

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**



**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS,  
MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE FILMES FINOS  
DE VC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> E TiN/Ti**

**Cesar Aguzzoli**

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, agosto de 2011

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS,  
MECÂNICAS E TRIBOLÓGICAS DE FILMES FINOS  
DE VC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> E TiN/Ti**

**Cesar Aguzzoli**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Israel Baumvol, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre  
2011

## Agradecimentos

Ao Prof. Israel pelo seu empenho incansável em ensinar, orientar, exigir; pela sua determinação em conduzir todo e qualquer meio necessário para que as pesquisas sejam realizadas. Um modelo de pesquisador, um grande amigo e uma excelente pessoa;

A minha família pelo apoio, compreensão e amor;

Ao meu amor, Patrícia, pelo seu carinho, amor e companheirismo;

Aos professores e amigos: Carlos Figueroa, Gabriel Soares;

A Marga, a qual com seu empenho e dedicação contribuiu para a realização deste trabalho, uma grande pessoa, uma grande profissional e uma grande amiga;

Ao Paulinho que contribuiu para este trabalho com seu grande empenho e genialidade;

Aos amigos e colegas dos laboratórios da UFRGS e UCS.

A todos que contribuíram direta e indiretamente e que não foram citados.

## Lista de trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na Tese

- [1] Portolan, E.; Amorim, C.L.G.; Soares, G.V.; Aguzzoli, C.; Perottoni, C.A.; Baumvol, I.J.R.; Figueroa, C.A.; *Thin Solid Films*, Carbon occupancy of interstitial sites in vanadium carbide films deposited by direct current reactive magnetron sputtering, **2009**, 517, 6493.
- [2] Aguzzoli, C.; Figueroa, C.A.; Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R.; *J. Mater. Sci.*, Physicochemical and structural characteristics of TiC and VC thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, **2010**, 45, 4994.
- [3] Aguzzoli, C.; Figueroa, C.A.; de Souza, F.S.; Spinelli, A.; Baumvol, I.J.R.; Corrosion and nanomechanical properties of vanadium carbide thin film coatings of tool steel. Submetido.
- [4] Aguzzoli, C.; Marin, C.; Figueroa, C.A.; Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R.; *J. Appl. Phys.*, Physicochemical, structural, and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films annealed in O<sub>2</sub>, **2010**, 107, 073521.
- [5] Filla, J.; Aguzzoli, C.; Sonda, V.; Farias, M.C.M.; Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R.; Figueroa, C.A.; *Surf. Coat. Technol.*, Nanoscale friction of partially oxidized silicon nitride thin films, **2011**, 205, 4528.
- [6] Aguzzoli, C.; Tentardini, E.K.; Figueroa, C.A.; Kwietniewski, C.; Miotti, L.; Baumvol, I.J.R.; *Appl. Phys. A*, Atomic transport and chemical reaction in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided steel, **2009**, 94, 263.

## Sumário

|                                                                                                |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Lista de trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na Tese .....                     | iv        |
| Lista de Figuras .....                                                                         | vii       |
| Abreviaturas .....                                                                             | ix        |
| Resumo.....                                                                                    | x         |
| Abstract .....                                                                                 | xi        |
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                                                     | <b>1</b>  |
| <b>2. Métodos experimentais .....</b>                                                          | <b>7</b>  |
| 2.1. Preparação de amostras .....                                                              | 7         |
| 2.2. Método de deposição .....                                                                 | 7         |
| 2.2.1. Pulverização catódica ( <i>sputtering</i> ).....                                        | 7         |
| 2.3. Técnicas de análise .....                                                                 | 11        |
| 2.3.1. Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....                               | 11        |
| 2.3.2. Espalhamento de íons com energia média (MEIS) .....                                     | 13        |
| 2.3.3. Espalhamento de íons com energia baixa (LEIS) .....                                     | 15        |
| 2.3.4. Perfilometria de concentração utilizando reação nuclear ressonante estreita (NRP) ..... | 17        |
| 2.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) .....                        | 19        |
| 2.3.6. Difração de raios X (XRD) .....                                                         | 22        |
| 2.3.7. Reflectometria de raios X (XRR).....                                                    | 23        |
| 2.3.8. Nanoindentação .....                                                                    | 25        |
| 2.3.9. Pino no disco .....                                                                     | 28        |
| 2.3.10. Coeficiente de atrito .....                                                            | 29        |
| <b>3. Carbetos de vanádio .....</b>                                                            | <b>32</b> |
| 3.1. Corrosão.....                                                                             | 37        |
| 3.1.1. Polarização cíclica.....                                                                | 39        |
| 3.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica .....                                        | 40        |
| 3.1.3. Diagrama de Nyquist.....                                                                | 42        |
| 3.1.4. Soluções e condições de trabalho.....                                                   | 43        |
| 3.1.5. Célula, eletrodos e corpos de prova .....                                               | 43        |
| 3.1.6. Instrumentação .....                                                                    | 44        |
| 3.1.7. Procedimentos .....                                                                     | 45        |

|           |                                                                                                                                                     |           |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.      | Corrosão de filmes de VC .....                                                                                                                      | 45        |
| 3.3.      | Discussão dos resultados de corrosão.....                                                                                                           | 49        |
| 3.4.      | Conclusões Parciais .....                                                                                                                           | 50        |
| <b>4.</b> | <b>Nitreto de silício.....</b>                                                                                                                      | <b>53</b> |
| 4.1.      | Composição elementar e taxa de deposição .....                                                                                                      | 56        |
| 4.2.      | Cristalografia e densidade real .....                                                                                                               | 57        |
| 4.3.      | Propriedades mecânicas e tratamento térmico.....                                                                                                    | 57        |
| 4.4.      | Perfis de concentração em profundidade de oxigênio e nitrogênio após <i>annealing</i> em <sup>18</sup> O <sub>2</sub> e composição dos filmes ..... | 59        |
| 4.5.      | Atrito em escala nanoscópica .....                                                                                                                  | 59        |
| 4.6.      | Conclusões parciais .....                                                                                                                           | 61        |
| <b>5.</b> | <b>Nitreto de titânio sobre titânio.....</b>                                                                                                        | <b>63</b> |
| 5.1.      | Resultados experimentais .....                                                                                                                      | 66        |
| 5.2.      | Conclusões parciais .....                                                                                                                           | 68        |
| <b>6.</b> | <b>Conclusões finais e perspectivas .....</b>                                                                                                       | <b>70</b> |
|           | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....                                                                                                                    | 74        |

## Lista de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Etapas para a preparação das amostras utilizadas neste trabalho. ....                                                                                                                                                                                                                                        | 7  |
| Figura 2 – Efeitos de partículas energéticas em superfícies. ....                                                                                                                                                                                                                                                       | 8  |
| Figura 3 – <i>Sputtering</i> em três energias diferentes. (a) baixa, (b) e (c) alta energia. ....                                                                                                                                                                                                                       | 9  |
| Figura 4 – Influência da energia no rendimento no processo de <i>sputtering</i> . ....                                                                                                                                                                                                                                  | 10 |
| Figura 5 – Espectro de retroespalhamento Rutherford esquemático para um filme fino AB sobre um substrato leve C. ....                                                                                                                                                                                                   | 11 |
| Figura 6 – Esquema de vários processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície da amostra e ao longo da amostra. Energia é perdida por transferência de momento entre a partícula do feixe e da amostra e com a partícula incidente que atravessa o alvo antes e depois do espalhamento. .... | 12 |
| Figura 7 – Analisador da técnica de MEIS. ....                                                                                                                                                                                                                                                                          | 14 |
| Figura 8 – Espectro esquemático de MEIS. ....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 15 |
| Figura 9 – Geometria de análise de LEIS e do analisador eletrostático de energia. ....                                                                                                                                                                                                                                  | 16 |
| Figura 10 – Espectros de He retroespalhado para as técnicas de LEIS e RBS para uma amostra de Si com Ag, Si e O na superfície. ....                                                                                                                                                                                     | 17 |
| Figura 11 – Seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons. ...                                                                                                                                                                                                                             | 18 |
| Figura 12 – Detecção das reações nucleares (a) na superfície do material, (b) ao longo da amostra e (c) na profundidade da amostra. ....                                                                                                                                                                                | 19 |
| Figura 13 – Técnica de XPS: (a) irradiação da amostra pelo feixe e (b) fóton arrancando elétron do nível interno. ....                                                                                                                                                                                                  | 21 |
| Figura 14 – Espectro de Ti em diferentes estados. ....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 21 |
| Figura 15 – Itens que compõem um equipamento de difração de raios X. ....                                                                                                                                                                                                                                               | 22 |
| Figura 16 – Esquema da técnica de XRR. ....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 24 |
| Figura 17 – Espectro típico de XRR. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                | 25 |
| Figura 18 – Esquema da ponta de penetração em um equipamento de nanoindentação. ....                                                                                                                                                                                                                                    | 26 |
| Figura 19 – Representação de carga e descarga do penetrador em função da profundidade. ...                                                                                                                                                                                                                              | 27 |
| Figura 20 – (a) representação esquemática de ensaio pino no disco e (b) equipamento de pino-no-disco. ....                                                                                                                                                                                                              | 28 |
| Figura 21 – Estrutura cristalina de VC. ....                                                                                                                                                                                                                                                                            | 32 |
| Figura 22 – Diagrama de fases do sistema V-C. ....                                                                                                                                                                                                                                                                      | 33 |
| Figura 23 – Volume de desgaste versus tempo de deposição. ....                                                                                                                                                                                                                                                          | 37 |
| Figura 24 – (a) arranjo experimental e (b) célula eletroquímica típicos de ensaios de corrosão. ....                                                                                                                                                                                                                    | 39 |
| Figura 25 – (a) Variação do potencial com o tempo e (b) curva resultante da corrente por potencial em um voltamograma cíclico típico. ....                                                                                                                                                                              | 40 |
| Figura 26 – Diagrama de Nyquist, com o vetor de impedância para um sistema eletroquímico simples. ....                                                                                                                                                                                                                  | 43 |
| Figura 27 – (a) Eletrodos utilizados e (b) célula eletroquímica para ensaios de corrosão. ....                                                                                                                                                                                                                          | 44 |
| Figura 28 – (a) EIS e (b) voltametria cíclica de filmes finos de VC sobre aço, variando a composição do plasma. ....                                                                                                                                                                                                    | 46 |

|                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 29 – (a) EIS e (b) voltametria cíclica de filmes finos de VC sobre aço, variando a temperatura do substrato durante a deposição.....                                                                                                               | 47 |
| Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura de filme fino de VC sobre aço AISI H12, após corrosão em solução de 3,5% de NaCl. As imagens mostram os pites (a) e detalhe dos pites expondo o substrato (b). .....                                      | 48 |
| Figura 31 – Espectro de espalhamento Raman para filmes de VC com diferentes composições à 20 °C.....                                                                                                                                                      | 49 |
| Figura 32 – Variação da dureza para os revestimentos TiN, CrN, TiAlN e CrAlN (indicados na legenda) depositados por PVD, após o tratamento térmico em diferentes temperaturas. Os pontos em 25 °C referem-se a revestimentos sem tratamento térmico. .... | 54 |
| Figura 33 – Diagrama de fases para o sistema N-Si. ....                                                                                                                                                                                                   | 55 |
| Figura 34 – Diagrama de fases para o sistema N-Ti. ....                                                                                                                                                                                                   | 63 |
| Figura 35 – Estrutura de TiN com camada intermediária de Ti sobre aço nitretado. ....                                                                                                                                                                     | 64 |
| Figura 36 – Estruturas estudadas no presente trabalho. ....                                                                                                                                                                                               | 65 |



## Abreviaturas

Ecorr – potencial de circuito aberto

Epit – potencial de pite

Epro – potencial de proteção ou repassivação

EIS – espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

GAXRD – difração de raios X de baixo ângulo

$H^3/E^2$  – resistência a deformação plástica / resistência ao desgaste

LEIS – espalhamento de íons com energia baixa

MEIS – espalhamento de íons com energia média

NRP – perfilometria de concentração utilizando reação nuclear ressonante estreita

PVD – *physical vapor deposition*

RBS – espectrometria de retroespalhamento Rutherford

SCE – eletrodo de calomelano saturado

$Si_3N_4$  – nitreto de silício

*Sputtering* – pulverização catódica

TiN – nitreto de titânio

VC – carbetto de vanádio

XPS – espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X

XRD – difração de raios X

XRR – reflectometria de raios X

Z – impedância

## Resumo

Neste trabalho foram estudadas correlações entre estrutura e propriedades de certos revestimentos baseados em filmes finos cerâmicos, mais especificamente carbeto de vanádio, nitreto de silício e nitreto de titânio sobre titânio. As condições e parâmetros de deposição dos filmes, tais como composição e fluxo dos gases reativos, temperatura do substrato e outras, foram variados para obter filmes com composições, densidades e espessuras convenientes. As características físico-químicas dos filmes foram determinadas mediante a utilização de um grande número de ferramentas analíticas, descritas no texto. A avaliação do comportamento mecânico, tribológico e de resistência à corrosão dos filmes também foram determinadas por um apreciável número de métodos, os quais são descritos em detalhes no texto. Os resultados indicam algumas correlações importantes entre dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão por um lado, e composição, densidade real e estrutura cristalina, por outro lado. Da mesma forma, foi possível estabelecer fatos novos sobre a adesão de filmes finos a substratos de aço e o transporte de diferentes espécies químicas envolvidas através de estruturas TiN/Ti/aço nitretado. Perspectivas para a continuidade do trabalho de pesquisa aqui relatado são discutidas no capítulo de Conclusões.

## **Abstract**

We report here on the investigation of correlations between structure and properties of certain coatings based on ceramic thin films, more specifically vanadium carbide, silicon nitride and titanium nitride on titanium. The films deposition conditions and parameters, such as the reactive gases compositions and flux, the substrate temperature during deposition and others, were varied in order to obtain films with convenient composition, density and thickness. The physicochemical characteristics of the films were determined by a large number of analytical techniques, as described in the text. The evaluation of the mechanical, tribologic, and corrosion behavior of the thin film coatings was also determined by a substantial number of techniques, all described in the text. The results indicate some important correlations between hardness, wear and corrosion resistance on one hand, and composition, real density, and crystalline structure on the other hand. In the same lines, it was possible to establish new facts about adhesion of thin film coatings on steel substrates and the transport of the involved chemical species across TiN/Ti/nitrided steel structures. The prospects for continuations of this work are discussed in the Conclusões chapter.

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho investigamos características físico-químicas, mecânicas, tribológicas e corrosivas de alguns revestimentos protetores de filmes finos de interesse prático. Os filmes que fizeram o objeto do presente estudo são carbeto de vanádio sobre aço (VC/aço), nitreto de silício sobre silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ ), nitreto de titânio sobre aço (TiN/aço nitretado a plasma) e nitreto de titânio sobre titânio sobre aço nitretado a plasma (TiN/Ti/aço nitretado a plasma). Entre as características investigadas mencionamos aqui a composição química elementar dos filmes, a distribuição em profundidade dos diferentes elementos químicos, a estrutura cristalográfica, os compostos químicos formados nos filmes, a densidade real dos filmes, juntamente com a nanodureza, o módulo de elasticidade a ela associado, a tensão elástica até ruptura, o coeficiente de atrito, a taxa de desgaste, a corrosão e a adesão.

O objetivo principal é estabelecer correlações entre características físico-químicas dos filmes e suas propriedades mecânicas, tribológicas e corrosivas, bem como correlações entre características físico-químicas da interface filme/substrato e a adesão dos filmes ao substrato.

A literatura científica carece de tais correlações, especialmente daquelas bem estabelecidas, pois a grande maioria das publicações trata somente dos aspectos físico-químicos, ou somente dos aspectos mecânicos ou tribológicos, ou de corrosão, ou adesivos. Para o aperfeiçoamento ou otimização de revestimentos protetores de aplicação industrial, é crucial estabelecermos bases científicas confiáveis para o comportamento destes materiais em que mais de uma propriedade atua. Esta é a contribuição que pretende aportar este trabalho.

Para que se tenha um melhor entendimento da razão de utilização de certos filmes finos no presente trabalho, algumas considerações devem ser feitas. Nos próximos parágrafos são

descritos alguns revestimentos e técnicas atuais referentes à engenharia de superfícies e revestimentos protetores para a utilização na indústria metal-mecânica.

Nas últimas décadas, a engenharia de superfícies vem se destacando pelas suas aplicações em inúmeras áreas, entre elas a metalurgia fina, a microeletrônica, os biomateriais, e outras [1,2]. Dentro da engenharia de superfícies, um dos processos amplamente utilizado é o revestimento protetor por filmes finos, o qual a indústria metal-mecânica está utilizando em grande escala [3,4]. Esses filmes finos podem ser depositados sobre o material comumente utilizado para a confecção de ferramentas e moldes, aumentando a velocidade de avanço e a vida útil dos mesmos, evitando assim o gasto nas operações de troca e obtendo diversos ganhos de desempenho.

Entre os revestimentos protetores, o nitreto de titânio (TiN) vem sendo estudado e utilizado há décadas e na indústria metal-mecânica é empregado em ferramentas e moldes, devido a suas ótimas propriedades mecânicas e tribológicas [5,6]. No entanto, este revestimento possui algumas limitações, tais como, degradação em temperaturas em torno de 800°C, coeficiente de atrito apreciável e baixa resistência à corrosão. Estas deficiências motivaram a busca de novos revestimentos para a substituição do TiN [7]. Um dos objetivos do presente trabalho é o estudo de diferentes revestimentos, tais como, VC e Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, para a possível substituição do TiN em processos e ferramentas para a indústria metal-mecânica [8,9].

As condições de uso às quais são submetidos os componentes revestidos, principalmente as ferramentas, estão sendo cada vez mais severas em relação ao desgaste abrasivo e solitação mecânica. Devido a isso, os revestimentos devem cumprir alguns requisitos para a sua utilização prática [5]. Alguns desses requisitos são: propriedades mecânicas e tribológicas estáveis a temperaturas acima de 800°C, adesão do filme ao

substrato, resistência à corrosão e outras. Os revestimentos utilizados ultimamente cumprem com pelo menos um dos requisitos citados. Estudos recentes mostram que é possível obter revestimentos que possuam vários desses requisitos.

Atualmente, os revestimentos que estão ganhando maior interesse dos estudos são estruturas do tipo multicamada, tais como, TiN/VN, TiN/ZrN, TiAlN/VN [10,11]. Essas estruturas são confeccionadas de maneira que cada monocamada possua espessuras na ordem de nanômetros e repetidas centenas de vezes uma após a outra, dependendo da espessura final que se deseja. O objetivo principal da utilização dessas estruturas é o aumento significativo da dureza, que em alguns casos pode chegar a valores superiores a 50 GPa [12], pois as multicamadas induzem diversos efeitos nanoestruturais que ainda não foram completamente explicados, mas que na prática observa-se um aumento de dureza e resistência ao desgaste.

Revestimentos de aços com filmes finos tais como VC e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tem sido bastante investigados por apresentarem boas características de adesão, dureza-desgaste e resistência à corrosão [8,9].

Outras estruturas que estão sendo estudadas são os nanocompósitos de diversos materiais em matrizes amorfas, por exemplo, TiC/a-C, nc-TiN/a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nc-TiB/a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  [13]. A característica que apresenta o maior aumento em seu valor é a dureza, a qual em determinadas estruturas pode ultrapassar 100 GPa [13]. Nessas estruturas, a principal característica desejada é o tamanho controlado dos nanocristais, parâmetro que está sendo otimizado para conferir essa dureza elevada. Outra propriedade investigada é a estabilidade da dureza em temperaturas acima de 1000 °C, o que é interessante para os processos de usinagem a seco que facilmente atingem temperaturas desta ordem. Estes revestimentos estão começando a ser estudados, o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sendo um bom exemplo e existe ainda muito trabalho

para ser feito como a seleção de materiais para as estruturas, otimização do tamanho dos nanocristais, distribuição dos nanocristais na matriz, entre outras.

Para a indústria metal-mecânica, esses revestimentos estão longe de se tornarem comuns, um dos principais motivos é o alto custo de deposição destas estruturas, além da necessidade no avanço dos estudos para que esses revestimentos possuam uma boa adesão ao substrato [14]. Com o estudo aprofundado dessas estruturas, as ferramentas na indústria metal-mecânica terão maior resistência ao desgaste abrasivo, uma maior velocidade de avanço e uma maior resistência à corrosão. Todas essas características contribuirão para um ganho na vida útil da ferramenta, fazendo com que a mesma tenha que ser substituída com menor frequência. No atual momento, a utilização de filmes monocamadas, como os estudados por este trabalho, são a realidade dos revestimentos na indústria metal-mecânica e, portanto torna-se essencial o conhecimentos das relações existentes entre as suas características para a sua compreensão científica e técnica visando a utilização industrial.

No presente trabalho, foram investigados os parâmetros de deposição, a composição química, o perfil de concentração em profundidade das diferentes espécies químicas, a uniformidade, as características estruturais e o comportamento mecânico (dureza), tribológico e corrosivo de filmes finos de VC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , e TiN. A pressão parcial dos gases reativos, bem como a temperatura do substrato foram os parâmetros variados na preparação de diferentes amostras do mesmo filme.

Primeiramente, foram investigados filmes de VC. Determinamos a estrutura cristalina e a estequiometria média de filmes finos de VC variando a pressão parcial do gás reativo e a temperatura do substrato durante a deposição. Este estudo permitiu determinar a influência destes parâmetros na estrutura cristalina de filmes de VC. Assim também, foi avaliada a

posição dos átomos de carbono nas estruturas de filmes de VC o que influencia a estabilidade da estrutura cristalina dos filmes.

Após, foram estudadas a taxa de deposição e a concentração versus profundidade (perfilometria) do C, a dureza e módulo de elasticidade, o ambiente químico próximo da superfície dos filmes e a taxa de desgaste. Finalmente, estudou-se o comportamento de filmes de VC frente à corrosão. Neste último estudo, foi possível estabelecer correlações sólidas entre propriedades físico-químicas dos filmes e seu comportamento frente à corrosão.

A seguir, foram estudados os filmes finos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Neste estudo foram variadas: i) a temperatura do substrato durante a deposição, ii) a pressão parcial do gás reativo ( $\text{N}_2$ ) e iii) a espessura dos filmes. Foi determinada a dependência da composição e da taxa de deposição frente aos parâmetros i) e ii) acima. Em seguida, foi analisada a influência que a temperatura do substrato durante a deposição exerce na estrutura cristalina destes filmes. Na sequência, a avaliação da dureza e módulo de Young por nanoindentação. Finalizando o estudo, foi realizado tratamento térmico das amostras em atmosfera de oxigênio até 1000 °C, temperatura típica que pode ser atingida durante o processo de usinagem a seco. Para o tratamento térmico, foi utilizado um forno a vácuo com atmosfera controlada que permite a oxidação das amostras à alta temperatura. Nessas amostras foi determinado o perfil de concentração de oxigênio e nitrogênio, bem como as ligações químicas presentes. Finalmente, foi feito um estudo detalhado do coeficiente de atrito em presença de cargas muito leves.

A estabilidade térmica da dureza dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  até 1000 °C e o bom comportamento potencial frente ao atrito e desgaste são correlacionados aqui com as características físico-químicas descritas.

Finalmente, foram estudados o transporte de átomos através de interfaces de estruturas do tipo TiN/aço nitretado e TiN/Ti/aço nitretado utilizando um traçador isotópico para o



transporte de N. Assim, também foram determinadas as composições químicas destas interfaces. Neste trabalho foi utilizado um traçador isotópico ( $^{15}\text{N}$ ) para avaliar a migração desta espécie química ao longo do filme e através das interfaces. Foi necessário utilizar esse isótopo para diferenciar o nitrogênio da nitretação a plasma com aquele do filme depositado.

O objetivo deste estudo foi tentar relacionar a adesão de filmes de TiN sobre aços com os estudos de transporte atômico dos diferentes elementos e a composição das interfaces. Da mesma forma, tentou-se esclarecer a influência da camada intermediária de Ti na adesão. Estas correlações podem e devem ser estabelecidas porque a adesão é um fenômeno de interface.

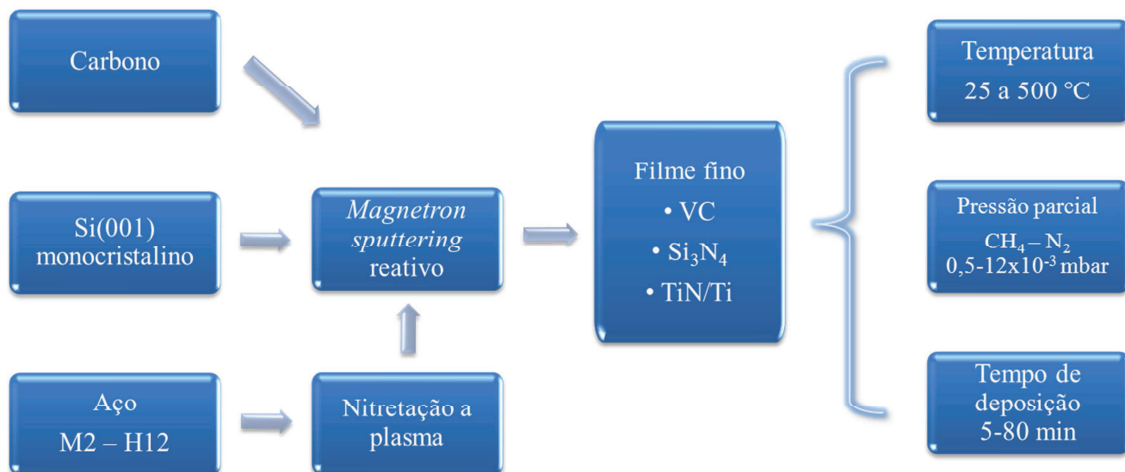
Este trabalho busca contribuir para estabelecer correlações entre estrutura e propriedades dos materiais envolvidos. As ferramentas analíticas aqui utilizadas, avançadas e variadas, são capazes de fornecer informações que não podem ser obtidas por outros métodos, entre as quais mencionamos as reações nucleares ressonantes, os traçadores isotópicos e o espalhamento de íons a baixíssimas energias. Estes métodos, juntamente com as determinações de nano-dureza, módulo de elasticidade, coeficientes de atrito e desgaste e corrosão permitiram contribuir para o objetivo geral, ou seja, estabelecer correlações entre características físico-químicas dos filmes e suas propriedades mecânicas e tribológicas, bem como correlações entre características físico-químicas da interface filme/substrato e a adesão dos filmes ao substrato.

## CAPÍTULO 2

### 2. Métodos experimentais

#### 2.1. Preparação de amostras

A Figura 1 mostra um esquema da sequência da preparação das amostras para os diversos estudos. Todas as amostras antes de serem tratadas foram polidas e limpas em banho com acetona e ultrassom por 30 min. Para as amostras de aço AISI M2 e AISI H12 foram utilizadas diversas granulometrias de lixas e na sequência polidas com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ . Uma breve descrição das técnicas de preparação de amostras foi descrita na introdução.



**Figura 1 – Etapas para a preparação das amostras utilizadas neste trabalho.**

#### 2.2. Método de deposição

##### 2.2.1. Pulverização catódica (*sputtering*)

Esse processo de deposição de filmes finos foi descrito brevemente na introdução, mas devido a grande importância e utilização no presente trabalho será aprofundado nesta seção para um melhor entendimento do princípio físico-químico da técnica. A técnica de *sputtering* é largamente empregada devido a obtenção de algumas vantagens frente a outros processos de PVD, tais como:

- Alta pureza e densidade;
- Composição e estequiometria controladas;
- Baixa densidade de defeitos;
- Grande quantidade de materiais e compostos podem ser depositados;
- Uniformidade em espessura e reprodutibilidade;
- Baixa contaminação por partículas.

Durante o processo, inúmeros efeitos acontecem, os quais podem ocorrer com maior ou menor probabilidade dependendo dos parâmetros escolhidos para a deposição. Alguns desses efeitos são ilustrados na Figura 2 e o que se busca desse processo é a remoção de átomo do alvo (*sputtering*), que representa apenas um dos efeitos que ocorrem.

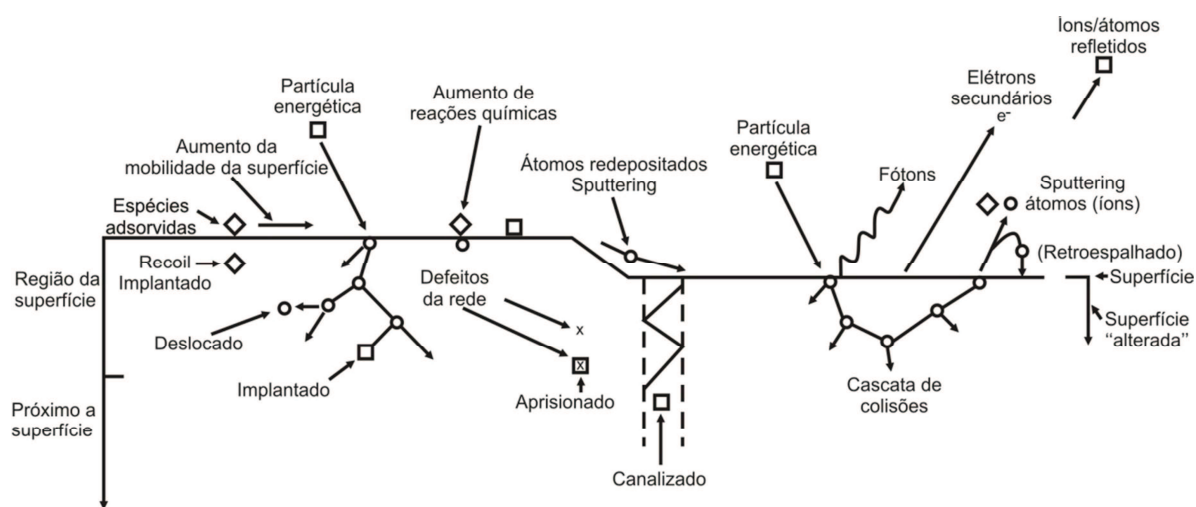


Figura 2 – Efeitos de partículas energéticas em superfícies.

O *sputtering* de materiais é fortemente afetado pela energia da partícula incidente, o qual é ilustrado em detalhe na Figura 3.

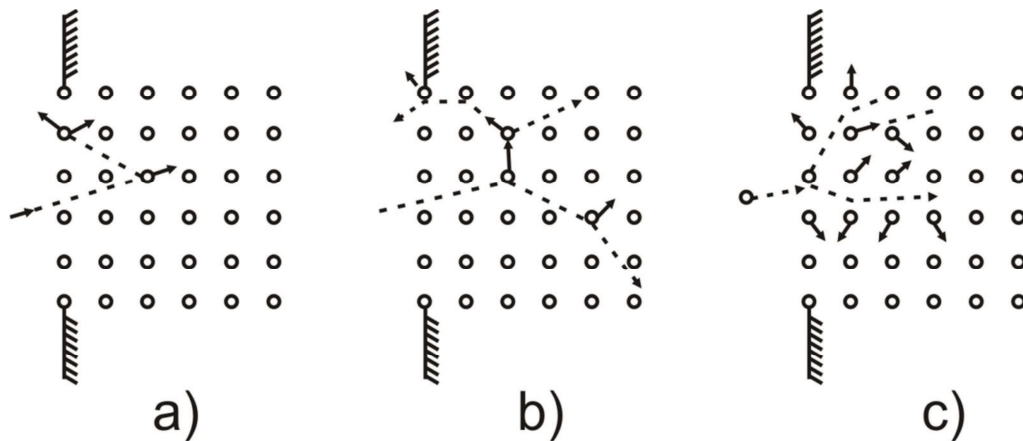


Figura 3 – *Sputtering* em três energias diferentes. (a) baixa, (b) e (c) alta energia.

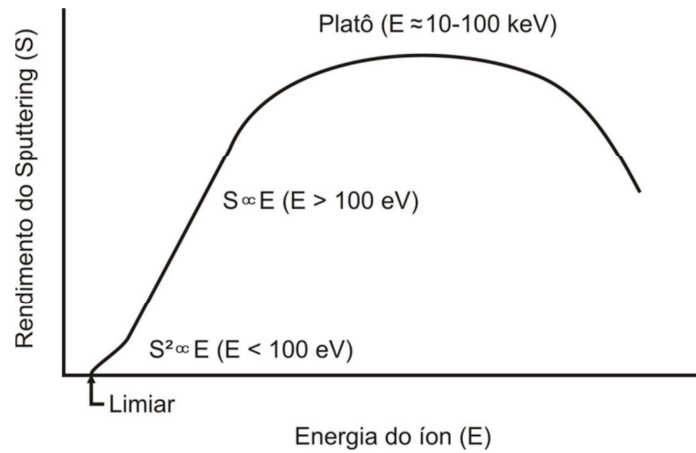
Na Figura 3a é mostrado um átomo do material, representado pelos círculos abertos, que é arrancado pela colisão de uma partícula pouco energética. Nesse caso a energia que a partícula possui pode provocar somente um evento (remoção de um átomo). Já na Figura 3b e c a energia é suficiente para gerar uma cascata de colisões e nota-se a movimentação dos átomos em diferentes direções.

Além da energia dos íons incidentes, outros parâmetros são importantes para que o fenômeno ocorra, tais como, massa do projétil, ângulo de incidência, massa do alvo e textura do alvo. A maioria destes parâmetros são projetados pelos fabricantes de fontes de *sputtering*. Uma grandeza usualmente utilizada para essa técnica é o rendimento (Y ou S) do processo, que é definido por:

$$Y \text{ ou } S = \frac{\text{número de átomos ejetados (sputtering)}}{\text{número de átomos incidentes}}$$

Essa grandeza é influenciada por diversos parâmetros e na Figura 4 é mostrada a influência do rendimento com a energia dos íons. A partir dessa figura conclui-se que o rendimento é proporcional a energia dos íons até sua estabilização e conseqüentemente a potência a qual o alvo é submetido. Para energias baixas (menores que 10 keV) a relação de Y com a energia é praticamente linear, aumentando a energia não há variação significativa e

para altas energias o rendimento cai, devido a energia ser suficientemente alta para implantar no alvo a partícula.



**Figura 4 – Influência da energia no rendimento no processo de *sputtering*.**

O rendimento para uma faixa de energias de 0,1 a 1 keV pode ser calculado pela equação empírica:

$$Y(E) = \frac{5,2}{U_{sb}} \frac{Z_r}{(Z_r^{2/3} + Z_p^{2/3})^{3/4}} \left( \frac{Z_p}{Z_r + Z_p} \right)^{0,67} E^{1/2}$$

Onde:

$U_{sb}$  = energia de ligação na superfície;

$Z_r$  = número atômico do alvo;

$Z_p$  = número atômico da partícula;

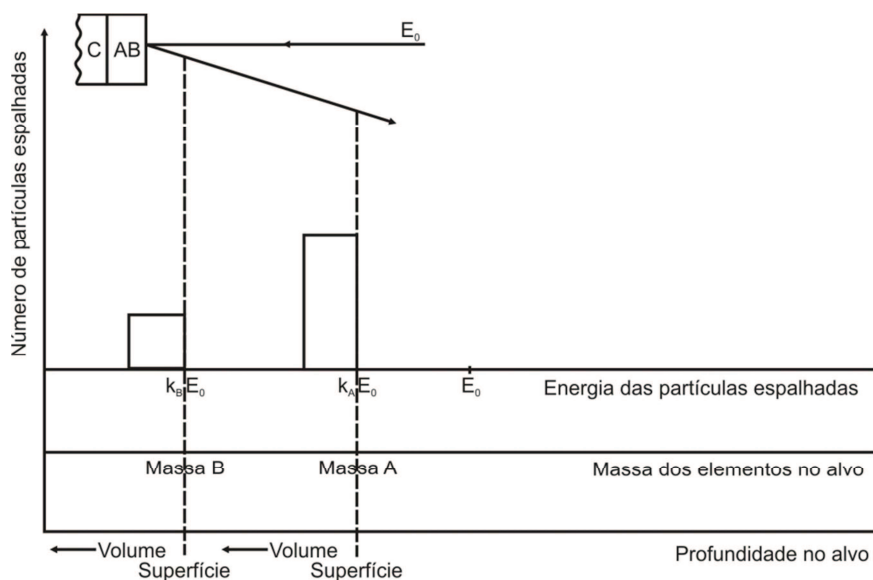
$E$  = energia inicial da partícula incidente.

A partir da equação acima observa-se que o rendimento é máximo com projétil e alvo de massa similar, devida a máxima transferência de energia em uma colisão elástica. Outros fatores que influenciam no rendimento são a formação de liga ou compostos do projétil com o alvo, diminuindo o rendimento e a possibilidade de canalização em alvos cristalinos.

## 2.3. Técnicas de análise

### 2.3.1. Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica consiste em incidir sobre a amostra um feixe monoenergético de íons de alta energia, geralmente  $\text{He}^+$  com energia entre 1 e 3 MeV, e detectar a energia das partículas retroespalhadas. A composição elementar do material analisado é obtida a partir do espectro em energia das partículas retroespalhadas detectadas, bem como a quantidade de átomos presentes [15,16,17], da qual pode ser extraída a espessura do filme, a partir do conhecimento de sua densidade nominal. Na Figura 5 é mostrado um esquema do espectro de RBS de um filme de composição genérica AB depositado em um substrato C, leve e de espessura infinita.



**Figura 5 – Espectro de retroespalhamento Rutherford esquemático para um filme fino AB sobre um substrato leve C.**

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

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

A energia de partículas retroespalhadas a um dado ângulo depende de dois processos: a perda de energia da partícula devido a transferência de momentum para o átomo alvo durante o evento de retroespalhamento (descrito por K) e a perda de energia pela partícula durante a passagem através da amostra sólida (ambos antes e depois do espalhamento). A Figura 6 mostra os eventos do retroespalhamento que ocorrem na superfície da amostra e em uma profundidade d na amostra. Para o espalhamento na superfície da amostra a perda de energia só é dada pela transferência de momento para o átomo do alvo.

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

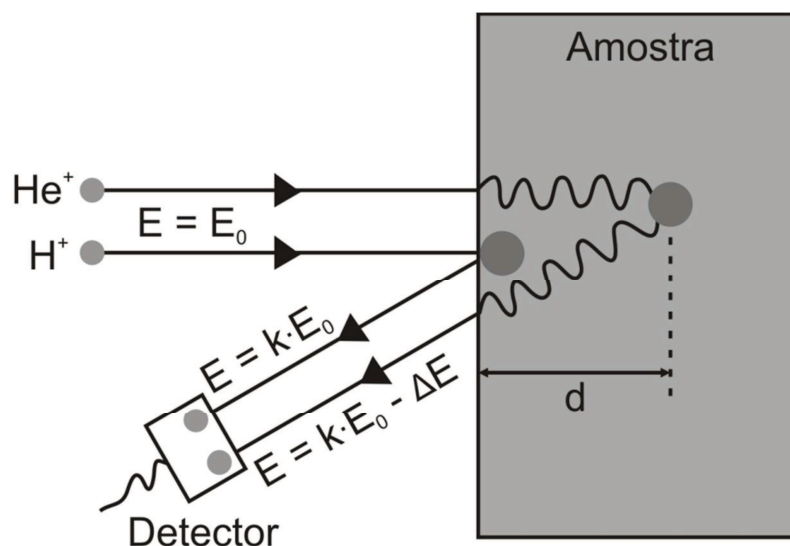
$$K = \left[ \frac{M_1 \cos\theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2\theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2$$

Onde:

$M_1$  – Massa atômica da partícula incidente;

$M_2$  – Massa atômica da partícula do alvo;

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



**Figura 6 – Esquema de vários processos de perda de energia para retroespalhamento a partir da superfície da amostra e ao longo da amostra. Energia é perdida por transferência de momento entre a partícula do feixe e da amostra e com a partícula incidente que atravessa o alvo antes e depois do espalhamento.**

A quantificação do espectro na RBS, embora possa ser feito de forma absoluta, geralmente é realizada pela comparação das áreas dos picos de um padrão e da amostra que está sendo medida. Usualmente, utiliza-se um padrão de bismuto (Bi) implantado em silício, com uma quantidade conhecida de átomos de Bi. Com a quantidade de átomos por centímetro quadrado e com a densidade do material que está sendo analisado, consegue-se estimar a espessura do filme fino depositado [16]. A quantidade de átomos do material que se deseja conhecer é dada, então pela equação:

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

Onde:

Q – Quantidade de átomos·cm<sup>-2</sup> do elemento;

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

N – Número total de íons incidentes;

Z – Número atômico.

### 2.3.2. Espalhamento de íons com energia média (MEIS)

Esta técnica começou sendo desenvolvida como uma especialização da RBS, desenvolvida pelo grupo FOM de Amsterdam. MEIS combina a técnica de RBS com uma elevada resolução em energia, muito maior do que aquela usual em RBS. A resolução em energia obtida pode ser de até 0,3 nm, enquanto em RBS dificilmente abrange resolução menor que 10 nm. Este ganho na profundidade máxima é dado pela troca de detector em relação a RBS que nesta é um detector de estado sólido, já no MEIS é um analisador toroidal eletrostático mostrado na Figura 7 [18].



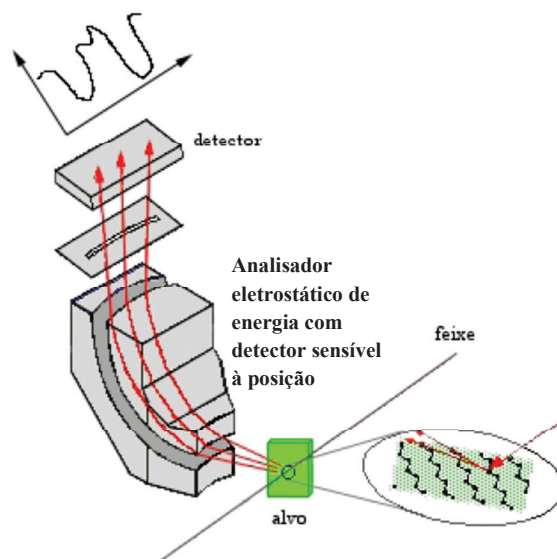


Figura 7 – Analisador da técnica de MEIS

A instrumentação é semelhante a técnica de RBS, sendo necessário um acelerador de íon, uma câmara de ultra-alto vácuo (UHV) com goniômetro e um analisador eletrostático de energia com detector sensível à posição como o descrito anteriormente. Esta técnica permite a caracterização quantitativa com alta resolução em profundidade [19]. Na técnica em questão, um feixe monoenergético de íons tipicamente de  $H^+$  com uma energia na ordem de 100 keV é incidido na amostra e as partículas espalhadas são detectadas e analisadas. Esse espectro em energia detectado também contém informações sobre a profundidade dos átomos do alvo, pelo fato de que um íon incidente perde energia pelas colisões inelásticas com os elétrons do alvo, tanto na entrada do mesmo quanto na saída das colisões. Devido a esta elevada resolução em energia em relação a outras técnicas é possível detectar diferença isotópica dos elementos [20].

A Figura 8 mostra um espectro característico de MEIS, de um filme de  $SiO_2$  com 5 nm de espessura, sobre Si. No qual pode ser visto os elementos químicos separados, bem como os isótopos de alguns elementos. A análise dos elementos químicos presentes nesta técnica é de forma análoga a técnica de [21].

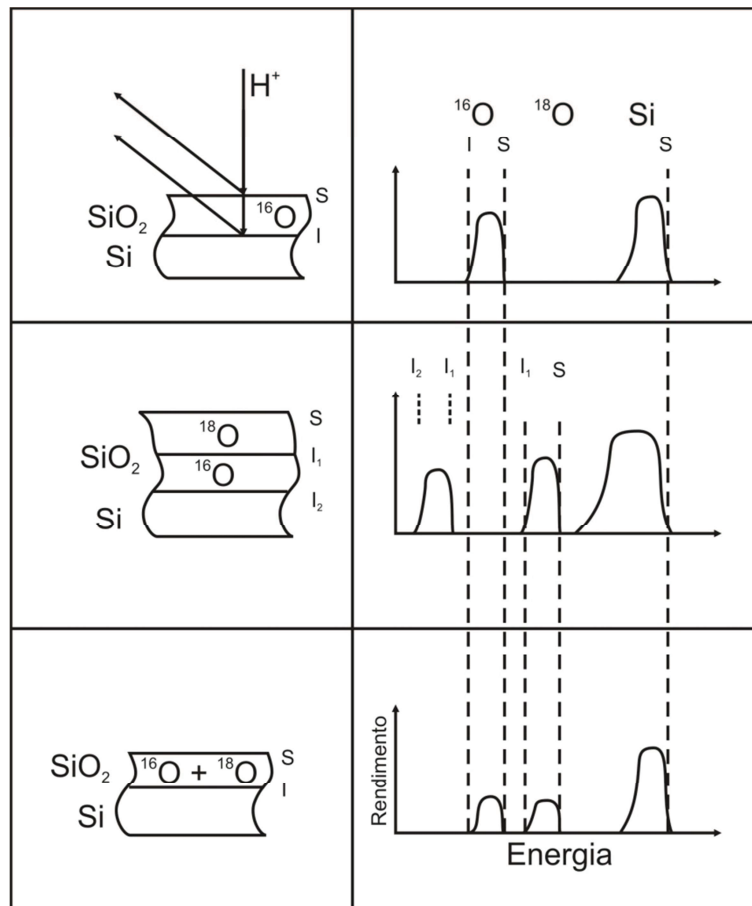
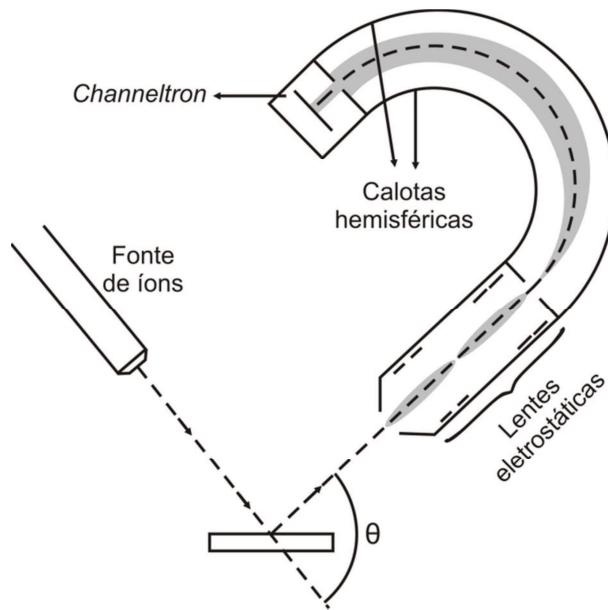


Figura 8 – Espectro esquemático de MEIS.

### 2.3.3. Espalhamento de íons com energia baixa (LEIS)

A técnica de LEIS, assim como RBS e MEIS, é dada pela incidência de íons na amostra e então medida a energia destes retroespalhados. Nesta técnica são, geralmente, utilizados íons de He a uma energia entre 500 eV e 10 keV [22], na qual interagem com a matéria da amostra e a energia final destes íons retroespalhados é detectada e medida por um analisador eletrostático hemisférico, mostrado na Figura 9. Nesta técnica somente a primeira camada atômica é analisada, pois íons aí espalhados não sofrerem neutralização, enquanto os íons que chegam na segunda monocamada e suas posteriores são neutralizadas e, portanto, não são analisadas em energia.



**Figura 9 – Geometria de análise de LEIS e do analisador eletrostático de energia.**

Este analisador eletrostático utilizado seleciona os íons que não neutralizaram e são analisados em energia e detectados, assim contribuindo para o espectro. Esse é um dos principais motivos pelo qual os picos do espectro são separados, diferenciando do RBS no qual os picos formam patamares e se sobrepõem devido aos elementos químicos estarem distribuídos em profundidade na amostra. Na Figura 10 mostra gráficos esquemáticos de LEIS e RBS comparando ambas as técnicas.

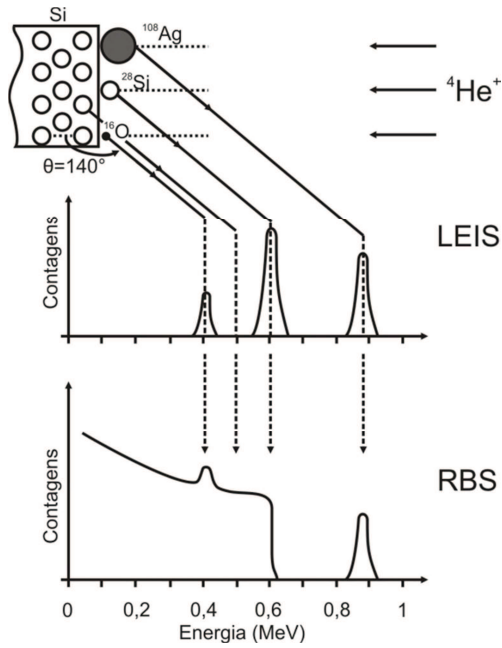
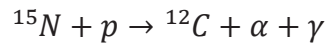


Figura 10 – Espectros de He retroespalhado para as técnicas de LEIS e RBS para uma amostra de Si com Ag, Si e O na superfície.

#### 2.3.4. Perfilometria de concentração utilizando reação nuclear ressonante estreita (NRP)

Esta técnica permite determinar quantitativamente o perfil de concentração de elementos leves, ou seja, a determinação da concentração em função da profundidade. A diferença em relação a outras técnicas, por exemplo, RBS e MEIS, é a seletividade em elementos atômicos. Para determinar o perfil de concentração de elementos leves com nitrogênio, oxigênio, alumínio e silício em amostras são utilizados parâmetros de análise específicos para a detecção de um isótopo do elemento desejado [23].

Um feixe de íons, geralmente  $\text{H}^+$ , com energia de algumas centenas de keV até alguns MeV é produzido em um acelerador e bombardeia a amostra. Reações nucleares com núcleos de baixo número atômico são induzidas por este feixe. Os produtos destas reações, tipicamente prótons, deutério, partículas  $\alpha$  e raios  $\gamma$ , são detectadas, produzindo um espectro de contagens de partículas versus energia [15]. Um exemplo das reações é:



Como o objetivo desta análise é a determinação do perfil de concentração de elementos leves, um feixe de prótons com energia de incidência correspondente a uma ressonância estreita, intensa e isolada da curva de seção de choque da reação nuclear (Figura 11) é utilizado. Na Figura 11 é mostrada a vantagem da utilização da energia de ressonância para a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha_0)^{15}\text{N}$  em 151 keV. Utiliza-se esta energia por: i) ser isolada, ou seja, não há ressonância perto desta região, ii) intensa, possui uma seção de choque diferencial, ao redor de 5 ordens de grandeza maior do que próxima à ressonância, iii) ter uma largura a meia altura menor possível, que determina a sua resolução em profundidade.

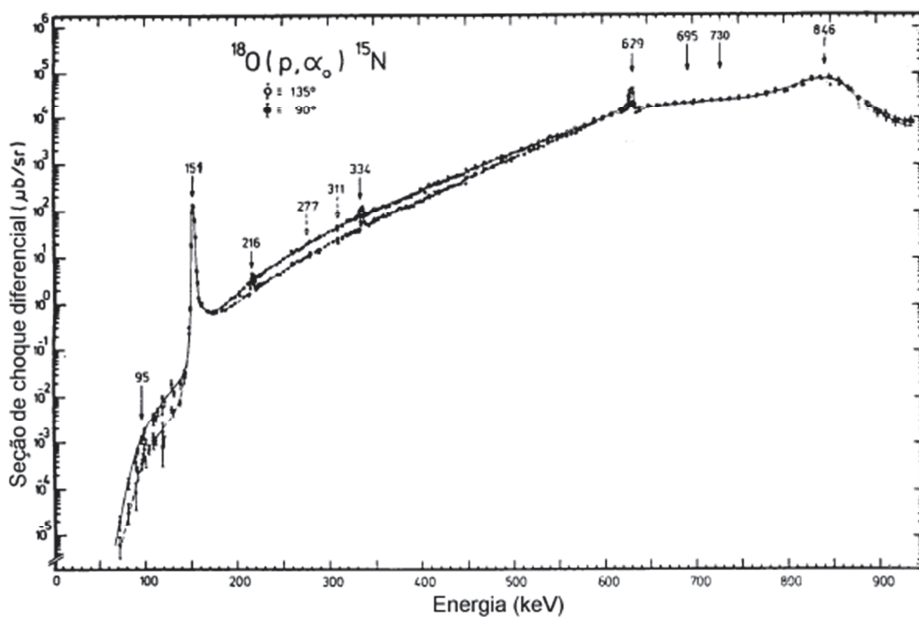
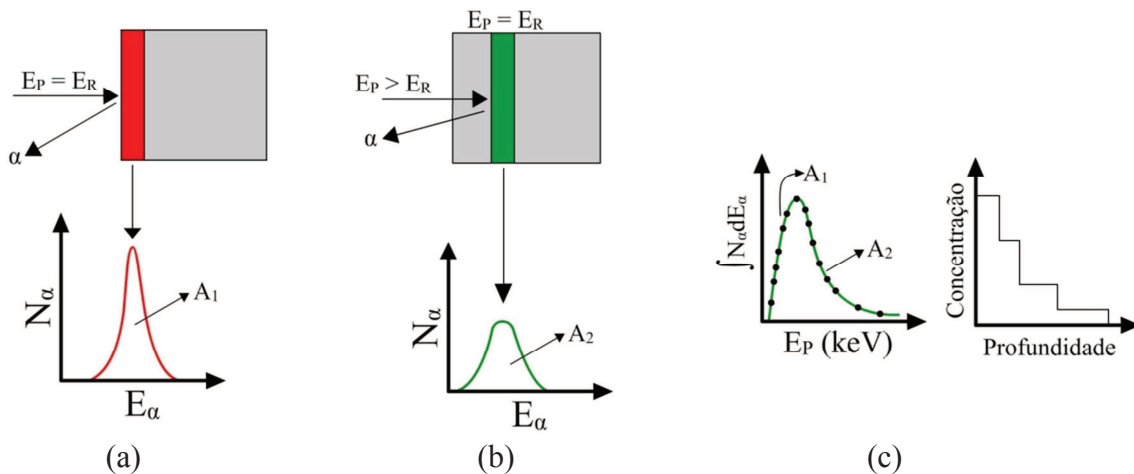


Figura 11 – Seção de choque diferencial em função da energia de incidência dos prótons.

Para a obtenção do perfil de concentração, a incidência do feixe de íons na energia de ressonância fará com que reações nucleares aconteçam, e a probabilidade destas reações ocorrerem é significativa somente na superfície da amostra, pelo fato de perderem energia pelas interações com o material. Então esse resultado das reações é detectado e com isso gerado um espectro, mostrado na Figura 12a. A seguir a energia do feixe é aumentada para

que a reação ocorra não mais na superfície e sim ao longo da amostra que será detectada gerando novamente um espectro, mostrado na Figura 12b. O alargamento do pico é devido ao aumento na dispersão dos íons conforme eles entram no alvo [24].



**Figura 12 – Detecção das reações nucleares (a) na superfície do material, (b) ao longo da amostra e (c) na profundidade da amostra.**

Em ambos os espectros citados (Figura 12 (a) e (b)) é calculada a área abaixo da curva que é proporcional à quantidade total de átomos presentes na fatia analisada. Fazendo esse processo de passo em passo pode-se mapear a distribuição do elemento em função da profundidade da amostra conforme mostrado na Figura 12 (c).

### 2.3.5. Espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS)

XPS é uma técnica de fotoemissão, largamente utilizada para examinar o estado químico de espécies próximas a superfícies sólidas e a distribuição de composição química em função da profundidade [25]. Esta técnica envolve a ionização dos átomos pelo efeito fotoelétrico, que é a emissão de elétrons por um material, quando exposto a uma radiação eletromagnética. Ele pode ser observado quando a luz incide numa placa de metal, arrancando elétrons dessa placa [26].

O mecanismo de emissão consiste em:

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

2º) transporte do elétron para a superfície;

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

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

ou

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

Onde:

$E_b$  – energia de ligação do elétron no sólido;

$h\nu$  – energia do fóton incidente;

$E_k$  – energia cinética do elétron

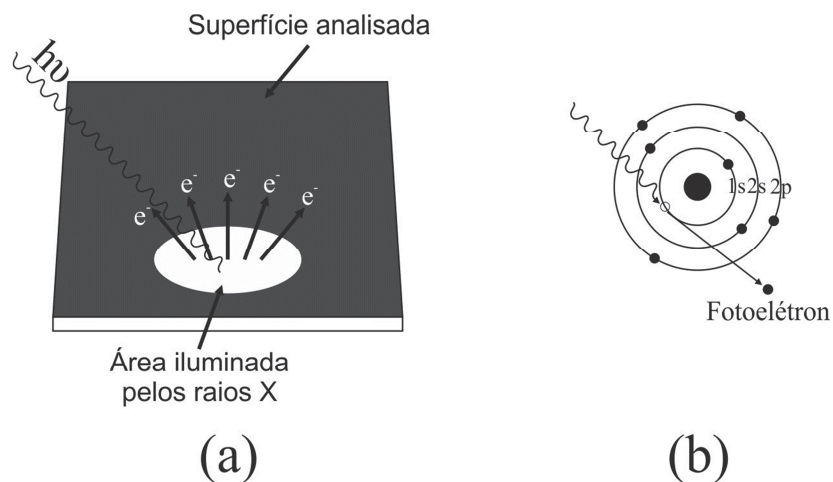
$W$  – função trabalho do espectrômetro.

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

**Tabela I** – Energia de ligação para diferentes ligações do Ti

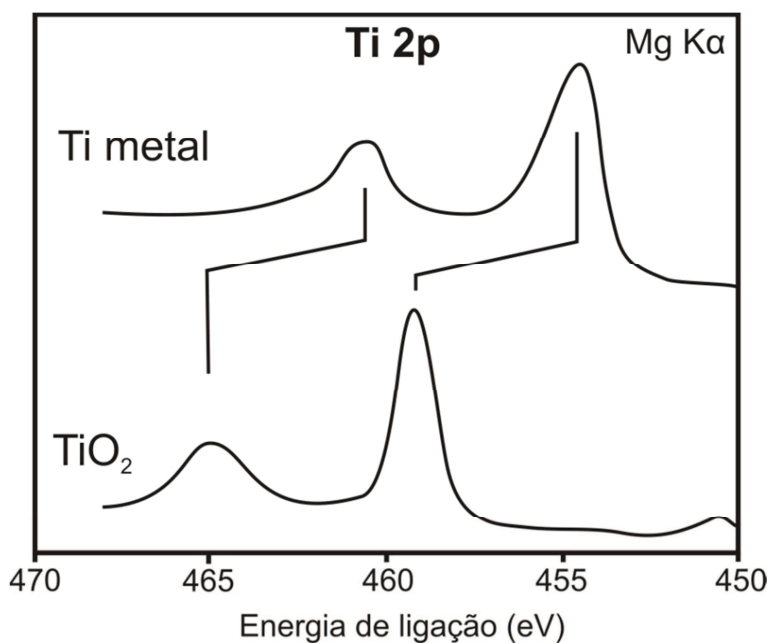
| <b>Ligação</b>   | <b>Energia de ligação (eV)</b> |
|------------------|--------------------------------|
| TiO <sub>2</sub> | 458,6                          |
| TiO              | 455,1                          |
| Ti-Ti            | 454,0                          |
| TiN              | 455,2                          |

Na Figura 13 pode ser visto um esquema da técnica de XPS.



**Figura 13 – Técnica de XPS: (a) irradiação da amostra pelo feixe e (b) fóton arrancando elétron do nível interno.**

Após o elétron ser ejetado da superfície do material, ele chega ao analisador e são contados quantos elétrons, com a mesma energia, estão sendo medidos. Então o gráfico de contagens versus energia é obtido [27]. O analisador utilizado nesta técnica é o hemisférico que consiste em duas cascas hemisféricas concêntricas. Aplicando uma diferença de potencial entre elas permite-se a passagem de fotoelétrons com determinada energia os quais serão detectados no final da calota.



**Figura 14 – Espectro de Ti em diferentes estados.**

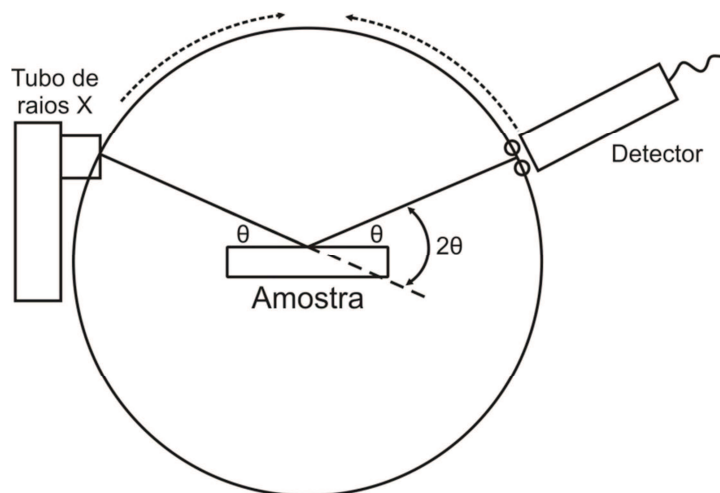


Na Figura 14 é mostrado um espectro típico de XPS para o Ti, na qual pode ser visto os dois picos característicos ( $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ ) deste elemento, devidos às interações spin-órbita. O deslocamento dos picos do espectro nessa figura é devido ao estado oxidado do Ti, ou seja, na parte de cima há Ti metálico e na parte de baixo o Ti está oxidado. Portanto há um deslocamento dos picos no espectro por causa da diferença na energia de ligação dos dois diferentes estados químicos presentes.

### 2.3.6. Difração de raios X (XRD)

Esta técnica é utilizada em larga escala em ciência dos materiais, pela sua grande versatilidade e precisão. Com ela pode-se identificar as fases cristalinas presentes nos materiais, bem como medir diversas propriedades estruturais, como tamanho de grão, tensões, entre outras [28].

A Figura 15 mostra o esquema dos itens que compõem um difratômetro, onde pode ser visto o feixe de raios X incidindo na amostra, o feixe difratado com ângulo de  $2\theta$  que é detectado.



**Figura 15 – Itens que compõem um equipamento de difração de raios X.**

A técnica de XRD para materiais cristalinos é baseada na difração de raios X, que são radiações eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de 1 Å. Devido ao seu campo elétrico associado, há interação com partículas carregadas, por exemplo, elétrons em um sólido. Essa interação faz com que os elétrons emitam radiação e quando essas radiações interagem uma com a outra de forma construtiva, ocorre difração. Para que ocorra interação construtiva dois critérios devem ser satisfeitos: i) satisfazer a lei de Bragg e ii) posicionamento dos átomos na célula unitária permitir que ocorra interferência construtiva [29].

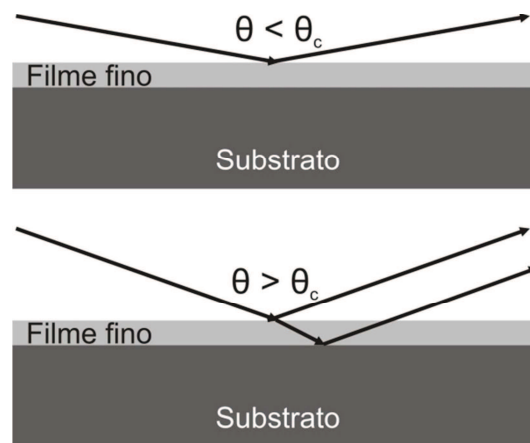
Para a identificação do composto analisado há padrões de espectros que são comparados com a amostra analisada. Listas extensas de padrões são encontradas para determinado fim [30].

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

#### 2.3.7. Reflectometria de raios X (XRR)

É uma técnica não destrutiva que fornece informações sobre espessura, homogeneidade, rugosidade e densidade de filmes finos com monocamada ou multicamadas em substratos planos. Esta técnica pode ser aplicada para o estudo de superfícies e interfaces de filmes finos em resolução atômica, sem ser necessário utilizar materiais cristalinos [31]. A configuração experimental para uma análise típica de XRR está mostrada na Figura 16. A curva de refletividade obtida consiste num gráfico que relaciona a intensidade dos raios X refletidos

com o ângulo de incidência ( $\theta$ ). A medida de reflectometria consiste em variar esse ângulo de um valor próximo de zero até alguns graus. Para ângulos entre zero e o valor do ângulo crítico de reflexão externa total ( $\theta_c$ ), reflexão total irá ocorrer, como mostra a parte superior da Figura 16. Acima de  $\theta_c$ , a onda penetra no material, mostrado na parte inferior da Figura 16. O valor de  $\theta_c$  para um dado material depende de sua densidade eletrônica e da radiação incidente. A profundidade até a qual a radiação irá penetrar aumenta rapidamente com o ângulo, ocorrendo um aumento na absorção e, conseqüentemente, uma diminuição da intensidade da radiação refletida. O resultado é um declive na curva de refletividade. O ângulo crítico é medido como o ponto inicial dessa rápida queda na intensidade.



**Figura 16 – Esquema da técnica de XRR.**

Um espectro típico de uma análise de XRR é mostrado na Figura 17, onde são vistos a interferência dos raios X refletidos para diferentes interfaces, camadas e multicamadas em substratos planos. Podem ocorrer oscilações (franjas de Kiessig) ou efeitos de difração na intensidade de raios X que depende do ângulo de incidência. A amplitude das franjas depende da rugosidade da superfície e interface e da densidade eletrônica relativa dos materiais [31].

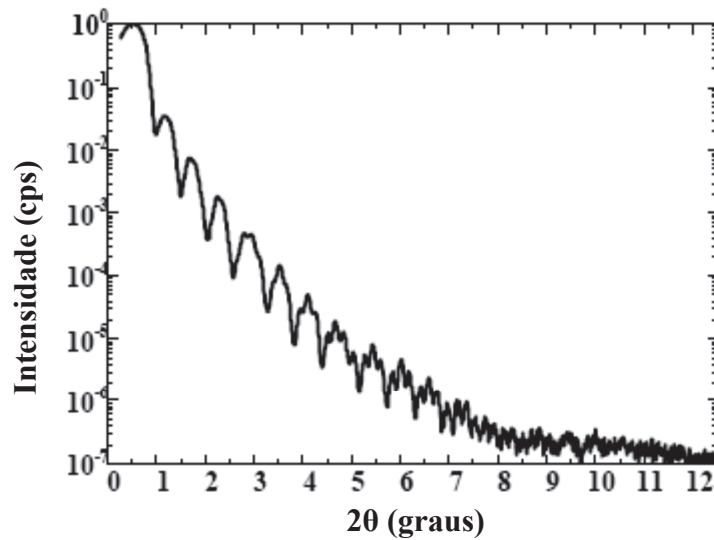


Figura 17 – Espectro típico de XRR.

#### 2.3.8. Nanoindentação

A técnica de nanoindentação é utilizada para determinar propriedades mecânicas de superfícies e filmes finos. Podem-se obter, também, perfis de dureza em profundidade, preparando as amostras para análise em seção transversal. Sua característica fundamental é a possibilidade de estudar as primeiras camadas atômicas, sendo que podem ser realizadas medidas que atinjam de 10 até 1800 nm de profundidade [32].

Nos sistemas de nanoindentação, as medidas de dureza ocorrem de forma análoga às dos testes mecânicos tradicionais (microdureza) onde as propriedades são obtidas de medidas simples de carga mecânica, deslocamento e tempo. Um penetrador, geralmente com ponta de diamante, é impulsionado em direção à superfície da amostra, enquanto a carga aplicada e o deslocamento do penetrador são medidos. Na figura 18 é mostrado um esquema do dispositivo de análise.

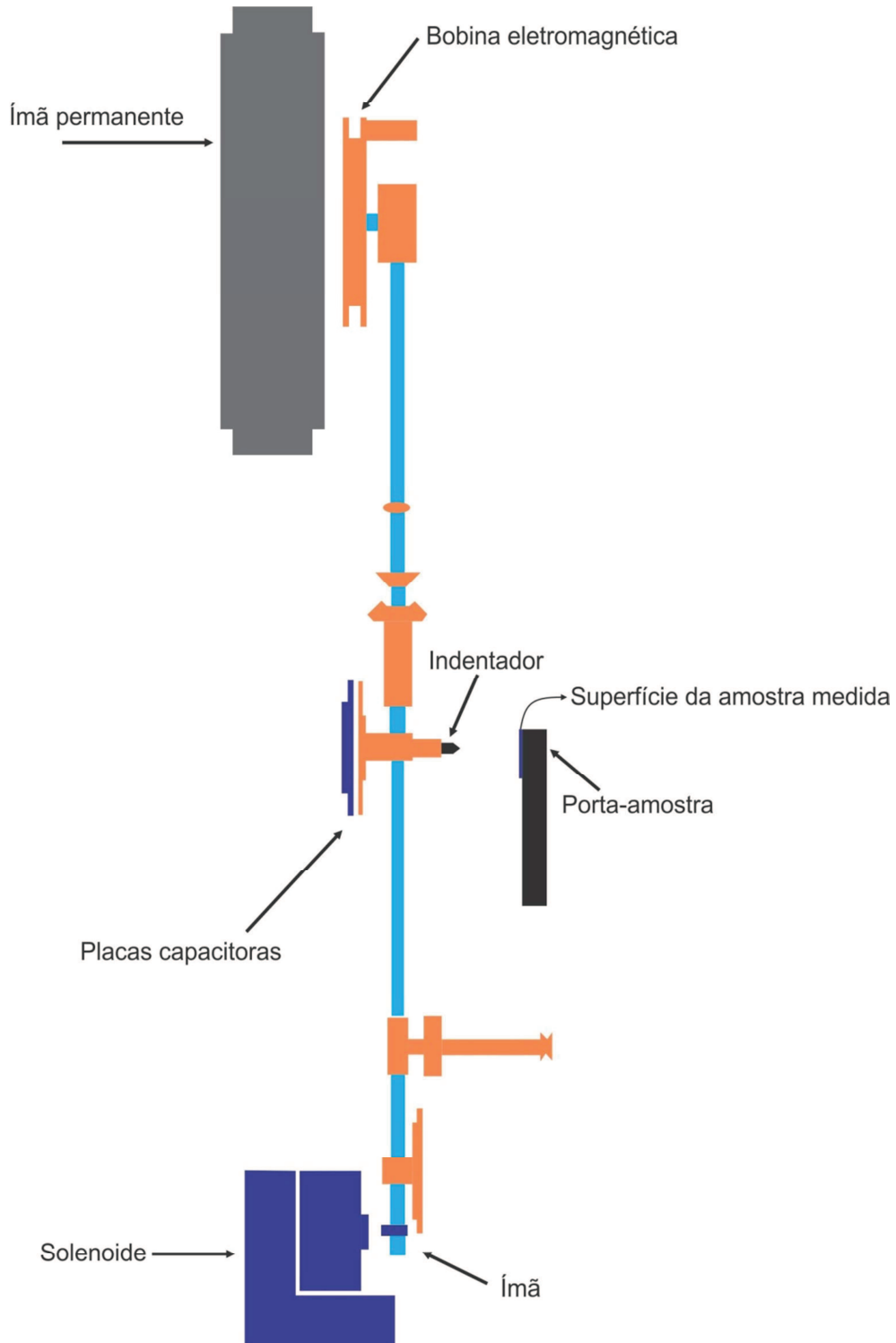


Figura 18 – Esquema da ponta de penetração em um equipamento de nanoindentação.

Os resultados da carga como uma função do deslocamento nos materiais são muito similares, e contêm, aproximadamente, as mesmas informações que são obtidas utilizando um

teste de compressão convencional. Nos testes convencionais, a área de contato permanece constante durante todo o ensaio. Já com o indentador, a área se modifica com a penetração [32]. Na Figura 19 é mostrado como o gráfico de carga e descarga varia com a profundidade.

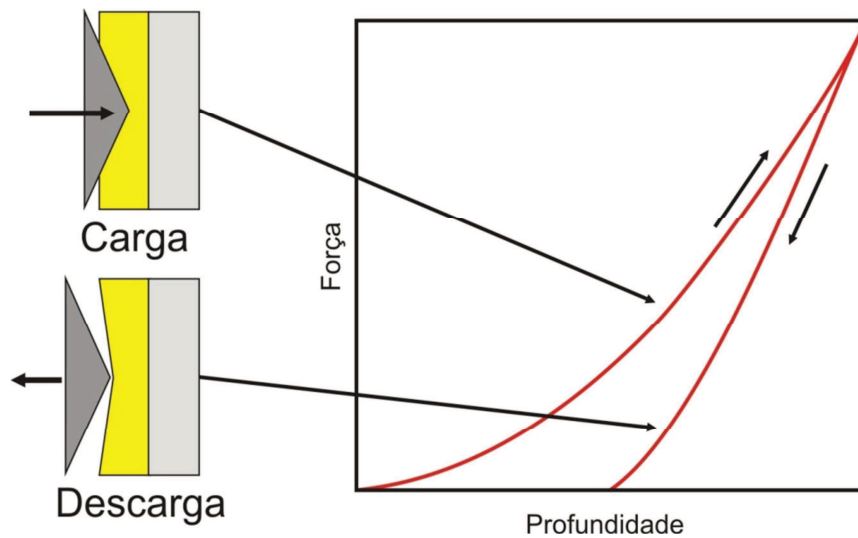


Figura 19 – Representação de carga e descarga do penetrador em função da profundidade.

O principal objetivo de medidas de nanoindentação é a determinação das propriedades de deformação plástica dos materiais, principalmente da dureza ( $H$ ) e do módulo de elasticidade ( $E$ ) de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Em uma medida de nanodureza, uma força (carga)  $P$  é aplicada a um indentador (uma ponta de diamante com uma determinada forma) em contato com a superfície da amostra. Geralmente isto é feito em três etapas. Inicialmente, a carga é aplicada 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. Em uma última etapa, a carga sob controle é retirada ficando impressa sua marca na amostra (impressão residual).

### 2.3.9. Pino no disco

Pino no disco é um dos vários tipos de ensaio de desgaste, onde duas espécies são requeridas. O primeiro consiste em um pino de raio conhecido que é posicionado perpendicularmente em relação a um disco. Uma esfera rígida de aço ou de um material cerâmico como a alumina ou carbeto de silício, frequentemente utilizados como pinos. Usualmente, este pino se mantém estático enquanto a disco gira de forma rotacional. O plano do disco pode ser orientado de forma horizontal ou vertical. A Figura 20a mostra a representação esquemática do ensaio de pino no disco e na Figura 20b uma foto do equipamento utilizado para ensaios deste tipo.

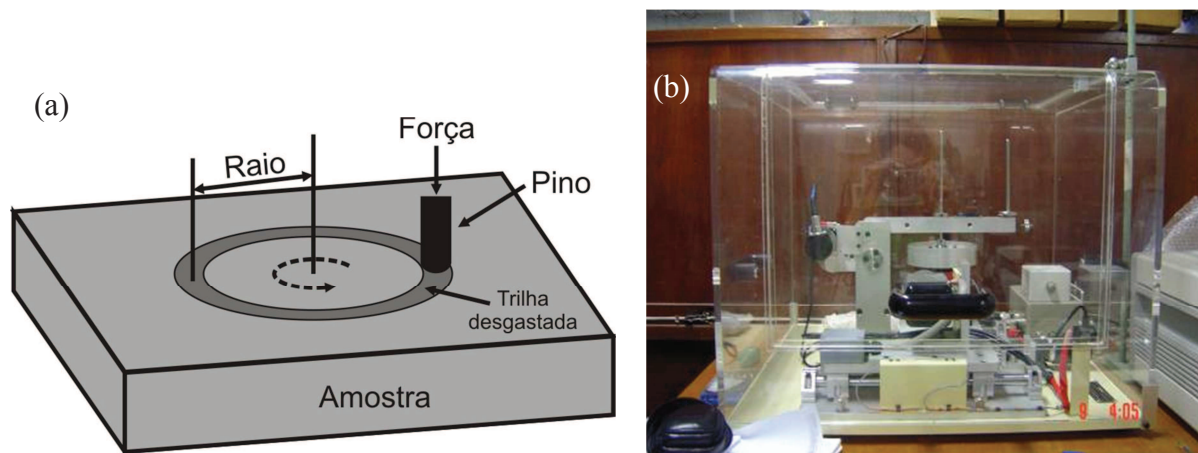


Figura 20 – (a) representação esquemática de ensaio pino no disco e (b) equipamento de pino-no-disco.

O pino é pressionado contra o disco através de um carregamento específico por meio de um braço ou por uma alavanca presa por um peso. Outros carregamentos também são usados como hidráulicos e pneumáticos. Os dados dos testes de desgaste pela perda de volume do disco e do pino são computados separadamente. A quantidade de desgaste é determinada através de técnicas metrológicas. Em alguns casos o teste de desgaste é medido através do volume desgastado pela distância de escorregamento.

A quantidade desgastada depende de muitos fatores como a força do carregamento aplicada, as características da máquina, a velocidade de deslizamento e as propriedades do material. Os testes de pino no disco não reproduzem todas as condições que podem ser experimentadas. Não há certeza que a taxa de desgaste se comportará de maneira pré-determinada sobre diferentes condições [33].

#### 2.3.10. Coeficiente de atrito

O atrito pode ser definido como a força que se opõe ao movimento relativo entre duas superfícies. Genericamente, a magnitude da força de atrito é descrita em termos de um coeficiente de atrito, que é a razão entre a força de atrito e a força normal que pressiona os corpos entre si. O coeficiente de atrito com essa descrição foi proposto originalmente por Leonardo da Vinci, por volta de 1500 [34]. Na tecnologia moderna, o coeficiente de atrito é considerado como sendo variável e dependente de parâmetros operacionais (umidade, temperatura, velocidade e pressão de contato), de lubrificantes, de propriedades do substrato e dos filmes superficiais [35]. A dependência em geral é maior com as propriedades das superfícies e com o acabamento superficial, do que com as propriedades do substrato; porém, as propriedades do substrato influenciam tanto na cinética de adsorção das espécies químicas, como no acabamento originado do processamento deste [35].

Em termos de valores do coeficiente de atrito, a característica do atrito, por não ser uma propriedade intrínseca de um material e nem de uma combinação de materiais, traz complexidade no uso de valores tabelados como fonte de dados para projeto [36]. Os valores na maioria das vezes são obtidos com algumas combinações de materiais e em condições estabelecidas com sistemas laboratoriais que empregam geometrias simples. Obviamente, as



informações tabeladas fornecem orientações apenas e uma análise mais criteriosa deve ser efetuada nos casos mais críticos.

É possível verificar que o atrito é sensível aos mesmos parâmetros e aos mesmos tipos gerais de fenômenos envolvidos no desgaste, ou seja, aqueles relacionados com as modificações das tribossuperfícies. E como resultado dessa dependência comum, alterações nas tribossuperfícies que resultam em mudanças no desgaste frequentemente produzem modificações também no atrito, e vice-versa. O monitoramento do atrito durante ensaios de desgaste podem auxiliar na identificação dos fenômenos de transição do desgaste, embora se ressalte que as tendências observadas no desgaste não são necessariamente as mesmas do atrito [37]. O atrito está relacionado à energia total dissipada pelo sistema, sendo essa energia constituída de duas partes: energia na forma de calor e energia na forma de desgaste [37]. A energia na forma de desgaste é normalmente pequena em comparação à energia na forma de calor. A razão entre essas duas energias pode variar para diferentes tribossistemas e diferentes mecanismos de desgaste.

Se duas superfícies em contato apresentarem tendência a se mover uma em relação à outra, surge uma força "resistente": a força de atrito. No caso de a força aplicada não ser suficiente para colocar o corpo em movimento, a força de atrito se opõe a força aplicada e é chamada força de atrito estático. Esta não possui um valor único e pode variar entre zero a um certo valor máximo, chamado força de atrito estático máximo ( $f_{e\text{ máx}}$ ). Com boa aproximação, este valor é independente da área de contato e é proporcional a força normal que a superfície exerce sobre o corpo. A constante de proporcionalidade é o "coeficiente de atrito estático" ( $\mu_e$ ). Assim, podemos escrever:

$$f_{e\text{ máx}} = \mu_e \cdot F_N$$

No caso de ocorrer movimento, aparece a chamada força de atrito cinético ( $f_c$ ) entre as superfícies, que tem sentido contrário ao do movimento. A teoria prevê que ela seja constante, independente da área de contato e proporcional à força normal exercida por uma das superfícies sobre a outra. Esta proporcionalidade é expressa através do chamado "coeficiente de atrito cinético" ( $\mu_c$ ):

$$f_c = \mu_c \cdot F_N$$

As constantes de atrito estático e cinético podem dizer muito sobre as características das superfícies em contato. É interessante destacar que o coeficiente de atrito estático máximo é sempre maior que o coeficiente de atrito cinético [38].

## CAPÍTULO 3

### 3. Carbeto de vanádio

Dentre os muitos revestimentos protetores existentes, alguns já mencionados na introdução, este capítulo estuda em particular o carbeto de vanádio (VC), que é candidato a ser utilizado na indústria metal-mecânica como revestimento para discos de corte, fresas, matrizes, entre outras ferramentas. As principais características que justificam a utilização para esse fim são elevada dureza, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Outra característica importante deste carbeto é a estrutura cristalina. A estrutura é do tipo cúbica de face centrada (fcc), como pode ser observado na Figura 21.

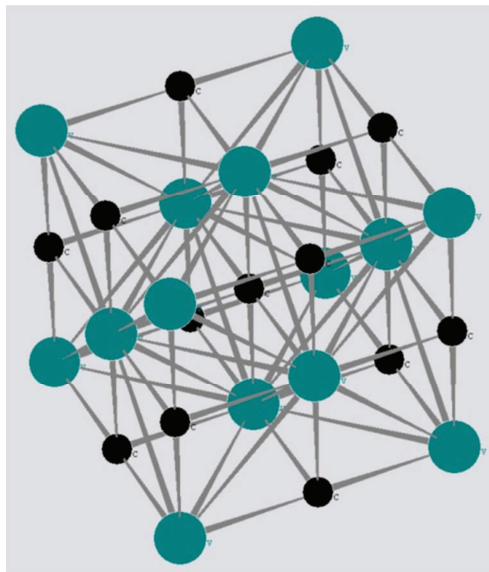


Figura 21 – Estrutura cristalina de VC.

Na Figura 22 é mostrado o diagrama de fases para o sistema V-C [39].

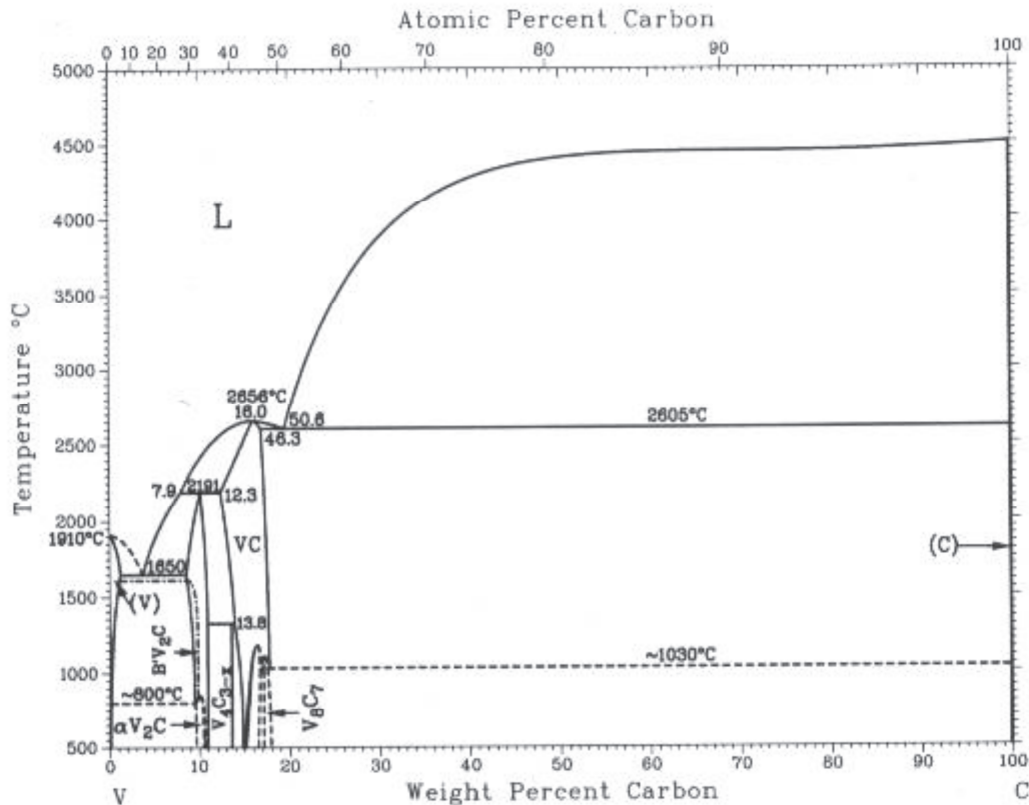


Figura 22 – Diagrama de fases do sistema V-C.

O primeiro estudo realizado foi com amostras de VC, variando a pressão parcial do gás reativo, neste caso metano (CH<sub>4</sub>), e a temperatura do substrato durante a deposição e determinando a estrutura cristalina e estequiometria desses filmes finos. O substrato utilizado foi silício monocristalino e a deposição foi pela técnica de *magnetron sputtering* reativo.

Os resultados obtidos pela combinação de RBS com reação nuclear ressonante <sup>12</sup>C( $\alpha,\alpha$ )<sup>12</sup>C são descritos nas Figuras 3 e 4 do Anexo 1, nas Figuras 1,2,3,4 e 5 do Anexo 2 e na Figura 1 do Anexo 3. As análises de RBS foram realizadas com íons de He<sup>+</sup> com energia de 2 MeV e o detector com ângulo de retroespalhamento de 165°. Análises de reação nuclear ressonante foram realizadas com energia de 4,26 MeV. Embora as condições de deposição sejam diferentes entre algumas das amostras destas figuras, estes resultados mostram que é possível depositar filmes estequiométricos ([C]/[V]=1 ou, simplesmente C/V = 1) a pressões

bem baixas de metano e que, em geral, a razão C/V diminui com o aumento da temperatura do substrato. Os parâmetros de deposição para filmes estequiométricos são pressão parcial de argônio  $3 \times 10^{-3}$  mbar, pressão parcial de metano  $0,5 \times 10^{-3}$  mbar e temperatura do substrato 400 °C. Além disto, os perfis de C indicam filmes homogêneos em profundidade. As taxas de deposição parecem depender somente da potência transferida ao alvo de *sputtering*.

Quanto à estrutura cristalina dos filmes depositados, os resultados são mostrados nas Figuras 1, 2, 5 e 6 do Anexo 1, na Figura 7 do Anexo 2 e na Figura 8 do Anexo 3. As análises de difração de raios foram realizadas utilizando radiação Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Estes resultados mostram uma estrutura cúbica de face-centrada, com a predominância dos planos (111) e (200), os quais interceptam sítios de C intersticiais tetraedrais e octaedrais, respectivamente. Ora, a intensidade dos picos correspondentes deve crescer com o aumento da densidade de átomos de C em cada um destes planos. Nesse estudo é proposto um mecanismo de difusão intersticial dos átomos de carbono na estrutura cristalina fcc de filmes finos de VC, bem como a dependência com a temperatura do substrato durante a deposição na ocupação dos sítios intersticiais octaédricos e tetraédricos dos átomos de carbono.

No presente caso, átomos de C podem ocupar sítios tetraedrais ou octaedrais. A Figura 5 do Anexo 1 mostra que a razão de intensidades  $I_{111}/I_{200}$  diminui com o aumento da temperatura do substrato durante a deposição (ou temperatura de deposição). Esta razão de intensidades foi simulada [40], com resultados mostrados na Tabela 1 do Anexo 1. O decréscimo de  $I_{111}/I_{200}$  com o aumento da temperatura, indica que átomos de C em sítios tetraédricos metaestáveis na estrutura fcc migram para sítios octaédricos mais estáveis. A Figura 6 do Anexo 1 mostra as duas possíveis situações cristalográficas do C. Finalmente, a Figura 9 do Anexo 3, a qual foi obtida mediante rotação no plano da amostra, revela que existe uma forte orientação preferencial nos filmes de VC depositados no presente trabalho.

As densidades reais dos filmes de VC do presente trabalho foram determinadas por reflectometria de raios X, utilizando radiação Cu  $K_{\alpha}$  com passo de  $0,002^{\circ}$ . A Figura 10 do Anexo 2 e a Figura 4 do Anexo 3 revelam que as densidades para filmes depositados a  $400^{\circ}\text{C}$  e duas pressões diferentes de  $\text{CH}_4$ , são de  $6.4$  e  $5.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , que são valores limites aqui adotados para esta temperatura de deposição. A Figura 4 do Anexo 3 mostra ainda que a densidade real dos filmes cai substancialmente para temperaturas de deposição menores.

A composição química dos filmes nos primeiros  $10 \text{ nm}$  abaixo da superfície foi investigada usando XPS nas regiões de fotoelétrons  $2p$  do vanádio e  $1s$  do carbono. As análises foram realizadas com uma fonte de raios X de  $\text{MgK}_{\alpha}$  ( $1256.3 \text{ eV}$ ), a resolução em energia do espectrômetro é  $0,9 \text{ eV}$ . A região de fotoelétrons  $2p$  do V mostra a existência de ligações V-C e V-O, enquanto a região dos fotoelétrons  $1s$  do C mostram ligações C-V, e diferentes ligações C-C. Os espectros de fotoelétrons são mostrados na Figura 9 do Anexo 2.

A dureza, o coeficiente de atrito e a resistência ao desgaste é outra característica relevante de revestimentos protetores, visto que as ferramentas de corte sofrem, principalmente, desgaste abrasivo na sua utilização durante os processos de usinagem. Uma das maneiras de avaliar o desgaste é o uso de análises tribológicas como pino no disco, na qual a amostra (disco) gira enquanto o pino, um material com dureza elevada, é pressionado com uma força constante sobre o disco. Após a análise há a formação de uma trilha no disco, pelo desgaste do pino, com isso é avaliado o quanto o material é desgastado. Há também um método de avaliar o desgaste de filmes finos pela razão entre duas propriedades mecânicas, a dureza e o módulo de elasticidade, na forma  $H^3/E^2$ , conhecido como módulo de deformação até ruptura. Para tanto essas duas propriedades podem ser medidas por nanoindentação. Essa razão avalia a resistência à deformação plástica do filme fino, o que dá um indicativo do desgaste. Com esse método é mais fácil obter comparativos entre amostras diferentes, visto que os parâmetros de nanoindentação são mais constantes que o método exposto acima.

Na sequência do estudo, as propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de VC sobre silício monocristalino depositados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo. O tipo de substrato não tem uma influência significativa sobre a dureza e módulo de Young, pois tratam-se de medidas de nano-dureza, nas quais a profundidade de inspeção é somente da ordem de 20% da espessura do filme. Para os ensaios de desgaste do tipo pino-no-disco, foi usado um substrato de aço AISI H12. Nesse estudo foram estabelecidas correlações entre os parâmetros de deposição, tais como pressão parcial do gás reativo e temperatura do substrato durante a deposição, e as características mecânicas e tribológicas dos filmes finos de VC. Os resultados estão mostrados na Figura 11 do Anexo 2 e na Figura 7 do Anexo 3. Foi utilizado um indentador do tipo Berkovich, com taxa de carga de  $0,04 \text{ mN.s}^{-1}$  e profundidade máxima da indentação de 40 nm. Para filmes de VC estequiométricos com  $C/V=1$ , a dureza, o módulo de Young e o módulo de deformação elástica até ruptura,  $H^3/E^2$ , aumentam com o aumento de temperatura. Por outro lado, para uma determinada temperatura de deposição, a razão  $H^3/E^2$  cresce até uma razão  $C/V$  de 1.2 e decresce para valores maiores desta razão.

Os valores da razão  $H^3/E^2$  aqui determinados são considerados altos pela literatura, fazendo com que filmes de VC sejam fortes candidatos a revestimentos protetores, pois possuem uma significativa resistência ao desgaste. Ensaios de desgaste do tipo pino-no-disco também foram realizados aqui, mostrando que filmes com espessura em torno de  $1 \mu\text{m}$  não sofrem desgaste abrasivo significativo. Um resultado típico de ensaio de desgaste é mostrado na Figura 23. Nota-se que para filmes suficientemente espessos, situação em que a resistência ao desgaste do filme predomina, o desgaste volumétrico é muito pequeno, talvez mesmo inexistente. A análise de desgaste foi realizada com um pino de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), carga 20 N e 60 rpm de rotação.

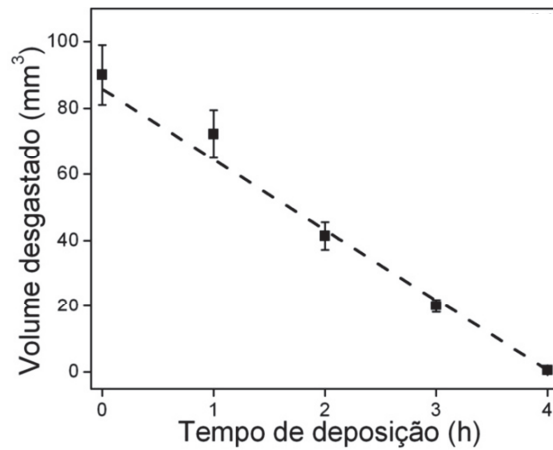


Figura 23 – Volume de desgaste versus tempo de deposição.

### 3.1. Corrosão

Estudos de corrosão dos revestimentos protetores são, em geral, insatisfatórios. Quando expostos a um meio corrosivo, observa-se corrosão galvânica local do substrato, uma vez que eletrólito pode atingir o substrato de aço por transporte através de poros e microfissuras. Um par galvânico é formado, o revestimento composto sendo em geral o eletrodo mais nobre. Como consequência o substrato de aço deverá dissolver anodicamente. Além disto, os filmes depositados por PVD possuem uma microestrutura colunar e problemas de corrosão em aplicações são atribuídos a vazios nestas colunas, a *pinholes*, e fissuras eventualmente existentes. Investigamos aqui as propriedades de corrosão de aços revestidos com filmes de VC, o que não existe na literatura. O aço escolhido para substrato é o AISI H12, o qual já tinha sido utilizado em ensaios pino-no-disco.

As medidas eletroquímicas, incluindo impedância, foram realizadas com um equipamento Voltalab 10, modelo PGZ 100 Radiometro Copenhagen potenciostato/galvanostato. O meio corrosivo foi uma solução aerada 3.5% de NaCl. Uma célula de vidro com parede dupla foi utilizada para realizar os ensaios de corrosão. O eletrodo

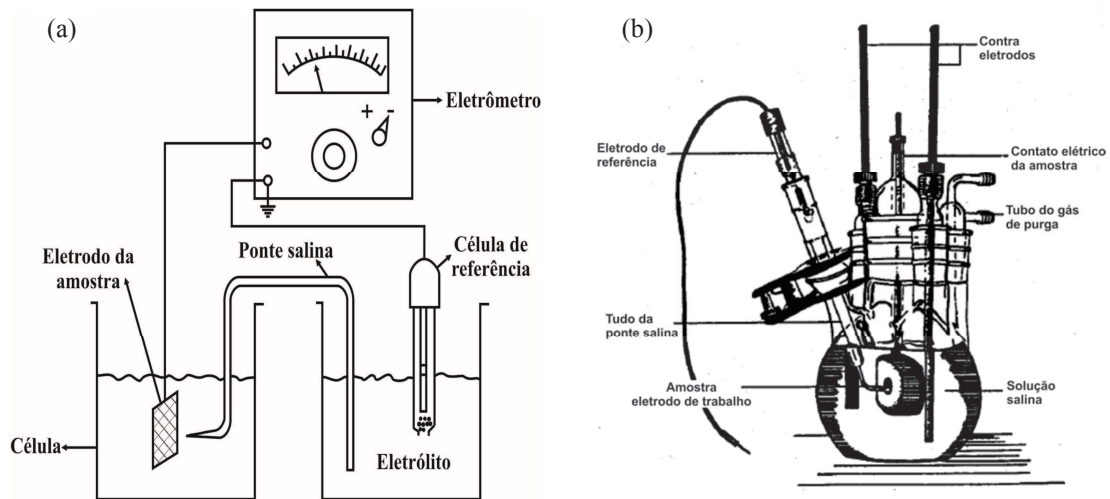


de trabalho foi um disco de aço AISI H12 montado sobre num tubo de vidro com epoxy Araldite®.

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, que se dá na sua superfície por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, com ou sem esforço mecânico [41]. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações de composição química ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. Uma das formas de corrosão mais comuns é a chamada puntiforme ou por pite, que é a corrosão que se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que seu diâmetro. Neste trabalho a corrosão de filmes de VC sobre aço foi estudada, com o objetivo de otimizar os parâmetros de deposição, de maneira a tornar estes filmes resistentes à corrosão. Não encontramos na literatura estudo de corrosão de filmes de VC sobre aço.

A seguir são descritos os dois métodos utilizados para avaliar a corrosão neste trabalho. Esta descrição é feita aqui, em separado dos métodos experimentais, pois demanda uma exposição mais ampla.

Na Figura 24a é mostrado um arranjo experimental típico de corrosão, e na Figura 24b uma célula eletroquímica típica.



**Figura 24 – (a) arranjo experimental e (b) célula eletroquímica típicos de ensaios de corrosão.**

### 3.1.1. Polarização cíclica

O teste eletroquímico mais comum para a corrosão localizada é a voltametria de polarização cíclica. Referindo-nos à Figura 24, este teste envolve a polarização anódica do material a partir do potencial de circuito aberto até uma determinada densidade de corrente (conhecido como vértice de densidade de corrente). Neste ponto o potencial decresce até a corrente ser revertida [42,43], como mostrado na Figura 25.

A cinética de processos eletródicos é comumente estudada por polarização cíclica, técnica esta que envolve o monitoramento da corrente quando o potencial do eletrodo de trabalho é variado com o tempo. A Figura 25a ilustra o voltamograma cíclico, na qual o potencial é variado linearmente entre E1 e E2 e em seguida entre E2 e E1. A taxa de variação do potencial em relação ao tempo é conhecida como velocidade de varredura de potencial.

Um voltamograma cíclico fornece indicações sobre a reversibilidade das reações de transferência de elétrons, precedidas ou seguidas por reações químicas, relativamente lentas e dos efeitos de adsorção, mostrado na Figura 25b. Aplica-se um potencial a partir do potencial de circuito aberto ( $E_{corr}$ ), aumentando no sentido positivo (anódico) até haver uma grande variação na corrente. Quando o valor da densidade de corrente programado for atingido, é

revertido o potencial, o qual passa a decrescer na direção negativa (catódica). O potencial onde a densidade de corrente aumenta rapidamente é potencial de pite (E<sub>pit</sub>). Quando o pite ocorre, há um laço de histerese na volta, e o potencial do laço quando ele fecha é o de proteção ou repassivação (E<sub>pro</sub>). O potencial final deve ser o E<sub>pro</sub>, determinado por experimentos preliminares. Se o potencial de pite e de proteção forem iguais, há uma pequena tendência de formação de pites. Se o potencial de proteção for mais positivo (anódico) que o potencial de pite, então não há tendência de formação de pites. Se o potencial de proteção for mais negativo que o de pite, então pites ocorrem [44].

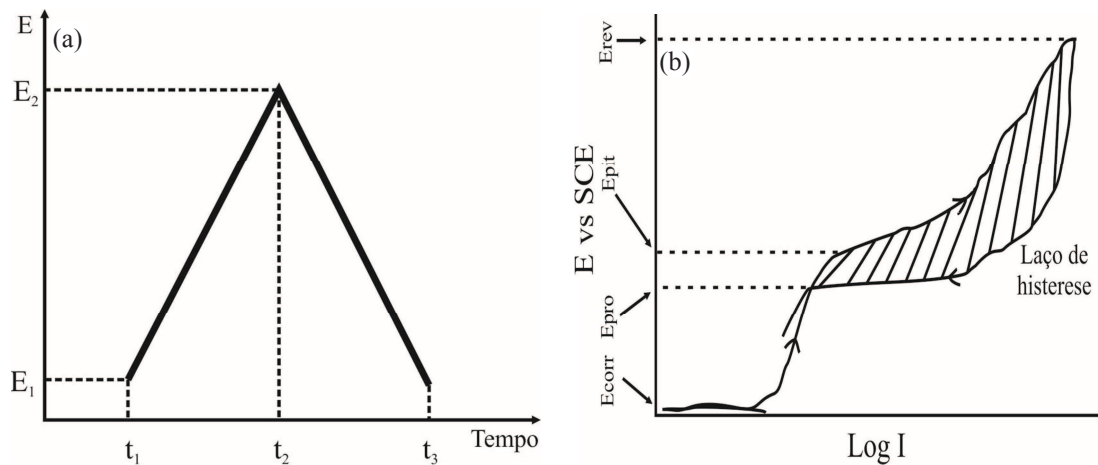


Figura 25 – (a) Variação do potencial com o tempo e (b) curva resultante da corrente por potencial em um voltamograma cíclico típico.

### 3.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS*) é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido [42].

A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade que uma corrente elétrica alternada encontra para percorrer este circuito. Pode ser expressa em termos de elementos de circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância [45]. O princípio desta técnica consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) a um eletrodo inserido num eletrólito. Compara-se, então, a perturbação inicial (aplicada) com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando-se um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente [46]. É importante salientar que a perturbação inicial é uma perturbação de potencial (DE), do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema e a resposta do eletrodo é uma corrente (DI), também senoidal, porém com uma diferença de fase  $f$  em relação ao sinal aplicado. Portanto, a impedância, que se representa por  $Z$ , mede a relação entre DE e DI.

O conceito básico envolvido em *EIS* é que uma interface pode ser vista como uma combinação de elementos de circuito elétricos passivos, i.e., resistência, capacitância e indutância. Quando uma corrente alternada é aplicada a estes elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm.

As principais vantagens desta técnica são: a) fornece informações sobre a cinética do processo, pela determinação da velocidade de corrosão; b) técnica é precisa e reprodutiva, apropriada para ambientes de alta resistividade como é o caso de cerâmicos, solo e concreto; c) fornece dados a respeito do mecanismo de controle eletroquímico, indicando se o processo corrosivo se dá por ativação, concentração ou difusão; d) caracteriza o estado do duto e a morfologia da corrosão; e) a técnica é não-destrutiva e não perturbativa, uma vez que sinais aplicados são de pequena amplitude, de forma que o potencial de corrosão não é alterado; f) permite o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo.

O conceito de resistência elétrica pode ser definido pela lei de Ohm, onde resistência é a forma de um circuito resistir a um fluxo de corrente e pode ser matematicamente expresso por:

$$R = V / I$$

Onde:

R – resistência ( $\Omega$ );

V – tensão (V);

I – corrente (A).

Entretanto, esta relação é limitada a um circuito elementar, o resistor. No mundo real, alguns sistemas complexos são forçados a abandonar o simples conceito de resistência [47]. Para isto, utiliza-se um conceito mais elaborado chamado de impedância (Z) cuja função é medir a tendência de um sistema resistir, ou impedir o fluxo de corrente elétrica alternada (AC). A expressão matemática equivalente pode ser descrita como:

$$Z = V_{as} / I_{ac}$$

Na EIS, uma corrente alternada de frequência variável é aplicada a amostra, sendo a frequência alta para reações rápidas e baixa para reações lentas. Isto permite que um espectro de impedância acumule uma grande quantidade de informações eletroquímicas em um único experimento.

A espectroscopia de impedância eletroquímica pode medir tanto a resistência de um material, quanto sua capacitância em uma célula eletroquímica. A EIS permite também monitorar simultaneamente a taxa de corrosão de um substrato metálico, quando este está exposto ao eletrólito ou quando o eletrólito permeia por falhas no recobrimento.

### 3.1.3. Diagrama de Nyquist

O diagrama de Nyquist consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. O diagrama é um

plano complexo de coordenadas cartesianas, onde se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação, que gera configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante [48]. A Figura 26 mostra um diagrama de Nyquist típico.

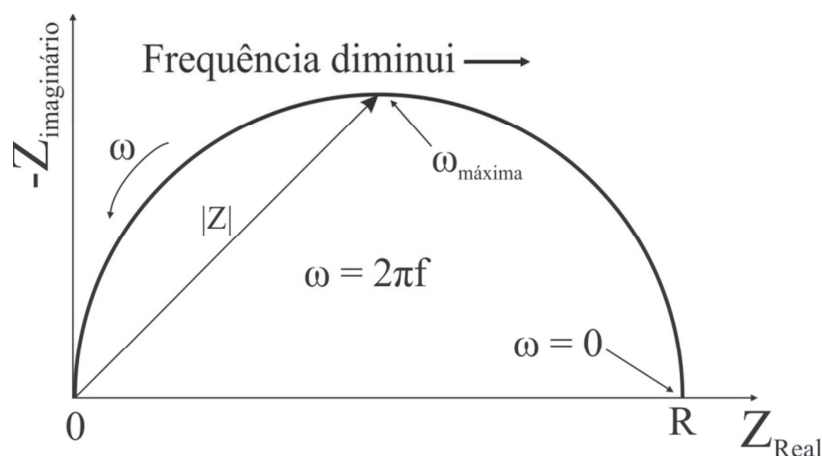


Figura 26 – Diagrama de Nyquist, com o vetor de impedância para um sistema eletroquímico simples.

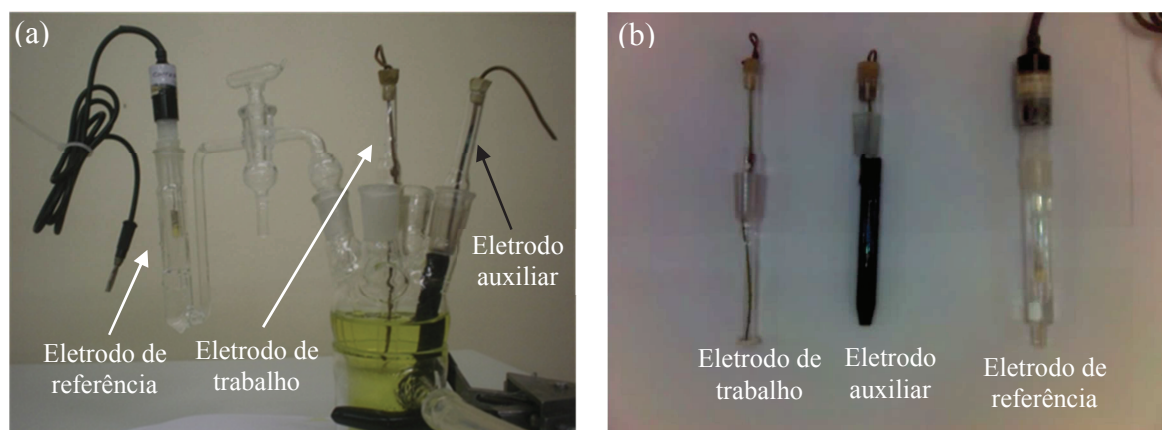
#### 3.1.4. Soluções e condições de trabalho

O eletrodo de trabalho foi obtido de uma placa comercial do aço-ferramenta AISI H12 e moldado em um tubo de vidro preso com resina epóxi Araldite<sup>®</sup>, sem tratamento térmico. NaCl de pureza analítica da Sigma<sup>®</sup> foi utilizado sem purificação prévia. Para o preparo das soluções foi utilizada água filtrada, destilada e deionizada. Foi utilizada solução estoque de NaCl 3,5% (m/V) para a realização dos ensaios de corrosão. Para todos os experimentos, 75 mL de solução estoque de NaCl 3,5% foram adicionados à célula. Todos os ensaios foram realizados com a solução não desaerada e em temperatura ambiente.

#### 3.1.5. Célula, eletrodos e corpos de prova

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula para três eletrodos com parede dupla de vidro. Como eletrodo de trabalho foi utilizado um disco de aço-ferramenta AISI

H12 revestido com carbeto de vanádio (VC) de dimensões de 8 x 8 cm. A limpeza da superfície do eletrodo foi realizada antes de cada ensaio. Para os ensaios brancos (com placas de aço AISI H12 sem revestimento de VC) o eletrodo de trabalho era polido até brilho especular com uma lixa d'água de granulometria 1200, limpo em banho de ultrassom, lavado com acetona, etanol e água destilada. Após a imersão do eletrodo de trabalho na célula eletroquímica, foi aplicado um potencial de  $-1200$  mV (vs.  $E_{SCE}$ ) para limpar a superfície de qualquer impureza ou produto de corrosão que tenha se formado no curto período de tempo entre o polimento e a imersão do eletrodo na célula. O eletrodo auxiliar foi um bastão de grafite, e o eletrodo de referência o eletrodo de calomelano saturado (SCE) conectado à célula por uma ponte salina constituída de KCl saturado com capilar de Luggin-Haber. Todos os potenciais mencionados no texto são medidos em relação ao potencial do SCE. Na Figura 27a é mostra a célula utilizada e na Figura 27b os eletrodos utilizados.



**Figura 27 – (a) Eletrodos utilizados e (b) célula eletroquímica para ensaios de corrosão.**

### 3.1.6. Instrumentação

Os ensaios eletroquímicos, incluindo impedância, foram realizados em um potenciostato Voltalab 10, modelo PGZ 100 da Radiometer Copenhagen, conectado a um microcomputador usando o software VoltaMaster 4.0 para aquisição e análise dos dados. Para a preparação das

soluções estoque de NaCl 3,5% uma massa adequada do sal foi pesada em uma balança analítica Shimadzu Libror AEX 200G.

### 3.1.7. Procedimentos

As curvas de potencial de circuito aberto (PCA) versus tempo foram obtidas de acordo com as normas ASTM G5 e curvas de polarização cíclica foram obtidas de acordo com a norma ASTM G61, que é recomendada para a avaliação da tendência de materiais sofrerem corrosão por pites em soluções contendo íons cloreto. O potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho foi medido por 60 minutos antes da realização dos experimentos de impedância eletroquímica e de polarização cíclica. A varredura de potenciais para os ensaios de polarização começou sempre a partir de valores mais negativos em relação ao PCA medido anteriormente, e seguiu na direção de potenciais positivos até atingir uma densidade de corrente máxima de  $1,5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Neste ponto, a variação potenciodinâmica foi invertida para a direção negativa até atingir um valor de potencial de  $-0,250 \text{ V}$  em relação ao PCA.

O potencial de pite (Epit) foi obtido no ponto onde a densidade de corrente aumenta acentuadamente durante a varredura de potenciais na direção positiva. E o potencial de proteção (Epro) ou de repassivação foi obtido no ponto em que a curva de polarização se fecha durante a varredura de potenciais na direção negativa.

Espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada em circuito aberto com uma onda sinusoidal de 10 mV de amplitude, em frequências na faixa de 100 kHz a 5 mHz. Os resultados de impedância foram representados pelos diagramas de Nyquist.

## 3.2. Corrosão de filmes de VC

Para avaliar a proteção contra corrosão foram realizadas duas análises, polarização cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Com estas duas análises foi



possível determinar quais os melhores parâmetros de deposição de filmes de VC, por *magnetron sputtering* reativo, que tornem estes filmes pouco suscetíveis à corrosão. Para tanto, foram variados três diferentes parâmetros de deposição: a) pressão parcial de CH<sub>4</sub>, levando a filmes de composição diferentes e b) temperatura do substrato durante a deposição.

No primeiro experimento a pressão parcial de metano foi variada desde filmes subestequiométricos até superestequiométricos. Como pode ser visto na Figura 28 os filmes com maior quantidade de carbono, no caso C/V = 2,5 (33% CH<sub>4</sub>), obtiveram um melhor comportamento frente à corrosão. Na Figura 28a são mostradas as curvas obtidas pela análise de EIS e como pode ser visto há uma maior resistência nas amostras com C/V = 2,5 (33% de CH<sub>4</sub>), o que impede a passagem de elétrons e conseqüentemente o processo de corrosão eletroquímica. Na Figura 28b mostra o resultado da análise de voltametria cíclica e como pode ser visto a corrosão se dá por pite e quanto maior a composição de carbono maior a proteção contra corrosão localizada. Esses resultados demonstram que a quantidade elevada de carbono passiva o filme e dá melhor estabilidade eletroquímica. Com estes resultados os filmes seguintes de VC foram depositados com C/V = 2,5 (33% CH<sub>4</sub> e 67% Ar).

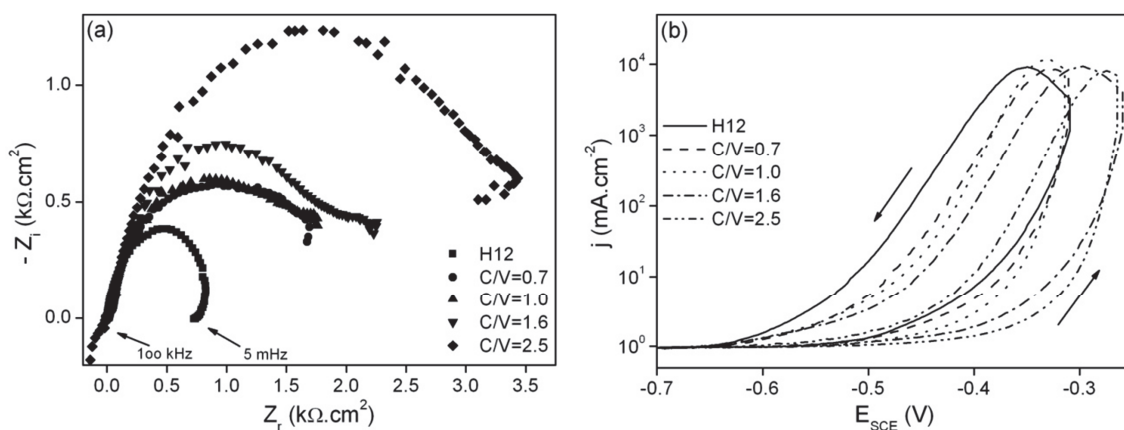
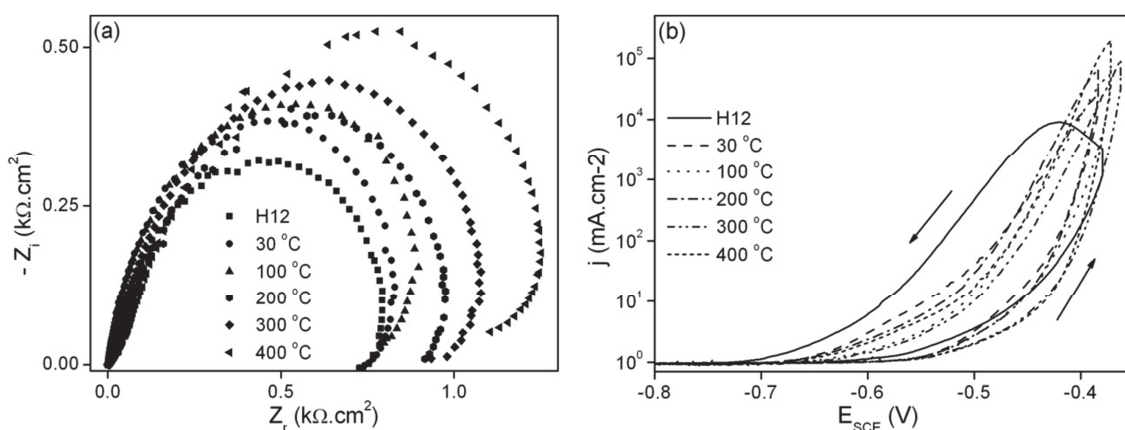


Figura 28 – (a) EIS e (b) voltametria cíclica de filmes finos de VC sobre aço, variando a composição do plasma.

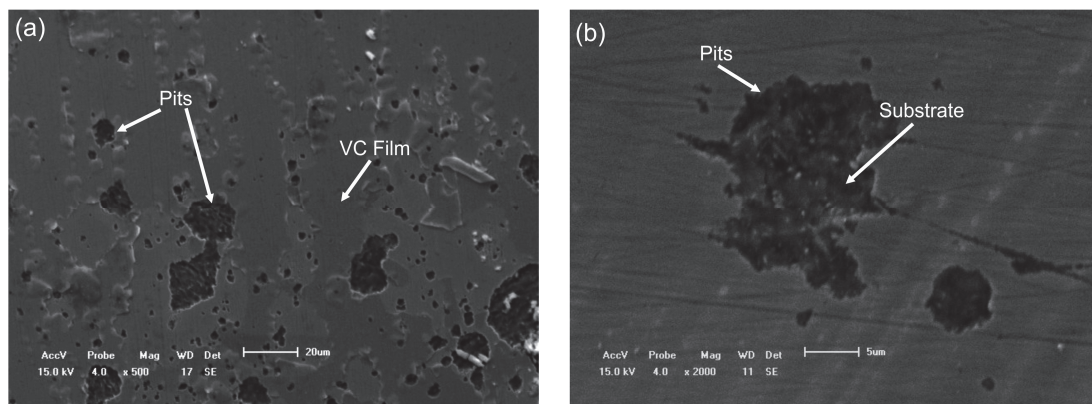
No experimento seguinte foi variada a temperatura do substrato durante a deposição do filme de VC. Na Figura 29 são mostrados os resultados das análises a diferentes temperaturas, variando desde a ambiente até a 400 °C. Na Figura 29a pode ser visto que a temperatura de 400 °C há uma maior resistência a passagem de elétrons, comprovando uma melhor resistência à corrosão. Na Figura 29b foi comprovado que a corrosão é localizada do tipo pite e que a melhor resistência à corrosão se dá nas amostras com o substrato a 400 °C.



**Figura 29 – (a) EIS e (b) voltametria cíclica de filmes finos de VC sobre aço, variando a temperatura do substrato durante a deposição.**

Uma imagem típica de um pit de corrosão, obtida por microscopia eletrônica de varredura, é mostrada aqui na Figura 30. O substrato no fundo do pit pode ser visto, expostos ao meio corrosivo. A morfologia dos pits é do tipo aberta, como prevista pelos ensaios de EIS. Quando expostos a um meio agressivo, os substratos de aço sofrem corrosão galvânica local. Como os revestimentos protetores duros não são muito densos, o eletrólito pode atingir o substrato de aço através de pores ou microfissuras. Um par galvânico é formado, o revestimento sendo eletroquimicamente o mais nobre. Como consequência, o substrato de aço começa a se dissolver anodicamente. Além disto, revestimentos depositados por técnicas de PVD, como o *sputtering*, se caracterizam por possuir uma micro-estrutura colunar, sendo os

problemas de corrosão em aplicações geralmente atribuídos aos vazios entre estas colunas, ou a *pinholes* ou aos eventualmente existentes *microcracks*.



**Figura 30 – Microscopia eletrônica de varredura de filme fino de VC sobre aço AISI H12, após corrosão em solução de 3,5% de NaCl. As imagens mostram os pites (a) e detalhe dos pites expondo o substrato (b).**

Análises complementares foram realizadas pelo método do espalhamento Raman. Os resultados são apresentados na Figura 31. As análises foram realizadas a temperatura ambiente (20 °C) com um laser de estado sólido ( $\lambda = 473 \text{ nm}$ ). Os espectros Raman podem ser deconvoluídos em dois picos (ou bandas) gaussianos mais um background linear. O pico ao redor de  $1350 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído a uma banda de desordem (D), em quanto aquele ao redor de  $1582 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído a grafite (G). A razão de intensidades  $I_D/I_G$  representa a densidade de defeitos no filme contendo carbono, servindo usualmente para determinar a quantidade de carbono amorfo. Como todos os filmes com  $C/V > 1$  tem a mesma razão  $I_D/I_G$ , podemos dizer que eles têm a mesma quantidade de carbono amorfo. Por outro lado, filmes com  $C/V = 1$  ou menor, não apresentam nenhum indício de carbono amorfo.

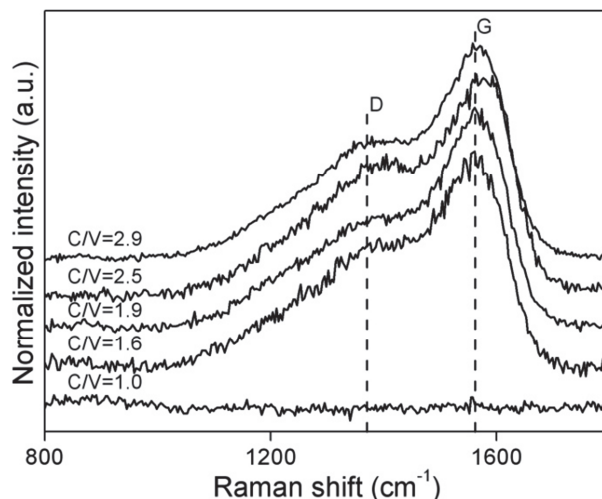


Figura 31 – Espectro de espalhamento Raman para filmes de VC com diferentes composições à 20 °C.

O carbono amorfo acima da estequiometria existente nos filmes de VC consiste principalmente de aglomerados aromáticos nanoscópicos, além de C em solução na matriz cristalina. Assim sendo, a inibição da corrosão devido a trajetórias rápidas na estrutura colunar dos revestimentos pode ser devida ao bloqueio pelos nano-aglomerados que ali se inserem. Alternativamente, nanoclusters de carbono em solução sólida nos filmes VC podem preencher os *pinholes* ali existentes ou atuar como barreira ao transporte de espécies corrosivas.

### 3.3. Discussão dos resultados de corrosão

Os ensaios de corrosão aqui realizados mostram uma proteção que aumenta com a concentração de carbono nos filmes e com a temperatura de deposição.

No caso da concentração de C nos filmes, isto pode ser atribuído ao bloqueio de caminhos fáceis para migração de espécies corrosivas pelos nano-aglomerados de carbono amorfo, entre eles vazios entre colunas, *pinholes* e micro-fissuras. Porém, como discutido

abaixo, o aumento da proteção com o aumento da concentração de C merece uma discussão mais aprofundada.

Quanto à temperatura de deposição, a Figura 4 do Anexo 3 mostra que o aumento da mesma de 20 para 400 °C leva a um aumento de 13% na densidade real dos filmes de CV, aumento este muito significativo. Assim, um primeiro mecanismo de proteção é a formação de mais e melhores barreiras ao transporte de espécies corrosivas pela simples compactação dos filmes depositados a maiores temperaturas.

Outro causa possível para o aumento da proteção em temperaturas de deposição mais altas está baseada no fato de, embora concentrações maiores de C, como  $C/V = 2.5$ , aumentem a resistência à corrosão, a quantidade de *nanoclusters* é aproximadamente a mesma para todos  $C/V > 1$ . Assim, a maior resistência à corrosão dos filmes VC pode ser devida a migração de C de sítios intersticiais tetraedrais para sítios intersticiais octaedrais em temperaturas de deposição mais altas, resultando numa maior disponibilidade dos sítios intersticiais tetraedrais, os quais são sítios mais reativos do C.

### 3.4. Conclusões Parciais

Os filmes de VC aqui estudados apresentaram propriedades mecânicas que encorajam sua utilização ou, pelo menos, a continuação dos estudos aqui apresentados.

A dureza  $H$  e o módulo de Young  $E$  dos filmes aumentam com a razão  $C/V$  até a unidade, ou seja, até a estequiometria, decrescendo para valores de  $C/V$  maiores. Um comportamento bastante similar foi observado para o módulo de deformação até ruptura,  $H^3/E^2$ , o qual atinge um máximo de 1 GPa, para  $C/V = 1.2$ . A dureza máxima dos filmes é de 26 GPa. Ensaio de desgaste do tipo pino-no-disco confirmam o valor muito baixo do desgaste previsto pelo critério  $H^3/E^2$ .

O aumento da dureza dos filmes pode ser atribuído a diferentes causas. Inicialmente, a compactação dos filmes pelo aumento na temperatura de deposição pode auxiliar no aumento da dureza. Porém, isto só é verdade até certa concentração de C intersticial, no caso até 1. Acima de  $C/V = 1$ , o excesso de C promove a formação de clusters de C que constituem caminhos fáceis para penetração da ponta de indentação. Quanto à resistência ao desgaste, C intersticial, bem como certa quantidade de clusters nanoscópicos de C, ainda que pequena, constituem excelentes candidatos a lubrificantes sólidos. O papel do grafite como lubrificante sólido é bem conhecido, mas o papel de nanoclusters de C não é bem conhecido e o presente trabalho abre uma janela nesta direção. Não pode ser negligenciado aqui o papel de uma estrutura intersticial octaédrica, mais estável, capaz de moderar o desgaste abrasivo.

A corrosão de aço AISI H12 revestido com filmes VC também foi fortemente reduzida. Porém, diferentemente das propriedades mecânicas e tribológicas, a proteção máxima é obtida para o maior valor de  $C/V$  aqui utilizado, ou seja, 2.5. Por outro lado, a proteção é máxima para o maior valor da temperatura de deposição, ou seja, 450 °C.

Os ensaios de corrosão aqui realizados mostram uma proteção que aumenta com a temperatura de deposição e com a concentração de carbono nos filmes.

Quanto à temperatura de deposição, um aumento de 13% na densidade real dos filmes de CV, pode ser responsável por mais e melhores barreiras ao transporte de espécies corrosivas pela simples compactação dos filmes depositados a maiores temperaturas.

Outro causa possível para o aumento da proteção em temperaturas de deposição mais altas está baseada no fato de, embora concentrações maiores de C, como  $C/V = 2.5$ , aumentarem a resistência à corrosão, a quantidade de *nanoclusters* é aproximadamente a mesma para todos  $C/V > 1$ . Assim, a maior resistência à corrosão dos filmes VC pode ser devida a migração de C de sítios intersticiais tetraedrais para sítios intersticiais octaedrais em

temperaturas de deposição mais altas, resultando numa maior disponibilidade dos sítios intersticiais tetraedrais, os quais são sítios mais reativos do C.

Os resultados aqui apresentados indicam a possibilidade de otimizar revestimentos de VC para melhorar concomitantemente a resistência à corrosão e ao desgaste do aço revestido. Isto pode ser feito controlando a temperatura do substrato durante deposição e a composição dos filmes ou, ainda, pelo uso de multicamadas ou filmes de composição que varia gradualmente para atingir as propriedades desejadas. Pesquisas nesta direção estão atualmente em andamento.

## CAPÍTULO 4

### 4. Nitreto de silício

Existe atualmente um interesse crescente em materiais e revestimentos que possuam apreciáveis dureza e tenacidade em altas temperaturas. Tal interesse está ligado principalmente a ferramentas para usinagem, corte e perfuração a seco, assim como a moldes para injeção de metais, além de outras aplicações [49,50]. A tecnologia para trabalho a seco é importante econômica e ecologicamente, uma vez que o uso de lubrificantes líquidos envolve altos custos e altos danos ao ambiente [51].

As desvantagens dos revestimentos baseados em Ti limitam severamente suas aplicações em altas temperaturas. Isto coloca um desafio, uma vez que a maioria das ferramentas para altas temperaturas envolvem formação de uma camada de óxido protetora quando interage com o ambiente. Tal camada de óxido deve ser estável, densa, aderente, e de crescimento lento, além de, obviamente, possuir alta dureza, alta resistência à corrosão e oxidação e baixos coeficientes de atrito e desgaste em altas temperaturas. Estas condições não são preenchidas por revestimentos a base de Ti acima de 800 °C [52], o que impede seu uso em temperaturas tão altas quanto 1000 °C que são atingidas pela superfície da ferramenta durante trabalho. Nestas temperaturas, o óxido de Ti se degrada, dando origem a formação de camadas porosas e não protetoras.

A Figura 32 apresenta um gráfico da dureza do material em função da temperatura de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, onde é observado que para os materiais atualmente utilizados como revestimentos tais como, TiN, CrN, TiAlN e CrAlN, todos eles quando submetidos a altas temperaturas, apresentam redução na dureza [49].



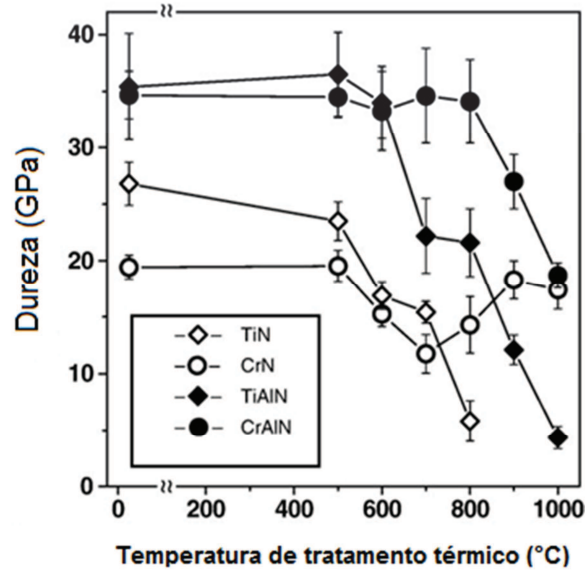


Figura 32 – Variação da dureza para os revestimentos TiN, CrN, TiAlN e CrAlN (indicados na legenda) depositados por PVD, após o tratamento térmico em diferentes temperaturas. Os pontos em 25 °C referem-se a revestimentos sem tratamento térmico.

O nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) é um candidato promissor como revestimento para uso em temperaturas, mesmo acima de 1000 °C, porque ele conserva sua razoavelmente alta dureza, sua estabilidade termodinâmica, resistência à corrosão e oxidação nas altas temperaturas desejadas aqui. Assim, como a maioria dos revestimentos perdem dureza acima de uma certa temperatura (ao redor de 800 °C), é importante verificar o comportamento de revestimentos de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nestas temperaturas e acima delas. Também a velocidade de crescimento e a composição de óxidos ou oxinitretos em altas temperaturas merece ser avaliada [53,54,55]. Na Figura 33 é mostrado o diagrama de fases para o sistema N-Si [56].

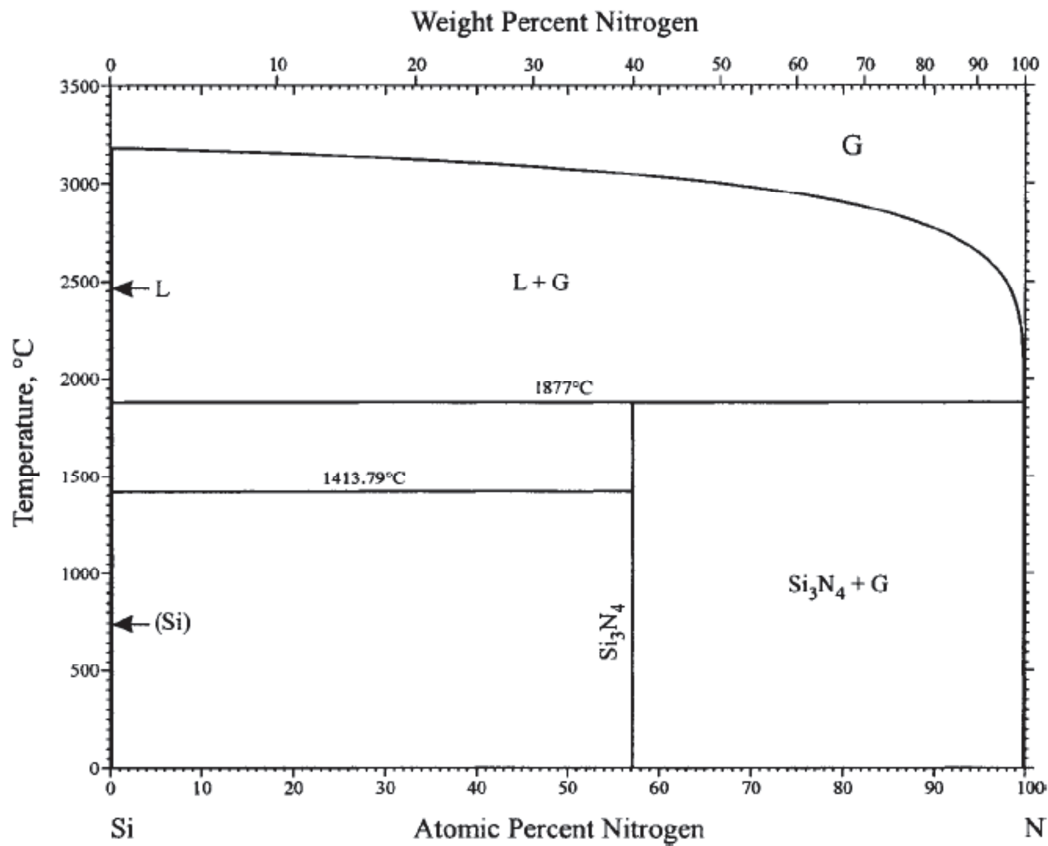


Figura 33 – Diagrama de fases para o sistema N-Si.

Os substratos de silício monocristalino (001) e carbono amorfo utilizados neste trabalho foram previamente limpos em um banho de acetona P.A. durante 30 minutos em uma lavadora ultrassônica. Após as amostras de Si foram limpas com uma solução 10% de ácido fluorídrico.

As deposições dos filmes de nitreto de silício foram realizadas em pela técnica de *magnetron sputtering* reativo, no qual foi utilizado um alvo de silício de alta pureza (> 99,99%) e nitrogênio como gás reativo. Foi utilizada uma fonte de rádio frequência (13,56 MHz). A densidade de potência no alvo foi de  $7,7 \text{ W.cm}^{-2}$ .

A fim de investigar a estabilidade térmica e resistência à oxidação dos revestimentos de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> depositados, as amostras foram colocadas em um forno de quartzo de pressão estática

resistivamente aquecido, o qual foi bombeado a uma pressão inferior a  $2 \times 10^{-7}$  mbar, antes de ser pressurizado com oxigênio enriquecido a 97 % no isótopo de massa 18, posteriormente denominado tratamento térmico em  $^{18}\text{O}_2$ . O tratamento térmico foi realizado durante 1 hora com pressão de 100 mbar de  $^{18}\text{O}_2$ , em três diferentes temperaturas, ou seja, 250 °C, 500 °C e 1000 °C. A utilização do isótopo raro  $^{18}\text{O}$  nos permite distingui-lo do oxigênio anteriormente incorporado nos filmes devido à contaminação ou devido à exposição ao ar atmosférico.

A composição elementar dos filmes foi avaliada por RBS, utilizando íons de  $\text{He}^+$  com uma energia de 2 MeV e um ângulo de detecção de retroespalhamento de 165°. A estrutura cristalina dos filmes foi determinada por XRD, utilizando um ângulo de incidência constante de 1° e radiação de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). As densidades dos filmes foram obtidas por XRR, as medições utilizaram radiação de  $\text{Cu K}\alpha$  e um ângulo de incidência de 0,002°.

A dureza e módulo de elasticidade reduzido foram obtidos pela técnica de nanoindentação com um penetrador Berkovich, com carga de  $0,03 \text{ N}\cdot\text{s}^{-1}$  e uma profundidade de indentação máxima de 20 nm. Os perfis de  $^{18}\text{O}$  e  $^{15}\text{N}$  foram determinados por NRP, utilizando as ressonâncias estreitas ( $\Gamma = 100 \text{ eV}$  e  $120 \text{ eV}$ ) nas curvas de seção transversal das reações nucleares do  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}(p,\alpha,\gamma)^{12}\text{C}$  em 151 keV e 429 keV, respectivamente. XPS foi realizada utilizando radiação  $\text{Mg K}\alpha$  (1253,6 eV) em um ângulo de 60°, a fim de avaliar os ambientes químicos de Si e N.

#### 4.1. Composição elementar e taxa de deposição

A composição elementar de filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  depositados sobre substratos de carbono, em função da pressão parcial de  $\text{N}_2$  no plasma ou em função da temperatura de deposição foram determinados por RBS. A Figura 1 do Anexo 4 mostra os resultados, aonde vemos que filmes estequiométricos são formados, na temperatura de deposição de 400 °C, para pressões parciais

de  $N_2$  no plasma maiores do que  $1 \times 10^{-3}$  mbar. Deposição a temperatura ambiente não leva a filmes estequiométricos em nenhuma pressão parcial de  $N_2$  no plasma.

#### 4.2. Cristalografia e densidade real

A cristalografia dos filmes foi determinada por GAXRD. Os resultados são mostrados na Figura 2 do Anexo 4, para filmes depositados a 20, 200 e 500 °C. Vê-se que os filmes são essencialmente amorfos, com exceção daqueles depositados a 500 °C aonde são observados picos atribuídos a fase metaestável  $\alpha$ - $Si_3N_4$ .

A densidade real e a espessura dos filmes foram determinadas por XRR, conforme mostrado na Figura 3 do Anexo 4. A espessura foi também determinada a partir dos resultados de RBS, usando a densidade real. A densidade real é de  $3.01 \text{ g.cm}^{-3}$  e a taxa de deposição da ordem de  $1.6 \text{ nm.s}^{-1}$ . As densidades superficiais de Si e N são mostradas na Figura 4 do Anexo 4, em função do tempo de deposição.

#### 4.3. Propriedades mecânicas e tratamento térmico

A dureza, o módulo de Young e o módulo de deformação elástica até ruptura dos filmes de  $Si_3N_4$  ( $H^3/E^2$ ) são mostrados na Figura 5 do Anexo 4. Os valores ao redor de 23 GPa para a dureza são consistentes com a literatura para  $Si_3N_4$  amorfo. Porém, a dureza diminui acentuadamente com a temperatura do substrato. O motivo deste decréscimo está associado com o tipo de tensão interna nos filmes. Embora não tenhamos feito observação experimental das tensões internas, de acordo com a literatura, nas pressões de gás do plasma aqui utilizadas, o stress interno é do tipo compressivo. Então, o decréscimo da dureza para temperaturas de deposição acima de 200 °C pode ser atribuído a relaxação da tensão compressiva interna. O

mesmo mecanismo pode, de acordo com a literatura, explicar o decréscimo do módulo de Young, enquanto que o valor de  $H^3/E^2$  permanece constante, ao redor de 0.25 GPa.

Os filmes de  $Si_3N_4$  do presente trabalho foram submetidos a tratamento térmico em atmosfera de  $^{18}O_2$ . O objetivo do tratamento térmico em atmosfera de oxigênio é simular condições de trabalho de ferramentas revestidas. Os resultados de dureza para filmes depositados em diferentes temperaturas em função da temperatura de posterior tratamento térmico (ou *annealing*) em oxigênio são mostrados na Figura 6a do Anexo 4. Em geral, observa-se um decréscimo da dureza para *annealing* até 200 °C e, à partir daí, a dureza volta a aumentar, atingindo o mesmo valor máximo obtido para deposição a 100 °C sem *annealing* posterior. A Figura 6b do Anexo 4 mostra os valores de E e de  $H^3/E^2$  em função da temperatura de deposição de amostras posteriormente tratadas termicamente em oxigênio a 1000 °C. Como o módulo de Young cai continuamente, isto resulta num aumento de  $H^3/E^2$  até um valor máximo de 0.5 para a maior temperatura de deposição, 500 °C.

O comportamento descrito no parágrafo anterior pode ser discutido à luz de resultados de GAXRD mostrados na Figura 7 do Anexo 4, obtidos após tratamento térmico em oxigênio a diferentes temperaturas. Na temperatura de *annealing* de 1000 °C, observa-se claramente a cristalização na fase  $\beta$ - $Si_3N_4$ , além da fase  $\alpha$ - $Si_3N_4$  já observada anteriormente. Podemos discutir o que foi observado, admitindo uma competição entre a relaxação das tensões compressivas, que favorecem o decréscimo da dureza, e a cristalização numa fase estável, que favorece o aumento da dureza. No caso de *annealing* em oxigênio a 1000 °C, o efeito da cristalização vence a competição e a dureza aumenta.

#### 4.4. Perfis de concentração em profundidade de oxigênio e nitrogênio após *annealing* em $^{18}\text{O}_2$ e composição dos filmes

Os perfis de concentração de oxigênio e nitrogênio foram determinados por NRP, usando as reações  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  e  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{18}\text{O}$  próximos as ressonâncias a 151 e 429 keV, respectivamente. As curvas de excitação da reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  e os perfis de  $^{18}\text{O}$  são mostrados na Figura 8 e as curvas de excitação e perfis de  $^{15}\text{N}$  na Figura 9 do Anexo 4. Os filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  resistem muito bem à oxidação em altas temperaturas, pois mesmo após tratamento térmico a 1000 °C por 4 h, a penetração máxima de oxigênio no filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  atinge apenas 9 nm. Da mesma forma, vê-se que nitrogênio é parcialmente perdido da mesma região próxima a superfície do filme, provavelmente substituído por oxigênio.

Efetivamente, as análises por XPS mostradas na Figura 10 do Anexo 4 revelam a existência exclusivamente de ligações Si-N para os filmes como depositados, enquanto que os filmes tratados termicamente em oxigênio apresentam também ligações Si-O-N.

#### 4.5. Atrito em escala nanoscópica

O comportamento dos filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  em ensaios de nanoatrito também foi estudado aqui, após tratamento térmico em oxigênio. Os ensaios de atrito foram realizados no mesmo equipamento de nanoindentação, realizado com módulo para testes nanotribológicos. O avanço da ponta foi de  $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  e distância total de 300  $\mu\text{m}$ .

Na Figura 3 do Anexo 5 são mostrados os coeficientes de atrito em função da distância de deslizamento para diferentes cargas normais. Os filmes foram depositados a 500 °C e posteriormente tratados termicamente em oxigênio a 500 e 1000 °C. Os valores médios dos coeficientes de atrito também são apresentados em cada figura. Para as amostras tratadas termicamente, existe substancial flutuação dos valores dos coeficientes de atrito, o que foi

confirmado por medidas repetidas. Por outro lado, antes de tratamento térmico, os coeficientes de atrito podem ser considerados independentes de carga, enquanto que após tratamento térmico os coeficientes de atrito variam substancialmente com a carga.

Como o coeficiente de atrito também depende da rugosidade da superfície, isto foi determinado aqui, com resultados mostrados na Figura 4 do Anexo 5. Nota-se que, assim como o coeficiente de atrito, a rugosidade dos filmes também aumenta com o aumento da temperatura de *annealing* em oxigênio. Assim, provavelmente, o aumento destas duas grandezas está associado ao aumento da rugosidade.

Novos resultados que ajudam a entender as observações descritas até aqui são apresentados a seguir. A Figura 5 do Anexo 5 mostra medidas de profundidade de indentação com ponta Berkovich com 5, 10 e 20 mN em filmes depositados a 500 e tratados termicamente em oxigênio a 1000 °C. As profundidades de indentação são 110, 190 e 260 nm, respectivamente. Nestas condições de indentação, os filmes não sofreram descolamento (*spalling*) e, conseqüentemente, os coeficientes de atrito medidos correspondem aqueles de filmes bem aderidos. A situação de indentação com uma ponta Berkovich é representada esquematicamente na Figura 5a do Anexo 5. Cálculos trigonométricos dão um comprimento máximo do lado de contato projetado de 900 nm para uma indentação de 260 nm, consistente com a observação por MEV mostrada na Figura 5b do Anexo 5, na qual a largura do trilho de desgaste é de aproximadamente 1000 nm. Considerando uma ponta de Berkovich ideal, a proporção da camada de oxinitreto em contato com o indentador é 17.4, 10.3 e 7.5%, para cargas normais de 5, 10 e 20 mN, respectivamente. Assim, profundidades de penetração menores resultam numa proporção maior de óxido em contato com o indentador e, portanto, um efeito de lubrificação maior.

Os resultados apresentados acima podem ser discutidos à luz de modelos de química dos cristais. Existe uma relação bem estabelecida entre potenciais iônicos ( $\phi = Z/r$ ) e coeficiente de atrito de vários óxidos [57,58]. Aqui,  $Z$  representa a carga catiônica e  $r$  o raio catiônico. Óxidos com potenciais iônicos maiores (cátions com carga maior e/ou raio menor) possuem cátions blindados pelos ânions ao redor e, portanto, seus coeficientes de atrito são menores. Aqui, nós estendemos a aproximação da química de cristais aplicando-a a óxidos e nitretos, assim como adotando a densidade de carga, localizada nos centros catiônicos, ao invés do número de valência usado até agora. De acordo com a literatura [59,60],  $Z/r$  vale 2.03 para  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e 3.59 para  $\text{SiO}_2$ . Portanto, o coeficiente de atrito a baixa carga de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  parcialmente oxidado deve ser menor do que o de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , concordando com os resultados apresentados aqui.

#### 4.6. Conclusões parciais

Os filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  do presente trabalho são essencialmente amorfos, com exceção daqueles depositados a 500 °C. Estes filmes são estequiométricos para qualquer temperatura de deposição acima de 100 °C. A dureza e o módulo de Young variam com a temperatura do substrato, o que é atribuído a relaxação de stress compressivo interno nos filmes. Os filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  resistem muito bem à oxidação em altas temperaturas, com uma profundidade máxima de penetração do oxigênio de 7.5 nm após 1 h de oxidação. O comportamento da dureza após *annealing* em oxigênio resulta, possivelmente, da competição entre dois processos: a relaxação de tensões internas, que tende a diminuir a dureza e a cristalização dos filmes, que tende a aumentar a dureza. Como a cristalização prevalece para *annealing* a 1000 °C, os filmes mantêm a sua alta dureza nestas temperaturas.

O coeficiente de nano-atrito a baixa carga de filmes após oxidação diminui substancialmente devido à presença da fina camada de oxinitretos formada. A química dos



cristais, estendida pelo cálculo dos potenciais iônicos  $Z/r$  em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mediante a adoção da densidade de carga em sítios catiônicos, ao invés do número de valência até aqui utilizado, pode explicar este fenômeno. Efetivamente, o potencial iônico do  $\text{SiO}_2$  é quase o dobro daquele do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e, portanto, o coeficiente de atrito de uma camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  parcialmente oxidada é menor do que o coeficiente de atrito de um filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## CAPÍTULO 5

### 5. Nitreto de titânio sobre titânio

Como exposto no Capítulo de Introdução desta tese, revestimentos protetores de nitreto de titânio (TiN) são largamente utilizados da indústria metal-mecânica e os estudos sobre este revestimento são realizados há várias décadas. O diagrama de fases para o sistema N-Ti é mostrado na Figura 34 [39]. No presente trabalho, estudamos transporte atômico e composição ao longo do filme e interfaces, buscando contribuir para a compreensão do fenômeno de adesão entre o revestimento e o substrato. Para tanto, correlações entre a composição das interfaces e a adesão do revestimento ao substrato foram estabelecidas, bem como foi investigada a camada de adesão e sua correlação com a adesão do filme ao substrato.

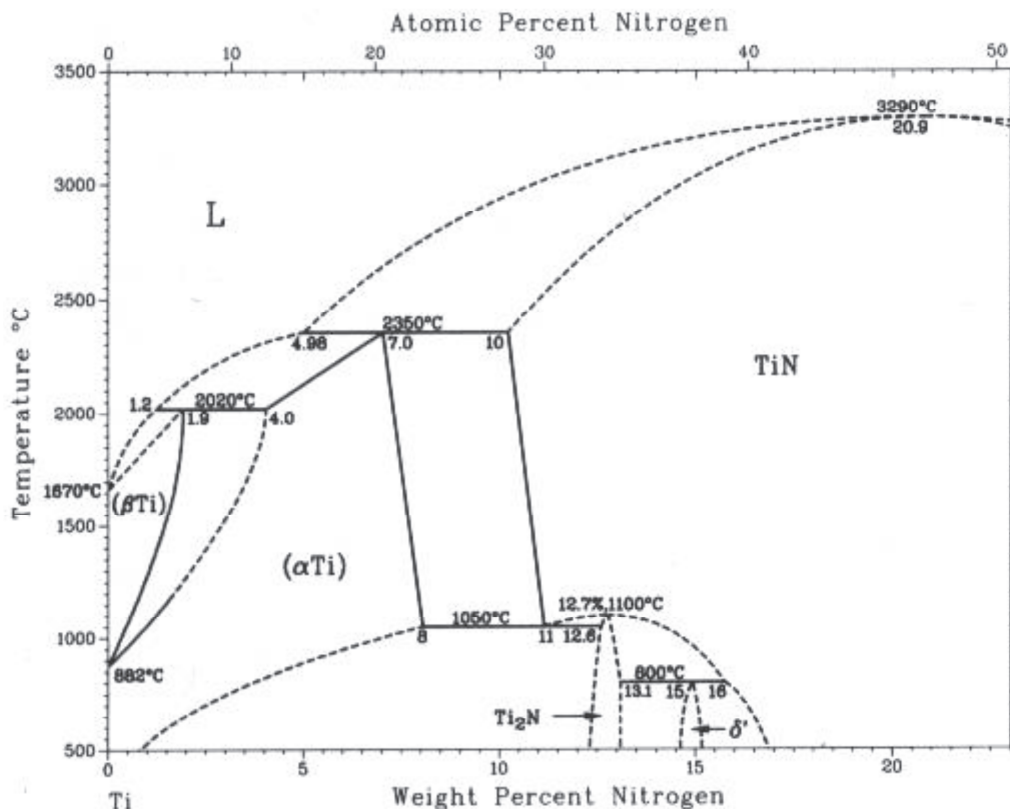
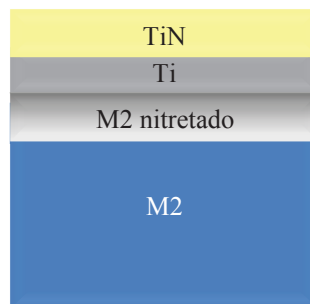


Figura 34 – Diagrama de fases para o sistema N-Ti.

Na maioria das aplicações industriais, é utilizada uma camada de transição entre o substrato e o revestimento, chamada de camada de adesão, a qual consiste, normalmente, em um filme fino de um metal de transição [61]. No caso de revestimentos de TiN é comumente utilizado um filme de Ti, portanto a estrutura formada fica sendo [substrato de aço + filme de Ti + filme de TiN], como mostrado na Figura 35. Esta camada de adesão produz um aumento significativo da adesão dos filmes ao substrato. Porém, os mecanismos responsáveis pelo aumento da adesão não foram bem esclarecidos ainda, devido à complexidade do fenômeno de adesão. Neste último, estão envolvidos fenômenos de interface em escala atômica, ou seja, a maneira pela qual os átomos do filme e substrato estão distribuídos e ligados, sendo, portanto necessário técnicas avançadas de análise de superfície.



**Figura 35 – Estrutura de TiN com camada intermediária de Ti sobre aço nitretado.**

O substrato de aço aqui utilizado é o AISI M2, o mesmo que é utilizado para confecção de discos de corte, fresas e brocas. Também foi utilizada a nitretação a plasma do substrato de aço, outro processo amplamente empregado no setor industrial. A nitretação a plasma é um processo comumente utilizado em situações como esta, ou seja, quando há deposição de revestimentos protetores em aços. O principal objetivo da nitretação neste caso é aumentar a dureza na região próxima à superfície do substrato. Com isso, evita-se a diferença abrupta da dureza do substrato em relação à do filme, visto que em muitas situações estas podem chegar a diferenças de uma ordem de grandeza [62]. Com a utilização destes processos de superfície,

ou seja, nitretação a plasma do substrato, revestimento com filme de TiN (estrutura duplex), além da camada intermediária de Ti, há um ganho significativo principalmente em aumento da adesão e resistência ao desgaste [63,64,65].

No estudo aqui realizado, os substratos de AISI M2 foram nitretados a plasma em condições semelhantes àquelas que a indústria utiliza e, após nitretados, filmes de TiN ou TiN/Ti foram depositados pela técnica de *magnetron sputtering* reativo. A temperatura de deposição escolhida para o presente estudo, 450 °C, é a mais comumente utilizada em processos industriais.

O presente estudo investiga a composição química e o transporte atômico dos diferentes elementos nas regiões de interface. Buscamos correlacionar estas características físico-químicas com o aumento da adesão de um filme de TiN ao substrato de aço quando uma camada intermediária de Ti é introduzida. Para viabilizar o estudo do transporte atômico do N, foi utilizado em alguns casos o gás N<sub>2</sub> isotopicamente enriquecido com seu isótopo <sup>15</sup>N. As estruturas estudadas podem ser vistas na Figura 36.

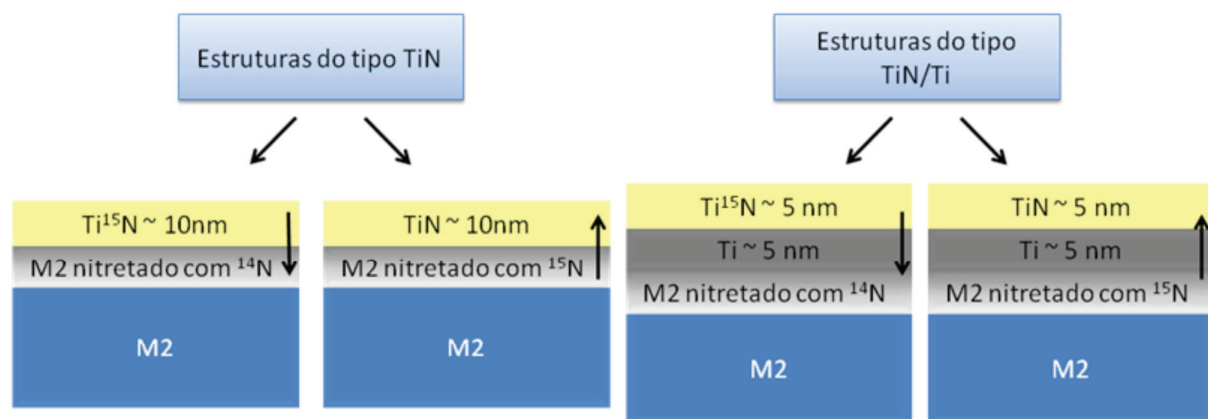


Figura 36 – Estruturas estudadas no presente trabalho.

### 5.1. Resultados experimentais

A Figura 1a do Anexo 6 mostra resultados de RBS para filmes de TiN de 20 nm de espessura depositados sobre substrato de carbono (grafite). O espectro mostrado confirma a razão Ti/N de aproximadamente 1 e uma pequena contaminação com oxigênio tanto na superfície quanto na interface do filme de TiN. Este fator é importante para o desempenho do filme, visto que oxigênio ao longo do filme diminui sua dureza. Afora esta, verificou-se experimentalmente que não há nenhuma outra contaminação nas amostras e que o oxigênio está presente somente na superfície e nas interfaces.

O mesmo perfil de oxigênio é observado por NRP, usando a reação  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{18}\text{O}$  ao redor da ressonância a 151 keV, conforme mostrado na Figura 1b do Anexo 6.

Para amostras preparadas nas diferentes rotas de deposição de filmes mostradas acima, foram determinadas as curvas de excitação para a reação  $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  ao redor da ressonância a 429 keV e os perfis de  $^{15}\text{N}$  delas extraídos, como mostrados na Figura 2 do Anexo 6. No caso de aços nitretados em atmosfera de  $^{15}\text{N}$  e após revestidos com TiN ou com TiN/Ti por *sputtering* reativo em plasma contendo  $\text{N}_2$  natural, o  $^{15}\text{N}$  do aço nitretado em  $^{15}\text{N}_2$  propaga-se até atingir a superfície do filme. Nos filmes depositados em plasma contendo  $^{15}\text{N}_2$ , o  $^{15}\text{N}$  é observado migrando até a região do substrato nitretado em  $\text{N}_2$ , sendo que as concentrações de  $^{15}\text{N}$  são maiores em TiN/aço nitretado do que em TiN/Ti/aço nitretado. Este último fato é confirmado para amostras nitretadas em  $^{15}\text{N}$  e, após, revestidas com filmes de TiN em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Portanto, a camada intermediária de Ti constitui uma região de difusão rápida, que favorece a migração de N.

As análises de composição química das nano-estruturas aqui estudadas foram determinadas por XPS. A Figura 3 do Anexo 6 mostra as regiões de fotoelétrons N 1s, O 1s e Ti 2p. Na estrutura TiN/Ti/aço nitretado, a componente mais intensa da região N 1s é

associada a N ligado em nitretos metálicos tais como TiN, CrN e FeN, bem como uma componente menos intensa associada a N em oxinitretos metálicos. Já para as estruturas TiN/aço nitretado, a componente mais intensa é associada a N ligado em TiN, além do oxinitreto de titânio, o qual neste caso é relativamente mais significativo do que em TiN/Ti/aço nitretado. Os fotoelétrons O 1s das estruturas TiN/Ti/aço nitretado têm uma componente dominante associada a O em TiO<sub>2</sub>, a qual não pode ser muito bem distinta de CrO<sub>x</sub> e FeO<sub>x</sub>, além de uma componente menor associada a oxinitretos. Para as estruturas TiN/aço nitretado, parece que a camada intermediária de Ti favorece a formação de óxidos e oxinitretos, em detrimento à formação de TiN. Os fotoelétrons Ti 2p confirmam estas composições, mas não há evidência de Ti metálico.

Perfis de Ti foram determinados por MEIS, com uma resolução de 0.5 nm. O substrato usado neste caso particular foi Si, uma vez que os elementos metálicos do aço mascarariam todo o sinal de Ti. Os resultados são mostrados na Figura 4a do Anexo 6. Os filmes foram depositados a 450 °C e, posteriormente, aquecidos a 550 e 650 °C. O espectro não mostra uma transição abrupta entre o TiN e o Ti, pois a concentração de Ti nestes dois materiais é muito semelhante. A transição na interface filme/Si como depositado, no entanto, é abrupta. Para as temperaturas superiores a 450 °C, observa-se claramente uma migração de Ti para o Si, indicando que uma migração de Ti ainda bem maior deve ocorrer do Ti para o aço nitretado.

Finalmente, a composição elementar da camada atômica mais superficial das amostras foi analisada por LEIS. Os espectros de retroespalhamento são mostrados Figura 4b do Anexo 6, para íons de hélio incidentes a 1 keV em amostras TiN/Ti/aço nitretado e para TiN/aço nitretado.

Como LEIS é uma técnica sensível somente à superfície, os espectros da Figura 4b descrevem qualitativamente a composição das superfícies. Vê-se que, na superfície mais

externa, O substitui N mediante por mecanismo de troca, formando  $\text{TiO}_2$ . O fato mais chocante, no entanto, é a presença na superfície dos metais de maior concentração na liga do substrato de aço, tais como Fe, Cr, Mo, Si e W. Além disto, vê-se que a concentração destes elementos metálicos é muito maior para estruturas TiN/Ti do que para estruturas TiN, consistentemente com observações prévias deste trabalho.

## 5.2. Conclusões parciais

Utilizando o traçador isotópico  $^{15}\text{N}$  e a técnica de NRP, observou-se a migração de átomos de nitrogênio ao longo das interfaces e dos filmes de Ti e TiN. Essa migração produz uma região de composição variando gradualmente, ao invés de interfaces abruptas, relaxando as tensões de interface e assim propiciando um aumento significativo da força de adesão. Como pode ser observado pelos resultados experimentais, em estruturas que contém a camada intermediária de adesão, há uma migração mais pronunciada de átomos de nitrogênio do filme para o substrato e do substrato para o filme. Ao contrário, para a estrutura TiN/aço nitretado, a difusão é bem menor, uma vez que o TiN é bem conhecido por ser uma barreira à difusão.

As ligações químicas presentes nestes filmes, determinadas por XPS, são características de nitretos, óxidos e oxinitretos de titânio. A presença de óxidos e oxinitretos na região superficial é devida à oxidação ao ar, tendo um efeito benéfico, pois óxidos e oxinitretos são lubrificantes sólidos que contribuem para reduzir o atrito.

A migração de átomos de titânio também foi observada aqui e, com o aumento da temperatura, observou-se uma maior quantidade de átomos de Ti migrando do filme para o substrato. As medições foram realizadas com silício como substrato, devido ao fato do aço conter outros elementos pesados que interferem no resultado do método de perfilometria aqui utilizado, ou seja MEIS. No silício, a difusividade de todos os elementos é menor do que no

aço e, portanto, com a constatação de que há migração de Ti em silício, haverá migração ainda maior de Ti no aço.

Outro resultado importante observado aqui foi a migração de elementos de liga do aço nitretado ao longo do filme, chegando até a superfície. Para as estruturas de TiN, como são barreiras para a difusão, essa migração se deu em menor intensidade, já nas estruturas TiN/Ti a migração foi bastante pronunciada.

Com este estudo, algumas correlações foram obtidas:

- 1) Em estruturas do tipo TiN/Ti/aço, há maior migração de átomos através das interfaces do que em estruturas do tipo TiN, bem como maior migração de elementos de liga do substrato para o filme;
- 2) Em estruturas sem a camada intermediária de Ti, o TiN age como barreira à difusão dos átomos tanto do filme quanto do substrato. Portanto a camada intermediária de Ti promove a interdifusão de todas as espécies químicas.
- 3) Assim sendo, estruturas do tipo TiN/Ti geram interfaces com variação mais gradual de composição, ao invés de interfaces abruptas. Tal variação gradual da composição resulta em relaxação das tensões de interface que são as responsáveis pelo ganho de adesão. A variação gradual de composição e a grande mobilidade atômica durante a formação do filme são responsáveis pela excelente adesão dos filmes de TiN em substratos de aço. Outro resultado observado, foi o fato que os revestimentos de TiN oxidam quando exposto ao ar, com isso essa camada oxidada atua como lubrificante sólido em operações de usinagem.



## 6. Conclusões finais e perspectivas

O presente trabalho atingiu, em alguns casos, sua finalidade maior, contribuir para estabelecer correlações entre estrutura e propriedades de certos revestimentos de filmes finos.

No caso de revestimentos com filmes de VC, foi estabelecida uma correlação entre estequiometria e propriedades mecânicas: a dureza e o módulo de elasticidade aumentam com o aumento da razão C/V, atingindo um máximo para  $C/V = 1$ , enquanto que o módulo de elasticidade até ruptura,  $H^3/E^2$ , tem seu valor máximo para  $C/V = 1.2$ . Além disto, pode-se prever com base no critério  $H^3/E^2$ , que estes filmes reduzem substancialmente o desgaste do componente de aço revestido, o que é largamente comprovado por ensaios de desgaste do tipo pino-no-disco em aço revestido com filmes VC.

O comportamento mecânico e tribológico dos revestimentos com filmes VC pode ser atribuído à compactação dos filmes pelo aumento na temperatura de deposição, porém isto só é verdade até uma certa concentração de C intersticial, no caso até 1. Acima de  $C/V = 1$ , o excesso de C promove a formação de clusters de C que constituem caminhos fáceis para penetração da ponta de indentação. Quanto a resistência ao desgaste, C intersticial, bem como uma certa quantidade de clusters nanoscópicos de C, ainda que pequena, constituem excelentes candidatos a lubrificantes sólidos. O papel do grafite como lubrificante sólido é bem conhecido, mas o papel de *nanoclusters* de C não é bem conhecido e o presente trabalho abre uma janela nesta direção. Não pode ser negligenciado aqui o papel da estrutura intersticial octaédrica, mais estável, capaz de moderar o desgaste abrasivo.

A corrosão de aço AISI H12 revestido com filmes VC também foi fortemente reduzida. Porém, embora o efeito protetor já se manifeste a concentrações correspondentes a  $C/V$  ligeiramente maiores do que 1, diferentemente das propriedades mecânicas e tribológicas, a proteção máxima é obtida para o maior valor de  $C/V$  aqui utilizado, ou seja 2.5. Por outro lado, a proteção é máxima para o maior valor da temperatura de deposição, ou seja, 450 °C.

Quanto à temperatura de deposição, um aumento de 13% na densidade real dos filmes de CV, pode ser responsável por mais e melhores barreiras ao transporte de espécies corrosivas pela simples compactação dos filmes depositados a maiores temperaturas.

Outro causa possível para o aumento da proteção contra a corrosão em temperaturas de deposição mais altas está baseada no fato de, embora concentrações maiores de C, como  $C/V = 2.5$ , aumentarem a resistência à corrosão, a quantidade de *nanoclusters* é aproximadamente a mesma para todos  $C/V > 1$ . Assim, a maior resistência à corrosão dos filmes VC pode ser devida à migração de C de sítios intersticiais tetraedrais para sítios intersticiais octaedrais em temperaturas de deposição mais altas, resultando numa maior disponibilidade dos sítios intersticiais tetraedrais, os quais são sítios mais reativos do C.

No estudo aqui realizado de revestimentos com filmes  $Si_3N_4$ , lembramos que os filmes de  $Si_3N_4$  do presente trabalho são essencialmente amorfos, com exceção daqueles depositados a 500 °C. Estes filmes são estequiométricos para qualquer temperatura de deposição acima de 100 °C. A dureza e o módulo de Young variam com a temperatura do substrato, o que é atribuído a relaxação de stress compressivo interno nos filmes. O comportamento da dureza após *annealing* em oxigênio resulta, possivelmente, da competição entre dois processos: a relaxação de tensões internas, que tende a diminuir a dureza, e a cristalização dos filmes, que tende a aumentar a dureza. Como a cristalização prevalece para *annealing* a 1000 °C, os filmes mantêm a sua alta dureza nestas temperaturas.

O coeficiente de nano-atrito a baixa carga dos filmes após oxidação diminui substancialmente devido à presença da fina camada de oxinitretos formada. A química dos cristais, adotando a densidade de carga em sítios catiônicos, ao invés do número de valência até aqui utilizado, pode explicar este fenômeno. Efetivamente, o potencial iônico do  $SiO_2$  é quase o dobro daquele do  $Si_3N_4$  e, portanto, o coeficiente de atrito de uma camada de  $Si_3N_4$  parcialmente oxidada é menor do que o coeficiente de atrito de um filme de  $Si_3N_4$ .

No caso de revestimento com estruturas de filmes finos do tipo TiN/Ti, a boa adesão verificada em aplicações industriais de revestimentos protetores de alta dureza sobre aços nitretados pode ser correlacionada com a distribuição das diferentes espécies químicas ao redor das interfaces durante o processo de deposição. Realmente, no caso específico de filmes TiN/aço nitretado e TiN/Ti/aço nitretado, ocorre migração de N e Ti para o aço nitretado e dos elementos componentes da camada nitretada do aço para o filme depositado. A mudança de composição gradual nas regiões próximas às interfaces e a mobilidade atômica durante a formação desses filmes, favorecem o relaxamento das tensões de interface, as quais são originadas em mudanças abruptas da composição, defeitos de rede cristalina e ligações incompletas.

As ligações químicas formadas durante a deposição nas regiões próximas à interface também tem um papel importante no aumento da adesão. Realmente, verificou-se uma distribuição de nitretos e oxinitretos metálicos nessas regiões, ao invés de transições abruptas de aço para metal (Ti) ou de aço para composto (TiN). Os compostos formados também relaxam tensões de interface e reforçam as ligações químicas na transição aço/revestimento, aumentando assim a adesão do filme ao substrato.

A presença de uma camada intermediária de Ti entre o revestimento protetor de TiN e o aço nitretado parece ser uma contribuição adicional para a adesão porque aumenta a migração de átomos através das interfaces. Assim sendo, a presença da camada intermediária de Ti, embora introduzindo novas interfaces, não aumenta as tensões de interface, pois as transições de composição são suaves e não abruptas. Isto é comprovado pelo fato de, durante o processo de deposição, todo Ti da camada intermediária (nanoscópica) ter sido convertido em compostos de nitretos e oxinitretos.

Tendo em vista o que foi atingido no presente trabalho, colocam-se algumas perspectivas para a continuação em direções que podem fazer avançar o conhecimento das

correlações entre estrutura e propriedades de revestimentos com filmes finos, assim como suas aplicações.

Uma direção a ser seguida é a otimização de filmes, como o VC aqui estudado, para obter condições de preparação, composição e outras características físico-químicas ótimas na aplicação industrial. Mais especificamente, revestimentos resistentes, ao mesmo tempo, ao desgaste, a corrosão, e à perda de dureza em trabalho a altas temperaturas. Embora lançadas algumas bases aqui, isto necessita ainda de muito trabalho de pesquisa.

Da mesma forma, revestimentos com filmes  $\text{Si}_3\text{N}_4$  foram mostrados aqui como preservando sua dureza em altas temperaturas. Porém, quando trabalhando industrialmente, estes filmes sofrem também corrosão úmida em altas temperaturas e desgaste corrosivo. O efeito destes processos sobre a dureza após trabalho em altas temperaturas ainda deve ser investigado.

Finalmente, devido à sua grande importância industrial, os estudos de correlações entre adesão do revestimento ao substrato e as características físico-químicas dos filmes merecem ser continuados.

Daqui para frente, o esforço de pesquisa será dirigido para a investigação de dois sistemas mais avançados de revestimentos protetores:

Revestimentos nano-estruturados do tipo duplex, que consistem em depositar sobre o aço nitretado à plasma multicamadas de filmes finos de diferentes combinações de dois materiais, com período de repetição em espessuras tais que seja atingida a ultradureza;

Revestimentos protetores de filmes finos constituídos de diferentes nanopartículas diluídas em diferentes matrizes, tais como, partículas de Pt,  $\text{MoS}_2$ , SiC em matrizes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  amorfo,  $\text{TiO}_2$  e outras.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- [1] Williams, W.S.; *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, Electrical properties of hard materials, **1999**, 17, 21.
- [2] Tessier, P.Y.; Pichon, L.; Villechaise, P.; Linez, P.; Angleraud, B.; Mubumbila, N.; Fouquet, V.; Straboni, A.; Milhet, X.; Hildebrand, H.F.; *Diamond Relat. Mater.*, Carbon nitride thin films as protective coatings for biomaterials: synthesis, mechanical and biocompatibility characterizations, **2003**, 12, 1066.
- [3] ASM International Handbook Committee; *Engineering, Metals Handbook: Surface.*, 1994, v. 5.
- [4] Bunshah, R.F.; *Handbook of deposition technologies for films and coatings*; 2ª Edição. New Jersey: Noyes Publications, 1994.
- [5] Quinto, D.T.; *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, Technology perspective on CVD and PVD coated metal-cutting tools, **1996**, 14, 7.
- [6] Strafford, K.N.; *Surf. Coat. Technol.*, Tribological properties of coatings – expectations, performance and the design dilemma, **1996**, 81, 106.
- [7] Subramanian, C.; Stratford, K.N.; Wilks, T.P.; Ward, L.P.; *Journal of Materials Processing Technology*, On the design of coating systems: metallurgical and other considerations, **1996**, 56, 385.
- [8] Aguzzoli, C.; Figueroa, C.A.; Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R.; *J. Mater. Sci.*, Physicochemical and structural characteristics of TiC and VC thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering, **2010**, 45, 4994.
- [9] Aguzzoli, C.; Marin, C.; Figueroa, C.A.; Soares, G.V.; Baumvol, I.J.R.; *J. Appl. Phys.*, Physicochemical, structural, and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films annealed in O<sub>2</sub>, **2010**, 107, 073521.
- [10] Stueber, M.; Holleck, H.; Leiste, H.; Seemann, K.; Ulrich, S.; Ziebert, C.; *J. Alloys Compd.*, Concepts for the design of advanced nanoscale PVD multilayer protective thin films, **2009**, 483, 321.
- [11] Raveh, A.; Zukerman, I.; Shneck, R.; Avni, R.; Fried, I.; *Surf. Coat. Technol.*, Thermal stability of nanostructured superhard coatings: A review, **2007**, 201, 6136.
- [12] Musil, J.; *Surf. Coat. Technol.*, Hard and superhard nanocomposite coatings, **2000**, 125, 322.
- [13] Zhang, S.; Sun, D.; Fu, Y.; Du, H.; *Surf. Coat. Technol.*, Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review, **2003**, 167, 113.
- [14] North, B.; *Surf. Coat. Technol.*, Six issues for the hard coatings community, **1998**, 106, 129.
- [15] Brundle, C.R.; Evans Jr., C.A.; Wihon, S.; *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*; Stoneham: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [16] Krug, C.; Superfícies porosas recobertas com metalocenos: análise multivariada envolvendo caracterização com feixes de íons. 2000. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [17] Stedile, F.C.; Filmes finos de óxido de estanho: efeito da implantação iônica e de ambientes oxidantes e redutores. 1990. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [18] Silva Jr, A. H. de; Estudo de superfícies metálicas utilizando MEIS. 2007. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [19] Krug, C; Filmes finos dielétricos para dispositivos microeletrônicos avançados. 2003. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

- 
- [20] Shubeita, S. M.; Medida da perda de energia de moléculas de hidrogênio através da técnica de MEIS. 2006. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [21] Gusev, E. P.; Lu, H.C.; Gustafsson, T.; Garfunkel, E.; *Physical Review B*, Growth mechanism of thin silicon oxide films on Si(100) studied by medium-energy ion scattering., **1995**, 52, 1759-1775.
- [22] Brongersma, H.H.; Draxler, M.; de Ridder, M.; Bauer, P.; *Surf. Sci. Rep.*, Surface composition analysis by low-energy ion scattering, **2007**, 62, 63–109.
- [23] Pezzi, R.P.; Avanços na determinação da distribuição em profundidade de elementos leves com resolução subnanométrica utilizando reações nucleares ressonantes. 2004. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [24] E.B.O. da Rosa. Filmes finos dielétricos para tecnologia do silício: processamento térmico e caracterização. 2003. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [25] Rivière, J.; Myhra, S.; *Handbook of surface and interface analysis: methods for problem solving*; New York: Marcel Dekker, 1998.
- [26] Einstein, A.; *Ann. Phys.*, On a heuristic viewpoint concerning the production and transformation of light., **1905**, 17, 132.
- [27] Watts, J.F.; Wolstenholme, J.; *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*; New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [28] Hübler, R.; Revestimentos protetores com filmes finos e multicamadas de Ti/TiN. 1994. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [29] Cullity, B.D.; Stock, S.R.; *Elements of X-Ray diffraction*; 3 ed., Prentice Hall, 2001.
- [30] Percharsky, V.K.; Zavalij, P.Y.; *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*; New York: Springer, 2005.
- [31] Colombi, P.; Agnihotri, D.K.; Asadchikov, E.; Bontempi, E.; Bowen, D.K.; Chang, C.H.; Depero, L.E.; Farnworth, M.; Fujimoto, T.; Gibaud, A.; Jergel, M.; Krumrey, M.; Lafford, T.A.; Lamperti, A.; Ma, T.; Matyi, R.J.; Meduna, M.; Milita, S.; Sakurai, K.; Shabel'nikov, L.; Ulyanenkov, A.; Van der Lees, A.; Wiemert, C.; *Journal of Applied Crystallography*, Reproducibility in X-ray reflectometry: results from the first world-wide round-robin experiment, **2008**, 41, 143.
- [32] Figueroa, C.A.; Propriedades microscópicas e macroscópicas de superfície em ligas ferrosas implantadas com nitrogênio. Tese (doutorado em ciências). IFGW-UNICAMP, 2004.
- [33] ASTM – American Society of Test and Materials. G99-05: Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. USA, 2005.
- [34] Budinski, K.G.; *Friction in machine design: Tribological modeling for mechanical designers*, ASTM STP 1105, p.89-126, ASTM, Philadelphia, 1991.
- [35] Ludema, K.C.; *Friction, CRC Handbook of Lubrication - Theory & Design*, v. 2, CRC Press, p.31-48, 1988.
- [36] Ludema, K.C.; *Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology*, Boca Raton, CRC Press, p. 257, 1996.
- [37] Bayer, R.G.; *Mechanical wear prediction and prevention*; New York, p. 657, 1ª edição, Marcel Dekker, 1994.
- [38] Mossmann, V.L.F.; *Revista Brasileira de Física*, Determinação dos Coeficientes de Atrito Estático e Cinético Utilizando-se a Aquisição Automática de Dados., **2002**, 24.
- [39] ASM International Handbook Committee; *Engineering, Metals Handbook: Alloy Phase Diagrams.*, 1994, v. 3.

- 
- [40] Kraus, W.; Nolze, G.; PowderCell for Windows Version 2.4, **2000**.
- [41] Gentil, V.; *Corrosão*; Rio de Janeiro: LTC, 3ª edição, 1996.
- [42] Kelly, R.G.; Scully, J. R.; Shoesmith, D. W.; Buchheit, R.G.; *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*; Marcel Dekker, Inc, New York, 2002.
- [43] ASTM – American Society of Test and Materials. G61-86: Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys. USA, 2009.
- [44] Princeton Applied Research; *Electrochemistry and corrosion overview and techniques*; Application Note Corr 4.
- [45] Macdonald, J.R.; *Annals of Biomedical Engineering*, Impedance Spectroscopy, **1992**, 20, 289.
- [46] ASTM – American Society of Test and Materials. G3-89: Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. USA, 2010.
- [47] Orazem, M.E.; Tribollet, B.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc.: New Jersey, 2008.
- [48] Princeton Applied Research. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Application Note AC-1.
- [49] Chim, Y.C.; Ding, X.Z.; Zeng, X.T.; Zhang, S.; *Thin Solid Films*, Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, **2009**, 517, 4845.
- [50] Veprek, S.; Veprek-Heijman, M.J.G.; *Surf. Coat. Technol.*, Industrial applications of superhard nanocomposite coatings, **2008**, 202, 5063.
- [51] Derflinger, V.; Brändle, H.; Zimmermann, H.; *Surf. Coat. Technol.*, New hard/lubricant coating for dry machining, **1999**, 113, 286.
- [52] da Silva, M.B.; Wallbank, J.; *J. Mater. Process. Technol.*, Cutting temperature: prediction and measurement methods – a review, **1999**, 88, 195.
- [53] Ziegler, A.; Idrobo, J.C.; Cinibulk, M.K.; Kisielowski, C.; Browning, N.D.; Ritchie, R.O.; *Science*, Interface Structure and Atomic Bonding Characteristics in Silicon Nitride Ceramics, **2004**, 306, 1768.
- [54] Schmidt, H.; Gruber, W.; Borchardt, G.; Bruns, M.; Rudolphi, M.; Baumann, H.; *Thin Solid Films*, Thermal stability and crystallization kinetics of sputtered amorphous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films, **2004**, 450, 346.
- [55] Toivola, Y.; Thurn, J.; Cook, R.F.; *J. Appl. Phys.*, Influence of deposition conditions on mechanical properties of low-pressure chemical vapor deposited low-stress silicon nitride films, **2003**, 94, 6915.
- [56] Okamoto, H.; *J. Phase Equilib. Diffus.*, Supplemental Literature Review: Section III, **2005**, 26, 293.
- [57] Erdemir, A.; *Surf. Coat. Technol.*, A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings, **2005**, 200, 1792.
- [58] Erdemir, A.; Li, S.; Jin, Y.; *Int. J. Mol. Sci.*, Relation of Certain Quantum Chemical Parameters to Lubrication Behavior of Solid Oxides, **2005**, 6, 203.
- [59] Liu, Z.; Sugata, S.; Yuge, K.; Nagasono, M.; Tanaka, K.; Kawai, J.; *Phys. Rev. B*, 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, **2004**, 69, 035106.
- [60] Zhao, G.L.; Bachlechner, M.E.; *Phys. Rev. B*, 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, **1998**, 58, 1887.
- [61] Huang, J.-H.; Ouyang, F.-Y.; Yu, G.-P.; *Surf. Coat. Technol.*, Effect of film thickness and Ti interlayer on the structure and properties of nanocrystalline TiN thin films on AISI D2 steel, 2007, 201, 7043.

- 
- [62] Kieckow, F.; Kwietniwski, C.; Tentardini, E.K.; Reguly, A.; Baumvol, I.J.R.; *Surf. Coat. Technol.*, XPS and ion scattering studies on compound formation and interfacial mixing in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided tool steel, **2006**, 201, 3066.
- [63] Zukerman, I.; Raveh, A.; Kalman, H.; Klemberg-Sapieha, J.E.; Martinu, L.; *Wear*, Thermal stability and wear resistance of hard TiN/TiCN coatings on plasma nitrided PH15-5 steel, **2007**, 263, 1249.
- [64] Lee, S.Y.; *Surf. Coat. Technol.*, Mechanical properties of TiN<sub>x</sub>/Cr<sub>1-x</sub>N thin films on plasma nitriding-assisted AISI H13 steel, **2005**, 193, 55.
- [65] Klimek, K.S.; Gebauer-Teichmann, A.; Kaestner, P.; Rie, K.-T.; *Surf. Coat. Technol.*, Duplex-PACVD coating of surfaces for die casting tools, **2006**, 201, 5628.



# ANEXOS

# **ANEXO 1**



# Carbon occupancy of interstitial sites in vanadium carbide films deposited by direct current reactive magnetron sputtering

E. Portolan<sup>a</sup>, C.L.G. Amorim<sup>a</sup>, G.V. Soares<sup>a</sup>, C. Aguzzoli<sup>a</sup>, C.A. Perottoni<sup>a,b</sup>, I.J.R. Baumvol<sup>a,b</sup>, C.A. Figueroa<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 95070-560, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 91509-970, Brazil

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 11 October 2008

Received in revised form 20 March 2009

Accepted 26 March 2009

Available online 5 April 2009

### Keywords:

Vanadium carbide

Interstitial carbon

Phase transition

Reactive magnetron sputtering

## ABSTRACT

Vanadium carbide thin films were deposited on Si substrates by direct current reactive magnetron sputtering from a V target in Ar/CH<sub>4</sub> plasma, varying the Ar/CH<sub>4</sub> partial pressure ratio and substrate temperature. The films were characterized by glancing angle X-ray diffraction and Rutherford backscattering spectrometry. Well defined crystalline structures were obtained for CH<sub>4</sub> content higher than 13%. The increase of substrate temperature during deposition diminishes the film thickness slightly while diminishing substantially the C/V atomic ratio. The intensity ratio of the Bragg peaks (111)/(200) decreases for increasing substrate temperature. This result is discussed in terms of a proposed mechanism for interstitial diffusion of carbon atoms in vanadium carbide thin films with fcc-like crystalline structure and the temperature dependence of carbon occupancy of tetrahedral or octahedral interstitial sites.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Hard coatings are widely used in surface engineering for wear protection and friction reduction of mechanical components. Numerous different coatings are currently available for specific applications [1,2]. Among them, vanadium carbide (VC) thin films show high hardness, high melting point, and good chemical stability [3]. However, the crystalline structure of VC thin films is still open to investigation. On one hand, stoichiometric VC is an interstitial compound, where vanadium forms the principal lattice and carbon occupies the octahedral interstitial sites [4]. On the other hand, the equilibrium phase diagram of the V-C system is complex and many phases with different stoichiometries coexist [5,6]. Furthermore, there is an order–disorder interplay involving the different VC<sub>x</sub> phases. The mechanical and tribological properties were reported to be strongly dependent on carbon content and occupancy of interstitial sites [7]. Although order–disorder phase transformations were already observed [8], the migration of carbon atoms associated with these transformations is still unclear. So far, only a few works were devoted to the structural characterization of vanadium carbide films obtained by physical vapor deposition techniques. In particular the structure of VC<sub>x</sub> films deposited by reactive magnetron sputtering has been reported [9], as well as the deposition characteristics of films by sputtering from a VC target [10].

We report here on the composition and crystalline structure of vanadium carbide films deposited by DC reactive magnetron sputtering. The relative intensities of Bragg peaks (111) and (200) were determined for different substrate temperatures during deposition

and compared with simulations of X-ray diffractograms, aiming at the investigation of temperature-dependent site occupancy of the carbon atoms in the interstices of the vanadium carbide fcc-like crystalline structure.

## 2. Experimental details

The vanadium carbide films were deposited on Si(100) substrates by DC reactive magnetron sputtering from a pure V target in Ar/CH<sub>4</sub> plasma, always at a total pressure of  $3 \times 10^{-1}$  Pa and a power density of  $5.5 \text{ W cm}^{-2}$  in the target. The base pressure in the chamber was  $10^{-6}$  Pa. Two sets of samples were produced. In the first group, the Ar/CH<sub>4</sub> partial pressure ratio was varied, hereafter referred as the CH<sub>4</sub> content in the reactive plasma or  $[P_{\text{CH}_4}/(P_{\text{Ar}} + P_{\text{CH}_4})] \times 100\%$ , keeping the substrates without any heating. In the second group, the substrate temperature was varied at constant CH<sub>4</sub> content of 15%.

The thickness and C/V average ratios of the vanadium carbide films were determined by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) of 2 MeV He<sup>+</sup> ions in channeling geometry [11]. The vanadium carbide film deposition rate was  $0.3 \text{ nm s}^{-1}$  without any heating. The crystalline structure of vanadium carbide films was determined by glancing angle X-ray diffraction (GAXRD) in a Shimadzu XRD-6000 diffractometer, using Cu K<sub>α</sub> ( $U = 40 \text{ kV}$  and  $I = 30 \text{ mA}$ ) radiation at an incidence angle of 2°. X-ray diffraction pattern simulations were performed with the Powder Cell code [12].

## 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the GAXRD patterns of vanadium carbide films for different CH<sub>4</sub> contents in the reactive plasma keeping the substrates

\* Corresponding author.

E-mail address: [cfigueroa@ucs.br](mailto:cfigueroa@ucs.br) (C.A. Figueroa).

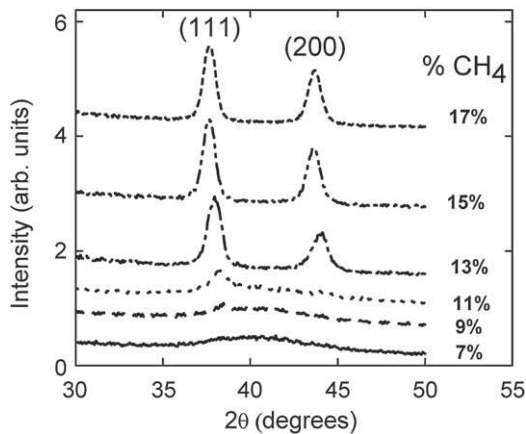


Fig. 1. Glancing angle X-ray diffractograms from vanadium carbide films for different  $\text{CH}_4$  contents in the reactive plasma with substrates kept without any heating.

without any heating. A very broad line is observed in the lower  $\text{CH}_4$  content range, which is typical of compounds with low crystalline order. The crystallinity of the vanadium carbide films increases above 13%  $\text{CH}_4$  content in the reactive plasma, as revealed by the appearance of two well-defined Bragg peaks at  $2\theta = 37.5^\circ$  and  $43.8^\circ$  assigned, respectively, to the (111) and (200) planes of a vanadium carbide fcc-like structure.

Fig. 2 shows the GAXRD patterns of vanadium carbide films for different substrate temperatures in the interval 100 to 500 °C, at constant  $\text{CH}_4$  content (15%). It can be seen from Fig. 2 that the intensity of the (111) peak decreases with respect to that of the (200) peak as the substrate temperature increases.

Fig. 3(a) shows a typical RBS spectrum for 2 MeV  $\text{He}^+$  incident ions from a vanadium carbide film on a Si(001) substrate having the  $\langle 001 \rangle$  axis of the Si substrate oriented along the direction of incidence of the ion beam (channeling geometry). This allows to discriminate between the energy overlapping events corresponding to  $\text{He}^+$  ions scattered by C atoms in the film from those corresponding to  $\text{He}^+$  scattered by Si atoms in deeper regions of the underlying Si substrate. The inset in Fig. 3(a) shows the C signal in the spectrum after subtraction of the Si background. Fig. 3(b) shows the thickness of the vanadium carbide films as a function of substrate temperature as determined by RBS with 5% accuracy, assuming the nominal bulk density of vanadium carbide. One can see a slight decrease of the film thickness as the substrate temperature increases.

Fig. 4 shows the C/V atomic ratio of vanadium carbide films as a function of substrate temperature, as determined by RBS. The films have

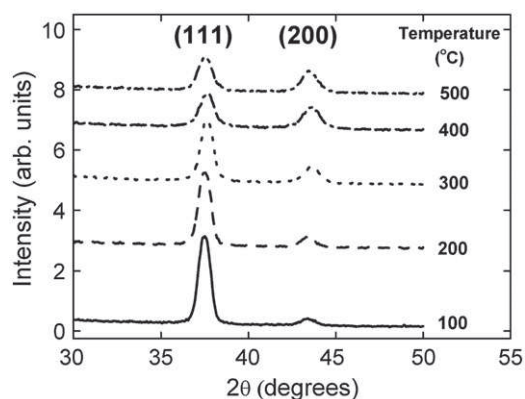


Fig. 2. Glancing angle X-ray diffractograms from vanadium carbide films as a function of substrate temperature for 15%  $\text{CH}_4$  content in the reactive plasma.

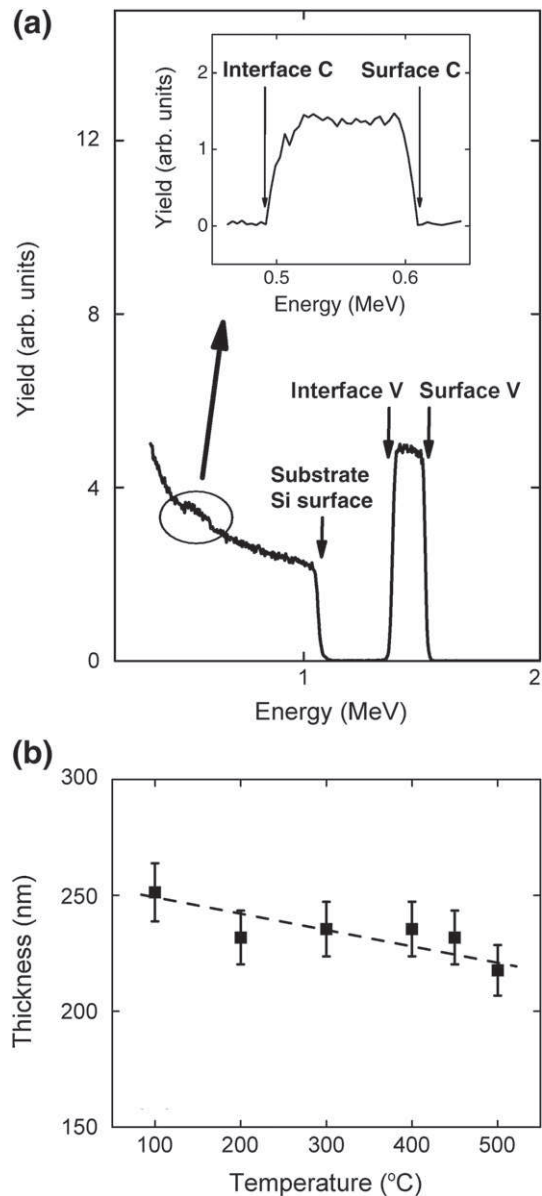
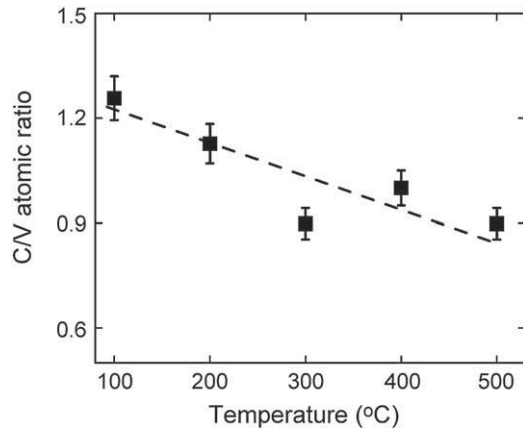


Fig. 3. (a) Typical RBS spectrum for 2 MeV  $\text{He}^+$  incident ions from a vanadium carbide film on a Si(100) substrate having the  $\langle 001 \rangle$  axis of the Si substrate oriented along the direction of incidence of the ion beam (channeling geometry). The inset shows the C signal after subtracting the Si background. (b) Vanadium carbide film thickness, as determined by RBS, as a function of substrate temperature. The dashed line is only to guide the eyes.

an excess of carbon at lower substrate temperatures and tend towards the stoichiometric  $\text{C}/\text{V} = 1$  composition at higher temperatures.

According to the phase diagram of the V-C system, for  $\text{C}/\text{V}$  larger than 0.9 some C segregation would occur [5]. However, the present GAXRD patterns for the film deposited at substrate temperature of 100 °C (corresponding to the highest carbon content) did not present any signal of C segregation or polycrystalline graphite. This fact is confirmed by Raman spectroscopy (not shown), where in the region from 1200 to 1800  $\text{cm}^{-1}$  no signal that could be assigned to disorder (D) and graphite (G) modes [13,14] in carbon graphitic structures was detected. Therefore, one can conclude that carbon atoms must remain in solid solution in the vanadium carbide crystalline structure.

Fig. 5 shows the GAXRD intensity ratio  $I_{111}/I_{200}$  as a function of the substrate temperature. It can be seen that the intensity ratio  $I_{111}/I_{200}$  decreases as the substrate temperature increases. The dashed line is a guide for the eyes. The dotted line at the bottom of the graph indicates

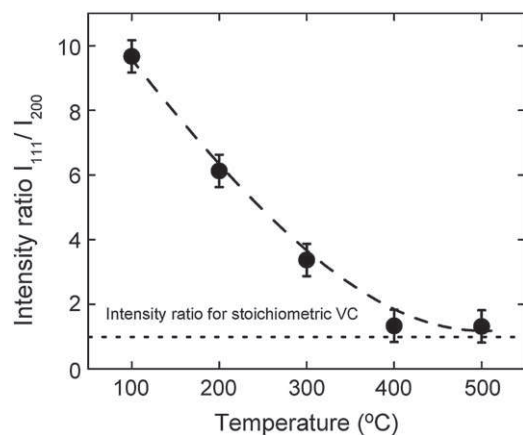


**Fig. 4.** C/V atomic ratio as a function of substrate temperature. Carbon and vanadium content in the films were quantified by RBS analysis. The dashed line is only to guide the eyes.

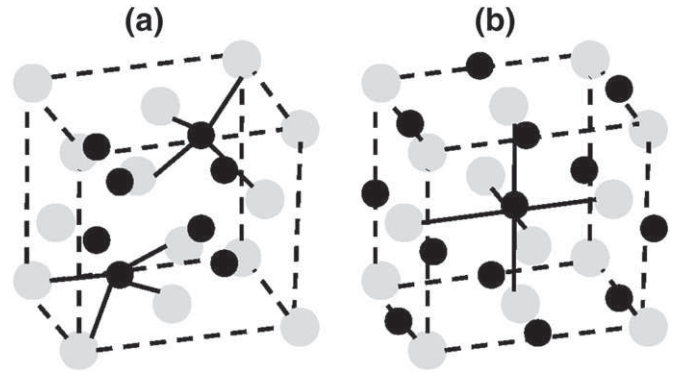
the intensity ratio for stoichiometric VC in the most stable state where carbon atoms occupy the octahedral sites [5].

The intensity of the GAXRD Bragg peaks depends on the constructive interference of outgoing X-ray radiation after scattering by the atoms (essentially by the electrons) which constitute each atomic plane [15]. Therefore, the peak intensity must increase with increasing atomic concentration in each plane. In a fcc structure the (111) and (200) planes intersect tetrahedral and octahedral interstitial sites, respectively. Taking into account that carbon atoms can occupy, at least in principle, both tetrahedral and octahedral interstitial sites, the experimental observation that the intensity ratio  $I_{111}/I_{200}$  varies with substrate temperature could be explained by the inter-exchange of carbon atoms between both interstitial sites. Fig. 6 represents carbon in tetrahedral (a) and octahedral (b) interstitial sites (totally occupied). We recall here that the tetrahedral configuration leads to a C/V atomic ratio of 2 ( $VC_2$  stoichiometry) while the octahedral configuration leads to a C/V atomic ratio of 1 (VC stoichiometry). Since the maximum average C/V atomic ratio observed experimentally by RBS was 1.3, the stoichiometric  $VC_2$  compound cannot be the only component of the film for any substrate temperature. Moreover, previous works [5,9] have reported the VC compound as the stable phase of the V-C system rather than  $VC_2$ . Thus, the excess C in the lattice with respect to the VC stoichiometry is discussed as follows.

The intensity ratio  $I_{111}/I_{200}$  was simulated, using the C/V atomic ratios determined by RBS, for different site occupancies of carbon



**Fig. 5.** GAXRD  $I_{111}/I_{200}$  intensity ratio as a function of substrate temperature. The intensity ratio for stoichiometric VC with fcc structure and carbon in octahedral interstitial sites is also included (dotted line). The dashed line is only to guide the eyes.



**Fig. 6.** Carbon atoms (black spheres) in tetrahedral (a) and octahedral (b) interstitial sites. The principal lattice is formed by vanadium atoms (gray spheres).

atoms in tetrahedral or octahedral sites of a fcc structure of vanadium carbide [12]. The simulation shows a clear trend whereby the intensity ratio  $I_{111}/I_{200}$  increases with the increase of the carbon concentration in tetrahedral sites. Table 1 summarizes the results obtained from simulations of three different arrangements: carbon in tetrahedral-only, octahedral-only, or in both types of interstitial sites. Because the intensity ratio  $I_{111}/I_{200}$  decreases with the increase of the substrate temperature, carbon atoms could metastably reside in the tetrahedral interstices of the vanadium fcc structure when the vanadium carbide film is deposited with the substrate kept at relatively low temperatures. For higher substrate temperatures, the carbon in tetrahedral sites diffuses to more stable octahedral sites (higher negative energy). The facts presented here concerning C/V ratios (determined by RBS), phases (determined by XRD), and structure simulations do not allow to establish unequivocally whether there are segregated phases of VC (octahedral) or  $VC_2$  (tetrahedral). In fact, phase segregation is not necessary to explain the above mentioned results, since local configurations of these two phases can exist within a given unit cell of the material. Thus, we believe that there is a tetrahedral–octahedral carbon interchange in the principal fcc-like crystalline structure, which depends on the substrate temperature during deposition. The film deposited at room substrate temperature was not included in Fig. 2 because of the strong dependence of  $C_2$ -dimer concentration on substrate temperature. Indeed, keeping the substrate close to room temperature would yield a high  $C_2$ -dimer density on surface avoiding carbon incorporation in either tetrahedral or octahedral sites [16].

Since plasma deposition is a non-equilibrium process, where high energies are involved [17], the energetic carbon atoms from the plasma can occupy non-equilibrium interstitial positions like the tetrahedral sites in the vanadium carbide fcc structure. At higher temperatures, the larger mobility of carbon atoms promotes the population of the most stable interstitial site for carbon in the octahedral position.

Other possible explanations for the temperature dependence of the  $I_{111}/I_{200}$  ratio were also considered. In fact, among other effects that could change the intensity of the XRD peaks, the most important one is the preferential orientation of the polycrystalline film. Rotating the samples during analysis or changing their orientation by  $90^\circ$  while maintaining the same experimental set up for GAXRD, yielded only a

**Table 1**

Intensity ratio  $I_{111}/I_{200}$  for different stoichiometries and site occupancies for carbon in vanadium carbide interstitial sites simulated with PowerCell [12].

| C in interstitial sites          | VC stoichiometry     | Intensity ratio $I_{111}/I_{200}$ |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| All in tetrahedral               | $V_{0.400}C_{0.600}$ | 3.82                              |
| All in tetrahedral               | $V_{0.500}C_{0.500}$ | 3.33                              |
| Both, tetrahedral and octahedral | $V_{0.500}C_{0.500}$ | 2.32                              |
| Both, tetrahedral and octahedral | $V_{0.455}C_{0.555}$ | 1.87                              |
| All in octahedral                | $V_{0.500}C_{0.500}$ | 0.92                              |
| All in octahedral                | $V_{0.540}C_{0.460}$ | 1.12                              |

10% change in the intensity ratios  $I_{111}/I_{200}$ . This deviation is well within the experimental uncertainty and practically rules out any possibility that the effect shown in Fig. 5 may be associated to preferential orientation.

The intensity ratios  $I_{111}/I_{200}$  calculated by PowderCell simulations [12] (see Table 1) are significantly smaller than the experimental ones given in Fig. 5. This can be understood by recalling that the simulations are based on a model [12] that takes into account only the number of electrons in each atom, not considering chemical bonding. However, the delocalization of electron densities might change the intensities associated with constructive interference at planes (111) and (200). The high degree of covalent bonding in VC, as well as the higher electronegativity of carbon as compared to vanadium contribute to localize a higher electron density near carbon atoms. Consequently, higher experimental intensity ratios  $I_{111}/I_{200}$  than those foreseen by the simulations are expected to be observed when more carbon atoms occupy tetrahedral sites.

Furthermore, the interactions of carbon 2p orbitals with vanadium  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ , and  $3d_{yz}$  orbitals form covalent bondings in tetrahedral interstitial sites [19,21]. These chemical bondings provide sufficient energy for the stabilization of the final structure. Indeed, since an atom (in our case, carbon) can occupy an interstitial position only if its size is compatible with the available space in the principal network of atoms (in our case, vanadium), we used a classical model of lattice closed-package to calculate the ratio of atomic radii for tetrahedral and octahedral structures. The result was that for tetrahedral or octahedral interstitials the radii ratio (carbon radius/vanadium radius) must be from 0.225 to 0.414 or from 0.414 to 0.732, respectively [18]. Considering the lattice parameter of stoichiometric VC,  $a = 0.418$  nm [19], the vanadium radius must be 0.148 nm. On the other hand, the carbon radius is 0.07 nm [20]. So, the radii ratio is 0.474. Strictly speaking, this radii ratio suggests an octahedral position for carbon atoms. However, in most cases the classical model is applied for ionic compounds, whereas VC is a hybrid between covalent and metallic compound, where high hardness and high melting point (covalent properties) and electrical conductivity (metallic property) coexist in the same material [19]. Moreover, there is a difference of only 14% between 0.414 (limiting value for tetrahedral to octahedral transition) and 0.477. In the case of tetrahedral sites, the overlapping of carbon 2p orbitals with vanadium  $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ , and  $3d_{yz}$  orbitals forms covalent bondings [21]. Thus, the involved energy that results from covalent bonds can stabilize this difference and carbon can occupy both tetrahedral and octahedral sites, where the latter configuration is more stable than the former one. Consequently, carbon atoms do not create major local stress and deformation of the original lattice structure.

#### 4. Conclusions

Vanadium carbide thin films were deposited by DC reactive magnetron sputtering in Ar/CH<sub>4</sub> plasma in a high-vacuum chamber. No evidence of carbon segregation was observed. The C/V atomic ratio in the films decreases for increasing substrate temperature. Computer simulations of the observed glancing angle X-ray diffractograms allowed us to attribute the temperature dependence of the intensity ratio  $I_{111}/I_{200}$  to a thermally activated inter-change of carbon atoms between tetrahedral and octahedral interstitial site occupancies in a vanadium carbide fcc-like structure. Thus, by increasing the substrate temperature during deposition, carbon atoms diffuse from less stable interstitial tetrahedral positions occupied at lower substrate temperatures into more stable interstitial octahedral positions.

#### Acknowledgements

This work was partially sponsored by CNPq (project # 550316/2007-8) and Tramontina Farroupilha S.A. IJRB and CAP are CNPq fellows.

#### References

- [1] J.C. Sanchez-Lopez, D. Martinez-Martinez, C. Lopez-Cartes, A. Fernandez, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 4011.
- [2] G. Abadias, A. Michel, C. Tromas, C. Jaouen, S.N. Dub, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 844.
- [3] R. Riedel (Ed.), Handbook of Ceramic Hard Materials, Wiley-VCH, Germany, 2000.
- [4] V.N. Lipatnikov, A.I. Gusev, P. Ettmayer, W. Lengauer, J. Phys., Condens. Matter 11 (1999) 163.
- [5] V.N. Lipatnikov, A.I. Gusev, P. Ettmayer, W. Lengauer, Phys. Solid State 41 (1999) 474.
- [6] J. Hu, C. Li, F. Wang, W. Zhang, J. Alloys Compd. 421 (2006) 120.
- [7] H. Liu, J. Zhu, Y. Liu, Z. Lai, Mater. Lett. 62 (2008) 3084.
- [8] V.N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer, E. Keil, G. Groboth, E. Kny, J. Alloys Compd. 261 (1997) 192.
- [9] A. Aouni, P. Weisbecker, T.H. Loi, E. Bauer-Grosse, Thin Solid Films 469–470 (2004) 315.
- [10] M.Y. Liao, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, J. Vac. Sci. Technol., A 23 (2005) 1379.
- [11] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, Materials Analysis by Ion Channeling, Academic Press, New York, 1982.
- [12] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell for Windows Version 2.4, 2000.
- [13] P. Paredez, C.A. Figueroa, L.F. Zagonel, F.R. Reichert, C.R.M. Ribeiro, S. Point, C. Godon, T.M. Minea, F. Alvarez, J. Nanosci. Nanotechnol. 2 (2005) 188.
- [14] A. Czyznowski, Thin Solid Films 433 (2003) 180.
- [15] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th ed John Wiley & Sons Inc., New York, 1996.
- [16] T.M. McCauley, D.M. Gruen, A.R. Krauss, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 1646.
- [17] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [18] B.M. Mahan, R.J. Myers, University Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1987.
- [19] L. Benco, Solid State Commun. 94 (1995) 861.
- [20] J.C. Slater, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3199.
- [21] S.V. Didziulis, K.D. Butcher, S.S. Perry, Inorg. Chem. 42 (2003) 7766.

# **ANEXO 2**

## Physicochemical and structural characteristics of TiC and VC thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering

C. Aguzzoli · C. A. Figueroa · G. V. Soares ·  
I. J. R. Baumvol

Received: 25 November 2009 / Accepted: 27 February 2010 / Published online: 12 March 2010  
© Springer Science+Business Media, LLC 2010

**Abstract** Vanadium carbide and titanium carbide films were deposited on Si substrates by direct current reactive magnetron sputtering, varying the substrate temperature during deposition and the reactive gas ( $\text{CH}_4$ ) pressure. The physicochemical and structural properties of the films were characterized for stoichiometric films ( $\text{V/C} = 1$  and  $\text{Ti/C} = 1$ ), which display good performance concerning wear, friction, and corrosion. The techniques used to characterize the films were Rutherford backscattering spectrometry in channeling geometry,  $^{12}\text{C}(\alpha,\alpha)^{12}\text{C}$  nuclear resonant scattering, glancing angle X-ray diffraction, X-ray reflectometry, and X-ray photoelectron spectroscopy. The results revealed that the ideal conditions for deposition of these films are a  $\text{CH}_4$  partial pressure of  $0.5 \times 10^{-3}$  mbar and a substrate temperature of 400 °C. In such conditions, the deposition rates are  $7 \text{ nm s}^{-1}$  for TiC and  $8.5 \text{ nm s}^{-1}$  for VC at a target power density of  $5.5 \text{ W cm}^{-2}$ . The density of the films, as determined here by X-ray reflectometry, are slightly higher than those for the bulk materials.

### Introduction

Transition metals carbides such as TiC, TaC, VC, and others are widely used as protective coatings owing to their high hardness and wear resistance, high thermal and chemical stability, as well as biocompatibility [1–7]. However, TiC has a poor oxidation resistance at high

temperatures [8, 9]. These applications may involve very severe working conditions, like in machining, cutting, and drilling, in which near-surface temperatures may be as high as 750 °C.

The excellent performance against wear of TiC and VC protective coatings can be foreseen from the hardness ( $H$ ) to Young modulus ( $E$ ) ratios, a parameter commonly used to evaluate the wear resistance of the coatings [10, 11]. This is the so called elastic strain to failure, which has been proposed and consistently used [12, 13] to evaluate the resistance to plastic deformation of thin film coatings and to predict their resistance to wear. Thus, a high  $H^3/E^2$  ratio indicates a high resistance of the coating to plastic deformation and, presumably, a high wear resistance as well, besides low stiffness. TiC does indeed display very attractive  $H^3/E^2$  figures. The frictional properties of these materials are also superior, owing to the extremely fine grain dispersion of the thin film coatings [1].

There are many routes to deposit these hard coatings, like chemical vapor deposition (CVD) [14], pulsed laser deposition (PLD) [15], and physical vapor deposition (PVD) [16]. The advantage of PLD and PVD is that with these techniques we can deposit compound films at lower substrate temperatures [17, 18]. This is especially convenient in order to preserve the bulk properties of steel engineering components as obtained by thermal annealing.

Other aspects are also important for the final performance of the coatings [7]. One of them is the crystallinity of the hard coatings, which is directly correlated to the substrate temperature during deposition [19]: The higher the substrate temperature, the higher the crystalline order of the coating. It was also observed that if the content of the reactive gas changes, the crystallinity changes too [20]. In the case of vanadium carbide (VC), it was seen that the partial pressure of the reactive gas ( $\text{CH}_4$ ) in the gas mixture

C. Aguzzoli (✉) · I. J. R. Baumvol  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre,  
RS, Brazil  
e-mail: caguzzol@ucs.br

C. Aguzzoli · C. A. Figueroa · G. V. Soares · I. J. R. Baumvol  
Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brazil



that supports the plasma has a significant influence on the crystalline structure [19]. In titanium carbide (TiC) films, the partial pressure of the reactive gas, either methane or acetylene, has a strong influence on crystalline phase formation [20, 21] as well as on the hardness of the coatings. Furthermore, the C excess in TiC films was seen to decrease the film hardness [20].

In the present work, we investigate the elementary composition and the physicochemical and structural properties of TiC and VC films deposited by direct current (DC) reactive magnetron sputtering. Different contents of CH<sub>4</sub> and different substrate temperatures during deposition were accessed in order to investigate the influence of these deposition parameters on the physicochemical and structural characteristics of the films.

## Experimental

TiC and VC thin films were deposited on single-crystalline silicon(001) wafers by DC reactive magnetron sputtering, using a Ar/CH<sub>4</sub> gas mixture. Table 1 gives typical deposition parameters that led to the deposition of stoichiometric TiC and VC films, as described below.

The elementary composition of the films was determined by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) [22] using He<sup>+</sup> ions incident at 2 MeV. This method allows also the determination of film thickness, using the density of the films obtained from XRR measurements. The areal densities of Ti, V, and C were determined using standards of Bi-implanted Si and C-implanted Si. Since the small C signal in the RBS spectra overlaps the intense Si substrate signal, rendering it difficult to quantify C, the channeled-RBS technique [23] was used here, where the <001> axis of the Si substrate was aligned with the direction of incidence of the He<sup>+</sup> beam, detecting the backscattered particles at 165° with the direction of incidence of the beam. Although in channeling geometry the

**Table 1** Deposition parameters of thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering

|                                            | TiC and VC           |     |
|--------------------------------------------|----------------------|-----|
| Base pressure (mbar)                       | $8.0 \times 10^{-7}$ |     |
| Ar partial pressure (mbar)                 | $3 \times 10^{-3}$   |     |
| CH <sub>4</sub> partial pressure (mbar)    | $0.5 \times 10^{-3}$ |     |
| Source-to-substrate distance (cm)          | 12                   |     |
| Target power density (W cm <sup>-2</sup> ) | 2.7                  | 5.5 |
| Deposition rate (nm min <sup>-1</sup> )    | 3.3                  | 7   |

Si-background contribution to the RBS spectra has been considerably reduced, the quantification of C in the films still bares an experimental error significantly larger than that for Ti and V.

In order to reduce the experimental error in C quantification, the <sup>12</sup>C( $\alpha,\alpha$ )<sup>12</sup>C resonant scattering at 4.26 MeV [24–26] was used, taking advantage of the much higher cross section of this resonance, which is also narrow enough in energy to allow for C profiling [24–26] in the films. This method increases the C signal-to-noise ratio by at least a factor of 10 as compared to RBS, thus improving significantly the accuracy of the C quantification. A SiC (0001) single-crystalline wafer was used here as a standard for C quantification.

Glancing angle X-ray diffraction (GAXRD) and X-ray reflectometry (XRR) analyses were performed using a Shimadzu XRD-6000 apparatus, with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) at an incidence angle of 2°, in order to determine the crystalline structure of the films and density, respectively.

Chemical analysis was accomplished by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). An *Omicron Multiprobe Sphera* instrument was used, with a Mg K $\alpha$  (1256.3 eV) X-ray source. The energy resolution of the spectrometer was 0.9 eV.

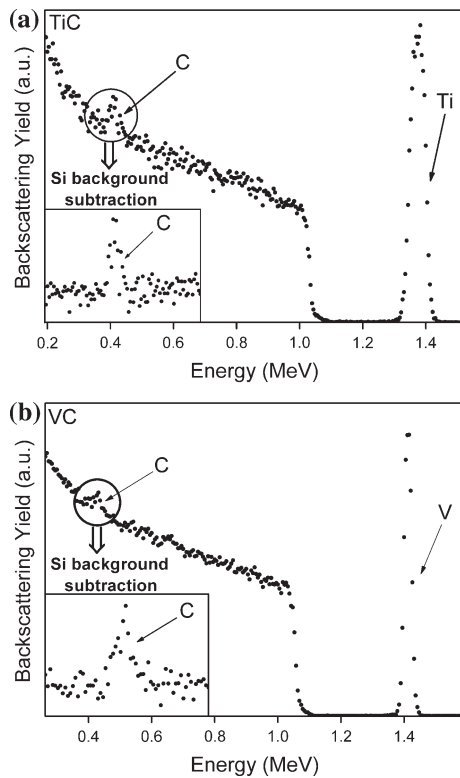
## Results and discussion

### Composition

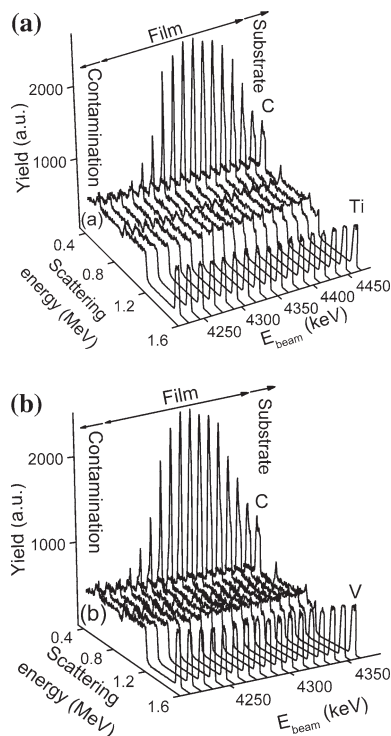
Typical RBS spectra in channeling geometry for 2 MeV incident He<sup>+</sup> ions from TiC and VC samples are shown in Fig. 1. The insets show the C signal energy regions, after subtraction of the Si-background contribution. One can verify from these spectra that the concentration of impurities in the films, for example O, Fe, Cr, and others are all below the sensitivity limit of RBS, namely below 10<sup>14</sup> at. cm<sup>-2</sup> (about 1/10 of a monolayer). The presence of impurities would affect significantly the hardness and the adhesion of the coatings to the substrate.

Figure 2a, b shows typical <sup>12</sup>C( $\alpha,\alpha$ )<sup>12</sup>C resonant scattering spectra at increasing energies of the incident He<sup>+</sup> ions, for a TiC/Si and VC/Si thin film samples, starting at an energy value below the resonance energy of 4.26 MeV. At the resonance energy, the C peak in the spectrum is associated to the C contamination layer at the sample surface [24–26]. For progressively larger energies than the resonance energy, the C peak area in the spectrum is directly proportional to the C concentration at increasingly larger depths [24–26], such that a C profile can be extracted from the ensemble of <sup>12</sup>C( $\alpha,\alpha$ )<sup>12</sup>C spectra at variable incident energy [24–26] like those shown in Fig. 2. One can see that a homogenous distribution of C is observed, indicating the formation of uniform films.

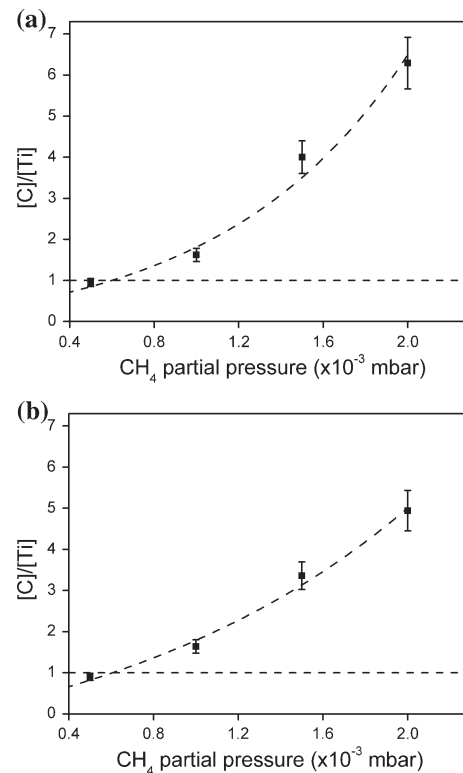
Figure 3a, b shows the C to Ti ratios as a function of methane partial pressure for two different substrate



**Fig. 1** Rutherford backscattering spectra of 2 MeV  $\text{He}^+$  incident particles from **a** TiC and **b** VC films deposited on Si(001)



**Fig. 2** Yield of the  $^{12}\text{C}(\alpha,\alpha)^{12}\text{C}$  nuclear resonant scattering near the resonance energy of 4.26 MeV from **a** TiC and **b** VC films on Si deposited at a substrate temperature of 450 °C



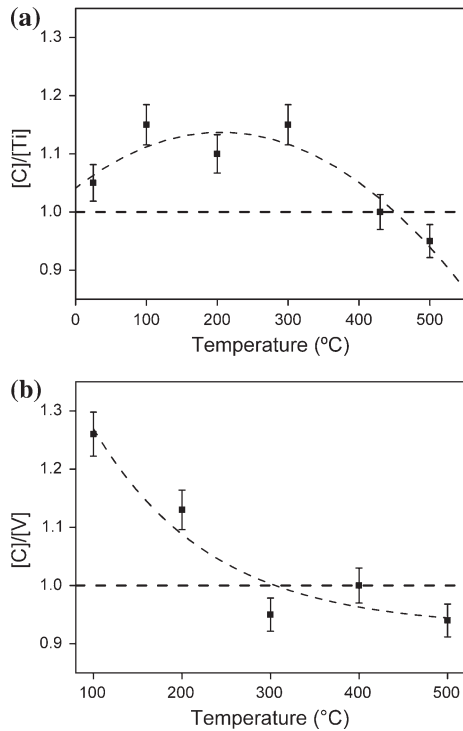
**Fig. 3** C/Ti ratio versus methane partial pressure at 50 W of target power for substrates at **a** room temperature (20 °C) and **b** 420 °C. Line is only to guide the eyes

temperatures, 20 and 420 °C, as determined by RBS and resonant scattering analyses. For both substrate temperatures, stoichiometric film,  $\text{C}/\text{Ti} = \text{V}/\text{C} = 1$  are obtained for a  $\text{CH}_4$  partial pressure of  $0.5 \times 10^{-3}$  mbar. Thus, the present results establish also favorable substrate temperature and  $\text{CH}_4$  pressure to deposit TiC/VC multilayers aiming at superhard coatings.

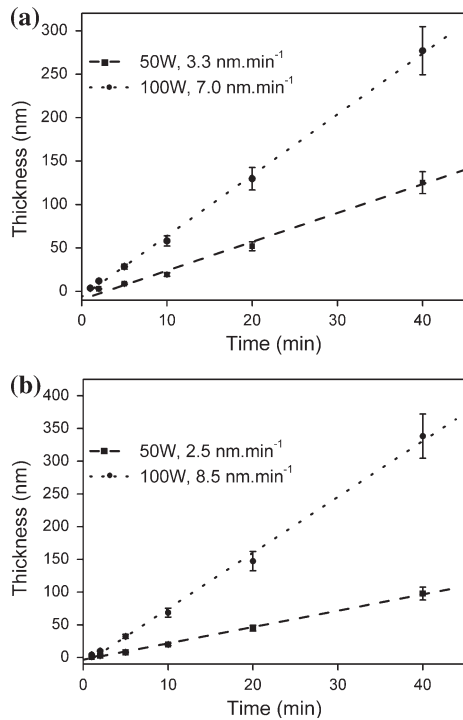
Figure 4a shows the C to Ti concentration ratio as a function of substrate temperature during deposition. Figure 4 shows that at 400 °C, the C/Ti and C/V ratios are close to one, indicating ideal  $\text{CH}_4$  pressure and substrate temperature to deposit TiC/VC multilayers. It is worth recalling here that, since the stoichiometric film presents high hardness [3, 10], deposition conditions leading to stoichiometric films is an important issue for any practical application. However, the same is not necessarily true for friction and wear characteristics, although the  $H^3/E^2$  parameter points out and the results in the literature mentioned above point out in this direction.

#### Deposition rates

Figure 5a, b show the TiC and VC film thicknesses as a function of deposition time, at substrate temperature of 400 °C and  $\text{CH}_4$  partial pressure of  $0.5 \times 10^{-3}$  mbar, for



**Fig. 4** C/Ti and C/V ratio versus substrate temperature at 50 W: **a** Ti/C and **b** V/C films. Both samples deposited at  $0.5 \times 10^{-3}$  mbar of  $\text{CH}_4$ . Line is only to guide the eyes



**Fig. 5** Film thickness versus deposition time for 50 and 100 W of target power, at a  $\text{CH}_4$  partial pressure of  $0.5 \times 10^{-3}$  mbar and substrate temperature of 400 °C for **a** TiC and **b** VC

two different DC powers, namely 50 and 100 W. The film thicknesses were calculated based on the experimentally determined Ti, V, and C areal densities and the densities of TiC and VC obtained by X-ray reflectometry analysis, as described below. This leads to the following relations:

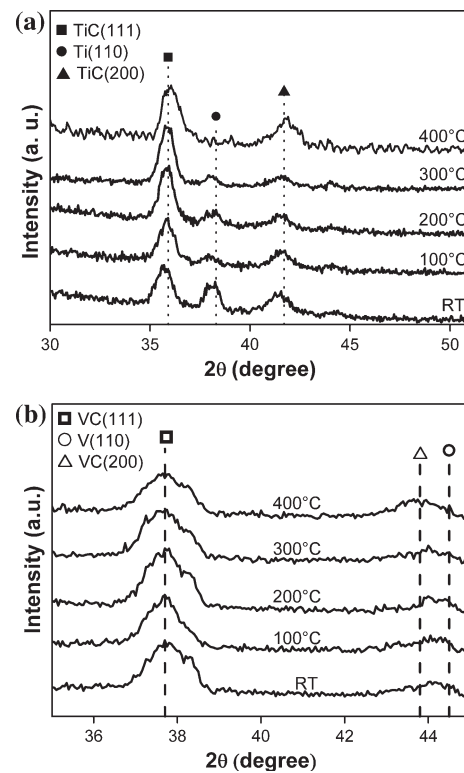
$$10^{15} \text{ Ti cm}^{-2} = 0.176 \text{ nm}, \quad (1)$$

$$10^{15} \text{ V cm}^{-2} = 0.137 \text{ nm}. \quad (2)$$

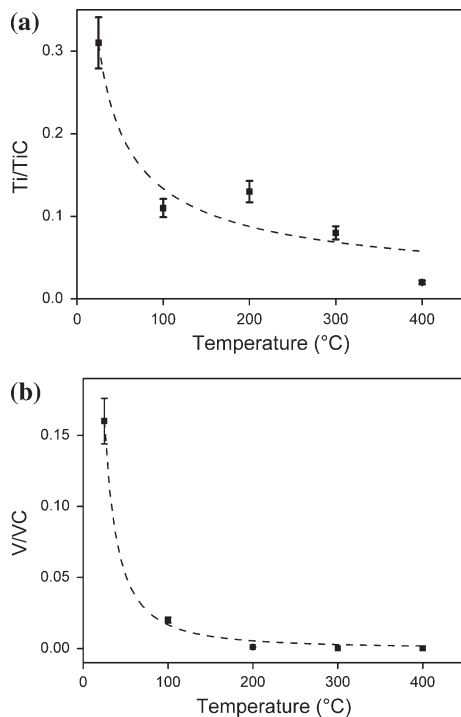
In Table 1, the figures for the deposition rates of TiC and VC films are given for 50 and 100 W DC target power, respectively, as obtained from the linear fit of the data of Fig. 5.

Crystallographic structure and phases

Figure 6a shows GAXRD from TiC coatings deposited at different temperatures. One can see that the increase of the substrate temperature leads to an increase of the intensity of the fcc TiC (111) and (200) diffraction peaks with respect to the intensity of the Ti (110) peak. The progressive TiC phase formation with temperature is associated with the thermally activated surface mobility of the carbon and titanium atoms.



**Fig. 6** Diffractograms in  $\theta \times 2\theta$  geometry from **a** TiC and **b** VC films on Si(001) at different substrate temperatures. The methane partial pressure is  $0.5 \times 10^{-3}$  mbar



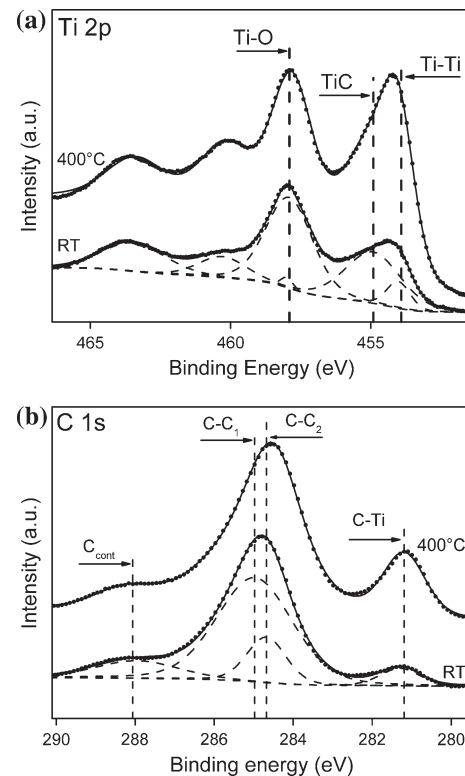
**Fig. 7** Metal to compound ratios in thin films at different substrate temperatures in **a** TiC and **b** VC films. Line is only to guide the eyes

Figure 6b shows GAXRD from VC coatings deposited at different substrate temperatures. The same picture as in TiC is observed, namely the intensities of the VC (111) and (200) diffraction peaks increase with respect to the V (110) peak as the substrate temperature increases.

Figure 7a, b show the Ti/TiC and V/VVC ratios as obtained by simulations of the experimental diffractograms with the PowderCell<sup>®</sup> code [27]. Notice that for substrate temperatures above 200 °C, the metallic V phase is no longer observed, while for TiC in Fig. 7a this only happens above 300 °C.

#### Chemical bonding

The chemical bonds of Ti, V, and C in the films were accessed by XPS. Figure 8a shows the Ti 2*p* photoelectron regions from TiC films for substrate temperatures of 20 and 400 °C. Three different doublets, corresponding to three different bond states for Ti are observed, Ti in TiC [28], Ti in TiO<sub>2</sub> [29], and Ti in metallic Ti [30]. Since the inspection depth of XPS is about 10 nm, the presence of titanium oxide in this near-surface region of the films is expected, owing to the affinity of titanium for oxygen, similarly to TiN films after exposure to air [31]. For 400 °C substrate temperature, the TiC/TiO<sub>2</sub> spectral area ratio is much larger than for 20 °C and the intensity of metallic Ti decreases. This is consistent with the GAXRD results presented above, where the proportion of the TiC phase



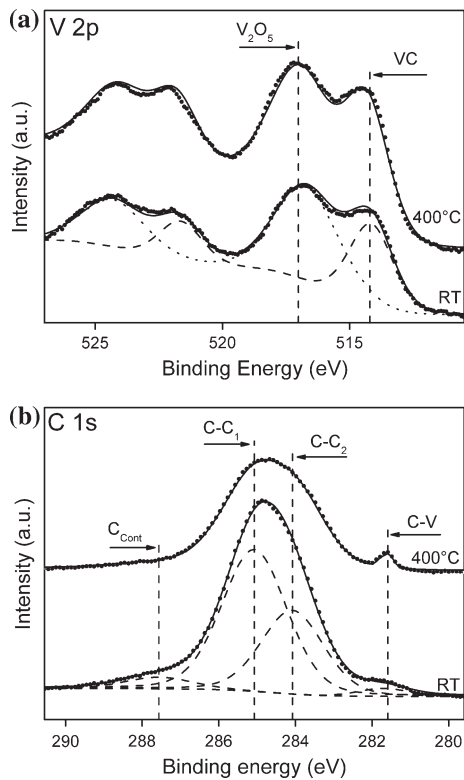
**Fig. 8** **a** Ti 2*p* and **b** C 1*s* X-ray photoelectron regions from TiC thin films on Si

was seen to increase with the increasing of the substrate temperature. In Fig. 8b, C 1*s* photoelectron regions for TiC films are shown. The components C-C<sub>1</sub> and C-C<sub>2</sub> at binding energies (BE) of 284.9 and 284.1 eV are assigned to amorphous carbons (a-C) phases [32–34]. The C<sub>Cont</sub> (289.5 eV) is assigned to hydrocarbons at the sample surface, while the peak at BE 281.5 eV is assigned to TiC. Here again, the proportion between the spectral area of the component assigned to C in TiC films with respect to the other components is larger for 400 °C substrate temperature than for 20 °C. Thus, the XPS results confirm the facts observed by GAXRD, namely that the formation of the TiC stoichiometric compound is favored at the higher substrate temperatures.

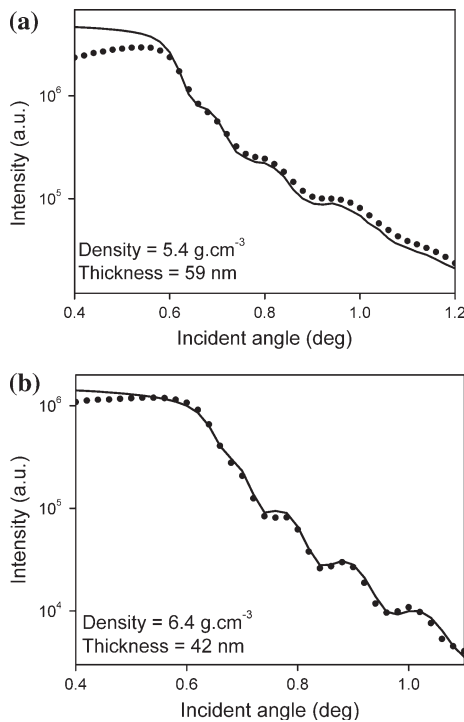
V 2*p* and C 1*s* photoelectron regions from VC films on Si [35] are shown in Fig. 9, confirming the general trends discussed in the last paragraph for TiC, including the presence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the near-surface region of the films. The formation of VC and the increase of its proportion with respect to the other spectral components as the substrate temperature increases are also observed here.

#### Film densities and thicknesses

The results of XRR for TiC and VC films on Si, deposited with the substrates at 400 °C, are shown in Fig. 10.



**Fig. 9** a V 2p and b C 1s X-ray photoelectron regions from VC thin films on Si



**Fig. 10** X-ray reflectometry for a TiC and b VC thin films at 50 W and 400 °C. Dots are the experimental data and solid lines are the simulations

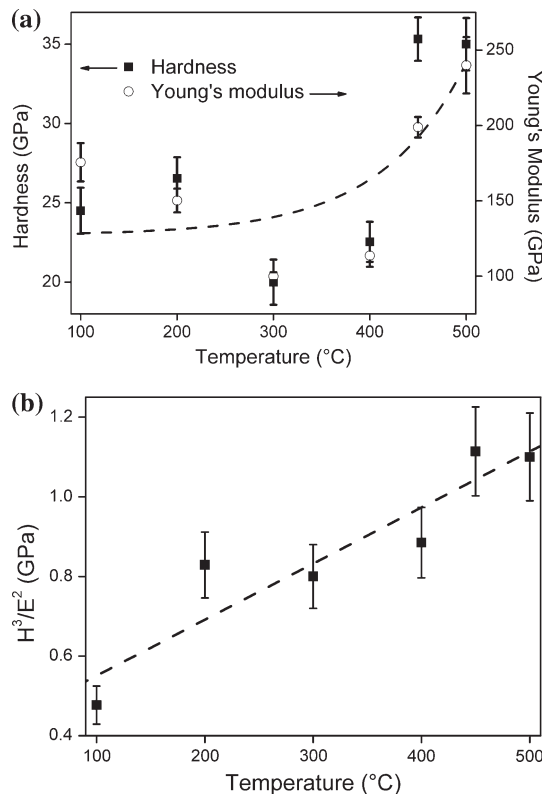
Simulations of the XRR data [36] allowed the determination of the film thicknesses and densities, whose figures are given in Fig. 10. The densities of the films as determined by XRR are seen to be somehow higher than those for the bulk materials [37]. This fact was used in the present work as a correction in the thicknesses determined by RBS and, consequently, as a correction in the deposition rates.

Correlations with hardness and tribological performance

The search described above for optimal conditions of deposition of stoichiometric, crystalline TiC, and VC films is a critical issue for practical applications, since previous studies demonstrated that hardness, friction, and wear behavior of these materials can be strongly influenced by these physicochemical and structural characteristics [1, 3, 10, 20, 21]. The deposition rate to stoichiometric films is also an issue of practical interest concerning processing costs. Thus, C/Ti or C/V ratios of 1, no C segregation in the films, crystalline structures, and moderate oxide layers in near-surface regions seem to be essential for good protective action of the coatings. In the present work, CH<sub>4</sub> partial pressures around  $0.5 \times 10^{-3}$  mbar, substrate temperatures around 400 °C, seem to be optimal to reach the compositional and structural targets mentioned in the previous paragraph. Under these conditions, typical deposition rates may be 10 nm min<sup>-1</sup> or more, according to the target power.

We have measured the hardness and elastic modulus for VC and TiC films for depositions in  $0.5 \times 10^{-3}$  mbar of CH<sub>4</sub>, as a function of substrate temperature. The results for VC films, together with the extracted  $H^3/E^2$  are given in Fig. 11. A hardness of 35 GPa as determined here for VC is comparable to the best results found in the literature. The data for TiC (not shown) indicate a similar behavior. Thus, the hardness and elastic moduli determined here point out to a maximum  $H^3/E^2$ , and therefore a good resistance to wear, for stoichiometric, crystalline carbide films. Some mechanical properties like hardness, modulus of elasticity, and  $H^3/E^2$  for carbides films from the literature are given in Table 2. Another criterion has been used to predict the wear behavior of carbide coatings, namely the combination of hardness and fracture toughness [38, 39]. Although this last criterion is also valid, we did not address it in the present work since it is much less used.

Furthermore, the wear resistance of stoichiometric VC and TiC films deposited on AISI H12 steel were also approached, using pin-on-disc tests. A large reduction (of about a factor of 40) on volumetric wear with respect to the uncoated steel were observed, confirming the previsions of the  $H^3/E^2$  criterion. On the other hand, the experimentally determined densities of the films here produced indicate



**Fig. 11** **a** Hardness and Young modulus and **b**  $H^3/E^2$  ratios versus substrate temperature for VC films deposited on Si(001). Line is only to guide the eyes

**Table 2** Mechanical properties of carbides from references [1, 7, 11]

| Carbide | $H$ (GPa) | $E$ (GPa) | $H^3/E^2$ (GPa) |
|---------|-----------|-----------|-----------------|
| TiC     | 28–35     | 300–500   | 0.1–0.4         |
| VC      | 20–30     | 268–430   | 0.1–0.4         |
| TaC     | 16–24     | 241–722   | 0.05–0.2        |

values slightly above the bulk values. This fact should certainly contribute also to hardness and wear resistance.

## Conclusions

The dependence of the physiochemical and structural characteristics of DC reactive sputtered deposited TiC and VC films on the reactive gas ( $\text{CH}_4$ ) partial pressure and on the substrate temperature were investigated here. Elementary C/Ti and C/V concentration ratios of 1 were reached for  $\text{CH}_4$  partial pressures around  $0.5 \times 10^{-3}$  mbar and substrate temperatures around 400 °C.

The phases composing the films include TiC, Ti, and C excess, as well as  $\text{TiO}_2$  in near-surface regions of the TiC films. On the other hand, VC, V, and C, together with  $\text{V}_2\text{O}_5$  in near-surface regions, are identified in the VC films. The

increase of substrate temperature leads to a decrease of the concentration of metallic Ti or V, with respect to TiC or VC compounds. Metallic Ti or V eventually vanishes from the films by increasing the substrate temperatures during deposition, whereas C excess disappears for  $\text{CH}_4$  partial pressures below  $0.5 \times 10^{-3}$  mbar.

The film densities determined here are slightly higher than the bulk densities of the corresponding materials, whereas the deposition rates are compatible with current requirements for commercial production.

The experimental  $H^3/E^2$  figures indicate a pronounced wear resistance increase as the films become stoichiometric and crystalline, while preliminary wear tests of TiC and VC coatings of tool steel in the conditions described here confirm this picture. In conclusion, we can say that stoichiometric, crystalline, and very dense films can produce excellent protective VC and TiC coatings concerning wear resistance.

**Acknowledgements** The authors would like to acknowledge CNPq, Capes, Fapergs for financial support.

## References

- Lee S, El-bjeirami O, Perry SS, Didziulis SV, Frantz P, Radhakrishnan G (2000) *J Vac Sci Technol B* 18:69
- Wang GB (1997) *Wear* 212:25
- Fang T-H, Jian S-R, Chuu D-S (2004) *Appl Surf Sci* 228:365
- Prengel HG, Pfouts WR, Santhanam AT (1998) *Surf Coat Technol* 102:183
- Singh J, Wolfe DE (2005) *J Mater Sci* 40:1. doi:10.1007/s10853-005-5682-5
- Brama M, Rhodes N, Hunt J, Ricci A, Teghil R, Migliaccio S, Rocca CD, Leccisotti S, Lioi A, Scandurra M, De Maria G, Ferro D, Pu F, Panzini G, Politi L, Scandurra R (2007) *Biomaterials* 28:595
- Subramanian C, Strafford KN, Wilks TP, Ward LP (1996) *J Mater Process Technol* 56:385
- Hou X, Liu X, Guo M, Chou K-C (2008) *J Mater Sci* 43:6193. doi:10.1007/s10853-008-2928-z
- Shimada S, Mochidsuki K (2004) *J Mater Sci* 39:581. doi:10.1023/B:JMISC.0000011514.46932.e2
- Galvan D, Pei YT, Hosson JThM (2006) *Surf Coat Technol* 201:590
- Recco AAC, Oliveira IC, Massi M, Maciel HS, Tschiptschin AP (2007) *Surf Coat Technol* 202:1078
- Soldán J, Musil J (2006) *Vacuum* 81:531
- Yang S, Chang Y, Lin D, Wang D, Wu W (2008) *Surf Coat Technol* 202:2176
- Choy KL (2003) *Prog Mater Sci* 48:57
- Tang J, Zabinski JS, Bulman JE (1997) *Surf Coat Technol* 91:69
- Quinto DT (1996) *Int J Refract Met Hard Mater* 14:7
- Rist O, Murray PT (1991) *Mater Lett* 10:323
- Helmersson U, Lattemann M, Bohlmark J, Ehiasarian AP, Gudmundsson JT (2006) *Thin Solid Films* 513:1
- Portolan E, Amorim CLG, Soares GV, Aguzzoli C, Perottoni CA, Baumvol IJR, Figueroa CA (2009) *Thin Solid Films* 517:6493
- Shao N, Feng L, Mei F, Li G (2004) *J Mater Sci* 39:5533. doi:10.1023/B:JMISC.0000039280.50013.91

21. Pancielejko M, Precht W, Czyzniewski A (1999) *Vacuum* 53:57
22. Chu WK, Mayer JW, Nicolet MA (1978) *Backscattering spectrometry*. Academic Press, New York
23. Feldman LC, Mayer JW, Picraux ST (1982) *Materials analysis by ion channeling*. Academic Press, New York
24. Driemeier C, Baumvol IJR (2008) *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 266:2041
25. Östling M, Petersson CS, Possnert G (1983) *Nucl Instrum Methods* 218:439
26. Jones CM, Phillips GC, Harris RW, Beckner EH (1962) *Nucl Phys* 37:1
27. Kraus W, Nolze G (2000) *PowderCell for Windows Version 2.4*
28. Frantz P, Didziulis SV (1998) *Surf Sci* 412/413:384
29. Guillot J, Chappé JM, Heintz O, Martin N, Imhoff L, Takadom J (2006) *Acta Mater* 54:3067
30. Guemmaz M, Mosser A, Parlebas J-C (2000) *J Electron Spectrosc Relat Phenom* 107:91
31. Aguzzoli C, Tentardini EK, Figueroa CA, Kwietniewski C, Miotti L, Baumvol IJR (2009) *Appl Phys A Mater Sci Process* 94:263
32. Lewin E, Persson POÅ, Lattemann M, Stüber M, Gorgoi M, Sandell A, Ziebert C, Schäfers F, Braun W, Halbritter J, Ulrich S, Eberhardt W, Hultman L, Siegbahn H, Svensson S, Jansson U (2008) *Surf Coat Technol* 202:3563
33. Lin J, Moore JJ, Mishra B, Pinkas M, Sproul WD (2008) *Thin Solid Films* 517:1131
34. Hu Y, Li L, Cai X, Chen Q, Chu PK (2007) *Diamond Relat Mater* 16:181
35. Choi J-G (1999) *Appl Surf Sci* 148:64
36. Colombi P, Agnihotri DK, Asadchikov VE, Bontempi E, Bowen DK, Chang CH, Depero LE, Farnworth M, Fujimoto T, Gibaud A, Jergel M, Krumrey M, Lafford TA, Lamperti A, Ma T, Matyi RJ, Meduna M, Milita S, Sakurai K, Shabel'nikov L, Ulyanenkov A, Van der Lees A, Wiemert C (2008) *J Appl Crystallogr* 41:143
37. Shackelford JF, Alexander W (2001) *Materials science and engineering handbook*. CRC Press, LLC, Boca Raton
38. Ding J, Meng Y, Wen S (2000) *Thin Solid Films* 371:178
39. Casellas D, Caro J, Molas S, Prado JM, Valls I (2007) *Acta Mater* 55:4277

# **ANEXO 3**



# Corrosion and nanomechanical properties of vanadium carbide thin film coatings of tool steel

C. Aguzzoli<sup>a,b,\*</sup>, C.A. Figueroa<sup>a</sup>, F.S. de Souza<sup>c</sup>, A. Spinelli<sup>c</sup>, I.J.R. Baumvol<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, 95070-560 Caxias do Sul, RS, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

<sup>c</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

## Abstract

The corrosion and nanomechanical characteristics of tool steel coated with vanadium carbide thin films deposited by direct current reactive magnetron sputtering were investigated. Cyclic polarization and electrochemical impedance spectroscopy measurements in a 3.5% sodium chloride solution indicated that corrosion decreases as the C content and the substrate temperature during deposition increase. The maximum hardness is reached for stoichiometric VC coatings, decreasing for either higher or lower C contents. Complementary physico-chemical analyses, made here or elsewhere, are used to clarify the reasons for such behavior. The present results are discussed in terms of the optimization of the deposition parameters aiming at concomitantly good corrosion and wear protection.

Keywords: Tool steel; Pitting corrosion; EIS; Cyclic polarization

\* Corresponding author. Tel.: Tel.: +55 54 32182764 Fax: +55 54 32182253.  
E-mail address: caguzzol@ucs.br (C. Aguzzoli)

## 1. Introduction

Group IV to VI transition metal nitrides, carbides, and carbonitrides have an unusual combination of physicochemical properties, among them high melting temperatures, hardness and high-temperature strength, as well as good electrical and thermal conductivity, ensuring their use as high-temperature structural materials and/or as wear-resistant hard alloys. These materials are also commonly used as protective hard coatings due to their mechanical, and tribologic properties [1,2]. One important feature is the presence of structural defects, since in these compounds bearing the NaCl-type structure, the octahedral interstitial sites of the metallic fcc sublattice may be only partially filled with carbon or nitrogen atoms. Under certain conditions, their presence may give rise to atomic ordering which results from the redistribution of non-metallic atoms and structural vacancies in the interstitial lattice sites [3].

The corrosion protection of thin film physical vapor deposition (PVD) coatings is often unsatisfactory. When exposed to an aggressive medium, local galvanic corrosion of the substrate material is observed. Since hard layers are not very dense, the electrolyte can reach the steel substrate through pores and microcracks. A galvanic couple is formed, the compound coating being electrochemically the noblest partner. As a consequence, the steel substrate will begin to dissolve anodically [4]. In addition, the microstructure of PVD coatings is characterized by a columnar microstructure and corrosion problems in applications are generally attributed to the voids between these columns, to pinholes, and to eventually existing cracks [4]. Furthermore, nitrides and other coatings operating at higher temperatures are prone to be oxidized, forming  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and mixed oxides. These oxide layers generally control the kinetics of the oxidation at higher temperatures and may also close the above mentioned coating defects. More specifically, ceramic coatings, in particular, usually contain numerous small defects, like pinholes, which may penetrate the whole coating thickness and lead to rapid galvanic corrosion when subjected to a corrosive atmosphere [5,6].

Furthermore, ceramic coatings may crack in service owing to substrate plastic deformation when subjected to high intensity loading or impact loading, which will cause rapid crevice corrosion. Therefore, local corrosion may cause an accelerated degradation of the metallic substrate [7,8].

In vanadium carbide (VC) films, the carbon content has a strong influence on the crystallinity and on the mechanical properties, especially on hardness [9]. The substrate temperature during deposition (herein called deposition temperature) also has an important influence on these properties. The tribologic properties, like wear and friction coefficient of VC are also superior, a fact that has been attributed to the extremely fine grain dispersion of thin film coatings [10].

VC coatings [11,12] show some other distinguishing properties in cutting tool applications. For example,  $V_2O_5$  as a solid lubricant forming on the coating surface in the machining process, improves the wear resistance of cutters [13,14]. It was reported by Ferro et al. [11] that the electron beam deposited cubic VC coating from a carbide target reaches a high hardness of 25 GPa. In the research of Aouni et al. [15], a series of VC coatings with different carbon contents were prepared by reactive dc diode magnetron sputtering from a vanadium target in an Ar- $CH_4$  mixture. It was found that varying the partial pressure of  $CH_4$  (3% ~ 15.7% of the mixture), monophase or multiphase coatings like vanadium solid solution,  $V_2C$ , VC and VC + C were obtained due to different carbon contents. Unfortunately, the corresponding mechanical and tribological properties were not reported in their paper [16].

In order to make VC films more widely used as protective coatings, investigation of the corrosion, mechanical, and tribologic properties should be performed. There are in the literature some studies on VC coatings which provide substantial information about mechanical and physicochemical properties. However, we could not find reports on the corrosion behavior, although this is an important feature to design a new protective coating,

especially in applications that involve contact with gases or liquids from the productive process, such as machining or die.

Considering that we could not find in the literature corrosion investigations of VC coatings of steel, the present work is undertaken in order to determine, in samples prepared in identical conditions, the corrosion behavior and the nanomechanical properties of AISI H12 tool steel coated with VC films deposited by direct current (DC) reactive magnetron sputtering. Different gas compositions and deposition temperatures were accessed in order to investigate the influence of these deposition parameters on the above mentioned properties. Complementary physico-chemical analyses, made here or elsewhere, were used to better clarify the observed facts. The results are discussed concerning the optimization of the deposition parameters aiming at concomitant protection against corrosion and wear.

## **2. Experimental**

VC thin films, 200 nm thick, were deposited on AISI H12 tool steel, single-crystalline silicon (001) wafers, and amorphous carbon by DC reactive magnetron sputtering from a pure V target, using an Ar-CH<sub>4</sub> gas mixture. The samples deposited on AISI H12 steel (0.3 C, 0.2 Mn, 0.8 Si, 4.75 Cr, 0.3 Ni, 1.25Mo, 1.0 W, 0.5 V, 0.25 Cu) were used for corrosion tests, whereas deposition on C substrate was used for Rutherford backscattering spectrometry (RBS) [17] analysis. Deposition on Si(001) substrate was used for all other analysis and tests. Prior to deposition, substrates were cleaned by ultrasonic acetone bath and immediately loaded in the sputtering vacuum chamber. The total gas pressure during deposition ranged from 0.3 to 0.6 Pa with a power density of 5.5 W cm<sup>-2</sup> in the target. The deposition temperature was varied from 20 to 500 °C.

The elementary composition of the films was determined by RBS of He<sup>+</sup> ions incident at 2 MeV, backscattering detection angle of 165°, bearing a sensitivity of 10<sup>14</sup> atoms cm<sup>-2</sup> (about 1/10 of a monolayer) with 5% accuracy for V and over 10% accuracy for C [18]. The

method also allows the determination of film thickness, assuming the nominal bulk density of the materials composing the films, namely  $5.77 \text{ g cm}^{-3}$  for VC. The areal densities of V and C were determined using a standard of Bi-implanted Si.

The poor accuracy in C quantification by RBS comes from the overlap of substrate-C and film-C [24]. In order to reduce the experimental error in C quantification, the  $^{12}\text{C}(\alpha,\alpha)^{12}\text{C}$  resonant scattering at 4.26 MeV [19,20,21] was used, taking advantage of its selectivity for C, as well as the relatively high cross section of this resonance, which is also narrow enough in energy to allow for C profiling [19,20,21] in the films. This method increases the C signal-to-noise ratio by at least a factor of ten as compared to RBS, thus improving significantly the accuracy of the C quantification. A SiC(0001) single crystalline wafer was used here as a standard for C quantification. Summarizing, V quantification was performed with RBS and C quantification with resonant nuclear reaction analysis (NRA).

Glancing angle X-ray diffraction (GAXRD) analyses were performed using a Shimadzu XRD-6000 apparatus, with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) at an incidence angle of  $2^\circ$ , in order to determine the crystalline structure of the films. The film densities were determined by X-ray reflectometry (XRR) using Cu K $\alpha$  radiation and scanning in  $0.002^\circ$  steps. XRR data were simulated using the Parratt formalism for reflectivity [22]. The XRR analyses were also used to correct the calculus of thickness of the deposited films.

The hardness and reduced elastic modulus were accessed by the nanoindentation technique using a model 600 – Micromaterials Nanotest with a Berkovich diamond indenter, a load rate of  $0.04 \text{ mN s}^{-1}$  and a maximum indentation depth of 40 nm.

Raman spectroscopy was performed in air at room temperature with a ND-MDT Ntegra-Spectra System equipped with a solid state laser ( $\lambda=473 \text{ nm}$ ).

The electrochemical measurements, including impedance, were carried out with a Voltalab 10, model PGZ 100 Radiometer Copenhagen potentiostat/galvanostat interfaced with

a microcomputer using the VoltaMaster 4.0 software for data acquisition and analysis. The corrosive medium was in aerated 3.5% NaCl solution. A double-walled glass three-electrode cell was used to carry out the corrosion tests. The working electrode was a 0.55 cm<sup>2</sup> (geometrical surface area) AISI H12 tool steel disc mounted in a glass tube with Araldite<sup>®</sup> epoxy. Prior to the corrosion tests, the electrode surface was degreased with acetone, rinsed with deionized water, and gently dried with nitrogen. The auxiliary electrode was a graphite rod and the reference electrode was a saturated calomel electrode (SCE) connected to the cell by a bridge and a Luggin–Haber capillary. All potentials are quoted versus this reference electrode. Cyclic potentiodynamic polarization curves were recorded according to the ASTM G61 standard [23], which is recommended for evaluating the pitting corrosion tendency of materials in chloride-containing media. In this pitting experiment, the open circuit potential ( $E_{\text{OCP}}$ ) was initially measured over 30 min. The potential scan was then started from the  $E_{\text{OCP}}$ -value in the positive direction until a threshold current density around of 5.0 mA cm<sup>-2</sup> was reached. At this point, the potentiodynamic scan was reversed to the negative direction, and continued down to the  $E_{\text{OCP}}$ . The pitting potential ( $E_{\text{pit}}$ ) was taken as the value at which the current sharply increased during the positive scan. The potential where the loop closed on the reverse scan was taken as the protection potential ( $E_{\text{pro}}$ ) at a scan rate of 1 mV/s. The values reported here correspond to averages of three measurements, and exhibit standard deviations of 2–15 mV. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was carried out at the open-circuit potential in the frequency range 100 kHz – 100 mHz with a 10 mV amplitude sine wave. Scanning Electron Microscopy (SEM) analyses were performed using a Shimadzu SSX-550 for evaluating the surface after the corrosion test.

### **3. Results and discussion**

#### **3.1. Composition**

Figure 1 shows the composition ( $[C]/[V]$ ) of the films (herein called  $C/V$ ) for different partial pressures of methane during deposition. The figure also shows the methane content of the gas mixture (Ar-CH<sub>4</sub>) introduced in the chamber during the deposition process. The C content in the films increased linearly with the increasing of methane partial pressure. As shown in Reference [24], the film thickness depends linearly on time, at fixed deposition temperature and CH<sub>4</sub> concentration. On the other hand, the thickness is essentially constant in the whole deposition temperature interval used here, at fixed deposition time and CH<sub>4</sub> concentration. This is shown in Reference [9] for 15% CH<sub>4</sub> and confirmed here for 24 and 33% (not shown). The present analyses revealed that the thickness is also essentially constant in the whole CH<sub>4</sub> concentration range used here, at fixed time and deposition temperature. With these data on hands, deposition time was always adjusted to provide samples with a constant thickness of 200 nm.

### 3.2. Corrosion behavior

In order to investigate the influence of film composition on the pitting corrosion, cyclic polarization experiments were carried out with AISI H12 uncoated and coated with VC films with different  $C/V$  ratios. Some representative results are shown in Fig. 2a. The  $E_{OCP}$ -,  $E_{pit}$ - and  $E_{pro}$ -values were determined as described in the Experimental section, being collected in Table I. The  $E_{OCP}$ -value is strongly influenced [25] by the morphology and nature of the film/solution interface, as well as by the structure, thickness and chemical composition of the protective films. The  $E_{OCP}$ -values measured after 30 min of exposure to a 3.5% NaCl solution shifted toward more positive values as the  $C/V$  ratio increased in VC films deposited at 20 °C. This indicates that the VC films with higher  $C/V$  ratios provide higher corrosion protection to AISI H12 steel in 3.5% NaCl solution. In addition, the cyclic polarization curves shown in Fig. 2a are typical of materials in the passive state with critical  $E_{pit}$ . The  $E_{pit}$ -values increased

for increasing  $C/V$  ratios, meaning that the pitting formation tendency is reduced for increasing  $C/V$  ratios. Furthermore, the loop in the  $E$  versus  $j$  closed in the reverse scan, i.e., the  $E_{pro}$  is more negative than  $E_{pit}$ , indicating that repassivation occurs. Finally, the size of the pitting loop decreased as the  $C/V$  ratio increased.

Surface properties, electrode kinetics and corrosion mechanisms can also be obtained from EIS experiments. Fig. 2b shows the Nyquist plot obtained at open-circuit potential for samples with the same composition as in Fig. 2a. For the uncoated AISI H12 steel electrode, a depressed charge transfer semicircle is observed at high frequencies, which is attributed to the constant time of the charge transfer and double-layer capacitance [26,27]. The intersection of this semicircle with the real axis at high frequencies gives the ohmic resistance of the solution enclosed between the working electrode and the tip of the salt bridge containing the reference electrode. At low frequencies, a charge transfer resistance of  $0.75 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  was found from the difference in impedances at lower and higher frequencies. For the coated electrodes with different  $C/V$  ratios, the impedance diagrams are analogous to that observed for the uncoated electrode, indicating that the corrosion is mainly controlled by a charge transfer process. Deviations from a perfect circular shape indicate frequency dispersion of interfacial impedance arising from a lack of homogeneity of the electrode surface due to film roughness. It is worth noting that the impedance increases with the  $C/V$  ratio, up to  $3.27 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  for  $C/V=2.5$ . Thus, we are probably in the presence of a first corrosion protection mechanism, whereby a higher concentration of carbon inhibits the flow of charge through the coating. This mechanism will be detailed in the rest of this section.

Similar results were obtained when the deposition temperature was varied as shown in Fig. 3, at constant  $C/V$  ratio of 2.5. In other words, the corrosion process decreased as the deposition temperature increased. These results are in agreement with the data previously reported for the corrosion behavior of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel in 0.9%



NaCl solution [25] and for sintered-plasma nitrated steels containing different alloying elements in 1.25 mol L<sup>-1</sup> KNO<sub>3</sub> supporting electrolyte [28]. The increase of the corrosion resistance for higher deposition temperatures could be also associated with the increase of the coating densities. In order to investigate this aspect, the film densities were determined by XRR. Typical curves are given in Fig. 4 and the results indicate a 13% increase in density for films deposited at 400 °C as compared to those deposited at 20 °C. Both factors, more compact (higher density) coatings and higher carbon concentration above stoichiometry, may constitute diffusion barriers for the flow of charge through the coating.

The efficiency of the corrosion protection (P) for C/V=2.5 was estimated using the formula [29]:

$$P = 1 - (j_1/j_2) \times 100 \quad (1)$$

where  $j_1$  is the corrosion current density of the substrate and  $j_2$  is the corrosion current density of the substrate + coating. The result was an efficiency of 80% for the best case of the present work.

In Figure 5a it is shown a SEM image of a sample deposited with C/V=2.5 after corrosion. Figure 5b shows typical pits, where we can see the substrate in the bottom of the pits exposed by the corrosion process. According to the shape of the EIS curves, one can foresee open or closed pits [30]. The present EIS results indicate that the morphology of the pits is of the open kind. Indeed, the morphology of the here observed pits is consistent with this corrosion mechanism.

### 3.3. Mechanical properties

Typical nanoindentation curves are shown in Figure 6, for C/V = 2.5 and deposition temperatures of 100, 300, and 500 °C. Each calculated hardness is an average over twenty different nanoindentation curves of the same sample, being extracted according to the Oliver-

Pharr method [31]. Figure 7a shows the influence of composition on hardness (H) and Young modulus (E). The hardness increases abruptly as C/V approaches unity and then it decreases more slowly for  $C/V > 1$ . This is in perfect agreement with the literature [16,3]. The Young modulus was calculated with a Poisson ratio of 0.25 [32]. We recall here that the indentation depth in these measurements was limited to 40 nm, such that only the film hardness and Young modulus were accessed.

Figure 7b shows the influence of temperature on H and E in films with  $C/V=2.5$ . We observed that the films have a slight increase of hardness and Young modulus with deposition temperature, probably because of increasing density, as discussed above. The measured Young modulus is significantly lower than previous results for comparable hardness [16,32,33].

The wear resistance of the present coatings can be estimated using the elastic strain to failure (H/E) criterion, which has been proposed and consistently used to evaluate the resistance to plastic deformation of thin film coatings and to predict their resistance to wear [34]. Indeed, a higher  $H^3/E^2$  ratio indicates a high resistance of the coating to plastic deformation and, presumably, a high wear resistance as well, besides of low stiffness [35,36]. Figure 7c shows the variation of the  $H^3/E^2$  ratio with the C/V ratio. The highest value of the  $H^3/E^2$  ratio falls around  $C/V = 1.2$ . The  $H^3/E^2$  ratios for VC films obtained here are comparable to Ti-B-N and SiC films [37,38,39].

### **3.4. Amorphous carbon in the films**

Figure 8 shows Raman scattering spectra for a stoichiometric VC film deposited on Si(001) and for films with C/V larger than one. These Raman spectra can be deconvoluted into two Gaussian peaks (bands) plus a linear background. The peak around  $1350\text{ cm}^{-1}$  is assigned to a disorder-induced band (D-band), whereas that around  $1582\text{ cm}^{-1}$  is assigned to graphite band (G-band) [40]. The intensity ratio  $I_D/I_G$  represents the amount of defects inside

the carbon material and the atomic bonding structure. Here, all films with  $C/V$  larger than one have the same ( $I_D/I_G$ ) ratio, which means that an increase in  $I_D$  (disorder), owing to an increase in the proportion of overstoichiometric C, is accompanied by a proportional increase in  $I_G$  (graphitic or amorphous carbon). In other words, one can say that all the increase of disorder in the films comes from the increase of amorphous carbon. In the whole infrared spectrum there are no peaks that could be associated with crystalline VC. The film with  $C/V=1$  did not show any evidence of having amorphous carbon.

Furthermore, the overstoichiometric carbon existing in the VC coatings consist of amorphous carbon mostly in small aromatic clusters, a few nanometer in size [41] and of carbon in solution in the VC matrix. Thus, corrosion due to pathways in the columnar structure of the VC network can be due to blocking by the nanoclusters inserted therein [16]. Alternatively, carbon nanoclusters in solid solution in the VC network can fulfill the pinholes or act as diffusion barriers for the transport of corrosive species.

Finally, according to previous and the present results, the hardness and Young modulus measured in films with  $C/V > 1$  are lower than that for stoichiometric films due to the amorphous carbon clusters present in the VC network since amorphous carbon clusters can only create regions of lower hardness in the VC matrix. On the other hand hardness and Young modulus measured in films with  $C/V < 1$  are lower than for  $C/V=1$  due to the excess of V.

### **3.5. Crystallographic structure**

Stoichiometric VC is an interstitial compound, where vanadium forms the principal lattice and carbon occupies the octahedral interstitial sites [42], although many other different phases coexist. In particular, the crystalline structure of  $VC_x$  thin films has been reported [15]. Furthermore, it was shown that during deposition, C can also occupy metastable, interstitial tetrahedral sites, from where it may migrate to the stable octahedral sites [9,24].

Figure 9a shows the grazing-angle diffractograms for two different compositions of VC thin films,  $C/V=1$  and  $C/V=2.5$  deposited at 20 °C. The (111) and (200) planes of VC with an fcc-like structure intersect tetrahedral and octahedral interstitial sites, respectively. In previous work [9] we observed that the intensity ratio  $I_{111}/I_{200}$  decreases with the increase of the  $C/V$  ratio in the films. Thus, the improved corrosion protection of the VC films here may be also due to carbon migration from tetrahedral to octahedral interstitial sites at higher temperatures, which decreases the availability of the more reactive carbon in tetrahedral interstitial positions [9].

Figure 9b shows that VC films with  $C/V=2.5$  deposited at 400 °C have a similar carbon interstitial distribution as that shown in Fig. 9a for  $C/V=1$  at 20 °C (see Fig.9a). It is important to remark that the low intensity of the diffraction peaks for planes (111) and (200) appearing in Fig. 9b for deposition at 400 °C is due to the presence of carbon nanoclusters. The sample diffractogram for deposition at 20 °C in Fig. 9b is similar to the corresponding one in Fig. 9a. Moreover, deposition at lower temperatures and segregated carbon nanoclusters can induce VC films with preferential orientation. In fact, carbon nanoclusters in diamond-like coatings introduce compressive residual stress in the film [41]. Although such carbon nanoclusters in the VC network seem to produce preferential orientation, by increasing deposition temperature up to 400 °C one can relax the compressive stress of VC films with  $C/V=2.5$ . A final evidence for preferential orientation is given in Fig. 9c, where the sample of Fig. 9b (20 °C and  $C/V=2.5$ ) was rotated by 90° in GAXRD analyses, leading to the disappearing of the (200) peak and therefore clearly indicating the preferential orientation of the films.

#### 4. Conclusions

In summary, we investigated the corrosion behavior, the structure, and the nanomechanical and tribologic properties of VC thin film coatings bearing different  $C/V$

ratios, deposited on AISI H12 steel by DC reactive sputtering at different substrate temperatures during deposition.

The corrosion protection efficiency of the coated steel increased with the increase of the C/V ratio, reaching 80% as compared to the uncoated steel. The pitting formation tendency is also reduced as C/V increases. This is probably due to the higher concentration of amorphous carbon nanoclusters occupying voids in the columnar microstructure and thus reducing the flow of charge through the coating. In addition, corrosion may also be inhibited by carbon migration from tetrahedral to octahedral interstitial sites at higher temperatures, decreasing the availability of the more reactive carbon in tetrahedral interstitial positions. The cyclic polarization curves indicate the occurrence of repassivation in the corrosion tests. Electrochemical impedance spectroscopy shows that corrosion here is mainly controlled by a charge transfer process. The shapes of the electrochemical impedance spectroscopy curves point out to open pits, which correspond to the morphology observed by scanning electron microscopy.

The influence of the deposition temperature was also studied. The best results for corrosion protection were found at 400 °C, probably due to more dense coatings than at lower temperatures.

The hardness of the coatings increased abruptly as C/V approaches unity and then decrease more slowly for  $C/V > 1$ . The Young modulus, on the other hand, increases slowly as the C/V ratio increases, reaching a maximum around  $C/V = 1.5$ . The  $H^3/E^2$  ratio, that serves here to foresee the wear behavior of the coated steel, also increased with the increase of the C/V ratio, reaching a maximum at  $C/V = 1.2$ .

The present results point out to the possibility of optimizing VC coatings in order to improve concomitantly the corrosion and the wear resistance of the coated steel. This can be done by controlling the film density, through the control of the deposition temperature, the

composition of the coatings or, alternatively, by using multilayered or graded composition coatings to obtain the desired VC coating properties for a particular application. Further research is in progress in these directions.

## Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the INCT “Surface Engineering” of MCT/CNPq-Brazil and Capes for financial support. IJRB, CAF, and AS are CNPq fellows. CAF is CAPES fellow.

## References

- 
- [1] T-H. Fang, S-R. Jian, D-S. Chuu, *Appl. Surf. Sci.* 228 (2004) 365-372.
  - [2] H.G. Prengel, W.R. Pfouts, A.T. Santhanam, *Surf. Coat. Technol.* 102 (1998) 183-190.
  - [3] V.N. Lipatnikov, W. Lengauer, P. Ettmayer, E. Keil, G. Groboth, E. Kny, *J. Alloys Compd.* 261 (1997) 192-197.
  - [4] W. Brandl, C. Gendig, *Thin Solid Films* 290-291 (1996) 343-347.
  - [5] H. Dong, Y. Sun, T. Bell, *Surf. Coat. Technol.* 90 (1997) 91-101.
  - [6] K.P. Purushotham, L.P. Ward, N. Brack, P.J. Pigram, P. Evans, H. Noorman, R.R. Manory, *Corros. Sci.* 50 (2008) 8-14.
  - [7] S. Rudenja, C. Leygraf, J. Pan, P. Kulu, E. Talimets, V. Mikli, *Surf. Coat. Technol.* 114 (1999) 129–136.
  - [8] B. Subramanian, R. Ananthakumar, M. Jayachandran, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3485–3492.
  - [9] E. Portolan, C.L.G. Amorim, G.V. Soares, C. Aguzzoli, C.A. Perottoni, I.J.R. Baumvol, C.A. Figueroa, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6493-6496.
  - [10] S. Lee, O. El-bjeirami, S.S. Perry, S.V. Didziulis, P. Frantz, G. Radhakrishnan, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000) 69-75.
  - [11] D. Ferro, J.V. Rau, A. Generosi, V.R. Albertini, A. Latini, S.M. Barinov, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2162-2168.
  - [12] B. Chicco, W.E. Borbidge, E. Summerville, *Mater. Sci. Eng. A* 266 (1999) 62-72.
  - [13] M. Woydt, A. Skopp, I. Dörfel, K. Witke, *Wear* 218 (1998) 84-95.
  - [14] J.G. Chen, C.M. Kim, B. Frühberger, B.D. DeVries, M.S. Touvelle, *Surf. Sci.* 321 (1994) 145-155.
  - [15] A. Aouni, P. Weisbecker, T.H. Loi, E. Bauer-Grosse, *Thin Solid Films* 469-470 (2004) 315-321.
  - [16] X. Wu, G. Li, Y. Chen, G. Li, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 27 (2009) 611-614.
  - [17] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1978.
  - [18] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S. T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling*, Academic, New York, 1982.
  - [19] C. Driemeier, I.J.R. Baumvol, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 266 (2008) 2041-2046.
  - [20] M. Östling, C.S. Petersson, G. Possnert, *Nucl. Instr. and Meth.* 218 (1983) 439-444.

- 
- [21] C. Miller Jones, G.C. Phillips, R.W. Harris, E.H. Beckner, *Nucl. Phys.* 37 (1962) 1-22.
- [22] L.G. Parratt, *Phys. Rev.* 95 (1954) 359-369.
- [23] ASTM G 61-86, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, ASTM, 2009.
- [24] C. Aguzzoli, C.A. Figueroa, G.V. Soares, I.J.R. Baumvol, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 4994-5001.
- [25] R.L.O. Basso, H.O. Pastore, V. Schmidt, I.J.R. Baumvol, S.A.C. Abarca, F.S. de Souza, A. Spinelli, C.A. Figueroa, C. Giacomelli, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3133-3139.
- [26] W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.* 21 (1981) 647-672.
- [27] O.E. Barcia, O.R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2825-2832.
- [28] N.C. Pereira, F.G. Mittelstadt, A. Spinelli, C.V. Franco, A.M. Maliska, A.N. Klein, J.L.R. Muzart, *J. Mat. Sci.* 30 (1995) 4817-4822.
- [29] F.S. de Souza, A. Spinelli, *Corros. Sci.* 51 (2009) 642-649.
- [30] F. Wenger, S. Cheriet, B. Talhiy, J. Galland, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1239-1252.
- [31] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564-1583.
- [32] X-G. Lu, M. Selleby, B. Sundman, *Acta Mater.* 55 (2007) 1215-1226.
- [33] C. Kral, W. Lengauer, D. Rafaja, P. Ettmayer, *J. Alloys Compd.* 265 (1998) 215-233.
- [34] A. Leyland, A. Matthews, *Wear* 246 (2000) 1-11.
- [35] J. Soldán, J. Musil, *Vacuum* 81 (2006) 531-538.
- [36] S-M. Yang, Y-Y. Chang, D-Y. Lin, D-Y. Wang, W. Wu, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2176-2181.
- [37] D.V. Shtansky, S.A. Kulinich, E.A. Levashov, A.N. Sheveiko, F.V. Kiriuhancev, J.J. Moore, *Thin Solid Films* 420-421 (2002) 330-337.
- [38] Y-Y. Chang, S-J. Yang, W. Wu, Y-C. Kuo, J-W. Lee, C-J. Wang, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4934-4937.
- [39] A. Soum-Glaude, L. Thomas, E. Tomasella, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6425-6429.
- [40] W.S. Kim, H. Oki, A. Kinoshita, K. Murakami, S. Abo, F. Wakaya, M. Takai, *J. Vac. Sci. Technol. B* 26 (2008) 760-763.
- [41] J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhardt, S.R.P. Silva, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 440-447.
- [42] V.N. Lipatnikov, A.I. Gusev, P. Ettmayer, W. Lengauer, *J. Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 163-184.

## Table captions

**Table I** – Relevant corrosion potentials for AISI H12 steel samples coated with VC films of different compositions in 3.5% NaCl solution.

| Sample   | $E_{OCP}$<br>(mV/SCE) | $E_{pit}$<br>(mV/SCE) | $E_{pro}$<br>(mV/SCE) |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| AISI H12 | - 628                 | - 496                 | - 663                 |
| C/V=0.7  | - 621                 | - 487                 | - 673                 |
| C/V=1.0  | - 589                 | - 444                 | - 688                 |
| C/V=1.6  | - 570                 | - 417                 | - 662                 |
| C/V=2.5  | - 531                 | - 414                 | - 649                 |



## Figure captions

**Figure 1** – C/V ratios for the films deposited at 400 °C at different methane partial pressures.

**Figure 2** – (a) Cyclic polarization curves and (b) Nyquist plots for AISI H12 tool steel samples coated with VC films at 20 °C with different C/V ratios in 3.5% NaCl solution.

**Figure 3** – (a) Cyclic polarization curves and (b) Nyquist plots for AISI H12 tool steel samples coated with VC films of constant C/V ratio of 2.5, deposited at different substrate temperatures in 3.5% NaCl solution.

**Figure 4** – X-ray reflectometry data (solid circles) from VC films deposited on Si at 20 °C and 400 °C and the corresponding simulation (solid line). The density (in  $\text{g cm}^{-3}$ ) of the films obtained from the simulations is presented near each curve.

**Figure 5** – Scanning electron microscopy of a AISI H12 tool steel sample coated with a 200 nm thick VC film, after corrosion in 3.5% NaCl solution. The images show the pits (a) and the details of one pit with the exposed substrate in the bottom (b).

**Figure 6** – Indentation curves of VC thin film with  $C/V = 2.5$ , deposited at different temperatures.

**Figure 7** – Hardness and Young modulus of (a) VC thin films with different compositions, deposited at 400 °C, (b) VC thin films with different deposition temperatures, and (c)  $H^3/E^2$  ratios for different C/V at 400 °C deposition temperature. The lines are only to guide the eyes.

**Figure 8** – Raman scattering spectra for VC films with different compositions deposited at 20 °C.

**Figure 9** – Glancing angle X-ray diffractograms from VC films for (a) two different compositions, deposited at 20 °C, (b) two different deposition temperatures of substrate and same film composition ( $C/V=2.5$ ), and (c) for the film  $C/V=2.5$  from (a) and for the same film rotated by  $90^\circ$ .

**Figure 1**

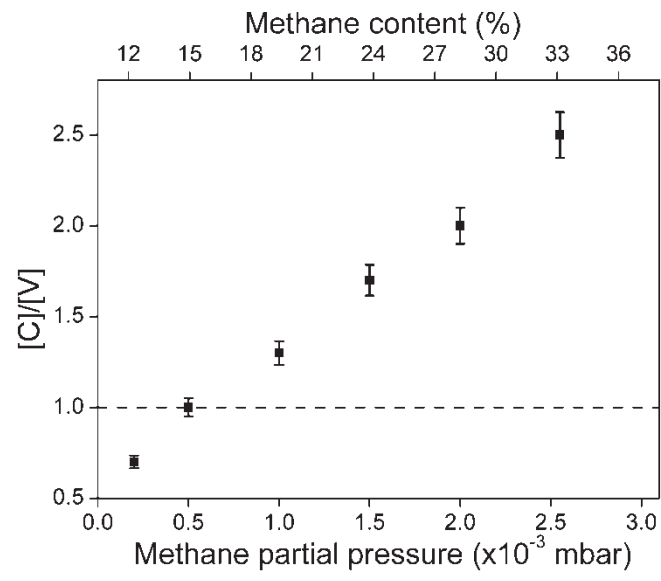


Figure 2

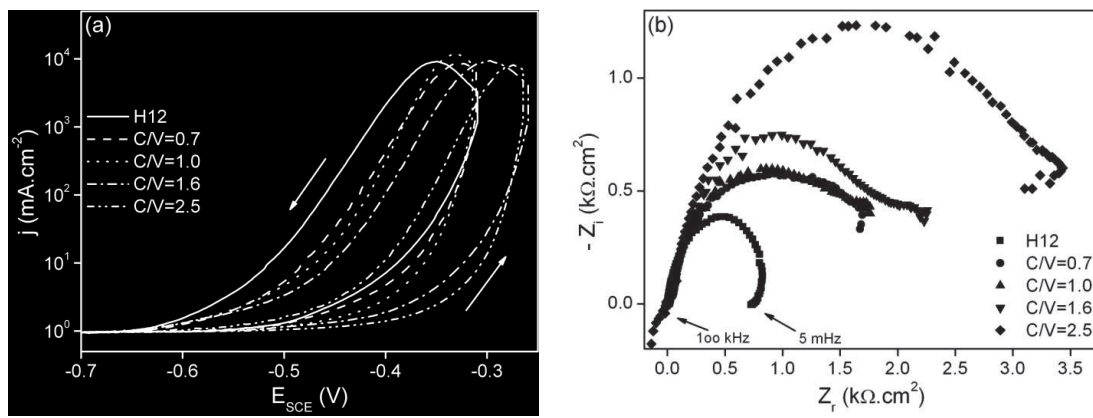
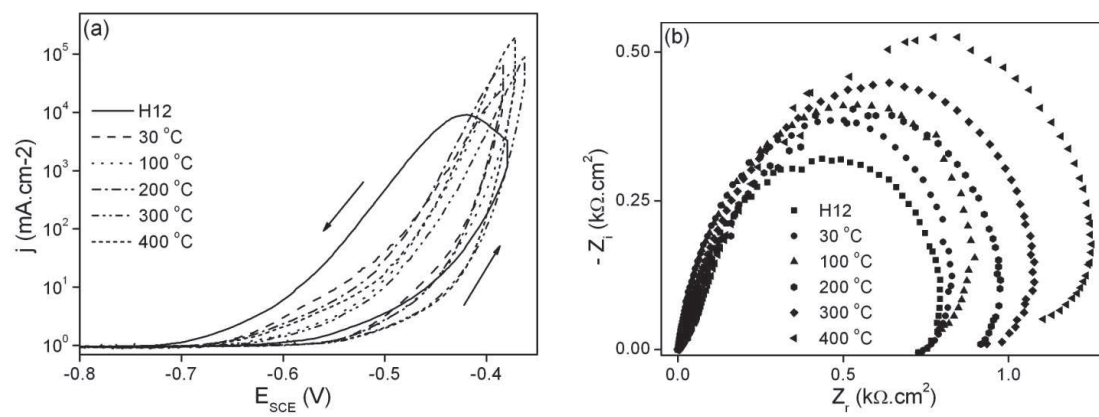
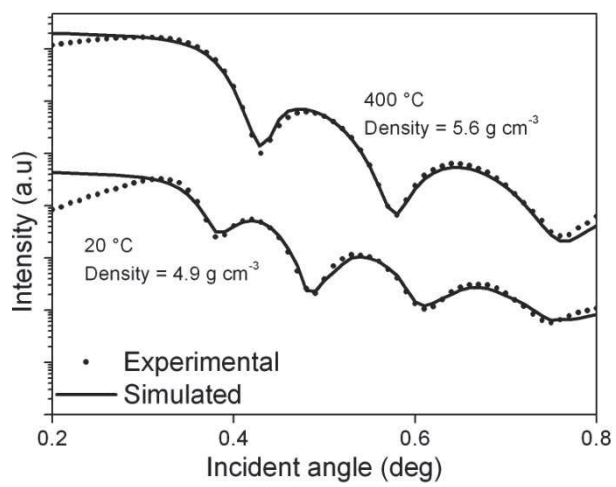


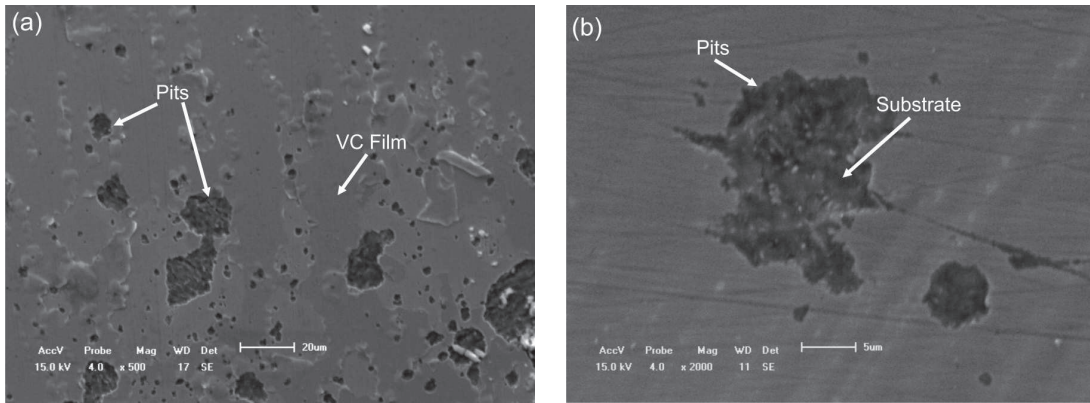
Figure 3



**Figure 4**



**Figure 5**



**Figure 6**

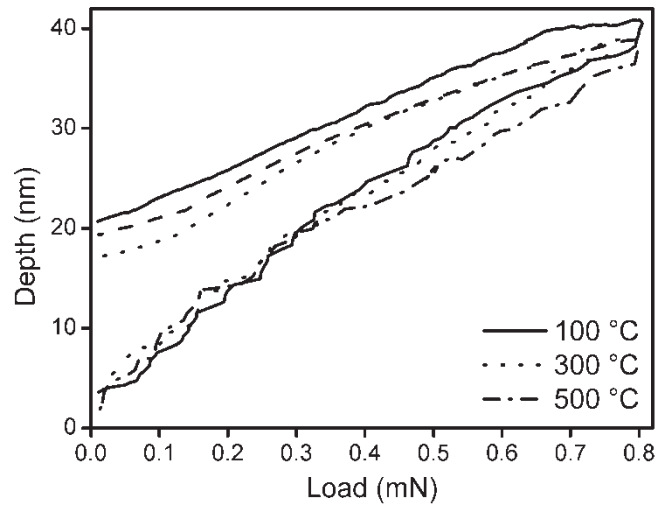
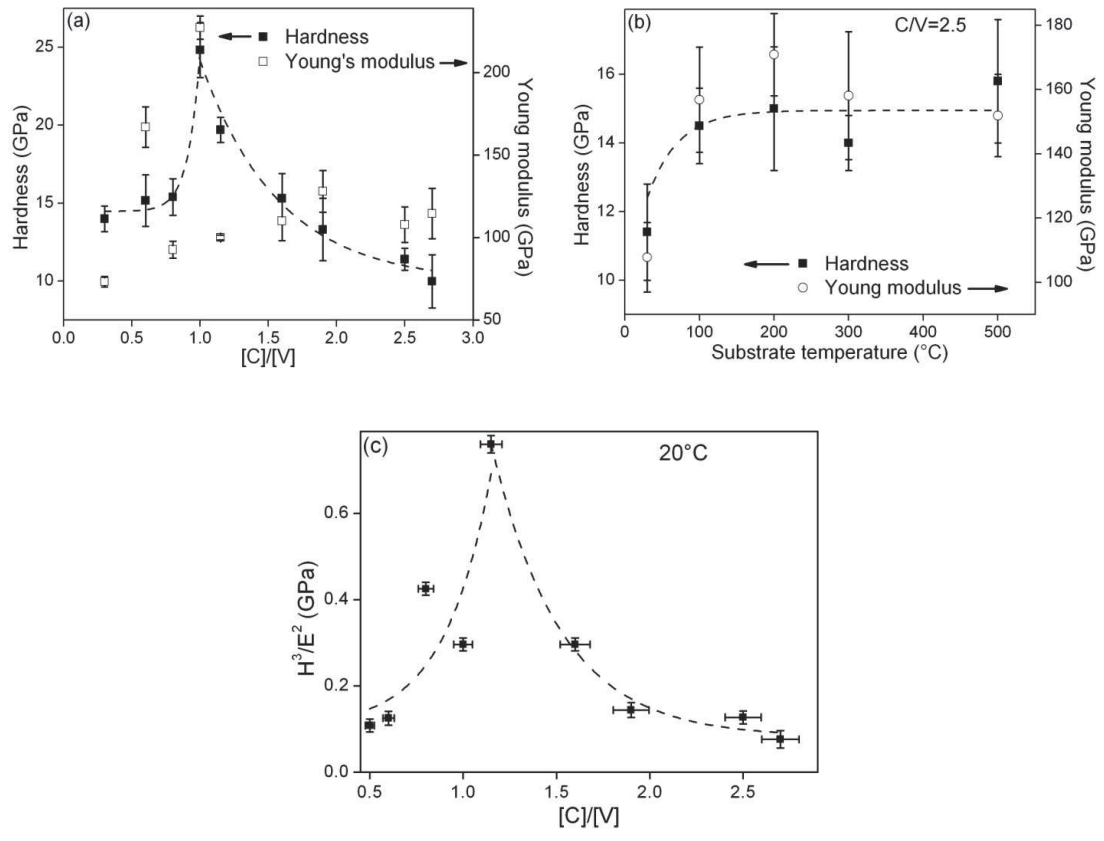
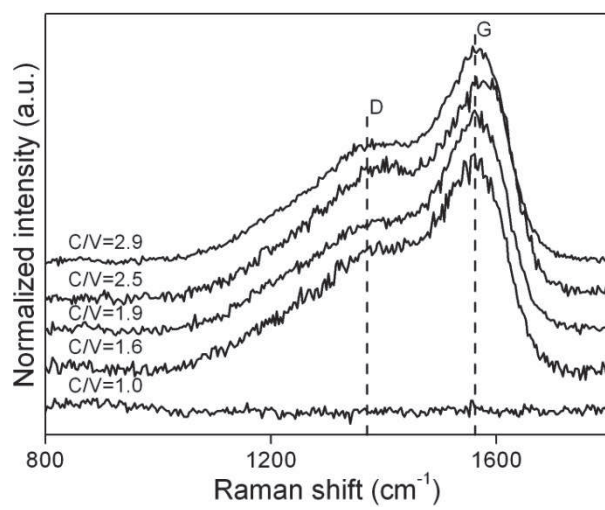


Figure 7

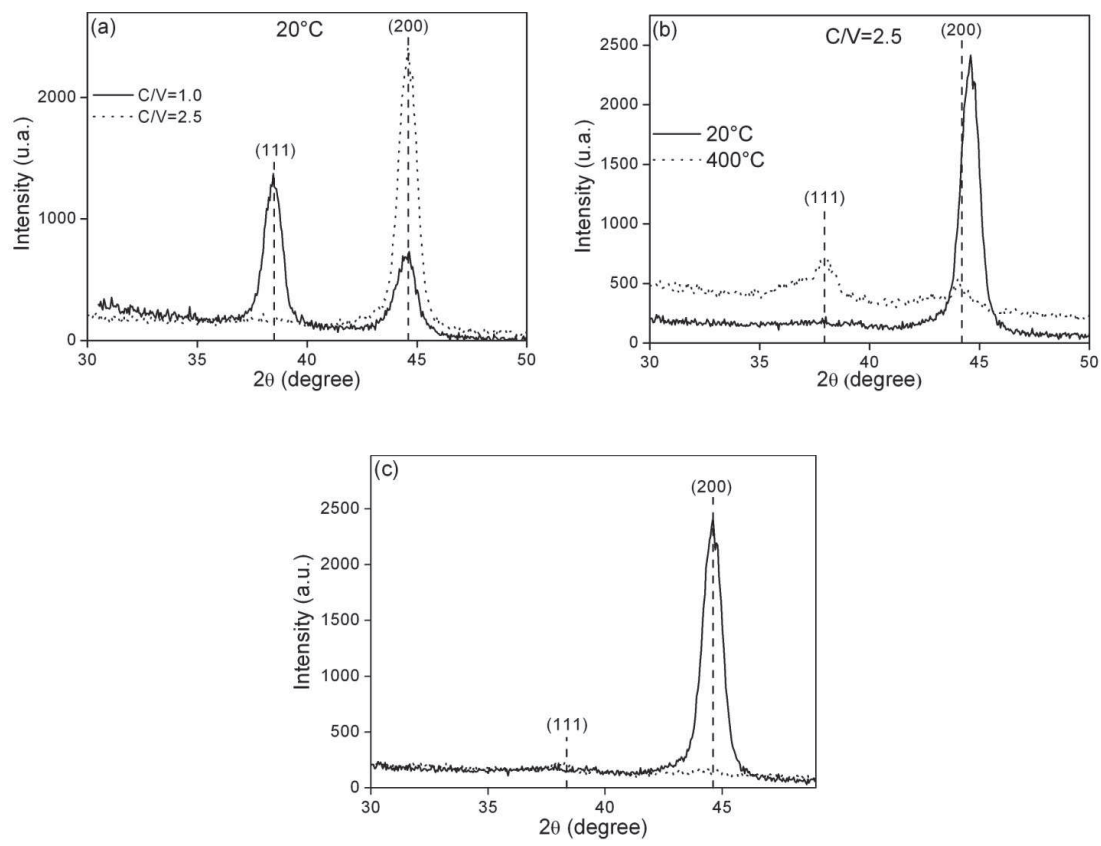




**Figure 8**



**Figure 9**



# **ANEXO 4**

## Physicochemical, structural, and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films annealed in O<sub>2</sub>

C. Aguzzoli,<sup>1,2</sup> C. Marin,<sup>1</sup> C. A. Figueroa,<sup>1</sup> G. V. Soares,<sup>1,a)</sup> and I. J. R. Baumvol<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul 95070-560, Brazil

<sup>2</sup>Instituto de Física, UFRGS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul 91509-900, Brazil

(Received 13 December 2009; accepted 6 February 2010; published online 14 April 2010)

The physicochemical, structural, and mechanical properties of silicon nitride films deposited by radio frequency reactive magnetron sputtering were investigated before and after thermal annealing in <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. As-deposited films were essentially amorphous, stoichiometric, and free from contaminants for a wide range of deposition parameters, with hardness figures ranging from 16.5–22 GPa, depending mainly on the deposition temperature. After <sup>18</sup>O<sub>2</sub> annealing at 1000 °C, films hardness converged to 21 GPa, independently of the deposition temperature, which is explained based on the crystallization of the films at this annealing temperature. Moreover, oxygen is incorporated only in 7.5 nm of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, forming silicon oxynitride at the top surface of the film, indicating a good oxidation resistance at high temperature. Finally, the elastic strain to failure ( $H^3/E^2$ ), which mimics the wear resistance of the film, doubles after the 1000 °C annealing. These observations show the great potential of silicon nitride as a hard coating for high temperature applications.

© 2010 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3359655]

### I. INTRODUCTION

There is currently a crescent search for materials and surface coatings bearing high hardness and sufficient toughness at high temperatures. This is mostly concerned with tools for dry machining, cutting, and drilling, as well as dies for molten metal injection, and other applications.<sup>1–3</sup> Dry machining technology is ecologically and economically important, since the use, maintenance, and disposal of coolant lubricants entail enormous costs. Indeed, investigations show that in some cases the costs for using a coolant lubricant are many times higher than, for example, the tool costs.<sup>4</sup> Thus, coatings for cutting tools retaining combined hard and lubricating properties at high temperatures seem to be very interesting alternatives to reduce the enormous amounts of cooling emulsion and to work with minimal or no lubricant in a number of applications.<sup>4,5</sup> Moreover, energy generation related issues also demand coating for high temperatures applications, especially with high oxidation and corrosion resistance. For instance, to accomplish the next generation of coal power plants combustion engines in integrated gasification combined-cycle with 50% efficiency and zero emissions, they must operate at temperatures as high as 1400 °C.<sup>6</sup> In this way, the hot section of the turbine will require coatings to fulfill these new demands. New nuclear fission and fusion technologies will also require coatings with oxidation and corrosion resistance properties in extreme operation conditions.

The drawbacks of the well known Ti-based coatings have strongly limited their applications at high temperatures. This results in a challenge, since most high temperature coatings rely on the formation of a protective oxide scale by interaction with the environment. This scale must fulfill several requirements, like being stable, dense, and adherent,

growing slowly, besides of bearing high temperature hardness, low friction coefficient, and wear and corrosion resistance. These conditions are in general not fulfilled by Ti-based coatings above 800 °C. However, in dry machining the cutting tool edge may reach well above 800 °C,<sup>7</sup> a temperature at which most of the Ti-based coatings degrade due to oxidation, corrosion, and formation of a porous, nonprotective oxide scale. New coatings are being developed for high temperature applications, such as AlCrN, WC/C, as well as several multilayered coatings.<sup>1–3,8,9</sup>

Silicon nitride is a promising coating candidate for high temperature tools, die coatings, and other engineering components owing to its reasonably high hardness, combined with thermodynamical stability, corrosion resistance, and oxidation resistance at the high temperatures addressed.<sup>10–13</sup> Since most of the hard coatings investigated so far lose substantially their hardness when submitted to high temperatures, either at work or in laboratory furnace heating, it is very useful to know whether the hardness and elastic modulus of silicon nitride coatings would be retained up to temperatures of practical interest, such as 1000 °C. Another aspect of major interest for practical purposes would be the thickness, composition, and adherence of any eventual oxide or oxynitride layer formed due to high temperature processing that can act as a protective and lubricant layer near the silicon nitride film surface. Previous studies of silicon oxynitride films showed that hardness and Young modulus increased with increasing nitrogen content<sup>14</sup> from SiO<sub>2</sub> to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Furthermore, the existence of Si–N bonds embedded in Si–O matrix tended to enhance these magnitudes, approaching the values of silicon nitride.<sup>15,16</sup>

Many deposition techniques have been used to deposit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films, such as chemical vapor deposition (CVD), plasma enhanced CVD, and magnetron sputtering.<sup>17</sup> Among them, deposition by magnetron sputtering can lead to several

<sup>a)</sup>Electronic mail: gvsoares@gmail.com.

TABLE I. Deposition parameters for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films.

|                                        |                                 |
|----------------------------------------|---------------------------------|
| Base pressure (mbar)                   | $5 \times 10^{-7}$              |
| Ar partial pressure (mbar)             | $3 \times 10^{-3}$              |
| N <sub>2</sub> partial pressure (mbar) | $0.7\text{--}12 \times 10^{-3}$ |
| RF power density (W cm <sup>-2</sup> ) | 7.7                             |
| Substrate temperature (°C)             | 23–500                          |
| Deposition time (s)                    | 15–3000                         |
| Target to substrate distance (mm)      | 60                              |

advantages, such as: (a) low substrate temperature during deposition, since in the CVD process deposition temperatures can be as high as 800 °C, (b) wide acceptance by the industrial sector, making it easy to scale up the process, (c) elimination of hydrogen in the films, since hydrogenated silicon nitride films present inferior thermal stability,<sup>18</sup> and (d) elimination of toxic gases in the deposition process, such as NH<sub>3</sub> and SiH<sub>4</sub>.

Mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films at high temperature have not been found in the literature by the present authors. However, thermal stability has been addressed,<sup>11</sup> showing that even for temperatures far above 1000 °C and rather long annealing times, the amorphous as-deposited films are transformed in a mixture of the stable β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and the metastable α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phases.

Finally, the hardness to Young modulus (H/E) ratio, so called elastic strain to failure, has been proposed and consistently used to evaluate the resistance to plastic deformation of thin film coatings.<sup>19–22</sup> More specifically, the H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> ratio is considered to be a good indicator of the coating resistance to wear. Thus, a high H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> indicates a high resistance of the coating to plastic deformation and, presumably, a high wear resistance as well, besides of low stiffness.<sup>23,24</sup> Therefore, the temperature dependence of H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> is also determined here for the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films.

In the present work we investigated the physicochemical, mechanical, and structural properties of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films deposited on Si by radio frequency (rf) reactive magnetron sputtering, before and after annealing in oxygen.

## II. EXPERIMENTAL

Silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) films were deposited on Si(001) and on amorphous carbon substrates by rf reactive magnetron sputtering. Prior to deposition, substrates were cleaned by ultrasonic acetone bath and immediately loaded in the sputtering vacuum chamber, which was pumped down to a base pressure of  $5 \times 10^{-7}$  mbar. Silicon substrates were submitted to an additional cleaning step in 10% hydrofluoric acid solution, after the ultrasonic acetone bath. A 2 in. high purity (>99.99%) silicon target was used, located 60 mm away from the substrate of interest, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film depositions were performed using a mixture of argon and nitrogen gases, with a constant argon partial pressure of  $3 \times 10^{-3}$  mbar and a variable N<sub>2</sub> partial pressure. An input rf power density of 7.7 W cm<sup>-2</sup> was employed with a reflected power density lower than 0.05 W cm<sup>-2</sup>. The substrate temperature was varied from room temperature (23 °C) to

500 °C. No substrate bias was applied and no delamination of the films was observed in all cases. Table I summarizes the deposition parameters.

In order to investigate the thermal stability and oxidation resistance of the as-deposited Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings, samples were loaded in a static pressure resistively heated quartz furnace, which was pumped down to  $2 \times 10^{-7}$  mbar, before being pressurized with oxygen enriched to 97% in the isotope of mass 18, hereafter called <sup>18</sup>O<sub>2</sub> annealing. Annealing was performed in 100 mbar of <sup>18</sup>O<sub>2</sub> for 1 h, at three different temperatures, namely, 250, 500, and 1000 °C. The use of the <sup>18</sup>O rare isotope allows us to distinguish it from oxygen previously incorporated in the films due to contamination or due to atmospheric air exposure.

The elementary composition of the films was evaluated by Rutherford backscattering spectrometry (RBS) using a 2 MeV He<sup>+</sup> beam and a backscattering detection angle of 165°, bearing a sensitivity of 10<sup>14</sup> atm cm<sup>-2</sup> (about 1/10 of a monolayer) and 10% accuracy.<sup>25</sup> The crystalline structure of the films was determined by grazing incidence angle x-ray diffraction (GAXRD) using a constant incident angle of 1° and Cu K<sub>α</sub> radiation (λ=1.5418 Å). Film densities were obtained from x-ray reflectometry (XRR) measurements using Cu K<sub>α</sub> radiation and scanning in 0.002° steps. XRR data were simulated using the Parratt formalism for reflectivity.<sup>26</sup> The hardness and reduced elastic modulus were accessed by the nanoindentation technique with a Berkovich indenter, a load rate of 0.03 mN s<sup>-1</sup> and a maximum indentation depth of 20 nm. <sup>18</sup>O and <sup>15</sup>N profiles were determined by narrow nuclear resonant reaction profiling<sup>27</sup> (NRP) using the narrow resonances (Γ=100 and 120 eV) in the cross section curves of the <sup>18</sup>O(p, α)<sup>15</sup>N and <sup>15</sup>N(p, αγ)<sup>12</sup>C nuclear reactions at 151 keV and 429 keV, respectively. Simulations of the nuclear reaction excitation curves were carried out using the FLATUS code.<sup>28</sup> Although <sup>14</sup>N is the most abundant nitrogen isotope (99.6%), the NRP technique is sensitive enough to profile the <sup>15</sup>N isotope present in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films, with a natural abundance of 0.4%. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed using Mg K<sub>α</sub> radiation (1253.6 eV) at a take-off angle of 60° in order to evaluate the Si and N chemical environments.

## III. COMPOSITION, STRUCTURE, AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE AS-DEPOSITED Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> FILMS

Figure 1(a) shows a typical RBS spectrum of a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film, in this case deposited on carbon, at a substrate temperature of 200 °C for 300 s (solid circles). Carbon is used as substrate in the RBS measurements in order to eliminate the high background signal from the more commonly used Si substrate. In this figure one can see the N and Si signals from the silicon nitride film, as well as some Ar incorporated during the sputtering process. The element areal densities are proportional to the areas under the corresponding peaks. This spectrum also shows that the films are free from contaminants such as O and Fe, within the RBS sensitivity, which could modify several of their properties, such as hardness and adhesion.<sup>29,30</sup> In Fig. 1(b), the Si to N ratio is presented as a function of N<sub>2</sub> partial pressure during deposition for two

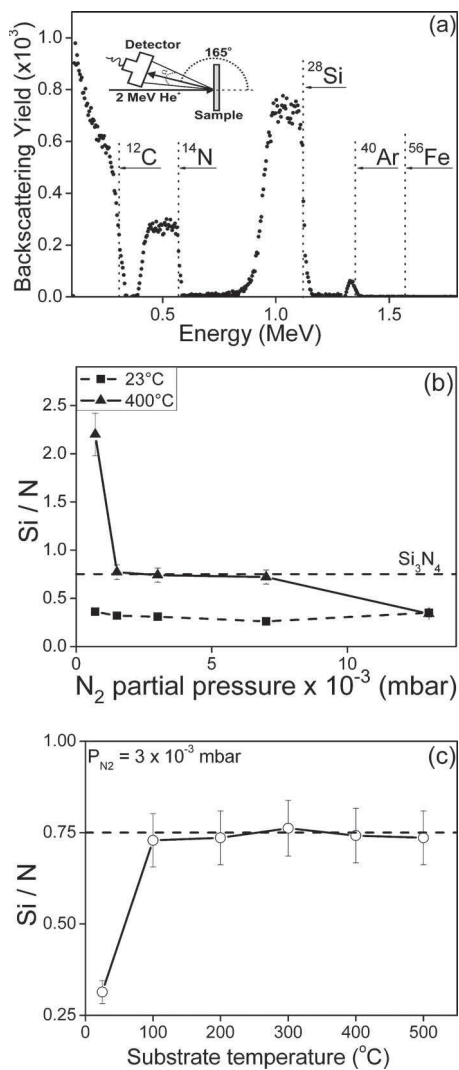


FIG. 1. (a) Rutherford backscattering spectroscopy spectrum from a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film deposited on carbon at 200 °C (solid circles). The different elements present in the sample are indicated as well as the position for the Iron ( $^{56}\text{Fe}$ ) signal. Inset: experimental setup for the RBS analyses. (b) Silicon to nitrogen ratio in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited at 400 °C (solid triangles and solid line) and room temperature (solid squares and dot line) as a function of the  $\text{N}_2$  partial pressure during deposition. The dashed line represents the optimal Si/N ratio. (c) Silicon to nitrogen ratio for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films (open circles) deposited with a  $\text{N}_2$  partial pressure of  $3 \times 10^{-3}$  mbar as a function of the deposition temperature. Lines are only to guide the eyes.

substrate temperatures, room temperature (solid squares and dashed line) and 400 °C (solid triangles and solid line), while keeping a constant Ar partial pressure of  $3 \times 10^{-3}$  mbar. The total pressure during deposition can be calculated adding the Ar partial pressure to the  $\text{N}_2$  partial pressure. The straight dashed line shows the Si to N atomic ratio for stoichiometric  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , namely 0.75. For depositions at room temperature, no stoichiometric silicon nitride is observed for any  $\text{N}_2$  partial pressure used, indicating an N excess in the films. At 400 °C, we observe a Si excess for depositions at  $\text{N}_2$  partial pressures below  $1 \times 10^{-3}$  mbar, while an N excess is observed for  $\text{N}_2$  partial pressure above  $7 \times 10^{-3}$  mbar. Between 1 and  $7 \times 10^{-3}$  mbar, stoichiometric silicon nitride is formed at 400 °C. Further depositions were carried out using a  $\text{N}_2$  partial pressure of  $3 \times 10^{-3}$  mbar, in order to keep the total pressure during depo-

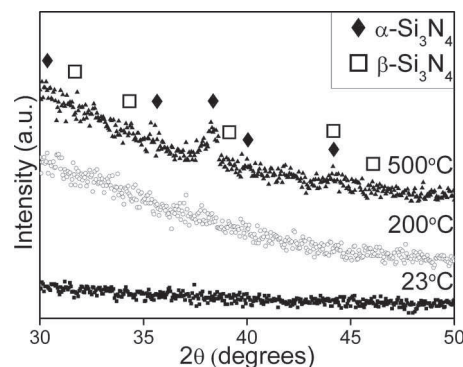


FIG. 2. Grazing angle x-ray diffraction of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited at 23 °C (solid squares), 200 °C (open circles), and 500 °C (solid triangles). The positions of the main diffraction peaks from  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (solid lozenge) and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (open squares) are indicated. (a.u.=arbitrary units).

sition ( $6 \times 10^{-3}$  mbar in this case) as low as possible, maximizing the mean free path in the deposition chamber. Using this Ar and  $\text{N}_2$  constant partial pressures, we investigated the stoichiometry of the films as a function of the substrate temperature during deposition, showed in Fig. 1(c). We observed that only for room temperature deposition, the silicon nitride film is not stoichiometric, while for all other temperatures used,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is observed. This result indicates that some activation energy, higher than the energy provided at room temperature, is necessary to obtain stoichiometric silicon nitride. It is important to remember that several properties of silicon nitride depend on stoichiometry, such as refraction index and hardness.<sup>14,31</sup> Moreover, the possibility to obtain  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films at substrate temperatures as low as 100 °C, allows the deposition of silicon nitride in different kinds of substrates.

GAXRD results are shown in Fig. 2 for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited on Si at substrate temperatures of 23 °C (solid squares), 200 °C (open circles), and 500 °C (solid triangles). The positions of the main diffraction peaks of the  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (open squares) and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (solid lozenges) phases are also indicated. It can be seen that the films are essentially amorphous after deposition, except for the deposition at 500 °C where some diffraction peaks attributed to the  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  phase are observed, which is considered a metastable phase. We must stress that the crystalline structure of the coatings plays an important role in mechanical properties, since the crystalline phases of silicon nitride are harder than the amorphous phase.<sup>32,33</sup> This point will be discussed below, following the annealing results.

In order to convert the N areal densities obtained from RBS to film thickness, it is important to determine the density of the films. Moreover, a correlation between the mechanical properties of silicon nitride films and its density has been proposed.<sup>34</sup> In this way, the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  density was determined using the XRR technique, from which it is also possible to evaluate the abruptness of the interface between the film and the substrate. Figure 3 shows the XRR data from a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film deposited at 200 °C for 30 s (solid squares) and the simulation (line). The results from the simulation are shown in the inset, where a density of  $3.01 \text{ g cm}^{-3}$  and a thickness of 55 nm were obtained. The density figure is in good agreement with previous results<sup>34,35</sup> for amorphous

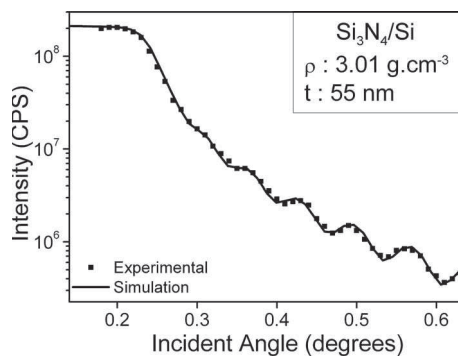


FIG. 3. XRR data (solid squares) of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited on Si at 200 °C for 30 s and the respective simulation (solid line). The density (in  $\text{g cm}^{-3}$ ) and the thickness (in nanometer) of the film obtained from the simulation are presented in the inset. CPS stands for counts per second.

$\text{Si}_3\text{N}_4$  films. Considering the density from the XRR simulation, a relation between the total N amount and the film thickness was calculated,

$$10^{15} \text{ N cm}^{-2} = 0.18 \text{ nm}. \quad (1)$$

The simulation also shows that the roughness of the interface between  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and Si is about 1 nm.

Figure 4(a) shows the N and Si areal densities in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited at 200 °C as a function of deposition time. The vertical scale is logarithmic for better visualization. The N and Si total amounts show a linear increase with deposition time, as well a 0.75 Si to N ratio for all deposition times employed. Using relation (1) we convert the total N amount to  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film thickness, showed in Fig. 4(b). A linear relation between film thickness and deposition time was obtained, with a deposition rate of 1.6 nm/s ( $\sim 0.5 \mu\text{m/h}$ ). This is a necessary relationship for any practical application, since the thickness of the coating plays an important role. In this way,

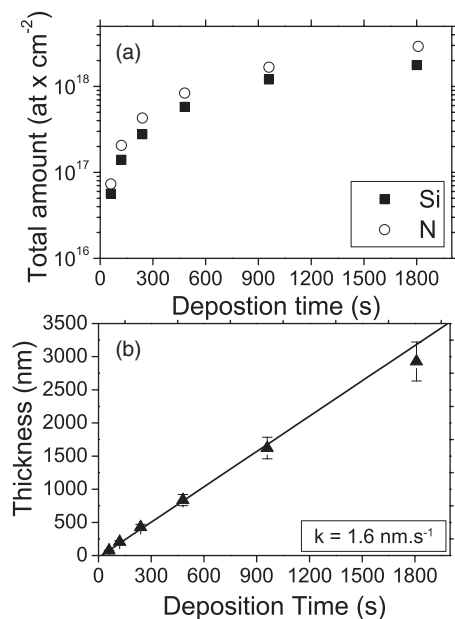


FIG. 4. (a) Silicon and nitrogen total amounts in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited at 200 °C as a function of deposition time. (b) Thickness of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films as a function of deposition time. The deposition rate ( $k$ ) obtained from linear fit of the data is presented.

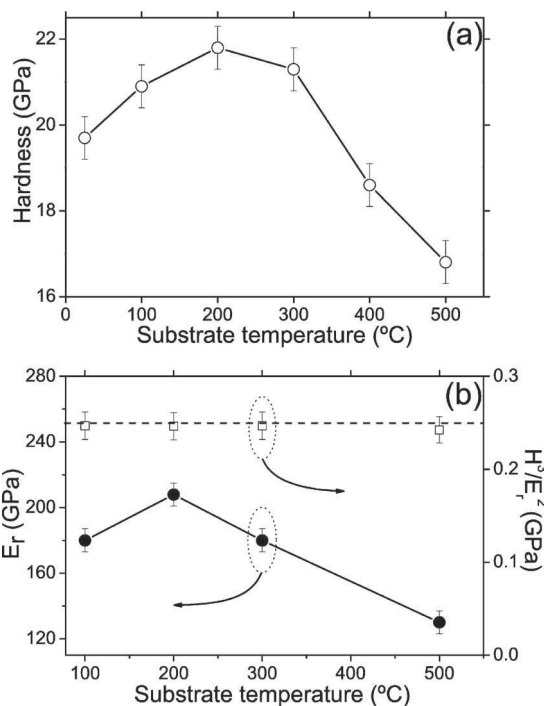


FIG. 5. (a) Hardness (open circles) of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films as a function of deposition temperature. (b) Left-hand side: reduced elastic modulus (solid circles) as a function of deposition temperature. Right-hand side:  $H^3/E_r^2$  (open squares) as a function of deposition temperature. Lines are only to guide the eyes.

to determine the mechanical properties of the films, a deposition time of 120 s was used, yielding a film thickness of 192 nm. Since in the nanoindentation measurements a maximum depth of 20 nm was used, only 10% of the film thickness is probed, eliminating the substrate contribution.

Figure 5(a) shows the hardness (open circles) of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited on Si as a function of substrate temperature during deposition. Each point is obtained from an average of 20 measurements in different spots on the sample surface. A small increase in hardness is observed when the substrate temperature is increased from 23 to 200 °C. This hardness figures (19.5–22 GPa) are consistent with those for amorphous silicon nitride reported in the literature.<sup>14,34,36</sup> However, when the substrate temperature is increased from 200 to 500 °C, a reduction in hardness is observed from 22 to 16.5 GPa. Before discussing the observed behavior of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film hardness with temperature, we must make some considerations regarding the internal stress of the films. Previous results in metal nitride films deposited by sputtering, like AlN and  $\text{MoN}_x$ , show that the gas pressure during deposition determines the type of intrinsic residual stress in the films.<sup>37,38</sup> For deposition pressures below  $13 \times 10^{-3}$  mbar, the internal stress is essentially compressive, while above this pressure the stress becomes tensile. Since our depositions were performed at  $6 \times 10^{-3}$  mbar, we assume that the internal stress of the present films is compressive. Moreover, the origin of the residual stress can be attributed to the thermal residual stress (extrinsic) and to the intrinsic stress due to the film growth process. However, the coefficient of thermal expansion of the silicon substrate ( $\sim 3.5\text{--}4 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) (Ref. 39) and that of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\sim 3\text{--}3.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) (Ref. 40) are

rather similar, making the residual thermal stress contribution negligible. In this way, the increase in hardness observed in the 23 and 200 °C substrate temperature range is attributed to an increase in the compressive internal stress of the film. Indeed, correlations between hardness increase and compressive internal stress increase, in some cases linear correlations, have been reported<sup>41–43</sup> for TiN, ZrN, and TiC<sub>x</sub>N<sub>1–x</sub> films deposited on different types of substrates, corroborating our assumption. The decrease in hardness observed for temperatures above 200 °C is attributed to the relaxation of the compressive internal stress, since the beginning of the crystallization of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film, observed for sample deposited at 500 °C, helps the relaxation of the internal stress, thus reducing the hardness. Although the internal stress of the films were not measured here, this behavior has been observed previously<sup>44</sup> in the deposition of SiC films on Si. Figure 5(b) shows the reduced elastic modulus (solid circles, left-hand side) obtained from the load-displacement curves and the elastic strain to failure  $H^3/E^2$  (open squares, right-hand side). The reduced elastic modulus behavior is similar to the hardness behavior, a slight increase in the 23–200 °C substrate temperature range and a decrease in the 200–500 °C range. This can be explained with the same argument presented above of increase in the internal stress, and further relaxation for higher substrate temperatures. Correlation between the compressive internal stress and the elastic modulus has also been reported.<sup>42</sup> Although the modulations in the internal stress help to explain the observed variations in hardness, other mechanisms cannot be disregarded, such as grain size changes and point defects in the films. Moreover, the complicated interplay between the different factors affecting films hardness still remains as a point of discussion, especially in superlattice structures. The  $H^3/E^2$ , commonly used to foresee the wear resistance of coatings, remains constant (0.25 GPa) for all substrate temperature used in this work. This happens since the increase/decrease in hardness is followed by the same increase/decrease in the reduced elastic modulus when the substrate temperature is varied.

#### IV. MECHANICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> FILMS AFTER <sup>18</sup>O<sub>2</sub> ANNEALING

The hardness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films deposited at different substrate temperatures, namely 100 °C (solid squares and dashed line), 200 °C (open circles and solid line), and 500 °C (solid triangles and dotted line), as a function of annealing temperature in <sup>18</sup>O<sub>2</sub> are shown in Fig. 6(a). In the three samples, a reduction in hardness is observed annealing at 250 °C, while for annealing at 500 °C, the sample deposited at 200 °C presents a progressive decrease in hardness, but samples deposited at 100 and 500 °C show some increase. This is once again attributed to changes in the internal stress of the films. Since the sample deposited at a substrate temperature of 200 °C presents the highest hardness after deposition, it should present the highest internal stress. Following this reasoning, the annealing at 250 and 500 °C induces a relaxation of this stress, reducing the hardness of the film. The picture changes for the sample deposited at

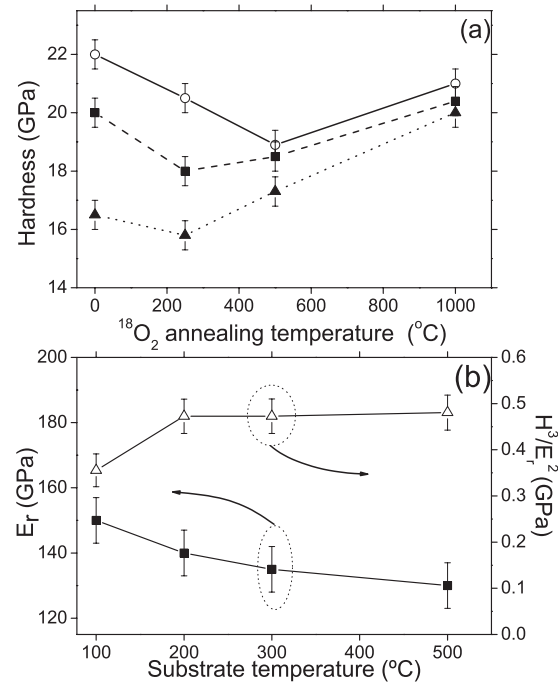


FIG. 6. Hardness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films deposited at 100 °C (solid squares), 200 °C (open circles), and 500 °C (solid triangles) as a function of <sup>18</sup>O<sub>2</sub> annealing temperature. (b) Left-hand side: reduced elastic modulus (solid squares) as a function of deposition temperature after <sup>18</sup>O<sub>2</sub> annealing at 1000 °C. Right-hand side:  $H^3/E^2$  (open triangles) as a function of deposition temperature after <sup>18</sup>O<sub>2</sub> annealing at 1000 °C. Lines are only to guide the eyes.

500 °C, since it has a lower hardness, it should also present a lower internal stress. In this way, the annealing at 250 °C may induce some relaxation of the remaining internal stress, but the effect is less pronounced than for the 200 °C sample. When the annealing is performed at 500 °C, an increase in hardness is observed, which should be related to a different process, rather than increase/decrease of the internal stress. The sample deposited at 100 °C presents a similar, although less pronounced, behavior as compared to the sample deposited at 500 °C. Finally, when the annealing is performed at 1000 °C, all investigated samples present an increase in hardness, approaching the same value (within the experimental error), namely 21 GPa. This effect will be discussed below in conjunction with the structural properties of the annealed films. Since the samples annealed at 1000 °C present an increase in hardness, which is a highly desirable effect for hard coatings in high temperature applications, we investigated other mechanical properties of the films deposited at different substrate temperatures after the 1000 °C annealing. Figure 6(b) shows the reduced elastic modulus (solid squares, left-hand side) obtained from the load-displacement curves and the elastic strain to failure  $H^3/E^2$  (open triangles, right-hand side) for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films after the 1000 °C annealing, as a function of substrate temperature during deposition. Here we used the reduced elastic modulus to estimate the elastic strain to failure ( $H^3/E^2$ ). A progressive reduction in the reduced elastic modulus after 1000 °C annealing is observed when the substrate temperature is increased, except for the sample deposited at 500 °C. This sample presents the same  $E_r$  before and after annealing, as shown in Figs. 5(b)



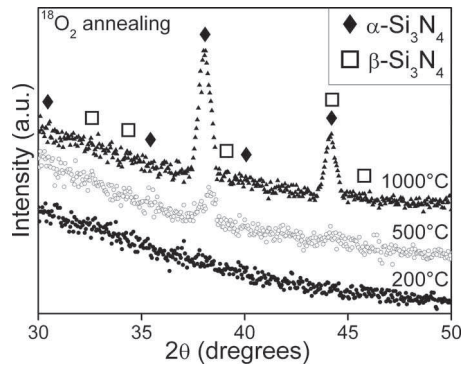


FIG. 7. Grazing angle x-ray diffraction of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited at 200 °C (solid circles) and after  $^{18}\text{O}_2$  annealing at 500 °C (open circles) and 1000 °C (solid triangles). The positions of the main diffraction peaks from  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (solid lozenge) and  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (open squares) are indicated.

and 6(b). This indicates that the properties of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films after deposition (before annealing) play some role on the mechanical properties after annealing. Composition differences cannot account for this, since all films are stoichiometric and free from contaminants. However, their structures present some differences, as presented in Fig. 2 where the sample deposited at 500 °C has some crystalline order, while for all (not shown) other temperatures investigated, the films are amorphous. In this way, the decrease in the reduced elastic modulus for samples deposited at 100, 200, and 300 °C after annealing at 1000 °C, may be related to some structural changes in the films and/or to changes in the internal stress. The elastic strain to failure  $H^3/E^2$  presented in the right-hand side of Fig. 6(b) also present some changes after the 1000 °C annealing. Here we observe a considerable increase in the  $H^3/E^2$  for all samples after annealing from 0.25 to 0.4–0.48 GPa, which is close to a factor of 2. This is another highly desirable effect for high temperatures applications.

Figure 7 shows the GAXRD of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films as-deposited at a substrate temperature of 200 °C (solid circles) and after  $^{18}\text{O}_2$  annealing at 500 °C (open circles) and 1000 °C (solid triangles). According to Fig. 2, the as-deposited sample is essentially amorphous. However, annealing at 500 °C induces partial crystallization in the form of  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . The crystallization becomes more pronounced when the annealing is performed at 1000 °C, although other diffraction peaks from the  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  phase were not observed, possibly due to preferential orientation.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  crystallization induced by annealing has been reported,<sup>11</sup> where the authors showed that the  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  phase is observed only at higher annealing temperatures and times, namely 1600 °C and 8 h, respectively. We attribute the increase in hardness and the decrease of the reduced elastic modulus after annealing at 1000 °C observed in Fig. 6(a) to this crystallization process, since the crystalline phase of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is harder than the amorphous phase. Indeed, the behavior observed in Fig. 6(a) is attributed to a competitive process between internal stress relaxation (decreasing hardness) and crystallization (increasing hardness). In the sample deposited at 200 °C and annealed at 250 and 500 °C, internal stress relaxation is favored, since the annealing temperature is not high enough to induce significant

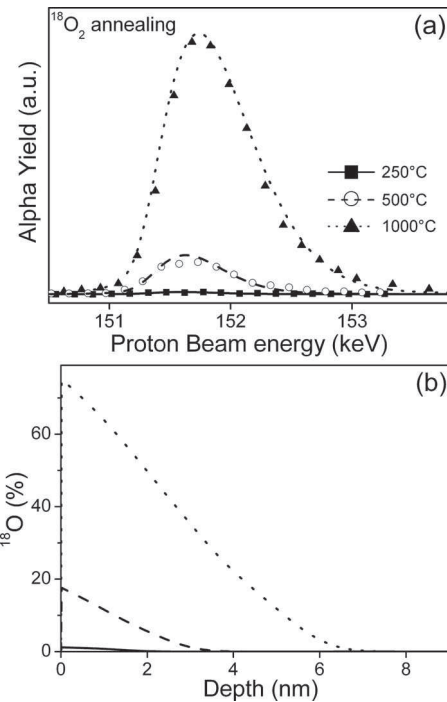


FIG. 8. Experimental excitation curves (symbols) of the  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  nuclear reaction around the resonance energy  $E_r=151$  keV and the corresponding simulations (lines) for samples annealed in  $^{18}\text{O}_2$  at 250 °C (solid squares and solid line), 500 °C (open circles and dashed line), and 1000 °C (solid triangles and dotted line). (b)  $^{18}\text{O}$  profiles obtained from the simulation of the excitation curves presented in (a). Line types are the same as in (a).  $^{18}\text{O}$  concentration is normalized to oxygen in stoichiometric  $\text{SiO}_2$ .

crystallization. When the annealing is performed at 1000 °C, the crystallization is favored and the hardness is increased. This competitive process also happens to a certain extent in samples deposited at 100 and 500 °C. Moreover, we cannot disregard that during the  $^{18}\text{O}_2$  annealing, oxidation of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  may take place, as well as the fact that silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) and silicon oxynitrides ( $\text{SiO}_y\text{N}_x$ ) present lower hardness figures<sup>14,36</sup> than stoichiometric  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , either in amorphous or crystalline forms. In this way, the formation of some oxide or oxynitride layer may contribute to a reduction in hardness, but this reduction can be compensated by the crystallization process. The next section will show results in oxygen and nitrogen atomic transport during annealing that shed some light into this issue.

## V. OXYGEN AND NITROGEN ATOMIC TRANSPORT IN $\text{Si}_3\text{N}_4$ DURING $^{18}\text{O}_2$ ANNEALING

Figure 8(a) shows the experimental excitation curves (symbols) for the  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  nuclear reaction around the resonance energy  $E_r=151$  keV and the corresponding simulations (lines) for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  deposited at 200 °C for 120 s and annealed in  $^{18}\text{O}_2$  at 250 °C (solid squares and solid line), 500 °C (open circles and dashed line), and 1000 °C (solid triangles and dotted line). From the simulations is possible to obtain the  $^{18}\text{O}$  profiles presented in Fig. 8(b), where the y-axis stand for  $^{18}\text{O}$  concentration normalized for oxygen in stoichiometric  $\text{SiO}_2$ . Sample annealed at 250 °C (solid line) presents small  $^{18}\text{O}$  incorporation, only 1.2% and 2 nm in depth. When the annealing temperature is increased to

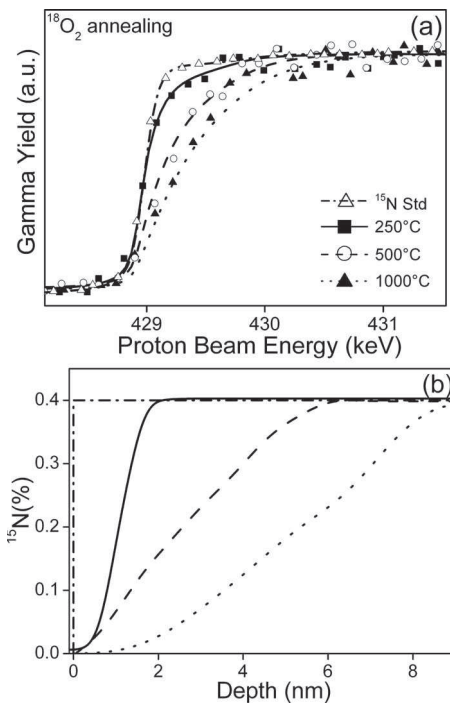


FIG. 9. Experimental excitation curves (symbols) of the  $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$  nuclear reaction around the resonance energy  $E_r=429$  keV and the corresponding simulations (lines) for the as-deposited sample (open triangles and dashed-dotted line) as well as for samples annealed in  $^{18}\text{O}_2$  at 250 °C (solid squares and solid line), 500 °C (open circles and dashed line), and 1000 °C (solid triangles and dotted line). (b)  $^{15}\text{N}$  profiles obtained from the simulation of the excitation curves presented in (a). Line types are the same as in (a).  $^{15}\text{N}$  concentration of 0.4% corresponds to stoichiometric  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

500 °C,  $^{18}\text{O}$  incorporation increases to 18% close to the film surface, but again in a narrow region of the film surface, only 3.5 nm. Annealing at 1000 °C leads to 75% incorporation near the surface, but located only 7 nm away from the film top surface. Moreover, the shape of the profiles at 500 and 1000 °C annealing resembles a diffusion limited process, close to an complementary error function (erfcf)-like profile. It must be pointed out that  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is commonly used as a diffusion barrier in the microelectronic industry. This results show the great oxidation resistance of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  submitted to thermal annealing, since even after annealing at 1000 °C for a 1 h, oxygen is incorporated only in 7 nm in depth. The oxygen atoms incorporated therein may react with the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  network forming silicon oxynitride or silicon oxide. Indeed, tribological properties (friction and wear rate) of monolithic  $\text{Si}_3\text{N}_4$  containing different crystalline phases were reported<sup>45</sup> showing that the friction coefficient and wear rate were reduced when surface layers, such as  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{SiO}_x\text{N}_y$ , were formed during tribological tests at 1000 °C. However, when the tests were performed at 400 °C, no reduction in the wear rate and friction coefficient was observed, since at this temperature no significant layer of silicon oxynitride or silicon oxide is formed, as shown in this work.

Figure 9(a) shows the experimental excitation curves (symbols) for the  $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$  nuclear reaction around the resonance energy  $E_r=429$  keV and the corresponding simulations (lines) for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  deposited at 200 °C for 120 s (open triangles and dashed-dotted line) and annealed in  $^{18}\text{O}_2$  at 250 °C (solid squares and solid line), 500 °C (open circles

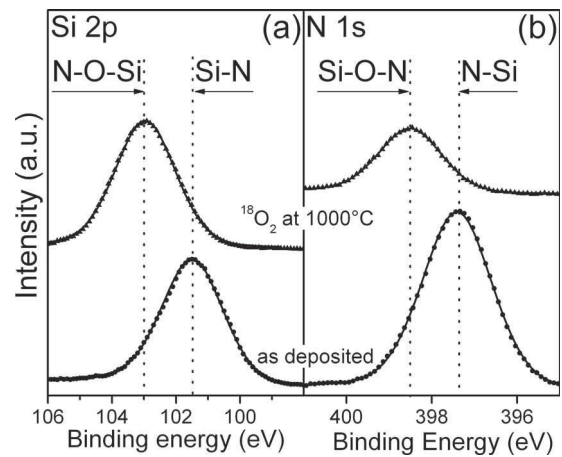


FIG. 10. (a) Si 2p and (b) N 1s x-ray photoelectron spectra (a.u. = arbitrary units) at take-off angle of 45° for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited at 200 °C (solid circles and solid line) and after  $^{18}\text{O}_2$  annealing at 1000 °C (solid triangles and solid line). Energy positions for Si-N and Si-O-N environments are indicated. Lines stand for fittings.

and dashed line) and 1000 °C (solid triangles and dotted line). From the simulation it is possible to obtain the  $^{15}\text{N}$  profiles presented in Fig. 9(b). The 0.4%  $^{15}\text{N}$  concentration in y-axis of Fig. 9(b) stands for N concentration in stoichiometric silicon nitride, since this is the isotopic natural abundance of  $^{15}\text{N}$ . Nitrogen profile of the as-deposited sample (open triangles and dashed-dotted line) is a horizontal straight line at 0.4% in N concentration, indicating the deposition of a homogeneous and stoichiometric silicon nitride. After annealing at 250 °C (solid square and solid line), we observe a small variation in N distribution, only 1 nm in depth from the film surface. However, when the sample is annealed at 500 °C, nitrogen is partially removed from the film in a 5 nm thick region, whereas annealing at 1000 °C removes nitrogen from an 8 nm thick region. Comparing the regions where nitrogen was removed from the films during annealing to where  $^{18}\text{O}$  was incorporated [Fig. 8(b)], it is possible to conclude that both processes occur more or less in the same regions of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films. This indicates that during the  $^{18}\text{O}$  annealing, oxygen is incorporated in the same region where nitrogen is removed, in a solid-gas reaction, thus probably forming silicon oxynitride (between 1 and 8 nm thick) of variable composition near the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  surface. This great oxidation resistance and some possible solid-gas reactions between  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{O}_2$  has been reported<sup>46</sup> in  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ceramics annealed in air for different annealing times at 1000 and 1200 °C. Nevertheless, the gradual interface between the silicon oxynitride layer formed during annealing and the silicon nitride film should lead to a good adhesion between them. This should improve the solid lubricant effect of the silicon oxynitride layer in tribological applications at high temperatures, as reported for bulk  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .<sup>45</sup>

To confirm the hypothesis of silicon oxynitride formation during annealing, XPS measurements were performed to evaluate the N and Si chemical ambient in the annealed and as-deposited films. Figure 10(a) shows the photoelectron region for Si 2p for a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  deposited at 200 °C for 120 s (solid circles, about 192 nm thick) and after  $^{18}\text{O}_2$  annealing

at 1000 °C (solid triangles). In the as-deposited sample we identify one single component attributed to Si bonded to N in the form of stoichiometric silicon nitride,<sup>47,48</sup> confirming our RBS results. After <sup>18</sup>O<sub>2</sub> annealing at 1000 °C, a shift of this single component to higher binding energies is observed. This is a clear evidence of reaction between oxygen from the gas phase and the silicon nitride film, forming SiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, which confirms our assumption. Figure 10(b) shows the photoelectron region for N 1s for the same sample, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as-deposited (solid circles) and after <sup>18</sup>O<sub>2</sub> annealing at 1000 °C (solid triangles). The as-deposited sample also presents a single N chemical state attributed to N bonded to Si in stoichiometric silicon nitride. When the sample is submitted to <sup>18</sup>O<sub>2</sub> annealing at 1000 °C two conclusion can be made, (i) reduction of the N content near the film surface, since the photoelectron intensity of the annealed sample is lower than the as-deposited sample and (ii) shift of the single component to a higher binding energy, indicating the formation of silicon oxynitride.

## VI. CONCLUSION

In summary, we investigated the physicochemical, structural, and mechanical properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films before and after <sup>18</sup>O<sub>2</sub> annealing. Films were stoichiometric for a substrate temperature range of 100–500 °C and essentially amorphous, except for the sample deposited at 500 °C, where some diffraction peaks from the α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase are observed. Hardness and reduced elastic modulus variations with substrate temperature were also observed, which are attributed to changes in the internal stress of the films. A maximum hardness of 22 GPa was observed for the sample deposited at a substrate temperature of 200 °C, which leads to an elastic strain to failure of 0.25 GPa. After <sup>18</sup>O<sub>2</sub> annealing at 1000 °C, the hardness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films deposited at different substrate temperature where seen to increase, converging to 21 GPa, which is a very interesting effect for high temperature applications, since most of the coatings suffer significant hardness reduction at this temperature. Moreover, oxygen is observed to incorporate only in 7.5 nm from the film surface, even after annealing for 1 h, indicating a high oxidation resistance of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coating. The hardness modulation after annealing was explained based on two competitive processes, the crystallization of the films, which led to an increase in hardness and to oxidation of the film and relaxation of the internal stress, leading to a decrease in hardness. These competitive processes keep the hardness figures close to 21 GPa for all investigated films after 1000 °C annealing, since at this temperature the crystallization of the film is favored. Finally, the H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> figures almost doubles after the high temperature annealing which is one more desirable affect for high temperatures applications. The present results may also help to understand the superhardness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN multilayers, since it is important to know the properties of each individual layer in order to completely explain the still open issue of multilayer superhardness. Nevertheless, the promising mechanical properties of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a coating for high temperature applications were demonstrated. Tribological characterization (nanowear and friction

coefficient) of the films, before and after annealing, is in progress in our laboratory in order to demonstrate the full potentiality of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a hard coating for high temperature applications.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge MCT/CNPq and CAPES for financial support.

- <sup>1</sup>Y. C. Chim, X. Z. Ding, X. T. Zeng, and S. Zhang, *Thin Solid Films* **517**, 4845 (2009).
- <sup>2</sup>S. Veprek and M. J. G. Veprek-Heijman, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 5063 (2008).
- <sup>3</sup>P. E. Hovsepian and W.-D. Münz, *Nanostructured Coatings* (Springer, New York, 2006).
- <sup>4</sup>V. Derflinger, H. Brändle, and H. Zimmermann, *Surf. Coat. Technol.* **113**, 286 (1999).
- <sup>5</sup>H. Hoche, D. Allebrandt, M. Bruns, R. Riedel, and C. Fasel, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 5567 (2008).
- <sup>6</sup>C. A. Powell and B. D. Morreale, *MRS Bull.* **33**, 309 (2008).
- <sup>7</sup>M. B. da Silva and J. Wallbank, *J. Mater. Process. Technol.* **88**, 195 (1999).
- <sup>8</sup>L. Yu, S. Dong, J. Xu, and I. Kojima, *Thin Solid Films* **516**, 1864 (2008).
- <sup>9</sup>T. Polcar, R. Martinez, T. Vítvi, L. Kopecký, R. Rodriguez, and A. Cavaleiro, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 3254 (2009).
- <sup>10</sup>A. Ziegler, J. C. Idrobo, M. K. Cinibulk, C. Kisielowski, N. D. Browning, and R. O. Ritchie, *Science* **306**, 1768 (2004).
- <sup>11</sup>H. Schmidt, W. Gruber, G. Borchardt, M. Bruns, M. Rudolphi, and H. Baumann, *Thin Solid Films* **450**, 346 (2004).
- <sup>12</sup>Y. Toivola, J. Thurn, and R. F. Cook, *J. Appl. Phys.* **94**, 6915 (2003).
- <sup>13</sup>H. Chen, J. Liu, and W. Huang, *Mater. Sci. Eng., A* **415**, 291 (2006).
- <sup>14</sup>Y. Liu, I.-K. Lin, and X. Zhang, *Mater. Sci. Eng., A* **489**, 294 (2008).
- <sup>15</sup>P. Kroll, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 1127 (2005).
- <sup>16</sup>V. Vila, D. Caceres, and C. Prieto, *J. Appl. Phys.* **94**, 7868 (2003).
- <sup>17</sup>F. H. P. M. Habraken and A. E. T. Kuiper, *Mater. Sci. Eng. R.* **12**, 123 (1994).
- <sup>18</sup>C. Savall, J. C. Bruyère, and J. P. Storquet, *Thin Solid Films* **260**, 174 (1995).
- <sup>19</sup>A. Leyland and A. Matthews, *Wear* **246**, 1 (2000).
- <sup>20</sup>F. Lv, S. P. Wen, R. L. Zong, F. Zeng, Y. Gao, and F. Pan, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 3239 (2008).
- <sup>21</sup>J. Suna, J. Musil, V. Ondok, and J. G. Han, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 6293 (2006).
- <sup>22</sup>Y. Pauleau and F. Thiery, *Surf. Coat. Technol.* **180–181**, 313 (2004).
- <sup>23</sup>J. Soldán and J. Musil, *Vacuum* **81**, 531 (2006).
- <sup>24</sup>S. Yang, Y. Chang, D. Lin, D. Wang, and W. Wu, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 2176 (2008).
- <sup>25</sup>L. C. Feldman, J. W. Mayer, and S. T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling* (Academic, New York, 1982).
- <sup>26</sup>L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- <sup>27</sup>I. J. R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.* **36**, 1 (1999).
- <sup>28</sup>R. P. Pezzi, P. L. Grande, and M. Copel, *Surf. Sci.* **601**, 5559 (2007).
- <sup>29</sup>S. Hao, B. Delley, S. Veprek, and C. Stampfl, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 086102 (2006).
- <sup>30</sup>C. W. M. e Silva, E. Alves, A. R. Ramos, C. S. Sandu, and A. Cavaleiro, *Vacuum* **83**, 1213 (2009).
- <sup>31</sup>W. J. Gunning, R. L. Hall, F. J. Woodberry, W. H. Southwell, and N. S. Gluck, *Appl. Opt.* **28**, 2945 (1989).
- <sup>32</sup>P. Walsh, A. Omeltchenko, R. K. Kalia, A. Nakano, P. Vashista, and S. Saini, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 118 (2003).
- <sup>33</sup>P. Wei, L. Chen, A. Okubo, and T. Hirai, *Mater. Lett.* **49**, 239 (2001).
- <sup>34</sup>H. Huang, K. J. Winchester, A. Suvorova, B. R. Lawn, Y. Liu, X. Z. Du, J. M. Dell, and L. Faraone, *Mater. Sci. Eng., A* **435–436**, 453 (2006).
- <sup>35</sup>V. Verlaan, R. Bakker, C. H. M. van der Werf, Z. S. Houweling, Y. Mai, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 9285 (2007).
- <sup>36</sup>J. A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 2464 (1991).
- <sup>37</sup>Y. G. Shen, *Mater. Sci. Eng., A* **359**, 158 (2003).
- <sup>38</sup>G. L. Huffman, D. E. Fahnline, R. Messier, and L. J. Pilione, *J. Vac. Sci. Technol. A* **7**, 2252 (1989).
- <sup>39</sup>Y. Okada and Y. Jukumaru, *J. Appl. Phys.* **56**, 314 (1984).
- <sup>40</sup>R. M. Williams, *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 108 (1980).

- <sup>41</sup>P. J. Martin, A. Bendavid, and T. J. Kinder, *Surf. Coat. Technol.* **81**, 36 (1996).
- <sup>42</sup>L. Karlsson, L. Hultman, and J.-E. Sundgren, *Thin Solid Films* **371**, 167 (2000).
- <sup>43</sup>H.-M. Tung, J.-H. Huang, D.-G. Tsai, C.-F. Ai, and G.-P. Yu, *Mater. Sci. Eng., A* **500**, 104 (2009).
- <sup>44</sup>M. Lattemann, S. Ulrich, H. Holleck, M. Stüber, and H. Lesite, *Diamond Relat. Mater.* **11**, 1248 (2002).
- <sup>45</sup>A. Skopp, M. Woydt, and K.-H. Habig, *Wear* **181/183**, 571 (1995).
- <sup>46</sup>S. P. Taguchi and S. Ribeiro, *J. Mater. Process. Technol.* **147**, 336 (2004).
- <sup>47</sup>J. Finster, E.-D. Klimkenberg, J. Heeg, and W. Braun, *Vacuum* **41**, 1586 (1990).
- <sup>48</sup>D. S. Blair, J. W. Rogers, Jr., and C. H. F. Peden, *J. Appl. Phys.* **67**, 2066 (1990).

# **ANEXO 5**



## Nanoscale friction of partially oxidized silicon nitride thin films

J. Filla<sup>a</sup>, C. Aguzzoli<sup>a,b</sup>, V. Sonda<sup>a</sup>, M.C.M. Farias<sup>a</sup>, G.V. Soares<sup>b</sup>, I.J.R. Baumvol<sup>a,b</sup>, C.A. Figueroa<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 95070-560, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 91509-970, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 February 2011

Accepted in revised form 25 March 2011

Available online 31 March 2011

#### Keywords:

Silicon nitride

Silicon oxide

Nanoscale friction

Ionic potential

### ABSTRACT

The nanoscale friction of partially oxidized silicon nitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering was investigated. Post deposition thermal annealing in O<sub>2</sub>, trying to simulate the oxidation by atmospheric oxygen in working conditions, formed a partially oxidized layer at the surface with maximum thickness around 10 nm. Unidirectional sliding tests showed a decrease of the low-load friction coefficients of the sliding pair for the samples annealed in oxygen as compared to the non-annealed ones. The results are discussed on the lights of our extension of the crystal chemistry model, which establishes a relationship between ionic potential and friction coefficient.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

There is currently a trend to avoid the use of liquid lubricants in cutting and machining of metallic and ceramic parts, due to environmental issues and production costs [1]. However, friction in dry conditions increases the temperature of both contacting surfaces up to more than 1100 °C, leading to oxidation and to changes in the mechanical properties of the original material, as well as to modifications in the tribological behavior of the system [2,3]. In order to control these phenomena, the tribology of the system must be understood in detail. Recently, several physicochemical concepts and models have been used to explain the relationships between the nature or products of tribochemical reactions and friction [4–8]. For example, deuterium chemisorbed on diamond or silicon surfaces leads to nanoscale friction coefficients lower than hydrogen chemisorbed on the same surfaces [5]. This was attributed to the lower natural frequency of the carbon (silicon)–deuterium bond as compared to the carbon (silicon)–hydrogen bond, which implies a reduction in the rate at which the kinetic energy of the tip is dissipated. Other advances were reached based on a model, to be discussed below, that connects the ionic potential ( $\varphi$ ) and the average friction coefficient of various oxides [7,8].

Silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) is a ceramic material with a relatively high hardness, thermodynamic stability, and oxidation resistance at high temperatures [9,10]. Most of the cutting-edge coating materials used in dry machining operations which have been developed by plasma deposition technologies, contain Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> as a main component in several nanocomposite systems [11,12]. Although the hardness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> can achieve a new maximum (~22 GPa) at 1000 °C due to a well established

phase transition (amorphous to alpha) [13], the role of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in maintaining the hardness and wear resistance of composites at high temperatures is still not fully understood.

The aim of the present study is to investigate both the nanoscale friction and mechanical properties of partially oxidized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films, in an attempt to contribute to clarifying the low friction and hardness stability at high temperatures of this material.

### 2. Materials and experimental procedure

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> films were deposited on Si(001) substrates by radio frequency (RF) reactive magnetron sputtering. Prior to deposition, substrates were cleaned in ultrasonic acetone bath, followed by a second cleaning step in 10% hydrofluoric acid solution and immediately loaded in the sputtering vacuum chamber, which was pumped down to a base pressure of  $5 \times 10^{-5}$  Pa. A 2 inch diameter, high purity (>99.99%) silicon target was used, located 60 mm away from the substrate, and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> film depositions were performed using a mixture of argon and nitrogen gasses, with a constant partial pressure of  $3 \times 10^{-1}$  Pa in both cases. Such partial pressures guarantee a Si:N stoichiometry of 3:4, for sample temperatures during deposition (hereafter called DT) higher than 100 °C, as determined by Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). An input RF power density of  $7.4 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$  was employed with a reflected power density lower than  $0.05 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . DT was varied from room temperature (23 °C) to 500 °C. The deposition time was fixed in 300 s in order to achieve a final thickness of 500 nm in all samples. No delamination of the films was observed.

In order to simulate high temperature oxidation of the as-deposited Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings in machining or cutting conditions, samples were loaded in a static pressure, resistively heated quartz furnace, which was pumped down to  $2 \times 10^{-5}$  Pa, before being pressurized with oxygen enriched to 97% in the isotope of mass 18. Oxidation

\* Corresponding author.

E-mail address: [cafiguer@ucs.br](mailto:cafiguer@ucs.br) (C.A. Figueroa).

annealing (hereafter called OA) was performed here in  $10^4$  Pa of  $^{18}\text{O}_2$  for 4 h at two different temperatures, namely 500 °C or 1000 °C. The use of the  $^{18}\text{O}$  rare isotope allows us to distinguish it from the oxygen previously incorporated in the films due to contamination during deposition or to atmospheric air exposure.

The elementary compositions of the films were quantitatively determined by RBS with a sensitivity of  $10^{14}$  atoms  $\times$  cm $^{-2}$  (about 1/10 of a monolayer) and 10% accuracy [14]. The hardness and friction measurements were accessed by nanoindentation and nanoscale sliding wear tests, respectively, using a NanoTest-600 equipment manufactured by Micro Materials Ltd, equipped with a three-sided pyramidal diamond tip (Berkovich indenter). The unloading portion of load-depth curves was analyzed, allowing estimating values for film hardness [15]. Nanoindentation tests were performed at a load rate of 0.1 mN  $\cdot$  s $^{-1}$  and a maximum indentation depth of 50 nm. The substrate effect on hardness measurements appears when the indentation depth reaches between 10% and 20% of the total thickness. In order to avoid the substrate effect, we chose the lower limit (10%) to perform our measurements. Normal loads of 5, 10, and 20 mN were applied to the Berkovich indenter (used as the counterface) and the samples were then displaced once at a rate of 1  $\mu\text{m} \cdot$  s $^{-1}$  to a total distance of 300  $\mu\text{m}$ . The tangential force was measured by a load cell and its average steady-state value was related to the friction force of the layer formed at the surface of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films before and after OA. The  $^{18}\text{O}$  profiles were determined by narrow nuclear resonant reaction profiling [16] (NRP) using the narrow resonances ( $\Gamma = 100$  eV) in the cross section curves of the  $^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$  nuclear reactions at 151 keV. Simulations of the nuclear reaction excitation curves were carried out using the FLATUS code [17]. The wear tracks were analyzed using a Shimadzu S5X-550 scanning electron microscope (SEM) in secondary electron mode. The characterization of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films, before and after annealing in oxygen was performed by the authors and published elsewhere [13].

**3. Results and discussion**

Fig. 1 shows the oxygen content (%) as a function of depth in the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films deposited at different DT and submitted to OA at 500 °C or 1000 °C, as obtained from the NRP measurements. Here, 100% corresponds to the concentration of  $^{18}\text{O}$  in a film made of  $\text{Si}^{18}\text{O}_2$ , used as a standard. One can see that very thin partially oxidized layers, only a few nanometers thick were obtained. The oxygen profiles in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  are erfc-like, indicating a diffusion-limited process. In addition, for 4 h of OA the thickness of the oxidized layers was similar to those obtained in a previous work [13] for OA during 1 h.

Fig. 2 shows the hardness versus DT of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films before and after OA, indicating that the hardness increased slightly with DT,

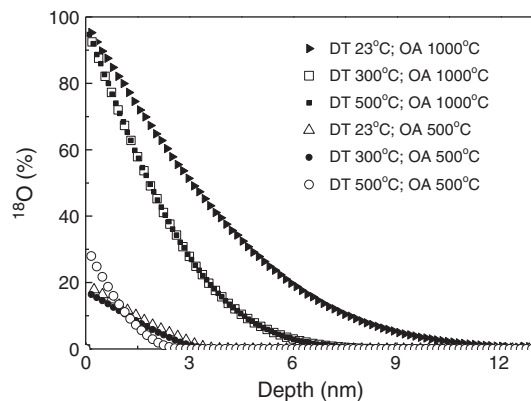


Fig. 1. Oxygen content (%), obtained from the narrow resonant nuclear profiling, as a function of depth in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films deposited at different substrate temperatures and annealed in oxygen at 500 °C or 1000 °C.

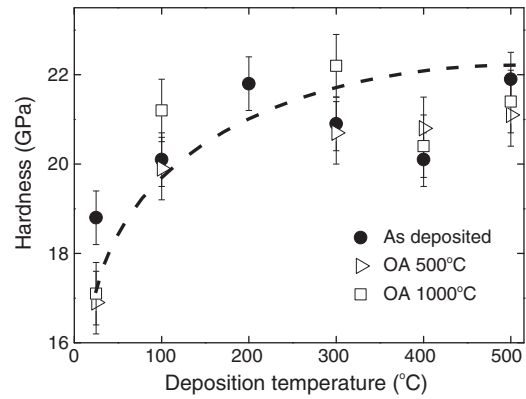


Fig. 2. Hardness profiles versus substrate temperature during deposition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films before and after oxygen annealing.

reaching maxima of 20–22 GPa. The hardness, on the other hand, did not change significantly after OA. Such mechanical stability in a wide range of temperatures allows the use of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films in cutting and machining applications where high temperatures are developed.

Fig. 3 shows the friction coefficients as a function of the sliding distance at different normal loads for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films, DT = 500 °C, before and after OA at 500 °C or 1000 °C, respectively. The average steady-state friction coefficient values (AFC) are also shown for each

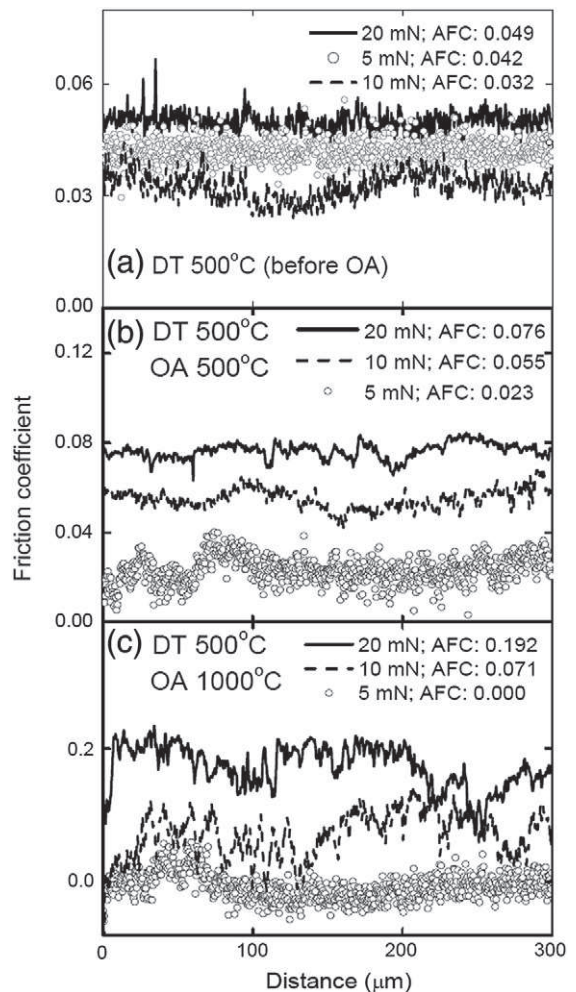


Fig. 3. a–c. Friction coefficient versus sliding distance at different normal loads for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films deposited at 500 °C, before and after annealing in oxygen at 500 °C or 1000 °C, respectively. The average friction coefficients for each curve are also shown.

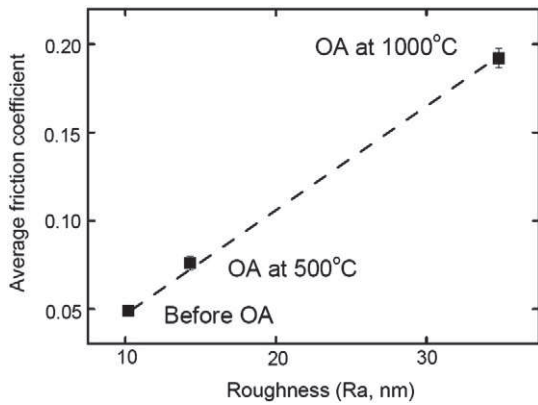


Fig. 4. Average friction coefficients versus surface roughness for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films deposited at  $500^\circ\text{C}$ , before and after annealing in oxygen at  $500^\circ\text{C}$  or  $1000^\circ\text{C}$ .

condition. The as-deposited samples displayed friction coefficients with low dispersion among curves, such that the average steady-state friction coefficient values did not change more than 0.01 for different normal loads (see Fig. 3a). The friction coefficients determined in the present work for the films before OA ( $0.04 \pm 0.01$ ) can be considered load independent. For the samples after OA, the friction coefficients vary substantially with load. Repeated measurements in the same sliding conditions confirmed the above reported results. Furthermore, a similar behavior was observed here in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films deposited at lower substrate temperatures before and after OA. The friction coefficient depends on several parameters in the macro, micro, and nano-scales as, for instance, surface roughness. The surface roughness of the samples was measured simultaneously with the friction coefficient measurements. Fig. 4 shows that surface roughness increases with the increase of the OA temperature. Consequently, the increase in friction coefficient after OA can be attributed to the increase of surface roughness. Furthermore, the number of asperity contacts and interlocking asperities of rubbing surfaces also increases with the increase of the normal load to 10 mN and 20 mN, which is another cause for the increase of the friction coefficient. Finally, higher normal loads can lead to plastic deformation of the soft substrate material, the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  film and the oxide layer. This contact mechanism may result in a higher friction coefficient.

Fig. 5 shows two relevant facts that may contribute to explain such experimental results. Considering  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films deposited at  $\text{DT} = 500^\circ\text{C}$  and OA at  $1000^\circ\text{C}$ , followed by runs with normal loads

of 5, 10, and 20 mN, one notices that the indenter tip penetrated the films up to depths of 110, 190, and 260 nm, respectively. In those sliding conditions, the films did not suffer spalling and, consequently, the measured friction coefficients correspond to those of well adhered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films on silicon (100) obtained at different DT before OA (Fig. 3a) and to those partially oxidized layers (Fig. 1) formed after OA (Fig. 3b and c). Fig. 5a shows a drawing of the Berkovich indenter toward the inside of the film at a peak load of 20 mN. Trigonometric calculations give a maximum length of the projected contact side of 900 nm at 260 nm indentation depths, in agreement with the SEM image where the width of the wear track is roughly 1000 nm wide (Fig. 5b). Considering the area function of an ideal Berkovich tip, the proportion of oxynitride in contact to the indenter is 17.4%, 10.3%, and 7.5% for normal loads of 5 mN, 10 mN, and 20 mN, respectively. Thus, a lower penetration depth yields a higher oxide proportion in contact with the indenter.

The results shown above can be discussed on the lights of crystal chemistry models. There is an established relationship between ionic potentials ( $\varphi = Z/r$ ) and average friction coefficient of various oxides [7,8]. Here,  $Z$  stands for the cationic charges and  $r$  for the cation radii. Oxides with higher ionic potentials (cations with higher charge and/or smaller radius) show screened cations by surrounding anions and hence their friction coefficients are lower. From a strictly electrostatic point of view, compounds that have higher  $Z/r$ , i. e. a higher cation screening, show a higher near surface electronic density allowing better electrostatic repulsion of the tribologic counterpart. These compounds are considered as lubricious oxides in the tribology literature. Here, we extend the crystal chemistry approach by applying the model to oxide and nitride systems and also by adopting the charge density, located at cationic centers, instead of the so far used valence number for  $Z$ . According to data in the literature [18–20],  $Z/r$  is 2.03 for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and 3.59 for  $\text{SiO}_2$  and therefore the low-load friction coefficient of partially oxidized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films should be lower than that of non-oxidized ones, in good agreement with the present experimental results. The ionic potentials calculated here are lower than previous ones [7], owing to the absolute values of the used density charges being lower than the valence numbers. Besides chemical interactions, surface roughness can also be responsible for the friction behavior (see Fig. 4). However, the influence of increasing surface roughness with oxidation annealing in friction coefficient is negligible at the lowest normal load (5 mN), due to the reduced contact area as the result of the small number of asperity contacts. After OA, the formation of the oxynitride layer  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  with low shear strength on the top of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin film may result in a low friction

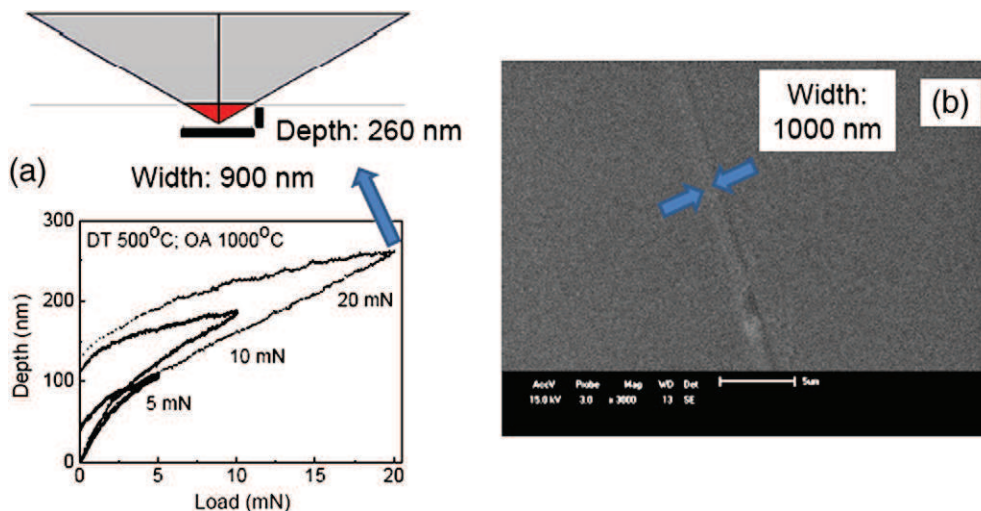


Fig. 5. a and b. Scheme of the indenter tip penetrating the oxygen annealed  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin film and indentation curves at normal loads of 5, 10, and 20 mN (a). SEM image of a wear track on a well adhered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin film deposited at  $500^\circ\text{C}$  and annealed in oxygen at  $1000^\circ\text{C}$  (b).



coefficient. Thus, the friction behavior at 5 mN for both the untreated and OA treated samples can be explained by the crystal chemical model.

#### 4. Conclusions

In summary,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin films were deposited on Si at different substrate temperatures. Nanoindentation and low-load sliding experiments were performed in order to study the hardness and friction behavior before and after oxygen annealing in  $\text{O}_2$ , trying to simulate high temperature oxidation by atmospheric oxygen in working conditions.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  has a high oxidation resistance, such that a very thin oxide layer, approximately 10 nm thick, is obtained at 1000 °C and 4 h of OA. The presence of such partially oxidized layer decreases the friction coefficient at low loads even when a higher surface roughness is observed. The crystal chemistry approach was expanded here to calculate the ionic potentials ( $Z/r$  ratio) in oxides and nitrides ( $\text{SiO}_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), adopting the charge density, located at cationic centers, instead of the so far used valence number for  $Z$ . The higher ionic potential of  $\text{SiO}_2$  as compared to that of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  indicated that, according to the present approach, the friction coefficient of partially oxidized  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films should decrease after oxidation, in agreement with the experimental results shown above. In dry cutting or machining conditions,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  films retain their hardness. Furthermore, at the high surface temperatures developed during dry machining, the atmospheric oxygen renews the oxidation of the surface of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  coating, decreasing the friction coefficient of the tribosystem and, finally, preventing further mechanical damage. Finally, we recall here the very low values for the friction coefficient at a normal load of 5 mN, which were obtained after thermal annealing in  $\text{O}_2$ .

#### Acknowledgments

This work was partially sponsored by CNPq; projects # 573628/2008-4 (National Institute of Surface Engineering) and # 550316/2007-8 (Young Researcher). IJRB and CAF are CNPq fellows.

#### References

- [1] J. Gerth, M. Larsson, U. Wiklund, F. Riddar, S. Hogmark, *Wear* 266 (2009) 444.
- [2] G.S. Fox-Rabinovich, K. Yamamoto, B.D. Beake, A.I. Kovalev, M.H. Aguirre, S.C. Veldhuis, G.K. Dosbaeva, D.L. Wainstein, A. Biksa, A. Rashkovskiy, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3425.
- [3] Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4845.
- [4] S.H. Li, V. Palekar, *Tribology* 3 (2009) 132.
- [5] R.J. Cannara, M.J. Brukman, K. Cimatu, A.V. Sumant, S. Baldelli, R.W. Carpick, *Science* 318 (2007) 780.
- [6] B. Bhushan, J.N. Israelachvili, U. Landman, *Nature* 374 (1995) 607.
- [7] A. Erdemir, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1792.
- [8] A. Erdemir, S. Li, Y. Jin, *Int. J. Mol. Sci* 6 (2005) 203.
- [9] A. Ziegler, J.C. Idrobo, M.K. Cinibulk, C. Kisielowski, N.D. Browning, R.O. Ritchie, *Science* 306 (2004) 768.
- [10] Y. Toivola, J. Thurn, R.F. Cook, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6915.
- [11] S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, R. Zhang, *J. Phys. Chem. Sol.* 68 (2007) 1161.
- [12] Q.F. Fang, Q. Liu, S.Z. Li, Z.S. Li, P. Karvankova, M. Jilek, S. Veprek, *Mater. Sci. Eng. A* 442 (2006) 328.
- [13] C. Aguzzoli, C. Marin, C.A. Figueroa, G.V. Soares, I.J.R. Baumvol, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 073521.
- [14] L.C. Feldman, J.W. Mayer, S.T. Picraux, *Materials Analysis by Ion Channeling*, Academic Press, New York, 1982.
- [15] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564.
- [16] I.J.R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.* 36 (1999) 1.
- [17] R.P. Pezzi, P.L. Grande, M. Copel, *Surf. Sci.* 601 (2007) 5559.
- [18] Z. Liu, S. Sugata, K. Yuge, M. Nagasono, K. Tanaka, J. Kawai, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 035106.
- [19] G.L. Zhao, M.E. Bachlechner, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 1887.
- [20] R.E. Smallman, R.J. Bishop, *Modern Physical Metallurgy & Materials Engineering*, 6th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.

# **ANEXO 6**

# Atomic transport and chemical reaction in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided steel

C. Aguzzoli · E.K. Tentardini · C.A. Figueroa ·  
C. Kwietniewski · L. Miotti · I.J.R. Baumvol

Received: 7 March 2008 / Accepted: 28 May 2008 / Published online: 4 July 2008  
© Springer-Verlag 2008

**Abstract** Transport of N, O, and Ti during dc magnetron sputtering deposition of nanoscopic TiN/Ti and TiN structures on plasma nitrided M2 tool steel, as well as transport of metallic species composing the plasma nitrided steel substrates were investigated. N and O depth distributions were determined with subnanometric resolution using narrow resonant nuclear reaction profiling, whereas Ti was profiled, also with subnanometric depth resolution, by medium energy ion scattering. The surface elementary compositions of the TiN/Ti/nitrided steel and TiN/nitrided steel structures were determined by low energy ion scattering. The chemical compounds formed during deposition were accessed by X-ray photoelectron spectroscopy, indicating the presence of TiN, TiO<sub>2</sub>, Ti oxynitrides, as well as other metallic nitrides and oxynitrides, but no metallic Ti was observed. Owing to the observed intensive atom mobility, the compositions of the deposited films on plasma nitrided steel structures varied continuously on a nanoscopic scale, from the core of the steel substrate to the bulk of the stoichiometric TiN films. The Ti interlayer assists interdiffusion of all species, in contrast to the TiN film layer, which is known to be a diffusion barrier. The improved adhesion of TiN hard

coatings to plasma nitrided steel under working conditions is discussed in terms of the gradual compositional change around the interfaces and the atomic mobility during their formation.

**PACS** 68-35.Fx · 68.35-p · 65.55-a

## 1 Introduction

Steels to manufacture cutting tools, dies, and moulds represent a significant part of fabrication processing cost in metal die-casting, stamping, forging, and forming, as well as in glass or plastic molding. Therefore, surface engineering by either nitriding or nitrocarburizing of the tool steel and deposition of protective coatings are preferred alternatives to a complete replacement of the tool, die, or mould [1, 2]. The engineered surfaces must satisfy a range of specific mechanical characteristics, such as high hardness, wear and corrosion resistance and many others [3]. Further requirements are established by the characteristics of the process, such as non-wettability (chemical inertness) with the processed material, stresses accommodation during processing, and adherence and compatibility with the steel matrix in working conditions [2, 4]. In particular, adhesion to steel substrates constitutes a critical requirement for the practical use of thin film protective coating technology [5, 6].

The synergism between plasma nitriding of steel and deposition of hard coatings like Ti, Cr, V, (Ti,Al), (Cr,Al) nitrides or carbides, so-called duplex processing, has been widely used in the last ten years to extend the service life of components and tools [7–11]. Indeed, bright plasma nitriding (no compound layer) of steel produces a hard diffusion zone which provides a more gradual transition in hardness and residual stresses between the hard coating and the substrate. Besides increasing load support, plasma nitriding pro-

---

C. Aguzzoli · E.K. Tentardini · C.A. Figueroa  
Universidade de Caxias do Sul, CCET, Av. Francisco G. Vargas  
1130, 95070-560 Caxias do Sul RS, Brazil

C. Kwietniewski  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais—PPGEM, Universidade Federal  
do Rio Grande do Sul, 91501-970 Porto Alegre RS, Brazil

L. Miotti · I.J.R. Baumvol (✉)  
Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul,  
91501-970, Porto Alegre RS, Brazil  
e-mail: israel@if.ufrgs.br

duces a more chemically suitable substrate for coating deposition [12], having a markedly positive influence on coating adhesion. Furthermore, an “adhesion layer”, a thin film of Ti or Cr, is commonly deposited on the nitrided steel surface to enhance the adhesion of the coating to the substrate [13].

Although well known and commonly used in industry, there are very few atomic scale investigations of the underlying physico–chemical reasons for the adhesion improvement provided by the above mentioned duplex process or intermediate metallic layer, as well as on the joint effects of these two major surface engineering “architecture” improvements.

Aiming at a better understanding of the determinant factors of hard coating adhesion to nitrided steel, we report here on atomic transport and chemical reaction investigations in nanoscopic TiN film structures deposited in usual industrial conditions, with or without an intermediate Ti layer, on bright plasma nitrided high-speed AISI M2 steel. Since the near-interface structure, composition, and interactions constitute the intrinsic origin of adhesion, the present investigation can help to establish correlations between the determining factors, leading to optimization of materials and processing routes for steel surface engineering.

## 2 Experimental

The samples of the present work were either TiN–Ti bilayered films with a total thickness of 10 nm (nominally 5 nm TiN and 5 nm Ti) or TiN films with the same total thickness, deposited on bright plasma nitrided AISI M2 steel. DC bright plasma nitridation was carried out in 300 Pa of a 95/5 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas mixture, keeping the steel substrate at 450°C, previously cleaned by sputter-etch in H<sub>2</sub>/Ar plasma. The films were deposited by dc magnetron sputtering from a pure Ti target either in Ar or in Ar/N<sub>2</sub> plasma, always at a total pressure of  $3 \times 10^{-1}$  Pa. The base pressure in the chamber was in the ultra-high vacuum region ( $10^{-6}$  Pa). Nitrogen gas used for both plasma nitriding and film deposition was either pure, natural N<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> enriched to 99% in the <sup>15</sup>N isotope (<sup>15</sup>N<sub>2</sub>). The substrate temperature during deposition was 450°C. Three sets of samples were then produced, following different routes: (i) plasma nitriding of the steel substrates in <sup>15</sup>N<sub>2</sub>, followed by film depositions in natural N<sub>2</sub>; (ii) plasma nitriding of the steel substrates in natural N<sub>2</sub>, followed by film depositions in <sup>15</sup>N<sub>2</sub>; (iii) plasma nitriding of the steel substrate in natural N<sub>2</sub>, followed by 10 keV <sup>15</sup>N<sup>+</sup> implantation into the nitrided substrate to a dose of  $2 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, annealing at 450°C for 60 min, and film depositions in natural N<sub>2</sub>. The TiN and Ti films used here were made intentionally much thinner than those of practical use, in order to allow for investigation of the depth distribution of atomic species and of chemical compounds around the interfaces [13]. Nitrogen and oxygen profiles were determined with subnanometric depth resolution by narrow resonant nu-

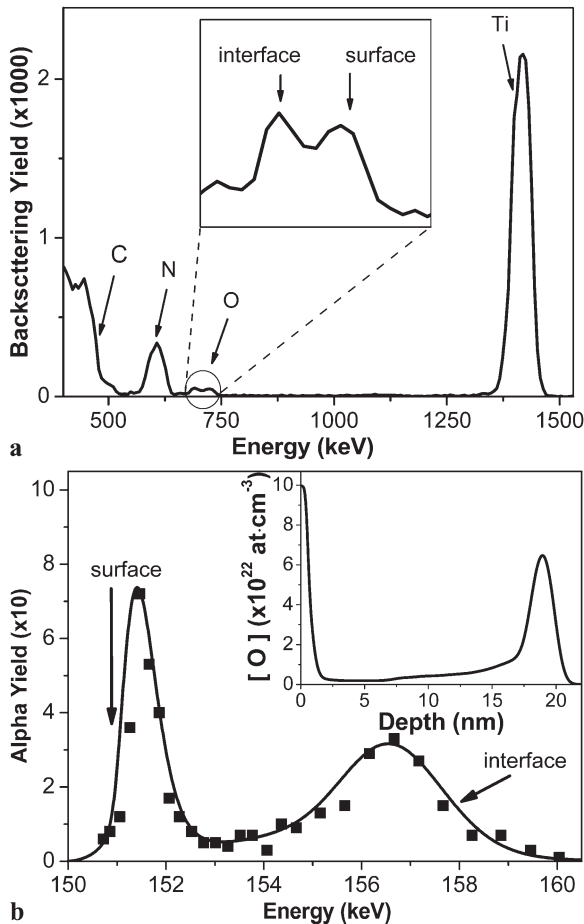
clear reaction profiling (NRP) [14, 15]. Titanium profiling was accomplished, also with subnanometric depth resolution, by medium energy ion scattering (MEIS) [16]. Low energy ion scattering (LEIS) [17], was used to access the elementary composition of the outermost surfaces. Chemical analysis was accomplished by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). An Al K<sub>α</sub> (1486.6 eV) X-ray source was used.

## 3 Results and discussions

In order to control the mechanical and tribological characteristics of the present films, 2 μm thick TiN coatings deposited in identical conditions of those used in the present work on plasma nitrided AISI M2 steel, having a 0.1 μm thick Ti interlayer coatings were produced. Nanohardness and Young modulus were determined and the results confirmed those of many previous reports, namely nanohardness (*H*) of around 24 GPa and a Young modulus (*E*) of around 220 GPa. This gives a *H/E* ratio of 0.11. The hardness to Young modulus (*H/E*) ratio, so called elastic strain to failure, has been proposed and consistently used [18–20] to evaluate the resistance to plastic deformation of thin film coatings and to predict their resistance to wear. Thus, a high *H/E* ratio value indicates a high resistance of the coating to plastic deformation and, presumably, a high wear resistance as well, besides of low stiffness [18–20]. The figure of *H/E* = 0.11 obtained here indicates good wear resistance for the present coatings.

Although specific adhesion determination was not accomplished in this work, very recently several authors addressed the adhesion of thick reactive sputtered-deposited TiN coatings of plasma nitrided tool steel, with or without a Ti interlayer. The role of a Ti intermediate layer in increasing the adhesion was investigated [20–23], revealing that not only the presence of the Ti interlayer itself is important, but also the gradual variation of its composition, from the TiN/Ti interface to the Ti/nitrided steel interface. In the same lines, the role of the plasma nitrided layer of the steel was determined [5, 24], indicating that an increased load support and gradual composition changes around the interfaces contribute significantly to increase the adhesion of the coating in working conditions.

Figure 1(a) shows the Rutherford backscattering spectrum (RBS) obtained for a 20 nm thick TiN film deposited in the above described conditions on pure-C (graphite) substrate, avoiding thus the overlap with backscattering signals from heavier metallic elements. The spectrum in Fig. 1(a) confirms the TiN average stoichiometry, showing also a small signal at a backscattering energy corresponding to oxygen in the film ( $\leq 1 \times 10^{15}$  O cm<sup>-2</sup>), showing two peaks which can be associated with near surface and near interface regions of the film, with a clear O depletion in the bulk. Oxygen profiling was also accomplished here using NRP. Fig-



**Fig. 1** (a) Rutherford backscattering spectrum of 2 MeV  $\text{He}^+$  incident particles at  $60^\circ$  tilt in a 20 nm TiN film on a pure C (graphite) substrate. The inset shows the oxygen region of the backscattering spectrum. (b) Excitation curve of the  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  nuclear reaction around the resonance at 151 keV for the same sample. The solid line represents the simulation of the experimental spectrum (solid squares) assuming the O profile shown in the inset

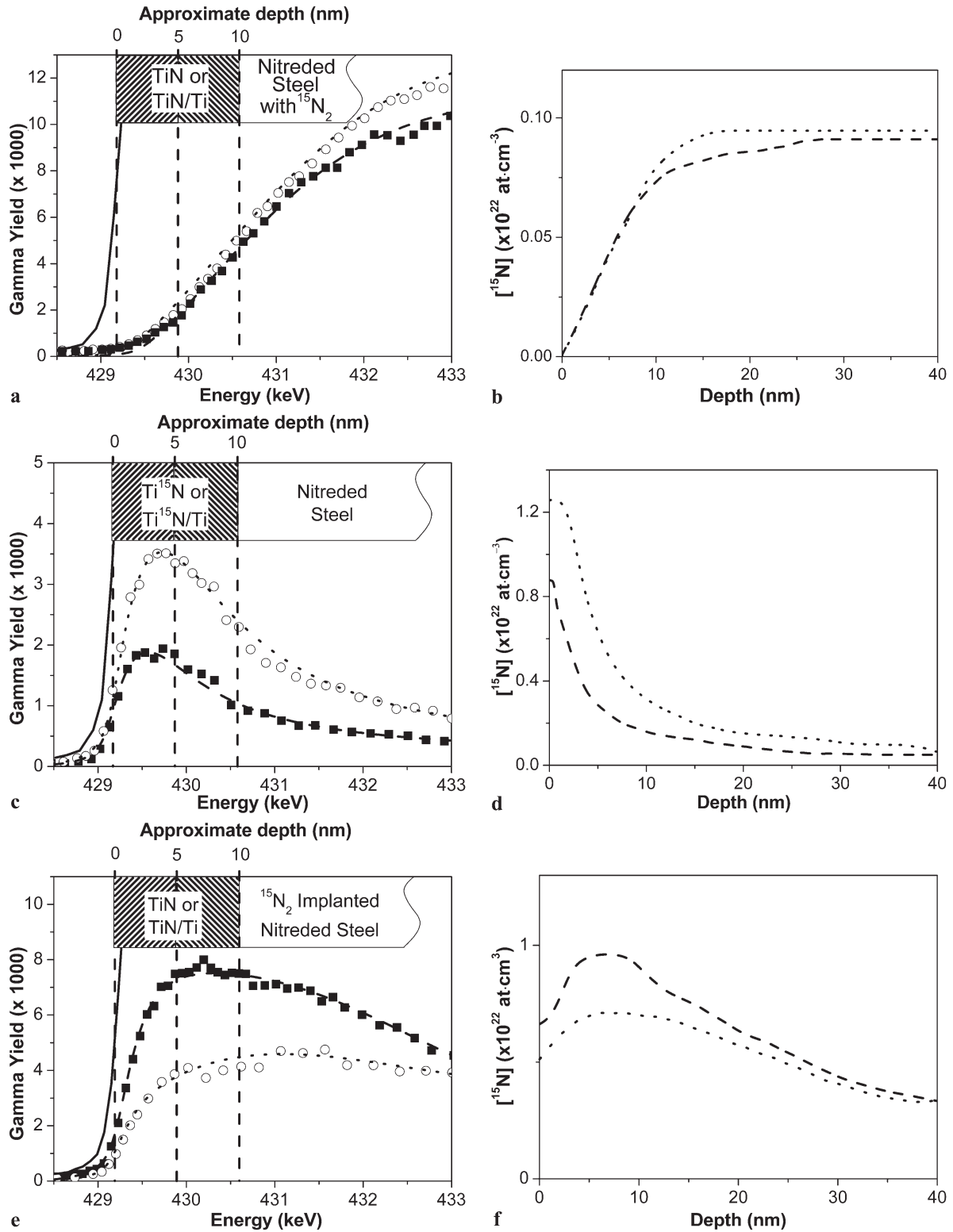
ure 1(b) shows the excitation curve of the  $^{18}\text{O}(p, \alpha)^{15}\text{N}$  nuclear reaction around the narrow ( $\Gamma_R \approx 100$  eV) resonance at 151 keV. The oxygen profile assumed to simulate the excitation curve [14, 15], after correcting for the natural isotopic abundances of  $^{16}\text{O}$  and  $^{18}\text{O}$ , is shown in the inset. The much better depth resolution of this method (0.7 nm as compared to 10 nm for RBS) confirms the surface and interface peak concentrations of O and the much smaller concentration of oxygen in the bulk of the film.

The excitation curves of the  $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$  nuclear reaction around the narrow ( $\Gamma_R \approx 120$  eV) resonance at 429 keV for the TiN/Ti/nitrided steel and TiN/nitrided steel structures prepared in the three routes described above are shown in Fig. 2. The  $^{15}\text{N}$  concentration profiles assumed for the simulation [14, 15] of the excitation curves are also shown, revealing significant migration of N during deposition. The  $^{15}\text{N}$  profiles for route (i) evidence that the propagating  $^{15}\text{N}$  fronts from the nitrided steel substrates into the films reach

the outermost surfaces. For route (ii), nitrogen from the deposited films migrates into the nitrided steel substrate during deposition, the  $^{15}\text{N}$  concentrations being larger in TiN/nitrided steel than in TiN/Ti/nitrided steel. The excitation curves and  $^{15}\text{N}$  profiles determined for samples prepared in route (iii) confirm entirely the qualitative picture revealed for route (i), showing in addition larger concentrations of  $^{15}\text{N}$  in the deposited films for the TiN/Ti structures than for the TiN one. Thus, the Ti interlayer constitutes a fast diffusion region that assists the migration of N into the film structure. In the case of route (i), this effect is overcome by the infinite source of  $^{15}\text{N}$  constituted by the  $^{15}\text{N}$ -nitrided steel layer ( $\approx 20$   $\mu\text{m}$ ), leading to saturation of the  $^{15}\text{N}$  content in the films. Thus, isotopic substitution makes evident high nitrogen interdiffusion during TiN/Ti and TiN thin film deposition [25] on nitrided steels at the substrate temperature of  $450^\circ\text{C}$ , which is standard in production for good coating adhesion. The range of N migration from the films into the nitrided steel is approximately 20 to 30 nm, whereas N from the nitrided substrate has a minimum migrating range comparable to the film thickness.

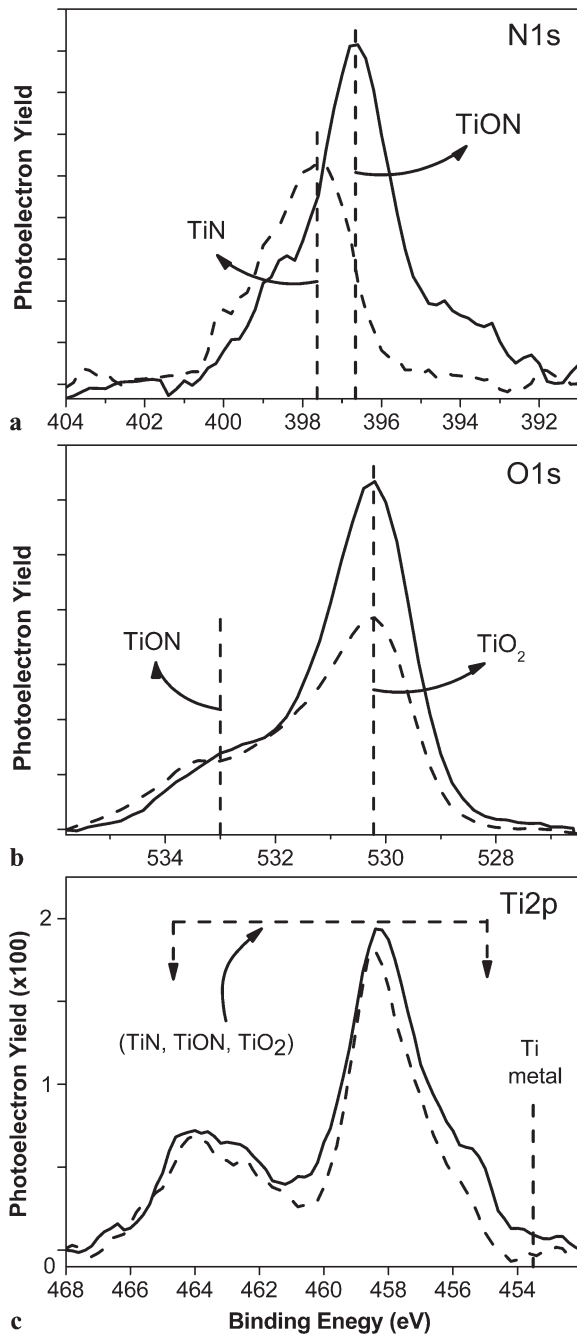
Typical N 1s and O 1s photoelectron regions for TiN/Ti and TiN films on nitrided steel are shown in Fig. 3. In the TiN/Ti/nitrided steel nanostructure (Fig. 3(a), solid line), the most intense photoelectron components of the N 1s signal are assigned to N bonded in metallic nitrides such as TiN, CrN, and  $\text{FeN}_x$ , [26], with a less intense component assigned to N in metallic oxynitrides (TiNO, CrNO, and FeNO) [27]. For the TiN/nitrided steel nanostructure (Fig. 3(a), dashed line), on the other hand, TiN is the most important component among the metallic nitrides, whereas the spectral area assigned to titanium oxynitride is relatively more significant than for the TiN/Ti nanostructure. The O 1s signal from the TiN/Ti/nitrided steel nanostructure (Fig. 3(b), solid line) has a dominant component assigned to O in  $\text{TiO}_2$ , which cannot in fact be distinguished from  $\text{CrO}_x$  and  $\text{FeO}_x$ , as well as a smaller component assigned to O in titanium oxynitrides. For the TiN/nitrided steel nanostructure (Fig. 3(b), dashed line), on the other hand, the (O in oxide)/(O in oxynitride) intensity ratio decreases substantially. It seems then that the Ti interlayer favors the formation of metallic oxides ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CrO}_x$ , and  $\text{FeO}_x$ ) and oxynitrides (TiNO, CrNO, and FeNO), in detriment to TiN. The Ti 2p regions shown in Fig. 3(c) present photoelectron components corresponding to TiN, TiON, and  $\text{TiO}_2$  compounds [28], but no evidence of metallic Ti is observed.

The Ti distribution in depth was determined, with a typical 0.5 nm depth resolution, by MEIS using 100 keV  $\text{H}^+$  incident ions. For the MEIS analysis, single crystalline Si(001) substrates (C–Si) were used to deposit the films, since Fe, Cr, Mo, W from the steel substrate would shadow almost entirely the Ti signal in the spectra. On the other hand, the diffusivity of Ti in C–Si at  $450^\circ\text{C}$  is much smaller than in



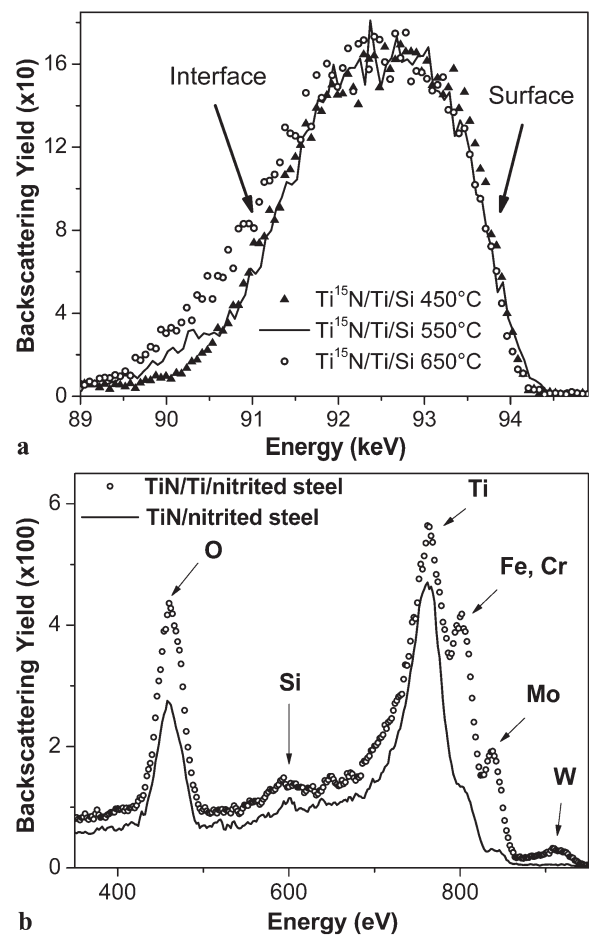
**Fig. 2** Excitation curves of the  $^{15}\text{N}(p, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$  nuclear reaction around the resonance at 429 keV and  $^{15}\text{N}$  profiles for the TiN(5 nm)/Ti(5 nm) (solid squares, dashed lines) and TiN(10 nm) (empty circles, dotted lines) nanostructures on: (a) and (b) plasma nitrided M2 steel in  $^{15}\text{N}_2$ ; (c) and (d) Ti $^{15}\text{N}$ (5 nm)/Ti(5 nm) and Ti $^{15}\text{N}$ (10 nm) films on plasma nitrided tool steel; (e) and (f) plasma

nitrided steel substrate in natural  $\text{N}_2$ , followed by  $^{15}\text{N}^+$  implantation ( $10 \text{ keV}$ ,  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ), annealing at  $450^\circ\text{C}$  for 60 min, and film depositions in natural  $\text{N}_2$ . The solid lines represent the excitation curve for a  $\text{Si}_3^{15}\text{N}_4$  sample, giving the energy position corresponding to  $^{15}\text{N}$  at the surface



**Fig. 3** X-ray photoelectron spectra of TiN(5 nm)/Ti(5 nm) (solid lines) and TiN(10 nm) (dashed lines) films on plasma nitrated M2 steel: (a) N 1s photoelectrons, (b) O 1s photoelectrons, and (c) Ti 2p photoelectrons. The dashed vertical lines represent the approximate binding energies for individual compound components

M2 steel [10, 29, 30] and therefore any effect observed here is just a lower limit for the real migration of Ti from the films into M2 steel. Figure 4(a) shows the MEIS spectra for the as-deposited TiN/Ti/Si nanostructure with the substrates at 450°C (solid triangles) and for the same structure after annealing at 550 and 650°C (solid line and empty circles, respectively). There is no noticeable transition in the spectra



**Fig. 4** (a) Medium energy ion scattering spectra of 100 keV incident H<sup>+</sup> ions on TiN(5 nm)/Ti(5 nm) and TiN(10 nm) films on Si at 450°C substrate temperature (solid triangles) and after annealing at 550 and 650°C (solid line and empty circles, respectively). (b) Low energy ion scattering spectra of 1 keV incident He<sup>+</sup> ions on TiN(5 nm)/Ti(5 nm) and TiN(10 nm) films on plasma nitrated M2 steel (empty circles and solid lines, respectively)

between the TiN and Ti regions because the atomic concentrations of Ti in both materials are very similar. The simulation of these spectra reveals a rather sharp interface between the as-deposited structure and the Si substrate. However, by heating at 550 and 650°C, one notices a clear migration of Ti into the substrate. Considering that: (i) temperatures between 550 and 650°C are commonly reached at work by the surface of the coated engineering components in most applications and (ii) the results here presented are just a lower limit for Ti migration into the substrate, one can say that there is an effective transport of Ti from the TiN/Ti structures into the nitrated steel, although probably smaller than N transport. In the temperature range used here for heating the TiN/Ti/Si samples, titanium silicide formation at the interface cannot be disregarded, although there are no bumps or plateaus in the MEIS spectra that would indicate any separate phase layer. Finally, Fig. 4(b) shows the LEIS spectra

for 1 keV incident  $\text{He}^+$  ions on TiN/Ti/nitrided steel (empty circles) and TiN/nitrided steel (solid line) nanostructures. LEIS is a surface selective technique and therefore the spectra in Fig. 4(b) describe the elementary composition of the outermost surface of the samples. The presence of O and Ti and the absence of N in both spectra reveal that, at the surface of the TiN films, N was completely exchanged for O during exposure to air. The most striking feature, however, was the presence at the film surface of Fe, Cr, Mo, Si, and W which are the elements with higher concentration in the M2 tool steel substrate. Moreover, one notices that the surface concentration of these elements is much larger for the TiN/Ti than for the TiN nanostructure. One could possibly attribute the presence of these elements in the spectra to non-homogeneous films presenting voids or holes that expose the steel substrate directly to the  $\text{He}^+$  beam. This was ruled-out by atomic force microscopy and X-ray reflectometry (results not shown here) that revealed that the films did cover homogeneously the steel surface.

#### 4 Conclusions

In this work we found that during TiN film deposition on plasma nitrided tool steel in usual industrial conditions, with or without an intermediate Ti interlayer, there is a pronounced transport of N and Ti atoms from the film into the steel substrate, as well as transport of N and metallic species from the substrate into the growing nanoscopic film structure.

The interfacial regions of these hard coating/nitrided steel structures are thus formed under intensive atomic mobility, having consequently a complex composition. In fact, in a nanoscopic scale, the composition varies continuously from the core of the steel substrate to the bulk of the stoichiometric TiN hard coating. Interface stress originated in abrupt changes in composition is thus relaxed by the gradual compositional change and by the strong atomic mobility during interface formation. This can respond for the excellent adhesion of TiN hard coatings to plasma nitrided steel under working conditions. Furthermore, gradual compositional change and strong atomic mobility during deposition reduce also lattice mismatches and incomplete chemical bonding in the near interface region, thus contributing also to improve the adhesion of the films to the substrates.

Plasma nitriding of steel before TiN/Ti film deposition promotes the formation of Ti (and probably Fe, Cr, and Si as well) nitrides around the film/substrate interface, which also contribute to the increasing of adhesion owing to stronger chemical bond between coating and substrate. The Ti interlayer assists interdiffusion of all species, in contrast to the TiN film layer, which is known to be a diffusion barrier. On the other hand, the Ti interlayer favors the forma-

tion of metallic oxides ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CrO}_x$ , and  $\text{FeO}_x$ ), and oxynitrides ( $\text{TiNO}$ ,  $\text{CrNO}$ , and  $\text{FeNO}$ ) in detriment to TiN and therefore its thickness must be limited, which is the case in all practical applications. The whole (nanoscopic) Ti interlayer is seen to be converted into Ti oxide and oxynitrides, as no metallic Ti is observed, whereas the near surface region of the TiN coating is seen to be oxidized when exposed to air. This oxide layer at the surface has a lubricating effect at work and it is continuously renewed as wear removes the oxidized layer, exposing fresh TiN to air at high surface temperatures.

#### References

1. E. Bemporad, M. Sebastiani, C. Pecchio, S. De Rossi, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 2155 (2006)
2. J. Lin, S. Carrera, A.O. Kunrath, D. Zhong, S. Myers, B. Mishra, P. Ried, J.J. Moore, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 2930 (2006)
3. A. Alsaran, A. Çelik, M. Karakan, *Mater. Charac.* **54**, 85 (2005)
4. E.K. Tentardini, C. Aguzzoli, M. Castro, A.O. Kunrath, J.J. Moore, I.J.R. Baumvol, *Thin Solid Films* **516**, 3062 (2008)
5. T. Ono, M. Uemura, M. Yatsuzuka, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **257**, 786 (2007)
6. J.H. Huang, C.H. Ma, H. Chen, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 3199 (2006)
7. I. Zukerman, A. Raveh, H. Kalman, J.-E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Wear* **263**, 1249 (2007)
8. S.Y. Lee, *Surf. Coat. Technol.* **193**, 55 (2005)
9. K.S. Klimek, A. Gebauer-Teichmann, P. Kaestner, K.T. Rie, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 5628 (2006)
10. J.L. He, K.C. Chen, A. Davison, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 1464 (2005)
11. N.J.M. Carvalho, J.Th.M. De Hosson, *Acta Mater.* **54**, 1857 (2006)
12. F. Kieckow, C. Kwietniwski, E.K. Tentardini, A. Reguly, I.J.R. Baumvol, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 3066 (2006)
13. J.H. Huang, F.Y. Ouyang, G.P. Yu, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 7043 (2007)
14. I. Vickridge, G. Amsel, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **45**, 6 (1990)
15. I.J.R. Baumvol, *Surf. Sci. Rep.* **36**, 1 (1999)
16. R.P. Pezzi, P.L. Grande, M. Copel, G. Schiwietz, C. Krug, I.J.R. Baumvol, *Surf. Sci.* **601**, 5559 (2007)
17. H.H. Brongersma, M. Draxler, M. de Ridder, P. Bauer, *Surf. Sci. Rep.* **62**, 1 (2007)
18. S.K. Ghosh, P.K. Limaye, B.P. Swain, N.L. Soni, R.G. Agrawal, R.O. Dusane, A.K. Grover, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 4609 (2007)
19. D. Galvan, Y.T. Pei, J.Th.M. de Hosson, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 590 (2006)
20. A.A.C. Recco, I.C. Oliveira, M. Massi, H.S. Maciel, A.P. Tschipschin, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 1078 (2007)
21. J. Gerth, U. Wiklund, *Wear* **264**, 885 (2008)
22. J.-H. Huang, C.-H. Ma, H. Chen, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 3199 (2006)
23. K.S. Klimek, H. Ahn, I. Seebach, M. Wang, K.-T. Rie, *Surf. Coat. Technol.* **174**, 677 (2003)
24. E. Bemporad, M. Sebastiani, C. Pecchio, S. De Rossi, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 2155 (2006)
25. K.M. Eglund, J. Mazumder, *Acta Mater.* **55**, 3623 (2007)
26. O. Nishimura, K. Yabe, M. Iwaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **49**, 335 (1989)
27. B. Folkesson, *Acta Chem. Scand.* **27**, 287 (1973)



28. J. Guillot, J.M. Chappé, O. Heintz, N. Martin, L. Imhoff, J. Takadoum, *Acta Mater.* **54**, 3067 (2006)
29. W.S. Baek, S.C. Kwon, J.Y. Lee, S.R. Lee, J.J. Rha, K.S. Nam, *Thin Solid Films* **323**, 146 (1998)
30. L. Yanping, X. Jinyong, K. Xiaoyun, W. Jianzhong, G. Yuan, X. Zhong, Z. Guangqiu, G. Yuanjing, Z. Yuefei, *Plasma Sci. Technol.* **8**, 213 (2006)