

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA UFRGS

ESTUDO, DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DO TIPO SUPER-REDE
DE DUREZA

Eduardo Blando

Telmo Roberto Strohaecker
Orientador

Roberto Hübler
Co-orientador

Porto Alegre, Dezembro de 2005

B642e Blando, Eduardo
Estudo, desenvolvimento e caracterização de revestimentos do tipo super-rede de dureza / Eduardo Blando. – 2005.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Porto Alegre, BR-RS, 2005.

Orientador : Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Co-Orientador : Prof. Dr. Roberto Hübler

1. Revestimentos protetores. 2. Filmes finos. 3. Engenharia de materiais. I. Strohaecker, Telmo Roberto, orient. II. Hübler, Roberto, co-orient. III. Título.

CDU-620.197.6(043)

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL – UFRGS
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA E DE MATERIAIS DA UFRGS

ESTUDO, DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS DO TIPO SUPER-REDE
DE DUREZA

Eduardo Blando

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre, Dezembro de 2005

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração em Ciência dos Materiais e aprovada sem restrições em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Hübler

Banca Examinadora

Prof. Dr. Fernando Lázaro Freire Júnior – PUCRJ

Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol – UCS

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira – IF / UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, 2005

Coordenador do PPGEM

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado especialmente a pessoa
que mudou minha vida completamente:

Para Jô, a mulher que me deu a honra e o privilégio
de compartilhar esta vida como seu companheiro
e que já me desculpou por todas aquelas noites
que passei em claro, longe dela.
EU TE AMO.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Telmo Strohaecker e Roberto Hübler, por ter acreditado e aos professores que compõem a banca examinadora;

Aos LAMEF e seus componentes, ao IF-UFRGS, principalmente o Prof. João Schmidt, ao Lab. de Implantação lônica pelas medidas de RBS e ao IFGW na pessoa da Profa. Iris Torriani;

Aos amigos do GEPSI: Tico, Teco, NED, Salsicha *somebody save me*, Guaíba, Catatau, o pessoal que chegou a pouco e especialmente ao AOG que nunca duvidou e possibilitou minha realização profissional;

À minha família, Mãe e Pai, Alê por todo apoio desde sempre.

Aos amigos que estão longe Piru, Frango e Tenta que certamente colaboraram de uma forma ou outra;

Ao Pinduca, Zonald, Jeff, o Ventrue maldito, e o TMorales por terem compreendido o fato de eu ter abandonado o RPG e pelas intermináveis discussões (principalmente com o Pinduca);

A família da minha esposa Seu Seno, Dona Juraci, Cassi, Clau e Dani onde praticamente fui adotado e encontrei refúgio em diversos momentos;

A todos que contribuíram de alguma maneira para este trabalho.

RESUMO

Nos últimos 10 anos, o desenvolvimento de técnicas de deposição e seus equipamentos permitiu o surgimento de novos tipos de filmes finos, principalmente voltados para aplicações mecânicas e tribológicas, que são multicamadas nanoestruturadas. Esses revestimentos apresentam propriedades que não são diretamente ligadas as propriedades das camadas individuais de cada material, geralmente apresentando valores de dureza extremamente elevados relacionados a um período de modulação crítico Λ_C . Esses filmes demonstram um claro potencial para aplicações tribológicas mesmo com o seu comportamento de dureza ainda não completamente esclarecido. O objetivo deste trabalho é produzir multicamadas nanoestruturadas do tipo metal / nitreto pela técnica de *magnetron sputtering* usando Nb, Ta e TiN, visando obter uma estrutura com valores de dureza extremamente elevados, tipicamente observados em revestimentos do tipo super-redes. A estrutura periódica dos revestimentos com baixo valor de Λ (< 10 nm) foi caracterizada por XRR (Refletividade por Difração de Raios X) e por RBS (Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford) para os valores altos de Λ . As propriedades mecânicas dos revestimentos foram avaliadas por testes instrumentados de dureza usando um equipamento Fischerscope HV100. Todas as multicamadas foram produzidas com sucesso e apresentaram uma periodicidade bem definida, o que foi confirmado pelos resultados de RBS e XRR. Os valores de dureza medidos apresentaram um comportamento tipicamente observado em super-redes com um valor máximo maior que 50 GPa sempre relacionado a uma valor crítico de Λ . O valor Λ_C foi 8 nm para as amostras de Nb/TiN e 4 nm para as amostras de Ta/TiN. A razão H/E indicou que o revestimento nanoestruturado mais adequado para aplicações tribológicas foram as multicamadas com maior valor de dureza. Esses resultados mostraram claramente a possibilidade de aplicação industrial destes revestimentos.

ABSTRACT

Over the last 10 years, the development of deposition techniques and equipments permitted the emerging of a new sort of thin films, mostly for mechanical and tribological applications, which are nanostructured multilayers. These coatings show properties which are not directly related to the individual layer materials properties, generally presenting extremely high hardness values related to a critical coating modulation period Λ_c . These films demonstrate a clear potential to tribological applications even with its hardness behavior not fully understood. The aim of this work is to produce nanostructured metal / nitride multilayers by magnetron sputtering deposition using Nb, Ta and TiN achieving a structure with extremely high hardness values typically observed on hardness superlattice coatings. The periodical structure of the films with lower Λ (< 10 nm) was characterized by XRR (X-Ray Reflectometry) and by RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) for the larger Λ . The mechanical properties of the films were evaluated by instrumented hardness test (IHT) using a Fischerscope HV100 equipment. All the multilayers were successful produced and presented a well defined periodicity, which was confirmed by the RBS and XRD spectra. The coatings hardness presented a typically superlattice hardness behavior with a maximum value greater than 50 GPa always related to a critical Λ value, which was 8 nm for the Nb/TiN samples, and 4 nm to the Ta/TiN samples. The H/E ratio results indicated the more adequate nanostructured coating for tribological applications, which were the hardest multilayers. This result clearly showed the possibility of industrial applicability of these coatings.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	V
AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XIV
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	XV
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XVII
1. INTRODUÇÃO	19
2. ESTADO DA ARTE	25
2.1. DESENVOLVIMENTO E DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS (<i>MAGNETRON SPUTTERING</i>).....	25
2.2. FILMES FINOS TIPO MULTICAMADA.....	27
2.3. SUPER-REDES DE DUREZA.....	29
2.3.1. <i>Teorias e modelos de efeito de endurecimento em revestimentos tipo multicamada</i>	33
2.3.2. <i>Efeitos de deformação</i>	35
2.4. ESPECTROMETRIA POR RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS).....	40
2.5. TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD).....	42
2.5.1. <i>Reflectometria de Raios X (XRR)</i>	44
2.6. DUREZA.....	45
2.6.1. <i>Testes de dureza por penetração</i>	52
2.6.2. <i>Testes instrumentados de dureza (IHT)</i>	54
2.6.2. <i>IHT em filmes finos</i>	57
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	60
4. RESULTADOS	71
4.1. AMOSTRAS MONOLÍTICAS DE NITRETO DE TITÂNIO (TiN).....	71
4.2. AMOSTRAS DE MULTICAMADA DE Nb/TiN.....	77
4.2.1. <i>Caracterização por XRR</i>	77
4.2.2. <i>Caracterização por RBS</i>	79
4.2.3. <i>Caracterização por IHT</i>	82
4.3. AMOSTRAS DE MULTICAMADAS DE Ta/TiN.....	86
4.3.1. <i>Caracterização por XRR</i>	86
4.3.2. <i>Caracterização por RBS</i>	88
4.3.3. <i>Caracterização por IHT</i>	94
4.3.4. <i>Efeitos de buckling</i>	101
4.4. PROPOSTA DE MODELO TEÓRICO.....	104
4.4.1. <i>Quando $t_A = t_B$</i>	112
4.4.2. <i>Quando $t_A = 2 t_B$</i>	113
4.4.3. <i>Aplicação do Modelo Teórico aos Resultados</i>	114
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	123

5.1. PENDÊNCIAS E CONTINUIDADE DA PESQUISA.....	125
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127
7. ANEXO I.....	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do processo de <i>sputtering</i> . Outros efeitos que podem ocorrer com uma partícula energética são mostrados, como por exemplo, partículas adsorvidas (\diamond).	26
Figura 2: Estrutura típica de um revestimento do tipo multicamada: A e B são materiais diferentes.	29
Figura 3: Representação esquemática do comportamento de dureza H em função do período de modulação Λ tipicamente encontrado para determinadas multicamadas. Geralmente, em um valor de Λ_C verifica-se um valor máximo de dureza.	32
Figura 4: Representação esquemática do comportamento de uma discordância em uma multicamada com espessura de camadas da ordem de poucos nanômetros.....	35
Figura 5: Esquema de amostra preparada para a realização de um teste de <i>bulge</i> . Geralmente, o substrato é quimicamente retirado.	36
Figura 6: Representação esquemática de um processo de <i>peeling</i> de um filme em relação a um substrato. A adesão é causada pela ação de uma força q formando um ângulo θ	37
Figura 7: Formação de um <i>buckling</i> circular (A), também conhecido como <i>blister</i> ou empolamento, enquanto em (B) é possível observar a formação de <i>buckling</i> lineares, também conhecidos por “corda de telefone” (FREUND & SURESH 2003).	38
Figura 8: Propagação de um <i>buckle</i> tipo corda de telefone ao longo do tempo. A seqüência de micrografias foi realizada em 1 s, 180 s, 512 s, 692 s, 872 s e 1052 s após a mostra ser retirada da câmara de deposição (FREUND & SURESH 2003).	38
Figura 9: Formação de <i>buckling</i> (a) desordenado com um tamanho variado entre 50 μm e 20 μm . Alteração do substrato antes da deposição permitiu a formação de <i>bucklings</i> de maneira ordenada (b).	39
Figura 10: Representação esquemática do processo de retroespalhamento de partículas (\bullet) ao colidirem com os átomos da amostra (\bullet) na sua superfície e a uma distância d no seu interior.	41
Figura 11: Representação esquemática do fenômeno de difração de uma onda em uma rede atômica.....	43
Figura 12: Resultado de difração de raios X para uma multicamada de TiN / Ti comparada a simulação realizada. (YASHAR & SPROUL 1999).....	45
Figura 13: Instrumento antigo usado provavelmente como uma faca e perfurador (RONAN 1987).....	46
Figura 14: Representação esquemática de um sistema de medida de dureza por rebote ou impacto. As alturas h_1 e h_2 são usadas para determinação da dureza	48
Figura 15: Equipamentos de macrodureza tipicamente usados.	49
Figura 16: (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) Indentador deformando a amostra através da aplicação de uma carga e (c) a amostra indentada.....	52
Figura 17: Indentação causada em um material por um penetrador Berkovich.....	53
Figura 18: Gráfico correspondente à aplicação de um completo ciclo carga – descarga em um teste de dureza do tipo IHT.	55

Figura 19: Gráfico de dureza em função da profundidade para materiais em volume.	56
Figura 20: A amostra é submetida a uma carga através do indentedor.....	57
Figura 21: Esquema básico do equipamento de <i>magnetron sputtering</i> utilizado para deposição de super-redes de dureza	62
Figura 22: Equipamento de <i>magnetron sputtering</i> usado para deposição. O QMG (1) está ligado à câmara diferencial (2), podendo ser isolada da câmara central (3) por uma válvula tipo gaveta.....	63
Figura 23: Representação esquemática do porta-amostra hexagonal usado no equipamento de <i>sputtering</i> . O posicionamento dos substratos visa facilitar o processo de deposição.	64
Figura 24: Ciclo de carga típico de um teste instrumentado de dureza definido de acordo com a norma ISO 14577.....	69
Figura 25: Filmes de TiN depositados de acordo com a aplicação de <i>bias</i> . As amostras depositadas com <i>bias</i> negativo (– 100) estão na linha (A) enquanto as de <i>bias</i> positivo na linha (B) e as depositadas sem aplicação de <i>bias</i> na linha (C).	73
Figura 26: Valores de dureza para os filmes finos de TiN depositados de acordo com as razões P_{Ar} / P_{N_2} e tensão de <i>bias</i> aplicados.	74
Figura 27: Valores de módulo de elasticidade obtidos para os filmes finos de TiN depositados de acordo com as razões P_{Ar} / P_{N_2} e tensão de <i>bias</i> aplicados.	75
Figura 28: Espectro de difração de raios X da amostra TiN_R12. O filme apresenta a direção (111) com a maior resposta.....	76
Figura 29: Espectros de XRR para as amostra NbTiN_C e NbTiN_E. O aparecimento de picos satélites revela a estrutura periódica dos filmes.....	78
Figura 30: Dados experimentais de RBS e simulação para a amostra NbTiN_I. É possível perceber uma soma dos picos de Ti e Nb.....	79
Figura 31: Espectro de RBS e simulação da multicamada de NbTiN_H. Os dados experimentais obtidos revelam camadas depositadas de modo adequado.....	80
Figura 32: Comportamento da dureza em função de Λ para as amostras de Nb/TiN caracterizados por IHT. Foi verificado o maior valor de dureza em $\Lambda_C = 7,8$ nm.	82
Figura 33: Valores de módulo de elasticidade obtidas para as amostras de Nb/TiN pela técnica IHT. O comportamento em relação a Λ é diferente do encontrado para dureza.	83
Figura 34: Espectro de difração de raios X obtido pela técnica de refletividade para as amostras TaTiN_C e TaTiN_E.....	87
Figura 35: Espectros simulado e experimental de RBS para a amostra TaTiN_J. Foi obtido um $\Lambda_{m\u00e9dio} = 47$ nm.	88
Figura 36: Espectros simulado e experimental de RBS para a amostra TaTiN_I. Um $\Lambda_{m\u00e9dio} \approx 34$ nm foi obtido para periodicidade da amostra.	89
Figura 37: Espectro simulado e experimental de RBS para a amostra TaTiN_H. Um $\Lambda_{m\u00e9dio} \approx 23$ nm foi obtido para periodicidade da amostra.	89

Figura 38: Dados experimentais e simulação de RBS referentes à amostra TaTiN_F. Não é possível avaliar com clareza a periodicidade da multicamada.....	90
Figura 39: Espectro resultante e simulação da medida de RBS realizada a 50° para a amostra TaTiN_F. Desta forma é possível avaliar a periodicidade da amostra, apresentando $\Lambda \sim 11$ nm.....	92
Figura 40: Comportamento dos valores de dureza medidos por IHT em função de Λ para as amostra de Ta/TiN. O maior valor de dureza correspondeu a aproximadamente 53 GPa.....	94
Figura 41: Valores experimentais de módulo de elasticidade obtidos por IHT para as amostras de Ta/TiN. O maior valor para E correspondeu a cerca 240 GPa.....	95
Figura 42: Valores de dureza HU obtidos para as amostras de Ta/TiN apresentados em função de Λ . Foi detectado um valor máximo de aproximadamente 63 GPa.....	98
Figura 43: Comportamento do módulo de elasticidade obtido em uma menor profundidade de penetração em função de Λ para as amostras de Ta/TiN.....	99
Figura 44: Conjunto de diversos efeitos de deformação do tipo <i>buckling</i> levando a delaminação de grande área da amostra TaTiN_A.....	101
Figura 45: <i>Buckling</i> do tipo circular encontrado na amostra TaTiN_B.....	102
Figura 46: <i>Buckling</i> do tipo linear ou “corda de telefone” encontrado na amostra TaTiN_D. O comprimento total da deformação foi de aproximadamente 150 μ m.....	102
Figura 47: Gráfico que retrata a relação entre a tensão em um filme e a espessura média durante o seu crescimento.....	105
Figura 48: Gráfico comparativo entre os dados experimentais e o modelo teórico (–) dos resultados de H em função de Λ para as amostras de Nb/TiN.....	116
Figura 49: Novo ajuste realizado com base no modelo teórico proposto comparado aos dados experimentais de H em função de Λ para as amostras de Nb/TiN.....	117
Figura 50: Gráfico comparativo entre os dados experimentais de dureza e o novo ajuste com base no modelo teórico de acordo com as regiões de Λ para as amostras de Nb/TiN.....	118
Figura 51: Gráfico comparativo entre os dados experimentais e o modelo teórico (–) dos resultados de H em função de Λ para as amostras de Ta/TiN.....	119
Figura 52: Novo ajuste para modelo teórico e sua relação com os dados experimentais de dureza para as amostras de Ta/TiN.....	120
Figura 53: Comparação entre modelo teórico (–) e os dos resultados experimentais de HU em função de Λ para as amostras de Ta/TiN.....	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Valores de dureza de acordo com a escala Mohs baseada na capacidade de um material riscar outro..	46
Tabela 2: Escala Mohs atualizada e utilizada para verificar a dureza de minerais (WIKIPEDIA 2005).....	47
Tabela 3: Regiões de aplicação de testes instrumentados de indentação (ISO 14577 2002).....	59
Tabela 4: Parâmetros usados na deposição das multicamadas de Nb/TiN e Ta/TiN.....	66
Tabela 5: Definição das amostras de TiN de acordo com a tensão de <i>bias</i> aplicada, razão P_{Ar} / P_{N_2} , razão N / Ti e espessura t .	72
Tabela 6: Valores H/E obtidos para as amostras de TiN de acordo com a razão P_{Ar} / P_{N_2} e a aplicação de polarização do substrato.	74
Tabela 7: Valores de dureza obtidos para os filmes de Nb e TiN usados para compor as multicamadas Nb/TiN.	77
Tabela 8: Amostras de Nb/TiN de acordo com o valor de $\Lambda_{planejado}$ para cada amostra e o resultado obtido de $\Lambda_{médio}$ e $t_{médio}$ para TiN e Nb.	81
Tabela 9: Valores da razão H/E obtidos para as amostras de Nb/TiN e sua relação com o $\Lambda_{médio}$.	85
Tabela 10: Valores de dureza obtidos para os filmes de Ta e TiN usados para compor as multicamadas Ta/TiN.	86
Tabela 11: Amostras de Ta/TiN de acordo com o valor de $\Lambda_{planejado}$ para cada amostra e o resultado obtido de $\Lambda_{médio}$ e $t_{médio}$ para TiN e Ta.	93
Tabela 12: Valores da razão H/E obtidos para as amostras de Ta/TiN.....	97
Tabela 13: Valores da razão HU/E^* obtidos para as amostras de Ta/TiN.....	100
Tabela 14: Valores de dureza ΔH obtidos de acordo com o modelo teórico proposto.	114

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	29
Equação 2.....	34
Equação 3.....	39
Equação 4.....	39
Equação 5.....	41
Equação 6.....	43
Equação 7.....	44
Equação 8.....	69
Equação 9.....	69
Equação 10.....	70
Equação 11.....	104
Equação 12.....	104
Equação 13.....	107
Equação 14.....	107
Equação 15.....	108
Equação 16.....	109
Equação 17.....	109
Equação 18.....	110
Equação 19.....	110
Equação 20.....	110
Equação 21.....	111
Equação 22.....	112
Equação 23.....	112
Equação 24.....	112
Equação 25.....	113
Equação 26.....	113

Equação 27	113
-------------------------	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	Ângstrom
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a_c	raio de um <i>buckling</i> circular
a_f	tamanho da rede cristalina do filme
Ag	Prata
a_l	comprimento de um <i>buckling</i> linear
Ar	Argônio
a_s	tamanho da rede cristalina do substrato
$A_s(h)$	tamanho da rede cristalina do filme
BN	Nitreto de Boro
CN	Nitreto de Carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CVD	Deposição química por vapor
d	tamanho de grão
D	distância interatômica
DC	corrente contínua
E	módulo de elasticidade
E_l	energia do íon incidente
eV	elétron-volt
GPa	gigapascal
h	profundidade de penetração
H	dureza
He	Hélio
h_p	Argônio
h_r	Argônio
H_{ip}	Dureza da última camada de uma super-rede
HU	Dureza universal
HV	dureza Vickers
ISO	International Standard Organization
K	constante Hall – Petch
m	metro
M	declividade da curva tangente
M	massa
n	índice de refração
N / Ti	razão Nitrogênio / Titânio

N_2	Nitrogênio
NbN	nitreto de Nióbio
NbTiN_	amostra de Nb / TiN
Ni	Níquel
P_{Ar} / P_{N_2}	razão entre as pressões de Argônio e Nitrogênio
P4	10000 partículas / m ³
PVD	Deposição física por vapor
q	
QMG	sensor de massa quadrupólo
RF	rádio – frequência
Si ₃ N ₄	Nitreto de Silício
t	espessura
Ta	Tântalo
TaTiN	amostra de Ta / TiN
Ti	Titânio
TiN	Nitreto de Titânio
VN	Nitreto de Vanádio
Z	número atômico
ZrN	Nitreto de Zircônio
α	Argônio
β	constante
γ	Argônio
δ	Argônio
ε	medida da deformação causada por diferença de parâmetro de rede
θ	ângulo
λ	comprimento de onda
Λ	período de modulação de uma multicamada
Λ_c	período crítico de modulação de uma multicamada
π	pi
τ	Tensão de uma multicamada

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da civilização pode ser indicado de acordo com vários conceitos que abrangem desde o primeiro agrupamento de seres humanos até o surgimento de atividades de subsistência, tais como o cultivo da terra, a caça e a pesca. Uma das formas mais comuns de definir o surgimento da civilização deriva da capacidade do ser humano primitivo de utilizar ferramentas. O principal problema encontrado pelo homem primitivo era produzir a ferramenta exata para a circunstância em que se encontrava. Muito provavelmente, o homem pré – histórico utilizou diversos materiais e, pelo simples método de tentativa e erro, percebeu que ferramentas feitas de pedra apresentavam um grande tempo de vida útil se comparado ao restante dos materiais. Assim, a pedra foi largamente aplicada devido a sua disponibilidade na natureza e por apresentar, em geral, uma grande durabilidade (RONAN 1987).

Estes fatos, que remontam a pré-história humana, revelam uma das principais preocupações do ser humano em relação aos materiais que utiliza como ferramentas: a sua resistência. Esta busca pode ser verificada ao longo de toda história da humanidade. Na Europa medieval, ferreiros mantinham segredos quanto à forja de espadas, enquanto que no Japão, famílias de ferreiros usavam técnicas especiais que foram passadas de pai para filho para produzir espadas que possuíam a “alma do guerreiro” para samurais. Técnicas de forjaria foram desenvolvidas e, algumas delas, estavam simplesmente baseadas no uso de urina de animais ou sangue para o resfriamento de lâminas em brasa, o que levava a realização de processos como nitretação e cementação, ainda que de modo rudimentar. Com o advento da pólvora, surgiram os canhões que eram feitos de metal e batizados da mesma forma que os

filhos de famílias católicas. Estes canhões que possuíam nomes eram considerados como talismãs pelo valoroso tempo em que se mantinham em combate sem que apresentassem sequer uma trinca (RONAN 1987).

O surgimento das máquinas à vapor e, posteriormente, os motores de combustão interna, decretaram um novo patamar de resistência de materiais. A partir deste ponto, as diversas peças e ferramentas precisavam resistir a altas temperaturas e ao alto desgaste mecânico devido ao atrito e ao ataque corrosivo envolvidos neste processo. O ser humano passou então a desenvolver processos de endurecimento na tentativa de suprir as necessidades de um número crescente de aplicações de materiais, alcançando certo sucesso (WIKIPEDIA 2005, RONAN 1987).

Estes aspectos históricos ilustram claramente a busca do ser humano por materiais cada vez mais resistentes. Todavia, nas últimas décadas, o surgimento quase incessante de aplicações que exigem alta resistência acabou decretando a insuficiência de vários processos de endurecimento de materiais. A necessidade de materiais cada vez mais resistentes levou ao desenvolvimento de procedimentos diferenciados de endurecimento como também a busca por novos materiais ainda mais duros e de meios que permitissem criá-los. Iniciou-se o desenvolvimento de técnicas de modificação de superfície e de deposição de filmes que permitissem alterar as propriedades de um material fazendo uso de pequena quantidade de outro material (HÜBLER 1994, HURKMANS *et alli* 1995).

Atualmente é possível obter uma superfície extremamente dura com técnicas de revestimentos apropriadas, como a deposição química (CVD – *chemical vapour deposition*) e física (PVD – *physical vapour deposition*) de filmes finos. Filmes finos são películas delgadas que alteram as propriedades de superfícies de materiais quando depositados sobre as mesmas. Dessa forma, com uma pequena quantidade de material é possível depositar um filme e alterar as propriedades superficiais de um outro material em volume de acordo com a necessidade. Além disso, é possível formar ligas e compor materiais com várias camadas de filmes de diferentes materiais (HÜBLER 1994, HURKMANS *et alli* 1995, SCHUEGRAF 1988).

Uma das melhores técnicas de deposição física de filmes finos é a de *magnetron sputtering* que consiste, basicamente, em um processo em escala atômica ou molecular baseado na ejeção de átomos ou moléculas de uma superfície quando ela é atingida por uma

partícula incidente com energia suficiente para tanto. Este processo é realizado em vácuo, em câmaras especiais, onde o material ejetado deposita-se sobre a região de interesse (SCHUEGRAF 1988, CORRÊA 1996, HÜBLER 1994, TENTARDINI 2000). Dessa forma, produz-se um fino revestimento sobre um substrato, alterando-se as propriedades superficiais do material, alcançando, por exemplo, alta dureza, alta resistência ao desgaste e à corrosão, alta elasticidade, entre tantas outras.

O estudo e desenvolvimento de revestimentos duros para proteção de materiais é um dos campos de pesquisa que demonstrou um grande crescimento nos últimos 10 anos. Diversos avanços foram efetuados visando aumentar a dureza e a resistência à oxidação de filmes finos duros, destacando-se o desenvolvimento de filmes finos do tipo multicamada. Este tipo de revestimentos foi desenvolvido, principalmente, para as áreas de supercondutividade e magnetismo (JIN & KETTERSON 1989). Contudo, ao longo dos anos verificou-se que algumas multicamadas eram especiais, pois apresentavam valores de dureza extremamente elevados, mesmo aquelas que envolviam apenas materiais metálicos. Estes filmes são atualmente conhecidos como super-redes de dureza.

Basicamente, revestimentos do tipo super-rede de dureza constituem-se em diversas camadas de filmes finos de dois ou mais diferentes materiais com espessuras da ordem de poucos nanômetros, depositados de forma seqüencial uns sobre os outros com a intenção de gerar uma estrutura periódica e que apresentam propriedades superiores frente a outros filmes. As camadas de uma super-rede podem ser formadas por diferentes materiais, tais como metais, nitretos, carbetos, óxidos e qualquer possível combinação entre eles (FREUND & SURESH 2003). Estruturas do tipo super-rede podem também compor sistemas com valores extremamente elevados de dureza. Estudos recentes revelam super-redes com valores de dureza acima de 40 GPa (MUSIL 2000, YASHAR & SPROUL 1999, VEPREK & ARGON 2002, BARNETT & MADAN 1998). O processo de endurecimento deste tipo de estrutura ainda não está claramente estabelecido, mas é freqüentemente relacionado à formação da periodicidade do valor de espessura das bi-camadas depositadas.

A larga aplicação de diferentes materiais e revestimentos finos nas mais diversas áreas torna necessário conhecer de forma precisa as características e as limitações de suas propriedades mecânicas. A dureza é uma das propriedades mecânicas mais importantes de um material e está inerentemente ligada à resistência que ele apresenta. A importância da

avaliação da dureza está ligada ao grande número de aplicações de alta carga e contínuo desgaste a que materiais são submetidos e que exigem alta resistência e durabilidade, servindo como indicativo quanto à performance dos materiais usados frente à aplicação de uma tensão. Assim, a avaliação precisa da dureza auxilia na escolha de materiais que resistam às condições bastante adversas (SCHUMTZ *et alli* 1990, TENTARDINI 2000). Além disso, testes de dureza normalmente são simples, rápidos e não destrutivos.

O principal meio de avaliação da dureza de um material é o teste de indentação. O teste consiste, basicamente, no uso de um penetrador que é forçado contra a superfície de uma amostra na direção perpendicular à mesma. O valor de dureza está relacionado com a medida da área indentada na amostra submetida ao teste. De acordo com o valor de carga aplicado e a profundidade máxima atingida durante a penetração, o teste de indentação pode ser considerado de nano ou microdureza (VINGSBO *et alli* 1986, WIERENGA & FRANKEN 1985, CAI & BANGERT 1995, JOSLIN *et alli* 1999).

Testes de nano e microdureza utilizam valores de carga da ordem de poucos mN aplicados dinamicamente e de maneira cíclica, com alta resolução de carga e de profundidade de penetração, permitindo realizar a medida da dureza da superfície de materiais em volume e de revestimentos do tipo filme fino, bem como avaliar outras propriedades mecânicas, tais como, módulo de elasticidade, fluência, entre outros. Este teste, também conhecido como teste instrumentado de dureza, se diferencia do teste de indentação comumente baseado na medida da área de impressão (JOSLIN *et alli* 1999, JINDAL & QUINTO 1988, HOLLECK 1986, NEWHEY 1983) devido à medida instantânea e simultânea da carga e da penetração e de valores máximos alcançados. Estes valores definem a escala em que o teste está sendo realizado, sendo normatizado a partir do ano de 2002 na ISO 14577 (ISO 14577 2002) criando regras que permitem realizar o mesmo teste independente do local ou equipamento em que é realizado.

Assim, a busca incessante por materiais que apresentam altos valores de dureza, a possibilidade de otimização das propriedades de um material através de revestimentos e a capacidade de caracterização disponível direciona um grande número de estudos para a área de super-redes de dureza. Outros fatores que atraem diversos pesquisadores são: o desafio científico, já que o comportamento de dureza verificado não possui razões claras para ocorrer; o seu potencial industrial, pois revestimentos com alta dureza podem ser usados aplicados em

áreas de alta resistência ao desgaste e corrosão, desde que apresentem um valor de módulo de elasticidade adequado, e a possibilidade destes revestimentos em uma produção de larga escala. Mesmo assim, a pesquisa de super-redes de dureza em todo mundo ainda é recente em termos científicos e está ligada à aplicação e desenvolvimento de tecnologia de ponta. Além disso, a criação de modelos teóricos, ainda que empiricamente desenvolvidos, podem esclarecer o funcionamento do comportamento de dureza destes revestimentos (ENGEL & YANG 1997, YOON 2000, KIM *et alli* 2004, VEPREK *et alli* 2005).

No Brasil, a pesquisa nesta área é extremamente recente, muito provavelmente devido à especificidade do tipo de revestimento a ser desenvolvido, *know-how* envolvido e condições de caracterização necessárias. Contudo, seu estudo permitirá o desenvolvimento e formação de pessoal de alta qualificação na área, possivelmente impulsionando empresas de médio e grande porte ligadas à produção de filmes finos em nível industrial. Desta maneira, a importância do estudo de super-redes de dureza está ligada à possibilidade de aplicação e produção em nível industrial do mesmo.

A proposta deste trabalho visa estudar, desenvolver e caracterizar filmes finos do tipo multicamadas que produzam estruturas do tipo super-redes de dureza nanoestruturadas, comparando-as com os revestimentos tipicamente utilizados nos dias atuais, bem como compreender e possivelmente explicar o comportamento de endurecimento destes revestimentos.

Ao longo desta tese são abordados os aspectos fundamentais ligados às super-redes de dureza, bem como as possíveis causas para os elevados valores de dureza obtidos e as técnicas tipicamente usadas para sua caracterização. Além disso, no capítulo 2 o estado da arte atual será apresentado descrevendo os fundamentos básicos das técnicas de caracterização utilizadas para a realização deste trabalho, juntamente com os métodos de avaliação de estruturas e superfícies de filmes finos e de análise das propriedades mecânicas dos revestimentos. O capítulo 3 apresenta o procedimento experimental usado neste trabalho, a descrição da preparação das amostras, a produção dos filmes de nitretos e a deposição das multicamadas usando a técnica de *magnetron sputtering*. Os resultados obtidos são apresentados no capítulo 4, onde são descritas as análises das multicamadas visando verificar principalmente a periodicidade alcançada e os valores de dureza relacionados ao período de modulação. Um modelo teórico é proposto ao final do capítulo relacionado aos resultados

obtidos. O quinto capítulo apresenta as considerações finais do trabalho, bem como as sugestões da continuidade da pesquisa em super-redes de dureza.

2. ESTADO DA ARTE

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas de deposição e caracterização dos revestimentos que se pretende usar neste trabalho, abrangendo principalmente o desenvolvimento e deposição dos revestimentos e passando às técnicas de caracterização estrutural e mecânica das multicamadas.

2.1. Desenvolvimento e deposição de filmes finos (*magnetron sputtering*)

A deposição de filmes finos constitui um dos processos utilizados para modificar as propriedades de um material e para o desenvolvimento de novos materiais e ligas que não são comumente encontrados na natureza. Uma das técnicas de deposição de filmes finos mais versáteis é a de *magnetron sputtering* (HÜBLER 1994, SCHUEGRAF 1988). Ela permite realizar a deposição de diferentes materiais ao mesmo tempo e controlar com precisão a estequiometria entre os materiais usados, possibilitando obtenção de películas extremamente delgadas com propriedades diversificadas como, por exemplo, filmes com características cerâmicas que apresentam baixa resistividade, alta dureza, baixo coeficiente de atrito e alta resistência ao desgaste mecânico e corrosivo, ponto de fusão elevado, entre outras propriedades. Assim, a aplicação de um revestimento sobre um material resulta na alteração

da superfície em que é empregado, buscando a otimização das propriedades do material. Ao longo dos anos, a indústria metal – mecânica tem empregado filmes finos de nitretos de metais de transição visando aumentar a dureza de materiais e, conseqüentemente, a vida útil de ferramentas de corte, obtendo resultados satisfatórios.

O processo de *sputtering* é definido como a ejeção de um átomo ou molécula de uma superfície devido à colisão de uma partícula energética (MATTOX 1988, HÜBLER 1994, TENTARDINI 2005, BLANDO 2001). Esta partícula transfere momento linear para os átomos do material (alvo) que está sofrendo o bombardeamento, gerando um efeito de cascata de colisões, possibilitando ou não, a expulsão de um ou mais átomos do material, conforme mostra a Figura 1. Este é um processo que acontece em nível atômico ou molecular, e é considerado como puramente físico, sendo comumente comparado a um jogo de bilhar devido ao efeito de espalhamento dos átomos do material.

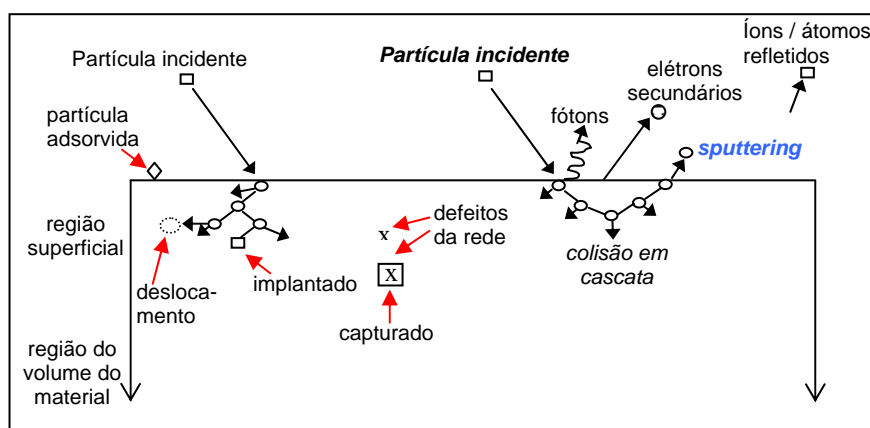


Figura 1: Representação esquemática do processo de *sputtering*. Outros efeitos que podem ocorrer com uma partícula energética são mostrados, como por exemplo, partículas adsorvidas (\diamond).

Em geral, as partículas ejetadas possuem uma energia entre 10 e 100 eV e podem ser átomos simples ou agregados atômicos (*clusters*) do mesmo material. Após a remoção, as partículas podem acabar neutralizadas ou se depositarem em um material previamente preparado considerado como amostra ou substrato.

Diversos equipamentos com variações quanto à técnica já são regularmente usados por indústrias. A técnica é considerada de alto custo, principalmente devido ao recurso inicial necessário para a compra ou desenvolvimento de um equipamento. Contudo, o método

permite produzir filmes com alto controle de deposição, mínima perda de material e sem que existam rejeitos poluentes como resultado final do processo.

2.2. Filmes finos tipo multicamada

Filmes finos já são usados há mais de uma década nas mais diversas áreas. Na indústria metal–mecânica, diferentes campos das áreas de engenharia, medicina, odontologia, indústria alimentícia e até nas áreas visando efeitos de decoração. A aplicação de filmes finos é crescente devido às propriedades superiores apresentadas pelos revestimentos tais como alta resistência à abrasão, ao desgaste mecânico e corrosivo, alta dureza, alta estabilidade térmica, entre outras (HÜBLER 1994, BLANDO 2001, FREUND & SURESH 2003, MUSIL 2000).

Contudo, o patamar tecnológico atual e a busca incessante por materiais com propriedades ainda melhores, levaram ao desenvolvimento de revestimentos específicos voltados para suprir a demanda de determinadas aplicações que exigem alta performance. Assim, foram desenvolvidos revestimentos diferenciados, destacando-se entre eles, filmes tipo multicamada.

Os estudos sobre revestimentos tipo multicamada não são recentes. Já em 1923 existiram tentativas de produzir filmes com esta característica com as primeiras deposições feitas de forma seqüencial desenvolvidas por Koeppe. Já em 1930, Deubner buscando sistemas que pudessem fornecer redes de difração, procurou depositar filmes tipo multicamada de Au / Ag e Ag / Cu, mas somente em 1950 Blois consegue depositar a primeira multicamada envolvendo materiais ferromagnéticos. Os filmes depositados nesta época possuíam grande espessura e, em 1963, Hirsch e Clow produzem a primeira multicamada com espessura da ordem de poucos micrometros. Todos estes revestimentos eram voltados principalmente para a área de magnetismo (JIN & KETTERSON 1989).

Em 1964, ao desenvolver uma multicamada de Cr / Cu com uma periodicidade de aproximadamente 0,5 μm , Palatinik percebeu que o filme apresentava alta resistência

mecânica quando comparado a outros revestimentos. Os estudos destes revestimentos quanto as suas propriedades mecânicas começam a avançar significativamente quando Koehler é o primeiro a sugerir que o aumento da resistência em materiais pode ser obtido através de estruturas em camadas que fornecem barreiras de energia ao movimento de discordâncias (KOEHLER 1970).

Deste ponto em diante, o estudo de multicamadas voltadas para a obtenção de propriedades mecânicas superiores cresceu de forma muito expressiva. Diversos pesquisadores passaram a tentar diminuir as espessuras das multicamadas, o que se tornou possível com o avanço das técnicas de deposição, principalmente no que diz respeito ao controle da taxa de deposição. Assim, os revestimentos tipo multicamada atuais passaram a apresentar bicamadas com valores de espessura da ordem de poucos nanômetros, sendo comparados as super-redes voltadas para a área eletromagnética.

Logo, a diferenciação entre os tipos de filmes finos passou a ser necessária. **Multicamadas** são revestimentos estruturados a partir da deposição seqüencial de diversas camadas de filmes finos de dois ou mais materiais diferentes usando fontes independentes. Já **super-redes** podem ser definidas como revestimentos do tipo multicamada que, em geral, são formados por filmes extremamente finos (da ordem de poucos nm) e que apresentam propriedades diferenciadas daquelas comumente encontradas nos materiais que a formam, tanto individualmente, quanto combinados. **Super-redes de dureza** são revestimentos que apresentam alta resistência mecânica, principalmente altos valores de dureza, geralmente maiores que 35 GPa (aproximadamente 3500 HV), de acordo com os materiais que a constituem (BLANDO 2001, MUSIL 2000, YASHAR & SPROUL 1999, HOVSEPIAN & MÜNZ 2003). A Figura 2 apresenta esquematicamente um revestimento com uma estrutura do tipo multicamada.



Figura 2: Estrutura típica de um revestimento do tipo multicamada: A e B são materiais diferentes.

A ilustração revela que a cada 2 camadas dos materiais A e B, forma-se o período da bicamada Λ . Desta forma, é possível dizer que:

$$\Lambda = t_A + t_B \quad \text{Equação 1}$$

onde t_A e t_B correspondem respectivamente a espessura que compõe a bicamada do revestimento referentes aos materiais A e B. Se há a formação de uma super-rede, o período é considerado como o comprimento de onda do revestimento.

2.3. Super-redes de dureza

A busca por materiais superduros está ligada a diversos fatores. Dentre eles destacam-se a desafio científico dos pesquisadores em sintetizar materiais que apresentem valores de dureza extremamente elevados ou até superiores a do diamante e a importância destes materiais para proteção de peças e ferramentas ao desgaste abrasivo (MÜNZ *et alli* 1995, MADAN *et alli* 1997).

Super-redes são revestimentos produzidos como filmes finos tipo multicamadas com espessuras da ordem de poucos nanômetros de dois materiais diferentes e que apresentam propriedades diferenciadas em relação aos materiais que a formam, mesmo que combinados. São materiais artificiais produzidos principalmente por técnicas de deposição físicas (PVD) e determinadas pelo arranjo periódico das camadas (Λ) dos dois diferentes materiais que as formam, conforme representado anteriormente na Figura 1. Atualmente, multicamadas são aplicadas nas mais diversas áreas, tais como, óptica, magnetismo e eletrônica. Entretanto, super-redes apresentando valores extremamente elevados de dureza, (≥ 50 GPa) seriam mais indicadas para aplicações tribológicas (KIM *et alli* 2005, VEPREK *et alli* 2005, WANG *et alli* 2001).

Para que um revestimento possa ser considerado uma super-rede de dureza é necessário que apresente características específicas, tais como:

- Estrutura metaestável;
- Espessuras das bicamadas da ordem de poucos nanômetros;
- Formação de uma estrutura periódica;
- Propriedades mecânicas diferenciadas: valores de dureza acima de 50 GPa;
- Materiais que a constituem devem ser diferentes e imiscíveis;
- Espessuras das camadas de cada material devem ser estritamente constantes;
- Não pode haver interdifusão entre as camadas;
- Comportamento como cristal único: cada monocamada deve ter um número de planos atômicos inteiros e espaço interatômico e simetria da rede de ambos materiais muito próximos.

Originalmente, estes materiais foram propostos por Koehler, na tentativa de criar um novo sólido (KOEHLER 1970). Atualmente, super-redes são constituídas por heteroestruturas policristalinas formadas principalmente por nitretos de metais de transição de elevada dureza (TiN, VN, ZrN, NbN, entre outros), metais em geral ou materiais amorfos (Si_3N_4 , CN_x) (VEPREK *et alli* 2005, VEPREK & ARGON 2002) . Diversos trabalhos apontam para

revestimentos como TiN/BN, TiN/TiB₂, TiN/NbN, entre outros, apresentando valores de dureza que excedem 40 GPa e, em alguns casos, chegam até a 105 GPa. Óxidos também estão sendo aplicados em menor grau visando alcançar uma maior estabilidade térmica para estes materiais.

Ainda assim, as super-redes de dureza podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura, podendo ser isoestruturadas e não-isoestruturadas. Super-redes isoestruturadas possuem a mesma estrutura atômica e, desta forma, torna-se possível o movimento de discordâncias entre as interfaces das camadas que formam o revestimento. A grande maioria dos trabalhos realizados até o momento com este tipo de multicamada envolve principalmente nitretos de metais de transição, tais como TiN, VN, NbN, entre outros. Já super-redes não-isoestruturadas possuem diferentes estruturas cristalinas, não formando uma interface coerente entre as camadas. Neste caso, uma das camadas pode cristalizar em uma estrutura metaestável e então formar uma interface coerente com a camada do outro material formador da super-rede (YASHAR & SPROUL 1999).

Super-redes constituem-se na principal promessa para alcançar todas as necessidades requeridas para a aplicação de materiais superduros em diversas áreas do conhecimento. Este fato deve-se a grande possibilidade de combinações entre materiais, proporcionando não só altos valores de dureza bem como outras importantes propriedades, tais como, estabilidade química, tenacidade, resistência à oxidação, baixa condutividade térmica, alta adesão, possível biocompatibilidade, entre outras. A mais notável propriedade de materiais do tipo super-rede é o fato de o valor da sua dureza exceder significativamente os valores obtidos pela lei das misturas, que indica o valor teórico de dureza atingido pela combinação de dois materiais (HOVSEPIAN & MÜNZ 2003).

O comportamento tipicamente encontrado para a dureza de uma super-rede em relação ao período de modulação do revestimento é apresentado como na Figura 3.

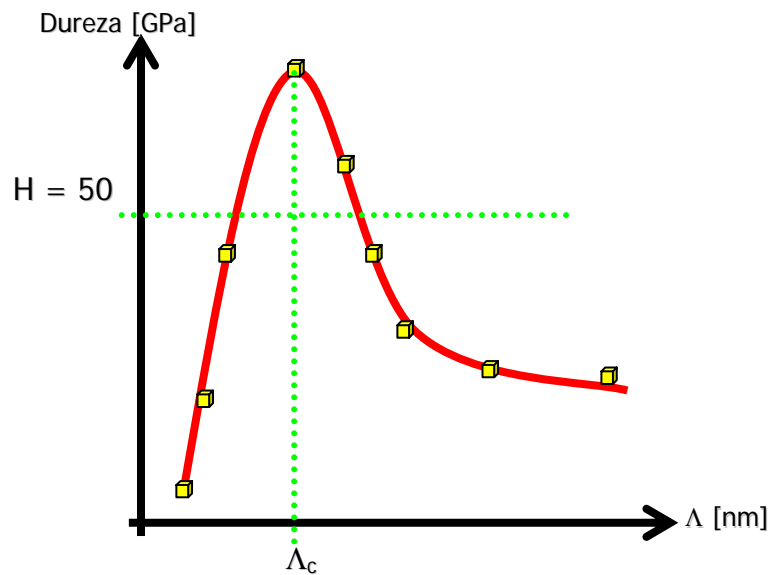


Figura 3: Representação esquemática do comportamento de dureza H em função do período de modulação Λ tipicamente encontrado para determinadas multicamadas. Geralmente, em um valor de Λ_c verifica-se um valor máximo de dureza.

Multicamadas de materiais metálicos já foram desenvolvidas e depositadas com o equipamento que será usado nesta pesquisa. Estes resultados já foram publicados (BLANDO 2001) e maiores detalhes quanto a este trabalho encontram-se disponíveis no anexo I deste trabalho. Uma multicamada metálica de Cr / V foi depositada com sucesso, apresentando uma bicamada de 9,46 nm aproximadamente. Este valor foi muito próximo da espessura pretendida para cada camada de material (próximo de 5 nm). O revestimento foi caracterizado usando as técnicas de XRD e RBS. Quanto às propriedades mecânicas do revestimento, a multicamada de Cr / V apresentou um aumento de dureza significativo (aproximadamente 12 GPa), quando comparada aos valores individuais de dureza obtidos para Cromo (4,7 GPa) e para Vanádio (3 GPa). A dureza dos revestimentos foi obtida usando testes dinâmicos de indentação.

Entretanto, estes fatos verificados basicamente pela experimentação na deposição de multicamadas e na avaliação das propriedades mecânicas de filmes finos por técnicas instrumentadas de penetração, ainda não estão devidamente esclarecidos. Muitos pesquisadores buscam compreender as razões pelas quais um determinado revestimento do tipo multicamada sofre um significativo efeito de endurecimento. As teorias e modelos desenvolvidas que tentam explicar satisfatoriamente este fenômeno alcançaram relativo

sucesso até o momento e serão tratadas a seguir (YASHAR & SPROUL 1999, FRIEDMAN 2004, KIM *et alli* 2005).

2.3.1. Teorias e modelos de efeito de endurecimento em revestimentos tipo multicamada

Diversas teorias foram desenvolvidas a fim de explicar este comportamento para multicamadas nanoestruturadas que apresentam alta dureza. Dentre elas destacam-se principalmente:

Efeito de Supermódulo – Este efeito está relacionado principalmente a dependência entre as propriedades elásticas de um material e a sua dureza. Os primeiros resultados referentes aos efeitos de supermódulo foram verificados principalmente em multicamadas do tipo Cu / Ni. Em geral, multicamadas de metais com estrutura do tipo c.f.c apresentavam um aumento de 100% nos valores de módulo de elasticidade obtidos pela técnica de *bulge test* para diversos comprimentos de modulação Λ , principalmente entre 1,5 nm e 2,5 nm. Contudo, esta teoria tem sido desconsiderada devido as tentativas de reprodução destes resultados terem sido insatisfatórias. Acredita-se que uma imprecisão na medida das propriedades elásticas de filmes finos, indicaram erroneamente o aumento das constantes elásticas dos materiais (CAMMARATA 1994).

Efeito da diferença de rede cristalina – Esta teoria explica o efeito de endurecimento em super-redes de dureza baseada na geração de campos de deformação alternados devido a diferença entre o parâmetro de rede cristalina entre materiais. Ao longo dos anos, vários tipos de multicamadas foram produzidos baseados nesta teoria e o efeito foi verificado. Mesmo assim, alguns estudos já consideram este efeito desprezível se comparado a outros efeitos que geram endurecimento (CHU & BARNETT 1995, CHU *et alli* 1999).

Efeito Hall – Petch – Este efeito indica um aumento da dureza e resistência ao escoamento de um material com a diminuição do tamanho de grão em metais policristalinos.

Recentemente, porém, foi aplicado a heteroestruturas com espessuras da ordem de poucos nanômetros. A forma geral do efeito Hall – Petch é dada pela relação:

$$H = H_o + kD^{-1/2} \quad \text{Equação 2}$$

onde H é a dureza do material com tamanho de grão D , H_o é a dureza do mesmo material com grãos grandes e k é uma constante que mede a contribuição relativa de endurecimento das fronteiras de grãos. Em geral, a maioria dos pesquisadores simplesmente substitui o tamanho do grão D pelo período da multicamada Λ , nem sempre funcionando de maneira satisfatória (ANDERSON & LI 1995, FRIEDMAN 2005).

Efeito do espelhamento de forças (image forces) ou impedimento do movimento de discordâncias – Ocorre principalmente quando duas camadas de uma multicamada apresentam diferentes módulos de cisalhamento e, portanto, diferentes linhas de energias para a formação e movimento de discordâncias. As discordâncias produzidas permanecem na camada que apresenta menor módulo de cisalhamento, enquanto o movimento da discordância é inibido devido ao alto valor de tensão de cisalhamento necessário para movê-la através da estrutura periódica formada na multicamada (KOEHLER 1970). Atualmente é a teoria mais aceita para explicar o efeito de endurecimento em multicamadas. Esquemáticamente o impedimento de movimento de discordâncias pode ser visualizado na Figura 4.

A Figura 4 mostra uma discordância localizada na interface 0 entre as camadas A e B em multicamada. Uma determinada tensão de cisalhamento é necessária para mover a discordância para dentro da camada B. A interface – 1 exerce uma força repulsiva de cisalhamento na discordância, o que torna mais fácil a discordância migrar para dentro da camada B. A interface 1 exerce um efeito atrativo, favorecendo ainda mais este movimento. Contudo, as interfaces – 2 e 2 exercem um efeito de cisalhamento que torna mais difícil mover a discordância para dentro da camada B. Este efeito acaba estacionando a discordância e impedindo sua propagação no material.

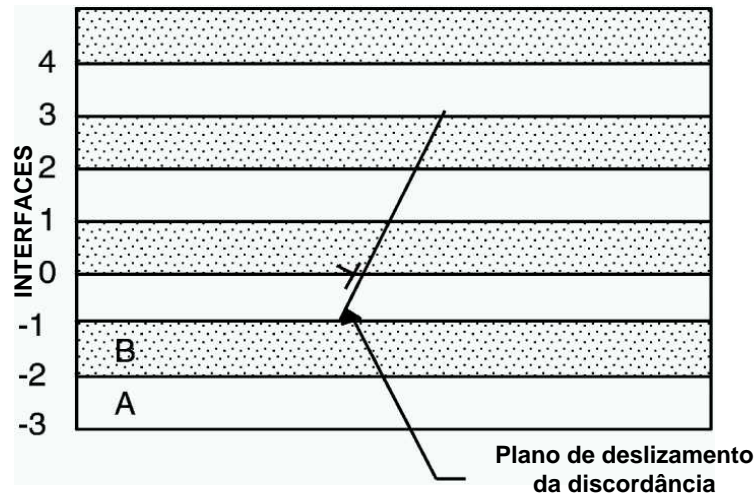


Figura 4: Representação esquemática do comportamento de uma discordância em uma multicamada com espessura de camadas da ordem de poucos nanômetros

Mesmo com o desenvolvimento destas diversas teorias, ainda não foi possível entender completamente o efeito de endurecimento que ocorrem nestes materiais. O uso de óxidos nestas multicamadas passou a ser recentemente estudado a fim de aumentar a estabilidade frente à alta temperatura destes revestimentos.

2.3.2. Efeitos de deformação

Um dos maiores problemas ligados super-redes de dureza é a possibilidade de deformação da multicamada. Em geral, a deformação de um revestimento implica na sua delaminação ou fratura. Este fato é comumente um efeito indesejado, mas que em circunstâncias específicas pode auxiliar significativamente na avaliação das propriedades mecânicas de filmes finos (FREUND & SURESH 2003).

As deformações mais comuns encontradas são: *bulge*; a formação de uma bolha na interface do material com o revestimento, sem necessariamente implicar na sua falha; *peeling*;

um descascamento do filme em relação ao substrato; e o *buckling*, que consiste em uma deformação tipicamente encontrada em revestimentos que apresentam alta tensão interna.

Na deformação do tipo *bulge*, a formação da bolha geralmente ocorre por ação de uma força externa. A vantagem do *bulge* é a possibilidade de avaliar algumas propriedades mecânicas de materiais, tratando-os como membranas ou placas. Um teste de *bulge* pode ser realizado quando uma espécie de janela é criada entre o filme e o substrato, permitindo a aplicação de uma pressão (hidrostática) que irá defletir o material. Neste caso, a deflexão causada é função da pressão aplicada e é influenciada por diversos fatores, tais como, tamanho e forma da delaminação, espessura do filme, dureza, resistência à fratura, entre outros. A configuração mais comum do teste de *bulge* é geralmente utilizada na determinação do módulo de elasticidade do filme. Uma das maiores desvantagens é a preparação adequada de amostras para o teste, que apresenta dificuldade (FREUND & SURESH 2003). A Figura 5 abaixo mostra uma representação típica de uma amostra preparada para o *bulge test*.

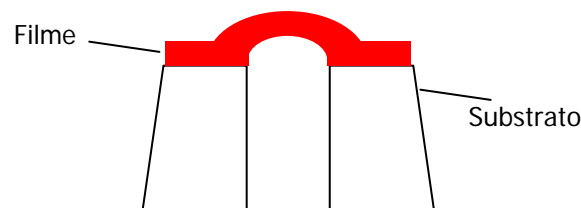


Figura 5: Esquema de amostra preparada para a realização de um teste de *bulge*. Geralmente, o substrato é quimicamente retirado.

O *peeling*, de maneira semelhante ao *bulge*, é geralmente um efeito provocado com a finalidade de medir a resistência de adesão entre um filme e um substrato. Um dos problemas verificados neste tipo de teste está relacionado à rigidez do substrato. Se o seu módulo de elasticidade for menor que a rigidez do revestimento, a medida será fortemente influenciada pelo substrato. Um esquema do teste de *peeling* é mostrado na Figura 6.

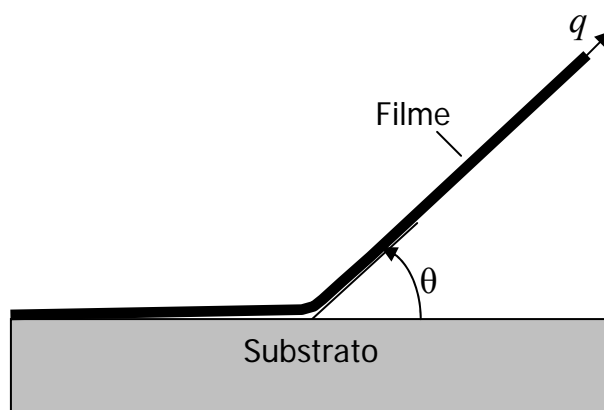


Figura 6: Representação esquemática de um processo de *peeling* de um filme em relação a um substrato. A deadesão é causada pela ação de uma força q formando um ângulo θ .

O *pull-off* é um dos testes mais comuns que utiliza a deformação do tipo *peeling* para avaliar a energia de adesão de um material.

Já a deformação do tipo *buckling* ocorre de modo transversal em relação ao substrato principalmente devido à alta tensão interna observada tipicamente em revestimentos cerâmicos e do tipo DLC. Evidentemente, o *buckling* também é fortemente influenciado por imperfeições na superfície dos substratos, tais como, discordâncias, buracos, grãos, entre outros. Este efeito nem sempre é capaz de separar completamente o filme do substrato, mas sua característica única leva a diferentes formatos de deformação na superfície do material onde o revestimento foi depositado. As Figuras 7 e 8 a seguir apresentam dois tipos de *buckling*.

O processo de *buckling* geralmente ocorre devido a uma diferença energética. Sempre que a energia de deformação elástica de um filme é reduzida, a formação espontânea de uma deformação tipo *buckle* pode ocorrer. Esse efeito está tipicamente relacionado à relaxação das componentes de tensão do filme. Em geral, a deformação tipo *buckling* acaba crescendo ou se expandindo, de acordo com a redução maior ou menor da tensão no filme. Neste caso, a delaminação do revestimento avança à medida que a taxa de redução da tensão do filme aumenta, excedendo a tensão necessária para criar uma fratura. A forma e a rapidez de expansão do *buckle* estão fortemente relacionadas à taxa de redução de tensão. A Figura 8 abaixo mostra a expansão de uma deformação ao longo do tempo (FREUND & SURESH 2003).

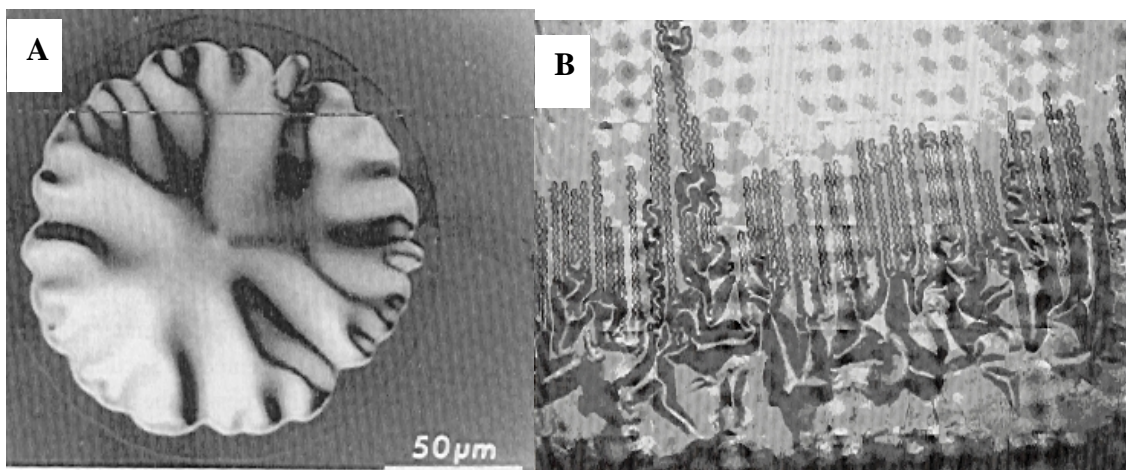


Figura 7: Formação de um *buckling* circular (A), também conhecido como *blister* ou empolamento, enquanto em (B) é possível observar a formação de *buckling* lineares, também conhecidos por “corda de telefone” (FREUND & SURESH 2003).

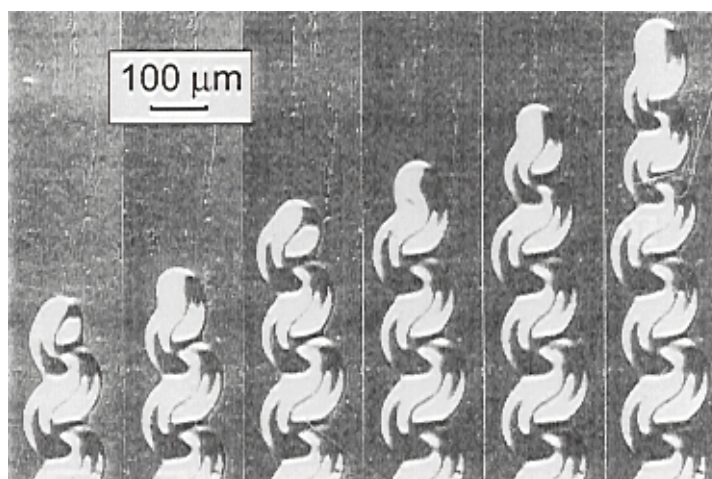


Figura 8: Propagação de um *buckle* tipo corda de telefone ao longo do tempo. A seqüência de micrografias foi realizada em 1 s, 180 s, 512 s, 692 s, 872 s e 1052 s após a mostra ser retirada da câmara de deposição (FREUND & SURESH 2003).

As principais razões para a ocorrência de *buckling* em multicamadas estão relacionadas à alta tensão interna do filme ou se o módulo de elasticidade (rigidez) do substrato é menor que o do revestimento.

Atualmente, vários modelos foram desenvolvidos no intuito de explicar este efeito de deformação, principalmente devido as suas características únicas, bem como a sua possível utilização em diversos tipos de aplicações. Dentre os diversos trabalhos publicados até o momento nesta área, destaca-se o de Bowden et al. no qual desenvolveram técnicas que permitem a criação de *buckling* de maneira organizada, conforme apresenta a Figura 9 abaixo.

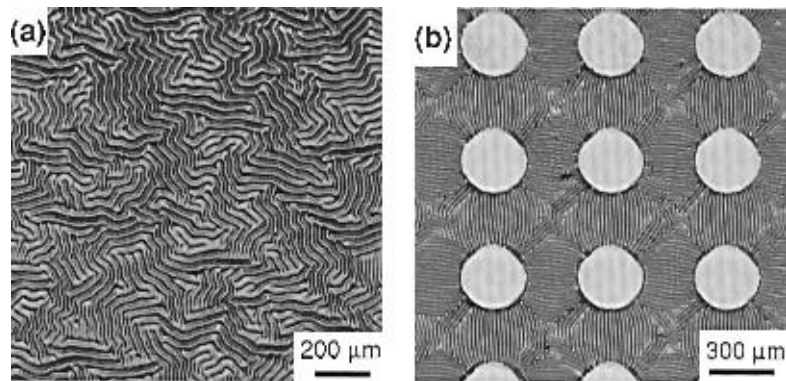


Figura 9: Formação de *buckling* (a) desordenado com um tamanho variado entre 50 μm e 20 μm. Alteração do substrato antes da deposição permitiu a formação de *bucklings* de maneira ordenada (b).

A análise das formas de deformação de *buckling* permite que a tensão compressiva necessária para deformar um filme seja calculada de acordo com diversos tipos de Equações. A tensão compressiva σ de um filme que apresenta um *buckling* circular pode ser calculada pela Equação 3:

$$\sigma = -1,2235 \frac{\bar{E}t^3}{a_c^2} \quad \text{Equação 3}$$

onde, E é o módulo de elasticidade, t a espessura do filme e a_c o raio do *buckle* circular.

Já para um *buckle* linear (tipo “corda de telefone”) a Equação 4 que representa a tensão compressiva σ de um filme corresponde a:

$$\sigma = -\frac{\pi^2 \bar{E}}{12} \left(\frac{t}{a_L} \right)^2 \quad \text{Equação 4}$$

de acordo com as mesmas definições utilizadas anteriormente, exceto por a_L definida como o comprimento do *buckle* linear.

Maiores detalhes a respeito deste tipo de deformação podem ser encontrados em outros trabalhos (FREUND & SURESH 2003, YU & HUTCHINSON 2002).

2.4. Espectrometria por Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) fornece principalmente a composição ou perfil elementar em profundidade de um material ou filme fino, podendo detectar até poucas partes por milhão de elementos pesados e alguns átomos percentuais para elementos leves. Ela é baseada nas colisões elásticas no campo Coulombiano dos núcleos atômicos e homenageia a experiência de Ernest Rutherford, primeiro pesquisador a apresentar o conceito de núcleos atômicos (CHU *et alli* 1978).

Basicamente, a técnica de RBS consiste em medir a energia de partículas retroespalhadas pelos átomos de uma amostra submetida à análise. A Figura 10 representa esquematicamente o processo em que se baseia a técnica.

Geralmente, um feixe monoenergético de íons de He ou de prótons (H^+) incide sobre a amostra. Os íons incidentes colidem com os átomos da amostra, fazendo com que as partículas percam energia. A partícula incidente é então retroespalhada e detectada em um determinado ângulo θ . O processo de perda de energia ocorre fundamentalmente devido a transferência de momentum do íon incidente para o núcleo do alvo durante a colisão e pelas diversas interações com os elétrons que ocorrem durante a passagem da partícula através do alvo antes e depois de uma colisão com um átomo. Assim, uma partícula que é retroespalhada a uma profundidade d dentro do alvo é detectada com uma energia menor do que uma partícula retroespalhada na superfície do alvo, devido ao maior número de interações realizadas. Este fato torna possível determinar a espessura e perfil de profundidade em filmes finos.

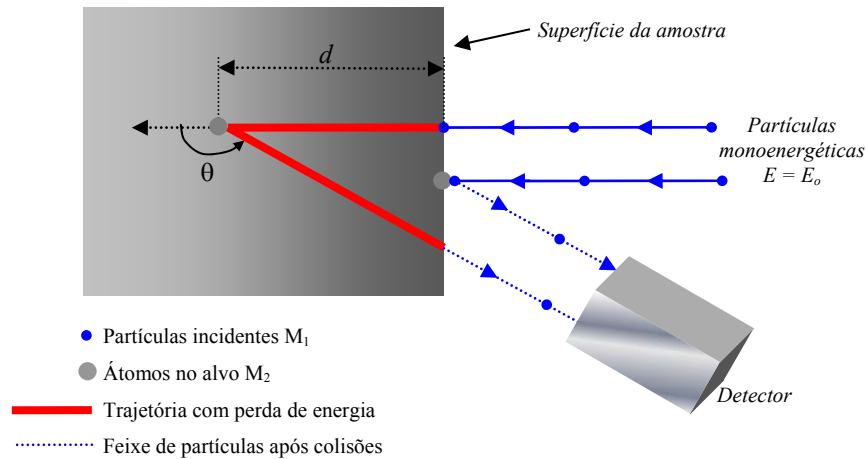


Figura 10: Representação esquemática do processo de retroespalhamento de partículas (●) ao colidirem com os átomos da amostra (●) na sua superfície e a uma distância d no seu interior.

A taxa de redução de energia da partícula retroespalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo, conhecido como fator cinemático, sendo intrínseco a cada material. O retroespalhamento depende também da seção de choque de espalhamento, que é descrita na Equação 5 como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e}{4E_I} \right)^2 \cdot \frac{4 \cdot \left(\sqrt{1 - \left(\frac{M_1 \sin \theta}{M_2} \right)^2} + \cos \theta \right)^2}{\sin^4 \theta \sqrt{1 - \left(\frac{M_1 \sin \theta}{M_2} \right)^2}} \text{cm}^{-2} \quad \text{Equação 5}$$

O número de partículas retroespalhadas de um átomo do alvo com massa M_2 para um dado ângulo sólido Ω é determinado pelo número de partículas incidentes com massa M_1 , onde Z_1 e Z_2 são os números atômicos das partículas incidentes e dos átomos do alvo, respectivamente. E_I é a energia do íon incidente no momento da colisão e e é a carga eletrônica. A Equação 5 revela que a sensibilidade da técnica é maior para elementos pesados, isto é, com alto Z , já que a probabilidade de retroespalhamento é proporcional $(Z_2)^2$.

Geralmente, as análises de RBS são realizadas juntamente com simulações. Simuladores de espectros de RBS possibilitam um tratamento numérico dos dados, permitindo qualificar e quantificar materiais em um espectro. A simulação também permite alterar a densidade dos elementos que compõem a amostra, bem com sua concentração relativa (HÜBLER 1999). Um dos programas mais utilizados para o tratamento de dados de RBS é o RUMP.

2.5. Técnica de difração de raios X (XRD)

A difração de raios X (*X-ray diffraction* – XRD) é uma técnica muito usada para diversos tipos de caracterizações envolvendo filmes finos. Fundamentalmente, ela é utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais e avaliar as propriedades estruturais (epitaxia, tamanho de grão, defeitos, entre outros) destas fases. A técnica de XRD também é aplicada na caracterização de revestimentos do tipo multicamada, principalmente na determinação da espessura, na integridade e na periodicidade das camadas depositadas (da ordem de poucos nanômetros) que formam a multicamada.

Esta técnica de caracterização está baseada no fenômeno da difração que ocorre quando uma rede ou obstáculo apresenta uma distância que seja comparável à magnitude do comprimento de onda gerando, conseqüentemente, o espalhamento da onda. Logo após o espalhamento, as ondas sofrem uma interferência, podendo ser construtiva ou destrutiva. A Figura 11 retrata o fenômeno descrito. Os picos tipicamente encontrados em difratogramas de materiais resultam da interferência construtiva entre os raios X que foram espalhados por planos atômicos de cristal.

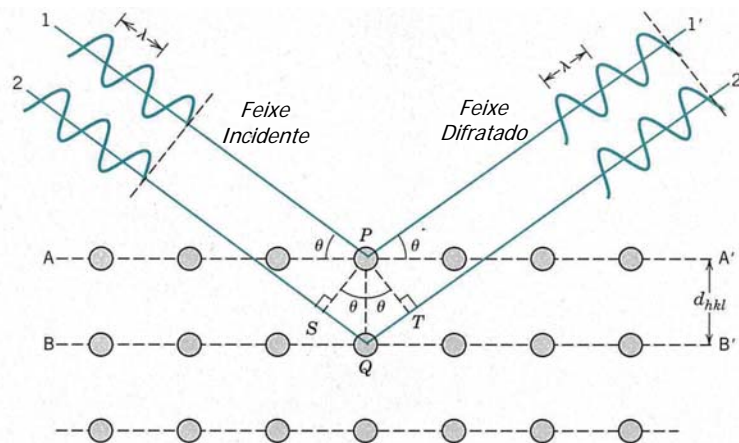


Figura 11: Representação esquemática do fenômeno de difração de uma onda em uma rede atômica.

Os feixes paralelos, monocromáticos e coerentes 1 e 2 de raios X incidem nos planos A – A' e B – B', separados por um espaço interplanar correspondente a uma distância d_{hkl} , sendo h , k e l os índices de Miller, com um comprimento de onda λ em um ângulo θ . Estes feixes acabam sendo espalhados pelos átomos P e Q da rede cristalina. Os feixes espalhados 1' e 2' sofrem uma interferência construtiva no mesmo ângulo θ . Assim para um mesmo número n de comprimentos de onda, temos:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad \text{Equação 6}$$

conhecida como Lei de Bragg.

A técnica de XRD também pode medir a tensão interna de um material, bem como determinar perfis de concentração e arranjos atômicos em materiais amorfos. Os equipamentos desenvolvidos e a verificação de outros fenômenos envolvendo raios X permitiu o desenvolvimento de outras técnicas de caracterização baseadas na XRD como a reflectometria por raios X.

2.5.1. Reflectometria de Raios X (XRR)

A reflectometria ou refletividade por raios X (*X-Ray reflectometry* – XRR) é uma técnica não-destrutiva baseada na XRD e é geralmente usada na caracterização de filmes monolíticos cristalinos e multicamadas, bem como combinações de materiais líquidos ou amorfos. A técnica de XRR é largamente aplicada na medida de rugosidade de interface, densidade de filmes e de espessura, desde que entre 20 Å e 1 mm (TSE *et alli* 2004, STOEVI & SAKURAI 1997).

Uma característica muito importante da técnica é que ela não é sensível à estrutura cristalina, discordâncias ou defeitos, o que permite que seja utilizada em praticamente qualquer tipo de material. Isto ocorre porque o feixe refletido depende somente da densidade eletrônica do material estudado. O efeito negativo desta característica é que a técnica não permite fazer distinção entre a rugosidade de interface ou efeitos de interface causados por implantação ou difusão entre camadas, já que todos eles apresentam o mesmo comportamento pela técnica de XRR (STOEVI & SAKURAI 1997).

O efeito de reflexão do feixe de raios X ocorre porque a maioria dos materiais possui um índice de refração < 1 para radiações com frequências da ordem de 0,1 nm, fazendo com que as suas ondas sejam refletidas pela maioria das superfícies. Particularmente, a reflexão acontece quando um ângulo crítico é alcançado, de acordo com a Equação 7 abaixo:

$$\theta_c = \lambda\sqrt{\rho}$$

Equação 7

Neste caso, o ângulo crítico θ_c é proporcional ao comprimento de onda λ da radiação e densidade de superfície ρ e apresenta valores entre 0,25° e 0,75°.

A periodicidade de uma multicamada pode ser determinada pela posição dos picos de difração aplicando-se a Lei de Bragg (Equação 6) e calculando-se a distância d que corresponde à espessura das camadas que formam o revestimento, ao invés da distância entre planos atômicos. A quantidade de picos apresentada depende principalmente da qualidade das

interfaces das bicamadas e da espessura total do filme. Um difratograma de raios X típico para uma multicamada é apresentado na Figura 12 abaixo.

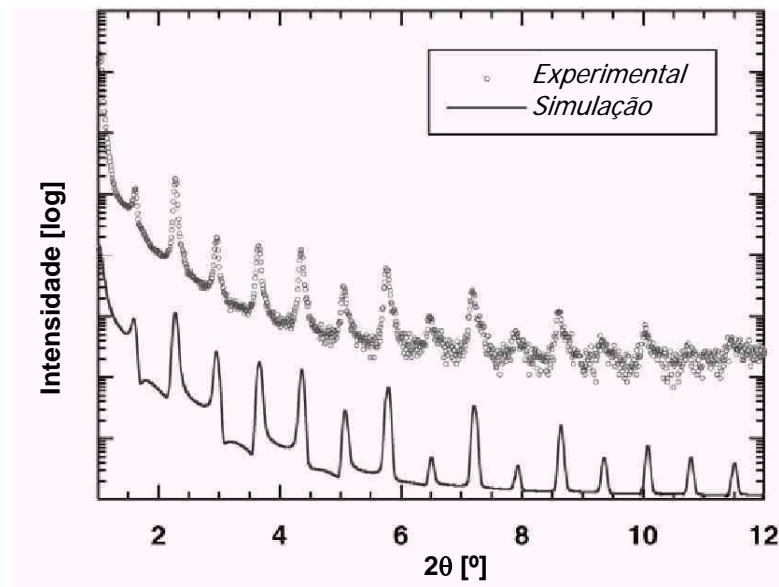


Figura 12: Resultado de difração de raios X para uma multicamada de TiN / Ti comparada a simulação realizada. (YASHAR & SPROUL 1999).

É possível perceber que o resultado experimental apenas se aproxima do espectro obtido por simulação, o que aponta a dificuldade de produção de bicamadas com interfaces bem definidas, sem que ocorra interdifusão.

2.6. Dureza

A diferenciação de materiais quanto à dureza teve início na pré-história humana. Nesta época, a dureza de um material consistia basicamente na resistência que ele oferecia quando era usado como ferramenta. Diversas pedras foram encontradas com formatos pontiagudos ou em forma de serra e são consideradas como prováveis utensílios usados por seres humanos na

pré-história (RONAN 1987). É possível observar uma típica ferramenta feita de pedra na Figura 13.



Figura 13: Instrumento antigo usado provavelmente como uma faca e perfurador (RONAN 1987)

A avaliação científica da dureza teve início somente no século XVIII, quando se convencionou que a dureza de um material estava ligada a capacidade que ele apresentava de arranhar outro. Assim, quanto maior era o risco provocado mais duro era o material. Por volta de 1800, o mineralogista alemão Friedrich Mohs cria a primeira escala de dureza baseada na experiência de atritar materiais (CALLISTER 1997, SHACKELFORD 1996, STEINMANN *et alli* 1987). Esta escala começa no talco, o material menos duro, passando por uma série de materiais, entre eles cobre e safira, finalizando com o diamante, considerado o material mais duro possível. De forma qualitativa, os materiais recebiam números indicando a sua dureza, sendo atribuído o valor 1 para o talco, alcançando o valor máximo de 10 para o diamante, conforme ilustra a Tabela 1.

Tabela 1: Valores de dureza de acordo com a escala Mohs baseada na capacidade de um material riscar outro.

Dureza Mohs	Mineral	Composição
1	Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
2	Gipsita	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3	Calcita	$CaCO_3$
4	Flúor	CaF_2
5	Apatita	$Ca_5(PO_4)_3(OH-,Cl-,F-)$
6	Ortoclase ou Feldspato	$KAlSi_3O_8$
7	Quartzo	SiO_2
8	Topázio	$Al_2SiO_4(OH-,F-)_2$
9	Alumina, Rubi	Al_2O_3
10	Diamante	C

A escala Mohs, que recebeu o nome de seu criador, é até hoje utilizada para referência rápida quanto à dureza de materiais, mas principalmente para indicar a dureza de minerais. A Tabela 2 a seguir representa a escala Mohs usada atualmente.

Tabela 2: Escala Mohs atualizada e utilizada para verificar a dureza de minerais (WIKIPEDIA 2005).

Dureza Mohs	Mineral
1	Líquido
2	Gipsita
3	Calcita
4	Fluorita
5	Apatita
5,5 – 5,8	Aço inoxidável endurecido
6	Ortoclase
6,5 – 7	Ágata
7	Sílica vítrea
8	Quartzo
9	Topázio
10	Granada
11	Zircônia
12	Alumina
13	Carbeto de Silício
14	Carbeto de Boro
15	Diamante

A utilização dos testes de risco começou a diminuir à medida que aumentou a necessidade de quantificar a dureza dos materiais. Ao testar materiais com propriedades mecânicas muito similares era possível encontrar como resultado riscos muito semelhantes tornando difícil sua classificação em uma escala quantitativa.

A necessidade de qualificar e de quantificar de forma mais precisa a dureza de quaisquer substâncias acarretou o desenvolvimento de pesquisas sobre o mecanismo da dureza nos materiais e o surgimento de novas técnicas de medida (BLANDO^a 2001).

Diversas novas formas de medir dureza foram desenvolvidas. Uma das primeiras técnicas usava o impacto e o rebote entre dois materiais para avaliar a dureza de um deles. Este sistema utilizava geralmente esferas que eram largadas de variadas alturas, deformando a

área de impacto. Um esquema de um instrumento de medida de dureza por rebote é ilustrado na Figura 14.

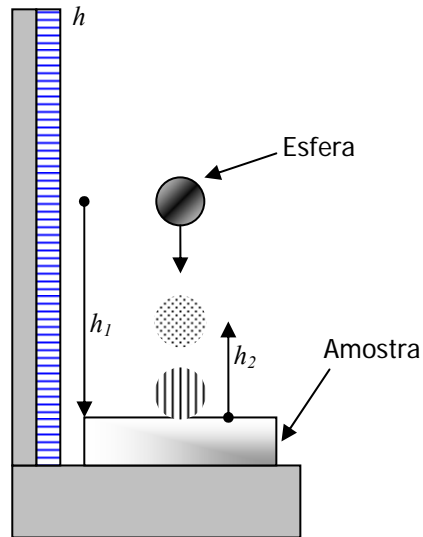


Figura 14: Representação esquemática de um sistema de medida de dureza por rebote ou impacto. As alturas h_1 e h_2 são usadas para determinação da dureza

Atualmente, a dureza por rebote ou impacto ainda é bastante aplicada, principalmente em testes de campo. Sistemas usando esferas de carbeto de tungstênio e ímãs foram desenvolvidos permitindo que o teste seja realizado por meio de um instrumento pouco maior que uma caneta.

Entre todas as técnicas de medida de dureza, as mais difundidas e utilizadas até hoje residem no método de indentação. Os testes de indentação surgiram como uma forma alternativa de medida devido à baixa eficiência apresentada pelos testes de impacto em executar medidas de materiais muito duros.

O desenvolvimento da técnica de indentação começou com os primeiros estudos sobre os contatos entre materiais, ainda no século XIX, através de Boussinesq, Hertz e Tabor. Boussinesq desenvolveu um método em que um material sofria a ação de uma carga uniaxial através um corpo rígido, realizando a medida da tensão aplicada e da profundidade atingida. Seu importante trabalho permitiu o desenvolvimento de várias geometrias de penetradores, principalmente cônicos e cilíndricos. Hertz analisou o contato elástico entre superfícies esféricas com diferentes raios e constantes elásticas, contribuindo muito para o estudo da

mecânica do contato. Posteriormente, Sneddon derivou as relações entre carga, profundidade de penetração e área de contato para qualquer punção que possa ser descrita como um sólido de revolução. Seus resultados extremamente significativos são utilizados na teoria do contato até hoje (BLANDO^a 2001, OLIVER & PHARR 1992).

Os primeiros testes de indentação que possuíam um mínimo aparato surgiram por volta do ano de 1900, por intermédio de Johan August Brinell (1849 – 1925) com a criação do teste Brinell de dureza. O metalurgista sueco Brinell trabalhava especificamente com metais e gerou grande contribuição para a área de ciências dos materiais. Já em 1919, o metalurgista americano Stanley P. Rockwell inventou o teste Rockwell de dureza. O padrão Rockwell de dureza é utilizado em diversos países até hoje. Atualmente existem modernos equipamentos que realizam testes de macrodureza (CALLISTER 1997, SHACKELFORD 1996). A Figura 15 ilustra alguns tipos mais comuns de equipamentos encontrados.



Figura 15: Equipamentos de macrodureza tipicamente usados.

Por volta da década de 50, Tabor desenvolveu métodos de indentação para avaliar as propriedades mecânicas de um material, utilizando penetradores esféricos. Os estudos de Tabor permitiram importantes avanços para os testes de dureza, principalmente para o desenvolvimento dos testes dinâmicos de indentação, ao relacionar a curva de descarga com propriedades plásticas e elásticas dos materiais (OLIVER & PHARR 1992, LAWN AND HOMES 1981, FRANCIS 1976).

A partir do momento em que o ser humano passa a dominar a tecnologia de alterar a superfície de um material e a técnica de indentação, o crescente interesse de se avaliar a dureza destes revestimentos cria a necessidade de adaptar novas técnicas aos testes de indentação. Isto ocorre porque testes convencionais de dureza já não possuíam cargas suficientemente baixas para medir somente a dureza de uma superfície tratada ou um filme com espessura pequena (BLANDO^a 2001).

Assim, a necessidade de utilizar cargas muito menores que as aplicadas em ensaios de dureza convencional originam a microdureza. Já na década de 50, começam a surgir novos tipos de equipamentos voltados completamente para medidas de microdureza. Com estes novos equipamentos, uma nova forma da aplicação da carga e sua magnitude diferenciada possibilitam medir outras propriedades mecânicas, além da dureza do material. Começam a surgir os primeiros esboços para equipamentos de microdureza (WIERENGA & FRANKEN 1985).

Em meados da década de 60 começaram a ser construídos os primeiros equipamentos capazes de realizar testes dinâmicos, permitindo o aumento gradativo da carga sobre o material. Em testes dinâmicos de indentação é possível aumentar a carga gradativamente, medindo os valores de carga e penetração constantemente, tornando possível a obtenção de informações adicionais a respeito do material. Muitos equipamentos deste tipo já estavam disponíveis no mercado na década de 70. Nesta mesma década, Bulychev, Shorshorov et. alli utilizam um equipamento de indentação para medir o módulo elástico de materiais através da medida óptica da área impressa no material que foi considerada, na época, igual a área de contato (OLIVER & PHARR 1992).

Posteriormente, apenas na década de 80 surgem equipamentos capazes de indentações extremamente pequenas, na escala submicrométrica. Especificamente direcionados para

medida de filmes muito finos devido a capacidade de realizar medidas dinâmicas de indentação, os equipamentos que anteriormente eram usados apenas para medir a dureza de um material passam a ser utilizados para a avaliação de várias propriedades mecânicas. Contudo, a diminuição da carga tornou extremamente difícil e tedioso medir com precisão a área indentada. Em muitas situações, o material não apresentava qualquer indentação, devido a sua recuperação elástica. Este problema se tornou comum dificultando enormemente a medida de dureza. Assim, toda uma nova teoria foi desenvolvida a fim de realizar a medida da dureza de um material independentemente da medida de sua indentação. Oliver, Hutchings e Pethica desenvolvem o primeiro método que não utiliza medida óptica ou de microscopia eletrônica para a interpretação de dureza, baseado na geometria conhecida do penetrador (OLIVER & PHARR 1992, PETHICA *et alli* 1983). Vingsbo *et. alli* desenvolvem um método específico de cálculo de dureza para filmes finos que hoje é conhecido como técnica da mistura das áreas (VINGSBO *et alli* 1986). Ainda nesta época, Bull e Burnett desenvolvem outro método para filmes finos conhecido como técnica da mistura dos volumes e Doerner e Nix desenvolvem um método de medida da dureza baseado na linearidade apresentada pela porção inicial de curva de descarga (OLIVER & PHARR 1992).

Durante a década de 90 até a época atual uma série de trabalhos analisando o método de cálculo da dureza foram realizados. Entre todos se destaca principalmente o trabalho de Oliver e Pharr. Oliver e Pharr geraram um método diferenciado de interpretação e medida de dureza em relação a todos os outros já apresentados, contribuindo de forma significativa para a teoria de propriedades mecânicas dos materiais (OLIVER & PHARR 1992). Sua detalhada explicação e os resultados alcançados foram reconhecidos pela comunidade científica e, em geral, seu método já é largamente utilizado.

Recentemente, alguns trabalhos nesta área foram executados, merecendo atenção. É o caso dos estudos realizados por Korsunsky que propõe ainda outra forma para a interpretação dos resultados obtidos em testes de dureza, levando em consideração várias propriedades mecânicas dos materiais (KORSUNSKY *et alli* 1998). Nesta categoria está também o trabalho executado por Bolshakov e Pharr (BOLSHAKOV & PHARR 1998), que detectou possíveis desvios na técnica desenvolvida pelo próprio Pharr (OLIVER & PHARR 1992).

Atualmente, é possível verificar a carga aplicada, a profundidade e a dureza de um material durante todo ciclo de carga, proporcionando muito mais informação sobre o material.

Ainda assim, o comportamento do material frente a testes de indentação de nano e microdureza é extremamente complexo e a sua solução completa ainda parece estar um pouco longe apesar de toda pesquisa desenvolvida.

2.6.1. Testes de dureza por penetração

O teste de indentação é uma técnica quantitativa de medida de dureza e consiste em forçar um pequeno indentador contra a superfície de um material a ser testado. A Figura 16 mostra esquematicamente como o teste é realizado.

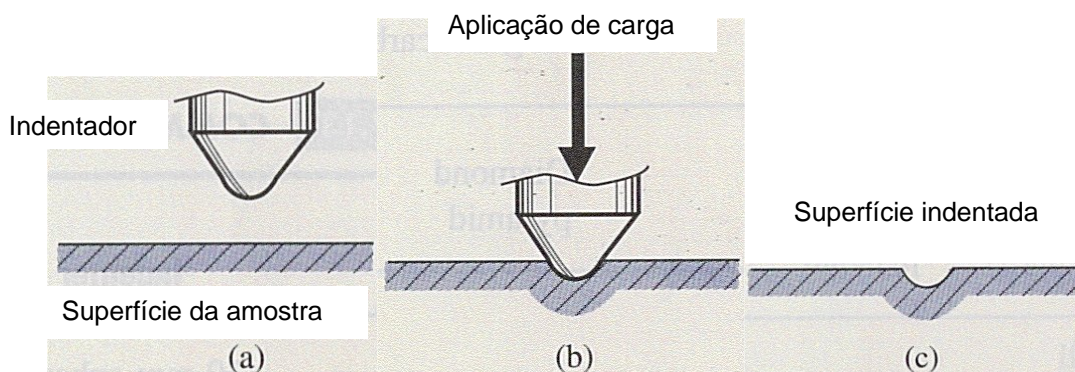


Figura 16: (a) Indentador preparado para penetrar a amostra; (b) Indentador deformando a amostra através da aplicação de uma carga e (c) a amostra indentada.

Um indentador ou penetrador consiste em uma extremidade que pode ser constituída de vários materiais e que pode possuir as mais variadas formas geométricas. Os indentadores ou penetradores podem ser cônicos, esféricos e até apresentarem geometrias mais complexas como, por exemplo, piramidais. Primeiramente, os testes utilizavam grandes indentadores feitos de aço. Posteriormente, o tamanho dos penetradores diminuiu e aços endurecidos passaram a ser usados. Materiais como alguns tipos de carbeto e pontas de diamante são atualmente utilizados como indentadores. Uma indentação ou penetração é a impressão deixada pela penetração do indentador no material, conforme retrata a Figura 17.

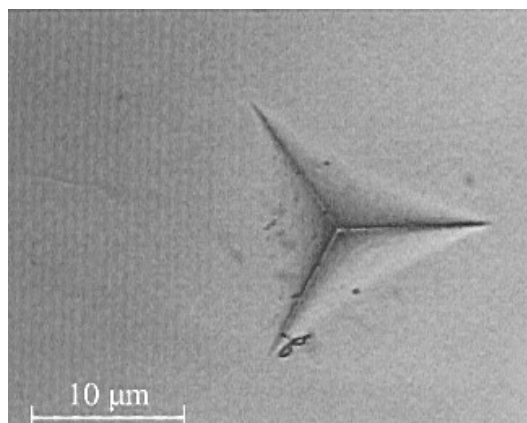


Figura 17: Indentação causada em um material por um penetrador Berkovich.

Neste teste, a carga é aplicada diretamente no material usando um penetrador com geometria conhecida e, depois de determinado tempo, retirado. A impressão é então avaliada usando microscópios e, de acordo com a geometria do penetrador, um número de dureza é associado ao material medido. Em alguns testes a medida é realizada durante a carga fazendo uso de relógios comparadores. Assim, cada deslocamento provocado no material, isto é, deformação gerada, corresponde a uma unidade de dureza (BLANDO^a 2001).

Testes convencionais de dureza ainda são muito usados para medir materiais em volume. Os métodos de dureza mais conhecidos e aplicados atualmente são o teste Rockwell, Brinell, Vickers e Knoop. O teste Rockwell, provavelmente o teste mais utilizado para materiais em volume, mede a dureza de um material de acordo com o uso de relógios comparadores durante o processo de carga, sendo considerado como um teste de dureza baseado somente na quantidade de deformação provocada no material durante o processo de carga. Neste teste são usados penetradores esféricos e cônicos, podendo ser de aço ou diamante, de acordo com a carga aplicada. Em geral, os valores de carga envolvidos são considerados altos se comparados aos valores praticados na medida da dureza de revestimentos, sendo da ordem de centenas de kgf. Já os testes envolvendo penetradores do tipo Vickers, Brinell e Knoop a dureza do material é avaliada segundo a impressão produzida no material. Assim, o tamanho da impressão é avaliado usando-se a técnica de microscopia óptica. Nestes testes os valores de carga aplicados podem variar muito, mas as penetrações máximas atingidas normalmente são maiores que 0,2 μm. Os penetradores do tipo Vickers e

Knoop também são usados em técnicas de nanoindentação, apesar de estarem sendo gradualmente substituídos pelo penetrador Berkovich. Maiores informações quanto a estas técnicas podem ser encontradas nas referências (CALLISTER 1997, SHACKELFORD 1996).

Deve-se salientar que as amostras que são submetidas a um teste de indentação devem possuir uma mínima área para contato do indentador e sua superfície deve apresentar alta planicidade em relação ao porta-amostra. Geralmente, as técnicas de avaliação da dureza requerem uma certa preparação das amostras, ainda que seja um lixamento grosseiro, tipicamente para testes com aplicação de altos valores de carga, até um acabamento por polimento. Na nano e microdureza, é altamente recomendável que a amostra que será submetida à teste apresente um bom polimento, tornando a sua superfície o mais especular possível (OLIVER & PHARR 1992).

2.6.2. Testes instrumentados de dureza (IHT)

Testes dinâmicos, recentemente definidos como Testes Instrumentados de Dureza (*Instrumented Hardness Tests - IHT*) (ISO 14577 2002), são os testes de indentação mais utilizados atualmente para avaliação do comportamento elasto – plástico da superfície de materiais em volume e de revestimentos e filmes finos. O uso de controle computadorizado associado a sensores de deslocamento torna o teste dinâmico capaz de obter resultados instantâneos da dureza do material. A diferença entre o teste IHT e os testes convencionais de penetração está essencialmente relacionada ao modo de aplicação da força e a forma de calcular a dureza do material testado (WEILER 1989, KORSUNSKY *et alli* 1998, OLIVER & PHARR 1992, PETHICA *et alli* 1983). Em um IHT a medida de dureza ocorre mediante a um ciclo de aplicação de carga que se divide em carga e descarga (carregamento e descarregamento). O teste começa após determinar-se o valor de carga. Inicialmente, o penetrador entra em contato com a amostra com um valor de carga mínimo. Logo após o contato, a carga vai sofrendo incrementos que comumente variam de acordo com o número de passos e/ou com o tempo. O ciclo de carregamento é finalizado ao alcançar o valor de carga

fixado, dando início ao ciclo de descarregamento. Nesta parte do ciclo, o indentador começa a diminuir o contato com o material, sofrendo decrementos e alcançando o valor de carga mínima. O teste é então finalizado, retirando-se completamente o indentador da amostra. O comportamento do material frente ao ciclo de aplicação de carga é registrado de acordo com o gráfico representado na Figura 18.

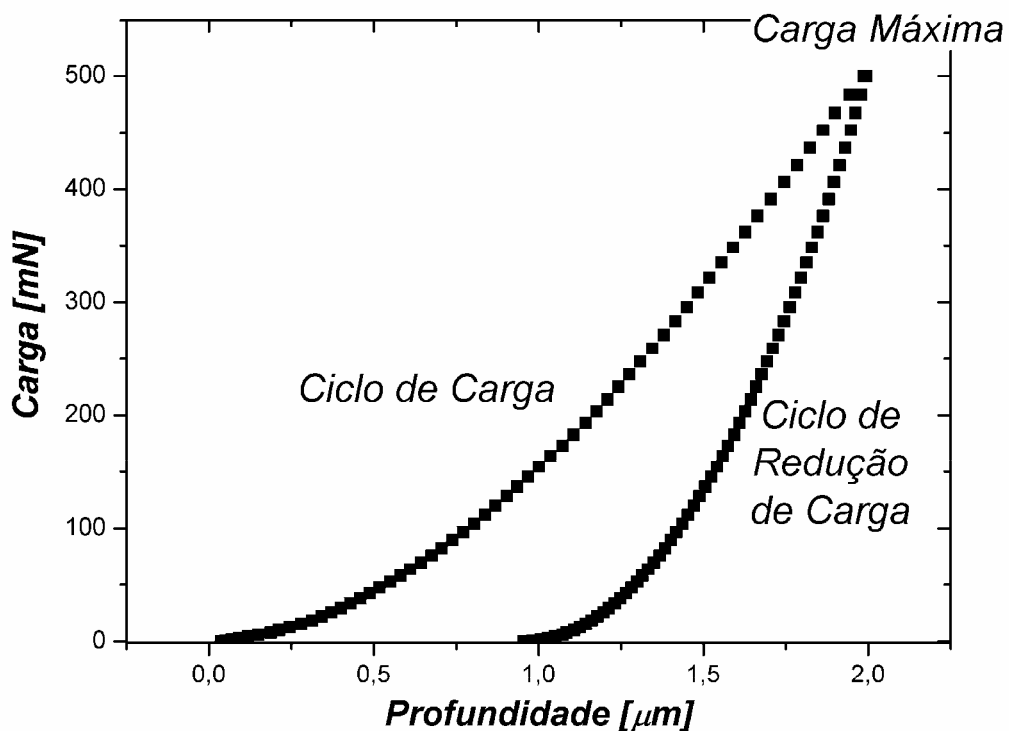


Figura 18: Gráfico correspondente à aplicação de um completo ciclo carga – descarga em um teste de dureza do tipo IHT.

O valor de dureza pode ser estimado continuamente durante o ciclo de carga através de sensores que verificam a profundidade de penetração e a carga aplicada a cada instante. Assim, baseado na geometria conhecida do indentador e nos valores de profundidade e carga, estima-se então a indentação causada no material e, conseqüentemente, o seu valor de dureza instantâneo. A medida óptica da penetração pode ser dispensada evitando problemas de erros de avaliação.

O teste também permite o registro de um gráfico de dureza pela profundidade que pode ser visto na Figura 19.

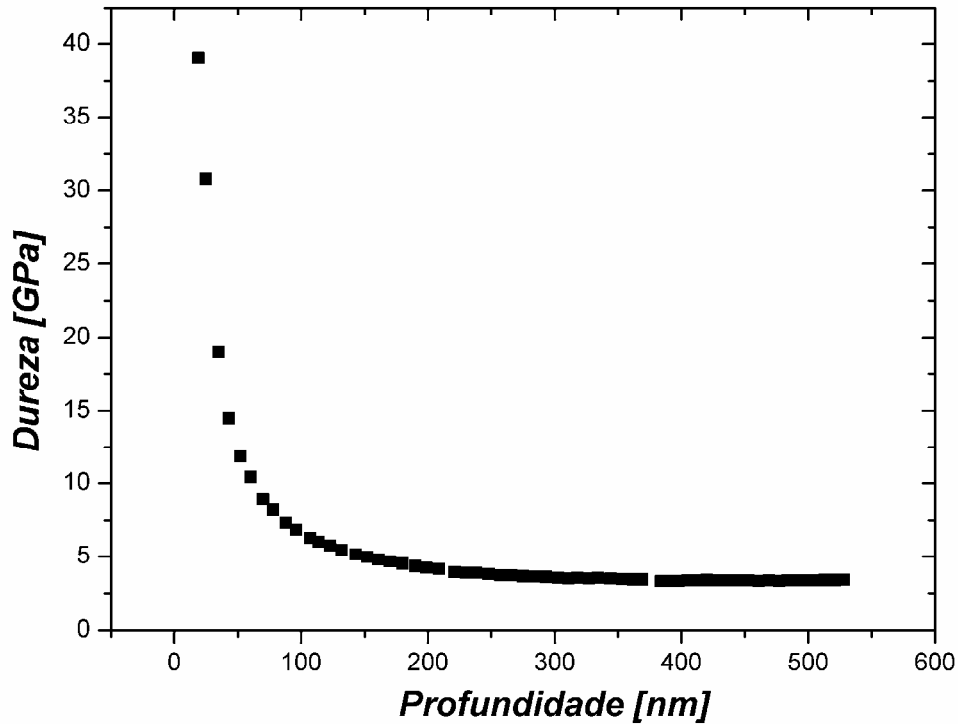


Figura 19: Gráfico de dureza em função da profundidade para materiais em volume.

A construção deste gráfico só é possível devido ao registro de profundidade e carga a cada instante durante o teste de penetração, permitindo verificar a dureza de um material de acordo com a profundidade ou carga alcançada a cada incremento realizado pelo aparelho, proporcionando informações importantes a respeito do material.

O teste dinâmico permite avaliar outras propriedades mecânicas do material submetido a uma indentação através da declividade do ciclo de descarregamento como o seu módulo de elasticidade e fluência.

Apesar do grande número de informações proporcionadas pelo teste, a pequena magnitude das cargas e, conseqüentemente, a pequena penetração realizada no material dificultam bastante a execução da medida. Como no teste de indentação convencional, a

amostra deve apresentar uma área mínima de contato e algum polimento para que não ocorram desvios na medida.

2.6.2. IHT em filmes finos

Filmes finos normalmente apresentam dificuldades muito maiores ao se tentar avaliar suas propriedades mecânicas do que materiais em volume. A pequena espessura e a impossibilidade de retirar um filme do substrato em que foi depositado sem destruí-lo dificultam sobremaneira a realização de testes que gerem resultados razoáveis sobre as propriedades de um revestimento (VINGSBO *et alli* 1986, FARGES & DEGOUT 1989, NIX 1997, GIANNAKOPOULOS *et alli* 1994, WAGENDRISTEL *et alli* 1987, BROTZEN 1994, DOERNER & NIX 1986, PHARR & OLIVER 1992).

A Figura 20 retrata um típico teste de indentação executado em um filme depositado sobre um substrato.

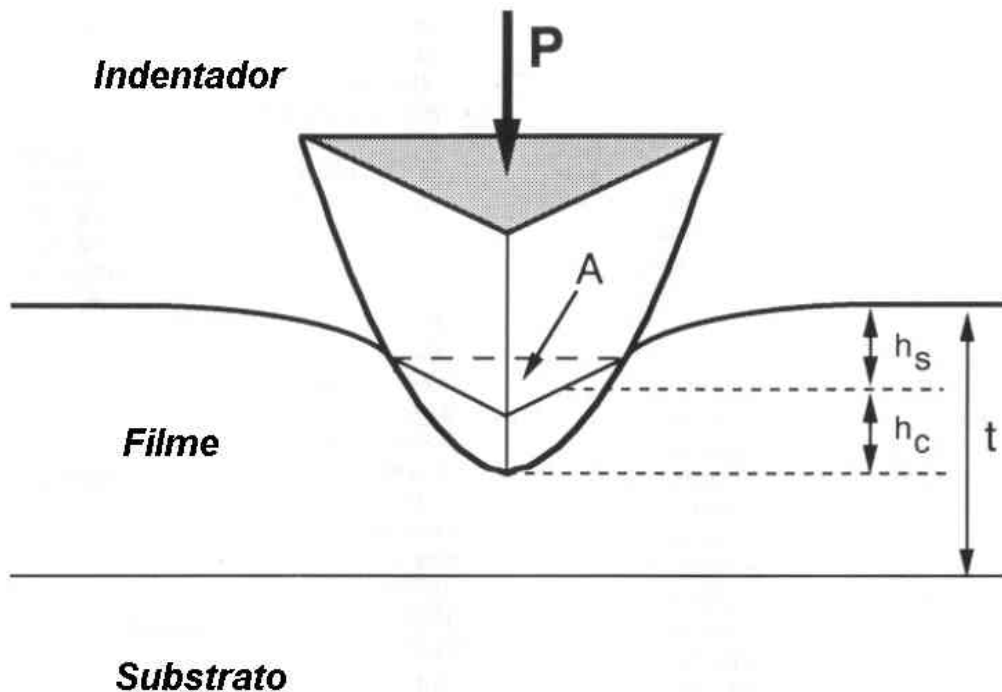


Figura 20: A amostra é submetida a uma carga através do indutor.

O esquema mostra uma carga P sendo aplicada no indentador, causando uma deformação que corresponde à área A do indentador no filme com espessura t . Este esquema também revela o processo físico envolvido neste caso mostrando a profundidade atingida na superfície de contato (h_s) e a profundidade de contato atingida na indentação máxima (h_c). Deformações superficiais são comuns neste tipo de teste e podem acarretar diversos problemas na medida da dureza de um filme.

Há cerca de duas décadas atrás, testes de indentação de macrodureza eram uma das únicas formas de se obter alguma informação sobre as propriedades mecânicas de um filme, neste caso, a dureza. Contudo, o seu uso para revestimentos não é recomendado. Testes de macrodureza agredem fortemente aos filmes devido à impossibilidade de usar cargas menores, o que dificulta significativamente a avaliação da penetração deixada no material através de um microscópio óptico. A técnica acaba gerando informações imprecisas sobre o material, fortemente influenciadas pelas propriedades do substrato no qual o revestimento está depositado (BLANDO^a 2001).

Somente com o surgimento de testes dinâmicos de penetração de micro e nanodureza tornou-se possível avaliar uma série de propriedades mecânicas de filmes e superfícies. Sem retirar o filme de seu substrato é possível identificar uma grande variedade de propriedades mecânicas através do uso de um ciclo de carga e descarga com carga de baixa magnitude.

A microestrutura do revestimento e os efeitos de interface podem ser identificados sob condições especiais de teste. Também a relativa simplicidade da técnica, sua reprodutibilidade e baixo custo contribuem decisivamente para a avaliação das propriedades mecânicas de revestimentos do tipo filme fino.

Recentemente, a diferença entre testes dinâmicos de microdureza e nanodureza foi normalizada de acordo com a norma internacional ISO 14577-1 (ISO 14577 2002). A Tabela 3 a seguir apresenta a diferença.

Tabela 3: Regiões de aplicação de testes instrumentados de indentação (ISO 14577 2002).

<i>Região de Macro dureza</i>	<i>Região de Micro dureza</i>	<i>Região de nanodureza</i>
$2\text{N} \leq F \leq 30 \text{ kN}$	$2 \text{ N} > F; h > 0,2 \mu\text{m}$	$h \leq 0,2 \mu\text{m}$

Observando a Tabela 3 é possível perceber que as zonas de macro e microdureza são distinguidas pelas cargas aplicadas em relação à profundidade de penetração atingida. Já a região de nanodureza é somente determinada pelo limite de profundidade de penetração. É importante salientar que na zona de nanodureza a deformação mecânica causada na amostra depende fortemente da geometria real da ponta do penetrador, sendo que as informações obtidas são significativamente influenciadas pela função que determina a área de contato do sistema penetrador – amostra usada pelo equipamento. Assim, a medida real da geometria do indentador e a calibração do equipamento quanto ao controle de carga e profundidade são necessárias para que seja possível alcançar uma reprodutibilidade dos parâmetros mecânicos de cada material com diferentes equipamentos.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os materiais e a metodologia usada, levando em consideração as técnicas de deposição e caracterização dos materiais. Nele é possível encontrar especialmente a preparação das amostras, focada na limpeza de substratos, a forma de produção dos filmes nitretos de titânio (TiN), largamente aplicados em multicamadas, e quais os critérios de seleção usados para identificar a condição de deposição e, conseqüentemente, o filme mais adequado para uma super-rede. Em seguida, o método de produção das multicamadas de Ta/TiN e Nb/TiN é pormenorizado bem como as análises usadas para verificar a periodicidade das amostras. Os ciclos de carga e descarga usados nos teste instrumentados de dureza são descritos de acordo com a norma ISO 14577, revelando os modos de cálculo da dureza e outras propriedades mecânicas. Um modelo teórico é proposto baseado em efeitos já verificados em filmes e dados empíricos, sendo logo após aplicado aos resultados de dureza obtidos em função de Λ .

A primeira etapa do trabalho concentrou-se no estado da arte das técnicas de deposição, em filmes finos do tipo multicamada e super-redes de dureza, preparação de amostra e métodos de caracterização. Este procedimento ocorreu durante todo o trabalho, a fim de aprimorar e atualizar sempre que possível o conhecimento necessário para a realização desta pesquisa.

A etapa seguinte levou em consideração a escolha dos substratos. Os revestimentos foram depositados para a análise de nanodureza e RBS principalmente em substratos de Si

(100), enquanto que para a análise de XRD, lâminas de vidro tipicamente usadas para microscopia óptica (tipo soda – cal) serviram de substrato. As lâminas de vidro são da marca Knittel Glaser medindo aproximadamente 76 mm x 26 mm e fabricadas na Alemanha. Os substratos de Si (100) foram fornecidos pela empresa Temic Semiconductor afiliada a OKMetic, sendo do tipo P, dopado com Boro, com 525 μm de espessura e resistividade variando entre 17 $\Omega \cdot \text{cm}$ e 23 $\Omega \cdot \text{cm}$. Estes substratos já apresentam um polimento satisfatório para a deposição dos filmes sendo necessário apenas realizar a limpeza dos mesmos.

A limpeza dos substratos foi realizada primeiramente com acetona P. A. em câmara de ultra-som durante um tempo mínimo de 10 minutos, a fim de retirar possíveis substâncias gordurosas provenientes do manuseio dos materiais. Em seguida, os substratos foram mergulhados durante 10 s em uma solução de ácido fluorídrico (HF) com concentração a 10 % molar, com o objetivo de retirar camadas de óxidos e favorecer a adesão dos filmes a serem depositados. Logo após, os substratos foram mergulhados em água deionizada por um período de 10 minutos em ultra-som, retirando os resíduos de HF da superfície das amostras. Por fim, os substratos foram retirados do banho de água deionizada e secos com jatos de nitrogênio seco (N_2), sendo logo após submetidos a um banho de álcool isopropílico em câmara de ultra-som por 10 minutos, visando eliminar a umidade presente nas amostras. Todo processo foi feito em ambiente com controle de umidade e as amostras foram secas com jatos de N_2 . Os substratos foram posicionados no porta-amostras do equipamento de deposição e, novamente soprados com N_2 .

A técnica de *magnetron sputtering* foi utilizada para a deposição dos revestimentos do tipo super-rede utilizando-se fontes DC e RF e alvos de diferentes materiais simultaneamente, possibilitando a formação de filmes finos do tipo multicamada. A Figura 21 retrata esquematicamente o equipamento usado para a produção dos revestimentos.

Todo o sistema foi desenvolvido para que as amostras executem um movimento de rotação dentro da câmara permitindo a deposição seqüencial dos materiais, de acordo com a definição de multicamadas. A associação de diversos dispositivos controladores de pressão na câmara permite realizar relações com a pressão de trabalho e a forma de crescimento dos revestimentos, sua estrutura e propriedades. O sistema é composto por uma câmara cilíndrica de alumínio medindo 200 mm de diâmetro e 300 mm de altura com controle dinâmico de

massa. O alvo magnetron possui 52 mm de diâmetro contando com refrigeração à água e é composto por ímãs de Ferro-Neodímio-Boro dispostos em duas orientações diferentes para se obter um desbaste homogêneo do alvo.

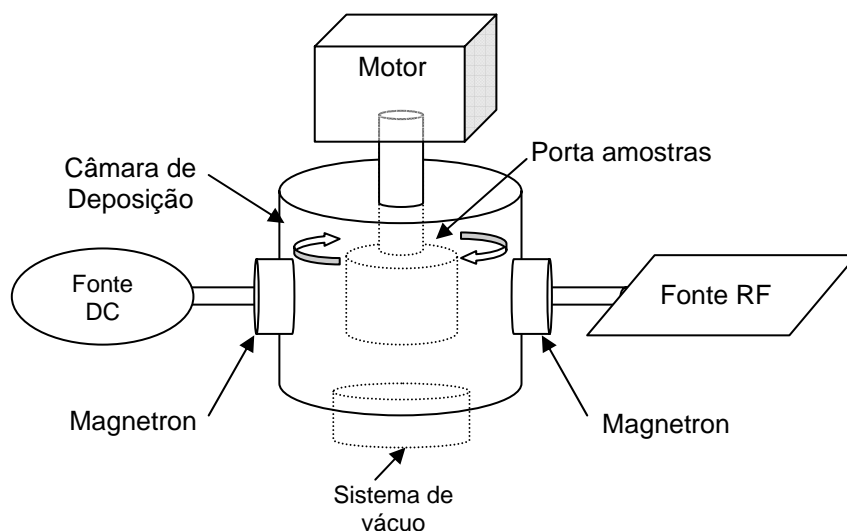


Figura 21: Esquema básico do equipamento de *magnetron sputtering* utilizado para deposição de super-redes de dureza

A pressão na câmara é reduzida por uma bomba turbomolecular com velocidade de bombeamento de 900 l/s acoplada a uma bomba mecânica com velocidade de bombeamento de 21 m³/h. Para o controle da pressão parcial dos gases dentro da câmara durante a deposição é utilizado um QMG 200 – MKS (QMG – *Quadrupole Residual Gas Analyzer*), conectado a uma câmara de vácuo diferencial e válvulas independentes para admissão dos gases de trabalho. O QMG possui a capacidade de medir as pressões parciais de cada gás presente durante o processo de deposição e não apenas a pressão total do sistema. Detalhes quanto ao funcionamento deste medidor podem ser encontrados em outros trabalhos (TENTARDINI 2000). Acoplada a câmara de vácuo diferencial encontra-se outra bomba turbo molecular com velocidade de bombeamento de 150 l/s ligada a uma bomba mecânica com velocidade de bombeamento de 21 m³/h. Uma fotografia do equipamento usado é apresentada na Figura 22 a seguir.

O vácuo primário do sistema de deposição é controlado por sensores do tipo Pirani e capacitivo, enquanto que as pressões mais baixas são monitoradas por sensores do tipo cátodo frio, podendo alcançar uma pressão de base de $1,5 \times 10^{-5}$ Pa. Estão disponíveis para a

deposição de filmes fontes de tensão DC genéricas (dois modelos, com capacidade para 5 kV – 500 mA) e da marca Advanced Energy controladas por computador (três modelos, sendo duas com capacidade para 1 kV – 500 mA e uma com capacidade de 3kV – 100mA). Também estão disponíveis duas fontes RF com potência de 0-300W da marca Dressler, modelo Cesar.

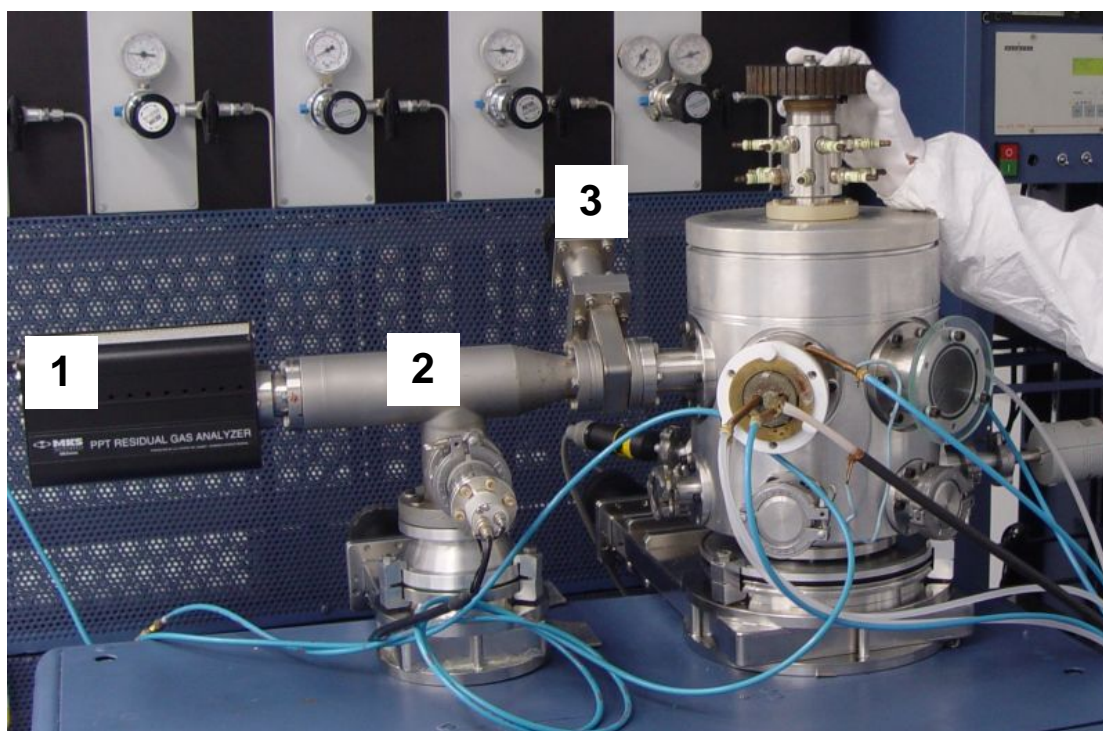


Figura 22: Equipamento de *magnetron sputtering* usado para deposição. O QMG (1) está ligado à câmara diferencial (2), podendo ser isolada da câmara central (3) por uma válvula tipo gaveta.

A preparação da deposição dos revestimentos foi realizada primeiramente com o adequado posicionamento das amostras de Si e vidro tipo soda-cal. Elas foram dispostas no porta-amostras de acordo com o esquema apresentado na Figura 23.

O sistema hexagonal do porta-amostras possibilitou que uma posição vaga sempre existisse entre cada tipo de amostra, conforme mostra a Figura 23, funcionando como uma espécie de *shutter*, principalmente para o filme de TiN, sendo depositado neste espaço antes de passar para o substrato. Realizando o processo desta forma, foi possível primeiro alcançar a razão entre as pressões P_{Ar}/P_{N_2} ideal garantindo que todos os substratos recebessem o

mesmo revestimento. O processo foi ainda mais importante para a deposição das multicamadas, já que foi repetido sucessivamente.

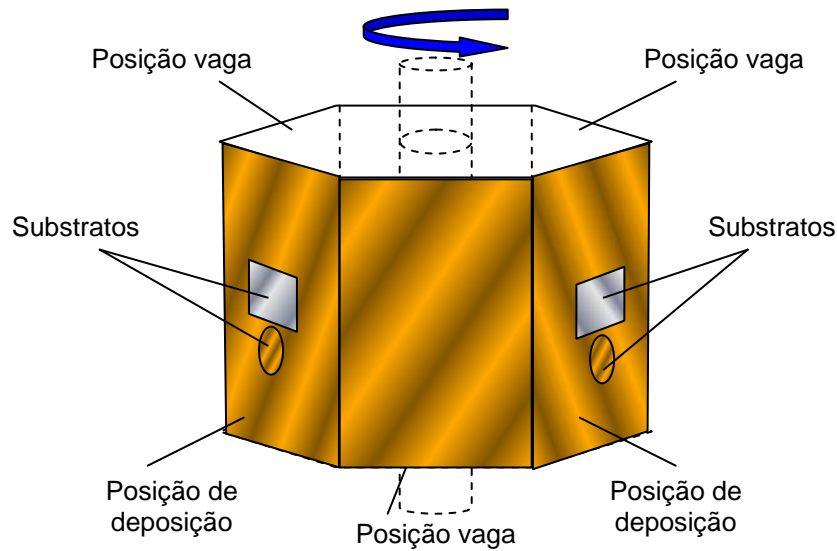


Figura 23: Representação esquemática do porta-amostra hexagonal usado no equipamento de *sputtering*. O posicionamento dos substratos visa facilitar o processo de deposição.

Neste trabalho, a câmara de deposição atingiu sempre uma pressão de base menor que 8×10^{-5} Pa, enquanto a pressão de trabalho oscilou entre os valores de 3×10^{-1} Pa e 2×10^{-2} Pa para todos revestimentos. Os tempos de deposição aplicados para alcançar o valor de espessura ideal para cada camada que constitui o revestimento foram relacionados com a taxa de deposição específica de cada material, ou seja, o tempo de deposição variou de acordo com a espessura pretendida e o material usado. Todos os tipos de substratos estão presentes em cada processo de deposição, a fim de garantir que cada amostra analisada pelas diferentes técnicas presente sempre as mesmas condições de crescimento do filme.

A produção de filmes finos nanoestruturados exige um elevado grau de pureza dos materiais e gases usados durante o processo de deposição. Para a produção destes revestimentos foram aplicados alvos de altíssima pureza (pelo menos 99,95 % em seu menor grau) e atmosferas de argônio e nitrogênio com 99,9999 % de grau de pureza. Visando evitar maiores problemas com contaminações e impurezas, o equipamento está instalado em uma sala limpa do tipo P4 com controle de partículas (menor que de 10000 partículas / m^3), no laboratório do GEPSI da PUCRS.

Particularmente, as amostras de TiN foram produzidas de modo reativo, isto é, usando um alvo de titânio e uma atmosfera de argônio e nitrogênio. Diferentes tipos de filmes de TiN foram produzidos de acordo com a relação Ar/N₂, juntamente com a aplicação de uma tensão de *bias* para cada revestimento.

As pressões parciais de argônio e nitrogênio foram controladas e registradas pelo analisador de gás residual QMG 200 – MKS, permitindo que a razão entre as quantidades presentes de gás durante a deposição fosse obtida. O uso da razão justifica-se pela possibilidade ainda maior de controle das pressões parciais de gás presentes na câmara, evitando problemas de variações das pressões. Este procedimento possibilita a reprodução das condições de uma determinada deposição de um mesmo revestimento de maneira mais adequada.

Já o uso de tensão de *bias* permitiu a verificação de diferentes taxas de deposição do TiN, bem como a formação de estruturas diferenciadas em relação a formação do nitreto. Os valores de tensão de *bias* usados foram + 100 V e – 100 V, para todas as razões de Ar/N₂. O filme de TiN considerado mais adequado para a aplicação nos filmes finos do tipo multicamada foi escolhido após diversas deposições e de acordo com os melhores resultados obtidos frente as caracterizações realizadas. Os resultados obtidos serão apresentados no capítulo 4.

Os filmes finos de TiN foram caracterizados por diversas técnicas a fim de avaliar principalmente sua estrutura, estequiometria e dureza obtida. A estrutura das amostras monolíticas foi analisada em um equipamento Siemens de difração de raios X com variação de ângulo tipo θ - 2θ (Bragg – Brentano) usando uma varredura convencional e feixe de energia K α (Cu), no Instituto de Física da UFRGS. Análises de reação nuclear foram usadas para verificar a estequiometria das amostras produzidas, enquanto que o procedimento de medida de dureza usado foi o mesmo aplicado às amostras de multicamada e será descrito com detalhes mais adiante. Maiores informações quanto às técnicas de caracterização e condições de deposição destas amostras podem ser obtidas em outra referência (FEIL *et alli* 2005).

As caracterizações das amostras monolíticas permitiram escolher o filme de TiN ideal segundo os critérios dureza e a relação H/E . De acordo com estes resultados as multicamadas passaram então a ser produzidas.

Os revestimentos do tipo multicamada de filmes finos foram depositados com espessuras da ordem de poucos nanômetros para cada material usado. Foram usados somente dois materiais diferentes por filme, visando à formação de multicamadas binárias. Os filmes depositados envolveram os seguintes elementos: Nb e Ta além de TiN. Os revestimentos do tipo multicamada constituídos de nitretos são, atualmente, as mais usadas para a área de super-dureza e apresentam os valores de otimização de propriedades mecânicas mais significativas.

A Tabela 4 abaixo retrata quais foram os materiais usados e suas condições de deposição.

Tabela 4: Parâmetros usados na deposição das multicamadas de Nb/TiN e Ta/TiN

<i>Alvos</i>	<i>Filmes</i>	<i>Potências [W]</i>	<i>Fontes</i>	<i>Pressão de trabalho [Pa]</i>	<i>Pressão de base [Pa]</i>	<i>Substratos</i>
Nióbio	Nb	50	DC	$3,3 \times 10^{-1}$	$7,9 \times 10^{-5}$	Si (100)
Titânio	TiN			$3,5 \times 10^{-1}$		
Tântalo	Ta	30		$3,3 \times 10^{-1}$	$7,8 \times 10^{-5}$	

Os valores de potência aplicados para cada material foram diferentes, já que foi necessário usar uma taxa de deposição que possibilitasse alternar as camadas para metal e para os nitretos. As pressões foram mantidas aproximadamente as mesmas para manter o controle do sistema e dos filmes depositados. O analisador de gás residual QMG foi usado durante todos os processos de deposição.

Após o processo de deposição, os revestimentos foram submetidos simultaneamente às técnicas de caracterização que permitiram verificar e caracterizar a estrutura dos revestimentos tipo multicamadas. Isto foi possível devido ao porta-amostras do sistema de deposição suportar múltiplos substratos durante a deposição de cada multicamada. As técnicas

aplicadas para avaliação das amostras foram RBS e refletividade de raios X, que permitiram verificar especialmente a formação de uma estrutura periódica que caracteriza um revestimento tipo multicamada e a espessura total do filme depositado, e IHT, que possibilitou a avaliação da dureza dos filmes finos depositados.

As medidas de RBS foram realizadas no Implantador de Íons da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foi utilizado o acelerador de partículas Tandemtron e um feixe de partículas alfa (4 He^{++}) com energia entre 1,1 a 1,2 MeV calibrados para cada amostra com um padrão de Au. Os revestimentos depositados sobre Si (111) e (100) foram analisados com valores de ângulo de incidência correspondentes a 0° e 50° , a fim de avaliar a espessura total do revestimento e o comportamento estrutural das multicamadas, isto é, a formação de uma estrutura periódica. As partículas α retroespalhadas foram detectadas em um ângulo de 165° em relação ao feixe incidente.

Também foram realizadas simulações usando o programa RUMP, baseados nos dados experimentais de deposição. A perda de energia por profundidade foi calculada para cada material usando o programa SRIM para uma partícula alfa com 2 MeV de energia considerando a estequiometria do TiN usado nas multicamadas. A estequiometria considerada foi o valor resultante da medida por reação nuclear para a amostra de TiN escolhida como ideal para ser aplicada na produção nas amostras de multicamada. A perda de energia verificada experimentalmente foi associada ao valor de densidade de $4,52 \text{ g/cm}^3$, tipicamente observada para revestimentos de TiN, o que permitiu obter o valor de espessura das camadas de nitreto nas amostras e, conseqüentemente, a simulação adequada dos revestimentos (DOLITTLE 1985).

A técnica de caracterização de XRR foi executada no difratômetro de raios X Rigaku Ultima pertencente a Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), no Instituto de Física Gleb Wataghin, com varredura do tipo $\theta - 2\theta$ (Bragg – Brentano), usando a radiação $K\alpha$ (Cu). A avaliação das amostras foi realizada por meio do método de refletividade de raios X, para ângulos variando entre $0,5^\circ$ até $15,0^\circ$ com uma geometria de feixes paralelos, em passos de $0,02^\circ$ como 2 s por passo. Esta geometria possibilita uma análise precisa de filmes finos, formando um espectro baseado nas interfaces entre as camadas dos materiais que formam o revestimento. Assim, o comportamento estrutural das multicamadas depositadas poderá ser avaliado pelos padrões periódicos correspondentes aos picos das interferências construtivas

descritas pela Lei de Bragg, levando em consideração o valor médio do coeficiente de refração médio apropriado para as amostras.

As espessuras dos revestimentos foram avaliadas de acordo com uma combinação dos tempos de deposição de cada material e a sua correspondência com o comportamento de variação da espessura obtido para as amostras de acordo com as técnicas de XRR e RBS. A espessura total dos revestimentos é obtida pelo cálculo do número de interfaces multiplicado pelo período de modulação de cada amostra.

Possíveis efeitos de *buckling* foram avaliados com o auxílio de microscopia óptica aplicando um filtro Normansky e com um aumento variando entre 125 vezes e 500 vezes, a fim de medir o tamanho das deformações encontradas. As imagens registradas foram visualizadas e medidas com o auxílio do programa ImageJ.

As propriedades mecânicas dos revestimentos foram medidas usando um nanodurômetro Fischerscope HV100, aplicando-se diferentes valores de carga. Cada ciclo carga – descarga foi configurado com um intervalo de tempo de 120 s no total (60 s para carga e 60 s para a descarga) garantindo um contato entre penetrador e amostra adequado, enquanto as penetrações máximas permitidas nas amostras não excederam 20 % do valor de espessura t_{total} do filme, a fim de evitar a influência do substrato nas propriedades do revestimento (ZENG *et alli* 1996, DEJUN *et alli* 1999, ISO 14577 2002). Um penetrador do tipo Berkovich foi usado em todas as medidas e os valores de dureza e módulo de elasticidade do filme foram obtidos de acordo com as técnicas definidas na norma ISO 14577. A Figura 24 abaixo apresenta o ciclo de aplicação de carga usado neste trabalho.

O ciclo é registrado em um gráfico do tipo tensão F (força ou carga) contra a profundidade de penetração h (ou deformação por penetração). Desta forma, F_{max} e h_{max} são definidas respectivamente como a carga máxima aplicada e a máxima profundidade penetrada na carga máxima, enquanto a representa o ciclo de aplicação de carga, b o ciclo de remoção de carga e c a tangente ao ciclo de remoção de carga em F_{max} . A tangente c intersecciona o eixo de profundidade de penetração h na carga máxima sendo definida como h_r , enquanto h_p indica a profundidade de penetração permanente após a remoção de carga produzida na amostra submetida ao teste.

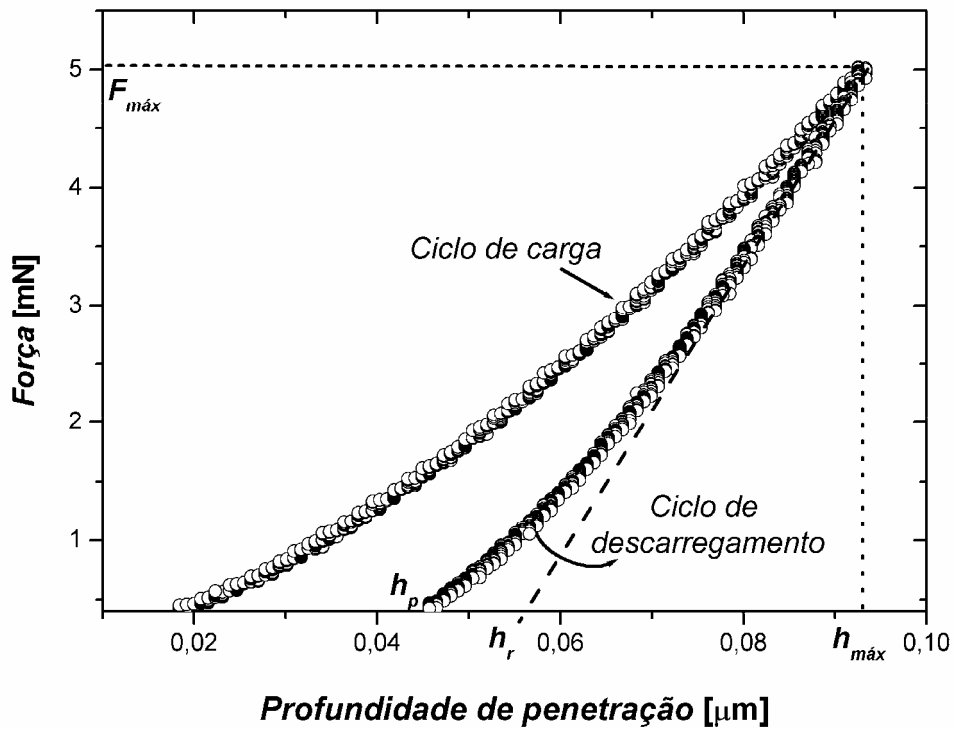


Figura 24: Ciclo de carga típico de um teste instrumentado de dureza definido de acordo com a norma ISO 14577.

A declividade m pode ser determinada por uma regressão linear da curva. O valor de dureza H do material é calculado com base na Equação 8:

$$H = \frac{1}{m^2 A_s(h) / h^2} \quad \text{Equação 8}$$

onde $A_s(h)$ é a área superficial do penetrador a uma distância h até a sua ponta. Para um penetrador do tipo Berkovich:

$$\frac{A_s(h)}{h^2} = 26,44 \quad \text{Equação 9}$$

A vantagem na utilização deste método está ligada à determinação do ponto zero, isto é, o ponto inicial do contato entre penetrador e amostra, que não é necessária.

A outra forma de dureza usada corresponde a dureza universal (HU) que é determinada durante a aplicação da carga. O cálculo de HU apresenta a vantagem de considerar tanto a deformação plástica como elástica. A Equação 10 que permite calcular HU é:

$$HU = \frac{F}{A_s(h)} \quad \text{Equação 10}$$

Detalhes a respeito dos cálculos de dureza e correções de penetrador podem ser encontrados na Norma ISO 14577 (ISO 14577, 2002).

Uma das comparações comumente usadas para avaliar um revestimento é a razão H/E que é proporcional a resposta do revestimento às aplicações tribológicas (CASTANHO & VIEIRA 2003). Neste caso, E corresponde ao valor de módulo de elasticidade. Ainda que qualitativa, a razão H/E fornece um importante aspecto das propriedades mecânicas de um filme.

Os resultados de dureza obtidos para as amostras de multicamadas foram relacionados ao valor Λ , bem como os valores de módulo de elasticidade, visando verificar um comportamento tipicamente encontrado para super-redes de dureza.

Uma proposta de modelo teórico é apresentada na parte final desta tese. O modelo é baseado em fatos experimentais e efeitos teóricos já verificados, aliado às observações realizadas para as amostras produzidas neste trabalho, tendo como base principalmente a relação da dureza com o valor de modulação de uma multicamada e a diferença de parâmetro de rede entre dois materiais.

Finalmente, as conclusões da pesquisa serão apresentadas, bem como as opções de continuidade da pesquisa no último capítulo deste trabalho.

4. RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados alguns dos resultados obtidos neste projeto de pesquisa, levando em consideração principalmente a deposição dos revestimentos e obtenção de informação quanto às suas propriedades mecânicas. Estes resultados serão organizados em seções para facilitar a compreensão dos dados obtidos.

4.1. Amostras monolíticas de nitreto de titânio (TiN)

Os critérios escolhidos para seleção do filmes de TiN que seriam usados para produzir as multicamadas foram a estrutura obtida e a resposta mecânica do material, destacando-se especificamente os valores de dureza mais elevados encontrados. As amostras de TiN produzidas, bem como detalhes da suas deposições, tais como, tensão de *bias*, as razões P_{Ar} / P_{N_2} e N / Ti e espessura dos filmes são apresentadas na Tabela 5 de acordo com a referência (FEIL *et alli* 2005).

A primeira avaliação realizada nas amostras de TiN foi simplesmente visual, com o objetivo de verificar a cor apresentada pelo revestimento. Elas sempre apresentaram uma cor dourada em todas as condições de deposição realizadas, a qual é tipicamente encontrada

nestes revestimentos. A Figura 25 apresenta as amostras de acordo com as diversas condições de deposição, sendo que as amostras foram ordenadas em colunas e linhas. Nas colunas estão dispostas as razões P_{Ar} / P_{N_2} , que correspondem a 11, 12 e 13 partindo da esquerda para direita, respectivamente, enquanto nas linhas, de cima para baixo, as amostras estão ordenadas de acordo com a polarização do porta-amostra, sendo a linha (A) correspondente à -100 V, linha (B) à $+100$ V e linha (C), sem bias.

Tabela 5: Definição das amostras de TiN de acordo com a tensão de *bias* aplicada, razão P_{Ar} / P_{N_2} , razão N / Ti e espessura t .

Nome das Amostras	Tensão de <i>Bias</i> [V]	Taxa de deposição [nm/s]	P_{Ar} / P_{N_2}	N / Ti	t [nm]
TiN_R11	0	0,27	11	0,82	530
TiN_R12	0	0,25	12	0,84	550
TiN_R13	0	0,28	13	0,81	520
TiN_R11(+)	+ 100	0,49	11	0,67	520
TiN_R12(+)	+ 100	0,40	12	0,77	410
TiN_R13(+)	+ 100	0,47	13	0,70	450
TiN_R11(-)	- 100	0,12	11	0,81	330
TiN_R12(-)	- 100	0,14	12	0,89	330
TiN_R13(-)	- 100	0,13	13	0,83	480

É possível perceber mudanças leves de tonalidade entre as diversas amostras, claramente relacionadas com a aplicação de polarização no porta-amostras no momento da deposição e com a razão P_{Ar} / P_{N_2} . Em geral, as diferentes tonalidades das amostras de TiN indicam maior ou menor concentração de N_2 no filme, acarretando alterações nas suas propriedades. As amostras também apresentaram uma taxa de deposição variando entre 0,12 nm/s e 0,47 nm/s, de acordo com a aplicação da polarização do substrato.

As amostras produzidas foram submetidas a testes instrumentados de dureza possibilitando a avaliação de suas propriedades mecânicas. A Figura 26 apresenta os valores de dureza obtidos para os filmes de TiN.

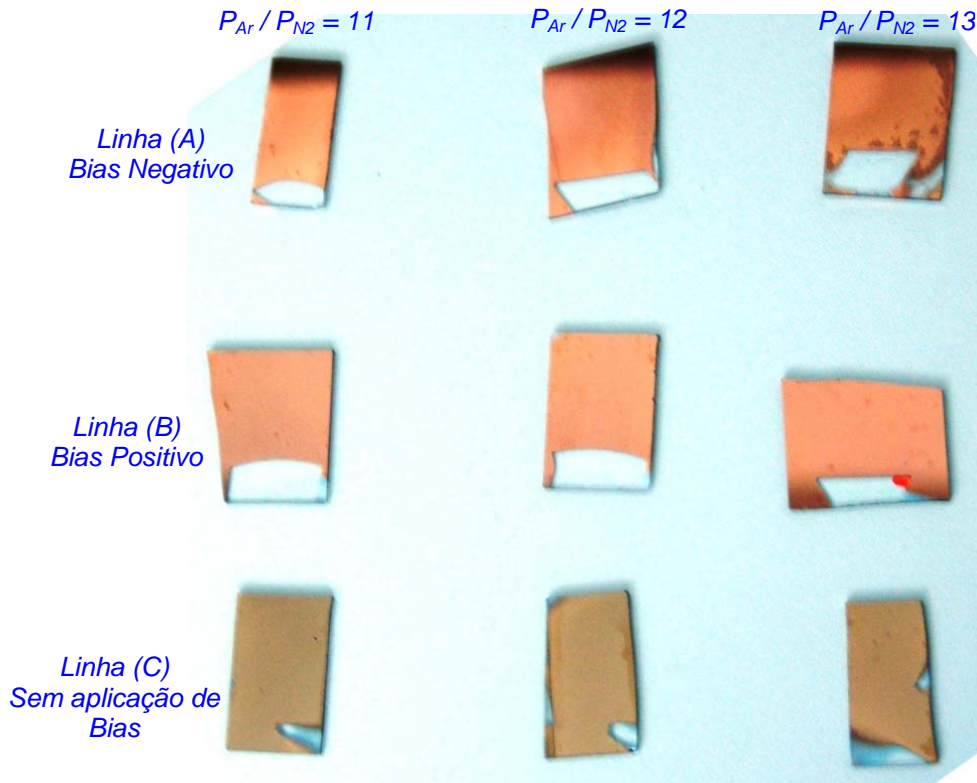


Figura 25: Filmes de TiN dispostas de acordo com a aplicação de *bias*. As amostras depositadas com *bias* negativo (– 100) estão na linha (A) enquanto as de *bias* positivo na linha (B) e as depositadas sem aplicação de *bias* na linha (C).

O gráfico mostra que a influência da aplicação de polarização do substrato (*bias*) juntamente com a variação da razão P_{Ar}/P_{N_2} durante a deposição geram alterações significativas nas propriedades mecânicas dos revestimentos de TiN. É possível perceber que as amostras produzidas com a razão $P_{Ar}/P_{N_2} = 13$, tanto para a aplicação de *bias* positivo como negativo, apresentaram alta dureza. O valor de dureza apresentado para as amostras sem aplicação de *bias* foi semelhante nas três diferentes razões P_{Ar}/P_{N_2} , indicando que estas amostras estão provavelmente mais próximas ao equilíbrio de formação de fase.

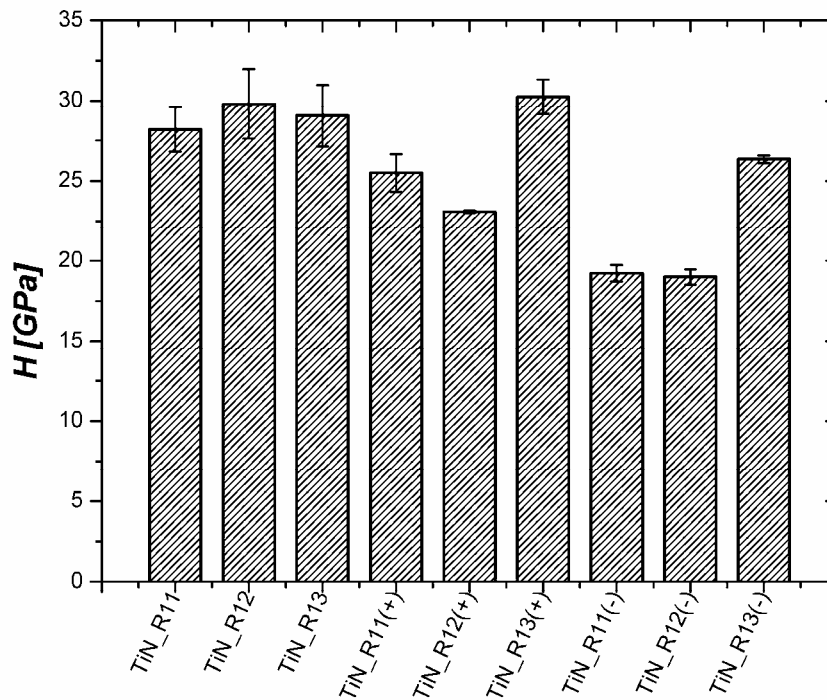


Figura 26: Valores de dureza para os filmes finos de TiN depositados de acordo com as razões P_{Ar} / P_{N_2} e tensão de *bias* aplicados.

A Figura 27 mostra que os valores de módulo de elasticidade E obtidos são bastante próximos para todas as condições de TiN, salientando-se as todas as amostras que não sofreram polarização do substrato e a amostra R13(+). O resultado também revela que o módulo de elasticidade não acompanhou exatamente o comportamento da dureza. A razão H/E foi calculada para todos os diferentes tipos de TiN a fim de verificar a qualitativamente sua capacidade para aplicações mecânicas. Os valores de H/E são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores H/E obtidos para as amostras de TiN de acordo com a razão P_{Ar} / P_{N_2} e a aplicação de polarização do substrato.

Amostras de TiN	H/E
TiN_R11	0,132
TiN_R12	0,149
TiN_R13	0,140
TiN_R11(+)	0,128
TiN_R12(+)	0,115
TiN_R13(+)	0,146
TiN_R11(-)	0,103
TiN_R12(-)	0,107
TiN_R13(-)	0,130

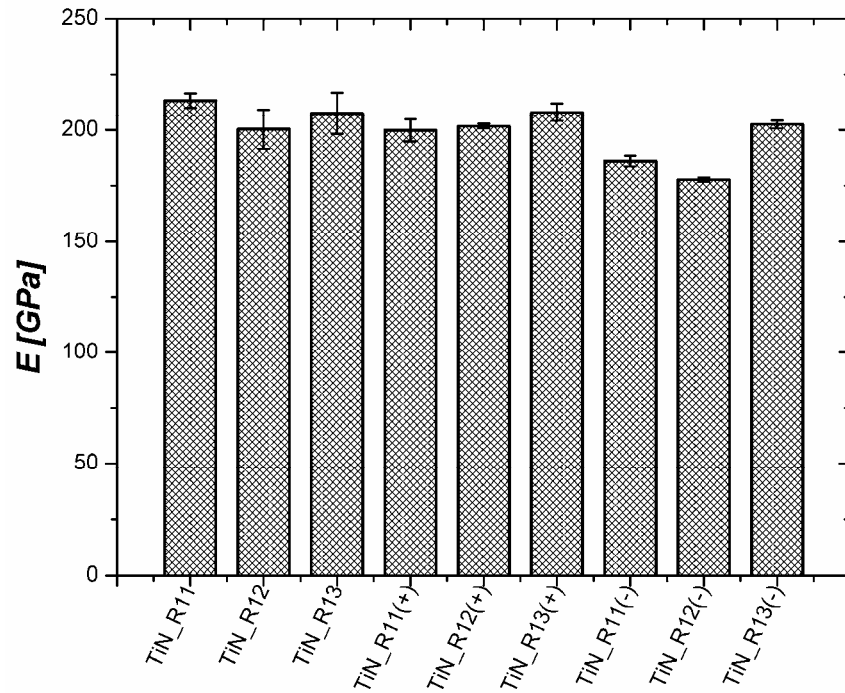


Figura 27: Valores de módulo de elasticidade obtidos para os filmes finos de TiN depositados de acordo com as razões P_{Ar} / P_{N_2} e tensão de *bias* aplicados.

A amostra que apresentou a relação H/E mais adequada foi TiN_R12. Contudo, os demais tipos de TiN apresentaram valores bastante próximos ao alcançado pela amostra TiN_R12, destacando-se TiN_R13. Este fato ratifica o uso do TiN para aplicações tribológicas, pois apresenta valores elevados da H/E , quando comparados, por exemplo, com multicamadas TiAlN, tipicamente usados para evitar o desgaste de ferramentas de corte, com a $H/E = 0,060$ para o melhor revestimento (CASTANHO & VIEIRA, 2003).

Os altos valores H e E apresentados pela amostras estão provavelmente ligados à presença de uma grande tensão interna presente no revestimento. Este efeito também parece estar relacionado à difusão do filme no substrato que ocorreu em amostras submetidas à polarização de substrato negativa, as quais apresentaram valores menores de dureza. Estas considerações são descritas com maiores detalhes em outro trabalho (FEIL *et alli* 2005). Ainda assim, a amostra TiN_R12, bem como todas as outras amostras, não apresentou nenhum problema de falta de adesão nos substratos de Si. As amostras foram observadas ao longo do tempo após a deposição, se mantendo estáveis no substrato de Si (111).

Frente aos resultados obtidos, a amostra TiN_R12 foi escolhida, pois representa a condição mais adequada para o nitreto usado nas multicamadas. As condições de deposição

usadas foram para as multicamadas foram as mesmas usadas para os revestimentos monolíticos de TiN, de acordo com os parâmetros apresentados na Tabela 5.

A caracterização por XRD usando uma radiação Cu ($K\alpha$) revelou a estrutura produzida para a amostra TiN_R12 que é apresentada na Figura 28 abaixo. O espectro de obtido permite perceber que o crescimento preferencial ocorreu principalmente na direção (111), correspondente ao ângulo $36,75^\circ$. O pico inicial apresentado pelo espectro está relacionado ao substrato de vidro tipo soda-cal no qual foi depositado o revestimento de TiN submetido ao teste.

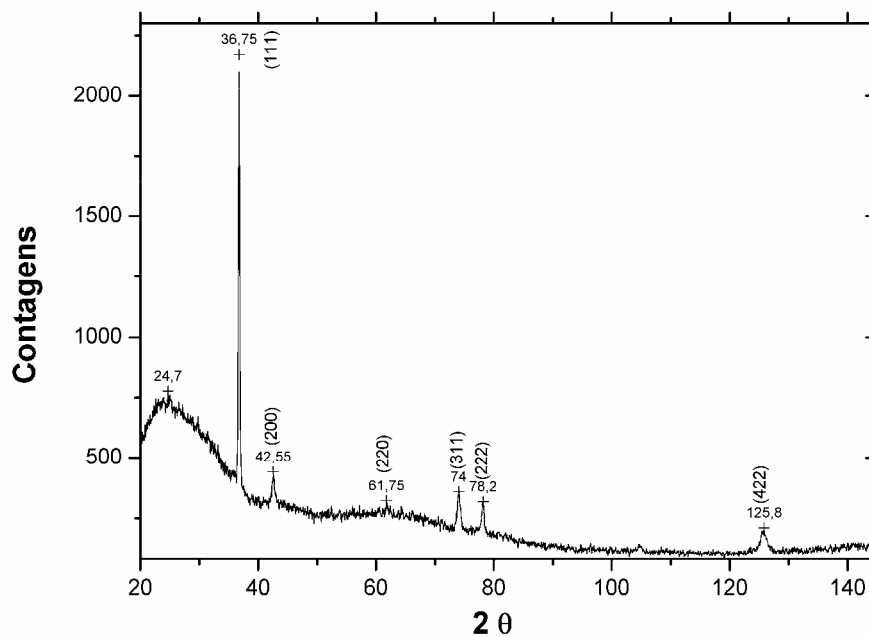


Figura 28: Espectro de difração de raios X da amostra TiN_R12. O filme apresenta a direção (111) com a maior resposta.

As demais amostras apresentaram outras estruturas variando com a aplicação de *bias voltage*, contudo a amostra TiN_R12 foi escolhida principalmente devido aos valores de dureza e módulo de elasticidade obtidos. Demais detalhes sobre as caracterizações dos revestimentos de TiN podem ser observados em outro trabalho (FEIL *et alli* 2005).

4.2. Amostras de multicamada de Nb/TiN

As amostras de Nb/TiN foram produzidas usando as mesmas condições de deposição da amostra monolítica TiN_R12, sem aplicação de polarização do substrato e filmes metálicos de Nb. A composição do Nb é adequada de acordo com certificação realizada quando da compra dos alvos, garantida pelo alto grau de pureza do mesmo. A espessura total t_{total} das amostras foi em média igual a 460 nm.

Os valores de dureza e módulo de elasticidade dos materiais usados são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores de dureza obtidos para os filmes de Nb e TiN usados para compor as multicamadas Nb/TiN.

Material	H [GPa]	E [GPa]
Nb	7,7	150
TiN*	26	201

* Valores referentes à amostra TiN_R12.

Os resultados obtidos pelas técnicas de XRR e RBS para as amostras de Nb/TiN caracterizadas com a finalidade observar a formação adequada de periodicidade, bem como a medida de sua dureza são apresentados nas seções seguintes.

4.2.1. Caracterização por XRR

As amostras de Nb/TiN tiveram sua periodicidade avaliada pela técnica de XRR. A Figura 29 apresenta os espectros das amostras NbTiN_C e NbTiN_E demonstrando um claro efeito de periodicidade. Este fato confirma que as amostras NbTiN_C e NbTiN_E formaram revestimentos do tipo multicamadas, sendo depositadas com sucesso. Os valores alcançados

para amostra NbTiN_C foram $\Delta\theta_{\text{médio}} = 0,82^\circ$ que corresponde a um $d_{\text{médio}} = 5,41$ nm aproximadamente. Já a amostra NbTiN_E, apresentou um $\Delta\theta_{\text{médio}} = 0,62^\circ$ e $d_{\text{médio}} = 7,75$ nm.

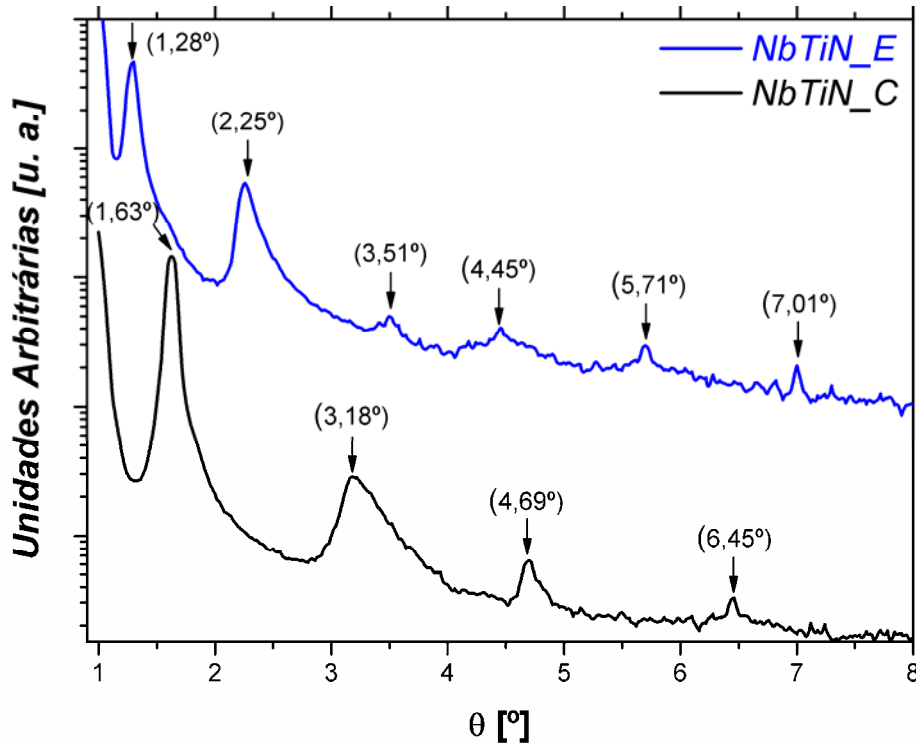


Figura 29: Espectros de XRR para as amostra NbTiN_C e NbTiN_E. O aparecimento de picos satélites revela a estrutura periódica dos filmes.

Os dados experimentais apresentados na Figura 29 revelam que os picos apresentados por ambas às amostras são definidos e claros, principalmente os 3 primeiros, indicando uma adequada deposição seqüencial e camadas relativamente bem definidas. O alargamento dos picos pode estar relacionado com uma alta rugosidade dos revestimentos ou com flutuações na espessura das camadas de TiN e Nb depositadas, ainda que este efeito seja sutil. O cálculo do valor de Λ confirma este efeito.

Os resultados de XRR revelaram que a deposição das camadas foi realizada com sucesso. Os valores de $d_{\text{médio}}$ obtidos correspondem ao Λ para as amostras NbTiN_C e NbTiN_E, sendo aproximadamente iguais a 5,4 nm e 7,8 nm respectivamente. As demais amostras medidas por XRR apresentaram comportamentos muito semelhantes ao verificado

para estas amostras, sendo desnecessário apresentar estes espectros. Maiores informações quanto os valores de espessuras de cada material no revestimento foram obtidas por RBS.

4.2.2. Caracterização por RBS

Os dados experimentais de RBS das amostras de NbTiN_H e NbTiN_I são apresentados nas Figuras 30 e 31. Ambas as amostras foram medidas com um feixe de partículas alfa de 1,2 MeV de energia com uma incidência normal a superfície ($\theta = 0^\circ$) sendo que as partículas retroespalhadas foram detectadas a um ângulo de 165° em relação à amostra. Os espectros são apresentados em diferentes figuras para melhor visualização.

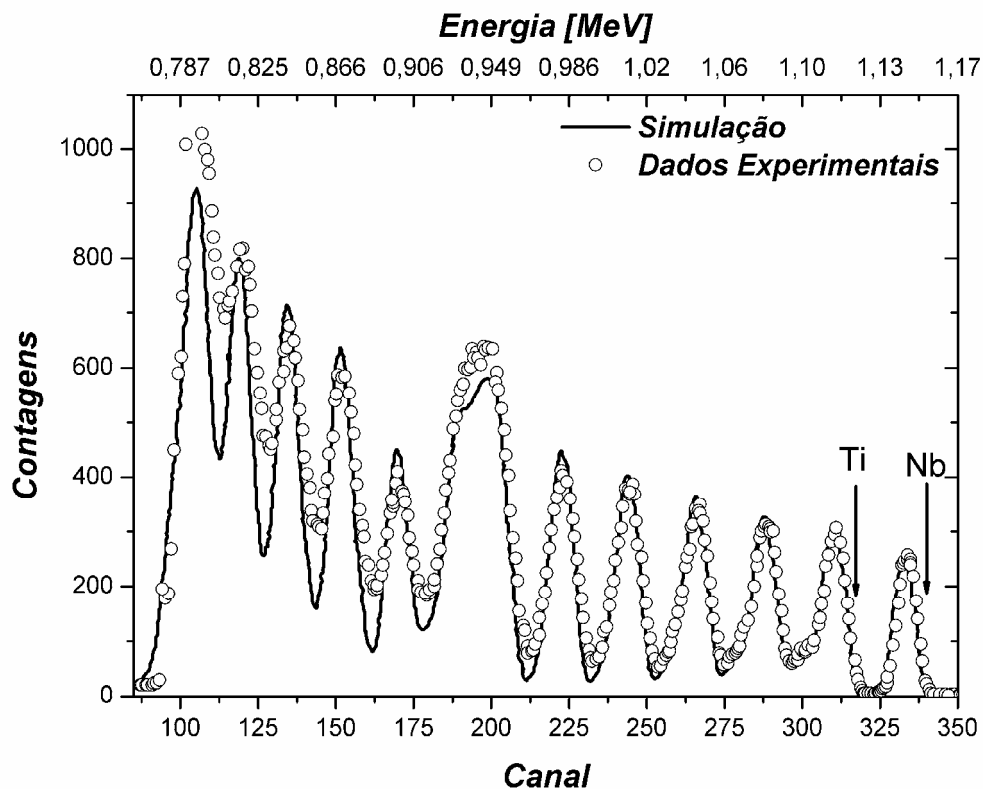


Figura 30: Dados experimentais de RBS e simulação para a amostra NbTiN_I. É possível perceber uma soma dos picos de Ti e Nb.

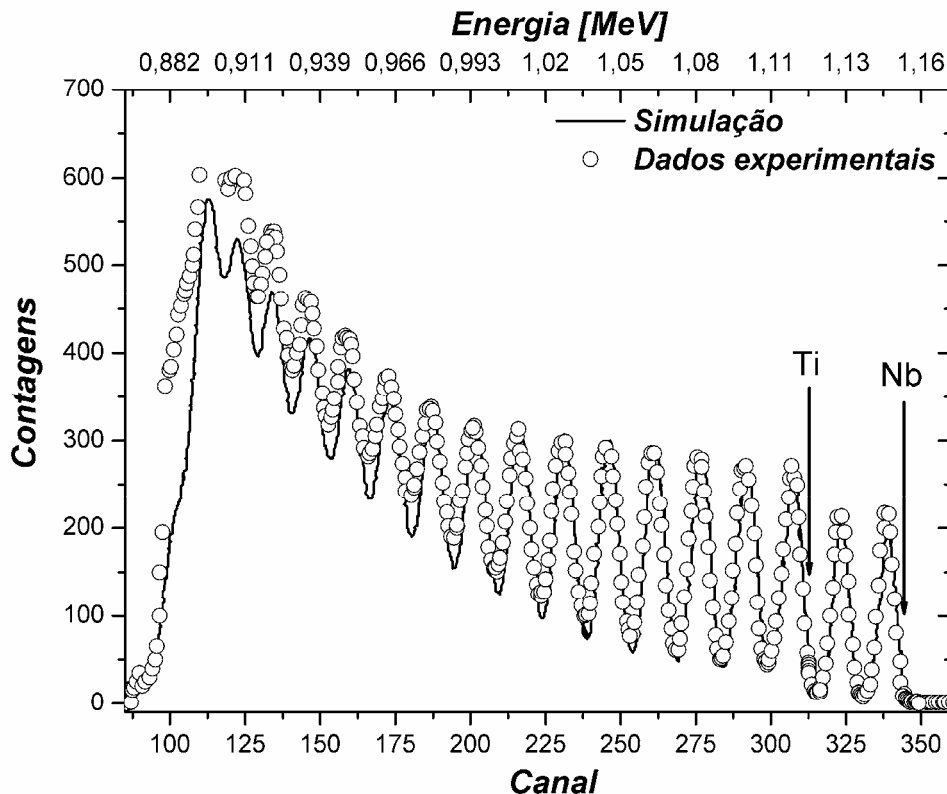


Figura 31: Espectro de RBS e simulação da multicamada de NbTiN_H. Os dados experimentais obtidos revelam camadas depositadas de modo adequado.

A Figura 30 mostra a periodicidade da amostra NbTiN_I sendo que a largura dos picos de Nb e TiN revelou uma espessura média igual a 16,5 nm e 21,5 nm respectivamente para os filmes que a constituem. Os primeiros picos foram identificados nos canais 315 para o Ti e 345 para o Nb aproximadamente, correspondendo a uma energia igual 1,10 MeV e 1,15 MeV respectivamente. A Figura 31 mostra o espectro da amostra NbTiN_H que apresentou o primeiro pico para Ti no canal 310 enquanto que para Nb, no canal 341. Os valores de energia correspondentes aos canais detectados foram 1,10 MeV e 1,15 MeV.

A amostra NbTiN_I (Figura 30) apresentou um espectro único, onde coincidentemente os picos referentes ao Ti e Nb acabaram se somando, como pode ser observado no canal 190 aproximadamente. Os valores de largura para os picos dos materiais apresentaram um período de modulação para a amostra igual a 38 nm. O resultado experimental e a simulação estão em concordância, principalmente até o canal 200 aproximadamente confirmando uma espessura adequada para os filmes que formam a multicamada. A partir daí, o número de contagens dos

máximos aumenta, revelando um forte efeito de *stragglings* na medida de RBS. Este efeito não se verificou na amostra NbTiN_H, o que pode ser observado na Figura 31, onde a largura dos picos indicou uma espessura de 15 nm para o TiN e 12,5 nm para o Nb. Os resultados revelam que as amostras de Nb/TiN foram depositadas adequadamente, mantendo ao longo da deposição os valores de espessura, com flutuações menores que 2 %, tanto para Nb quanto para TiN.

A combinação dos resultados de XRR e de RBS revelou que os valores de Λ produzidos apresentaram boa coerência ao longo das deposições, apresentado comportamentos semelhantes para todas as amostras. A Tabela 8 apresenta os valores médios de Λ obtidos para as amostras de Nb/TiN, bem como os valores de espessura individuais para as camadas de Nb e TiN, de acordo com a técnica usada para a sua avaliação.

Tabela 8: Amostras de Nb/TiN de acordo com o valor de $\Lambda_{\text{planejado}}$ para cada amostra e o resultado obtido de $\Lambda_{\text{médio}}$ e $t_{\text{médio}}$ para TiN e Nb.

Amostra	$\Lambda_{\text{médio}}$ [nm]	$t_{\text{médio}}$ TiN	$t_{\text{médio}}$ Nb	RBS	XRR
NbTiN_A	3,0	1,8	1,2		X
NbTiN_B	4,8	2,9	1,9		X
NbTiN_C	5,4	3,2	2,2		X
NbTiN_D	6,5	3,9	2,6		X
NbTiN_E	7,8	4,7	3,1		X
NbTiN_F	11,0	6,2	4,8	X	
NbTiN_G	13,4	8,0	5,4	X	
NbTiN_H	27,5	15,0	12,5	X	
NbTiN_I	38,0	21,5	16,5	X	
NbTiN_J	55,0	33,0	22,0	X	

Observando esses dados é possível perceber que os valores de espessura t obtidos para o TiN corresponderam em média a 60 % do valor de espessura de uma bicamada no revestimento, para todas as amostras de Nb/TiN. As demais amostras submetidas à técnica de RBS apresentaram espectros com características muito semelhantes as verificadas para a amostra NbTiN_H, mantendo uma comportamento do tipo 30% / 60 % que corresponde a

relação de espessura para o sistema Nb/TiN. Este fato também foi constatado para as amostras de Ta/TiN, conforme será descrito a seguir.

4.2.3. Caracterização por IHT

As amostras de Nb/TiN tiveram a sua dureza avaliada por testes instrumentados, com valores de penetração que não excederam 20 % do valor de espessura total das multicamadas. As Figuras 32 e 33 apresentam a relação da dureza e do módulo de elasticidade com o período de modulação dos revestimentos de Nb/TiN.

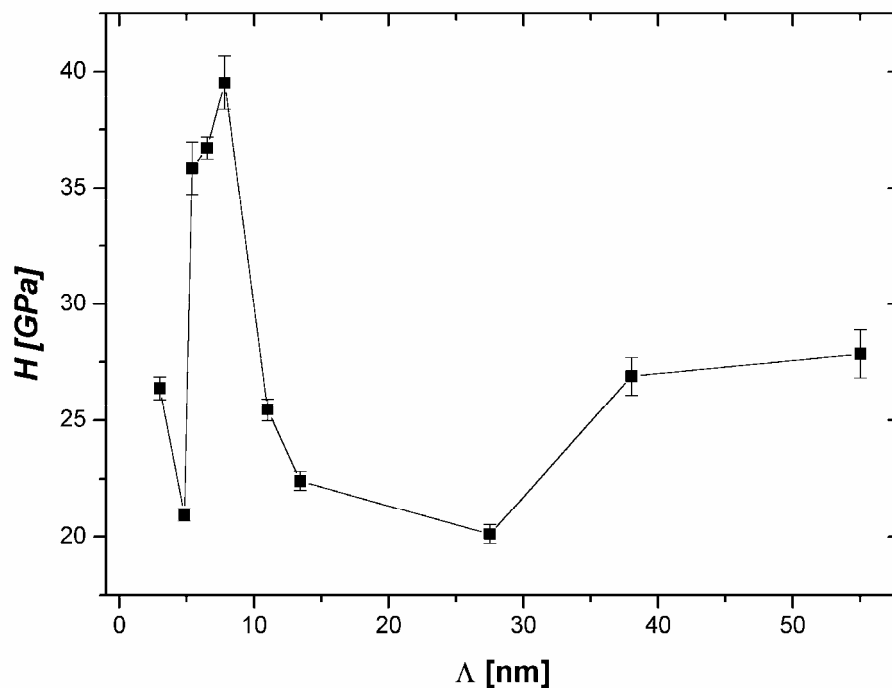


Figura 32: Comportamento da dureza em função de Λ para as amostras de Nb/TiN caracterizados por IHT. Foi verificado o maior valor de dureza em $\Lambda_C = 7,8$ nm.

As amostras apresentaram uma variação para os valores de dureza igual a 19,4 GPa. Uma variação de 42,9 GPa foi verificada para o módulo de elasticidade. Os valores 7,8 nm e

5,4 nm correspondem aos maiores valores de dureza e módulos de elasticidade verificados, sendo $H = 39,5$ GPa e $E = 171,7$ GPa. A variação da dureza e do módulo de elasticidade apresentou uma clara relação com o período Λ de periodicidade das amostras, manifestando um comportamento tipicamente verificado para super-redes de dureza.

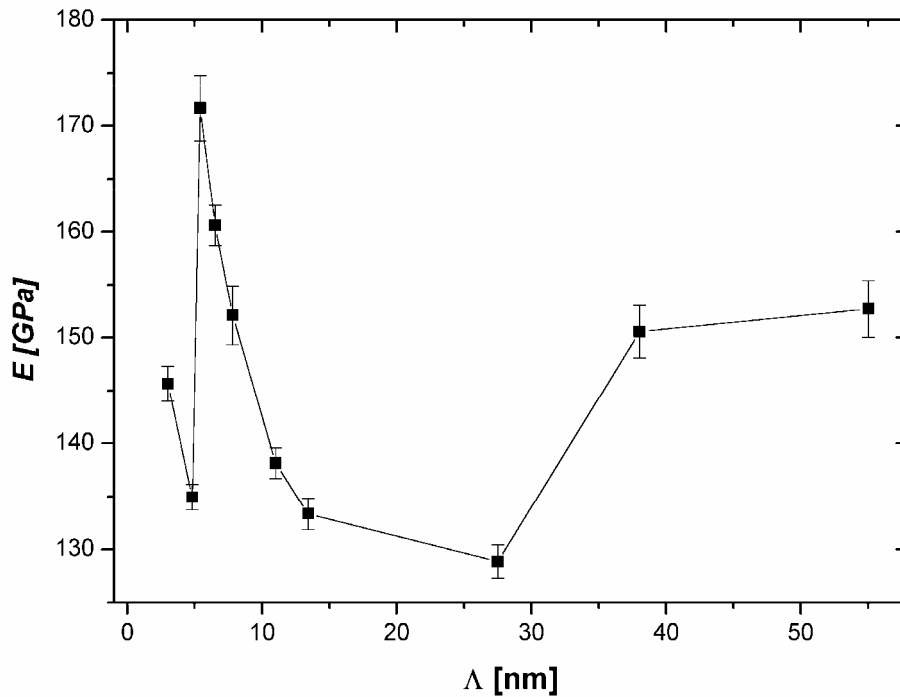


Figura 33: Valores de módulo de elasticidade obtidas para as amostras de Nb/TiN pela técnica IHT. O comportamento em relação a Λ é diferente do encontrado para dureza.

A Figura 32 retrata o aumento significativo da dureza quando $\Lambda = 7,8$ nm podendo ser considerado como o período de modulação crítico Λ_C , seguido de um rápido decréscimo a partir do mesmo ponto. A variação da dureza reside provavelmente na dificuldade de se produzir interfaces Nb/TiN bem definidas. Entretanto, nenhum sinal de difusão entre as camadas foi observado nos espectros de RBS. É possível perceber que as amostras NbTiN_I e NbTiN_J correspondentes a $\Lambda = 38$ nm e $\Lambda = 55$ nm respectivamente, mostram um aumento no seu valor de dureza em relação principalmente a NbTiN_H ($\Lambda = 27,5$ nm). Os valores de H para NbTiN_I e NbTiN_J parecem aproximar-se do valor tipicamente encontrado para o TiN monolítico. Este fato sugere que, para as amostras de Nb/TiN com Λ elevados, a contribuição mecânica do TiN é mais significativa que a combinação das propriedades mecânicas

alcançada com a constituição da multicamada. Uma provável explicação para este comportamento reside no aumento do tamanho dos grãos e na diminuição de efeitos de interface causados pela diferença da distância interatômica. Quando a espessura aumenta de forma tão efetiva, quaisquer efeitos advindos da diferença entre parâmetros da rede cristalina ou do grão que formam os revestimentos passam a ser desprezíveis, dando lugar ao material que apresenta uma maior rigidez. Outra possibilidade é a influência da última camada das amostras, mais externa e afastada do substrato, que sempre foi um filme de TiN. Neste caso, em Λ elevados a espessura desta última camada é grande, prevalecendo o seu valor de dureza H , confirmando a forte influência do TiN no revestimento.

Já a Figura 33 revela um comportamento similar ao verificado para a dureza, mas ainda sim, diferente. A principal diferença pode ser observada para a amostra NbTiN_E, que corresponde a $\Lambda = 7,8$ nm, e apresenta um valor que diverge do comportamento verificado para os valores de dureza, uma vez que a amostra não possui o maior valor de módulo de elasticidade, ainda que tenha apresentado o maior valor de dureza. O maior valor de E encontrado corresponde a amostra NbTiN_C, quando $\Lambda = 5,4$ nm. A diferença entre os valores H de ambas as amostras é de aproximadamente 6 GPa.

Também é importante observar que os valores obtidos de E não ultrapassaram 175 GPa, sendo inclusive menores que o valor E encontrado para as amostras de TiN monolítico. Este fato indica que o efeito de supermódulo não parece ter nenhum tipo de relação com revestimentos do tipo multicamada nanoestruturadas. Outras explicações parecem estar mais intimamente ligadas ao efeito de dureza, tais como diferença do parâmetro de rede e de deformação, tamanho de interface e de grão, entre outros.

Os mesmo efeito de estabilização dos valores de dureza para Λ grandes foi verificado para o módulo de elasticidade E das amostras de Nb/TiN. As amostras NbTiN_I e NbTiN_J proporcionaram valores maiores que NbTiN_H, da mesma forma que ocorreu no comportamento da dureza, confirmando a maior influência do TiN a partir deste ponto. Todavia, este comportamento não esclarece a influência do TiN para o revestimento Nb/TiN a partir de $\Lambda = 38$ nm, sendo necessária mais pesquisa para esclarecer esta situação.

A Tabela 9 a seguir apresenta os valores da razão H/E para as amostras.

Tabela 9: Valores da razão H/E obtidos para as amostras de Nb/TiN e sua relação com o $\Lambda_{\text{médio}}$

Nb/TiN		
Amostra	$\Lambda_{\text{médio}}$ [nm]	H/E
NbTiN_A	3,0	0,181
NbTiN_B	4,8	0,155
NbTiN_C	5,4	0,209
NbTiN_D	6,5	0,229
NbTiN_E	7,8	0,260
NbTiN_F	11,0	0,184
NbTiN_G	13,4	0,168
NbTiN_H	27,5	0,156
NbTiN_I	38,0	0,179
NbTiN_J	55,0	0,182

Os resultados revelam que a amostra Nb/TiN_E correspondente a $\Lambda = 7,8$ nm apresentou o maior valor da razão H/E , sendo indicada como a escolha mais adequada para aplicações tribológicas. As amostras que apresentaram os valores mais próximos de NbTiN_E foram NbTiN_C e NbTiN_D correspondentes a $\Lambda = 5,4$ nm e $\Lambda = 6,5$ nm respectivamente. Todas as três amostras citadas apresentaram os maiores valores de dureza para este grupo. É importante salientar que os valores H/E obtidos são bastante superiores aos verificados para outros revestimentos e multicamadas voltados para aplicações tribológicas, conforme pode ser comparado com outras referências (CASTANHO & VIEIRA, 2003).

As amostras de Nb/TiN foram submetidas a ciclos de carga com menor alcance de profundidade com a finalidade de verificar a existência de diferentes comportamentos de dureza associados a outros valores de profundidade. Os valores HU e E alcançados nestas condições não apresentaram qualquer diferença significativa para as amostras tanto em termo de valores quanto do comportamento apresentado, reproduzindo os resultados descritos anteriormente.

4.3. Amostras de multicamadas de Ta/TiN

As amostras de Ta/TiN foram depositadas usando filmes finos de Ta e as mesmas condições utilizadas para a amostra de TiN_R12. A composição do Ta foi previamente garantida de acordo com a certificação de pureza do alvo (99,95 %). A espessura total t_{total} das amostras foi em média igual a 375 nm.

Os valores de dureza e módulo de elasticidade dos materiais usados nas amostras de Ta/TiN são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de dureza obtidos para os filmes de Ta e TiN usados para compor as multicamadas Ta/TiN.

Material	H [GPa]	E [GPa]
Ta	8,5	175
TiN*	26	201

* Valores referentes à amostra TiN_R12.

Os resultados das avaliações da periodicidade das amostras pelas técnicas de XRR e RBS, bem como a medida da dureza das amostras de Ta/TiN são apresentados nas seções seguintes.

4.3.1. Caracterização por XRR

As amostras de Ta/TiN apresentaram espectros de XRR com a presença de diversos picos satélites, confirmando um efeito de periodicidade. As amostras foram medidas usando a radiação Cu ($K\alpha$). A Figura 34 mostra os espectros correspondentes a TaTiN_B e TaTiN_C que confirmam uma deposição adequada das multicamadas. Os valores obtidos para a amostra

TaTiN_C foram $\Delta\theta_{\text{médio}} = 0,82^\circ$, correspondente a um $d_{\text{médio}} = 5,33$ nm. A amostra TaTiN_E apresentou um $\Delta\theta_{\text{Médio}} = 0,37^\circ$, correspondente a um $d_{\text{Médio}} = 9,80$ nm.

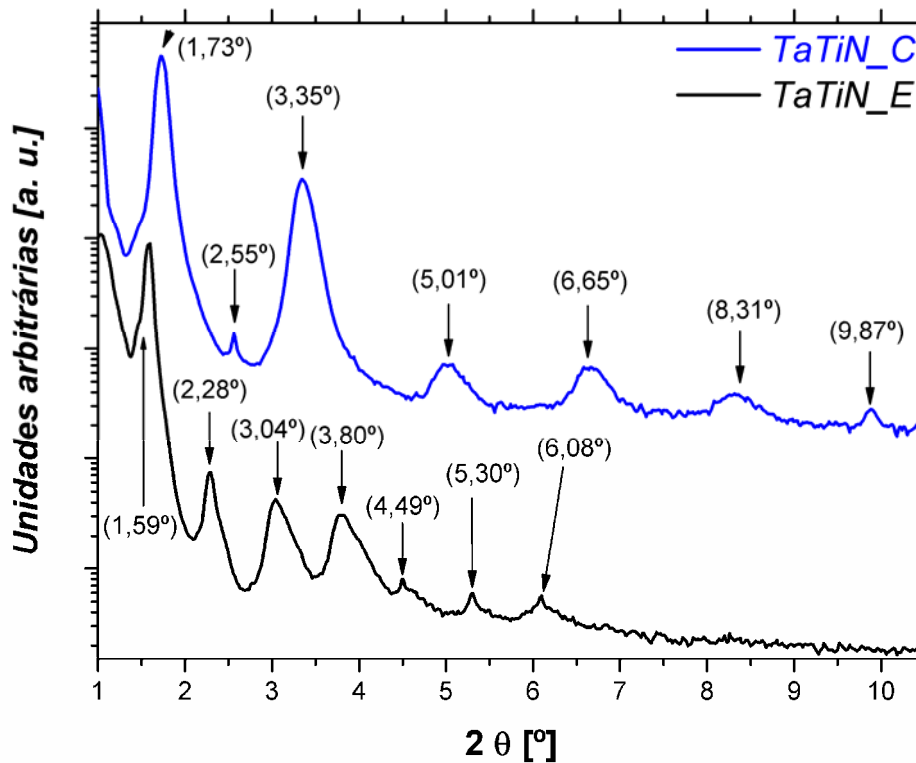


Figura 34: Espectro de difração de raios X obtido pela técnica de refletividade para as amostras TaTiN_C e TaTiN_E.

Observando a Figura 34 é possível perceber os espectros com picos bem claros, sugerindo a formação adequada de uma multicamada com periodicidade bem definida. O alargamento dos picos também é percebido nestes resultados, da mesma forma que foi verificado nas amostras de Nb/TiN. Contudo, o efeito para as amostras de Ta/TiN parece ser significativamente menor, o que indica uma menor flutuação do período de modulação e menor rugosidade. Não há sinal de interferência entre os máximos de difração detectados revelando que as camadas de cada material foram depositadas de modo uniforme. O cálculo de $d_{\text{médio}}$ que corresponde a Λ confirma a deposição adequada das multicamadas e o controle de espessura do sistema de deposição. O espectro obtido para a amostra TaTiN_C apresentou um pico em $2,55^\circ$ referente a 2Λ , conforme revelaram os cálculos de θ . As demais amostras medidas por XRR apresentaram comportamentos muito semelhantes ao verificado, sem que seja necessário apresentá-las.

Embora as multicamadas restantes tenham sido submetidas à XRR, melhores resultados foram obtidos pela técnica de RBS.

4.3.2. Caracterização por RBS

As multicamadas de Ta/TiN foram submetidas à avaliação pela técnica de RBS usando um feixe de energia variando entre 1 MeV e 1,2 MeV com uma incidência normal a superfície das amostras ($\theta = 0^\circ$), sendo que as partículas retroespalhadas foram detectadas em um ângulo de 165° em relação ao feixe incidente. As amostras foram simuladas levando em consideração efeitos de *straggling* e pequenas flutuações nos valores de espessuras individuais de cada material e são apresentadas nas Figuras 35, 36, 37, e 38.

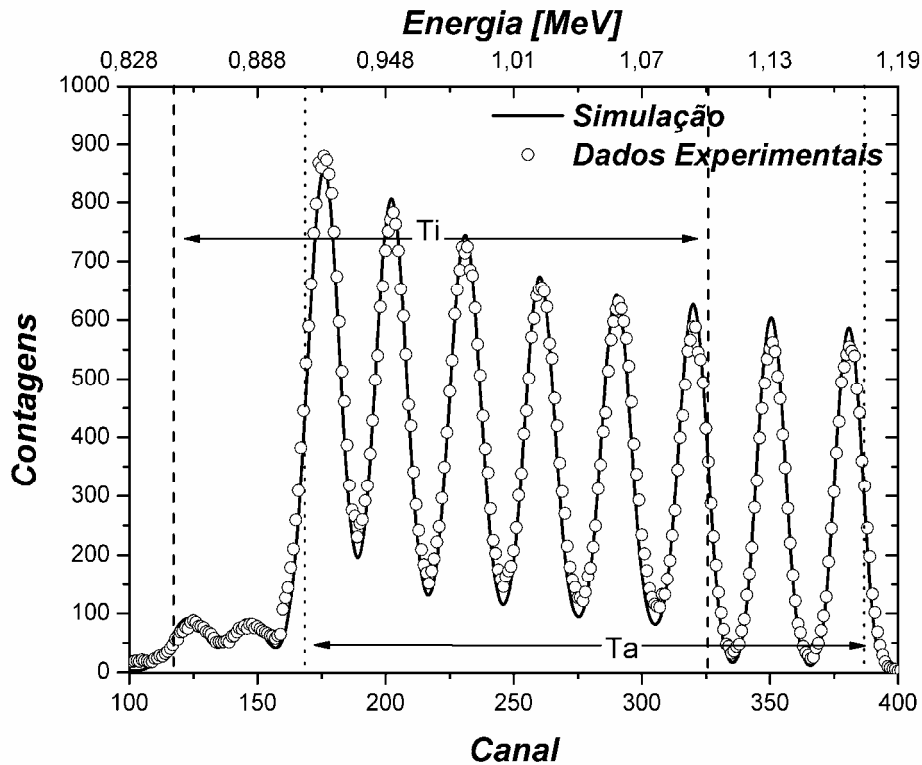


Figura 35: Espectros simulado e experimental de RBS para a amostra TaTiN_J. Foi obtido um $\Lambda_{\text{méd}} = 47$ nm.

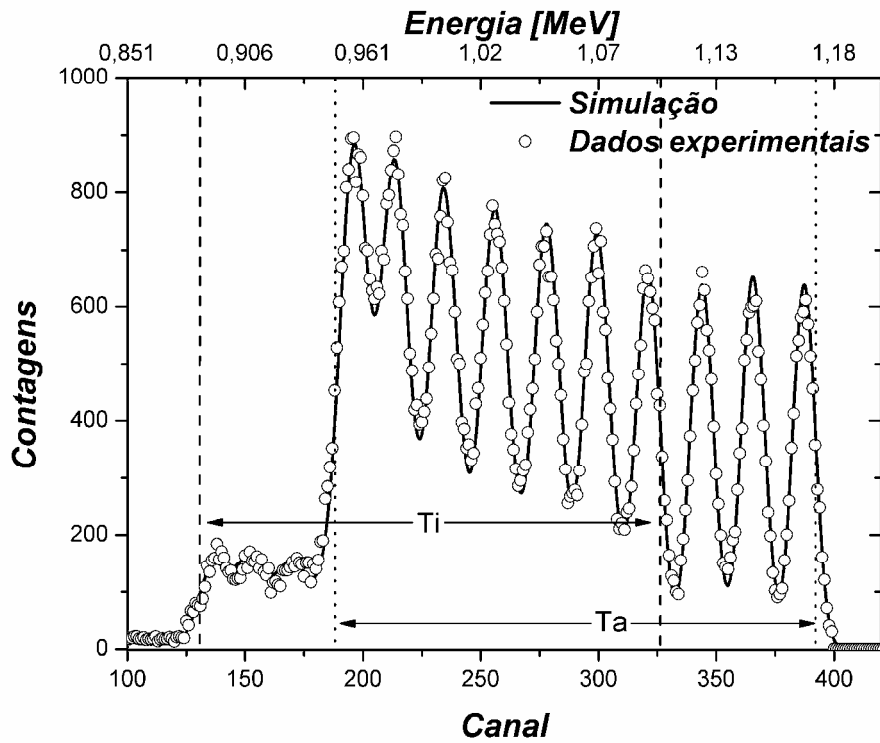


Figura 36: Espectros simulado e experimental de RBS para a amostra TaTiN_I. Um $\Lambda_{\text{médio}} \approx 34$ nm foi obtido para periodicidade da amostra.

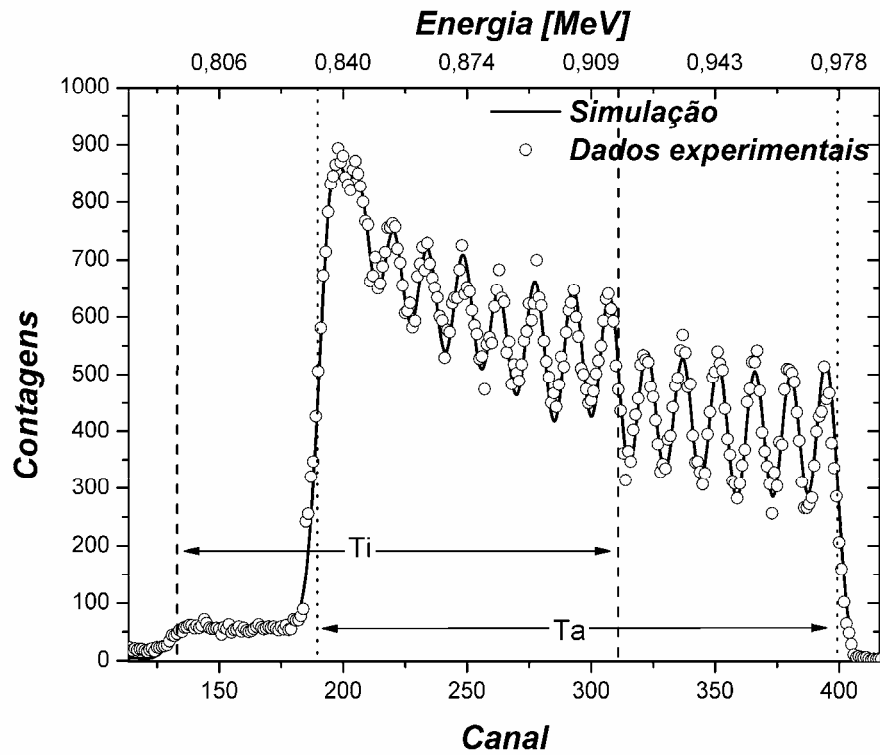


Figura 37: Espectro simulado e experimental de RBS para a amostra TaTiN_H. Um $\Lambda_{\text{médio}} \approx 23$ nm foi obtido para periodicidade da amostra.

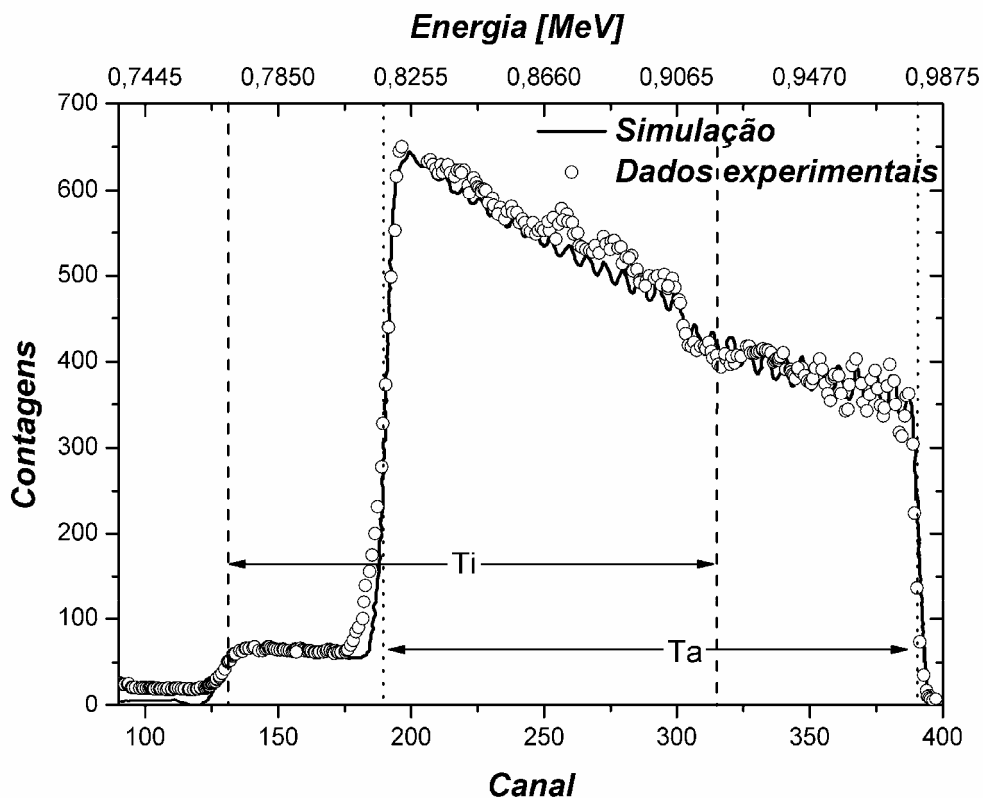


Figura 38: Dados experimentais e simulação de RBS referentes à amostra TaTiN_F. Não é possível avaliar com clareza a periodicidade da multicamada.

A Figura 35 apresentou a melhor relação entre dados experimentais e a simulação, revelando o primeiro pico de Ta no canal 387, correspondendo a uma energia igual a 1,17 MeV, enquanto a presença do Ti foi primeiramente detectada no canal 326 em uma energia igual a 1,10 MeV. A detecção dos materiais na amostra TaTiN_J se estende até o canal 168 (0,911 MeV) e o canal 117 (0,849 MeV) correspondendo ao fim das camadas de Ta e TiN respectivamente. A Figura 36 referente à amostra TaTiN_I mostra os primeiros picos de Ti e Ta nos canais 392 e 326, que correspondem a uma energia de 1,17 MeV e 1,10 MeV respectivamente. Ambos os materiais foram detectados até os canais 190, para o Ta, e 130, para o Ti. A Figura 37 apresenta os dados experimentais e a simulação obtida para a amostra TaTiN_H, analisada com um feixe com 1 MeV de energia. No canal 399, equivalente a 0,978 MeV, o primeiro pico de Ta é detectado, se estendendo até o canal 190, em uma energia igual a 0,834 MeV. O pico de Ti é observada no canal 311 (0,917 MeV) chegando até o canal 133 (0,795 MeV). Já a Figura 38, apresenta a amostra TaTiN_F analisada com um feixe de 1 MeV de energia, onde o Ta aparece pela primeira vez no canal 390, referente a 0,935 MeV, enquanto o Ti é detectado no canal 315, em uma energia de 0,867 MeV. A detecção dos

materiais se estende até o canal 189, na energia de 0,774 MeV, para o Ta, e o canal 131, na energia igual a 0,713 MeV para o Ti. As linhas pontilhadas indicam a localização destes pontos em cada figura, enquanto as setas, a extensão total de detecção.

A Figura 35 apresenta a melhor relação entre o espectro simulado e o experimental. A largura dos picos de ambos os espectros, bem como a influência entre os máximos e mínimos dos espectros de cada material são fielmente retratadas. A simulação foi realizada prevendo uma espessura da ordem de 30 nm para o TiN e 20 nm para o Ta, obtendo-se 29 nm e 18 nm respectivamente. O efeito de *straggling* era esperado para as multicamadas e foi considerado igual 0,3. Os dados experimentais se ajustaram com perfeição a simulação confirmando a qualidade da periodicidade do revestimento. A concordância entre os dados experimentais e a simulação também reforça o adequado e preciso controle da espessura depositada para os filmes finos que constituem a multicamada TaTiN_J. Também é possível perceber que as camadas estão bem definidas, não havendo diferença na largura dos máximos ou sobreposição. O valor Λ encontrado para esta amostra foi igual a 47 nm.

A amostra TaTiN_I também apresentou concordância entre os dados experimentais e a simulação, conforme mostra a Figura 36. A análise de RBS revelou pouca variação na espessura dos filmes finos de TiN e Ta que constituem multicamada, confirmando o processo adequado de sua deposição. Duas características específicas surgem nesta amostra que são: a influência entre os picos e vales de ambos os materiais e o aumento do efeito de *straggling*. A influência é mais facilmente observada na elevação do número de contagens de vales e picos, principalmente a partir do canal 326 que corresponde ao primeiro pico de Ti. Já o efeito de *straggling* é percebido principalmente nas camadas mais próximas ao substrato, o que pode ser observado nos dois últimos picos de Ta. Os últimos picos de Ti, próximos ao canal 130, começam a perder a definição, devido ao aumento deste efeito à medida que aumenta a proximidade das camadas com o substrato. Ambos os efeitos se tornam cada vez mais significativos à medida que o período de modulação das amostras diminui. A espessura $t_{\text{média}}$ do TiN foi 25 nm, enquanto o Ta apresentou $t_{\text{média}} = 9,3$ nm. Foi um obtido um valor $\Lambda_{\text{médio}} = 34,3$ nm.

A amostra TaTiN_H (Figura 37) analisada com partículas alfa com energia de 1 MeV apresentou um comportamento muito semelhante a amostra TaTiN_I. Os dados experimentais e a simulação estão em concordância, reforçando a deposição adequada das multicamadas e

da sua periodicidade. Os efeitos verificados na amostra TaTiN_I aparecem mais acentuados nesta amostra, conforme pode ser verificado no canal 190 e 133. O efeito de *stragglings* é bastante acentuado, tornando difícil distinguir entre as camadas mais próximas ao substrato. Os dados experimentais de RBS para a amostra TaTiN_H apresentaram para o TiN um valor $t_{\text{médio}} \approx 11$ nm e para o Ta de 11,5 nm.

Os dados experimentais de RBS obtidos com a medida realizada em 0° em relação a normal da amostra não apresentaram claramente o efeito de periodicidade da amostra TaTiN_F, como pode ser verificar na Figura 38. Este comportamento deve-se ao fato de os valores de espessura dos filmes de Ta e TiN monolíticos corresponderem a valores menores que 10 nm, aproximando-se do muito do valor de resolução máxima da técnica. O comportamento verificado também indica que o valor estimado de Λ está, provavelmente, muito próximo de 10 nm. Os efeitos verificados nas amostras TaTiN_I e TaTiN_H estão extremamente acentuados neste caso, não permitindo verificar qualquer periodicidade do revestimento. Neste caso foi necessário modificar o ângulo de medida para que fosse possível visualizar as camadas da amostra TaTiN_F.

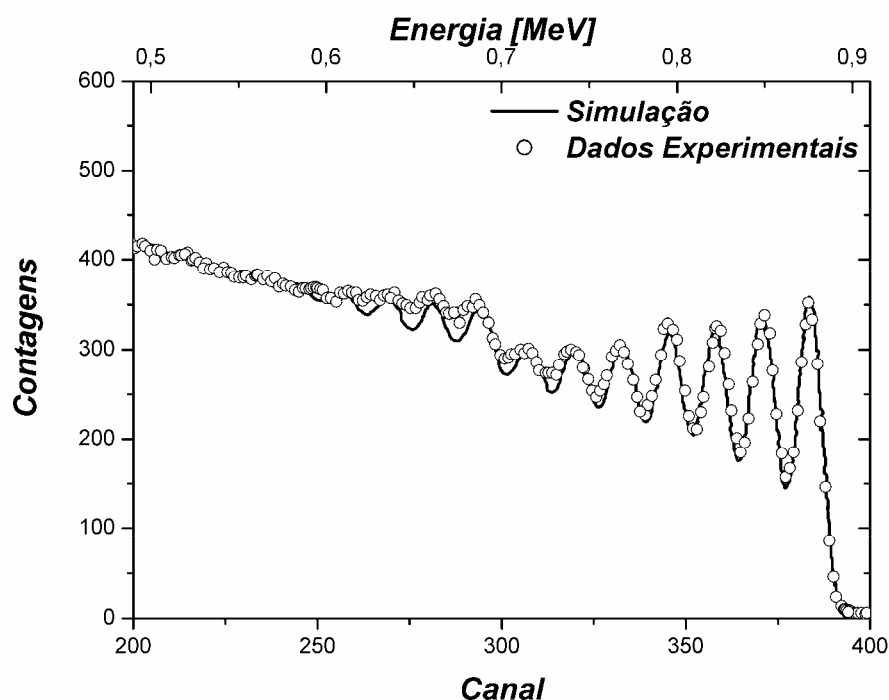


Figura 39: Espectro resultante e simulação da medida de RBS realizada a 50° para a amostra TaTiN_F. Desta forma é possível avaliar a periodicidade da amostra, apresentando $\Lambda \sim 11$ nm.

Uma nova medida foi realizada em um ângulo de incidência do feixe igual a 50° em relação a normal da amostra. O resultado da medida de RBS é apresentado na Figura 39, revelando a periodicidade da amostra TaTiN_F com aproximadamente 11,5 nm, mas não possibilita a visualização do espectro em sua totalidade. Também é possível observar a influência entre os máximos de Ta e Ti, que acabam cobrindo um ao outro. As primeiras camadas de TaTiN_F (mais afastadas do substrato) são observadas com clareza, diminuindo de forma significativa devido a efeitos de *straggling* e perda de energia do feixe. Ainda assim, foi possível estimar os valores $t_{\text{médio}}$ de Ti e Ta sendo aproximadamente iguais a 7,1 nm e 4,4 nm, respectivamente.

Os resultados revelaram claramente que as multicamadas foram produzidas de acordo com os valores propostos, ratificando o controle adequado dos parâmetros de deposição usados na técnica de *magnetron sputtering*, bem como a qualidade e reprodutibilidade do equipamento.

Tabela 11: Amostras de Ta/TiN de acordo com o valor de $\Lambda_{\text{planejado}}$ para cada amostra e o resultado obtido de $\Lambda_{\text{médio}}$ e $t_{\text{médio}}$ para TiN e Ta.

Amostra	$\Lambda_{\text{médio}}$ [nm]	$t_{\text{médio}}$ TiN	$t_{\text{médio}}$ Ta	RBS	XRR
TaTiN_A	3,2	1,9	1,3		X
TaTiN_B	4,1	2,5	1,6		X
TaTiN_C	5,3	3,1	2,2		X
TaTiN_D	7,5	4,4	3,1		X
TaTiN_E	9,8	5,8	4,0		X
TaTiN_F	11,5	7,1	4,4	X	
TaTiN_G	17,2	10,6	6,6	X	
TaTiN_H	22,8	11,3	11,5	X	
TaTiN_I	34,4	25	9,4	X	
TaTiN_J	47,0	29	18	X	

Contudo, é importante salientar que a os resultados revelaram que a espessura da camada de TiN foi consideravelmente maior que a de Ta para a maioria das amostras, correspondendo a cerca de 60 % do valor total de espessura t das multicamadas. As

caracterizações de XRD e RBS das amostras de Ta/TiN, em conjunto com os valores de taxa de deposição indicaram valores de espessuras ligeiramente diferentes dos valores planejados, conforme mostra a Tabela 11.

Provavelmente, o efeito de diferença de espessura entre o TiN e o Ta afetará as propriedades mecânicas das amostras. Contudo, o efeito de super-rede de dureza deverá ser preponderante em Λ que estejam entre 3 até no máximo 10 nm.

4.3.3. Caracterização por IHT

As amostras de Ta/TiN foram submetidas ao teste instrumentado de dureza em uma profundidade que não excedeu 20 % do valor total de espessura do revestimento. As Figuras 40 e 41 apresentam os valores de dureza e módulo de elasticidade e sua relação com o período de modulação das amostras.

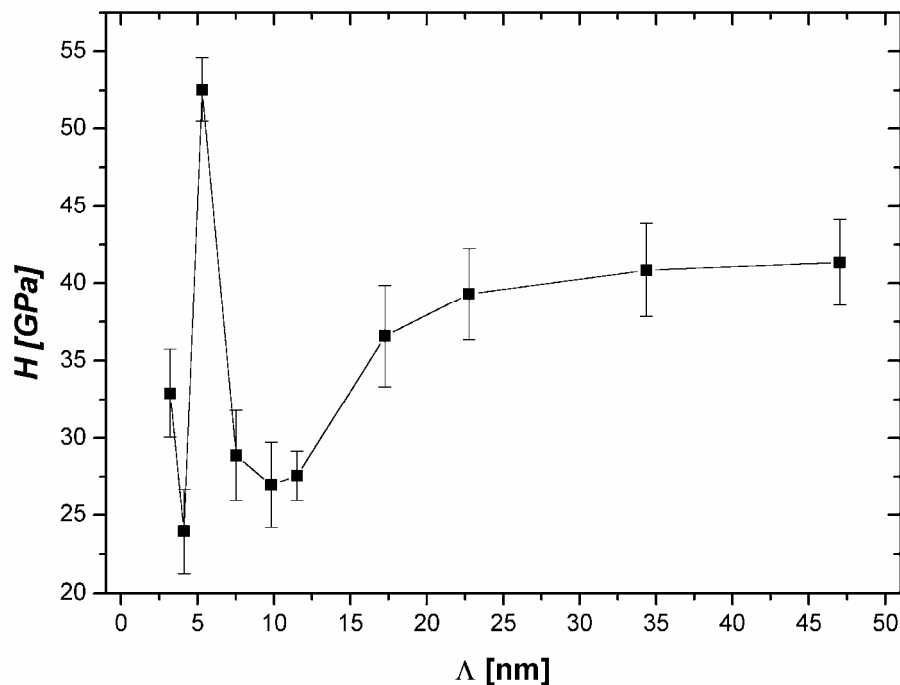


Figura 40: Comportamento dos valores de dureza medidos por IHT em função de Λ para as amostras de Ta/TiN. O maior valor de dureza correspondeu a aproximadamente 53 GPa .

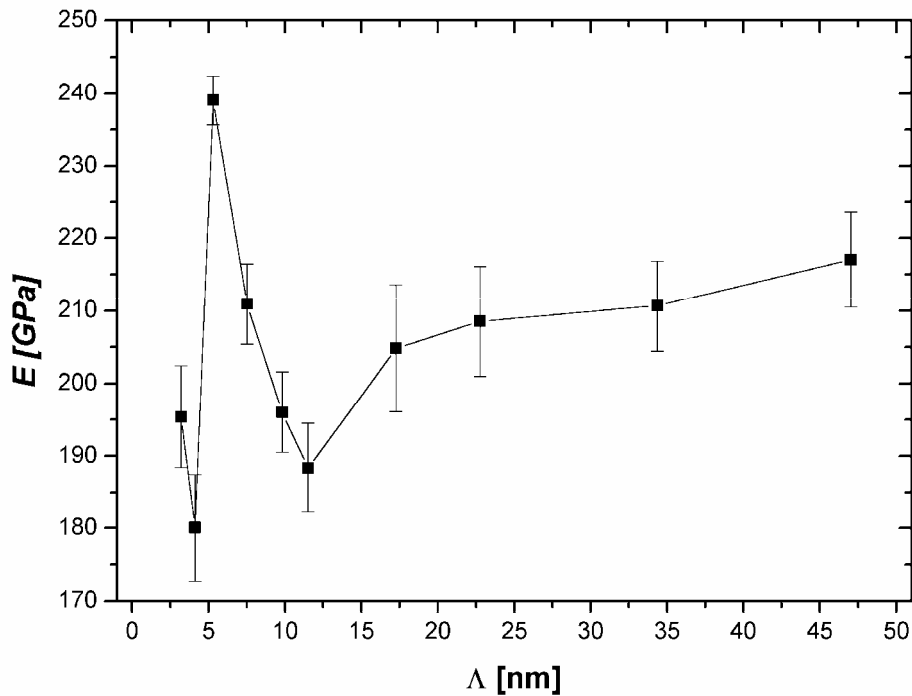


Figura 41: Valores experimentais de módulo de elasticidade obtidos por IHT para as amostras de Ta/TiN. O maior valor para E correspondeu a cerca 240 GPa

Os resultados revelaram uma variação de dureza de 28,60 GPa e de módulo de elasticidade de 58,97 GPa. As amostras que apresentaram os maiores valores de dureza ($H = 52,54$ GPa) e módulo de elasticidade ($E = 239,06$ GPa) correspondem ao mesmo período de modulação $\Lambda = 5,3$ nm, referente a amostra TaTiN_C. Este comportamento é diferente daquele verificado para as amostras de Nb/TiN. Os resultados experimentais de dureza e módulo de elasticidade apresentaram uma clara dependência com o período de modulação revelando um comportamento tipicamente verificado para super-redes de dureza.

A Figura 40 revela baixos valores dureza até alcançar 5,3 nm (TaTiN_C), onde apresenta um valor máximo de dureza ($H = 52,54$ GPa), indicando o comportamento de super-rede de dureza, inclusive nos mesmos valores de Λ . A dureza cai significativamente, indo para 28,88 GPa, valor menor que o inicial verificado para $\Lambda = 3,2$ nm (TaTiN_A), onde $H = 32,90$ GPa. Um valor de dureza $H = 26,97$ GPa é encontrado quando $\Lambda = 6,9$ nm (TaTiN_G) e, a partir deste ponto, o comportamento da dureza dos revestimentos das amostras passa a se elevar gradativamente, estabilizando-se em 41,36 GPa. As amostras TaTiN_A, TaTiN_B, TaTiN_D, TaTiN_E e TaTiN_F apresentaram valores de dureza da

mesma ordem do TiN monolítico. É importante salientar que os resultados de XRR e RBS não apresentaram nenhum tipo de anomalia relativa à formação das bicamadas.

O comportamento da dureza encontrado para o intervalo entre TaTiN_G e TaTiN_J é muito semelhante ao verificado para as amostras de Nb/TiN, parecendo se manifestar de forma mais acentuada à medida que o valor de Λ aumenta. Este efeito está visivelmente relacionado com o conseqüente aumento da espessura do TiN a partir do valor 17,2 nm, bem como o fato de ser a última camada do revestimento. Provavelmente, a combinação de efeitos de interface, diferença de parâmetro de rede cristalina e tamanho de grão entre o TiN e o Ta passam a ser desprezíveis a partir daí, dando lugar as características tipicamente verificadas para o TiN. Os valores de dureza entre TaTiN_G e TaTiN_J são maiores que os tipicamente encontrados para o TiN.

O comportamento do módulo de elasticidade encontrado para as amostras é praticamente idêntico ao encontrado para a dureza e é mostrado na Figura 41. Estes resultados permitem afirmar que não há nenhum efeito de supermódulo detectável nas amostras de Ta/TiN, pois os valores experimentais de rigidez não apresentaram qualquer tipo de elevação em relação aos mesmos valores de E para as os materiais que a constituem. Não foi possível verificar uma contribuição clara em termos de rigidez do Ta para a amostras de Ta/TiN. O Ta apresenta um valor $E = 175$ GPa aproximadamente e, essa rigidez, não foi identificada para os valores de E de Ta/TiN. Mais pesquisas serão necessárias para esclarecer este efeito. Por outro lado, o resultado apresentado corrobora com o atual descrédito, mesmo que somente para este grupo de amostras, da teoria de supermódulo que só foi produzida pelos seus próprios idealizadores.

O mesmo comportamento de estabilização dos valores de rigidez após 17 nm foi identificado, da mesma maneira que verificado para a dureza. Os valores de E não chegaram ao valor do módulo de elasticidade do TiN, ocorrendo o mesmo processo que foi verificado nas amostras de Nb/TiN. Ainda assim, os resultados de módulo de elasticidade estão mais próximos do TiN, já que alcançaram aproximadamente 209 GPa.

Os efeitos de estabilização após um determinado valor de Λ para ambas as propriedades mecânicas medidas estão relacionados com a presença do TiN na multicamada e a falta do efeito de diferença de parâmetro de rede. Segundo os comportamentos de dureza e

módulo de elasticidade verificados, este efeito cessa ou diminui após determinado valor de Λ , provavelmente após 10 nm ou 15 nm, enquanto o fato de o TiN ser a última camada e apresentar uma maior espessura faz com a dureza e a rigidez deste material contribuam de maneira mais significativa a medida que o valor de Λ aumenta. Todos os fatos observados levam a crer que o efeito de super-rede de dureza cessa em um valor crítico de Λ , confirmando que a diferença de parâmetro da rede cristalina desempenha um papel importante no aumento da dureza.

O fato de os valores de dureza H apresentarem um valor mais alto de estabilização para as amostras de Ta/TiN que os verificados para as amostras de Nb/TiN pode ser explicado pela penetração total no revestimento. Em penetrações inferiores a 30 nm é possível verificar valores H para TiN próximas a 40 GPa, reforçando a idéia de maior contribuição do TiN.

É importante salientar que os valores de E encontrados indicam que o revestimento Ta/TiN apresenta-se como adequado para aplicações tribológicas. Os resultados alcançados para a razão H/E , que serve como indicador qualitativo deste perfil confirma esta possibilidade. Os valores de H/E para cada amostra de Ta/TiN são apresentados na Tabela 12 a seguir.

Tabela 12: Valores da razão H/E obtidos para as amostras de Ta/TiN

Ta/TiN		
Amostra	$\Lambda_{\text{médio}}$ [nm]	H/E
TaTiN_A	3,2	0,168
TaTiN_B	4,1	0,133
TaTiN_C	5,3	0,194
TaTiN_D	7,5	0,220
TaTiN_E	9,8	0,138
TaTiN_F	11,5	0,146
TaTiN_G	17,2	0,179
TaTiN_H	22,8	0,194
TaTiN_I	34,4	0,189
TaTiN_J	47,0	0,191

Os resultados de H/E indicam que, dentre todas as amostras de Ta/TiN, a mais adequada para aplicações tribológicas é TaTiN_D. Contudo, os valores obtidos foram muito próximos, fazendo com que as amostras TaTiN_C, TaTiN_H e TaTiN_J alcançassem um valor $H/E \approx 0,190$, caracterizando-as como as amostras mais próximas de TaTiN_D.

Apesar de os resultados indicarem a amostra TaTiN_D como a mais adequada para aplicações tribológicas e apresentar o valor mais elevado de dureza, outras considerações a respeito das propriedades mecânicas destas amostras foram verificadas. Os mesmos testes aplicados às amostras de Ta/TiN foram usados e calculados pelo método de dureza HU . As Figuras 42 e 43 abaixo apresentam os valores de dureza HU e o módulo de elasticidade E^* obtidos para as amostras de Ta/TiN.

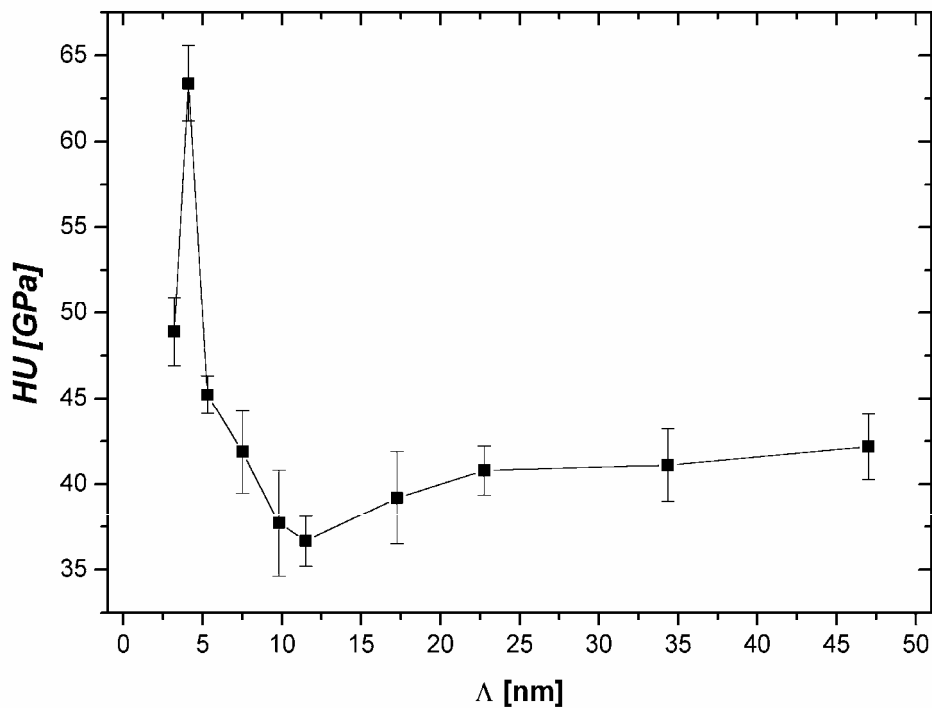


Figura 42: Valores de dureza HU obtidos para as amostras de Ta/TiN apresentados em função de Λ . Foi detectado um valor máximo de aproximadamente 63 GPa.

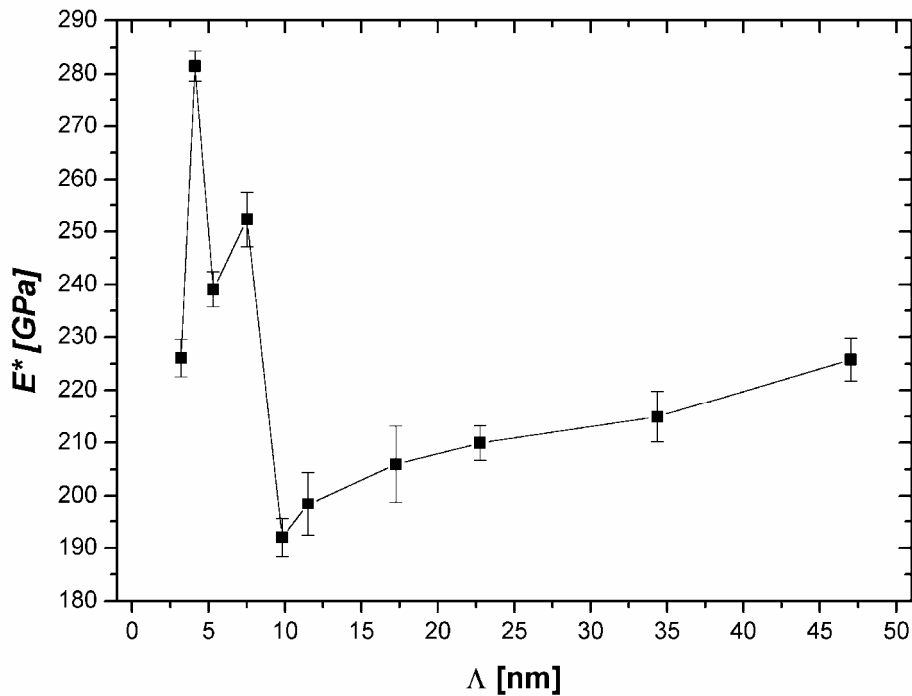


Figura 43: Comportamento do módulo de elasticidade obtido em uma menor profundidade de penetração em função de Λ para as amostras de Ta/TiN.

A variação dos valores de HU e de E^* foi igual a 26,80 GPa e 89,52 GPa, respectivamente. O resultado apresentado na Figura 42 revela o maior valor $HU = 63,40$ GPa que foi encontrado em $\Lambda = 4,1$ nm, correspondente a amostra TaTiN_B. A mesma amostra apresentou também o maior valor de módulo de elasticidade ficando com 281,52 GPa, podendo ser observado na Figura 43.

Na Figura 42 é possível perceber que o comportamento de dureza HU em relação à Λ é ligeiramente diferente do comportamento de dureza H obtida pela declividade (ver Figura 40) para as mesmas amostras. Neste caso, a amostra TaTiN_C ($\Lambda = 5,3$ nm) apresentou o maior valor H (52,54 GPa), enquanto que o maior valor de dureza HU (63,40 GPa) foi verificado para a amostra TaTiN_B ($\Lambda = 4,1$ nm). Este comportamento diferenciado está provavelmente relacionado com as diferentes formas de cálculo de dureza. Maiores estudos são necessários para explicar totalmente este fenômeno.

Os valores de E^* registrados para as amostras nos mesmos ciclos apresentam um comportamento similar ao verificado para dureza HU , mas valores e comportamento diferenciados em relação a E (ver Figura 41). A amostra TaTiN_D ($\Lambda = 7,5$ nm) neste caso

não acompanha o comportamento geral da amostras, apresentado um aumento do valor E^* em relação a amostra TaTiN_C. Novamente, este fato está provavelmente relacionado com a forma de cálculo da dureza, uma vez que nenhum tipo de defeitos, tais como difusão dentre camadas, foram verificados.

Os valores obtidos de HU/E^* para as amostras Ta/TiN de são apresentados na Tabela 13 com finalidade de avaliar qualitativamente a capacidade tribológica dos revestimentos.

Tabela 13: Valores da razão HU/E^* obtidos para as amostras de Ta/TiN

Ta/TiN		
Amostra	$\Lambda_{\text{médio}}$ [nm]	HU/E^*
TaTiN_A	3,2	0,216
TaTiN_B	4,1	0,225
TaTiN_C	5,3	0,189
TaTiN_D	7,5	0,166
TaTiN_E	9,8	0,197
TaTiN_F	11,5	0,185
TaTiN_G	17,2	0,190
TaTiN_H	22,8	0,194
TaTiN_I	34,4	0,191
TaTiN_J	47,0	0,187

A amostra com maior resistência ao desgaste segundo a razão HU/E^* foi TaTiN_B, registrando um valor igual a 0,220. TaTiN_B foi a amostra que apresentou o maior valor de dureza HU , confirmando que super-redes de dureza possuem grande potencial para aplicações tribológicas. Os valores de HU/E^* superaram em alguns casos os valores de H/E , uma vez que os valores de dureza HU e módulo de elasticidade E^* foram maiores que os registrados para H e E .

4.3.4. Efeitos de buckling

O efeito de *buckling* foi detectado nas amostras de TaTiN_A, TaTiN_B e TaTiN_D usando a técnica de microscopia óptica, aplicando Normansky e com um aumento variando entre 125 vezes e 500 vezes. Curiosamente, estas amostras correspondem aos valores de $\Lambda = 3,2$ nm, $\Lambda = 4,1$ nm e $\Lambda = 7,5$ nm respectivamente, todas apresentando valores de dureza diferentes, mas muito próximos de 30 GPa, correspondendo aos menores valores de dureza das super-redes produzidas com $\Lambda < 10$ nm, de acordo com os valores de dureza H .

Mesmo que indesejado, o efeito de *buckling* verificado nas amostras pode ser usado como uma ferramenta que permita avaliar tensão interna apresentada pelos revestimentos. Algumas amostras apresentaram efeitos de *buckling* que podem ser observados nas Figuras 44, 45 e 46.

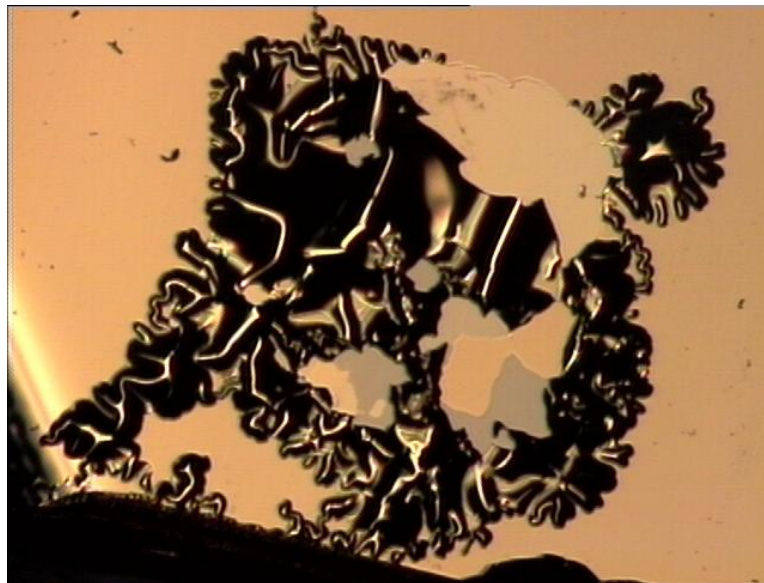


Figura 44: Conjunto de diversos efeitos de deformação do tipo *buckling* levando a delaminação de grande área da amostra TaTiN_A.

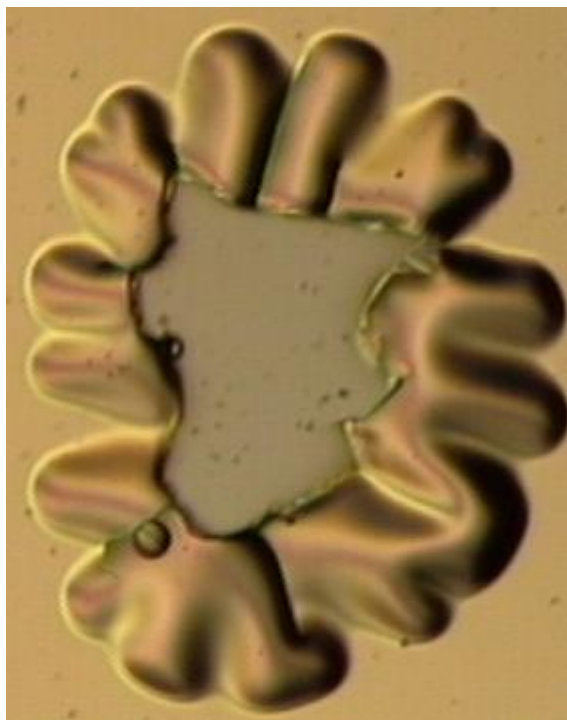


Figura 45: *Buckling* do tipo circular encontrado na amostra TaTiN_B.

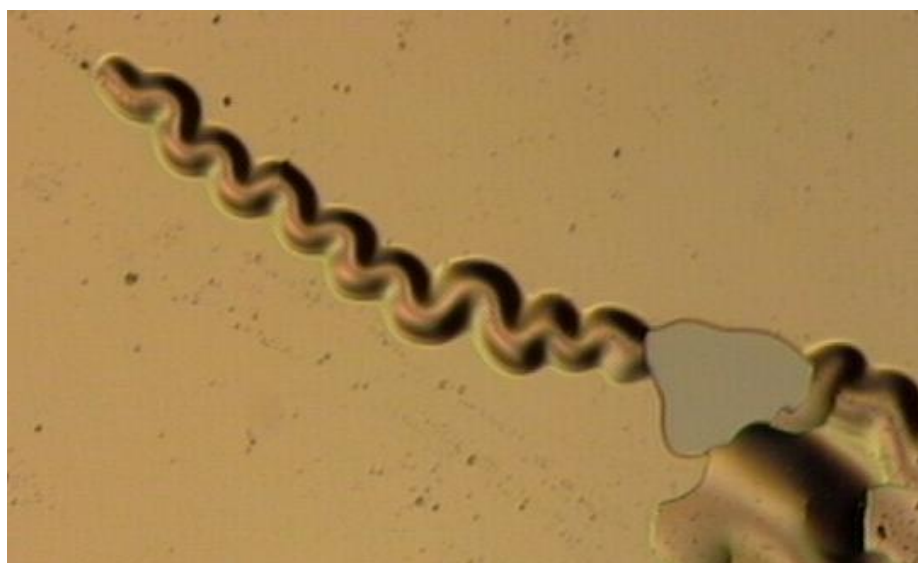


Figura 46: *Buckling* do tipo linear ou “corda de telefone” encontrado na amostra TaTiN_D. O comprimento total da deformação foi de aproximadamente 150 μm .

A Figura 44 retrata um *buckling* encontrado na amostra TaTiN_A com um aumento de 125 vezes. Este efeito revela que a amostra apresentava uma alta tensão interna. A grande área de delaminação ocorreu devido à combinação de efeitos de deformação de áreas próximas umas das outras. Desta forma, torna-se difícil dizer que tipo de *buckling* formou-se no revestimento e, conseqüentemente, não havendo possibilidade de medir a tensão do

revestimento. A Figura 45 mostra um *buckling* circular encontrado na amostra TaTiN_B com um aumento de 500 vezes, sendo que o efeito de deformação já causou a completa deadesão do filme na região do *buckling*. O raio médio da deformação foi $a_C = 183,2 \mu\text{m}$. A Figura 46 apresenta um *buckling* linear encontrado na amostra TaTiN_D aumentada 500 vezes, com cerca de $150 \mu\text{m}$ de comprimento. Todas as medidas foram realizadas com o programa ImageJ, devidamente calibrado.

O valor de tensão σ calculado através da Equação 3 para o *buckling* circular apresentado na Figura 45 levando em consideração o raio médio a_C , resultou em $-0,193 \text{ GPa}$ aproximadamente. Este valor indica a quantidade de tensão necessária para que o filme sofra uma delaminação. Devido ao pequeno valor, é possível dizer que qualquer tensão ou mesmo a alteração de temperatura pode tornar o filme instável. Este fato aponta para uma forte tendência de tensão interna no filme, o que colaborou para o significativo aumento de dureza das amostras. Por outro lado, a amostra TaTiN_B não apresentou um excessivo aumento de dureza, revelando um valor bastante próximo do TiN monolítico.

Usando a Equação 4, o valor σ de tensão obtido para o *buckling* linear apresentado na Figura 46 foi de aproximadamente $-0,71 \text{ MPa}$. Este valor é baixo e revela um filme instável pelo menos para este valor de Λ . Da mesma forma que a amostra anterior, a amostra TaTiN_D também apresentou um baixo valor de dureza.

Os efeitos de *buckling* verificados para as amostras revelam que uma forte tensão interna está presente nos revestimentos, sugerindo uma relação deste efeito com o aumento de dureza. Este fato é causado provavelmente pela diferença de parâmetro de rede dos materiais depositados, justificando a dureza elevada registrada para os revestimentos.

Contudo, as amostras que apresentaram este efeito registraram uma significativa diminuição da dureza do revestimento, bem como a deadesão do filme em pontos isolados das multicamadas, sem comprometer a adesão do revestimento como um todo. Ainda assim a deadesão localizada devido à tensão interna pode ter diminuído a dureza destes revestimentos. Uma maior pesquisa é necessária para explicar este fato.

4.4. Proposta de modelo teórico

Neste capítulo é apresentada uma proposta de modelo teórico para as amostras estudadas no intuito de explicar o comportamento geral de revestimentos do tipo multicamadas nanoestruturadas para dureza. Ainda que gerada de forma semi-empírica, a proposta pretende considerar principalmente a relação da dureza com o Λ , pois claramente foi verificada a influência deste parâmetro na dureza do revestimento.

A definição adequada de uma multicamada periódica é necessária para a proposição de um modelo teórico. De acordo com Freund & Suresh, a tensão interna τ de um revestimento com essa característica pode ser definida, conforme mostra a Equação 11 (FREUND & SURESH 2003):

$$\tau = N(t_A \varepsilon_A E_A + t_B \varepsilon_B E_B) \quad \text{Equação 11}$$

onde N é o número de bicamadas, ε é diferença de deformação em relação ao outro material e E o módulo de elasticidade do material.

A definição de ε está fortemente ligada à diferença de parâmetro de rede entre os materiais. Em geral, os átomos do material de um filme depositado posicionam-se de forma alinhada com os átomos do substrato continuando sua estrutura atômica e buscando manter esta configuração, mesmo que sofra forte tensão ou deformação. Assim a definição de ε é apresentada como:

$$\varepsilon = \frac{a_s - a_f}{a_f} \quad \text{Equação 12}$$

no qual a_s e a_f correspondem ao tamanho de rede do substrato e do filme, respectivamente. Esta consideração é consistente com a definição de deformação elástica para filmes.

Geralmente, filmes finos crescem de acordo com o modo Volmer–Weber (VW) resultando em uma microestrutura policristalina, principalmente usando PVD e, neste caso, a técnica de *magnetron sputtering*. A característica mais distinta desta forma de crescimento é o modo discreto de organização das estruturas que se dá em ilhas ou aglomerados de átomos. A evolução do crescimento do filme até o revestimento total ocorre em uma série de estágios sucessivos tais como, o crescimento da ilha, o contato ilha-a-ilha, a coalescência em ilhas maiores até formar um filme contínuo, entre outros. As ilhas então começam a interagir até formar contornos de grão, contribuindo para a evolução estrutural (TENTARDINI 2000, HÜBLER 1994).

Ainda que este processo não esteja completamente esclarecido, o efeito de tensão já foi avaliado nestas condições e mais detalhes podem ser obtidos nos trabalhos de (FLORO *et alli* 1997, FLORO *et alli* 2001, KOCH *et alli* 1990). Nestes trabalhos, diversos resultados experimentais usando diferentes materiais revelaram um comportamento característico comum a todos que pode ser observado na Figura 47.

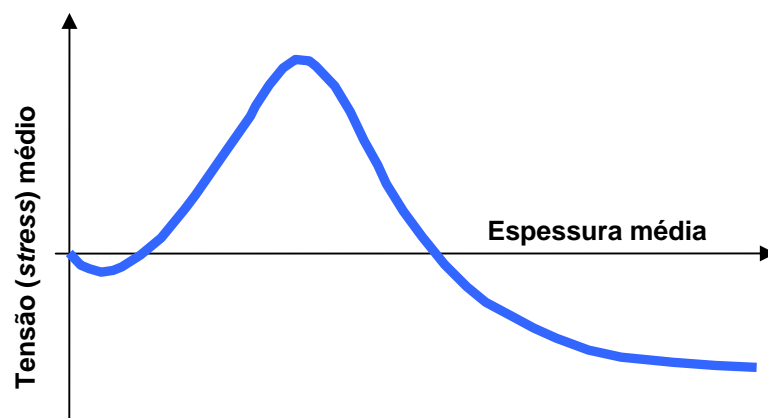


Figura 47: Gráfico que retrata a relação entre a tensão em um filme e a espessura média durante o seu crescimento.

O gráfico mostra que durante a formação de um filme policristalino existe a geração de uma tensão que se torna primeiro compressiva, depois tênsil e novamente compressiva. Este comportamento foi verificado para todas as amostras apresentando maior ou menor magnitude de acordo com os valores experimentais. A espessura média relacionada a estas medidas está na faixa de 1 nm até 30 nm, enquanto a tensão média está no intervalo entre 30 GPa e – 30 GPa, dependendo do material usado. Esta característica está provavelmente

relacionada com o efeito de endurecimento registrado para super-redes de dureza, uma vez que os valores de espessura são da ordem de poucos nanômetros. Não está clara a relação entre os tipos de tensão verificados para filmes finos e geração do aumento de dureza para multicamadas. Contudo, o acoplamento de diversas camadas com diferentes valores de tensão podem contribuir significativamente para a ocorrência de efeitos de interface e bloqueamento de discordâncias. No caso de multicamadas, este efeito parece ser ainda multiplicado pela tensão gerada devido à diferença de parâmetro de rede entre os materiais.

Além disso, à medida que o filme se torna mais espesso, a energia de deformação produzida pela diferença de parâmetro de rede por unidade de volume permanece uniforme e constante, até um determinado limite. Em consequência deste comportamento a energia de deformação armazenada por unidade de área de interface aumenta linearmente com a espessura do filme (FREUND & SURESH, 2003). Este aumento da energia torna-se disponível para que mecanismos de relaxação de deformação elástica ocorram.

Um dos mecanismos possíveis de relaxação é a formação de discordâncias de deslizamento por diferença de parâmetro de rede na interface entre substrato e filme. Quando ocorrem, a interface passa a ser semi-coerente, acarretando a geração de discordâncias parciais. Todos estes efeitos aliviam a tensão por deformação em um filme monolítico.

Este modelo propõe que estes comportamentos podem ser aplicados também para revestimentos do tipo multicamada. Inicialmente, o mesmo efeito de deformação por diferença de parâmetro de rede ocorre. Contudo, quando um material apresenta um valor de espessura da ordem de poucos nm, a tensão média envolvida no processo de crescimento do filme é significativa e multiplicada pelos efeitos de deformação causados pela diferença de parâmetro de rede. Assim, a multiplicação da intensidade destes efeitos pode ser alcançada pela deposição de diversas camadas com espessura de ordem semelhante. A conjugação entre a deformação causada pela diferença de tamanho de rede cristalina associada aos a tensão existente em baixos valores de espessura leva a formação de uma estrutura fortemente tensionada. Cada camada que forma esta composição apresenta a formação de discordâncias que, impossibilitadas de se propagarem devido à diferença de estrutura entre as camadas, geram defeitos que aumentam ainda mais a deformação da estrutura. Desta maneira, um revestimento com extrema tensão interna é constituído. Fatores como rigidez e módulo de cisalhamento também apresentam papel significativo, porém a espessura dos materiais usados

e a contribuição da deformação devido à diferença de parâmetro de rede parecem ser mais significativos. Assim, somente a combinação de um valor específico de Λ , ε e H representa a contribuição máxima e unificada de todos os fatores, acarretando valores de super-dureza. Quando todos estes fatores não contribuem de maneira conjunta, a formação de super-dureza não acontece, podendo inclusive diminuir o valor final de dureza do revestimento.

Evidentemente, diversos outros fatores podem estar relacionados ao efeito de super-dureza. Todavia, a teoria proposta encontra apoio em diversos relatos de outros pesquisadores que obtiveram resultados distintos entre si. O modelo proposto tomará como base os argumentos teóricos considerados acima, no intuito de relacionar estes aspectos aos resultados experimentais tipicamente obtidos.

Para que isto seja possível, um valor de deformação total da multicamada ε_M baseado nos materiais que a constituem deve ser levado em consideração para revestimentos com esta característica. Além disso, a formação de discordâncias acontece de forma multiplicada, ou seja, ocorre a cada interface formada entre as diversas camadas de diferentes materiais e deve depender de N .

Logo, o primeiro passo na direção de representar a deformação causada pela diferença de parâmetro de rede em um revestimento do tipo multicamada pode ser expresso pela seguinte relação:

$$\varepsilon_M = \varepsilon_{SB} + N \varepsilon_{AB} \quad \text{Equação 13}$$

onde

$$\varepsilon_M = \frac{a_S - a_B}{a_B} + 2N \left(\frac{|a_A - a_B|}{a_B} \right) \quad \text{Equação 14}$$

Os valores ε_{AB} e ε_{SB} dizem respeito respectivamente às diferenças de parâmetro de rede entre os materiais A e B que formam o revestimento tipo multicamada, onde o tamanho da rede cristalina é representado por a_A e a_B , respectivamente, e entre o substrato S e o material B, sendo a_S o tamanho da rede cristalina do substrato. O módulo da diferença de parâmetro de rede é necessário, pois considerar as interfaces do tipo material A / material B e material B / material A. A analogia apresentada parece razoável, pois a ligação com o substrato é mantida de acordo com a definição geral, mas leva em consideração o filme e as suas múltiplas interfaces, bem como sua relação com a espessura total do revestimento contemplada pelo fator N . A Equação 14 apresenta a vantagem de representar de forma simples o efeito de deformação causado por múltiplas interfaces. É importante notar que o efeito de ligação com o substrato (ε_{SB}) não é multiplicado por N , e sua contribuição é pequena frente ao restante do material. Geralmente, o material B usado na interface com o substrato será aquele que irá proporcionar a melhor adesão ao revestimento. Uma característica comumente verificada nestes materiais são os valores de dureza $H < 10$ GPa, e portanto, menores que os verificados para materiais considerados duros, como o TiN.

Uma segunda aproximação a ser realizada diz respeito a contribuição mecânica dos materiais e sua relação com a espessura. Ela consiste na simples soma dos valores de dureza de ambos os materiais, o que não corresponde ao comportamento da dureza tipicamente encontrado. Este fato leva a uma média ponderada da dureza do revestimento. Contudo, conforme os argumentos anteriores, a deformação de um material e, portanto, sua contribuição mecânica, irá variar com a espessura das camadas t_A e t_B de cada material. Desta forma, os fatos apontam para a seguinte solução:

$$\frac{H_A t_A + H_B t_B}{\Lambda}$$

Equação 15

Esta definição se aproxima dos valores de dureza comumente encontrados, mas ainda não representa de maneira adequada a relação de H em função de Λ , como verificado para uma super-rede. Ainda assim, não há uma clara relação de ε_M e o fator de dureza.

A observação dos resultados tipicamente obtidos para revestimentos que apresentam esta característica indica um comportamento semelhante a uma distribuição Gaussiana. Esta variação deve estar associada ao fator Λ do revestimento, uma vez que o efeito de dureza é diretamente relacionado a ele. Portanto, o comportamento pode ser aproximado a uma função exponencial, relacionada ao Λ . Deste modo, propõe-se:

$$e^{-\alpha \left(\frac{\Lambda - \Lambda_C}{\Lambda_C} \right)^2}$$

Equação 16

onde Λ_C corresponde ao valor de comprimento de modulação onde ocorre o máximo de dureza e α é uma constante de ajuste adimensional.

A relação de uma função exponencial a uma relação quadrática denota o crescimento súbito do seu valor, de mesma maneira que verificado para a dureza dos revestimentos. O uso do valor Λ_C em relação à Λ permite considerar os resultados obtidos empiricamente, bem como uma relação plausível de crescimento e de decréscimo da função exponencial.

Os argumentos teóricos descritos anteriormente apresentam uma forte relação entre a espessura e o fator ε . Ainda que aparentemente adequada, a Equação 17 proposta não leva em consideração este fator. Uma associação de ε_M parece ser mais adequada, pois ela define o quão significativo é o aumento da dureza. Aplicando a Equação 14 à Equação 17 chega-se à relação:

$$e^{-\alpha \varepsilon_M \left(\frac{\Lambda - \Lambda_C}{\Lambda_C} \right)^2}$$

Equação 17

ou ainda

$$e^{-\alpha (\varepsilon_{SB} + 2N \varepsilon_{AB}) \left(\frac{\Lambda - \Lambda_C}{\Lambda_C} \right)^2}$$

Equação 18

A Equação 18 está de acordo com a teoria proposta que relaciona a contribuição da deformação por diferença de parâmetro de rede com o número de interfaces e o período de modulação do revestimento e, conseqüentemente, a espessura de cada material.

A combinação entre as Equações 16 e 18 se dá através da multiplicação de ambas, obtendo-se uma ponderação para o comportamento da variação da dureza relacionada com a nanoestrutura, assim:

$$\left(\frac{H_A t_A + H_B t_B}{\Lambda} \right) \cdot e^{-\alpha \varepsilon_M \left(\frac{\Lambda - \Lambda_C}{\Lambda_C} \right)^2}$$

Equação 19

Um fator constante adimensional β deve ser inserido para tornar possível igualar a Equação 20, chegando a:

$$\Delta H(\Lambda) = \beta \left(\frac{H_A t_A + H_B t_B}{\Lambda} \right) \cdot e^{-\alpha \varepsilon_M \left(\frac{\Lambda - \Lambda_C}{\Lambda_C} \right)^2}$$

Equação 20

A Equação 20 obtida representa o valor ΔH de variação de dureza em relação ao valor Λ de período de modulação para um revestimento do tipo multicamada. Todavia, os resultados experimentais revelaram que efeitos de interface e de deformação por parâmetro de rede após um determinado valor de Λ não contribuem mais de forma expressiva para um aumento da dureza do revestimento. Foi observado que o material de maior dureza responde mecanicamente de maneira mais significativa à medida que o Λ aumenta. Logo, é possível que a variação ΔH não contemple totalmente a dureza de um revestimento com esta

característica, mas certamente indica a possibilidade de outros fenômenos relacionados ao efeito de aumento da dureza, bem como um modelo que explique parcialmente o comportamento destes revestimentos.

Assim sendo, a provável dureza total (H_T) de uma super-rede levando em consideração também este efeito pode ser representado da seguinte forma:

$$H_T = H_{tp} + \Delta H \quad \text{Equação 21}$$

onde H_{tp} corresponde ao valor de dureza da última camada aplicada no revestimento, que neste caso, corresponde ao filme de TiN. Neste caso, esta proposta considera que a influência da última camada de filme na multicamada é significativa e pode influenciar as propriedades mecânicas das amostras principalmente para altos valores de Λ .

A consistência do modelo está apoiada na forte influência da deformação por parâmetros de rede cristalina e a deformação causada devido à diferença que os materiais eventualmente apresentam, bem como nos efeitos de tensão encontrados em filmes com espessura muito pequena. Além disso, o modelo é consistente com a teoria postulada por Koehler, que leva em consideração a criação de discordâncias. O bloqueamento do movimento destes defeitos ao longo do revestimento é representado no modelo pela própria diferença de parâmetro de estrutura cristalina e pela contribuição mecânica associada ao valor individual de espessura de cada material. O comportamento baseado em uma distribuição Gaussiana também consiste com os resultados experimentais observados. É importante salientar que o modelo também não está preso a estruturas específicas de super-redes, podendo ser aplicado tanto a multicamadas isoestruturadas quanto não-isoestruturadas. Outros resultados mostram que os valores dureza tipicamente obtidos para multicamadas isoestruturadas são menores que 40 GPa. O modelo também é adequado para esses filmes, pois considera a espessura dos materiais e não só a deformação por diferença de parâmetro de rede.

O modelo também apresenta particularidades específicas, relacionadas às espessuras t_A e t_B e ao valor de Λ . Estes casos alteram a equação final e são apresentados a seguir.

4.4.1. Quando $t_A = t_B$

Neste caso, o valor de Λ pode ser definido com base em um único valor de espessura, simplificando a sua aplicação. Logo, é possível dizer que:

$$\Lambda = 2 t_A = 2 t_B \quad \text{Equação 22}$$

Assim, uma multicamada que possui $t_A = t_B$, apresenta a Equação 23 proposta como modelo teórico de variação de dureza da seguinte forma:

$$\Delta H(\Lambda) = \beta \left(\frac{H_A t_A + H_B t_A}{2 t_A} \right) \cdot e^{-\alpha \varepsilon_M \left(\frac{\Lambda - \Lambda_C}{\Lambda_C} \right)^2} \quad \text{Equação 23}$$

Simplificando-se a Equação 24, tem-se:

$$\Delta H(\Lambda) = \beta \left(\frac{H_A + H_B}{2} \right) \cdot e^{-\alpha \varepsilon_M \left(\frac{\Lambda - \Lambda_C}{\Lambda_C} \right)^2} \quad \text{Equação 24}$$

A forma simplificada alcançada para Equação 24 $\Delta H(\Lambda)$ revela claramente a significativa influência da espessura dos materiais na dureza da multicamada. Desta forma, a contribuição mecânica dos materiais parece bastante diminuída, não refletindo os resultados tipicamente encontrados.

4.4.2. Quando $t_A = 2 t_B$

Nesta condição o valor de Λ passa a ser definido em função da maior espessura como apresentado abaixo:

$$\Lambda = t_A + \frac{t_A}{2} \quad \text{Equação 25}$$

Com base nesta definição, a Equação $\Delta H(\Lambda)$ passa a ser escrita como:

$$\Delta H(\Lambda) = \beta \left(\frac{H_A t_A + H_B \frac{t_A}{2}}{t_A + \frac{t_A}{2}} \right) \cdot e^{-\alpha \varepsilon_M \left(\frac{\Lambda - \Lambda_C}{\Lambda_C} \right)^2} \quad \text{Equação 26}$$

Simplificando, obtém-se:

$$\Delta H(\Lambda) = \beta \left(\frac{H_A + \frac{H_B}{2}}{\frac{3}{2}} \right) \cdot e^{-\alpha \varepsilon_M \left(\frac{\Lambda - \Lambda_C}{\Lambda_C} \right)^2} \quad \text{Equação 27}$$

Esta condição deixa clara a influência da espessura dos materiais para a contribuição mecânica de cada um para o revestimento. É possível perceber que o valor de dureza do material B cai pela metade, enquanto a dureza do material A é considerada integralmente.

4.4.3. Aplicação do Modelo Teórico aos Resultados

Os revestimentos depositados apresentaram comportamentos de dureza relacionados com o período de modulação, sendo verificado valores máximos de dureza em relação a um valor crítico Λ_c . Neste capítulo, o modelo teórico proposto anteriormente é aplicado a estes resultados com a finalidade de verificar sua adequação e validade.

Tabela 14: Valores de dureza ΔH obtidos de acordo com o modelo teórico proposto.

Tipo de revestimento	Amostras	Λ [nm]	N	β	$\frac{H_A t_A + H_B t_B}{\Lambda}$ [GPa]	α	$e^{-\varepsilon_M \left(\frac{\Lambda - \Lambda_c}{\Lambda_c} \right)^2}$	H_T [GPa]
Nb / TiN	NbTiN_A	3,0	153,33	0,65	18,68	0,72	$3,43 \times 10^{-15}$	26,00
	NbTiN_B	4,8	95,83		$2,84 \times 10^{-4}$		26,07	
	NbTiN_C	5,4	85,19		$9,53 \times 10^{-3}$		26,65	
	NbTiN_D	6,5	70,77		$3,21 \times 10^{-1}$		32,45	
	NbTiN_E	7,8	58,97		1		39,54	
	NbTiN_F	11,0	41,81		$1,63 \times 10^{-2}$		26,90	
	NbTiN_G	13,4	34,33		$3,02 \times 10^{-5}$		26,02	
	NbTiN_H	27,5	16,73		$6,71 \times 10^{-29}$		26,00	
	NbTiN_I	38,0	12,11		$8,40 \times 10^{-50}$		26,00	
	NbTiN_J	55,0	8,36		$1,01 \times 10^{-86}$		26,00	
Ta / TiN	TaTiN_A	3,2	117,19	0,50	18,89	1,42	$2,58 \times 10^{-5}$	26,14
	TaTiN_B	4,1	91,46		$6,72 \times 10^{-2}$		33,03	
	TaTiN_C	5,3	81,52		1		52,51	
	TaTiN_D	7,5	62,50		$6,67 \times 10^{-3}$		28,17	
	TaTiN_E	9,8	54,35		$9,66 \times 10^{-8}$		26,01	
	TaTiN_F	11,5	32,61		$3,94 \times 10^{-12}$		26,00	
	TaTiN_G	17,2	21,80		$2,77 \times 10^{-29}$		26,00	
	TaTiN_H	22,8	16,45		$4,56 \times 10^{-48}$		26,00	
	TaTiN_I	34,4	10,90		$2,46 \times 10^{-90}$		26,00	
	TaTiN_J	47,0	8,00		$4,70 \times 10^{-140}$		26,00	

Os valores obtidos para cada amostra de multicamada de acordo com o modelo teórico, bem como os valores correspondentes a determinadas parcelas do modelo são apresentados na Tabela 14.

O valor de ε_{AB} para os revestimentos de Ta/TiN foi igual 0,28434, enquanto que para Nb/TiN foi 0,28469. O valor ε_{SB} para as amostras de Ta/TiN correspondem a relação Si – Ta e foi igual a 0,64508, enquanto que Nb/TiN (correspondente a Si – Nb) foi igual a 0,64553. Os valores de α e β usados para as amostras de Nb/TiN foram 0,65 e 0,72 respectivamente, enquanto para Ta/TiN corresponderam a 0,50 e 1,42 respectivamente

Observando a Tabela 14 é possível perceber que as constantes α e β desempenham um importante papel na proposta teórica influenciando significativamente os resultados obtidos. Ambos os valores das constantes parecem estar relacionados à diferença de espessura entre as camadas, onde:

$$\alpha \propto \frac{t_B}{t_A} \quad \text{e} \quad \beta \propto \frac{t_A}{t_B}$$

Ainda na Tabela 14 é possível perceber que a proposta teórica produziu valores extremamente próximos àqueles obtidos experimentalmente, mantendo um único valor de α e β para todos os valores. Ainda assim é possível perceber que a região diferenciada de aumento da gradual da dureza verificada para ambos os grupos de amostras, não é contemplada pelo modelo. A condição obtida reforça a capacidade do modelo em representar efeitos de endurecimento em super-redes de dureza e denota a forte influência da última camada para altos valores de Λ na avaliação das propriedades mecânicas de revestimentos do tipo multicamada.

O comportamento da dureza em relação à Λ verificado para as amostras de Nb/TiN usando o a proposta teórica pode ser observado na Figura 48.

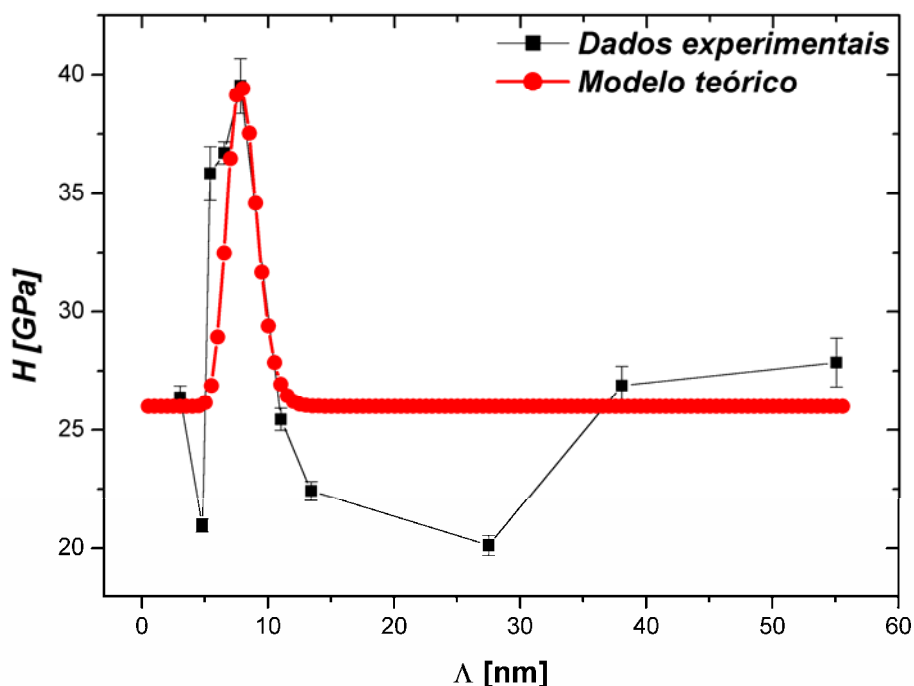


Figura 48: Gráfico comparativo entre os dados experimentais e o modelo teórico (—) dos resultados de H em função de Λ para as amostras de Nb/TiN.

Os resultados alcançados usando o modelo teórico ficaram bastante próximos aos valores experimentais conforme mostra a Figura 47. Contudo, os valores experimentais referentes às amostras NbTiN_B, NbTiN_G e NbTiN_H são diferentes dos valores teóricos, dividindo a curva em duas partes distintas. O resultado teórico revelou um valor máximo de dureza aproximadamente igual a 52,25 GPa, superior ao obtido experimentalmente. Ainda assim, é possível perceber que os valores medidos para as amostras NbTiN_I e NbTiN_J aproxima-se muito do valor obtido para o filme monolítico de TiN que foi de 26 GPa. É possível observar também a forma semelhante de ambas as curvas, ainda que deslocadas uma em relação à outra.

Este resultado revela que, em tese, o máximo valor de dureza gerado pelo sistema Nb/TiN pode ser maior que o verificado experimentalmente. Além disso, a forma da curva está em acordo com o comportamento experimental, denotando a adequação do modelo teórico. Dois comportamentos são detectados neste caso, sendo o primeiro correspondente ao efeito de super-rede de dureza é evidente, enquanto a comparação entre os dados experimentais e o modelo teórico confirma que uma multicamada pode muitas vezes apresentar um valor de dureza ainda menor que o valor do material de maior dureza que a

compõe. Este fato confirma que o efeito obtido para determinados valores de Λ nem sempre significa um aprimoramento das propriedades de um revestimento. Os resultados experimentais mostraram que a partir de 38 nm aproximadamente o comportamento da dureza corresponde aos valores de TiN de modo mais significativo que da multicamada. O modelo teórico levou em consideração o valor de 26 GPa medido para o TiN monolítico, aproximando-se dos valores experimentais apresentados pelas amostras NbTiN_I e NbTiN_J. Este fato confirma a significativa influência da última camada do filme nas amostras, principalmente para altos valores de Λ , onde a espessura da última camada do revestimento parece sobrepujar qualquer efeito de diferença de parâmetro de rede cristalina ou interface. Desta forma, uma nova simulação foi realizada usando o valor $H_A = 20$ GPa que é o valor mínimo de dureza tipicamente obtido para o TiN, e sua aplicação resultou no comportamento de dureza apresentado na Figura 49, usando $\alpha = 0,35$ e $\beta = 1,30$

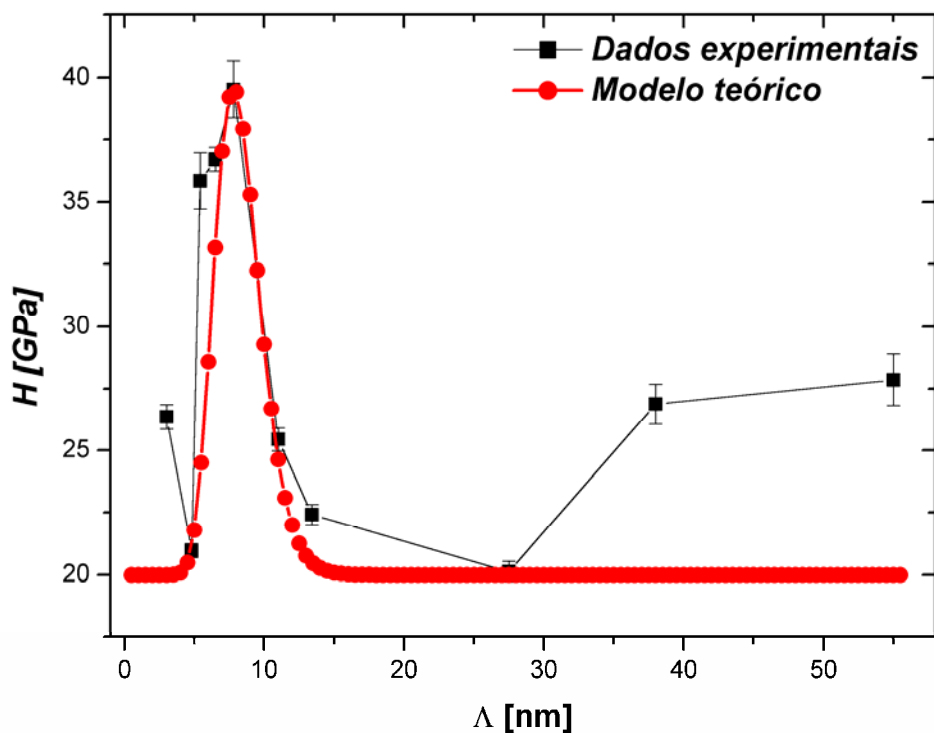


Figura 49: Novo ajuste realizado com base no modelo teórico proposto comparado aos dados experimentais de H em função de Λ para as amostras de Nb/TiN.

Observando a Figura 49 é possível perceber que a forma da curva é bastante adequada ao comportamento experimental, mesmo com o uso de outros valores. O deslocamento

realizado trouxe a curva próxima do valor mais baixo de dureza verificado. A desvantagem foi o deslocamento da curva em relação à região de maior contribuição do TiN após os 38 nm. Contudo, este fato evidencia a significativa influência da dureza do material mais duro após 38 nm, com o aumento da espessura da última camada do revestimento. Os resultados de dureza para as amostras de Nb/TiN aparentemente apresentam uma tendência gradual de estabilização do valor de dureza, ainda que poucos pontos da curva representem este comportamento. Não há uma clara explicação para o efeito de diminuição de dureza verificado nas amostras de Nb/TiN, ainda que esteja provavelmente relacionado com a dificuldade de se obter interfaces bem definidas entre os filmes monolíticos que compõe uma multicamada. Mais pesquisa é necessária para esclarecer este fenômeno.

Novamente o modelo teórico foi aplicado visando atender ambas as regiões de dureza das amostras de Nb/TiN. O resultado obtido é apresentado na Figura 50.

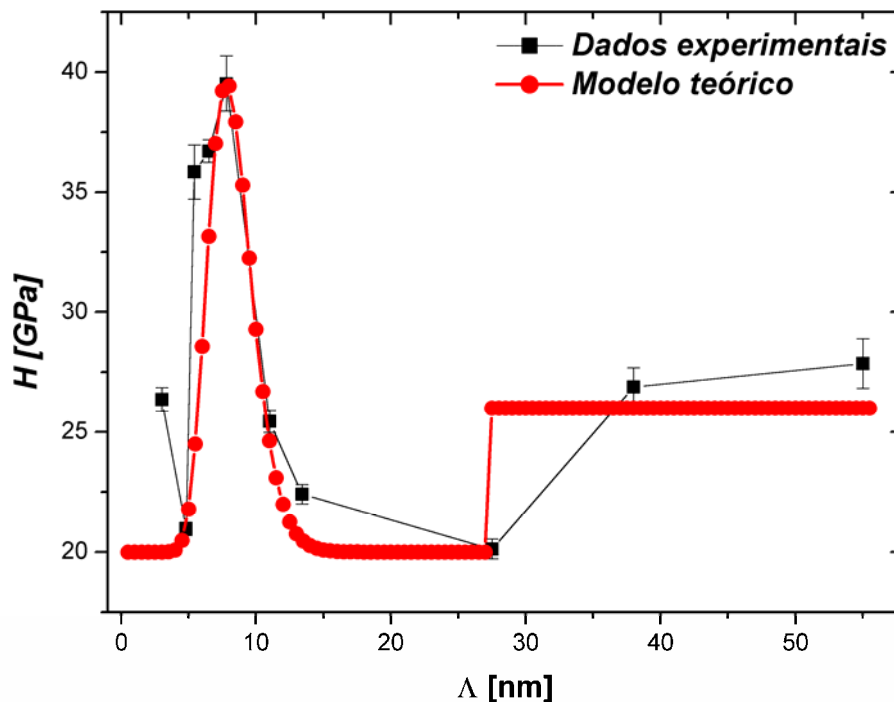


Figura 50: Gráfico comparativo entre os dados experimentais de dureza e o novo ajuste com base no modelo teórico de acordo com as regiões de Λ para as amostras de Nb/TiN.

Neste caso o modelo teórico até 27,5 nm (NbTiN_H), usa $H_{\Lambda} = 20$ GPa. Após este valor de Λ , foi considerada a dureza da última camada do revestimento (TiN) igual a 26 GPa.

O exercício usando outros valores revela que o modelo explica de maneira adequada o efeito de endurecimento verificado em uma super-rede, mas não contempla totalmente a influência da última camada do revestimento, quando os efeitos de interface e de diferença de parâmetro de rede já não são evidentes.

Já os resultados obtidos para as amostras de Ta/TiN frente a aplicação do modelo teórico podem ser observados nas Figuras 51 e 52. O valor H_A de dureza usado para essas amostras foi 26 GPa, o mesmo obtido para o TiN monolítico utilizado na produção dos revestimentos.

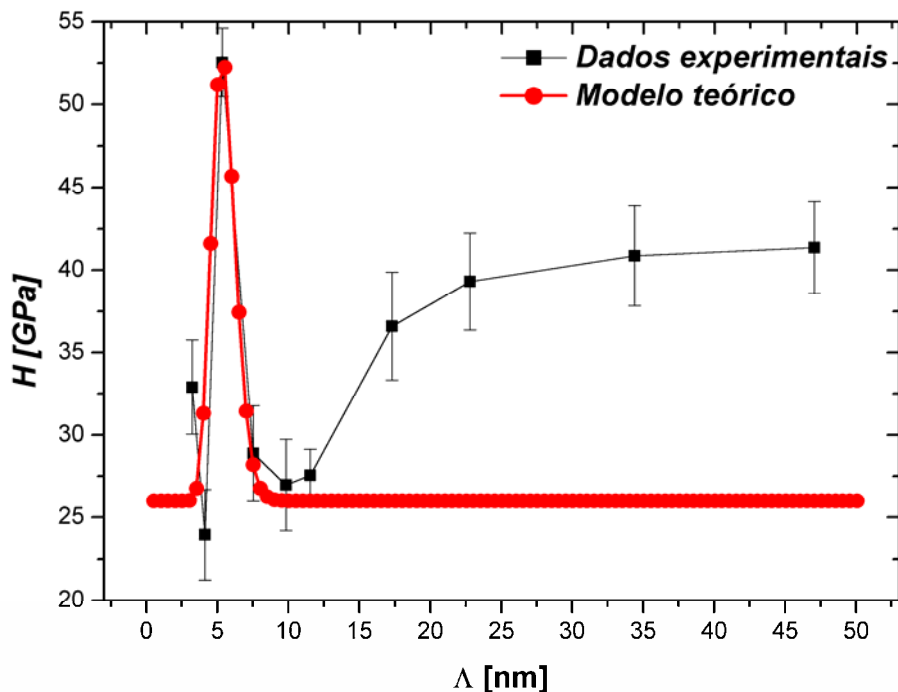


Figura 51: Gráfico comparativo entre os dados experimentais e o modelo teórico (—) dos resultados de H em função de Λ para as amostras de Ta/TiN.

Os resultados alcançados com a aplicação do modelo teórico foram muito próximos aos apresentados experimentalmente, tanto em valores quanto em forma e comportamento da curva de dureza em relação ao período de modulação das amostras. Novamente, observa-se uma segunda região que não corresponde ao modelo de dureza para multicamada, e que também foi observado nas amostras anteriores à medida que o valor de Λ aumenta. O valor máximo de dureza obtido foi de 52,51 GPa, extremamente próximo do valor experimental.

O comportamento obtido para as amostras de Ta/TiN usando o modelo teórico é extremamente semelhante aos resultados experimentais, principalmente no que diz respeito ao aumento da dureza sendo representado praticamente do modo idêntico. Do mesmo modo que foi observado anteriormente, a dureza sofre um significativo aumento em um determinado valor de período de modulação (Λ_c), com a amostra TaTiN_B apresentando uma dureza menor que 26 GPa, mas ainda assim no limite da barra de erro. Comparando as Figuras 51 e 48 é possível observar que a diminuição do valor da dureza é muito pequena para as amostras de Ta/TiN, diferentemente do que foi registrado para as amostras de Nb/TiN. Já um segundo comportamento aparentemente se inicia a partir dos 11,5 nm e, deste ponto em diante, o valor de dureza cresce gradativamente até se estabilizar em aproximadamente 40 GPa. Este efeito foi verificado somente em 38 nm para amostras de Nb/TiN. Este valor é maior que o verificado para o TiN monolítico. Contudo, a amostra de TiN_R12 as quais teve suas condições escolhidas e aplicadas nas multicamadas registrou este mesmo valor de dureza em uma profundidade de penetração inferior a 10 % da sua espessura total. Uma nova aproximação foi realizada de acordo com estes valores e é apresentada na Figura 52.

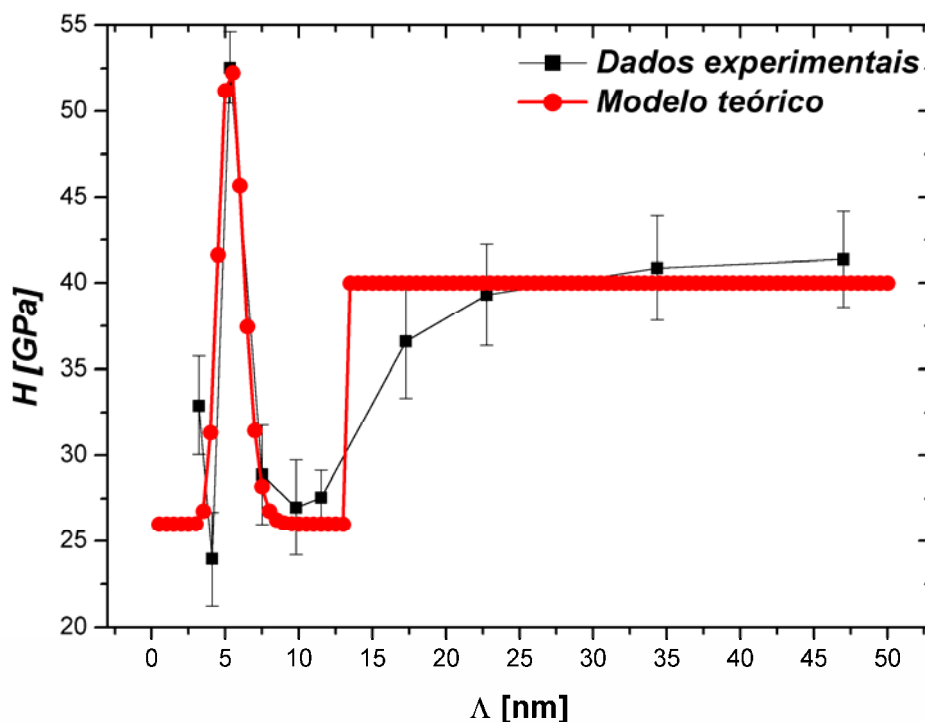


Figura 52: Novo ajuste para modelo teórico e sua relação com os dados experimentais de dureza para as amostras de Ta/TiN.

O novo ajuste produzido levou em consideração o valor de dureza do TiN monolítico (26 GPa) para a primeira parte da curva teórica, enquanto o valor de dureza para o mesmo filme em uma profundidade menor que 10 % da sua espessura total (40 GPa) foi aplicado como H_{ip} . Esta nova aproximação também revela que o valor de 40 GPa em relação às amostras TaTiN_H, TaTiN_I, e TaTiN_J, concorda satisfatoriamente com os resultados experimentais de dureza obtidos para a segunda metade da curva. O comportamento obtido é semelhante ao registrado para as amostras de Nb/TiN (Figura 50)

Os resultados da aplicação do modelo teórico em relação aos valores de dureza HU são apresentados na Figura 53. O valor usado para o TiN neste caso foi igual a 40 GPa para todos os comportamentos e corresponde ao valor de dureza verificado em penetrações menores que 10 % do valor total de espessura dos revestimentos.

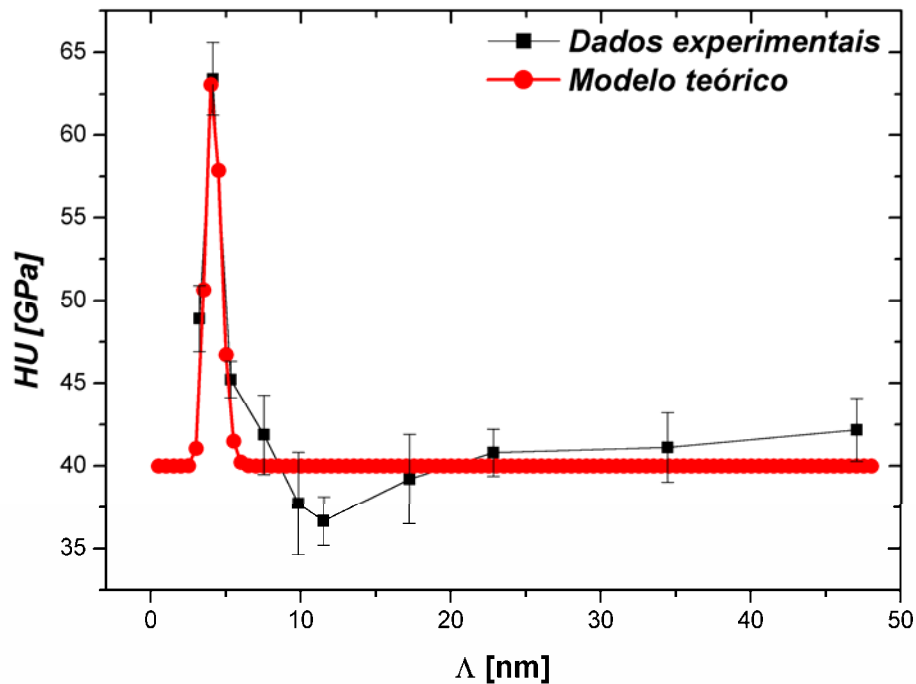


Figura 53: Comparação entre modelo teórico (—) e os dos resultados experimentais de HU em função de Λ para as amostras de Ta/TiN.

Observando a Figura 53 é possível perceber que os valores teóricos foram praticamente idênticos aos valores obtidos experimentalmente, denotando o adequado ajuste da proposta para descrever o efeito de endurecimento em super-redes. Os valores de α e β aplicados no cálculo do modelo foram iguais a 0,60 e 0,85 respectivamente.

A aplicação do modelo teórico aos resultados experimentais de HU revelou uma adequada conformidade com o comportamento experimental em todas as regiões da curva. Nesta condição o valor teórico máximo de dureza alcançou aproximadamente 63,41 GPa, sendo praticamente idêntico ao valor experimental. O comportamento relacionado à influência da última camada no revestimento é bastante discreto neste caso, sendo que o valor de H_A e H_p é o mesmo.

Os resultados obtidos revelam que o modelo proposto descreve adequadamente super-redes de dureza, pelo menos no que se refere ao efeito de endurecimento, conseguindo relacionar a maioria dos principais aspectos teóricos que têm influência nas propriedades mecânicas de uma multicamada com os resultados experimentais.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Revestimentos do tipo multicamada foram desenvolvidos e depositados com sucesso, permitindo assegurar o seu caráter periódico usando a técnica de *magnetron sputtering*. A técnica de deposição se mostrou adequada para produção de multicamadas principalmente devido ao controle de espessura do filmes e à reprodutibilidade alcançada. O controle preciso da espessura foi decisivo para a obtenção de propriedades mecânicas superiores, as quais foram registradas para as multicamadas. A verificação deste fato comprovou a geração de super-redes de dureza, uma vez que foi identificada uma relação de dependência entre os valores de dureza e de módulo de elasticidade e o período de modulação dos revestimentos. Um modelo teórico foi proposto baseado em argumentos teóricos e empíricos, registrando com sucesso o comportamento de dureza em relação ao valor de periodicidade das amostras.

O sucesso na produção de super-redes está intimamente ligado ao procedimento experimental adotado. Os critérios adotados para preparação das amostras e para a produção e escolha do TiN monolítico até a produção das multicamadas, aliados a alta capacidade de reprodução e controle de espessura do equipamento de *magnetron sputtering* permitiram produzir multicamadas que apresentam propriedades superiores frente à combinação das propriedades dos elementos que a constituem, gerando super-redes com elevados valores de dureza.

Os resultados das técnicas de XRR e RBS que confirmam a obtenção de valores de periodicidade adequados e a reprodutibilidade do equipamento. Os dados experimentais

obtidos não revelaram erros ou efeitos de difusão que comprometessem a produção de super-redes de dureza. A caracterização da dureza e módulo de elasticidade dos revestimentos produzidos confirma a obtenção de super-redes de dureza, principalmente no que diz respeito, as amostras de Ta/TiN. Uma relação entre o período de modulação Λ e o valor de dureza H foi claramente identificada, confirmando a existência de um valor crítico de período de modulação Λ_c onde a dureza alcança o seu valor máximo. Ainda que as amostras de Nb/TiN não tenham apresentado valores acima de 50 GPa, a dureza máxima encontrada beirou 40 GPa, sendo quase o dobro do valor obtido para pelo menos uma das amostras deste grupo indica uma forte tendência de endurecimento do material para um pequeno intervalo de Λ . Os valores de módulo de elasticidade obtidos apresentaram o mesmo comportamento registrado para dureza das amostras, confirmando a íntima entre ambas propriedades. A relação H/E revelou valores significativamente superiores aos tipicamente obtidos para multicamadas com as mesmas características, sugerindo que revestimentos nanoestruturados do tipo multicamada possuem um ainda inexplorado potencial voltado para área de resistência ao desgaste e corrosão.

Uma proposta teórica foi produzida no intuito de explicar o fenômeno do aumento da dureza em revestimento nanoestruturados do tipo multicamada atingindo com relativo sucesso esta meta. Os argumentos teóricos basearam-se na tensão apresentada por filme finos policristalinos quando produzidos por técnicas de PVD, principalmente quando apresentam espessuras da ordem de poucos nanômetros, e na tensão produzida pela diferença de parâmetro de rede cristalina entre os materiais que constituem uma super-rede. Como consequência destes efeitos há a geração de discordâncias pelos filmes buscando a relaxação da estrutura e o bloqueamento do seu movimento devido à diferença de parâmetro de rede. O modelo desenvolvido contempla estes argumentos e está de acordo com os postulados de Koehler (KOEHLER 1970). A combinação destes efeitos é multiplicada pelo número de interfaces que o revestimento possui, acarretando um aumento extremo da dureza do revestimento em um valor crítico do período de modulação, onde a influência desta combinação para a dureza ocorre de modo construtivo. Evidentemente, que a teoria do aumento da dureza em revestimentos com estas características não se esgota a estes argumentos e ao modelo apresentado, mas pode ser considerada como um passo importante na direção do entendimento deste fenômeno.

Estas considerações indicam claramente que o estudo, desenvolvimento e caracterização de filmes finos do tipo super-redes de dureza foram procedimentos executados com sucesso, além da apresentação de um modelo teórico baseado em argumentos teóricos e empíricos capaz de reproduzir os resultados experimentais obtidos por as amostras avaliadas. Também é importante ressaltar o pioneirismo deste trabalho na área de super-redes de dureza no Brasil, configurando-se provavelmente como o único na área. Entretanto, a pesquisa realizada até o momento permite que outros estudos sejam produzidos, visando complementar este estudo com a adequada aplicação de procedimentos experimentais.

5.1. Pendências e continuidade da pesquisa

Esta tese permitirá o desenvolvimento de uma série de trabalhos que darão continuidade e auxiliarão na resolução de pendências. Certamente, novas caracterizações de XRR, RBS e IHT e diferentes multicamadas serão produzidas, porém alguns procedimentos específicos deverão ser realizados.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission Electron Microscopy*) será aplicada com a finalidade de estudar mais a fundo as interfaces dos revestimentos produzidos, possibilitando visualizar a espessura atingida e definição de cada camada. Além disso, estudos de coalescência e formação dos contornos de grão serão realizados com intuito de confirmar os aspectos abordados com o modelo teórico proposto. Acredita-se que os resultados obtidos por esta técnica provavelmente confirmarão a proposta teórica apresentada neste trabalho.

Aliada a TEM, o bombardeamento iônico das multicamadas será feito com a finalidade de verificar o comportamento da dureza do revestimento nanoestruturado. O bombardeamento poderá alterar as interfaces entre camadas dos filmes finos, contribuindo ou não para o aumento da dureza. Estas amostras serão submetidas às técnicas de XRR, RBS, TEM e IHT, antes e após o bombardeamento.

Será produzido também um estudo sobre filmes finos com espessuras menores que 30 nm com a finalidade de confirmar os efeitos de tensão verificados nesta condição. Este fenômeno pode servir como indicativo para o esclarecimento maior do efeito de dureza excessiva em super-redes.

Multicamadas utilizando óxidos, principalmente TiO_x , serão produzidas e combinadas com metais de transição e nitretos, mais precisamente TiN, com a finalidade de aumentar a estabilidade térmica das multicamadas e sua capacidade de resistência ao desgaste. Testes de dureza quente (sob condições de temperatura elevada) deverão ser feitos a fim de verificar as possíveis alterações das propriedades mecânicas destes revestimentos quando submetidos a valores de temperatura em torno de 100 °C.

A continuidade da pesquisa se dará em função da disponibilidade equipamentos e a realização de parcerias com pesquisadores e laboratórios voltados para as áreas de caracterização de materiais, filmes finos e nanoestruturas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, J. -H., AND KWON, D., Assessment of thin film hardness through elastic / plastic stress analysis in microindentation test, J. Appl. Phys. 82, Vol. 7, (1997), 3266 – 3274.
- ANDERSON, P. M. AND LI, C., Hall-Petch relations for multilayered materials Nanostructured Materials, Vol 5, nº 3, 349 – 362, 1995.
- BARNETT, S. J. High resolution X-ray diffraction studies of semiconductor superlattices. Journal of Crystal Growth 103 (1990) 335-343.
- BHATTACHARYA, A.K. AND NIX, W.D., Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates, J. Solids Structures Vol.24, No.12, (1988) 1287-1298
- BLANDO, E. Estudo de técnicas de indentação dinâmica para avaliação de materiais na região de nano e microdureza. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, 172 p, 2001.
- BLANDO, E., TENTARDINI, E. K. AND HÜBLER, R., Microhardness characterization of multilayers modified by ion beam mixing, Nuc. Inst. Meth. Phy. Res. B Vol 175-177, 620-625, 2001.
- BOLSHAKOV, A. AND PHARR, G. M., Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques, J. Mater. Res., Vol. 13, No 4, (1998), 1049 – 1058.

- BROTZEN, F. R., Mechanical testing of thin films, Int. Mater. Reviews, Vol. 39, No 1, (1994), 24 – 45.
- CAI, X.; BANGERT, H. Hardness measurements of thin films – determining the critical ratio of depth to thickness using FEM. Thin Solid Films 264, 59-71, 1995.
- CALLISTER, WILLIAM D., Materials Science and Engineering: An Introduction, John Wiley & Sons, 4^o ed., 852 p, USA, 1997.
- CAMMARATA, R.C., Mechanical properties of nanocomposite thin films, Thin Solid Films, Vol. 240, (1-2), (1994), 82-87
- CASTANHO, J. M., VIEIRA, M. T., Effect of ductile layers in mechanical behaviour of TiAlN thin coatings, J. Mat. Proc. Tech. Vol 143 – 144, 352, 2003
- CHU, W. K., MAYER, J. W. AND NICOLET, M. A., Backscattering Spectrometry. USA: Academic Press, 384 p., 1978.
- CHU, X. AND BARNETT, S. A., Model of superlattice yield stress and hardness enhancements, J. Appl. Phys. 77, n^o 9, 4403 – 4411, 1995.
- CHU, X., WONG, M. S., SPROUL, W. D., BARNETT, S. A., Deposition, structure, and hardness of polycrystalline transition-metal nitride superlattice films, Journal of Materials Research, Vol. 14, (6), (1999), 2500-2507.
- CORRÊA, A.S. Construção e Caracterização de um Sensor de Oxigênio por Filmes Finos. Porto Alegre, 1996. 66f. Trabalho de conclusão – Faculdade de Física, PUCRS, 1996.
- DEJUN, M., KEWEI, X., JIAWEN, H., JIAN, L., Evaluation of the mechanical properties of thin metal films, Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 128-132.
- DOERNER, M. F. AND NIX, W. D., A method for interpreting the data from depth – sensing indentation instruments, J. Mater. Res., Vol. 1, No 4, (1996), 601 – 609.
- DOLITTLE, L. R., Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B9 (1985) 344–351.
- DONOHUE, L. A., CAWLEY, J., LEWIS, D. B., BROOKS, J. S. AND MÜNZ, W. -D., Investigation of superlattice coatings deposited by a combined steered arc evaporation and unbalanced magnetron sputtering technique, Surface and Coatings Technology, Vol. 76-77, (1995), 149-158.

- DONOHUE, L. A., MÜNZ, W. -D., LEWIS, D. B., CAWLEY, J., HURKMANS, T., TRINH, T., PETROV, I. AND GREENE, J. E., Large scale fabrication of hard superlattice thin films by combined steered arc evaporation and unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, Vol. 93, (1), (1997), 69-87.
- EBRAHIMI, F. AND KONG, D., Effect of microstructure on strength and fracture of electrodeposited Cu/Ni layered nano-composites, Scripta Materialia, Vol. 40, (5), (1999), 609-616.
- ENGEL, P. A. AND YANG, Q., General microhardness indentation theory for multilayer contacts, Journal of Tribology Vol. 119, (1997) 1-6.
- FABES, B. D., OLIVER, W. C., MCKEE, R. A. AND WALKER, F. J., The determination of film hardness from the composite response of film and substrate to nanometer scale indentations, J. Mater. Res. Vol.7, No.11, (1992) 3056-3064.
- FARGES, G. AND DEGOUT, D., Interpretation of the indentation size effect in Vickers microhardness measurements-absolute hardness of materials, Thin Solid Films 181 (1989) 365-374.
- FEIL, A. F., DA COSTA, M. V., KRELING, A. JACOBSEN, S. D., NUNES, R. M., FERNANDES, J. A., VARGAS, A. L. M., BLANDO, E., HÜBLER, R. Influência dos parâmetros de deposição na proteção contra corrosão de tin depositados por biased magnetron sputtering, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 2005, A SER PUBLICADO.
- FLORO, J. A., CHANSON, E., LEE, S. R., TWESTEN, R. D., HWANG, R. Q., e FREUND, L. B., Real-time stress evolution during Si_{1-x}Ge_x heteroepitaxy: Dislocations, islanding and segregation, Journal of Electronic Materials, 26, (1997), 969 – 979.
- FLORO, J. A., HEARNE, S. J., HUNTER, J. A., KOTULA, P., CHASON, E., SEEL, S. C. AND THOMPSON, C. V., The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin film, Journal of Applied Physics 89, (2001), 4886 – 4897.
- FRANCIS, H. A., Phenomenological analysis of plastic spherical indentation, Journal of Engineering Materials and Technology 76 (1976) 272-281.
- FREUND, L. B. AND SURESH, S., Thin Film materials: stress, defect formation and surface evolution, UK: Cambridge University Press, 750 p., 2003.

- FRIEDMAN, L. H., Towards a full analytic treatment of the Hall – Petch behavior in multilayers: putting the pieces together, *Scrip. Mater.* 50, 763 – 767, 2004.
- GIANNAKOPOULOS, A. E.; LARSSON, P. L. AND VESTERGAARD, R. Analysis of Vickers indentation, *Int. J. Solids Structures*, Vol. 31, No. 19, (1994), 2679 – 2708.
- HOLLECK, H. AND SCHIER, V., Multilayer PVD coatings for wear protection, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 76-77, (1995), 328-336.
- HOLLECK, H. Material selection for hard coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4(6), (1986) 2661-2669.
- HOVSEPIAN, P. E., LEWIS, D. B., MÜNZ, W. -D., ROUZAUD, A. AND JULIET, P. Chromium nitride/niobium nitride superlattice coatings deposited by combined cathodic-arc/unbalanced magnetron technique, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 116-119, (1999), 727-734.
- HOVSEPIAN, P. EH. AND MÜNZ, W. -D, Recent progress in large scale production of nanoscale multilayer / superlattice hard coatings, *Vacuum* 69, 27 – 36, 2003.
- HOVSEPIAN, P. EH., LEWIS, D. B. AND MÜNZ, W. -D., Recent progress in large scale manufacturing of multilayer/superlattice hard coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 133-134, (2000), 166-175.
- HOVSEPIAN, P. EH., MÜNZ, W. -D., MEDLOCK A. AND GREGORY, G., Combined cathodic arc/unbalanced magnetron grown CrN/NbN superlattice coatings for applications in the cutlery industry, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 133-134, (2000), 508-516.
- HÜBLER R., Hardness and Corrosion Protection Enhancement Behaviour of Surgical Implants Surfaces Treated With Ceramic Thin Films. *Surface and Coatings Technology*, vol.116, (1999), 1111-1115.
- HÜBLER, R. Revestimentos Protetores com Filmes Finos de TiN e Multicamadas de Ti/TiN. Porto Alegre, 1994. 201f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, UFRGS, 1994.
- HÜBLER, R., Characterisation of Gradient Interfaces in Thin Films Multilayers. *Surface and Coatings Technology*, vol.116, (1999), 1116-1122.
- HÜBLER, R., Ion Beam Mixing of Ti-TiN Multilayers for Tribological and Corrosion Protection. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research*, B, .175-177, (2001) 630-636.
- HÜBLER, R., TENTARDINI, E. K., BLANDO, E., SOARES, M. R. F., VASCONCELLOS, M. A. Z., TEIXEIRA, S. R., The Energy Dependence on Microstructure of (Ti-Al-V) Nitrides

Deposited By Dual Ion Beam Sputtering. Surface and Coatings Technology, v.119, (1999) 969-972.

HULTMAN, L., ENGSTRÖM, C. AND ODÉN, M., Mechanical and thermal stability of TiN/NbN superlattice thin films, Surface and Coatings Technology, Vol. 133-134, (2000), 227-233.

HUQ, M. Z., CELIS, J. P., MENEVE, J., STALS, L. AND SCHRYVERS, D. Oscillating sliding wear of mono- and multilayer ceramic coatings in air, Surface and Coatings Technology, Vol. 113, (3), (1999), 242-250

Instruments For Coating Thickness Measurements And Materials Testing. Fisher, 1998. 214 p.

ISO 14577, Int. Stand., Metallic materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters, 2002.

JASTRZEBSKI, Z. D., The Nature and Properties of Engineering Materials, John Wiley & Sons, 3^o ed., 636 p, USA, 1987.

JIN, B. Y., KETTERSON, J. B., Artificial Metallic Superlattices, Advances in Physics, Vol. 38 (3), (1989), 189-366.

JINDAL, P. C., QUINTO, D. T., Load dependence of microhardness of hard coatings. Surface and Coatings Technology, USA, n.36, p.683-694, 1988.

JOSLIN, D. L.; McHARGUE, C. J.; OLIVER, W. C. Thin film and near surface characterization using indentation systems. Thin Solid Films, 297 – 302.

JUNHUA, XU, GEYANG, LI AND MINGYUAN, GU The microstructure and mechanical properties of TaN/TiN and TaWN/TiN superlattice films, Thin Solid Films, Vol. 370, (1-2),(2000), 45-49

KIM, S. H., BAIK, Y. J., KWON, D. Analysis of interfacial strengthening from composite hardness of TiN/VN and TiN/NbN multilayer hard coatings, Surface & Coatings Technology 187, 47–53, 2004.

KING, R.B., Elastic analyses of some punch problems for a layered medium, J. Solids Structures Vol.23, No.12, (1987) 1657-1664.

KNAPP, J. A., FOLLSTAEDT, D. M., MYERS, S. M., J.C. BARBOUR, T.A. FRIEDMANN. Finite element of nanoindentation. Journal of Applied Physics, Vol. 85, No. 3, (1999) 1460 – 1474.

- KOCH, R., LEONHARD, H., THURNER, G., e ABERMANN, R., A UHV-compatible thin film stress measuring apparatus based on the cantilever beam principle, Review o Scientific Instruments, 48, (1990), 3859 – 3862.
- KOEHLER, J. S., Attempt to design a strong solid, Phys. Review B, Vol 2, n° 2, 547 – 551, 1970.
- KORSUNSKY, A.M.; MCGURK, M.R.; BULL, S.J.; PAGE, T.F., On the hardness of coated systems, Surface and Coatings Technology 99 (1998) 171-183.
- LAWN, B. R. AND HOMES, V. R., Elastic recovery at hardness indentations, Journal of Materials Science 16 (1981) 2745-2752.
- LEMBKE, M. I., LEWIS, D. B. AND MÜNZ, W. -D., Localised oxidation defects in TiAlN/CrN superlattice structured hard coatings grown by cathodic arc/ unbalanced magnetron deposition on various substrate materials, Surface and Coatings Technology, Vol. 125, (1-3), (2000), 263-268.
- LEWIS, D. B., WADSWORTH, I., MÜNZ, W. -D., KUZELJR, R. AND VALVODA, V., Structure and stress of TiAlN/CrN superlattice coatings as a function of CrN layer thickness, Surface and Coatings Technology, Vol. 116-119, (1999), 284-291.
- LHOTKA, J. KUZEL, R. CAPPUCIO, G. VALVODA, V. Thickness determination of thin polycrystalline film by grazing incidence X-ray diffraction. Surface and Coatings Technology 148 (2001) 96-101.
- LIU, C. H., LI, WEN-ZHI, LI, HENG-DE AND HE, JIAN-LI, Micro-assembling of carbide/metal by ion-beam sputtering process, Surface and Coatings Technology, Vol. 84, (1-3), (1996), 420-424.
- MADAN, A., YASHAR, P. C., SHINN, M. AND BARNETT, S. A., An X-ray diffraction study of epitaxial TiN/NbN superlattices, Thin Solid Films, Vol. 302, (1-2), (1997), 147-154
- MÜNZ, W. -D., DONOHUE, L. A. AND HOVSEPIAN, P. EH., Properties of various large-scale fabricated TiAlN- and CrN-based superlattice coatings grown by combined cathodic arc-unbalanced magnetron sputter deposition, Surface and Coatings Technology, Vol. 125, (1-3), (2000), 269-277.
- MÜNZ, W. -D., HURKMANS, T., TRINH, T., LEWIS, D. B. AND BROOKS, J. S. Multilayered titanium tungsten nitride coatings with a superlattice structure grown by unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, Vol. 76-77, (1995), 159-166.

- MUSIL, J., Hard and superhard nanocomposite coatings, Surface and Coatings Technology 125 (2000) 322-330.
- NABARRO, F.R.N., Work hardening and dynamical recovery of F.C.C. metals in multiple glide, Acta Metall. Vol.37, No.6 (1989) 1521-1546.
- NEWAY, D.; POLLOCK, H.M.; WILKINS, M.A. The ultra-microhardness of ion-implanted iron and steel at sub-micron depths and its correlation with wear-resistance, Journal of Materials Science 12 (1983) 157-166.
- NIX, W.D., Elastic and plastic properties of thin films on substrates: nanoindentation techniques, Materials Science and Engineering A234-236 (1997) 37-44.
- O'HERN, M. E.; PARRISH, R. H. AND OLIVER, W. C., Evaluation of mechanical properties of TiN films by ultralow load indentation, Thin Solid Films 181 (1989) 357-363.
- O'HERN, M.E.; MCHARGUE, C.J.; WHITE, C.W. AND FARLOW, G.C., The effect of chromium implantation on the hardness, elastic modulus, and residual stress of Al₂O₃, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B46 (1990) 171-175.
- OLIVER, W. C. AND MCHARGUE, C. J. N., Characterizing the hardness and modulus of thin films using a mechanical properties microprobe, Thin Solid Films 161 (1988) 117-122.
- OLIVER, W. C.; PHARR, G. M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Materials Research Society Vol.7, No.6 (1992) 1564-1583.
- PETHICA, J.B.; HUTCHINGS, R. AND OLIVER, W.C., Composition and hardness profiles in ion-implanted metals, Nuclear Instruments and Methods 209/210 (1983) 995-1000.
- PHARR, G. M. AND OLIVER, W. C., Measurements of thin film mechanical properties using nanoindentation, Mater. Res. Soc. Bulletin, Vol. 17, No 7, (1992), 28 – 33.
- PHARR, G.M.; OLIVER, W. C.; BROTZEN, F. R., On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area and elastic modulus during indentation, J. Mater. Res., Vol. 7, No 3, (1992), 613 – 617.
- PHARR, G.M.; OLIVER, W. C.; HARDING, D. S., New evidence for a pressure-induced phase transformation during the indentation of silicon, J. Mater. Res. Vol.6, No.6 (1991) 1129-1130.
- RONAN, C. A., História Ilustrada da Ciência – Vários volumes, Brasil. Ed. Círculo do Livro, 1987.

- SCALNLON, M. R. AND CAMMARATA, R. C. Mechanical properties of nanocomposite granular metal thin films, J. Appl. Phys. 76(6), (1994) 3387-3393.
- SCHUEGRAF, K. K., Handbook of thin – film deposition processes and techniques, USA, Noyes Publications, 1988, 413 pp.
- SCHUMTZ, C.; JEANNERET, J. P.; TRANGANIDA, S.; HINTERMANN, H. E., Characterization of thin PVD coatings by microindentation, Swiss Center of Electronics and Microtechnology 41 341-346.
- SELINDER, T. I., SJÖSTRAND, M. E., NORDIN, M., LARSSON, M., ÖSTLUND, Å., AND HOGMARK, S., Performance of PVD TiN/TaN and TiN/NbN superlattice coated cemented carbide tools in stainless steel machining, Surface and Coatings Technology, Vol. 105, (1-2), (1998), 51-55.
- SHACKELFORD, JAMES F., Introduction to Materials Science for Engineers, Prentice – Hall, 4° ed., 670 p, USA, 1996.
- SPROUL, W. D., High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings, Vacuum, Vol. 51, (4), (1998), 641-646.
- SPROUL, W. D., Physical vapor deposition tool coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 81, (1), (1996), 1-7.
- STEINMANN, P. A.; TARDY, Y. AND HINTERMANN, H. E.; Adhesion testing by the scratch test method: the influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load, Thin Solid Films 154 (1987) 333-349.
- STOEV K. AND SAKURAI K., Recent theoretical models in grazing incidence x-ray reflectometry, The Rigaku Journal, Vol. 14, n° 2, 22 – 37, 1997.
- SUN, Y.; BELL, T.; ZHENG, S., Finite element analysis of the critical ratio of coatings thickness to indentation depth for coatings property measurements by nanoindentation, Thin Solid Films 258 (1995) 198-204.
- TENTARDINI E. K., E. BLANDO, R. HÜBLER., TiN Structural Modifications Induced By Bias Voltage in a New Dynamic Controlled Magnetron Sputtering Apparatus. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, .B, 175-177, (2001), 626-629.

- TENTARDINI, E. K., Construção de um equipamento de deposição tipo magnetron sputtering e sua caracterização através da deposição de filmes finos de metais e compósitos, Porto Alegre, 2000, 120 f. Tese (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Engenharia, PUCRS.
- TSE, Y. Y., BABONNEAU, D., MICHEL, A. AND ABADIAS, G., Nanometer-scale multilayer coatings combining a soft metallic phase and a hard nitride phase: study of the interface structure and morphology, Surface and Coatings Technology 180 –181, 470–477, 2004.
- VEPREK, S. AND ARGON, S. A., Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 20, nº (2), 650 – 664, 2002.
- VEPREK, S., VEPREK-HEIJMAN, M. G. J., KARVANKOVA, P., PROCHAZKA, J., Different approaches to superhard coatings and nanocomposites Thin Solid Films 476, 1 – 29, 2005.
- VINGSBO, O.; HOGMARK, S.; JÖNSSON, B.; INGEMARSSON, A. Indentation Hardness of Surface – Coated Materials. Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering. ASTM STP 889, 257 – 271, 1986.
- WADSWORTH, I., SMITH, I. J., DONOHUE, L. A. AND MÜNZ, W. -D., Thermal stability and oxidation resistance of TiAlN/CrN multilayer coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 94-95, (1-3), (1997), 315-321.
- WAGENDRISTEL, H.; BANGERT, W.; CAI, X AND KAMINITSCHEK, A., Ultramicrohardness measurements of coated samples, Thin Solid Films 154 (1987) 199-206.
- WANG, JING, LI, WEN-ZHI AND LI, HENG-DE, Mechanical properties of nanoscaled TiC/Fe multilayers deposited by ion beam sputtering technique, Thin Solid Films, Vol. 382, (1-2), (2001), 190-193.
- WANG, X.; LOLITSCH, A. AND MOLLER, W., Roughness improvement and hardness enhancement in nanoscale Al/AlN multilayered thin films, Appl. Phys. Lett. 71(14), (1997) 1951-1953.
- WEILER, W., Hardness testing – A new method for economical and physically meaningful microhardness testing, British Journal of NDT Vol.31, No.5, (1989) 253-258.
- WIERENGA, P. E.; FRANKEN, A. J. J. Indentation measurements on thin films. Philips Tech. Ver. 42, No. 3, 85 – 92, Oct. 1985.

- WIKIPEDIA online encyclopedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Mohs_scale_of_mineral_hardness, 2005.
- WONG, MING-SHOW, HSIAO, GWO-YIH AND YANG, SHENG-YU Preparation and characterization of AlN/ZrN and AlN/TiN nanolaminate coatings, Surface and Coatings Technology, Vol. 133-134, (2000), 160-165.
- YASHAR, P. C. AND SPROUL, W. D., Nanometer scale multilayered hard coatings. Vacuum 55 (1999) 179-190.
- YOON, J. S., MYUNG, H. S., HAN, J. G. AND MUSIL, J., A study on the synthesis and microstructure of WC-TiN superlattice coating, Surface and Coatings Technology, Vol. 131 (1-3), (2000), 372-377.
- YU, H. H. AND HUTCHINSON, J. M. Influence of the substrate compliance on buckling delamination of thin films, Int. J. of Fracture 113, 39 – 55, 2002.
- ZENG, K.; SÖDERLUND, E.; GIANNAKOPOULOS, A.E. AND ROWCLIFFE, D. J., Controlled indentation: a general approach to determine mechanical properties of brittle materials, Acta mater. Vol. 44, No.3, (1996) 1127-1141.
- ZENG, X. T. TiN/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology, Vol. 113, (1-2), (1999), 75-79.
- ZENG, X. T., MRIDHA, S. AND CHAI, U., Properties of unbalanced magnetron sputtered TiN/NbN multilayer coatings, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 89-90, (1999), 528-531.

7. ANEXO I