

**UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**DE MATERIAIS E NANOTECNOLOGIA**

**FELIPE MUNIZ DO AMARAL PEREIRA**

**AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE FILMES DE TIN DOPADOS COM COBRE**  
**DEPOSITADOS PELA TÉCNICA MAGNETRON SPUTTERING**

**Orientador: Prof. Dr. MARCOS MASSI**

**Coorientador: Prof. Dr. ANTONIO AUGUSTO COUTO**

São Paulo

2023

**UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**DE MATERIAIS E NANOTECNOLOGIA**

**FELIPE MUNIZ DO AMARAL PEREIRA**

**AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE FILMES DE TIN DOPADOS COM COBRE**  
**DEPOSITADOS PELA TÉCNICA MAGNETRON SPUTTERING**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

**Orientador: Prof. Dr. MARCOS MASSI**

**Coorientador: Prof. Dr. ANTONIO AUGUSTO COUTO**

São Paulo

2023

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da Mackenzie com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P436a	<p>Pereira, Felipe Muniz Do Amaral. Avaliação tribológica de filmes de TiN dopados com cobre depositados pela técnica magnetron sputtering : [recurso eletrônico] / Felipe Muniz do Amaral Pereira. 4538 KB ; il.</p> <p>Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia) - Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2023.</p> <p>Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Marcos Massi. Coorientador(a): Prof(a). Dr(a). Antonio Augusto Couto. Referências Bibliográficas: f. 78-85.</p> <p>1. Sputtering. 2. Filmes Finos. 3. Ticun. I. Massi, Marcos, <i>orientador(a)</i>. II. Couto, Antonio Augusto, <i>coorientador(a)</i>. III. Título.</p>
-------	--

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Gabriela Brandi Teixeira - CRB 8/6339

## Folha de Identificação da Agência de Financiamento

**Autor:** Felipe Muniz do Amaral Pereira

**Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em** Engenharia de Materiais e Nanotecnologia

**Título do Trabalho:** Avaliação tribológica de filmes de TiN dopados com cobre depositados pela técnica magnetron sputtering

O presente trabalho foi realizado com o apoio de <sup>1</sup>:

- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- Instituto Presbiteriano Mackenzie/Isenção integral de Mensalidades e Taxas
- MACKPESQUISA - Fundo Mackenzie de Pesquisa
- Empresa/Indústria: Zwick-Roell
- Outro:

<sup>1</sup> **Observação:** caso tenha usufruído mais de um apoio ou benefício, selecione-os.

FELIPE MUNIZ DO AMARAL PEREIRA

AVALIAÇÃO TRIBOLÓGICA DE FILMES DE TiN DOPADOS COM COBRE  
DEPOSITADOS PELA TÉCNICA MAGNETRON SPUTTERING

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

Aprovado em 16 de fevereiro de 2023

BANCA EXAMINADORA



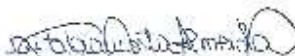
---

Prof. Dr. Marcos Massi  
Universidade Presbiteriana Mackenzie



---

Prof. Dr. Antônio Augusto Couto  
Universidade Federal de São Carlos



---

Prof. Dra. Gisele Fabiane Costa Almeida  
Universidade Presbiteriana Mackenzie



---

Prof. Dr. Abrão Chiaranda Merij  
Faculdade de Tecnologia de São Paulo

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, em primeiro lugar, por ter me conduzido durante toda minha trajetória acadêmica.

À minha família, por sempre acreditar em mim e com muito apoio e carinho não medir esforços para que eu pudesse realizar meus sonhos e projetos.

Ao meu orientador, professor Marcos Massi, por todo ensino, apoio e intervenções sempre pertinentes que foram fundamentais para a construção do presente trabalho.

Ao professor Antônio A Couto, pela coorientação, pelo suporte acadêmico e pela dedicação e apoio desde o início desse trabalho.

Ao professor Korneli Grigorov e professor Carlos Monezzi por todo auxílio e horas despendidas durante as deposições.

À empresa Zwick-Roell e ao CNPq, processo 130105/2021-0, pela ajuda financeira ao longo deste projeto.

Ao Filipe Estevão e à Antoon Par Brasil, pela ajuda em inúmeros ocasiões e por todos os testes realizados.

Ao Laboratório de Plasmas e Processos por liberar o acesso e realizar o treinamento para o perfilômetro NanoCalc-VIS.

Ao Arnaldo Lima e ao Fabio do Nascimento, do Laboratório de Fenômenos da Superfície, pela disponibilidade e ensaios de caracterização.

E a todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte da elaboração deste trabalho, o meu muito obrigado.

## RESUMO

Revestimentos superduros vêm sendo estudados há algum tempo, e entre os quais os filmes finos de TiN têm recebido especial atenção por apresentarem características mecânicas aprimoradas e ao mesmo tempo serem economicamente viáveis. Estudos apontam que, ao serem dopados com outros elementos, como o Cu, Ag, Au, Ni, Si e B, tais revestimentos apresentam a formação de um nanocompósito que pode ocasionar a modificação de suas características. Assim, neste trabalho, uma série de filmes finos de TiN foram depositados sobre aço 4340 pela técnica *magnetron sputtering*, variando a polarização do substrato entre +30 e -30 V. Foram produzidas amostras com e sem a incorporação de cobre em sua composição. No processo de deposição foi usado um alvo de Ti (com pureza de 99,99%) e, simultaneamente, um alvo de Cu (com 99,99% de pureza). Além dos processos químicos de limpeza, as amostras foram submetidas ao processo conhecido como plasma etching, para a remoção de óxidos na superfície e imediatamente antes de se iniciar o processo de deposição. O alvo de Ti foi acoplado a uma fonte RF enquanto o alvo de Cu a uma fonte DC, as potências utilizadas foram de 70W e 3W, respectivamente. Como gases de trabalho foram utilizados o Ar (99,999% de pureza) e o N<sub>2</sub> (99,999% de pureza) e a pressão total das deposições foi de 7,0 mTorr em média, com tempo total de deposição de 90 minutos para cada amostra. Os resultados indicam que quando uma estrutura cristalina de cobre está ligada ao nitreto de titânio há um aumento das características mecânicas do filme depositado.

**Palavras-chaves:** Sputtering, Filmes finos, TiCuN

## ABSTRACT

Superhard coatings have been studied for some time, and among them TiN thin films have received special attention because they have improved mechanical characteristics and at the same time are economically viable. Studies indicate that, when doped with other elements, such as Cu, Ag, Au, Ni, Si and B, such coatings present the formation of a nanocomposite that can change its characteristics. Thus, in this work, a series of TiN thin films were deposited on 4340 steels using the magnetron sputtering technique, varying the polarization of the substrate between +30 and -30 V. Samples were produced with and without the incorporation of copper in its composition. For deposition, a Ti target (purity of 99.99%) and, simultaneously, a Cu target (purity of 99.99%) were used. In addition to the chemical cleaning processes, the samples were tested in the process known as plasma etching, for the removal of oxides on the surface and immediately before starting the deposition process. The Ti target was coupled to an RF source while the Cu target to a DC source, as the powers used were 70W and 3W, respectively. As working gases, Ar (99.999% purity) and N<sub>2</sub> (99.999% purity) were used and the total deposition pressure was 7.0 mTorr on average, with a total deposition time of 90 minutes for each sample. The results indicate that when a copper crystalline structure is bonded to the impulse nitride there is an increase in the mechanical characteristics of the deposited film.

**Keywords:** Sputtering, Thin films, TiCuN



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relação esquemática entre a dureza e o tamanho de grão.....	6
Figura 2 - Esquema das quatro nanoestruturas de revestimentos de nanocompósitos com dureza aumentada: (a) bicamadas nanométricas, (b) nanoestrutura colunar, (c) nanogrãos cercados por uma fase tecidual e (d) mistura de nanogrãos com diferentes orientações cristalográficas .....	7
Figura 3 – Esquema das três regiões de transição para o composto $A_{1-x}B_xN$ : (a) transição fase cristalina para fase amorfa, (b) transição entre fases cristalinas de materiais idênticos com orientações cristalográficas preferenciais distintas e (c) região de transição entre materiais cristalinos distintos, como por exemplo $Ti_{1-x}Al_xN$ resultando em TiN para $x=0$ e AlN para $x=1$ . .....	8
Figura 4 - Gráfico da Tensão $\sigma$ em função da energia $E_{bi} = U_{sis}/aD$ em filmes de $\alpha$ -Ti(N) e $\delta$ - $TiN_{x\approx 1}$ , formados por magnetron sputtering, com $p_T = p_{Ar} + p_{N_2} = 5$ Pa e $T_s = 350^\circ$ C, ou seja, $T_s/T_m = 0,32$ e $0,19$ para $\alpha$ -Ti(N) e $\delta$ - $TiN_{x\approx 1}$ respectivamente.....	14
Figura 5 - Representação de um carregamento-descarregamento para uma indentação instrumentada.....	17
Figura 6 - Representação esquemática de um plasma .....	19
Figura 7 - Esquema básico de um reator e do processo de sputtering. ....	23
Figura 8 - Cinética das partículas em: (a) sputtering e (b) magnetron sputtering.....	24
Figura 9 - dois tipos de magnetrons, (a) a esquerda o planar circular e a direita o planar retangular; (b) magnetron cilíndrico;.....	25
Figura 10 - Diagrama da metodologia aplicada para esse trabalho .....	28
Figura 11 - Imagem de microscopia óptica do substrato após o polimento.....	30
Figura 12 - Vista lateral do Reator de Sputtering e seus controles .....	31
Figura 13 - Vista frontal do reator com a porta aberta (a) é a porta da câmara de processo (b) parte interna do trilho e (c) porta amostras. A partir do ajuste do trilho é possível determinar a distância do substrato ao alvo.....	32
Figura 14 - Detalhe interno da câmara de processamento. Indicados por setas ao centro, os dois magnetrons .....	33

Figura 15 – Representação do sistema de vácuo e do dual magnetron sputtering utilizado para as deposições. ....	37
Figura 16 – Fotografia do Difratômetro Rigaku Miniflex .....	38
Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório de Caracterização de Materiais da Escola de Engenharia da UPM.....	39
Figura 18- Perfilômetro NanoCalc-VIS do Laboratório de Plasmas e Processos.....	40
Figura 19 - Detalhe do Medidor Micro Combi: MCT <sup>3</sup> da empresa Anton Paar. ....	41
Figura 20 - Exemplo gráfico de um scratch test .....	42
Figura 21 - Ultra-Nanoindentador do Laboratório de Fenômenos de Superfície da USP .....	43
Figura 22 - Representação da curva de Tensão aplicada pelo tempo .....	43
Figura 23 - Difração de raios X de a) filmes de Ti-Cu-N depositados a -150V e b) filmes de Ti-Cu-N depositados a +35 V .....	44
Figura 24 - Esquema do princípio de interferência da luz branca .....	52
Figura 25 - Esquema da deformação da superfície ao sofrer um carregamento tensão P .....	60
Figura 26 - Scratch Test para as amostras 1T, 0T e 11T. No detalhe, no canto esquerdo, é possível notar que o filme todo foi removido e o substrato já é visível.....	62
Figura 27 - Comparação entre as cargas críticas Lc2 e Lc3 para as amostras 1C, 0C e 11C.....	63
Figura 28 - Diagrama esquemático das deposições dos filmes finos de TiN somente, TiCuN somente e das intercamadas de TiCu/TiCuN.....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química (% em massa) do aço AISI 4340 .....	29
Tabela 2 - Pressões de fundo ( $P_F$ ) e Pressões de trabalho ( $P_T$ ) para o processo de plasma etching. ....	35
Tabela 3 - Pressões de trabalho durante o processo de limpeza dos alvos .....	35
Tabela 4 - Valores das polarizações empregados durante a produção dos filmes de TiN (Série T) .....	36
Tabela 5 - Valores das polarizações empregados durante a produção dos filmes de TiN+Cu (Série C).....	36
Tabela 6 - Perfis determinados para a série T através da perfilometria óptica através do método de refletância (valores medidos em nm).....	53
Tabela 7 - Perfis determinados para a série C através da perfilometria óptica através do método de refletância (valores medidos em nm).....	54
Tabela 8 - Resultados obtidos para o ensaio de Ultra-NanoIndentação da série T .....	55
Tabela 9 - Razões $H/E$ , $H^3/E^2$ e recuperação elástica para os filmes da Série T variando as polarizações do substrato.....	56
Tabela 10 - Resultados obtidos para o ensaio de Ultra-NanoIndentação da série C. ....	57
Tabela 11 - Razões $H/E$ , $H^3/E^2$ e recuperação elástica para os filmes da Série T variando as polarizações do substrato .....	57
Tabela 12 - Tabela com os valores das cargas críticas .....	63

Gráfico

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Correlação entre resistência a fratura e as razões H/E, H3/E2 e We% para os revestimentos Ti-Ni-N (círculos) e Al-Cu-O (quadrados). ....	18
Gráfico 2 - Difrátogramas de Raio-X para a série T de deposição. A esquerda os picos com polarização positiva e a direita os picos com polarização negativa.....	46
Gráfico 3 - Difrátograma de Raios X para a amostra 11C da Série C. Linhas rosas TiN, linhas vermelhas Cu <sub>3</sub> Ti e linhas azuis Cu <sub>3</sub> N. ....	47
Gráfico 4 - Detalhe do Difrátograma de Raios x dos picos de TiN encontrados para a amostra 11C.....	47
Gráfico 5 - Difrátograma de Raios X para a amostra 1C da Série C. Linhas pretas TiN, linhas verdes Ti <sub>3</sub> CuN e linhas rosas Ti <sub>2</sub> Cu.....	48
Gráfico 6 - Detalhe do Difrátograma de Raios x dos picos de TiN encontrados para a amostra 1C.....	48
Gráfico 7 - Difrátograma de Raios X para a amostra 3C da Série C. Linhas rosas TiN, linhas amarelas CuN <sub>3</sub> e linhas vermelhas Cu <sub>3</sub> N.....	49
Gráfico 8 - Detalhe do Difrátograma de Raios x dos picos de TiN encontrados para a amostra 3C.....	49
Gráfico 9 - Distribuição dos elementos para as amostras 1T e 11T mensurada através do EDS.....	51
Gráfico 10 - Distribuição dos elementos para a amostra 1C e 11C mensurada através do EDS.....	51
Gráfico 11 - Comparação entre as espessuras das Séries C e T de acordo com a polarização do substrato .....	54
Gráfico 12 - Comparação da dureza entre as séries T e C .....	58
Gráfico 13 - Comparação do módulo de elasticidade entre as séries T e C .....	59
Gráfico 14 - Comparação da recuperação elástica entre as séries T e C .....	61

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1	OBJETIVOS .....	3
1.1.1	<i>OBJETIVO GERAL</i> .....	3
1.1.2	<i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i> .....	3
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>4</b>
2.1	REVESTIMENTOS NANOESTRUTURADOS SUPERDUROS COM MAIOR TENACIDADE .....	4
2.2	CLASSIFICAÇÃO DE REVESTIMENTOS NANOESTRUTURADOS SUPERDUROS DE ACORDO COM AS SUAS FASES .....	11
2.3	REVESTIMENTOS DUROS E RESISTENTES A RACHADURAS.....	13
2.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS RELEVANTES PARA DETALHAR O DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS SUPERDUROS .....	15
2.5	PLASMA .....	18
2.6	DEPOSIÇÃO FÍSICA NA FASE VAPOR (PVD) .....	21
2.7	SPUTTERING .....	22
2.8	MAGNETRON SPUTTERING .....	24
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>28</b>
3.1	MATERIAIS DO SUBSTRATO .....	29
3.2	PREPARAÇÃO E LIMPEZA DO SUBSTRATO .....	29
3.3	DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	31
3.4	<i>PLASMA ETCHING</i> E CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO.....	33
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	37
3.5.1	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X</i> .....	38
3.5.2	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA</i> .....	39
3.5.3	<i>PERFILOMETRIA</i> .....	40
3.5.4	<i>TESTE DE RISCAMENTO (SCRATCH TEST)</i> .....	41
3.5.5	<i>ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO</i> .....	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>44</b>

4.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	44
4.1.1	SÉRIE T.....	45
4.1.2	SÉRIE C.....	46
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA.....	50
4.3	PERFILOMETRIA.....	52
4.3.1	SÉRIE T.....	53
4.3.2	SÉRIE C.....	53
4.4	ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO .....	55
4.4.1	SÉRIE T.....	55
4.4.2	SÉRIE C.....	56
4.4.2.1	COMPARATIVO ENTRE AS DUREZAS DAS SÉRIES T E C.....	58
4.4.2.2	COMPARATIVO DA ELASTICIDADE ENTRE AS SÉRIES T E C .....	59
4.4.2.3	COMPARATIVO DA RECUPERAÇÃO ELÁSTICA ENTRE AS SÉRIES T E C .....	60
4.5	TESTE DE RISCAMENTO (SCRATCH TEST).....	61
4.5.1	SÉRIE T.....	62
4.5.2	SÉRIE C.....	62
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>67</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Revestimentos superduros têm sido objeto de estudo de pesquisadores da ciência dos materiais há algum tempo e, entre esses revestimentos, os filmes finos de nitreto de titânio (TiN) têm recebido especial atenção, especialmente, por melhorarem as propriedades mecânicas e tribológicas de ferramentas, peças de maquinário e mais recentemente, como revestimento para biomateriais (LI *et al*, 2004; Lopez-Cabanas *et al*, 2021).

Sobre as suas propriedades mais significativas, os revestimentos de TiN apresentam dureza que variam entre 22 e 24 GPa, estrutura colunar e forte resistência a altas temperaturas. Em que pese suas notáveis qualidades, tais revestimentos podem ser aprimorados, por meio da adição de elementos dopantes em sua base, como, demonstrado por Veprek e Reiprich (VEPREK; REIPRICH, 1995; PREKEL *et al*, 2006; IVANOV *et al*, 2012; BELOV; BLINKOV; VOLKHONSKII, 2014).

Veprek e Reiprich (1995), em seu artigo, propuseram o conceito de um nanocompósito de nitreto nanocristalino envolto por uma fase super-resistente e amorfa (*nc-MeN/hard-phase*) e os filmes produzidos com tal estrutura obtiveram uma dureza extremamente alta. Em tal nanocompósito, grãos de nc-TiN estavam envoltos em uma camada muito fina de nitreto de silício amorfo ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) (VEPŘEK; REIPRICH, 1995; VEPŘEK, 1998,1999).

A responsabilidade por aumentar a dureza do foi atribuída a adição de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . A microestrutura do nitreto de silício fica ao longo dos limites do núcleo da fase do nitreto de titânio, impedindo o crescimento dos núcleos e reduzindo o tamanho do grão cerâmico e, portanto, aumentando a dureza do material (VEPŘEK, 1998; MUSIL *et al*, 1999; LI *et al*, 2004).

Dessa maneira, pode-se presumir que a aplicação de uma fase metálica mais dúctil que o  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , poderia aumentar a dureza e a tenacidade de um nanocompósito de nitreto, contanto que uma microestrutura similar seja mantida. E de fato, diversos estudos foram realizados sintetizando filmes com dopantes metálicos dúcteis como o

Ni, Cu, Y (MUSIL *et al*, 1999; POLÁKOVÁ, 2003; LI *et al*, 2004; SÚNA *et al*, 2006; BLAŽEK *et al*, 2011; LOPEZ-CABANAS *et al*, 2021).

Dentre as técnicas empregadas na produção de tais recobrimentos, aquelas que fazem uso de plasma frio podem ser mais apropriadas, pois são capazes de melhorar a aderência entre o substrato e o revestimento, visto que apresentam um ambiente controlado capaz de impedir a difusão de elementos presentes no ambiente até o substrato e diminuir a quantidade de poros e trincas durante o crescimento do filme (ZHANG *et al*, 2017).

No que se refere às tecnologias que fazem uso do plasma frio, destaca-se o *magnetron sputtering*. Muito utilizado em pesquisas acadêmicas, esse método ganha destaque por produzir filmes altamente densos e uniformes, bem como por fornecer diversidade de condições de deposição (DEL CACHO, 2010; GUDMUNDSSON *et al*, 2012; MERIJ, 2014).

Assim, esse trabalho objetivou o estudo da criação de filmes finos de TiN dopados com cobre, utilizando o processo de deposição de *Magnetron Sputtering*, com o ensejo de aprimorar revestimentos de nitreto de titânio e avaliar suas propriedades mecânicas e tribológicas.



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a estrutura e propriedades mecânicas e tribológicas de filmes de TiN com e sem a incorporação de cobre depositados por *magnetron sputtering* variando a polarização do substrato.

### 1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar filmes finos de Ti-N e Ti-Cu-N por *magnetron sputtering* com diferentes espessuras, variando a polarização do substrato de o aço AISI 4340;
- Estudar os filmes finos formados, correlacionando sua composição com a morfologia e as propriedades mecânicas e tribológicas;
- Avaliar a razão de dureza (H) pelo módulo de elasticidade (E) dos filmes finos obtidos e relacionar com as variações de polarização do substrato.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este capítulo apresenta os conceitos estudados sobre os temas pertinentes ao trabalho e como é definido o estado da arte acerca deles. Com efeito, inicialmente, são abordados os revestimentos de nanocompósitos superduros com ênfase para revestimentos de TiN. Em seguida, consta um relato a respeito do plasma e seus principais usos em revestimentos. E, por fim, expõe-se o método de deposição conhecido como *magnetron sputtering*.

### 2.1 REVESTIMENTOS NANOESTRUTURADOS SUPERDUROS COM MAIOR TENACIDADE

Nanocompósitos são um ramo da engenharia de materiais e da nanotecnologia que se caracterizam pela hibridização de materiais em que pelo menos um deles encontra-se em escala nanométrica. Assim, formado por pelo menos duas fases - ambas nanocristalinas (nc-) ou uma fase nanocristalina (nc-) e outra amorfa (a-) ou, ainda, uma combinação das duas, com suas variáveis - esse tipo de revestimento exibe características mecânicas e tribológicas consideravelmente diferentes em relação aos materiais de maior volume ( $< 100$  nm), sendo o aumento da dureza (H) um de seus atributos de relevância (VEPŘEK; REIPRICH, 1995; MUSIL, 2012).

O aumento da dureza ocorre, principalmente, devido ao tamanho minúsculo dos grãos formados, correspondendo a valores  $\leq 10$  nm. Isso porque o aumento da dureza em materiais nanocompósitos se dá quando há uma elevada razão entre a superfície do grão (S) e o seu volume (V), resultando em um aumento nos contornos de grão conforme o diâmetro do grão (d) diminui. Além disso, o volume de grão tem ação reduzida e há uma diminuição na geração de discordâncias conforme o aumento da razão S/V e novos processos passam a ocorrer, como o deslizamento do contorno de

grão ou o aprimoramento do contorno de grão devido a uma interação interatômica entre os átomos de grãos vizinhos (VEPŘEK, 1999).

Em outras palavras, as mudanças drásticas que ocorrem nos nanomateriais quando comparados aos materiais tradicionais são o resultado da alteração da estrutura e da geometria do material, principalmente no tamanho do diâmetro do grão ( $d$ ), no formato do grão formado e na distância ( $w$ ) entre os grãos. Ademais, com esse processo, há um aprimoramento nas ligações eletrônicas entre os átomos de fases ou grãos vizinhos (VEPŘEK, 1999; IBIAPINO et al, 2013; MUSIL, 2016).

A figura 1 mostra com mais detalhes como a dureza ( $H$ ) de um revestimento tem uma relação intrínseca com o diâmetro do grão ( $d$ ) e uma dureza máxima ( $H_{\text{máx}}$ ) é obtida a partir do diâmetro crítico ( $d_c$ ) de  $\approx 10$  nm. A região onde  $d > d_c$ , a  $H_{\text{máx}}$  pode ser descrita pela equação de Hall-Petch (eq. 1), onde os contornos de grão funcionam como barreiras para o movimento das discordâncias (CALLISTER; RETHWISCH, 2016; MUSIL, 2016).

$$\sigma_l = \sigma_0 + k_l d^{-1/2} \text{ (Eq. 1)}$$

Onde,

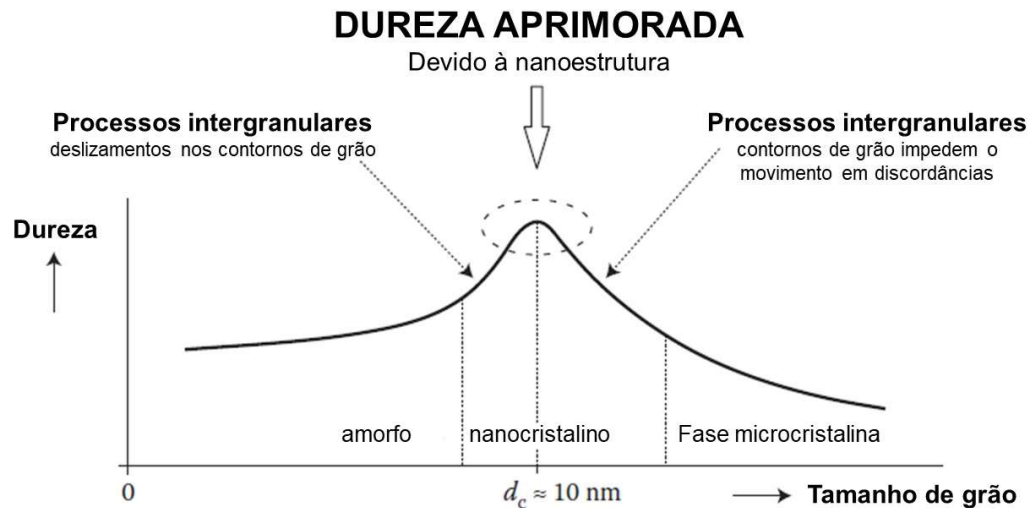
$\sigma_l$  é o limite de escoamento;

$\sigma_0$  é a tensão de atrito da rede;

$k_l$  é a constante de Hall-Petch; e

$d$  é o diâmetro do grão

Figura 1 - Relação esquemática entre a dureza e o tamanho de grão



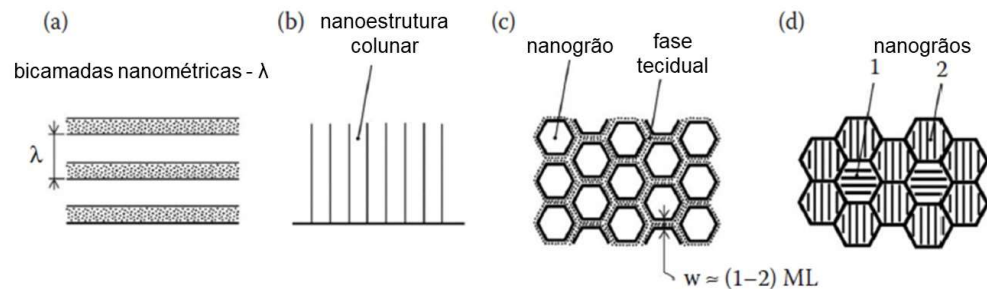
Fonte: Adaptado de Zhang, Sun e Bui, 2007

Já para a região onde o  $d < 10 \text{ nm}$  há uma diminuição de  $H_{\text{máx}}$ , pois a atividade intergranular está sujeita às interações entre átomos de grãos vizinho e/ou pelo deslizamento em pequena escala nos contornos do grão, ou seja, as discordâncias não são geradas, pois o tamanho do grão é menor que o comprimento da própria discordância, e o diâmetro do grão é tão reduzido que a maior parte dos átomos se encontra no próprio contorno do grão, portanto, a nanoestrutura do material tem papel fundamental quando  $d \leq d_c$ . (MUSIL, 2012; IBIAPINO et al, 2013).

Musil (2012) aponta que há pelo menos quatro tipos de nanoestruturas que melhoram a dureza de revestimentos feitos a partir de nanocompósitos (figura 2):

1. Bicamadas com período nanométrico  $\lambda$ ;
2. Nanoestrutura colunar;
3. Nanogrãos cercados por estruturas muito fina ( $\sim 1$  e/ou 2 monocamadas); e
4. Uma mistura de nanogrãos com diferentes orientações cristalográficas e/ou fases diferentes;

Figura 2 - Esquema das quatro nanoestruturas de revestimentos de nanocompósitos com dureza aumentada: (a) bicamadas nanométricas, (b) nanoestrutura colunar, (c) nanogrãos cercados por uma fase tecidual e (d) mistura de nanogrãos com diferentes orientações cristalográficas

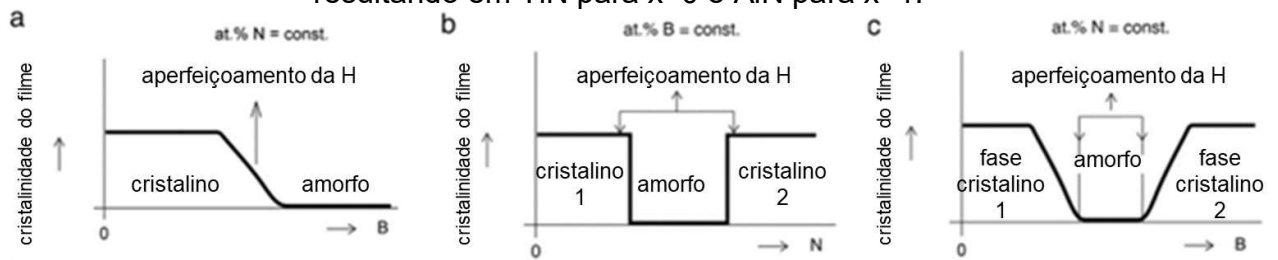


Fonte: Adaptado de Musil, 2016

Revestimentos feitos de nanoestruturas ou nanocompósitos do tipo  $A_{1-x}B_xN$  podem ser criados em três regiões distintas de transição, figura 3. As três regiões de transição são (MUSIL; ZEMAN; BAROCH, 2014):

1. Transição da fase cristalina para a fase amorfa, figura 3<sup>a</sup>. Essa transição ocorre quando a quantidade do elemento B (fase amorfa) adicionado ao nitreto NA (fase cristalina) ultrapassa o limite de solubilidade  $Me_{2s}$ , e a quantidade de material amorfo é maior que a quantidade de material cristalino (mais detalhes na seção 2.2).
2. Transição entre materiais idênticos, porém com orientações cristalográficas diferentes, figura 3b. O material é formado conforme a quantidade de N é incorporada no nitreto  $A_{1-x}B_xN_y$  aumenta de  $A_{1-x}B_x$  para  $A_{1-x}B_xN_y$ , onde y é a estequiometria do nitreto.
3. A região de transição entre duas fases cristalinas, porém de materiais diferentes, são formadas quando a quantidade do elemento B presente no nitreto  $A_{1-x}B_xN$  aumenta, e o nitreto cristalino BN começa a se formar, figura 3c.

Figura 3 – Esquema das três regiões de transição para o composto  $A_{1-x}B_xN$ : (a) transição fase cristalina para fase amorfa, (b) transição entre fases cristalinas de materiais idênticos com orientações cristalográficas preferenciais distintas e (c) região de transição entre materiais cristalinos distintos, como por exemplo  $Ti_{1-x}Al_xN$  resultando em  $TiN$  para  $x=0$  e  $AlN$  para  $x=1$ .



Fonte: Adaptado de Musil, 2012

Além disso, Musil (2016) escreve que a dureza  $H$  de um revestimento de nanocompósito não pode ser somente explicada pela sua nanoestrutura. Essa propriedade, muitas vezes, depende também da tensão residual compressiva ( $\sigma < 0$ ) que é gerada durante o crescimento do filme. Portanto, é preciso primeiro mensurar a tensão residual ( $\sigma$ ) no filme e, caso este valor seja desprezível, somente então será possível afirmar que a dureza do nanocompósito é derivada da sua nanoestrutura.

Para se diminuir o efeito da tensão residual sobre o filme fino, a deposição deve ser cuidadosamente controlada. Filmes pulverizados sob um bombardeamento fraco de íons exibem uma tensão de compressão menor ( $|\sigma| \leq 0,5 \text{ GPa}$ ) e sua dureza aumenta conforme a equação de Hall-Petch (Eq. 1). Para que o bombardeamento de íons seja fraco o suficiente e uma mínima  $\sigma$  seja criada, é preciso uma baixa tensão de polarização ( $U_s$ ), uma baixa corrente iônica ( $i_s$ ) juntamente com uma alta taxa de deposição do filme ( $a_D$ ) sob pressão controlada (MUSIL, 2016).

Diversos estudos, corroboram que sob essas condições, um filme fino ( $4 \mu\text{m}$ ), super duro ( $H \geq 40 \text{ GPa}$ ) e com uma  $\sigma \leq 1 \text{ GPa}$  é formado. E em todos os casos, a energia  $\epsilon$  entregue ao filme em crescimento, foi otimizada ao realizar um decréscimo da energia  $\epsilon_{bi}$  durante o bombardeamento de íons, ou seja, diminuindo  $U_s$  e  $i_s$  e aumentando  $a_D$ , com o aumento da razão entre a temperatura do substrato ( $T_s$ ) e a

temperatura de fusão do filme fino ( $T_m$ ). (MUSIL *et al*, 2001; 2002; KUNC *et al*, 2003; POLÁKOVÁ *et al*, 2003)

Ainda assim, em muitos casos, o tamanho de grão  $d$  e a tensão residual  $\sigma$  são fatores simultâneos ao determinar a dureza  $H$  do revestimento e devido a isso é difícil apontar qual é o fator responsável por melhorar a dureza (a nanoestrutura, as tensões residuais ou então uma combinação de ambos os fatores). Desse modo, é importante verificar a quantidade de energia  $\epsilon$  que foi enviada ao filme (MUSIL, 2016).

A fim de determinar a quantidade de energia que é enviada ao filme, Musil (2007) descreve alguns fatores que precisam ser considerados:

1. o aquecimento do substrato ( $E_s$ );
2. a conversão da energia cinética das partículas que bombardeiam e condensam sobre o filme sendo formado ( $E_p$ );
3. o calor irradiado pelo alvo sendo pulverizado ( $E_{mt}$ );
4. o calor gerado pela formação do filme ( $E_{ch}$ ); e
5. o calor gerado pela radiação do plasma ( $E_{rad}$ ).

Segundo o autor a energia total ( $E_T$ ) que é enviada para o filme durante seu crescimento é expressa pela equação 2:

$$E_T = E_s(T_s, t_d) + E_p(U_s, i_s, a_D, p_T, t_d) + E_{mt}(W_d, d_{s-t}, t_d) + E_{ch}(t_d) + E_{rad}(t_d) \quad (\text{Eq. 2})$$

onde:

$T_s$  é a temperatura do substrato;

$U_s$  é a tensão de polarização;

$i_s$  é a densidade da corrente iônica;

$A_D$  é a taxa de deposição do filme

$p_T$  é a pressão total da mistura dos gases para a pulverização

$t_d$  é a tempo de deposição do filme

$W_d = U_d I_d / S$  é a potência do alvo do magnetron, e  $I_d$  e  $U_d$  são respectivamente a corrente e voltagem do magnetron e  $S$  é a área total do alvo; e

$d_{s-t}$  é a distância entre o alvo e o substrato.

Ademais, a energia  $E_p$  é composta pela soma de duas energias, conforme apontado pela equação 3:

$$E_p = E_{bi} + E_{ca} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde:

$E_{bi}$  é a energia produzida pelo bombardeamento de íons;

$E_{ca}$  é a energia produzida pela condensação rápida de átomos;

Ao considerarmos o caso mais simples, onde um plasma totalmente ionizado, sem colisões e quando a  $E_{ca}=0$ , a energia  $E_p$  poderá ser expressa da seguinte forma:

$$E_p [J/cm^3] = E_{bi} = E_i \left( \frac{v_i}{v_{ca}} \right) = (U_s - U_p) i_s / a_D \approx (U_s I_s) / a_D \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde  $E_i$  é a energia de um único íon,  $v_i$  e  $v_{ca}$  são o fluxo de íons e o fluxo da condensação de átomos, respectivamente,  $U_s$  é a tensão de polarização,  $U_p$  é o potencial do plasma,  $i_s$  é a densidade da corrente eletrônica e  $a_D$  é a taxa de deposição do filme (MUSIL, 2016).

Musil (2016) ainda explica que em casos em que há uma pressão total ( $p_T$ ) de pulverização maior,  $E_{bi}$  é menor do que aquela definida na equação 4. Em consequência do aumento das colisões entre as partículas devido ao aumento da  $p_T$ ,  $E_{bi}$  passa a ser determinada pela equação 5:

$$E_{bi} [J/cm^3] \approx (U_s i_s) \exp(-L/\lambda_i) / a_D \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde,  $L$  será a espessura do revestimento e  $\lambda_i$  é o caminho livre médio de íons para as colisões das partículas, que acarreta a perda da energia iônica no revestimento. O caminho livre médio é a distância média percorrido entre duas colisões sucessivas das moléculas em um sistema e pode ser calculado a partir da lei de Dalton, onde  $\lambda_i$  [cm]  $\approx 0,4/p_T$  [Pa]. Já a espessura do revestimento de alta tensão ( $U_s \gg U_{fl}$ )  $L$  pode ser calculado a partir da equação de Child-Langmuir, aqui  $U_{fl}$  é o potencial flutuante (MUSIL, 2007;2016)

Já quando a pressão é muito baixa ( $p_T \leq 0.1$  Pa) os átomos pulverizados não perdem tanta energia devido a diminuição das colisões e tem energia o suficiente ao atingir a superfície do substrato, de acordo com a lei de Dalton  $\lambda_i$  será de aproximadamente 40 mm (MUSIL, 2012;2016).

Em resumo, Musil conclui que filmes finos constituídos de nanocompósitos e com a dureza aumentada são formados de duas maneiras:

1. adição de átomos selecionados no material base; e
2. nanocristalização a partir de uma fase amorfa.



Além disso, a energia fornecida ao filme em crescimento deve ser cuidadosamente controlada:

- i. para minimizar as tensões residuais geradas no filme durante o crescimento,
- ii. para produzir um filme de alta densidade com uma superfície lisa,
- iii. evitar alterações na estrutura, composição elementar e de fases do nanocompósito que resultem em alterações de suas propriedades
- iv. evitar o superaquecimento da superfície do filme com o objetivo de evitar a destruição de substratos sensíveis ao calor.

## 2.2 CLASSIFICAÇÃO DE REVESTIMENTOS NANOESTRUTURADOS SUPERDUROS DE ACORDO COM AS SUAS FASES

De acordo com Vepřek (1999) e outros pesquisadores, existem três possíveis classificações para a dureza de nanocompósitos: os revestimentos duros ( $H < 40$  GPa), os revestimentos superduros ( $40 < H < 80$  GPa) e revestimentos ultraduros ( $H > 80$  GPa). No entanto, é possível fazer uma outra classificação, que varia de acordo com as fases do nanocompósito. De acordo com a sua composição de fases, os revestimentos de nanocompósitos duros e superduros podem ser divididos em dois grupos:

1. Nanocompósitos com duas fases duras, conhecidos como *hard phase/hard phase* por exemplo nc-Me<sub>1</sub>N/ a-Me<sub>2</sub>N etc.; e
2. Nanocompósitos com uma fase dura e outra macia, conhecidos como *hard phase/ soft phase*, por exemplo etc.

Onde, Me<sub>1</sub> = Ti, Zr, W, Ta, Cr, Mo, Al etc., que ao se combinar com o nitrogênio formam uma fase dura. Já Me<sub>2</sub> = Si, B etc. são os vidros metálicos que formam uma segunda fase amorfa e dura e Me<sub>3</sub> = Cu, Ni, Ag, Au Y etc. que são os metais macios. (VEPŘEK, 1999; KUNC, 2003; ZHANG et al, 2007; MUSIL, 2007;2012;2016).

Musil (2012) explica que a formação de superfícies superduras com composição de fases *hard/hard* e *hard/soft*, é uma clara indicação de uma mudança na geometria dos cristais e de uma redução considerável do tamanho do grão ( $d$ ).

O autor também explica que os átomos de  $Me_2$  se dissolvem entre os átomos de  $Me_1$  para formar uma solução sólida, até o limite de solubilidade possível de  $Me_2$  em  $Me_1$ . Assim, de acordo com o limite de solubilidade de  $Me_{2s}$  (dissolução máxima de  $Me_2$  em  $Me_1$ ), é possível formar de duas maneiras diferentes materiais no sistema  $Me_1$ - $Me_2$ -N, desde que  $Me_1$  e  $Me_2$  formem nitretos:

1. Se  $Me_2 < Me_{2s}$ : uma única fase  $Me_1(Me_2)N$  é formada, uma solução sólida de nitreto; e
2. Se  $Me_2 > Me_{2s}$ : duas fases nanocristalinas são formadas, nc- $Me_1(Me_2)N$ / nc- $Me_2N$ .

A interação para a composição de fases *hard/soft* ocorre de forma similar à fase *hard/hard*. Quando  $Me_1$  forma um nitreto e os átomos de  $Me_3$  não formam o nitreto  $Me_3N$ , então é possível a formação do material com as seguintes características:

1. De uma única fase:  $Me_1(Me_3)N$ , se  $Me_3 < Me_{3s}$ ; e
2. De duas fases: nc- $Me_1N$ /nc- $Me_3$ , se  $Me_3 > Me_{3s}$

Sintetizando, a quantidade de átomos de  $Me_2$  e  $Me_3$  determina se é formado um revestimento com única fase sólida ou um filme fino composto de duas fases (MUSIL, 2012; 2016).

No entanto, com o avanço dos estudos, é possível verificar que os revestimentos nanoestruturados tem um aumento não só em sua dureza, mas também exibem outras propriedades únicas associadas a ela, como por exemplo: aumento na resistência à oxidação em temperaturas acima de 1000 °C, ou com baixo desgaste e pouco atrito superficial, ou com aumento na tenacidade, ou ainda com um aprimoramento na resistência a rachaduras. Esse último caso, será tratado no tópico a seguir (MUSIL, 2012).

## 2.3 REVESTIMENTOS DUROS E RESISTENTES A RACHADURAS

Diversos estudos das condições de deposição de revestimentos e suas propriedades determinaram as regras gerais que possibilitam o aumento da dureza e resistência a rachaduras desses revestimentos (MUSIL, 2002, 2015; 2014, 2016; KUNC, 2003; POLÁKOVÁ. 2003; BLAŽEK *et al*, 2011).

Esses autores verificaram que as características elencadas abaixo devem ocorrer simultaneamente para que esse aumento da dureza e resistência seja possível:

1. Uma recuperação elástica acima de 60%  $W_e \geq 60$ , com uma razão elevada entre o módulo efetivo de Young  $E^*$  e a dureza  $H$  ( $H/E^* \geq 0,1$ );
2. Uma microestrutura densa livre de vazios; e
3. Uma tensão residual ( $\sigma$ ) menor do que 0, gerada durante o crescimento do filme.

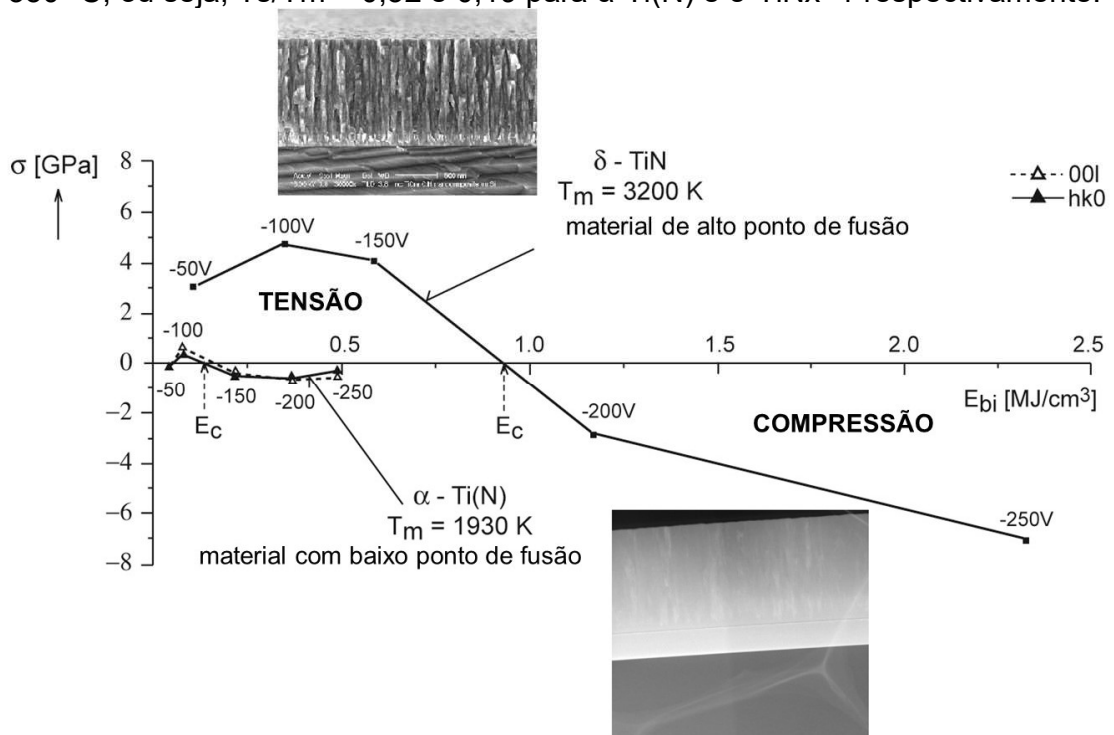
Todas essas propriedades são controladas em primeiro lugar pela manipulação da energia  $E_p = E_{bi} + E_{ca}$  (detalhada no capítulo 2.1) e pela temperatura do substrato ( $T_s$ ) durante o crescimento do filme e em segundo lugar pelo tipo e quantidade de elementos adicionados ao material base, que por sua vez modifica a temperatura de fusão ( $T_m$ ) do material utilizado no filme (MUSIL, 2015).

A figura 4 apresenta a tensão macroscópica  $\sigma$ , também conhecida como macrotensão, em função da energia  $E_{bi}$ . Ademais, é possível verificar como a temperatura de fusão do material afeta a magnitude e o tipo de macrotensão na microestrutura do filme. É observável também que a microestrutura se correlaciona bem com a tensão gerada (MUSIL, 2015)

A macrotensão  $\sigma$  é formada por duas partes: a tensão intrínseca  $\sigma_i$  e a tensão térmica  $\sigma_{th}$ . A tensão intrínseca  $\sigma_i$  decorre do acúmulo de defeitos cristalográficos gerados durante o crescimento do filme é intrínseca a  $E_p$ . Quando a razão  $T_s/T_m \leq 0,25$ , ou seja, a temperatura  $T_s$  for menor do que uma temperatura  $T_m$ , a  $\sigma_i$  será a mais presente (ŠŮNA; MUSIL; DOHNAL, 2006).

Já a tensão residual térmica  $\sigma_{th}$ , Šůna (2006) explica que ocorre com maior frequência quando a temperatura  $T_s$  for maior do que uma temperatura  $T_m$  gerando uma razão  $T_s/T_m \geq 0,25$ . A tensão  $\sigma_{th}$  é resultado da diferença entre a expansão térmica do filme e do substrato.

Figura 4 - Gráfico da Tensão  $\sigma$  em função da energia  $E_{bi} = U_{is}/aD$  em filmes de  $\alpha$ -Ti(N) e  $\delta$ -TiNx $\approx$ 1, formados por magnetron sputtering, com  $pT = pAr + pN_2 = 5$  Pa e  $T_s = 350^\circ$  C, ou seja,  $T_s/T_m = 0,32$  e  $0,19$  para  $\alpha$ -Ti(N) e  $\delta$ -TiNx $\approx$ 1 respectivamente.



Fonte: Adaptado de Musil, 2015

Ao analisarmos a figura 4, Musil (2015) nos apresenta quatro pontos distintos a serem considerados:

1. Conforme a energia  $E_{bi}$  aumenta, há uma mudança na direção da tensão  $\sigma$ . Indo de uma força trativa ( $\sigma > 0$ ) para uma força compressiva ( $\sigma < 0$ );
2.  $E_{bi}$  atinge uma energia crítica ( $E_c$ ) quando a tensão  $\sigma$  é igual a zero;
3. A energia crítica  $E_c$  e os valores de tensão  $\sigma$  dependem da temperatura de fusão  $T_m$  do filme sendo formado; e

4. Conforme a  $T_m$  aumenta há um aumento também na tensão  $\sigma$  e na energia crítica  $E_c$ .

Outro fator que contribui para o acréscimo de tensão residual em um revestimento é o aprisionamento de argônio dentro da estrutura do filme. Os átomos de argônio podem ficar aprisionados entre os contornos de grão como também dentro dos próprios grãos. Isso pode causar a deformação do parâmetro cristalino e contribui para o acréscimo do estado de tensão compressivo em filmes depositados por *sputtering* (RECCO, 2008).

Portanto o controle da tensão compressiva é um fator significativo para as deposições por *sputtering*. E para muitas aplicações é desejável uma tensão residual compressiva entre 3 e 6 GPa. Uma maneira de atingir isso é através do controle da pressão dentro da câmara de deposição, mantendo pressões de trabalho na ordem de  $10^{-3}$  Torr, pois isso aumenta o caminho livre médio entre alvo e substrato (MUSIL, 2015).

## 2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS RELEVANTES PARA DETALHAR O DESEMPENHO DE REVESTIMENTOS SUPERDUROS

As estruturas dos materiais estão estritamente conectadas com as propriedades dos materiais. Por sua vez, a estrutura é dependente das fases e da composição química do material, que é relacionada, principalmente, com o método de preparo do material. Por conseguinte, a fim de desenvolver esses materiais há de se relacionar e otimizar essas características e para tal é necessário determinar uma relação entre a estrutura desejada e as condições de preparação desse material. Isso com a finalidade de uma aplicação e melhora no desempenho do que já é conhecido (RECCO, 2008).

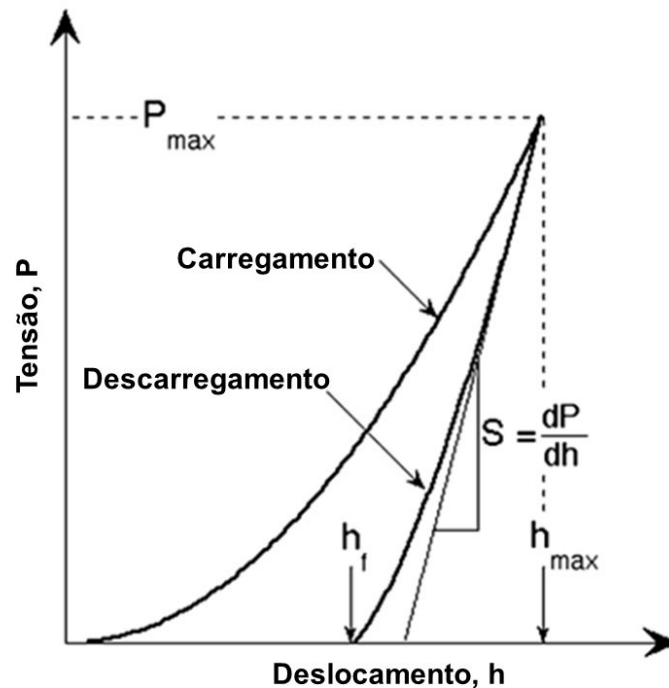
Para tanto, não é incomum desenvolver revestimentos que melhorem as características mecânicas dos materiais, principalmente a dureza (H), módulo de elasticidade (E), a razão entre H e E, a relação  $H^3/E^2$  e a sua recuperação elástica ( $W_e$ ) e relacionar tais características à sua microestrutura, composição, método de preparo,

desgaste e adesão do filme. (MUSIL *et al*, 2001; 2002; 2014; 2016; POLÁKOVÁ, 2003; ŠŮNA, 2006; RECCO, 2008; BLAŽEK *et al*, 2011; KUNC *et al*, 2013; BLINKOV *et al*, 2018; AKHTER *et al*, 2022).

A partir dos valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E) pode-se determinar a razão entre essas propriedades (H/E). Essa razão está relacionada com a capacidade que o revestimento possui de se acomodar às deformações elásticas sofridas pelo substrato quando submetido a um carregamento (*elastic strain to failure*). A adesão entre os filmes e o substrato é influenciada pela razão H/E do conjunto filme/substrato. Quando o valor da razão H/E do filme e do substrato se aproximam, há uma melhora na adesão do filme ao substrato. Além disso, estudos demonstraram que quando a razão H/E é maior do que 0,1, há uma melhora na tenacidade a fratura do material e a probabilidade de se observar fraturas é menor. Já a relação de  $H^3/E^2$  é utilizada como um indicador da deformação plástica do filme. Isso significa que quanto maior for a relação de  $H^3/E^2$  maior será a deformação plástica do filme. Portanto, revestimentos que exibam alta dureza e baixo módulo de elasticidade resultam em valores elevados de ambas as razões (LEYLAND e MATTHEWS, 2000; MUSIL *et al*; 2002, 2014; RECCO, 2008; BLAŽEK *et al*, 2011).

Utilizar a dureza (H) e o módulo de elasticidade como parâmetros para resistência a fratura são interessantes pois são facilmente determinados a partir de curvas de carregamento e descarregamento obtidas por nanoindentação instrumentada. A área entre as curvas de carregamento e de descarregamento representa a energia dissipada no revestimento devido à deformação plástica e a área debaixo da curva de descarregamento representa a energia elástica para a deformação, conforme a figura 5 (OLIVER & PHARR, 2004)

Figura 5 - Representação de um carregamento-descarregamento para uma indentação instrumentada



Fonte: Adaptado de Oliver & Pharr, 2004

O módulo de elasticidade (E) é definido pela lei de Hooke, conforme a equação 6, a dureza (H) pela equação 7 e a recuperação elástica definida na equação 8 (Recco, 2008).

$$P = h \times E \text{ (Eq. 6)}$$

$$H = P_{m\acute{a}x}/A \text{ (Eq. 7)}$$

$$w_e(\%) = (1 - h_f/h_{m\acute{a}x}) \times 100 \text{ (Eq 8)}$$

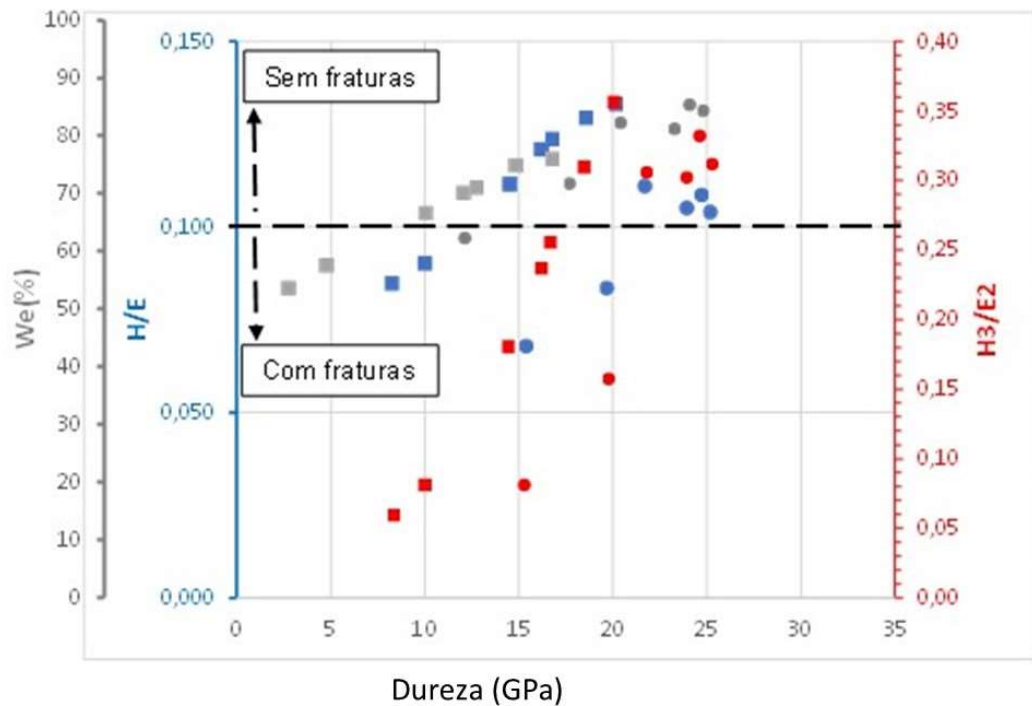
Onde, P é a tensão de carregamento, h é a deformação do material, A é a área de contato, h<sub>f</sub> é profundidade residual da indentação após o total alívio do carregamento e h<sub>máx</sub> corresponde ao deslocamento máximo da carga durante o ensaio de indentação instrumentada.

Além disso, Musil e colaboradores, aplicaram as razões H/E e H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> e reportaram que há uma boa correlação entre essas razões e a tenacidade a fratura. Em seus experimentos, a tenacidade a fratura foi determinada qualitativamente por um ensaio de flexão do revestimento e observando a ocorrência de trincas superficiais nos filmes

finos. Diversos nanocompósitos foram testados, como por exemplo, Al-Cu-O, Al-O-N, Zr-Al-O, Ti-Ni-N e Zr-Si-O.

A partir desses ensaios, foi possível determinar que a razão  $H/E > 0,1$  somada a uma boa recuperação elástica (acima de 60%) não forma trincas na superfície do revestimento. O gráfico 1 mostra alguns resultados obtidos para os nanocompósitos Ti-Ni-N e Al-Cu-O e sua relação com  $H/E$  e  $H^3/E^2$  (MUSIL et al, 2002, 2012, 2015; BLAŽEK et al, 2011; MUSIL, JÍLEK & ČERSTVÝ, 2014):

Gráfico 1 - Correlação entre resistência a fratura e as razões  $H/E$ ,  $H^3/E^2$  e  $We\%$  para os revestimentos Ti-Ni-N (círculos) e Al-Cu-O (quadrados).



Fonte: Dados retirados de Blažek et al, 2011 & Musil, Jílek e Čerstvý, 2014

## 2.5 PLASMA

Frequentemente definido como o “quarto estado da matéria”, o plasma é criado quando há transferência de energia para a matéria no estado gasoso. Porém, apesar

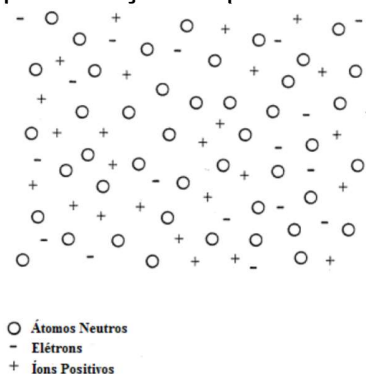


de representar 99% da matéria do universo conhecido (ventos solares, ionosfera terrestre etc.) o plasma praticamente ocorre raras vezes de maneira natural no ambiente terrestre. Contudo, ele pode ser formado artificialmente, seja por aquecimento ou por passagem de corrente elétrica (THIRY *et al.*, 2016).

Devido ao aumento da temperatura, os átomos do gás começam a se mover mais energeticamente. Isso leva aos átomos se chocarem cada vez mais, levando-os a se separar e ionizando o gás, que por sua vez, passa a ser chamado de plasma (MACIEL; SAGÁS, 2010).

O plasma, que pode estar total ou parcialmente ionizado, é formado por partículas carregadas (elétrons, íons positivos e negativos) e por partículas neutras (átomos e/ou moléculas), conforme a figura 6. Como o total de partículas positivas e negativas, é aproximadamente o mesmo, o plasma é considerado macroscopicamente neutro (THIRY *et al.*, 2016).

Figura 6 - Representação esquemática de um plasma



Fonte: GONÇALVES, 2018

A tecnologia de plasma é utilizada principalmente na indústria eletrônica, aeroespacial, automotiva, metalúrgica, siderúrgica, biomédica, têxtil, óptica e de papel. Atualmente, também é empregada na área ambiental, sendo utilizada em descontaminação de ambientes, líquidos e sólidos, bem como no controle de poluentes do ar, tratamento de água e degradação de corantes (ALVES JUNIOR, 2020).

O plasma possui algumas classificações, a mais comum, é a que diferencia plasma quente de plasma frio. Essa classificação se refere à energia média das partículas e à densidade das partículas carregadas. Para um plasma quente, todas as espécies são ionizadas e há um equilíbrio termodinâmico entre as espécies (elétrons, íons e nêutrons), ou seja, esses íons, elétrons e nêutrons tem praticamente a mesma temperatura, conforme indica a equação 9. Além disso, esses plasmas, têm boa condutividade elétrica e uma temperatura elevada de gás (THIRY *et al*, 2016; ZHANG *et al*, 2017).

$$T_i \approx T_e \text{ (Eq. 9)}$$

Onde:  $T_i$  é a temperatura dos íons; e  $T_e$  é a temperatura dos elétrons.

Já para o plasma frio, esse equilíbrio térmico não ocorre, pois a quantidade de íons e elétrons é muito menor do que o total de moléculas neutras, possuindo um grau de ionização entre  $10^{-4}$  e  $10^{-6}$ . Os elétrons no plasma frio possuem temperaturas semelhantes às do plasma quente, porém os íons e as moléculas neutras apresentam temperaturas bem abaixo da dos elétrons, próximas à temperatura ambiente. A Equação 10 demonstra essa relação (THIRY *et al.*, 2016).

$$T_e \gg T_n; T_e > T_i > T_n \text{ (Eq. 10)}$$

Onde:  $T_n$  é a temperatura das moléculas/átomos neutros;

Essa diferença de temperatura entre elétrons e íons é particularmente atraente para o processamento de materiais, pois os elétrons são capazes de induzir reações químicas sem prejudicar os materiais aplicados com o excesso de temperatura. Isso porque, apesar da alta temperatura dos elétrons, a sua baixa densidade e pequena capacidade calorífica, não influenciam o plasma o suficiente para que as superfícies ao redor dele permaneçam a temperaturas relativamente baixas (THIRY *et al.*, 2016).

Devido a isso o plasma a frio se torna uma das principais ferramentas de interesse no processamento de filmes finos, incluindo as deposições físicas a vapor (PVD).

## 2.6 DEPOSIÇÃO FÍSICA NA FASE VAPOR (PVD)

A deposição física na fase vapor consiste no arrancamento físico das espécies, como átomos ou moléculas, que são depositados ao condensarem e/ou nuclearem sobre uma superfície, denominada como substrato. Muitas vezes o material da fase vapor, que consiste em íons ou plasma, é levado a reagir quimicamente com gases introduzidos no vapor. Esse processo é conhecido como deposição reativa e tem o objetivo de produzir novos compostos (MARTIN, 2010).

A deposição física na fase vapor pode ser feita através de vários processos e métodos, e abrange uma ampla gama de tecnologias na fase vapor para a deposição de filmes finos. Os processos de PVD incluem:

1. evaporação por temperatura (thermal evaporation);
2. evaporação por feixe de elétrons;
3. *sputtering*;
4. deposição por arco catódico;
5. *ion plating*; e
6. deposição por laser pulsado.

Além desses processos, existem as suas variações, bem como a combinação de mais de uma técnica de deposição ao mesmo tempo, resultando em algumas dezenas de técnicas do tipo PVD. No entanto as mais comuns são a evaporação por temperatura, *ion plating* e *sputtering* (DEL CACHO, 2010; MARTIN, 2010).

Zhang *et al.* (2010) detalha que para o *sputtering*, existem ainda, diversas formas diferentes de aplicação, como por exemplo: *magnetron sputtering* (planar, cilíndrico, duplo, pulsado), *sputtering* por feixe de íons, diodo, tríodo e *sputtering* reativo.

Como objeto desse estudo é apresentado no item 2.7 com mais detalhes a técnica de *sputtering* e as suas variações, como o *magnetron sputtering*.

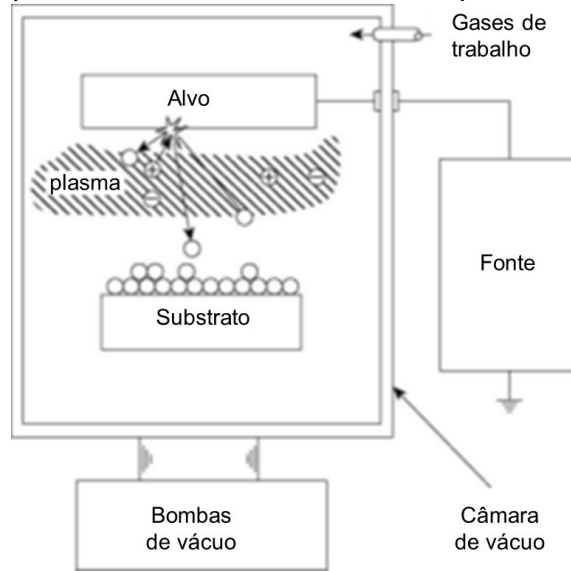
## 2.7 SPUTTERING

Largamente utilizado na indústria, o *sputtering* é uma das técnicas mais utilizadas na confecção de filmes finos. Aplicado principalmente ao processamento de semicondutores, acabamento de superfícies e joalheria. Sua aplicação industrial mais difundida é na deposição de metais, contudo é possível sua aplicação em matérias isolantes de igual maneira (SESHAN, 2012).

Em sua forma mais básica, o *sputtering* é um processo que ocorre a partir do arrancamento de átomos de um alvo (também conhecido como cátodo) pelo bombardeamento de íons retirados de uma nuvem plasmática. Esses átomos são então transformados de sua fase sólida para uma fase de vapor que então é depositada em um substrato (conhecido também como ânodo) (DEL CACHO, 2010; MARTIN, 2010).

Para que isso possa acontecer, primeiramente uma câmara é evacuada por um conjunto de bombas até atingir a pressão adequada para o processo. Em seguida, um gás denso e quimicamente inerte, usualmente o argônio, é injetado na câmara até se atingir uma pressão de aproximadamente 1 mtorr. Então, através da diferença de potencial aplicada entre alvo e substrato um o plasma é formado, ao se ionizarem os átomos neutros do gás no interior da câmara. Por último, os íons formados no plasma vão ao encontro do alvo sólido e ejetam os átomos de sua superfície devido ao choque. Os átomos que foram arrancados do alvo partem em direção ao substrato onde podem se depositar, gerando o filme fino. Um exemplo desse processo pode ser observado na figura 7 (FONTANA, 1997).

Figura 7 - Esquema básico de um reator e do processo de sputtering.



Fonte: Martin, 2010

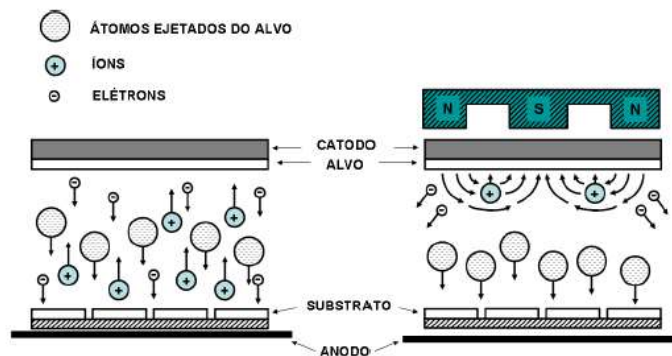
Porém, para essa técnica, muitos dos íons formados no interior da câmara não são capazes de atingir a superfície do substrato, resultando numa taxa de deposição geralmente baixa. Isso se dá, visto que, mesmo em condições em que a pressão de fundo esteja na ordem de alguns mTorr, esses átomos acabam perdendo energia em sua trajetória até o substrato devido às colisões que ocorrem com as partículas do próprio plasma, o que compromete a formação do filme e a aderência dos átomos ao substrato (DEL CACHO, 2010).

Uma alternativa para contornar esse problema seria aumentar a densidade do plasma na superfície do alvo a partir do confinamento dos elétrons utilizando campos magnéticos. Isso permite um aumento na ocorrência das ionizações do plasma, que por sua vez aumenta o número de colisões com o alvo. Esse é um dos avanços mais significativos para a técnica de *sputtering* e é conhecido como *magnetron sputtering* (GUDMUNDSSON *et al*, 2012).

## 2.8 MAGNETRON SPUTTERING

No *sputtering* convencional, descrito anteriormente, os elétrons que são ejetados do cátodo são acelerados para longe dele e não são usados eficientemente para sustentar a descarga, conforme aponta a figura 8a. No entanto, ao se utilizar um imã ou um eletroímã, formando um campo magnético, esses mesmos elétrons podem ser ajustados para permanecerem próximos à superfície do alvo. De acordo com o arranjo dos imãs, esses elétrons podem circular em um caminho fechado na superfície do alvo. Esse alto fluxo de elétrons cria um plasma de alta densidade, de onde os íons podem ser extraídos, aumentando a eficiência do bombardeamento iônico e as taxas de deposição. Esse arranjo de imãs é demonstrado na figura 8b (MATTOX, 2010).

Figura 8 - Cinética das partículas em: (a) sputtering e (b) magnetron sputtering



Fonte: DEL CACHO, 2010

Em consequência disso, os estudos em relação ao *magnetron sputtering* se popularizaram. Em comparação com outros métodos de deposição do tipo PVD, o *magnetron sputtering* é o que se destaca mais, tanto em patentes quanto em artigos científicos publicados (MARTIN, 2010).

E devido a essa popularidade tanto na indústria quanto no meio acadêmico, vários tipos de *magnetron sputtering* foram inventados e investigados. Eles podem ser

classificados usando três critérios principais: formato do imã, configuração magnética e a fonte de alimentação (MARTIN, 2010; POOLCHARUANSIN, 2012).

Os imãs podem ser apresentados em diferentes geometrias como a planar (circular ou retangular) ou cilíndrica, figuras 9a e 9b respectivamente. Apesar de o princípio de ambos os imãs serem parecidos, o planar acaba por ser o mais comum entre eles devido a sua fácil aplicação (MATTOX, 2010; MARTIN, 2010; POOLCHARUANSIN, 2012).

Figura 9 - Dois tipos de magnetrons, (a) a esquerda o planar circular e a direita o planar retangular; (b) magnetron cilíndrico;



Fonte: Martin, 2010

Para o segundo critério, em relação as linhas do campo magnético formado na frente do alvo, elas podem ser geradas por imãs permanentes ou por eletroímãs que por sua vez podem ser do tipo balanceado ou desbalanceado. Para um *magnetron* balanceado, o campo magnético torna o plasma intenso somente nas proximidades do alvo. Isso significa que quando o substrato está distante do alvo, ele estará separado do plasma magnetizado. Isso incorre num revestimento menos denso, devido à falta de bombardeamento iônico durante o crescimento do filme (RECCO, 2008; POOLCHARUANSIN, 2012).

Já para uma configuração de *magnetrons* desbalanceados, as linhas do campo magnético se estendem por toda a região até o substrato. Essas linhas acabam por

conduzir os elétrons e íons da zona de confinamento até a região de deposição (MATTOX, 2010).

Em consequência, há um aumento na taxa de ionização, o que permite manter a descarga em baixas pressões (1 mtorr) e em baixas tensões (~500V) enquanto permite ainda altas correntes (da ordem de alguns amperes). Com pressões desse tipo, o regime de fluxo é molecular, e praticamente não há colisões entre as partículas do gás. Isso permite que os átomos ejetados do alvo cheguem ao substrato sem colidir no caminho. Com efeito, os átomos ejetados são minimamente espalhados, resultando em um maior bombardeamento de íons e em um aumento da taxa de deposição e melhorias nas propriedades dos filmes. Isso ocorre porque os átomos atingem a superfície com energia similar com que se repelem do alvo (FONTANA, 1997; MATTOX, 2010).

O último critério para classificação do *magnetron sputtering* a ser discutido é o tipo de fonte. As fontes mais comuns encontradas na literatura são a de corrente contínua (DC), a de rádio frequência (RF) e a mais recente a *high power impulse magnetron sputtering* (HiPIMS) (MERIJ, 2014).

A DC é a mais simples entre elas e acaba por ser a mais comum, principalmente devido ao seu custo em relação aos outros tipos de fonte. No entanto, essa fonte não pode ser aplicada a todos os materiais e termina por ser utilizada apenas em alvos condutores ou semi-condutores (MATTOX, 2010).

A RF é aplicada principalmente em materiais isolantes e opera em uma frequência de 5 a 30 MHz. Porém, quando aplicada em frequências mais altas do que 13,56 MHz, os elétrons respondem instantaneamente a variação do campo magnético enquanto os íons, que são mais pesados, se mantêm inertes. Isso significa que o tempo de trânsito do íon para qualquer um dos eletrodos é muito menor que o período da RF, forçando ambos os eletrodos a carregarem negativamente. Em resumo, quando uma fonte do tipo RF é aplicada ao processo de *magnetron sputtering* o sistema acaba por realizar uma polarização, porém é necessária uma configuração especial e acaba por elevar o custo das deposições feitas.

A HiPIMS revela-se como uma nova alternativa de se realizar deposições que resultam em filmes mais densos, que os obtidos pelas outras fontes de energia. Sendo

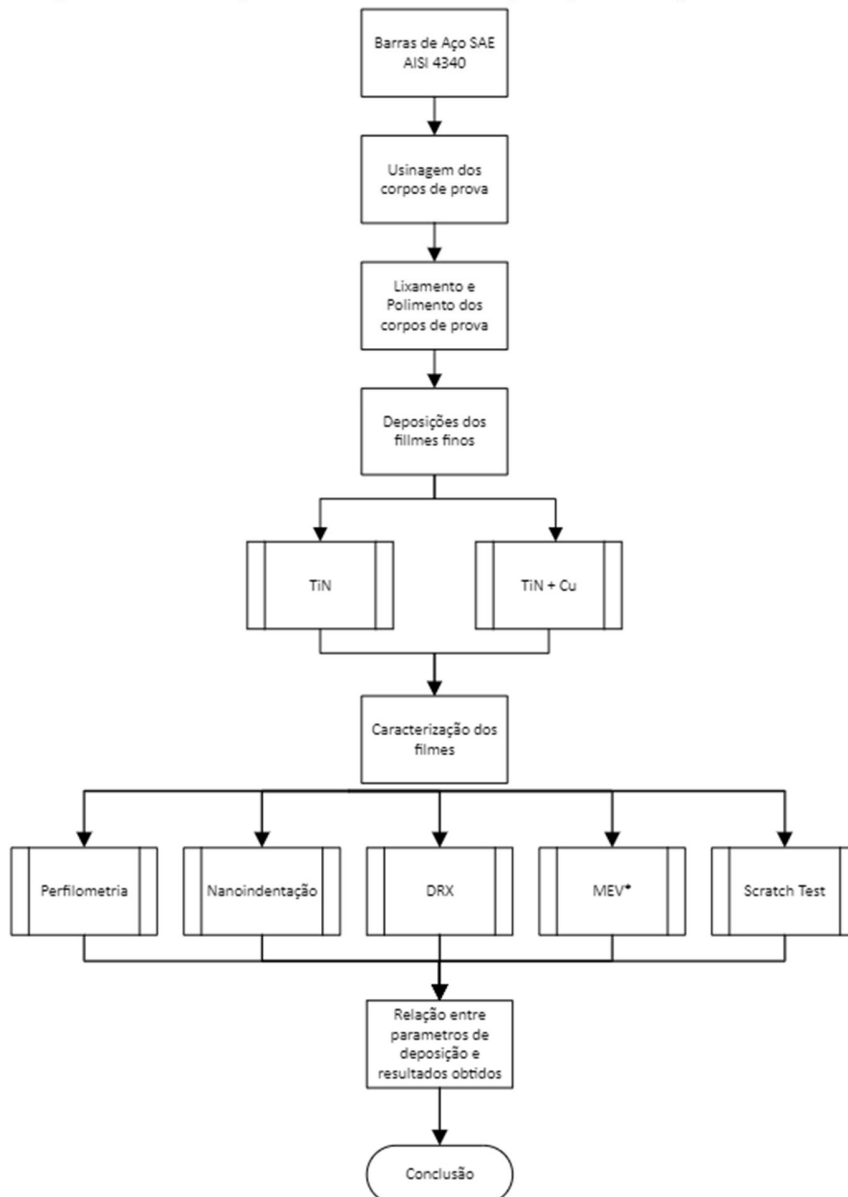


uma fonte do tipo DC que é pulsada ela é capaz de operar com um alcance de centenas de kHz e numa potência mais alta sem prejudicar o sistema de deposição. A HiPIMS pode ser empregada para aumentar o grau de ionização do plasma, e dessa maneira aumentar a taxa de deposição do revestimento (DEL CACHO, 2010; MARTIN, 2010; POOLCHARUANSIN, 2012; MERIJ, 2014).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção aborda os materiais, métodos e equipamentos utilizados na produção dos filmes finos em estudo e nas caracterizações realizadas. O diagrama mostrado na Figura 10 apresenta o esquema do projeto e os passos realizados na produção dos revestimentos.

Figura 10 - Diagrama da metodologia aplicada para esse trabalho



### 3.1 MATERIAIS DO SUBSTRATO

O substrato utilizado para a deposição foi o aço AISI 4340, que é um aço de baixa liga e com um médio teor carbono, que apresenta boa ductilidade, combinada à alta resistência e alta tenacidade. Para a confecção dos corpos de prova, uma barra de 5/8" foi usinada em diversos discos de 5 mm de espessura com 15 mm de diâmetro. A Tabela 1 apresenta a composição química do material de acordo com o ASM Handbook Volume 1 (1990).

Tabela 1 - Composição química (% em massa) do aço AISI 4340

	C	Si	Mn	P ( $\leq$ )	S ( $\leq$ )	Ni	Cr	Mo
Liga de Aço 4340 (UNS G43400)	0,38-0,43	0,15-0,35	0,60-0,80	0,035	0,04	1,65-2,00	0,70-0,90	0,20-0,30

Fonte: ASM Handbook Volume 1, 1990

### 3.2 PREPARAÇÃO E LIMPEZA DO SUBSTRATO

Os corpos de prova (cp) foram preparados de acordo com a norma NBR 13284 – que trata da preparação de corpos-de-prova para análise metalográfica com o objetivo de criar uma superfície altamente especular. Em decorrência da espessura das amostras e a fim de facilitar o manuseio durante os processos de lixamento e polimento, todas as amostras foram embutidas a quente, por meio de uma prensa utilizando pressão e aquecimento.

O lixamento dos cps foi realizado manualmente sob um prato rotativo horizontal. Nele foram fixadas lixas d'água seguindo a seguinte granulometria 180, 220, 320, 400, 600 e 1200, para corrigir possíveis imperfeições na superfície do material. As amostras foram lubrificadas com água a fim de promover a refrigeração do cp e facilitar o arraste das partículas extraídas durante o procedimento. A cada troca de lixa, o corpo de prova foi girado em 90°, para que o lixamento seguinte eliminasse os riscos produzidos no lixamento anterior.

Em seguida foi realizado o polimento dos corpos de prova em um prato rotativo horizontal com superfície de tecido não trançado e como abrasivo foi utilizado uma pasta de diamante de 1 µm. O polimento foi realizado até que não se identificassem mais riscos na superfície do material, conforme a figura 11. Após o polimento, as amostras foram limpas com álcool 90%, secas com ar quente e armazenadas em algodão limpo.

Figura 11 - Imagem de microscopia óptica do substrato após o polimento



Fonte: ACERVO PESSOAL (2022)

Antes do processo de deposição, os corpos de prova foram limpos em ultrassom por 15 minutos em uma solução de acetona ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) e em seguida secos. Esse

processo visa eliminar resíduos que podem provir do armazenamento das amostras após o polimento. Logo em seguida as deposições são realizadas.

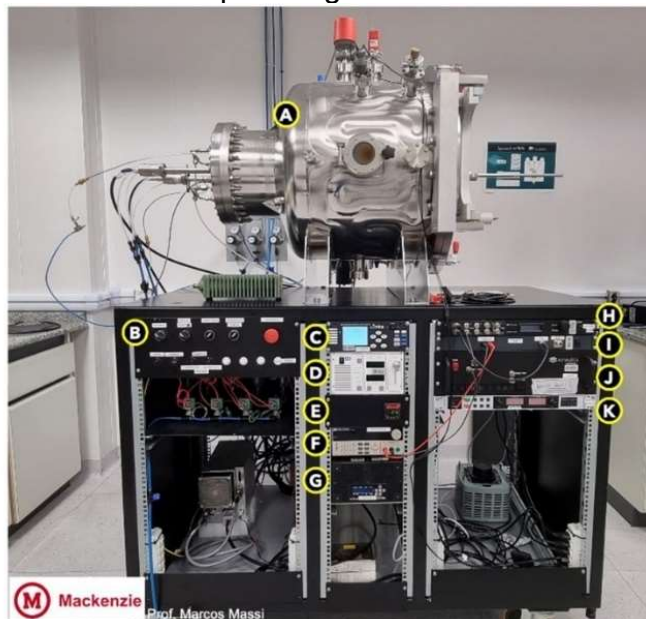
### 3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

Todos os revestimentos desse trabalho foram produzidos pela técnica de *sputtering* utilizando um reator pertencente à Escola de Engenharia Mackenzie. O reator e seus controles estão ilustrados e detalhados na figura 12.

A câmara de processo é confeccionada em aço inoxidável e possui geometria cilíndrica, com flanges para conexão do sistema de vácuo, sensores de pressão e passadores elétricos. Há uma porta de acesso frontal e uma janela de borossilicato para observação das descargas durante o processamento. A porta frontal possui ainda um trilho e um porta amostras localizado na extremidade interna desse trilho, pelo qual é possível variar a distância entre alvo e substrato (figura 13).

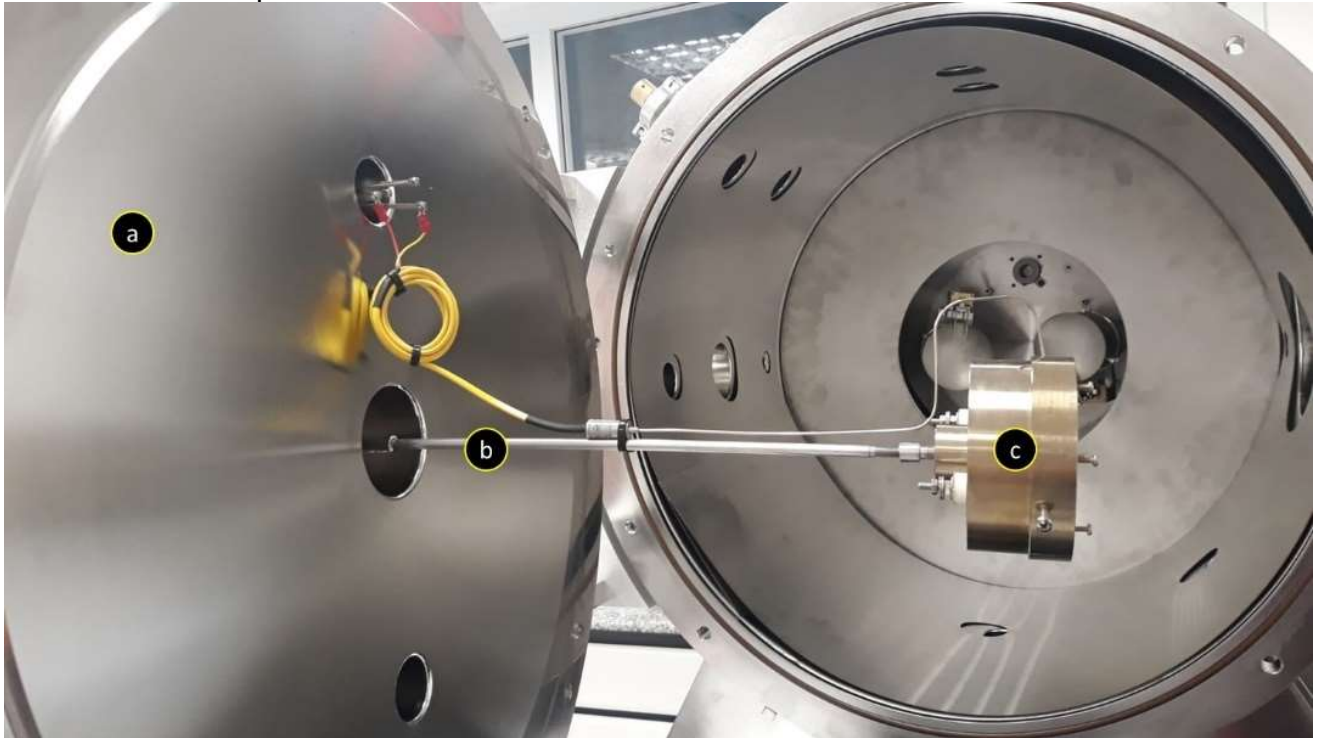
Figura 12 - Vista lateral do Reator de Sputtering e seus controles

- Crescimento de Filmes Finos**  
 Revestimentos Metálicos/Cerâmicos por Sputtering
- A. Câmara de Processo
  - B. Painel de Controle Central
  - C. Fluxímetro
  - D. Controle da fonte DCMS
  - E. Termômetro PID
  - F. Gerador de Ondas
  - G. Controle da fonte RFMS
  - H. Sincronizador HiPIMS
  - I. Amplificador da Tensão de Polarização
  - J. Amplificador da Fonte HiPIMS
  - K. Controle da fonte HiPIMS



Fonte: ACERVO PESSOAL (2022)

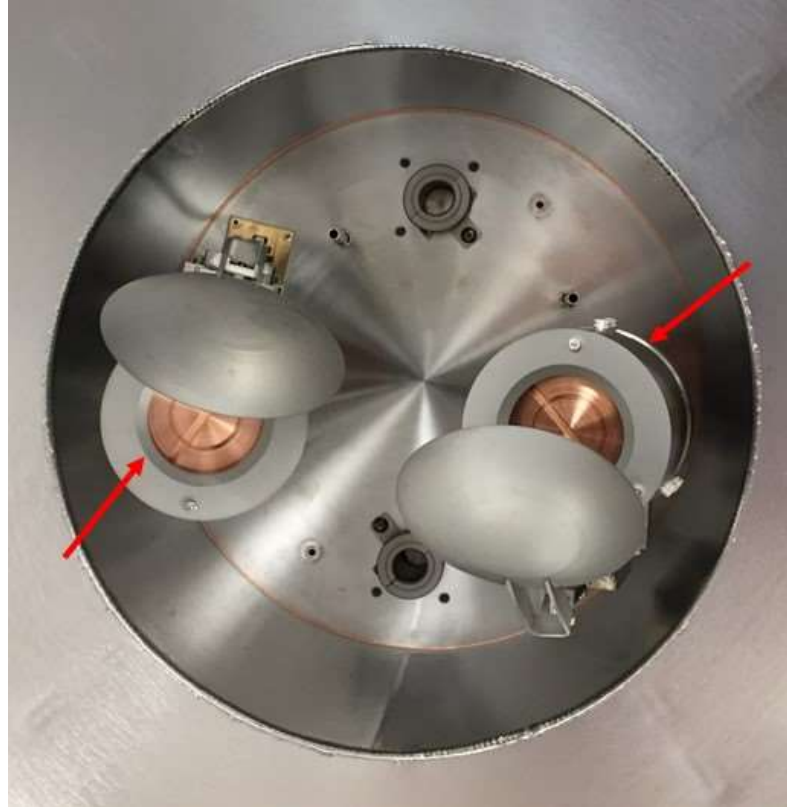
Figura 13 - Vista frontal do reator com a porta aberta (a) é a porta da câmara de processo (b) parte interna do trilho e (c) porta amostras. A partir do ajuste do trilho é possível determinar a distância do substrato ao alvo



Fonte: ACERVO PESSOAL (2022)

Além disso, o reator possui dois catodos do tipo *magnetron* planares e circulares para o acoplamento dos alvos. Isso permite a deposição de materiais distintos em um mesmo procedimento, que estão arranjados conforme apresetado na figura 14.

Figura 14 - Detalhe interno da câmara de processamento. Indicados por setas ao centro, os dois magnetrons



Fonte: ACERVO PESSOAL (2022)

### 3.4 PLASMA ETCHING E CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO

O processo de deposição dos filmes finos foi dividido em duas séries. Na primeira delas foi realizado a deposição de nitreto de titânio (TiN), utilizando o *magnetron sputtering* como método de deposição. Essa série foi denominada série T, pois usou somente o Titânio como alvo, e foi utilizada como parâmetro de comparação para a segunda série que foi produzida de maneira idêntica a série T, porém com a adição do dopante cobre, que foi denominada série C, por ter o cobre como alvo adicional.

Além disso, as amostras receberam um prefixo numeral que determina a polarização aplicada à cada substrato. Para polarização de -30 V foi dado o prefixo 3, para a polarização de -20 V foi dado o prefixo 2, para a polarização de -10 V foi dado o prefixo 1 e para amostras sem polarização o prefixo numeral foi o 0.

Já para as polarizações positivas foram adicionados dois numerais prefixos. Portanto, para a polarização de +30 V foi dado o prefixo 33, para a polarização de +20 V foi dado o prefixo 22 e para a polarização de +10 V foi dado o prefixo 11.

Primeiramente, para a iniciar os processos de deposição, é feito um vácuo primário por meio de uma bomba mecânica, até atingir-se uma pressão de  $10^{-2}$  Torr. Em sequência, uma bomba turbomolecular é utilizada e chega a atingir uma pressão de fundo de  $10^{-6}$  Torr. Logo após, é realizada uma limpeza da câmara com a passagem de argônio puro (99,999%) por 15 minutos, com a intenção de diminuir a presença de gases contaminantes. E na sequência é iniciado um processo conhecido como *plasma etching* (PE), para remoção de óxidos presentes no substrato.

*Plasma Etching* (PE), também pode ser conhecido como *dry etching*, pois é um processo realizado a seco, utilizando somente com os gases de trabalho. Durante o processo de PE o substrato é posicionado no cátodo de uma câmara a vácuo, e gases são adicionados, por fim uma polarização é feita no cátodo com a finalidade de produzir a reação. Durante a reação, os íons criados no plasma bombardeiam e reagem o cátodo de maneira similar a um *sputtering*, de forma a que os materiais na superfície do substrato são fragmentados em nível molecular e então removidos pelo sistema de vácuo (Wang, 2012; Sarangan, 2016).

A natureza química do processo determina como o plasma reage com a superfície do material, ou seja, quão efetivo é o processo de *plasma etching*. Por exemplo, tetracloreto de metano ( $\text{CHCl}_4$ ) é efetivo para a remoção de silício e alumínio, já para a remoção de dióxido de silício e nitreto de silício é preciso utilizar trifluoreto de metano ( $\text{CHF}_3$ ) como gás reativo. Já camadas de óxidos presentes em superfícies metálicas podem ser removidas mediante a inserção do gás argônio (Lopez-Heredia et al., 2008; Wang, 2012).

O PE realizado nesse trabalho utilizou o gás argônio, com vazão de 70 sccm, para a remoção de óxidos e limpeza da camada superficial dos substratos, após o



banho ultrassônico. Todas as amostras realizadas passaram por esse processo que teve como tempo total 20 minutos e polarização de 600 V. As pressões de fundo e trabalho estão descritas na tabela 2.

Tabela 2 - Pressões de fundo ( $P_F$ ) e Pressões de trabalho ( $P_T$ ) para o processo de plasma etching.

Série C	$P_F$ ( $10^{-6}$ Torr)	$P_T$ ( $10^{-2}$ Torr)	Série T	$P_F$ ( $10^{-6}$ Torr)	$P_T$ ( $10^{-2}$ Torr)
33C	6,0	4,1	33T	3,8	4,2
22C	4,8	4,1	22T	6,9	3,9
11C	6,1	4,0	11T	6,1	4,1
0C	6,0	4,0	0T	8,5	3,8
1C	6,1	4,0	1T	6,8	3,9
2C	6,0	4,0	2T	6,8	3,9
3C	1,9	4,0	3T	8,0	4,0

Após a limpeza do substrato, para cada uma das deposições, foi realizada a limpeza dos alvos. Para esse fim, a polarização do plasma etching é desligada. Para a série F a fonte RF foi selecionada para o alvo de titânio e utilizou-se uma potência de 70 W, durante 10 minutos. Já a série C, além do procedimento descrito anteriormente, a fonte DC foi ligada a uma potência de 3 W para a limpeza do alvo de cobre. Os *shutters* dos alvos se mantêm fechados durante todo esse processo. A vazão de argônio é ajustada para 12 sccm, e as pressões de trabalho são alteradas para as apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 - Pressões de trabalho durante o processo de limpeza dos alvos

Série C	$P_T$ ( $10^{-3}$ Torr)	Série T	$P_T$ ( $10^{-3}$ Torr)
33C	1,2	33T	4,1
22C	4,0	22T	2,0
11C	4,1	11T	4,0
0C	1,2	0T	3,9
1C	4,0	1T	4,1
2C	4,0	2T	4,1
3C	4,0	3T	4,0

Após a limpeza dos substratos e alvos, dá-se início ao processo de deposição dos filmes.

A série T foi feita via *magnetron sputtering*, utilizando o gás N<sub>2</sub> como gás reativo. Um alvo de titânio, pureza 99,99%, foi acoplado a uma fonte RF que trabalhou com potência de 70 W. A vazão de argônio e nitrogênio foi de 12 e 30 sccm respectivamente e a pressão de trabalho utilizada variou entre 6,9 e 7,1 mTorr. O tempo de deposição total foi de 90 minutos para todas as amostras e a distância entre alvo e substrato foi de 210 mm. Não foi aplicado calor ao sistema e as deposições ocorreram em temperatura próxima a 26°C.

Para cada uma das sete amostras depositadas na série T variou-se a polarização para observação e estudo, conforme apresentado na tabela 4.

Tabela 4 - Valores das polarizações empregados durante a produção dos filmes de TiN (Série T)

Série T	Bias (V)
33T	+30
22T	+20
11T	+10
0T	0
1T	-10
2T	-20
3T	-30

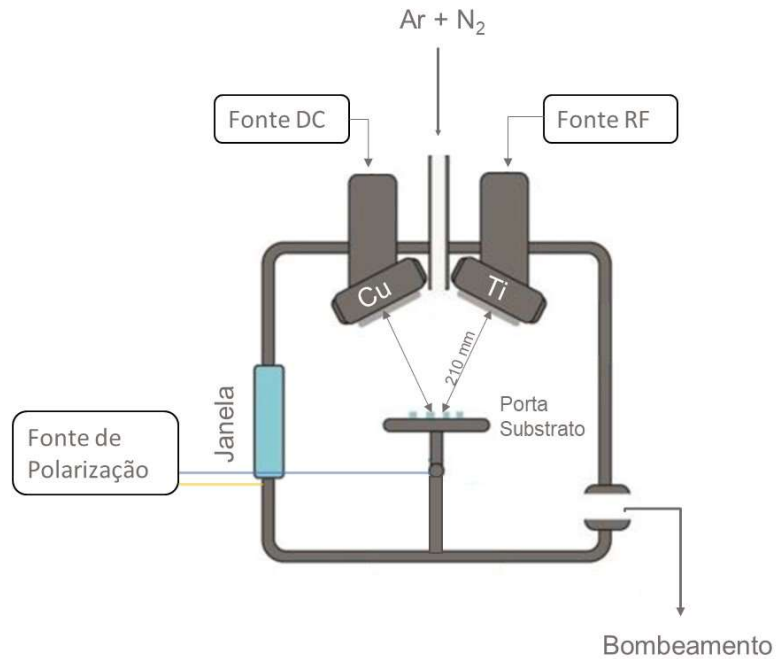
Já a segunda série, as condições de deposição da série T foram repetidas, porém foi adicionado o cobre como dopante. Para isso, uma fonte do tipo DC foi acoplada ao alvo de cobre. Ambos os alvos, titânio e cobre, estavam alinhados a 210mm do substrato. Para a série C repetiu-se as mesmas polarizações feitas para a série T, conforme a tabela 5.

Tabela 5 - Valores das polarizações empregados durante a produção dos filmes de TiN+Cu (Série C)

Série C	Bias (V)
33C	+30
22C	+20
11C	+10
0C	0
1C	-10
2C	-20
3C	-30

A figura 15 apresenta um esquema do formato interno da câmara de sputtering e o arranjo dos alvos de cobre e titânio.

Figura 15 – Representação do sistema de vácuo e do dual magnetron sputtering utilizado para as deposições.



Fonte: Acervo pessoal (2022)

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

As amostras produzidas foram caracterizadas valendo-se das técnicas de caracterização apresentadas a seguir:

### 3.5.1 Difração de Raios X

O equipamento utilizado para a análise cristalográfica dos filmes depositados, foi um Difratorômetro de Rigaku Miniflex, pertencente ao laboratório de Caracterização de Materiais da Escola de Engenharia Mackenzie (figura 16).

A operação foi realizada com radiação Cobre  $K\alpha$ , com comprimento de onda de  $1.5406\text{\AA}$ , a tensão aplicada foi de 20 kV e corrente de 15 mA. Os diagramas de difração foram obtidos usando velocidade de varredura angular de  $3,0^\circ/\text{minuto}$  e o intervalo de varredura foi de  $10$  a  $100^\circ$ . Para identificação das fases cristalinas dos diagramas obtidos foi utilizado o software HighScore versão 3.0A (2010) e o seu banco de dados.

Figura 16 – Fotografia do Difratorômetro Rigaku Miniflex



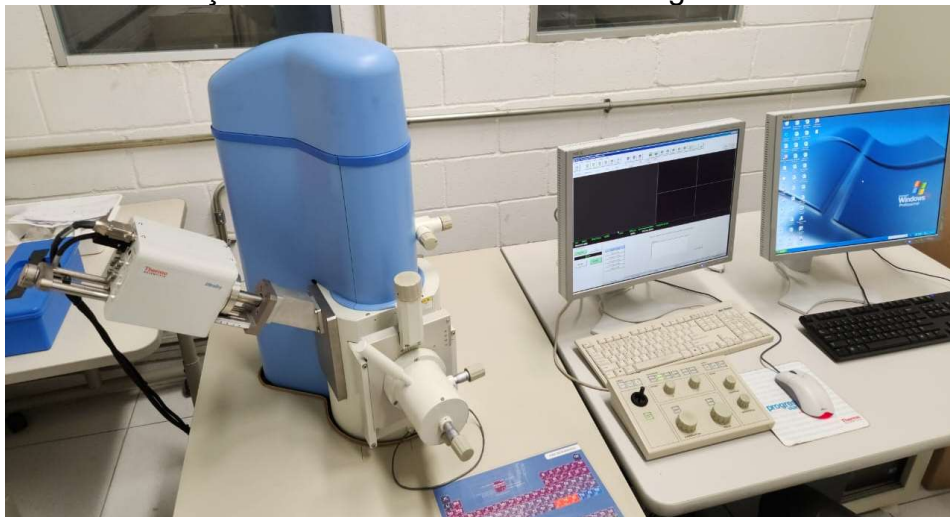
Fonte: Acervo Pessoal, 2022

### 3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é possível obter imagens da estrutura de crescimento dos filmes e a composição química da superfície das amostras de maneira analítica, através da Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS). O MEV utilizado é da marca JEOL modelo JSM 6510, pertencente ao laboratório de Caracterização de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie (figura 17).

As amostras foram apoiadas em um suporte de alumínio e os parâmetros utilizados para a varredura foram tensão de aceleração de 10kV. Foram feitas 25 varreduras por amostra.

Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura do Laboratório de Caracterização de Materiais da Escola de Engenharia da UPM.



Fonte: Acervo pessoal (2022)

### 3.5.3 Perfilometria

Com o objetivo de determinar as espessuras dos filmes produzidos, foi usado o perfilômetro NanoCalc-VIS (figura 18) da marca Mikropack, localizado no laboratório de plasmas e processos (LPP) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA).

O instrumento mede a luz refletida perpendicularmente em uma superfície e fornece informações sobre a espessura de até 4 camadas de uma amostra. Os comprimentos de onda disponíveis variam de 250 nm a 850 nm, o que permite a medição de espessuras de filmes de 1 nm até 20  $\mu\text{m}$ .

O índice de refração utilizado para as amostras foi de 1,3521 (PFLÜGER et al., 1984). Esse é índice de refração típico do nitreto de titânio para refletâncias de 632,8nm, para o qual a máquina foi ajustada. Além disso foram feitas 3 medições por amostra.

Figura 18- Perfilômetro NanoCalc-VIS do Laboratório de Plasmas e Processos



Fonte: Acervo pessoal (2022)

### 3.5.4 Teste de Riscamento (Scratch Test)

O teste de riscamento foi realizado para verificar a adesão do filme ao substrato e o coeficiente de atrito das amostras. Para esse fim, foi utilizado o Medidor Micro Combi: MCT<sup>3</sup> da empresa Anton Paar, localizado no laboratório exibição da empresa em São Paulo. Na Figura 19 é apresentado o aparelho no detalhe.

Figura 19 - Detalhe do Medidor Micro Combi: MCT<sup>3</sup> da empresa Anton Paar.



Fonte: Acervo pessoal (2022)

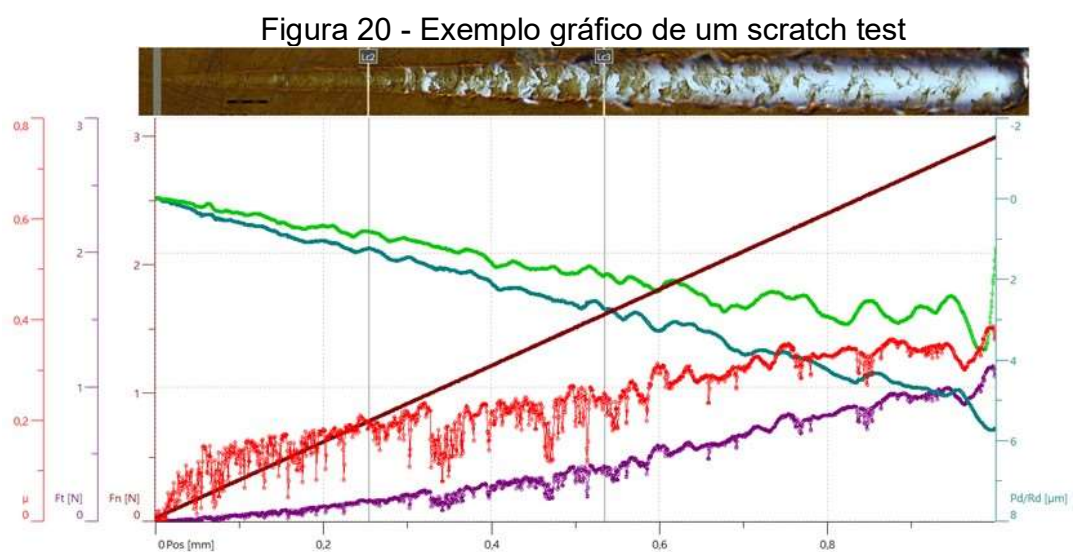
O equipamento tem capacidade para carga máxima de até 30 N, taxa de carregamento de até 300 N/min, variação na velocidade dos riscos entre 0,1 e 600 mm/min, entre outras características e funcionalidades.

Para a caracterização das amostras realizaram-se testes em triplicatas utilizando-se um indentador do tipo Rockwell com raio de 50  $\mu\text{m}$ , velocidade do risco de 1 mm/min e comprimento de 1 mm, com carga progressiva, variando-se de 0,03 a 3 N.

A carga crítica 2 (Lc2) foi determinada para o surgimento do primeiro indício do substrato. A carga crítica 3 (Lc3) foi determinada para a delaminação total do filme com

a exposição do substrato. O coeficiente de atrito foi determinado a partir da linha vermelha (figura 20) com a linha da força do indentador.

Na figura 20 é possível observar um gráfico típico do ensaio de *scratch test*. A partir de sua análise podemos conferir os resultados de Lc2 e Lc3 bem como os valores do coeficiente de atrito dos filmes depositados.



Fonte: Acervo pessoal (2022)

### 3.5.5 Ensaio de Nanoindentação

O ensaio de nanoindentação instrumentada é capaz de caracterizar a dureza e o módulo de elasticidade das amostras. Ademais, é possível, caracterizar, pelo menos pelo menos em sentido comparativo, algumas propriedades mecânicas como a deformação plástica e a capacidade de se acomodar às deformações elásticas do filme.

O equipamento utilizado foi um Ultra-Nanoindentador da marca Hysitron, modelo TI950 TriboIndenter (figura 21), localizado no Laboratório de Fenômenos de Superfície da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.



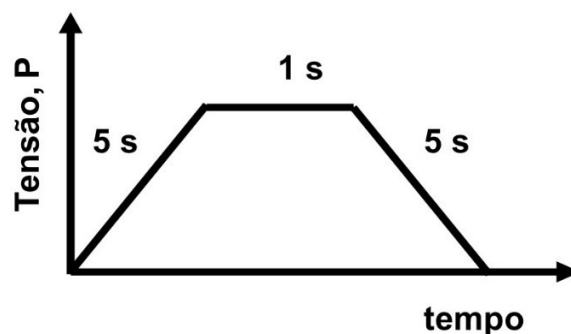
Figura 21 - Ultra-Nanoindentador do Laboratório de Fenômenos de Superfície da USP



Fonte: Acervo pessoal (2022)

Utilizando um indentador do tipo Berkovich, realizou-se medições de indentação instrumentada em algumas regiões das amostras. A distância entre as indentações foi mantida em 3 vezes a dimensão lateral da marca de indentação. A carga máxima utilizada foi de  $150 \mu\text{N}$ , com 5 segundos de carregamento e descarregamento e 1 segundo de carregamento máximo, conforme a figura 22. A dureza e o módulo de elasticidade foram determinados utilizando o método de Oliver e Pharr.

Figura 22 - Representação da curva de Tensão aplicada pelo tempo



Fonte: Acervo pessoal (2022)

A profundidade máxima de indentação atingiu uma média de 26% de profundidade total do revestimento.

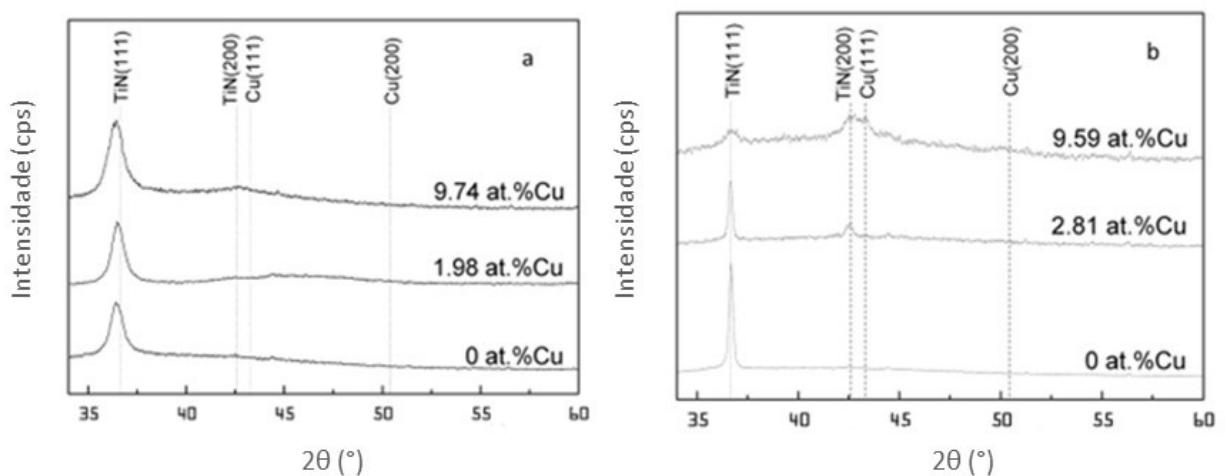
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos das caracterizações citadas no tópico 3.5 para as amostras estudadas são apresentados e discutidos neste capítulo. A sequência de resultados é dividida por ensaio estudado e subdividida por série, ou seja, primeiro são apresentados os resultados pertinentes a série T (TiN) e em segundo os resultados da série C (TiN+Cu).

### 4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Li *et al.* (2004), determinou que para filmes de Ti-Cu-N, conforme o aumento da porcentagem atômica de cobre na liga, a polarização negativa é capaz de produzir filmes finos com uma fase de TiN mais acentuada do que aqueles depositados utilizando polarização positiva. É possível observar esse efeito quando comparados os difratogramas na figura 23a e b, onde a) tem polarização igual a -150 V e b) tem polarização igual a +35V.

Figura 23 - Difração de raios X de a) filmes de Ti-Cu-N depositados a -150V e b) filmes de Ti-Cu-N depositados a +35 V



Fonte: Adaptado de Li *et al.*, 2004

No entanto, para esse trabalho, a fase cristalina de TiN (111) não apresentou resultados semelhantes. Como veremos a seguir, o difratograma de raios X da série T apontou que os filmes produzidos com uma polarização positiva obtiveram uma cristalinidade mais acentuada.

Já quando o cobre é incorporado, a intensidade dos picos de TiN se tornam mais intensos quando a polarização é negativa, conforme apresentado pelos autores citados.

#### 4.1.1 Série T

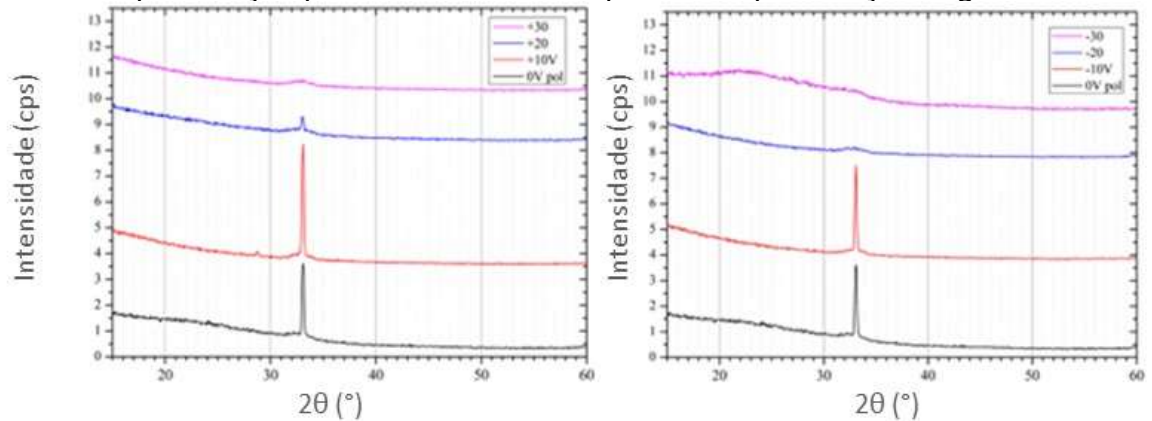
O gráfico 2 mostra o difratograma de raios x para os filmes de nitreto de titânio. O padrão a esquerda apresenta as deposições realizadas com polarização positiva enquanto o da direita mostra os picos para as deposições feitas com polaridade negativa. O método utilizado convém para investigar a orientação preferencial do cristal, e como é possível, notar os picos de maior intensidade foram aqueles que tiveram polarização +10V e -10V.

Conforme comentado no início dessa seção, os picos de TiN tiveram maior intensidade para as deposições com polarização positiva, isso é um forte indicativo que o método de deposição tem influência na cristalinidade dos filmes produzidos.

Importante ressaltar que, as polarizações de Li *et al.* (2004) foram muito maiores do que as desse trabalho, cerca de -150 V, isso poderia indicar que para baixos valores de polarização a cristalinidade do filme seja mais influenciada para valores positivos de *bias*.

Ademais, os picos determinados pelos raios x são característicos de osbornita um tipo de nitreto de titânio que possui estrutura cúbica simples (CS) e tem orientação preferencial para o plano (111).

Gráfico 2 - Difratoformas de Raio-X para a série T de deposição. A esquerda os picos com polarização positiva e a direita os picos com polarização negativa



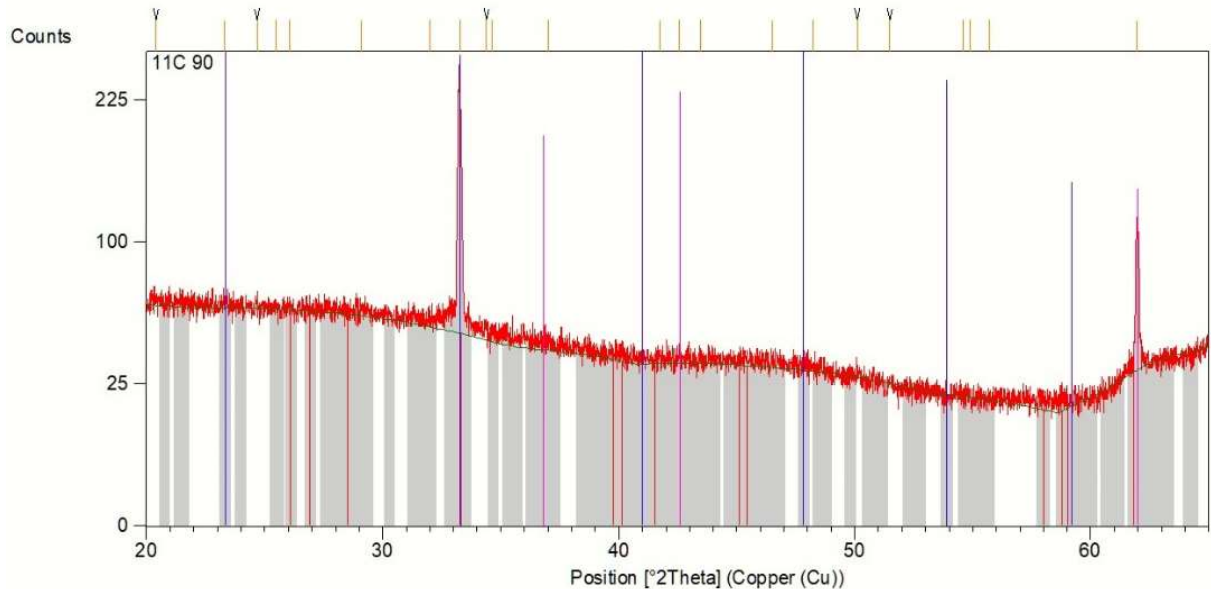
No entanto outros picos além do primeiro não foram encontrados. Existem algumas explicações possível para essa ocorrência, no entanto, suspeita-se de que o raio-x incidente não foi capaz de refletir outros picos devido a espessura do filme.

#### 4.1.2 Série C

As difrações de raios x para a série com o dopante de cobre são apresentadas a seguir, com destaque para as com polarização de +10V e -10V e a com polarização -30V.

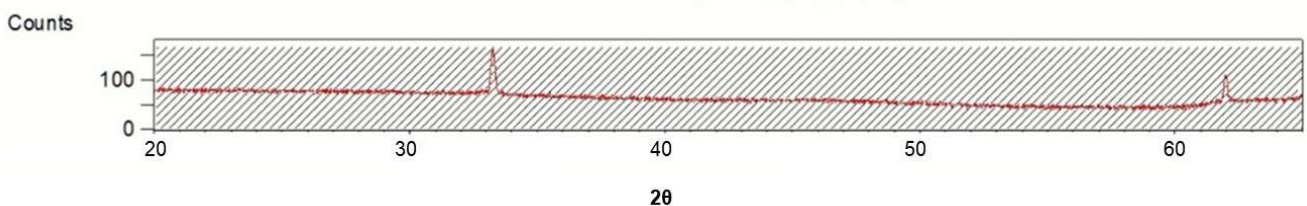
O gráfico 3 apresenta os picos encontrados para a amostra com polarização de +10V. O TiN é a linha indicativa rosa, sua estrutura é CS enquanto a linha vermelha apresenta o  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  com estrutura ortorrômbica e por último a linha azul apresenta o nitreto de cobre ( $\text{Cu}_3\text{N}$ ) com estrutura cúbica simples.

Gráfico 3 - Difratoograma de Raios X para a amostra 11C da Série C. Linhas rosas TiN, linhas vermelhas Cu<sub>3</sub>Ti e linhas azuis Cu<sub>3</sub>N.



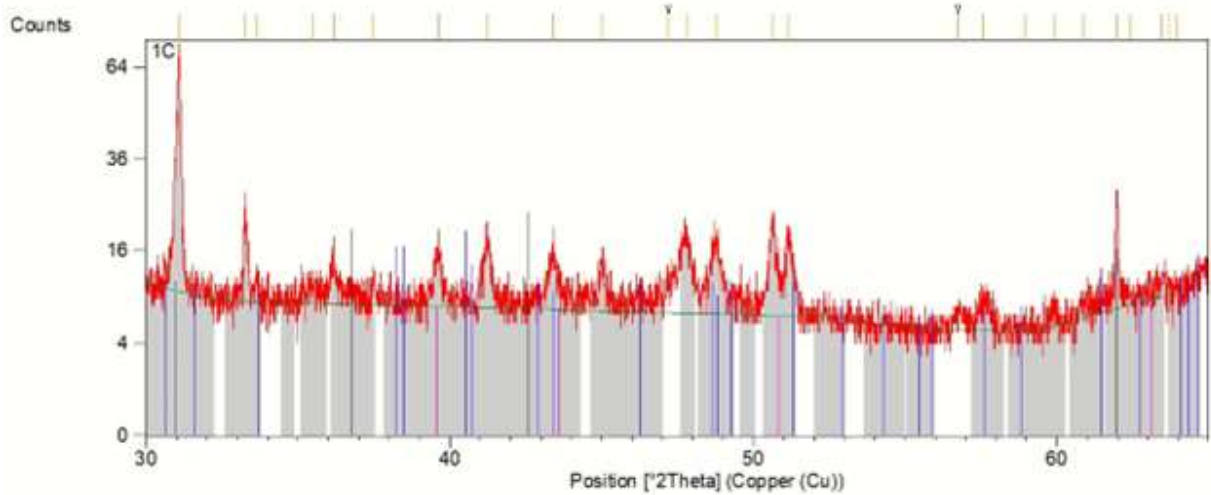
Os picos de TiN da amostra 11C estão em detalhe no gráfico 4, é possível notar a formação de um segundo pico de nitreto de titânio aproximadamente em 60° na escala de 2θ, e com maior intensidade (primeiro pico) em aproximadamente 33°.

Gráfico 4 - Detalhe do Difratoograma de Raios x dos picos de TiN encontrados para a amostra 11C



O gráfico 5 mostra os picos encontrados para a amostra 1C, ou seja, com polarização de -10V. Para esse gráfico o TiN é a linha indicativa preta, também com estrutura CS enquanto a linha verde apresenta o Ti<sub>3</sub>CuN com estrutura tetragonal e por último a linha rosa apresenta Ti<sub>2</sub>Cu também com estrutura cristalina tetragonal.

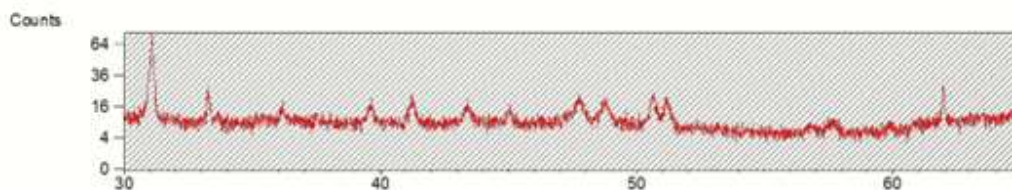
Gráfico 5 - Difratoograma de Raios X para a amostra 1C da Série C. Linhas pretas TiN, linhas verdes  $Ti_3CuN$  e linhas rosas  $Ti_2Cu$ .



A amostra 1C foi a que apresentou com maior riqueza uma série de picos onde foi possível identificar fases de cobre cristalino. Ademais, a amostra 1C apresentou picos cristalinos de  $Ti_3CuN$ , o que indicaria a formação de uma única fase conforme para o filme conforme apresentado no tópico 2.2. e isso se reflete em outras características dessa amostra, que serão observadas mais tarde.

O gráfico 6 apresenta com mais detalhes os picos encontrados, com destaque novamente para os picos de nitreto de titânio em  $31^\circ$  e em  $62^\circ$ .

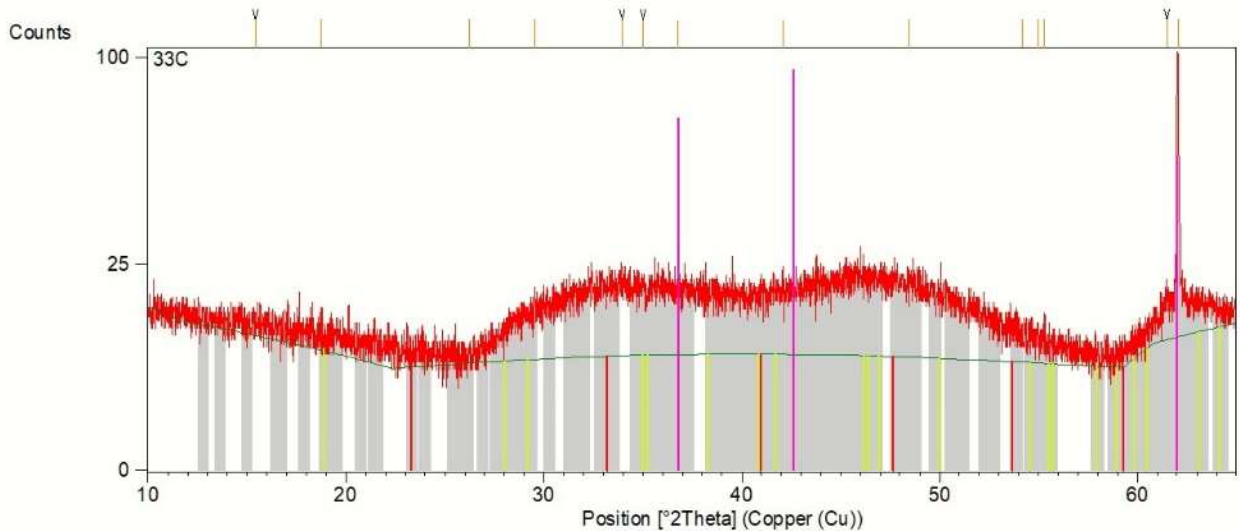
Gráfico 6 - Detalhe do Difratoograma de Raios x dos picos de TiN encontrados para a amostra 1C



A última amostra da série a apresentar fases cristalinas foi a 3C, com polarização de +30V. O gráfico 7 apresenta os picos encontrados pelo banco de dados do software HighScore. A linha rosa representa o TiN, de estrutura cúbica simples. A linha amarela

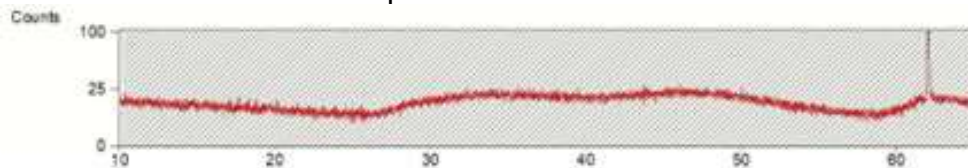
representa o  $\text{CuN}_3$ , estrutura tetragonal simples e foi possível identificar a estrutura cúbica simples do  $\text{Cu}_3\text{N}$  representado pela linha vermelha.

Gráfico 7 - Difratoograma de Raios X para a amostra 3C da Série C. Linhas rosas  $\text{TiN}$ , linhas amarelas  $\text{CuN}_3$  e linhas vermelhas  $\text{Cu}_3\text{N}$ .



No detalhe, o gráfico 8 apresenta apenas um pico significativo de  $\text{TiN}$  em  $62^\circ$ .

Gráfico 8 - Detalhe do Difratoograma de Raios x dos picos de  $\text{TiN}$  encontrados para a amostra 3C



As outras amostras da série C não apresentaram estruturas cristalinas. O raio-x incidente não foi capaz de refletir outros picos, contudo, para essa série, além da espessura do filme, uma causa provável seria a contaminação das amostras, principalmente com derivados de oxigênio.

Outro obstáculo para a indicação de mais picos, de acordo com Belov, Blinkov e Volkhonskii (2014) seria a concentração de cobre no filme. Em seu trabalho, eles comparam os resultados obtidos a partir XPS e do difratoograma de raios x e concluem

que para concentrações de cobre menores do que 11% há uma redução de 85%, aproximadamente, no tamanho do grão dos nitretos. A estrutura colunar é substituída por uma estrutura granular equiaxial. Ou seja, para essas concentrações, a fase metálica passa a ser metalocerâmica e é amorfa não sendo identificável pelo XRD.

#### 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO EM ENERGIA (EDS)

A resolução máxima do equipamento utilizado, é de no máximo  $1\mu\text{m}$ . Isto posto, não foi possível observar a microestrutura dos filmes finos, já que suas espessuras estavam abaixo dos 100nm.

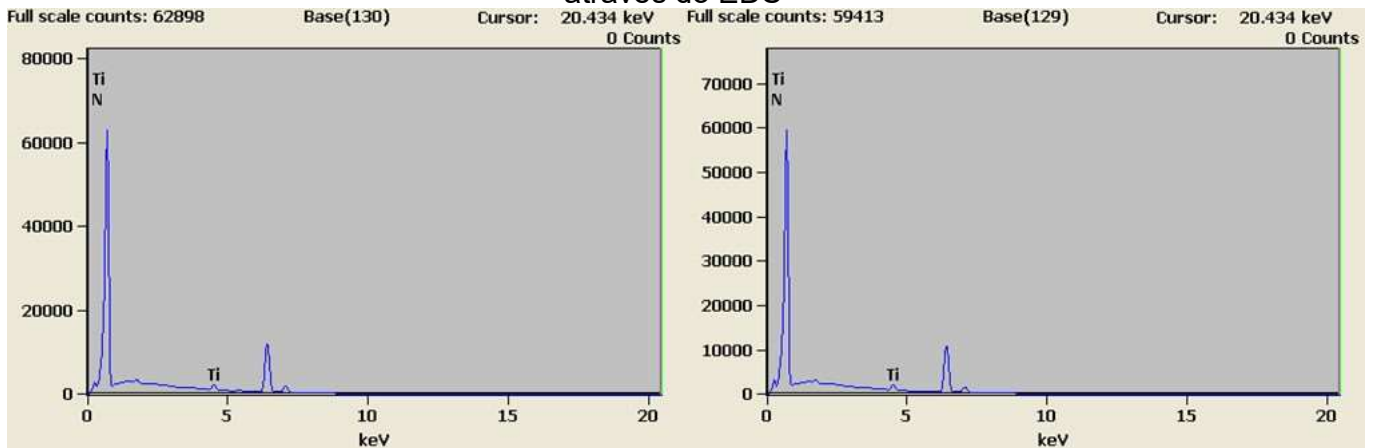
Porém, acoplado ao MEV JSM 6510 há um EDS (Espectroscopia de Raios X Por Dispersão em Energia), utilizado para identificar qualitativamente a composição química das amostras analisadas.

Como as estruturas cristalinas encontradas para as séries T e C foram sempre dos mesmos elementos (Ti, N, Cu) foram escolhidas apenas as amostras que apresentaram a maior cristalinidade para a análise feita através do EDS.

O gráfico 9 apresenta a distribuição de elementos para a amostra 1T, a direita e 11T, a esquerda (série T, polarização de -10V e +10V, respectivamente).

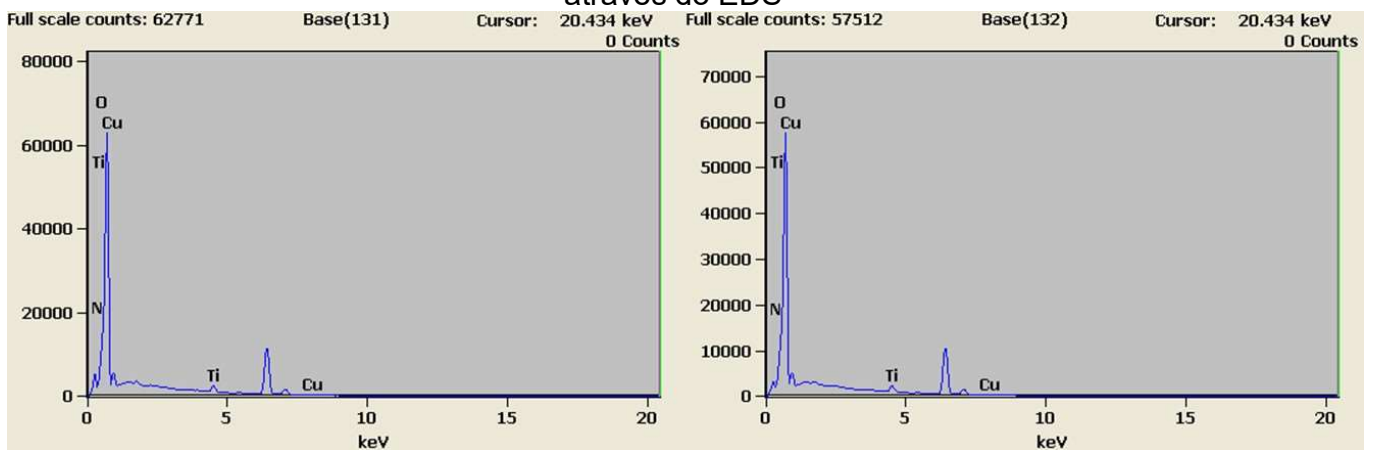


Gráfico 9 - Distribuição dos elementos para as amostras 1T e 11T mensurada através do EDS



O gráfico 10 mostra a distribuição de elementos para a amostra 1C, a direita e 11C a esquerda (série C, polarização de -10V e +10V, respectivamente). É possível notar, através do EDS, a presença de oxigênio no filme, o que poderia indicar uma contaminação por óxidos.

Gráfico 10 - Distribuição dos elementos para a amostra 1C e 11C mensurada através do EDS



Os gráficos corroboram os elementos apresentados na difração de raios x, o que aponta como mais um indicativo das estruturas observadas.

### 4.3 PERFILOMETRIA

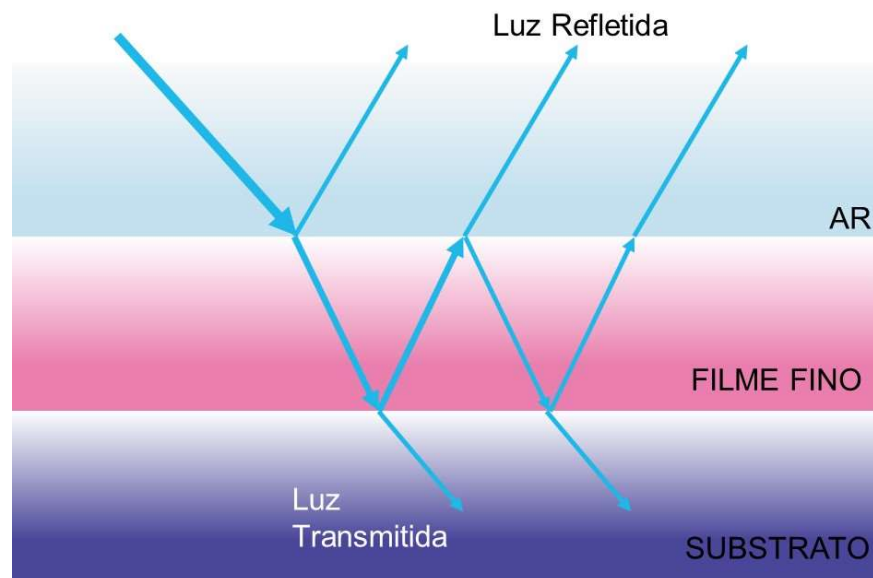
O perfil de um revestimento é uma deliberação importante nos processos de deposição, pois a partir dele pode-se inferir diversas características dos filmes, inclusive as suas possíveis aplicações.

A perfilometria foi realizada por meio de uma técnica óptica. Esse tipo de técnica determina as espessuras de um filme fino medindo como o filme interage com a luz. As constantes ópticas descrevem como a luz se propaga e reflete em um material.

Essa técnica foi escolhida pois pode medir com precisão filmes muito finos, além de ser uma operação rápida e sem necessidade de preparação prévia. O método utilizado para a medição foi a refletância espectral.

A refletância mede a quantidade de luz refletida por um filme fino em uma faixa de comprimentos de onda, com a luz incidente perpendicular à superfície da amostra. Um esquema simplificado mostra como a refletância espectral funciona (figura 24).

Figura 24 - Esquema do princípio de interferência da luz branca



Fonte: Mikropack, 2004

Os resultados dos perfis das séries T e C são apresentados nos tópicos 4.3.1 e 4.3.2, a seguir:

#### 4.3.1 Série T

Os perfis da série T são apresentados na tabela 6, contendo a série de medidas, média e desvio padrão das espessuras totais.

Tabela 6 - Perfis determinados para a série T através da perfilometria óptica através do método de refletância (valores medidos em nm).

Amostra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	<b>Média</b>	<b>Desvio</b>
33T	65,3	63,9	65,6	<b>64,9</b>	<b>0,7</b>
22T	65,4	63,3	61,8	<b>63,5</b>	<b>1,2</b>
11T	53,8	55,4	56,0	<b>55,0</b>	<b>0,8</b>
0T	49,7	45,1	49,7	<b>48,1</b>	<b>2,0</b>
1T	64,5	62,9	62,9	<b>63,4</b>	<b>0,7</b>
2T	66,0	64,0	65,7	<b>65,2</b>	<b>0,8</b>
3T	66,1	67,7	68,7	<b>67,5</b>	<b>0,9</b>

Apesar dos perfis estarem em sua maioria homogêneos, é possível notar que a amostra 0T, que não foi polarizada apresentou a menor espessura. Ademais, conforme a polarização aumenta (tanto para o positivo quanto para o negativo) parece haver crescimento na espessura do filme também, porém a polarização negativa parece influenciar mais esse crescimento.

#### 4.3.2 Série C

A tabela 7 apresenta a série de medidas, média e desvio padrão das espessuras totais para a série C:

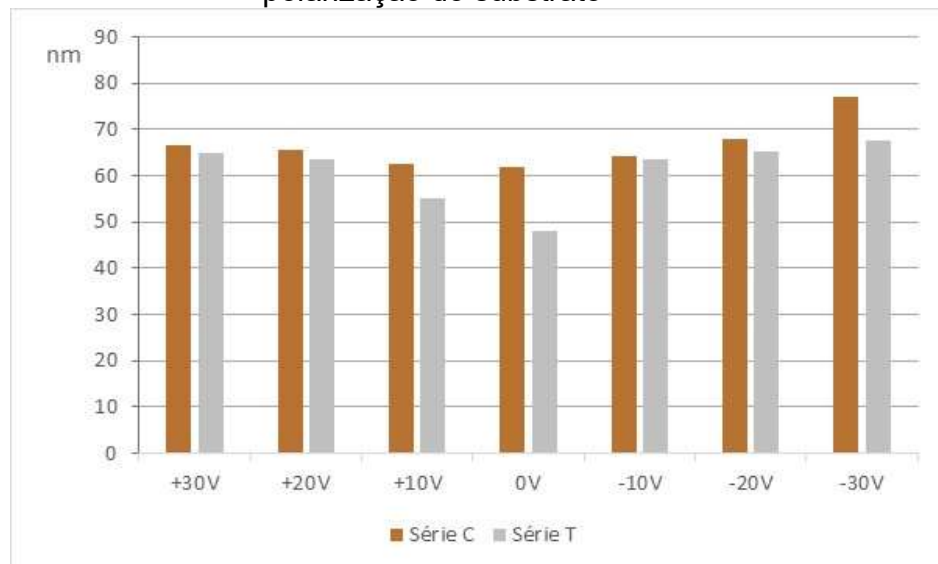
Tabela 7 - Perfis determinados para a série C através da perfilometria óptica através do método de refletância (valores medidos em nm).

Amostra	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média	Desvio
33C	66,8	66,4	66,3	<b>66,50</b>	<b>0,20</b>
22C	65,3	65,4	65,6	<b>65,43</b>	<b>0,11</b>
11C	62,4	62,2	63,4	<b>62,7</b>	<b>0,5</b>
0C	60,7	62,4	62,2	<b>61,7</b>	<b>0,7</b>
1C	63,8	64,2	64,8	<b>64,3</b>	<b>0,4</b>
2C	68,6	67,7	67,1	<b>67,8</b>	<b>0,5</b>
3C	77,3	76,7	77,1	<b>77,20</b>	<b>0,22</b>

As espessuras encontradas para a série C tiveram uma maior homogeneidade do que as da série T, principalmente quando comparadas as amostras sem polarização e com polarização de +10V. Além disso, há aumento significativo de espessura para a amostra 3C.

É possível, no gráfico a seguir, notar as diferenças de espessura entre cada filme, de acordo com a sua polarização.

Gráfico 11 - Comparação entre as espessuras das Séries C e T de acordo com a polarização do substrato



#### 4.4 ENSAIO DE NANOINDENTAÇÃO

Através do ensaio de nanoindentação é possível encontrar a dureza (H), módulo de elasticidade (E) e recuperação elástica ( $w_e$ ) de um filme fino. Com esses resultados e utilizando o do método de Oliver-Pharr é possível determinar as razões de H/E e  $H^3/E^2$ , que de forma aproximada podem determinar a capacidade que um revestimento possui de se acomodar às deformações elásticas e serve como um indicador de sua deformação plástica, ou seja, quanto maior for a relação  $H^3/E^2$  mais o filme se deformará plasticamente.

Os resultados obtidos, bem como as razões H/E,  $H^3/E^2$  e a recuperação elástica ( $w_e$ ) são apresentados nos tópicos a seguir.

##### 4.4.1 Série T

A tabela 8 apresenta os resultados obtidos para o ensaio de ultra-nanoindentação feito para as amostras da série T. Não houve grandes diferenças para a dureza ou elasticidade quando consideradas as diferentes polarizações feitas. As médias foram de 6,71 e 134,79 GPa, para dureza e elasticidade respectivamente.

Tabela 8 - Resultados obtidos para o ensaio de Ultra-NanoIndentação da série T

Amostra	Pmax( $\mu$ N)		hmax(nm)		Er(GPa)		H(GPa)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
33T	148,03	0,03	16,31	0,03	141,7	8,3	6,62	0,09
22T	147,99	0,04	16,07	0,04	137,2	4,1	6,75	0,03
11T	147,84	0,12	15,95	0,12	134,4	3,1	6,78	0,06
0T	148,03	0,02	16,50	0,14	131,8	4,5	6,64	0,03
1T	148,02	0,27	16,10	0,27	134,7	2,5	6,76	0,07
2T	148,01	0,33	16,30	0,33	130,6	1,4	6,73	0,10
3T	148,05	0,03	16,33	0,03	133,1	2,3	6,68	0,03

Com relação às razões  $H/E$ ,  $H^3/E^2$  e recuperação elástica, a tabela 9 apresenta os resultados. Apesar da razão  $H/E$  não apresentar nenhum valor  $\geq 0,1$  os valores da recuperação elástica se mostraram mais promissores, ficando muito próximos a 60%, conforme as características descritas por Musil e seus colaboradores a respeito de filmes finos resistentes a trincas.

No entanto, essas características sozinhas apresentam apenas um indicativo e nenhuma conclusão pode ser tirada sem uma investigação de outras características, como por exemplo as tensões residuais geradas sobre os filmes depositados.

Tabela 9 - Razões  $H/E$ ,  $H^3/E^2$  e recuperação elástica para os filmes da Série T variando as polarizações do substrato

Amostra	$H/E$	$H^3/E^2$	We(%)
33T	0,0468	0,0145	58,504
22T	0,0492	0,0163	60,593
11T	0,0504	0,0173	60,209
0T	0,0504	0,0169	57,485
1T	0,0502	0,0170	59,681
2T	0,0516	0,0179	59,927
3T	0,0502	0,0168	58,783

#### 4.4.2 Série C

A série C foi submetida as mesmas condições de ensaio da série T. Os resultados obtidos para o ensaio de ultra-nanoindentação são apresentados na tabela 10. A média da dureza e elasticidade para essa série foi de 6,44 e 138,00 Gpa, respectivamente.

Ademais, quando avaliados os resultados do ensaio, a polarização pareceu ter papel coadjuvante na dureza e elasticidade dos filmes produzidos.

Tabela 10 - Resultados obtidos para o ensaio de Ultra-NanoIndentação da série C.

Amostra	Pmax( $\mu\text{N}$ )		hmax(nm)		Er(GPa)		H(GPa)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
33C	148,03	0,24	16,64	0,24	143,8	9,4	6,47	0,16
22C	148,02	0,06	16,93	0,06	138,4	3,8	6,45	0,06
11C	147,99	0,15	17,06	0,15	137,1	2,5	6,36	0,05
0C	147,29	0,47	16,13	0,16	131,2	3,1	6,71	0,06
1C	148,01	0,28	16,21	0,28	140,0	1,8	6,68	0,09
2C	148,05	0,29	16,65	0,29	137,8	4,4	6,51	0,09
3C	148,00	0,09	17,87	0,09	143,7	9,4	5,87	0,05

As razões  $H/E$ ,  $H^3/E^2$  e a recuperação elástica são apresentadas na tabela 11. Nenhuma das amostras da série C apresentou razões maiores do que as amostras da série T. Isso se mostra bastante evidente quando os resultados da tabela 8 e 10 são comparados, a dureza da série C sofreu um decréscimo enquanto a sua elasticidade sofre um aumento, quando relacionados a série T.

Tabela 11 - Razões  $H/E$ ,  $H^3/E^2$  e recuperação elástica para os filmes da Série T variando as polarizações do substrato

Amostra	$H/E$	$H^3/E^2$	We(%)
33C	0,045	0,013	56,268
22C	0,049	0,015	55,111
11C	0,046	0,014	54,515
0C	0,051	0,018	57,667
1C	0,048	0,015	57,758
2C	0,047	0,015	56,671
3C	0,041	0,010	50,388

Outras associações são possíveis, contudo, nos tópicos 4.4.2.1, 4.4.2.2 e 4.4.2.3 serão abordadas as comparações entre a dureza, elasticidade e recuperação elástica entre as séries T e C.

#### 4.4.2.1 Comparativo entre as durezas das séries T e C

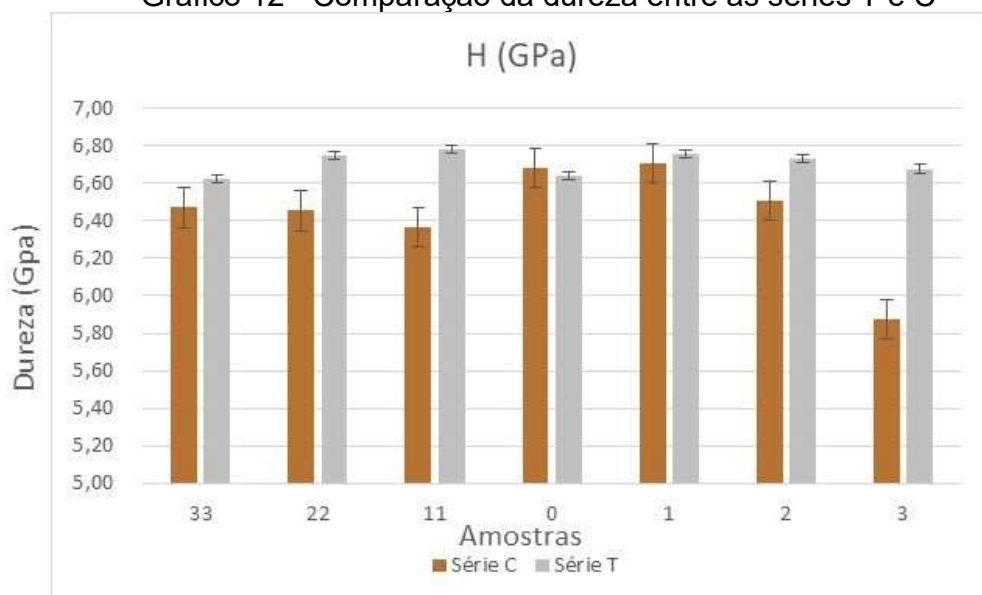
Como descrito anteriormente, é possível fazer diversas comparações entre as séries T e C. No entanto uma das mais importantes é observar como a relação de dureza se comporta quando adicionamos um dopante de cobre ao filme de TiN. O gráfico 12 apresenta uma comparação entre as durezas para as séries T e C.

Se observados puramente os dados de dureza para as duas séries, essa propriedade é muito mais significativa para o filme de TiN puro, no entanto, quando não há polarização no substrato a dureza para o filme de TiN+Cu é relativamente maior.

Outro fato que pode ser bem observado, é a diferença contundente de dureza que ocorre para os filmes polarizados com -30V. Os filmes da série T são ligeiramente mais duros do que seus pares na série C.

Importante apontar também que a amostra com maior dureza da série C foi aquela com polarização de -10 V. Isso poderia ser justificado pela formação de uma fase cristalina de  $Ti_3CuN$ , identificada pela difração de raios x, o que provocaria a diminuição no tamanho de grão e implicaria em um aumento da dureza.

Gráfico 12 - Comparação da dureza entre as séries T e C





#### 4.4.2.2 Comparativo da elasticidade entre as séries T e C

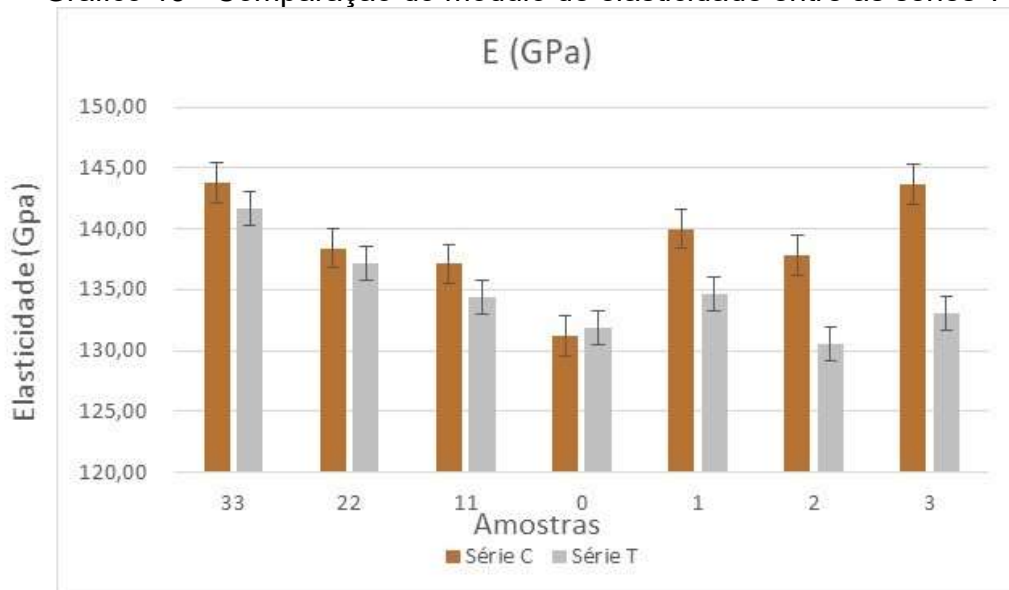
O gráfico 13 apresenta uma comparação entre as elasticidades para as séries T e C. Essa propriedade foi mais acentuada para a série C. Isso era mais provável, pois a adição de um metal mais dúctil ao filme seria capaz de conceder maior maleabilidade a liga.

Porém, os filmes sem polarização se comportaram de maneira atípica do restante das outras amostras novamente. A série C apresentou uma elasticidade ligeiramente superior a série T. Isso poderia ser esperado, pois, usualmente, dureza e elasticidade são características inversamente proporcionais.

E da mesma maneira, os filmes com polarização -30V apresentaram uma disparidade de resultados para a elasticidade, reforçando que um aumento na dureza ocasiona uma diminuição na elasticidade.

Ademais, a amostra 1C, com a fase  $Ti_3CuN$ , demonstra um valor significativo para esse trabalho ao apresentar uma boa elasticidade, tendo somente 3% a menos de elasticidade quando comparada com a amostra mais elástica (amostra 33C).

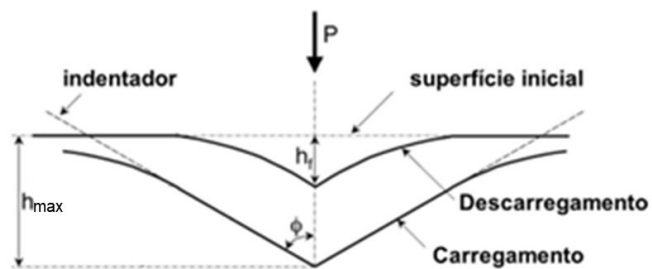
Gráfico 13 - Comparação do módulo de elasticidade entre as séries T e C



#### 4.4.2.3 Comparativo da recuperação elástica entre as séries T e C

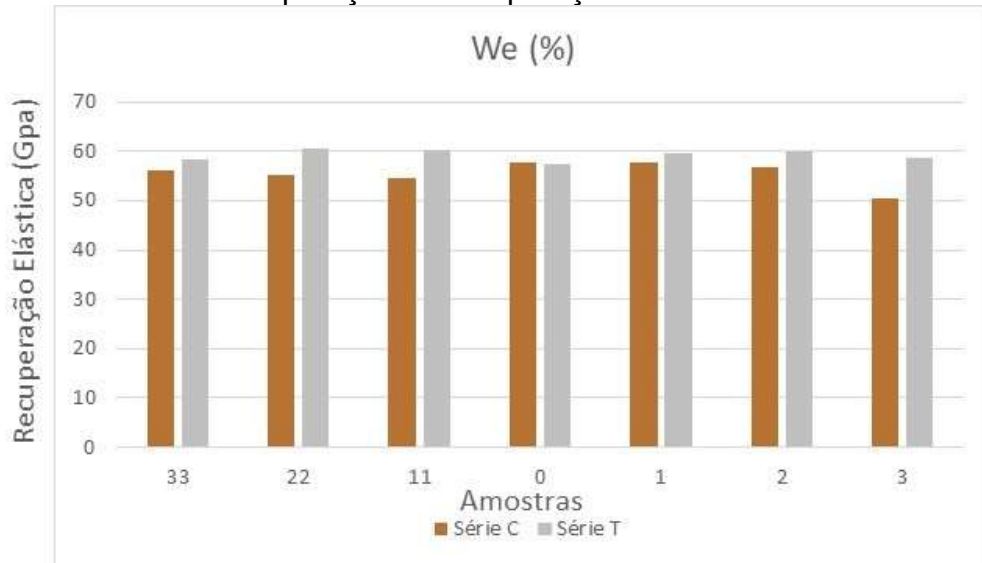
A recuperação elástica de uma superfície é calculada a partir do deslocamento máximo ( $h_{\text{máx}}$ ) do filme menos o deslocamento final ( $h_f$ ) após o descarregamento do indentador sobre a superfície. A figura 25 apresenta como a superfície se desloca ao longo de um carregamento-descarregamento.

Figura 25 - Esquema da deformação da superfície ao sofrer um carregamento tensão P



Os filmes da série T obtiveram uma recuperação elástica superior aos da série C como é possível observar na comparação feita no gráfico 14.

Gráfico 14 - Comparação da recuperação elástica entre as séries T e C



#### 4.5 TESTE DE RISCAMENTO (SCRATCH TEST)

Neste tópico são apresentados os resultados para o teste de riscamento realizados nas amostras das séries T e C. Este ensaio avalia a adesão do filme ao substrato, ou seja, a carga máxima que o filme suporta até que haja ruptura.

Realizou-se testes em triplicatas utilizando-se um indentador do tipo Rockwell com raio de 50  $\mu\text{m}$ , velocidade do risco de 1 mm/min em um comprimento de 1 mm, com carga progressiva, variando-se de 0,03 a 3 N.

Os testes, valeram-se apenas das amostras que apresentaram a melhor cristalinidade, ou seja, as amostras com polarização de +10 V e -10 V. A amostra com polaridade igual a 0 V foi selecionada também por apresentar resultados diferentes do restante das amostras da mesma série.

A carga crítica 2 (Lc2) foi determinada para o surgimento do primeiro indício do substrato, ou seja, a primeira trinca. A carga crítica 3 (Lc3) foi determinada para a delaminação total do filme com a exposição do substrato

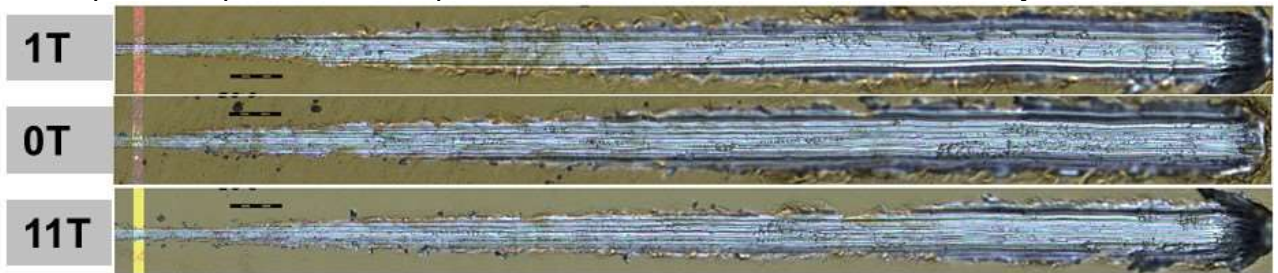
Os resultados do Scratch Test são apresentados nos tópicos a seguir.

#### 4.5.1 Série T

Os resultados da série T são apresentados a seguir. Como é possível notar, pela Figura 26 os filmes das amostras 1T, 0T e 11T, os revestimentos ensaiados foram totalmente delaminados sob uma carga de 0,3 N.

Em vista disso, não foi possível definir cargas críticas para a série T. Ademais, a adesão dos filmes foi praticamente nula.

Figura 26 - Scratch Test para as amostras 1T, 0T e 11T. No detalhe, no canto esquerdo, é possível notar que o filme todo foi removido e o substrato já é visível



#### 4.5.2 Série C

A tabela 12 apresenta os resultados relativos as amostras 1C, 0C e 11C. Os resultados indicam que a força necessária para romper o filme ( $Lc_2$ ) foi menor para a amostra 0C, porém, para a delaminação total da superfície ( $Lc_3$ ) a amostra 11C foi a que menos suportou carga.

Em outras palavras, apesar da amostra sem polarização apresentar uma trinca sob cargas menores, ela é capaz de suportar tensões maiores que a amostra com polarização de +10 V.

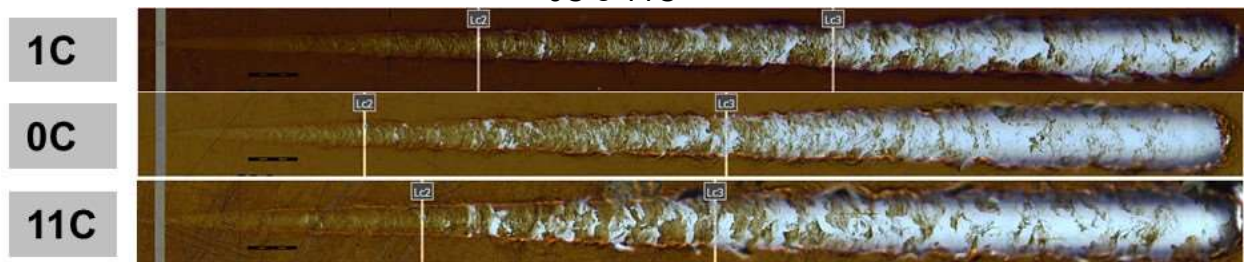
Por outro lado, a amostra 1C foi a que teve melhor adesão, tanto para a carga crítica 2 quanto para a carga crítica 3.

Tabela 12 - Tabela com os valores das cargas críticas

Amostra	Lc2 (N)	Lc3 (N)
1C	$0,96 \pm 0,06$	$1,89 \pm 0,05$
0C	$0,65 \pm 0,07$	$1,60 \pm 0,08$
11C	$0,69 \pm 0,10$	$1,56 \pm 0,12$

Isso fica mais visível quando colocamos os riscos das três amostras juntos e apresentamos as marcações de Lc2 e Lc3. A figura 27, demonstra essa comparação entre as cargas críticas de cada filme, marcadas através de um microscópio ótico.

Figura 27 - Comparação entre as cargas críticas Lc2 e Lc3 para as amostras 1C, 0C e 11C



As amostras da série C tiveram uma adesão muito superior às da série T, que tiveram a superfície rompida sob cargas de 0,3 N. Isso pode indicar que a adição de cobre, considerando as condições de deposição feitas para esse trabalho, é um fator para melhorar a adesão dos filmes de nitreto de titânio.

Uma das possíveis razões para a baixa adesão, pode ser a ausência de uma intercamada entre o filme e o substrato. Diversos autores utilizam essa técnica para melhorar a adesão de seus filmes.

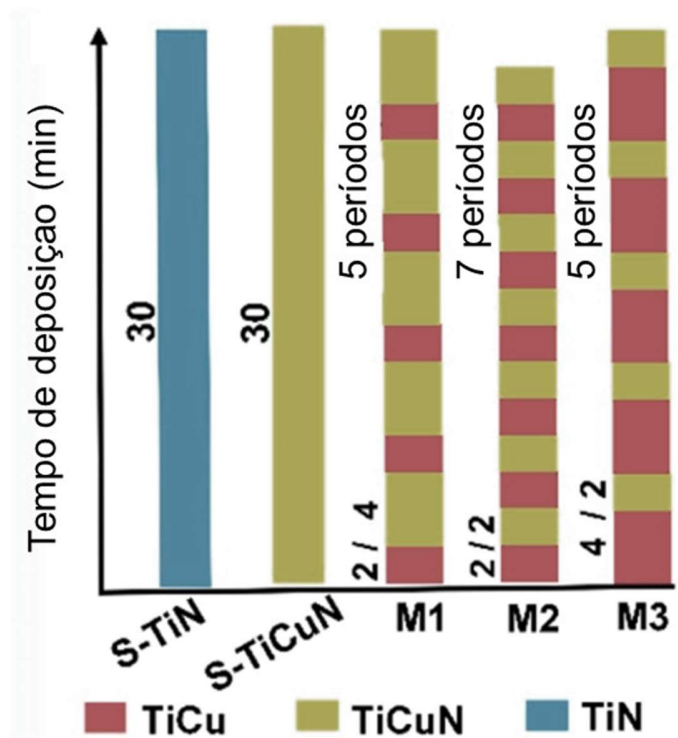
Musil, Jilek e Čerstvý (2014) comentam que utilizaram uma intercamada de Ti-Ni para melhorar a adesão dos seus filmes de Ti-Ni-N, de maneira similar Sugahara *et al.* (2016) relata que uma intercamada de cromo melhora a aderência entre filmes de SiC depositados sobre a liga Ti6Al4V. Em seu artigo a autora relata que filme não teve trincas propagadas à uma carga de 25N.

Por fim, Peng *et al.* (2019), adicionou multicamadas de TiCu para os filmes de TiCuN depositados sobre aço 316L, o que impossibilitou a propagação de trincas melhorando a resistência do revestimento.

O autor produziu diversos revestimentos, variando a quantidade de períodos de cada intercâmara e o tempo de deposição entre elas, conforme apresentado na figura 28. A primeira multicâmara (M1) variou-se o tempo de deposição de 2 min para TiCu e 4 min para TiCuN, a segunda multicâmara (M2) os tempos de deposição foram 2 min para ambas as camadas e por fim para a terceira multicâmara (M3) o tempo de deposição foi de 4 min para TiCu e 2 min para TiCuN.

A fim de verificar a adesão foi utilizado um WS-2005 com velocidade de 10 N/min e foi utilizado o sinal acústico para determinar a Lc1. Destarte, todos os filmes feitos com multicamadas (M1, M2 e M3) tiveram uma melhor adesão do que aqueles feitos sem multicamadas, no entanto todas as variações realizadas M1 teve a melhor adesão ao substrato, tendo a primeira carga crítica aproximadamente em 18 N.

Figura 28 - Diagrama esquemático das deposições dos filmes finos de TiN somente, TiCuN somente e das intercâmaras de TiCu/TiCuN.



Fonte: Peng *et al.* (2019)

## 5 CONCLUSÕES

Para esse trabalho foi empregada uma técnica híbrida de *Magnetron Sputtering* utilizando diferentes fontes para diferentes alvos, para a deposição de filmes de TiN e TiN dopados com cobre sobre o aço 4340 visando a proteção do material e o aumento da dureza superficial. Entre as condições estudadas e as caracterizações realizadas, foi possível inferir as seguintes conclusões:

Os filmes com polarização negativa, principalmente aqueles com -10 V, obtiveram pelo menos uma fase de TiN mais cristalino do que os outros filmes com polarização negativa ou sem polarização. Ademais, a amostra 1C apresentou picos cristalinos de Ti<sub>3</sub>CuN, o que indicaria a formação de uma única fase conforme para o filme conforme apresentado no tópico 2.2

As espessuras dos filmes depositados aumentam conforme a polarização é aumentada e isso, aparentemente, independe de ser negativa ou positiva. No entanto, substratos que foram polarizados negativamente obtiveram uma espessura ligeiramente maior do que aqueles polarizados positivamente. Ademais, os filmes da série C obtiveram espessuras maiores do que os da série T. Isso era esperado, pois há um aumento na quantidade de íons de cobre no sistema.

A dureza dos filmes de TiN é maior do que a dureza do que a dos filmes dopados com cobre, no entanto a elasticidade dos filmes dopados com cobre é superior indicando que a adição de um material mais “macio” foi capaz de tornar os filmes mais dúcteis.

Importante notar que para a série C a amostra com maior dureza foi a com polarização -10 V. Isso poderia ser justificado pela formação de uma fase cristalina de Ti<sub>3</sub>CuN, o que provocaria a diminuição no tamanho de grão e implicaria em um aumento da dureza.

Além disso, a elasticidade dos filmes dopados com cobre sofre um aumento conforme a polaridade é aumentada. Já para os filmes da série T a polaridade parece influenciar o aumento da elasticidade somente quando a polarização é positiva.

E mais uma vez a amostra 1C demonstra um padrão diferenciado. Apesar de não ter a maior elasticidade entre as amostras ela ainda exibe um valor significativo, tendo somente 3% a menos de elasticidade quando comparada a amostra mais elástica, amostra 33C.

Por sua vez, a adesão dos filmes não apresentou resultados adequados. Os filmes de nitreto de titânio puro não resistiram à menor força aplicada sobre eles, revelando o substrato de aço ao serem submetidos a somente 0,3 N de carga. Embora os filmes dopados com cobre suportarem maiores tensões que seus pares de nitreto de titânio puro, todas as amostras testadas sofreram algum tipo de trinca com menos de 1 N de carga. Isso poderia ser um indicativo de que filmes de nitreto de titânio dopados com cobre teriam melhor adesão do que filmes de nitreto de titânio puro. No entanto, a adição de uma intercamada para os filmes de TiN e TiCuN poderia ser uma possível solução para melhorar a adesão dos filmes ao substrato.

Por fim, pode-se concluir que os filmes de nitreto de titânio dopados com cobre possuem uma estrutura diferenciada dos filmes de nitreto de titânio puro, além de em alguns casos apresentarem uma diferença muito pequena da dureza e receberem um ganho substancial em elasticidade.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As principais sugestões para trabalhos futuros são:

- Alterar as condições de deposição, variando principalmente a porcentagem de cobre dopado sobre a liga de nitreto de titânio.
- Investigar o efeito mecânico e tribológico de outros materiais considerados *soft* (Ag, Au, Y) sobre filmes de TiN
- Investigar as diferenças entre as taxas de deposição dos alvos e o efeito do gás N<sub>2</sub>.
- Trabalhar com possíveis aplicações de filmes de nitreto de titânio dopados com cobre para a área biomédica.

## 7 REFERÊNCIAS

AKHTER, Rumana; BENDAVID, Avi; MUNROE, Paul. Effect of Ni content on the microstructure and mechanical properties of TiNiN coatings. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 573, p. 151536, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151536>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13284**: Preparação de corpos-de-prova para análise metalográfica. 3 ed. Rio de Janeiro: Abnt, 1995. 3 p.

BELOV, D.s.; BLINKOV, I.V.; VOLKHONSKII, A.O.. The effect of Cu and Ni on the nanostructure and properties of arc-PVD coatings based on titanium nitride. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 260, p. 186-197, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.069>.

BLAŽEK, J.; MUSIL, J.; STUPKA, P.; ČERSTVÝ, R.; HOULKA, J.. Properties of nanocrystalline Al–Cu–O films reactively sputtered by DC pulse dual magnetron. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 258, n. 5, p. 1762-1767, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.039>.

BLINKOV, I. V.; VOLKHONSKII, A. O.; BELOV, D. S.; SERGEVNIN, V. S.; CHERNOGOR, A. V.; KISELEVA, T. V.; BONDAREV, A. V.. Superhard Nanostructured Ceramic–Metal Coatings with a Low Macrostress Level. **Technical Physics Letters**, [S.L.], v. 44, n. 2, p. 167-169, fev. 2018. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s1063785018020165>.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G.. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: Ltc - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2016. 865 p.

DEL CACHO, Vanessa Duarte. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE GUIAS DE ONDA DE TELURETO E GERMANATO PARA APLICAÇÕES EM OPTOELETRÔNICA**. 2010. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Microeletrônica, Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

FONTANA, Luís César. **Estudo da Deposição de Filmles de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado Triodo-Magnetron-Sputtering**. 1997. 134 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

GUDMUNDSSON, J. T.; BRENNING, N.; LUNDIN, D.; HELMERSSON, U.. High power impulse magnetron sputtering discharge. **Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 030801, maio 2012. American Vacuum Society. <http://dx.doi.org/10.1116/1.3691832>.

GUDMUNDSSON, J.T.. The high power impulse magnetron sputtering discharge as an ionized physical vapor deposition tool. **Vacuum**, [S.L.], v. 84, n. 12, p. 1360-1364, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.12.022>.

Helmersson, Ulf & Lattemann, Martina & Alami, J. & Bohlmark, J. & Ehasarian, Arutiun & Gudmundsson, Jon. (2005). High power impulse magnetron sputtering discharges and thin film growth: A brief review. Proceedings, Annual Technical Conference - **Society of Vacuum Coaters**. 458-464.

HONG, Yuan-Yuan; WANG, Xian-Zong; CADIEN, Ken; LUO, Jing-Li. Controlled Oxygen Incorporation in TiN Coatings via Heat Treatment for Applications in PEMFC Metallic Bipolar Plates. **Journal Of The Electrochemical Society**, [S.L.], v. 168, n. 5, p. 051502, 1 maio 2021. The Electrochemical Society. <http://dx.doi.org/10.1149/1945-7111/abfb38>.

IBIAPINO, Amanda Laura; FIGUEIREDO, Laysa Pires de; LASCALEA, Gustavo E.; PRADO, Rogério Junqueira. Síntese e caracterização de CaZrO<sub>3</sub> e BaZrO<sub>3</sub> nanoestruturados. **Química Nova**, [S.L.], v. 36, n. 6, p. 762-767, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013000600003>.

IVANOV, Yu.F.; KOVAL, N.N.; KRYSINA, O.V.; BAUMBACH, T.; DOYLE, S.; SLOBODSKY, T.; TIMCHENKO, N.A.; GALIMOV, R.M.; SHMAKOV, A.N.. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 207, p. 430-434, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.037>.

J.H.WANG. Surface preparation techniques for biomedical applications. In: DRIVER, Mike (ed.). **Coatings for Biomedical Applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. Cap. 5. p. 143-175.

KOUZNETSOV, Vladimir; MACÁK, Karol; SCHNEIDER, Jochen M.; HELMERSSON, Ulf; PETROV, Ivan. A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 122, n. 2-3, p. 290-293, dez. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(99\)00292-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(99)00292-3).

KUNC, F.; MUSIL, J.; MAYRHOFER, P.H.; MITTERER, C.. Low-stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 174-175, p. 744-753, set. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00425-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00425-0).

LEYLAND, A.; MATTHEWS, A.. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. **Wear**, [S.L.], v. 246, n. 1-2, p. 1-11, nov. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648\(00\)00488-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1648(00)00488-9).

LI, Z.G.; MIYAKE, S.; KUMAGAI, M.; SAITO, H.; MURAMATSU, Y.. Hard nanocomposite Ti-Cu-N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 183, n. 1, p. 62-68, maio 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.051>.

LOPEZ-CABANAS, Ignacio; LLORCA, Javier; GONZÁLEZ-ARRABAL, Raquel; MELETIS, Efsthios I.; MOLINA-ALDAREGUIA, Jon M.. High throughput optimization of hard and tough TiN/Ni nanocomposite coatings by reactive magnetron sputter deposition. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 418, p. 127226, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127226>.

LOPEZ-HEREDIA, M.A. *et al.* Radio frequency plasma treatments on titanium for enhancement of bioactivity. **Acta Biomaterialia**, [S.L.], v. 4, n. 6, p. 1953-1962, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2008.04.024>.

MARTIN, Peter M.. **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings: Science, Applications and Technology**. 3. ed. Burlington: Elsevier Inc., 2010. 912 p

MATTOX, Donald M.. **Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing**. 2. ed. Burlington: Elsevier Inc., 2010.

MERIJ, Abrão Neto. **Estudo do processo de deposição a plasma do carbeto de silício sobre a liga Ti-6Al-4V**. 2014. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Federal de São Paulo, São José dos Campos, 2014.

MIKROPACK GMBH. **ENGLISCHE VERSION 6/2004**: Thin-Film-Measurement Spectroscopic Reflectometer. 6 ed. Ostfildern: Mikropack Gmbh, 2004. 12 p.

MILLER, D. J.; BIESINGER, M. C.; MCINTYRE, N. S.. Interactions of CO<sub>2</sub> and CO at fractional atmosphere pressures with iron and iron oxide surfaces: one possible mechanism for surface contamination?. **Surface And Interface Analysis**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 299-305, 2002. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.1188>.

MUSIL, J.. Flexible hard nanocomposite coatings. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 5, n. 74, p. 60482-60495, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra09586g>.

MUSIL, J.. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 207, p. 50-65, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>.

MUSIL, J.; HRUBÝ, H.; ZEMAN, P.; ZEMAN, H.; ČERSTVÝ, R.; MAYRHOFER, P.H.; MITTERER, C.. Hard and superhard nanocomposite Al–Cu–N films prepared by magnetron sputtering. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 142-144, p. 603-609, jul. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(01\)01200-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(01)01200-2).

MUSIL, J.; HÍCHA, J.; HEŘMAN, D.; ČERSTVÝ, R.. Role of energy in low-temperature high-rate formation of hydrophilic TiO<sub>2</sub> thin films using pulsed magnetron sputtering. **Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [S.L.], v. 25, n. 4, p. 666-674, jul. 2007. American Vacuum Society. <http://dx.doi.org/10.1116/1.2736680>.

MUSIL, J.; ZEMAN, P.; BAROCH, P.. Hard Nanocomposite Coatings. **Comprehensive Materials Processing**, [S.L.], p. 325-353, 2014. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-096532-1.00416-7>.

MUSIL, J.; ZEMAN, P.; HRUBÝ, H.; MAYRHOFER, P.H.. ZrN/Cu nanocomposite film—a novel superhard material. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 120-121, p. 179-183, nov. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(99\)00482-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(99)00482-x).

MUSIL, J; KUNC, F; ZEMAN, H; POLÁKOVÁ, H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 154, n. 2-3, p. 304-313, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972\(01\)01714-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0257-8972(01)01714-5).

MUSIL, J; ZEMAN, H; KASL, J. Relationship between structure and mechanical properties in hard Al–Si–Cu–N films prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 413, n. 1-2, p. 121-130, jun. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090\(02\)00357-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090(02)00357-7).

Musil, Jindrich & Jílek, Richard & Čerstvý, Radomír. (2014). Flexible Ti-Ni-N thin films prepared by magnetron sputtering. **J. Mater. Sci. Eng. A**. 4. 27-33.

MUSIL, Jindrich. Advanced Hard Coatings with Enhanced Toughness and Resistance to Cracking. In: ZHANG, Sam. **Thin Films and Coatings: toughening and toughness characterization**. Boca Raton: Crc Press, 2016. p. 378-454.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M.. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. **Journal Of Materials Research**, [S.L.], v. 19, n. 1, p. 3-20, jan. 2004. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>.

PFLÜGER, J.; FINK, J.; WEBER, W.; BOHNEN, K. P.; CRECELIUS, G.. Dielectric properties of: math xmlns. **Physical Review B**, [S.L.], v. 30, n. 3, p. 1155-1163, 1 ago. 1984. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.30.1155>.

POLÁKOVÁ, H; MUSIL, J; VLČEK, J; ALLAART, J; MITTERER, C. Structure-hardness relations in sputtered Ti–Al–V–N films. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 444, n. 1-2, p. 189-198, nov. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090\(03\)01096-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090(03)01096-4).

POOLCHARUANSIN, Phitsanu. **The development of electrical plasma diagnostics for HiPIMS discharges**. 2012. 145 f. Tese (Doutorado) - Curso de Electrical Eng & Electronics, University Of Liverpool, Liverpool, 2012.

PREKEL, H.; KLOPFSTEIN, M.J.; GIESSELBACH, M.; PATZELT, S.; GHISLENI, R.; LUCCA, D.A.; GOCH, G.; STOCK, H.-R.. Photothermal Investigation of Ti-Cu-N and Ti-Ni-N PVD Films. *Cirp Annals*, [S.L.], v. 55, n. 1, p. 585-588, 2006. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0007-8506\(07\)60488-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0007-8506(07)60488-0).

RECCO, Abel André Cândido. **Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentas AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados**. 2008. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008

SAMUELSSON, Mattias; LUNDIN, Daniel; JENSEN, Jens; RAADU, Michael A.; GUDMUNDSSON, Jon Tomas; HELMERSSON, Ulf. On the film density using high power impulse magnetron sputtering. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 205, n. 2, p. 591-596, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.041>

SARAKINOS, K.; ALAMI, J.; KONSTANTINIDIS, S.. High power pulsed magnetron sputtering: a review on scientific and engineering state of the art. **Surface And Coatings Technology**, [S.L.], v. 204, n. 11, p. 1661-1684, fev. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.11.013>.

SARANGAN, A.. Nanofabrication. In: HAUS, Joseph W. (ed.). **Fundamentals and Applications of Nanophotonics**. Dayton: Woodhead Publishing, 2016. Cap. 5. p. 149-184

SESHAN, Krishna (ed.). **Handbook of Thin Film Deposition**: techniques, processes, and technologies. Elsevier Inc. All, [S.L.], p. 383-392, jan. 2012. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/c2009-0-64359-2>.

STEGEMANN, Cristiane. **Deposição de filmes de N-TiO<sub>2</sub> por HiPIMS para aplicação em células solares sensibilizadas por corante**. 2017. 112 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2017.

Šůna, J.; MUSIL, J.; DOHNAL, P.. Control of macrostress  $\sigma$  in reactively sputtered Mo-Al-N films by total gas pressure. **Vacuum**, [S.L.], v. 80, n. 6, p. 588-592, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.10.003>.

THIRY, Damien; KONSTANTINIDIS, Stephanos; CORNIL, Jérôme; SNYDERS, Rony. Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: a critical review. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 606, p. 19-44, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.02.058>.

VEPŘEK, S.; REIPRICH, S.. A concept for the design of novel superhard coatings. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 268, n. 1-2, p. 64-71, nov. 1995. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06695-0](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)06695-0).

VEPŘEK, Stan. New development in superhard coatings: the superhard nanocrystalline-amorphous composites. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 317, n. 1-2, p. 449-454, abr. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090\(97\)00665-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0040-6090(97)00665-2).

VEPŘEK, Stan. The search for novel, superhard materials. **Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, [S.L.], v. 17, n. 5, p. 2401-2420, set. 1999. American Vacuum Society. <http://dx.doi.org/10.1116/1.581977>

WANG, Yu XI; ZHANG, Sam. Present Status of Hard-Yet-Tough Ceramic Coatings. In: ZHANG, Sam. **Thin Films and Coatings: toughening and toughness characterization**. Boca Raton: CRC Press, 2016. p. 1-46

ZHANG, Hao; MA, Danyan; QIU, Rongliang; TANG, Yetao; DU, Changming. Non-thermal plasma technology for organic contaminated soil remediation: a review. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 313, p. 157-170, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.067>.

ZHANG, Sam; SUN, Deen; BUI, Xuan Lam. MAGNETRON SPUTTERED HARD AND YET TOUGH NANOCOMPOSITE COATINGS WITH CASE STUDIES: NANOCRYSTALLINE TIN EMBEDDED IN AMORPHOUS SiNx. In: ZHANG, Sam; ALI, Nasar. **NANOCOMPOSITE THIN FILMS AND COATINGS: processing, properties and performance**. London: Imperial College Press, 2007. p. 1-104.

ZHANG, Sam; WANG, Hui Li; ONG, Soon-Eng; SUN, Deen; BUI, Xuan Lam. Hard yet Tough Nanocomposite Coatings – Present Status and Future Trends. **Plasma Processes And Polymers**, [S.L.], v. 4, n. 3, p. 219-228, 23 abr. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200600179>.

SUGAHARA, Tarcila; MARTINS, Gislene Valdete; MONTORO, Fabiano Emmanuel; MERIJ NETO, Abrão; MASSI, Marcos; SILVA SOBRINHO, Argemiro Soares



da; REIS, Danieli Aparecida Pereira. Creep behavior evaluation and characterization of SiC film with Cr interlayer deposited by HiPIMS in Ti-6Al-4V alloy. *Surface And Coatings Technology*, [S.L.], v. 309, p. 410-416, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.091>.

ZHANG, Xiyue; ZHAO, Yanhui; GAO, Wenwei; REN, Ling; YANG, Ke. Study of TiCuN/ZrN multilayer coatings with adjustable combination properties deposited on TiCu alloy. *Vacuum*, [S.L.], v. 202, p. 111202, ago. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111202>.

PENG, Cong; ZHAO, Yanhui; JIN, Shujing; WANG, Jingren; LIU, Rui; LIU, Hui; SHI, Wenbo; KOLAWOLE, Sharafadeen Kunle; REN, Ling; YU, Baohai. Antibacterial TiCu/TiCuN Multilayer Films with Good Corrosion Resistance Deposited by Axial Magnetic Field-Enhanced Arc Ion Plating. ***Acs Applied Materials & Interfaces***, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 125-136, 12 dez. 2018. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.8b14038>.