



• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS
E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA

Caracterização de filmes finos de CrN depositados por DOMS (Deep Oscillations Magnetron Sputtering)

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Sistemas de Produção

Autor

Carlos Chang dos Santos

Orientador

Doutor João Carlos Barbas de Oliveira

Júri

Presidente Professor Doutor Bruno Miguel Quelhas de Sacadura Cabral
Trindade

Professor Associado da Universidade de Coimbra

Doutor Ricardo Gil Henriques Serra

Investigador da Universidade de Coimbra

Vogais Professora Doutora Sandra Maria Fernandes Carvalho
Professora Auxiliar da Universidade do Minho

Orientador Doutor João Carlos Barbas de Oliveira
Investigador Auxiliar da Universidade de Coimbra

Coimbra, Setembro, 2014

À minha família,

Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Ao Doutor João Carlos Barbas de Oliveira, por partilhar comigo as elevadas competências científicas que possui, pela sua sempre eficiente e rigorosa colaboração no esclarecimento de dúvidas e pelo constante encorajamento e ajuda na elaboração deste trabalho.

Ao Doutor Manuel Peralta Evaristo, pelo esclarecimento de dúvidas e por todos os testes de caracterização realizados imprescindíveis para a elaboração deste trabalho.

Ao Doutor Ricardo Gil Henriques Serra, pela disponibilidade, apoio e conhecimento transmitido.

Ao Fábio pela pronta disponibilidade para todas as minhas solicitações e pelos ensinamentos preciosos.

A todos os meus amigos, pelo companheirismo, momentos de descontração e de convívio.

Aos meus pais e irmão, pelo seu apoio incondicional e pelo enorme incentivo que me deram ao longo de toda esta etapa da minha vida.

A todas as pessoas do grupo CEMUC pelo fantástico ambiente proporcionado durante este período e pelos esclarecimentos sempre que necessários.

A todos, o meu MUITO OBRIGADO

Resumo

O presente trabalho insere-se na segunda etapa do estudo das potencialidades de uma fonte de HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) que opera em modo de Deep Oscillations Magnetron Sputtering (DOMS) recentemente adquirida pelo Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra (CEMUC). Este trabalho consistiu na caracterização de filmes finos de nitreto de crómio (CrN) previamente depositados por DOMS no CEMUC. Assim, foi estudada a influência da corrente de pico média (I_{pm}) e da pressão na morfologia, estrutura e propriedades mecânicas de filmes finos de CrN. Para esse efeito foram caracterizados filmes depositados a 0,7 e 0,3 Pa com valores crescentes de I_{pm} . Foram ainda caracterizados filmes depositados por DCMS (Direct Current Magnetron Sputtering) para efeitos de comparação.

O filme depositado por DCMS a baixa pressão (0,3 Pa) com polarização do substrato apresenta uma morfologia colunar densa, uma orientação preferencial [200], uma dureza de 17 GPa e um módulo de Young de 272 GPa. O filme depositado por DCMS a alta pressão sem polarização do substrato apresenta uma morfologia colunar porosa, uma orientação preferencial [111], uma dureza de 7,2 GPa e um módulo de Young de 159 GPa.

A taxa de deposição dos filmes depositados por DOMS é inferior em pelo menos 50 % à taxa obtida por DCMS. Os filmes apresentam geralmente uma orientação preferencial [200]. O aumento de I_{pm} altera a morfologia dos filmes de colunar para densa, aumenta a dureza até um máximo de 28,8 GPa e provoca uma diminuição da taxa de deposição. No entanto, a taxa de deposição dos filmes depositados por DOMS não é influenciada pela pressão de deposição.

A ionização do material pulverizado que ocorre durante a deposição por DOMS permite a deposição de filmes de CrN com boas propriedades mecânicas numa gama de pressões alargada em comparação com o DCMS.

Palavras-chave: HiPIMS, DOMS, alta potência, nitreto de crómio.

Abstract

This work is part of the second stage of the study of the potential of a HIPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) power supply which operates in Deep Oscillations Magnetron Sputtering (DOMS) recently acquired by the Centre of Mechanical Engineering of the University of Coimbra (CEMUC). This work consisted in the characterization of thin films of chromium nitride (CrN) previously deposited by DOMS in the CEMUC. Thus, the influence of the average peak current (I_{pm}) and the pressure in the morphology, structure and mechanical properties of thin films of CrN was studied. For this purpose, films deposited at 0,7 and 0,3 Pa with increasing values of I_{pm} have been characterized. Were also characterized films deposited by DCMS (Direct Current Magnetron Sputtering) for comparison.

The film deposited by low pressure DCMS (0,3 Pa) and substrate bias has a dense columnar morphology, a [200] preferential orientation, a hardness of 17 GPa and a Young's modulus of 272 GPa. The film deposited by high pressure DCMS (0,7 Pa) and without substrate bias has a porous columnar morphology, a [111] preferential orientation, a hardness of 7.2 GPa and a Young's modulus of 159 GPa.

The deposition rate of the films deposited by DOMS is lower by at least 50% of the rate obtained by DCMS. The films generally exhibit a [200] preferential orientation. The increase of I_{pm} changes the morphology of the films from columnar to dense, increases hardness to a maximum of 28.8 GPa and causes a decrease in the deposition rate. However, the deposition rate of the films deposited by DOMS is not influenced by the pressure of deposition.

The ionization of the sputtered species in DOMS allows the deposition of CrN films with good mechanical properties over a wider range of pressures compared to DCMS.

Keywords HiPIMS, DOMS, High power, Chromium nitride.

Índice

Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xv
Simbologia e Siglas	xvii
Simbologia.....	xvii
Siglas	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ESTADO DA ARTE	3
2.1. Morfologia dos filmes depositados por pulverização catódica.....	3
2.1.1. Morfologia dos filmes depositados por DCMS.....	3
2.1.2. Morfologia dos filmes depositados por HiPIMS.....	6
2.2. Filmes de CrN depositados por DCMS	7
2.3. Filmes de CrN depositados por HiPIMS	15
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	23
3.1. Difração de raios X	23
3.2. Nanoindentação	25
3.3. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM).....	26
3.4. Ensaio Pino – disco.....	27
3.5. Microscopia ótica.....	28
3.6. Materiais e processo de deposição	29
4. RESULTADOS	35
4.1. Taxa de deposição.....	36
4.2. SEM	38
4.3. Difração de raios X	45
4.4. Propriedades mecânicas	48
4.5. Propriedades tribológicas.....	50
5. CONCLUSÕES	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57
ANEXO A – Pulverização catódica magnetron	63
ANEXO B – HiPIMS	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de zonas estruturais proposto por Thornton et al. [modificado de 1] para a pulverização catódica de magnetrão.....	3
Figura 2.2. Diagrama de zonas estruturais proposto por Anders et. al. [modificado de 4], adaptado a partir do diagrama de Thornton tendo em conta o HiPIMS [4].....	6
Figura 2.3. Dureza (a) e módulo de elasticidade (b) em função do tamanho de grão para filmes com polarização de substrato (círculos brancos) e sem polarização substrato (círculos pretos) [7].....	8
Figura 2.4. Orientação dos filmes de CrN em função da pressão de trabalho [9].....	10
Figura 2.5. Tamanho de grão dos filmes de CrN e FWHM em função da pressão de trabalho [9].	11
Figura 2.6. Dureza dos filmes de CrN em função da temperatura e da pressão de trabalho [9].	11
Figura 2.7. Morfologia colunar típica dos filmes de CrN depositados por DCMS [9].	12
Figura 2.8. SEM dos filmes de CrN depositados por DCMS para valores crescentes de voltagem aplicada (a) - (d) [13].....	12
Figura 2.9. SEM dos filmes de CrN depositados por DCMS para valores crescentes de corrente aplicada (e) - (f) [13]	13
Figura 2.10. Pistas de desgaste que correspondem a filmes de: a) Cr, b) Cr ₂ N e c) CrN [modificado de 8].	15
Figura 2.11. Coeficiente de atrito para diferentes fluxos de azoto [modificado de 8].	15
Figura 2.12. SEM dos filmes depositados por DCMS (a), (b), MPP com $I_p=100A$ (e), (f) e MPP com $I_p=250A$ (g) e (h) [modificado de 20].	16
Figura 2.13. DRX dos filmes depositados por DCMS (a) e HiPIMS (b) para diferentes rotações de substrato [23].....	17
Figura 2.14. Dureza em função do número de rotações do substrato dos filmes depositados por DCMS e HiPIMS [23].....	18
Figura 2.15. DRX dos filmes CrN depositados por HiPIMS para diferentes pressões parciais Ar/N ₂ [21].	19
Figura 2.16. SEM dos filmes depositados por DCMS (a) e HPPMS (b), (c) e (d) para diferentes correntes de pico [22].	20
Figura 2.17. Taxa de deposição dos filmes depositados por DCMS e HiPIMS em função do fluxo de azoto [24].	21
Figura 3.1. Esquema do fenómeno da difração de raios X.....	23
Figura 3.2. Perfil da superfície durante o processo de nanoindentação.	25

Figura 3.3. Tipos de radiação emitida por uma amostra quando submetida a um feixe de elétrons.	27
Figura 3.4. Câmara de deposição Hartec.....	29
Figura 3.5. Sistema HiPIMS DOMS da Zpulser.....	32
Figura 3.6. Imagem do ecrã do osciloscópio: impulso de tensão e corrente característico. 33	
Figura 4.1. Taxa de deposição dos filmes depositados por HiPIMS DOMS em função de I_{pm} e DCMS para pressão de deposição $P=0,3$ Pa e $P=0,7$ Pa	36
Figura 4.2. SEM dos filmes depositados por DCMS a) 0,7 Pa, b) 0,3 Pa.....	39
Figura 4.3. SEM dos filmes depositados por HiPIMS DOMS com um I_{pm} de a) 46A, b) 58A ,c) 70A, d) 84A ,e) 112A ($P_m = 1,2kW$; $P = 0,3Pa$; $D_i = 1000\mu s$; $t_{on}/T = 6/40 \mu s$).	41
Figura 4.4. SEM dos filmes depositados por HiPIMS DOMS com um I_{pm} de a) 44A, b) 58A ,c) 72A, d) 88A ,e) 102A; f) 129A ($P_m = 1,2kW$; $P = 0,7Pa$; $D_i = 1000\mu s$; $t_{on}/T = 6/40 \mu s$)......	44
Figura 4.5. DRX em incidência rasante dos filmes depositados por HiPIMS DOMS a baixa pressão em função de I_{pm} e padrões do Cr_2N , CrN e Cr	45
Figura 4.6. DRX em incidência rasante dos filmes depositados por HiPIMS DOMS a alta pressão em função de I_{pm} e padrões do Cr_2N , CrN e Cr	47
Figura 4.7. Parâmetro de rede dos filmes depositados por HiPIMS DOMS em função de I_{pm}	48
Figura 4.8. Módulo de Young e dureza dos filmes depositados por HiPIMS DOMS em função de I_{pm} ($P_m = 1,2 kW$; $P = 0,3 Pa$; $D_i = 1000 \mu s$; $t_{on}/T = 6/40 \mu s$).	49
Figura 4.9. Módulo de Young e dureza dos filmes depositados por HiPIMS DOMS em função de I_{pm} ($P_m = 1,2 kW$; $P = 0,7 Pa$; $D_i = 1000 \mu s$; $t_{on}/T = 6/40 \mu s$)......	50
Figura 4.10. Micrografias óticas das calotes nas esferas de desgaste e pista de desgaste dos filmes depositados por DCMS a baixa pressão a) e a alta pressão b) para uma carga aplicada de 5N.	51
Figura 4.11. Coeficiente de atrito em função do número de ciclos dos filmes depositados a alta pressão para uma carga aplicada de 5N.	52
Figura 4.12. Micrografias óticas das calotes nas esferas de desgaste e pista de desgaste dos filmes depositados a alta pressão por DOMS com um I_{pm} de a) 44A, b) 58A ,c) 72A, d) 88A ,e) 102A; f) 129A para uma carga aplicada de 5N	54
Figura A.1. Esquemas de pulverização catódica a) DC díodo e b) DC magnetron. [A5-A7]	64
Figura B.1. Impulso típico de tensão de uma fonte de HiPIMS e correspondente impulso de corrente [modificado de B6].	66
Figura B.2. Taxa de ionização de vários elementos em função da densidade eletrónica em HiPIMS [modificado de B1].	67
Figura B.3. Taxa de deposição relativa em HiPIMS em comparação com a taxa em DCMS [modificado de B7].	67

Figura B.4. Impulso típico de MPP [modificado de B14]..... 69

Figura B.5. Esquema dos impulsos em DOMS: a) sequência de impulsos, b) forma das oscilações [modificado de B17]. 70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais tipos de topografia para filmes finos de CrN.....	4
Tabela 2. Parâmetros usados nas deposições por DCMS.....	31
Tabela 3. Parâmetros de HiPIMS.	32
Tabela 4. Parâmetros utilizados nas deposições por HiPIMS DOMS.....	34
Tabela 5. Características da descarga e espessura das deposições por HiPIMS DOMS.....	35

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

Ar – Árgon

Ar^+ – Ião de árgon

Cr – Crómio

Cr^+ – Ião de crómio

CrN – Nitreto de Crómio

DC_{int} – Tensão de carga da fonte DOMS

D_i – Duração do impulso

eV – Eletrão-volt

F_i – Frequência do impulso

I_p – Corrente de pico

I_{pm} – Corrente de pico média

keV – Quilo eletrão-volt

P – Pressão

P_{pm} – Potência de pico média

T – Período

T_h – Temperatura homóloga

t_{on} – Tempo ON das oscilações

V_p – Tensão de pico

V_{pm} – Tensão de pico média

Siglas

CEMUC – Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra

DC – Direct Current

DCMS – Direct Current Magnetron Sputtering

DOMS – Deep Oscillation Magnetron Sputtering
DRX – Difração de Raios X
FWHM – Full Width at Half Maximum
HiPIMS – High Power Impulse Magnetron Sputtering
HPPMS – High Power Pulsed Magnetron Sputtering
IPVD – Ionized Physical Vapour Deposition
MPP – Modulated Pulse Power
PVD – Physical Vapour Deposition
SCCM – Standard Cubic Centimeters per Minute
SEM – Scanning Electron Microscopy
SZD – Structure Zone Diagram

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, as técnicas de PVD são largamente utilizadas a nível industrial para o fabrico de uma enorme quantidade de produtos. Porém, o interesse por produtos com melhores performances e propriedades levou a um desenvolvimento de novas técnicas de pulverização nas últimas décadas. Durante a última década, o *High Power Impulse Magnetron Sputtering* (HiPIMS) tem vindo a conquistar uma posição relevante, tanto a nível científico como a nível industrial. Esta técnica baseia-se no controlo do fluxo de material pulverizado, através da sua ionização, para aumentar a performance dos filmes depositados. Ao contrário de outras variantes de pulverização catódica com o mesmo princípio de operação, a implementação do HiPIMS a nível industrial é já uma realidade, principalmente porque as fontes de HiPIMS podem ser utilizadas nos equipamentos existentes sem qualquer necessidade de adaptação.

O presente trabalho insere-se na segunda etapa do estudo das potencialidades de uma fonte de HiPIMS (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) que opera em modo de *Deep Oscillations Magnetron Sputtering* (DOMS) recentemente adquirida pelo CEMUC. A primeira etapa deste estudo consistiu na instalação da própria fonte e no estudo da sua influência no processo de deposição, tendo-se escolhido o Cr como elemento modelo para esse efeito. Este trabalho insere-se na segunda fase do referido estudo e consistiu na caracterização de filmes finos de nitreto de crómio (CrN) previamente depositados por DOMS no CEMUC. Tendo em conta a experiência anterior com filmes de Cr, foram depositadas duas séries de filmes de CrN a pressões de 0,3 e 0,7 Pa e com valores crescentes de potência média de pico (I_{pm}).

Tal como referido, a principal vantagem do DOMS (HiPIMS) é o controlo acrescido do fluxo de material pulverizado, ou seja, o controlo acrescido dos efeitos cinéticos que influenciam o filme em crescimento. Assim optou-se neste trabalho por realizar todas as deposições com a mesma potência média de deposição, de forma a minimizar as alterações induzidas nos filmes por variações dos efeitos térmicos. Uma vez que as potencialidades da fonte de DOMS só podem ser avaliadas por comparação com os resultados obtidos em pulverização catódica de magnetron com fontes DC (DCMS - *Direct*

Current Magnetron Sputtering) foram também caracterizados neste trabalho filmes de CrN depositados por DCMS.

Neste trabalho, os filmes depositados por DCMS e DOMS foram caracterizados do ponto de vista da sua morfologia, estrutura e propriedades mecânicas. No segundo capítulo desta tese é apresentada uma revisão bibliográfica que se encontra dividida em três secções. Na primeira secção são apresentados de forma resumida os diagramas que explicam a morfologia dos filmes produzidos por DCMS e por HiPIMS. A segunda secção contempla alguns dos resultados obtidos por outros autores na deposição de filmes por DCMS e a terceira secção aborda os resultados de outros autores obtidos na deposição de filmes por DOMS em função dos parâmetros relevantes para este trabalho. O capítulo 3 diz respeito às condições de deposição e técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos filmes de CrN. O capítulo 4 contempla uma análise e discussão dos resultados obtidos. As conclusões decorrentes deste trabalho encontram-se compiladas no capítulo 5. Por último no anexo A são referidas as principais evoluções da técnica de pulverização catódica magnetron, numa perspetiva histórica, e no anexo B são apresentadas as principais características do HiPIMS tendo em conta os aspetos mais relevantes no âmbito deste trabalho.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. Morfologia dos filmes depositados por pulverização catódica

2.1.1. Morfologia dos filmes depositados por DCMS

A estrutura dos filmes produzidos por DCMS pode ser retratada recorrendo ao diagrama de zonas estruturais (SZD - *Structure Zone Diagram*) proposto por Thornton et al. [1] que inclui dois parâmetros principais: a temperatura homóloga, definida como sendo o quociente entre a temperatura de deposição e a temperatura de fusão do material a depositar, e a pressão de deposição (Figura 2.1). Os filmes obtidos para valores de temperatura homóloga mais baixos apresentam uma morfologia colunar aberta ou porosa (Zona 1 na Figura 2.1) resultante principalmente da baixa mobilidade dos adátomos na superfície do filme em crescimento e do efeito “sombra”. De uma forma geral as propriedades deste tipo de revestimentos apresentam uma diminuição na performance relativamente ao material maciço.

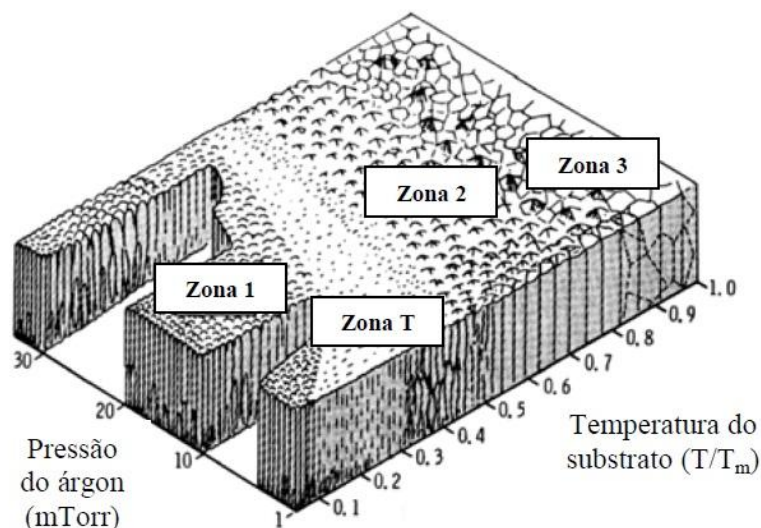


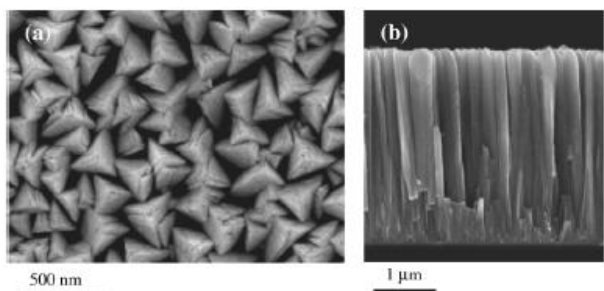
Figura 2.1. Diagrama de zonas estruturais proposto por Thornton et al. [modificado de 1] para a pulverização catódica de magnetrão.

Os filmes produzidos para valores de temperatura homóloga e Pressão (P) imediatamente superiores ao limite superior da Zona 1 apresentam uma estrutura colunar densa (Zona T). O aumento da mobilidade dos adátomos devido ao aumento da temperatura homóloga permite uma maior densificação do filme. Os revestimentos que possuem este tipo de microestrutura apresentam propriedades próximas das correspondentes ao material maciço e apresentam-se normalmente em estado de compressão.

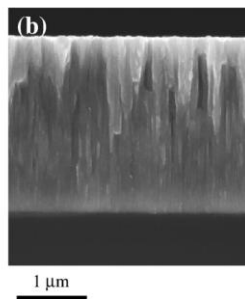
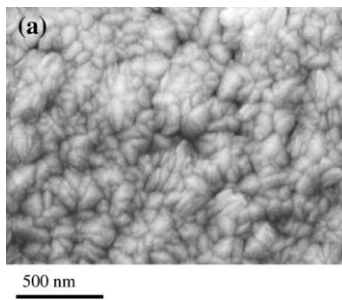
Nos filmes depositados a maiores temperaturas (Zona 2) a mobilidade dos adátomos é muito alta pelo que a difusão superficial passa a ser o processo dominante. Os filmes apresentam uma morfologia colunar, densa com tamanhos de grão crescentes e que se podem estender a toda a espessura do filme. A temperatura ainda mais alta (Zona 3), a difusão maciça é favorecida e ocorrem processos de recristalização, resultando em filmes densos com grãos de grandes dimensões. Em ambas as zonas a mobilidade dos adátomos é elevada pelo que a pressão não tem uma influência apreciável.

No que se refere especificamente à deposição de filmes de CrN, Gerbig et al. [2] realizaram um estudo detalhado sobre este assunto pelo que se optou por incluir estes resultados nesta secção da revisão bibliográfica. Estes autores estudaram a variação da topografia/morfologia de filmes finos de CrN fazendo variar a potência, a aplicação de polarização do substrato, a temperatura, a pressão total e a razão de Ar/N₂. Os principais tipos de topografia/morfologia obtidos encontram-se sumarizados na Tabela 1.

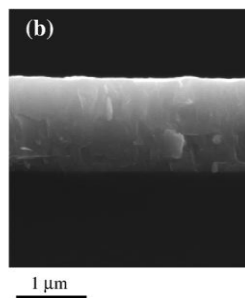
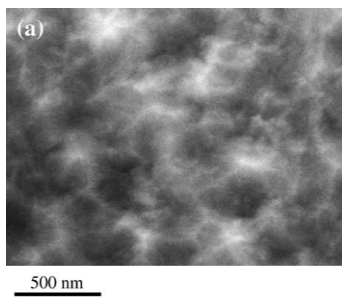
Tabela 1. Principais tipos de topografia para filmes finos de CrN.



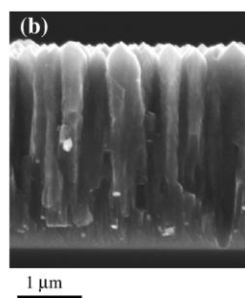
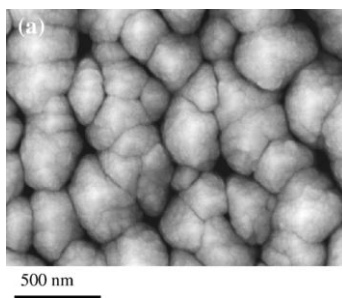
Tipo P – A superfície apresenta uma superfície em forma de pirâmide causada por colunas em forma de V, com três faces. A microestrutura é relativamente porosa com poros inter e intra-colunares. Filmes com esta topografia consistem em grãos de CrN com orientação preferencial segundo $\langle 111 \rangle$.



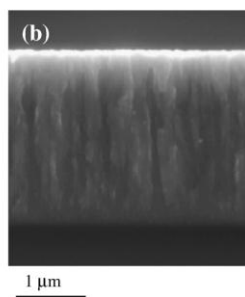
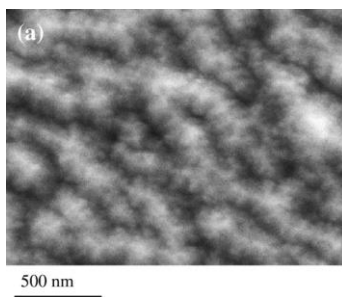
Tipo G – A superfície apresenta um relevo com estruturas elipsoidais de reduzida dimensão. A microestrutura é caracterizada por colunas empacotadas ligeiramente em forma de V com topos arredondados e separados por densas fronteiras de grão. Os grãos de CrN de filmes com este tipo de topografia crescem preferencialmente segundo os planos (200) ou (220) orientados paralelamente à superfície do substrato.



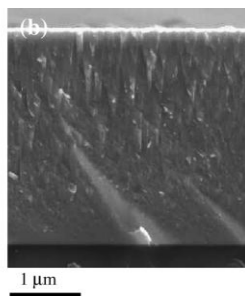
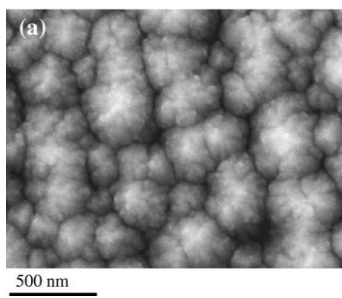
Tipo Cr – Tem uma topografia ondulada criada por cavidades arredondadas ou ligeiramente elípticas de diferentes tamanhos e profundidades. Os filmes exibem uma estrutura muito densa mas ainda colunar. Os filmes com este tipo de topografia crescem como misturas de grãos de CrN e Cr₂N. Neste tipo de filmes não foi encontrada qualquer orientação preferencial.



Tipo C – Filmes deste tipo são caracterizados por uma topografia rugosa com colunas fortemente empacotadas, fronteiras densas e topos em forma de cone. Os grãos crescem preferencialmente com os planos (100) paralelos à superfície do substrato.



Tipo R – A superfície topográfica tem um relevo caracterizado por cumes ondulantes delimitados por depressões rasas. Os cumes exibem uma subestrutura de pequenos e dispersos hemisférios. A microestrutura parece fibrosa e os filmes crescem como misturas de grãos de Cr₂N orientados aleatoriamente.



Tipo H – A superfície apresenta montes circulares e elípticos. A microestrutura deste tipo de filmes tem aparência fibrosa e consiste em grãos de Cr₂N orientados aleatoriamente.

2.1.2. Morfologia dos filmes depositados por HiPIMS

O diagrama de Thornton não tem em conta o efeito do bombardeamento iônico adicional quando a deposição é assistida por iões (polarização do substrato). Este efeito foi adicionado por Messier et al. [3] que propuseram um diagrama modificado em que o eixo da pressão foi substituído por um eixo de energia dos iões. No entanto este diagrama não tem em conta o rácio átomos/iões que chegam ao substrato, a diferença de massa entre iões e átomos do filme e que os iões podem ter uma larga distribuição de energia. Mais recentemente Anders [4] propôs um novo diagrama tendo em conta especificamente o HiPIMS. O diagrama apresentado por Anders está representado na Figura 2.2 onde estão presentes as familiares zonas do SZD propostas por Thornton et al. com o mesmo significado. Uma descrição detalhada do SZD proposto por Anders pode ser encontrada no respetivo artigo [4].

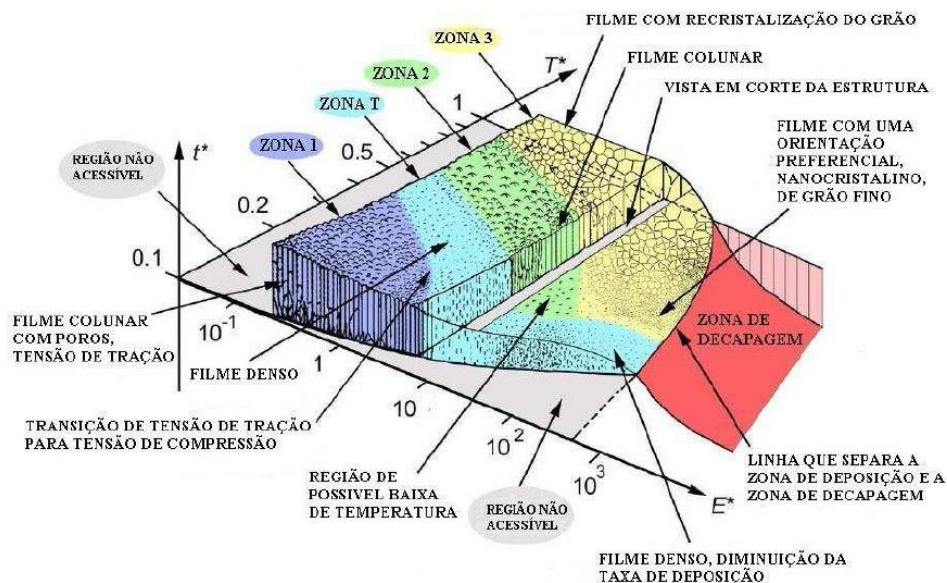


Figura 2.2. Diagrama de zonas estruturais proposto por Anders et. al. [modificado de 4], adaptado a partir do diagrama de Thornton tendo em conta o HiPIMS [4].

Para valores mais altos do eixo de energia normalizado, ocorre uma diminuição significativa da espessura dos filmes e existe uma zona de decapagem para valores de energia superiores ao valor crítico. Note-se ainda a extensão da Zona T para maiores valores de energia normalizados dando origem à deposição de filmes mais densos e a

extensão da Zona 3 resultando na deposição de filmes nano cristalinos com baixo tamanho de grão e orientação preferencial.

2.2. Filmes de CrN depositados por DCMS

O interesse por revestimentos de nitreto de cromo em aplicações tribológicas tem vindo a aumentar devido às suas excelentes propriedades em termos de desgaste, corrosão, oxidação e porque pode vir a ser um substituto dos revestimentos duros de cromo que são atualmente usados extensivamente na indústria. Uma grande vantagem associada à deposição por DCMS é a baixa temperatura de deposição que possibilita a deposição de CrN sobre materiais sensíveis à temperatura ou com baixo ponto de fusão [5]. Além disso, a cor cinzenta característica do CrN estendeu o seu campo de aplicações ao sector decorativo. Por outro lado, sectores como o automóvel ou a indústria cerâmica estão a considerar o CrN como uma alternativa viável em relação ao cromo duro galvanizado [6]. Assim encontra-se na literatura especializada um extenso conjunto de trabalhos acerca da deposição de nitreto de cromo por pulverização catódica pelo que se optou neste estudo por referir apenas algumas das publicações consideradas mais representativas.

Olaya et. al. [7] depositaram filmes de CrN sobre substratos metálicos com e sem polarização do substrato. Todos os filmes apresentaram orientação preferencial [002], a estrutura cúbica do NaCl e tensões residuais de compressão. Os filmes depositados com polarização de substrato apresentaram um tamanho de grão superior e em ambos os casos o tamanho de grão aumentou com o aumento da percentagem de iões sobre átomos que chegavam ao substrato. O aumento da percentagem de iões sobre átomos e da energia iónica provoca alterações na microestrutura dos filmes que mudam de densa colunar separada por largas e abertas fronteiras correspondentes à Zona T do diagrama de Thornton, para uma estrutura completamente densa e com menor rugosidade superficial que equivale muito provavelmente à Zona 2. A rugosidade superficial decresceu com o aumento do fluxo iónico, muito provavelmente como consequência da maior mobilidade dos adátomos. Não foi observada nenhuma relação entre as condições de deposição e a taxa de desgaste. No entanto a razão iões/átomos incidentes no filme em crescimento e a polarização de substrato não influenciaram a composição atómica (razão N/Cr nos filmes).

Estes autores concluíram ainda que a dureza não seguia a mesma tendência do módulo de elasticidade com a variação dos parâmetros microestruturais. O módulo de elasticidade aumentou de 300 para 350 GPa com o aumento do tamanho de grão (Figura 2.3 (b)) e das tensões residuais de compressão de 3 para 6GPa e foi superior em filmes depositados com polarização de substrato. Por outro lado, a dureza dos filmes manteve-se quase constante entre 24 e 27 GPa, apresentando variações insignificantes com a variação do tamanho de grão (Figura 2.3 (a)) e das tensões residuais, sendo apenas superior nos filmes depositados com polarização de substrato com o mínimo fluxo iónico. Estes autores atribuíram estas diferenças ao facto de diferentes mecanismos de endurecimento contribuírem para a melhoria de cada parâmetro. O módulo de elasticidade foi influenciado principalmente pela densificação da microestrutura, pela orientação preferencial dos grãos para a direção de maior módulo e pela tensão residual de compressão. Os valores constantes da dureza foram consequência de vários efeitos compensatórios tais como a tensão de compressão, o tamanho de grão, a porosidade, a textura, a melhoria do grão e das fronteiras de grão.

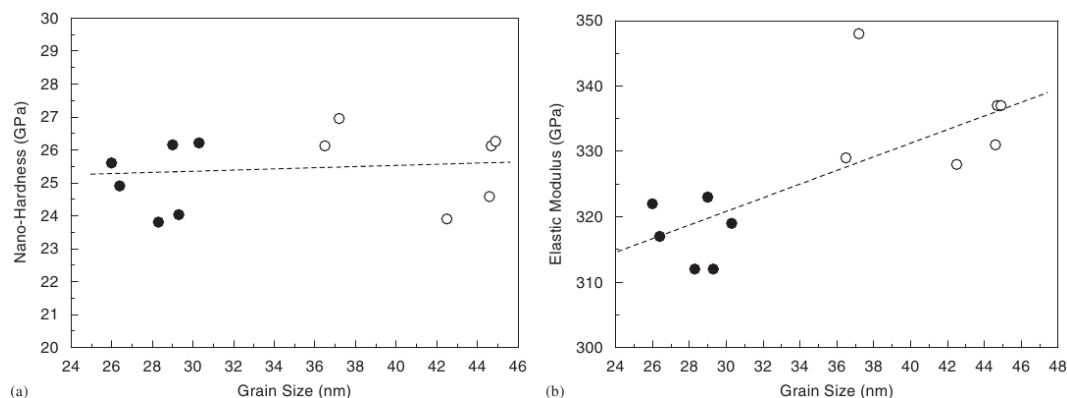


Figura 2.3. Dureza (a) e módulo de elasticidade (b) em função do tamanho de grão para filmes com polarização de substrato (círculos brancos) e sem polarização substrato (círculos pretos) [7].

Zhang et. al. [8] estudaram o efeito da concentração de azoto na atmosfera em filmes de CrN sobre substratos metálicos com polarização do substrato a -100V. Concluíram que a concentração de azoto nos filmes aumentava com o aumento do fluxo de azoto. Os testes de XRD mostraram que a adição de pequenas quantidades de azoto (≤ 2 sccm) levava não só a um alargamento dos picos devido à incorporação de Cr na rede, mas também a uma transição da orientação preferencial de (110) típica do crómio para (200). Para filmes depositados a 6 sccm, os picos tornavam-se mais pronunciados e formava-se a fase Cr_2N , sendo que a 12 sccm os filmes apresentavam a estrutura cúbica de faces

centradas do CrN e orientação preferencial (200). A dureza e o módulo de elasticidade dos filmes de nitreto de crómio obtidos variou entre 12 e 25GPa e entre 221 e 338GPa respetivamente, sendo que a dureza máxima correspondia ao CrN. A fase Cr₂N apresentava uma estrutura homogénea enquanto que a fase do CrN estequiométrico exibia uma estrutura colunar compacta semelhante à do crómio puro. Os filmes de CrN apresentaram uma melhor resistência à abrasão e não foi detetada nenhuma relação entre o fluxo de azoto e a carga crítica de falha por adesão.

As orientações preferenciais de crescimento dos filmes de CrN dependem das condições de deposição, da espessura dos filmes e das tensões residuais induzidas nos filmes, tal como observado por Shah et. al. [9]. Nos filmes finos de CrN depositados por DCMS a baixa pressão por estes autores foram observadas as orientações (101) e (201) da fase do Cr₂N, sendo que a fase (101) do Cr₂N se transformou na fase (111) do CrN a mais alta pressão de trabalho e temperatura. Uma das razões apontadas para a formação das orientações (101) e (201) foi a maior energia livre de superfície do material do substrato e um maior conteúdo de N₂ na câmara de deposição.

Shah et. al. [9] concluíram que os filmes finos de CrN depositados por DCMS exibiam orientação preferencial (111) que se transformava em (200) com o aumento da pressão de trabalho (Figura 2.4). A baixa temperatura de deposição, o tamanho de grão dos filmes diminuiu com o aumento da pressão de trabalho. A alta temperatura de deposição, o tamanho de grão aumentou com o aumento da pressão de trabalho pois a mobilidade dos adátomos aumenta, o que facilita a migração dos átomos para as fronteiras de grão, seguido pelo crescimento de grão.

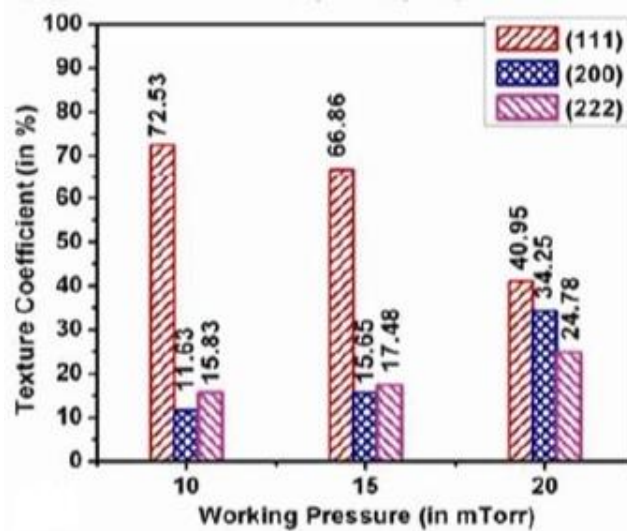


Figura 2.4. Orientação dos filmes de CrN em função da pressão de trabalho [9].

Além disso, efeitos combinados da pressão de trabalho e da potência de deposição indicaram que a pressão de trabalho tinha mais influência na tensão induzida nos filmes depositados a baixa potência do que nos filmes depositados a alta potência.

As mudanças na orientação preferencial nos filmes finos de CrN acontecem devido às seguintes razões: a taxa de deposição diminui com o aumento da pressão de deposição devido à redução da distância média percorrida por uma partícula entre sucessivos impactos; com o aumento da pressão de trabalho, ocorrem mais colisões de partículas quando estas se movem do alvo até ao substrato e devido às frequentes colisões, algumas das partículas são pulverizadas novamente e, portanto, ocorre uma diminuição na taxa de deposição. Assim, a redução na taxa de deposição com o aumento da pressão de trabalho influencia a cristalinidade, a orientação e a porosidade dos filmes finos depositados.

A distância interplanar inicialmente diminuiu com o aumento da pressão de trabalho devido às altas tensões residuais de compressão induzidas nos filmes durante a deposição. A partir dos 15 mTorr de pressão de trabalho, o aumento da distância interplanar deve-se às tensões de tração nos filmes depositados. O tamanho de grão diminuiu com o aumento da pressão de trabalho (Figura 2.5). Esta redução deve-se sobretudo ao maior conteúdo de azoto que leva a um aumento da distância média percorrida por uma partícula entre sucessivos impactos, originando um menor número de colisões com as partículas do gás da câmara. Os átomos de crómio pulverizados são

também submetidos a menos colisões, levando a uma menor probabilidade de aglomeração e crescimento mesmo antes de chegar ao substrato [10].

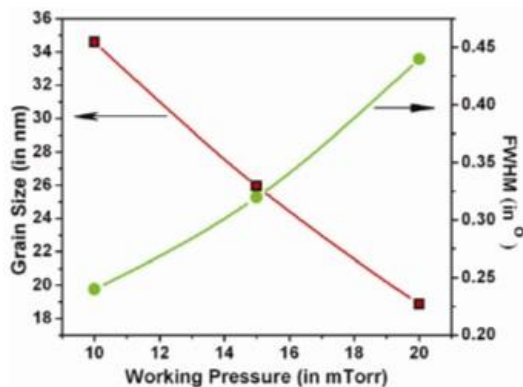


Figura 2.5. Tamanho de grão dos filmes de CrN e FWHM em função da pressão de trabalho [9].

Hardness values of CrN films deposited at 100 W.		
CrN sample no.	Temperature (°C) and working pressure (w)	Hardness (Hv)
4	200°C, 10	1483
5	15	952
6	20	757
13	300°C, 10	1371
14	15	1426
15	20	1679
22	400°C, 10	1371
23	15	1483
24	20	1831

Figura 2.6. Dureza dos filmes de CrN em função da temperatura e da pressão de trabalho [9].

A dureza dos filmes de CrN depositados a uma menor temperatura diminui com o aumento da pressão de trabalho. Tal acontece devido à presença de imperfeições do cristal durante o crescimento do filme quando sujeitos a uma elevada pressão de trabalho e baixa temperatura. Contudo, a dureza dos filmes aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura de deposição para a mesma pressão de trabalho (Figura 2.6). Este aumento de dureza deve-se possivelmente a uma melhoria no refinamento de grão [11]. Por outro lado, a dureza dos filmes a alta temperatura aumenta com o aumento da pressão de trabalho. A alta dureza dos filmes pode ser explicada devido ao efeito do tamanho de grão, à orientação do grão e pelas tensões residuais de compressão existentes nos filmes. Os valores da dureza dos filmes finos medidos por estes autores estão em conformidade com os valores reportados por outros autores de 1800Hv sendo superiores ao CrN maciço (1100 Hv).

O Nitreto de Crómio maciço tem uma dureza de 1100 Hv [12] que corresponde a 10,8 GPa. Os filmes de Nitreto de Crómio depositados por DCMS apresentam durezas entre 12 e 25GPa e módulos de Young entre 221 e 338GPa [8].

A maior parte das deposições de filmes de CrN por pulverização catódica referidas na literatura foram realizadas a pressões relativamente elevadas pelo que os filmes apresentam tipicamente uma morfologia colunar, tal como exemplificado na Figura 2.7, correspondente à Zona 1 do diagrama de Thornton.

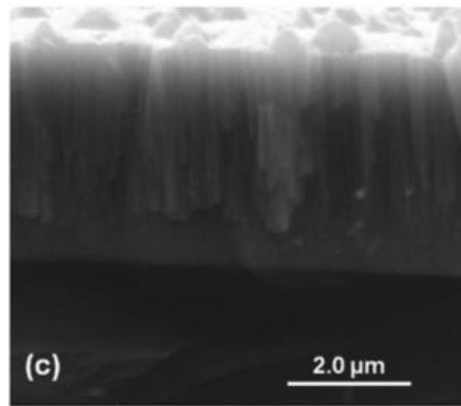


Figura 2.7. Morfologia colunar típica dos filmes de CrN depositados por DCMS [9].

A aplicação de uma polarização no substrato durante a deposição provoca uma diminuição da taxa de deposição tal como demonstrado por Hurkmans et al. [13]. Este efeito pode estar relacionado com o aumento da repulverização no filme depositado devido ao aumento da potência de polarização. O conteúdo de azoto dos filmes depositados diminui com o aumento da polarização do substrato. Tal acontece porque o elemento mais leve é preferencialmente repulverizado, sendo neste caso o azoto. Esta mudança do conteúdo de azoto já não ocorre com o aumento da corrente de polarização de substrato [13]. Quer a energia iónica (voltagem da polarização) quer o número de iões (densidade de corrente iónica) são decisivas para a composição e para a microestrutura dos revestimentos. O efeito do aumento da voltagem aplicada ao substrato é evidente através das Figura 2.8 ((a) - (d)).

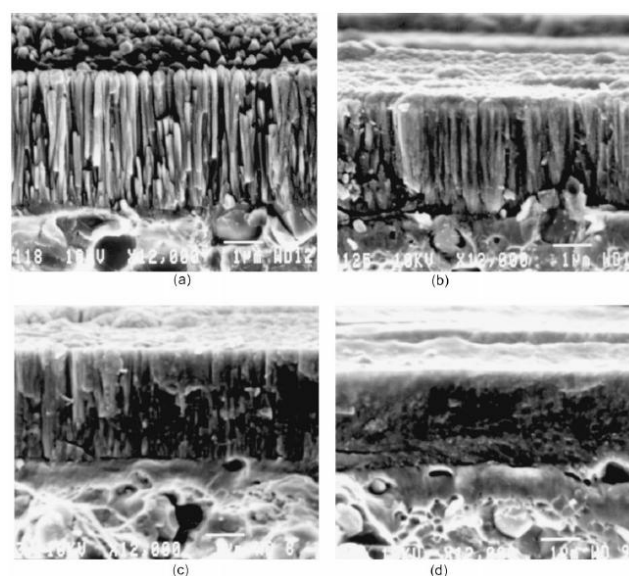


Figura 2.8. SEM dos filmes de CrN depositados por DCMS para valores crescentes de voltagem aplicada (a) - (d) [13].

Para baixas voltagens, os filmes exibem um crescimento dendrítico e para altas voltagens formam-se estruturas mais densas e mais homogêneas. Além disso, os filmes mostram uma melhoria na rugosidade superficial devido ao aumento do bombardeamento iônico e aos efeitos de repulverização. O mesmo se sucede quando se aumenta a corrente aplicada (Figura 2.9 (e) - (f)).

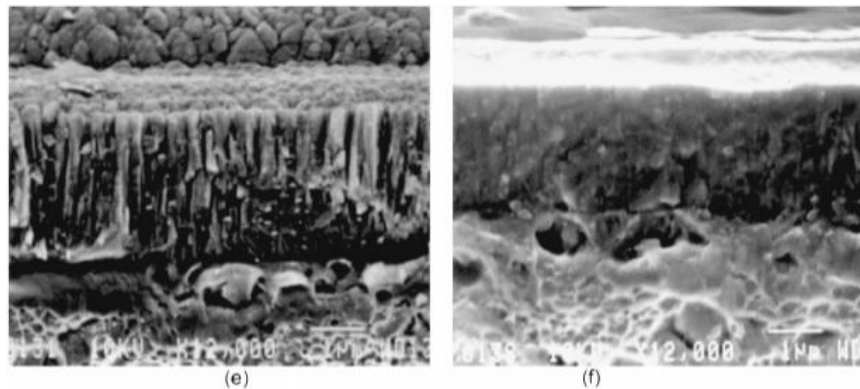


Figura 2.9. SEM dos filmes de CrN depositados por DCMS para valores crescentes de corrente aplicada (e) - (f) [13]

Os filmes depositados sem polarização de substrato apresentam uma orientação preferencial na direção (111) que é caracterizada por picos de difração estreitos sendo que o desvio negativo do parâmetro de rede e das distâncias interplanares em comparação com os valores de referência do CrN indicam a presença de tensões residuais de tração que são típicas para filmes com crescimento dendrítico. O aumento da polarização de substrato levam a um desvio positivo dos valores da distância interplanar e do parâmetro de rede indicando a mudança de tensões residuais de tração para tensões residuais de compressão. Ao mesmo tempo, os picos de difração alargam indicando um aumento da tensão e uma diminuição no tamanho de grão e ocorre uma mudança na orientação preferencial de (111) para (220) [13]. A dureza dos filmes depositados sem polarização do substrato é inferior à dos filmes depositados com polarização do substrato devido às diferenças nas suas morfologias.

A taxa de deposição diminui com o aumento do fluxo de azoto devido ao envenenamento do alvo [14]. O aumento da pressão parcial de azoto produz variações a nível fásico com a alteração da fase de Cr₂N (hcp) para uma fase CrN (cfc), ou seja, a alteração dá-se no sentido Cr-Cr₂N-CrN [13, 15-17]. As espécies pulverizadas sofrem poucas ou nenhuma colisão com o gás de descarga pelo que conservam a energia cinética com que foram ejetadas. Assim, ao bombardearem o filme em crescimento provocam a sua

compactação (efeito de *Atomic peening*) e originam tensões de compressão [18]. Os picos de difração são sempre desviados para menores ângulos devido à presença de tensões residuais de compressão [16]. Na presença de um baixo bombardeamento iônico, a estrutura cfc da fase CrN tende a apresentar uma orientação preferencial segundo o plano (111), baixas tensões residuais de compressão, baixa dureza e uma estrutura colunar aberta [13]. Por outro lado, elevados níveis de bombardeamento iônico mostram uma orientação preferencial segundo o plano (220), altas tensões residuais de compressão, maiores valores de dureza e filmes mais densos e com menor rugosidade [13]. A adesão dos filmes depositados por Hurkmans et al. [13] revelou ser satisfatória com qualquer dos parâmetros usados.

Os filmes densos e porosos que não continham azoto tornam-se mais densos com o aumento do conteúdo de azoto até 29 at.%, altura em que atingem a dureza máxima e após esse teor de azoto decrescem de dureza. Os testes pino-disco dos filmes até 29 at.% não apresentaram falha total nas pistas de desgaste e coeficientes de atrito por volta dos 0,7 à exceção do cromo puro. Acima desse valor, os filmes apresentaram uma falha total nas pistas de desgaste e coeficientes de atrito por volta dos 0,8 [14].

A adesão mostrou ser dependente do conteúdo de azoto e das fases identificadas. O aumento da concentração de azoto até 16 at.% está associado a uma expansão do parâmetro de rede da fase α -Cr (c.c.c), ou seja, o azoto é incorporado apenas na solução sólida. Ao mesmo tempo, a dureza, resistência ao impacto e abrasão aumentam à medida que o parâmetro de rede da fase Cr se expande. Para conteúdos de azoto superiores já ocorre a formação da fase Cr₂N (hcp). Os filmes são mais densos e apresentam boa dureza e resistência ao impacto. Esta transformação de fase leva a uma diminuição da adesão dos filmes.

Os testes de Pino-disco realizados por Zhang et al. [8] apresentados na Figura 2.10 revelaram um filme de Cr com pequenos danos, apesar do seu relativamente baixo coeficiente de fricção de 0,53. No filme de Cr₂N ocorre desgaste abrasivo por partículas de desgaste durante o contato deslizante. Como resultado da combinação de desgaste abrasivo e adesivo, os coeficientes de atrito conseguem atingir os altos valores característicos de aproximadamente 0,73. No caso dos filmes de CrN, a transferência de material ocorre mas o dano é muito fraco, o que pode ser atribuído ao baixo coeficiente de atrito de 0,5 (Figura 2.11), em combinação com elevada dureza e módulo em comparação com os de Cr₂N. Os

resultados confirmam que o CrN tem a melhor resistência à abrasão, como relatado por outros autores em [19].

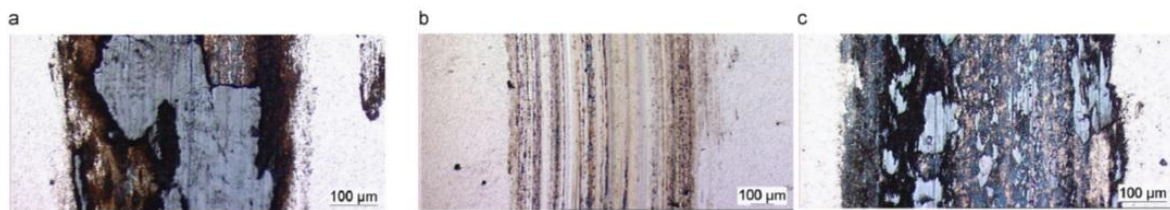


Figura 2.10. Pistas de desgaste que correspondem a filmes de: a) Cr, b) Cr₂N e c) CrN [modificado de 8].

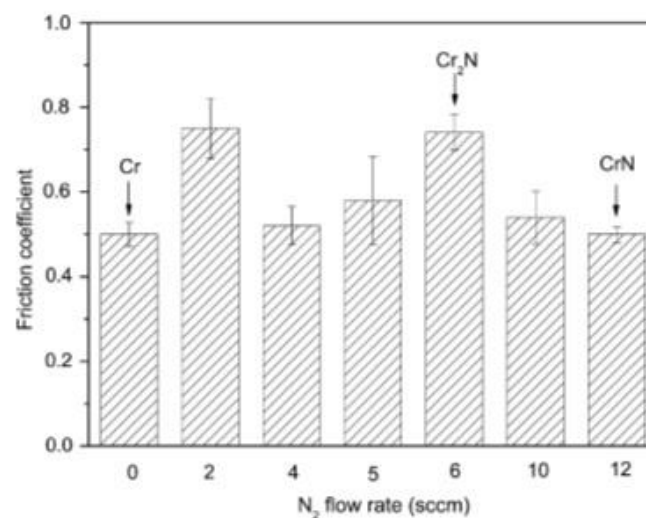


Figura 2.11. Coeficiente de atrito para diferentes fluxos de azoto [modificado de 8].

2.3. Filmes de CrN depositados por HiPIMS

Lin et al. [20] depositaram filmes de CrN por DCMS e por MPP sobre substratos metálicos sem polarização do substrato. A dureza dos filmes depositados por MPP aumentou de 24,5 GPa para 26 GPa com o aumento do I_p de 100A para 250A. A tensão residual de compressão diminuiu de 1,4GPa para 1,2GPa com o aumento da potência média de 1kW para 4kW. O filme depositado por DCMS para a mesma potência média de 1kW apresentou uma dureza de apenas 16GPa e uma tensão residual de compressão de 0,9GPa. Devido ao facto de as tensões residuais de compressão serem relativamente baixas, os autores atribuíram a melhoria da dureza e da taxa de desgaste nos revestimentos de CrN por MPP não tanto às tensões residuais de compressão, mas principalmente ao aumento da densidade do revestimento, à redução do tamanho de grão e

à menor rugosidade superficial que resultam da baixa energia iônica e da elevada fração de ionização do material pulverizado. Por estas razões, os filmes depositados por MPP apresentam uma interrupção no crescimento colunar do grão acompanhado pela sua renucleação ao longo de toda a espessura, como se pode observar através da Figura 2.12.

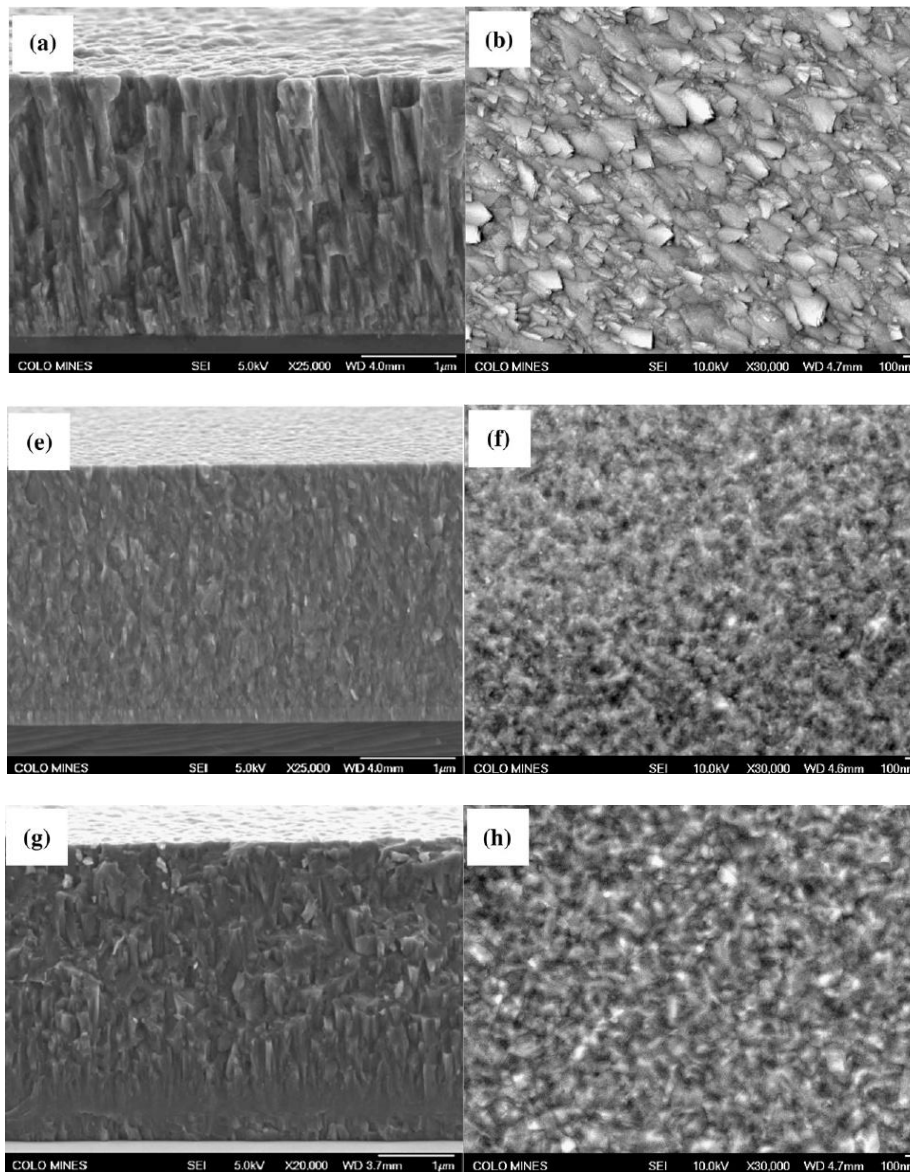


Figura 2.12. SEM dos filmes depositados por DCMS (a), (b), MPP com $I_p=100A$ (e), (f) e MPP com $I_p=250A$ (g) e (h) [modificado de 20].

Este comportamento também foi evidenciado por Ehiasarian et al. [21] e por Alami et al. [22]. Independentemente da técnica de deposição, Lin et al. [20] obtiveram em todos os filmes uma estrutura cúbica de face centrada com picos de intensidade nas direções [111], [200] e [220]. Estes autores observaram que a adesão dos filmes

depositados por MPP era superior à dos filmes depositados por DCMS apesar das maiores tensões residuais de compressão. Observaram que a taxa de deposição aumentava com o aumento da potência média e que para a mesma potência média a taxa de deposição por MPP era inferior ao DCMS. Os filmes depositados por MPP apresentaram tamanhos de grão médio inferiores aos do filme depositado por DCMS sendo que nos filmes depositados por MPP, o tamanho de grão médio crescia com o aumento da potência média, o que segundo estes autores está relacionado com a maior taxa de deposição e da maior energia térmica no substrato.

Paulitsch et al. [23] investigaram o efeito da rotação do substrato na estrutura e propriedades de filmes de CrN depositados por DCMS e por HiPIMS. Os filmes depositados por DCMS com uma potência média de 2kW obtidos sem rotação do substrato apresentaram uma orientação preferencial [200] sendo que esta mudava para um misto de [111] e [200] com o aumento do teor de [111] quando se aumentava o número de rotações de 1 para 3 (Figura 2.13).

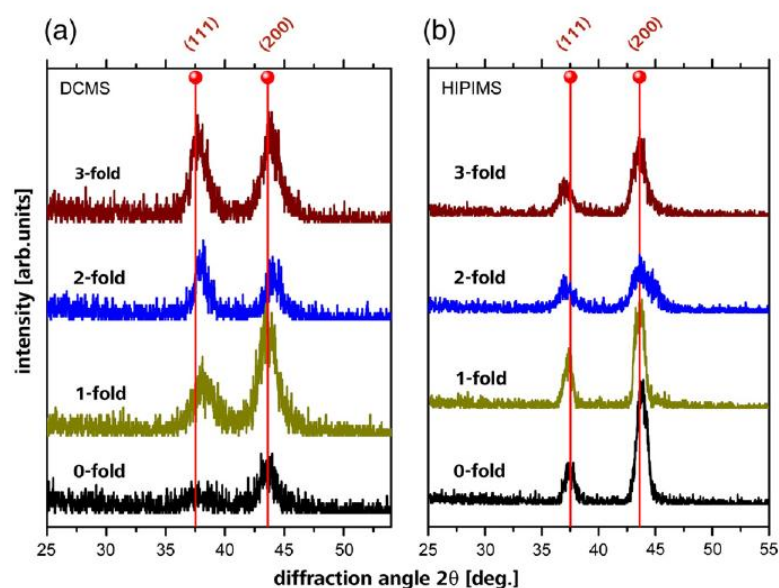


Figura 2.13. DRX dos filmes depositados por DCMS (a) e HiPIMS (b) para diferentes rotações de substrato [23].

Os filmes depositados por HiPIMS com uma potência média de 5,5kW mostraram ser mais densos e apresentaram uma orientação preferencial [200] quase independentemente da rotação de substrato usada. A dureza obtida nos filmes de HiPIMS manteve-se quase constante tomando um valor de 22 ± 1 GPa para as diferentes rotações

de substrato. Por outro lado, a dureza dos filmes depositados por DCMS decresceu de 23GPa para 15GPa com o aumento das rotações de substrato de 0 para 2 e manteve-se nos 15GPa com o aumento das rotações para 3 (Figura 2.14).

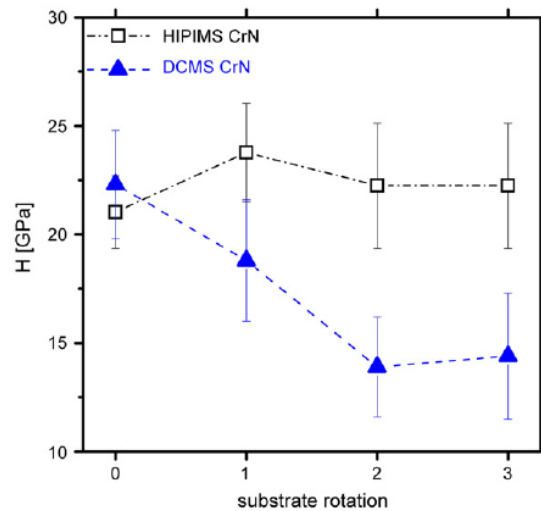


Figura 2.14. Dureza em função do número de rotações do substrato dos filmes depositados por DCMS e HiPIMS [23].

Ehiasarian et al. [21] estudaram o efeito da pressão parcial P_{Ar}/P_{N_2} em filmes de CrN_x depositados por HiPIMS sem polarização do substrato. Os testes de DRX mostraram que os filmes adquiriam texturas mais aleatórias e que a orientação preferencial dos filmes mudava para [220] com o aumento da pressão parcial de azoto (Figura 2.15). Os filmes depositados por HiPIMS apresentaram uma microestrutura densa onde ficou evidente o crescimento colunar de grão e a sua renucleação, sendo que nenhuma lacuna intercolunar foi registada. Além disso, os filmes apresentaram excelente dureza, adesão, resistência à corrosão e taxa de desgaste.

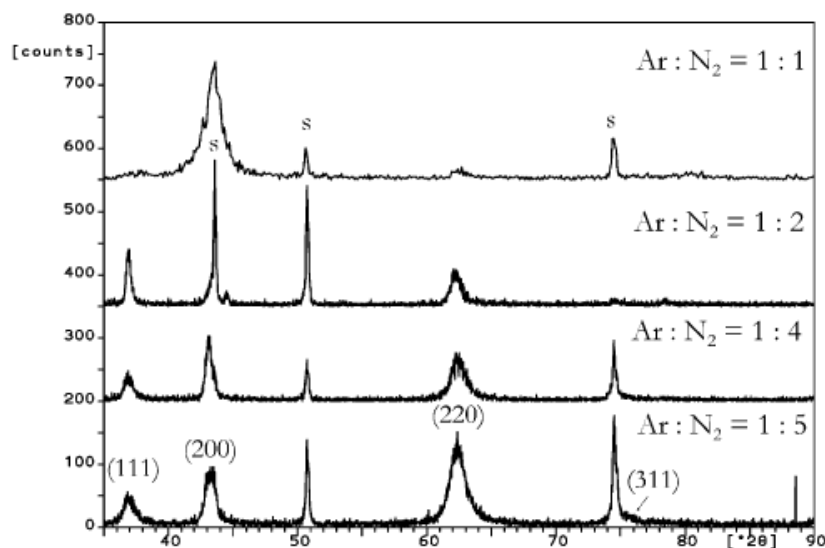


Figura 2.15. DRX dos filmes CrN depositados por HiPIMS para diferentes pressões parciais Ar/N₂ [21].

Alami et al. [22] depositaram filmes de CrN por HPPMS para diferentes correntes de pico mas mantendo a corrente média constante. Estes autores evidenciaram o facto de se poderem obter morfologias diferentes fazendo variar a tensão de pico. Os filmes depositados por DCMS apresentaram uma estrutura porosa e colunar, em contraste com os filmes obtidos por HiPIMS que para baixas tensões de pico eram densos e colunares e para tensões mais elevadas tornavam-se homogéneos (Figura 2.16). Para a mesma corrente média, a morfologia dos filmes mudava de colunar para homogénea à medida que se aumentava a corrente de pico, enquanto que a taxa de deposição diminuía. Os filmes depositados por HPPMS apresentaram pequenas variações de densidade e rugosidade superficial à medida que a corrente de pico aumentava, o que sugeria ser também possível obter filmes de CrN densos e de baixa rugosidade com uma elevada taxa de deposição, próxima dos valores típicos de DCMS.

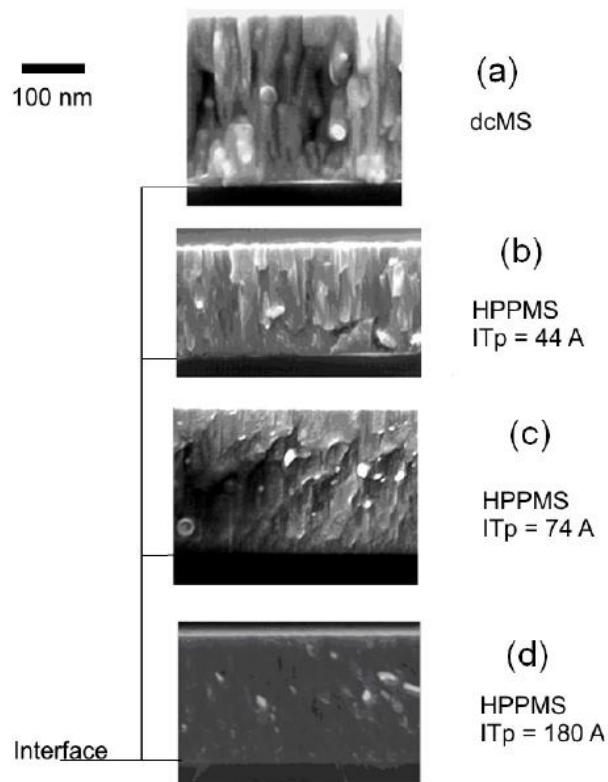


Figura 2.16. SEM dos filmes depositados por DCMS (a) e HPPMS (b), (c) e (d) para diferentes correntes de pico [22].

Os testes de DRX do filme depositado por DCMS revelaram a estrutura cristalina do CrN com pico de intensidade forte na direção [111] e fraco na direção [200], ao contrário dos filmes depositados por HPPMS que apresentaram picos mais alargados com intensidades que diminuía com o aumento da corrente de pico.

Greczynski et al. [24] afirmou que o crescimento não colunar dos filmes depositados por HiPIMS observados na sua experiência era de uma natureza diferente dos filmes relatados por Alami et al. [22]. Primeiro, o crescimento não colunar ocorria exclusivamente para filmes com baixo teor de azoto e dominados pelas fases Cr(N) e β -Cr₂N, ao contrário de Alami et al. [22] onde ocorria em filmes dominados pela fase CrN que são claramente colunares no caso de Greczynski et al. [24]. Segundo, concluiu que a rugosidade superficial não era semelhante, mas sim de uma ordem de grandeza superior em filmes colunares. Por fim, expressou a sua incerteza em relação à mudança na morfologia dos filmes, de que esta não ocorria exclusivamente devido ao aumento da corrente de pico, visto que a frequência de pulso também variava simultaneamente.

Greczynski et al. [24] depositaram filmes de CrN_x por DCMS e por HiPIMS sobre substratos metálicos com polarização do substrato a -150V fazendo variar o fluxo de N_2/Ar , de modo a poderem avaliar o efeito da pressão parcial de azoto. Concluíram que a baixa taxa de deposição resultava da elevada fração de ionização do material do alvo e da maior captura de iões de Cr pelo potencial do cátodo. Em ambas as técnicas de deposição ocorreu uma diminuição da taxa de deposição com o aumento do fluxo de azoto e para o mesmo fluxo a percentagem de azoto nos filmes obtidos foi semelhante em ambas as técnicas (Figura 2.17).

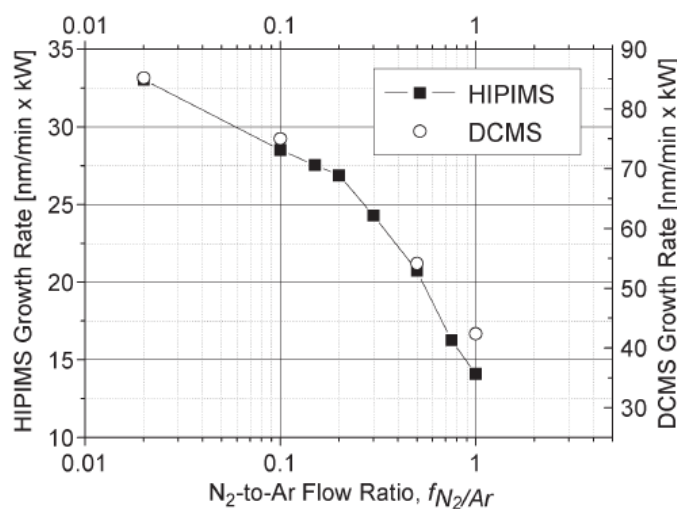


Figura 2.17. Taxa de deposição dos filmes depositados por DCMS e HiPIMS em função do fluxo de azoto [24].

Estes autores concluíram que a estequiometria dos filmes depositados por HiPIMS é determinada pela composição do plasma durante a fase ativa da descarga, sendo que o tempo entre pulsos é desprezível. Os filmes depositados por HiPIMS que continham menos de aproximadamente 33 at.% de azoto apresentaram um crescimento de grão não colunar e um tamanho de grão nanométrico devido à elevada polarização do substrato e ao alto fluxo de iões de crómio duplamente carregados presentes nas descargas por HiPIMS que interromperam o crescimento de grão e levaram à sua renucleação. A transição do crescimento não colunar para colunar, que ocorreu para um fluxo $\text{N}_2/\text{Ar} \geq 0,15$ nos filmes de HiPIMS, acompanhada pela transformação dos filmes da fase hexagonal $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$ para filmes dominados pela fase CrN, não teve nenhuma influência óbvia na dureza dos filmes. Em ambas as técnicas de deposição, a incorporação de uma quantidade pequena de azoto originou um grande aumento na dureza dos filmes. Os filmes depositados por DCMS

exibiram um crescimento colunar e durezas inferiores aos filmes depositados por HiPIMS, independentemente do fluxo usado.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1. Difração de raios X

A difração de raios X permite estudar a estrutura de um material de uma forma não destrutiva. Um material policristalino é constituído por cristais com átomos organizados de uma forma regular e com famílias de planos separados por uma distância interplanar característica de cada família e da própria estrutura cristalina. Estes planos possuem uma elevada densidade atômica e por conseguinte eletrónica, o que torna possível a difração de fótons e consequente interferência dos mesmos.

Ao incidir um feixe de raios X com comprimento de onda conhecido na superfície de um material cristalino, parte da radiação incidente é refletida no primeiro plano estrutural e a restante penetra na estrutura sendo refletida nos planos sucessivos (hkl). A interferência construtiva dos feixes refletidos só ocorre para determinados ângulos de incidência pelo que a difração só ocorre nos ângulos definidos pela lei de Bragg (Figura 3.1):

$$2 \times d \times \sin\theta = n \times \lambda \quad (3.1)$$

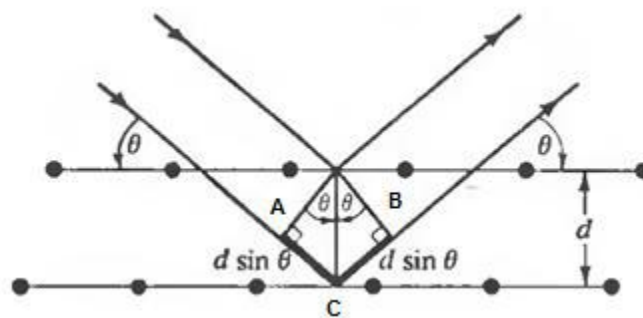


Figura 3.1. Esquema do fenômeno da difração de raios X.

onde θ corresponde ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos), λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d à distância interplanar e n a um número inteiro (ordem de difracção).

Assim, a difração de raios X resulta na formação de picos de difração cuja posição, forma e intensidade permitem obter diferentes informações acerca do material analisado. A posição do pico informa acerca da natureza do material e da fase, bem como de tensões residuais, pois está relacionada com o valor médio das distâncias interplanares dos planos cristalográficos. A intensidade do pico está relacionada com a fração volúmica de material a difratar, sendo afetada pela orientação dos domínios coerentes de difração. Esta grandeza informa acerca da dosagem de fases cristalinas bem como da presença de texturas cristalográficas. A forma do pico relaciona-se com as dimensões, deformações e heterogeneidade de cada domínio coerente podendo-se obter informações acerca do tamanho de grão e da presença de microdeformações.

Neste trabalho, o parâmetro de rede (a) foi obtido através da equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

onde a é o parâmetro de rede, d_{hkl} é a distância interplanar e h , k , l estão relacionados com a orientação dos planos cristalinos, que é válida para estruturas cúbicas.

Por outro lado o tamanho de grão foi obtido recorrendo à equação de Scherrer:

$$TG = \frac{0,9 \times \lambda}{FWHM \times \cos\theta} \quad (3.3)$$

onde TG é tamanho médio de grão, FWHM a largura a meia altura dos picos difratados, λ o comprimento de onda da radiação e θ a posição da linha de difracção.

Para a obtenção dos difratogramas de DRX foi utilizado um difractómetro *PANalytical X'Pert PRO*. O equipamento está equipado com uma ampola com foco em linha com anticátodo de cobre ($K_{\alpha 1}=0,15406$ nm). Os espectros foram adquiridos com uma tensão de 45 kV, uma corrente de 40 mA em modo $\theta/2\theta$, com um passo de $0,04^\circ$, um tempo de aquisição de 1 s num intervalo de valores de 2θ entre 30 e 90° . O tratamento de dados foi efetuado no programa *X'Pert Graphics*, tendo-se procedido à identificação e indexação das fases presentes nos filmes.

3.2. Nanoindentação

O principal objetivo da nanoindentação é a determinação da dureza H e do módulo de elasticidade E de filmes finos ou de camadas superficiais de sólidos. Um indentador atua sobre a superfície da amostra com aplicação de uma carga. Inicialmente, a carga é aplicada com uma taxa pré-determinada até atingir um valor máximo P_{max} . A força é então mantida constante por um determinado intervalo de tempo, permitindo assim a acomodação do material. Por fim, a carga é controladamente retirada e o indentador removido da amostra.

A dureza é definida como a razão entre a carga máxima aplicada P_{max} e a área de contacto entre o indentador e a amostra A_c :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (3.4)$$

A área de contacto foi obtida através da seguinte equação:

$$A_c = A + B \times h_c + C \times h_c^2 \quad (3.5)$$

onde h_c é a profundidade de deformação plástica e A, B, C as constantes determinadas com os testes de calibração.

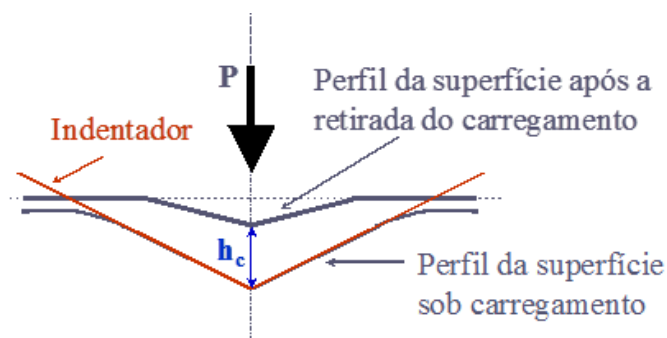


Figura 3.2. Perfil da superfície durante o processo de nanoindentação.

O módulo de elasticidade E pode ser obtido através do módulo de elasticidade reduzido E_r . Este é geralmente dependente dos módulos de elasticidade do material em análise e do indentador e pode ser obtido através da seguinte equação:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.6)$$

onde E_i representa o módulo de elasticidade do indentador e ν e ν_i correspondem aos coeficientes de Poisson da amostra e do indentador, respectivamente.

O equipamento utilizado para a medição da dureza foi o *MicroMaterials NanoTest*. Foi utilizado um indentador de diamante Berkovich com um módulo de Young de 1040 GPa e um coeficiente de Poisson de 0,07, sendo que o coeficiente de Poisson do nitreto de cromo e do silício são 0,24 e 0,3 respectivamente. As medições de dureza foram realizadas em controlo de carga com carga máxima de 8 mN e taxa de carga e descarga 0,2667 mN/s, com 5 s de espera na carga máxima e 60 s a 90 % da descarga para correção de desvios térmicos. A profundidade de contacto foi menor que 10% da espessura do revestimento para evitar influência do substrato.

3.3. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

O microscópio eletrónico de varrimento permite, não só visualizar as características topográficas e morfológicas dos filmes, mas também detetar a presença de defeitos. Dentro de uma câmara, que se encontra em vácuo, faz-se incidir um feixe de eletrões num ponto da superfície da amostra e seguidamente procede-se à recolha dos sinais eletrónicos emitidos pelo material através do detetor de eletrões secundários ou do detetor de eletrões retro difundidos.

As amostras são percorridas sequencialmente por um feixe de eletrões acelerado por uma tensão que varia entre 0 e 40 kV, finamente focado através de um sistema de lentes eletromagnéticas. Seguidamente, o feixe passa por um conjunto de bobines de varrimento que o deflectem horizontal e verticalmente para que ele varra uma área retangular da superfície da amostra. Desta interação resultam eletrões de baixa energia ou eletrões secundários, eletrões de elevada energia ou eletrões retro difundidos, eletrões Auger, fótons de radiação X característica, entre outros, que são recolhidos nos respetivos detetores. Nestes detetores, o sinal é amplificado através de um tubo fotomultiplicador, gerando um sinal elétrico que é utilizado para a produção da imagem da amostra. A

imagem obtida a partir dos eletrões secundários permite conhecer a topografia do filme. Por outro lado, o contraste da imagem obtida a partir dos eletrões retro difundidos permite conhecer a composição do filme. A avaliação qualitativa e semi-quantitativa da composição química, é possível em microscópios equipados com um espectrómetro de dispersão de energia (EDS) através da deteção dos raios X emitidos.

As amostras para poderem ser caracterizadas por microscopia eletrónica têm de apresentar boa condutividade elétrica superficial, caso contrário têm de ser revestidas com um material condutor para a imagem ser visível e suportar o vácuo.

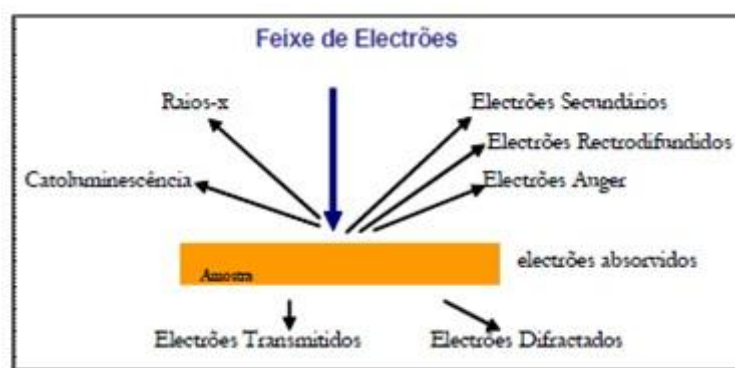


Figura 3.3. Tipos de radiação emitida por uma amostra quando submetida a um feixe de eletrões.

A morfologia dos filmes foi observada por SEM utilizando um microscópio eletrónico de varrimento ambiental de alta resolução (*Schottky*), com microanálise por raios X e análise de padrões de difração de eletrões retrodifundidos, modelo Quanta 400FEG ESEM de marca EDAX Genesis X4M. As imagens foram obtidas com ampliações de 100000 e 200000 vezes com feixe de 15 kV.

3.4. Ensaio Pino – disco

O ensaio mais comum usado na caracterização do desgaste por deslizamento e abrasão entre dois corpos é denominado por Pino-disco. É utilizado um motor de corrente contínua que impõe um movimento de rotação à mesa onde se encontra o disco, por intermédio de uma transmissão por correia sincronizadora. Sobre a amostra de teste é colocada uma esfera, pino ou superfície lisa. O pino está fixo a um braço que restringe o movimento a dois graus de liberdade, um horizontal e um vertical. O movimento em torno do eixo horizontal permite, por colocação de cargas no eixo do pino transmitir-lhe uma

força normal. A rotação em torno do eixo vertical, devido à força de atrito entre o pino e o disco é restringida por uma célula de carga que lhe comunica uma força de reação com o mesmo valor que a força de atrito. Através da leitura do sinal de saída da célula de carga é possível determinar a força de atrito (força tangencial).

De modo a corrigir a relação entre o sinal adquirido e a força aplicada à célula de carga, o sistema de medida de força de atrito foi previamente calibrado de modo a obter linearidade.

Os contra-corpos utilizados foram esferas de aço 100Cr6 com 10 mm de diâmetro. A realização dos ensaios decorreu à temperatura ambiente, a uma velocidade linear de 0,1 m/s, com carga normal aplicada de 1 N e de 5N e um total de 2000 ciclos por ensaio.

O coeficiente de atrito μ foi obtido a partir da seguinte equação:

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (3.7)$$

onde F_N é a força normal e F_T a força tangencial. Os coeficientes de desgaste para os materiais do pino e do disco podem ser calculados a partir do volume de material perdido durante o teste.

A possibilidade de controlo de parâmetros de teste, tais como a velocidade, frequência, pressão de contacto, tempo e parâmetros ambientais (temperatura, humidade e lubrificante) permite a simulação das condições reais de uma situação prática de desgaste.

3.5. Microscopia ótica

A superfície das amostras submetidas ao ensaio pino-disco foi observada com um microscópio ótico de reflexão. O modo de funcionamento deste equipamento consiste em incidir uma luz na amostra que por sua vez a reflete. A luz refletida entra na objetiva e é processada pelas lentes de modo a formar uma imagem possível de identificar pelo sistema de observação. Este é essencialmente formado por dois componentes instalados no corpo do microscópio: objetiva e ocular. A obtenção de imagens nítidas e suficientemente contrastadas que reproduzam fielmente as características estruturais da amostra estudada só é possível com uma iluminação correta da superfície em observação assim como um bom aproveitamento da resolução da objetiva.

Este tipo de microscopia apresenta várias limitações tais como a profundidade do campo reduzida e a resolução espacial limitada (baixa resolução). O aparelho utilizado permite ampliações desde 5 até 1000 vezes, ao qual se adaptou uma câmara fotográfica para posterior tratamento de imagens.

3.6. Materiais e processo de deposição

O processo de pulverização catódica foi realizado num equipamento de marca Hartec (Figura 3.4). Este equipamento é fundamentalmente constituído por uma câmara de deposição, um sistema de vácuo e um sistema de manipulação de gases. A câmara de deposição consiste num cubo de aço inoxidável de 40x40x40 cm de dimensão com um cátodo junto a uma das paredes, arrefecido a água, com possibilidade de regulação da sua distância em relação ao porta-substratos que se encontra no centro da câmara de deposição. Para funcionar em modo magnetron estão colocados magnetos por detrás do cátodo. As paredes da câmara funcionam como ânodo estando ligadas à terra. É usado um anteparo para evitar contaminação dos substratos durante a fase inicial do processo definido para a preparação do alvo. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica rotativa Pfeiffer DUO 20M, que realiza o vácuo primário e por uma bomba turbo molecular Pfeiffer TMU 521, para a realização de alto vácuo. A leitura das pressões dentro da câmara de deposição é efetuada com uma sonda Pfeiffer Single Gauge. O sistema de manipulação de gases permite introduzir e controlar o gás de descarga, Ar 99,999 %, através de uma válvula de fuga servo-assistida.



Figura 3.4. Câmara de deposição Hartec.

Para as deposições foi usado um alvo de Cr com uma pureza de 99,99% e com uma dimensão de 150x150 mm e uma espessura de 7 mm. Como substrato foi utilizado aço rápido M2 Ø25 x 4 mm e bolachas de silício monocristalino com orientação [100]. Tipicamente foram usados 4 substratos de silício e 2 de aço M2. Todos os substratos metálicos foram polidos mecanicamente com lixas de carboneto de silício para uma granulometria crescente de 180 a 1200 mesh seguido de um polimento fino por recurso a panos com suspensão de diamante de 6 µm e 3µm.

Antes de cada deposição os substratos foram limpos em banho de acetona agitado por ultrassons durante 5 minutos, seguido do mesmo processo mas utilizando álcool. Terminada esta fase os substratos foram secos e colados com cola de prata no porta substratos. Num dos substratos de silício foi colocado uma gota de nitreto de boro e um risco feito por caneta de acetato de modo a permitir medir a espessura do filme depositado.

Todos os filmes foram depositados em atmosfera com mistura de Ar e N₂ numa proporção de 1 para 3 a pressões de 0,3 ou 0,7 Pa, sendo que o vácuo inicial antes de cada deposição foi sempre menor que 0,005 Pa. A distância alvo substrato foi também mantida constante em 80 mm e a rotação do substrato foi de 23,5 rpm. Para todas as deposições o processo de trabalho consistiu em duas fases:

- Preparação da deposição - Onde se procedeu à limpeza e aquecimento do alvo e dos substratos. Esta etapa foi realizada em atmosfera de Ar à pressão posteriormente utilizada durante a fase de deposição (0,3 ou 0,7 Pa). Para esse efeito introduziu-se na câmara de deposição um fluxo de 10 sccm de Ar e regulou-se a pressão pretendida através do ajuste da válvula que separa a câmara de deposição da bomba turbo-molecular. De seguida procedeu-se a um aumento gradual de DC_{int} e seguidamente procedeu-se à limpeza da superfície dos substratos recorrendo à sua polarização sendo que esta etapa demorou 10 minutos. Depois da limpeza do substrato foi ainda depositada uma intercamada de crómio durante 5 minutos com o objetivo de melhorar a adesão dos revestimentos. Terminados os passos de limpeza e preparação ajustaram-se os parâmetros definidos para a deposição. O anteparo foi ainda mantido durante cerca de 5 minutos para garantir estabilidade do processo de deposição.

- Deposição – A pressão parcial de Ar é reduzida até ao valor pretendido, por ajuste da válvula que separa a câmara de deposição da bomba turbo-molecular, e é introduzido azoto na câmara até à pressão de deposição. De seguida é removido o anteparo

para início da deposição do filme de crómio sobre os substratos após ajuste das condições de trabalho pretendidas. Assim, a pressão dentro da câmara é diminuída para o valor pretendido e a válvula que separa a câmara de deposição é aberta. A Tabela 2 e a Tabela 4 resumizam os parâmetros usados nas deposições por DCMS e por HiPIMS DOMS. De referir ainda que nenhuma das amostras DOMS foi submetida a polarização do substrato durante a deposição.

Nas deposições por DCMS foi utilizada uma fonte de potência Hüttinger PFG 7500 DC, com controlo em potência, corrente ou voltagem com máximos de 7,5 kW, 7,5 A, 1000 V respetivamente. Foram efetuadas duas deposições com uma potência de 1200 W, sendo uma delas sem polarização do substrato e outra com polarização do substrato. As diferentes condições utilizadas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros usados nas deposições por DCMS.

Amostra	Tempo (min.)	Pressão (Pa)	Potência (W)	Polarização (V)
DC07	30	0,7	1200	não
DC03	30	0,3	1200	-80

Para a realização dos filmes por HiPIMS DOMS foi utilizada uma fonte Zpulsar Cyprium III (Figura 3.5). Esta fonte tem a particularidade de fornecer energia ao sistema através de impulsos de curta duração mas contendo grandes quantidades de energia, podendo atingir máximos de potência, corrente e voltagem de 5 kW, 300 A e 1700 V, respetivamente. Para controlar e analisar este tipo de impulsos durante a descarga é necessário recorrer a um osciloscópio acoplado à fonte Cyprium. Para isso foi utilizado um osciloscópio Owon SDS7102, com largura de banda de 100MHz, tempo de subida de 1GS/s e taxa de amostragem menor que 3,5 ns. Durante os testes e deposições foram recolhidos dados do osciloscópio em tempos de trabalho previamente definidos. Na Figura 3.5 aparece uma imagem do osciloscópio usado e do equipamento de HiPIMS utilizado.

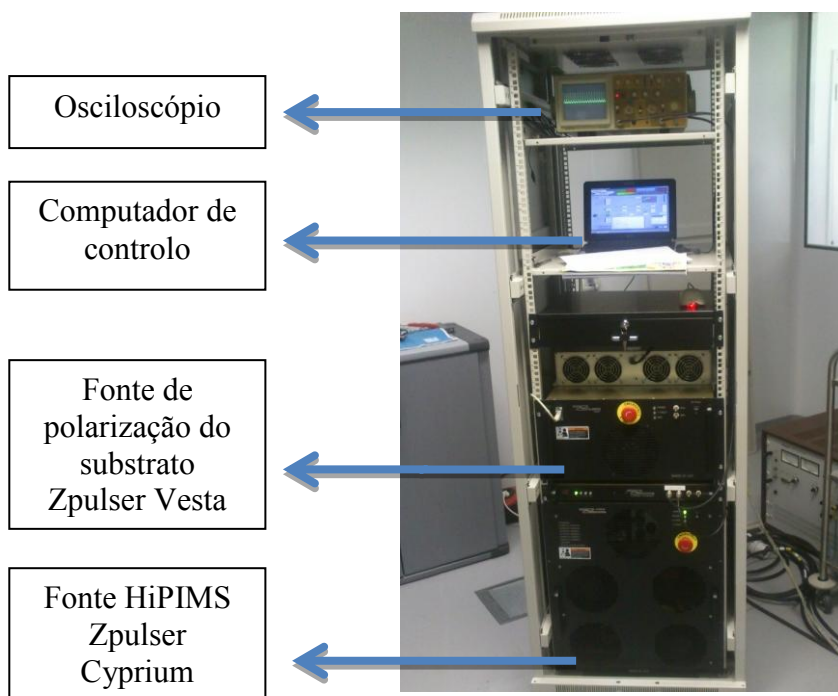


Figura 3.5. Sistema HiPIMS DOMS da Zpulsar.

O funcionamento da fonte HiPIMS recorre a uma fonte DC interna que carrega um conjunto de condensadores. Esta fonte interna por seu lado fornece a tensão ao alvo na forma de impulsos de muito curta duração. Esta descarga ocorre de acordo com 6 parâmetros definidos pelo operador. Uma breve descrição de cada um destes parâmetros é dada na Tabela 3, onde se indica também a respetiva abreviatura que será usada ao longo do trabalho.

Tabela 3. Parâmetros de HiPIMS.

Abr.	Parâmetro	Descrição
DC_{int}	Voltagem da fonte interna	Voltagem de carga dos condensadores da fonte DC interna do HiPIMS, 200 a 400V
F_i	Frequência dos impulsos	Número de impulsos por segundo, 1 a 1400 Hz
D_i	Duração do impulso	Tempo total dos impulsos, 500 a 3000 μ s
T	Período das oscilações	Intervalo de tempo entre o início das oscilações 6 a 400 μ s
t_{on}	Tempo ON das oscilações	Tempo em que é fornecido tensão ao alvo, 2 a 16 μ s
P_m	Potência média	Potência média da descarga, 0,01 a 5 kW

Em resumo, a descarga de uma fonte HiPIMS é realizada na forma de impulsos. O tempo total do impulso é dado por D_i e o número de impulsos por segundo dá-nos F_i . No caso de HiPIMS DOMS, cada um destes impulsos é ainda constituído por oscilações. Cada oscilação é definida por um T e t_{on} , sendo que t_{on} representa o tempo em que é aplicada tensão no alvo e T o tempo decorrido para cada oscilação. O parâmetro DC_{int} representa a voltagem de carga da fonte DC interna do HiPIMS e tem influência direta no valor de tensão de cada uma das oscilações. Na Figura 3.6 apresenta-se um impulso de tensão característico dos utilizados neste trabalho assim como o respetivo impulso de corrente. Todas as deposições foram efetuadas em modo de controlo de potência em que o software da fonte ajusta automaticamente a frequência dos impulsos de forma a manter a potência média pretendida.

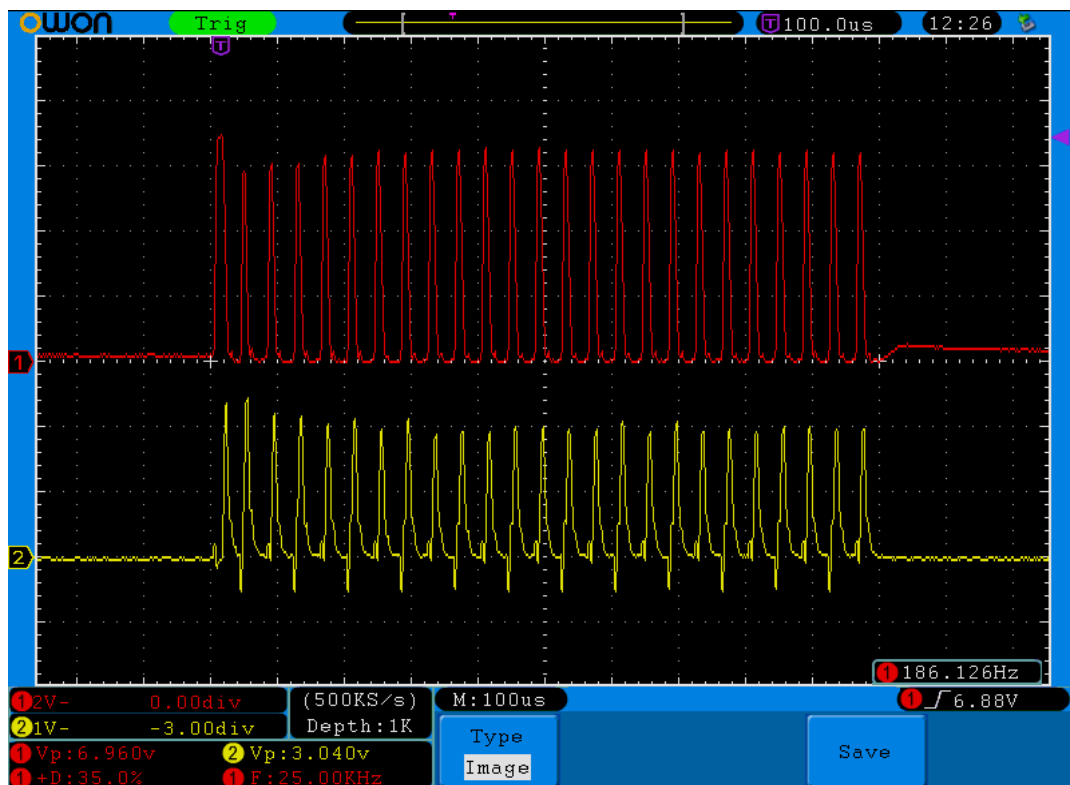


Figura 3.6. Imagem do ecrã do osciloscópio: impulso de tensão e corrente característico.

Os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho para depositar os filmes de CrN por DOMS estão apresentados na Tabela 4. Salienta-se que foram realizadas duas séries de deposições, a primeira a pressão reduzida típica do DCMS (0,3 Pa) e uma segunda a pressão mais elevada (0,7 Pa) de forma a aumentar as ionizações do material pulverizado durante o processo de deposição. O nome atribuído a cada filme consiste em “DO” já que

foram depositados por DOMS, seguido de 03 ou 07 conforma a pressão de deposição (0,3 e 0,7 Pa, respetivamente) e finalmente no valor do parâmetro DC_{int} utilizado.

Tabela 4. Parâmetros utilizados nas deposições por HiPIMS DOMS.

Amostra	Tempo (min.)	Pressão (Pa)	DC_{int} (V)	F_i (Hz)	D_i (μs)	t_{on} (μs)	T (μs)
DO03-250	90	0,3	250	275	1000	6	40
DO03-300	110	0,3	300	224	1000	6	40
DO03-330	135	0,3	330	186	1000	6	40
DO03-360	120	0,3	360	160	1000	6	40
DO03-400	180	0,3	400	119	1000	6	40
DO07-250	90	0,7	250	-	1000	6	40
DO07-270	98	0,7	270	-	1000	6	40
DO07-300	110	0,7	300	-	1000	6	40
DO07-330	135	0,7	330	-	1000	6	40
DO07-360	165	0,7	360	-	1000	6	40
DO07-400	180	0,7	400	114	1000	6	40

4. RESULTADOS

Tal como referido na literatura, a principal vantagem do DOMS (HiPIMS) em comparação com o DCMS é o controlo acrescido da energia e natureza das espécies que bombardeiam o substrato, ou seja, o controlo acrescido dos efeitos cinéticos que influenciam o filme em crescimento. Neste trabalho optou-se por manter a potência de deposição fixa em 1,2 kW em todas as deposições de forma a minimizar as alterações nos filmes induzidas por efeitos térmicos e salientar o impacto do controlo adicional dos efeitos cinéticos nas propriedades dos filmes depositados.

As potencialidades da fonte de DOMS só podem ser avaliadas por comparação com os resultados obtidos em pulverização catódica de magnetron com fontes DC. Assim, nesta secção são apresentados e comparados os resultados obtidos na deposição de filmes de CrN em modo HiPIMS DOMS e DCMS (Tabela 5).

Tabela 5. Características da descarga e espessura das deposições por HiPIMS DOMS

Amostra	V_{pm} (V)	I_{pm} (A)	P_{pm} (kW)	Tempo (min.)	Espessura (nm)
DO07-250	773	44,2	25,8	90	1760
DO03-250	908	45,7	27,7	90	1380
DO03-300	975	58,1	37,2	110	1361
DO07-270	811	58,2	34,1	98	1285
DO03-330	1073	70,4	47,7	135	1323
DO07-300	878	71,9	45,5	110	1300
DO03-360	1152	84,3	59,1	120	1140
DO07-330	940	87,7	58,1	135	1135
DO07-360	1012	101,8	71,3	165	1205
DO03-400	1287	111,8	82,2	180	1265
DO07-400	1119	129,3	94,8	180	1010

Tendo em conta que o valor da tensão de pico (V_p) e da corrente de pico (I_p) dependem apenas do valor da primeira e segunda oscilação de cada impulso respetivamente, conclui-se que estes parâmetros não refletem corretamente os valores máximos do conjunto de oscilações. Assim, optou-se neste trabalho por caracterizar a

descarga com recurso à média dos máximos de tensão e corrente em cada oscilação (V_{pm} e I_{pm}).

Uma vez que a corrente de pico média I_{pm} representa uma característica física da descarga, visto ser proporcional ao grau de ionização do material pulverizado optou-se pela sua utilização nos gráficos da análise dos resultados.

4.1. Taxa de deposição

A taxa de deposição foi calculada em função da espessura dos filmes de CrN produzidos por DOMS e DCMS e do tempo de deposição. A Figura 4.1 apresenta os valores de taxa de deposição dos filmes produzidos a baixa e alta pressão em função da corrente de pico média I_{pm} .

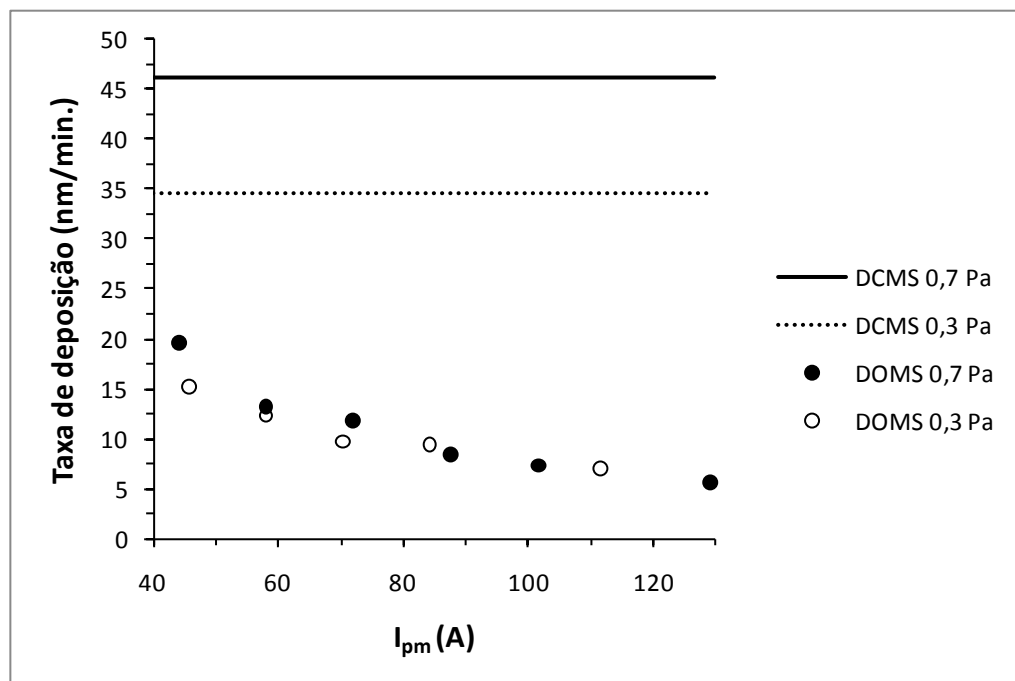


Figura 4.1. Taxa de deposição dos filmes depositados por HiPIMS DOMS em função de I_{pm} e DCMS para pressão de deposição $P=0,3$ Pa e $P=0,7$ Pa

A taxa de deposição dos filmes depositados por DCMS situa-se perto dos 35 e 46 nm/min para pressões de 0,3 e 0,7 Pa, respetivamente. O aumento da taxa de deposição com a pressão de trabalho deve-se por um lado à polarização do substrato durante a

deposição do filme depositado a baixa pressão e por outro lado à formação de poros no filme depositado sem polarização do substrato a maior pressão, tal como será confirmado posteriormente na análise da morfologia desta amostra. A aplicação de polarização no substrato faz diminuir a taxa de deposição devido ao bombardeamento do filme em crescimento com iões Ar^+ acelerados até ao substrato e resulta quer da compactação dos filmes quer de alguma repulverização dos átomos depositados. O aumento da pressão de deposição leva a uma diminuição da tensão de deposição e conseqüente diminuição da energia das espécies que bombardeiam o alvo. O aumento da pressão de trabalho leva a uma redução da distância média percorrida por uma partícula entre choques sucessivos. Logo, ocorrem mais colisões de partículas quando estas se movem do alvo até ao substrato pelo que a energia das partículas que chegam ao substrato diminui e estas apresentam uma maior dispersão angular. Desta forma os filmes tornam-se menos compactos e podem mesmo formar poros, pelo que a análise da sua morfologia é imprescindível para compreender a evolução da taxa de deposição.

A taxa de deposição dos filmes depositados por DOMS é substancialmente inferior à taxa de deposição dos filmes depositados por DCMS. Para baixos valores de I_{pm} a taxa de deposição em DOMS corresponde a entre 40 e 45 % da taxa de deposição do filme depositado por DCMS a baixa pressão.

O aumento de I_{pm} acarreta uma diminuição gradual da taxa de deposição dos filmes depositados por DOMS tanto a alta como a baixa pressão. Por outro lado, a taxa de deposição dos filmes depositados por DOMS não é alterada significativamente pela variação da pressão de trabalho.

O número de iões de CrN que retornam ao alvo aumenta com a taxa de ionização do material pulverizado pelo que a taxa de deposição diminui com o aumento de I_{pm} . Em DCMS, quase todo o material pulverizado chega ao substrato pois apenas 1% do material pulverizado chega ao substrato sob a forma de iões, ao contrário do DOMS, onde a principal causa para a baixa taxa de deposição nos filmes depositados é o retorno para o alvo de uma fração dos iões de CrN criados na zona de ionização.

Além disso, a diminuição da taxa de deposição é ainda agravada pelas altas tensões necessárias para sustentar a descarga DOMS que são 2 a 4 vezes superiores ao DCMS. Uma vez que a taxa de deposição relativa DOMS/DCMS obtida neste trabalho para o maior valor de I_{pm} é semelhante às taxas de deposição relativa HiPIMS/DCMS

publicadas por diferentes autores [20], podemos concluir que a taxa de ionização do material pulverizado neste trabalho é qualitativamente semelhante à taxa de ionização obtida por HiPIMS.

Em DCMS, o aumento da pressão faz aumentar a taxa de deposição visto que os átomos de crómio chegam ao substrato com menor energia formando assim um filme mais poroso e com uma espessura superior. Assim, a taxa de deposição do filme depositado por DCMS a alta pressão sem polarização do substrato é superior à do filme depositado por DCMS a baixa pressão com polarização do substrato de -80V. Esta diferença de valores da taxa de deposição deve-se ao efeito conjunto da pressão de deposição e da polarização do substrato.

Os valores da taxa de deposição de 15nm/min para o DOMS e de 40nm/min para o DCMS são semelhantes aos de outros autores [20,23,24].

4.2. SEM

O filme depositado sem polarização do substrato e com uma pressão de 0,7 Pa (DC07) mostra a presença de estruturas colunares que se estendem do substrato até ao topo tal como é de esperar para filmes correspondentes à Zona 1 do diagrama de Thornton. A superfície do filme apresenta estruturas piramidais com três lados com contornos muito angulares. Este tipo de morfologia advém da baixa mobilidade dos adátomos na superfície do filme em crescimento e do efeito sombra que se caracteriza pela presença de poros quer intercolunares como intracolunares. Este tipo de filmes são obtidos quando o bombardeamento do filme em crescimento é insuficiente para a sua compactação. Esta morfologia corresponde ao tipo P no trabalho de Gerbig et. al [2], e está associada a presença de tensões de tração e orientações preferenciais com os planos (111) paralelos à superfície do filme.

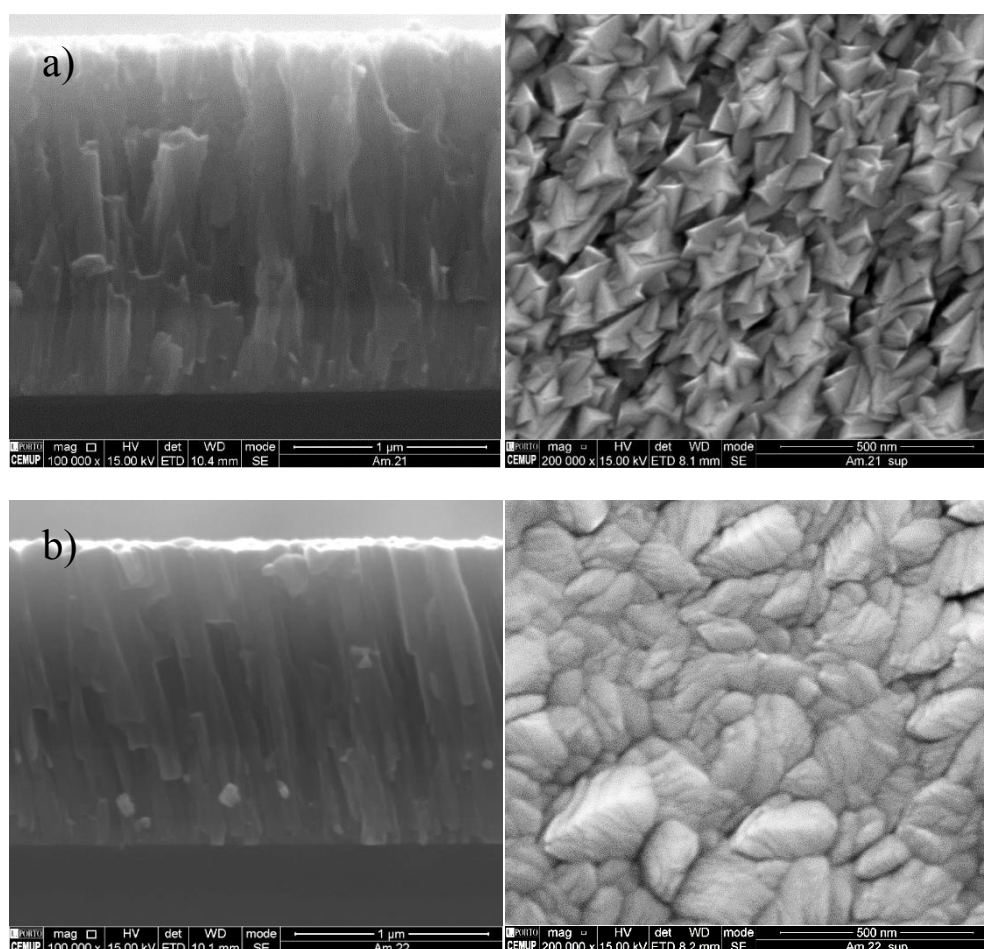
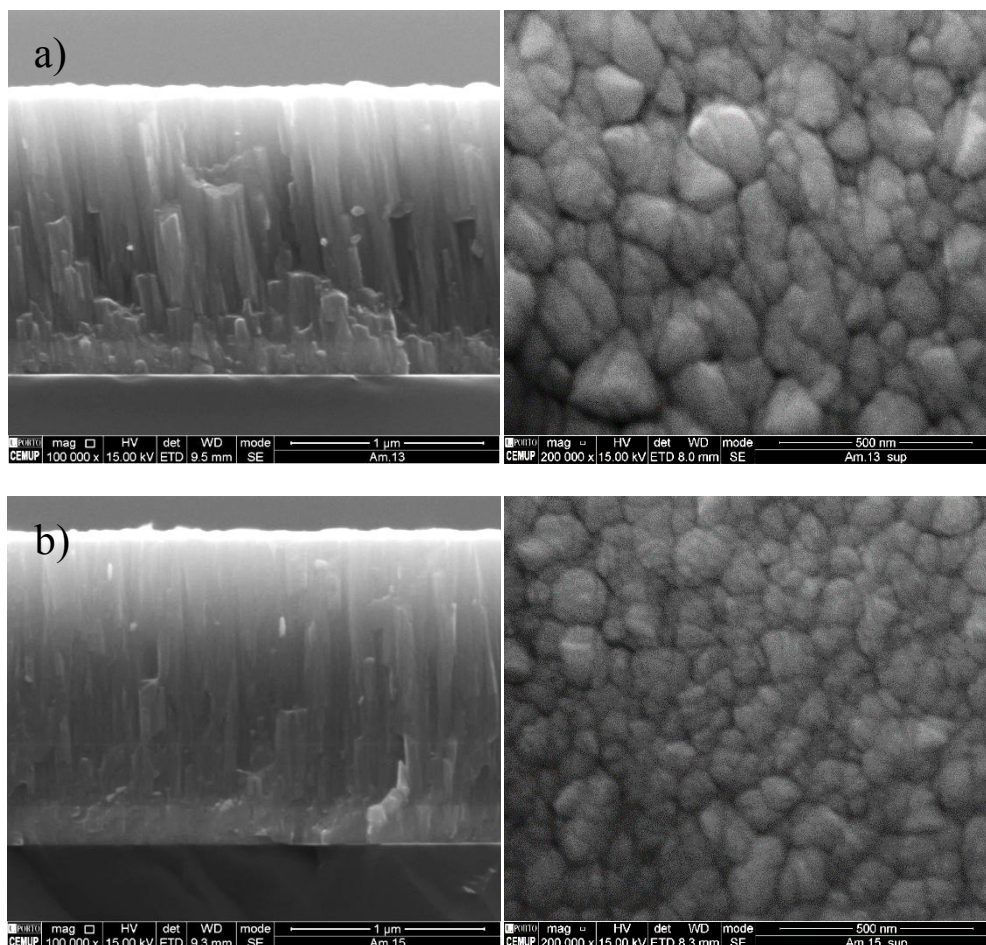


Figura 4.2. SEM dos filmes depositados por DCMS a) 0,7 Pa, b) 0,3 Pa

O filme depositado por DCMS com polarização do substrato de -80 V e com uma pressão de trabalho de 0,3 Pa (DC03) também apresenta uma secção transversal com uma morfologia colunar. No entanto, a superfície do filme revela estruturas elipsoidais com contornos arredondados. Este filme apresenta uma morfologia mais densa do que o anterior. Este tipo de morfologia corresponde à Zona T no diagrama de Thornton e ao tipo G no trabalho de Gerbig et al. [2]. Este tipo de morfologia é obtida quando o bombardeamento das espécies que embatem na superfície do filme em crescimento é suficiente para o compactar, ou seja, quando se utiliza uma baixa pressão de deposição ou polarização do substrato durante a deposição.

A evolução da morfologia dos filmes depositados por DCMS a baixa pressão (0,3 Pa) em função de I_{pm} pode ser observada através das micrografias apresentadas na Figura 4.3. O filme depositado com I_{pm} de 46 A possui uma morfologia colunar semelhante à do filme depositado por DCMS com polarização do substrato e com as colunas inclinadas

na direção do fluxo de material incidente. Um aumento de I_{pm} para 58 A leva a uma modificação notória da morfologia do filme. Apesar de ainda se poderem descortinar alguns vestígios de colunas na secção transversal do filme que crescem perpendicularmente à superfície do filme, este apresenta uma morfologia muito mais compacta. À medida que aumenta o valor de I_{pm} a inclinação das colunas diminui até que para os valores de I_{pm} mais altos as colunas crescem perpendiculares ao substrato. Este resultado advém do aumento da fração de iões no material que chega ao substrato com o aumento de I_{pm} , já que os iões são sensíveis aos campos elétricos presentes junto ao substrato e incidem no substrato com um ângulo próximo da normal. A superfície do filme apresenta estruturas mais equiaxiais e com contornos muito menos angulares. O mesmo tipo de morfologia é também observada para o filme depositado com um valor de I_{pm} de 70 A. Uma vez que ainda se descortinam alguns vestígios de estruturas colunares na secção transversal do filme, este poderá corresponder a fronteira entre a Zona T e a Zona 3 do diagrama proposto por Anders et al. [4].



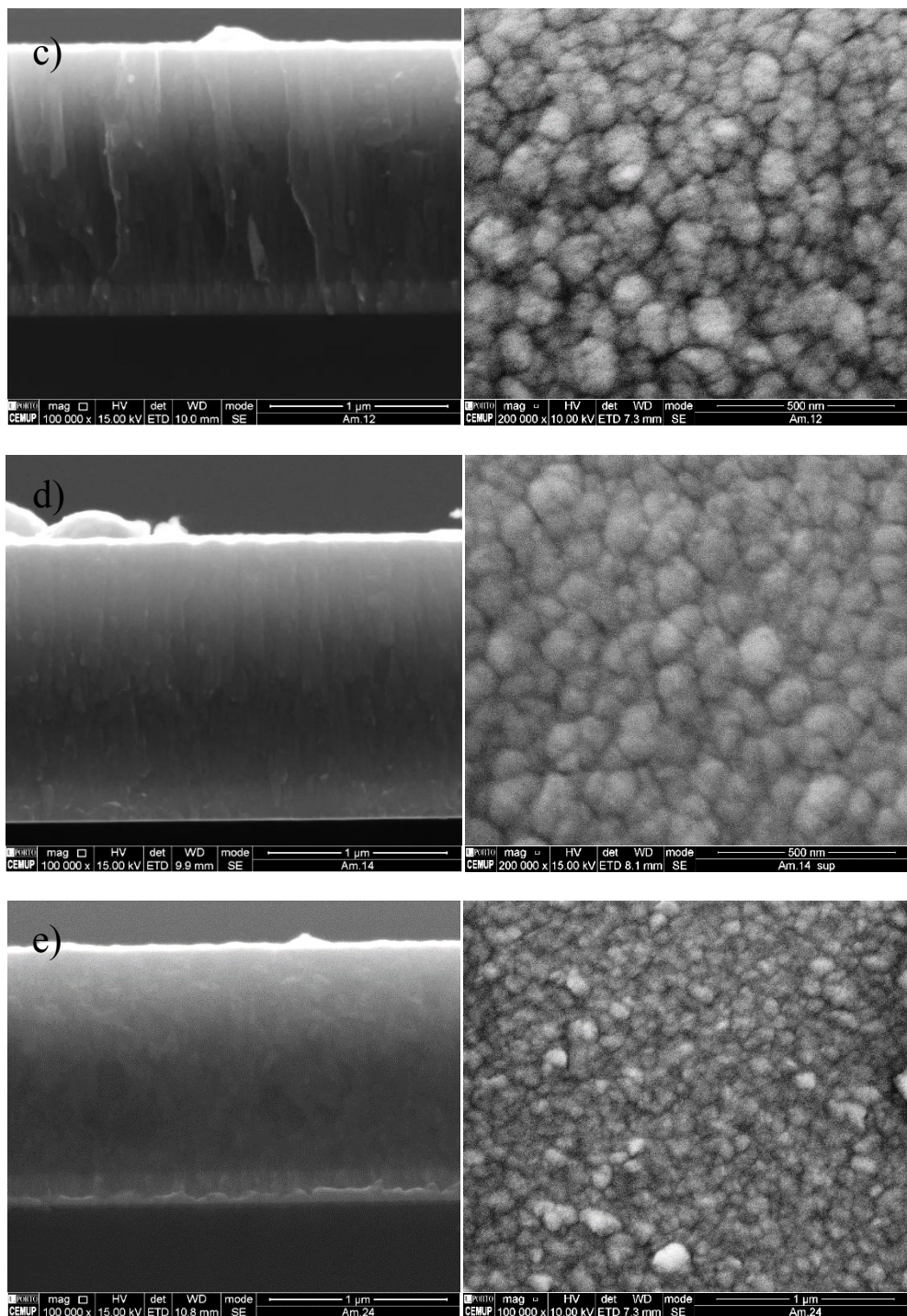


Figura 4.3. SEM dos filmes depositados por HiPIMS DOMS com um I_{pm} de a) 46A, b) 58A ,c) 70A, d) 84A ,e) 112A ($P_m = 1,2kW$; $P = 0,3Pa$; $D_i = 1000\mu s$; $t_{on}/T = 6/40 \mu s$).

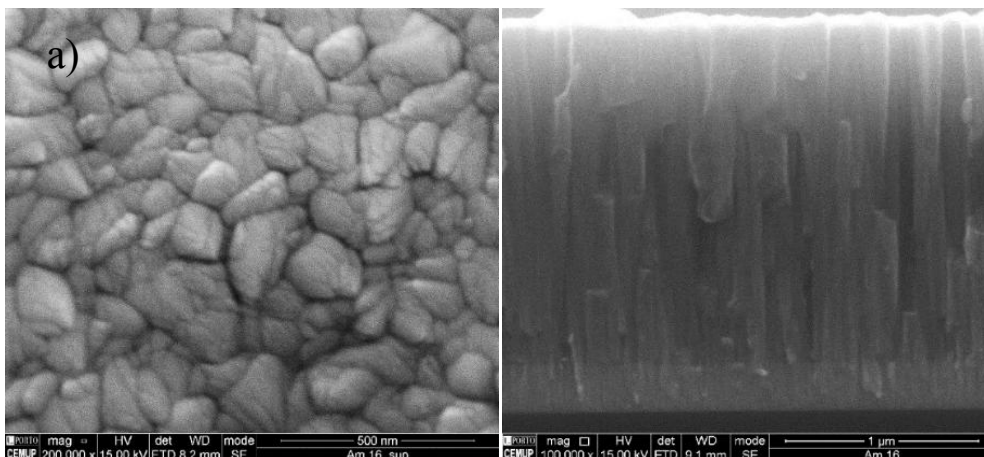
A seção transversal do filme depositado com I_{pm} de 84 A já não apresenta qualquer vestígio de estruturas colunares. O filme apresenta uma morfologia completamente densificada com uma superfície constituída por estruturas equiaxiais fortemente empacotadas e com dimensões inferiores às observadas na superfície dos filmes

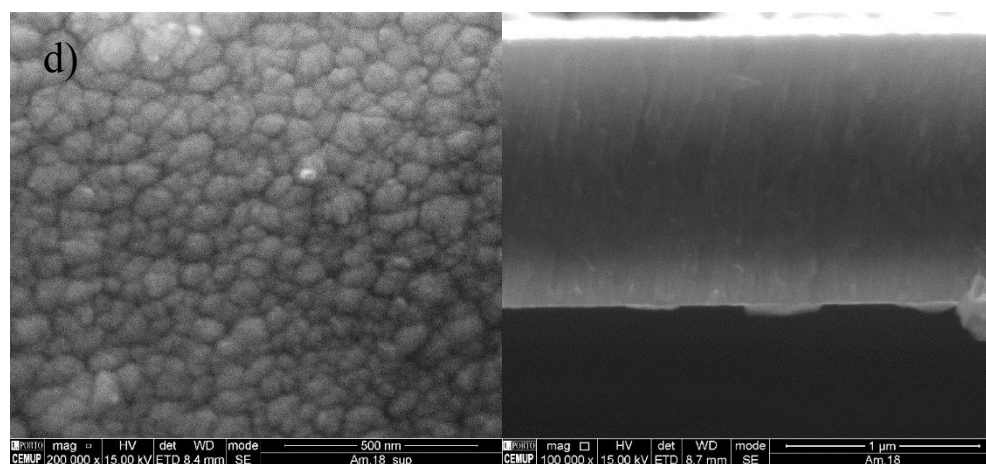
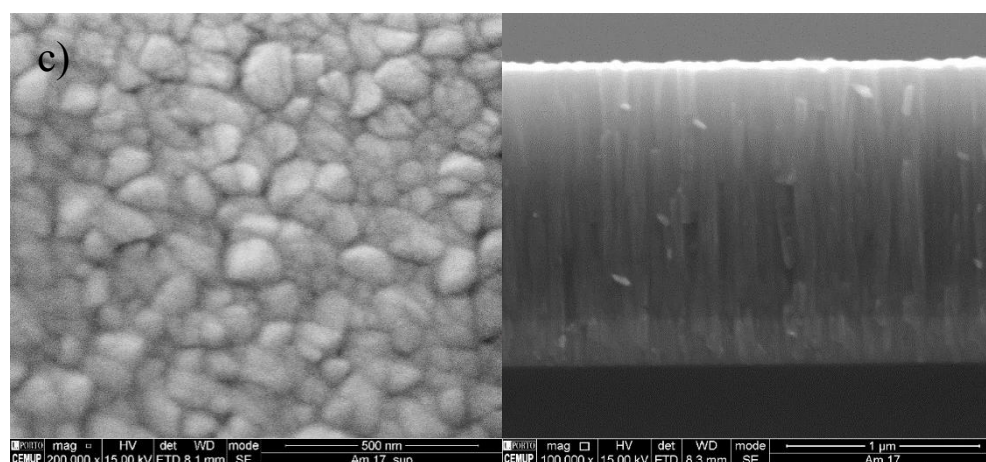
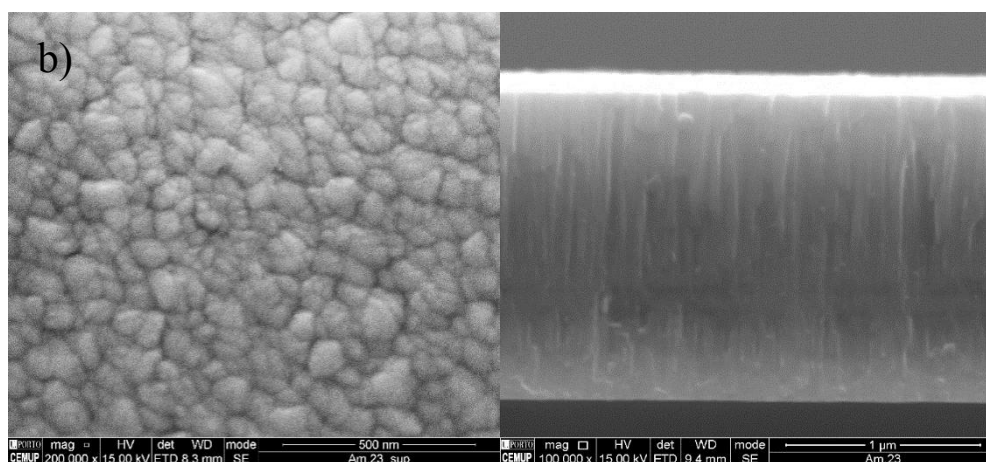
depositados com menores valores de I_{pm} . Este resultado deve-se à maior fração de ionização do material pulverizado, ou seja maior número de iões de Cr, e à maior energia das espécies que bombardeiam o filme durante o seu crescimento (aumento de V_{pm}). Obtém-se assim um filme com uma morfologia mais compacta, um menor tamanho de grão, maior dureza (24,7GPa) e com tensões de compressão já bastante significativas.

Por ultimo, o aumento de I_{pm} para 112 A amplifica o processo anteriormente descrito, obtendo-se um filme com uma dureza ainda mais elevada (27,3 GPa), um ainda menor tamanho de grão e uma morfologia ainda mais compacta que provavelmente pertencem à Zona 3 do diagrama proposto por Anders et al. [4]. Estes resultados são mais uma vez acompanhados por um aumento das tensões de compressão tal como evidenciado pelo aumento brusco do parâmetro de rede. Este conjunto de resultados mostra que o bombardeamento do filme em crescimento com iões de Cr^+ permite eliminar totalmente a porosidade, ao contrário do que foi concluído acerca do bombardeamento com iões de Ar^+ por polarização do substrato em DCMS.

A passagem dos filmes da Zona T para a Zona 3 só pode ocorrer por ação de efeitos térmicos durante o crescimento dos filmes visto que o aumento da energia e do fluxo das espécies que bombardeiam o substrato é sempre acompanhado por um aumento da temperatura de deposição pelo que se justifica a existência de uma zona inacessível junto ao eixo de energia homóloga do diagrama de Anders et al. [4].

A evolução da morfologia dos filmes depositados por DOMS a alta pressão (0,7 Pa) em função de I_{pm} pode ser observada através das micrografias apresentadas na Figura 4.4.





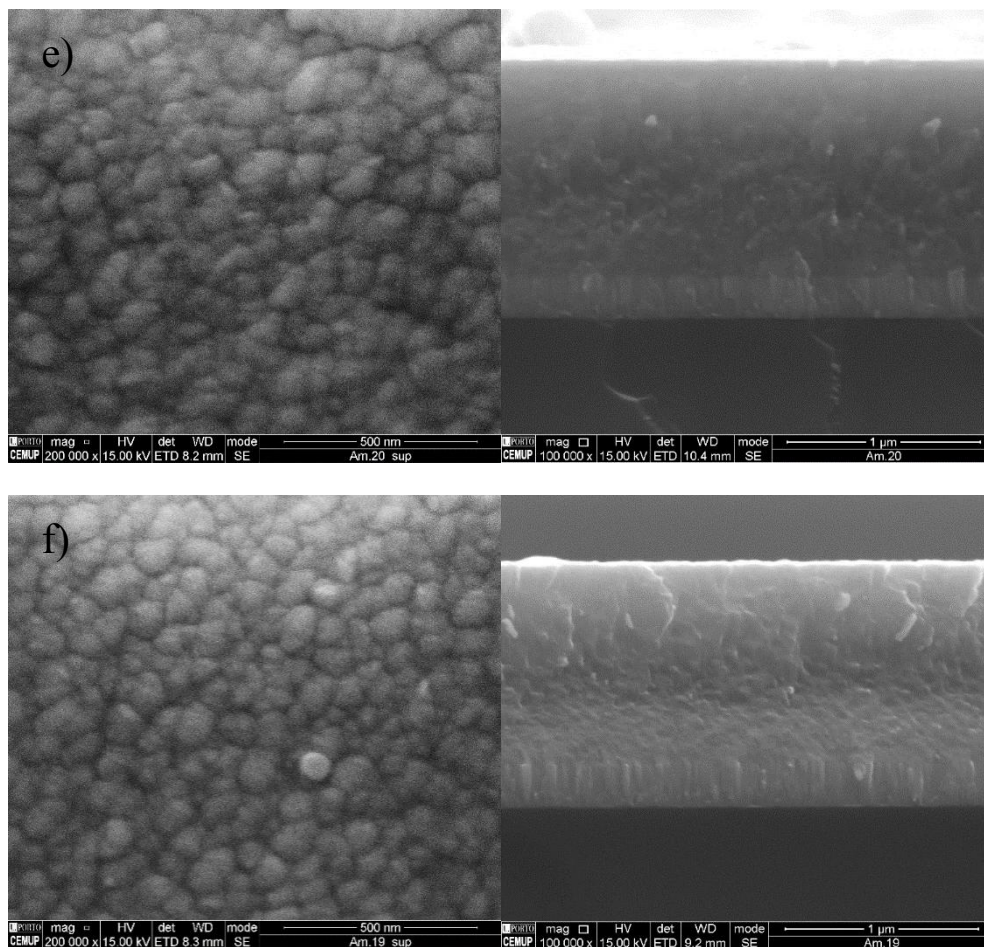


Figura 4.4. SEM dos filmes depositados por HiPIMS DOMS com um I_{pm} de a) 44A, b) 58A, c) 72A, d) 88A, e) 102A; f) 129A ($P_m = 1,2\text{kW}$; $P = 0,7\text{Pa}$; $D_i = 1000\mu\text{s}$; $t_{on}/T = 6/40\mu\text{s}$).

O filme depositado com I_{pm} de 44 A possui uma morfologia colunar semelhante à do filme depositado por DCMS com polarização do substrato. Os filmes depositados com I_{pm} de 58 e 72 A ainda apresentam uma secção transversal colunar, mas a sua morfologia é mais compacta tal como indiciado pela menor dimensão das estruturas superficiais. Uma vez que ainda se descortinam as estruturas colunares na secção transversal do filme, este poderá corresponder a fronteira entre a Zona T e a Zona 3 do diagrama proposto por Anders et al. [4].

A secção transversal dos filmes depositados com maiores valores de I_{pm} (88, 102 e 129 A) já não apresentam qualquer vestígio de estruturas colunares na sua secção transversal. Estes filmes apresentam uma morfologia completamente densificada com superfícies constituídas por estruturas equiaxiais fortemente empacotadas e com dimensões inferiores às observadas na superfície dos filmes depositados com menores valores de I_{pm} . Este resultado é semelhante ao que acontece a baixa pressão o que também se deve à maior

fração de ionização do material pulverizado, ou seja maior número de íons de Cr, e à maior energia das espécies que bombardeiam o filme durante o seu crescimento (aumento de V_{pm}).

De uma forma geral, a morfologia colunar com maiores valores de rugosidade superficial e as estruturas superficiais de maior dimensão são pouco a pouco substituídas por uma morfologia mais densa com estruturas superficiais de menor dimensão e menores valores de rugosidade superficial à medida que se aumenta o valor de I_{pm} .

4.3. Difração de raios X

Os difratogramas dos filmes depositados a baixa pressão (0,3 Pa) quer por DCMS quer por DOMS estão apresentados na Figura 4.5. Nesta figura apresentam-se ainda as posições e intensidades relativas dos picos de difração das fases CrN (ficha 01-076-2494), Cr₂N (ficha 00-035-0803) e Cr (ficha 01-085-1336), esta última correspondente à intercamada de Cr depositada que serve para melhorar a adesão dos filmes aos substratos.

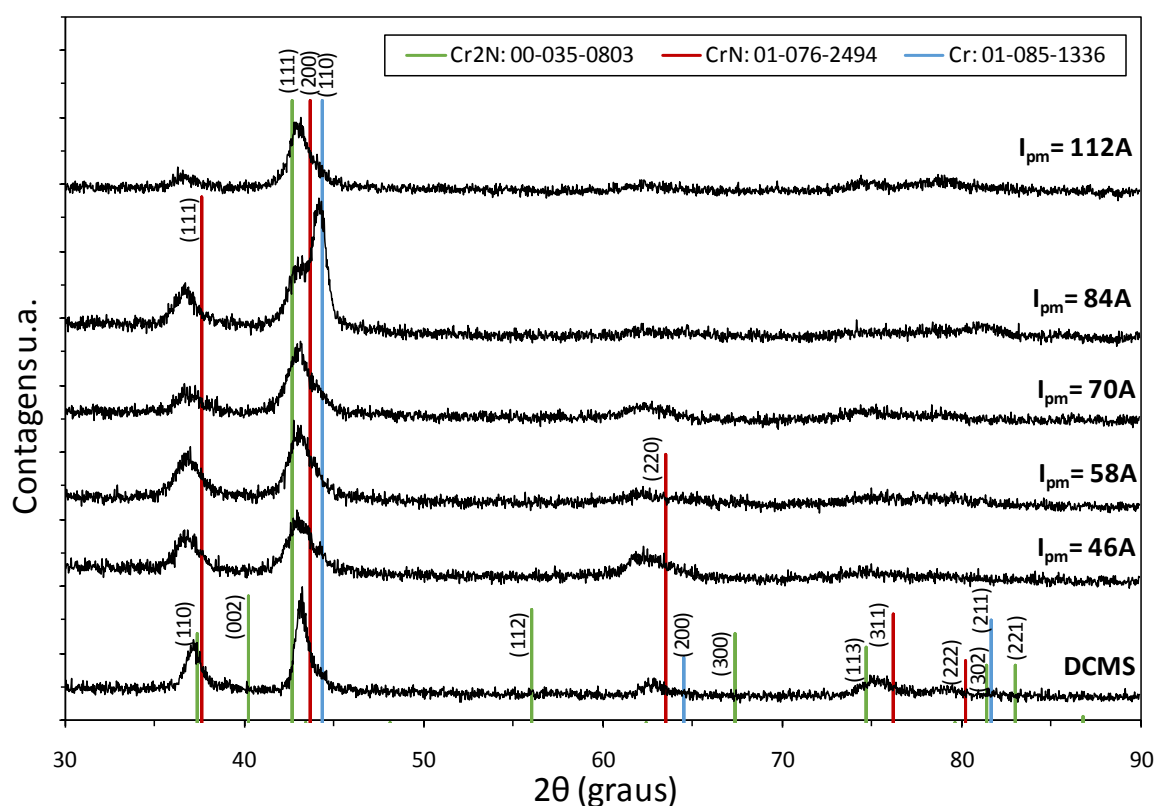


Figura 4.5. DRX em incidência rasante dos filmes depositados por HiPIMS DOMS a baixa pressão em função de I_{pm} e padrões do Cr₂N, CrN e Cr

O pico de maior intensidade do CrN que se encontra aos $43,7^\circ$ é muito próximo do pico de maior intensidade do Cr_2N situado aos $42,6^\circ$, enquanto que todos os difratogramas apresentam o pico de maior intensidade por volta dos 43° . Uma situação semelhante ocorre para os picos existentes nos filmes situados por volta dos $37,5^\circ$ e 75° , o que dificulta a identificação da fase depositada. No entanto, observa-se que o pico situado perto dos $62,5^\circ$ nos difratogramas só pode ser atribuído à fase CrN. Por outro lado, a não existência de picos nos filmes aos $40,2^\circ$ e 56° confirma que a fase Cr_2N não foi depositada. Por ultimo, observa-se que os picos de difração dos filmes estão desviados de forma semelhante para menores ângulos de difração em relação a ficha do CrN enquanto que o desvio em relação à ficha do Cr_2N não tem sempre o mesmo sentido. Os difratogramas dos filmes depositado a baixa pressão com polarização do substrato apresentam uma orientação preferencial segundo [200] que se torna mais pronunciada com o aumento de I_{pm} . Note-se ainda a presença do pico de difração correspondente à família (111) do Cr em todos os difractómetros e com maior intensidade no filme depositado com $I_{\text{pm}} = 84 \text{ A}$ devido à sua menor espessura.

Os difratogramas dos filmes depositados a alta pressão (0,7 Pa) quer por DCMS quer por DOMS estão apresentados na Figura 4.6. Tal como na figura anterior, apresentam-se ainda as posições e intensidades relativas dos picos de difração das fases CrN (ficha 01-076-2494), Cr_2N (ficha 00-035-0803) e Cr (ficha 01-085-1336).

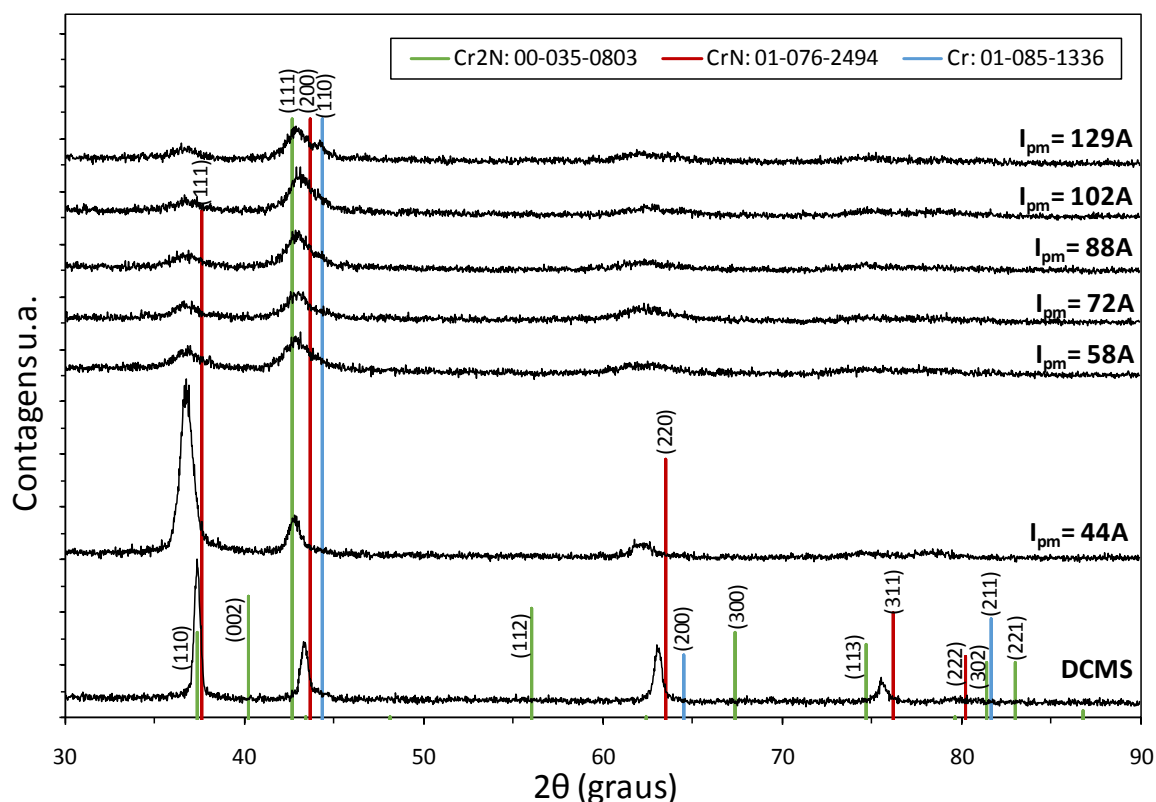


Figura 4.6. DRX em incidência rasante dos filmes depositados por HiPIMS DOMS a alta pressão em função de I_{pm} e padrões do Cr_2N , CrN e Cr

Tal como nos filmes depositados a baixa pressão, e tendo em conta os argumentos apresentados anteriormente, observa-se a deposição exclusiva da fase CrN nos filmes depositados a alta pressão. O difratograma do filme de CrN depositado por DCMS a alta pressão e o filme depositado por DOMS com $I_{pm} = 44A$ apresentam orientação preferencial segundo [111]. Ambos apresentam uma largura a meia altura dos picos inferior e uma intensidade das orientações superior à dos filmes depositados a uma pressão mais baixa. Para maiores valores de I_{pm} a alta pressão, ocorre uma mudança na orientação preferencial de [111] para [200]. Os filmes depositados por DOMS para ambas as pressões apresentam geralmente uma largura a meia altura maior e picos de menor intensidade comparativamente ao DCMS. Note-se ainda que a intensidade dos picos diminui na direção [111] e aumenta na direção [200] com o aumento de I_{pm} pelo que os filmes exibem uma orientação preferencial segundo [200] cada vez mais pronunciada para valores de I_{pm} mais elevados.

Os valores do parâmetro de rede encontram-se representados na Figura 4.7 em função da corrente de pico média. A baixa pressão, o parâmetro de rede mantém-se constante com o aumento de I_{pm} . Por outro lado, a alta pressão o parâmetro de rede diminui com o aumento de I_{pm} o que indicia uma diminuição das tensões residuais de compressão. Note-se que em média, os valores de parâmetro de rede obtidos para os filmes obtidos por DOMS são bastante superiores ao do nitreto de crómio maciço que varia entre os 0.4133 e 0.4185 [25]. Por outro lado, os valores do parâmetro de rede obtidos por DCMS de 0,419 a baixa pressão e 0,417 a alta pressão são apenas ligeiramente superiores à média do nitreto de crómio maciço correspondente a 0,416 pelo que o desvio para menores ângulos é menor.

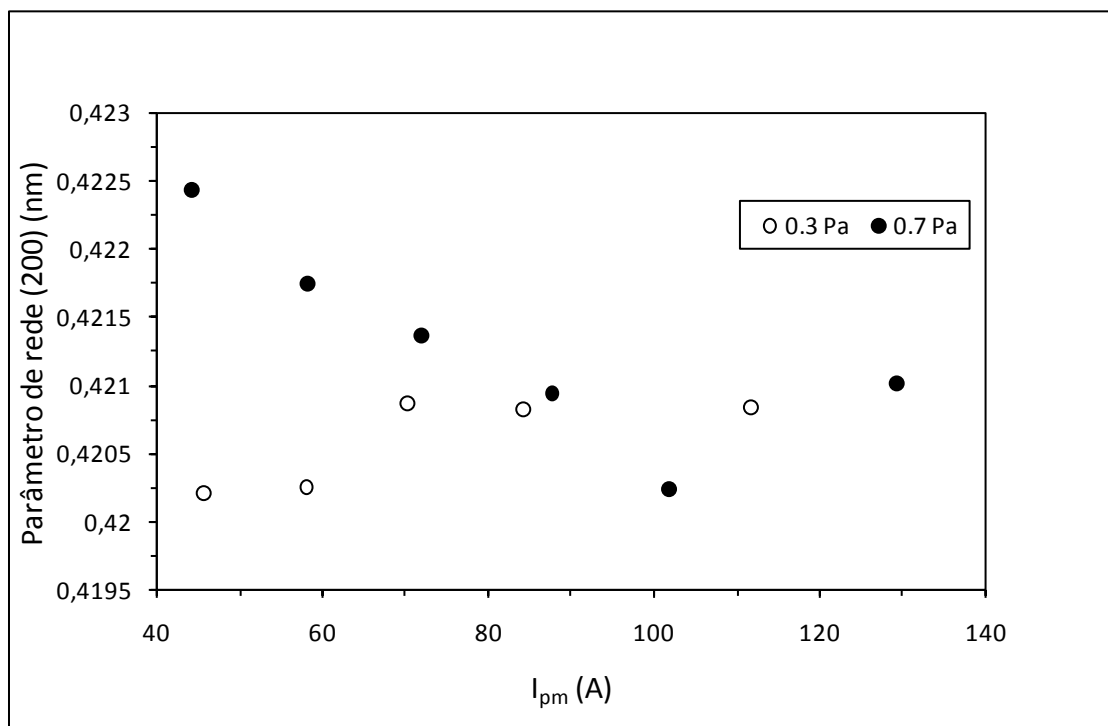


Figura 4.7. Parâmetro de rede dos filmes depositados por HiPIMS DOMS em função de I_{pm}

4.4. Propriedades mecânicas

A dureza do filme e o módulo de Young do filme depositado por DCMS sem polarização do substrato apresentam um valor de 7,2 GPa e 159 GPa. A diminuição da pressão de deposição para 0.3 Pa e a aplicação de uma polarização do substrato de -80 V aumentam a dureza e o módulo de Young para 17 e 272 GPa, respetivamente. Este resultado deve-se à diminuição da porosidade, em consequência do aumento das tensões de

compressão criadas nos filmes, sendo que o filme com polarização do substrato muito provavelmente corresponde à Zona T do diagrama de Thornton.

Mesmo para o valor mais baixo de I_{pm} (46 A), a dureza do filme depositado por DOMS a baixa pressão (0,3 Pa) é substancialmente superior à dureza do filme depositado por DCMS à mesma pressão. A dureza dos filmes depositados por DOMS aumenta com I_{pm} desde um valor ligeiramente inferior a 22 GPa até 28 GPa (Figura 4.8). Este aumento deve-se à densificação dos filmes à medida que a morfologia colunar é substituída por uma morfologia *featureless* com o aumento de I_{pm} . Pelo contrário, o módulo de Young dos filmes mantém-se aproximadamente constante por volta dos 290 GPa.

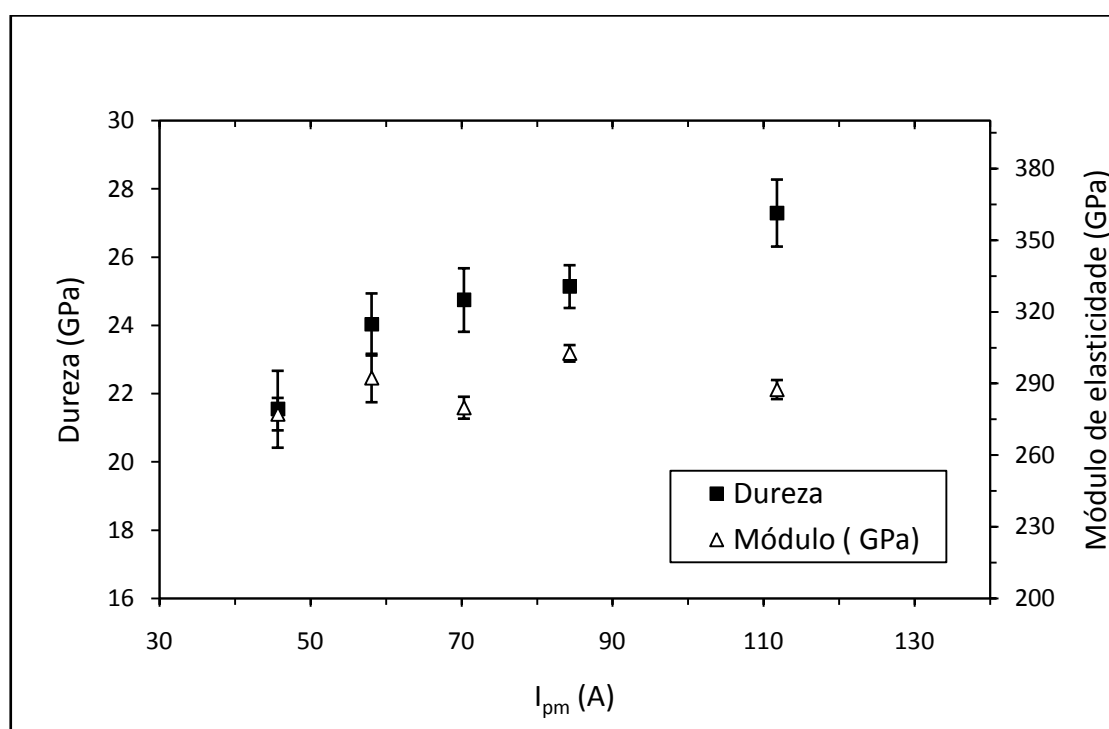


Figura 4.8. Módulo de Young e dureza dos filmes depositados por HiPIMS DOMS em função de I_{pm} ($P_m = 1,2$ kW; $P = 0,3$ Pa; $D_i = 1000$ μ s; $t_{on}/T = 6/40$ μ s).

A dureza do filme depositado a alta pressão (0,7 Pa) com o menor valor de I_{pm} (44 A) é quase três vezes superior à dureza do filme depositado por DCMS à mesma pressão. Este resultado mostra que a ionização do material pulverizado permite suprimir a formação de poros e das tensões de tração associadas nos filmes depositados a 0,7 Pa. O aumento da razão iões/neutros no material que chega ao filme em crescimento acarreta um aumento de mobilidade dos adátomos suficiente para evitar o efeito sombra. Mais uma vez, a dureza dos filmes depositados por DOMS aumenta com I_{pm} , dentro de um intervalo

semelhante ao observado a baixa pressão (entre 21 e 29 GPa). Da mesma forma, o módulo de Young dos filmes depositados a alta pressão mantém-se constante perto dos 290 GPa (Figura 4.9).

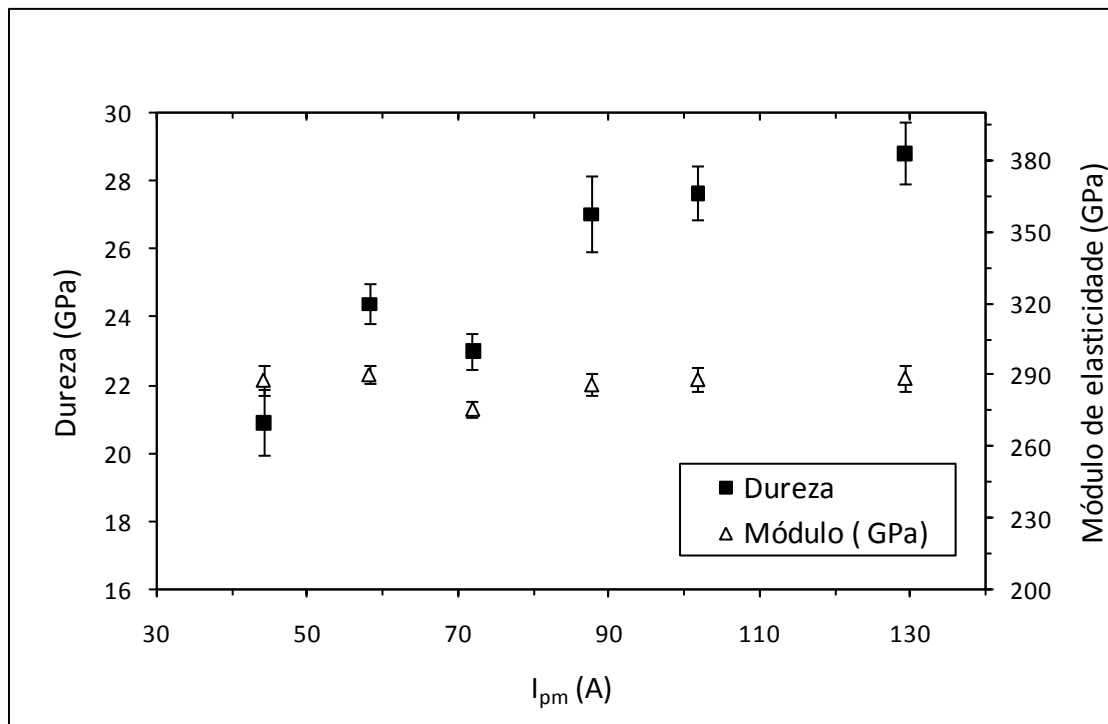


Figura 4.9. Módulo de Young e dureza dos filmes depositados por HiPIMS DOMS em função de I_{pm} ($P_m = 1,2$ kW; $P = 0,7$ Pa; $D_i = 1000$ μ s; $t_{on}/T = 6/40$ μ s).

De uma forma geral, a dureza dos filmes depositados por DOMS quer a 0,3 como a 0,7 Pa é superior aos valores obtidos em filmes depositados por DCMS e semelhante aos valores obtidos por HIPIMS referidos na literatura. Note-se que a pressão de deposição não altera significativamente a dureza dos filmes obtidos por DOMS, permitindo assim a deposição de filmes de CrN com boas propriedades mecânicas num intervalo de pressões alargado em relação ao DCMS.

4.5. Propriedades tribológicas

Os filmes de CrN depositados quer por DCMS quer por DOMS foram caracterizados por pino-disco com cargas de 1 e 5 N, de forma a avaliar o seu coeficiente de atrito e analisar as respetivas pistas de desgaste. No entanto, não foi possível neste trabalho otimizar os parâmetros do ensaio pelo que os resultados obtidos apresentam uma

dispersão significativa que impossibilitou uma análise conclusiva. No entanto apresentam-se neste capítulo alguns resultados ilustrativos do trabalho desenvolvido.

Na Figura 4.10 são apresentadas micrografias óticas das calotes nas esferas de desgaste e pista de desgaste dos filmes depositados por DCMS a baixa e a alta pressão para uma carga aplicada de 5N. Como se pode observar nesta figura, observou-se um descolamento total do filme depositado a alta pressão enquanto que o desgaste da esfera é superior no filme depositado a baixa pressão. Estes resultados estão de acordo quer com as morfologias observadas quer com os valores de dureza medidos para estas amostras.

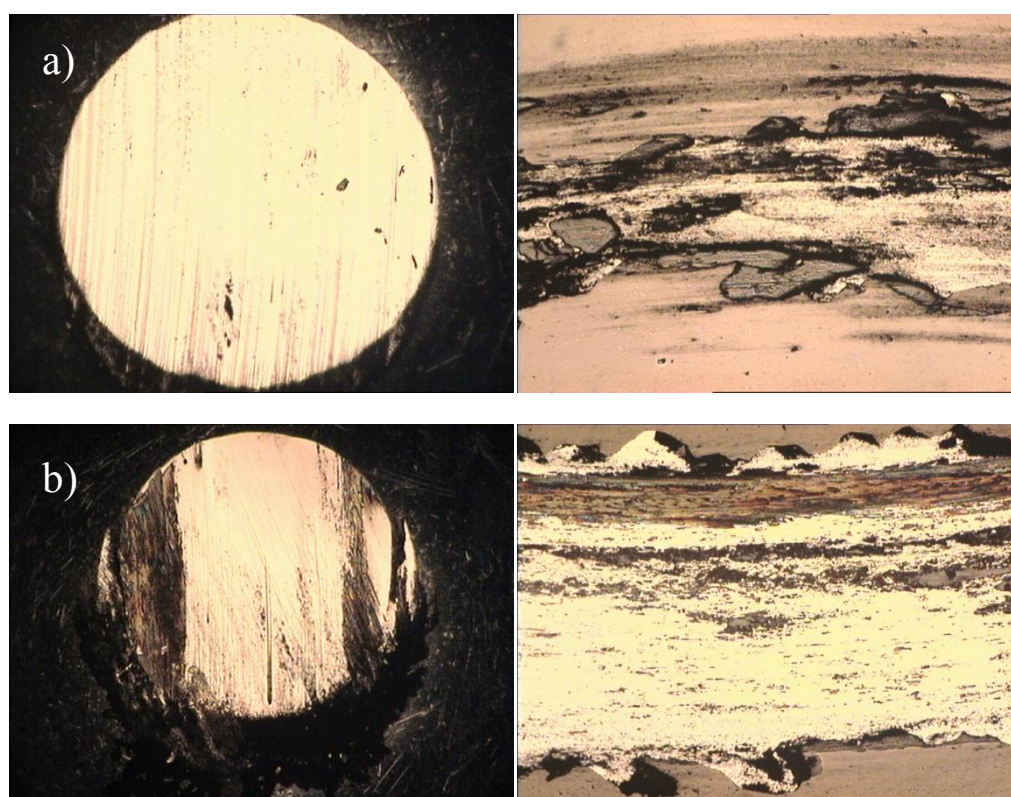


Figura 4.10. Micrografias óticas das calotes nas esferas de desgaste e pista de desgaste dos filmes depositados por DCMS a baixa pressão a) e a alta pressão b) para uma carga aplicada de 5N.

Na Figura 4.11 estão apresentados os valores do coeficiente de atrito durante os ensaios de pino-disco realizados com uma carga de 5 N nos filmes depositados a alta pressão. O coeficiente de atrito do filme depositado por DCMS (0,75) é mais elevado dos filmes depositados. Por outro lado, parece poder descortinar-se uma tendência de diminuição do coeficiente de atrito com o aumento de I_{pm} . No entanto os resultados apresentados não são conclusivos, tal como foi referido anteriormente.

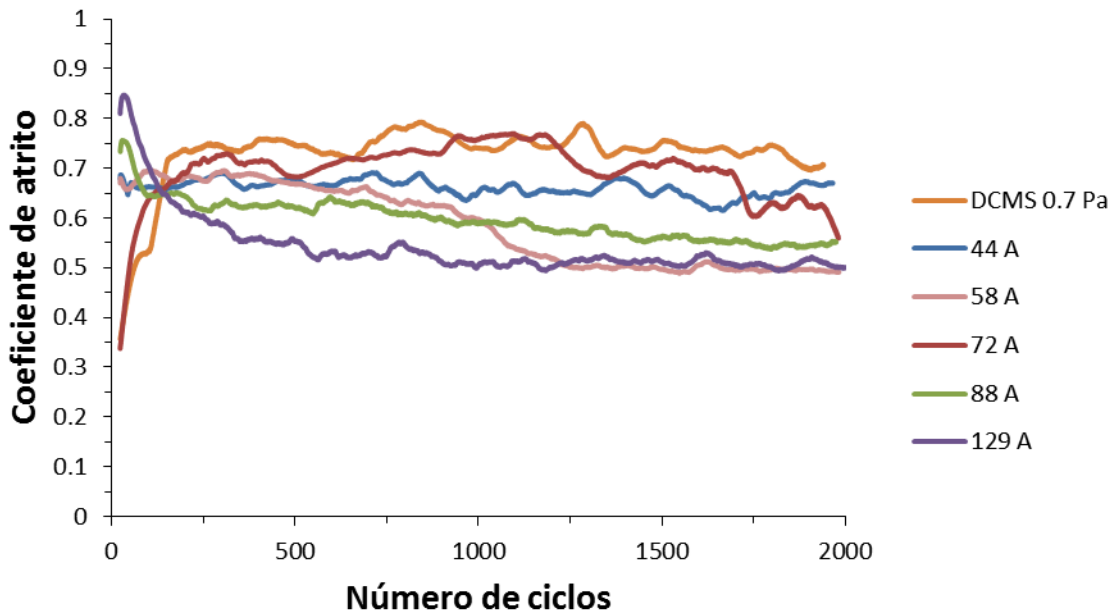
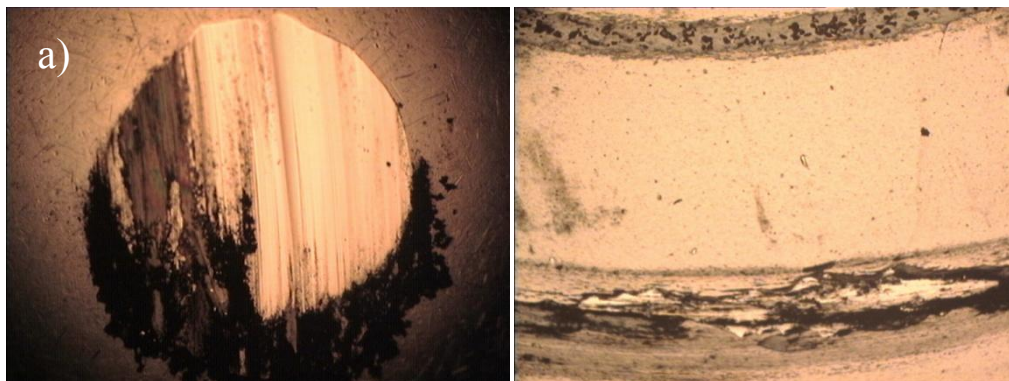
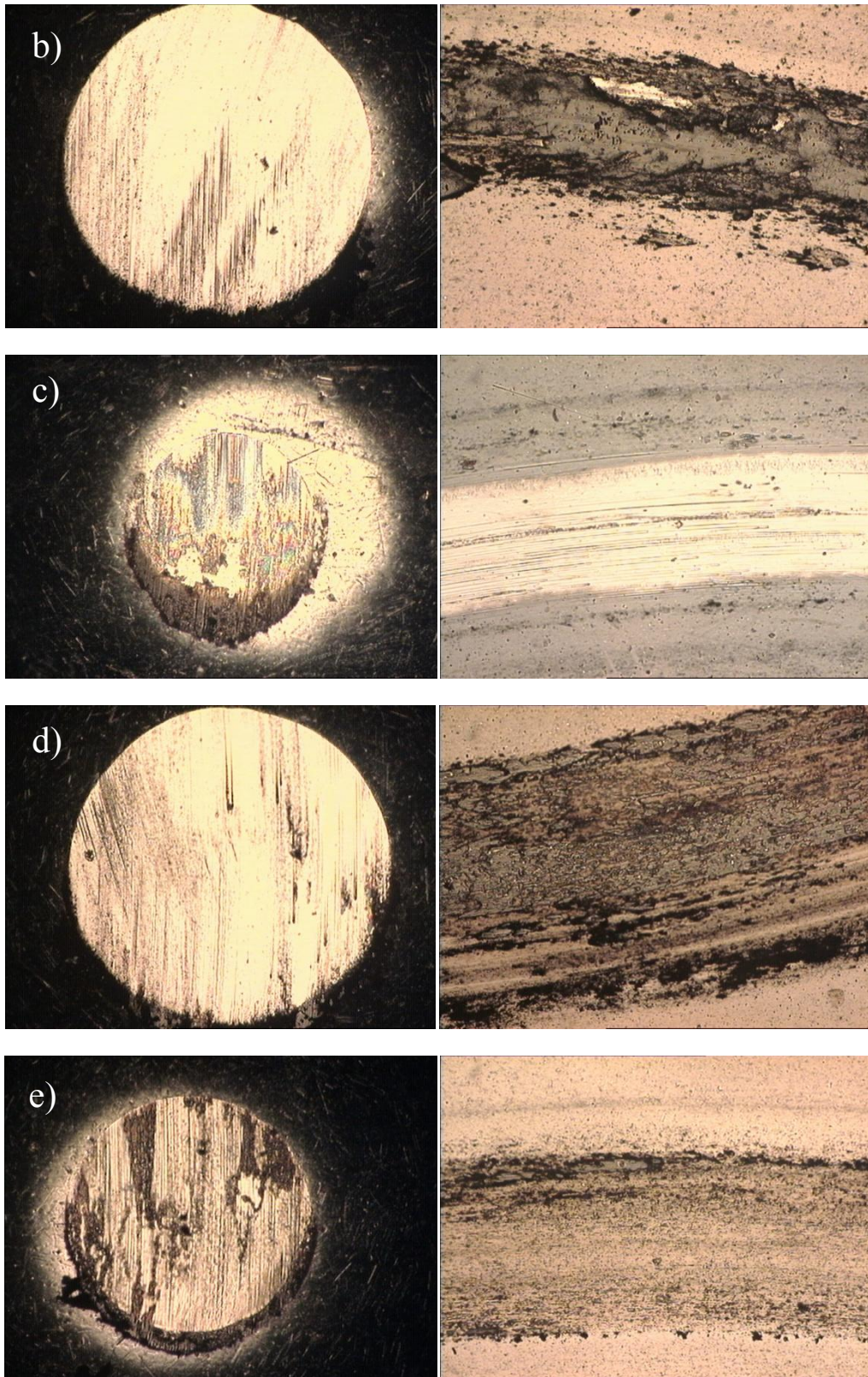


Figura 4.11. Coeficiente de atrito em função do número de ciclos dos filmes depositados a alta pressão para uma carga aplicada de 5N.

As micrografias óticas das calotes nas esferas de desgaste e pista de desgaste dos filmes correspondentes à figura anterior estão apresentadas na Figura 4.12. Só é observado um descolamento nos filmes depositados com os valores de I_{pm} mais baixos enquanto que, de uma forma geral, o desgaste do pino aumenta com este parâmetro de deposição. No entanto, mais uma vez, os resultados não são conclusivos.





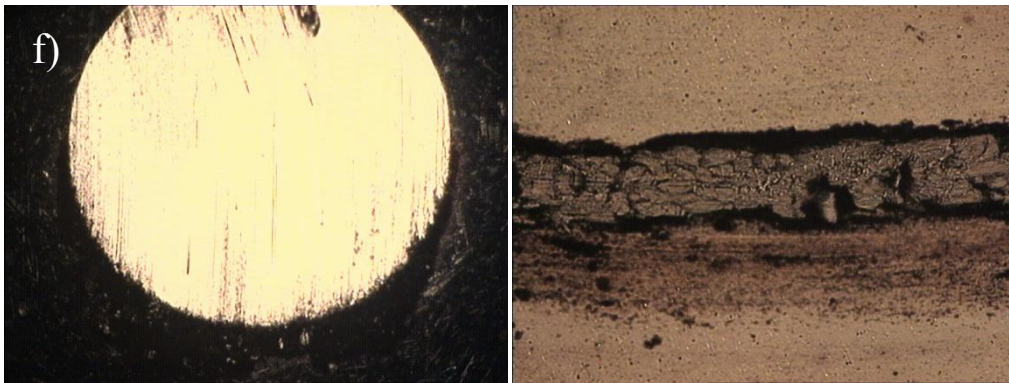


Figura 4.12. Micrografias óticas das calotes nas esferas de desgaste e pista de desgaste dos filmes depositados a alta pressão por DOMS com um I_{pm} de a) 44A, b) 58A, c) 72A, d) 88A, e) 102A; f) 129A para uma carga aplicada de 5N

5. CONCLUSÕES

A taxa de deposição dos filmes depositados por DOMS é substancialmente inferior à taxa de deposição dos filmes depositados por DCMS. Para baixos valores de I_{pm} a taxa de deposição em DOMS corresponde a entre 40 e 45 % da taxa de deposição do filme depositado por DCMS a baixa pressão.

O aumento de I_{pm} acarreta uma diminuição gradual da taxa de deposição dos filmes depositados por DOMS tanto a alta como a baixa pressão. Por outro lado, a taxa de deposição dos filmes depositados por DOMS não é alterada significativamente pela variação da pressão de trabalho. A diminuição da pressão de deposição leva a um aumento da distância média percorrida por uma partícula entre sucessivos impactos. Os átomos de crómio chegam ao substrato com maior energia devido ao menor número de colisões formando assim um filme menos poroso e com uma espessura inferior, pelo que a taxa de deposição diminui.

O filme depositado sem polarização do substrato e com uma pressão de 0,7 Pa (DC07) mostra a presença de estruturas colunares que se estendem do substrato até ao topo tal como é de esperar para filmes correspondentes à Zona 1 do diagrama de Thornton. O filme depositado por DCMS com polarização do substrato de -80 V e com uma pressão de trabalho de 0,3 Pa (DC03) também apresenta uma secção transversal com uma morfologia colunar. No entanto, este filme apresenta uma morfologia mais densa do que o anterior. A diminuição da pressão e a aplicação de polarização do substrato acarretou um aumento do bombardeamento das espécies que embatem na superfície do filme em crescimento e a sua consequente densificação.

De uma forma geral, a morfologia colunar com maiores valores de rugosidade superficial e as estruturas superficiais de maior dimensão obtidas por DOMS com baixos valores de I_{pm} são pouco a pouco substituídas por uma morfologia mais densa com estruturas superficiais de menor dimensão e menores valores de rugosidade superficial à medida que se aumenta o valor de I_{pm} .

Todos os filmes depositados a baixa pressão, quer por DCMS quer por DOMS, apresentam uma orientação preferencial segundo $\langle 002 \rangle$ indicativo de um forte bombardeamento dos filmes, suficiente para assegurar a sua compactação. Os filmes

depositados por DCMS e DOMS com baixos valores de I_{pm} apresentam uma orientação preferencial segundo $\langle 111 \rangle$ característica de estruturas colunares e porosas. A intensidade do bombardeamento do filme em crescimento não foi suficiente para se obterem filmes densos. No entanto, os filmes depositados por DOMS tornam-se mais densos com o aumento de I_{pm} adquirindo uma orientação preferencial segundo $\langle 002 \rangle$ semelhante à observada a mais baixa pressão.

De uma forma geral, a dureza dos filmes depositados por DOMS tanto a 0,3 como a 0,7 Pa é superior aos valores obtidos em filmes depositados por DCMS e semelhante aos valores obtidos por HIPIMS referidos na literatura. Note-se que a pressão de deposição não altera significativamente a dureza dos filmes obtidos por DOMS, permitindo assim a deposição de filmes de CrN com boas propriedades mecânicas num intervalo de pressões alargado em relação ao DCMS.

Os resultados dos ensaios de pino-disco parecem indicar uma diminuição do coeficiente de atrito dos filmes de CrN depositados por DOMS com o aumento de I_{pm} e um aumento da sua resistência ao desgaste. No entanto, não foi possível neste trabalho otimizar os parâmetros do ensaio pelo que os resultados obtidos apresentam uma dispersão significativa que impossibilitou uma análise conclusiva.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - J.A. Thornton, "Structure-Zone Models of Thin Films", Modeling of Optical Thin Films SPIE 821 (1987).
- 2 - Y.B. Gerbig, V. Spassov, A. Savan, D.G. Chetwynd, "Topographical evolution of sputtered chromium nitride thin films", Thin Solid Films 515 2903 (2007).
- 3 - R. Messier, A. P. Giri, and R. A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure", J. Vac. Sci. Technol. A 2, 500 (1984).
- 4 - André Anders, "A structure zone diagram including plasma based deposition and ion etching", Thin Solid Films 518 4087 (2009).
- 5 - Yoo Y H, Hong J H, Kim J G, Lee H Y and Han J G, "Effect of Si addition to CrN coatings on the corrosion resistance of CrN/stainless steel coating/substrate system in a deaerated 3.5 wt.% NaCl solution", Surf. Coat. Technol. 201 9518 (2007).
- 6 - Fuentes G G, R. Rodriguez, J.C. Avelar-Batista, J. Housden, F. Montalá, L.J. Carreras, A.B. Cristobal, J.J. Damborenea, T.J. Tate "Recent advances in the chromium nitride PVD process for forming and machining surface protection", J. Mater. Process. Technol. 167 415 (2005).
- 7 - J. J. Olaya, G. Wei , S. E. Rodil, S. Muhl and B. Bhushan, " Influence of the ion-atom flux ratio on the mechanical properties of chromium nitride thin films", Vacuum 81 610 (2007).
- 8 - Z. G. Zhang, O. Rapaud, N. Bonasso, D. Mercs, C. Dong, C. Coddet, "Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitride films", Vacuum 82 501 (2008).
- 9 - Hetal N Shah, Vipin Chawla, R Jayaganthan and Davinder Kaur, "Microstructural characterizations and hardness evaluation of d.c. reactive magnetron sputtered CrN thin films on stainless steel substrate", Bull. Mater. Sci., 33 2 103 (2010).
- 10 - Chandra R, Chawla A and Ayyub P, "Optical and structural properties of sputter-deposited nanocrystalline Cu₂O: Effect of sputtering gas.", J. Nanosci. Nanotech. 6 1119 (2006).

11 - Mayrhofer P H, Tischler G and Mitterer C, " Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr–N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering", Surf. Coat. Technol. 78 142 (2001).

12 - Hones P, Sanjines R and Levy F, "Characterization of sputter-deposited chromium nitride thin films for hard coatings", Surf. Coat. Technol. 94 398 (1997).

13 - T. Hurkmans, D.B. Lewis, H. Paritong, J.S. Brooks, W.D. Münz, "Influence of ion bombardment on structure and properties of unbalanced magnetron grown CrN_x coatings", Surf. Coat. Technol. 114 52 (1999).

14 - C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews, "Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering", Surf. Coat. Technol. 115 222 (1999).

15 - Yongjing Shi, Siyuan Long, Liang Fang, Fusheng Pan, Huimin Liao, "Effects of N₂ content and thickness on CrN_x coatings on Mg alloy by the planar DC reactive magnetron sputtering", Applied Surface Science 255 6515 (2009).

16 - A. Barata, L. Cunha, C. Moura, "Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques", Thin Solid Films 398–399 501 (2001).

17 - J. Lin, Z.L. Wu, X.H. Zhang, B. Mishra, J.J. Moore, W.D. Sproul "A comparative study of CrN_x coatings Synthesized by dc and pulsed dc magnetron sputtering", Thin Solid Films 517 1887 (2009).

18 - L. Chekour, C. Nouveau, T. A. Chala, C. Labidi, N. Rouag, M.A. Djouadi, "Growth mechanism for chromium nitride films deposited by magnetron and triode sputtering methods", Surf. Coat. Technol. 200 241 (2005).

19 - Zhao ZB, Rek ZU, Yalisove SM, Bilello JC., "Phase formation and structure of magnetron sputtered chromium nitride films: in-situ and ex-situ studies", Surf. Coat. Technol. 185 329 (2004).

20 - Jianliang Lin, John J. Moore, William D. Sproul, Brajendra Mishra, Zhili Wu, Jun Wang, "The structure and properties of chromium nitride coatings deposited using dc, pulsed dc and modulated pulse power magnetron sputtering", Surf. Coat. Technol. 204 2230 (2010).

21 - A.P. Ehiasarian, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, I. Petrov "High power pulsed magnetron sputtered CrN_x films", Surf. Coat. Technol. 163–164 267 (2003).

22 - J Alami, K Sarakinos, F Uslu and M Wuttig, "On the relationship between the peak target current and the morphology of chromium nitride thin films deposited by reactive high power pulsed magnetron sputtering", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 015304 (2009).

23 - J. Paulitsch, M. Schenkel, Th. Zufraß, P.H. Mayrhofer, W.-D. Münz, "Structure and properties of high power impulse magnetron sputtering and DC magnetron sputtering CrN and TiN films deposited in an industrial scale unit", *Thin Solid Films* 518 5558 (2010).

24 - Grzegorz Greczynski, Jens Jensen, and Lars Hultman, "CrN_x Films Prepared by DC Magnetron Sputtering and High-Power Pulsed Magnetron Sputtering: A Comparative Study", *IEEE Transactions on Plasma Science* 38 11 (2010).

25 - X. Y. Zhang and D. Gall, "CrN electronic structure and vibrational modes: An optical analysis", *Phys. Rev. B* 82 045116 (2010).

A1- W.R. Grove, "On the electrochemical Polarity of Gases", *Phil. Trans. Royal Soc.* B142 87 (1852).

A2 - A.W. Wright, "On the production of transparent metallic films by electrical discharge in exhausted tubes", *Am. J. Sci. Arts*, 14 169 (1878).

A3 - D.M. Mattox, "The Foundations of Vacuum Coating Technology", Noyes Publications / William Andrew Publishing, New York, USA (2003).

A4 - J.S. Chapin, US Patent Application, 438 482 (1974).

A5 - R.K. Waits, "Planar Magnetron Sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.* 15 179 (1978).

A6 - P.J. Kelly and R.D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum*, 56 159 (2000).

A7 - J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam and J.G. Han, "Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends", *Thin Solid Films*, 475 208 (2005).

B1 - Ulf Helmersson, Martina Lattmann, Johan Bohlmark, Arutiun P. Ehiasarian, Jon Tomas Gudmundsson, "Ionized physical vapor deposition (IPVD) A review of technology and applications", *Thin Solid Films* 513 1 (2006).

B2 - Zhehui Wang and Samuel A. Cohen, "Hollow cathode magnetron", *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 77 (1999).

B3 - S. M. Rossnagel and J. Hopwood, “Metal ion deposition from ionized magnetron sputtering discharge”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 449 (1994).

B4 - V. Kouznetsov, K. Macák, J.M. Schneider, U. Helmersson, and I. Petrov, “A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities”, *Surf. Coat. Technol.* 122 290 (1999).

B5 - Daniel Lundin and Kostas Sarakinos, “An introduction to thin film processing using high-power impulse magnetron sputtering”, *Journal of Materials Research* 27 780 (2012).

B6 - A.P. Ehiasarian, R. New, W.-D. Münz, L. Hultman, U. Helmersson, V. Kouznetsov, “Influence of high power densities on the composition of pulsed magnetron plasmas”, *Vacuum* 65 147 (2002).

B7 - Mattias Samuelsson, Daniel Lundin, Jens Jensen, Michael A. Raadu, Jon Tomas Gudmundsson, Ulf Helmersson, “On the film density using high power impulse magnetron sputtering”, *Surf. Coat. Technol.* 205 591 (2010).

B8 - K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, “High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art”, *Surf. Coat. Technol.* 204 1661 (2010).

B9 - André Anders, “Deposition Rates of High Power Impulse Magnetron Sputtering”, *Society of Vacuum Coaters* (2008).

B10 - D. Lundin, U. Helmersson, “Deposition Rate Loss in High Power Impulse magnetron Sputtering: Understanding Through Computational Modeling”, *Society of Vacuum Coaters* 505/856 7188 (2011).

B11 - N Brenning, C Huo, D Lundin, M A Raadu, C Vitelaru, G D Stancu, T Minea and U Helmersson, “Understanding deposition rate loss in high power impulse magnetron sputtering: I. Ionization-driven electric fields”, *Plasma Sources Sci. Technol.* 21 025005 (2012).

B12 - J. Lin, J.J. Moore, W.D. Sproul, B. Mishra, J.A. Rees, Z. Wua, R. Chistyakov, B. Abraham, “Ion energy and mass distributions of the plasma during modulated pulse power magnetron sputtering”, *Surface & Coatings Technology* 203 3676 (2009).

B13 - Jianliang Lin, John J. Moore, William D. Sproul, Brajendra Mishra, Zhili Wu, “Modulated pulse power sputtered chromium coatings”, *Thin Solid Films* 518 1566 (2009).

B14 - Jianliang Lin, William D. Sproul, John J. Moore, Zhili Wu, Sabrina Lee, Roman Chistyakov, and Bassam Abraham, “Recent advances in Modulated Pulsed Power Magnetron sputtering for surface engineering”, *JOM* 63 6 (2011).

B15 - L. Meng, A. N. Cloud, S. Jung and D. N. Ruzic, “Study of plasma dynamics in a modulated pulsed power magnetron discharge using a time-resolved Langmuir probe”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 29 1 (2011).

B16 - Jianliang Lin, Bo Wang, William D Sproul, Yixiang Ou and Isaac Dahan, “Anatase and rutile TiO₂ films deposited by arc-free deep oscillation magnetron sputtering”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 084008 (2013).

B17 - Roman Chistyakov, Bassam Abraham, “HiPIMS arc-free reactive sputtering of Non-conductive films”, *Spring Bulletin* (2012).

ANEXO A – PULVERIZAÇÃO CATÓDICA MAGNETRÃO

A pulverização catódica consiste na remoção de átomos superficiais de um material sólido (alvo) através do bombardeamento da sua superfície por átomos ou iões com energias a partir de uma centena de eV até algumas dezenas de keV. Quando se coloca o alvo numa câmara de vácuo em conjunto com o material que se pretende revestir (substrato) a uma pressão suficientemente baixa, os átomos pulverizados acabam por colidir com a superfície do substrato onde formam um filme fino após a condensação. A pulverização pode ser conseguida através de um feixe de iões direcionado para o alvo ou pela extração dos iões criados no interior de um plasma através da aplicação de uma diferença de potencial entre o plasma e o alvo. Neste último caso é frequentemente utilizada uma fonte DC (*Direct Current*) para estabelecer a diferença de potencial e um conjunto de ímanes colocados por trás do alvo que visam aumentar a eficiência do plasma. Este processo de deposição é designado por pulverização catódica magnetron (DCMS - *DC Magnetron Sputtering*) e pertence ao grupo de processos de deposição física de fase de vapor (PVD - *Physical Vapour Deposition*).

Os primeiros registos da técnica de pulverização catódica (Figura A.1.a) datam de 1852, quando W.R. Grove [A1] observou a deposição de metal pulverizado a partir de um cátodo onde estava aplicada uma descarga incandescente. Em 1878, A.W. Wright [A2] utilizou, pela primeira vez, esta técnica no revestimento de espelhos e foi também por volta desta altura que T. Edison registou a primeira patente de pulverização catódica [A3]. Contudo a pulverização catódica só se tornou competitiva do ponto de vista industrial a partir de 1974, quando o cátodo plano magnetron foi descoberto por Chapin [A4]. Na pulverização catódica magnetron um campo magnético é usado para sustentar a descarga na vizinhança do alvo. Os ímanes colocados por trás do cátodo (alvo) formam por cima deste um campo magnético semi-toroidal que ioniza o gás muito eficientemente e distribui a descarga numa zona muito próxima do alvo (Figura A.1.b). A elevada densidade de plasma próxima da superfície do alvo resulta num decréscimo da impedância do plasma, numa diminuição do potencial de descarga e num dramático aumento da taxa de deposição.

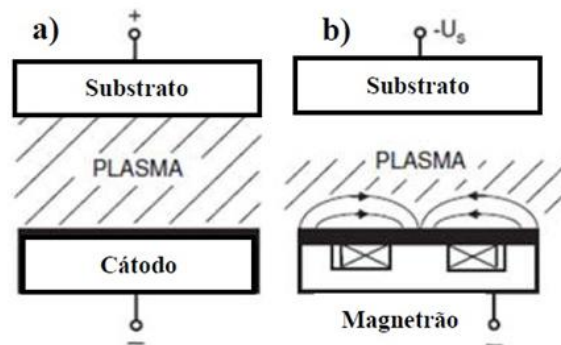


Figura A.1. Esquemas de pulverização catódica a) DC dípodo e b) DC magnetrão. [A5-A7]

A técnica pulverização catódica magnetrão apresenta inúmeras vantagens tais como as elevadas taxas de deposição, facilidade em pulverizar qualquer metal, liga ou composto, produção de filmes com elevada pureza, elevada aderência dos filmes, excelente revestimento das superfícies dos substratos, capacidade para revestir substratos sensíveis a temperaturas elevadas, facilidade de automação e excelente uniformidade em substratos de área elevada. Contudo, apresenta alguns inconvenientes tais como, o efeito de *resputtering*, a utilização de gases reativos nomeadamente oxigénio e o alto custo do equipamento. Numa descarga DCMS só aproximadamente 1% ou menos das espécies pulverizadas são ionizadas durante o seu percurso até ao substrato. Assim, os iões utilizados para bombardear o filme em crescimento quando se aplica uma polarização negativa ao substrato provêm apenas do gás de descarga.

Neste trabalho foi utilizada uma fonte que opera em modo *Deep Oscillations Magnetron Sputtering* (DOMS), uma variante do HiPIMS em que os impulsos de potência são constituídos por conjuntos de oscilações de forma a minimizar a ocorrência de arcos durante as deposições em modo reativo. Estes processos de deposição que permitem ionizar o material pulverizado pertencem ao grupo de técnicas *Ionized Physical Vapour Deposition* (IPVD) e dependendo dos parâmetros e materiais envolvidos, estas técnicas permitem obter taxas de material pulverizado até perto dos 100%. Esta nova técnica é uma alternativa bastante interessante ao DCMS visto que a utilização de iões do material pulverizado para bombardear o filme em crescimento permite controlar diretamente o material incorporado no filme em crescimento sendo, desta forma, possível a deposição de filmes homogêneos em substratos com geometrias complexas.

ANEXO B – HIPIIMS

Hoje em dia, as técnicas de PVD são largamente utilizadas a nível industrial para o fabrico de uma enorme quantidade de produtos. Porém, o interesse por produtos com melhores performances e propriedades levou nas últimas décadas a um desenvolvimento de novas técnicas de pulverização. Desta forma, surgiram as técnicas de IPVD cuja designação deriva de mais de metade do fluxo de material pulverizado serem iões [B1]. As técnicas por IPVD têm a vantagem de permitir controlar diretamente o fluxo de material pulverizado e baseiam-se, tal como referido, na ionização do fluxo de material pulverizado.

A ionização das espécies pulverizadas pode ser obtida pela amplificação da descarga magnetron com micro-ondas [B2], através da utilização de uma segunda descarga criada entre o alvo e o substrato [B3] ou pela utilização de cátodos (alvos) ocos [B4]. Outra alternativa consiste em aumentar a densidade do plasma em DCMS através do aumento da potência aplicada ao alvo. No entanto, a potência máxima que se pode aplicar está limitada pelo ponto de fusão do alvo e pela capacidade de arrefecimento do sistema. Para evitar esta limitação, pode-se aplicar a potência sob a forma de impulsos. Desta maneira consegue-se aumentar significativamente a potência em cada impulso sem no entanto aumentar a potência média. Se a duração do impulso for da ordem dos milissegundos ou menos torna-se possível obter potências máximas durante o impulso acima de duas ordens de grandeza superiores à potência em DCMS. Nesta situação a deposição denomina-se de HiPIMS, também conhecida por *High Power Pulsed Magnetron Sputtering* (HPPMS). Esta técnica foi introduzida em 1999 por Kouznetsov et al. [B5] e tem vindo a suscitar um interesse crescente.

Os impulsos de tensão em HiPIMS podem variar de alguns microssegundos até vários milissegundos enquanto os picos de corrente podem atingir valores máximos da ordem das centenas de amperes (Figura B.1). A tensão pode atingir valores máximos de vários kV, bastante superiores aos valores utilizados em DCMS. A frequência de operação varia normalmente até aos 500 Hz. A forma exata dos impulsos depende não só da fonte de

potência mas também da descarga formada no sistema de deposição que varia conforme o material do alvo, a estrutura do campo magnético e o tipo e pressão do gás.

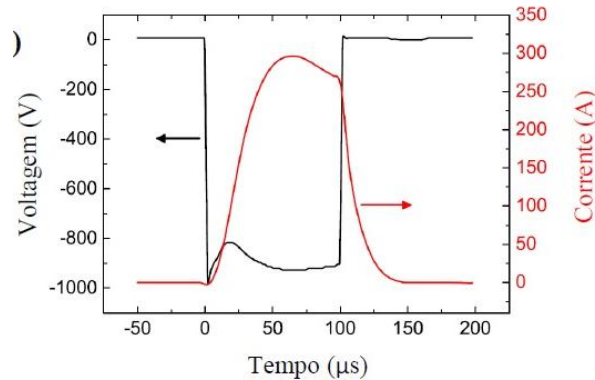


Figura B.1. Impulso típico de tensão de uma fonte de HiPIMS e correspondente impulso de corrente [modificado de B6].

Em DCMS, a probabilidade dos átomos de material pulverizado da superfície do alvo serem ionizados durante o seu percurso até ao substrato é bastante baixa devido à baixa densidade eletrónica na descarga. Assim, apenas 1% do material pulverizado chega ao substrato sob a forma de iões. As altas densidades de potências utilizadas durante os impulsos de HiPIMS permitem aumentar significativamente a densidade eletrónica do plasma (mais de duas ordens de grandeza) pelo que a probabilidade dos átomos pulverizados serem ionizados aumenta enormemente. Tipicamente uma descarga HiPIMS apresenta uma densidade eletrónica da ordem dos 10^{19} eletrões por metro cúbico pelo que, tal como mostra na figura 4, mais de 50% dos átomos pulverizados são ionizados durante o seu percurso até ao substrato (Figura B.2). A fração de material ionizado chega quase a 100% no caso do Al e do Ti [B1] e, por estes motivos, o plasma produzido por HiPIMS é normalmente referido como sendo um plasma altamente ionizado.

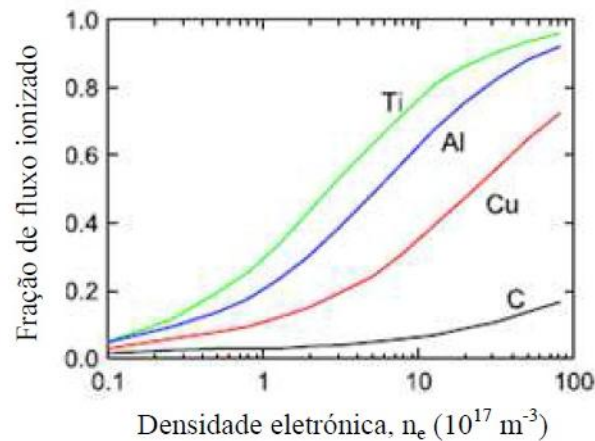


Figura B.2. Taxa de ionização de vários elementos em função da densidade eletrônica em HiPIMS [modificado de B1].

A maior desvantagem do HiPIMS é a redução significativa da taxa de deposição para valores entre 30 a 80% do obtido por DCMS nas mesmas condições de deposição [B7,B8] tal como se pode observar pela Figura B.3. Sobre este tópico intensamente investigado o leitor mais interessado poderá consultar [B8-B12]. Seguidamente serão apresentadas apenas as principais causas.

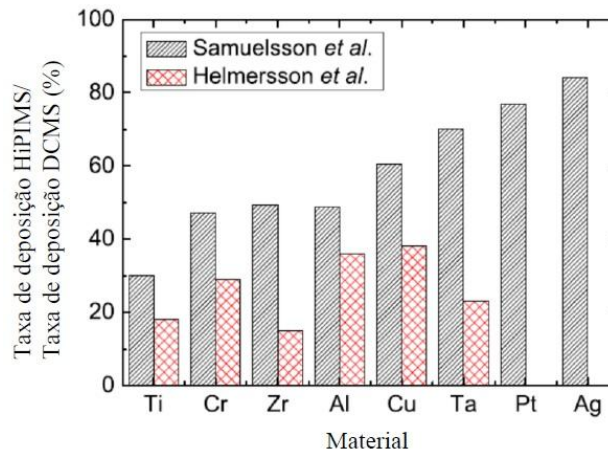


Figura B.3. Taxa de deposição relativa em HiPIMS em comparação com a taxa em DCMS [modificado de B7].

Tal como referido anteriormente, se a ionização de um átomo pulverizado ocorrer suficientemente perto do alvo para que o ião criado esteja sob a influência do potencial negativo do alvo e se a energia cinética desse ião não for suficiente para vencer a barreira de potencial, este é atraído de volta para a superfície do alvo. A taxa de deposição dos filmes obtidos por HiPIMS é significativamente mais baixa pois grande parte do material pulverizado é atraído de volta para a superfície do alvo devido ao maior número de iões criados e, como tal, deixam de contribuir para o crescimento do filme. Ao

embaterem no alvo estes iões participam na própria pulverização do alvo se tiverem energia suficiente, ocorrendo então o fenómeno de *selfsputtering*. No entanto, a eficiência destes iões no processo de pulverização é tipicamente inferior à dos iões de Ar^+ (o seu coeficiente de pulverização é inferior ao dos iões de Ar^+) pelo que acabam por provocar uma redução da quantidade de material pulverizado contribuindo mais uma vez para a diminuição da taxa de deposição.

Outra causa importante para a diminuição da taxa de deposição são as tensões mais elevadas necessárias para operar uma descarga HiPIMS em comparação com as descargas DCMS. O coeficiente de pulverização aumenta com a energia dos iões incidentes, ou seja, com a diferença de potencial aplicada entre o plasma e o substrato. No entanto, este aumento só pode ser considerado linear na gama de energias mais baixas. A partir de um certo valor de energia a variação do coeficiente de pulverização com a energia dos iões incidentes, ou seja, com a tensão aplicada na descarga, passa a diminuir o que se traduz numa diminuição da taxa de deposição. Anders et al. apresentaram uma estimativa para o caso de uma descarga com um alvo de Cu, que é tipicamente operada a 350 V em DCMS e a 700 V em HiPIMS, e concluíram que só este efeito era responsável por uma perda de 30 % na taxa de deposição [B9].

Nos últimos anos foi desenvolvida nos Estados Unidos uma nova variante de HiPIMS, a deposição *Modulated Pulse Power* (MPP). Esta técnica utiliza impulsos mais longos do que o HiPIMS clássico, até 3 ms, sendo cada impulso dividido com diferentes características de tensão e corrente [B13-B16]. Tipicamente são utilizados dois segmentos, um de baixa potência média cujo objetivo é pré ionizar o gás de descarga e outro de muito maior potência média em que ocorre o HiPIMS propriamente dito. A potência aplicada em cada um dos segmentos é controlada através da aplicação de micro-pulsos (entre 2 e 16 μs) com uma frequência da ordem dos kHz. Através da variação da duração do impulso (até 3000 μs), da sua frequência (4 a 400 Hz), da duração dos micro-pulsos e da sua frequência, esta técnica permite gerar de forma controlada potências máximas até 360 kW, potências médias até 20 kW e correntes de pico até 550 A no alvo durante o segmento de alta ionização. Um impulso típico de MPP está representado na Figura B.4. Os parâmetros necessários para constituir a forma exata do impulso que se pretende utilizar são: a voltagem da fonte DC (DC_{int}), a duração e frequência dos impulsos (D_i e F_i) e os tempos em que os micro-pulsos estão ligados (t_{on}) e o período destes (T).

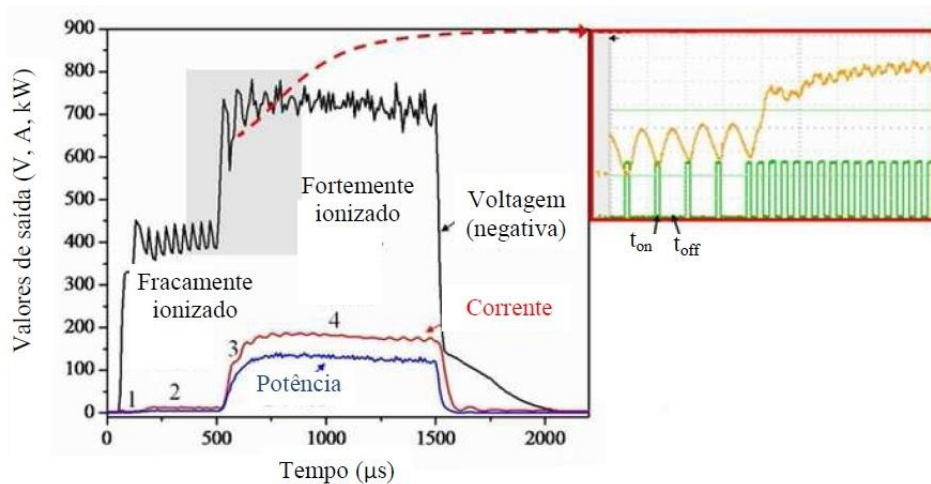


Figura B.4. Impulso típico de MPP [modificado de B14].

As descargas MPP permitem variar o grau de ionização do material pulverizado desde valores muito baixos, semelhantes ao DCMS, até valores típicos do HiPIMS. Assim, torna-se possível “escolher” a taxa de deposição e mitigar as perdas típicas do HiPIMS mesmo que isto só seja conseguido à custa de menores taxas de ionização e/ou menores energias máximas do fluxo incidente no substrato.

Tanto as descargas de HiPIMS como as de MPP apresentam uma séria desvantagem quando operadas em modo reativo. Devido à própria natureza destas descargas observa-se a formação de um número significativo de arcos que influem negativamente sobre a qualidade dos filmes depositados. Mais recentemente, foi comercializada uma variante do MPP em que os impulsos de tensão são desenhados de forma a evitar variações bruscas de tensão e assim reduzir a quantidade de arcos produzidos. Os impulsos de tensão são constituídos por um conjunto de oscilações tal como se pode observar na Figura B.5, em que a tensão aumenta até um valor máximo e diminui até quase zero de uma forma suave e contínua. Este modo de operação foi batizado de DOMS e encontra-se ainda numa fase exploratória das suas potencialidades [B17]. A fonte de tensão utilizada neste trabalho (CYPRIUM III da Zpulser) é uma fonte HiPIMS DOMS.

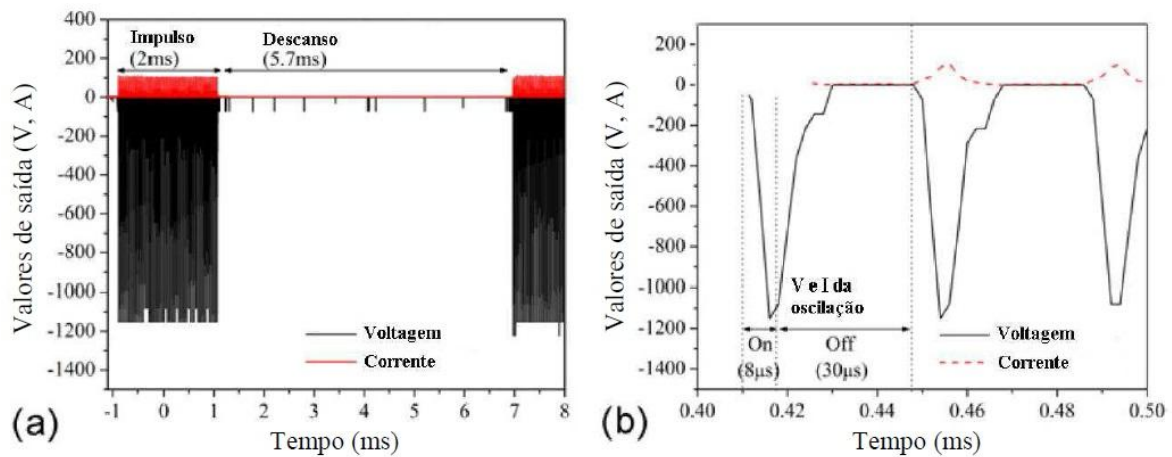


Figura B.5. Esquema dos impulsos em DOMS: a) seqüência de impulsos, b) forma das oscilações [modificado de B17].

O desenvolvimento da técnica de DOMS oferece perspectivas promissoras para deposições em modo reativo pois permite a criação de filmes com alta qualidade devido à produção de um plasma altamente ionizado sem a influência de arcos [B17].