nm/s)</b>	1,66
<b>Temperatura do substrato (°C)</b>	23, 100, 300, 400, 500
<b>Tempo (s)</b>	300
<b>Alvo</b>	Si

## 4.2. Tratamento Termo-Oxidativo

A fim de investigar a estabilidade térmica e a resistência à oxidação dos revestimentos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositados, às amostras revestidas foram colocadas em um forno com tubo de quartzo, com pressão estática controlada, previamente aquecido. O forno foi bombeado a uma pressão inferior a  $2 \times 10^{-7}$  mbar, antes de ser pressurizado com oxigênio enriquecido a 97% no isótopo de massa 18 (tratamento de oxidação em <sup>18</sup>O<sub>2</sub>). O tratamento de oxidação foi realizado durante 4 h com pressão de 100 mbar de <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, em duas temperaturas distintas, 500°C e 1000°C. A uso do isótopo raro <sup>18</sup>O permite distingui-lo do oxigênio que se incorpora inicialmente nos filmes por contaminação ou exposição ao ar atmosférico. Esse tratamento foi realizada no Instituto de Física da UFRGS.

### 4.3. Caracterização das Amostras

Os ensaios de nanoindentação das amostras foram realizados em um equipamento da marca Micro Materials, modelo Nano Test 600 do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da UCS, equipado com uma ponta de diamante no formato de pirâmide de três lados (indentador tipo Berkovick). Para as indentações visando medições de nanodureza, foi aplicada uma velocidade de carregamento de 0,1 mN/s e uma profundidade máxima de indentação total de 50 nm. Em cada amostra, foram realizadas 20 indentações, obtendo as curvas de carga-deslocamento, que permitiram calcular o valor da dureza dos filmes.

Os ensaios de nanoesclerometria linear instrumentada foram executados utilizando o mesmo equipamento dos ensaios de nanoindentação, porém com o módulo de deslizamento. Foram utilizadas cargas de 5, 10 e 20 mN e uma velocidade de deslocamento de 1 $\mu$ m/s, percorrendo distâncias entre 300  $\mu$ m visando obter as medidas de atrito. A força tangencial foi medida através de uma célula de carga e o valor médio foi relacionado com a força de atrito na tribocamada formada na superfície do filme de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> antes e depois do tratamento termooxidativo.

A rugosidade média (Ra) foi determinada simultaneamente com o deslocamento sobre a superfície dos ensaios de nanoesclerometria linear instrumentada.

A estrutura cristalina foi determinada por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Shimadzu D-6000 do Laboratório de Caracterização de Materiais da UCS. Foi utilizada uma radiação da linha K $\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) em incidência rasante de 1°. As medições das densidades dos filmes foram obtidas a partir de reflectometria de raios X (RRX) utilizando radiação de Cu K $\alpha$  e o passo foram de 0,02°. As simulações das curvas de excitação da reação nuclear realizaram-se utilizando o programa FLATUS [58].

A análise de morfologia dos filmes após ensaios de nanoesclerometria linear foi realizada utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Shimadzu SSX-550 do Laboratório de Caracterização de Materiais da UCS, onde foi observado o deslocamento dos filmes dos substratos de Si.

Os perfis de  $^{18}\text{O}$  foi determinado pela reação nuclear ressonante (NRP) [59], utilizando as ressonâncias estreitas ( $\Gamma = 100$  eV) nas curvas de seção transversal das reações nucleares do  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  em 151 keV.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1. Estrutura dos filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4$

Os espectros de difração de raios X apresentados na Figura 27 correspondem apenas as amostras depositadas à  $500^\circ\text{C}$ , antes e após do tratamento termo-oxidativo, pois nas temperaturas inferiores, a estrutura cristalina dos filmes apresentaram forma amorfa em todas as condições. Observa-se que nessa temperatura e antes do tratamento termo-oxidativo o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  apresenta uma estrutura cristalina do tipo  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , segundo a ficha número 41.0360 do programa PCPDFWIN [60]. Em contraste, após o tratamento termo-oxidativo, a  $500^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ , a estrutura do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  perde toda a cristalinidade e transforma-se em uma estrutura amorfa.

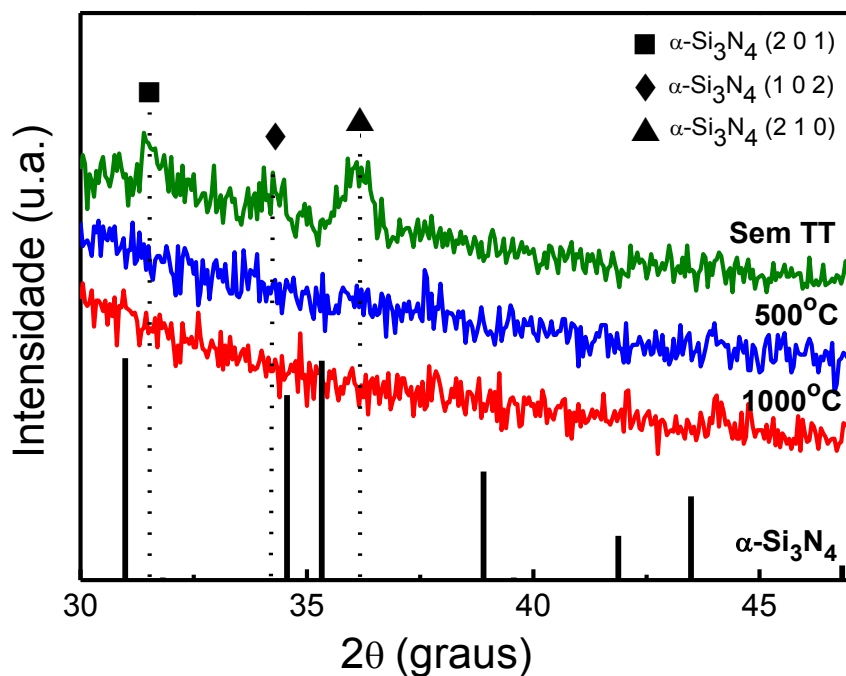


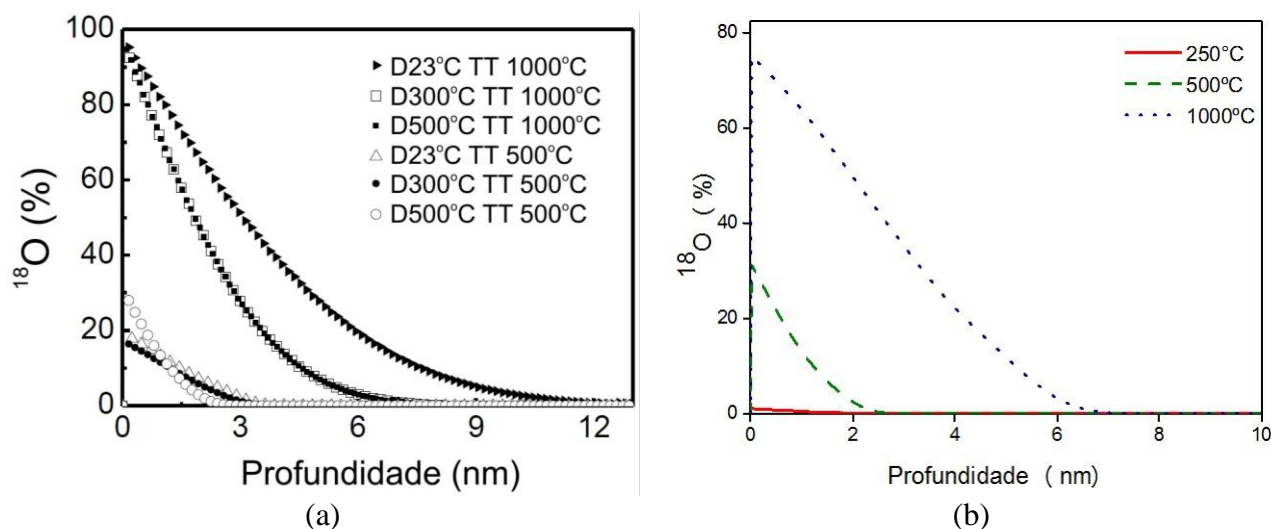
Figura 27: Espectros de difração de raios X para os filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositados em  $500^\circ\text{C}$ , antes e após do tratamento termo-oxidativo.

## 5.2. Resistência à oxidação e estabilidade térmica dos filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

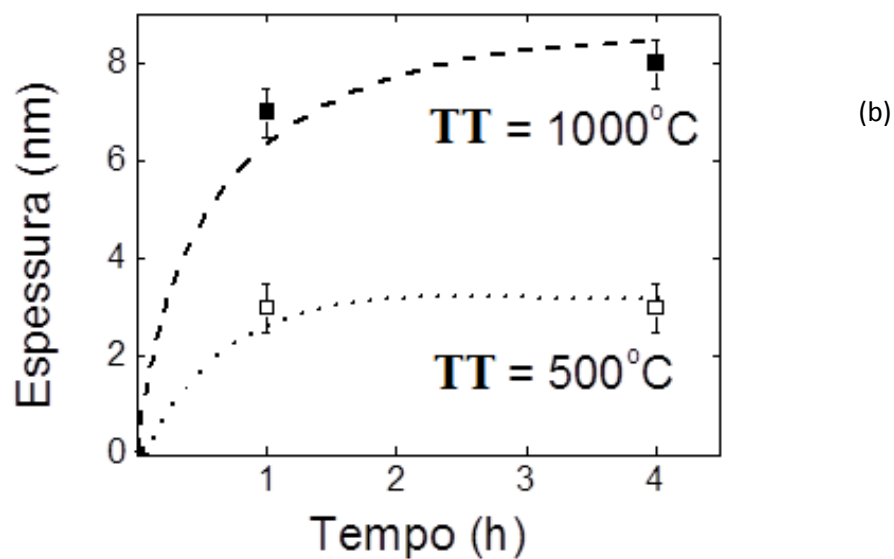
Na Figura 28, apresentam-se os perfis da concentração de oxigênio, para os filmes finos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositados a diferentes temperaturas e tratados com oxigênio (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>) a 500°C e 1000°C. Esses resultados foram obtidos pela técnica de NRP utilizando como padrão o SiO<sub>2</sub>.

Observa-se na Figura 28(a), que o <sup>18</sup>O<sub>2</sub> atingiu profundidades de poucos nanômetros nos filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Isto indica que ocorreu a oxidação de uma camada muito fina. No tratamento termo-oxidativo a 500°C, o <sup>18</sup>O<sub>2</sub> penetrou apenas 3 nm, em média, independentemente da temperatura de deposição do filme. Com o aumento da temperatura de oxidação, esta figura indica que houve um aumento da espessura da camada de óxido de 3 nm para 10 nm, para a deposição a temperatura ambiente (D25°C) e, para 6 nm, para a deposição a 300°C (D300°C) e a 500°C (D500°C).

Cabe destacar que a espessura da camada oxidada durante as quatro horas de tratamento termo-oxidativo, realizado a 500°C (Figura 28a), foi similar àquela obtida em um estudo prévio a este trabalho [**Erro! Indicador não definido.**], onde filmes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositados a 200°C foram submetidos à oxidação na mesma temperatura, porém durante um tempo menor (1 h) (Figura 28b). Isto pode ser um indicativo da estabilidade do filme de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, quando submetido a uma atmosfera oxidativa a 500°C. A elevada resistência à oxidação dos filmes finos de nitreto de silício também pode ser verificada na análise da Figura 29, que apresenta a evolução da espessura da camada de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> parcialmente oxidada como uma função do tempo de tratamento termo-oxidativo e indica a formação de uma camada de óxido muito fina, que foi similar para todas as temperaturas de deposição, com exceção da deposição a 500°C com tratamento termo-oxidativo a 1000°C (D500°C TT1000°C), onde obtemos uma espessura maior de 10nm (Figura 28a).



**Figura 28:** Perfil de concentração do oxigênio em função da profundidade determinado por NRP. (a) Filmes depositados a 23 °C, 300°C e 500°C; oxidados a 500°C e 1000°C durante 4 h. (b) Filmes depositados a 200°C; oxidados a 250°C, 500°C e 1000°C durante 1 h [Erro! Indicador não definido.].

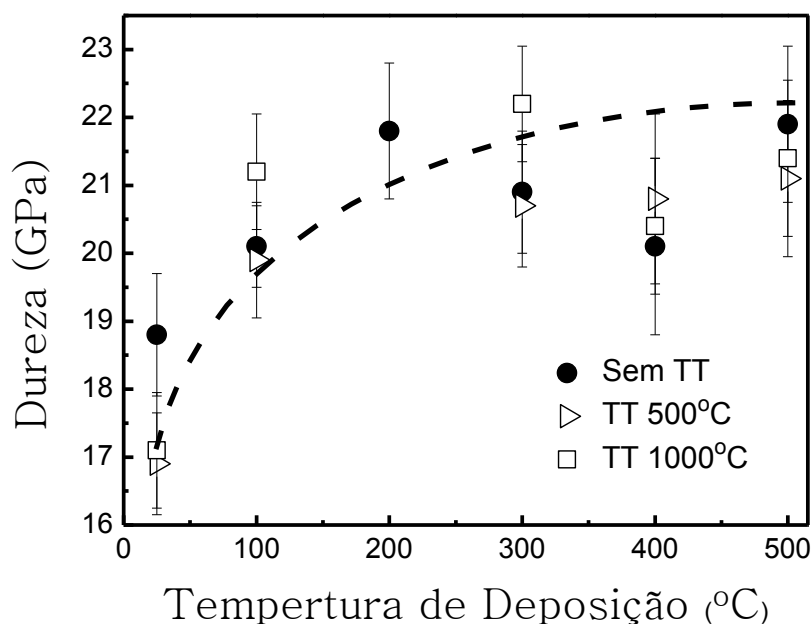


**Figura 29:** Espessura da camada parcialmente oxidada como uma função do tempo de tratamento termo-oxidativo. Os pontos para 1 h foram obtidos a partir de filmes depositados a 200° C [Erro! Indicador não definido.] e os pontos para 4 h foram obtidos a partir de filmes depositadas a 300° C.

### 5.3. Dureza dos filmes de de $\text{Si}_3\text{N}_4$

A Figura 30 mostra a dureza dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositados sobre Si, em função da temperatura de deposição do substrato, antes e após tratamento termo-oxidativo. Observa-se que

a dureza dos filmes antes e após tratamento aumentou suavemente conforme a temperatura de deposição, atingindo um máximo de 20 – 22 GPa. Por outro lado, não houve mudança significativa na dureza, após o tratamento termo-oxidativo. Isto indica que os filmes apresentaram uma estabilidade mecânica em uma larga faixa de temperaturas, e que poderiam ser utilizados, futuramente, em ferramentas de corte e aplicações de usinagens aonde altas temperaturas são atingidas [61].



**Figura 30: Dureza dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  antes e após do tratamento termo-oxidativo em função da temperatura de deposição.**

#### 5.4. Atrito, rugosidade e desgaste dos filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4$

O comportamento do coeficiente de atrito da amostra depositada a 500°C antes e após tratamento termo-oxidativo de 500°C e 1000°C em função da distância de deslocamento para diferentes cargas normais é mostrado na Figura 31. A média do coeficiente de atrito (MCA) é mostrada para cada condição. A amostra sem tratamento termo-oxidativo apresentou uma baixa dispersão no coeficiente de atrito na distância de deslocamento, sendo que o valor médio desta dispersão para as diferentes cargas aplicadas não foi superior a 0,01 (Figura 31a). Portanto, o

coeficiente de atrito para os filmes depositados a 500°C sem tratamento termo-oxidativo não apresenta alteração significativa com a carga normal aplicada, tendo-se um valor médio de 0,04 ± 0,01.

Já para as amostras tratadas, a 500°C e a 1000°C, o coeficiente de atrito variou significativamente com a carga aplicada (Figura 31b,c). O mesmo comportamento foi observado para os filmes depositados nas temperaturas inferiores a 500°C, para as amostras sem e com tratamento termo-oxidativo, conforme mostrado na Figura 32, para o filme de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositado a temperatura ambiente e posteriormente oxidado a 1000°C. Observa-se que o coeficiente de atrito do filme apresentou oscilações significativas e picos eventuais em função da distância percorrida pela ponta.

Adicionalmente, duas tendências importantes podem ser observadas na Figura 31(b) e (c). Primeiro, para as amostras termo-oxidadas a 500°C, o coeficiente de atrito médio aumentou de 0,023 para 0,076 com o aumento da carga normal de 5 mN para 20 mN e, segundo, este aumento foi mais significativo quando esse tratamento foi realizado a uma temperatura mais elevada (1000°C), ou seja, o coeficiente de atrito médio aumentou até 0,192. O aumento do coeficiente de atrito produzido pela aplicação de cargas mais elevadas pode ser atribuído ao aumento da deformação plástica da camada oxidada, do filme subjacente e do substrato. Já o maior coeficiente de atrito na temperatura de oxidação mais elevada pode estar associado à formação de camadas de óxido mais rugosas, conforme mostrado na Figura 33.



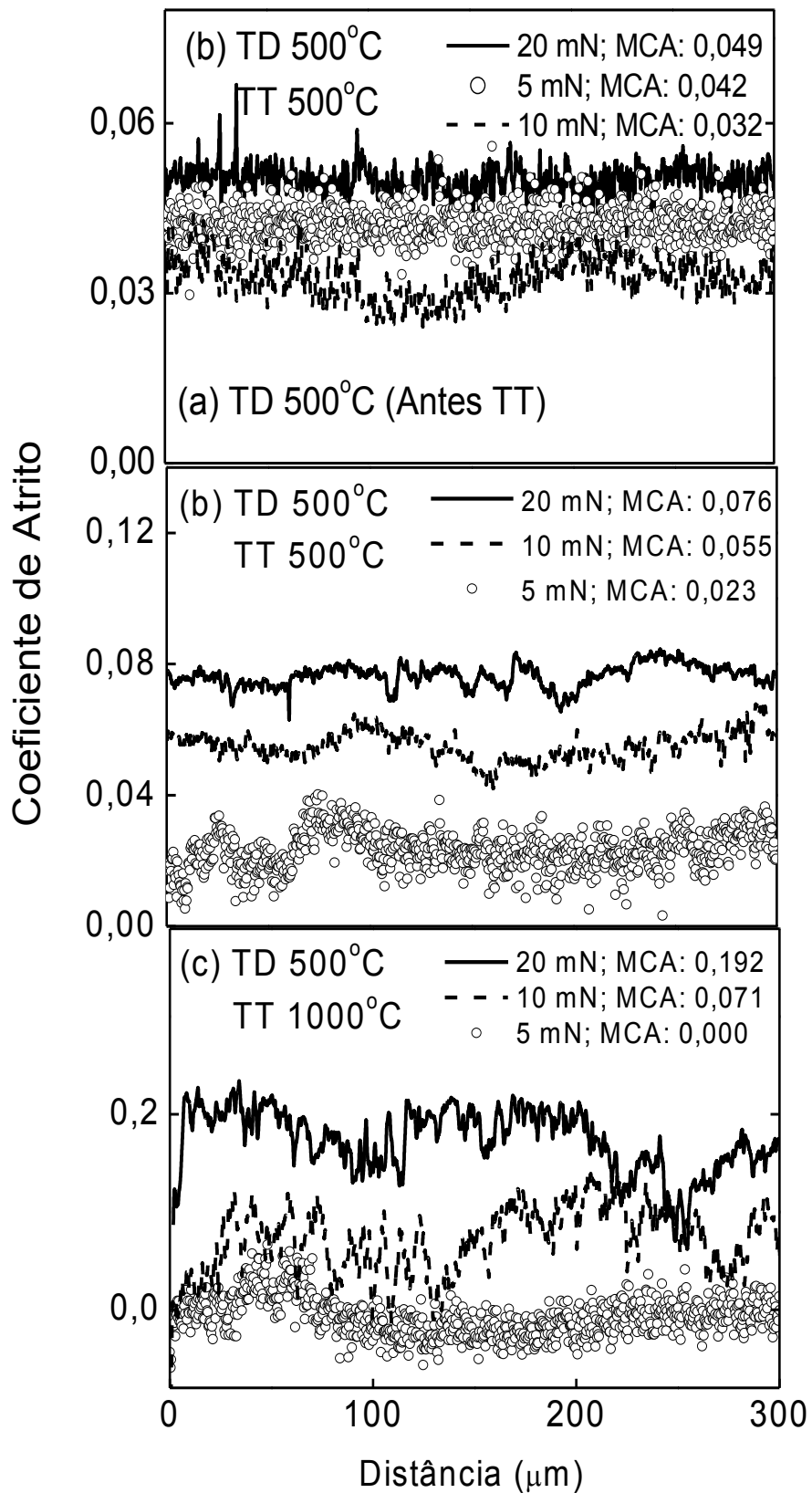
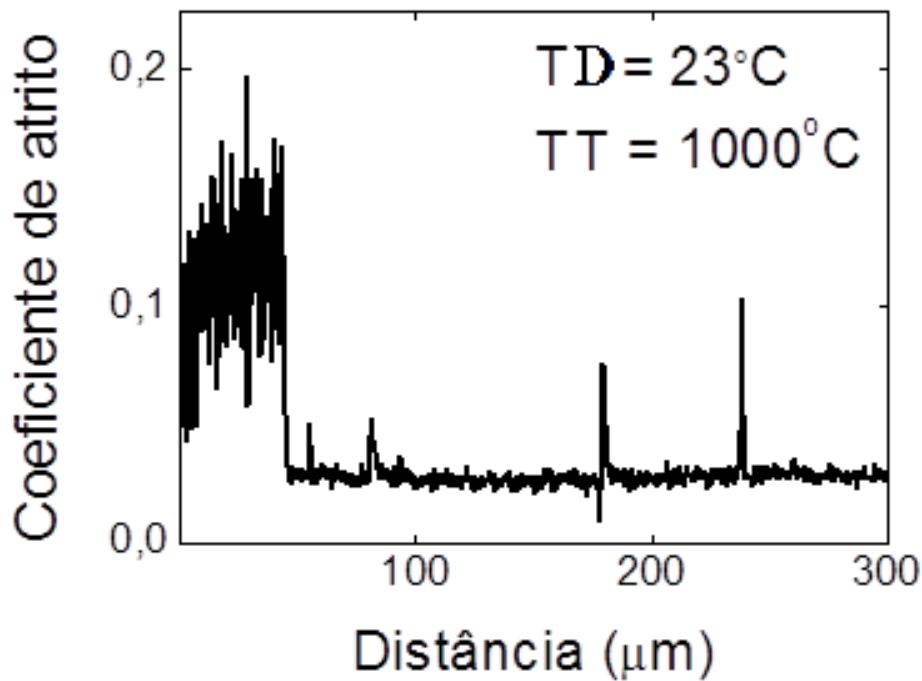
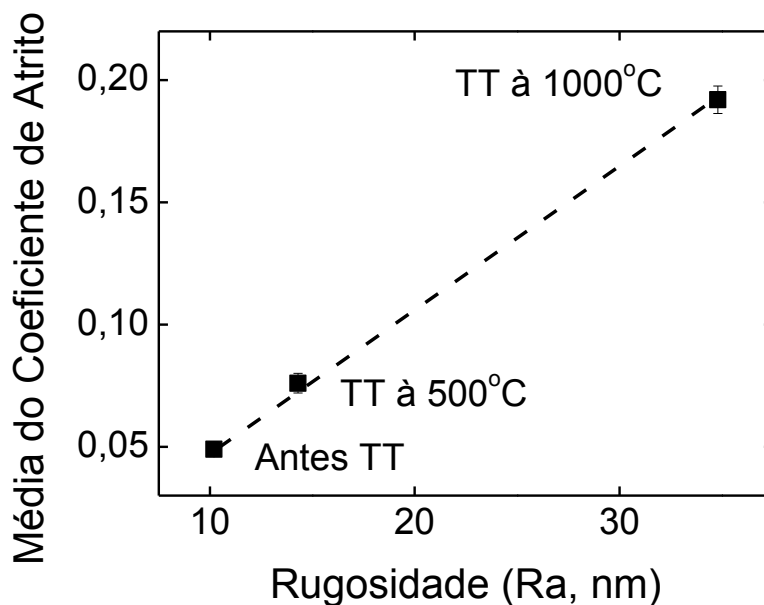


Figura 31: Evolução do coeficiente de atrito em função da distância de deslocamento em diferentes cargas normais para os os filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositados a 500°C, antes e após tratamento termo-oxidativo em oxigênio a 500°C e 1000°C. MCA: média do coeficiente de atrito.



**Figura 32: Evolução do coeficiente de atrito para um filme fino depositado a 23°C e oxidado a 1000°C.**

Em relação à topografia, a Figura 33 mostra que a rugosidade ( $R_a$ ) da superfície aumenta com o aumento da temperatura do tratamento termo-oxidativo. A figura confirma, também, que o aumento do coeficiente de atrito após o tratamento pode ser atribuído ao aumento da rugosidade decorrente do tratamento termo-oxidativo. Neste sentido, uma superfície com maior rugosidade apresenta maior número de asperezas em contato, o que produz um aumento das forças necessárias para produzir o deslizamento, ou seja, há um aumento da resistência ao cisalhamento e, conseqüentemente, aumento do coeficiente de atrito [33,36]. No entanto, a influência da rugosidade no coeficiente de atrito é insignificante em cargas normais baixas, devido à reduzida área de contato atingida, tendo como resultado um pequeno número de contato das asperezas.



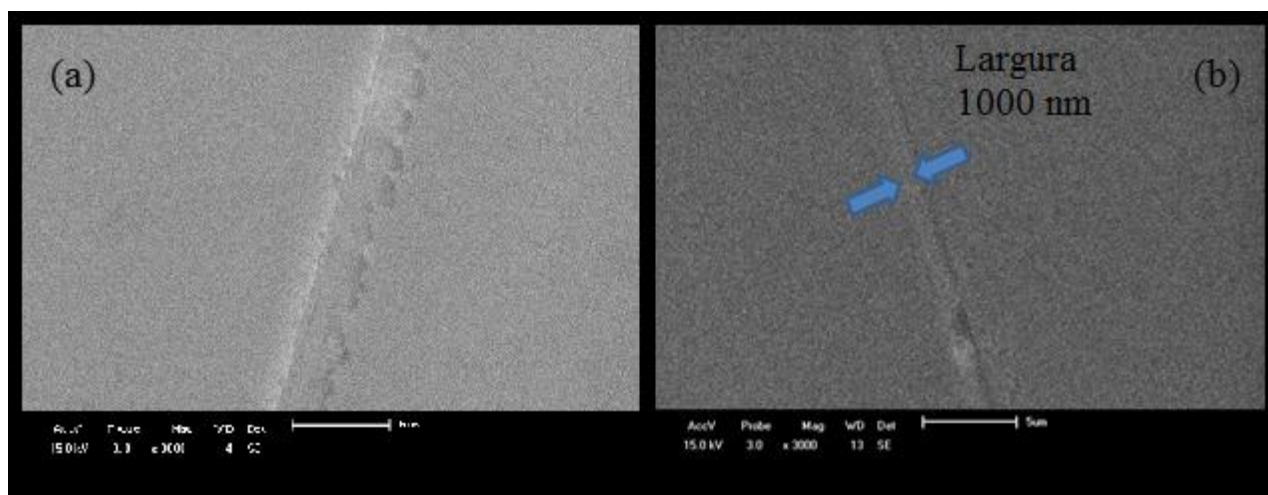
**Figura 33: Média do coeficiente de atrito em função da rugosidade da superfície dos filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado a  $500^\circ\text{C}$  antes e após tratamento com oxigênio a  $500^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ .**

Na Figura 34, mostram-se dois fatos relevantes que complementam a discussão dos resultados do coeficiente de atrito (Figura 31) obtidos neste trabalho. Considerando o filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado a  $500^\circ\text{C}$  e com tratamento termo-oxidativo a  $1000^\circ\text{C}$ , ensaiados por nanoesclerometria linear com três valores de carga normal (5, 10 e 20 mN), nota-se que a ponta do indentador atingiu para essas cargas uma profundidade de penetração de 110, 190 e 260 nm, respectivamente. Nestas condições de deslizamento, o filme não sofreu deslocamento, apenas deformação plástica (Figura 34b), confirmando o mencionado anteriormente. Sendo assim, o ensaio de nanoesclerometria linear executado nessas condições indicou uma boa aderência do filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sobre o substrato de silício (001), nas diferentes temperaturas de deposição e antes do tratamento, assim como da camada parcialmente oxidada (Figura 28) formada após o tratamento termo-oxidativo.

Na Figura 35 mostra-se o desenho da ponta de diamante Berkovich penetrando a superfície do filme com carga de 20 mN. O cálculo trigonométrico da largura máxima da área de contato projetada indentador-amostra, mostrou uma trilha com 900 nm de largura em 260 nm de

profundidade de penetração, o qual está em correspondência com a imagem de MEV, mostrada na Figura 34b, em que se mostra que a largura da trilha foi de aproximadamente 1000 nm.

Considerando a função da área da ponta ideal do tipo Berkovich, estimou-se que a proporção do oxinitreto em contato com a ponta de diamante foi de aproximadamente 17,4%, 10,3% e 7,5% para as cargas normais de 5 mN, 10 mN e 20 mN, respectivamente. Assim, na menor profundidade de penetração de 110 nm com a carga normal de 5 mN, atingiu-se uma maior quantidade de óxido em contato com a ponta Berkovich (Figura 35).



**Figura 34: Imagem de MEV da trilha após ensaio de nanoesclerometria linear indicando o deslocamento do filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado a  $23^\circ\text{C}$  com tratamento termo-oxidativo a  $1000^\circ\text{C}$  (a) e a boa aderência no filme depositado a  $500^\circ\text{C}$  com tratamento termo-oxidativo a  $1000^\circ\text{C}$  (b).**

Já o filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositado a  $23^\circ\text{C}$ , sofreu o deslocamento quando submetido aos ensaios de esclerometria linear, conforme pode ser visto na Figura 34a indicando uma pobre aderência do filme ao substrato de silício em temperaturas baixas de deposição ( $23^\circ\text{C}$ ). Este deslocamento do filme provocou, provavelmente, as oscilações significativas no coeficiente de atrito observadas na Figura 31.

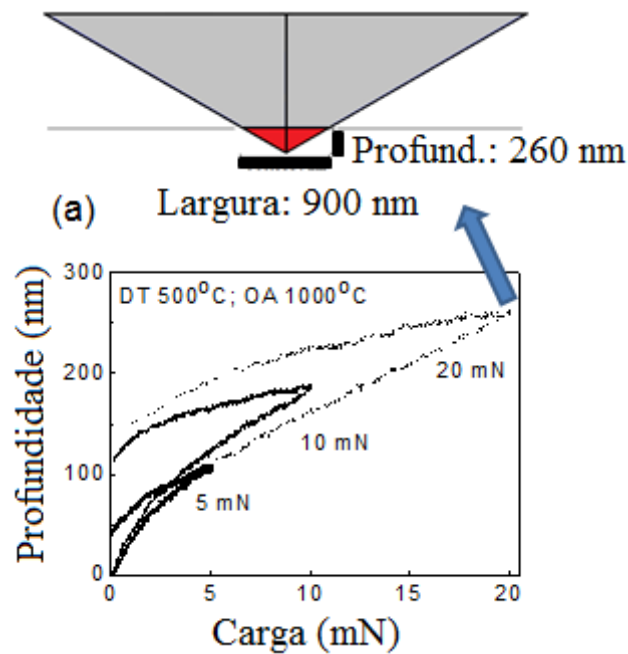


Figura 35: Esquema da profundidade de penetração da ponta Berkovich na fina camada oxidada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e as curvas de indentação com cargas normais de 5, 10 e 20 mN.

## 5.5. Aplicação do modelo cristalino de Erdemir

Os resultados do coeficiente de atrito obtidos neste trabalho, foram discutidos aplicando o modelo cristalino proposto por Erdemir, que mostra a existência de uma relação entre o potencial iônico ( $\varphi=Z/r$ ) e o coeficiente de atrito de vários óxidos [38,39], conforme descrito anteriormente. Aqui, o Z representa as cargas catiônicas e o r o raio catiônico [62].

Neste trabalho, o modelo cristalino aplicável para óxidos foi estendido para o nitrato de silício e e aplicado para o óxido de silício (produto do tratamento termo oxidativo). Além disto, foi adotada a densidade de carga, localizado no centro do cátion ao invés do número de valência utilizado até o momento. De acordo com os dados da literatura [63,64,65], a razão  $Z/r$  do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é menor (2,03) que ao do  $\text{SiO}_2$  (3,59) e, portanto, em baixas cargas (5 mN), o coeficiente de atrito dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  parcialmente oxidados deve ser mais baixo do que o destes filmes sem oxidação, o qual esta em concordância com os resultados apresentados na Figura 32.

O potencial iônico calculado neste estudo é menor do que encontrado no trabalho anterior [38], devido ao valor absoluto usado da densidade de carga ser menor do que o número de valência. Além disso, as interações químicas, e a rugosidade da superfície também podem ser responsáveis pelo comportamento de atrito (Figura 32 e Figura 33).

Considera-se que, depois do tratamento termo oxidativo, houve a formação de uma camada de oxinitreto ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) com baixa resistência ao cisalhamento na superfície do filme fino de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , que pode resultar em um baixo coeficiente de atrito. Assim, o comportamento do atrito a 5 mN para ambas as amostras, tanto sem tratamentos quanto com tratamento termo oxidativo, podem ser explicados através do modelo cristalino químico [62].

## CAPÍTULO VI

---

### 6. CONCLUSSÕES

Filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram depositados sobre  $\text{Si}(001)$  mediante *magnetron sputtering* reativo por radio-freqüência em diferentes temperaturas de substrato ( $23^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$ ). Após deposição, uma parte das amostras recebeu um tratamento termo-oxidativo visando simular a oxidação da superfície de uma ferramenta revestida com  $\text{Si}_3\text{N}_4$  devido à alta temperatura desenvolvida na usinagem a seco. Experimentos de nanoindentação e deslizamento unidirecional a baixa carga foram realizados com o objetivo de estudar a dureza e o comportamento do atrito antes e depois de tratamento termo-oxidativo a nível nanoscópico. O filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  possui uma alta resistência à oxidação, de tal forma que apenas uma fina camada parcialmente oxidada de até 6 nm de espessura foi obtida em temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  e 4 horas de tratamento termo-oxidativo. A presença desta camada parcialmente oxidada diminui o coeficiente de atrito, inclusive foram medidos valores de ultra-baixo atrito. Além disso, a dureza dos filmes finos se mantém constante e nos mesmo valores originais de 22 GPa nas amostras depositadas a altas temperaturas e posteriormente termo-oxidadas. Estes dois últimos resultados possibilitam explicar a excelente aderência do filme sobre o substrato que apresentam os revestimentos baseados a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  devido que a oxidação sobre a superfície durante a usinagem a seco diminui o atrito e a dureza do núcleo não decresce.

Com o intuito de explicar os valores de ultra-baixo atrito a partir de conceitos básicos, o modelo cristalino químico foi aplicado para calcular o potencial iônico (razão  $Z/r$ ) nos óxidos e nitretos (a razão  $Z/r$  é 2.03 para  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e 3.59 para  $\text{SiO}_2$ ), seguindo de uma densidade de carga, localizado no centro do cátion ao invés do número de valência ( $Z$ ) utilizado até o momento. O maior potencial iônico em  $\text{SiO}_2$  quando comparado com o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  indicou que o coeficiente de

atrito do filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  parcialmente oxidado deve diminuir depois da oxidação. Finalmente, vale destacar que o modelo cristalino químico pode ser aplicado não só em sistemas de óxidos como também em sistemas de nitretos.



## CAPÍTULO VII

---

### 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] STACHOWIAK, G.W; BATCHELOR A.W. **Engineering tribology**. 3 ed. Amsterdam: Elsevier, 2005. 872 p.
- [2] HOLMBERG, K; MATHEW, A. **Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering**. 2 ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. 576 p. (Tribology and interface engineering series, No. 56).
- [3] HOLMBERG, K.; MATHEW, A.; RONKAINEN, H. Coatings tribology – contact mechanisms and surface design. **Tribology International**, v. 31, n. 1-3, p. 107-120, 1998.
- [4] GERTH, J. et al. On the wear of PVD-coated HSS hobs in dry gear cutting. **Wear**, v. 266, n. 3-4, p. 444-452, 2009.
- [5] BAI, X. et al.. The effects of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> interlayer on the thermal stability and hardness of Ti/TiN<sub>x</sub> (x=0.5-1) nanolayered coatings. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 17, p. 7238-7241, 2007.
- [6] VOEVODIN, A. A.; ZABINSKI, J. S.; MURATORE, C. Recent advances in hard, tough, and low friction nanocomposite coatings. **Tsinghua Science and Technology**, v. 10, n. 6, p. 665-679, 2005.
- [7] DERFLINGER, V.; BRANDLE H.; ZIMMERMANN H. New hard/lubricant coating for dry machining. **Surface and Coating Technology**, v. 113, n. 3, p. 286-292, 1999.
- [8] MCINTYRE, D. et al. Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N films: kinetics and mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 3, p. 1542- 1553, 1990.
- [9] SILVA, M. B. da; WALLBANK, J. Cutting temperature: prediction and measurement methods - a review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 88, n. 1-3, 1999.
- [10] CHIM Y.C. et al. Oxidation Resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. **Thin Solid Film**, v. 517, n. 17, p. 4845–4849, 2009.
- [11] MARIN, C. **Revestimentos protetores de nitreto de silício para aplicações tribológicas extremas**. 2010. 70 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul. 2010.
- [12] SCHMIDT, H. et al. Thermal stability and crystallization kinetics of sputtered amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films. **Thin Solid Films**, v. 450, n.2, p. 346-351, 2004.
- [13] CANNARA R. J. et al. Nanoscale Friction Varied by Isotopic Shifting of Surface Vibrational Frequencies. **Science**, v. 318, n. 5851, p. 780-783, 2007.

- 
- [14] FREUND, L. B., SURESH, S. **Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution**. 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. 820 p.
- [15] MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: film formation, adhesion, surface preparation and contamination control**. Westwood, N. J.: Noyes Publications, 1998. 917 p.
- [16] STRAPASSON, G. **Estudo da influência do lubrificante sólido MoS<sub>2</sub> nas propriedades de revestimentos protetores de TiN**. 2010. 66 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul. 2010.
- [17] SCARDERA, G. et al. Formation of a Si-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite from plasma enhanced chemical vapour deposition multilayer structures. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 15, p. 3685-3689, 2008.
- [18] GOULD, R. D.; AWAN, S. A. Deposition and DC electrical characterisation of rf magnetron sputtered silicon nitride thin films. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 2, p. 509-512, 2006.
- [19] ZAMBOM, L. da S.; MANSANO, R. D.; MOUSINHO A. P. Low-temperature deposition of silicon oxide and silicon nitride by reactive magnetron sputtering. **Microelectronics Journal**, v. 40, n. 1, p. 66-69, 2009.
- [20] MOTA, F. de B.; JUSTO J. F.; FAZZIO, A. Structural properties of amorphous silicon nitride. **Physical Review B**, v. 58, n. 13, p. 8323-8328, 1998.
- [21] MATSUNAMI, N. et al. Composition and optical properties of silicon nitride films grown on SiO<sub>2</sub>-glass and R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by reactive RF magnetron sputtering. **Vacuum**, v. 82, n. 12, p. 1482-1485, 2008.
- [22] PILLIS, M. F. et al. Caracterização de filmes de nitreto de titânio obtidos por MOCVD. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2009, Guarujá, **Anais do 53 Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2009. p. 1-6.
- [23] AUCIELLO, O.; ENGERMANN, J. **Multicomponent and multilayered thin films for advanced microtechnologies: techniques, fundamentals and devices**. Germany: Klumer Academic Publishers, 1992. 633 p.
- [24] WASA, K.; ADACHI, H.; KITABATAKE, M. **Thin film materials technology: sputtering of compound materials**, Norwich: Willian Andrew Publishing, 2004. 518 p.
- [25] ANGSTROM SCIENCES. <[www.angstromsciences.com/technology/sputtering-technology/index](http://www.angstromsciences.com/technology/sputtering-technology/index)>. Acesso em: 12 jan 2012
- [26] International Syalons. <[www.syalons.com/resources/downloads/siliconNitride.pdf](http://www.syalons.com/resources/downloads/siliconNitride.pdf)>. Acesso em: 14 dez 2009.
- [27] ZIEGLER A. et al. **Interface Structure and Atomic Bonding Characteristics in Silicon Nitride Ceramics**. Science, v. 306, 2004.

- 
- [28] KIM J. H.; CHUNG, K. W. Microstructure and properties of silicon nitride thin films deposited by reactive bias magnetron sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 83, n. 11, p. 5831- 5839, 1998.
- [29 ] LIANG, J. et al. Silicon nitride: enthalpy of formation of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -polymorphs and the effect of c and o impurities. **Journal of Materials Research**, v. 14, p. 1959-1968, 1999.
- [30] JIANG J. Z., et al. **Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride**. Disponível em: <[www.iop.org/EJ/article/0953-8984/13/22/111/c1221b.html](http://www.iop.org/EJ/article/0953-8984/13/22/111/c1221b.html)>. Acessado em: 20 dez 2009.
- [31] WIKIPEDIA, The Free Encyclopedia. <[en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_nitride)>. Acessado em: 10 dez 2009.
- [32] WIKIPEDIA, The Free Encyclopedia. [http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon\\_nitride](http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon_nitride). Acessado em outubro 2011.
- [33] HUTCHINGS, I. M. **Tribology**: friction and wear of engineering materials. UK: Edward Arnold, 1992. 273 p.
- [34] PERSSON, B. N. J. **Sliding friction**: physical principles and applications. 2 ed. Berlin: Springer, 2000. 515 p. (Nanoscience and technology series).
- [35] ROTTLER, J.; ROBBINS, M. O. Macroscopic friction laws and shear yielding of glassy solids. **Computer Physics Communications**, v. 69, n. 1-2, p. 177- 182, 2005.
- [36] BHUSHAN, B. **Modern tribology handbook**. 1 ed. Boca Raton: CRC Press. 2001. 1760 p. (The mechanics and materials science series).
- [37] MYSHKIN, N.K.; PETROKOVETS, M. I.; KOVALEV, A.V. Tribology of polymers: adhesion, friction, wear and mass-transfer. **Tribology International**, v. 38, n. 11-12, p. 910-921, 2005-2006.
- [38] ERDEMIR, A. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings. **Surface and Coatings Technology**, v 200, n. 5-6, p. 1792-1796, 2005.
- [39] ERDEMIR, A.; LI, S.; JIN, Y. Relation of certain quantum chemical parameters to lubrication behavior of solid oxides. **International Journal of Molecular Science**, v. 6, n. 6, p. 203-218, 2005.
- [40] RUSSEL, J. B. **Química Geral**. Tradução e revisão técnica: Marcia Guekezian. 2 ed. v.1. São Paulo: Makron Books, 1994. 662 p.
- [41] WIKIPEDIA, The Free Encyclopedia. [http://pt.wikipedia.org/wiki/Raio\\_at%C3%B3mico](http://pt.wikipedia.org/wiki/Raio_at%C3%B3mico). Acessado em outubro de 2011.
- [42] DE BONI, L. A.; GOLDANI E. **Introdução Clássica a Química Geral**. Porto Alegre, Ed. Tchê Química Cons. Educ. LTDA, 2007.
- [43] GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. **Journal of Material Processing Technology**, v. 123, n.1, p. 133-145, 2002.

- 
- [44] KOMIYA, S.; UMEZU, N.; NARUSAWA, T. Formation of thick titanium carbide films by the hollow cathode discharge reactive deposition process. **Thin Solid Films**, v. 54, n. 1, p. 51-60, 1978.
- [45] FRIEDRICH, C. et al. X-ray diffractometry analysis of r.f.-sputtered hard coatings based on nitrides of Ti, Cr, Hf. **Surface and Coatings Technology**, v. 74-75, Part 1, p. 279-285, 1995.
- [46] KAUFMANN, E. N. **Characterization of Materials**. v. 2. Hoboken, NJ: John Wiley and Sons. 2003. 1390 p.
- [47] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **Journal Materials Research**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- [48] CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 5 ed. New York: John Wiley and Sons, 2000. 871 p.
- [49] WOLFF, J. M. **A influência do substrato na aderência de filmes finos DLC**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- [50] MICHÉL, M. D. **Propriedades mecânicas e fraturas induzidas por nanoindentação em filmes de carbono amorfo hidrogenado**. 2005. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- [51] Bhushan, B.; Li, X. Nanomechanical characterisation of solid surfaces and thin films. **International Materials Reviews**, v. 48, n. 3, p. 125-164, 2003.
- [52] BLEICHER, L.; SAZAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará. 2000.
- [53] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3 ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001. 664 p.
- [54] BASSO, R. L. de O. **Efeito do carbono no processo de nitrocarburação com plasma pulsado da liga metálica AISI H13**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007.
- [55] DEDAVID, A. B.; GOMES, I.C.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.
- [56] AMSEL, G. et al. Microanalysis by the direct observation of the nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graff. **Nuclear Instruments and Method**, v. 92, n. 4, p. 481-498, 1971.
- [57] MAUREL, B; AMSEL, G.; NADAI, J. P. Depth profiling with narrow resonances of nuclear reactions: theory and experimental use. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.197, n.1, p. 1-13, 1982.
- [58] PEZZI, R. P. et al. Advanced ion energy loss models: applications to subnanometric resolution elemental depth profiling. **Surface Science**, v. 601, n. 23, p. 5559-5570, 2007.

- 
- [59] BAUMVOL, I. J. R. Atomic transport during growth of ultrathin dielectrics on silicon. **Surface Science Reports**, v. 36, n. 1-8, p. 1-166, 1999.
- [60] NORRIS, D. et al. X-Ray Powder Data for alpha-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Powder Diffraction**, v. 5, n. 4, p. 225-226, 1990.
- [61] YAN, H. Y.; OU, K.-S.; CHEN, K.-S. Mechanical properties measurement of PECVD silicon nitride after rapid thermal annealing using nanoindentation technique. **Strain**, v. 44, n. 3, p. 259-266, 2008.
- [62] FILLA, J. et. al. Nanoscale friction of partially oxidized silicon nitride thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 19, p. 4528-4531, 2011.
- [63] LIU, Z. et al. Correlation between chemical shift of Si K $\alpha$  lines and the effective charge on the Si atom and its application in the Fe-Si binary system. **Physical Review B**, v. 69, n. 3, p. 035106-0351010, 2004.
- [64] ZHAO, G. L.; BACHLECHNER, M. E. Electronic structure and charge transfer in  $\alpha$ - and  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and at the Si(111)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(001) interface. **Physical Review B**, v. 58, n. 4, p. 1887-1895, 1998.
- [65] SMALLMAN, R.E.; BISHOP, R.J. **Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering**. 6 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.