



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/02.15.17.42-TDI

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE CR E CR-N VIA
DESCARGA HÍBRIDA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA
E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM
PLASMA**

Fabício Iusuti de Medeiros

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Carina Barros Mello, e Rogério de Moraes Oliveira, aprovada em 02 de março de 2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QHNUS2>>

INPE
São José dos Campos
2018

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GBDIR)

Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

E-mail: pubtc@inpe.br

**COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO
DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):****Presidente:**

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (COCST)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação-Geral de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CGCEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia e Tecnologia Espacial (CGETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação-Geral de Observação da Terra (CGOBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CGCPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Duca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SESID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SESID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/02.15.17.42-TDI

**DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE CR E CR-N VIA
DESCARGA HÍBRIDA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA
E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM
PLASMA**

Fabício Iusuti de Medeiros

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Carina Barros Mello, e Rogério de Moraes Oliveira, aprovada em 02 de março de 2018.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3QHNUS2>>

INPE
São José dos Campos
2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Medeiros, Fabricio Iusuti de.

M467d Deposição de filmes finos de Cr e Cr-N via descarga híbrida de pulverização catódica e implantação iônica por imersão em plasma / Fabrício Iusuti de Medeiros. – São José dos Campos : INPE, 2018.

xxviii + 115 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2018/02.15.17.42-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2018.

Orientadores : Drs. Carina Barros Mello, e Rogério de Moraes Oliveira.

1. Pulverização catódica. 2. Catodo oco. 3. Implantação iônica por imersão em plasma. I.Título.

CDU 539.23-046.66



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Fabrcio lusuti de Medeiros**

Título: "DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE Cr E Cr-N VIA DESCARGA HÍBRIDA DE PULVERIZAÇÃO CATÓDICA E IMPLANTAÇÃO IÔNICA POR IMERSÃO EM PLASMA"

Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Mestre** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

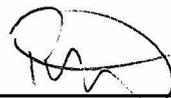
Dra. Carina Barros Mello



Presidente / Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Video - Conferência

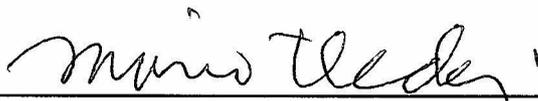
Dr. Rogério de Moraes Oliveira



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Dr. Mario Ueda



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho



Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP

Participação por Video - Conferência

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 02 de março de 2018

“Antes, cresci na graça e no conhecimento de nosso Senhor e Salvador Jesus Cristo.” (2Pedro 3:18)

*Para minha esposa e companheira Erica Gonçalves da Silva
Iusuti, para minha família em especial meu pai Antônio
Aparecido (em memória), minha mãe Maria Fátima e meus
irmãos Vivian e Leonardo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade concedida, pela vida, saúde e cuidado que tem dispensado a mim e minha família em todos os momentos de nossas vidas. Agradeço minha esposa e minha família pelo apoio incondicional durante o período de estudos.

Aos meus professores e orientadores Dra. Carina Barros Mello, Dr. Rogério de Moraes Oliveira e Mario Ueda por transmitirem seus conhecimentos, esclarecerem minhas dúvidas e direcionarem o trabalho.

Aos amigos e alunos de pós graduação do INPE, especialmente aos amigos dos grupos 3IP, LABAP e LABAS pela ajuda ao compartilharem comigo seus conhecimentos e experiências.

Aos docentes do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, pela transmissão de todo o conhecimento ao longo do curso.

À Republica Federativa do Brasil por permitir através do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicações a realização do programa de pós graduação no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais concedendo aos alunos a oportunidade de utilização das instalações e equipamentos do instituto para o desenvolvimento do conhecimento e ciência do Brasil.

À Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior – CAPES, pela disponibilização da bolsa de mestrado.

Por fim agradeço a todos que de alguma maneira participaram e ou me apoiaram no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, um sistema híbrido que associa implantação iônica por imersão em plasma, descarga secundária de catodo oco e pulverização catódica (*magnetron sputtering*) foi utilizado para a deposição de filmes de Cr e Cr_xN_y . Para a ruptura da descarga secundária, pulsos de alta tensão negativa foram aplicados no substrato e em um tubo metálico de aço inoxidável posicionado entre o alvo e o substrato, gerando um plasma secundário de catodo oco de alta densidade em seu interior. Parte das partículas pulverizadas pelo *magnetron sputtering* que atravessam o plasma da descarga secundária é ionizada, semelhante a um processo de PVD ionizado (iPVD), e os íons são implantados durante o crescimento do filme. Filmes metálicos e cerâmicos (Cr e Cr_xN_y) foram produzidos neste sistema. A influência da descarga secundária na qualidade dos filmes foi avaliada com a aplicação de diferentes valores de tensão no tubo, assim como diferentes proporções de nitrogênio na mistura gasosa precursora. Os resultados de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura apresentaram diferentes morfologias e rugosidades superficiais influenciadas pela proporção de nitrogênio na mistura gasosa precursora. Os ensaios de *scratch test* e indentação Rockwell C mostraram que o aumento da tensão negativa pulsada aplicada ao sistema resulta em maior aderência dos filmes no substrato, tanto para os filmes de Cr_xN_y quanto para os filmes de cromo puro. Em comparação aos filmes depositados sem descarga secundária, os filmes depositados pelo sistema proposto apresentaram menor densidade de defeitos superficiais, maior resistência ao desgaste e maior adesão ao substrato.

Palavras-Chave: Pulverização catódica. Catodo oco. Implantação iônica por imersão em plasma.

DEPOSITION OF Cr AND Cr_xN_y THIN FILMS BY MEANS OF MAGNETRON SPUTTERING HYBRID DISCHARGE AND PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION.

ABSTRACT

In this work, a hybrid system that associates plasma immersion ion implantation, secondary hollow cathode discharge and magnetron sputtering was used for Cr and Cr_xN_y thin films deposition. For the rupture of secondary discharge, negative high voltage pulses were applied to the substrate and in a stainless steel tube positioned between the target and the substrate, generating a high-density plasma inside it. Some of the vaporized particles by the magnetron sputtering that pass through the secondary discharge are ionized, similarly to an ionized PVD process (iPVD), and the ions are implanted during the film growth. Metallic and ceramic films (Cr and Cr_xN_y) were produced in this system, respectively. The influence of secondary discharge on the quality of the films was evaluated with the application of the different voltage values in the tube, as well as different nitrogen proportions in the precursor gas mixture. The results of atomic force microscopy and scanning electron microscopy showed different morfologies and surface roughness influenced by the nitrogen proportion in the gas mixture. The scratch tests and Rockwell C indentation tests showed that the increase in the pulsed negative voltage applied to the system results in high adhesion of the films on the substrate, both for Cr_xN_y and pure chromium films. In comparison to the films deposited without secondary discharge, the films deposited by the proposed system presented lower surface defect density, higher wear resistance and higher adhesion to the substrate.

Keywords: Magnetron sputtering. Hollow cathodes. Plasma immersion ion implantation.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Exemplo de blindagem de Debye.....	6
Figura 2.2 – Tipos de plasma e respectivas: densidade, temperatura de elétrons e comprimento de Debye.....	7
Figura 2.3 – Processo colisional ionizante entre elétrons e átomos do gás.	8
Figura 2.4 – Curvas de Paschen para determinados elementos.....	9
Figura 2.5 – Representação esquemática de curva <i>I-V</i> característica para um sistema de descarga de catodo oco.	11
Figura 2.6 - Representação dos efeitos do bombardeamento iônico em superfícies, por interações eletrostáticas.	15
Figura 2.7 - Esquema da câmara de vácuo para a deposição por pulverização catódica <i>DC</i>	17
Figura 2.8 – Representação esquemática de <i>magnetron sputtering</i> planar.	18
Figura 2.9 – Influência da distância entre alvo e substrato em <i>MS</i>	19
Figura 2.10 – Representação esquemática do confinamento do plasma em magnetron sputtering: (a) balanceado; (b) não-balanceado, tipo1; (c) não-balanceado, tipo2.....	21
Figura 2.11 – Diagrama esquemático de sistema <i>ICP-MS</i> com bobina de indução posicionada entre alvo e substrato.	23
Figura 2.12 – Diagrama esquemático do sistema associado proposto com tubo metálico posicionado entre alvo e substrato.....	24
Figura 2.13 – Representação esquemática de sistema de implantação iônica por imersão em plasma.	25
Figura 2.14 – Representação esquemática tratamento tridimensional por 3IP.26	
Figura 2.15 - Distribuição dos átomos antes e após processo de implantação e deposição 3IP&D.....	27
Figura 3.1 – Substratos de aço SAE1070, polidos.	30
Figura 3.2 – Representação esquemática do sistema associado: <i>magnetron sputtering</i> ionizado com descarga secundária de catodo oco e 3IP.	30

Figura 3.3 – Imagem real fotografada do sistema 3IP&D.....	31
Figura 3.4 – Fontes de potência pulsada: a) RUP4; b) RUP6.....	32
Figura 3.5 – Diferentes configurações do sistema.	34
Figura 3.6 – Esquema operacional do MEV.....	39
Figura 3.7 – Esquema da emissão de elétrons secundários e retroespalhados.	40
Figura 3.8 - Volume de interação entre elétrons primários e superfície: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) influência de tensão e peso atômico, no volume de interação.	40
Figura 3.9 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura Tescan Mira3 LABAS/INPE.	41
Figura 3.10 – Detector de espectroscopia de dispersão de raios-X acoplado ao Tescan Mira 3.....	43
Figura 3.11 – Perfilômetro óptico Veeco Wyko NT1100 LABAS/INPE.....	44
Figura 3.12 – Esquema simplificado de um tribômetro pino-sobre-disco.	45
Figura 3.13 – Fotografia de trilha desgastada em ensaio tribológico pino-sobre- disco.....	45
Figura 3.14 – Esquema ilustrativo dos modos de desgaste.	46
Figura 3.15 – Tribômetro CSM-Instruments pino-sobre-disco existente no LABAP/INPE.	47
Figura 3.16 – Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica. ...	48
Figura 3.17 – Desenho esquemático do ensaio de <i>scratch test</i>	50
Figura 3.18 – Fotografia do tribômetro UMT – CETR existente no LABAS/INPE.	51
Figura 3.19 – Padrões para análise de teste de indentação VDI 3198.	52
Figura 3.20 – Fotografia do Indentador Reichert existente no LABAS/INPE.	52
Figura 3.21 – Equipamento XPS Kratos Axis Ultra DLD Electron Spectrometer.	54
Figura 4.1 – Ilustração de partículas no interior da descarga secundária de catodo oco.....	55

Figura 4.2 – Representação esquemática de curva <i>I-V</i> característica, para a descarga secundária dos experimentos realizados.....	56
Figura 4.3 – Imagens fotografadas durante experimento 4: (a) Descarga luminescente no interior da câmara; (b) perfil temporal característico de tensão e corrente pulsada registrada em osciloscópio digital.	60
Figura 4.4 – Superfície dos filmes 1, 2, 6 e 7 com ampliação de 500x.	61
Figura 4.5 – Morfologia dos filmes do grupo 1 com ampliação de 100.000x....	62
Figura 4.6 – Morfologia dos filmes 1, 5 e 6 por microscopia de força atômica com varredura em área 10 x 10 μm	64
Figura 4.7 – Espectros XPS da região N1s das amostras de filmes do grupo 1.	67
Figura 4.8 – Curvas de coeficiente de atrito em função do número de voltas para o substrato e amostras do grupo 1 com descarga secundária.	70
Figura 4.9 – Curvas de coeficiente de atrito em função do número de voltas para o substrato e amostras 1, 2, 6 e 7.....	71
Figura 4.10 – Micrografia da trilha de desgaste para as amostras dos experimentos 1, 2 e 3, com ampliação 600x.	73
Figura 4.11 – Mapa EDS da trilha de desgaste para as amostras dos experimentos 1, 2 e 3.....	73
Figura 4.12 – Micrografia e mapa EDS da trilha de desgaste para a amostra 6 (50%N ₂ MS), com ampliação 400x.....	74
Figura 4.13 – Perfis e dimensões de largura das trilhas de desgaste: (a) Amostra do experimento 1 (33%N ₂ DS); (b) amostra do experimento 2 (50%N ₂ DS); (c) amostra do experimento 6 (50%N ₂ MS).	75
Figura 4.14 – Gráfico do ensaio <i>scratch test</i> e micrografia do risco: (a) amostra do experimento 4 (75%N ₂ DS); (b) amostra do experimento 7 (50%N ₂ 3IP&D).	78

Figura 4.15 – Imagens MEV das impressões do teste de indentação Rockwell C para as amostras de experimentos do grupo 1.	79
Figura 4.16 – Mapas EDS das impressões do teste de indentação Rockwell C para as amostras de experimentos do grupo 1.	80
Figura 4.17 – Imagens MEV das seções transversais dos filmes: (a) amostra do experimento 2(50%N ₂ DS); (b) amostra do experimento 6 (50%N ₂ MS); (c) amostra do experimento 7 (50%N ₂ 3IP&D). ...	81
Figura 4.18 – Superfície das amostras do segundo grupo de experimentos: (a) superfície amostra 8 (-6 kV); (b) superfície amostra 9 (-8 kV), com ampliação de 500x.	84
Figura 4.19 – Fotografias das amostras: (a) 2 (-4 kV); (b) 8 (-6 kV); (c) 9 (-8 kV).	84
Figura 4.20 – Superfície das amostras do grupo 2: (a) superfície da amostra 8 (-6 kV); (b) superfície da amostra 9 (-8 kV) com ampliação de 100.000x.....	85
Figura 4.21 – Morfologia dos filmes por microscopia de força atômica com varredura em área 10 x 10 μm: (a) amostra 8; (b) amostra 9.....	86
Figura 4.22 – Espectro XPS da região N1s da amostra 9 (-8 kV).	87
Figura 4.23 – Curvas de coeficiente de atrito em função do número de voltas, para o substrato e amostras 2, 8 e 9.....	88
Figura 4.24 – Micrografia da trilha de desgaste para as amostras dos experimentos 2, 8 e 9, com ampliação 600x.	89
Figura 4.25 – Mapa EDS da trilha desgastada no filme da amostra 9.	89
Figura 4.26 – Perfil e largura da trilha desgastada para a amostra do experimento 9 (50%N ₂ -8 kV).....	90
Figura 4.27 – Gráfico do ensaio <i>scratch test</i> e micrografia do risco: (a) amostra do experimento8 (-6 kV); (b) amostra do experimento9 (-8 kV). ...	91
Figura 4.28 – Imagens MEV das impressões do teste de indentação Rockwell C para as amostras de experimentos 2, 8 e 9.	92
Figura 4.29 – Mapas EDS das impressões do teste de indentação Rockwell C para as amostras de experimentos 2, 8 e 9.	93

Figura 4.30 – Imagens de MEV das seções transversais para os filmes: (a) amostra do experimento 2 (-4kV); (b) amostra do experimento 8 (-6kV) Mapas; (c) amostra do experimento 9 (-8kV).	94
Figura 4.31 Comparação entre as superfícies das amostras 11 (-5kV) e 12 (MS), em imagens de MEV com ampliação de 500x.	97
Figura 4.32 – Morfologia superficial das amostras do grupo 3, com ampliação de 100.000x.....	98
Figura 4.33 – Imagem AFM da amostra 10 (Cr -3 kV).	99
Figura 4.34 – Gráficos do ensaio de <i>scratch test</i> e micrografia do risco: (a) amostra 10 (-3 kV); (b) amostra 11 (-5 kV); (c) amostra 12 (MS); (d) amostra 13 (3IP&D).	100
Figura 4.35 – Imagens de MEV das impressões do teste de indentação Rockwell C, para as amostras do grupo 3.....	101
Figura 4.36 – Mapas EDS das impressões do teste de indentação Rockwell C, para as amostras de experimentos do grupo 3.	102

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 – Energia de ionização: argônio, nitrogênio, oxigênio e cromo.	10
Tabela 2.2 - Tempo para três oscilações do elétron num catodo tubular, em função de sua energia cinética e diâmetro do catodo.	13
Tabela 3.1 – Valores de tensão e potência aplicados no sistema.....	35
Tabela 3.2 – Experimentos do grupo 1.	36
Tabela 3.3 – Experimentos do grupo 2.	36
Tabela 3.4 – Experimentos do grupo 3.	37
Tabela 4.1 – Valores estimados para a espessura da bainha numa cavidade cilíndrica.	57
Tabela 4.2 – Parâmetros experimentais do grupo 1.....	59
Tabela 4.3 – Rugosidade média das amostras dos experimentos do grupo 1, obtidas por AFM.	64
Tabela 4.4 – Dados quantitativos dos elementos presentes na superfície das amostras do grupo 1.	66
Tabela 4.5 – Dados quantitativos XPS dos elementos presentes na região N 1s das amostras do grupo 1.....	69
Tabela 4.6 – Coeficientes de atrito médio (em 1500 revoluções) para as amostras 1 e 3.....	72
Tabela 4.7 – Largura da trilha, para as amostras dos experimentos do grupo 1.	76
Tabela 4.8 – Valores de carga crítica em <i>scratch test</i> para amostras dos experimentos do grupo 1.....	78
Tabela 4.9 – Valores de espessura para os experimentos do grupo 1.	82
Tabela 4.10 – Parâmetros experimentais do grupo 2.....	83
Tabela 4.11 – Rugosidade média das amostras dos experimentos do grupo 2, obtidas por AFM.	86
Tabela 4.12 – Dados quantitativos dos elementos presentes na superfície das amostras do grupo 2.	87
Tabela 4.13 – Largura da trilha, para as amostras dos experimentos 2, 8 e 9.	90

Tabela 4.14 – Valores de carga crítica em <i>scratch test</i> para amostras dos experimentos 2, 8 e 9.....	91
Tabela 4.15 – Valores de espessura para os experimentos 2 (-4kV), 8(-6kV) e 9(-8kV).	94
Tabela 4.16 – Parâmetros experimentais do grupo3.....	96
Tabela 4.17 – Valores obtidos por AFM de rugosidade aritmética média para as amostras do grupo 3.	99
Tabela 4.18 – Valores de carga crítica em <i>scratch test</i> para amostras dos experimentos do grupo 3.....	99

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

3IP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
3IP&D	Implantação Iônica por Imersão em Plasma e Deposição
ASTM	<i>American Society for Testing Materials</i>
BE	<i>Binding Energy</i>
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
Cr	Cromo
Cr _x N _y	Nitreto de Cromo
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DC	<i>Direct Current</i>
DC-MS	<i>Direct Current Magnetron Sputtering</i>
DS	Descarga Secundária
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Magnetron Sputtering</i>
iMD	<i>Ionized Magnetron Deposition</i>
iMS	<i>Ionized Magnetron Sputtering</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
iPVD	<i>Ionized Physical Vapor Deposition</i>
I-V	Corrente – Tensão
LABAP	Laboratório Associado de Plasma
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MS	<i>Magnetron Sputtering</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
Ra	<i>Arithmetic Roughness</i>
RF	Rádio Frequência
SCCM	<i>Standard Cubic Centimeters per Minute</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ_0 Permissividade Elétrica no vácuo

λ_D Comprimento de Debye

e Carga do Elétron

Φ_t Potencial aplicado no tubo

n Densidade de Plasma

$h\nu$ Energia do fóton

ϵ Campo elétrico

ϕ_{sp} Função trabalho

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO..... 1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 5
2.1.	Conceitos básicos de plasma..... 5
2.1.1.	Escudo de Debye 5
2.1.2.	Densidade de plasma 6
2.2.	Descarga escura ou Townsend..... 7
2.3.	Descarga de catodo oco 10
2.4.	Interação iônica com a superfície 14
2.5.	Pulverização catódica DC (<i>Sputtering</i> DC) 15
2.5.1.	<i>Magnetron Sputtering (MS)</i> 17
2.6.	Processo iPVD ou iMS 21
2.7.	Implantação iônica por Imersão em Plasma - 3IP..... 25
2.8.	Filmes finos de nitreto de cromo 27
3	METODOLOGIA 29
3.1.	Preparação metalográfica dos substratos. 29
3.2.	Configuração do sistema 3IP&D + Descarga secundária..... 30
3.3.	Planejamento dos Experimentos..... 34
3.3.1.	Experimentos – Grupo 1 36
3.3.2.	Experimentos – Grupo 2..... 36
3.3.3.	Experimentos – Grupo 3..... 37
3.4.	Caracterizações 37
3.4.1.	Microscopia eletrônica de varredura..... 38
3.4.2.	Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDS)..... 42
3.4.3.	Perfilometria Óptica 43
3.4.4.	Ensaio tribológico tipo pino-sobre-disco. 44
3.4.5.	Microscopia de força atômica 47
3.4.6.	Resistência ao riscamento por esclerometria (<i>scratch test</i>) 49
3.4.7.	Teste qualitativo de adesão com indentação Rockwell C..... 51

3.4.8.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1.	Parâmetros e Resultados Grupo 1	58
4.1.1.	Morfologia e rugosidade superficial do Grupo 1.	60
4.1.2.	Composição química superficial do Grupo 1.	65
4.1.3.	Coeficiente de atrito e resistência ao desgaste Grupo 1	69
4.1.4.	Adesão e espessura dos filmes do Grupo 1	77
4.2.	Parâmetros e Resultados do Grupo 2	83
4.2.1.	Morfologia e rugosidade superficial do Grupo 2	84
4.2.2.	Composição química superficial do Grupo 2	87
4.2.3.	Coeficiente de atrito e resistência ao desgaste Grupo 2	88
4.2.4.	Adesão e espessura dos filmes do Grupo 2	91
4.3.	Parâmetros e Resultados do Grupo3.....	95
4.3.1.	Morfologia e rugosidade superficial do Grupo 3	97
4.3.2.	Adesão dos filmes do Grupo 3.....	99
5	CONCLUSÃO	105
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107

1 INTRODUÇÃO

Diversas técnicas de modificação de superfície dos materiais têm sido empregadas pela indústria e pela ciência de modo a lhes fornecer características que possibilitem maior versatilidade em aplicações diversas e aumento de vida útil. Dessa maneira, o revestimento de superfícies a partir da deposição de filmes finos tem sido explorado em pesquisas há vários anos e aplicado em diversos setores industriais. Ao longo dos anos, diversos processos foram desenvolvidos para a deposição de filmes finos e estes se enquadram basicamente na aplicação individual ou combinada das técnicas CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou PVD (*Physical Vapor Deposition*) (SESHAN, 2002), método empregado neste trabalho e melhor descrito a seguir.

Na deposição de filmes finos por PVD, o material a ser depositado é colocado na condição de alvo e evaporado/sublimado do estado sólido ao vapor por interação físico-térmica ou colisional. As partículas vaporizadas depositam-se sobre um substrato posicionado contra o alvo, formando sobre este uma camada fina superficial (MATTOX, 1998).

Dentre os métodos para a deposição de filmes finos por PVD destaca-se o processo de *sputtering* (pulverização catódica), especialmente por sua capacidade em depositar filmes finos metálicos, ligas, poliméricos e cerâmicos em diferentes substratos (HELMERSSON *et al.*, 2006). Durante o processo de *sputtering*, grande parte dos átomos ejetados do material-alvo encontra-se em estado neutro. Os íons presentes na descarga são predominantemente provenientes do gás precursor. Assim, a diversidade de trajetórias descritas pela grande maioria dos átomos neutros devido à impossibilidade de serem guiados, diminui a capacidade do sistema em controlar a deposição e concentrá-la em determinada região do substrato. Uma alternativa para alcançar o controle de trajetória dessas partículas é torná-las portadoras de carga elétrica e, assim, sob a atuação de um campo elétrico, ser possível direcioná-las. Ao longo dos anos, variações dos processos de *sputtering* foram encontradas com a

capacidade de atingir alto grau de ionização das partículas pulverizadas. Nos processos **iPVD** - *ionized physical vapor deposition*, ou **iMD** – *ionized magnetron deposition*, ou ainda **IMS** – *ionized magnetron sputtering*, como são chamadas essas variações, uma descarga auxiliar (secundária) com mesma mistura gasosa precursora é inserida no sistema. A existência desta descarga secundária de alta densidade entre alvo e substrato permite que parte das partículas pulverizadas sofra, em seu trajeto de deposição, sucessivas colisões com boa probabilidade de ocorrência de ionização (HELMERSSON *et al.*, 2006).

Este trabalho tem o objetivo de depositar filmes finos aderentes, utilizando um sistema que associa descarga secundária do tipo catodo oco, implantação iônica por imersão em plasma e deposição por *MS* (*magnetron sputtering*). Esta associação visa aumentar a fração de partículas ionizadas pulverizadas do alvo, para que seja possível implantá-las durante o processo de deposição. O estudo dos filmes depositados por esta associação é uma continuidade dos trabalhos de Mansur (2016) e Mello (2011), do grupo 3IP do Laboratório Associado de Plasmas do INPE. Neste sistema, foram depositados filmes de cromo e nitreto de cromo sobre substratos de aço carbono SAE1070, a fim de estudar as características obtidas por esses filmes, especialmente a aderência e compará-los com filmes depositados somente por *MS*. A análise das caracterizações e comparações permitiu uma discussão sobre a influência da descarga secundária de catodo oco e 3IP num processo iPVD de deposição por *MS*.

A escolha da utilização de revestimentos de nitreto de cromo deve-se à sua capacidade de atribuir ao material revestido alta dureza e boa resistência ao desgaste, à corrosão e à oxidação em alta temperatura. Estudos realizados mostram que, tipicamente, sua composição é dominada pelos nitretos CrN e Cr₂N (HAN *et al.*, 2003). O nitreto Cr₂N apresenta maior dureza e módulo de elasticidade se comparado ao CrN (BERTRAND *et al.*, 1997; HAN *et al.*, 2003; MELLO *et al.*, 2017). As diferentes propriedades mecânicas e tribológicas apresentadas por estas

fases do nitreto de cromo promove uma interessante busca pelo controle de cada uma delas na composição do filme.

A deposição de nitretos e carbetos em substratos metálicos geralmente resulta em baixa aderência, e este é um fator limitante para ampliar as possibilidades de aplicações tecnológicas para estes filmes. Em alguns casos, o uso de intercamadas metálicas nanométricas entre filme e substrato é adotado, o que promove melhorias na adesão desses revestimentos (ALDRICH-SMITH *et al.*, 2005). Neste trabalho, as deposições do nitreto de cromo sobre o aço carbono ocorreram de forma direta, sem o uso de intercamadas, justamente com o intuito de observar se a adoção da descarga secundária do tipo catodo oco e implantação iônica trarão benefícios à aderência do nitreto sobre o aço carbono, além da possibilidade de atribuírem melhor uniformidade na deposição e implantação dos íons pulverizados em substratos de geometrias complexas.

O presente trabalho está dividido em seis capítulos. O segundo capítulo expõe uma revisão bibliográfica com abordagem de tópicos importantes para o conhecimento e entendimento do trabalho.

O desenvolvimento da parte experimental, as condições adotadas para tal e uma breve revisão e detalhamento dos métodos de caracterização adotados são temas abordados no terceiro capítulo. Os resultados obtidos por caracterizações, testes e análises experimentais, além dos cálculos teóricos realizados, são apresentados e discutidos no quarto capítulo. As conclusões formuladas através destes resultados estão dispostas no quinto capítulo, permitindo então uma análise e planejamento preliminar dos trabalhos futuros apresentados no sexto capítulo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. Conceitos básicos de plasma

A adoção de plasmas tecnológicos como meio para a deposição de filmes finos e tratamento superficial de materiais tornou-se expressiva na medida em que avanços na compreensão física e química deste complexo estado da matéria foram alcançados (OHRING, 2002). O Plasma é definido como um conjunto quase neutro de partículas eletricamente carregadas e neutras que exhibe um comportamento coletivo. A quantidade de íons positivos no plasma se equivale à soma da quantidade de elétrons e íons negativos; essa característica torna o plasma eletricamente neutro macroscopicamente, mas não totalmente. O alto grau de ionização presente em um plasma o diferencia de um gás qualquer. Em um gás dominado por espécies neutras, o movimento de partículas e moléculas é controlado apenas por processos colisionais. No plasma, o movimento de espécies carregadas eletricamente possibilita a concentração pontual de cargas positivas ou negativas originando a formação de campo elétrico e magnético em seu meio. A atuação da força coulombiana de longo alcance nessas regiões de carga concentrada passam a influenciar no movimento dessas espécies, definindo o comportamento coletivo do plasma. Assim, surge o conceito de quarto estado da matéria, uma referência à quantidade de energia necessária para sua ocorrência (CHEN, 1974).

2.1.1. Escudo de Debye

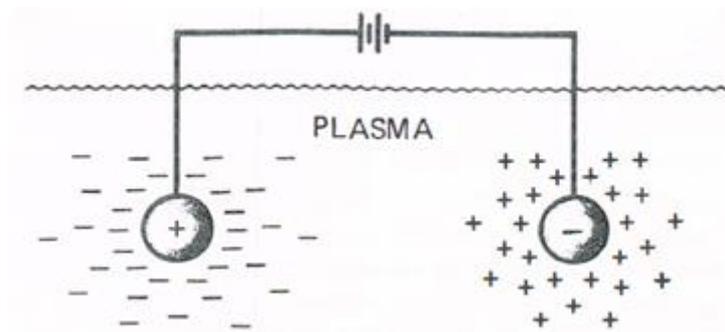
Uma característica importante comportamental do plasma é a sua capacidade de blindar qualquer potencial elétrico inserido em seu meio. A inserção de esferas polarizadas no interior de um plasma pode ser utilizada para exemplificar a blindagem de Debye (Fig.2.1). Imediatamente após a inserção, elétrons e íons negativos são atraídos para a esfera de carga positiva. Já os íons positivos são atraídos junto à esfera negativa. A formação de uma nuvem de carga oposta sobre as esferas tende a cancelar os efeitos do potencial externo aplicado no plasma. A espessura

desta camada de blindagem denomina-se comprimento de Debye (λ_D) expresso por:

$$\lambda_D = \left[\frac{\epsilon_0 K T_e}{n e^2} \right]^{1/2}, \quad (2.1)$$

Onde: e : carga elétrica do elétron, ϵ_0 : permissividade no vácuo, K : constante de Boltzmann, n : densidade de elétrons e T_e : temperatura elétrons.

Figura 2.1 – Exemplo de blindagem de Debye.



Fonte: Chen (1974).

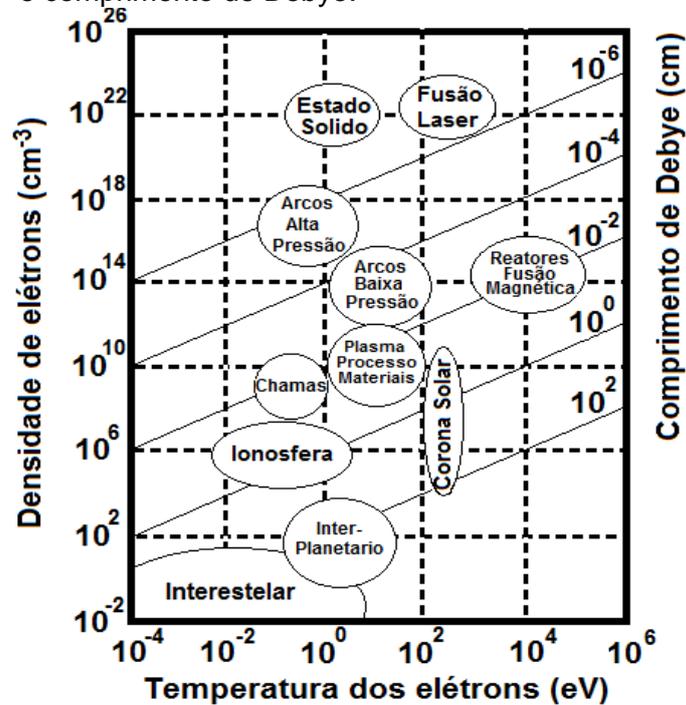
A Equação 2.1 evidencia que o aumento da densidade de elétrons n promove a diminuição do comprimento de Debye λ_D , e indica também a relação de proporcionalidade entre temperatura dos elétrons e λ_D . A grande mobilidade dos elétrons, comparado ao dos íons, faz com que eles sejam os elementos importantes no fenômeno de blindagem dos potenciais elétricos. Além de se deslocarem imediatamente em direção ao potencial positivo para promover um equilíbrio de cargas, são também rapidamente repelidos das proximidades do potencial negativo, fazendo com que restem majoritariamente cargas positivas no entorno deste potencial (CHEN, 1974).

2.1.2. Densidade de plasma

A densidade n é característica importante do plasma. Em todo o espectro de plasmas naturais e laboratoriais, há uma grande diferença na densidade de partículas portadoras de carga elétrica n (número por cm^3)

destes plasmas. Os plasmas naturais que ocorrem em ambiente rarefeito apresentam densidade típica de 10^6 cm^{-3} , enquanto plasmas experimentais podem atingir densidade de aproximadamente 10^{20} cm^{-3} . Entre estes extremos estão localizadas as descargas luminescentes. Estes plasmas são os mais utilizados para o processamento de materiais e possuem densidade n num intervalo de: $\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$ a $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (OHRING, 2002) A Figura 2.2 apresenta plasmas naturais e tecnológicos com suas respectivas densidade e temperatura de elétrons características e comprimentos de Debye.

Figura 2.2 – Tipos de plasma e respectivas: densidade, temperatura de elétrons e comprimento de Debye.



Fonte: Adaptado de Elwenspoek e Jansen (2004).

2.2. Descarga escura ou Townsend

Um mecanismo que transforma um gás inicialmente isolante em um meio condutor de eletricidade (plasma) deve fornecer a este energia suficiente para que ocorra a ionização de seus átomos. A ruptura de uma descarga *DC* (*direct current* ou corrente contínua) ocorre quando uma diferença de potencial é aplicada em um gás mantido em ambiente de baixa pressão. Elétrons livres presentes no ambiente, provenientes de radiação de fundo

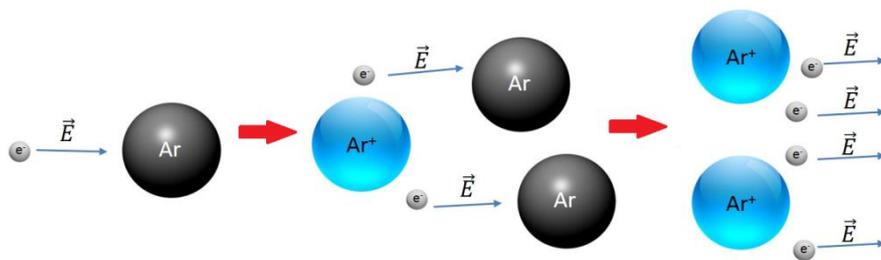
ou fonte termiônica serão acelerados em direção ao anodo por atração coulombiana (NASSER, 1971; OHRING, 2002).

Durante seu trajeto em direção ao anodo os elétrons livres ganham energia cinética e colidem com átomos do gás (Fig.2.3). Caso a energia adquirida por esses elétrons seja suficientemente grande, estas colisões resultarão na emissão de elétrons das camadas de valência dos átomos envolvidos, tornando-os íons positivos. Os elétrons ejetados destes átomos serão também atraídos em direção ao anodo participando do processo colisional, formando um efeito cascata na ionização do gás.



Inversamente aos elétrons, o campo elétrico atrai os íons em direção ao catodo. A colisão entre íons e a superfície do catodo além de outras interações destacadas posteriormente, promoverá a ejeção de elétrons secundários extraídos dos átomos da superfície. Essa cascata de colisões irá se multiplicar até que seja suficientemente grande para promover o rompimento da descarga e sustentá-la (OHRING, 2002).

Figura 2.3 – Processo colisional ionizante entre elétrons e átomos do gás.



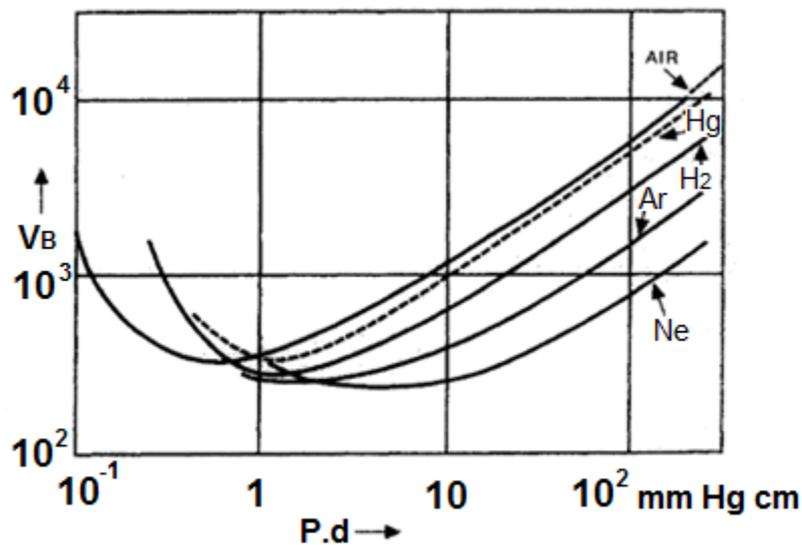
Fonte: Produção do autor.

Para que de fato ocorra o rompimento da descarga, a distância (d) entre os eletrodos deve ser grande o suficiente para permitir aos elétrons o deslocamento necessário e acúmulo de energia para o processo colisional em cascata.

As curvas de Paschen (Fig.2.4) apresentam valores de tensão de ruptura para determinados valores do produto entre distância dos eletrodos e pressão de trabalho. As curvas foram obtidas experimentalmente para

determinados gases e o procedimento experimental adotado para a elaboração destas curvas utilizou eletrodos de geometria plana, superfície livre de impurezas e sujeira, em pressões relativamente baixas. Assim, as curvas de Paschen servem como um instrumento auxiliar na elaboração de um sistema para a ruptura de descargas, participando na escolha da fonte de plasma adequada e dimensões da câmara a ser utilizada (CHAPMAN, 1980; OHRING, 2002;).

Figura 2.4 – Curvas de Paschen para determinados elementos.



Fonte: Ohring (2002).

Em um volume constante, a densidade de partículas presentes no ambiente é proporcional à pressão. Desta maneira, como mostram as curvas de Paschen, num sistema com baixo valor de produto Pd (lado esquerdo da Figura 2.4) o número de colisões entre elétrons e íons é pequeno e a quantidade de elétrons secundários emitidos pelo catodo também, o que solicita ao sistema a aplicação de um campo elétrico altíssimo para que seja possível a ruptura da descarga. No outro extremo da curva são representados valores altos para o produto Pd . Neste caso, a elevada densidade de partículas promoverá grande quantidade de colisões energeticamente fracas. Com inclinação menos acentuada, as curvas de Paschen nesta região também indicam o aumento da tensão de

ruptura para que a descarga seja sustentada, porém de maneira quase linear (OHRING, 2002).

O processo colisional entre elétrons e átomos é alternativa viável para fornecer a quantidade de energia necessária para ruptura da descarga e ionização de gases. A Tabela 2.1 apresenta valores típicos de energia de ionização de alguns elementos.

Tabela 2.1 – Energia de ionização: argônio, nitrogênio, oxigênio e cromo.

Elemento	Energia 1ª ionização (eV)	Energia 2ª ionização (eV)
Argônio	15,7	27,6
Nitrogênio	14,5	29,6
Oxigênio	13,6	35,1
Cromo	6,7	16,5

Fonte: Tabela periódica de elementos.

A partir desses valores, torna-se não convencional a adoção de processos térmicos para a ionização desses elementos, uma vez que 1 eV corresponde a cerca de 11600 K.

2.3. Descarga de catodo oco

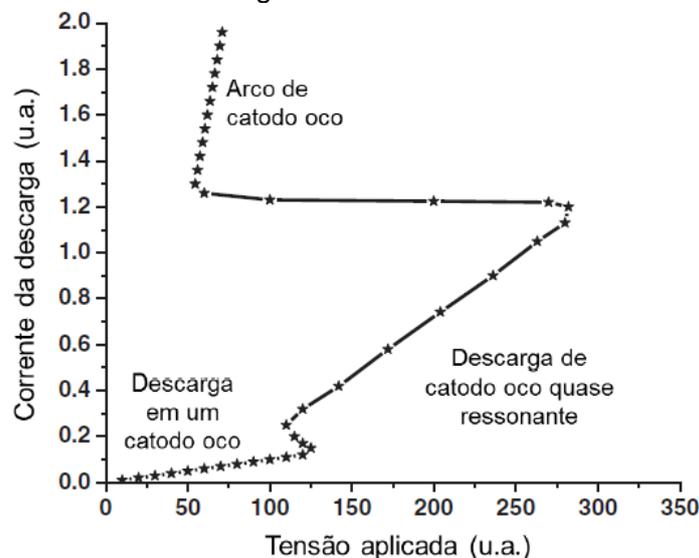
Estudos realizados em descargas luminescentes *DC* com o intuito de investigar o comportamento das espécies em regiões próximas ao catodo (bainha catódica) compreendem que a modificação da geometria do catodo pode gerar um aumento na corrente de descarga em diversas ordens de magnitude. Os experimentos realizados por Friedrich Paschen em 1916 utilizando placas paralelas como catodo foi o primeiro relato de um catodo oco (MUHL; PÉREZ, 2015). Naquela ocasião, Paschen observou que, ao manter constante a tensão e diminuir a distância entre os catodos, a corrente da descarga apresentou um aumento expressivo em seu valor.

O termo “descarga de catodo oco”, conhecido universalmente como *hollow cathode discharge*, geralmente denomina plasmas gerados sob a

atuação de um catodo geometricamente similar a uma cavidade ou por catodos planos dispostos como barreiras, na qual favorecem o confinamento dos elétrons e a contenção do plasma nesta região (ALMEIDA, 2008; MUHL; PÉREZ, 2015; SANTOS, 2013).

As interações predominantes em descarga de catodo oco são: ionização, excitação, troca de carga entre partículas, geração de elétrons secundários, emissão termiônica e fotoemissão. A descarga de catodo oco apresenta maior intensidade de brilho comparada a uma descarga luminescente em placas paralelas, sendo sua densidade de plasma da ordem de 10^{11} - 10^{13} cm^{-3} (MUHL; PÉREZ, 2015). O aumento da espessura da bainha neste tipo de descarga e conseqüente aumento de energia média dos elétrons promovem um comportamento particular para os valores de corrente e tensão neste tipo de descarga (MARIANO, 2017). A Figura 2.5 apresenta esquematicamente uma curva I - V característica de um sistema com descarga de catodo oco.

Figura 2.5 – Representação esquemática de curva I - V característica para um sistema de descarga de catodo oco.



Fonte: Adaptado de Muhl e Pérez (2015).

As transições dos modos de descarga de catodo oco apresentados na Figura 2.5 são influenciadas pela geometria e dimensões do catodo, além da pressão do gás de trabalho e tensão aplicada. Tipicamente, o valor de

corrente no modo catodo oco cresce acentuadamente com o incremento da tensão, resultado do aumento da espessura da bainha e consequente aumento na energia média dos elétrons (MARIANO, 2017; MUHL; PÉREZ, 2015).

O fenômeno da descarga de catodo oco envolve a existência de movimento pendular dos elétrons no plasma. A geometria ou o posicionamento dos catodos faz com que as bainhas formadas em sua superfície estejam em posições opostas. Assim, os elétrons são refletidos das bainhas em cada lado no interior do catodo. A repulsão sofrida pelos elétrons que se aproximam da bainha faz com que estes sejam acelerados em direção contrária, levando-os a encontrar a bainha da parede oposta do catodo, sendo novamente repelidos e acelerados em sentido oposto. Esse movimento oscilatório de “vai e vem”, similar a um pêndulo, faz com que a trajetória dos elétrons na descarga seja estendida, aumentando também a probabilidade de colisão dessas partículas e, conseqüentemente, a emissão de elétrons secundários e ionização. Diversos autores, ao analisarem o movimento pendular, energia cinética, velocidade e a seção de choque dos elétrons, concluíram que os elétrons atingem o máximo valor energético quando estão no centro dos catodos e vão perdendo essa energia conforme se aproximam da bainha, até atingir um valor mínimo de energia quando o movimento oscilatório está na iminência de iniciar o trajeto em sentido oposto. A estimativa feita por diversos autores é que o número de oscilações dos elétrons varia de uma a três vezes (MUHL; PÉREZ, 2015). A Tabela 2.2 mostra o tempo total para que ocorram três oscilações de um elétron num dispositivo de catodo oco tubular, em função de sua energia cinética e do diâmetro do tubo.

Tabela 2.2 - Tempo para três oscilações do elétron num catodo tubular, em função de sua energia cinética e diâmetro do catodo.

Energia do Elétron (eV)	Tempo para três oscilações do elétron entre bainhas (s)							
	Diâmetro do catodo (m)							
	0.01	0.02	0.04	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5
1	$5,1 \cdot 10^{-08}$	$1,0 \cdot 10^{-07}$	$2,0 \cdot 10^{-07}$	$2,5 \cdot 10^{-07}$	$5,1 \cdot 10^{-07}$	$1,0 \cdot 10^{-06}$	$2,0 \cdot 10^{-06}$	$2,5 \cdot 10^{-06}$
2	$3,6 \cdot 10^{-08}$	$7,2 \cdot 10^{-08}$	$1,4 \cdot 10^{-07}$	$1,8 \cdot 10^{-07}$	$3,6 \cdot 10^{-07}$	$7,2 \cdot 10^{-07}$	$1,4 \cdot 10^{-06}$	$1,8 \cdot 10^{-06}$
4	$2,5 \cdot 10^{-08}$	$5,1 \cdot 10^{-08}$	$1,0 \cdot 10^{-07}$	$1,3 \cdot 10^{-07}$	$2,5 \cdot 10^{-07}$	$5,1 \cdot 10^{-07}$	$1,0 \cdot 10^{-06}$	$1,3 \cdot 10^{-06}$
5	$2,3 \cdot 10^{-08}$	$4,5 \cdot 10^{-08}$	$9,1 \cdot 10^{-08}$	$1,1 \cdot 10^{-07}$	$2,3 \cdot 10^{-07}$	$4,5 \cdot 10^{-07}$	$9,1 \cdot 10^{-07}$	$1,1 \cdot 10^{-06}$
10	$1,6 \cdot 10^{-08}$	$3,2 \cdot 10^{-08}$	$6,4 \cdot 10^{-08}$	$8,0 \cdot 10^{-08}$	$1,6 \cdot 10^{-07}$	$3,2 \cdot 10^{-07}$	$6,4 \cdot 10^{-07}$	$8,0 \cdot 10^{-07}$
20	$1,1 \cdot 10^{-08}$	$2,3 \cdot 10^{-08}$	$4,5 \cdot 10^{-08}$	$5,7 \cdot 10^{-08}$	$1,1 \cdot 10^{-07}$	$2,3 \cdot 10^{-07}$	$4,5 \cdot 10^{-07}$	$5,7 \cdot 10^{-07}$
40	$8,0 \cdot 10^{-09}$	$1,6 \cdot 10^{-08}$	$3,2 \cdot 10^{-08}$	$4,0 \cdot 10^{-08}$	$8,0 \cdot 10^{-08}$	$1,6 \cdot 10^{-07}$	$3,2 \cdot 10^{-07}$	$4,0 \cdot 10^{-07}$
50	$7,2 \cdot 10^{-09}$	$1,4 \cdot 10^{-08}$	$2,9 \cdot 10^{-08}$	$3,6 \cdot 10^{-08}$	$7,2 \cdot 10^{-08}$	$1,4 \cdot 10^{-07}$	$2,9 \cdot 10^{-07}$	$3,6 \cdot 10^{-07}$
100	$5,1 \cdot 10^{-09}$	$1,0 \cdot 10^{-08}$	$2,0 \cdot 10^{-08}$	$2,5 \cdot 10^{-08}$	$5,1 \cdot 10^{-08}$	$1,0 \cdot 10^{-07}$	$2,0 \cdot 10^{-07}$	$2,5 \cdot 10^{-07}$
200	$3,6 \cdot 10^{-09}$	$7,2 \cdot 10^{-09}$	$1,4 \cdot 10^{-08}$	$1,8 \cdot 10^{-08}$	$3,6 \cdot 10^{-08}$	$7,2 \cdot 10^{-08}$	$1,4 \cdot 10^{-07}$	$1,8 \cdot 10^{-07}$
400	$2,5 \cdot 10^{-09}$	$5,1 \cdot 10^{-09}$	$1,0 \cdot 10^{-08}$	$1,3 \cdot 10^{-08}$	$2,5 \cdot 10^{-08}$	$5,1 \cdot 10^{-08}$	$1,0 \cdot 10^{-07}$	$1,3 \cdot 10^{-07}$
500	$2,3 \cdot 10^{-09}$	$4,5 \cdot 10^{-09}$	$9,1 \cdot 10^{-09}$	$1,1 \cdot 10^{-08}$	$2,3 \cdot 10^{-08}$	$4,5 \cdot 10^{-08}$	$9,1 \cdot 10^{-08}$	$1,1 \cdot 10^{-07}$
1000	$1,6 \cdot 10^{-09}$	$3,2 \cdot 10^{-09}$	$6,4 \cdot 10^{-09}$	$8,0 \cdot 10^{-09}$	$1,6 \cdot 10^{-08}$	$3,2 \cdot 10^{-08}$	$6,4 \cdot 10^{-08}$	$8,0 \cdot 10^{-08}$

Fonte: Adaptado de Muhl e Pèrez (2015).

O movimento oscilatório dos elétrons tende a elevar a taxa de ionização do gás contribuindo substancialmente para o aumento da densidade de plasma no interior do catodo oco. O valor de corrente gerado pela descarga é cerca de uma a duas ordens de grandeza maior do que a gerada por eletrodos de placas paralelas, adotando-se as mesmas condições de pressão e tensão (GOEBEL; KATZ, 2008; NGO *et al.*, 1990). A densidade de corrente da descarga é elevada em cerca de três ordens de grandeza.

A espessura da bainha no interior de uma cavidade é fator importante para que o movimento dos elétrons não seja reduzido. Caso o valor de espessura da bainha seja maior do que o raio do catodo tubular, as bainhas das paredes opostas do catodo irão se sobrepor. Com isso, os elétrons presentes no interior da descarga tendem a ser repelidos para fora do tubo, deixando de contribuir para o processo colisional no interior da descarga (SHERIDAN, 1993).

O cálculo do parâmetro de sobreposição da bainha proposto por Sheridan (1993, 1994), foi extraído de um modelo teórico, cuja estrutura da bainha

formada no interior de uma cavidade cilíndrica considera pulsos rápidos e curtos para a polarização do substrato, ($t=0$) (MARIANO, 2017; SHERIDAN, 1993, 1994). A Equação 2.3 indica a máxima espessura de que uma bainha de íons pode atingir em determinadas condições de potencial elétrico e densidade de plasma no interior do catodo oco (MARIANO, 2017).

$$d = \sqrt{\frac{4\varepsilon_0|\phi_t|}{en_0}} \quad (2.3)$$

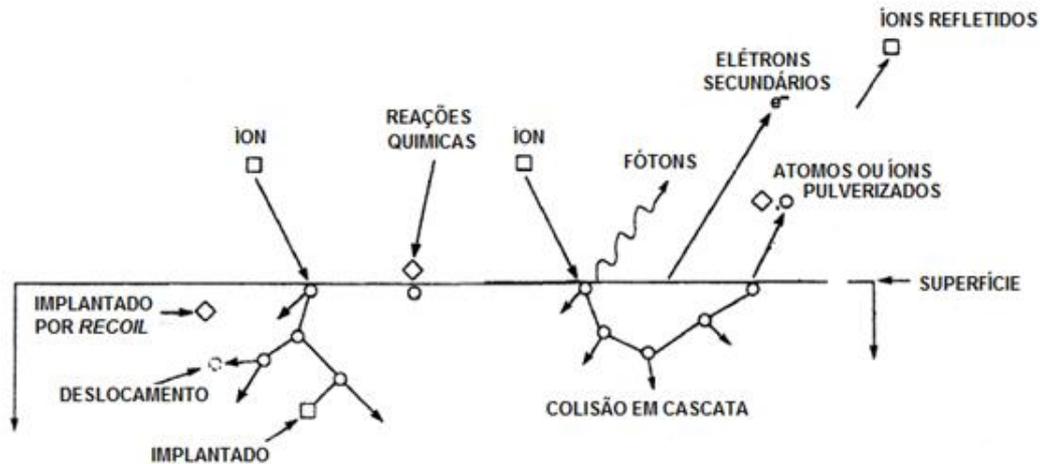
Onde: ϕ_t : potencial elétrico do pulso aplicado no tubo, ε_0 : permissividade elétrica no vácuo, e : carga elétrica do elétron e n_0 : densidade de plasma.

Com a indicação do valor de espessura de bainha é possível determinar o diâmetro mínimo que se pode adotar em um catodo oco sem que haja, para determinadas condições, a sobreposição de bainhas.

2.4. Interação iônica com a superfície

Grande parte dos fenômenos energéticos sustentadores da descarga no plasma são provenientes de colisões entre partículas. Colisões entre íons energéticos e a superfície do material alvo (a ser implantado) ocorrem por meio de interações eletrostáticas e alguns fenômenos podem ocorrer através dessas interações. A Figura 2.6 destaca alguns destes fenômenos físicos: implantação iônica, ejeção de átomos ou íons do material alvo, ejeção de elétrons secundários, emissão de fótons entre outros. Alguns fatores são determinantes para a ocorrência de cada um destes fenômenos como: a natureza do material alvo e do gás ionizado, ângulo de incidência dos íons na superfície, a energia cinética dos íons incidentes e dados intrínsecos do material alvo, como rugosidade e orientação cristalográfica (OHRING, 2002).

Figura 2.6 - Representação dos efeitos do bombardeamento iônico em superfícies, por interações eletrostáticas.



Fonte: Adaptado de Ohring (2002).

Este trabalho utiliza implantação iônica e a pulverização catódica (*sputtering*) como mecanismos para a produção de filmes finos de cromo e nitreto de cromo sobre substratos de aço carbono. Tais mecanismos são descritos a seguir.

2.5. Pulverização catódica DC (*Sputtering* DC)

O fenômeno de *sputtering*, também conhecido como pulverização catódica, se enquadra em deposição física a partir da fase vapor (PVD). Neste processo, um alvo sólido colocado na condição de catodo é bombardeado por partículas energéticas (íons) que transferem seu momento linear ao material causando a ejeção (pulverização) de átomos de sua superfície. O alvo é montado em posição oposta ao substrato no interior de uma câmara operada em baixa pressão.

O método tipicamente adotado para a geração dos íons bombardeadores do alvo é a utilização de um sistema onde uma câmara de vácuo aterrada recebe a inserção de um fluxo contínuo de gás, geralmente argônio, a pressões que variam entre 1 a 100 mTorr. A ruptura do gás ocorre pela aplicação de um potencial negativo DC no alvo com valores normalmente entre 0,1 e 5 kV. Assim, os íons positivos são acelerados em direção ao

alvo iniciando o bombardeamento em sua superfície, enquanto o substrato está aterrado (THORNTON; GREENE, 1994).

A aplicação de uma diferença de potencial entre um catodo e um anodo num ambiente de baixa pressão estabelecerá uma descarga elétrica luminosa, formadora do plasma. Em tais condições haverá no ambiente: partículas positivas, negativas e neutras. O efeito de campo elétrico induzido fará com que as partículas negativas sejam aceleradas em direção ao anodo; já os íons positivos serão atraídos e acelerados em direção ao catodo, bombardeando-o. Se a energia destes íons for suficientemente grande, ao colidirem com o catodo, átomos superficiais do material alvo serão ejetados, promovendo o fenômeno de pulverização catódica.

A energia cinética de deslocamento dos íons até a colisão é fator importante para caracterizar este fenômeno. Para cada material há um limiar de energia e este pode ser definido como a energia mínima requerida para que átomos da rede cristalina sejam deslocados de suas posições e conseqüentemente, ejetados do material (CHAPMAN, 1980). Portanto, para que ocorra a pulverização catódica (*sputtering*), torna-se necessário que a energia dos íons incidentes seja superior a esse limiar.

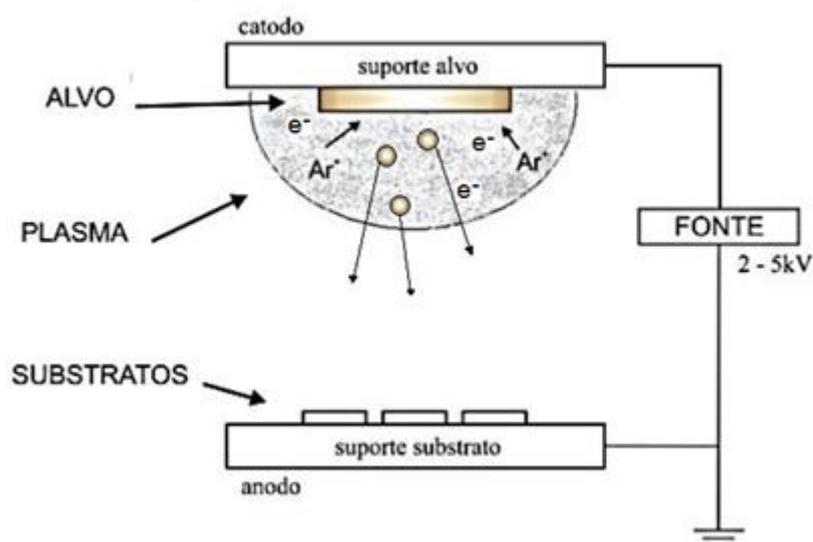
Groove, em 1852, foi o responsável pelo primeiro relato de observação da pulverização catódica. Ao aplicar uma descarga *DC* em um tubo de gás, observou que a superfície do catodo inserido no tubo havia sofrido um desgaste, levando-o a concluir que tal corrosão fora promovida pelos íons energéticos presentes na descarga. Em seguida, constatou a presença do material catódico depositado na parede interna do tubo. Naquele momento, a pulverização do catodo era um fenômeno indesejado por degradá-lo. No entanto, posteriormente foram observadas aplicações para este fenômeno e atualmente o *sputtering* é destinado amplamente a diversas áreas da indústria e ciência (MELLO, 2011).

Os átomos pulverizados por este processo possuem energia que varia entre 1 e 100 eV. Em comparação a partículas evaporadas por processos

térmicos, onde a energia com que são evaporadas é da ordem de décimos de elétron-volts, a pulverização catódica proporciona algumas qualidades no filme depositado. Particularmente neste caso, partículas mais energéticas tendem a favorecer o aumento da interdifusão e mistura com os átomos da superfície na qual são depositados, promovendo uma região mista de transição entre filme e substrato, maximizando a aderência do filme que está se formando (HUTCHINGS, 1996).

A grande maioria das partículas ejetadas por pulverização catódica *DC* são átomos neutros. A quantidade de íons ejetados não ultrapassa 5% do total de partículas removidas do material alvo (HELMERSSON *et al.*, 2006; POWELL; ROSSNAGEL, 1999).

Figura 2.7 - Esquema da câmara de vácuo para a deposição por pulverização catódica *DC*.



Fonte: Moura (2010).

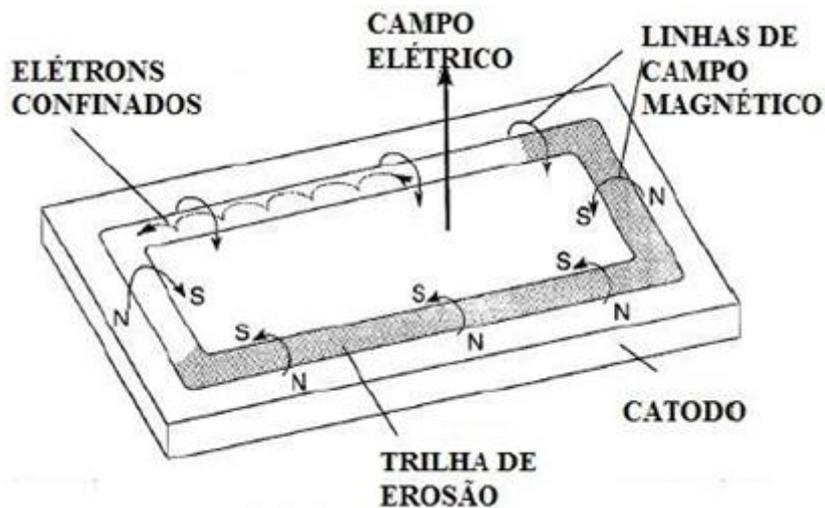
2.5.1. **Magnetron Sputtering (MS)**

No processo de pulverização catódica *DC* (Fig 2.7), nem todos os elétrons contribuem para a ionização do gás de trabalho. Alguns desses elétrons se perdem pelo caminho e são acelerados em direção à parede da câmara, dissipando sua energia e aquecendo-a. A taxa de pulverização é dependente do fluxo de íons no plasma. A recombinação entre íons e elétrons é um fator limitante para elevar a densidade de plasma em

condições de pulverização catódica de alto rendimento. Para minimizar a dispersão dos elétrons, um campo magnético é aplicado em direção perpendicular à tensão no alvo, criando uma armadilha de elétrons próxima ao material alvo, aprisionando-os e os fazendo contribuir com a ionização do gás (CHAPMAN; MANGANO, 1988).

O emprego do campo magnético perpendicular ao campo elétrico e paralelo ao alvo pode ser observado na Figura 2.8, que apresenta o esquema de *magnetron sputtering* planar.

Figura 2.8 – Representação esquemática de *magnetron sputtering* planar.



Fonte: Adaptado de Ohring (2002).

As linhas de campo magnético emergem da superfície do alvo. Os elétrons influenciados pelo campo magnético descrevem um movimento helicoidal em volta das linhas de campo magnético (B) influenciados pela atuação da força (F) de Lorentz apresentada na Equação 2.4.

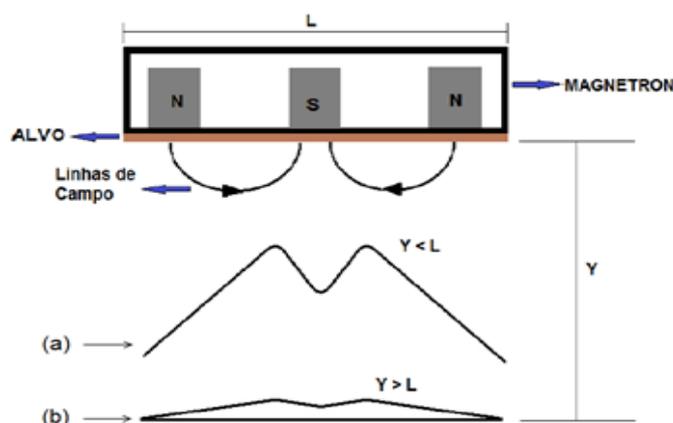
$$\vec{F} = \frac{m d\vec{v}}{dt} = -q(\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \times \vec{B}), \quad (2.4)$$

Onde: q : carga elétrica, m : massa, \vec{v} : velocidade do elétron, $\vec{\mathcal{E}}$: campo elétrico e \vec{B} : campo magnético.

A deriva helicoidal faz com que o caminho percorrido pelos elétrons seja ampliado, aumentando também a probabilidade de colisão com as partículas do gás durante seu trajeto e, conseqüentemente, a probabilidade de ionização naquela região. Os principais efeitos encontrados na aplicação de um campo magnético no processo de pulverização catódica são: a redução da tensão de ruptura e o aumento da densidade de plasma (SHON; LEE, 2002).

A distância entre alvo e substrato apresenta influência nas características de filmes depositados por *MS*. A Figura 2.9 ilustra esquematicamente e fora de escala o perfil de deposição em diferentes distâncias entre alvo e substrato. Para pequenas distâncias, como mostra o perfil (a), a taxa de deposição tende a ser máxima, permitindo maior aproveitamento dos átomos pulverizados, tornando o filme compacto; no entanto, o filme nesta condição não apresentará boa uniformidade, pois, a influência do campo magnético fará com que parte das partículas depositadas seja concentrada nas regiões das linhas de campo magnético. Inversamente, o aumento da distância entre alvo e substrato (b), resultará em filmes menos espessos, porém, mais uniformes (NASCIMENTO, 2011).

Figura 2.9 – Influência da distância entre alvo e substrato em *MS*.



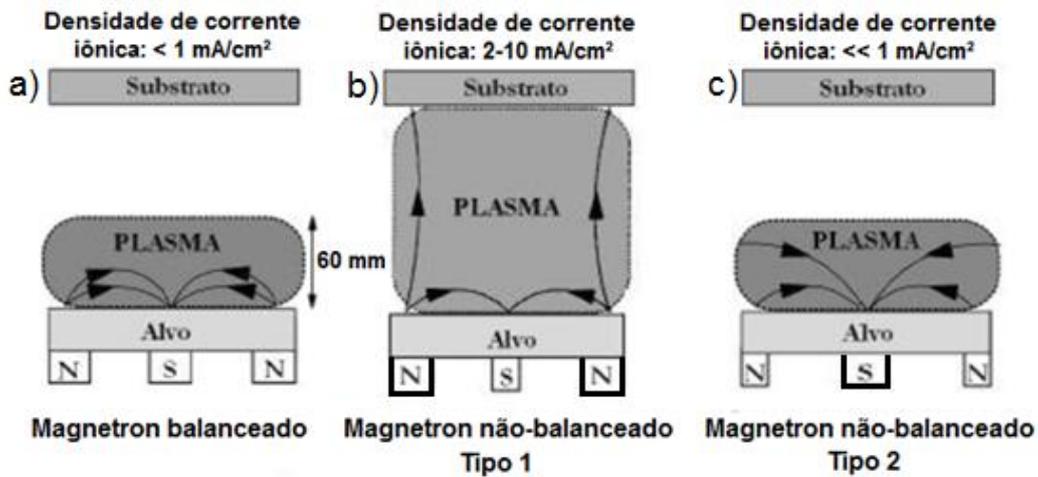
Fonte: Adaptado de Nascimento (2011).

A configuração do sistema *magnetron sputtering* pode ser balanceado (utilizado neste trabalho) e não balanceado (tipo 1 e tipo 2). Num sistema balanceado (Fig. 2.10 (a)), os polos do *magnetron* possuem mesma

intensidade magnética, fazendo com que a concentração do plasma ocorra em região próxima ao alvo e com extensão estimada em 60 mm. Os substratos e respectivos filmes posicionados nesta região, cuja densidade de plasma é acentuada, estão sujeitos a simultâneos bombardeios iônicos, o que pode alterar sua estrutura e propriedades. Caso estejam posicionados a uma distância maior do que 60 mm em relação ao alvo, possivelmente não sofrerão grandes alterações em suas propriedades e estrutura. (KELLY; ARNELL, 2000; MELLO, 2011).

Para a configuração de *magnetron sputtering* não balanceado do tipo 1 (Fig. 2.10 (b)), os magnetos da borda são mais intensos comparados ao polo central. Nesta configuração, nem todas as linhas de campo tem a mesma direção, algumas das linhas de campo seguem em direção ao substrato influenciando alguns dos elétrons secundários presentes na descarga, a seguirem o mesmo caminho. Assim, o plasma é menos confinado na região próxima ao alvo, favorecendo maior extração de corrente iônica do plasma. Esta configuração é comumente utilizada para a deposição de filmes mais densos em substratos maiores e de geometrias complexas. Em outra configuração, chamada de *magnetron sputtering* não balanceado tipo 2 (Fig 2.10 (c)) ocorre o oposto, o magneto central possui maior intensidade magnética se comparado aos da borda. Assim, as linhas de campo são direcionadas para as paredes da câmara, diminuindo muito a densidade de plasma na região do substrato e, conseqüentemente, a densidade de corrente iônica. (KELLY; ARNELL, 2000; MELLO, 2011).

Figura 2.10 – Representação esquemática do confinamento do plasma em magnetron sputtering: (a) balanceado; (b) não-balanceado, tipo1; (c) não-balanceado, tipo2.



Fonte: Adaptado de Kelly e Arnell (2000).

2.6. Processo iPVD ou iMS

A deposição de filmes finos por processo PVD, especialmente por *magnetron sputtering*, é muito utilizada principalmente por sua capacidade em depositar filmes metálicos e ligas, cerâmicos e poliméricos em diversos substratos destinados a variadas aplicações (HELMERSSON *et al.*, 2006). Mesmo com vasta gama de aplicações, a busca por melhorias nas propriedades destes revestimentos é constante. Estudos mostram que a grande maioria das partículas pulverizadas por *magnetron sputtering* são átomos neutros (aprox.. 95%) (HELMERSSON *et al.*, 2006; POWELL; ROSSNAGEL, 1999). O campo elétrico gerado pela bainha formada próximo à superfície do alvo dificulta a emissão de íons pulverizados do alvo que, por vezes, ficam retidos na bainha (POWELL; ROSSNAGEL, 1999). A grande variedade de trajetória e direções adotadas por estas partículas neutras ejetadas do alvo dificultam a possibilidade de estas serem aceleradas ou direcionadas para determinada região do substrato. A dificuldade em controlar a trajetória e adicionar mobilidade a estas partículas não portadoras de carga torna-se uma limitação para o processo, pois, para determinados materiais, o emprego de altas temperaturas na deposição para o aumento de mobilidade das espécies pode ser prejudicial às suas propriedades

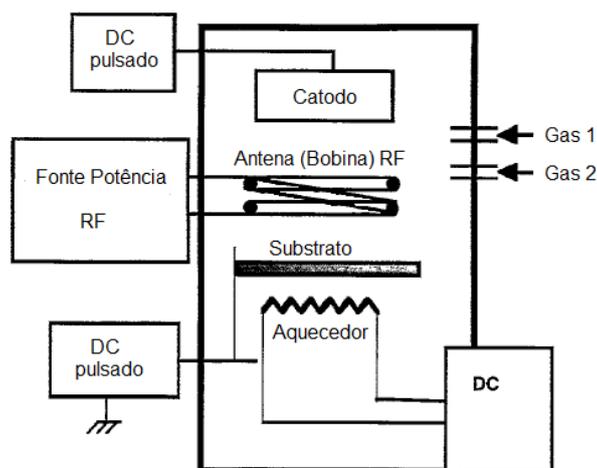
(POWELL; ROSSNAGEL, 1999). Diante de tais questões, tornar as partículas pulverizadas neutras em portadoras de carga, permitiria controlá-las através da aplicação de um campo elétrico, seja controlando sua energia de incidência à superfície do substrato ou direcionando-as para deposições pontuais (HELMERSSON *et al.*, 2006; POWELL; ROSSNAGEL, 1999). O processo que visa aumentar a fração ionizada de partículas pulverizadas por *magnetron sputtering* é conhecido como PVD ionizado (IPVD), ou IMS (*ionized magnetron sputtering*) (HELMERSSON *et al.*, 2006; SCHEIDER *et al.*, 1998).

A barreira imposta pela bainha na ejeção de íons do catodo exige que o processo de ionização destas partículas seja realizado em região posterior à bainha (HELMERSSON *et al.*, 2006; POWELL; ROSSNAGEL, 1999). Para isto, uma segunda descarga é gerada no interior da câmara utilizando o mesmo gás precursor e localizada entre o alvo catódico e o substrato, de forma que as partículas pulverizadas pelo *magnetron sputtering* transitem por esta descarga secundária durante seu trajeto de deposição. Altos índices de densidade de plasma são requeridos nesta descarga secundária para que, ao passarem por ela, grande parte das partículas pulverizadas sofram sucessivas colisões e sejam ionizadas (HELMERSSON *et al.*, 2006; POWELL; ROSSNAGEL, 1999).

Diferentes métodos e processos são utilizados para a formação da descarga secundária responsável pela ionização das partículas pulverizadas. Para que um processo seja considerado PVD ionizado, a fração de partículas pulverizadas ionizadas deve ser maior ou igual a 50% do total pulverizado (HELMERSSON *et al.*, 2006). Dentre os métodos aplicados para a ionização dos átomos pulverizados, o método *ICP-MS* (*inductively coupled plasma magnetron sputtering*) desenvolvido por Hossnagel e Hopwood (SCHEIDER *et al.*, 1998), que utiliza uma bobina de indução não ressonante para a geração do plasma secundário, possui grande semelhança com o sistema associado proposto por este trabalho.

No *ICP-MS*, uma bobina indutiva é inserida num sistema *MS* convencional e posicionada entre o alvo e o substrato, como mostra a Figura 2.11. O posicionamento estratégico da bobina visa receber a passagem das partículas pulverizadas em seu interior durante seus trajetos de deposição (HELMERSSON *et al.*, 2006; ROSSNAGEN; HOPWOOD, 1994).

Figura 2.11 – Diagrama esquemático de sistema *ICP-MS* com bobina de indução posicionada entre alvo e substrato.



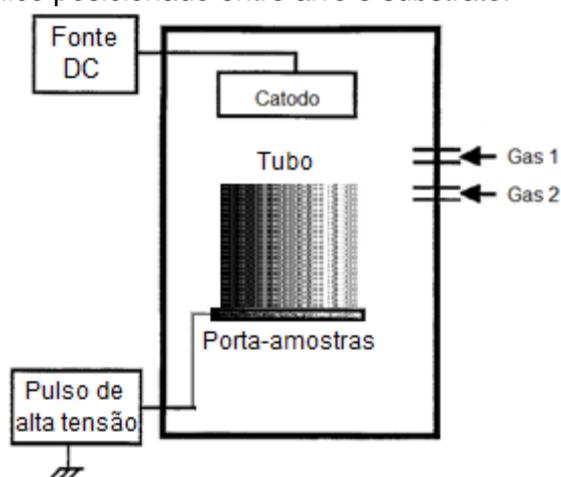
Fonte: Adaptado de Schneider *et al.* (1998).

A bobina indutiva também conhecida como antena RF (rádio frequência) é alimentada por uma fonte de potência RF e operada em 13,56 MHz. Por estar imersa no mesmo ambiente da descarga primária (*MS*), a descarga secundária promovida pela antena RF opera com o mesmo valor de pressão e gás de trabalho da descarga primária do *MS*. A faixa de potência aplicada à bobina apresenta direta relação com a densidade de plasma alcançada na descarga secundária. Para este sistema, são gerados plasmas com densidades da ordem de $10^{10} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ (HELMERSSON *et al.*, 2006; LATTEMANN *et al.*, 2006; POWELL; ROSSNAGEL, 1999). Durante o processo de deposição, as partículas pulverizadas ainda neutras passam pelo plasma secundário de alta densidade, gerado no interior da antena RF, enfrentando um processo colisional responsável por ionizá-las (HELMERSSON *et al.*, 2006; SCHNEIDER *et al.*, 1998).

O sistema utilizado neste trabalho reproduz o conceito aplicado num sistema *ICP-MS* na busca por aumentar a fração ionizada das partículas pulverizadas por *magnetron sputtering*. No sistema proposto, a antena RF e sua fonte são substituídas por um tubo de inox e um pulsador de alta tensão negativa. O tubo de aço inoxidável é colocado na condição de catodo oco e recebe pulsos de alta tensão negativa, gerando em seu interior um plasma de alta densidade. O tubo é posicionado entre o alvo e o substrato de forma a interceptar a trajetória das partículas pulverizadas, fazendo-as passar pelo plasma contido em seu interior, assim como a bobina indutiva no *ICP-MS*.

O aumento da fração ionizada das partículas pulverizadas tende a melhorar a qualidade de filmes depositados em superfícies complexas, aumentando a capacidade de preencher pequenas fendas do substrato, aumentando também a densidade e adesão do filme. A possibilidade de direcionar a deposição para determinada região e permitir o controle da energia entregue aos íons pulverizados através da polarização do substrato fazem desta técnica uma ferramenta importante para a deposição de filmes finos (HELMERSSON *et al.*, 2006; LATTEMANN *et al.*, 2006; POWELL; ROSSNAGEL, 1999).

Figura 2.12 – Diagrama esquemático do sistema associado proposto com tubo metálico posicionado entre alvo e substrato.

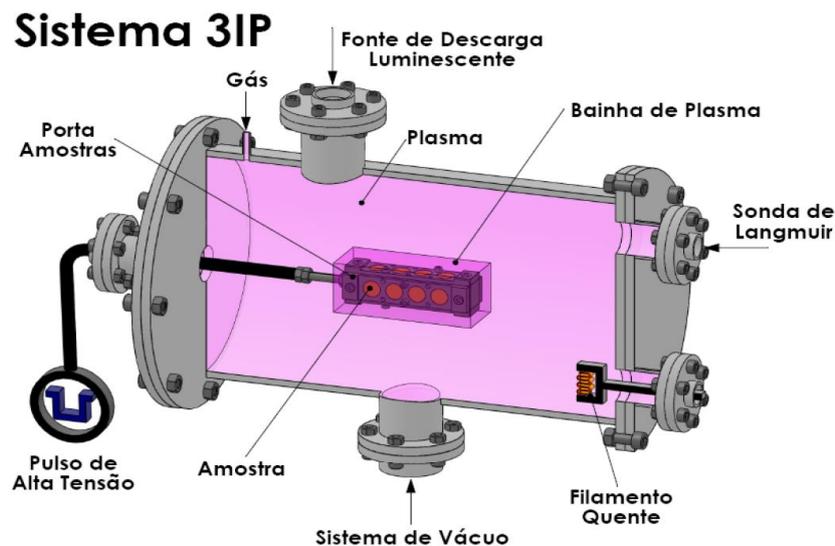


Fonte: Produção do autor.

2.7. Implantação iônica por Imersão em Plasma - 3IP.

O fenômeno de implantação iônica pode ser sistematizado, como mostra esquematicamente a Figura 2.13. Pulsos negativos de alta-tensão são aplicados a um substrato imerso num plasma, polarizando-o. O substrato é envolto por uma bainha de plasma que se expande com a aplicação do pulso negativo. Por possuírem maior inércia, os íons permanecem na bainha por mais tempo e são, portanto, acelerados em direção normal à superfície do substrato, considerando que as dimensões da bainha são muito menores que os contornos do substrato. A intensidade desses pulsos varia normalmente entre -1 e -100 kV, com duração entre 5 e 100 μ s, e frequência entre 10 a 1000 Hz. A intensidade dos pulsos deve entregar às partículas incidentes energia suficiente para que seja possível implantá-las. O sistema é pulsado de forma a diminuir a possibilidade de arco elétrico, limitar a espessura da bainha e permitir a reciclagem de novos íons ao redor do substrato, além de permitir ao sistema o controle de novas variáveis, como largura de pulso e ciclo de trabalho (ANDERS, 2002).

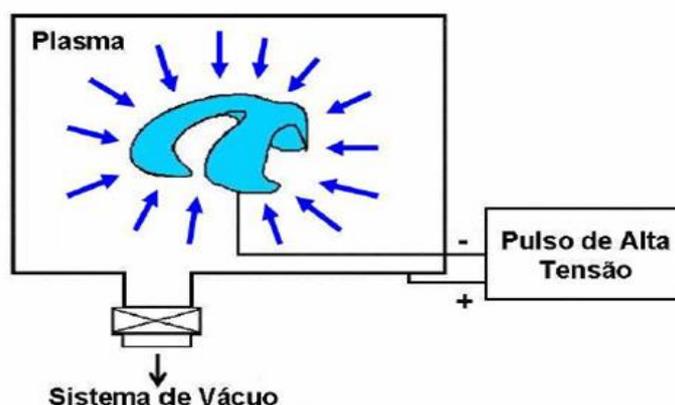
Figura 2.13 – Representação esquemática de sistema de implantação iônica por imersão em plasma.



Fonte: Mello (2011).

Uma característica importante em implantação iônica por imersão em plasma é a capacidade de modificar superfícies de geometrias complexas e tratar materiais tridimensionalmente, uma vez que as dimensões características da bainha de plasma são menores em comparação às linhas de contorno do material a ser tratado. A Figura 2.14 ilustra a imersão do substrato no plasma de forma que todas as regiões de sua superfície estejam expostas ao bombardeio iônico que ocorre perpendicularmente à superfície.

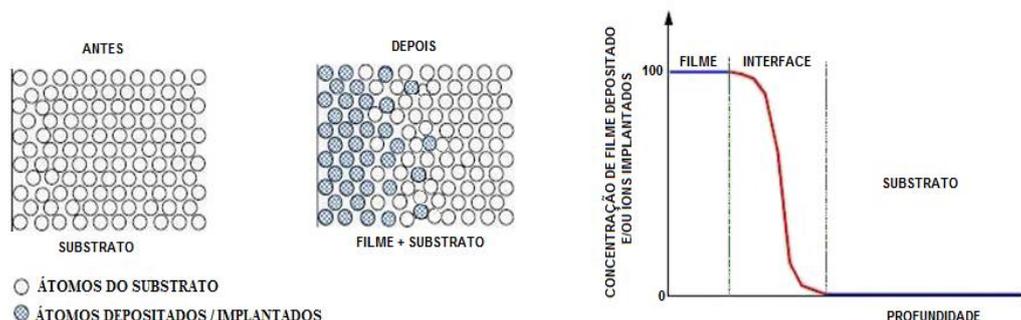
Figura 2.14 – Representação esquemática tratamento tridimensional por 3IP.



Fonte: Vieira (2015).

A associação das técnicas de implantação iônica e deposição pode ser destacada pela formação de uma região de transição entre substrato e revestimento. Mesmo com espessura de ordem nanométrica, a mescla entre átomos do revestimento e do substrato é mecanismo importante para a diminuição de tensões prejudiciais à aderência do filme. A Figura 2.15 esquematiza a densidade de íons implantados evidenciando uma interface de transição entre os materiais (ANDERS, 2000).

Figura 2.15 - Distribuição dos átomos antes e após processo de implantação e deposição 3IP&D.



Fonte: Vieira (2015).

2.8. Filmes finos de nitreto de cromo

A combinação das propriedades do nitreto de cromo faz com que sua utilização como revestimento seja estudada para algumas aplicações. Sua elevada dureza, resistências ao desgaste, oxidação e corrosão são fatores que o credencia para aplicação em determinadas áreas, especialmente como revestimento e proteção de ferramentas de corte e de superfícies moldantes para a injeção de polímeros. O custo não elevado dos elementos cromo e nitrogênio também contribuem para a importância tecnológica do nitreto de cromo. Sua coloração é cinza-escuro, e em temperatura ambiente encontra-se em estado sólido. Neste composto, os átomos de nitrogênio ocupam os interstícios octaédricos do cromo. Possui temperatura de fusão em 2043 K (1770 °C), coeficiente de expansão térmica de $10,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e densidade de 5900 Kg.m^{-3} .

O nitreto de cromo pode ser utilizado em aplicações com temperaturas superiores a 750 °C mantendo boa resistência à oxidação. Propriedades como dureza e módulo de elasticidade são diretamente relacionadas ao tamanho de grãos, densidade, rugosidade superficial e defeitos no filme (COSTA, 2011). No processo de deposição por *magnetron sputtering* reativo quando mantida as condições de deposição variando somente a quantidade de nitrogênio no ambiente de deposição, é possível influenciar a formação das fases: Cr, Cr + Cr₂N, Cr₂N + CrN e CrN. O aumento da

proporção de nitrogênio produz a modificação de fases, alterando por exemplo, Cr₂N (hcp) para CrN (cfc). Estudos mostram diferenças nas propriedades mecânicas das fases do nitreto de cromo. Estes estudos apresentam o nitreto Cr₂N com maior dureza e módulo de elasticidade se comparado ao CrN (BERTRAND *et al.*, 1997; HAN *et al.*, 2003; MELLO *et al.*, 2017).

3 METODOLOGIA

A inserção da descarga secundária de catodo oco junto ao processo de 3IP&D foi motivada pela experiência do grupo de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) do Laboratório Associado de Plasmas (LABAP) do INPE, em utilizar essa geometria de catodo na geração de plasmas de alta densidade em tratamentos superficiais (UEDA *et al.*, 2016), associando a deposição de filmes finos por pulverização catódica ionizada (IMS) e implantação iônica por imersão em plasma.

Para experimentar o funcionamento do sistema associado proposto, foram elaboradas três frentes de pesquisa:

- a) Filmes compostos de Cr_xN_y depositados com diferentes proporções de nitrogênio no interior da câmara entre experimentos;
- b) Filmes compostos de Cr_xN_y com proporção de nitrogênio fixa, e diferentes valores de alta tensão negativa pulsada;
- c) Filmes metálicos puros de Cr depositados com diferentes valores de alta tensão negativa aplicada em cada experimento.

Os materiais selecionados para o trabalho foram adotados em continuação a trabalhos já realizados pelo grupo 3IP do LABAP/INPE. A experiência anterior obtida pelo grupo na deposição de cromo e nitreto de cromo sobre aço carbono, permitirá concentrar os estudos no conhecimento da influência da descarga secundária na qualidade dos filmes obtidos.

3.1. Preparação metalográfica dos substratos.

A preparação das amostras seguiu técnicas convencionais de metalografia. Primeiramente as amostras de aço carbono SAE1070 são usinadas em formato cilíndrico com 18 mm de diâmetro e 3 mm de espessura. Em seguida, suas faces são retificadas, lixadas e polidas. A

sequência de granas empregadas no lixamento é: 320, 400, 500, 600, 1200, 2000. O polimento é realizado com pasta de diamante com 1 μm para a obtenção de superfície espelhada como mostra a Figura 3.1. Após o polimento, as amostras são limpas em banho ultrassônico de acetona por 15 minutos.

Figura 3.1 – Substratos de aço SAE1070, polidos.

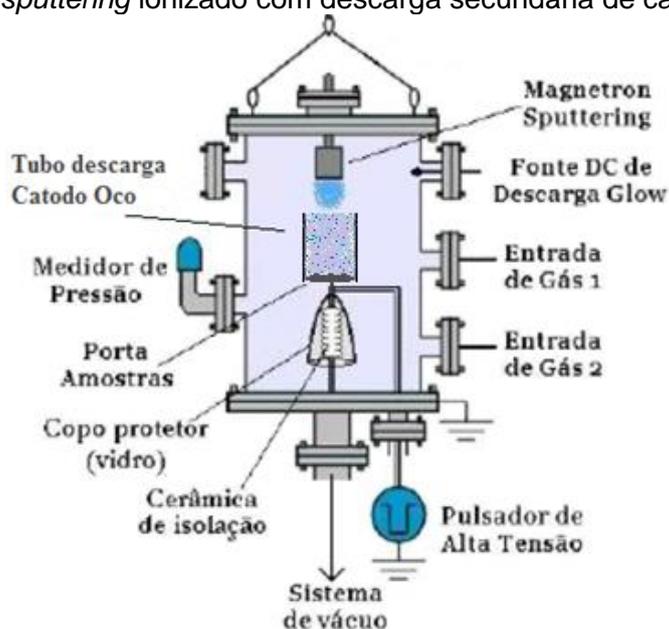


Fonte: Produção do autor.

3.2. Configuração do sistema 3IP&D + Descarga secundária.

O sistema utilizado neste trabalho está instalado no laboratório de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) do INPE em São José dos Campos e está esquematizado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Representação esquemática do sistema associado: *magnetron sputtering* ionizado com descarga secundária de catodo oco e 3IP.



Fonte: Adaptado de Mello (2011).

Compõem o sistema: uma câmara de aço inoxidável com volume 60 L, medidor de pressão do tipo Wide Range Gauge, marca Edwards e modelo WRG-S-NW35, sistema de vácuo com bomba mecânica Edwards E2M40 utilizada para iniciar a redução da pressão, seguida por bomba mecânica Edwards E2M5 que auxilia a bomba difusora Edwards Diffstak 53 a atingir pressões de base próximas a 10^{-5} mbar, medidor de pressão do tipo Wide Range Gauge da Edwards, modelo WRG-S-NW35, com capacidade de medição de intervalo desde a atmosfera até 10^{-9} mbar, injetor e controlador do fluxo de gases XPH-100 Power Hub Basic, medido em sccm (centímetros cúbicos padrão por minuto), MS adquirido da Kurt J. Lesker Co., e alvo de cromo cilíndrico com 51 mm de diâmetro e 3 mm de espessura, alimentado por fonte de tensão DC estabilizada Lambda, com tensão e corrente nominais de 600 V e 2,5 A, respectivamente.

Figura 3.3 – Imagem real fotografada do sistema 3IP&D.



Fonte: Produção do autor.

A descarga secundária de catodo oco é realizada no interior de um tubo de aço inoxidável com 110 mm de diâmetro, comprimento 100 mm e parede de 2 mm posicionado verticalmente no interior da câmara. O porta-amostras foi posicionado na extremidade inferior do tubo, mantendo contato elétrico com o mesmo (Fig 3.2). A distância entre alvo catódico e substrato foi ajustada em 100 mm. Pulsos de alta-tensão negativa são

aplicados ao tubo e ao porta-amostras gerando um plasma de alta densidade no interior do tubo, além da aceleração de íons positivos em direção ao substrato.

Dois pulsadores de alta-tensão negativa estiveram disponíveis para os experimentos: RUP4 e RUP6. O pulsador RUP4 pode atingir potência máxima de saída de 1,5 kW, já o RUP6 entrega potência máxima de 12 kW. A grande diferença entre eles está na intensidade de corrente elétrica média que cada um pode fornecer a cada pulso. Um gerador de pulso acoplado a estas fontes determina o ciclo de trabalho do pulso, visualizado em um osciloscópio digital Tektronix® modelo TDS 360.

Figura 3.4 – Fontes de potência pulsada: a) RUP4; b) RUP6.



Fonte: Produção do autor.

Na configuração do sistema proposto associado, a deposição e implantação iônica ocorrem concomitantemente. Enquanto o pulso negativo atua, íons são acelerados em direção ao substrato e implantados já, no intervalo entre pulsos, partículas neutras são depositadas no substrato.

Além dos filmes depositados pelo sistema proposto (deposição por *magnetron sputtering*, implantação iônica por imersão em plasma e

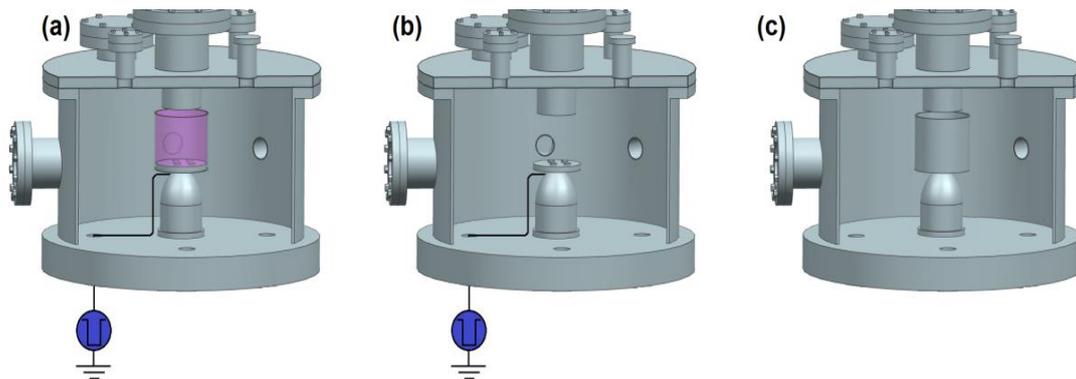
descarga secundária de catodo oco), foram depositados também filmes de Cr_xN_y e Cr sem a aplicação da descarga secundária. Para isto, o sistema foi modificado para depositar filmes por *MS + 3IP*, e posteriormente, somente por *magnetron sputtering*, ambas sem a aplicação de descarga secundária.

A Figura 3.5 representa esquematicamente cada configuração adotada para as deposições. Para a deposição com o sistema associado (Fig 3.5 (a)), o tubo posicionado entre alvo e substrato é polarizado com pulsos de alta tensão negativa, rompendo a descarga secundária de alta densidade em seu interior. Nesta configuração, o porta-amostras recebe o mesmo potencial elétrico aplicado ao tubo.

Na deposição de filmes por *magnetron sputtering* e implantação iônica (Fig. 3.5 (b)) num processo conhecido como 3IP&D, o tubo foi removido do sistema. Assim, a descarga secundária não foi utilizada e os pulsos de alta tensão negativa foram aplicados somente no porta-amostras, garantindo a implantação iônica no processo. Na terceira configuração do sistema, cuja deposição ocorreu somente por *magnetron sputtering* (Fig 3.5 (c)), a descarga secundária e implantação iônica não foram utilizadas. O tubo foi novamente incorporado ao sistema, porém, sem a aplicação de potencial elétrico, tanto no tubo quanto no porta-amostras.

Desta maneira, foi possível analisar e comparar as características dos filmes depositados pelo o sistema associado proposto, com os filmes depositados por processos comumente utilizados (*MS* e *MS+3IP*).

Figura 3.5 – Diferentes configurações do sistema.



(a): Sistema proposto com a associação de *iMS* com descarga secundária de catodo oco e 3IP; (b): Sistema com 3IP e *MS*, (3IP&D); (c): sistema com *MS* somente, nesta configuração o tubo catodo oco e porta amostras não recebe nenhum potencial elétrico.

Fonte: Produção do autor.

3.3. Planejamento dos Experimentos

Durante o trabalho, foram realizados vários experimentos com o objetivo de compreender a influência da descarga secundária e implantação iônica na deposição de filmes puros e compostos. Variações na proporção de nitrogênio da mistura gasosa e diferentes valores de alta-tensão negativa foram adotados nos experimentos. A fonte pulsada é interligada através de uma associação de resistores de valor equivalente a 250Ω , ao sistema de 3IP, formando um divisor de tensão. Os pulsos negativos aplicados em todos os experimentos com descarga secundária possuem frequência de 500 Hz e comprimento de $20 \mu\text{s}$.

A Tabela 3.1 apresenta os valores de tensão fornecidos pelo pulsador durante os experimentos deste trabalho, bem como os valores de tensão efetiva aplicados no sistema (pós-resistores). Além disso, são apresentados também os valores de potência pulsada entregue ao sistema (pós-resistores) e os valores de corrente elétrica média, medidos durante os experimentos.

Tabela 3.1 – Valores de tensão e potência aplicados no sistema.

Tensão aplicada pelo pulsador (V)	Corrente média (A)	Tensão corrigida pós resistores	Potência pulsada entregue ao sistema (W)
2500	1,2	2200	2640
3000	1,5	2625	3935
4000	2,85	3288	9370
5000	4,15	3960	16434
6000	12,5	2870	35875
8000	23,4	2130	49842

Fonte: Produção do autor.

O cálculo para o valor de tensão corrigida (V) foi realizado a partir da Equação 3.1, já o cálculo de potência pulsada (W) entregue ao sistema, através da Equação 3.2.

$$V_{corrigida} = I_{média} \cdot \left[\left(\frac{V_{aplicada}}{I_{média}} \right) - 250 \right] \quad (3.1)$$

$$P_{aplicada} = V_{corrigida} \cdot I_{média} \quad (3.2)$$

Onde: $V_{corrigida}$: tensão corrigida pós-resistores (V), $V_{aplicada}$: Tensão de saída do pulsador (V), $P_{aplicada}$: Potência pulsada entregue ao sistema (W) e $I_{média}$: valor de corrente média medida durante os experimentos.

Para as condições experimentais apresentadas neste trabalho serão considerados os valores de tensão aplicados pelo pulsador (pré-resistores).

A fim de organizar a metodologia de trabalho, os experimentos foram divididos em três grupos:

- a) Deposição de filmes compostos Cr_xN_y , modificando entre experimentos a proporção de nitrogênio na mistura gasosa precursora, com argônio em balanço;
- b) Deposição de filmes compostos Cr_xN_y com a modificação no valor de tensão negativa pulsada em cada experimento;
- c) Deposição de filmes puros de Cr variando somente o valor de tensão negativa pulsada entre experimentos.

3.3.1. Experimentos – Grupo 1

Neste grupo, foram depositados filmes de nitreto de cromo com diferentes proporções entre argônio e nitrogênio em cada experimento. Para efeito comparativo, foram adicionados a este grupo dois experimentos sem a aplicação de descarga secundária. A Tabela 3.2 apresenta as proporções adotadas, além dos experimentos realizados sem a descarga secundária de catodo oco. Para os experimentos de deposição de Cr_xN_y o valor de potencial médio aplicado ao alvo *magnetron sputtering* foi de 200 W.

Tabela 3.2 – Experimentos do grupo 1.

Experimento	Nitrogênio	Argônio	Pulso (kV / μ s / Hz)	Sistema
1	33%	66%	-4 / 20 / 500	DS + 3IP
2	50%	50%	-4 / 20 / 500	DS + 3IP
3	66%	33%	-4 / 20 / 500	DS + 3IP
4	75%	25%	-4 / 20 / 500	DS + 3IP
5	100%	0%	-4 / 20 / 500	DS + 3IP
6	50%	50%		Sem DS Sem 3IP
7	50%	50%	-10 / 40 / 500	Sem DS Com 3IP

DS: Descarga secundária; 3IP: implantação iônica por imersão em plasma;
Fonte: Produção do autor.

3.3.2. Experimentos – Grupo 2

No grupo 2, os filmes de nitreto de cromo foram depositados com diferentes valores de alta tensão negativa aplicados ao catodo oco e substrato em cada experimento, já a proporção entre nitrogênio e argônio foi mantida 50% cada. A potência DC média entregue ao alvo do MS foi mantido em 200 W.

Tabela 3.3 – Experimentos do grupo 2.

Experimento	Pulso (kV / μ s / Hz)	Sistema
8	-6 / 20 / 500	DS + 3IP
9	-8 / 20 / 500	DS + 3IP

DS: Descarga secundária; 3IP: implantação iônica por imersão em plasma;
Fonte: Produção do autor

3.3.3. Experimentos – Grupo 3

Na última fase experimental, foram depositados filmes puros de cromo com 100% de argônio no interior da câmara. Assim como no grupo 2, foi experimentada a variação do valor de alta-tensão negativa entre experimentos. Neste grupo, também foram realizados experimentos sem a aplicação de descarga secundária, como mostra a Tabela 3.4. Assim, foi possível comparar os filmes de cromo depositados pelo sistema associado proposto e por *MS* somente. A potência média entregue ao alvo do *magnetron* para os filmes de cromo puro foi de 120 W.

Tabela 3.4 – Experimentos do grupo 3.

Experimento	Pulso (kV / μ s / Hz)	Sistema
10	-3 / 20 / 500	DS + 3IP
11	-5 / 20 / 500	DS + 3IP
12		Sem DS Sem 3IP
13	-10 / 20 / 500	Sem DS Com 3IP

DS: Descarga secundária; 3IP: implantação iônica por imersão em plasma;
Fonte: Produção do autor.

3.4. Caracterizações

A avaliação dos filmes obtidos experimentalmente foi auxiliada pelas seguintes técnicas de caracterização de superfícies: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise da morfologia e verificação de defeitos superficiais, Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDS) para identificação de elementos superficiais, Perfilometria Óptica para observação do desgaste proveniente dos Ensaio de Tribologia Pino-sobre-disco, Microscopia de Força Atômica (AFM) para avaliação da rugosidade superficial e morfologia, Resistência ao Risco por Esclerometria (*Scratch Test*) para avaliação da adesão do filme depositado, Indentação Rockwell C para avaliação qualitativa da adesão conforme norma VDI 3198 e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados

por Raios-X (XPS) para identificar os elementos e fases presentes na superfície dos filmes compostos.

Uma breve descrição de cada uma das técnicas utilizadas será apresentada a seguir.

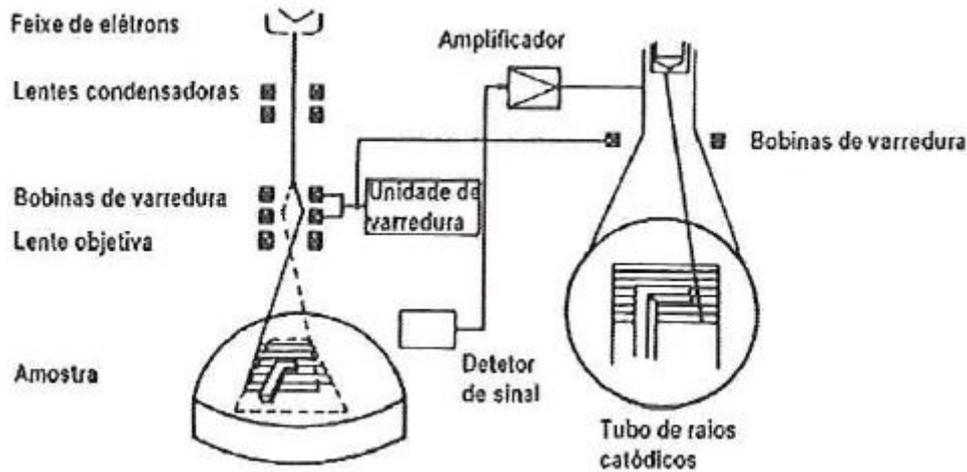
3.4.1. Microscopia eletrônica de varredura

Em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) a imagem é obtida de forma indireta, não existindo um caminho óptico entre a amostra e a imagem. Neste sistema, um feixe de elétrons produzido por uma fonte é colimado e incidido sobre a amostra. A interação entre elétrons incididos e átomos superficiais da amostra produzirá uma série de sinais (elétrons secundários, retroespalhados, fótons, raios-X, etc) que podem ser coletados por detectores específicos posicionados no interior do microscópio. Os sinais coletados pelos detectores são codificados, modulando-se a intensidade de sinais de um tubo de raios catódicos, originando a formação da imagem com aumentos da ordem de 10 a 300.000 vezes (MANNHEIMER, 2002).

Algumas características importantes de um microscópio eletrônico de varredura são:

- Obtenção de imagens de amostras rugosas ou polidas, com grande profundidade de campo e alta resolução;
- Fácil interpretação das imagens, com aparência tridimensional;
- Aquisição de sinal digital, possibilitando processamento da imagem e dos sinais;
- Possibilidade de microanálises elementares;

Figura 3.6 – Esquema operacional do MEV.

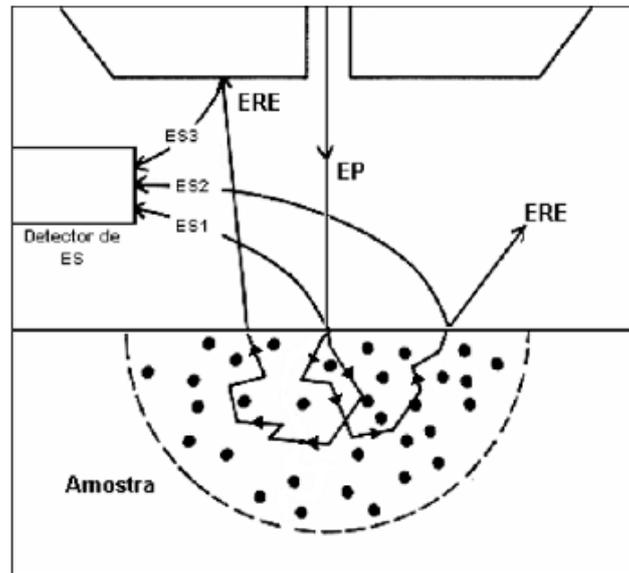


Fonte: Mannheimer (2002).

A fonte de elétrons do microscópio utilizado neste trabalho é do tipo emissor de campo (*FEG – field emission gun*). As fontes de emissão de campo não são aquecidas e neste tipo de emissão, um campo elétrico elevado é aplicado em um eletrodo de geometria pontiaguda extremamente fina, com diâmetro da ponta < 100 nm, feito de monocristais de tungstênio. Para a emissão de campo é necessário o emprego de alto vácuo na região da fonte, o que aumenta consideravelmente os custos desta configuração de microscópio eletrônico de varredura, porém a obtenção de uma fonte mais intensa e com diâmetro muito menor, em um ambiente com menor quantidade de impurezas, resulta em maior brilho, coerência e melhor resolução do equipamento, permitindo maiores ampliações.

Os sinais que resultam na formação de imagens são os elétrons secundários e retroespalhados (Fig. 3.7). Os elétrons secundários são emitidos através de interações inelásticas dos elétrons primários do feixe incidente com a amostra. Estes elétrons são ejetados de regiões menos profundas do material e possuem energia inferior a 50 eV. Em sua grande maioria possuem energia entre 2 e 5 eV e as imagens formadas por este sinal possibilitam a visualização da topografia com elevada profundidade de foco.

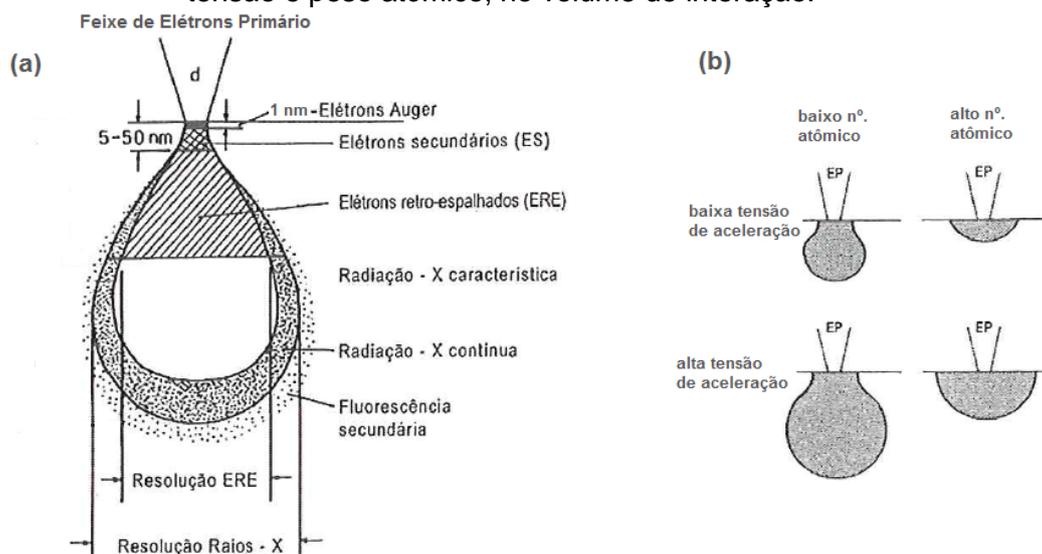
Figura 3.7 – Esquema da emissão de elétrons secundários e retroespalhados.



EP: elétrons primários; ERE: elétrons retroespalhados; ES: elétrons secundários;
 Fonte: Adaptado de Mannheimer (2002).

A melhor resolução tridimensional fornecida por imagens formada por elétrons secundários é resultado da posição na qual esses elétrons são emitidos no volume de interação. O volume de interação entre elétrons primários e superfície descreve o formato de uma pera ou gota como mostra a Figura 3.8(a).

Figura 3.8 - Volume de interação entre elétrons primários e superfície: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) influência de tensão e peso atômico, no volume de interação.



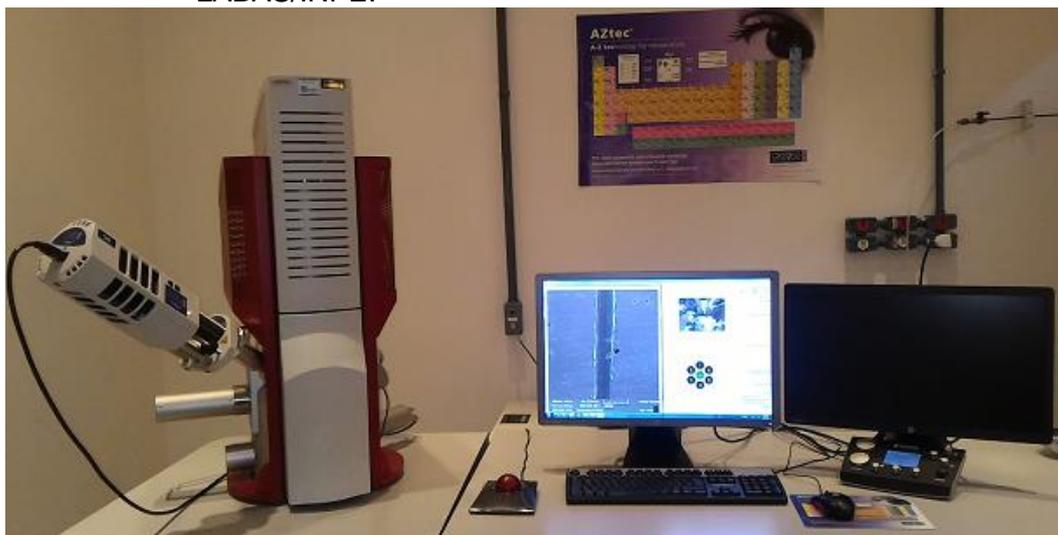
Fonte: Adaptado de Mannheimer (2002).

Os sinais provenientes de regiões superficiais geram imagens de melhor resolução, pois, são emitidos de profundidades cuja seção transversal do volume de interação é mais próxima ao diâmetro do feixe (MANNHEIMER, 2002).

Os elétrons retroespalhados são emitidos a partir de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas que promovem mudanças de direção até que sejam ejetados da amostra. Suas energias variam de 50 eV até a energia dos elétrons primários do feixe incidente. As imagens geradas pelos sinais de elétrons retroespalhados possuem menor resolução tridimensional se comparado às imagens de elétrons secundários, porém o contraste de composição para esse sinal é mais pronunciado. O que destaca esse mecanismo é o coeficiente de emissão de elétrons retroespalhados, que está diretamente relacionado ao número atômico das espécies envolvidas. Com isso, há uma distinção na imagem da coloração de regiões com diferentes composições.

O microscópio utilizado neste trabalho da marca Tescan e modelo Mira 3 pertencente ao LABAS/INPE é mostrado na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Fotografia do microscópio eletrônico de varredura Tescan Mira3 LABAS/INPE.



Fonte: Produção do autor.

3.4.2. Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDS).

Como destacado anteriormente, dentre os sinais gerados pela interação do feixe de elétrons primários com a amostra, há a emissão de raios-X. Portanto, para que sejam coletados esses sinais, é necessário que um detector seja acoplado ao MEV. Ao analisar a emissão de raios-X, dois componentes são observados: raios-X característicos, que permite identificar e quantificar os elementos presentes, e raios-X contínuos, responsáveis pelo *background* em todos os níveis de energia.

Os raios-X característicos são emitidos quando o feixe de elétrons primários interage com os átomos da amostra removendo um elétron de seu orbital formando uma vacância. Um elétron de camada externa mais energética preenche instantaneamente este espaço. A diferença de energia entre as camadas faz com que fótons de raios-x característicos sejam emitidos para acomodação do elétron em camada menos energética. Os valores de energia dos elétrons em cada nível são bem definidos e característicos para cada elemento, possibilitando a identificação e quantificação destes, através da detecção da energia dos raios-X emitidos (MANNHEIMER, 2002).

A Figura 3.10 mostra o detector de espectroscopia de dispersão de raios-X (EDS) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura utilizado neste trabalho. Diferentes análises podem ser realizadas por EDS. A análise ponto ou área irá identificar todos os elementos presentes na região varrida pelo feixe de elétrons, delimitada pelo usuário. O modo em linha solicita ao usuário o traçado de uma linha reta em determinada região da imagem registrada pelo MEV e neste modo a análise ocorre somente na região da linha traçada pelo usuário. Há também a função mapa, onde um efeito visual é aplicado à imagem do MEV identificando os elementos pela diferença de cores atribuídas a cada um deles. Assim, uma espécie de mapa é formada, com a identificação de cada elemento na posição em que se encontra na imagem. O EDS acoplado ao MEV

Tescan Mira 3 é da marca Oxford instruments modelo X-act Penta Fet Precision.

Figura 3.10 – Detector de espectroscopia de dispersão de raios-X acoplado ao Tescan Mira 3.



Fonte: Produção do autor.

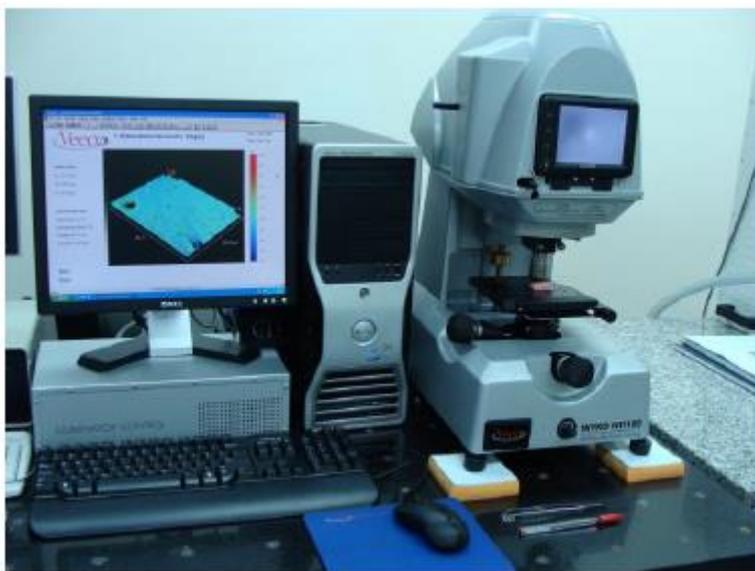
A profundidade de análise dos elementos segue o mesmo volume de interação apresentado na Figura 3.8(a). A quantidade de corrente e diâmetro do feixe de elétrons incidente sobre a amostra também influenciam na detecção da dispersão de raios-X.

3.4.3. Perfilometria Óptica

A perfilometria óptica, como o nome já sugere, analisa o perfil de superfícies através de interferência óptica. Um microscópio óptico é responsável por atribuir informações sobre os eixos x-y, e as informações de profundidade (eixo z) são obtidas através de interferência óptica. Para o funcionamento do equipamento, um feixe de luz é incidido sobre um semiespelho posicionado em seu interior de forma a permitir que uma parte do feixe luminoso atinja a amostra e a outra parte seja refletida pelo semiespelho ao detector. O espelho funciona como um referencial plano para o detector, que irá comparar a reflexão do espelho com a reflexão do feixe que incidiu sobre a amostra. Ao receber a reflexão da luz que foi incidida sobre a amostra, o detector analisa o padrão de interferência

gerado pela diferença de caminhos ópticos do feixe dividido e, através do referencial plano, gera informações sobre o perfil superficial da amostra (COSTA, 2010). O perfilômetro óptico utilizado neste trabalho é o Veeco, modelo Wyko NT1100, localizado no LABAS/INPE e mostrado na Figura 3.11. As imagens foram geradas e analisadas por meio do aplicativo Vision for Profilors v.3.60.

Figura 3.11 – Perfilômetro óptico Veeco Wyko NT1100 LABAS/INPE.



Fonte: (MANSUR, 2016).

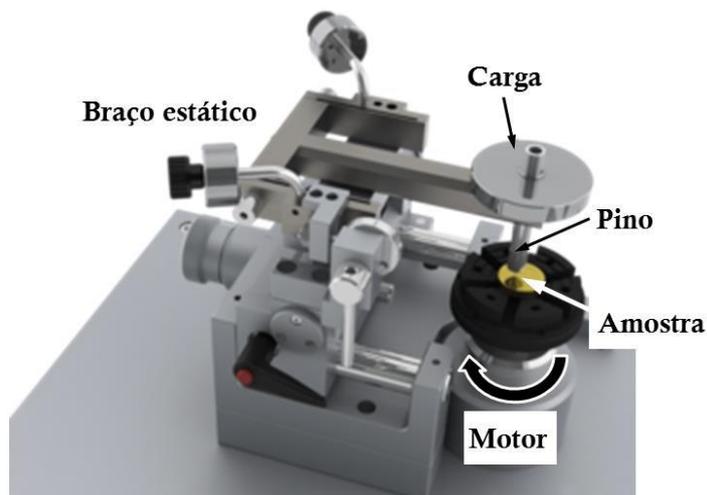
3.4.4. Ensaio tribológico tipo pino-sobre-disco.

O estudo das propriedades tribológicas visa conhecer o comportamento de materiais submetidos ao contato físico de outros materiais em movimento relativo. Durante o contato entre superfícies em movimento relativo, os processos tribológicos envolvem simultaneamente: atrito, desgaste e deformação de diferentes tipos e níveis, fato que torna importante e complexa a compreensão destes fenômenos (RADI, 2008).

O ensaio pino-sobre-disco consiste em um aparato que contém um pino com ponta esférica intercambiável e um mandril que serve como porta-amostras. O pino é pressionado contra a amostra fixa no mandril com valor de carga normal pré-estabelecida pelo usuário. Um valor de rotação

também é definido para o deslocamento do disco. O motor do tribômetro pode ser configurado para trabalhar em valores de rotações por segundo ou velocidade linear em centímetros por segundo.

Figura 3.12 – Esquema simplificado de um tribômetro pino-sobre-disco.



Fonte: Mariano (2017).

O deslocamento circular do disco promove a interação entre a esfera do pino e a amostra. Este deslocamento produz uma trilha circular de desgaste na amostra.

Figura 3.13 – Fotografia de trilha desgastada em ensaio tribológico pino-sobre-disco.



Fonte: Produção do autor.

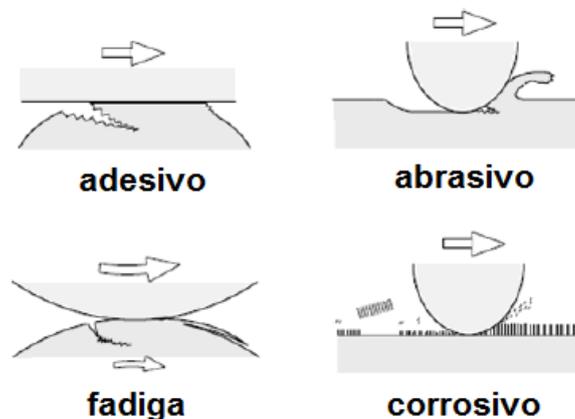
O equipamento utilizado neste trabalho permite, por meio de interface gráfica, acompanhar os valores de coeficiente e força de atrito durante o

movimento do par tribológico (esfera-disco), em cada instante do percurso.

O desgaste produzido pelo sistema é instrumento para análise em perfilômetros ou microscópios para a observação da trilha desgastada e cálculo de volume perdido. Alguns fatores são influentes no desgaste produzido: velocidade de rotação, número de revoluções, temperatura, umidade, propriedades dos materiais da esfera e do disco (amostra).

O desgaste dos materiais pode ser definido como dano ou perda progressiva de material superficial de um sólido por ação mecânica de outro corpo sólido, líquido ou gasoso. A remoção do material pode ser provocada pela separação física proveniente de microfaturas, por fusão na interface de contato ou por dissolução química. O desgaste pode ser classificado como abrasivo, adesivo, causado por fadiga ou corrosivo (RADI, 2008).

Figura 3.14 – Esquema ilustrativo dos modos de desgaste.



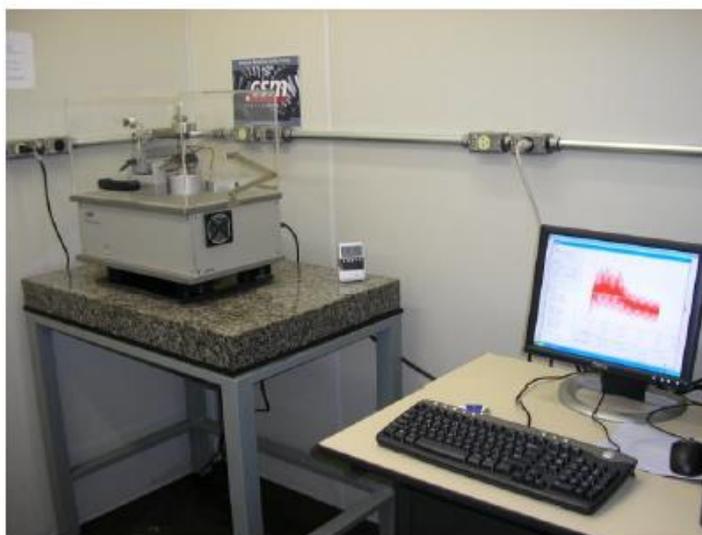
Fonte: Adaptado de Radi (2008).

A força de atrito é definida como a força de resistência tangencial, atuante na interface de duas superfícies submetidas a movimento relativo entre elas, sob a ação de uma força externa. Da razão entre força de atrito (F) e força normal aplicada (N) obtém-se o coeficiente de atrito (μ).

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (3.3)$$

O coeficiente de atrito é uma grandeza escalar adimensional que participa da determinação da quantidade de força necessária para que o movimento entre superfícies seja iniciado ou mantido em continuidade. Desta maneira pode ser dividido em duas classificações: estático e cinético. O coeficiente de atrito estático corresponde à máxima força de atrito necessária para que a inércia macroscópica seja superada e o movimento iniciado. Já o coeficiente de atrito cinético ou dinâmico é definido por atuar em condições macroscópicas de movimento relativo entre superfícies de movimento já iniciado. O tribômetro utilizado neste trabalho foi o CSM-Instruments Pin-on-disk Tribometer, SN 18-313, controlado por computador, ilustrado na Figura 3.15, existente no LABAP/INPE.

Figura 3.15 – Tribômetro CSM-Instruments pino-sobre-disco existente no LABAP/INPE.



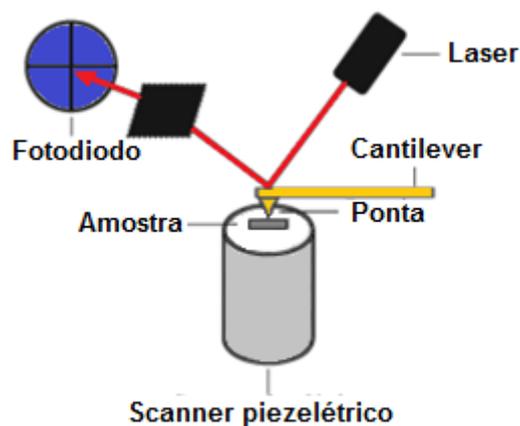
Fonte: Mello (2011).

3.4.5. Microscopia de força atômica

Na microscopia de força atômica, também conhecida como microscopia de varredura por sonda, uma ponta muito fina é acoplada a um cantilever com 100 a 200 nm de comprimento e fixo a um suporte. Este conjunto é movimentado de forma a varrer determinada área da amostra por um sistema piezelétrico nos eixos X, Y e Z com precisão de décimos de Ångström. O sistema piezelétrico é responsável por manter a altura da

ponta constantemente próxima à superfície da amostra, permitindo que existam interações de forças atrativas ou repulsivas entre a ponta e a superfície. A baixíssima intensidade das forças atômicas exercidas no cantilever (10^{-12} N) exige um sistema de detecção de deslocamento da ponta ultrasensível. A existência de um cantilever nanométrico cuja constante de mola é baixa, permite que a intensidade das forças de interação atômica entre a ponta e a superfície seja suficientemente grande para promover sua deflexão e, portanto ser medida. Um feixe de laser junto a um conjunto óptico e fotodetector determina o quanto o cantilever deflete por ação das forças de repulsão e atração durante seu trajeto pela superfície. A coleta dos dados de deflexão do cantilever pelo fotodiodo faz com que a imagem topográfica da região varrida seja reconstruída por intermédio de um programa aplicativo auxiliar (MANNHEIMER, 2002).

Figura 3.16 – Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica.



Fonte: Produção do autor.

Os modos de operação do microscópio de força atômica são classificados pela distância da ponta em relação à superfície da amostra. No modo contato, a agulha percorre a superfície mantendo a menor distância possível. Neste caso, as forças atuantes na deflexão do cantilever são as de repulsão, resultado da interação entre os orbitais eletrônicos dos átomos da superfície e da ponta do microscópio. No modo “não contato”,

há uma distância maior entre ponta e superfície, valores entre 10 e 100 nm. Neste modo atuam as forças de atração de longo alcance Van der Waals, eletrostática e dipolo magnético (HERRMANN, 1997).

Há também o modo contato intermitente, onde a ponta junto ao cantilever é posicionada bem próxima à superfície da amostra de modo que, com o deslocamento contínuo do scanner piezoeletrico, uma vibração é imposta ao conjunto, fazendo com que haja em determinados momentos o toque da ponta com a superfície e em outros não. A oscilação de amplitude na vibração do cantilever varia entre 20 e 100 nm, porém o tempo de contato entre a ponta e a amostra é pequeno comparado ao tempo total do percurso (MANNHEIMER, 2002; MANSUR, 2016).

O equipamento que foi utilizado neste trabalho é da marca Veeco e modelo 5M Multi-Mode, existente no LABAS/INPE, operado no modo contato (*Tapping Mode*) em varreduras de 5 μm x 5 μm e 10 μm x 10 μm .

3.4.6. Resistência ao riscamento por esclerometria (*scratch test*)

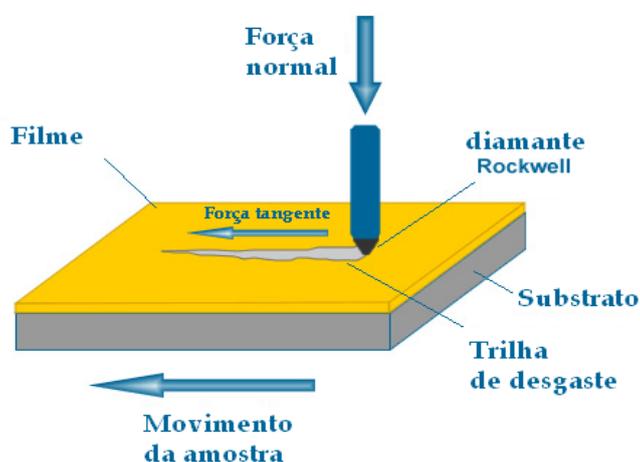
Os ensaios de resistência ao riscamento por esclerometria, também conhecidos como *scratch test*, são considerados semi quantitativos e utilizados para avaliar a aderência de filmes finos e revestimentos depositados sobre materiais. No teste, uma ponta indentadora, geralmente de diamante, é aplicada sobre a superfície da amostra e deslocada em movimento linear riscando-a com uma carga que pode ser constante, incremental ou progressiva. Conforme há o deslocamento da ponta sobre a amostra, possíveis danos ao filme são observados. A partir de determinada carga, o filme deixa de resistir ao riscamento e começa a romper, surgindo trincas e até a exposição do substrato.

No modo de carga constante, a força aplicada é mantida durante todo o riscamento e o deslocamento da ponta ocorre com velocidade constante em relação à amostra. No modo de carga progressiva, como o nome sugere, a carga cresce linearmente durante o movimento de riscamento.

Os valores de velocidade de deslocamento e carga aplicada são determinados pelo usuário empiricamente ou por referência literária.

A caracterização da amostra segue a norma ASTM C1624 e é realizada pelos valores de coeficiente de atrito, força normal e tangencial monitoradas em todo o trajeto por uma célula de carga. Também podem ser realizados o monitoramento da emissão acústica causada pelo riscamento, além da análise visual fornecida por um conjunto óptico instalado no equipamento.

Figura 3.17 – Desenho esquemático do ensaio de *scratch test*.



Fonte: Silva Junior (2016).

Com o ensaio de riscamento é possível determinar a carga máxima suportada pelo filme antes de seu rompimento. Segundo a norma ASTM C1624, essas cargas são denominadas de carga crítica 1 (Lc1) que correspondem à carga responsável pelo surgimento da primeira trinca no filme, e carga crítica 2 (Lc2), responsável por promover a exposição do substrato. A percepção do momento em que há o rompimento do filme é possível pela mudança significativa no coeficiente de atrito a partir daquele ponto. O tribômetro utilizado neste trabalho foi o UMT da CETR (Center for tribology), existente no LABAS/INPE e mostrado na Figura 3.18.

Figura 3.18 – Fotografia do tribômetro UMT – CETR existente no LABAS/INPE.



Fonte: Produção do autor.

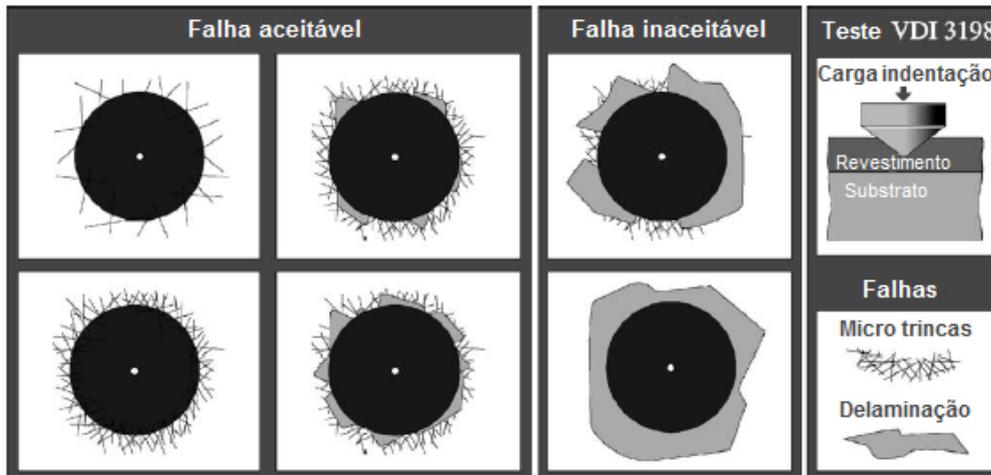
3.4.7. Teste qualitativo de adesão com indentação Rockwell C

O teste de adesão realizado por indentação Rockwell C é descrito pela norma VDI 3198. É classificado como um teste destrutivo para filmes e revestimentos. Neste ensaio, um indentador cônico de diamante é aplicado sobre a superfície da amostra com determinada carga promovendo a deformação do substrato e a fratura do filme ou revestimento. Como regra geral de indentação, a espessura da amostra (filme) deve ser no mínimo 10 vezes maior do que a profundidade de penetração do indentador.

A avaliação qualitativa é realizada nas regiões em volta da indentação, avaliando o tipo e a área da região da falha do filme. Vale destacar que filmes bem aderentes podem suportar estas tensões de cisalhamento a qual são expostos e evitar uma delaminação prolongada no entorno da indentação. Rachaduras radiais sem delaminação indicam um revestimento aderente, porém, frágil.

A norma sugere a comparação das regiões circunvizinhas à indentação com seis padrões pré-estabelecidos (Fig 3.19).

Figura 3.19 – Padrões para análise de teste de indentação VDI 3198.



Fonte: Vidakis *et al.*, (2003).

A avaliação da indentação pode ser realizada por microscopia óptica convencional. No entanto, o método de controle de qualidade torna-se significativamente mais eficaz quando microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de raios-X são utilizados para observar e identificar as regiões de exposição do substrato. Assim para efeito comparativo entre filmes depositados por um mesmo sistema, ou em condições diferentes, este teste se mostra relevante. O equipamento utilizado neste trabalho foi um indentador Reicherter, existente no LABAS/INPE, mostrado na Figura 3.20.

Figura 3.20 – Fotografia do Indentador Reicherter existente no LABAS/INPE.



Fonte: Produção do autor.

3.4.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios-X

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) é utilizada para identificar e quantificar os elementos químicos presentes na superfície dos materiais. Esta técnica foi desenvolvida pelo grupo do Prof. Kai Siegbah, em Uppsala, Suécia, nas décadas de 1940 e 50, tendo sido denominada ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*) (NASCENTE, 2005). A técnica é fundamentada no efeito fotoelétrico experimentalmente descoberto por Heinrich Hertz em 1887 e teoricamente explicado por Albert Einstein em 1905 (MOULDER *et al.*, 1992). A análise é realizada a partir da incidência de raios-X sobre uma amostra, provocando a emissão de elétrons dos orbitais atômicos do material. Os elétrons emitidos são coletados e analisados a partir de sua energia cinética. Raios-X monoenergéticos Mg-K α ou Al-K α são geralmente os utilizados como radiação incidente. A capacidade de penetração desses fótons é limitada, o que torna a análise por XPS superficial, da ordem de 0,5 a 3,0 nm de profundidade (MANSUR, 2016). Os elétrons emitidos possuem energia cinética expressa por:

$$E_c = h\nu - BE \quad (3.4)$$

Onde: $h\nu$: energia do fóton incidente (raios-X); BE : energia de ligação do orbital atômico do qual o elétron foi emitido (O'CONNOR *et al.*, 1992).

A energia de ligação de um elétron pode, portanto, ser obtida diretamente pelo valor da sua energia cinética, uma vez que a energia dos raios-X incidentes é conhecida. O termo de função trabalho induzida pelo analisador e material da amostra (ϕ_{sp}) foi suprimido da Equação 3.4, pois são compensados eletronicamente na configuração da análise (O'CONNOR *et al.*, 1992). Cada elemento químico fornece um conjunto de picos característicos referente a seu espectro fotoelétrico. Os orbitais atômicos de cada elemento possuem energia particular, portanto a ocorrência de picos de uma determinada energia indica a presença de tal elemento químico na amostra. A concentração do elemento químico na

superfície da amostra está relacionada com a intensidade dos picos encontrados.

Toda a análise é realizada em ambiente de ultra-alto vácuo (10^{-8} torr), e os picos obtidos são analisados e ajustados em um software específico. Através da análise XPS todos os elementos químicos podem ser detectados, exceto hidrogênio e hélio. Neste trabalho, foi utilizado o equipamento Kratos Axis UltraDLD Electron Spectrometer, pertencente ao LABAS/INPE (Fig3.21).

Figura 3.21 – Equipamento XPS Kratos Axis Ultra DLD Electron Spectrometer.

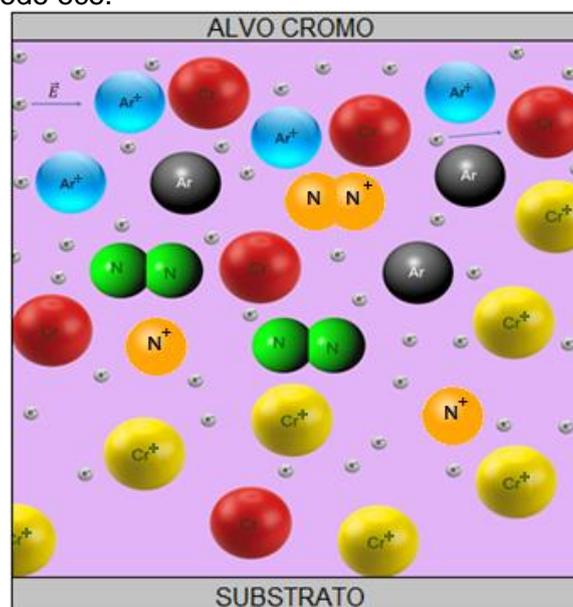


Fonte: Mansur (2016).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.

A deposição de filmes finos por *magnetron sputtering* é uma técnica comumente utilizada tanto na indústria como na pesquisa científica (HELMERSSON *et al.*, 2006). A adoção de implantação iônica junto à essa técnica pode promover resultados importantes nas características de filmes finos depositados num processo conhecido como 3IP&D (MANSUR, 2016; MELLO, 2011; UEDA *et al.*, 2007). Os resultados apresentados adiante permitem o estudo da utilização de um sistema que, além de permitir a deposição por *MS* e implantação iônica, conta com uma descarga secundária de catodo oco, localizada entre alvo e o substrato. Alguns processos IPVD utilizam outras fontes de descarga secundária para aumentar a fração ionizada dos átomos pulverizados (HELMERSSON *et al.*, 2006). Em pesquisa bibliográfica realizada, não foi encontrado um sistema com a mesma configuração proposta neste trabalho, o que torna inédito o estudo dos resultados obtidos. A inserção da descarga secundária contida no interior do tubo e posicionada entre o alvo catódico e o substrato, pode submeter os átomos pulverizados a colisões suficientemente energéticas para ionizá-los. A Figura 4.1 ilustra a interação entre as partículas no interior do tubo.

Figura 4.1 – Ilustração de partículas no interior da descarga secundária de catodo oco.

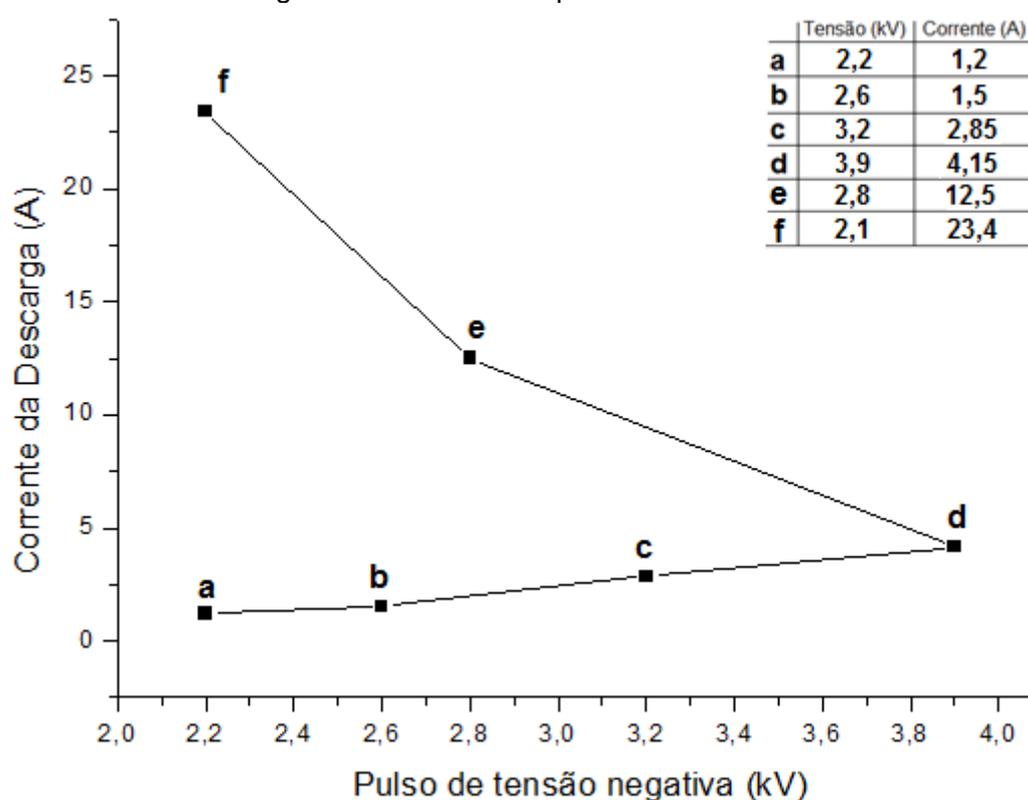


Fonte: Produção do autor.

A descarga gerada no interior do tubo não pôde ser caracterizada através de sonda ou processo capaz de identificar as espécies em seu interior, porém, a descarga de catodo oco possui característica particular para a sua curva $I \times V$ (corrente x tensão), além de apresentar maior intensidade de brilho e densidade de plasma comparado a uma descarga luminescente em placas paralelas, características que podem ajudar na sua identificação.

Entre os experimentos realizados neste trabalho, diferentes valores de tensão foram aplicados ao substrato e descarga secundária (tubo). Os valores de corrente da descarga obtidos nestes experimentos possibilitaram traçar uma curva $I-V$ característica da descarga obtida no interior do tubo (Fig.4.2) durante os experimentos. O aumento acentuado da corrente observado na Figura 4.2 é semelhante ao apresentado pela Figura 2.5, tornando-se um indício de que o modo descarga de catodo oco foi alcançado durante os experimentos.

Figura 4.2 – Representação esquemática de curva $I-V$ característica, para a descarga secundária dos experimentos realizados.



Fonte: Produção do autor.

A estimativa do valor de espessura da bainha num catodo oco (d) é importante para prever se o movimento oscilatório dos elétrons no interior da descarga irá ocorrer. A sobreposição de bainhas tende a limitar o movimento e a presença dos elétrons no interior da descarga. A partir da Equação 2.3, os valores estimados para a máxima espessura da bainha em cavidades cilíndricas foram obtidos, e preveem grande possibilidade de não haver sobreposição de bainha no sistema e nas condições adotadas, no qual um tubo de 110 mm de diâmetro foi utilizado. A Tabela 4.1 apresenta os valores calculados de “ d ” para cada valor de tensão aplicado no sistema (pós-resistores) durante os experimentos deste trabalho, considerando-se densidade de plasma n_0 : 10^{17} m^{-3} , permissividade elétrica no vácuo ϵ_0 : $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ e carga elétrica do elétron e : $1,6019 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Tabela 4.1 – Valores estimados para a espessura da bainha numa cavidade cilíndrica.

Tensão (kV)	d (mm)
2,2	2,2
2,6	2,4
3,2	2,7
3,9	2,9
2,8	2,5
2,1	2,1

Fonte: Produção do autor.

O valor de densidade de plasma considerado na equação não foi medido experimentalmente neste trabalho, mas sim um valor relatado por diversos autores como realmente possível para uma descarga desta natureza, nas condições adotadas (ALMEIDA, 2008; PESSOA, 2005; UEDA *et al.*, 2016).

Os resultados experimentais extraídos dos filmes depositados reforçam a conjectura de aumento energético e ionização das espécies através da inserção da descarga secundária no processo. A comparação entre filmes depositados pelo sistema associado proposto e filmes obtidos por técnicas comumente utilizadas indica possível influência exercida pela

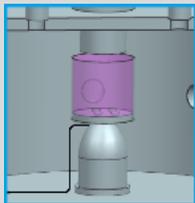
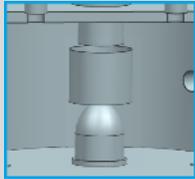
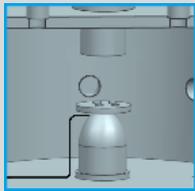
descarga secundária de cátodo ocor nas características dos filmes, especialmente na adesão ao substrato.

4.1. Parâmetros e Resultados Grupo 1

Ao início de cada experimento, foi realizada uma limpeza durante 10 minutos com plasma de argônio gerado no interior do tubo, promovendo o bombardeio iônico no alvo e no substrato. Esse procedimento de limpeza é adotado para a remoção de possíveis impurezas e contaminações adsorvidas na superfície destes componentes, antes da deposição e implantação iônica.

Alguns parâmetros que envolvem o sistema foram estabelecidos previamente aos experimentos, com base em trabalhos realizados anteriormente por Mansur (2016) e Mello (2011). No primeiro grupo de filmes depositados, a variação da proporção de nitrogênio na mistura gasosa precursora foi experimentada, além de filmes depositados somente por MS e 3IP&D. Para o controle de proporção dos gases N_2 e Ar entre experimentos, a pressão de trabalho foi mantida constante ou em valores muito próximos, e a relação entre os fluxos dos gases foi variada (SHUYONG et al., 2011). A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros definidos e obtidos durante os experimentos do grupo 1, realizados com pulsador RUP4, potência média entregue ao MS de 200 W e duração de 60 minutos.

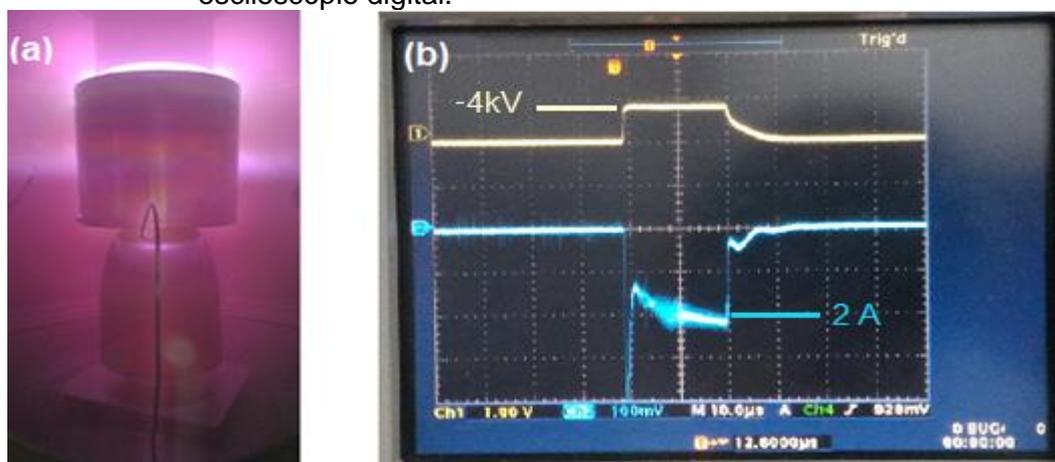
Tabela 4.2 – Parâmetros experimentais do grupo 1.

Sistema	Experimento	Fluxo N (sccm)	Fluxo Ar (sccm)	Pulso (kV / μ s / Hz)	Corrente Pulso (A)	Pressão (mbar)
DS + 3IP&D 	1	5	10	- 4 / 20 / 500	2,0 a 4,5	$3 \cdot 10^{-2}$
	2	5	5	- 4 / 20 / 500	2,2 a 3,5	$3,2 \cdot 10^{-2}$
	3	10	5	- 4 / 20 / 500	2,0 a 4,0	$3 \cdot 10^{-2}$
	4	9	3	- 4 / 20 / 500	1,9 a 3,1	$3,2 \cdot 10^{-2}$
	5	5	0	- 4 / 20 / 500	2,9 a 4,8	$3,5 \cdot 10^{-2}$
MS 	6	5	5	-	-	$3,2 \cdot 10^{-2}$
3IP&D 	7	5	5	-10 / 40 / 500	0,8 a 1,5	$3 \cdot 10^{-2}$

DS: descarga secundária de catodo oco; **MS:** Magnetron Sputtering; **3IP&D:** Deposição por MS + Implantação Iônica por Imersão em Plasma.
 Fonte: Produção do autor.

Durante os experimentos do grupo 1, os valores de tensão e corrente *DC* aplicadas no *magnetron sputtering* tiveram de ser ajustadas em diversos momentos para a manutenção do valor de potência média em $200\text{ W} \pm 10\text{ W}$. O envenenamento do alvo durante o experimento contribuiu para a instabilidade destes valores, necessitando de frequente intervenção do operador do sistema para o ajuste dos valores de tensão e corrente. Os filmes depositados no primeiro grupo de experimentos tinham aspecto visual similar entre si; todos apresentaram coloração acinzentada, e a descarga luminescente gerada no interior da câmara apresentou-se na cor magenta, como resultado da mistura gasosa entre argônio e nitrogênio. Na Figura 4.3, os registros fotográficos do experimento 4 mostram o sistema associado de deposição em funcionamento e o perfil característico da tensão e corrente reproduzidos por um osciloscópio durante o experimento.

Figura 4.3 – Imagens fotografadas durante experimento 4: (a) Descarga luminescente no interior da câmara; (b) perfil temporal característico de tensão e corrente pulsada registrada em osciloscópio digital.



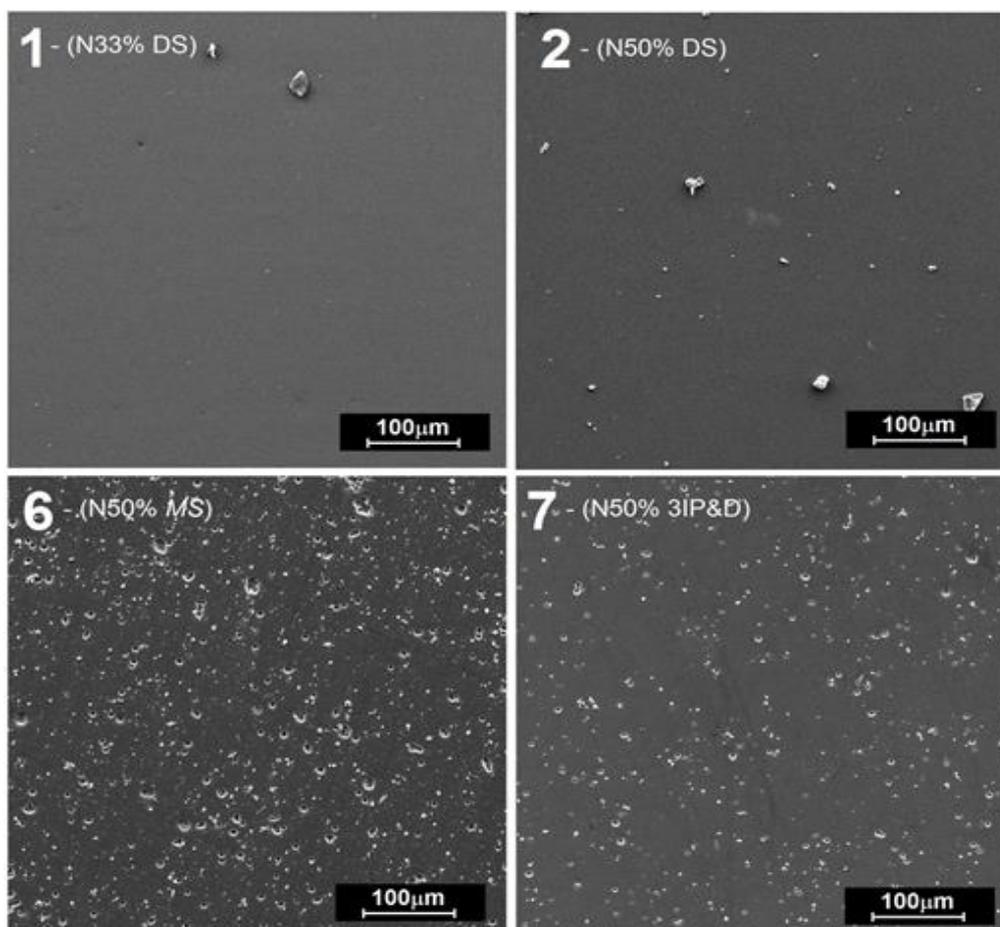
Fonte: Produção do autor.

4.1.1. Morfologia e rugosidade superficial do Grupo 1.

As imagens obtidas por MEV destacam a superfície das amostras em ampliações de 500x e também a morfologia dos filmes através de ampliações de 100.000x. A Figura 4.4 mostra a superfície dos filmes produzidos no grupo 1 de experimentos. É possível observar que os

filmes 1 (33%N₂ com DS) e 2 (50%N₂ com DS) depositados pelo sistema associado com descarga secundária apresentaram menor densidade de defeitos superficiais quando comparados aos filmes dos experimentos 6 (50%N₂ em MS) e 7 (50%N₂ em 3IP&D). O filme depositado somente por *magnetron sputtering* (exp.6) foi o que apresentou maior quantidade de defeitos superficiais e poros, seguido pelo experimento 7 onde se utilizou o MS e 3IP. A possível explicação para esta diferença na rugosidade superficial está na quantidade de energia entregue ao sistema em cada processo de deposição. O aumento de energia e temperatura promovido pela inserção da descarga secundária e pulsos de alta tensão negativa no substrato tende a aumentar a mobilidade e difusividade dos átomos e íons (do gás e possivelmente íons pulverizados do alvo ionizados por efeito da descarga secundária), favorecendo suas acomodações na coalescência do filme (SHUYONG *et al.*, 2011; ZOU *et al.*, 2009).

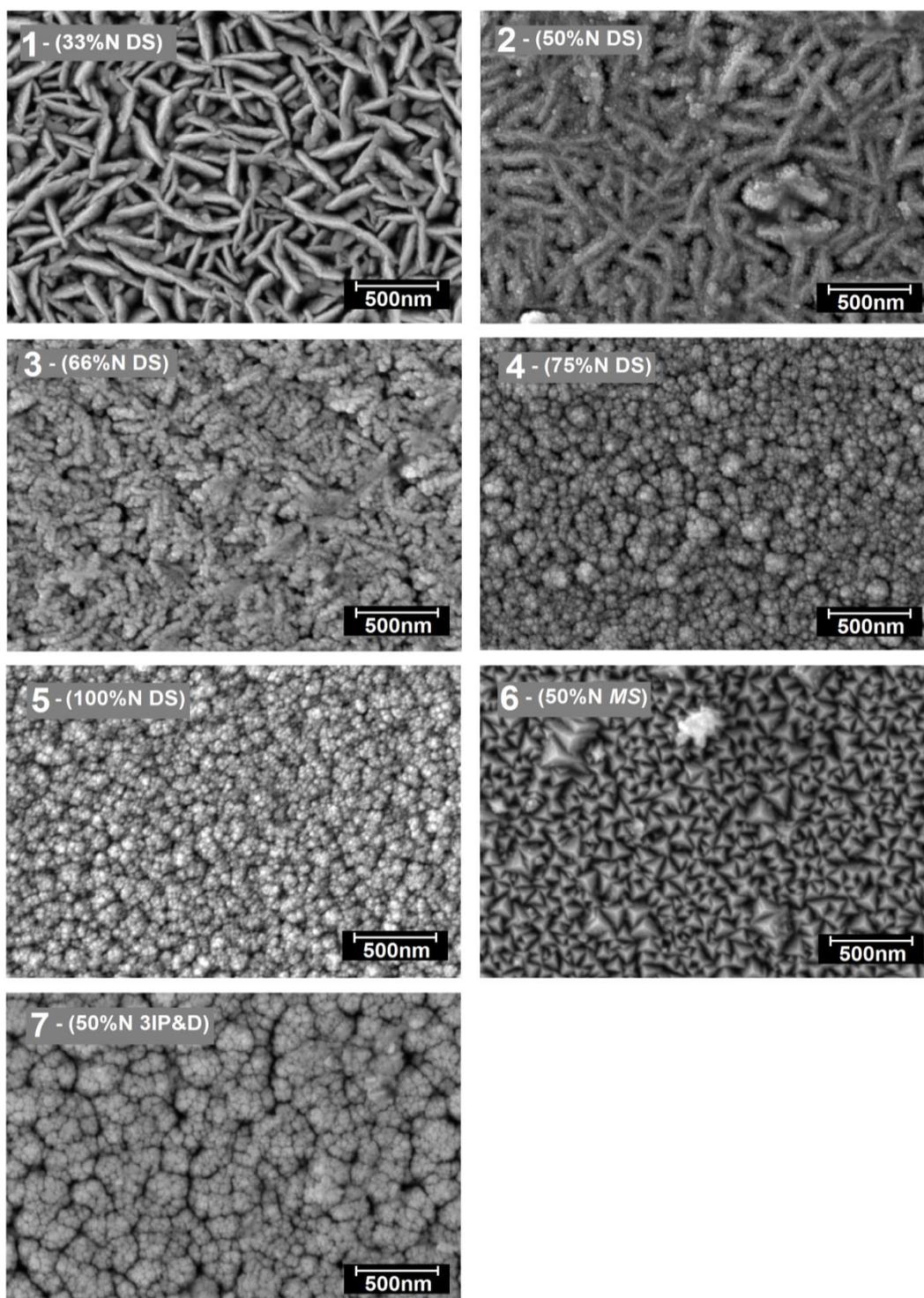
Figura 4.4 – Superfície dos filmes 1, 2, 6 e 7 com ampliação de 500x.



Fonte: Produção do autor.

Diferentes morfologias foram observadas em ampliações de 100.000x entre as amostras dos experimentos do grupo 1, cuja diferença entre experimentos foi a inserção da descarga secundária e diferentes proporções de nitrogênio.

Figura 4.5 – Morfologia dos filmes do grupo 1 com ampliação de 100.000x.



Fonte: Produção do autor.

Nas amostras com descarga secundária e com menor proporção de nitrogênio (1 e 2), os grãos apresentaram formato alongado do tipo “agulha”, já os filmes com maior proporção de nitrogênio na mistura apresentaram morfologia mais densa, com grãos em formato esférico (BERTRAND *et al.*, 1997). Na amostra 6, cuja deposição ocorreu somente por *magnetron sputtering* a morfologia observada foi do tipo piramidal, geralmente obtida para filmes finos de nitreto de cromo depositados por DC-MS (SHUYONG *et al.*, 2011).

A diferença de morfologia encontrada entre os filmes depositados pelo mesmo sistema associado (1-5) indica uma possível diferença nos mecanismos de crescimento dos filmes depositados por pulverização catódica para diferentes concentrações de nitrogênio (SHUYONG *et al.*, 2011). Uma possível explicação é a diferença dimensional entre cristalitos de filmes metálicos e filmes compostos Cr_xN_y . A menor temperatura de cristalização do cromo comparado ao Cr_xN_y , tende a favorecer a possibilidade dos grãos com maior quantidade de cromo serem maiores (ELANGO VAN *et al.*, 2010). A transição entre as fases de nitreto Cr_2N para CrN também pode ser influenciadora. Motivada pelo aumento da proporção de nitrogênio, a transição de Cr_2N para CrN tende a formar filmes mais densos e com grãos equiaxiais de menor dimensão, além da menor taxa de deposição obtida por filmes depositados com maior proporção de nitrogênio na mistura gasosa precursora, que também contribui para a formação de cristalitos de menor dimensão (ELANGO VAN *et al.*, 2010; SHUYONG *et al.*, 2011).

A comparação entre o filme depositado somente por MS (exp. 6), cujos grãos apresentam morfologia piramidal, e os filmes depositados com descarga secundária (exp. 1-5), pode ser justificada pela grande diferença na quantidade de energia entregue ao sistema através da polarização do substrato e do catodo oco com pulsos de alta tensão negativa. Estes pulsos aumentam substancialmente a mobilidade das partículas e o bombardeio iônico na superfície do filme, criando vários pontos de nucleação e refinamento dos grãos (SHUYONG *et al.*, 2011).

Os resultados de microscopia de força atômica no modo contato apresentam a morfologia dos filmes (Fig. 4.6) em concordância com as características observadas por microscopia eletrônica de varredura. Além da morfologia, a rugosidade aritmética média superficial também foi analisada em varreduras de área de 100 μm^2 realizadas em duas regiões distintas da amostra (exceto para o experimento 6 (50%N₂ MS) cuja medição foi possível somente em uma região).

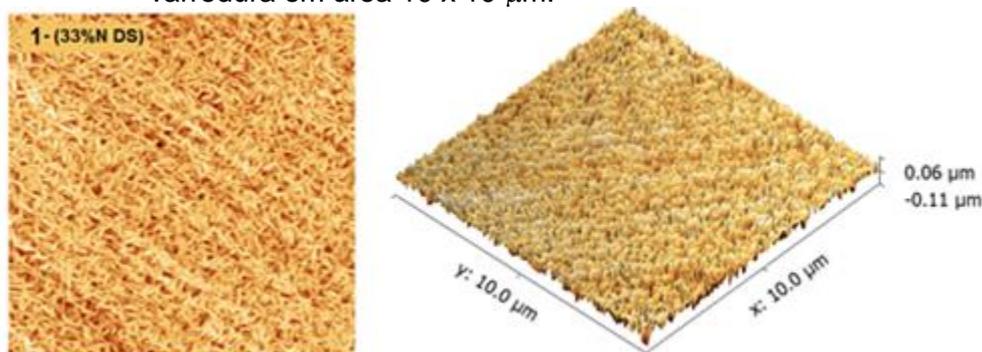
Tabela 4.3 – Rugosidade média das amostras dos experimentos do grupo 1, obtidas por AFM.

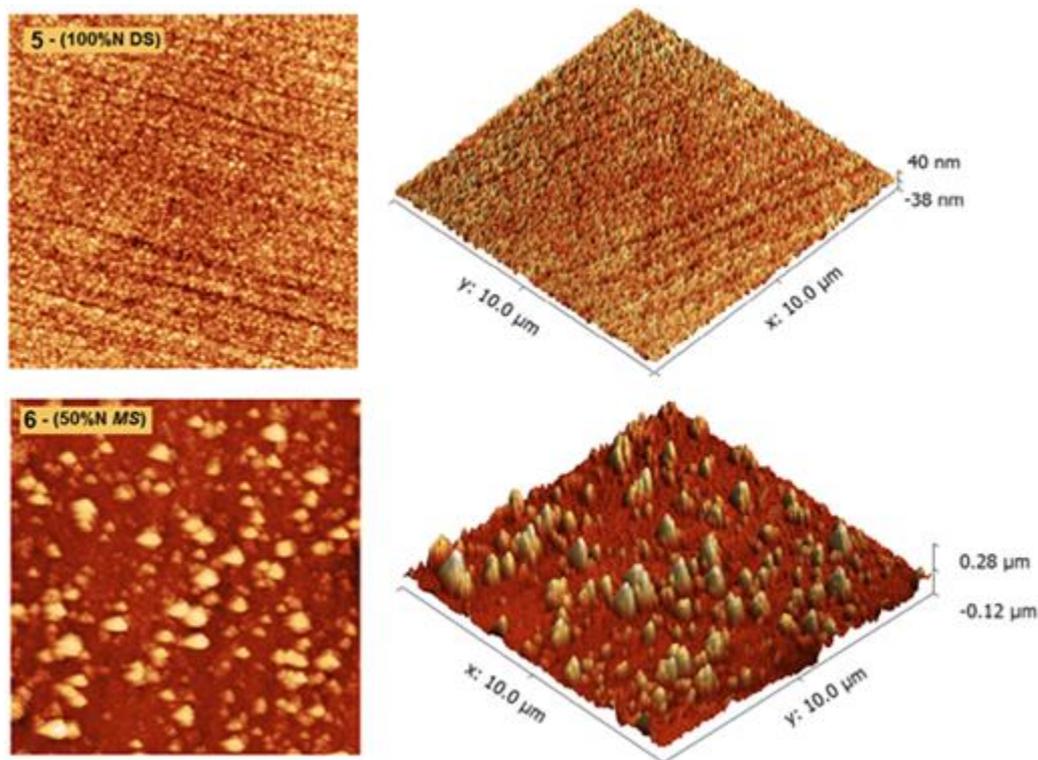
Experimento	Rugosidade aritmética média (Ra) (nm)
1 - (33%N ₂ DS)	17,2 \pm 0,7
2 - (50%N ₂ DS)	16,1 \pm 0,2
3 - (66%N ₂ DS)	8,0 \pm 0,4
4 - (75%N ₂ DS)	7,6 \pm 0,1
5 - (100%N ₂ DS)	7,1 \pm 0,5
6 - (50%N ₂ MS)	31,8
7 - (50%N ₂ 3IP&D)	11,6 \pm 0,5

Fonte: Produção do autor.

Os valores de rugosidade aritmética média encontrados decrescem conforme a proporção de nitrogênio aumenta na mistura gasosa precursora. A diminuição dos grãos, possivelmente influenciada pelo aumento da quantidade de nitrogênio no sistema, é novamente observada pelos valores de rugosidade aritmética obtidos por AFM.

Figura 4.6 – Morfologia dos filmes 1, 5 e 6 por microscopia de força atômica com varredura em área 10 x 10 μm .





Fonte: Produção do autor.

4.1.2. Composição química superficial do Grupo 1.

As análises de XPS foram realizadas com o emprego de radiação-X monocromática $K\alpha$ do alumínio (1486,6 eV) e potência de 150 W em ambiente de ultra-alto vácuo (10^{-8} Torr). Os ajustes das curvas e deconvoluções dos picos foram realizados por intermédio do programa aplicativo CasaXPS versão 2.3 16PR1.6 (2011). No ambiente de manipulação do aplicativo, a energia de ligação dos elementos químicos foi corrigida usando o pico fotoelétrico de carbono (C1s) em 284,8 eV como referência (MOULDER *et al.*, 1992). A subtração de *background* foi realizada no modo Shirley. O equipamento utilizado, descrito na seção 3.4.8, não possui o recurso de limpeza por bombardeio de argônio (*etching*) na superfície da amostra, assim, possíveis contaminações como camada de óxidos e carbono não puderam ser removidas. Os espectros XPS de longa varredura dos filmes (Tab. 4.4) apresentaram uma quantidade acima do esperado da concentração de carbono contaminante na superfície dos materiais. A possível contaminação do ambiente de deposição pela vaporização de óleo vindo da bomba difusora pode ser

uma provável fonte de carbono contaminante na superfície dos filmes. Além disso, a conservação das amostras e manipulação das mesmas pós-deposição podem justificar tão elevada presença de carbono na superfície dos filmes.

Tabela 4.4 – Dados quantitativos dos elementos presentes na superfície das amostras do grupo 1.

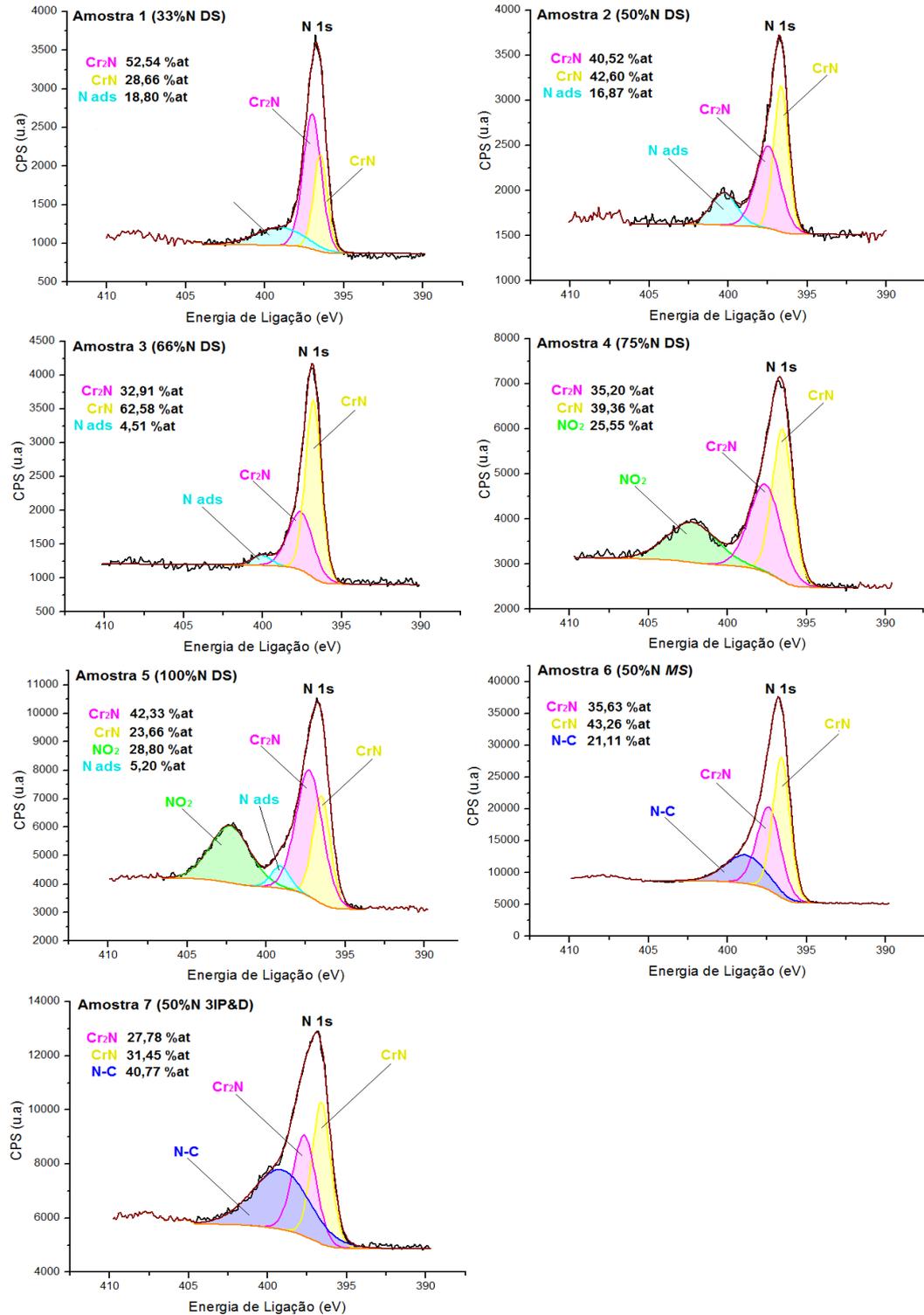
Experimento	Picos Survey	Energia de Ligação (eV)	% Atômica
Amostra 1 (33%N ₂ DS)	C 1s	284,8	46,17
	O 1s	530,8	22,92
	N 1s	396,8	13,57
	Cr 2P	575,8	17,34
Amostra 2 (50%N ₂ DS)	C 1s	284,8	47,65
	O 1s	530,8	32,25
	N 1s	396,8	5,98
	Cr 2P	575,8	14,12
Amostra 3 (66%N ₂ DS)	C 1s	284,8	38,38
	O 1s	530,8	27,65
	N 1s	396,8	12,88
	Cr 2P	575,8	21,09
Amostra 4 (75%N ₂ DS)	C 1s	284,8	12,71
	O 1s	530,8	52,95
	N 1s	396,8	10,29
	Cr 2P	576,8	24,05
Amostra 5 (100%N ₂ DS)	C 1s	284,8	16,08
	O 1s	530,8	49,65
	N 1s	396,8	12,94
	Cr 2P	576,8	21,33
Amostra 6 (50%N ₂ MS)	C 1s	284,8	15,87
	O 1s	529,8	27,27
	N 1s	396,8	29,46
	Cr 2P	575,8	27,4
Amostra 7 (50%N ₂ 3IP&D)	C 1s	284,8	18,34
	O 1s	530,8	46,94
	N 1s	396,8	9,08
	Cr 2P	575,8	25,64

Fonte: Produção do autor.

A presença de oxigênio na superfície pode ser atribuída tanto à contaminação atmosférica, quanto à quantidade residual de oxigênio presente no interior da câmara proveniente da imperfeita vedação da câmara, durante o crescimento dos filmes (MELLO *et al.*, 2017). Diversos autores relatam a influência da quantidade de nitrogênio no ambiente de deposição para a formação das fases CrN e Cr₂N nos filmes de nitreto de

croto (HAN *et al.*, 2003; SHAH *et al.*, 2010). A análise dos espectros na região N 1s mostram a existência das fases CrN e Cr₂N em diferentes proporções nas primeiras camadas atômicas dos filmes do grupo 1.

Figura 4.7 – Espectros XPS da região N1s das amostras de filmes do grupo 1.



Fonte: Produção do autor.

Nos espectros das cinco amostras depositadas com descarga secundária e diferentes proporções de nitrogênio, as presenças de CrN e Cr₂N foram identificadas. Na superfície da amostra 1, cuja proporção de nitrogênio é a menor de todas (33%), a fase Cr₂N com energia de ligação em 397 eV foi encontrada em maior quantidade, 52,54%at, já a fase CrN situada em 396,48 eV, foi identificada com: 28,66%at. A amostra 2, com 50% de nitrogênio na mistura gasosa precursora, apresentou proporções parecidas entre Cr₂N (40,52%at) e CrN (42,60%at) na superfície, o que mostra alguma influência da proporção de nitrogênio na formação dos nitretos. O espectro da amostra 3, confirma este indício. Nas primeiras camadas atômicas deste filme, crescido com 66% de nitrogênio, a fase Cr₂N em posição 397,6 eV apresentou 32,91%at, já CrN em 396,79 eV, 62,58%at. A análise dos três primeiros experimentos mostrou a proporção de nitrogênio na mistura gasosa precursora diretamente proporcional à concentração da fase CrN na superfície dos filmes, como mostra a Tabela 4.5. Porém, nos experimentos 4 e 5, cujas proporções de N₂ são respectivamente 75% e 100%, a concentração das fases de nitreto de cromo na superfície dos filmes não seguiu a mesma tendência de proporcionalidade entre quantidade de nitrogênio e fase CrN.

A análise por XPS investiga uma região muito superficial da amostra, da ordem de dezenas de Ångstrons. Assim, a falta da limpeza da superfície por *etching* de argônio é fator influente nos resultados. Além disso, há a possibilidade de haver uma saturação na formação da fase CrN quando determinada quantidade de nitrogênio no gás precursor é atingida.

Em todas as amostras, alguma proporção de nitrogênio foi adsorvida na superfície ou ligada aos contaminantes carbono e oxigênio. O nitreto de cromo é um composto intersticial e, portanto, é possível que alguma concentração de nitrogênio ocupe lugares vazios em sua rede na forma de solução sólida, sem que esteja ligado quimicamente a outro elemento (MELLO *et al.*, 2017).

Tabela 4.5 – Dados quantitativos XPS dos elementos presentes na região N 1s das amostras do grupo 1.

Experimento	CrN(%at)	Cr ₂ N (%at)	Nads (%at)	NO ₂ (%at)	N-C (%at)
1 (33%N ₂ DS)	28,65	52,54	18,81	-	-
2 (50%N ₂ DS)	42,62	40,52	16,86	-	-
3 (66%N ₂ DS)	62,58	32,91	4,51	-	-
4 (75%N ₂ DS)	39,26	35,2	-	25,55	-
5 (100%N ₂ DS)	23,67	42,34	5,19	28,81	-
6 (50%N ₂ MS)	43,26	35,63	-	-	21,11
7 (50%N ₂ 3IP&D)	31,45	27,78	-	-	40,77

Fonte: Produção do autor.

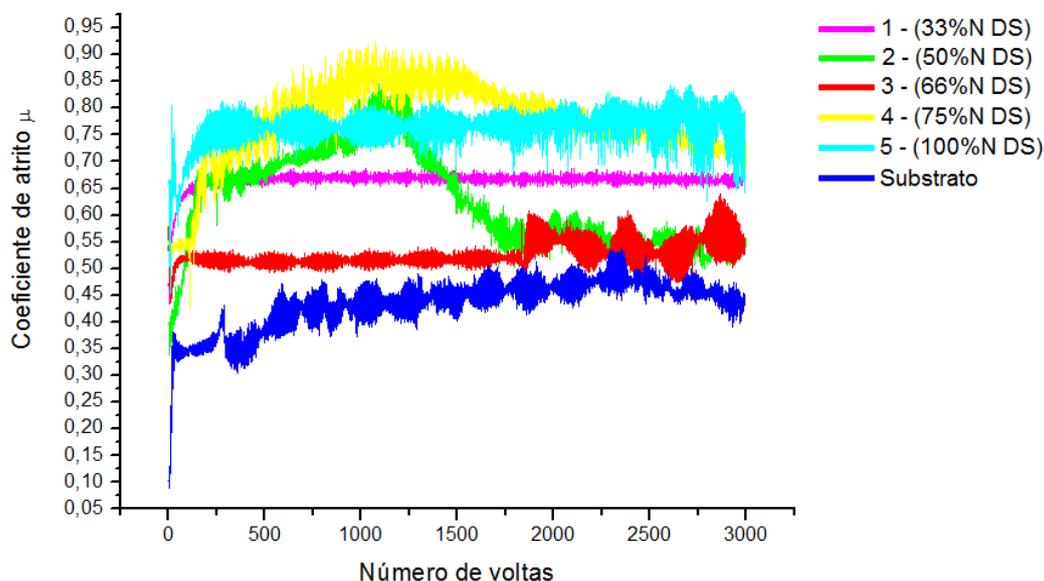
Para os experimentos 4 e 5, cuja quantidade de CrN não foi tão grande quanto o esperado, houve o surgimento de uma razoável quantidade de NO₂ com energia de ligação 402,25 eV (MANSUR,2016; NIST, 2017).

Por fim, os experimentos realizados sem descarga secundária, 6 (50%N₂ MS) e 7 (50%N₂ 3IP&D), apresentaram, além da formação dos nitretos CrN e Cr₂N, compostos N-C com energias de ligação 398,87 eV e 399,13 eV respectivamente (MELLO *et al.*, 2017; NIST, 2017).

4.1.3. Coeficiente de atrito e resistência ao desgaste Grupo 1

Dos ensaios de tribologia pino-sobre-disco foram extraídos os valores de coeficiente de atrito dos filmes e a avaliação do desgaste sofrido pelos filmes por meio de imagens. Os ensaios realizados no equipamento descrito na seção 3.4.4 seguiram conforme a norma ASTM G99-95a (2000) e a determinação dos parâmetros utilizados seguiu os dados utilizados em trabalhos anteriores realizados pelo grupo (MANSUR, 2016; MELLO, 2011). A carga normal utilizada no aparato foi de 1 N, com esfera de Al₂O₃ de raio 1,5 mm fixa na ponta do pino metálico. O deslocamento do pino sobre a amostra ocorreu em velocidade linear constante de 5 cm.s⁻¹ por 3000 revoluções com raio 3 mm. A taxa de aquisição dos dados foi de 5 Hz, e as condições ambientais foram, em média, temperatura de 26°C e umidade relativa de 62%. Os perfis das curvas de coeficiente de atrito dos experimentos com descarga secundária são apresentados na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Curvas de coeficiente de atrito em função do número de voltas para o substrato e amostras do grupo 1 com descarga secundária.

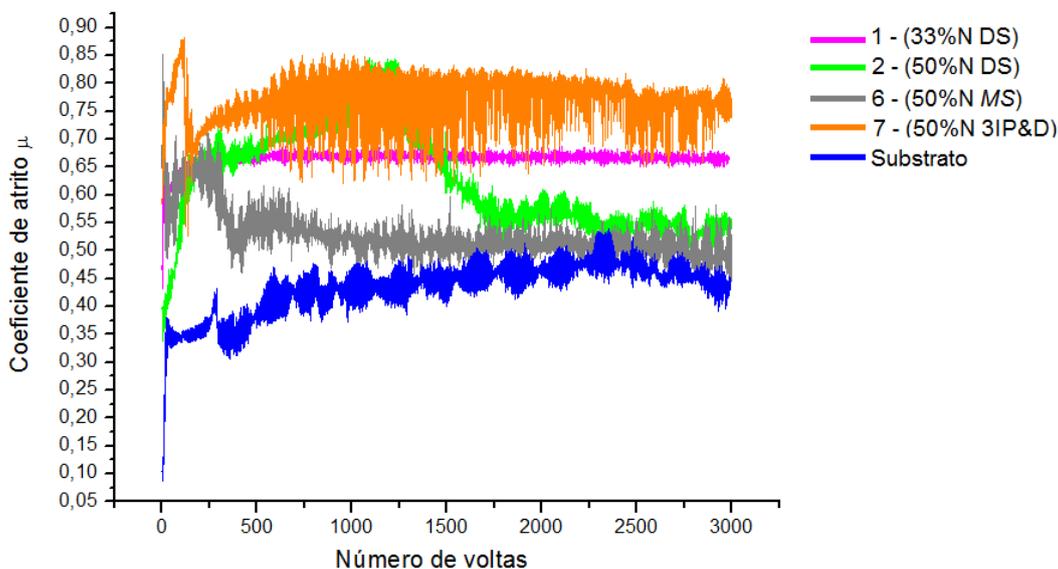


Fonte: Produção do autor.

As curvas de coeficiente de atrito indicam inicialmente que todos os filmes apresentaram coeficiente de atrito maior do que o substrato sem deposição. A amostra 1 (33%N₂ DS) apresentou um comportamento linear e constante em seu coeficiente de atrito, sugerindo maior resistência ao desgaste. Outro destaque vai para a amostra 3 (66%N₂ DS), cujo comportamento linear e constante do coeficiente de atrito seguiu até aproximadamente 1800 voltas, onde possivelmente a exposição do substrato a partir deste ponto passou a promover maior oscilação no valor de coeficiente de atrito. Os demais filmes apresentaram um comportamento de rápida degradação ao serem submetidos ao teste tribológico.

Em comparação com os filmes depositados por MS e 3IP&D, os filmes depositados por descarga secundária apresentam valores intermediários de coeficiente de atrito (Fig. 4.9).

Figura 4.9 – Curvas de coeficiente de atrito em função do número de voltas para o substrato e amostras 1, 2, 6 e 7.



Fonte: Produção do autor.

Com o desgaste prematuro dos filmes, exceto para as amostras 1 (33%N₂ DS) e 3 (66%N₂ DS), o valor de coeficiente de atrito médio de todas as revoluções não é relevante, pois após dezenas de voltas alguns dos filmes já haviam sido desgastados formando uma trilha mista com exposição do substrato e resíduos do filme.

Visando observar o coeficiente de atrito da superfície dos filmes, o cálculo de coeficiente de atrito μ médio foi realizado somente para os filmes 1 e 3, pois foram os únicos a resistirem por tempo suficientemente grande para que o valor de coeficiente de atrito médio do filme fosse obtido. Para estes filmes o cálculo considera 1500 revoluções, pois foi o limite que o filme 3 resistiu antes de expor o substrato. Os demais filmes resistiram por pouco tempo ao ensaio e após poucas voltas, o valor de coeficiente de atrito registrado já considerava um misto de substrato e detritos do filme. Para o substrato sem revestimento, o valor de coeficiente de atrito médio μ obtido em 3000 revoluções foi de 0,433.

Tabela 4.6 – Coeficientes de atrito médio (em 1500 revoluções) para as amostras 1 e 3.

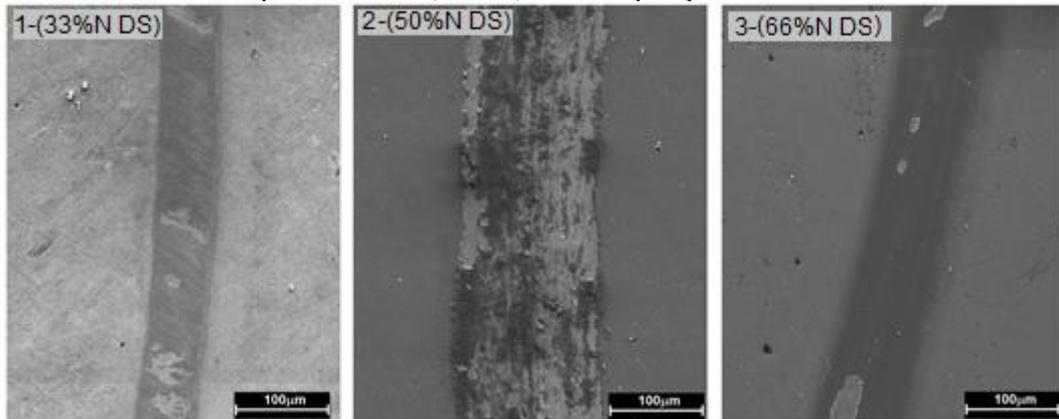
Amostras	μ médio (1500 revoluções)
1-(33%N ₂ DS)	0,663
3-(66%N ₂ DS)	0,514

Fonte: Produção do autor.

A observação das imagens de microscopia eletrônica e o perfil das trilhas de desgaste mostram que a amostra 1 (33%N₂ DS), apresentou maior resistência ao desgaste durante todas as revoluções. Já o filme depositado sobre a amostra 2 (50%N₂ DS), mesmo tendo sido depositado sob o efeito da descarga secundária, não resistiu tanto quanto os filmes 1 e 3 ao atrito promovido pela esfera em sua superfície. A amostra 3 (66%N₂ DS) apresentou pequenas exposições do substrato. Os filmes depositados sem descarga secundária, 6 (50%N₂ MS) e 7 (50%N₂ 3IP&D), além de desgastados, apresentaram delaminações nas bordas da trilha.

As trilhas com plena exposição do substrato apresentaram um comportamento de desgaste abrasivo. Além disso, há regiões da superfície em que parte do filme foi comprimida pela esfera, de forma a ser aderida ao substrato, caracterizando um comportamento de desgaste adesivo (EHIASARIAN *et al.*, 2004; MELLO *et al.*, 2017). Em outras regiões da trilha, detritos removidos do filme também parecem ter-se juntado ao substrato, elevando o coeficiente de atrito nestas regiões. Com o avanço das revoluções, a “moagem” destes detritos estabiliza sua influência no valor de coeficiente de atrito, reduzindo os valores e tornando menor a oscilação do coeficiente de atrito. Nos mapas EDS (Fig. 4.11) é possível observar regiões de completa exposição do substrato e regiões em que há a adesão de resíduos do filme na trilha (EHIASARIAN *et al.*, 2004; MELLO *et al.*, 2017).

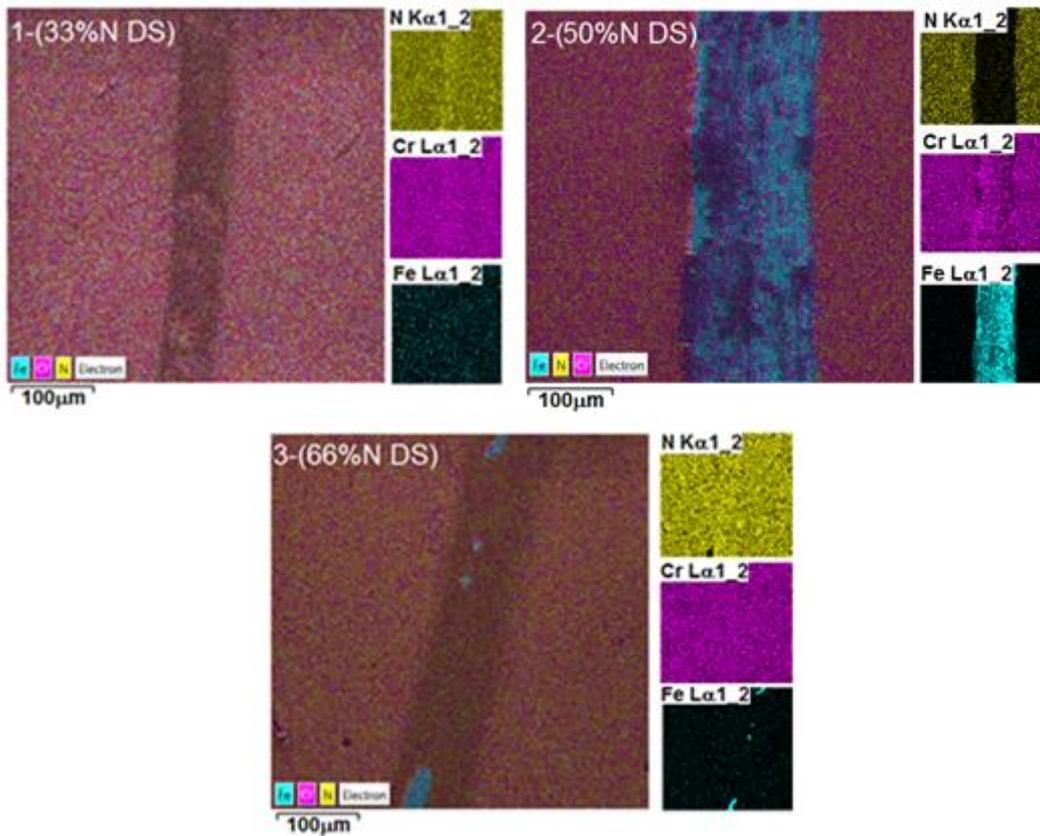
Figura 4.10 – Micrografia da trilha de desgaste para as amostras dos experimentos 1, 2 e 3, com ampliação 600x.



Fonte: Produção do autor.

Análises de Mapa EDS foram realizadas nas micrografias da Figura 4.10, para a confirmação da exposição do substrato nas trilhas de desgaste.

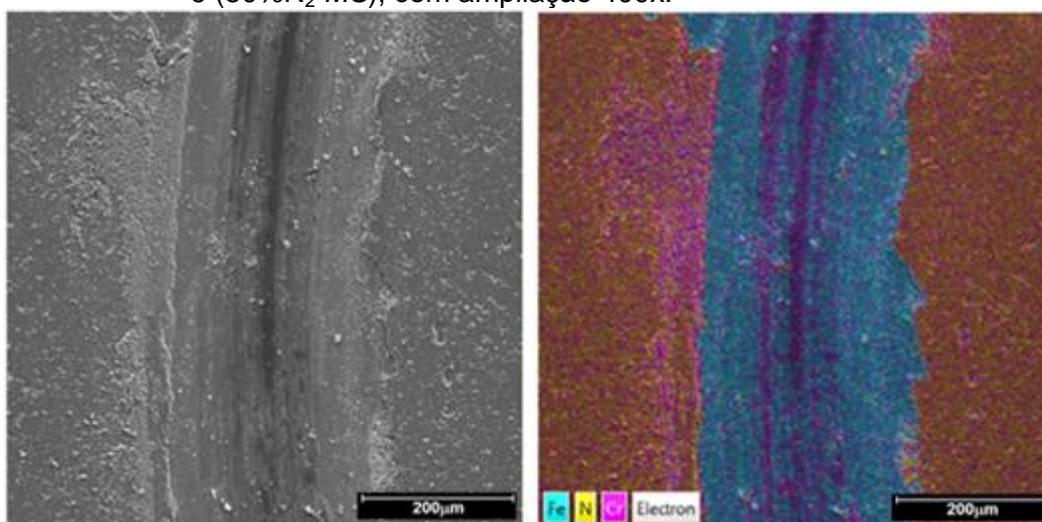
Figura 4.11 – Mapa EDS da trilha de desgaste para as amostras dos experimentos 1, 2 e 3.



Fonte: Produção do autor.

Os mapas EDS confirmam a não exposição do substrato no filme 1 (33%N₂ DS) e pequenas exposições pontuais no filme 3 (66%N₂ DS). Já o filme 2 (50%N₂ DS), assim como os demais depositados com descarga secundária, apresentou desgaste acentuado e grande exposição do substrato. No entanto, os filmes mais degradados pelo ensaio tribológico pino-sobre-disco foram os depositados sem a descarga secundária, como mostra a Figura 4.12. Para o enquadramento da trilha do experimento 6 (50%N₂ MS) na imagem, foi necessário utilizar menor ampliação.

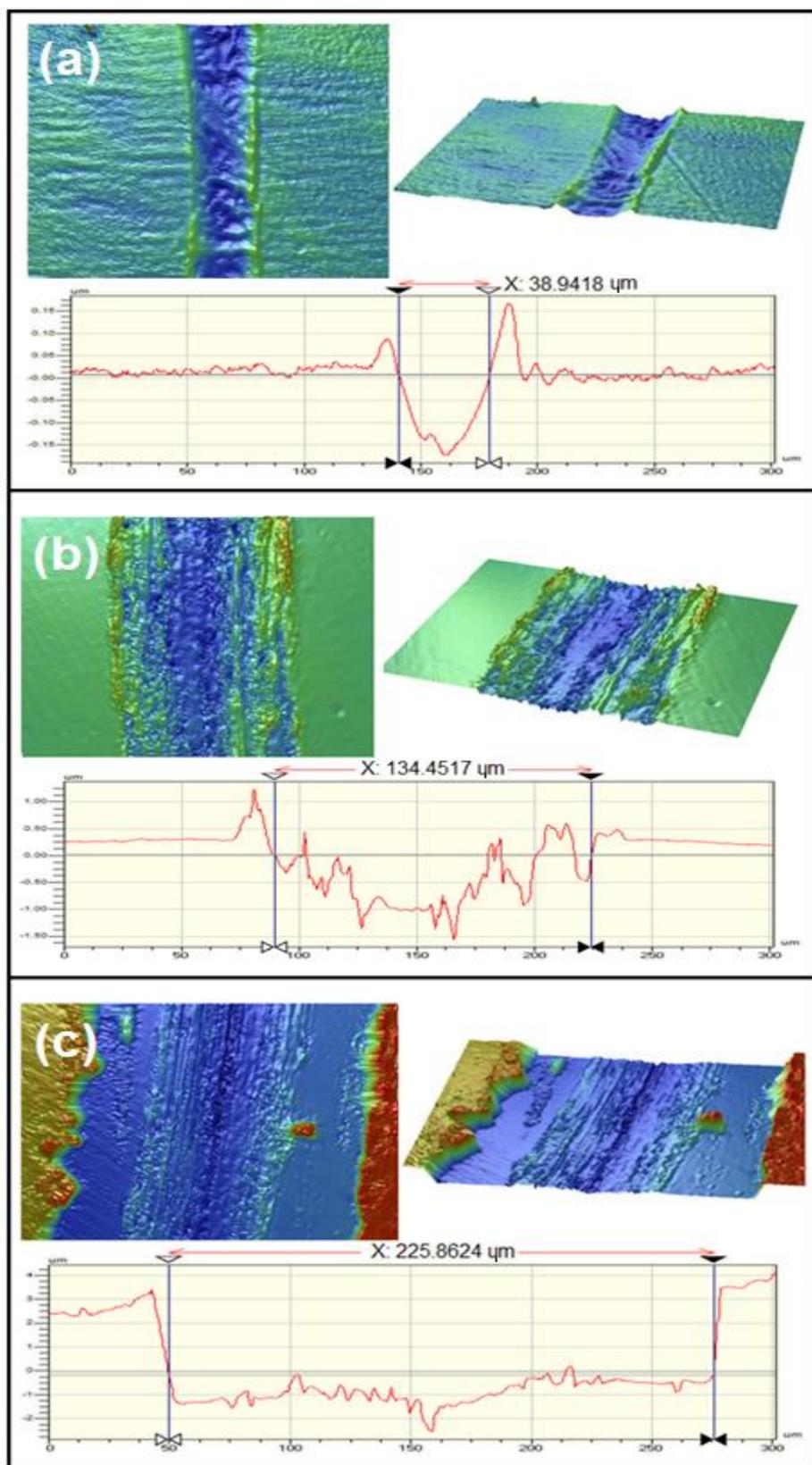
Figura 4.12 – Micrografia e mapa EDS da trilha de desgaste para a amostra 6 (50%N₂ MS), com ampliação 400x.



Fonte: Produção do autor.

A análise dos perfis das trilhas de desgaste confirma os resultados obtidos por MEV e EDS. As Figuras 4.13(a) e 4.13(b) e 4.13(c) mostram o perfil desgastado e largura das trilhas das amostras 1 (33%N₂ DS), 2 (50%N₂ DS) e 6 (50%N₂ MS) respectivamente, obtidos por perfilometria óptica.

Figura 4.13 – Perfis e dimensões de largura das trilhas de desgaste: (a) Amostra do experimento 1 (33%N₂ DS); (b) amostra do experimento 2 (50%N₂ DS); (c) amostra do experimento 6 (50%N₂ MS).



Fonte: Produção do autor.

Os valores de largura das trilhas (Tab. 4.7), imagens de MEV, EDS e seus respectivos perfis, mostram que os filmes depositados com descarga secundária (exp. 1-5) apresentaram menor desgaste se comparados aos filmes depositados por *MS* (exp. 6) e 3IP&D (exp. 7). Nos filmes depositados sem a descarga secundária (6 e 7), é possível observar ainda, na Figura 4.13(c), que além do desgaste promovido pelo movimento relativo entre a esfera de alumina e o filme, houve a delaminação do revestimento nas bordas da trilha, aumentando consideravelmente sua largura.

Tabela 4.7 – Largura da trilha, para as amostras dos experimentos do grupo 1.

Experimento	Largura Trilha (μm)
1(33%N DS)	38,9
2(50%N DS)	134,4
3(66%N DS)	50,2
4(75%N DS)	149,2
5(100%N DS)	86,1
6(50%N <i>MS</i>)	225,8
7(50%N 3IP&D)	205,3

Fonte: Produção do autor.

As análises realizadas evidenciaram o filme da amostra 1 (33%N₂ DS) com menor desgaste, seguido pelo experimento 3 (66%N₂ DS), porém, o experimento 2 (50%N₂ DS), cuja proporção de nitrogênio na mistura é intermediária entre os experimentos 1 e 3, apresentou desgaste acentuado. A expressiva diferença de desgaste observada entre os filmes depositados com descarga secundária (exp. 1-5) foi surpreendente, especialmente por serem experimentos depositados pelo mesmo sistema e com parâmetros semelhantes, sendo a proporção de nitrogênio na mistura gasosa precursora a única diferença entre eles. Inicialmente, especulou-se que a quantidade de cada uma das fases CrN e Cr₂N encontradas na superfície dos filmes poderia ser a responsável por tal diferença, uma vez que o filme que mais resistiu (exp.1) apresentou maior concentração da fase Cr₂N (52,54%). Porém, os resultados de XPS dos outros filmes não convergem para esta conjectura. O filme 3 (66%N₂ DS)

também apresentou boa resistência ao desgaste, porém com quantidade inferior da fase Cr_2N (32,91%) se comparado ao experimento 1 (33% N_2 DS). Já a amostra do experimento 2 (50% N_2 DS), mesmo com quantidade intermediária de Cr_2N (40,52%) em sua superfície, apresentou baixa resistência ao desgaste. Além disso, a afirmação de que as fases encontradas superficialmente por XPS se estendem por todo o filme não pôde ser confirmada por outra técnica de caracterização. Foram realizadas análises por difratometria de raios-X, porém, os espectros encontrados para as amostras 1-5 não foram esclarecedores. A observação das seções transversais dos filmes por MEV também não foram conclusivas para a identificação das fases. Possivelmente, algum outro parâmetro foi preponderante pela expressiva diferença de resistência ao desgaste apresentada pelos filmes depositados com descarga secundária no grupo 1, porém não foi possível identificar tal parâmetro e justificar tal comportamento.

4.1.4. Adesão e espessura dos filmes do Grupo 1

O maior valor de largura da trilha dos filmes depositados sem descarga secundária indica que houve menor adesão para estes casos. Para a avaliação da adesão foram empregados os testes de resistência ao risco por esclerometria (*scratch test*) e indentação Rockwell C. No *scratch test* se avaliou o valor de carga crítica suportada pelo filme até o momento de sua ruptura, que é causada pelo movimento relativo entre a ponta de diamante e a superfície do filme. Já a indentação Rockwell C permite avaliar qualitativamente a aderência dos filmes. Os testes de riscamento foram realizados em conformidade com a norma ASTM C164 05(2010). A velocidade de deslocamento da ponta foi determinada em 10 mm/min, durante o tempo de 30 s sendo que a carga foi incrementada progressivamente de 0 a 30 N, fazendo impressões nos filmes com o comprimento de 5 mm. A Tabela 4.8 apresenta os valores de carga crítica 1 e 2 para os filmes dos experimentos do grupo 1.

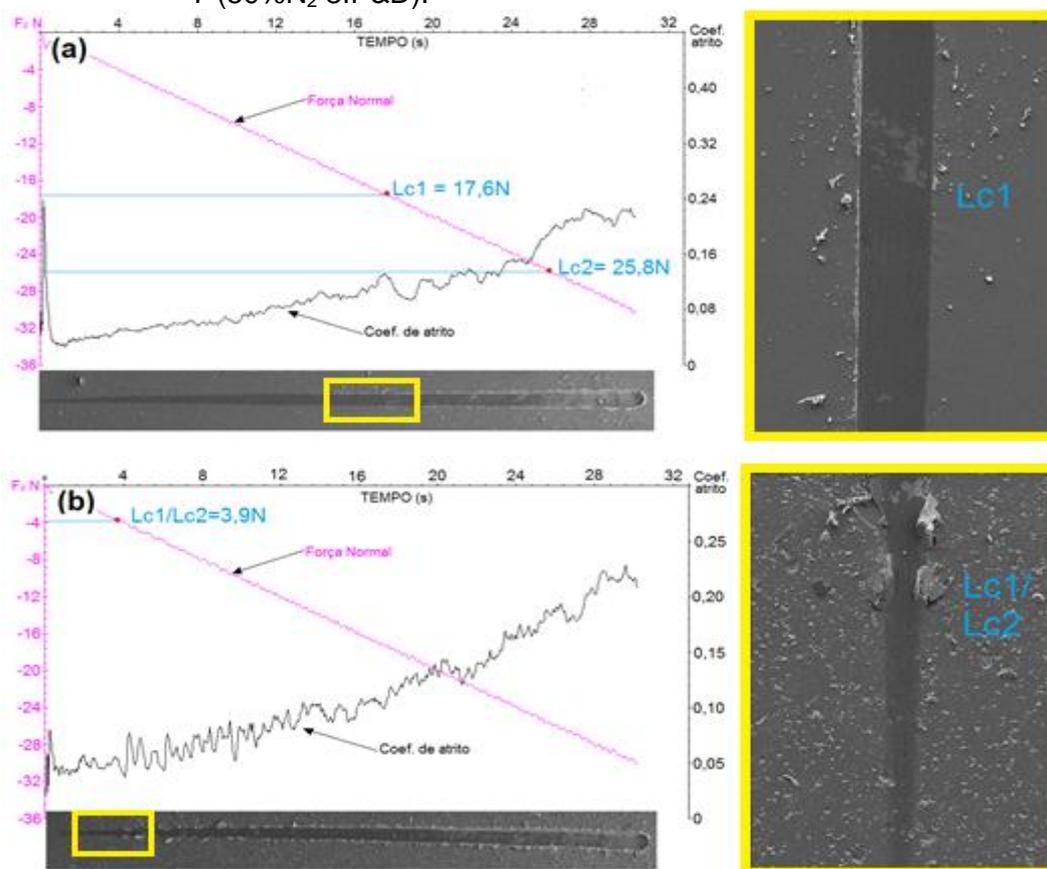
Tabela 4.8 – Valores de carga crítica em *scratch test* para amostras dos experimentos do grupo 1.

Experimento	Lc1 (N)	Lc2 (N)
1 (33%N ₂ DS)	6,9	17,7
2 (50%N ₂ DS)	13,7	18,9
3 (66%N ₂ DS)	15,6	24,3
4 (75%N ₂ DS)	17,6	25,8
5 (100%N ₂ DS)	15,4	19,2
6 (50%N ₂ MS)	4,1	4,1
7 (50%N ₂ 3IP&D)	3,9	3,9

Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.14 apresenta os gráficos de *scratch test* com valores de coeficiente de atrito, força normal aplicada e tempo de teste para o filme mais aderente (amostra 4) e menos aderente (amostra 7) junto às respectivas imagens de MEV das trilhas para a identificação do rompimento do filme.

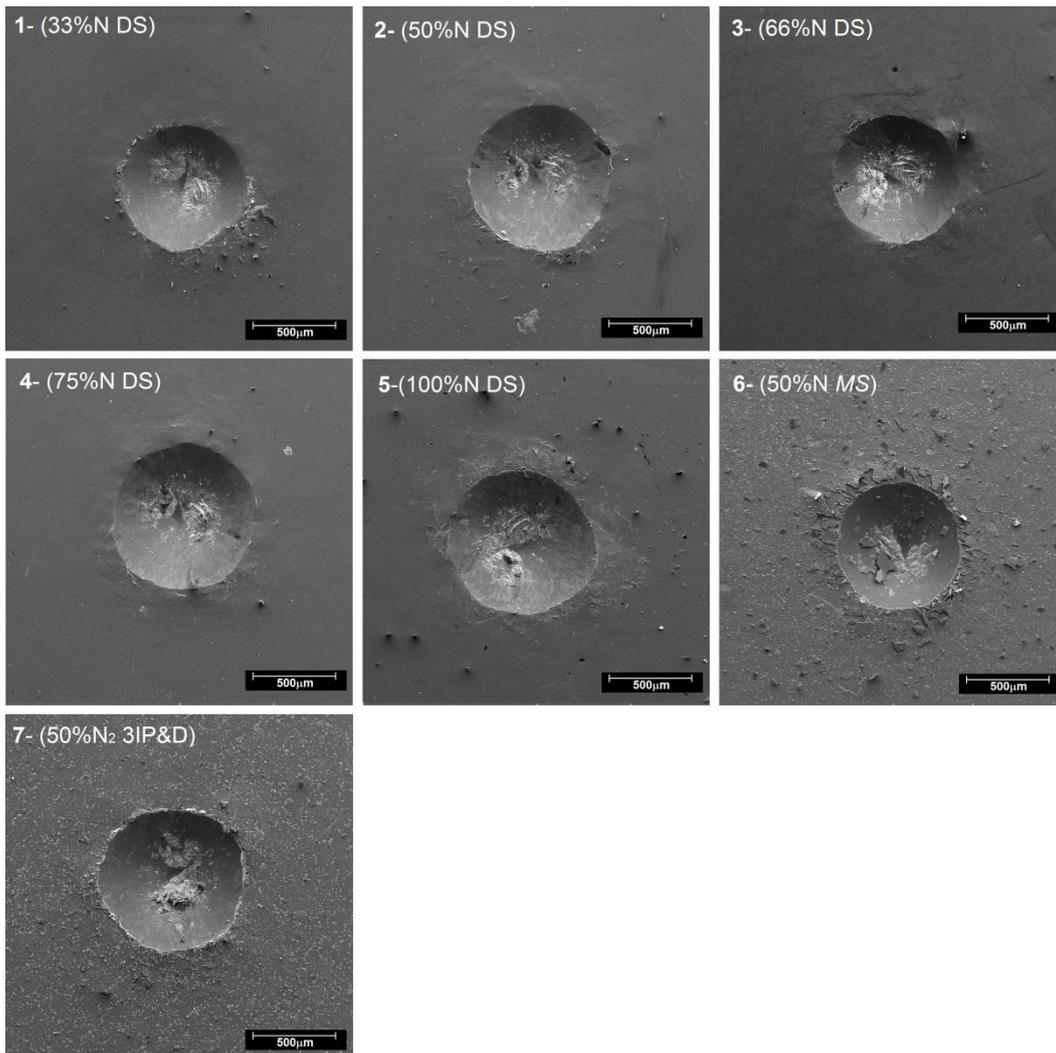
Figura 4.14 – Gráfico do ensaio *scratch test* e micrografia do risco: (a) amostra do experimento 4 (75%N₂ DS); (b) amostra do experimento 7 (50%N₂ 3IP&D).



Fonte: Produção do autor.

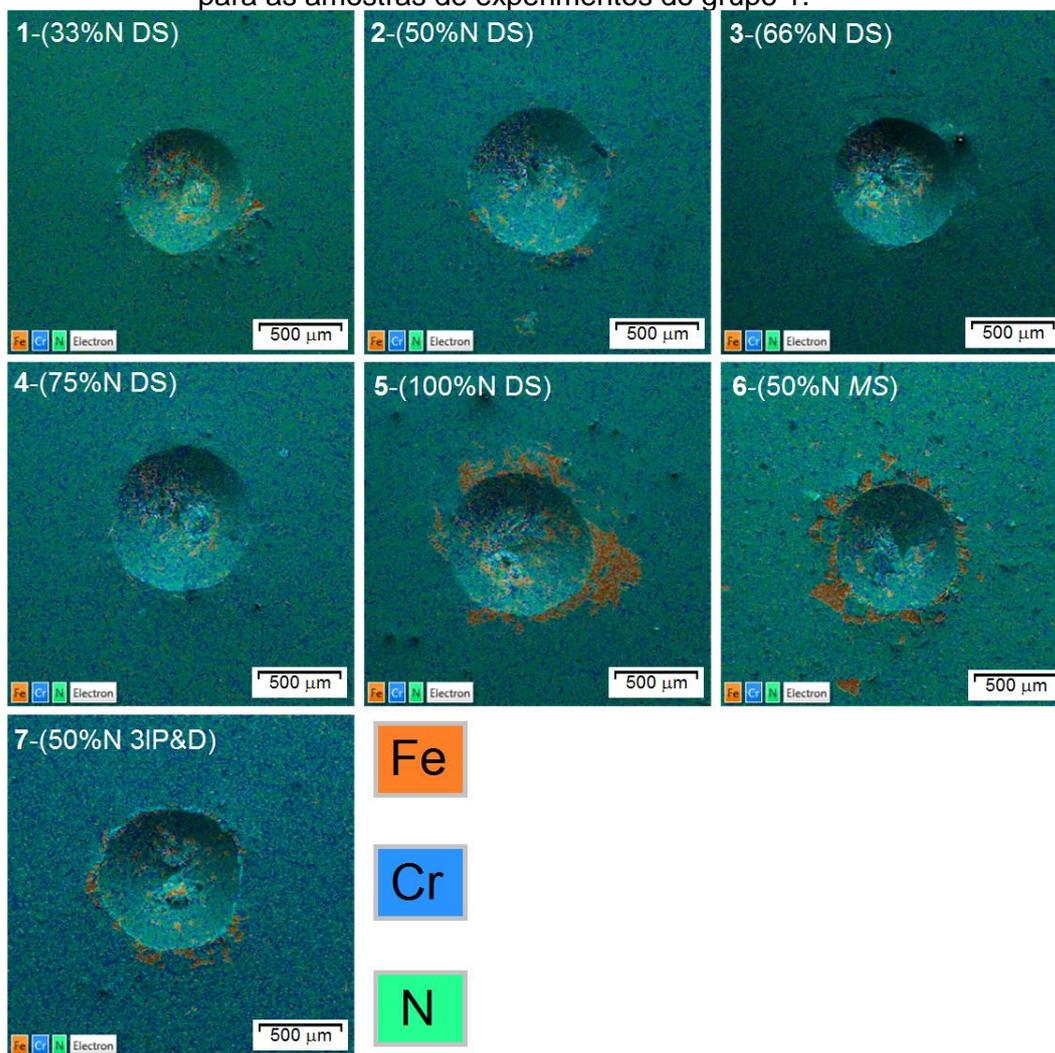
As indentações Rockwell C foram realizadas em conformidade com a norma VDI 3198 com carga 150 N. As imagens dos testes qualificaram os filmes em concordância com os testes de riscamento. Nas Figuras 4.15 e 4.16 as impressões são apresentadas em imagens feitas por MEV e análise por mapa EDS respectivamente.

Figura 4.15 – Imagens MEV das impressões do teste de indentação Rockwell C para as amostras de experimentos do grupo 1.



Fonte: Produção do autor.

Figura 4.16 – Mapas EDS das impressões do teste de indentação Rockwell C para as amostras de experimentos do grupo 1.



Fonte: Produção do autor.

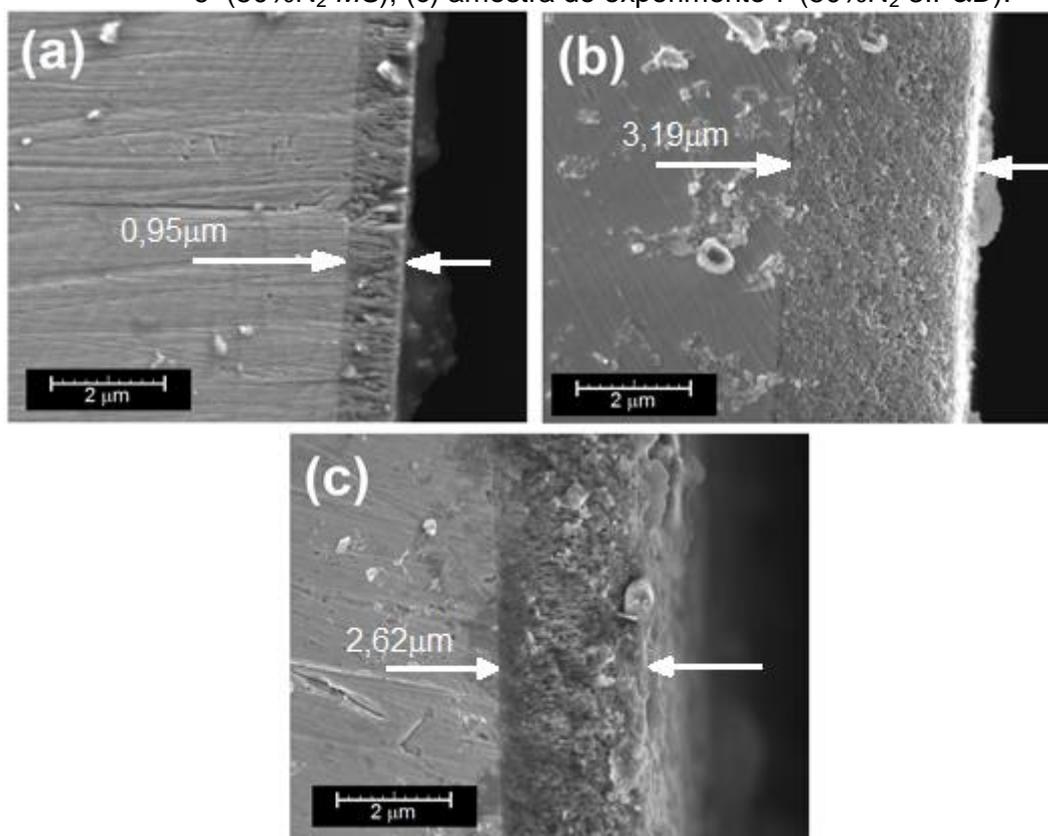
A partir das imagens e dados de *scratch test* e indentação, é possível observar que os filmes depositados por descarga secundária apresentaram melhor aderência em relação aos filmes depositados por *magnetron sputtering* e processo 3IP&D.

O pulso negativo empregado no substrato provavelmente promoveu a implantação de íons no substrato e filme. O bombardeio de íons Ar e, especialmente, o possível aumento da fração ionizada das partículas pulverizadas com a inserção da descarga secundária podem ter contribuído para a formação de uma camada de transição entre substrato e filme, aumentando a aderência entre o revestimento e substrato (SHUYONG *et al.*, 2011). A mudança abrupta de propriedades entre

revestimentos cerâmicos e substratos metálicos é fator prejudicial para a adesão destes filmes (ARIAS *et al.*, 2015). Com isso, uma camada implantada formada na superfície próxima ao substrato (ainda que possua espessura diminuta) pode reduzir o *stress* induzido pela diferença de propriedades físicas entre substrato e revestimento (ZHONGZHEN *et al.*, 2013). No entanto, a fraca adesão dos filmes das amostras 6 (50%N₂ MS) e 7 (50%N₂ 3IP&D) podem ser originadas pela formação de macropartículas, ou pela menor incidência de espécies altamente energéticas comparado aos demais revestimentos do grupo 1 (ZHONGZHEN *et al.*, 2013).

As imagens de seção transversal evidenciaram grande diferença de espessura entre os filmes depositados com e sem a descarga secundária. A Figura 4.17 apresenta a seção transversal dos filmes dos experimentos 2(50%N₂ DS), 6 (50%N₂ MS) e 7 (50%N₂ 3IP&D).

Figura 4.17 – Imagens MEV das seções transversais dos filmes: (a) amostra do experimento 2(50%N₂ DS); (b) amostra do experimento 6 (50%N₂ MS); (c) amostra do experimento 7 (50%N₂ 3IP&D).



Fonte: Produção do autor.

A comparação entre os filmes 2, 6 e 7 expõe grande diferença na taxa de deposição para as diferentes configurações do sistema.

Alguns fatores podem supostamente contribuir para o menor valor de espessura apresentado pelos filmes depositados com descarga secundária em comparação aos depositados por MS e por 3IP&D. No sistema proposto por este trabalho, os pulsos de alta tensão negativa são aplicados ao tubo e ao porta-amostras simultaneamente. A aplicação do potencial negativo ao tubo possibilita a atração de íons presentes na descarga em direção à parede do tubo onde provavelmente serão implantados e depositados, diminuindo, portanto, a quantidade de partículas pulverizadas que chegam até o substrato. Outra possível justificativa surge a partir da implantação dos íons presentes na descarga no substrato, formando uma interface com a mistura entre átomos do filme e do substrato, essa camada implantada mesmo que pequena retém algumas das partículas que seriam apenas depositadas sobre o substrato. Além disso, a incidência de íons e partículas energéticas na superfície acelerados pelo potencial negativo aplicado ao porta-amostras, pode promover o *sputtering* do filme depositado durante o processo de deposição (TRANCHANT *et al.* 2006).

A Tabela 4.9 apresenta os valores de espessura de todos os filmes do grupo 1, em medições realizadas em ambiente gráfico do programa aplicativo do microscópio Tescan Mira 3.

Tabela 4.9 – Valores de espessura para os experimentos do grupo 1.

Experimento	Espessura (μm)
1(33%N DS)	0,61
2(50%N DS)	0,95
3(66%N DS)	0,72
4(75%N DS)	0,86
5(100%N DS)	0,64
6(50%N MS)	3,19
7(50%N 3IP&D)	2,62

Fonte: Produção do autor.

As diferenças encontradas nos valores de espessura dos filmes depositados com descarga secundária (exp 1-5) do grupo 1 não apresentaram relação direta com a proporção de nitrogênio na mistura gasosa. Alguns autores relatam a diminuição da taxa de deposição com o aumento do teor de nitrogênio na mistura gasosa precursora (HAN *et al.*, 2003; SHAH *et al.*, 2010). Maior proporção de nitrogênio na mistura gasosa privilegia a formação de uma camada de nitreto na superfície do alvo, diminuindo a taxa de pulverização e o rendimento de *sputtering* do alvo (HAN *et al.*, 2003; SHAH *et al.*, 2010). Porém, essa relação não foi estabelecida entre os experimentos do grupo 1 com descarga secundária. A variação no valor de espessura destes filmes ocorreu de forma aleatória em relação à proporção de nitrogênio, conforme mostra a Tabela 4.9.

4.2. Parâmetros e Resultados do Grupo 2

No segundo grupo de experimentos, os valores de alta tensão negativa pulsada aplicados no tubo e substrato foram entre -4 kV e -8 kV, para compreender a influência deste parâmetro na qualidade dos filmes. Nestes experimentos, a proporção de nitrogênio foi mantida em 50% na mistura gasosa, assim como o tempo de deposição, 60 minutos, e a potência média do *DC-MS*, 200 W. Assim a influência da energia da DS pôde ser verificada através da análise dos filmes obtidos. A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros dos experimentos desta segunda fase.

Tabela 4.10 – Parâmetros experimentais do grupo 2.

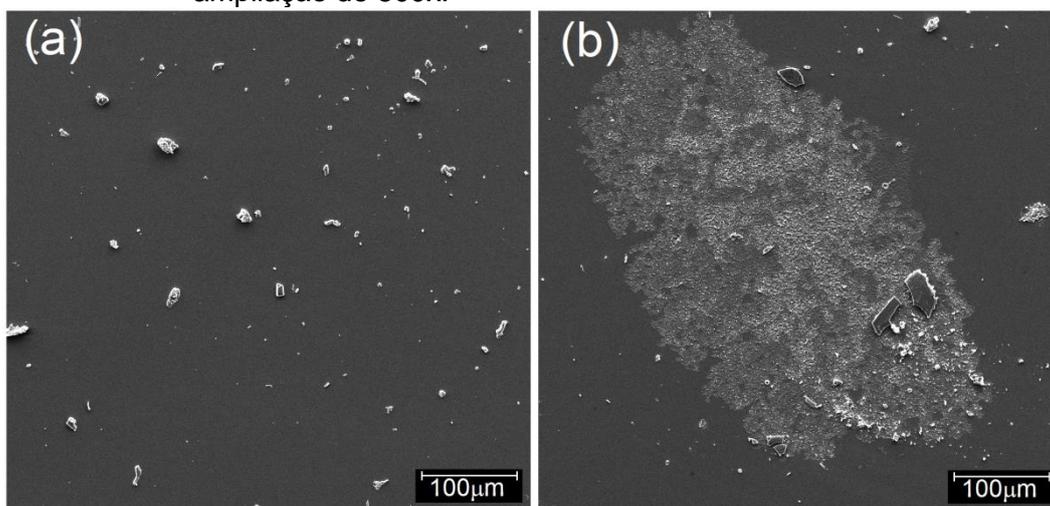
Experimento	Fluxo N (sccm)	Fluxo Ar (sccm)	Pulso (kV / μ s / Hz)	Corrente Pulso (A)	Pressão (mbar)	Pulsador
2	5	5	- 4 / 20 / 500	2,2 a 3,5	$3,2 \cdot 10^{-2}$	RUP4
8	5	5	- 6 / 20 / 500	9,6 a 16,5	$3,8 \cdot 10^{-2}$	RUP6
9	5	5	- 8 / 20 / 500	14,8 a 27	$3,6 \cdot 10^{-2}$	RUP6

Fonte: Produção do autor.

4.2.1. Morfologia e rugosidade superficial do Grupo 2

As imagens das superfícies feitas por MEV (Fig 4.18) mostram a amostra 9 (-8 kV) com mais defeitos superficiais em relação a amostra 8 (-6kV), que podem ser provenientes da maior temperatura do substrato alcançada neste experimento.

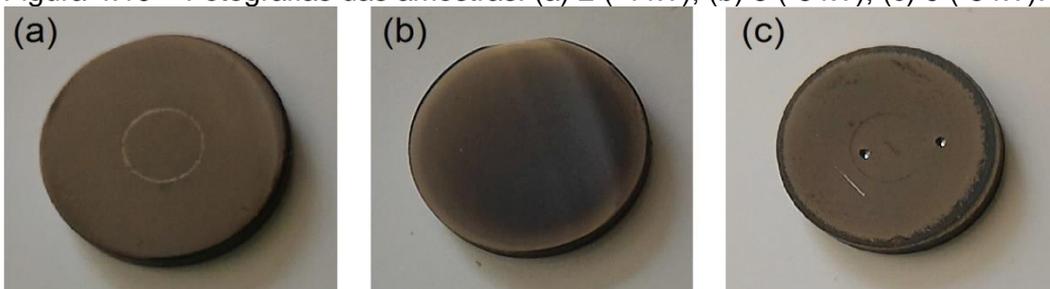
Figura 4.18 – Superfície das amostras do segundo grupo de experimentos: (a) superfície amostra 8 (-6 kV); (b) superfície amostra 9 (-8 kV), com ampliação de 500x.



Fonte: Produção do autor.

Os experimentos realizados com -4 kV de tensão aplicada na descarga secundária e substrato (experimentos do grupo 1), apresentaram valor máximo de temperatura do substrato de 270 °C após 60 minutos de deposição. Já os experimentos 8 (-6 kV) e 9 (-8 kV) atingiram, após 60 minutos de deposição, temperaturas de 380 °C e 570 °C respectivamente. O aquecimento dos substratos nestes experimentos também resultou em aspectos visuais diferentes para a superfície das amostras, como mostra a Figura 4.19.

Figura 4.19 – Fotografias das amostras: (a) 2 (-4 kV); (b) 8 (-6 kV); (c) 9 (-8 kV).

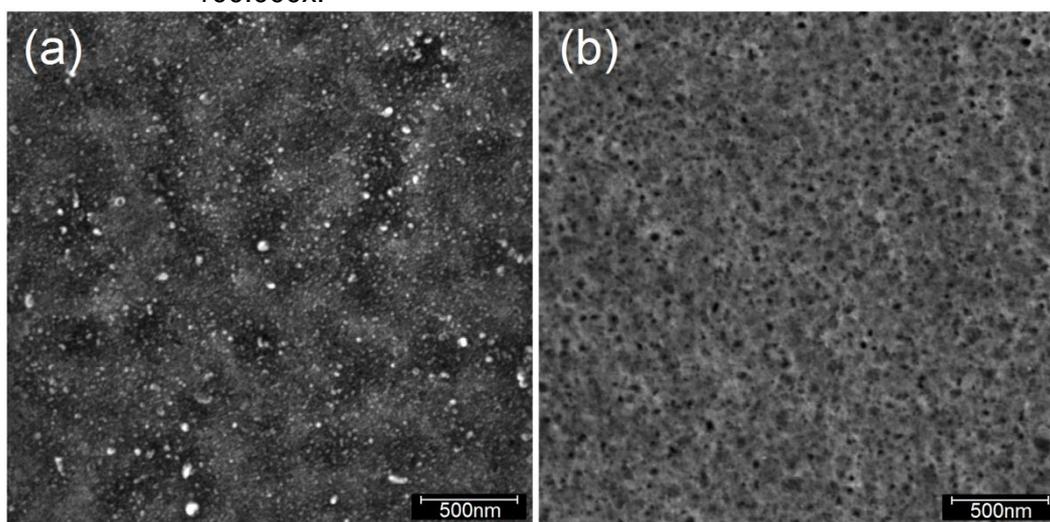


Fonte: Produção do autor.

As fotografias mostram um filme acinzentado na Figura 4.19 (a). Conforme a tensão foi incrementada, houve um escurecimento no filme da amostra 8 (Fig 4.19(b)), e na Figura 4.19 (c), a borda escurecida no filme traz a suposição de superaquecimento do substrato.

A análise da superfície em maiores ampliações (100.000x) expôs a grande diferença na morfologia encontrada nos filmes depositados com maior valor de tensão.

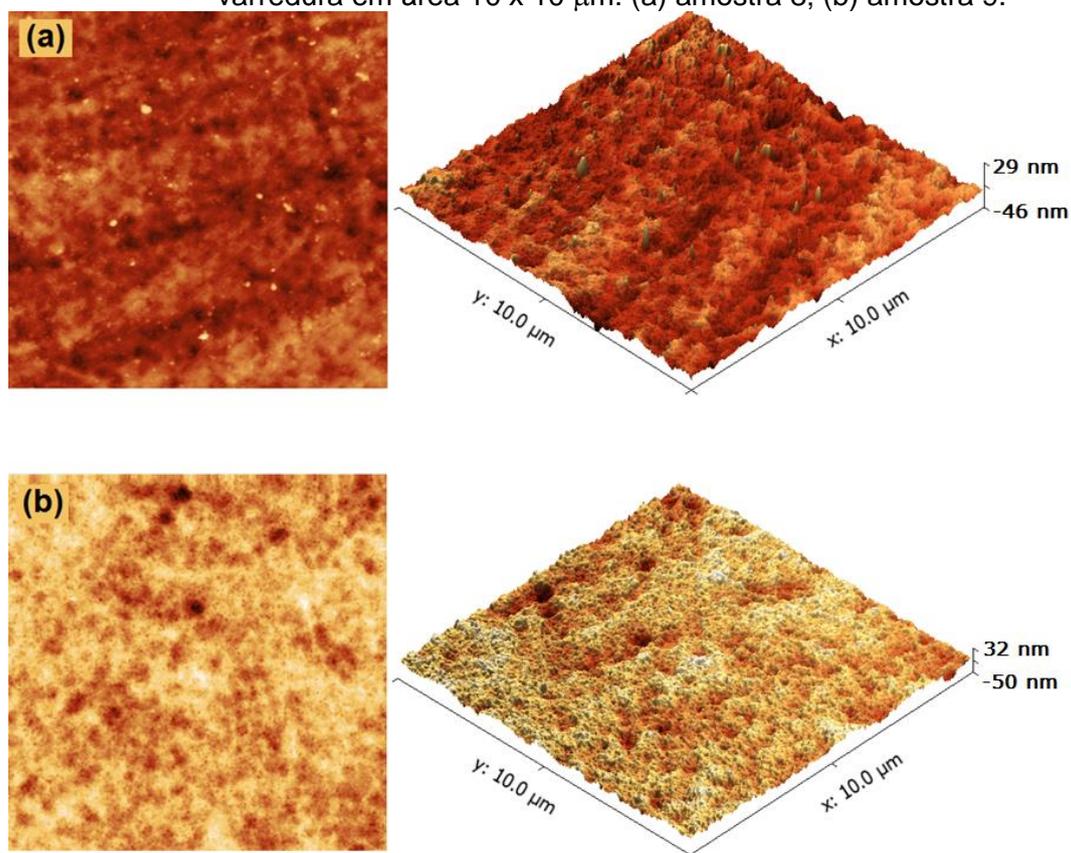
Figura 4.20 – Superfície das amostras do grupo 2: (a) superfície da amostra 8 (-6 kV); (b) superfície da amostra 9 (-8 kV) com ampliação de 100.000x.



Fonte: Produção do autor.

Essa morfologia com aspecto rugoso pode ter sido causada pela aceleração mais alta da fração metálica ionizada pela descarga secundária em direção à superfície, uma vez que a tensão negativa aplicada ao tubo e ao substrato foram maiores. O bombardeio iônico altamente energético de partículas metálicas e íons do gás na superfície do filme pode ser a explicação para a formação homogênea de nanoporos observada na Figura 4.20 (b) (CHENG; ZHENG, 2006; ZHONGZHEN *et al.*, 2013).

Figura 4.21 – Morfologia dos filmes por microscopia de força atômica com varredura em área 10 x 10 μm: (a) amostra 8; (b) amostra 9.



Fonte: Produção do autor.

As imagens da varredura por microscopia de força atômica apresentadas na Figura 4.21 confirmaram a morfologia observada por MEV, e revelou menor rugosidade superficial média para o experimento 9 (-8 kV). Vale ressaltar que a rugosidade foi medida na região central da amostra, pois nas bordas, onde o comportamento do filme apresentou um aspecto diferente (Fig 4.19(c)), a ponta do microscópio não conseguiu se deslocar devido à alta rugosidade. Na Tabela 4.11, os valores de rugosidade aritmética média das amostras 8 e 9 são apresentados.

Tabela 4.11 – Rugosidade média das amostras dos experimentos do grupo2, obtidas por AFM.

Experimento	Rugosidade aritmética média (Ra) (nm)
8 - (50%N ₂ -6 kV)	8,5 ± 0,5
9 - (50%N ₂ -8 kV)	7,2 ± 0,1

Fonte: Produção do autor.

4.2.2. Composição química superficial do Grupo 2

Os ensaios de XPS revelaram baixíssima concentração de nitrogênio no experimento 8 (-6 kV) e não identificou nitrogênio na superfície do 9 depositado com -8 kV de tensão na descarga secundária e substrato.

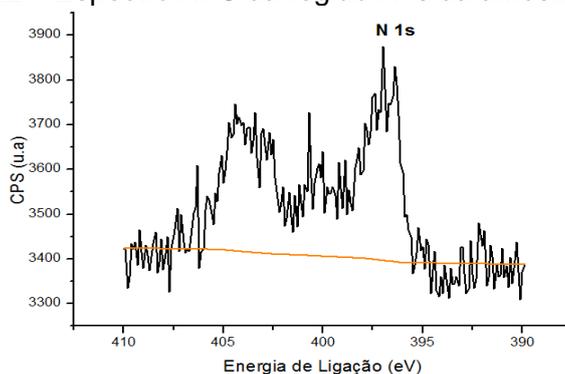
Tabela 4.12 – Dados quantitativos dos elementos presentes na superfície das amostras do grupo 2.

Experimento	Picos	Energia de Ligação (eV)	% Atômica
Amostra 8 (50%N ₂ -6 kV)	C 1s	284,8	22,71
	O 1s	530,8	47,52
	N 1s	396,8	2,77
	Cr 2P	576,8	27,01
Amostra 9 (50%N ₂ -8 kV)	C 1s	284,8	36,44
	O 1s	530,8	45,27
	N 1s	-	-
	Cr 2P	576,8	18,29

Fonte: Produção do autor.

A não identificação de nitrogênio na amostra 9 pode ser atribuída à contaminações de carbono e oxigênio na superfície. O aumento de temperatura do substrato observado nestes experimentos pode ter favorecido a oxidação térmica da superfície do filme, diminuindo a quantidade de nitrogênio observada nas primeiras camadas atômicas do filme. Além disso, existe a possibilidade do nitrogênio ter sido implantado em regiões mais profundas do filme devido o aumento da tensão de polarização do substrato, ou ainda diluído uma vez que a temperatura obtida neste experimento foi de 570°C. Com isso, a análise pontual do pico de nitrogênio N 1s da amostra 9 (Fig. 4.22) não foi conclusiva por apresentar muitos ruídos e desvios.

Figura 4.22 – Espectro XPS da região N1s da amostra 9 (-8 kV).

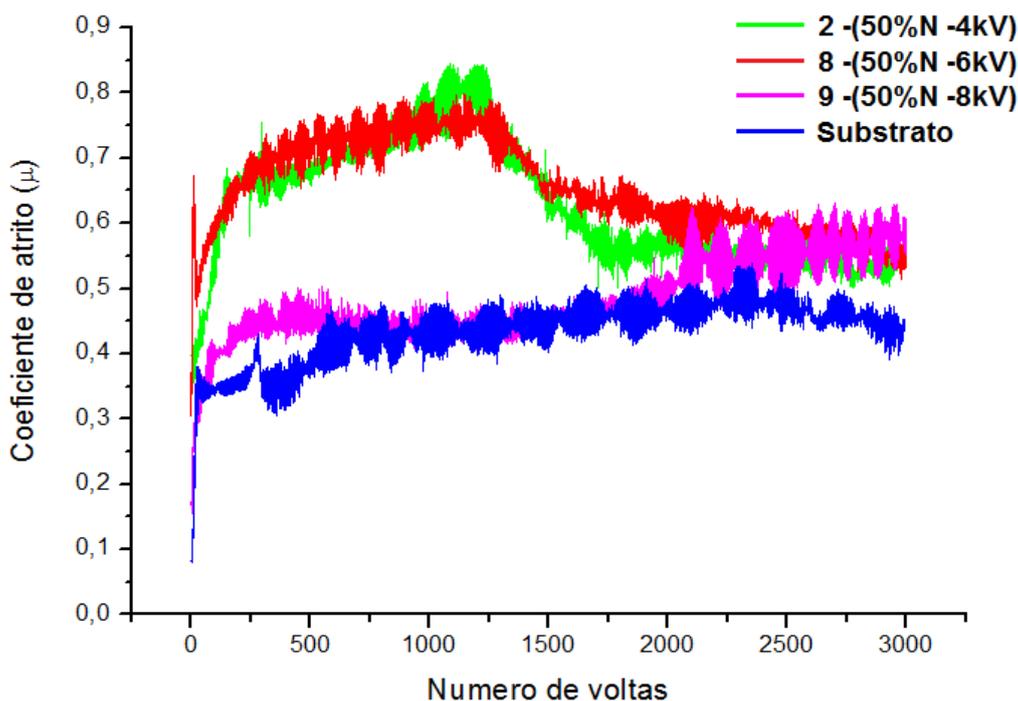


Fonte: Produção do autor.

4.2.3. Coeficiente de atrito e resistência ao desgaste Grupo 2

Dos ensaios de tribologia pino-sobre-disco, as curvas de coeficiente de atrito μ mostram comportamento similar entre as amostras: 2 (-4 kV) e 8 (-6 kV); já a amostra 9 (-8 kV) apresentou menor coeficiente de atrito.

Figura 4.23 – Curvas de coeficiente de atrito em função do número de voltas, para o substrato e amostras 2, 8 e 9.

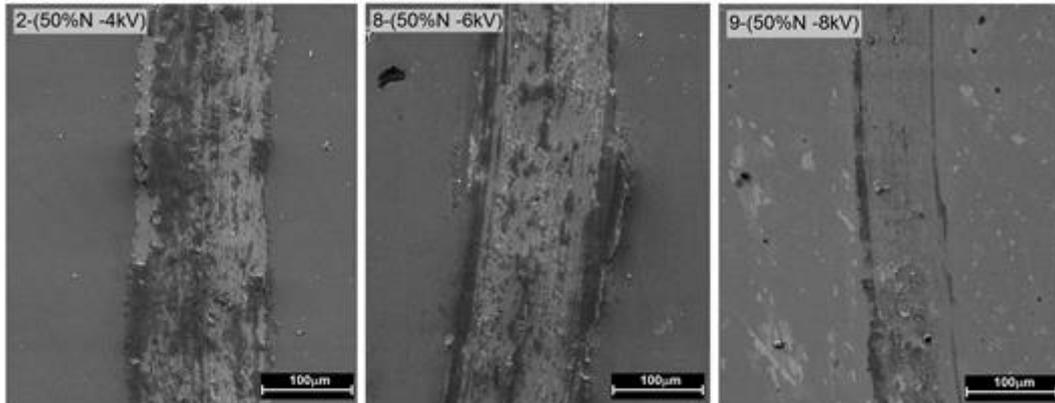


Fonte: Produção do autor.

A análise da curva de coeficiente de atrito do filme do experimento 9 (-8kV) indica que o coeficiente de atrito mantém comportamento linear e constante até aproximadamente 2000 voltas. A partir deste valor a característica da curva se altera, sinalizando mudança no comportamento do filme a partir deste ponto. O valor de coeficiente de atrito médio μ para a amostra 9 (-8kV) foi medido em 1800 revoluções e possui valor de $\mu=0,43$. Imagens de MEV das trilhas desgastadas (Fig. 4.24) e mapa EDS (Fig. 4.25) da amostra 9 (-8kV) confirmam o menor desgaste sofrido pelo filme depositado com maior tensão negativa pulsada. Neste caso, possivelmente a mais alta energia aplicada ao sistema pode ter auxiliado na implantação de nitrogênio e outros íons da descarga em regiões mais

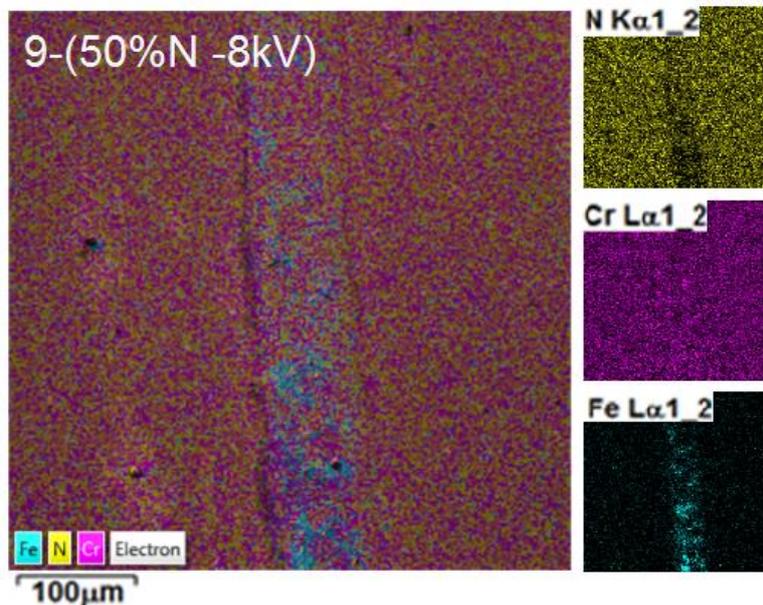
profundas do substrato, especialmente no início da deposição, pode ter contribuído para redução do desgaste apresentado pelo filme da amostra 9 (-8kV).

Figura 4.24 – Micrografia da trilha de desgaste para as amostras dos experimentos 2, 8 e 9, com ampliação 600x.



Fonte: Produção do autor.

Figura 4.25 – Mapa EDS da trilha desgastada no filme da amostra 9.

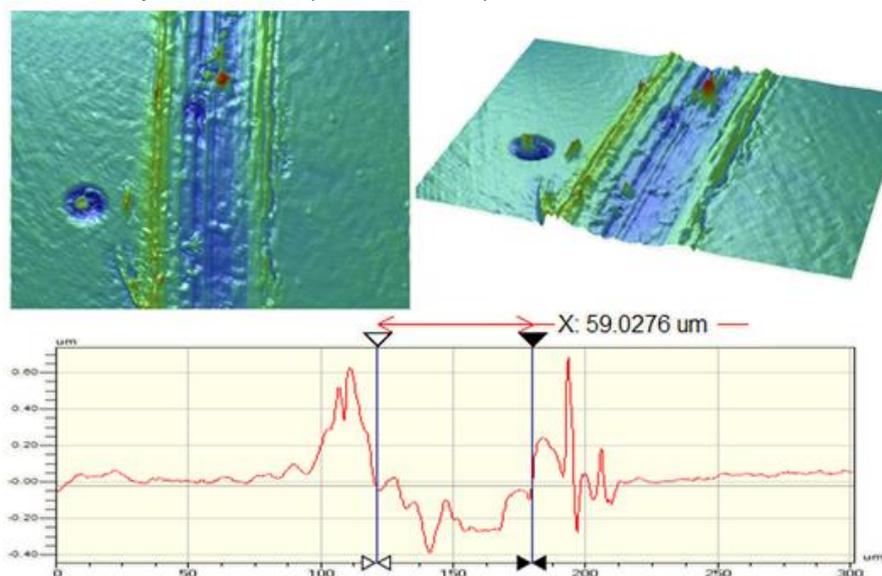


Fonte: Produção do autor

A morfologia apresentada na Figura 4.20(b) mostra um filme com nanoporos e aspecto homogêneo, sem aparentes contornos de grãos. A superfície com defeitos nanométricos e baixa rugosidade pode ser uma suposta justificativa para o menor desgaste observado para o experimento 9, onde houve pouca exposição do substrato (Fig. 4.25) em

comparação aos experimentos 2 e 8, cujos parâmetros de deposição foram os mesmos, exceto o valor de alta tensão negativa pulsada. Os valores de largura das trilhas apresentados na Tabela 4.13 foram medidos por perfilometria óptica a partir do perfil desgastado (Fig. 4.26).

Figura 4.26 – Perfil e largura da trilha desgastada para a amostra do experimento 9 (50%N₂ -8 kV).



Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.13 – Largura da trilha, para as amostras dos experimentos 2, 8 e 9.

Experimento	Largura Trilha (µm)
2 (50%N ₂ -4 kV)	134,45
8 (50%N ₂ -6 kV)	151,25
9 (50%N ₂ -8 kV)	59,02

Fonte: Produção do autor.

Os valores de largura confirmam significativa redução do desgaste para a amostra 9 (-8kV), porém o filme da amostra 8 (-6kV) apresentou desgaste semelhante ao da amostra 2 (-4kV). A tendência progressiva de aumento de tensão e conseqüente aumento da resistência ao desgaste não foi confirmada, uma vez que o desgaste apresentado pelo filme depositado com a tensão de -6kV foi superior ao do filme depositado com -4kV de tensão aplicada ao substrato e ao tubo de descarga secundária.

4.2.4. Adesão e espessura dos filmes do Grupo 2

A característica mais afetada pela diferença de tensão aplicada na descarga secundária e substrato foi a adesão. Quanto maior a tensão aplicada no sistema, maior foi a adesão dos filmes no substrato. Não foi possível mensurar os valores de carga crítica para o filme 9 (-8 kV), pois a célula de carga utilizada para os testes de riscamento estava limitada ao valor de 30 N. O filme 9 resistiu até o valor de 30 N sem apresentar sinais de trinca ou destacamento, porém, mesmo com a limitação de carga no teste de riscamento foi possível definir a amostra do experimento 9 (-8 kV) como a mais aderente dentre todas as amostras do grupo 1 e 2 como mostra a Tabela 4.14.

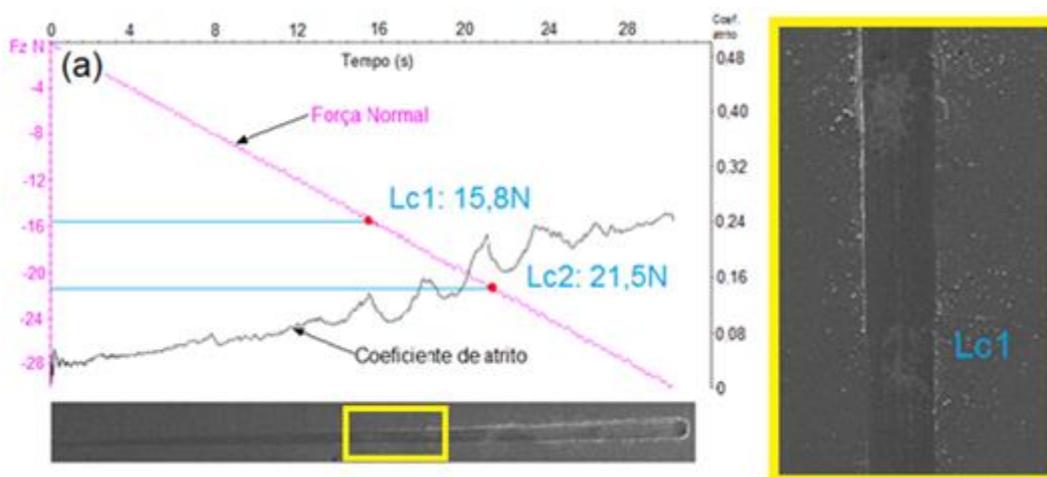
Tabela 4.14 – Valores de carga crítica em *scratch test* para amostras dos experimentos 2, 8 e 9.

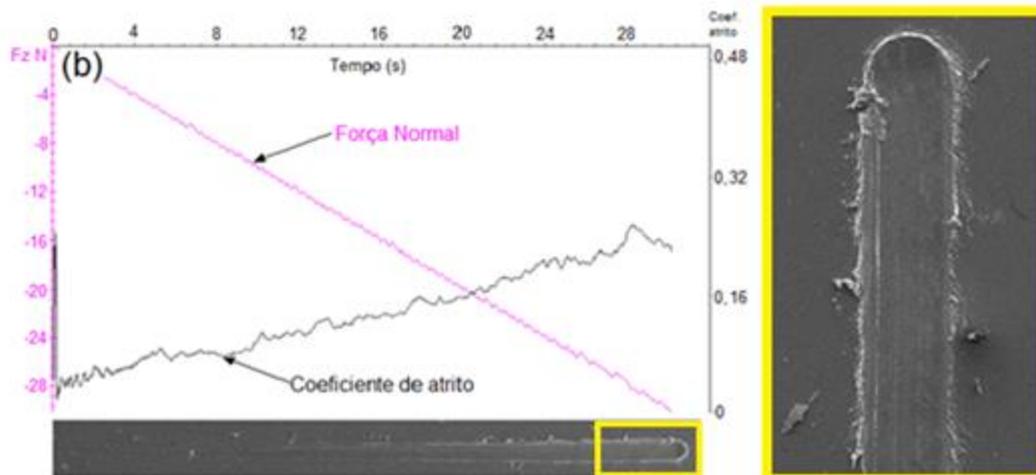
Experimento	Lc1 (N)	Lc2 (N)
2 (50%N ₂ -4 kV)	13,7	18,9
8 (50%N ₂ -6 kV)	15,3	21,5
9 (50%N ₂ -8 kV)	> 30	> 30

Fonte: Produção do autor.

Os gráficos e imagens obtidas por MEV dos ensaios de riscamentos realizados nos experimentos do grupo 2 são apresentados na Figura 4.27 e evidenciam a amostra 9 (-8kV) como a mais resistente ao riscamento.

Figura 4.27 – Gráfico do ensaio *scratch test* e micrografia do risco: (a) amostra do experimento 8 (-6 kV); (b) amostra do experimento 9 (-8 kV).

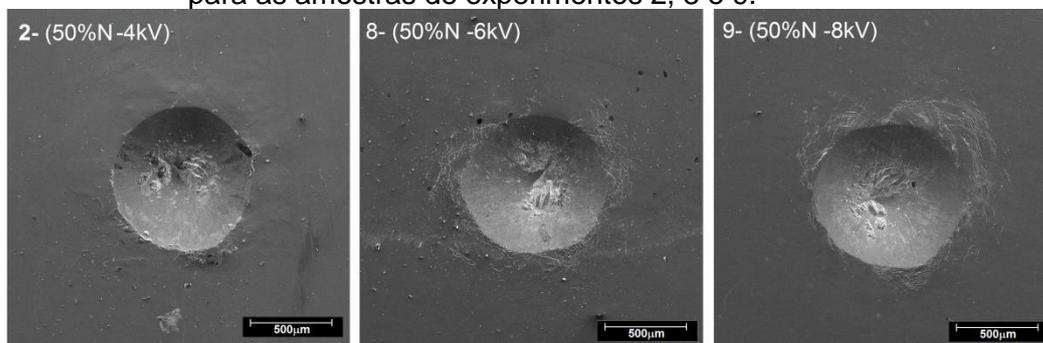




Fonte: Produção do autor.

Nos ensaios qualitativos de indentação Rockwell C conforme norma VDI 3198, o comportamento dos filmes foi similar. Ambos resistiram bem às tensões geradas pelo ensaio. A Figura 4.28 apresenta as imagens feitas por MEV das indentações com carga normal de 150 N para as amostras, 2 (-4 kV), 8 (-6 kV) e 9 (-8 kV). Nas imagens das amostras 8 e 9, é possível observar ranhuras ou trincas no entorno da indentação, que parecem se tratar de regiões delaminadas, porém, não removidas do filme. Os mapas EDS destas imagens (Fig. 4.29) confirmam que existem pequenos pontos de exposição do substrato, quase imperceptíveis nos três filmes analisados nesta fase. De acordo com os padrões para análise de teste de indentação VDI 3198 (Fig 3.19), micro-trincas no entorno da indentação pode ser considerada uma falha aceitável.

Figura 4.28 – Imagens MEV das impressões do teste de indentação Rockwell C para as amostras de experimentos 2, 8 e 9.

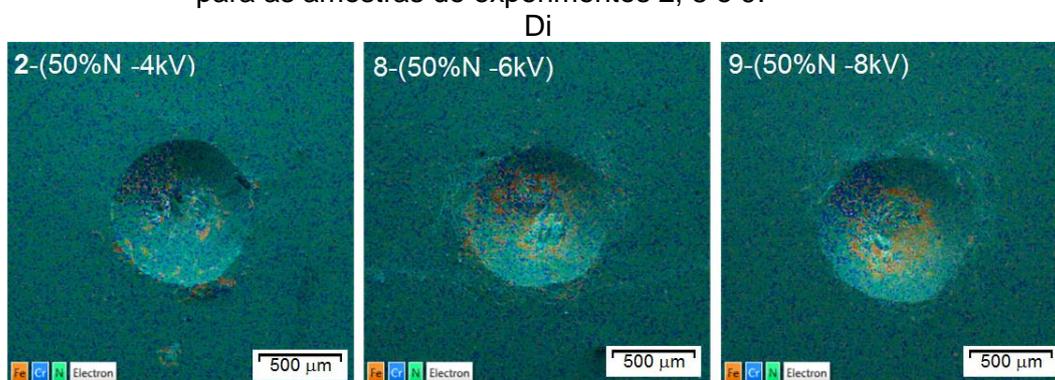


Fonte: Produção do autor.

O aumento da adesão dos filmes no substrato foi diretamente proporcional ao valor de tensão aplicada ao tubo e ao substrato. Os

aumentos de mobilidade das espécies no interior da descarga, bombardeio de espécies na superfície e da profundidade de implantação, promovidos pelo aumento energético no sistema pode ter contribuído para o aumento da adesão. Além disso, os valores de temperatura do substrato proporcional ao aumento da tensão podem ter contribuído para maior difusividade das espécies na interface do filme para os experimentos com maior tensão negativa aplicada ao sistema (SHUYONG *et al.*, 2011; ZOU *et al.*, 2009).

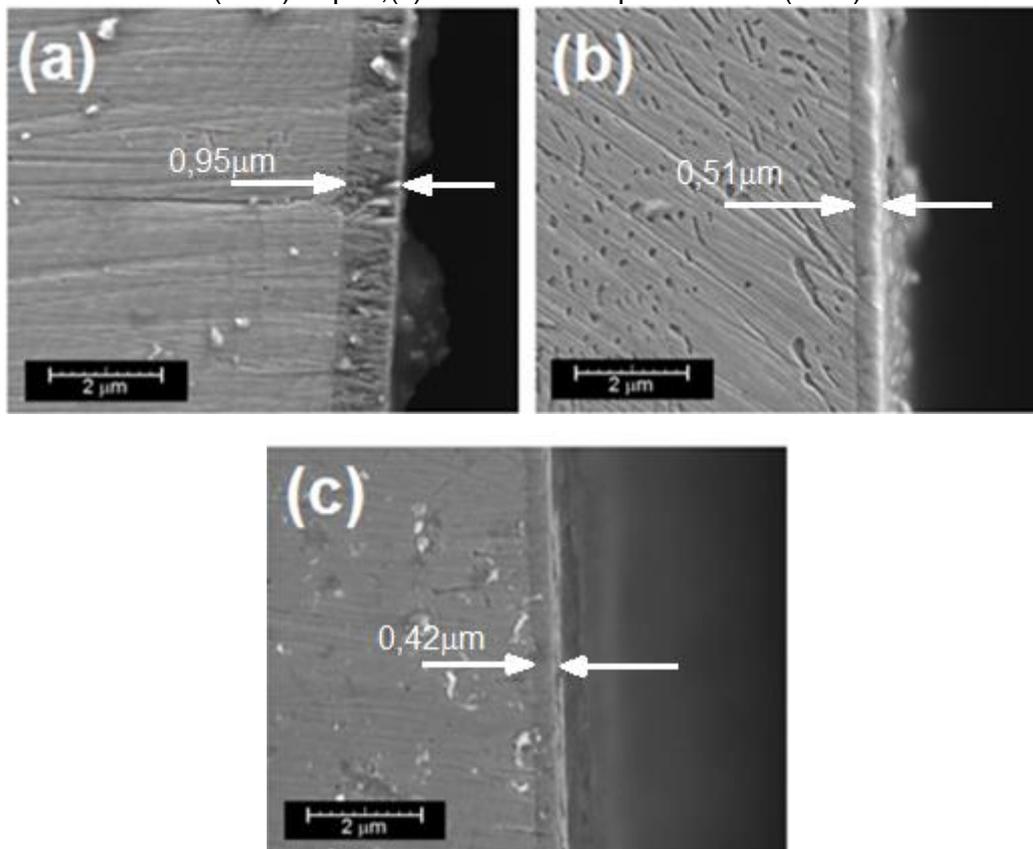
Figura 4.29 – Mapas EDS das impressões do teste de indentação Rockwell C para as amostras de experimentos 2, 8 e 9.



Fonte: Produção do autor.

As imagens de MEV das seções transversais dos filmes 2 (-4kV), 8 (-6kV) e 9 (-8kV) revelam a diminuição da espessura dos filmes em função do aumento da tensão pulsada (Tab. 4.15). Os valores de temperatura máxima atingida pelo substrato para os experimentos 2 (270°C), 8 (380°C) e 9 (570°C), podem supostamente ter contribuído para a diminuição do stress do filme durante sua deposição, diminuindo também possíveis defeitos e vacâncias (Fig 4.20 (b)), aumentando a densidade do filme e, conseqüentemente, diminuindo sua espessura (SHAH *et al.*, 2010). Além disso, o aumento energético das espécies presentes no ambiente de deposição também pode ser fator contribuinte para a densificação do filme e diminuição de seu volume (OHRING, 2002; ZOU *et al.*, 2009).

Figura 4.30 – Imagens de MEV das seções transversais para os filmes: (a) amostra do experimento 2 (-4kV); (b) amostra do experimento 8 (-6kV) Mapas; (c) amostra do experimento 9 (-8kV).



Fonte: Produção do autor.

Tabela 4.15 – Valores de espessura para os experimentos 2 (-4kV), 8(-6kV) e 9(-8kV).

Experimento	Espessura (μm)
2 (-4kV)	0,95
8 (-6kV)	0,51
9 (-8kV)	0,42

Fonte: Produção do autor.

Os resultados dos experimentos do grupo 2 revelam importantes benefícios promovidos pelo aumento da tensão na qualidade dos filmes, como resistência ao desgaste (para -8kV) e, principalmente, a adesão do filme no substrato. Porém, durante o processo de deposição do filme 9, com pulsos de -8 kV, o sistema apresentou instabilidade em diversos momentos, com o surgimento de arcos elétricos no interior do tubo e sobre o porta-amostras. Durante o surgimento dos arcos elétricos, parâmetros como tensão e corrente da descarga secundária oscilaram bastante, interferindo na potência entregue ao *magnetron sputtering*. Tais

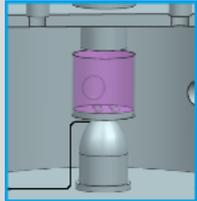
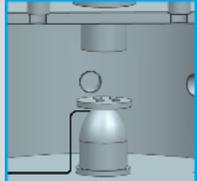
eventos durante o experimento 9 (-8 kV) comprometem a adoção deste valor de tensão aplicado ao sistema, pois as dificuldades encontradas em manter estáveis os parâmetros prejudicam a reprodutibilidade do experimento, fator importante para qualificar um método ou processo. Talvez seja necessário experimentar novamente este parâmetro de tensão pulsada para tentar contornar essa dificuldade de alguma maneira, uma vez que alguns resultados desta configuração foram bastante interessantes.

4.3. Parâmetros e Resultados do Grupo3

A terceira fase de experimentos compreende a deposição de filmes de cromo puro sobre aço carbono. Assim como no segundo grupo de experimentos, foram adotadas variações no valor de tensão aplicada à descarga secundária e substrato. Com a instabilidade encontrada no experimento 9 (50%N₂ -8 kV) foram adotados para esta fase menores valores de tensão para o pulso aplicado ao sistema. O valor de potência média aplicado ao MS foi mantido em 120 W, com desvio padrão de ± 10 W, valor inferior em relação aos experimentos com mistura gasosa reativa cuja potencia média entregue foi de 200 W ± 10 W. A reação de nitrogênio (gás reativo) com os átomos superficiais do alvo do MS (fenômeno conhecido por envenenamento do alvo) dificulta o processo de pulverização, necessitando a entrega de maior potencial elétrico para que o limiar de energia seja atingido e a descarga rompida. Para os experimentos de deposição de cromo puro, o ambiente de deposição conteve somente argônio como gás precursor, tempo de deposição de 60 minutos para cada experimento e o pulsador utilizado foi o RUP4.

A Tabela 4.16 apresenta os parâmetros adotados e obtidos para os experimentos desta fase, cuja deposição de cromo ocorreu em ambiente de baixa pressão com 100% de argônio no interior da câmara.

Tabela 4.16 – Parâmetros experimentais do grupo3.

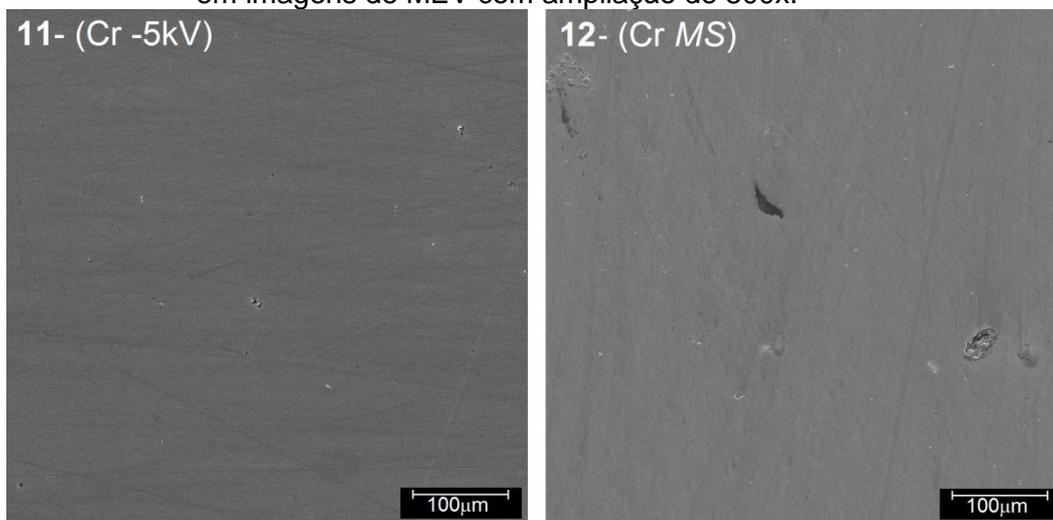
Sistema	Experimento	Fluxo Ar (sccm)	Pulso (kV / μ s / Hz)	Corrente Pulso (A)	Pressão (mbar)
DS + 3IP&D 	10	5	- 3 / 20 / 500	1,2 a 1,8	$2,4 \cdot 10^{-2}$
	11	5	- 5 / 20 / 500	2,8 a 5,5	$2,6 \cdot 10^{-2}$
MS 	12	5	–	–	$3 \cdot 10^{-2}$
3IP&D 	13	5	-10 / 20 / 500	0,1 a 0,7	$3 \cdot 10^{-2}$

DS: descarga secundária de catodo oco; **MS:** Magnetron Sputtering; **3IP&D:** Deposição por MS + Implantação Iônica por Imersão em Plasma.
 Fonte: Produção do autor.

4.3.1. Morfologia e rugosidade superficial do Grupo 3

As imagens da superfície das amostras deste grupo, com ampliação de 500x, mostraram que os filmes depositados apresentaram densidade de defeitos superficiais semelhantes. Alguns defeitos superficiais foram mais pronunciados na amostra do experimento 12, depositado somente por MS, como mostra a Figura 4.31.

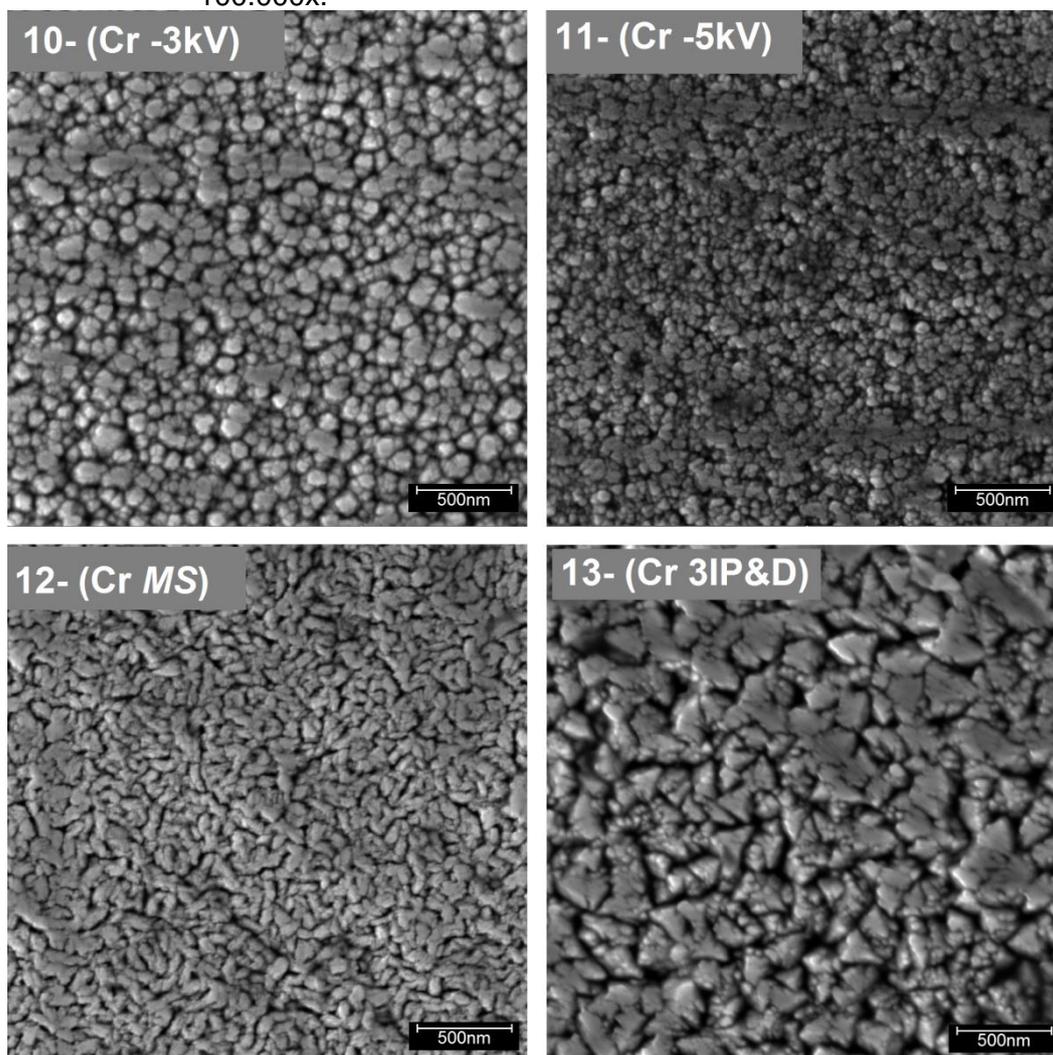
Figura 4.31 Comparação entre as superfícies das amostras 11 (-5kV) e 12 (MS), em imagens de MEV com ampliação de 500x.



Fonte: Produção do autor.

A morfologia dos filmes do grupo 3 (Fig. 4.32), assim como no grupo 1, apresentou diferença significativa, comparando-se os filmes depositados com e sem descarga secundária. O aumento da energia entregue ao sistema contribuiu visivelmente para a diminuição dos grãos dos filmes crescidos com descarga secundária. Essa explicação pode vir do aumento substancial da mobilidade das partículas quando a implantação iônica e a descarga secundária são associadas no sistema. O aumento da incidência de íons na superfície do filme contribui para o refinamento dos grãos a partir do surgimento de vários pontos de nucleação na superfície (SHUYONG *et al.*, 2011).

Figura 4.32 – Morfologia superficial das amostras do grupo 3, com ampliação de 100.000x.



Fonte: Produção do autor.

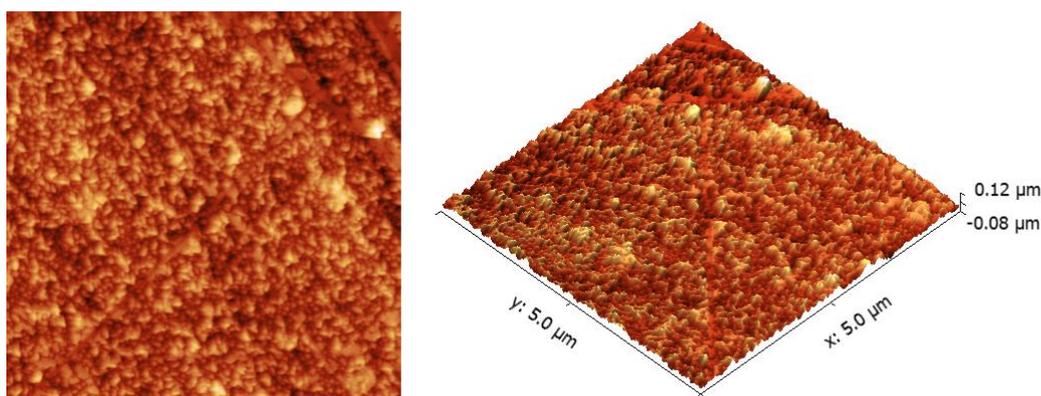
A verificação da morfologia e rugosidade superficial por microscopia de força atômica numa área de varredura de $25 \mu\text{m}^2$ apresentou rugosidades médias semelhantes entre os filmes (Tab. 4.17), mesmo com morfologias de grãos tão diferentes em formatos e dimensões. A Figura 4.33 apresenta imagem de AFM para a amostra 10 cujo valor de rugosidade aritmética média foi de 15,25nm. A semelhança entre as morfologias encontradas nas imagens de MEV e AFM sugerem homogeneidade da morfologia na superfície do filme.

Tabela 4.17 – Valores obtidos por AFM de rugosidade aritmética média para as amostras do grupo 3.

Experimento	Rugosidade aritmética média (Ra) (nm)
10 - (Cr -3 kV)	15,25 ± 0,90
11 - (Cr -5 kV)	13,21 ± 0,54
12 - (Cr MS)	14,18 ± 0,45
13 - (Cr 3IP&D)	13,35 ± 0,75

Fonte: Produção do autor.

Figura 4.33 – Imagem AFM da amostra 10 (Cr -3 kV).



Fonte: Produção do autor.

4.3.2. Adesão dos filmes do Grupo 3

Os ensaios de adesão foram os que apresentam resultados mais significativos sobre a influência da descarga secundária na deposição, também para os filmes de cromo puro. Os ensaios de resistência ao risco por esclerometria (*scratch test*), assim como nas análises anteriores, estava limitada à carga de 30 N. Com isso, não foi possível obter os valores de carga crítica Lc1 e Lc2 para os filmes depositados com descarga secundária, uma vez que os dois resistiram bem ao risco com carga de até 30 N. A Tabela 4.18 mostra os valores de carga crítica (Lc1 e Lc2) obtidos para as amostras deste grupo de experimentos.

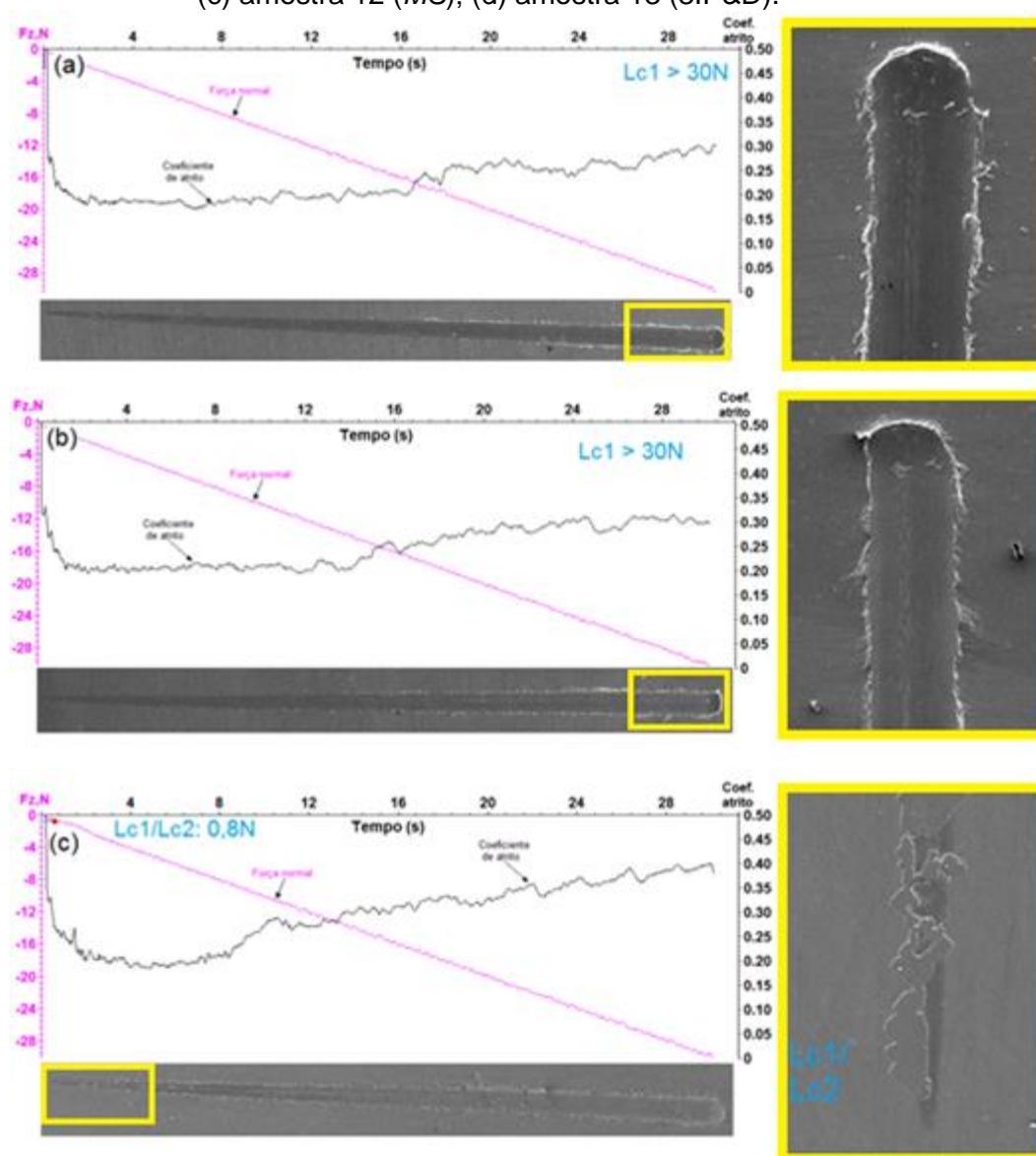
Tabela 4.18 – Valores de carga crítica em *scratch test* para amostras dos experimentos do grupo 3.

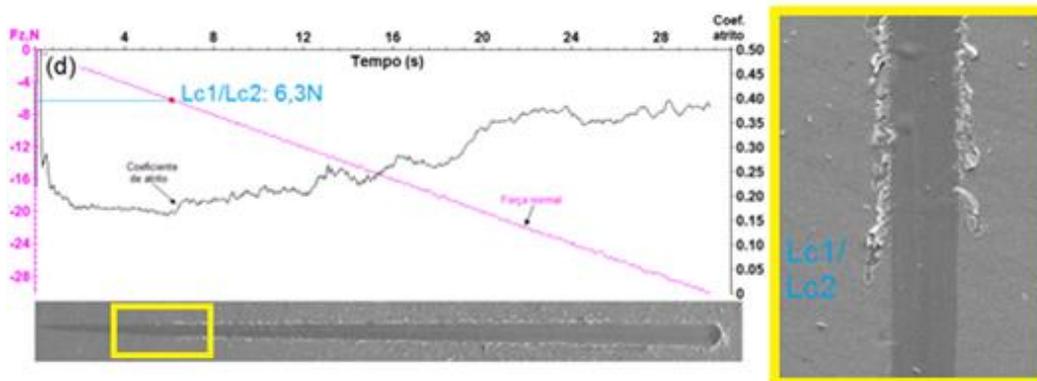
Experimento	Lc1 (N)	Lc2 (N)
10 - (Cr -3 kV)	> 30	> 30
11 - (Cr -5 kV)	> 30	> 30
12 - (Cr MS)	0,8	0,8
13 - (Cr 3IP&D)	6,3	6,3

Fonte: Produção do autor.

A Figura 4.34 apresenta os gráficos de coeficiente de atrito pelo valor de carga aplicada ao longo do risco. É possível observar a baixíssima adesão apresentada pelo filme 12 (Cr MS) e significativo aumento na adesão do filme depositado por 3IP&D (amostra 13). Porém, os filmes depositados com descarga secundária resistiram ao limite estipulado para a célula de carga do equipamento, com valores de uma a duas ordens de grandeza maior em relação aos filmes 13 e 12 respectivamente.

Figura 4.34 – Gráficos do ensaio de *scratch test* e micrografia do risco:
 (a) amostra 10 (-3 kV); (b) amostra 11 (-5 kV);
 (c) amostra 12 (MS); (d) amostra 13 (3IP&D).

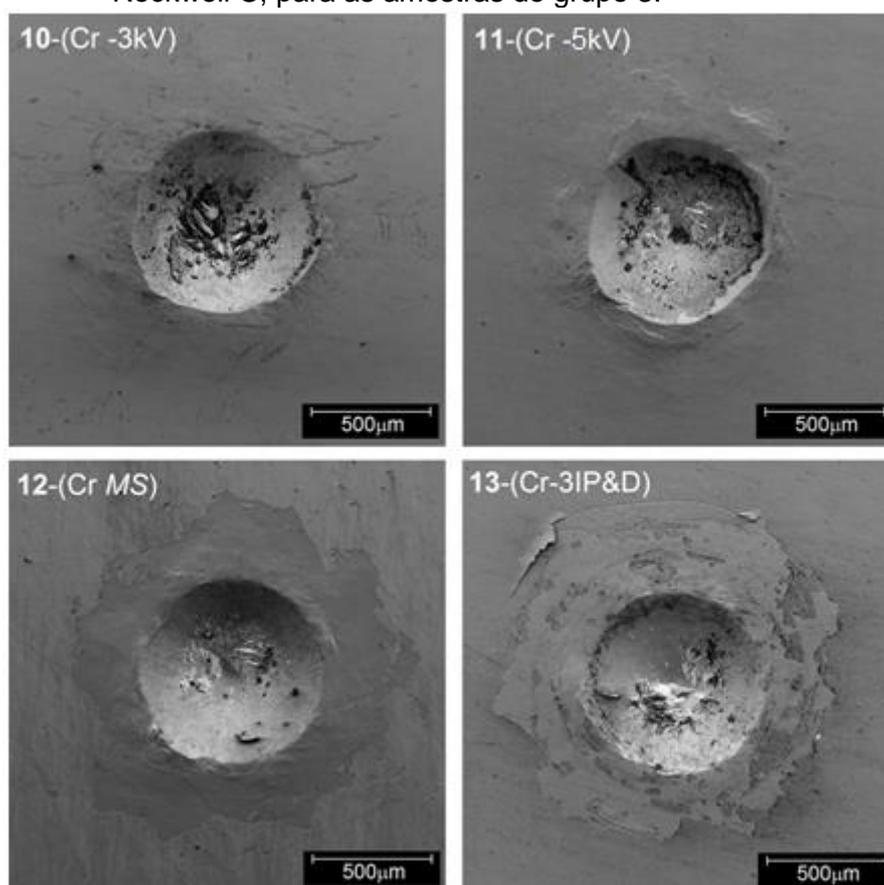




Fonte: Produção do autor.

As imagens da indentação Rockwell C (Fig. 4.35) e mapas EDS (Fig 4.36) confirmam os níveis de adesão identificados por *scratch test*.

Figura 4.35 – Imagens de MEV das impressões do teste de indentação Rockwell C, para as amostras do grupo 3.

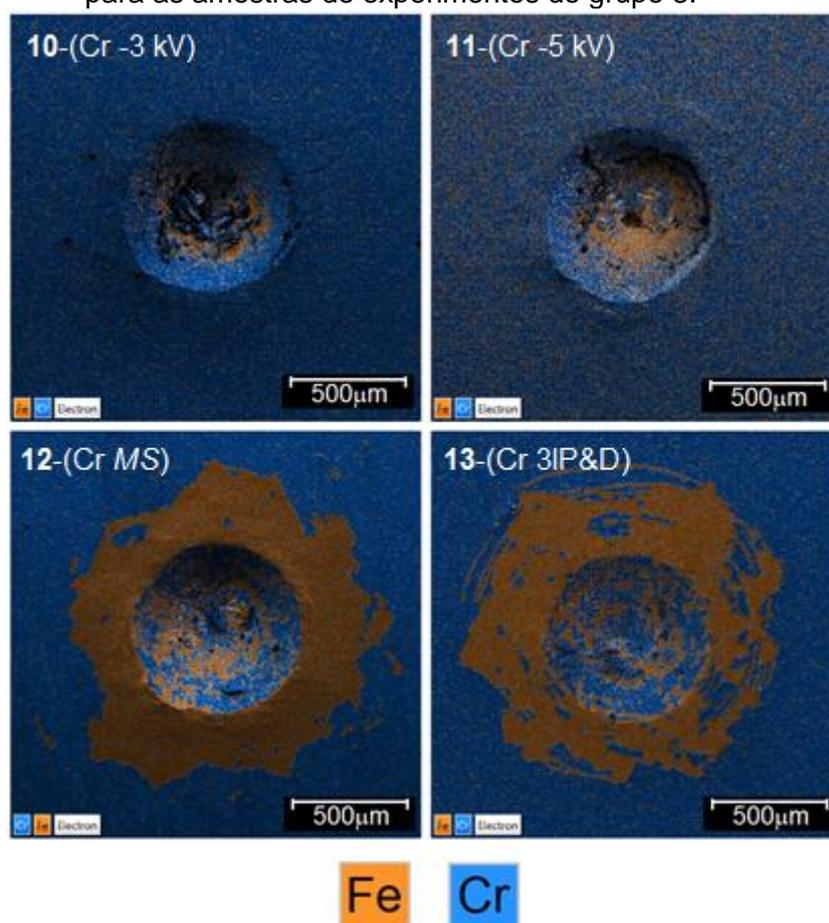


Fonte: Produção do autor.

Os resultados dos dois testes de adesão aplicados neste trabalho confirmam que os filmes depositados com descarga secundária são os

mais aderentes ao substrato. A implantação iônica estimulada pela aplicação de pulsos negativos no substrato pode ter criado uma interface diluída entre filme e substrato num processo conhecido como *ion mixing* (mistura por íons). Quando íons de argônio são incididos com determinada energia sobre a superfície do substrato durante a deposição, átomos do filme depositado podem ser deslocados para o interior do substrato num fenômeno conhecido como implantação por *recoil*. Com isso, a transição suave entre os elementos do filme e substrato pode promover melhoria na adesão (MELLO, 2011). Este fenômeno pode explicar o incremento de adesão apresentada pelo experimento 13 (3IP&D) em relação ao experimento 12 (MS).

Figura 4.36 – Mapas EDS das impressões do teste de indentação Rockwell C, para as amostras de experimentos do grupo 3.



Fonte: Produção do autor.

Os filmes depositados pelo sistema proposto com descarga secundária, além de contarem com o fenômeno de implantação por *recoil*, contam também com a probabilidade de formação de íons de cromo devido o processo colisional imposto pelo plasma de catodo oco presente entre alvo e substrato que, junto aos íons de argônio, são acelerados e incididos sobre a superfície da amostra polarizada. Assim, há possibilidade de íons de cromo serem implantados diretamente no substrato ou também contribuir para o fenômeno de implantação por *recoil*. (MELLO, 2011; SHUYONG *et al.*, 2011). Ainda que a implantação direta dos possíveis íons de cromo na superfície do substrato esteja limitada aos minutos iniciais de deposição, o contínuo bombardeio de partículas energéticas (íons de cromo ou argônio) resulta no alívio do *stress* do filme em crescimento, promovendo maior estabilidade, homogeneidade e adesão do filme no substrato.

Os maiores níveis de adesão suportados pelos filmes de cromo em relação aos filmes Cr_xN_y podem ser explicados pela maior afinidade de ligação química entre o cromo metálico e o substrato de Fe, comparado aos filmes cerâmicos. Além disso, uma redução no gradiente de *stress* entre substrato e a interface do filme pode ser obtida com a deposição do elemento metálico puro na superfície, contribuindo para a aderência do filme (ALDRICH-SMITH *et al.*, 2005). A necessidade desta intercamada metálica se torna desnecessária com a aplicação do sistema 3IP&D associado à descarga secundária.

Por conta de problemas técnicos com o computador que opera o tribômetro CSM Instruments, não foi possível realizar os ensaios de tribologia e obter os resultados de coeficiente de atrito e desgaste para as amostras deste grupo a tempo de constarem neste trabalho.

5 CONCLUSÃO

O sistema avaliado por este trabalho associa deposição por *magnetron sputtering*, implantação iônica por imersão em plasma e descarga secundária de catodo oco. A utilização de um tubo como catodo oco para a formação da descarga secundária, posicionado entre alvo e substrato foi adotada em substituição ao sistema IPVD que utiliza antena RF para a geração de um plasma secundário denso no interior da câmara.

A avaliação deste sistema ocorreu a partir da deposição de filmes de cromo e nitreto de cromo. Além disso, a comparação destes filmes com revestimentos depositados somente por *magnetron sputtering* e 3IP&D permitiu conhecer a influência da descarga secundária na qualidade dos filmes.

Os valores de corrente e tensão monitorados durante os experimentos indicam que o potencial negativo aplicado no tubo gera de fato uma descarga com característica similar à descarga de catodo oco. O aumento exponencial da corrente em relação à tensão é uma evidência. Os cálculos de sobreposição de bainhas também indicam que, para as condições adotadas no trabalho, a descarga em modo catodo oco foi alcançada.

Entre experimentos, a proporção de nitrogênio e a tensão negativa pulsada aplicada ao substrato e descarga secundária foram alteradas para conhecer sua influência na qualidade dos filmes. A variação da proporção de nitrogênio na mistura gasosa precursora com argônio mostrou a influência na formação das fases de Cr_xN_y na superfície dos filmes, afetando os mecanismos de crescimento e morfologia dos grãos e, possivelmente, somado à outros fatores, influenciaram na resistência ao desgaste dos revestimentos. Para até 66% de nitrogênio na mistura gasosa, a presença de CrN nas primeiras camadas atômicas do filme acompanha o valor da concentração de nitrogênio na mistura gasosa. Acima deste valor, o nitrogênio passa a reagir em maior quantidade com oxigênio e carbono contaminantes presentes na superfície, sendo

também adsorvido sem reação química na superfície do filme. O filme Cr_xN_y depositado com 33% de nitrogênio na mistura gasosa apresentou maior resistência ao desgaste. A geometria dos grãos e a maior quantidade de Cr_2N em sua superfície podem ter contribuído para tal resultado, porém, a expressiva diferença de resistência ao desgaste apresentado pelos filmes do grupo 1 indica que possivelmente outro parâmetro ainda não identificado influenciou nestes resultados. Os filmes com maior quantidade de nitrogênio na mistura gasosa apresentaram grãos de menor tamanho em sua morfologia.

O aumento do valor de tensão negativa pulsada na descarga secundária e substrato resultaram em aumento da adesão dos filmes no substrato, aumento de temperatura do substrato e diminuição da espessura dos filmes depositados. Para valores acima de -6 kV, o surgimento de arcos elétricos no interior da descarga e sobre o substrato causou instabilidades nos parâmetros de tensão e corrente da descarga, dificultando a manutenção do experimento por 60 minutos.

Portanto, a faixa de tensão que mesclou estabilidade operacional e resultados satisfatórios nas propriedades analisadas especialmente a adesão foi -6 kV para filmes compostos e -5 kV para filmes puros de cromo.

O grande benefício causado pela inserção da descarga secundária de cátodo oco na deposição de filmes metálicos e cerâmicos foi o aumento da adesão dos filmes no substrato. A comparação dos valores de carga crítica entre os filmes depositados com e sem descarga secundária evidenciaram esta característica como a melhoria mais significativa promovida pela utilização do sistema associado proposto.

A influência de cada um dos pulsadores utilizados neste trabalho não pôde ser evidenciada, sendo necessário um estudo direcionado para uma conclusão sobre esta variável do sistema.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Experimentar tubos na condição de catodo oco com diferentes dimensões, especialmente com comprimento inferior a 100 mm, o que permitiria diminuir a distância entre alvo e substrato.
- Caracterizar a descarga de catodo oco gerada no interior do tubo, por meio de sondas de Langmuir ou similar.
- Quantificar os íons metálicos no sistema com e sem descarga secundária, para atestar sua real influência na ionização das partículas pulverizadas do alvo.
- Experimentar o sistema associado para a deposição de outros elementos em diferentes substratos, avaliando também a qualidade dos filmes obtidos.
- Experimentar substratos com geometrias complexas e avaliar a capacidade do sistema em depositar e implantar tridimensionalmente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDRICH-SMITH, G.; JENNETT, N.; HOUSDEN, J. Adhesion of thin coatings – the VAMAS (TWA22-2) interlaboratory exercise. **Surface and Coatings Technology**, v. 197, p. 336-344, 2005.

ALMEIDA, E.O. **Construção, caracterização e aplicação de eletrodos para descarga por arco de cátodo oco**. 2008. 248p. (n° 63/PPGCEM) Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM Report C1624-05**: Standard test method for adhesion strength and mechanical failure modes of ceramic coatings by quantitative single point scratch testing. West Conshohocken, dez. 2010. 29 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM Report G99**: Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. West Conshohocken, nov. 1995. 6 p.

ANDERS, A. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. **Surface and Coatings Technology**, v. 156, p. 3-12, 2002.

ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. Canadá: John Wiley & Sons, 2000. 736 p.

ARIAS, D.F.; GÓMEZ, A.; VÉLEZ, J.M; SOUZA, R.M.; OLAYA, J.J. A mechanical and tribological study of Cr/CrN multilayer coatings. **Materials Chemistry and Physics**, v.160, p.131-141, 2015.

BERTRAND, G.; SAVALL, C.; MEUNIER, C. Properties of reactively RF magnetron-sputtered chromium nitride coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.96, p.323-329, 1997.

CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**: sputtering and plasma etching. New York: Wiley, 1980. 406 p.

CHAPMAN, B.; MANGANO, S. **Principle and implementation of sputtering**. London: Physics and Technology of Thin Films, 1988.

CHEN, F. F. **Introduction to plasma physics and controlled fusion**, [S.I.]: Plenum Press, 1974.

CHENG, Y.; ZHENG, Y.F. Deposition of TiN coatings on shape memory NiTi alloy by plasma immersion ion implantation and deposition. **Thin Solid Films**, v.515, p. 1358-1363, 2006.

COSTA, J. D. R. **Estudo da caracterização de filmes finos à base de nitreto de crômio**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais na Especialidade de Superfícies) – Universidade de Coimbra, 2011.

COSTA, R. F. O. **Investigação de aspectos topológicos de componentes e dispositivos microfabricados em silício**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

EHIASARIAN, A.P.; HOVSEPIAN, P.EH.; HULTMAN, L.; HELMERSSON, U. Comparison of microstructure and mechanical properties of chromium nitride-based coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and by the combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron technique. **Thin Solid Films**, v.457, p.270-277, 2004.

ELANGOVAN, T.; KUPPUSAMI, P.; THIRUMIRUGESAN, R.; GANESAN, E.M.; MOHANDAS, E.; MANGALARAJ, D. Nanostructured CrN thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering. **Materials Science and Engineering B**, v.167, p.17-25, 2010.

ELWENSPOEK, M; JANSEN, H. V. **Silicon Micromachining**. Cambridge: University Press, 2004.

GOEBEL, D. M.; KATZ, I. **Fundamentals of electric propulsion: ion and hall thrusters**. New Jersey: Wiley & Sons, 2008.

GUIMARÃES, N. V. **Estudo do efeito do bombardeamento iônico na evolução do recozimento de nióbio**. 2006. 123p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

HAN, Z.; TIAN, J.; LAI, Q.; YU, X.; LI, G. Effect of N₂ partial pressure on the microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered CrN_x films. **Surface and Coatings Technology**, v 162, p. 189-193, 2003.

HELMERSSON, U.; LATTEMANN, M.; BOHLMARK, J.; EHIASARIAN, A. P.; GUDMUNDSSON, J. T. Review Ionized physical vapor deposition (IPVD): a review of technology and applications. **Thin Solid Films**, v. 513, p. 1 -24, 2006.

HERRMANN, P. S.P; SILVA, M. A.P; BERNARDES F.O, R. Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 97, p. 51-61, 1997.

HUTCHINGS, I. M. **Tribology friction and wear of engineering material**. London, England: Edward Arnold, 1996.

KELLY, P. J.; ARNELL, R. D. Magnetron sputtering: a review of recente developments and applications. **Vacuum**, v. 56, n. 3, p. 159-172, 2000.

LATTEMANN, M.; EHIASARIAN, A.P.; PERSSON, P.A.O.; HELMERSSON, U. Investigation of high power impulse magnetron sputtering pretreated interfaces for adhesion enhancenment of hard coatings on steel. **Surface and Coatings Technology**, v.200, p.6495-6499, 2006.

MANNHEIMER, W.A. **Microscopia dos materiais**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, 2002. e-papers.

MANSUR, R. A. F. **Tratamento de filmes finos de cromo por implantação iônica por imersão em plasma de nitrogênio**. 2016. 117p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/06.08.19.35-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

MARIANO, S. F. M. **Deposição de filmes de DLC no interior de tubos ia implantação iônica por imersão em plasma com campo magnético**. 2017. 195p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/08.11.04.03-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3PE5922>>.

MARIANO, S. F. M. **Estudo dos efeitos do campo magnético nas propriedades do aço inoxidável 304 modificado por 3IP e 3IP&D para aplicação no interior de tubos**. 2013. 185p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/01.21.17.49.59-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DDQSLH>>.

MATTOX, D. M. **Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing**. New Jersey: Noyes Publications, 1998.

MELLO, C. B. **Deposição de filmes finos baseada em implantação iônica por imersão em plasma com descarga luminescente e magnetron sputtering**. 2011. 143 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/02.07.14.51-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/395N7Q2>>.

MELLO, C.B.; MANSUR, R.A.F.; SANTOS, N.M.; VIANA, W.E.S.S.; UEDA, M. Experimental study of mechanical and tribological behavior of nitrogen ion-implanted chromium thin film. **Surface and Coatings Technology**, v.312, p.123-127, 2017.

MOULDER, J. F.; WAGNER C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L.E. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer, 1992.

MOURA, J. A. S. **Filmes manométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito peltier**. 2010. 147p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

MUHL, S.; PÉREZ, A. The use of hollow cathodes in deposition processes: a critical review. **Thin Solid Films**, v.579, p.174-198, 2015.

NASCENTE, P.A.P. Materials characterization by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 228, p145-150, 2005.

NASCIMENTO, I. O. **Construção de um aparato experimental para monitoramento insitu da deposição de filmes finos de titânio por magnetron sputtering**. 2011. 92p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

NASSER, E. **Fundamentals of gaseous ionization and plasma electronics**. New York: Wiley-Interscience, 1971. 470p.

NGO, M. T.; SHOENBACH, K. H.; GERDIN, G. A.; LEE, J. H. The temporal development of hollow cathode discharges. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 18, n. 3, p. 669-676, 1990.

NIST data base. Disponível em: <http://srdata.nist.gov/xps/>. Acesso em 8 out. 2017.

O'CONNOR, D.J.; SEXTON, B.A.; SMART, R.St.C. **Surface analysis methods in materials science**. Berlin: Springer-Verlag, 1992.

OHRING, M. **Materials science of thin films**. 3.ed. San Diego: Academic Press, 2002. 794p.

PESSOA, R.P. **Investigações em plasmas gerados em descarga de catodo oco plano**. 2005. 138p. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.

POWELL, R.A.; ROSSNAGEL, S.M. **Thin films: PVD for microelectronics: sputter deposition applied to semiconductor manufacturing**. San Diego: Academic Press, 1999. v26, Cap.8.

RADI, P. A. **Estudos de fenômenos tribológicos em materiais carbonosos**. 2008. 148p. Dissertação (Mestrado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2008.

ROSSNAGEN, S.M.; HOPWOOD, J. Metal ion deposition from ionized magnetron sputtering discharge. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v.12, p.449, 1994.

SANTOS, E. J. C. **Diagnóstico de descarga de cátodo oco de Ar e pós descarga Ar-N₂ por espectroscopia de emissão óptica e espectrometria de massa**. 2013. 73p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SCHNEIDER, J.M.; SPROUL, W.D.; MATTHEWS, A. Reactive ionized magnetron sputtering of crystalline alumina coatings. **Surface and Coatings Technology**, v.98, p.1473-1476, 1998.

SESHAN, K. **Handbook of thin-film deposition, processes and techniques**. 2. ed. Santa Clara: Intel Corporation, 2002.

SHAH, N.H.; JAYAGANTHAN, R.; KAUR, D.; CHANDRA, R. Influence of sputtering parameter and nitrogen on the microstructure of chromium nitride thin films deposited on steel substrate by direct-current reactive magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v.518, p.5762-5768, 2010.

SHERIDAN, T. E. Ion-matrix sheath in a cylindrical bore. **Journal of Applied Physics**, v. 74, p. 4903-4906, 1993.

SHERIDAN, T. E. Pulsed sheath dynamics in a small cylindrical bore. **Physics of Plasmas**, v. 1, p. 3485-3489, 1994.

SHON, C.H.; LEE, J. K. Modeling of magnetron sputtering plasma, **Applied Surface Science**, v.192, p. 258-269, 2002.

SHUYONG, T.; XUHA, Z.; XIANGJUN, W.; FENG, F.; JIANGING, J. Comparison of chromium nitride coating deposited by DC and RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v.519, p.2116-2120, 2011.

SILVA JUNIOR, A. R. **Implantação iônica por imersão em plasma de aço inox, pzt e polímeros para aplicação espacial**. 2016. 194p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/08.19.19.41-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3MA734E>>.

SILVA, C. **Estudo dos efeitos de implantação iônica, sputtering e deposição em diferentes materiais causados pela implantação iônica por imersão em plasma (IIIP) no interior de tubos condutores**. 2017. 211p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/02.02.15.14-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3NAA9M5>>.

THORNTON, J. A.; GREENE, J. E. **Handbook of deposition technologies for films and coatings**. Amsterdam: Elsevier, 1994.

TRANCHANT, J.; ANGLERAUD, B.; TESSIER, P.Y.; BESLAND, M.P.; LANDESMAN, J.P.; DJOUADI, M.A.. Residual stress control in MoCr thin films deposited by ionized magnetron sputtering. **Surface and Coatings Technology**, v.200, p. 6549-6553, 2006.

UEDA, M.; MELLO, C. B.; BELOTO, A. F.; ROSSI, J. O.; REUTHER, H. Enhancement of surface properties of SAE 1020 by chromium plasma immersion recoil implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 257, p. 710-713, 2007.

UEDA, M.; SILVA, A.R. ; PILLACA, E. J. D. M., MARIANO, S. F. M.; OLIVEIRA, R. M.; ROSSI, J. O.; LEPIENSKI, C. M.; PICHON, L. New method of plasma immersion ion implantation and also deposition of industrial componentes using tubular fixture and plasma generated inside the tube by highvoltage pulses. **Review of Scientific Instruments**, v.87, p.013902, 2016.

VIDAKIS, N.; ANTONIADIS, A.; BILALIS, N. The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds. **Journal of Materials Processing Technology**, 143-144, p.481-485, 2003.

VIEIRA, M. S. **Desenvolvimento de sensores de gases tóxicos com filme de ZnO usando o método de implantação iônica por imersão em plasma e deposição**, 2015. 116p. (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/05.23.22.59-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3JHCNUE>>.

ZHONGZHEN, W.; XIUBO, T.; CHUNZHI, G.; SHIQIN, Y.; CHU, P.K. Micrograph and structure of CrN films prepared by plasma immersion ion implantation and deposition using HPPMS plasma source. **Surface and Coatings Technology**, v.229, p.210-216, 2013.

ZOU, C.W.; WANG, H.J.; LI, M.; LIU, C.SS; GUO, L.P.; FU, D.J. Characterization and properties of CrN films deposited by ion-source-enhanced middle frequency magnetron sputtering. **Vacuum**, v.83, p.1086-1090, 2009.