

ANO
2018

DEIVISON DAROS PAIM | CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TI-AL E TI-AL-N OBTIDOS POR
DIODO MAGNETRON SPUTTERING DEPOSITADOS SOBRE AÇO PARA TRABALHO A QUENTE



UDESC

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Filmes de $Ti_{0,33}Al_{0,67}$ e $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$ foram obtidos por deposição metálica e reativa respectivamente, via diodo magnetron sputtering. Os filmes depositados no modo metálico foram obtidos utilizando fonte de tensão pulsada e os filmes obtidos na deposição reativa, foram depositados em corrente contínua. Para ambos os processos, o substrato utilizado foi o aço para trabalho a quente Dievar®. O estudo mostrou a influência da fonte pulsada e o efeito do aumento da frequência nas propriedades finais dos filmes de $Ti_{0,33}Al_{0,67}$. Do mesmo modo, a pesquisa revelou a influência do incremento do fluxo de nitrogênio na deposição de filmes de $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$, sobre as propriedades finais dos revestimentos.

Orientador: Abel André Cândido Recco

JOINVILLE, 2018

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE
TI-AL E TI-AL-N OBTIDOS POR
DIODO MAGNETRON SPUTTERING
DEPOSITADOS SOBRE AÇO PARA
TRABALHO A QUENTE**

DEIVISON DAROS PAIM

JOINVILLE, 2018

DEIVISON DAROS PAIM

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE Ti-Al e Ti-Al-N OBTIDOS POR DIODO
MAGNETRON SPUTTERING DEPOSITADOS SOBRE AÇO PARA TRABALHO A
QUENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Abel André Candido Recco

**JOINVILLE
2018**

Daros Paim, Deivison
Caracterização de Filmes de Ti-Al e Ti-Al-N
obtidos por Diodo Magnetron Sputtering Depositados
sobre Aço para Trabalho a Quente / Deivison Daros
Paim. - Joinville , 2018.
119 p.

Orientador: Abel André Cândido Recco
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais,
Joinville, 2018.

1. Diodo magnetron sputtering. 2. TiAlN. 3.
Dureza. 4. Plasma. 5. Deposição reativa. I. Cândido
Recco, Abel André . II. Universidade do Estado de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação. III.
Título.

**Caracterização de Filmes de Ti-Al e Ti-Al-N obtidos por Diodo Magnetron
Sputtering Depositados sobre Aço para Trabalho a Quente**

por

Deivison Daros Paim

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Área de concentração em “Metais e engenharia de superfícies”
e aprovada em sua forma final pelo curso de

MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Abel André Cândido Recco
CCT/UDESC (Orientador/Presidente)

Prof. Dr. Luis Cesar Fontana
CCT/UDESC

Prof. Dr. Viviane Lilian Soethe
UFSC

Joinville, 23 de março de 2018

DEDICATÓRIA

- o A Deus, pela saúde e o dom da vida.
- o Aos meus pais, Tarcisio e Carmem, por me ajudar a realizar mais essa conquista e estar do meu lado nos momentos difíceis.
- o Ao meu grande irmão Andrei, por abrir as portas e não me abandonar.
- o A minha querida noiva Maíra, pela paciência e carinho.
- o Ao meu amigo e grande professor Dr. Abel André Cândido Recco, por me acolher e me ajudar com sua orientação.
- o Aos queridos professores Dr. Luis Cesar Fontana, Dr. Júlio Cesar Sagás e Dr. Jocimar Nahorny.
- o Ao professor Carlos Mario, pelos conselhos.
- o Aos amigos (as) de laboratório: Marcus, Felipe, Diego, Julia e Taís.
- o Aos amigos Valmor Valcanaia e Ademir Asquel pela amizade.
- o Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais.
- o Ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao Departamento de Física, da Universidade do Estado de Santa Catarina-UDESC.
- o A Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUCPR, por realizar os ensaios de difração de raios x.
- o A Embraco, por fornecer o material para realização dessa pesquisa.
- o A CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Aos meus queridos pais Tarcísio e Carmem; ao meu grande irmão Andrei e minha querida noiva Maíra.

RESUMO

PAIM, D. D. **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE TI-AL e TI-AL-N OBTIDOS POR DIODO MAGNETRON SPUTTERING DEPOSITADOS SOBRE AÇO PARA TRABALHO A QUENTE.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Joinville, 2018.

Filmes de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ e $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$ foram obtidos por deposição metálica e reativa respectivamente, via diodo magnetron sputtering. Os filmes depositados no modo metálico foram obtidos utilizando fonte de tensão pulsada e os filmes obtidos na deposição reativa, foram depositados utilizando uma fonte de corrente contínua. Para ambos os processos, o substrato utilizado foi o aço para trabalho a quente Dievar[®]. Os revestimentos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios x (DRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS) e espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência (EDS) e as características superficiais foram obtidas por microscopia de força atômica (AFM) e MEV. As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas utilizando a técnica de indentação instrumentada (II), para avaliar a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E). Além disso, a adesão do filme ao substrato foi avaliada utilizando o ensaio Rockwell C, conforme a norma DIN-CEN/TS 1071-8. Os resultados mostraram que filmes de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ depositados no modo metálico, utilizando fonte de tensão pulsada, apresentaram uma microestrutura típica colunar, com o crescimento da fase TiAl. O incremento na frequência do pulso da fonte de tensão promoveu uma leve alteração na composição química dos filmes, o decréscimo na taxa de deposição e consequentemente na espessura dos revestimentos e a redução no tamanho aparente do grão. Porém, nenhuma mudança significativa na dureza e no módulo de elasticidade foi observada, apresentando os valores médios de 8,8GPa e 162GPa respectivamente. Todos os filmes depositados no modo metálico apresentaram a mesma característica de falha de adesão e índice HF-2. Para os filmes $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$ obtidos no modo reativo, a variação do fluxo de nitrogênio promoveu uma alteração significativa da composição química dos revestimentos, diminuindo a concentração atômica de Al e Ti, a medida em que o fluxo de gás reativo aumentou. Uma microestrutura não colunar foi formada em filmes depositados com fluxo em até 2,69sccm, devido à presença da fase AlN-“Wurtzite” e a possível formação da fase amorfa TiN nos contornos de grãos da fase AlN. Filmes depositados com fluxo de nitrogênio maior do que 3,82sccm, exibiram uma microestrutura tipo colunar, juntamente com as fases AlN-“Wurtzite”, hexagonal simples Ti_2AlN e cúbica TiAlN. O incremento no fluxo de nitrogênio, providenciou uma estrutura mais fina e densa e consequentemente, menor tamanho aparente de grão. Dessa forma, filmes depositados com maior fluxo de N_2 , apresentaram dureza e módulo de elasticidade próximos a 17GPa e 200GPa, respectivamente. Amostras depositadas com fluxo de 1,43sccm apresentaram falhas tipo dúctil e índice HF-2. As amostras 3,82sccm exibiram uma grande área deslocada e índice de falha HF-6. As amostras 2,69sccm, e 6,72sccm apresentaram índices HF-5; e amostras 4,79sccm foram caracterizadas com HF-4.

Palavras-chave: Diodo magnetron sputtering. TiAlN. Dureza. Plasma. Deposição reativa.

ABSTRACT

PAIM, D. D. CHARACTERIZATION OF Ti-Al AND Ti-Al-N FILMS OBTAINED BY DIODO MAGNETRON SPUTTERING DEPOSITED ON HOT WORK STEEL.

Dissertation (Masters in Materials Science and Engineering) - University of the State of Santa Catarina (UDESC), Joinville, 2018.

DC Diodo Magnetron Sputtering $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ and $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$ films were obtained by metallic and reactive deposition, respectively. The films deposited in the metallic mode were obtained using pulsed voltage source and the films obtained in the reactive deposition were deposited using a direct current source. For both processes, the substrate used was Dievar® hot working steel. The coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, XPS and EDS spectrometry and the surface characteristics were characterized by atomic force microscopy (AFM) and SEM. The mechanical properties of the films were determined using the instrumented indentation technique to evaluate the hardness (H) and modulus of elasticity (E). In addition, the adhesion of the film to the substrate was evaluated using the Rockwell C DIN-CEN / TS 1071-8. The results showed that $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ films deposited in the metallic mode, using pulsed voltage source, presented a typical columnar microstructure, with the development of the TiAl phase. The increase in pulse frequency caused a slight change in the chemical composition of the films, the decrease in the deposition rate and consequently the thickness of the coatings and the reduction in the apparent size of the grain. However, no significant changes in hardness and modulus of elasticity were observed, presenting the mean values of 8.8GPa and 162GPa respectively. All films deposited in metallic mode presented the same HF-2 adhesion failure characteristic. For the $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$ films obtained in the reactive mode, the variation of the nitrogen flow promoted a significant change of the chemical composition of the coatings, reducing the atomic concentration of Al and Ti, as the reactive gas flow increased. A diffuse microstructure was formed in films deposited with flow up to 2.69sccm due to the presence of the AlN-Wurtzite phase and the possible formation of the amorphous TiN phase in the grain boundary of the AlN phase. Films deposited with nitrogen flow greater than 3.82sccm exhibited a columnar microstructure, along with the AlN-"Wurtzite", hexagonal single Ti_2AlN and TiAlN cubic phases. The increase in the nitrogen flow provided a thinner and dense structure and, consequently, smaller apparent grain size. In this way, samples with the higher flux of N_2 presented hardness and modulus of elasticity near 17GPa and 200GPa, respectively. Samples deposited with a flow of 1.43sccm showed HF-2 ductile failure. The samples 3.82sccm exhibited a large displaced area and HF-6 index. The samples 2.69sccm, and 6.72sccm presented HF-5 indices. The samples 4.79sccm were characterized with HF-4 index.

Keywords: Diodo magnetron sputtering. TiAlN. Hardness. Plasma, Reactive deposition.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Esquema de um sputtering convencional. Os eletrodos (alvo e substrato) são dispostos no interior de uma câmara de deposição conectada a um sistema de vácuo. Na região central (região luminescente), o gás ionizado é uma mistura de cargas neutras (íons e elétrons) e partículas neutras. Próximo ao alvo e o substrato, o campo elétrico é mais intenso. Os átomos são ejetados do alvo pelo fenômeno do sputtering.....22
- Figura 2 - Esquema da construção do sistema magnetron (figura a esquerda). Nesta configuração o campo magnético é gerado por ímãs permanentes que estão envolvidos em um sistema de refrigeração, devido ao aquecimento gerado pelo sputtering (KERSTEN, et al., 2001). A figura a direita exhibe as configurações das linhas de campo magnético. O Tipo 1 possui um forte polo magnético central. O tipo intermediário é aproximadamente balanceado. No Tipo-2 as linhas de campo são direcionadas para a parede da câmara fornecendo um aumento no bombardeamento iônico sobre o substrato.....23
- Figura 3 - Curva de histerese mostrando a variação da pressão parcial de nitrogênio em função do fluxo do gás reativo na mistura gasosa, para filmes de TiN depositados por diodo magnetron sputtering.25
- Figura 4 - Formato teórico do pulso assimétrico. Durante o tempo ligado o alvo sofre o sputtering e a formação de regiões isolantes promove a formação de acúmulo de cargas positivas em sua superfície (ANDERS, 2006); enquanto que durante o intervalo do tempo reverso, a polaridade do alvo é invertida e a sua superfície é descarregada devido ao bombardeamento de elétrons (SAFI, 2000; RIZZO, et al., 2018).28
- Figura 5- Forma da onda adquirida na descarga de plasma de argônio utilizando uma fonte comercial DC Pinnacle Plus® (Advanced Energy Inc.). A figura mostra o comportamento da voltagem e da corrente ao longo de cinco fases durante um ciclo do pulso, obtidos através de um osciloscópio digital. Os sinais da voltagem e da corrente foram adquiridos com uma sonda Tektronix Ltd modelo P5100 e Tektronix Ltd model TCP202 respectivamente. A frequência de pulso foi de 100KHz com “duty cycle” de 60% e uma potencia de 400W.....30

- Figura 6 – Função distribuição de energia dos íons de argônio durante um ciclo do pulso, obtida através de um espectrômetro de massa, com resolução de 0,1eV, posicionado a 100 mm do alvo. A potência aplicada foi de 500W em uma frequência de 100KHz, com um “duty cycle” de 50%. Os picos da função distribuição representam o potencial de plasma. O período entre 0 e 4,8μs corresponde ao tempo ligado. O intervalo entre 4,8μs e 5,8μs, corresponde ao período de transição, com uma rápida mudança na voltagem. O período entre 5,8μs e 9,8μs representa o tempo desligado. 32
- Figura 7 - Modelo de zonas de proposto por Thornton (1974). A relação T/T_m é a razão entre a temperatura absoluta da amostra (T) e a temperatura absoluta de fusão do material a ser depositado (T_m).....34
- Figura 8 - Modelo de zonas de Thornton revisado por Messier. Crescimento do filme em função da temperatura e da tensão de polarização aplicado ao substrato. A relação T/T_m é a razão entre a temperatura da amostra (T) e a temperatura de fusão do material a ser depositado (T_m).....36
- Figura 9 - Representação esquemática. (a) estrutura cúbica de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$; (b) estrutura hexagonal ("Wurtzite") do nitreto de alumínio (AlN).37
- Figura 10 – Difração de raios x para filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ com $0 \leq x \leq 1$, depositados sobre SiO_2 a 500°C por “DC magnetron sputtering”.....38
- Figura 11 – Os padrões de DRX obtidos por DC/RF magnetron sputtering depositado sobre substrato de silício polarizado em -80V: (a) $Ti_{0,75}Al_{0,25}N$; (b) $Ti_{0,63}Al_{0,37}N$; (c) $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$; (d) $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$ e (e) $Ti_{0,25}Al_{0,75}N$39
- Figura 12- Difração de raios x para filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, com diferentes concentrações de alumínio (x) depositados por “DC magnetron sputtering”. A temperatura e a tensão de polarização aplicada ao substrato foram: 80°C e -60V, respectivamente. Para valores de (x) entre $0 \leq x \leq 0,48$, uma fase com estrutura cúbica tipo NaCl de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ foi identificada. Para $x=0,57$, os picos de difração das fases cúbica de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ e hexagonal-AlN-“ Wurtzite” são formadas. Para $x=1$, somente o nitreto de alumínio foi formado. A estrutura cúbica $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ (1 1 1) se desloca para maiores valores de 2θ , à medida que a concentração de alumínio cresce.40

Figura 13 - Análise por WDS (espectroscopia por comprimento de onda dispersivo) da composição química (%at) em filmes de $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$, depositados por sputtering sobre aço, a uma temperatura de 350°C.	41
Figura 14 - Efeito da tensão de polarização em relação à composição química do filme de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, depositados por sputtering, a 240°C.	42
Figura 15 - Evolução do tamanho médio do grão (nm), para filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, em função da concentração atômica de alumínio ($0 \leq x \leq 0,4$). O processo de deposição foi por magnetron sputtering, com substrato polarizado a -60V.	43
Figura 16 - Dureza de filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, depositados por “DC magnetron sputtering”, sobre aço M2, em função da concentração atômica de alumínio(%) no filme.	45
Figura 17 - Evolução da dureza em filmes de $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$ depositados por sputtering sobre aço ferramenta M2, em função do fluxo de gás reativo de N_2 . A temperatura de deposição foi de 350°C e a espessura do filme foi de 4µm. Em cada ponto do gráfico é descrito a composição química (%at) do filme.	46
Figura 18 - Representação esquemática do aparato experimental utilizado nas deposições dos filmes.	47
Figura 19 - Perfil (linha em azul) gerado pelo Software Vision64. A região em vermelho e verde refere-se à superfície sem e com o filme respectivamente. O degrau gerado na interface permitiu determinar a espessura do filme.	53
Figura 20 - Índices de qualidade HF utilizados no ensaio de adesão Rockwell C conforme a norma DIN - CEN/TS 1071-8.	56
Figura 21- Curva de carregamento e descarregamento obtida pelo processo de nanoindentação realizado em filme de $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$ com uma carga máxima de 20mN. O índice de plasticidade é um parâmetro adimensional o qual mensura a proporção relativa entre a deformação plástica e elástica do filme durante a indentação. A relação H/E é um indicador da capacidade que o revestimento possui de acomodar as deformações elásticas sofridas pelo substrato quando submetido ao carregamento	57
Figura 22 - Comportamento da voltagem gerada pela fonte em função do tempo da fonte comercial modelo DC Pinnacle Plus® utilizando o modo pulsado. A	

imagem exibe a forma de característica operando na frequência igual a 300KHz e tempo reverso de 1,1 μ s.	60
Figura 23 – Imagem de MEV de duas partículas com morfologia irregular e achatada, depositada sobre o substrato de silício. O fluxo de nitrogênio na deposição foi igual a 3,82sccm e a fonte Pinnacle Plus® foi utilizada no modo de corrente contínua “DC”.	61
Figura 24- (a) Imagem de microscopia eletrônica (detector de elétrons retroespalhados) da superfície do alvo, exibindo grãos grosseiros de titânio disperso em uma matriz de alumínio; (b) região com a presença de porosidades. Análise por EDS de duas regiões com diferentes características: (c) a fase mais clara é composta majoritariamente por titânio; (d) A fase escura é composta predominantemente de alumínio, na presença de contaminantes como oxigênio e carbono.....	62
Figura 25 - Difração de raios x do alvo. Ti (JCPDS 89-5009) e Al (JCPDS 89-4037)	63
Figura 26 - Curvas de histerese: pressão (eixo y à esquerda) e voltagem (eixo y à direita) versus fluxo de N ₂ , para a deposição reativa de Ti-Al + N ₂ utilizando a fonte no modo “DC”. A potência aplicada inicialmente foi de 485 W. A temperatura de obtenção das curvas foi de 300°C.....	64
Figura 27 - Difração de raios x dos filmes obtidos pela deposição no modo metálico.	67
Figura 28 – Amostra DC; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.	71
Figura 29 - Amostra 50KHz; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.	71
Figura 30 - Amostra 100 KHz; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.	72

Figura 31 - Amostra 200KHz; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.	72
Figura 32 - Amostra 300KHz; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.	73
Figura 33 - Taxa de deposição entre as amostras depositadas no modo metálico. As espessuras dos filmes estão exibidas na tabela a direita, acima do gráfico.	75
Figura 34 - Curvas de carregamento e descarregamento dos filmes obtidos na deposição no modo metálico. As curvas representam o valor médio obtido de 121 indentações realizadas em cada filme.....	76
Figura 35 - Imagens de microscopia ótica, com ampliação de 100:1, para filmes de TiAl, depositados sobre aço Dievar®. (a) DC, (b) 50KHz, (c) 100KHz, (d) 200 KHz e (e) 300KHz.....	78
Figura 36 - Composição química obtida por XPS dos filmes em porcentagem atômica, obtidos na deposição reativa. A amostra 0sccm corresponde à amostra “DC” depositada no modo metálico; sua composição química foi mostrada na tabela 3.....	79
Figura 37 - Difração de raios x das amostras 1,43sccm e 2,69sccm. Os resultados foram semelhantes entre as amostras, com duas fases misturadas em sua microestrutura; uma fase TiAlN tipo cúbica, com crescimento preferencial em (2 0 0) e a formação da fase AlN-“Wurtzite” (1 0 1 0) indicado através das setas.	81
Figura 38 - Difração de raios x das amostras 3,82sccm. O incremento do fluxo de nitrogênio na atmosfera do plasma promoveu a formação da fase AlN-“Wurtzite” (1 0 1 0) e uma nova fase hexagonal simples Ti ₂ AlN. O pico da fase TiAlN (2 0 0) diminui significativamente de intensidade, modificando o plano preferencial para a fase Ti ₂ AlN (2 0 0).....	82
Figura 39 - Difração de raios x das amostras 4,79sccm. O desenvolvimento do plano preferencial (1 0 1) para a fase Ti ₂ AlN, com a fase cúbica e “Wurtzite”. ..	83

Figura 40 - Difração de raios x das amostras 6,79sccm. A presença das fases AlN- “Wurtzite”, juntamente com as fases cúbica e hexagonal simples Ti_2AlN . O plano preferencial foi em (2 0 0) $TiAlN$	83
Figura 41 - Amostra 1,43sccm; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.	85
Figura 42 - Amostra 2,69sccm; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.	85
Figura 43 - Amostra 3,82sccm; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.	86
Figura 44 - Amostra 4,79sccm; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.	86
Figura 45 - Amostra 6,72sccm; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.	87
Figura 46 - Taxa de deposição entre as amostras depositadas no modo reativo. O incremento no fluxo de nitrogênio promoveu o decréscimo da taxa de deposição dos filmes. As espessuras dos revestimentos estão exibidas na tabela a direita, acima do gráfico.	90
Figura 47 - Curvas de carregamento e descarregamento dos filmes obtidos na deposição no modo reativo. As curvas representam o valor médio obtido de 121 indentações realizadas em cada filme.	91
Figura 48 - Imagens de microscopia ótica, com ampliação de 100:1, para filmes de $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$, depositados sobre aço Dievar®. (a) 1,43sccm, (b) 2,69sccm, (c) 3,82sccm, (d) 4,79sccm e (e) 6,72sccm.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química do aço Dievar® em porcentagem de peso.....	49
Tabela 2-Parâmetros utilizados na deposição dos filmes. A temperatura de deposição, corrente, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, 1,00A, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.	52
Tabela 3 - Composição química obtida por XPS dos filmes em porcentagem atômica, obtidos na deposição no modo metálico. O rendimento de sputtering para o Ti e Al são 0,5; 0,9 respectivamente, usando íons de argônio com uma energia de 500eV (YAMAMURA, et al., 1996).	66
Tabela 4 - Valores para o tamanho aparente do grão nos filmes depositados no modo metálico. A constante k corresponde ao fator de forma do cristalito que varia entre 0,8 e 1,0 (maiores detalhes em Langford, et al., 1978). Para este trabalho o valor de k foi considerado igual 1,0. O comprimento de onda (λ) foi do cobre $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$. Os valores de w_{total} e 2θ foram obtidos diretamente do software Origin, com o ajuste do pico no plano (1 1 1). Os valores para w considerado na equação de Scherrer (1918) foram obtidos através da raiz quadrada da diferença dos quadrados entre o valor da largura do pico na meia altura (w_{total}) e o erro produzido pelo equipamento de difração de raios x (w_{drx}), adquirido de uma amostra de Silício como referência. O valor para w_{drx} próximo ao valor 2θ , correspondente ao plano (1 1 1) dos filmes, foi aproximadamente 0,110.	70
Tabela 5 – Valores médios para a dureza (H) e módulo de elasticidade (E) dos filmes depositados no modo metálico.	76
Tabela 6 - Valores para o tamanho aparente do grão da fase AlN-“Wurtzite” (1 0 1 0) dos filmes depositados no modo reativo.	84
Tabela 7 - Valores para rugosidade média (S_a) e a rugosidade quadrática média (S_{rms}) em função do fluxo de nitrogênio.....	89
Tabela 8 - Valores para a dureza (H) e módulo de elasticidade (E) dos filmes depositados no modo reativo.	91

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS	21
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
3.1	SISTEMA DIODO MAGNETRON SPUTTERING (DMS)	22
3.2	DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING REATIVO	24
3.2.1	Envenenamento do alvo “Target Poisoning”	24
3.2.2	Fonte bipolar assimétrica	26
3.3	CONTROLE DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS	33
3.3.1	Modelo de Zona de Thornton (MZT)	33
3.3.2	Pressão de gás de trabalho e tensão de polarização	35
3.4	SISTEMA $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$	36
3.4.1	Tamanho de grão	42
3.4.2	Dureza	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	Equipamento utilizado para a deposição dos filmes	47
4.2	Materiais do Substrato	49
4.3	Preparação dos substratos para a deposição	50
4.4	Processo de deposição	50
4.5	Caracterização das amostras	52
4.5.1	Perfilômetro	52
4.5.2	Difração de raios x (DRX)	53
4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV)	54
4.5.4	Espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência (EDS)	54
4.5.5	Microscopia de Força Atômica (AFM)	54
4.5.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS)	55
4.5.7	Ensaio de adesão Rockwell C – Norma DIN-CEN/TS 1071-8	55
4.5.8	Indentação Instrumentada	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1	Fonte bipolar assimétrica	59
5.2	Alvo “Target”	61

5.2.1	Curva de histerese: Deposição reativa de $Ti_{0,33}Al_{0,67} + N_2$	63
5.3	DEPOSIÇÃO METÁLICA $Ti_{0,33}Al_{0,67}$	65
5.3.1	Caracterização das fases e composição química	66
5.3.2	Microestrutura e rugosidade dos filmes.....	70
5.3.3	Taxas de deposição	74
5.3.4	Propriedades mecânicas: dureza e módulo de elasticidade	76
5.3.5	Ensaio de adesão Rockwell C – Norma DIN-CEN/TS 1071-8.....	77
5.4	DEPOSIÇÃO REATIVA $Ti_{0,33}Al_{0,67} + N_2$	79
5.4.1	Caracterização das fases e composição química	79
5.4.2	Microestrutura e rugosidade dos filmes.....	84
5.4.3	Taxas de deposição	89
5.4.4	Propriedades mecânicas: dureza e módulo de elasticidade	90
5.4.5	Ensaio de adesão Rockwell C – Norma DIN-CEN/TS 1071-8.....	92
6	CONCLUSÃO	94
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	97
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
	APÊNDICE I	110
	APÊNDICE II	111
	APÊNDICE III	112
	APÊNDICE IV.....	113
	APÊNDICE V.....	114
	APÊNDICE VI.....	115
	APÊNDICE VII.....	116
	APÊNDICE VIII.....	117
	APÊNDICE IX.....	118
	APÊNDICE X.....	119

1 INTRODUÇÃO

Durante o processo de injeção de alumínio, a superfície interna da cavidade da matriz é exposta ao metal líquido em alta pressão. A matriz normalmente fabricada em aço para trabalho a quente como H13 ou H11 é caracterizada pelas condições de trabalho, a qual deve resistir aos mecanismos de falhas. O alumínio fundido cria um ambiente potencial de corrosão e oxidação no volume da cavidade, a pressão aplicada a cada ciclo juntamente com a velocidade do metal líquido, o qual pode transportar partículas sólidas, também cria um ambiente erosivo (maiores detalhes em ASM Handbook, 1990).

Outro fator problemático para o processo são os ciclos de aquecimento e resfriamento devido à solidificação da liga, através do sistema de resfriamento do molde; afetando as propriedades mecânicas superficiais da matriz como dureza e tenacidade, gerando gradientes térmicos, criando possíveis variações dimensionais, geração de tensões e por fim, a falha por fadiga térmica (KULKARNI, et al., 2002).

Uma abordagem frequentemente utilizada para amenizar as falhas e aumentar a vida útil da matriz é a deposição de revestimentos sobre a superfície interna da cavidade. A matriz representa uma parte significativa do custo do processo e o revestimento se torna uma importante alternativa para modificar as propriedades superficiais destes materiais. Um revestimento ideal seria quimicamente inerte, aderente à superfície da matriz e que agisse efetivamente como uma barreira para a difusão e resistisse aos ciclos térmicos (TENTARDINI, et al., 2008).

Materiais como TiN, TiC, TiCN e TiAlN exibem importantes características como alta dureza, baixo coeficiente de atrito e resistência ao desgaste. Sabe-se que o TiN é o revestimento duro mais amplamente utilizado, contudo, oxida rapidamente a 550°C, resultando em um rápido desgaste em casos onde envolve processos em alta temperatura (QUESADA, et al., 2006; WANG, et al., 2011).

Filmes de TiAlN têm sido utilizados em muitas aplicações devido à estabilidade química e térmica, alta dureza (30 GPa) e baixo coeficiente de atrito (RUDEN, et al., 2013). A incorporação do alumínio na estrutura Ti-N com aplicações em altas temperaturas produz uma camada densa e passiva de alumina (Al_2O_3) e fortemente adesiva, devido à difusão de átomos de alumínio na superfície, melhorando significativamente a resistência à oxidação (KULKARNI, et al., 2002;

QUESADA, et al., 2006; TENTARDINI, et al., 2008; CHIM, et al., 2009). Filmes de TiAlN apresentam maior resistência ao desgaste em alta temperatura do que filmes de TiN. Embora, os filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ tenham sido produzidos por várias técnicas como CVD (Chemical Vapor Deposition), implantação de íons (ion plating), arco catódico, magnetron sputtering (pulverização catódica), estudos de $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$ depositados por sputtering têm sido pouco abordados na literatura. Porém, o diodo magnetron sputtering com plasma reativo de nitrogênio tem sido o método predominantemente utilizado para a deposição do revestimento de TiAlN, devido às várias vantagens oferecidas por esta técnica (IRUDAYARAJ, et al., 2007).

O sistema magnetron sputtering (MS) com o cátodo planar tem se tornado um dos mais importantes processos de deposição de filmes finos desde o seu desenvolvimento por J.S.Chapin em 1974 (CHAPIN, 1974). Este sistema combina a vantagem de uma deposição econômica mesmo em grandes áreas e a capacidade revestir substratos sensíveis à alta temperatura. Além disso, os principais problemas como a má utilização do alvo e a instabilidade durante a deposição foram aperfeiçoadas por várias técnicas durante os últimos 30 anos (BRÄUER, et al., 2010).

Uma importante característica do processo de deposição é a obtenção da curva de histerese do sistema, através da medida da pressão parcial em função do fluxo de gás reativo. Durante a deposição, o gás reativo pode reagir com o alvo ocasionando o fenômeno denominado “envenenamento do alvo” que reduz significativamente a taxa de deposição e causa perturbação na descarga, chegando a interromper o processo (FONTANA, 1997). Uma das finalidades da curva de histerese é avaliar o valor correto da vazão de gás reativo no processo, para evitar o completo envenenamento do alvo (ROHDE, et al., 1991).

As propriedades dos filmes depositados por magnetron sputtering dependem fortemente dos principais parâmetros de processo como a tensão de polarização da amostra, pressão, potência da fonte de tensão, fluxos dos gases e da temperatura do substrato (AIT-DJAFER, et al., 2015).

Diante disso, este trabalho teve como proposta estudar as propriedades físicas e químicas dos filmes de $Ti_{0,33}Al_{0,67}$ e $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$, depositados via magnetron sputtering, utilizando um alvo (“target”) com composição química em 67% em peso de alumínio. Os filmes de $Ti_{0,33}Al_{0,67}$, depositados no modo metálico, foram caracterizados em função da frequência do pulso, utilizando uma fonte de tensão

pulsada assimétrica. Os filmes de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$, depositados no modo reativo, foram caracterizados em função do teor de N_2 presente na atmosfera de trabalho, utilizando uma fonte de tensão contínua. Os filmes foram depositados sobre substrato de aço para trabalho a quente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo visa caracterizar as propriedades físicas e químicas dos filmes de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ e $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$, em função da frequência do pulso assimétrico e do teor de N_2 presente na atmosfera de trabalho, respectivamente.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudar os parâmetros de processo de deposição, a forma de onda da fonte pulsada assimétrica, a curva de histerese referente à deposição reativa de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$ e a taxa de deposição para a deposição metálica e reativa.

Analisar a composição química dos revestimentos pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência (EDS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS).

Determinar as fases que constituem os filmes pela técnica de difração de raios x (DRX), utilizando o alvo de cobre $K\alpha = 1,5406$.

Caracterizar a microestrutura dos revestimentos utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) e a microscopia de força atômica (AFM).

Determinar a rugosidade média (S_a) e a rugosidade quadrática média (S_{rms}), através da microscopia de força atômica (AFM); e quantificar o tamanho aparente do grão, utilizando os resultados de difração de raios x (DRX), juntamente com a equação de Scherrer.

Determinar as propriedades mecânicas como dureza (H) e módulo de elasticidade (E) dos filmes, pelo processo de indentação instrumentada.

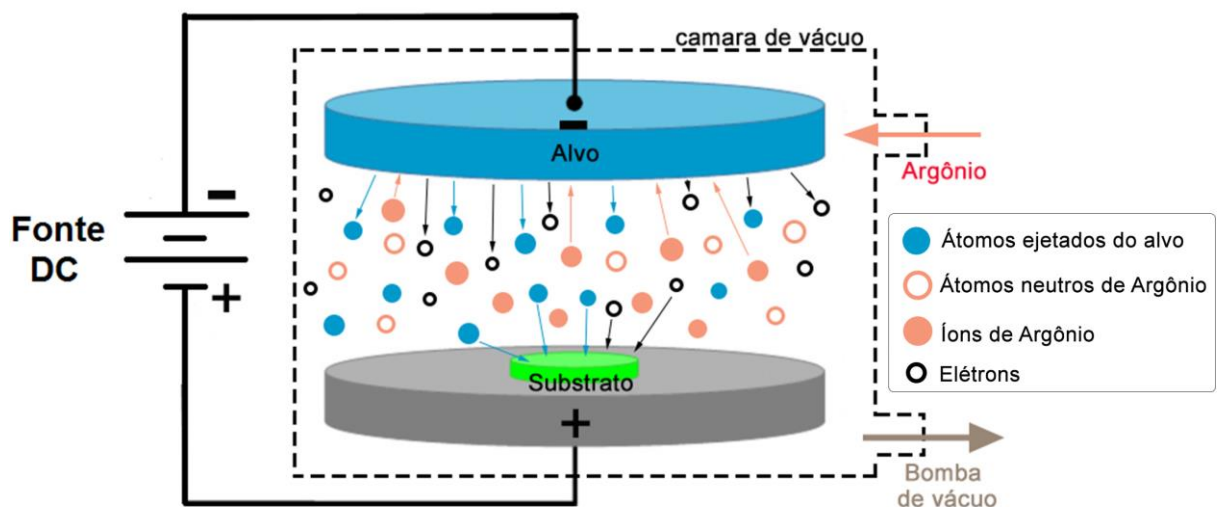
Avaliar de forma qualitativa a adesão dos revestimentos utilizando o ensaio de adesão Rockwell C – Norma DIN-CEN/TS 1071-8.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 SISTEMA DIODO MAGNETRON SPUTTERING (DMS)

O sistema magnetron sputtering utiliza o plasma como agente físico para produzir um intenso fluxo de íons de um gás (N_2 , Ar, Kr), sobre uma superfície normalmente sólida, que consiste no catodo do circuito elétrico sendo alimentado com uma voltagem contínua negativa, pulsada ou por rádio frequência. As colisões dos íons (por exemplo, de argônio) com a superfície sólida do alvo transferem momento linear para os átomos da rede cristalina do material. Dependendo do valor da energia dos íons, alguns átomos do alvo podem ser arrancados, ocasionando o fenômeno denominado como “sputtering” (CHAPMAN, 1980; ROHDE, et al., 1991). A profundidade de penetração, a dimensão da colisão e o número de átomos removidos da superfície são dependentes da massa e energia do íon e da composição e estrutura do alvo (ANDERS, 2008). A figura 1 mostra o esquema de um sputtering tipo convencional.

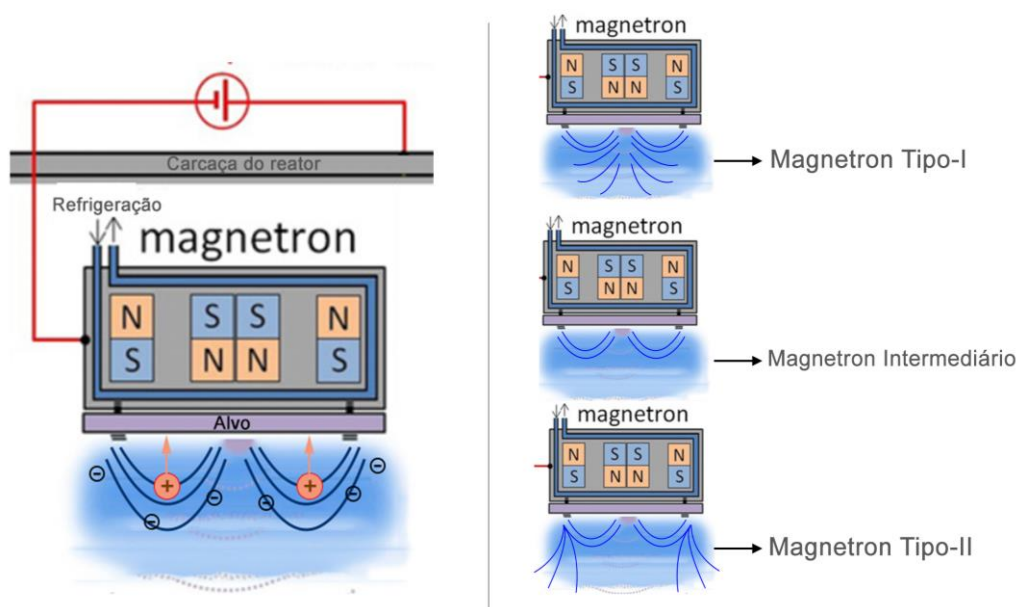
Figura 1 - Esquema de um sputtering convencional. Os eletrodos (alvo e substrato) são dispostos no interior de uma câmara de deposição conectada a um sistema de vácuo. Na região central (região luminescente), o gás ionizado é uma mistura de cargas neutras (íons e elétrons) e partículas neutras. Próximo ao alvo e o substrato, o campo elétrico é mais intenso. Os átomos são ejetados do alvo pelo fenômeno do sputtering.



Fonte: adaptado de GREENE, 2017.

Similar ao sputtering convencional, o sistema magnetron se distingue através da inserção de campos magnéticos estrategicamente posicionados próximo ao alvo; de modo que os elétrons sejam aprisionados numa região próxima a superfície, aumentando a quantidade de átomos ejetados por sputtering. O campo magnético pode ser gerado através de ímãs permanentes ou por eletroímãs (BUNSHAH, 2001) e podem se diferenciar tanto pela geometria como pela configuração do campo magnético. Quanto à geometria, o magnetron pode ser tipo planar (circular e retangular) ou cilíndrico; e pelo campo magnético, são caracterizados como Tipo-1, intermediário e Tipo-2 (WINDOW, et al., 1986). A figura 2 mostra a representação esquemática da construção do sistema magnetron e das linhas de campos gerados nas três configurações descritas.

Figura 2 - Esquema da construção do sistema magnetron (figura a esquerda). Nesta configuração o campo magnético é gerado por ímãs permanentes que estão envolvidos em um sistema de refrigeração, devido ao aquecimento gerado pelo sputtering (KERSTEN, et al., 2001). A figura a direita exibe as configurações das linhas de campo magnético. O Tipo 1 possui um forte polo magnético central. O tipo intermediário é aproximadamente balanceado. No Tipo-2 as linhas de campo são direcionadas para a parede da câmara fornecendo um aumento no bombardeamento iônico sobre o substrato.



Fonte: adaptado de KELLY, et al., 2000.

O sistema diodo magnetron sputtering possui dois eletrodos: um catodo (alvo) e um anodo (substrato ou as paredes da câmara). O plasma é confinado próximo à

superfície do alvo devido ao campo magnético, resultando em um aumento na densidade de corrente, na taxa de deposição e na ionização do plasma. Estas características permitem que o processo seja operado em baixa pressão (tipicamente 10^{-4} torr) e baixa operação de voltagem (-500V), comparado ao processo de sputtering convencional, que pode variar entre -2 a -3kV (KELLY, et al., 2000). A característica da deposição utilizando este sistema é a alta energia cinética que as partículas chegam à superfície do substrato (WENDT, et al., 1997); pois a região densa do plasma pode se estender por aproximadamente 60mm da superfície do alvo (KELLY, et al., 2000). Em um sistema diodo magnetron sputtering tipo-II, o transporte de energia é aprimorado através dos elétrons altamente energéticos aprisionados próximos a superfície do alvo (ANDRITSCHKY, et al., 1993).

3.2 DEPOSIÇÃO POR SPUTTERING REATIVO

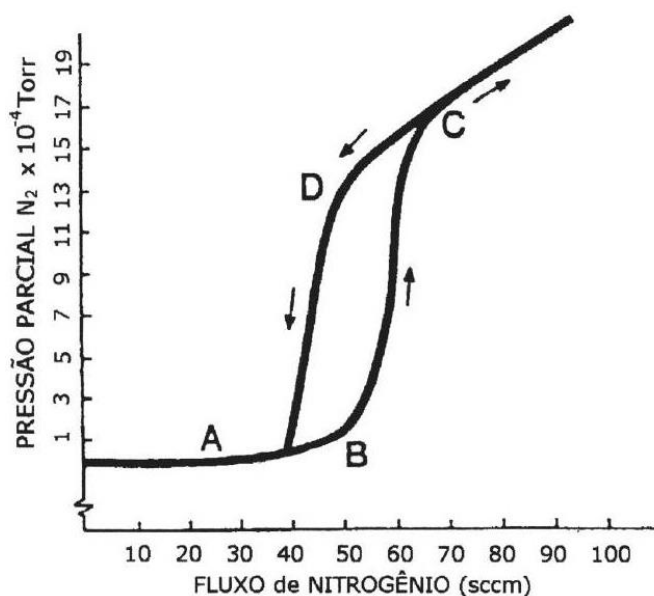
3.2.1 Envenenamento do alvo “Target Poisoning”

Em deposições utilizando gás reativo na atmosfera do plasma como nitrogênio ou oxigênio, por exemplo, um dos gases pode reagir quimicamente com o material do alvo durante o sputtering e promover a formação de novos compostos como nitretos, óxidos ou carbetos. No caso do revestimento de nitreto de titânio (TiN), se utiliza o alvo de titânio, uma mistura de gases de Ar e N₂ são inseridas no reator de deposição através dos controladores de fluxo de massa. Porém, o balanço correto desta mistura depende de outros fatores como o potencial aplicado ao alvo, geometria do sistema, a intensidade do campo magnético e a temperatura do alvo. Um excesso de gás reativo N₂, neste caso, pode promover a formação de compostos tipo Ti_xN_y na superfície do alvo (FONTANA, 1997). Este fenômeno da formação de um novo composto denomina-se como envenenamento do alvo “Target Poisoning” (ROHDE, et al., 1991).

Dependendo do fluxo de gás reativo adicionado no sistema algumas mudanças são observadas; como alteração na impedância do plasma, acréscimo abrupto na pressão do sistema, aumento ou decréscimo na voltagem do alvo dependendo do material empregado, uma queda significativa na taxa de deposição e a mudança estequiométrica do filme (DANISMAN, et al., 2009).

Uma característica do processo de deposição reativa é a curva de histerese do sistema; através da medida da pressão parcial em função do fluxo de gás reativo. Uma das finalidades da curva de histerese é avaliar o valor correto da vazão de gás reativo no processo, para que todo o gás inserido no reator seja consumido em forma de reação química, evitando possíveis formações de compostos na superfície do alvo (ROHDE, et al., 1991). A figura 3 mostra uma curva de histerese para o revestimento de TiN depositado com uma mistura gasosa de N_2 e Ar via diodo magnetron sputtering.

Figura 3 - Curva de histerese mostrando a variação da pressão parcial de nitrogênio em função do fluxo do gás reativo na mistura gasosa, para filmes de TiN depositados por diodo magnetron sputtering.



Fonte: adaptado ROHDE, et al., 1991

Filmes estequiométricos de TiN são obtidos próximo a região ao ponto “B” (figura 3); porém, se torna difícil manter estas condições através do controle manual do fluxo de gás. A partir do ponto “B”, qualquer mudança nos parâmetros de processo durante a deposição, como a velocidade de bombeamento do sistema de vácuo ou uma variação indesejada no fluxo de gás, oriundo do sistema eletrônico de fluxo; pode acarretar um acréscimo de uma quantidade relativamente pequena de gás reativo no sistema; resultando em um aumento súbito na pressão parcial. Esta característica está relacionada diretamente com o envenenamento do alvo (ROHDE, et al., 1991).

Uma vez que a formação dos compostos na superfície do alvo foi iniciada, a taxa de deposição decai rapidamente devido a menor taxa de sputtering destes compostos. O resultado na mudança na taxa de deposição deve-se a menor extração de material do alvo para combinar com o gás reativo. Com menos gás reativo se combinando com o material do alvo, o resultado é um aumento na pressão parcial do sistema (SPROUL, et al., 2005). Esta característica é observada na figura 3, no caminho de “subida” entre os pontos “B” e “C”. O acréscimo de gás reativo a partir do ponto “C” leva a um aumento linear da pressão parcial. Quando o fluxo de gás reativo decresce a pressão parcial não retorna com o mesmo comportamento anterior. Em vez disso a pressão parcial permanece alta conforme o fluxo decai até o ponto “D”. Entre os pontos “D” e “A” se inicia a quebra da camada de compostos na superfície do alvo devido a menor oferta de gás reativo na atmosfera; aumenta rapidamente a taxa de sputtering do material do alvo e consequentemente à redução significativa na pressão parcial (ROHDE, et al., 1991).

3.2.2 Fonte bipolar assimétrica

Os experimentos iniciais em sua maioria, sobre a deposição por sputtering de filmes finos metálicos, envolveu o crescimento de camadas de óxidos com outros contaminantes, incluindo o nitrogênio e carbono, devido a problemas com o sistema de vácuo. Karl Bädeker (1907) publicou um trabalho sobre a síntese de vários filmes finos de óxidos metálicos. Mais tarde, Clarence Overbeck (1933) foi o primeiro pesquisador a publicar um artigo especialmente com o intuito de investigar o processo por sputtering reativo. Contudo, somente duas décadas depois, o termo “sputtering reativo” foi primeira vez utilizada por Gabor Veszi (1953), durante uma palestra em uma conferência de uma instituição britânica de engenheiros de rádios em Londres (GREENE, 2017).

Overbeck (1933) foi o primeiro a reportar problemas com arcos durante o processo por sputtering reativo. Mesmo não utilizando equipamentos tecnológicos e terminologias atuais, ele conseguiu descrever corretamente este fenômeno, onde enfatizou a instabilidade na descarga do plasma, através de um aumento súbito na densidade de corrente. Verificou que esta instabilidade provocou uma “marcação” sobre o alvo, resultando em um depósito de partículas de forma granular sobre o substrato. Através de um exame microscópico, ele revelou que essas partículas

metálicas eram de forma esférica e áspera; demonstrando uma característica de que haviam sido achatadas durante a colisão com o substrato; o que pôde indicar uma alta velocidade de impacto. A natureza metálica da deposição, conforme reportou o autor, pode ser explicada pelo fato de que a partícula rapidamente depositada era de grande porte e, portanto, sua combinação com as moléculas dos gases não foi favorecida (GREENE, 2017).

O fenômeno do arco durante o processo por sputtering reativo é bem compreendido atualmente. Eles podem ocorrer em processos que envolvem a utilização de corrente contínua na alimentação do plasma “DC reactive sputtering”, utilizando um alvo condutor elétrico. Durante o sputtering, regiões isolantes, geralmente óxidos, podem se formar sobre a superfície do alvo (ANDERS, 2006) (assunto abordado no item 3.2.1). O sistema que até então apresenta uma descarga com alta voltagem e baixa corrente, passa a apresentar baixa voltagem e alta corrente. Consequentemente, toda potência da fonte é então aplicado sobre estas regiões (tipicamente variam entre 0,01 a 100 μ m), resultando em um aumento na densidade de corrente, dando origem a um aquecimento local, levando a emissão termiônica e uma microexplosão. Isto causa a fusão e evaporação do material do alvo, provocando a ejeção de gotas macroscópicas em altas velocidades (ANDERS, 2008), resultando em um filme não uniforme sobre o substrato (BELKIND, et al., 2005).

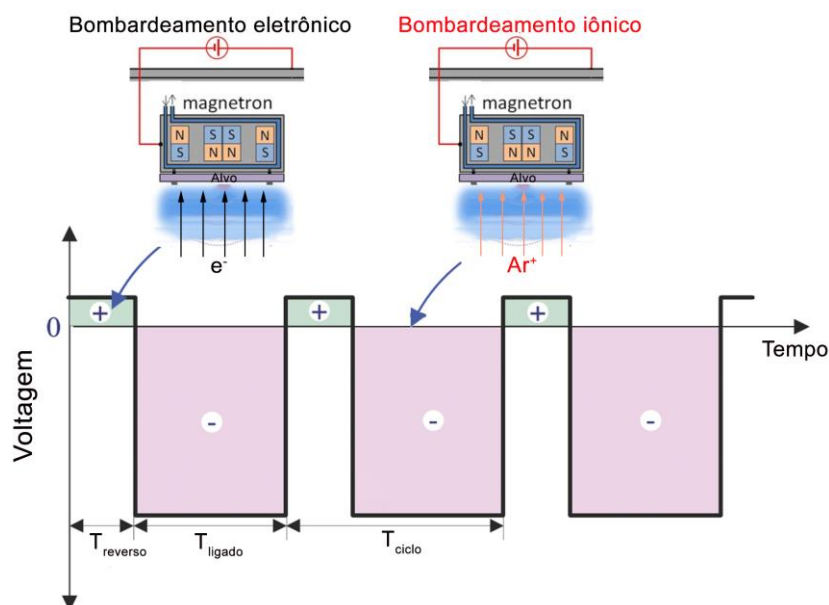
Uma variedade de soluções com o objetivo de minimizar ou evitar a presença de arcos durante o processo por sputtering estão disponíveis atualmente. Todos eles compreendem circuitos de detecção rápida de arcos, projetado na fonte que alimenta o plasma. Eles são caracterizados como fonte pulsada, média-frequência e rádio frequência (SPROUL, et al., 2005). O desenvolvimento de fontes pulsadas (“pulsed magnetron sputtering”) foi uma importante ferramenta na deposição por sputtering (SCHILLER, et al., 1993). Equanto que em processos utilizando fontes de corrente contínua (“DC magnetron sputtering”), onde se apresenta baixa taxa de deposição e ocorrência de eventos de arcos no alvo (alterando as propriedades mecânicas e composição química dos filmes), a utilização da fonte pulsada durante o sputtering, previne a formação de arcos e estabiliza a descarga do plasma (KELLY, et al., 2000).

Dois configurações para fontes pulsadas são geralmente utilizadas: os modos unipolar e bipolar (SCHILLER, et al., 1993; BARTZSCH, et al., 2003). O

modo bipolar pode apresentar pulsos simétricos e assimétricos; e se diferencia do modo unipolar, devido a uma voltagem positiva (tipicamente +20V a +50V) aplicada sobre o catodo após o período de sputtering. Este período do pulso, conhecido como tempo “off”, também é denominado como tempo reverso. No modo unipolar, a voltagem positiva no tempo reverso retorna para 0V (SPROUL, 1998; BRADLEY, et al., 2009).

A utilização da fonte bipolar assimétrica tem se demonstrado eficaz em uma ampla variedade de aplicações em deposição por sputtering, nas ultimas décadas. No início esta fonte foi especificamente desenvolvida para aperfeiçoar a deposição de filmes isolantes a partir de alvos condutores (SELLERS, 1998), porém, sua utilização tem sido ampla em deposição de filmes metálicos, devido à uniformidade da deposição e qualidade dos revestimentos. A figura 4 mostra o comportamento da voltagem aplicado por uma fonte pulsada assimétrica na descarga do plasma.

Figura 4 - Formato teórico do pulso assimétrico. Durante o tempo ligado o alvo sofre o sputtering e a formação de regiões isolantes promove a formação de acumulo de cargas positivas em sua superfície (ANDERS, 2006); enquanto que durante o intervalo do tempo reverso, a polaridade do alvo é invertida e a sua superfície é descarregada devido ao bombardeamento de elétrons (SAFI, 2000; RIZZO, et al., 2018).



Fonte: adaptado de Belkind, et al., 2005

Barshilia e seus colaboradores (2009) reportaram que a voltagem aplicada ao catodo para sustentar o plasma utilizando a fonte pulsada é menor (produzindo

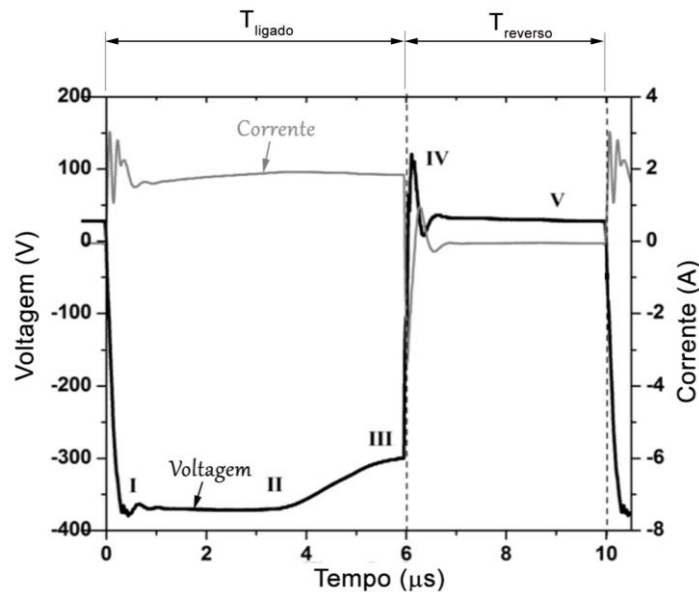
maior corrente de íons), comparado à deposição utilizando a fonte de corrente contínua. Um intervalo de frequência de pulso entre 20 a 350 KHz é uma alternativa para modificar a microestrutura do filme bem como suas propriedades físicas (KELLY, et al., 2003; VLČEK, et al., 2004; LEE, et al., 2006; BARSHILIA, et al., 2006; AUDRONIS, et al., 2006).

O intervalo da mudança entre o tempo ligado e o tempo reverso torna-se um fenômeno importante, pois pode providenciar a formação de um feixe de elétrons durante este período (BRADLEY, et al., 2009) (assunto abordado no item 3.1).

Denomina-se “Duty cycle” como a razão entre o tempo ligado e o tempo de ciclo, sendo considerado como uma porcentagem de um período em que o sputtering de íons está ocorrendo. Quanto menor o tempo ligado menor a taxa de deposição (RIZZO, et al., 2018). Desta forma, a energia entregue pode ser estimada fazendo a razão entre a energia do pulso pelo tempo do pulso. A variação do valor do “Duty cycle” influencia as características do plasma modificando as propriedades finais do filme (RIZZO, et al., 2018). Geralmente, o tempo reverso corresponde 10% do tempo ligado (ESTE, et al., 1998).

Bradley e Welzel (2009) reportaram que na prática a natureza da onda assimétrica possui características complexas e se diferencia da forma teórica (figura 4); pois é totalmente dependente das características da fonte utilizada (maiores detalhes em Bradley, et al., 2009). Utilizando uma fonte comercial DC Pinnacle Plus® (https://www.advanced-energy.com/en/Pinnacle_Plus.html), os autores caracterizaram a evolução do plasma através de um ciclo do pulso, conforme mostrado na figura 5 e está descrito como segue:

Figura 5- Forma da onda adquirida na descarga de plasma de argônio utilizando uma fonte comercial DC Pinnacle Plus® (Advanced Energy Inc.). A figura mostra o comportamento da voltagem e da corrente ao longo de cinco fases durante um ciclo do pulso, obtidos através de um osciloscópio digital. Os sinais da voltagem e da corrente foram adquiridos com uma sonda Tektronix Ltd modelo P5100 e Tektronix Ltd model TCP202 respectivamente. A frequência de pulso foi de 100KHz com “duty cycle” de 60% e uma potencia de 400W.



Fonte: adaptado de SWINDELLS, et al., 2008.

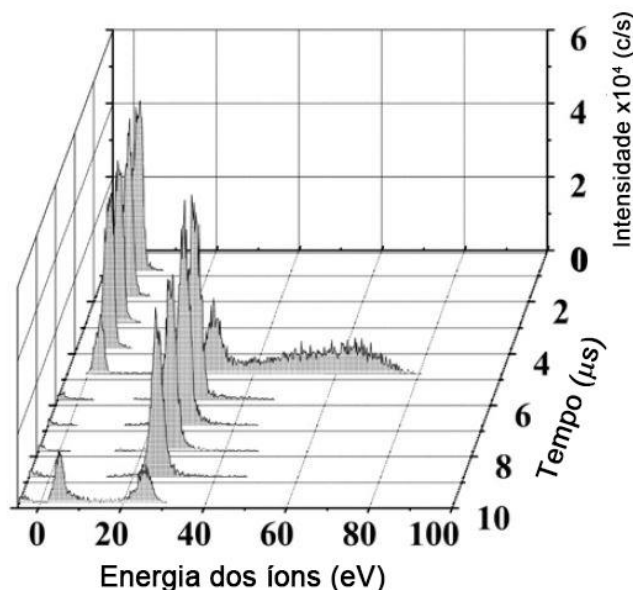
- I. Durante a primeira etapa existe uma oscilação com dois picos de corrente nos primeiros 50ns. Estes picos podem estar relacionados com a reatância dos cabos, da fonte e dos parâmetros de processo do plasma. Após o pico inicial, a corrente oscila por aproximadamente 0,5μs, estabilizando-se após 1,0 μs. Um decréscimo rápido na voltagem leva a aceleração dos elétrons resultantes do pulso anterior para longe do alvo criando uma bainha resultante de íons no catodo.
- II. Nesta fase, a voltagem permanece constante por aproximadamente 4μs. A corrente apresenta um aumento lento e estável até atingir o seu valor máximo (~2,0A) no início da fase III.
- III. A voltagem decai por aproximadamente 2 μs até alcançar um valor estável no final do tempo ligado. Esta característica está relacionada com a fonte e não com os efeitos do plasma. A corrente apresentou um leve decréscimo.

- IV. O início do tempo reverso foi caracterizado pela rápida mudança na voltagem, de -300V a +120V em apenas 0,15 μ s. O fim dessa transição foi caracterizado por uma sobreposição de voltagem de forma oscilante (ultrapassando 100V neste caso) característica de fonte assimétrica utilizada. Nesta etapa, os elétrons que anteriormente estavam confinados no campo magnético, passam a ser acelerados em direção ao alvo, através das linhas de campo. Esta sobreposição dura aproximadamente 200ns e após este período a voltagem e a corrente apresentam estabilidade até o início da fase V.
- V. Nesta etapa final do ciclo a tensão e a corrente apresentaram estabilidade, porém, um valor menor para a corrente comparada ao tempo ligado.

A função distribuição de energia dos íons no plasma durante o pulso foi descrito por Voronin e seus colaboradores (2007), utilizando uma fonte e uma configuração similar a Bradley e Welzel (2009), porém, com uma potência de 500W e “duty cycle” de 50%. O resultado pode ser visto conforme a figura 6.

Voronin e seus pesquisadores (2007) reportaram que durante o tempo ligado (0 a 4,8 μ s), a energia dos íons foi aproximadamente de 3,3 eV, permanecendo constante durante todo este período; sendo demonstrado que o potencial de plasma (intensidade dos picos na figura 6) foi estável e similar a um processo “DC”. Os autores reportaram que esse resultado pode estar relacionado com o posicionamento do instrumento de medição (espectrômetro de massa), referente ao potencial de plasma (maiores detalhes em Voronin, et al., 2007). Porém, durante a rápida mudança da voltagem (4,8 μ s a 5,8 μ s), os autores verificaram uma distribuição de energia para os íons com valores próximos a 79 eV e três picos nesse intervalo com intensidades diferentes demonstraram mudanças no potencial de plasma. No período do pulso desligado (5,8 μ s a 9,8 μ s), o potencial de plasma se manteve aproximadamente constante e a energia dos íons em aproximadamente em 25 eV.

Figura 6 – Função distribuição de energia dos íons de argônio durante um ciclo do pulso, obtida através de um espectrômetro de massa, com resolução de 0,1eV, posicionado a 100 mm do alvo. A potência aplicada foi de 500W em uma frequência de 100KHz, com um “duty cycle” de 50%. Os picos da função distribuição representam o potencial de plasma. O período entre 0 e 4,8 μ s corresponde ao tempo ligado. O intervalo entre 4,8 μ s e 5,8 μ s, corresponde ao período de transição, com uma rápida mudança na voltagem. O período entre 5,8 μ s e 9,8 μ s representa o tempo desligado.



Fonte: adaptado de Voronin, et al., 2007.

Em fontes bipolares assimétricas, o potencial de plasma pode apresentar um alto valor positivo por longos períodos, suficiente para que os íons que estão aprisionados na bainha próximos ao catodo, sejam acelerados para fora dessa região; provocando o bombardeamento em direção ao substrato quando estes, são polarizados negativamente; modificando significativamente a cinética do crescimento do filme (BRADLEY, et al., 2009). Desta forma, Čada, et al., (2007) apresentaram um modelo de estudo, onde mostraram que, a contribuição de partículas carregadas com alta energia decai à medida que a frequência de pulso decresce; e a energia depositada por átomo, pode aumentar em até 100% a 350KHz, em comparação com o modo “DC”. Os autores enfatizaram que a transferência de energia pelo modo pulsado é mais efetiva para o crescimento do filme, mesmo utilizando substratos isolados eletricamente.

3.3 CONTROLE DA MICROESTRUTURA DOS REVESTIMENTOS

As propriedades de um revestimento podem apresentar diferenças significativas das propriedades do substrato e estas diferenças particularmente estruturais, são determinadas pelos parâmetros de deposição. Em geral, os filmes são depositados átomo por átomo que se condensam devido à adsorção, formando núcleos sobre a superfície do substrato. Esses núcleos atingem a estabilidade (tamanho crítico), começam a crescer, se tocam entre si e coalescem, até formar um filme contínuo (FONTANA, 1997).

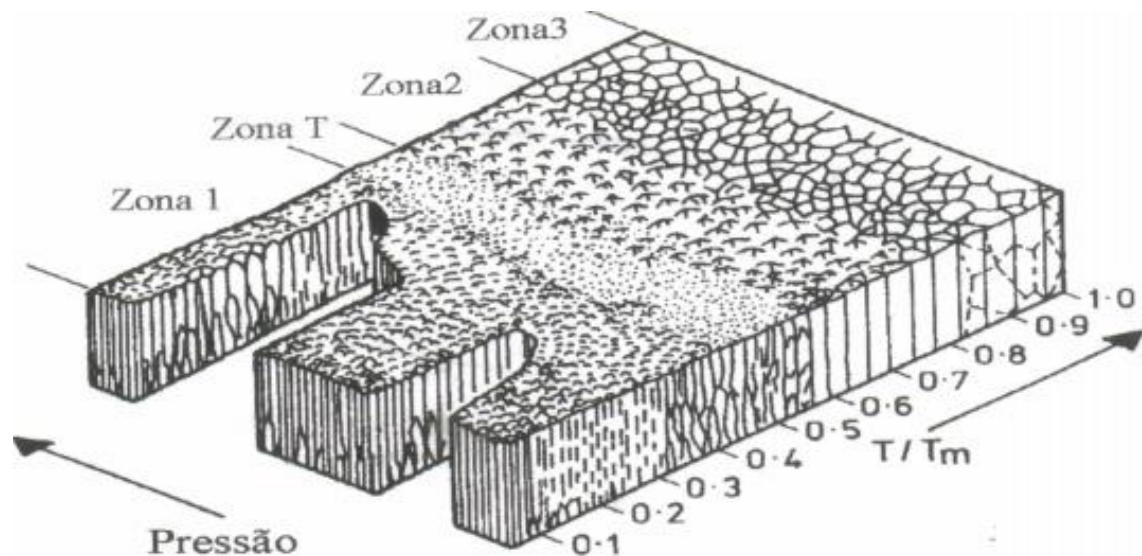
Durante a descarga do plasma, partículas energéticas como elétrons, neutros e íons transportam a principal parte da energia e influenciam a formação de fases e a cinética de crescimento do filme (ANDRITSCHKY, et al., 1993). O bombardeamento destas partículas pode resultar em mudanças físicas ou da natureza química do revestimento (KERSTEN, et al., 2001).

Outra consideração importante utilizando a deposição por sputtering de materiais são a cristalinidade, tensão residual e a adesão do filme ao substrato; que por sua vez, são características influenciadas pela microestrutura do revestimento (ROSSNAGEL, et al., 1989), assunto que será abordado no item 3.3.1 e no item 3.3.2.

3.3.1 Modelo de Zona de Thornton (MZT)

O MZT é uma coleção de resultados experimentais que correlaciona à microestrutura do filme com a temperatura e pressão de deposição (THORNTON, 1974). A figura 7 mostra as quatro regiões distintas no modelo proposto por Thornton.

Figura 7 - Modelo de zonas de proposto por Thornton (1974). A relação T/T_m é a razão entre a temperatura absoluta da amostra (T) e a temperatura absoluta de fusão do material a ser depositado (T_m).



Fonte: adaptado de THORNTON, 1974

Na zona 1, cujo $T/T_m < 0,3$ a microestrutura consiste em grãos finos, com morfologia colunar e rugosa, com a presença significativa de vazios, devido à porosidade. Esta estrutura é produzida pelo processo contínuo de nucleação dos grãos durante a deposição, devida à baixa mobilidade atômica, pois dentro desta faixa de temperatura dificulta à difusão superficial (THORNTON, 1974). Esta estrutura apresenta propriedades mecânicas ruins e uma baixa adesão do filme ao substrato.

A zona T ou zona de transição ($0,3 < T/T_m < 0,6$) apresenta grãos fibrosos não organizados. O bombardeamento de partículas energéticas aumenta a mobilidade dos átomos adsorvidos (maior mobilidade superficial) migrando para os contornos de grãos, diminuindo as vacâncias durante a deposição do filme (THORNTON, 1974). Este tipo de microestrutura apresenta características benéficas em várias aplicações na área da engenharia de superfície; filmes com resistência à corrosão, melhora nas propriedades tribológicas, entre outros.

Na zona 2, a superfície tende a ser facetada em forma poligonal, quando $0,6 < T/T_m < 0,8$. A diferença entre a temperatura de deposição e de fusão do alvo diminui, promovendo uma significativa difusão superficial nos contornos de grão, resultando em uma microestrutura razoavelmente densa com grão em forma de coluna (THORNTON, 1974).

A zona 3 ocorre em altas temperaturas, quando $T/T_m > 0,8$; apresentando a difusão superficial e também a difusão volumétrica. Estes dois mecanismos são determinantes na formação da microestrutura. Os grãos são equiaxiais, similares aos obtidos em processo de fundição (THORNTON, 1974).

3.3.2 Pressão de gás de trabalho e tensão de polarização

A tensão de polarização promove um aumento da energia e o bombardeamento das partículas do filme ao substrato, através de uma mudança no campo elétrico na região da amostra (CHAPMAN, 1980).

Ao aplicar uma tensão negativa ao substrato, íons positivos que saem da região do plasma são atraídos para o substrato. Quanto maior a tensão de polarização, maior a energia destes íons no bombardeamento; até que uma corrente de polarização atinja um valor de saturação (MUSIL, et al., 1990).

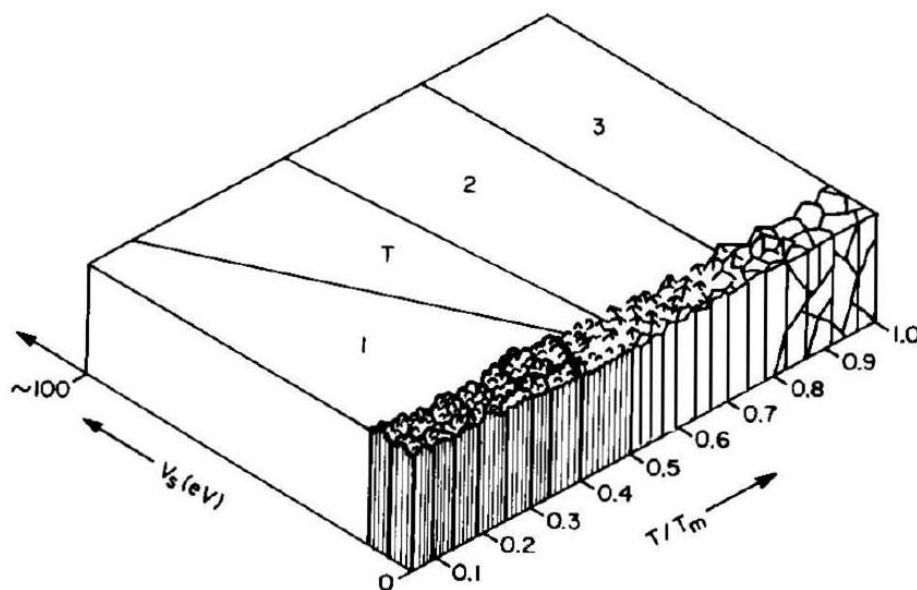
Algumas propriedades dos revestimentos que são dependentes do tipo de microestrutura podem ser modificadas com a presença da tensão de polarização aplicada ao substrato. O aumento da energia de bombardeamento interfere no processo de nucleação e crescimento do filme; e isto conseqüentemente modifica o tipo de microestrutura final do revestimento (CHAPMAN, 1980). Através da tensão de polarização consegue-se obter mudanças sobre a superfície da amostra, o qual se pode ressaltar (ROSSNAGEL, et al., 1989):

- Orientação cristalina preferencial;
- Aumento na densidade do filme;
- Expansão ou contração da estrutura cristalina;
- Efeitos sobre a topografia do filme;
- Aumento na difusão volumétrica e/ou superficial;
- Mudança na densidade de nucleação, no estágio inicial do filme;
- Redução no tamanho de grão;

Messier (1984) verificou que a vizinhança entre a zona 1 e T, conforme mostra o modelo de Thornton na figura 7 varia com a tensão de polarização aplicado ao substrato e a pressão de gás no sistema. Na figura 8 pode-se observar que a

tensão de polarização modifica as características da microestrutura entre as zonas 1 e T, deslocando a zona T para a região de baixa temperatura.

Figura 8 - Modelo de zonas de Thornton revisado por Messier. Crescimento do filme em função da temperatura e da tensão de polarização aplicado ao substrato. A relação T/T_m é a razão entre a temperatura da amostra (T) e a temperatura de fusão do material a ser depositado (T_m).



Fonte: MESSIER, 1984

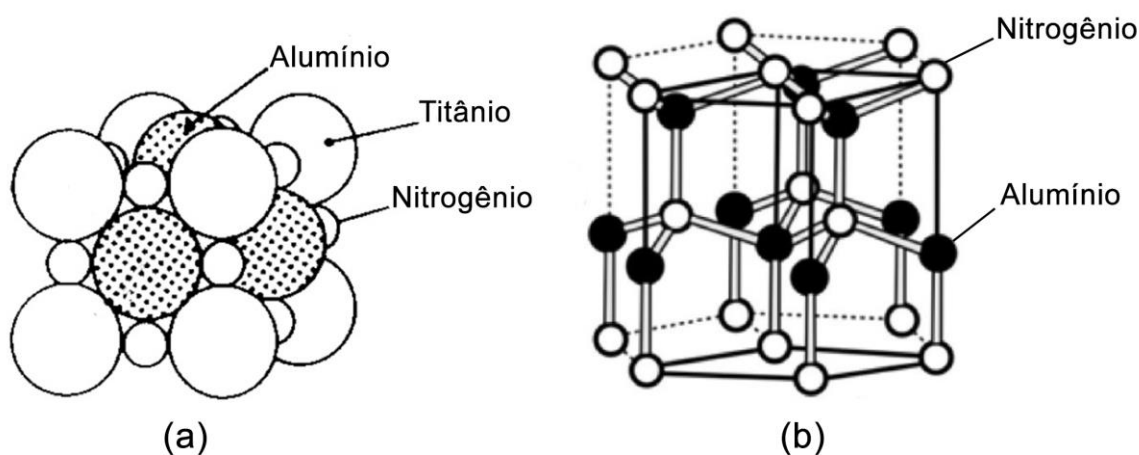
3.4 SISTEMA $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$

Filmes de titânio-alumínio-nitrogênio se resumem em um sistema ternário, metaestável e policristalino, onde diferentes características microestruturais, podem ser obtidas, através da variação da concentração de alumínio na microestrutura $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ ($0 \leq x \leq 1$) (TENTARDINI, et al., 2008); da variação do fluxo de nitrogênio, no processo de deposição por sputtering (IRUDAYARAJ, et al., 2007) e/ou da tensão de polarização aplicado ao substrato (WUHRER, et al., 2002).

No sistema titânio-nitrogênio, o titânio exibe um alto intervalo para a solução sólida, estabilizando a fase α -hexagonal, bem como, os nitretos Ti_2N e TiN . Por outro lado, o alumínio dissolve pouco nitrogênio, e apresenta uma “quase” composição estequiométrica, na formação do AlN (FROMM, et al., 1976). A quantidade de alumínio adicionado na microestrutura titânio-nitrogênio, onde átomos de titânio são substituídos por átomos de alumínio, em solução sólida, pode promover a formação

de uma estrutura cúbica de face centrada e/ou hexagonal compacta (AlN-“Wurtzite”) (WAHLSTRÖM, et al., 1993); bem como, hexagonal simples (Ti_2AlN , $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$); e/ou perovskita (Ti_3AlN) (maiores detalhes em SCHUSTER, et al., 1984). Na célula cúbica, os átomos de nitrogênio ocupam as regiões intersticiais octaédricas, promovendo uma estrutura similar ao NaCl (TOTH, 1971). A figura 9 mostra uma representação esquemática referente a estrutura cúbica $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$ e uma estrutura hexagonal do nitreto de alumínio (AlN-“Wurtzite”).

Figura 9 - Representação esquemática. (a) estrutura cúbica de $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$; (b) estrutura hexagonal (“Wurtzite”) do nitreto de alumínio (AlN).



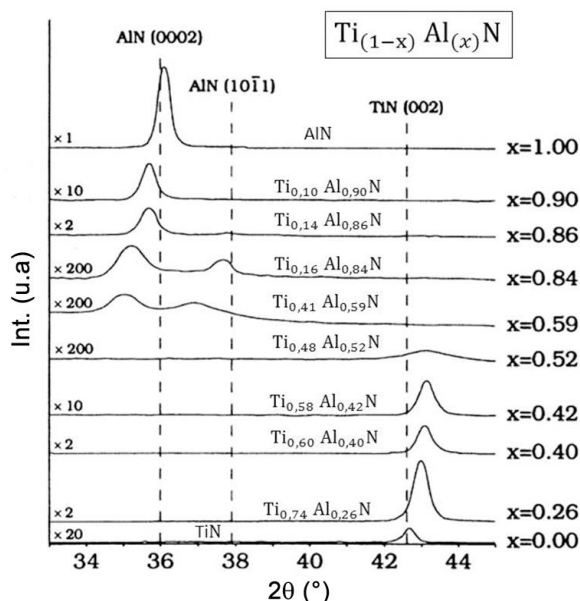
Fonte: adaptado de: (a) KNOTEK, et al., 1987 e (b) CERVENKA, et al., 2013.

Conforme reportaram Fromm e Gebhardt (1976), os nitretos TiN e AlN, são estáveis termoquicamente, e a energia livre de Gibbs para a formação de ambos, são similares $\{\Delta G^\circ(\text{TiN}) = -335770 + 92,9T$ e $\Delta G^\circ(\text{AlN}) = -322170 + 92,9T$; devido a reação Ti (ou Al) + $\frac{1}{2}\text{N}_2 = \text{TiN}$ (ou AlN), onde ΔG° é dado em Joules e T em Kelvin}. De acordo com Toth (1971), a estrutura dos nitretos é determinada pela razão entre o raio atômico do nitrogênio e o raio atômico do metal de transição. Se essa razão for menor do que 0,59; a estrutura cúbica ou hexagonal, poderá ser formada. A razão entre o nitrogênio e o titânio, e entre nitrogênio e o alumínio são 0,504 e 0,527 respectivamente. Com a substituição de átomos de titânio por átomos de alumínio, a razão poderá se manter menor do que 0,59; e a estrutura $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$ poderá permanecer cúbica, similar ao TiN.

Wahlström e seus colaboradores (1993) investigaram as fases e as microestruturas de filmes de $\text{Ti}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{N}$, depositados por “DC magnetron sputtering”,

variando a concentração de alumínio entre $0 \leq x \leq 1$. A figura 10 mostra o difratograma obtido pelos autores. Foi reportado que para o intervalo entre $0 \leq x \leq 0,52$; apenas a estrutura cúbica de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ foi formada. Para filmes com $x \geq 0,59$; somente a estrutura hexagonal (AlN-“Wurtzite”) foi identificada.

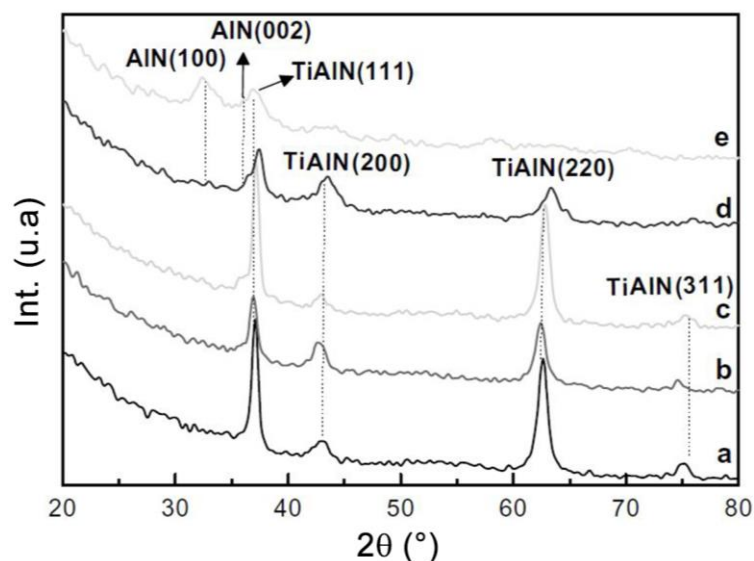
Figura 10 – Difração de raios x para filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ com $0 \leq x \leq 1$, depositados sobre SiO_2 a $500^\circ C$ por “DC magnetron sputtering”.



Fonte: adaptado de Wahlström, et al., 1993.

No entanto, os resultados de Hao, et al., (2011) mostraram que, filmes com alta concentração de alumínio (como por exemplo, $x=0,67$ e $x=0,75$) podem apresentar as duas fases (cúbica- $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ e hexagonal-AlN-“Wurtzite”), de modo simultâneo. A figura 11, mostra o resultado de difração de raios x, apresentado pelos autores.

Figura 11 – Os padrões de DRX obtidos por DC/RF magnetron sputtering depositado sobre substrato de silício polarizado em -80V: (a) $Ti_{0,75}Al_{0,25}N$; (b) $Ti_{0,63}Al_{0,37}N$; (c) $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$; (d) $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$ e (e) $Ti_{0,25}Al_{0,75}N$.

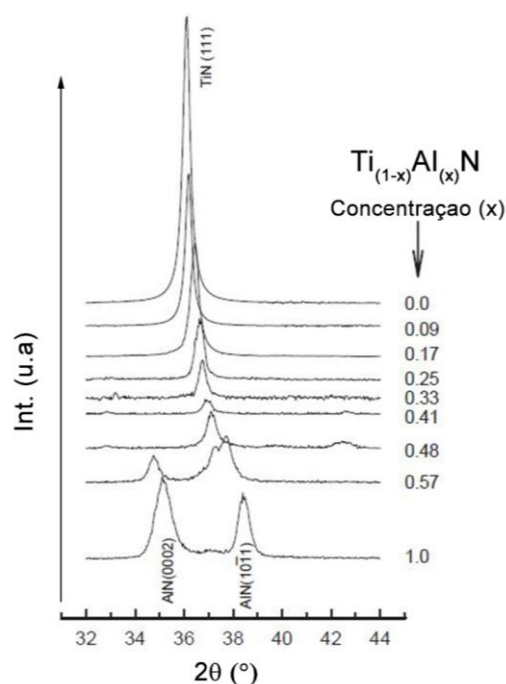


Fonte: adaptado de Hao, et al., 2011.

A presença das duas fases simultaneamente, da mesma forma, foi descrito por Tanaka, et al., (1993), para filmes de $Ti_{0,31}Al_{0,69}N$ e $Ti_{0,29}Al_{0,71}N$. Ikeda e Satoh (1991) observaram esta característica em filmes de $Ti_{0,30}Al_{0,70}N$, e somente a estrutura tipo “AlN-Wurtzite”, em filmes de $Ti_{0,15}Al_{0,85}N$.

A estrutura cúbica $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ pode sofrer decomposição em uma estrutura “AlN-Wurtzite” (ou uma mistura de ambas), a medida que a concentração de alumínio no filme cresce, indicando que a estabilidade da fase cúbica diminui, quando o alumínio é adicionado na microestrutura titânio-nitrogênio. Esta característica foi ilustrada por Liu, et al., (2003), para filmes com diferentes concentrações de alumínio, conforme mostra a figura 12.

Figura 12- Difração de raios x para filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, com diferentes concentrações de alumínio (x) depositados por “DC magnetron sputtering”. A temperatura e a tensão de polarização aplicada ao substrato foram: 80°C e -60V, respectivamente. Para valores de (x) entre $0 \leq x \leq 0,48$, uma fase com estrutura cúbica tipo NaCl de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ foi identificada. Para $x=0,57$, os picos de difração das fases cúbica de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ e hexagonal-AlN-“ Wurtzite” são formadas. Para $x=1$, somente o nitreto de alumínio foi formado. A estrutura cúbica $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ (1 1 1) se desloca para maiores valores de 2θ , à medida que a concentração de alumínio cresce.



Fonte: adaptado de LIU, et al., 2003.

Conforme Rafaja, et al., (2004), quando a concentração de alumínio excede 35% atômico em filmes de $Ti_{0,17}Al_{0,83}N$ e $Ti_{0,09}Al_{0,91}N$, a estrutura hexagonal “AlN-Wurtzite” torna-se predominante, e a fase cúbica $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, aparece em forma de nanocristais. No entanto, o alumínio pode interferir na cristalinidade do filme, prejudicando a difusão do titânio e nitrogênio. Um excesso de alumínio incorporado na microestrutura pode induzir defeitos na rede, formando uma fase amorfa (LIU, et al., 2003).

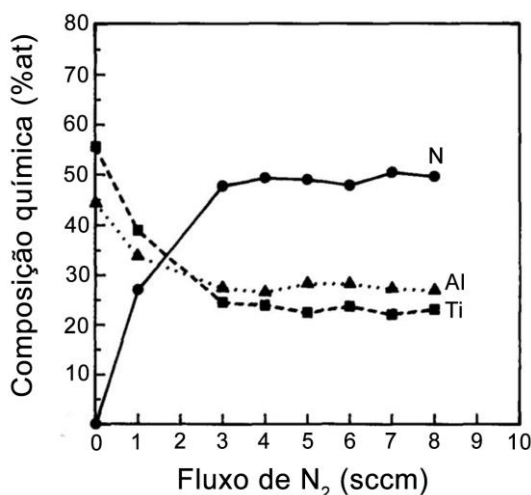
O parâmetro de rede para a estrutura cúbica de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ decresce, com o incremento da quantidade de alumínio na microestrutura, devido ao raio atômico do alumínio (0,143nm) ser menor do que o titânio (0,146nm) (LIU, et al., 2003; IRUDAYARAJ, et al., 2007). O efeito da adição de alumínio no espaçamento interatômico, foi investigado por Lii (1998), realizando a medição da distância

interplanar (1 1 1), em função da concentração de alumínio. O autor reportou que o espaçamento diminui linearmente, à medida que os átomos de alumínio substituem os átomos de titânio (0,248nm para o TiN e 0,243nm para $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ com 25% atômico de Al). Este decréscimo de forma linear, similarmente, foi discutido por Wahlström, et al., (1993), na avaliação da distância interplanar (0 0 2).

Além da proporção entre alumínio e titânio, proveniente do alvo, durante a deposição por sputtering, o fluxo de nitrogênio exibe influência sobre a formação das microestruturas. Filmes de $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$ foram estudados por Irudayaraj e seus colaboradores (2007), depositados por sputtering, sobre vários fluxos de nitrogênio. Os autores reportaram que os filmes sem a presença gás reativo de N_2 , apresentaram uma estrutura tipo tetragonal, com a formação da fase TiAl. Com adição do N_2 em até 5 sccm, os filmes apresentaram as fases cúbica $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ e hexagonal “AlN-Wurtzite”. Entre os fluxos de 5 a 20sccm, somente a fase cúbica $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ foi observada. Para fluxos maiores que 25 sccm, os autores observaram os filmes com uma estrutura amorfa.

Estudos feitos por Shew, et al., (1995), demonstraram que a proporção de titânio e alumínio decresce, à medida que o fluxo de N_2 é acrescentado na deposição, em até 4sccm. Nenhuma mudança significativa na composição de nitrogênio, titânio e alumínio, foi observada, com fluxos acima de 4 sccm, conforme mostra a figura 13.

Figura 13 - Análise por WDS (espectroscopia por comprimento de onda dispersivo) da composição química (%at) em filmes de $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$, depositados por sputtering sobre aço, a uma temperatura de 350°C.

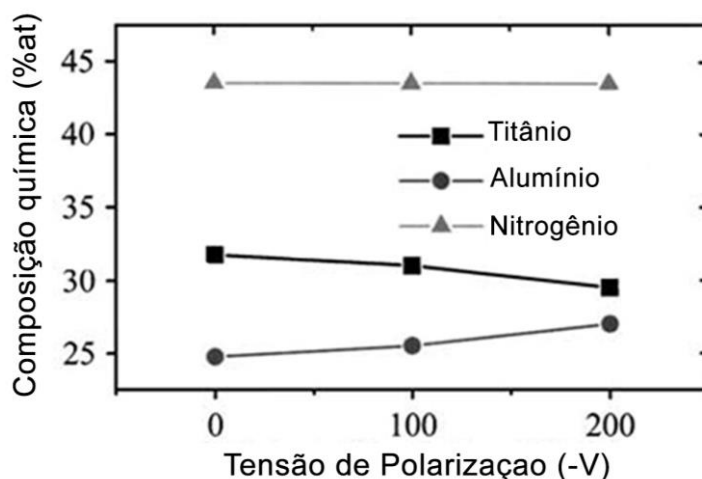


Fonte: adaptado de SHEW, et al., 1995.

A influência do fluxo de nitrogênio sobre a razão Al/Ti no filme, do mesmo modo, foi descrito por Irudayaraj, et al., (2007), onde observaram o mesmo comportamento na razão Al/Ti, com a adição no fluxo de N_2 , em até 5sccm.

Wuhrer, et al., (2002) e Hakansson, et al., (1987), reportaram que o incremento na tensão de polarização, não afeta de forma significativa, a composição química do filme, no intervalo entre 0 a -200V. Essa característica foi discutido por Roos, et al., (1990), onde os autores enfatizaram que a razão Al/Ti não se altera de forma significativa com o aumento da tensão de polarização aplicado ao substrato. A figura 14 ilustra o resultado obtido por Wuhrer, et al., (2002).

Figura 14 - Efeito da tensão de polarização em relação à composição química do filme de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, depositados por sputtering, a 240°C.



Fonte: adaptado de WUHRER, et al., 2002.

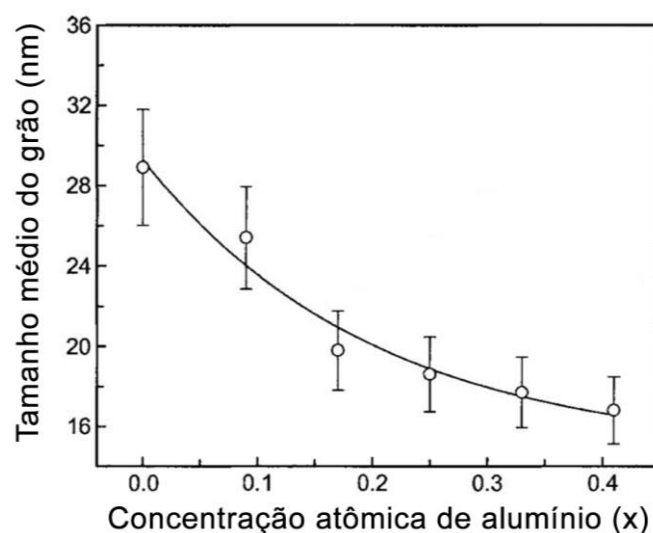
3.4.1 Tamanho de grão

A substituição de átomos de titânio por átomos de alumínio, no sistema TiN, não afeta apenas o parâmetro de rede do cristal, mas também modifica o tamanho médio de grão (LIU, et al., 2006). As variáveis de processamento como fluxo de N_2 (IRUDAYARAJ, et al., 2007) e a tensão de polarização aplicada ao substrato (BENEGRA, et al., 2006), do mesmo modo, afeta o tamanho médio de grão do filme.

O incremento na concentração atômica de alumínio no sistema $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, implica em um decréscimo no tamanho médio do grão, conforme mostrou Liu, et al., (2006) em seus estudos, por magnetron sputtering. Os autores observaram uma queda de forma exponencial, para o tamanho médio do grão, à medida que a

concentração atômica de alumínio no filme cresceu. A figura 15, mostra o resultado obtido pelos autores.

Figura 15 - Evolução do tamanho médio do grão (nm), para filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, em função da concentração atômica de alumínio ($0 \leq x \leq 0,4$). O processo de deposição foi por magnetron sputtering, com substrato polarizado a -60V.



Fonte: adaptado de Liu, et al., 2006.

A mudança no tamanho médio do grão devido a adição de alumínio na estrutura TiN, modifica a rugosidade superficial do filme. Esta característica foi discutida por Liu, et al., (2003), onde os autores avaliaram o comportamento da rugosidade quadrática média, em função da concentração atômica de alumínio, depositados por “DC magnetron sputtering”. Os autores reportaram que a rugosidade quadrática média decresce, com o incremento de alumínio na matriz TiN, obtendo uma superfície menos rugosa. Este decréscimo torna-se significativo, em filmes com 20% atômico de Al, obtendo valores próximos a 2nm.

O resultado reportado por Irudayaraj, et al., (2007), mostrou que o acréscimo no fluxo de N_2 , influencia o tamanho médio do grão. Conforme discutiram os autores, em processo por magnetron sputtering, o acréscimo de N_2 em até 15sccm, resulta em um decréscimo no tamanho médio de grão de 14nm para 5 nm, devido a presença da fase cúbica $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ em nanocristais.

Hakansson, et al., (1987), estudou a influência da tensão de polarização sobre o tamanho médio de grão, em filmes de $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$. Os autores reportaram que o tamanho médio do grão, desce de 105nm para 40nm, com o incremento

na tensão de polarização, entre 0V e -200V, no processo por “DC magnetron sputtering”. Segundo os autores, a tensão de polarização negativa de até -100V aplicado ao substrato, diminui a densidade de vazios e o tamanho média da coluna, em microestrutura colunares, sem aumentar significativamente a densidade de defeitos. No entanto, resultados diferentes foram observados por Wuhrer, et al., (2002), em filmes com 25% atômico de alumínio, utilizando o sputtering. Uma queda no tamanho médio do grão (165nm para 90nm), foi observado somente entre 0 a -100V. Entre -100V e -200V, o tamanho médio do grão obteve um acréscimo para 130nm. Conforme os autores, a mudança no tamanho de grão está relacionada com a mudança na cinética do bombadeamento das partículas sobre o substrato, assunto discutido por Musil, et al., (1990) e Chapman (1980), abordado no item 3.3.2.

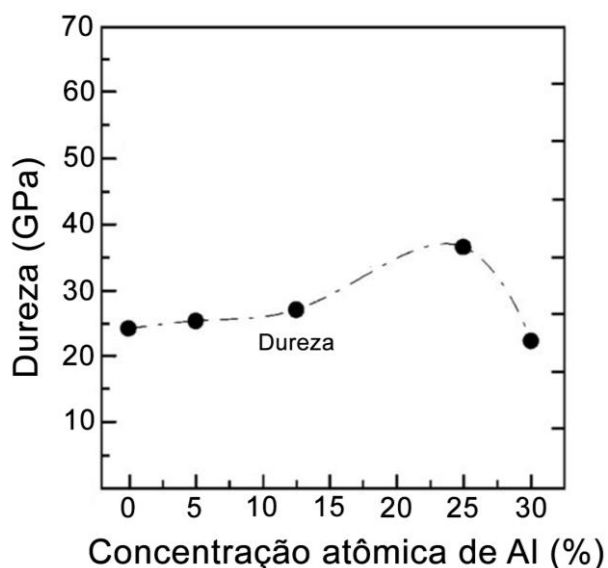
A característica no decréscimo do tamanho de grão, influenciado pela tensão de polarização, do mesmo modo, foi observado por Benegra, et al., (2006) em filmes de TiN.

3.4.2 Dureza

Materiais que exibem alta dureza intrínseca podem ser caracterizados por apresentar alta energia coesiva e alto grau de ligação covalente. Outra característica que influencia a dureza é a capacidade de resistir à geração e a propagação de discordâncias dos planos cristalinos, contidos no volume do filme, o qual está relacionado diretamente com a sua microestrutura. Neste caso, os contornos de grãos, impurezas, precipitados e vacâncias, resultam em parâmetros que modificam diretamente a dureza do revestimento (BUNSHAH, 2001).

O comportamento da dureza em função da concentração de alumínio em filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, depositados por “DC magnetron sputtering”, foi investigado por Lii, (1998). A figura 16 mostra o resultado obtido pelo autor.

Figura 16 - Dureza de filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, depositados por “DC magnetron sputtering”, sobre aço M2, em função da concentração atômica de alumínio(%) no filme.

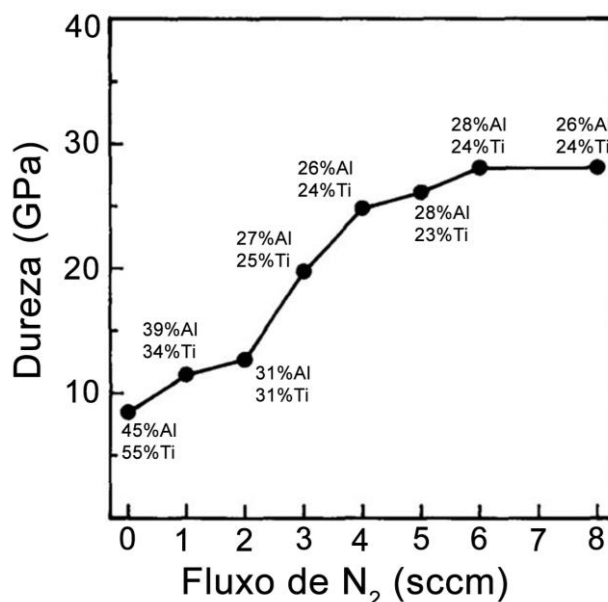


Fonte: adaptado de Lii, (1998).

Os resultados de Lii, (1998), conforme ilustrado na figura 16, mostraram que a máxima dureza em filmes de $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$, foi obtida com 25% atômico de alumínio, em sua composição química. Filmes com percentuais acima desse valor, demonstraram uma queda significativa na dureza. Conforme reportou o autor, este decréscimo pode estar relacionado com o excesso de alumínio na microestrutura e uma possível formação de uma fase amorfa, devido a fase predominante de AlN-“Wurtzite”; indo de acordo com a discussão proposta por Liu, et al., (2003).

Shew, et al., (1995) avaliou a dureza em filmes de $Ti_{0,50}Al_{0,50}N$, em função do fluxo de gás reativo de N_2 , no processo por magnetron sputtering. A dureza apresentou um aumento de forma contínua, até um valor máximo de 27,5 GPa, para um fluxo de 6 sccm. Esse aumento na dureza está relacionado com a formação de uma microestrutura mais densa e grãos mais finos, conforme reportaram os autores. A figura 17 exhibe os resultados obtidos por Shew, et al., (1995).

Figura 17 - Evolução da dureza em filmes de $\text{Ti}_{0,50}\text{Al}_{0,50}\text{N}$ depositados por sputtering sobre aço ferramenta M2, em função do fluxo de gás reativo de N_2 . A temperatura de deposição foi de 350°C e a espessura do filme foi de $4\mu\text{m}$. Em cada ponto do gráfico é descrito a composição química (%at) do filme.



Fonte: adaptado de SHEW, et al., 1995.

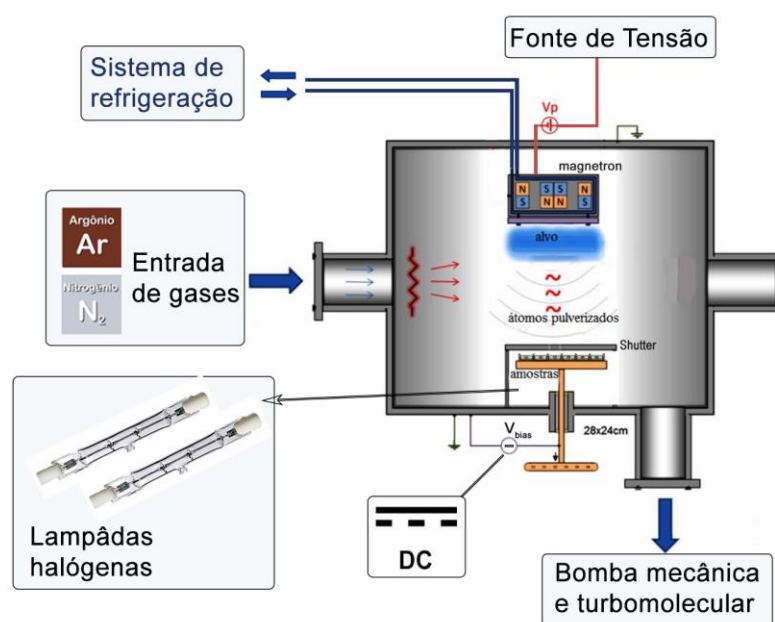
A tensão de polarização aplicada ao substrato pode promover a redução no tamanho de grão, e conseqüentemente, implicar em um acréscimo na dureza do filme (HAKANSSON, et al., 1987). Barshilia, et al., (2009) reportaram existir um aumento significativo na dureza em até 35GPa, com acréscimo na tensão de polarização em até -75V, em processo por magnetron sputtering. Conforme discutiram os autores, o acréscimo na tensão de polarização promove o aumento na energia dos íons que bombardeiam a superfície da amostra, resultando em um filme mais denso e grãos mais finos, contribuindo para o aumento na dureza.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamento utilizado para a deposição dos filmes

A câmara de descarga construída no laboratório de plasmas, filmes e superfícies da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) consiste em um cilindro em aço inoxidável com diâmetro de 280mm e altura de 240mm. Possui quatro janelas para observação ou fixação de equipamentos de diagnóstico, porém, uma destas janelas foi utilizada para entrada de gases (argônio, oxigênio e/ou nitrogênio). No interior da câmara são dispostos o porta amostra, localizado na parte inferior e o sistema magnetron, situado na região superior; exibindo uma configuração frente a frente entre o magnetron e o substrato. Entre eles se montou um anteparo móvel (máscara) denominado “Shutter”, cuja função foi evitar a deposição dos filmes sobre as amostras durante a limpeza (“pré-sputtering”) do alvo. A distância utilizada entre o alvo e o porta amostra foi de 78 mm. Essa distância modifica a corrente de íons que atingem o substrato durante a deposição (maiores detalhes em Musil, et al., 1990). A figura 18 mostra uma representação esquemática do reator de deposição utilizado neste trabalho.

Figura 18 - Representação esquemática do aparato experimental utilizado nas deposições dos filmes.



Fonte: adaptado de SCHOLTZ, et al., 2015.

O sistema magnetron (contendo ímãs de SmCo_5) utilizado na deposição foi do tipo diodo (um anodo e um catodo), planar com geometria cilíndrica e do Tipo-2. Os ímãs contidos no sistema promoveu uma configuração de linhas de campo magnético de tal modo que, o plasma pode ser confinado próximo ao catodo criando uma trilha de erosão na superfície do alvo. O sistema foi refrigerado através de uma unidade de refrigeração que utiliza água em um ciclo fechado, permitindo que o alvo e os ímãs fossem mantidos com temperatura próxima a do ambiente, durante a deposição dos filmes.

O alvo que consiste em uma chapa plana metálica fixado sobre o magnetron, possui uma composição química de titânio e alumínio ($\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$) e dimensões iguais a 100 mm de diâmetro e 4 mm espessura. O anodo foi constituído pelas paredes da câmara que foram aterrados.

O sistema de vácuo da câmara de descarga consiste em uma bomba mecânica da marca Edwards E2M5 com capacidade de 6,7 m^3/h ; conectada em paralelo a uma bomba molecular PFEIFFER HiPace 80 com capacidade de 33 litros/hora. A bomba mecânica foi utilizada para produzir vácuo até aproximadamente 30 mtorr. Em seguida, com auxílio da bomba molecular pode-se baixar a pressão para até 8×10^{-5} torr. A pressão na câmara de descarga foi medida com dois medidores; um tipo capacitivo com faixa de operação entre 1,0 Torr (133 Pa) e 10^{-4} Torr (10^{-2} Pa) e outro tipo Penning com faixa de operação entre 10^{-2} Torr (1 Pa) e 10^{-7} Torr (10^{-5} Pa).

O aquecimento dos substratos durante a deposição foi possível através de duas lâmpadas do tipo halógenas, alojadas e posicionadas simetricamente no interior do porta amostra. Estas lâmpadas foram alimentadas com uma fonte de 24,0 VAC, possibilitando o controle sobre a temperatura final das amostras, utilizando um dispositivo microcontrolado interligado a um termopar tipo cromel–alumel. A temperatura de deposição foi igual para todos os tratamentos de 300°C.

O fluxo dos gases foi aferido por controladores de fluxo de massa de 20 sccm (unidade padrão de fluxo, centímetro cúbico por minuto). Neste trabalho foram utilizados os gases de alta pureza (99,99%) argônio e nitrogênio para a deposição dos filmes.

As amostras foram polarizadas (V_{Bias}) através de uma fonte de corrente contínua com tensão ajustável, entre 0 e -300 V, interligada ao porta amostra, onde

foi isolada da câmara. Para todas as deposições, as amostras foram polarizadas em -20 V.

A fonte utilizada para gerar o plasma durante a deposição dos filmes foi uma fonte comercial modelo DC Pinnacle Plus[®] (https://www.advanced-energy.com/en/Pinnacle_Plus.html). Esta fonte possibilita ajustar a frequência de pulso entre 5 a 350 KHz, além de optar pela utilização de corrente contínua durante o processo. Neste trabalho, os filmes foram depositados em corrente contínua e pulsada, com frequência de 50, 100, 200 e 300 KHz, com tempo reverso igual para todos de 1,1 μ s. A característica da onda gerada pela fonte foi avaliada através de um osciloscópio da marca Tektronix modelo TDS2024B, utilizando duas pontas para leitura dos dados, Minipa TX3100 e Tektronix P2220.

4.2 Materiais do Substrato

Este trabalho utilizou três diferentes tipos de substratos: silício (1 1 1) tipo p, lâminas de vidro para microscopia e aço. Similar ao aço H13, o aço com denominação DIEVAR[®] foi desenvolvido pelo grupo UDDEHOLM (http://www.bucorp.com/dievar_h.htm) de origem sueca que produz e comercializa aços para ferramentas. Este é um material especial ligado ao Cromo-Vanádio-Molibdênio que possui aplicações onde envolvem ciclos térmicos em alta temperatura como fundição, forjamento e extrusão; além de aumentar a vida em fadiga para matrizes de injeção de alumínio, oferecendo alta resistência a trincas térmicas, desgaste a quente e deformação plástica. As amostras apresentaram formato retangular com dimensões iguais a 20mm x 22mm x 19mm. A tabela 1 mostra a composição química do aço em porcentagem de peso.

Tabela 1 - Composição química do aço Dievar[®] em porcentagem de peso.

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Co	W	V	Fe
0,40	0,20	0,42	0,10	5,31	2,34	0,80	0,30	0,51	Balanço

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os substratos de aço foram fornecidos termicamente tratados pela empresa Tecnotêmpera (<https://www.tecnotempera.com.br>) através do processo de

têmpera e revenimento. Inicialmente o alívio de tensões foi realizado a 650°C por 2h. O pré-aquecimento que antecede a austenitização foi feito em quatro condições: 550°C por 1h; 730°C por 40 minutos; 850°C por 40 minutos e 940°C por 1,3h. A austenitização ocorreu a 1025°C por 30 minutos e o revenimento foi seguido em três temperaturas, 500°C, 615°C e 560°C; com tempos iguais de 2h. A dureza final obtida foi de 47 HRC.

As amostras de silício e vidro apresentaram geometria final iguais a 10mm x 10mm x 0,6mm e 25mm x 25mm x 1,2mm respectivamente. A utilização destes dois substratos na deposição facilitou determinar a espessura do revestimento e analisar sua microestrutura. O substrato de aço possibilitou medir a dureza, o módulo de elasticidade e analisar as fases presentes do filme através da difração de raios x.

4.3 Preparação dos substratos para a deposição

Antes do processo de deposição as amostras de silício e vidro foram limpas com detergente e lavagem com álcool sob ultrassom, por um período de 10 minutos. A preparação metalográfica das amostras de aço se iniciou pelo processo de retífica plana, para corrigir o paralelismo entre faces, onde uma destas faces foi escolhida para ser revestida com o filme. O procedimento seguinte englobou o processo de lixamento e polimento com abrasivo a base de partículas de alumina (Al_2O_3) com diâmetro de 1 μm . Após o processo de polimento, as amostras de aço foram limpas com detergente e lavagem com álcool sob ultrassom, por um período de 10 min.

4.4 Processo de deposição

Os substratos foram organizados no porta amostra de modo que, para cada deposição fossem utilizadas duas amostras de aço, uma amostra de vidro e duas amostras de silício. Uma amostra de silício teve uma pequena área de sua superfície protegida para obter uma região sem filme. Desta forma, foi possível criar um degrau e assim, permitir uma medição da espessura do filme através de um perfilômetro. Antes de fechar totalmente a câmara, o “Shutter” foi posicionado sobre as amostras para posterior limpeza do alvo.

Com a câmara fechada o processo de deposição se iniciou produzindo vácuo no sistema. A bomba mecânica foi acionada inicialmente e foi produzido vácuo até

aproximadamente 30 mtorr. Atingindo essa magnitude de pressão na câmara, a bomba molecular foi ativada e a pressão foi diminuída até 2×10^{-4} torr. Somente após atingir este nível de pressão, o sistema de aquecimento pode ser acionado e configurado para aquecer e manter as amostras a uma temperatura de 300°C. Nesta etapa do processo, o sistema de refrigeração do sistema magnetron foi acionado juntamente com o sistema de aquecimento. Durante o aquecimento da câmara, a pressão do sistema aumentou e foi necessário aguardar até a pressão atingir novamente 2×10^{-4} torr para realizar a limpeza do alvo (pré-sputtering).

A limpeza do alvo foi realizada utilizando somente o plasma de argônio com um fluxo de 1,48 sccm e uma corrente de 1,0 ampere por 3 minutos. Esta condição foi aplicada em todas as deposições. Após a limpeza, a fonte foi desligada e o fluxo interrompido. Foi verificado que a pressão na câmara se aproximou de 8×10^{-5} torr.

Antes de se realizar a deposição utilizando o nitrogênio e argônio na atmosfera do plasma (deposição reativa) foi necessário obter as curvas de histerese do processo, através da medida da pressão parcial em função do fluxo de gás de nitrogênio (gás reativo). Esta é uma característica importante para este processo, pois, durante a deposição, o gás reativo pode reagir com o alvo ocasionando o fenômeno denominado como “envenenamento do alvo” que reduz significativamente a taxa de deposição e causa perturbação na descarga, chegando a interromper o processo (FONTANA, 1997). Uma das finalidades da curva de histerese é avaliar o valor correto da vazão de gás reativo no processo, para evitar o completo envenenamento do alvo (ROHDE, et al., 1991).

Os parâmetros utilizados para a deposição dos filmes estão exibidos conforme a tabela 2.

Foram depositados filmes com a fonte no modo corrente contínua e pulsada; no modo metálico e no modo reativo. Para o modo reativo, o fluxo de nitrogênio foi variado em cinco valores: 1,43sccm; 2,69sccm; 3,82sccm; 4,79sccm e 6,72sccm. As amostras depositadas em corrente contínua foram denominadas com o termo DC (“Direct Current”) e as amostras depositadas de forma pulsada, foram denominadas utilizando o valor da frequência de pulso utilizado na deposição.

Os tempos de deposição exibidos na tabela 2 foram determinados para que a espessura do revestimento apresentasse valores próximos a 2µm. Após o processo de deposição, as amostras foram resfriadas em uma taxa de aproximadamente 5°C por minuto, permanecendo no interior da câmara de descarga sob vácuo.

Tabela 2-Parâmetros utilizados na deposição dos filmes. A temperatura de deposição, corrente, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, 1,00A, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.

Amostras		Tempo de deposição (min)	Corrente de Polarização (mA)	Voltagem média do catodo (V)	Fluxo de Nitrogênio (sccm)
Ti+Al	DC	20	22	490	0
	50 KHz		20	461	
	100 KHz		25	430	
	200 KHz		23	371	
	300 KHz		20	332	
Ti+Al+N	DC – 1,43 sccm	20	22	475	1,43
	DC – 2,69 sccm	25	20	456	2,69
	DC – 3,82 sccm	120	23	425	3,82
	DC – 4,79 sccm	90	10	380	4,79
	DC – 6,72 sccm	110	18	347	6,72

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

4.5 Caracterização das amostras

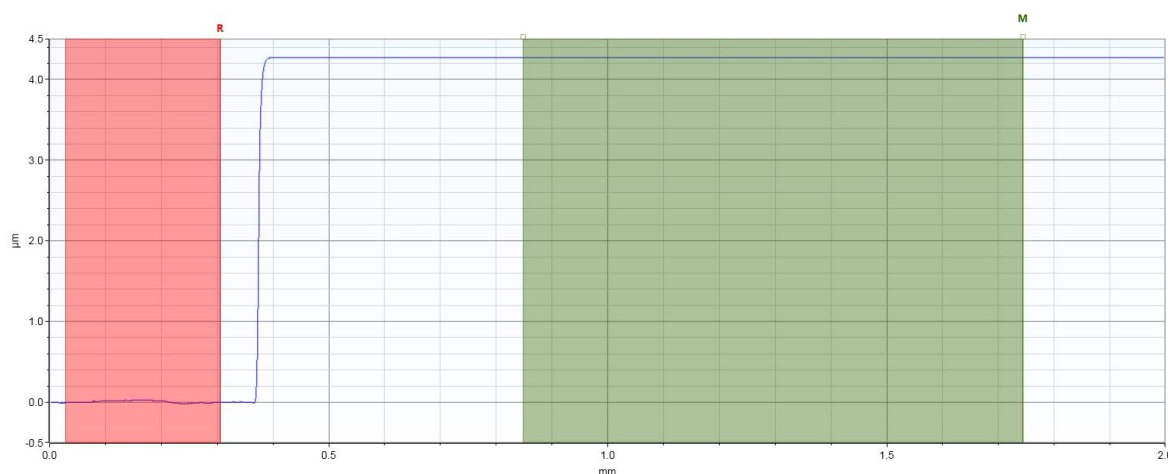
Os filmes obtidos foram caracterizados utilizando um perfilômetro, difração de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (FEG/MEV), espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência (EDS), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS), ensaio de adesão Rockwell C e indentação instrumentada.

4.5.1 Perfilômetro

A região protegida na superfície do silício conforme comentado no início do item 4.4, pode criar um degrau entre as superfícies do filme e substrato. Esta interface entre uma região com e sem filme, foi utilizado para medir a espessura do

revestimento, utilizando um perfilômetro. O equipamento utilizado foi da marca BRUKER modelo DektakXT localizado no laboratório de filmes finos da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC. Este equipamento possui uma ponta de diamante que permite aplicar uma carga entre 1mg e 15mg de força. Os perfis obtidos foram adquiridos com o auxílio do software Vision64. A figura 19 exibe uma imagem do perfil gerado pelo software. No total, foram realizadas quatro medições por amostra. O valor para a espessura do filme foi considerada a média destas medições.

Figura 19 - Perfil (linha em azul) gerado pelo Software Vision64. A região em vermelho e verde refere-se à superfície sem e com o filme respectivamente. O degrau gerado na interface permitiu determinar a espessura do filme.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

4.5.2 Difração de raios x (DRX)

A análise foi realizada em um equipamento SHIMADZU modelo XDR 7000 cedido pelo Laboratório de materiais da Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUC-PR). O objetivo de se realizar a difração é poder verificar as fases presentes nos revestimentos. Os difratogramas foram feitos sobre a superfície de filmes depositados em substratos de aço DIEVAR[®], utilizando o alvo de cobre, o qual tem uma emissão predominante no comprimento de onda $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$. A energia utilizada foi de 40 keV, corrente de 30,0 mA, velocidade de escaneamento de 2,0° por minuto. O intervalo de varredura 2θ utilizado foi 25° a 90°. Os resultados obtidos

na difração foram comparados com o espectro de difração de raios x da amostra com padrões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

4.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV)

Para cada deposição, a amostra de silício revestida (sem o degrau) foi fraturada de modo que, a seção transversal do filme se revelasse. A superfície dos filmes e a seção transversal foram observadas utilizando a microscopia eletrônica de varredura, onde a microestrutura do revestimento pôde ser analisada. O equipamento utilizado foi um FEG-MEV da marca JOEL modelo 6701F, que está localizado no laboratório de microscopia eletrônica da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC.

4.5.4 Espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência (EDS)

A composição química dos filmes foi analisada utilizando a espectroscopia de energia dispersiva por fluorescência. Através desta técnica pode-se estimar a concentração entre Titânio e Alumínio ($Ti_{(1-x)}Al_{(x)}$) no revestimento. O equipamento utilizado foi da marca SHIMADZU modelo EDX-720, onde permite detectar elementos desde o Na ($z=11$) até U ($z=90$). A energia dos raios x utilizada foi **15 keV** com colimador de 3 mm, em vácuo, e corrente do tubo 218 μA . Este equipamento pertence ao laboratório de difratometria de raios x da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC.

4.5.5 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As informações sobre a topografia e rugosidade dos filmes foram obtidas através de um microscópio de força atômica; utilizando um equipamento da marca NanoSurf, modelo Nanite B, situado no laboratório de análise térmica da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC. A configuração de varredura da superfície do filme foi pelo modo contato com uma carga de 11,16nN. As imagens de topografia foram adquiridas pelo software NanoSurf CETR AFM com dimensões de 3 μm x 3 μm e tamanho de pixel de aproximadamente 6nm. A rugosidade média

(S_a) e a rugosidade quadrática média (S_{rms}) foram obtidas com o auxílio do software Nanosurf C3000, onde foi analisada uma área de $5,438\mu\text{m}^2$.

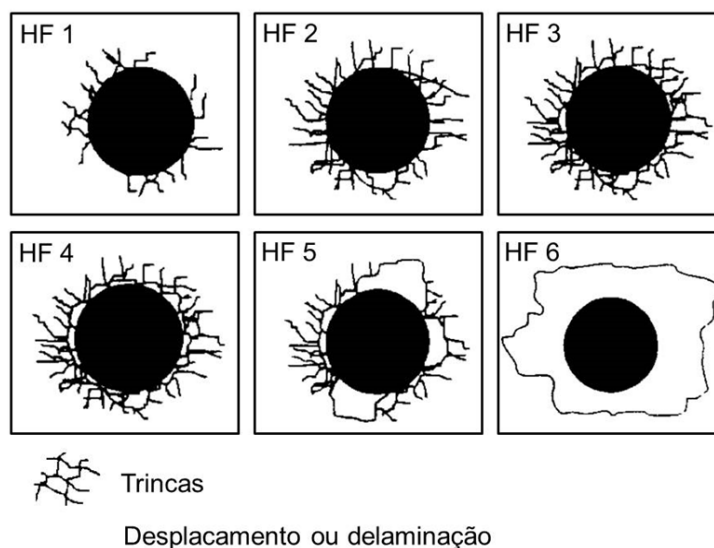
4.5.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x (XPS)

A análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios x permitiu identificar quantitativamente os elementos químicos presentes nos filmes. O equipamento utilizado foi da marca Thermo Scientific modelo K-alpha Surface analysis, localizado no laboratório de plasmas, filmes e superfícies da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). Antes de cada ensaio, uma limpeza com o bombardeamento de íons de argônio por 4 minutos foi realizada sobre o revestimento para eliminar óxidos ou possíveis contaminações. Os resultados obtidos foram analisados através do software Advantage.

4.5.7 Ensaio de adesão Rockwell C – Norma DIN-CEN/TS 1071-8

O ensaio de adesão Rockwell C foi empregado para avaliar a adesão dos filmes sobre o substrato de aço Dievar[®]. Este ensaio é uma técnica que pode ser facilmente realizada em filmes finos onde utiliza um penetrador com forma cônica que ao indentar a superfície do filme (carga máxima de 1471 N ou 150 Kgf) promove danos na borda da indentação. Após o ensaio, um microscópio óptico com ampliação de 100:1 é utilizado para avaliar os danos. Este ensaio providencia informações qualitativas sobre a adesão através das características das falhas na região da indentação. Utilizando a norma DIN - CEN/TS 1071-8 é possível comparar e classificar a adesão do filme com os índices de qualidade de adesão HF. Estes índices de qualidade variam entre HF1 até HF6. Filmes que apresentam índice entre HF1 até HF4 exibem adesão suficiente; para os índices HF5 e HF6 é considerado adesão insuficiente (HEINKE, et al., 1995; RECCO, et al., 2008). A figura 20 mostra os índices de qualidade HF conforme a norma DIN - CEN/TS 1071-8.

Figura 20 - Índices de qualidade HF utilizados no ensaio de adesão Rockwell C conforme a norma DIN - CEN/TS 1071-8.



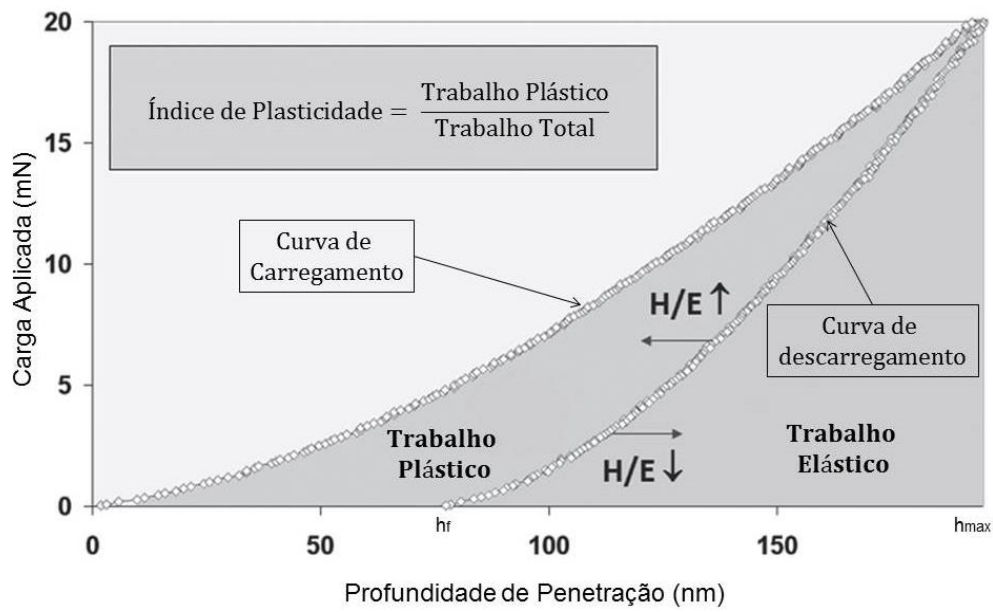
Fonte: adaptado HEINKE, et al., 1995

4.5.8 Indentação Instrumentada (II)

As propriedades mecânicas dos revestimentos como dureza (H) e módulo de elasticidade (E) foram analisadas utilizando a indentação instrumentada (II). O equipamento utilizado foi da marca CETR acoplado ao microscópio de força atômica (AFM). Este equipamento permite variar a aplicação da carga entre 1,0mN a 500,0mN de força, onde a relação entre a carga aplicada e a profundidade de penetração foi gerenciado pelo software UMT. A ponta utilizada no ensaio foi do tipo Berkovich e a carga máxima aplicada foi de 4,0 mN. A profundidade máxima de penetração não excedeu 10% da espessura do revestimento.

A figura 21 mostra uma típica curva de carregamento e descarregamento apresentado por Wood (2015).

Figura 21- Curva de carregamento e descarregamento obtida pelo processo de nanoindentação realizado em filme de $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$ com uma carga máxima de 20mN. O índice de plasticidade é um parâmetro adimensional o qual mensura a proporção relativa entre a deformação plástica e elástica do filme durante a indentação. A relação H/E é um indicador da capacidade que o revestimento possui de acomodar as deformações elásticas sofridas pelo substrato quando submetido ao carregamento



Fonte: adaptado WOOD, 2015

Os dados obtidos desta curva utilizando a ponta tipo Berkovich são analisados pelo método proposto por Oliver e Pharr (1992), proveniente do método apresentado por Doerner e Nix (1986). O valor para o módulo de elasticidade (E) dos filmes depositados pode ser obtido a partir do módulo reduzido (E^*) através da equação de Hertz (1):

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

Sendo que:

- E : módulo de elasticidade do filme a ser determinado;
- E^* : módulo de elasticidade reduzido obtido diretamente do software UMT;
- E_i : módulo de elasticidade da ponta de diamante (~ 1050 GPa);
- ν_i : coeficiente de Poisson da ponta de diamante ($\sim 0,20$);

- ν : coeficiente de Poisson do filme depositado;

O valor considerado para o coeficiente de Poisson (ν) nos filmes TiAl foi o valor de 0,26 (HE, et al., 1995). No total foram realizadas 121 indentações por amostra, sendo que os cinco maiores e cinco menores valores foram desprezados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na sequência serão apresentados os resultados das caracterizações das propriedades, química e mecânicas dos revestimentos de TiAl e TiAlN, obtidos por diodo magnetron sputtering.

Esta seção inicia apresentando os resultados obtidos sobre os parâmetros de processo, como o formato da voltagem na descarga do plasma, utilizando a fonte bipolar assimétrica; e o alvo $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ (“Target”) utilizado na deposição dos revestimentos. Os resultados são mostrados na seção 5.1 e 5.2.

Por fim, os resultados obtidos sobre os revestimentos serão divididos em duas partes: deposição metálica $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$ e deposição reativa $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}+\text{N}_2$ e serão apresentados nas seções 5.3 e 5.4, respectivamente.

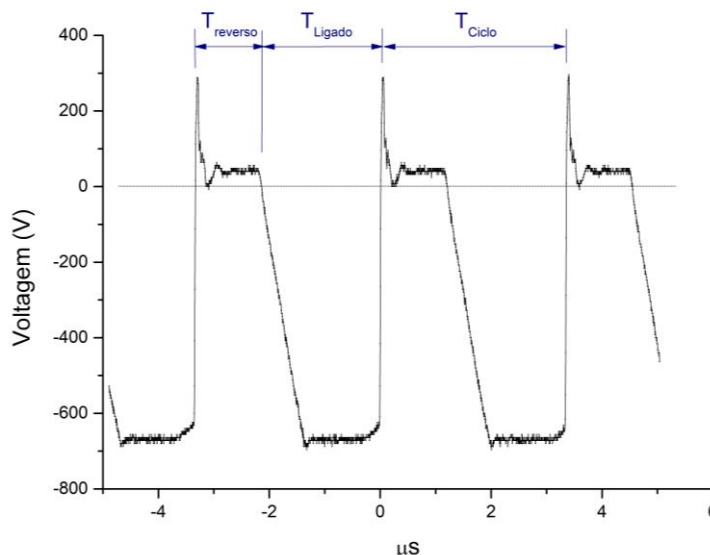
5.1 Fonte bipolar assimétrica

No início da investigação experimental foram obtidas as formas de onda da fonte de potência, responsável pela alimentação do plasma durante a deposição dos filmes. Os filmes foram depositados no modo em corrente contínua (“DC”) e pulsado. A figura 22 exibe a característica da onda gerada pela fonte de potência no modo pulsado utilizado neste trabalho.

O formato da onda gerada pela fonte Pinnacle Plus® foi diferente das características do formato teórico (Belkind, et al., 2005) e demonstrou similaridade com os experimentos de Bradley e Welzel (2009). Esta repetitiva modulação da voltagem da descarga se torna uma das principais características em processos por magnetron sputtering utilizando uma fonte pulsada. Neste caso, deve ser ressaltado que a duração do pulso ligado (T_{Ligado}) foi dependente particularmente do “Duty Cycle” utilizado neste trabalho.

Durante a deposição dos filmes metálicos (Ti-Al) utilizando a fonte no modo pulsado, pôde-se observar a ausência de arcos. Em todas as cinco condições de deposição feitas neste trabalho, a descarga manteve-se estável. Contudo, na deposição reativa (Ti-Al+N₂) utilizando a fonte no modo “DC”, a presença de arcos foi observado utilizando um fluxo de nitrogênio igual e acima de 3,82sccm. Nas condições com 4,79sccm e 6,72sccm, a presença de arcos se iniciou após 60 minutos de tratamento.

Figura 22 - Comportamento da voltagem gerada pela fonte em função do tempo da fonte comercial modelo DC Pinnacle Plus® utilizando o modo pulsado. A imagem exhibe a forma de característica operando na frequência igual a 300KHz e tempo reverso de 1,1 μ s.

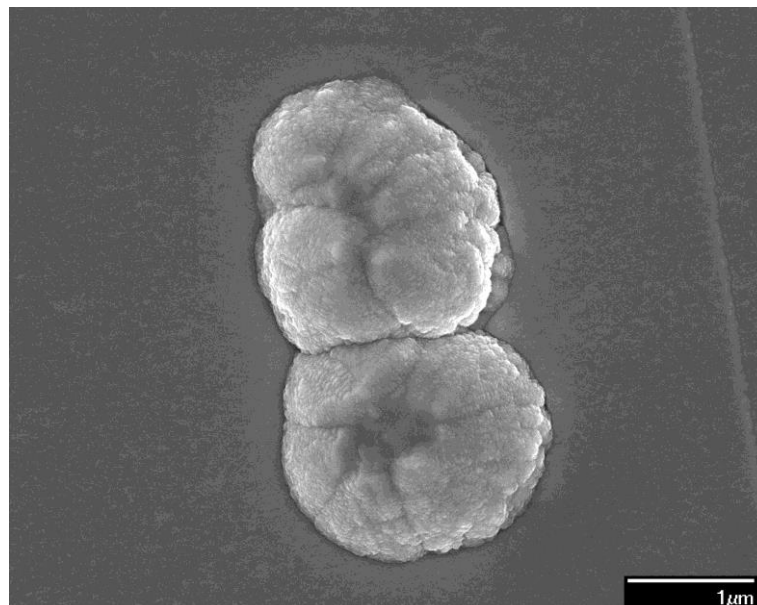


Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

As características descritas por Clarence Overbeck (1933) sobre a deposição de partículas de grande porte de forma granular sobre o substrato foram observadas em amostras tratadas com fluxo de nitrogênio igual a 3,82sccm. A imagem de microscopia eletrônica de varredura sobre a superfície da amostra (figura 23) revelou a presença de partículas com morfologia esférica, irregular e achatada. Essas partículas podem estar relacionadas com a discussão proposta por Anders (2008), onde autor enfatizou que a deposição dessas partículas, são resultados de acúmulos de cargas na superfície do alvo, oriundo do fenômeno do arco (assunto abordado no item 3.2); podendo causar a não uniformidade do filme sobre o substrato (BELKIND, et al., 2005).

A utilização da fonte Pinnacle Plus® no modo pulsado, promoveu uma descarga de plasma estável mesmo sem a presença do nitrogênio na atmosfera. Foi visto durante os experimentos que o uso da fonte nestas configurações não só é ideal em processo com sputtering reativo (BARSHILIA, et al., 2009), mas também em deposição no modo metálico.

Figura 23 – Imagem de MEV de duas partículas com morfologia irregular e achatada, depositada sobre o substrato de silício. O fluxo de nitrogênio na deposição foi igual a 3,82sccm e a fonte Pinnacle Plus® foi utilizada no modo de corrente contínua “DC”.

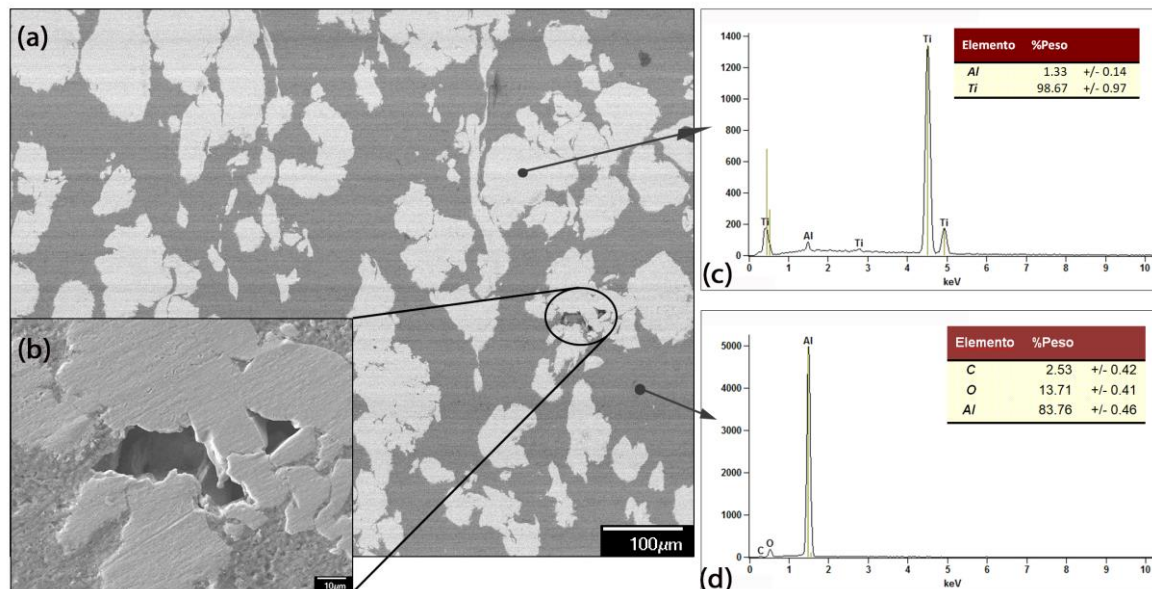


Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

5.2 Alvo “Target”

A imagem de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o detector de elétrons retroespalhados revelou que os elementos químicos Ti e o Al estão separados em fases diferentes na microestrutura do material do alvo. A figura 24 exibe uma imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida da superfície do alvo, preparada pelo processo convencional de metalografia, sem ataque químico. A análise feita por EDS mostrou que sua composição química corresponde a 78% atômico de alumínio e 22% atômico de titânio, ou seja, 67% em peso de alumínio e 33% em peso de titânio ($Ti_{0,33}Al_{0,67}$).

Figura 24- (a) Imagem de microscopia eletrônica (detector de elétrons retroespalhados) da superfície do alvo, exibindo grãos grosseiros de titânio disperso em uma matriz de alumínio; (b) região com a presença de porosidades. Análise por EDS de duas regiões com diferentes características: (c) a fase mais clara é composta majoritariamente por titânio; (d) A fase escura é composta predominantemente de alumínio, na presença de contaminantes como oxigênio e carbono.

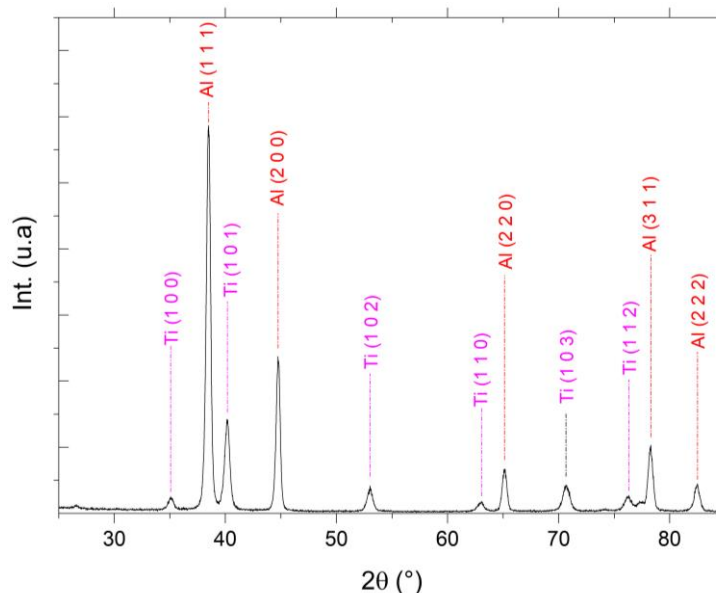


Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

As partículas de titânio demonstram estar embutidos em meio a uma matriz de alumínio; e sua característica grosseira pode estar relacionada com o processo de fabricação por metalurgia do pó. Durante a moagem mecânica o material é repetidamente deformado, fraturado e fragmentado. Para o titânio e o alumínio (partícula dúctil), existe uma evolução significativa do tamanho e forma. Inicialmente, o pó é achatado e posteriormente são transformados em “pedaços”. Desta forma, durante a fabricação do alvo, o tempo de moagem das partículas com formato granular pode resultar em uma estrutura com grãos mais grosseiros não uniformes. Além disso, partículas finas com composição bem definida de TiAl podem apresentar tamanhos entre 20 e 50 μm e coexistir entre grãos maiores monolíticos (Ti ou Al) com tamanho entre 200 e 400 μm. A presença destas grandes partículas pode indicar uma etapa intermediária do processo de fabricação e caracterizar uma compactação insuficiente da matéria-prima (maiores detalhes em GABBITAS, et al., 2012).

A difração de raios x realizada no material do alvo é mostrada na figura 25 e complementa os resultados de MEV e EDS, e mostram somente os picos das fases titânio (hexagonal) e alumínio (CFC) bem definidos.

Figura 25 - Difração de raios x do alvo. Ti (JCPDS 89-5009) e Al (JCPDS 89-4037)



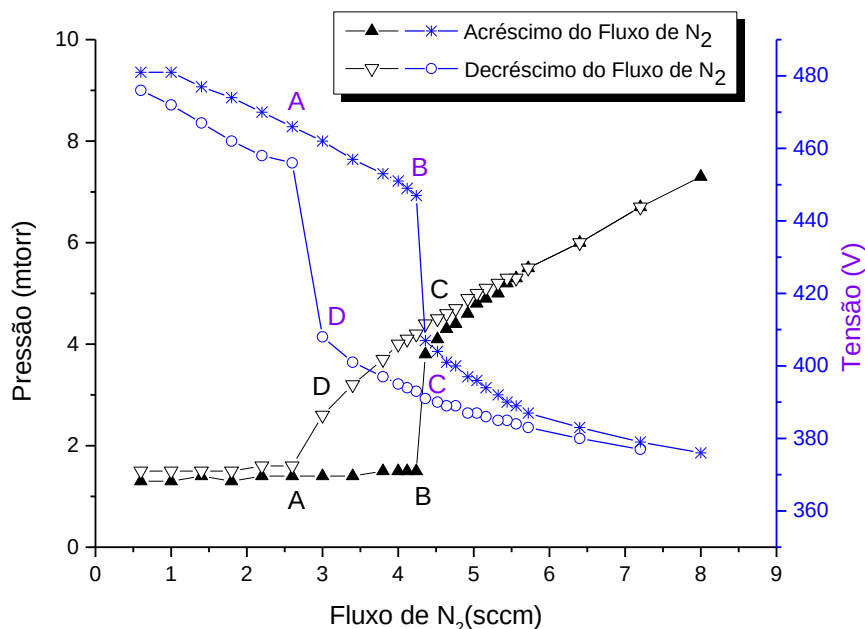
Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

A presença de contaminantes como o carbono e o oxigênio detectado pelo EDS (figura 24) pode prejudicar as propriedades mecânicas finais do revestimento; pois durante o sputtering, átomos destes elementos podem ser ejetados do alvo e reagir quimicamente com os demais elementos químicos do filme durante o seu crescimento sobre o substrato.

5.2.1 Curva de histerese: Deposição reativa de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67} + \text{N}_2$

A curva de histerese foi obtida para o valor de pressão de argônio igual a 1,40 mtorr, fluxo de argônio igual a 1,48 sccm e corrente constante de 1,00A. A figura 26 mostra as curvas de histerese pressão e voltagem em função do fluxo de nitrogênio, para a deposição reativa de Ti-Al + N_2 .

Figura 26 - Curvas de histerese: pressão (eixo y à esquerda) e tensão (eixo y à direita) versus fluxo de N_2 , para a deposição reativa de Ti-Al + N_2 utilizando a fonte no modo “DC”. A potência aplicada inicialmente foi de 485 W. A temperatura de obtenção das curvas foi de 300°C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

O intervalo em que a pressão permaneceu constante demonstrou que todo o gás reativo foi consumido por reação química, com partículas que foram ejetadas do alvo, para formar um novo composto sobre o substrato (ROHDE, et al., 1991). Com o acréscimo no fluxo de gás reativo acima de 4,24 sccm, uma alteração súbita na pressão e na tensão durante a descarga do plasma, foi caracterizada através das curvas de histerese. Esta mudança no comportamento da pressão e da tensão está relacionada com a formação de compostos na superfície do alvo (ARIF, et al., 2017). Estes compostos formados apresentam menor taxa de sputtering e consequentemente menor taxa de deposição. Esta característica deve-se a menor extração de material do alvo para combinar com o gás reativo. Com menos gás reativo se combinando, o resultado é um aumento na pressão parcial do sistema (SPROUL, et al., 2005) (APÊNDICES VI a X).

Para o alvo utilizado neste trabalho (majoritariamente de alumínio em sua composição química), o decréscimo inicial da tensão como mostra a figura 26, pode estar relacionada com pressão (impedância do plasma) e a formação do composto AlN sobre a superfície do alvo (ARIF, et al., 2017), sem o completo fenômeno do envenenamento, pois, estes compostos ainda estão sendo ejetados

por sputtering. O composto AlN promove maior emissão de elétrons secundários comparado ao metal puro de alumínio (LEWIS, et al., 1989); necessitando de menor voltagem para manter a descarga do plasma. Para o caso de um alvo puro de alumínio, durante o envenenamento do alvo, o decréscimo na voltagem pode chegar à 33V (DEPLA, et al., 2009), o que demonstra similaridade com o alvo utilizado neste trabalho. A parte envolvendo o titânio para a formação do TiN, implica em um aumento na voltagem em função do fluxo de gás reativo, pois possui um menor rendimento na emissão dos elétrons secundários (ARIF, et al., 2017).

Entre a região A e B (figura 25) o filme apresenta uma composição subestequiométrica (Ti,Al)N; sendo mais estequiométrico a medida que o fluxo de gás reativo aumenta. À medida que se aproxima da região B, o sistema fica instável, e uma pequena variação de fluxo de gás, resulta em uma grande variação na pressão parcial no interior do reator, alterando de forma significativa a composição química do revestimento. Entre as regiões C e D, o rendimento do sputtering decresce e o filme retorna a ser estequiométrico (ARIF, et al., 2017).

As curvas de acréscimo e decréscimo do fluxo de nitrogênio não estão sobrepostas, caracterizando a histerese. Isto revelou que o controle de processo para a obtenção de filmes de Ti-Al+N₂ utilizando deposição reativa por “Magnetron Sputtering” torna-se difícil, pois este sistema é influenciado por vários parâmetros de processo (mais detalhes em BERG, et al., 2005).

5.3 DEPOSIÇÃO METÁLICA Ti_{0,33}Al_{0,67}

A deposição metálica é caracterizada pela ausência de nitrogênio na atmosfera do plasma, contendo somente argônio, durante a deposição dos filmes. A seguir, serão descritos os resultados referentes à caracterização das fases e composição química, microestrutura e propriedades mecânicas, como dureza e módulo de elasticidade. Por fim, será apresentada a análise do ensaio de adesão Rockwell C dos filmes obtidos pela deposição no modo metálico.

5.3.1 Caracterização das fases e composição química

A tabela 3 mostra o resultado da análise química (XPS) dos filmes depositados pelo modo metálico.

Tabela 3 - Composição química obtida por XPS dos filmes em porcentagem atômica, obtidos na deposição no modo metálico. O rendimento de sputtering para o Ti e Al são 0,5; 0,9 respectivamente, usando íons de argônio com uma energia de 500eV (YAMAMURA, et al., 1996).

AMOSTRAS	%at Al	%at Ti	%at O
DC	63,9	27,9	8,3
50KHz	61,9	29,0	9,1
100KHz	61,8	30,2	8,1
200KHz	61,7	30,6	7,7
300KHz	60,9	30,5	8,5

Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

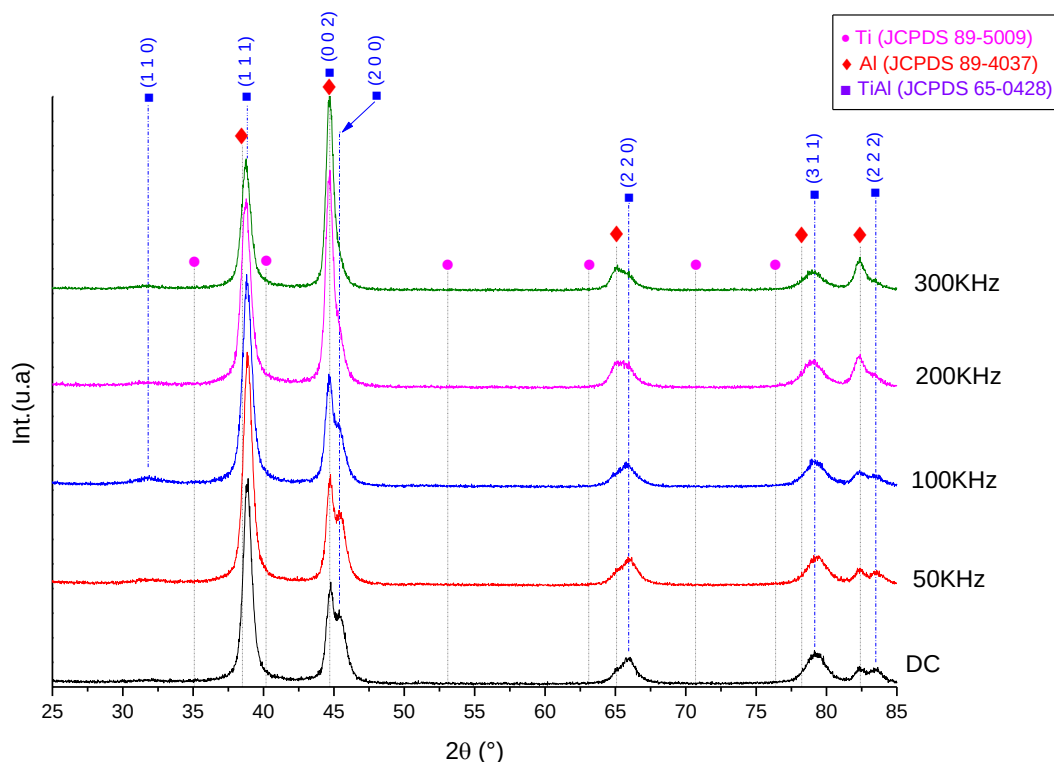
Através da tabela 3, foi possível observar que além dos elementos químicos alumínio e titânio, o oxigênio esteve presente na composição química dos filmes. A presença do oxigênio pode estar relacionada por duas razões; pelo sistema de vácuo do reator de deposição, onde podem existir problemas com o sistema de vedação e/ou o oxigênio ser proveniente do alvo. Conforme discutido no item 5.2, a análise de EDS (figura 23) mostrou que o oxigênio esteve presente na composição química do alvo, em aproximadamente 13% em peso. Devido ao sputtering, átomos de oxigênio foram ejetados do alvo, combinando-se quimicamente com os outros elementos químicos presentes no interior do reator. Através da análise prévia discutido no item 5.2, o alvo demonstrou ser a principal fonte para a presença do oxigênio nos revestimentos.

À medida que a frequência do pulso aumentou, houve um decréscimo na concentração atômica de alumínio e um acréscimo para o titânio. O modo pulsado utilizado na fonte de alimentação modificou significativamente a cinética do plasma (BELKIND, et al., 2005), aumentando a taxa de ionização (BRADLEY, et al., 2009), modificando a energia dos átomos ejetados. Esta característica pode ter contribuído

para os diferentes percentuais de alumínio e titânio na composição químicas das amostras, como foi observado na tabela 3.

Os resultados de difração de raios x das amostras estão exibidos na figura 27.

Figura 27 - Difração de raios x dos filmes obtidos pela deposição no modo metálico.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

Para iniciar a análise de difração, os valores de 2θ para as fases metálicas de titânio e alumínio, foram identificadas e indexadas. Isto foi necessário, para verificar se os picos observados no difratograma da figura 24 (DRX do alvo) foram reproduzidos nos filmes depositados; visto que a deposição foi realizada no modo metálico. Desta forma, foi possível observar os picos da fase metálica do alumínio em $44,7^\circ$, $65,1^\circ$ e $82,4^\circ$, nas amostras de 200KHz e 300KHz e $44,7^\circ$ e $82,4^\circ$, nas amostras DC, 50KHz e 100KHz. Os picos referentes à fase metálica do titânio, não foram identificadas na difração raios x em nenhum dos filmes obtidos.

Entretanto, uma nova fase pôde ser indexada. Através da consulta no banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), foi visto que os valores de 2θ para as fases TiAl e Al_2Ti , se aproximaram com os picos produzidos pelos difratogramas de raios x dos filmes. Contudo, a fase TiAl se aproximou em sete valores para o ângulo 2θ (figura 26), do mesmo modo, que a fase Al_2Ti ,

somente em 4 valores (38,9°; 44,7°; 45,6° e 65,8°). Outro detalhe observado no difratograma foi que na medida em que a frequência do pulso cresceu os picos em 45,4°, 65,9° e 83,5° para as amostras DC, 50KHz e 100KHz, se deslocaram para menores valores de 2θ , resultando nos picos identificados como alumínio metálico, nas amostras 200KHz e 300KHz. Todavia, estes deslocamentos em relação aos padrões JCPDS, podem estar atribuídos ao estado de tensão interna e na mudança de composição química dos filmes (INOUE, et al., 2000), e não a formação de uma fase metálica de alumínio.

A utilização da fonte pulsada alterou a distribuição de energia das partículas adsorvidas na superfície do substrato, modificando a mobilidade atômica dos átomos adsorvidos no filme. Desta forma, o aumento da frequência do pulso, pode contribuir para modificação do estado de tensão interna e da alteração na composição química dos filmes, devido à mudança na cinética do plasma (BELKIND, et al., 2005), conforme observado na tabela 3. A presença de três valores de energia média dos íons, que atingem o filme, durante o crescimento do filme (VORONIN, et al. 2007; BRADLEY, et al., 2009), aumentou a difusão superficial, o que favoreceu a formação da fase TiAl.

Os resultados de difração das amostras foram similares com o resultado obtido por Irudayaraj, et al., (2007), onde os autores depositaram filmes de Ti e Al no modo metálico. Porém, a possível formação de uma fase metálica de alumínio, não foi observada pelos autores. Foi reportado que a fase obtida nos filmes com aproximadamente 60%at de Al (sendo similar os resultados obtidos na tabela 3), foi TiAl, com uma estrutura tipo tetragonal. Isto vai de acordo com as informações obtidas no banco de dados JCPDS 65-0428, o qual foi pesquisado para este trabalho. Conforme Naka, et al., (2000), ligas com TiAl, contendo até 32,4% atômico de titânio, obtém uma fase com titânio dissolvido em uma solução sólida de alumínio. Embora, as fases intermetálicas Al_3Ti e Al_2Ti no sistema binário Ti-Al (maiores detalhes em ASM Handbook, 1992) possam existir, para esta concentração de titânio, uma solução sólida saturada de alumínio com titânio pode ser formada, eliminando a formação desses intermetálicos no processo por sputtering, resultando possivelmente em uma fase TiAl.

A fase TiAl, do mesmo modo, foi observado por Padmaprabu, et al., (2000), onde estudaram a influência da temperatura do substrato, na deposição por “DC magnetron sputtering”. Os autores enfatizaram que filmes com alta concentração de

alumínio (maior do que 55% atômico) em sua composição química, depositados a 300°C, promovem a formação da fase TiAl; uma vez que as frações molares de alumínio e titânio estejam disponíveis no volume do plasma, e a energia necessária para a formação da fase TiAl seja fornecida. Além disso, a energia térmica disponível no substrato, oferece mobilidade suficiente para que os núcleos de TiAl sejam formados sobre a superfície do substrato. Conforme Fontana (1997), esses núcleos atingem a estabilidade (tamanho crítico), começam a crescer, se tocam entre si e coalescem, até formar um filme contínuo.

O oxigênio identificado na composição química dos filmes (tabela 3), não produziu nenhum pico de óxido ou óxido-nitreto, nos difratogramas de raios x, conforme a pesquisa realizada no banco de dados JCPDS. Possivelmente a fração volumétrica destas fases contendo oxigênio seja inferior a 5 % que é o limite de detecção desta técnica de caracterização estrutural. Uma análise por microscopia eletrônica de transmissão poderia ser utilizada para identificar e caracterizar estas fases, entretanto isto não foi feito neste trabalho.

O tamanho aparente do grão pôde ser estimado utilizando os resultados de difração de raios x, juntamente com a equação de Scherrer (1918). O cálculo do tamanho aparente do grão foi realizado para o plano (1 1 1) dos filmes. Com o auxílio do software Origin, foi possível realizar o ajuste do pico e determinar a largura do pico na meia altura (w_{total}) e sua posição 2θ . A tabela 4 resume estes parâmetros e os resultados para o tamanho aparente do grão em nanômetros para os filmes depositados no modo metálico.

Tabela 4 - Valores para o tamanho aparente do grão nos filmes depositados no modo metálico. A constante k corresponde ao fator de forma do cristalito que varia entre 0,8 e 1,0 (maiores detalhes em Langford, et al., 1978). Para este trabalho o valor de k foi considerado igual 1,0. O comprimento de onda (λ) foi do cobre $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$. Os valores de w_{total} e 2θ foram obtidos diretamente do software Origin, com o ajuste do pico no plano (1 1 1). Os valores para w considerado na equação de Scherrer (1918) foram obtidos através da raiz quadrada da diferença dos quadrados entre o valor da largura do pico na meia altura (w_{total}) e o erro produzido pelo equipamento de difração de raios x (w_{drx}), adquirido de uma amostra de Silício como referência. O valor para w_{drx} próximo ao valor 2θ , correspondente ao plano (1 1 1) dos filmes, foi aproximadamente 0,110.

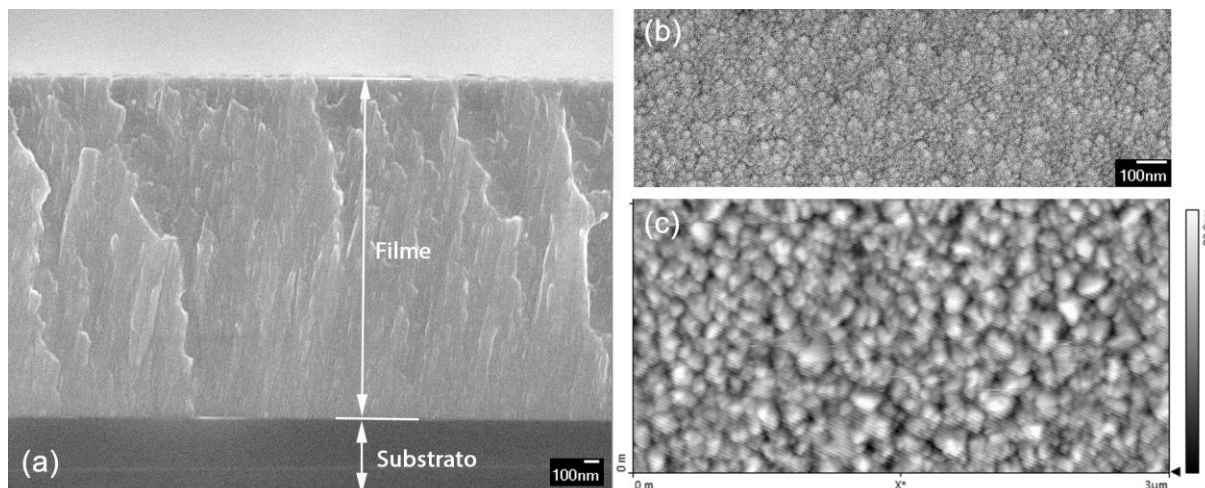
AMOSTRAS	$2\theta(^{\circ})$	$\cos \theta$	$w_{\text{total}}(^{\circ})$	$w^2 = w_{\text{total}}^2 - w_{\text{drx}}^2 (^{\circ})$	$w \text{ (rad)}$	$\frac{k \cdot \lambda}{w \cdot \cos \theta} \text{ (nm)}$
DC	38,861	19,431	0,721	0,713	0,012	14,8
50KHz	38,886	19,443	0,765	0,757	0,013	14,1
100KHz	38,845	19,423	0,802	0,794	0,014	13,2
200KHz	38,756	19,378	0,796	0,788	0,014	13,0
300KHz	38,763	19,382	0,778	0,770	0,013	13,3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.3.2 Microestrutura e rugosidade dos filmes

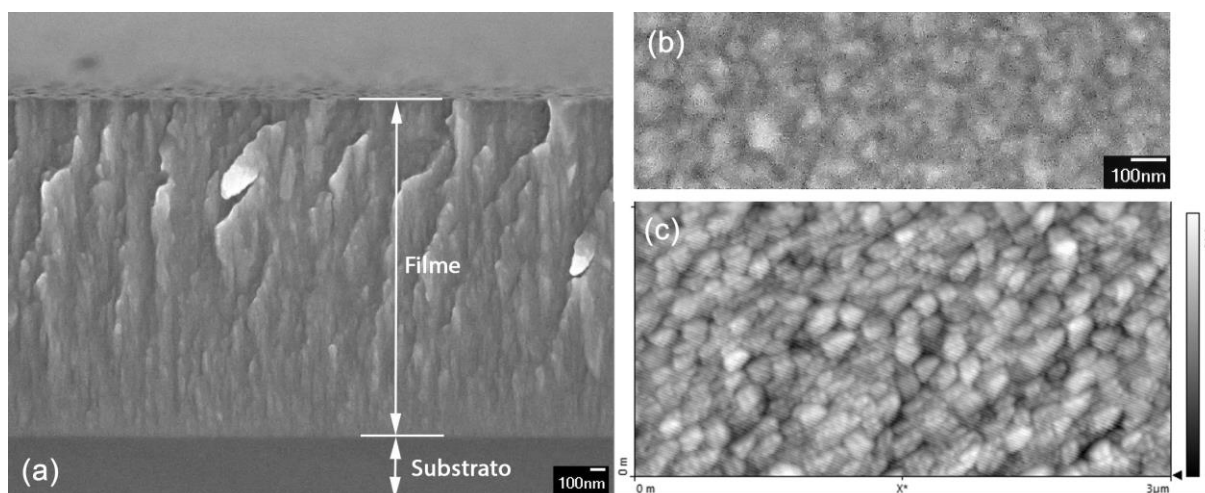
A microestrutura e topografia dos filmes foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia de força atômica. As figuras 28 a 32 mostram as imagens obtidas na seção transversal e sobre a superfície do filme.

Figura 28 – Amostra DC; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.



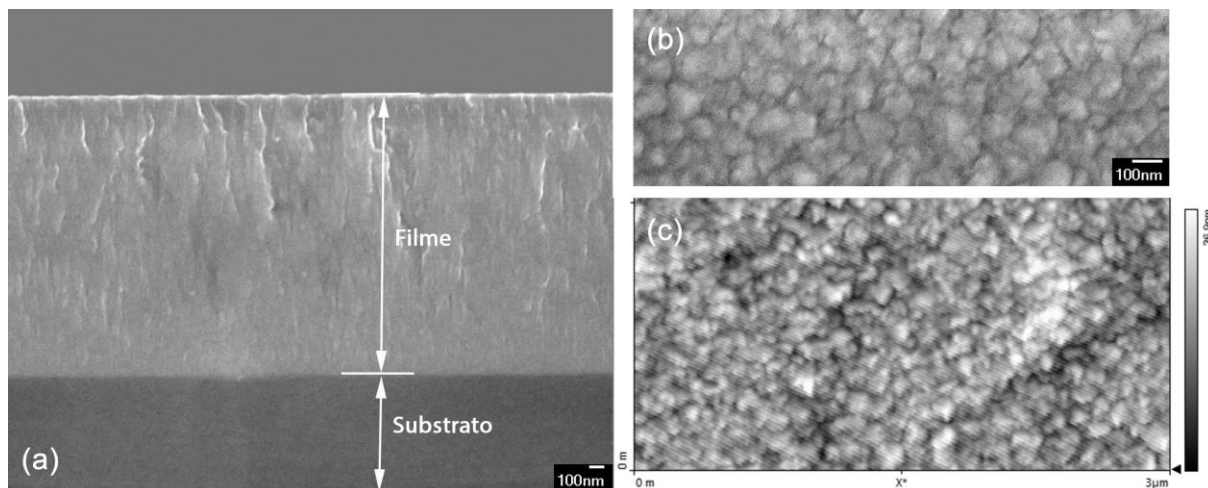
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 29 - Amostra 50KHz; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.



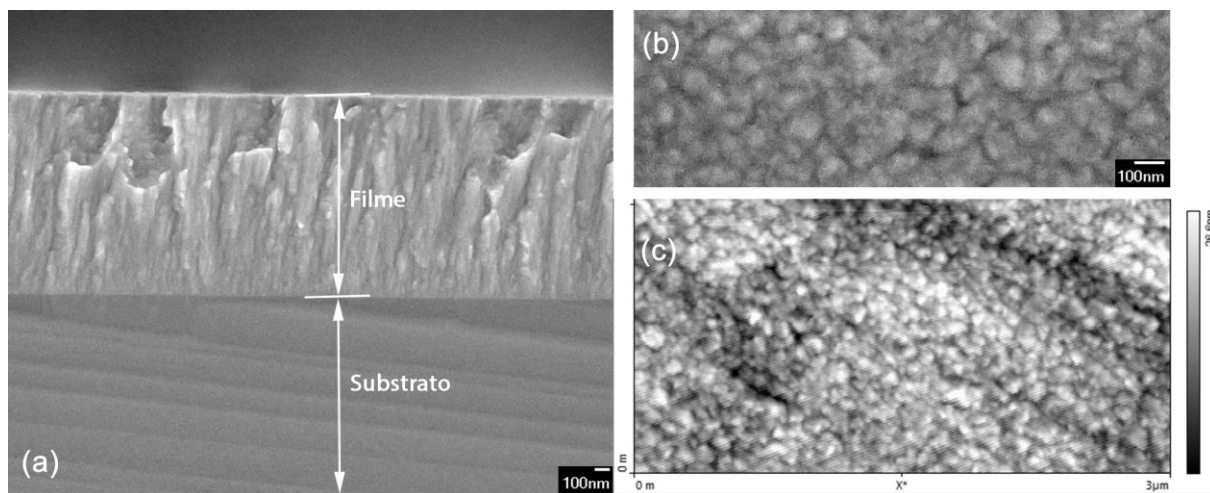
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 30 - Amostra 100 KHz; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.



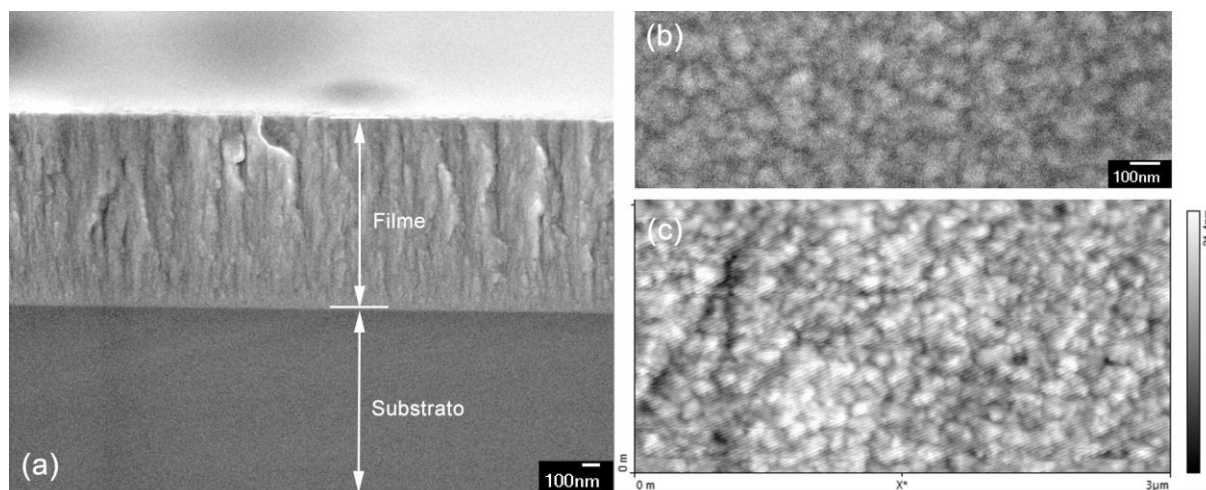
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 31 - Amostra 200KHz; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 32 - Amostra 300KHz; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

As imagens de microestrutura dos revestimentos depositados DC, 50KHz, 100KHz, 200KHz e 300KHz, são semelhantes a microestrutura correspondente a zona T do modelo de Thornton (1974) (figura 7). A morfologia da seção transversal mostrou grãos em forma de colunas, porém não bem definidos. O crescimento do filme próximo ao substrato exibiu colunas mais “finas”, e isto pode estar relacionado com a interação do substrato de silício utilizado na deposição, pois a sua microestrutura possui influencia sobre crescimento do filme na interface filme/substrato.

A morfologia dos filmes em forma de colunas é o resultado da formação da fase TiAl, com estrutura tetragonal, conforme reportado no item 5.3.1. A estrutura do cristal afeta a microestrutura do revestimento, conforme discutiu PalDey, et al., (2003). Esta característica colunar, similar a zona T no modelo de Thornton, do mesmo modo, foi reportado por Ramos, et al., (2006) e Takeda, et al., (1998), devido a presença da fase TiAl nos revestimentos.

As superfícies dos filmes apresentaram características granulares e irregulares, conforme observado nas imagens de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica. Esses grânulos irregulares são a junção de vários núcleos que se formaram durante a fase inicial da formação do filme, devido à adsorção; e cresceram em forma de ilhas colunares perpendiculares a superfície do substrato,

conforme visto nas imagens de seção transversal dos filmes. Essas ilhas colunares, são compostas por grãos e contornos de grãos. Desta forma, a morfologia de superfície sugere que o crescimento dos filmes se obteve pelo mecanismo de crescimento por ilhas, discutido por Padmaprabu, et al., (2000), resultado do processo po sputtering, aplicado neste trabalho. As depressões longitudinais observadas nas amostras 100KHz, 200KHz e 300KHz podem ser riscos oriundo do processo de preparação metalográfica, visto que a análise de microscopia de força atômica foi realizada sobre as amostras de aço Dievar[®].

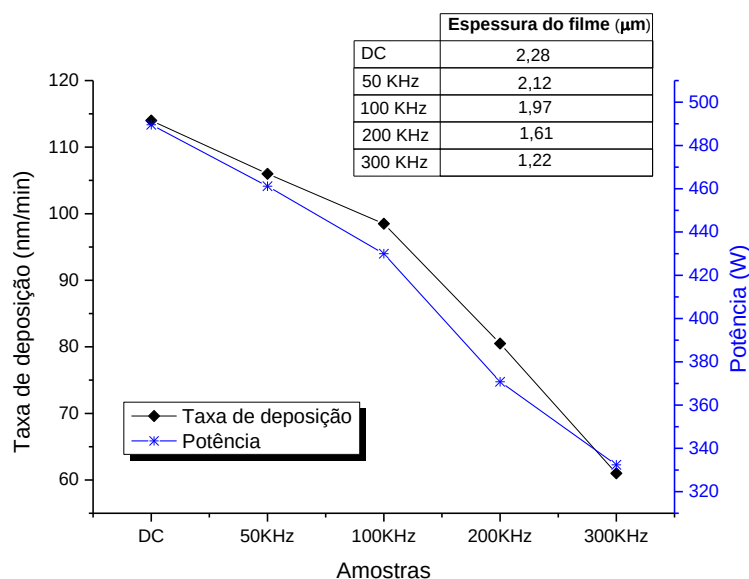
Os valores obtidos para a rugosidade média (S_a) e a rugosidade quadrática média (S_{rms}) exibiram valores diferentes quando se utiliza a fonte pulsada. A média para S_a e S_{rms} para as amostras pulsadas foram 3,80nm e 4,75nm respectivamente; enquanto que para amostras utilizando a fonte em corrente contínua “DC”, o valor para S_a foi de 4,82nm e para o S_{rms} foi de 6,00nm. Conforme reportado no item 5.3.1, a utilização da fonte pulsada aumentou a energia das partículas adsorvidas na superfície do substrato, elevando sua mobilidade atômica. O acréscimo através da energia térmica ao substrato, do mesmo modo, elevou a mobilidade das partículas depositadas, diminuindo regiões vazias, modificando a morfologia superficial dos filmes, e conseqüentemente, o tamanho aparente do grão, conforme visto na tabela 4. A diferença nos valores para rugosidade média (S_a) e a rugosidade quadrática média (S_{rms}) entre as amostras, estão atribuídos à energia e o fluxo dos íons, que são dependentes da frequência do pulso e da tensão de polarização, aplicado durante a deposição.

A espessura do revestimento é outro fator que pode influenciar as características morfológicas dos filmes. Conforme reportou Kaiser (2002), a real estrutura do filme e sua cristalinidade, são dependentes dos parâmetros de deposição e a sua espessura.

5.3.3 Taxas de deposição

A figura 33 mostra os valores para a taxa de deposição e os valores para a espessura dos filmes, depositados no modo metálico.

Figura 33 - Taxa de deposição entre as amostras depositadas no modo metálico. As espessuras dos filmes estão exibidas na tabela a direita, acima do gráfico.



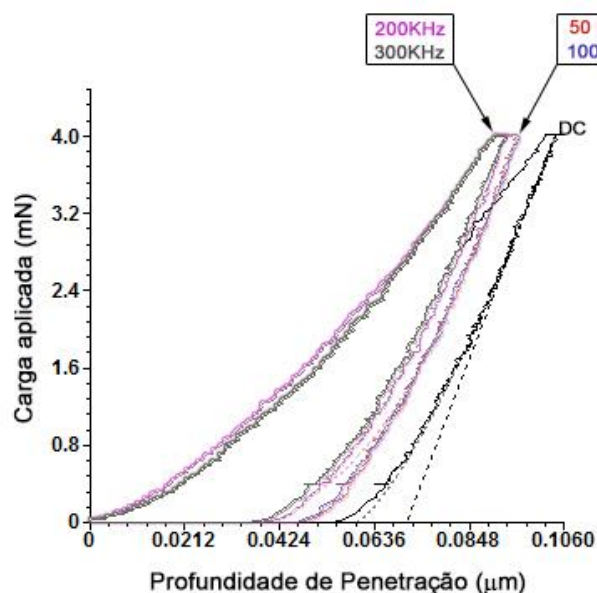
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Foi observado através da figura 33 que amostras depositadas em corrente contínua, apresentaram maior taxa de deposição e maior espessura de filme, comparado com amostras depositadas a 300KHz. Essa característica está relacionada com a aplicação da fonte pulsada durante a deposição. Com o aumento da frequência do pulso, o período do tempo ligado se tornou cada vez menor (assunto abordado no item 3.2.2), diminuindo a taxa de deposição (RIZZO, et al., 2018), e consequentemente, diminuindo a espessura do revestimento. Outro aspecto que contribuiu para o decréscimo na taxa de deposição é o fato de que com o aumento da frequência da fonte a tensão média necessária para manter a descarga diminuiu. Isto ocorre devido ao modo de operação da fonte selecionado neste trabalho, onde foi mantida a corrente constante. Desta forma a potência média reduz à medida que a frequência da fonte aumenta, resultando em uma menor taxa de deposição. A redução da tensão média está relacionada à mudança na cinética do plasma (emissão de elétrons secundários, distribuição de energia dos elétrons). Os parâmetros de processo foram anotados em um relatório experimental e estão mostrados nos apêndices I a V.

5.3.4 Propriedades mecânicas: dureza e módulo de elasticidade

As curvas mostradas na figura 34 correspondem ao carregamento e descarregamento, referente à obtenção do valor médio da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) dos filmes, na deposição no modo metálico. A tabela 5 mostra os resultados para a dureza (H) e para o módulo de elasticidade (E), obtidos através da técnica da indentação instrumentada (II).

Figura 34 - Curvas de carregamento e descarregamento dos filmes obtidos na deposição no modo metálico. As curvas representam o valor médio obtido de 121 indentações realizadas em cada filme.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Tabela 5 – Valores médios para a dureza (H) e módulo de elasticidade (E) dos filmes depositados no modo metálico.

AMOSTRAS	H (GPa)	E (GPa)
DC	$8,3 \pm 0,4$	162 ± 14
50KHz	$8,5 \pm 0,5$	161 ± 13
100KHz	$8,7 \pm 0,7$	162 ± 14
200KHz	$9,1 \pm 0,6$	161 ± 12
300KHz	$9,4 \pm 0,5$	163 ± 13

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Considerando o desvio médio padrão, não foram observadas mudanças significativas nos valores da dureza e do módulo de elasticidade nos filmes. Todavia, o pequeno acréscimo no valor da dureza entre as amostras DC e 300KHz, pode estar relacionado com o aumento na mobilidade atômica das partículas adsorvidas na superfície do substrato, devido ao aumento na frequência do pulso na fonte de alimentação do plasma (BELKIND, et al., 2005). Esse aumento na energia das partículas adsorvidas pode promover o aumento de defeitos cristalinos na microestrutura do filme e a diminuição de regiões vazias. Outra característica que justifica esse acréscimo na dureza é o decréscimo no tamanho aparente de grão, conforme mostrou a tabela 4.

Os resultados para a dureza apresentados na tabela 5, foram similares aos resultados apresentados por Naka, et al., (2000), onde os autores obtiveram filmes com 60% atômico de alumínio e com dureza de aproximadamente 8GPa.

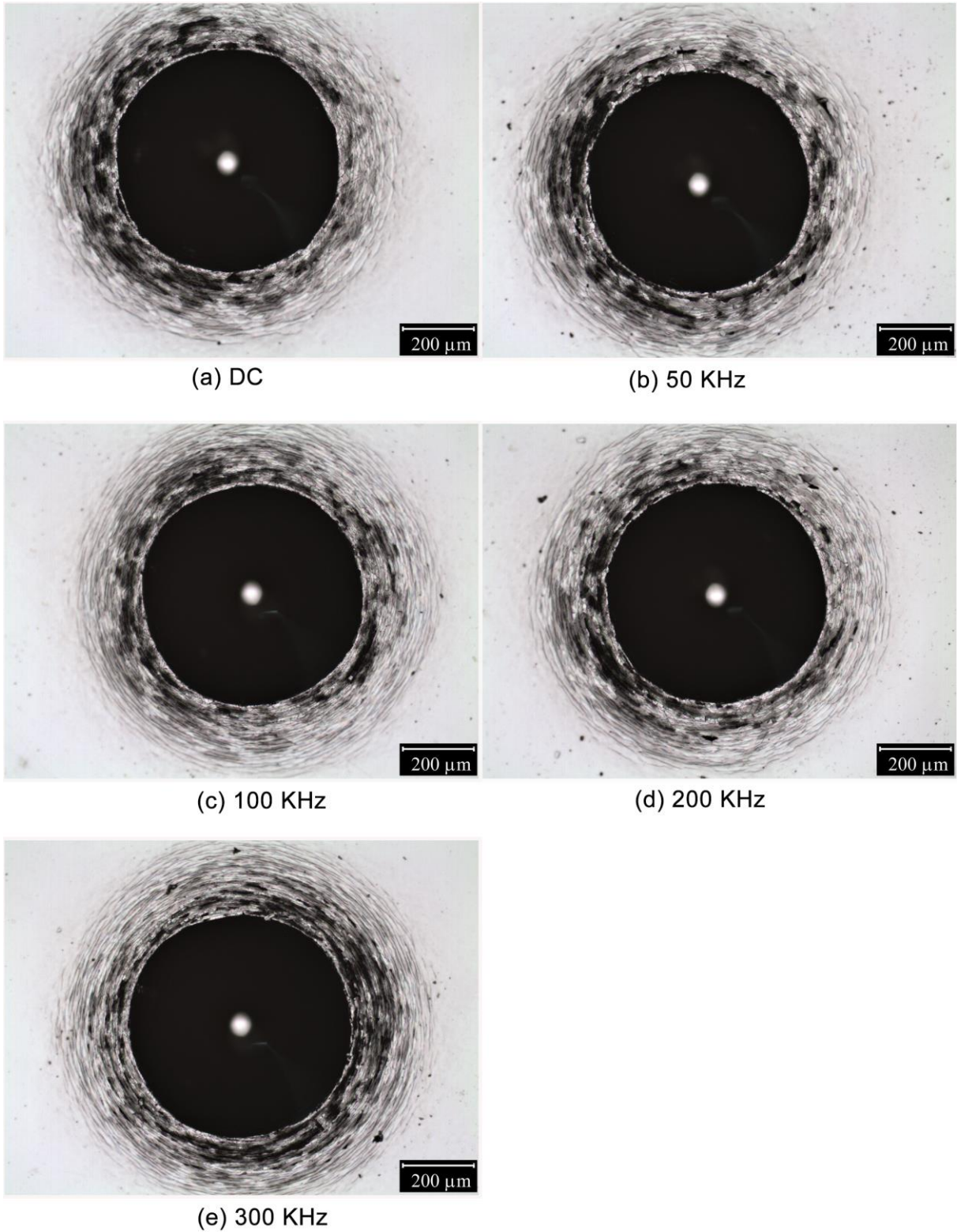
Os valores para o módulo de elasticidade dos filmes, em torno de 160 GPa (tabela 4), estão de acordo com a literatura sobre intermetálicos proposto por Sauthoff, (1995). Em seu trabalho, o autor enfatizou que o valor para o módulo de elasticidade para a fase intermetálica TiAl, pode variar entre 160GPa a 180GPa e o valor para o coeficiente de Poisson se aproxima em 0,23.

5.3.5 Ensaio de adesão Rockwell C – Norma DIN-CEN/TS 1071-8

As informações sobre a adesão dos filmes de TiAl, foram obtidas de forma qualitativas, através das análises de falhas na região da indentação, utilizando a norma DIN - CEN/TS 1071-8, sobre o aço Dievar[®]. Foi possível comparar e classificar a adesão dos filmes com os índices de qualidade de adesão HF (HF1 até HF6), mostrado no item 4.5.7.

A figura 35 mostra os resultados das imagens de microscopia ótica das indentações realizadas nos filmes depositados no modo metálico. As fissuras próximas a região da indentação, promoveu trincas circulares, juntamente com pequenas trincas aleatórias. Os danos produzidos nos filmes mais distantes da indentação, basicamente foram fissuras em forma circular. Nenhum deslocamento nos filmes foi observado nas imagens de adesão na figura 35. As características das falhas produzidas, foram similares entre os filmes, e se identificaram com o índice HF-2, obtendo adesão suficiente.

Figura 35 - Imagens de microscopia ótica, com ampliação de 100:1, para filmes de TiAl, depositados sobre aço Dievar®. (a) DC, (b) 50KHz, (c) 100KHz, (d) 200 KHz e (e) 300KHz.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2017.

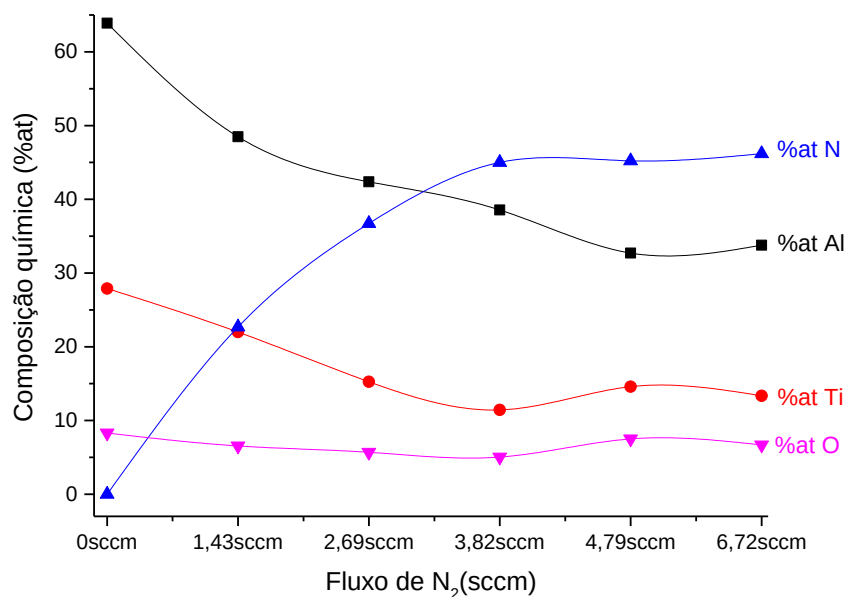
5.4 DEPOSIÇÃO REATIVA $Ti_{0,33}Al_{0,67} + N_2$

A seguir, serão descritos os resultados referentes à caracterização das fases e composição química, microestrutura e propriedades mecânicas, como dureza e módulo de elasticidade, dos filmes obtidos pela deposição no modo reativo. Por fim, será apresentado o resultado da análise do ensaio de adesão Rockwell C.

5.4.1 Caracterização das fases e composição química

A figura 36 mostra o resultado da análise química dos filmes depositados no modo reativo.

Figura 36 - Composição química obtida por XPS dos filmes em porcentagem atômica, obtidos na deposição reativa. A amostra 0sccm corresponde à amostra “DC” depositada no modo metálico; sua composição química foi mostrada na tabela 3.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Através dos resultados mostrados na figura 36, foi possível observar que o oxigênio esteve presente na composição química dos filmes, além do alumínio, titânio e nitrogênio. O aparecimento do oxigênio nos filmes depositados no modo reativo, está relacionado com a discussão realizada no item 5.3.1, onde foi

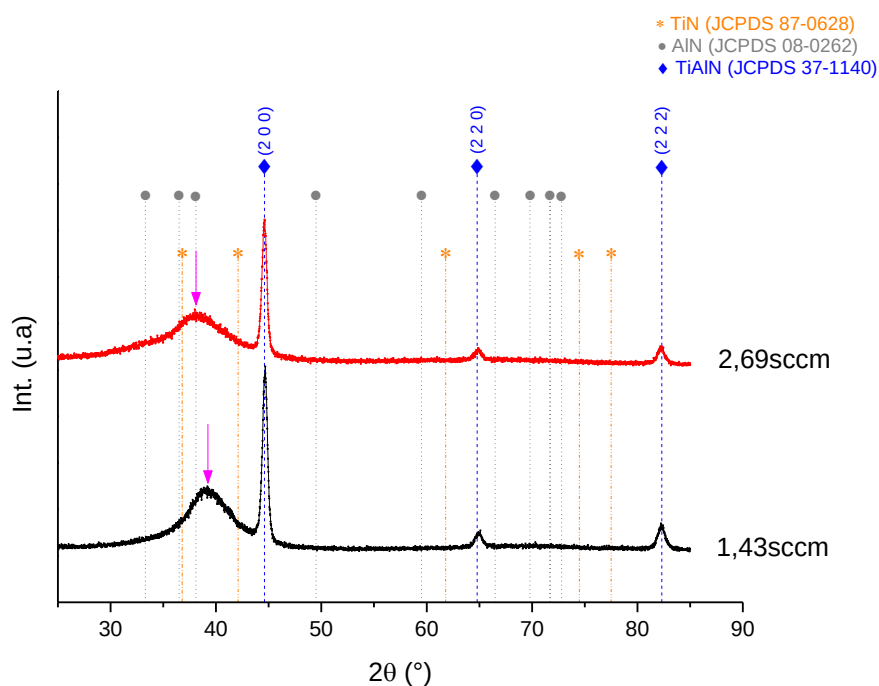
ênfatizado que o alvo, do mesmo modo, demonstrou ser a principal fonte para a presença do oxigênio nos revestimentos.

O incremento no fluxo de nitrogênio no plasma (e consequentemente o aumento na pressão da atmosfera de trabalho), promoveu um aumento na porcentagem atômica de nitrogênio incorporado nos filmes, enquanto que a concentração de alumínio e titânio diminuíram (figura 36). O acréscimo de nitrogênio e o decréscimo de alumínio e titânio foi mais acentuado, até o fluxo de 3,82sccm. Acima desse valor, as concentrações de Ti, Al e N₂, não exibiram grandes variações. Esse comportamento no decréscimo de Al e Ti, foi similar ao trabalho de Shew, et al., (1995), apresentado na figura 13 na revisão bibliográfica e está relacionada com a formação de TiN e AlN na superfície do alvo. A energia livre para a formação do TiN (-339KJmol⁻¹) é menor do que AlN (-319 KJmol⁻¹), assim, o TiN é primeiramente formado, mesmo em baixa concentração de nitrogênio na atmosfera do plasma. Como o rendimento de sputtering do TiN é menor do que o Ti metálico e o número de átomos de Ti ejetados, decresce com o aumento do fluxo de N₂, então, a concentração atômica de titânio nos filmes tende a diminuir. Esta característica, do mesmo modo, é válida para a concentração de alumínio nos filmes, que decresce devido a formação de AlN no alvo, diminuindo a taxa de sputtering do Al, conforme aumenta-se o fluxo de N₂ (IRUDAYARAJ, et al., 2007). O rendimento de sputtering para Ti, Al, TiN e AlN são 0,5; 0,9; 0,1 e 0,2 respectivamente, usando íons de argônio com uma energia de 500eV (YAMAMURA, et al., 1996). Conforme reportou Chen, et al., (2009), no início da formação da fase TiN na superfície do alvo, ainda é possível existir o alumínio em modo metálico, sendo mais facilmente ejetados durante o sputtering. Esta característica pôde ser evidenciado através da relação Al/Ti, onde foi verificado que para cada átomo de titânio depositado nos filmes, existiu no mínimo dois átomos de alumínio.

Os difratogramas de raios x mostrados nas figuras 37, 38, 39 e 40, indicam a formação das fases presentes nos filmes de Ti_{0,33}Al_{0,67}N obtidos neste trabalho. As amostras 1,43sccm e 2,69sccm (figura 37), exibiram resultados semelhantes, apresentando duas fases em suas microestruturas. Foram identificadas as fases TiAlN tipo cúbica, similar o TiN, com orientação preferencial em (2 0 0) e a formação da fase AlN-“Wurtzite”, indicada através das setas (figura 37). Neste caso, o pico da fase AlN-“Wurtzite”, apresenta-se mais largo, de baixa intensidade. Esta característica está relacionada com uma estrutura em grãos ricos de AlN em (0 0 0

2) e $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$, que se resumem em um único pico largo, correspondente à difração do plano $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$, sobrepondo praticamente o mesmo valor 2θ (CHAKRABARTI, et al., 2002). Essa sobreposição dos picos também foi reportado por Tanaka, et al., (1993), e por Wahlström, et al., (1993). A formação dessa segunda fase, esta atribuída a temperatura de deposição, a composição química do alvo e a baixa tensão de polarização (-20V) (GROSSMANN, et al., 2016). A estrutura cúbica de TiAlN $(1\ 1\ 1)$ em 2θ aproximadamente $38,5^\circ$, foi decomposto na fase “Wurtzite”, quando o conteúdo de Al ultrapassou a quantidade crítica que a fase cúbica pode comportar (ZHOU, et al., 1999; LIU, et al., 2003).

Figura 37 - Difração de raios x das amostras 1,43sccm e 2,69sccm. Os resultados foram semelhantes entre as amostras, com duas fases misturadas em sua microestrutura; uma fase TiAlN tipo cúbica, com crescimento preferencial em $(2\ 0\ 0)$ e a formação da fase AlN-“Wurtzite” $(1\ 0\ \bar{1}\ 0)$ indicado através das setas.

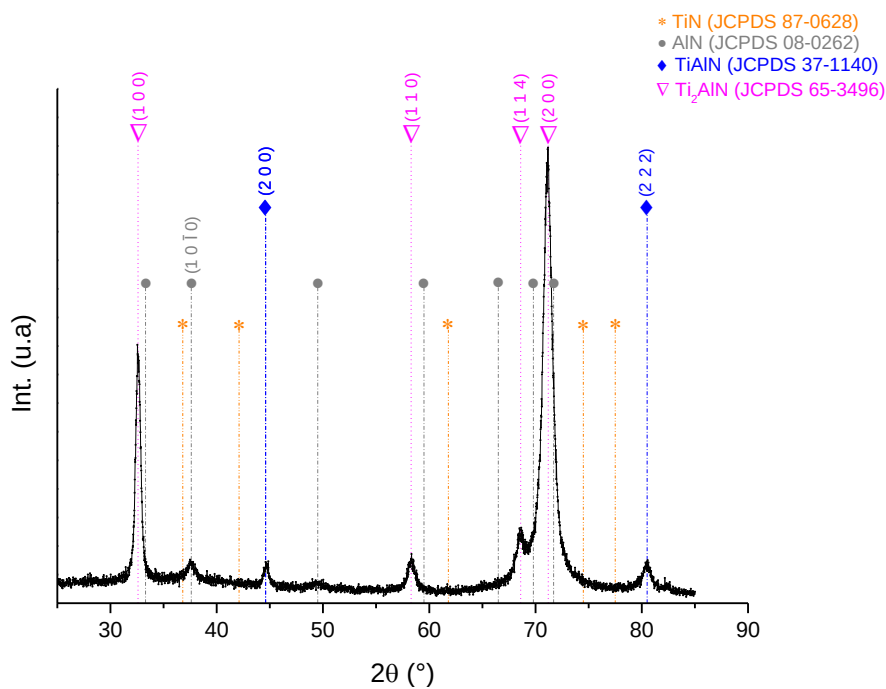


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O incremento do fluxo de nitrogênio acima de 3,82sccm, promoveu uma fase adicional tipo hexagonal simples Ti_2AlN , além das fases TiAlN cúbica e AlN-“Wurtzite”. As figuras 38, 39 e 40 mostram os resultados de difração de raios x das amostras 3,82sccm, 4,79sccm e 6,79sccm. Esta nova fase, do mesmo modo, foi observado por Jin, et al., (2012), em deposição por sputtering, em filmes com 18%at

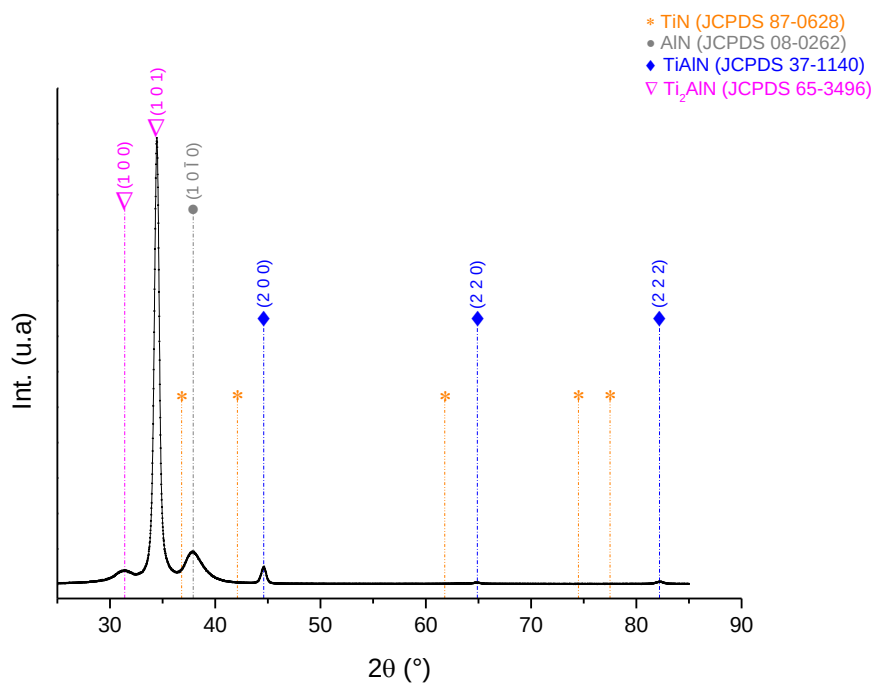
de Ti, 36,3%at de Al e 45,6%at de N₂; e sua formação foi possível devido a maior oferta de nitrogênio na atmosfera do plasma.

Figura 38 - Difração de raios x das amostras 3,82sccm. O incremento do fluxo de nitrogênio na atmosfera do plasma promoveu a formação da fase AlN-“Wurtzite” (1 0 $\bar{1}$ 0) e uma nova fase hexagonal simples Ti₂AlN. O pico da fase TiAlN (2 0 0) diminui significativamente de intensidade, modificando o plano preferencial para a fase Ti₂AlN (2 0 0).



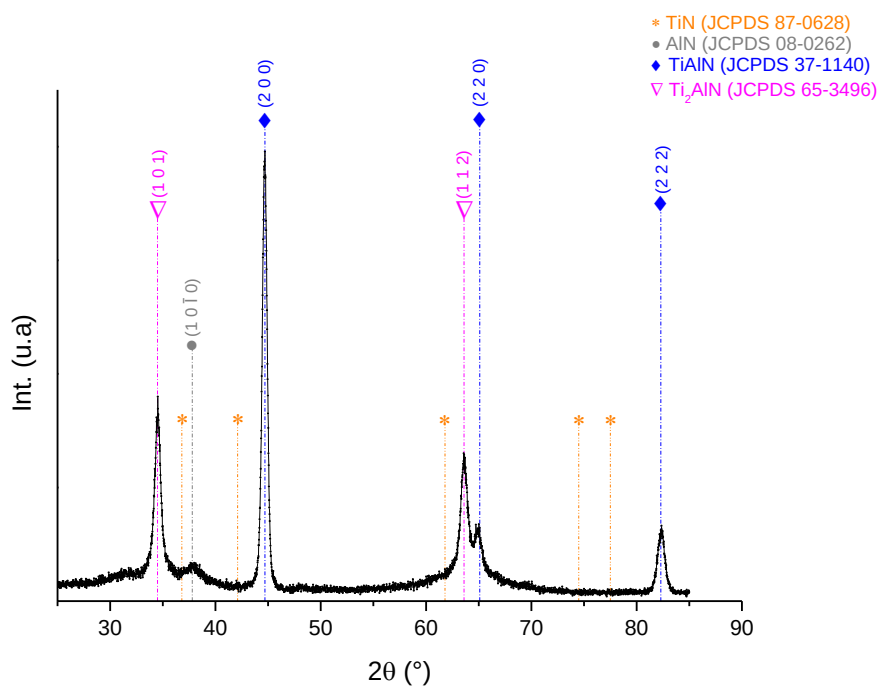
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 39 - Difração de raios x das amostras 4,79sccm. O desenvolvimento do plano preferencial (1 0 1) para a fase Ti_2AlN , com a fase cúbica e “Wurtzite”.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 40 - Difração de raios x das amostras 6,79sccm. A presença das fases AlN-“Wurtzite”, juntamente com as fases cúbica e hexagonal simples Ti_2AlN . O plano preferencial foi em (2 0 0) TiAlN .



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

O oxigênio identificado na composição química dos filmes (figura 36), não produziu nenhum pico de óxido ou óxido-nitreto nos difratogramas de raios x, conforme a pesquisa realizada no banco de dados JCPDS. Possivelmente a fração volumétrica destas fases contendo oxigênio seja inferior a 5 % que é o limite de detecção desta técnica de caracterização estrutural. Uma análise por microscopia eletrônica de transmissão poderia ser utilizada para identificar e caracterizar estas fases, entretanto isto não foi feito neste trabalho.

O tamanho aparente do grão foi estimado utilizando o mesmo procedimento descrito no item 5.3.1, e os resultados estão mostrados na tabela 6.

Tabela 6 - Valores para o tamanho aparente do grão da fase AlN-“Wurtzite” (1 0 1 0) dos filmes depositados no modo reativo.

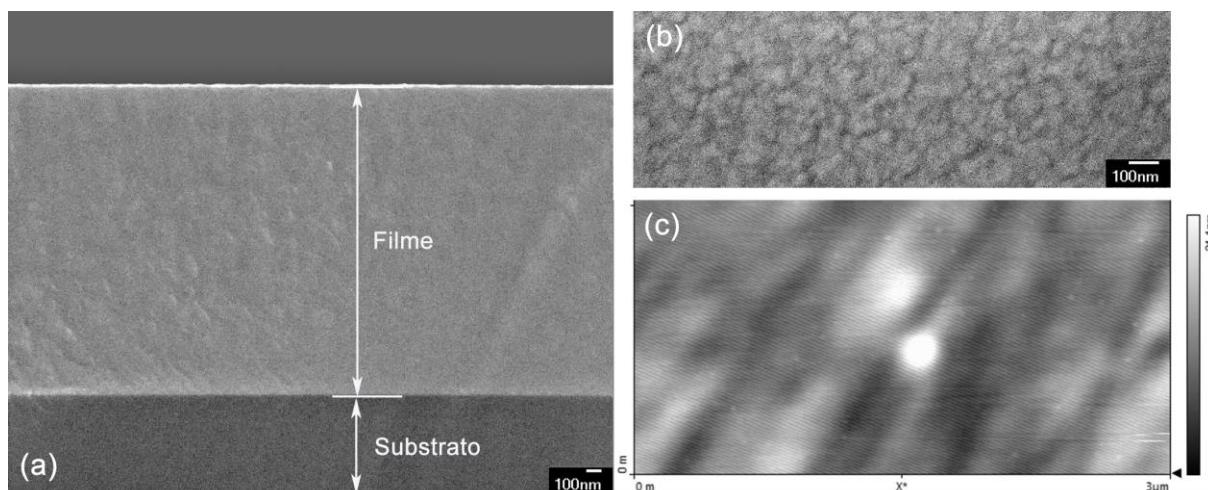
AMOSTRAS	$2\theta(^{\circ})$	$\cos \theta$	$w_{total}(^{\circ})$	$w^2 = w_{total}^2 - w_{drx}^2 (^{\circ})$	$w \text{ (rad)}$	$\frac{k \cdot \lambda}{w \cdot \cos \theta} \text{ (nm)}$
1,43sccm	39,279	0,704	4,892	4,891	0,085	2,6
2,69sccm	38,241	0,964	7,143	7,142	0,125	1,3
3,82sccm	37,573	0,998	0,916	0,909	0,016	9,7
4,79sccm	37,892	0,995	1,323	1,318	0,023	6,7
6,72sccm	37,787	0,999	1,970	1,967	0,034	4,5

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.4.2 Microestrutura e rugosidade dos filmes

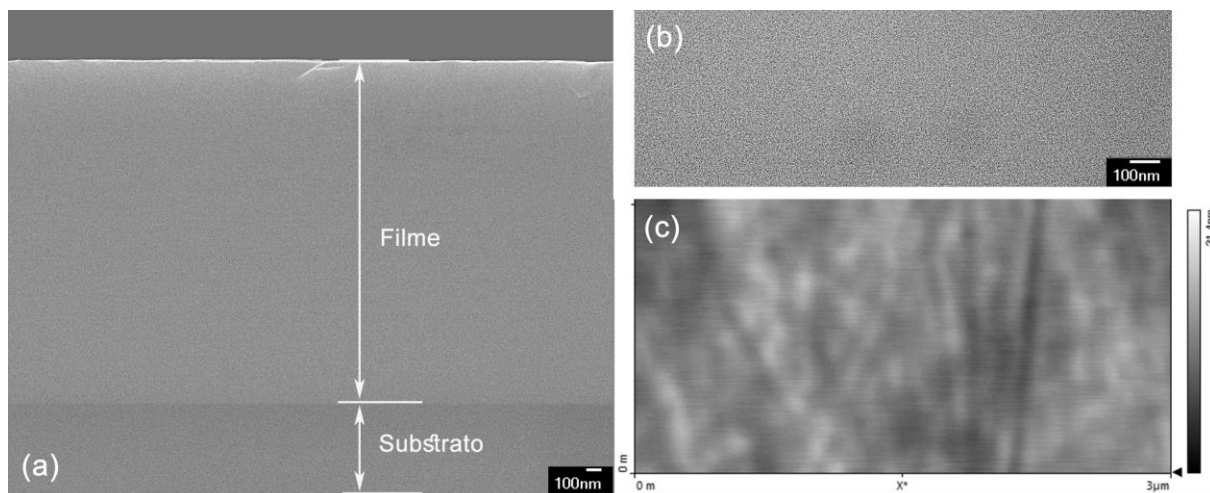
As imagens de microestrutura e topografia dos filmes obtidas por MEV/FEG e AFM, estão exibidas nas figuras 41 a 45.

Figura 41 - Amostra 1,43sccm; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.



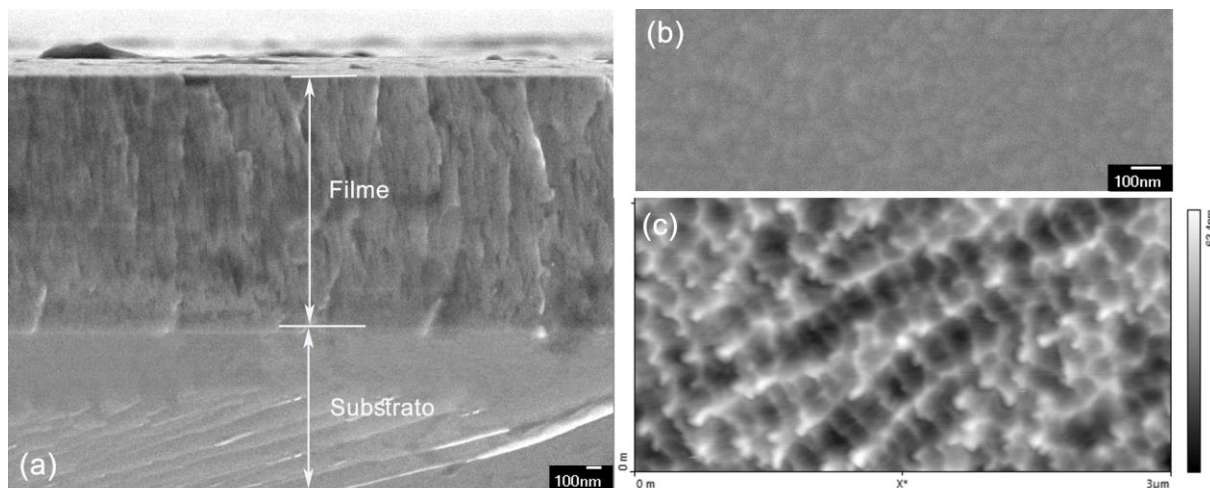
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 42 - Amostra 2,69sccm; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.



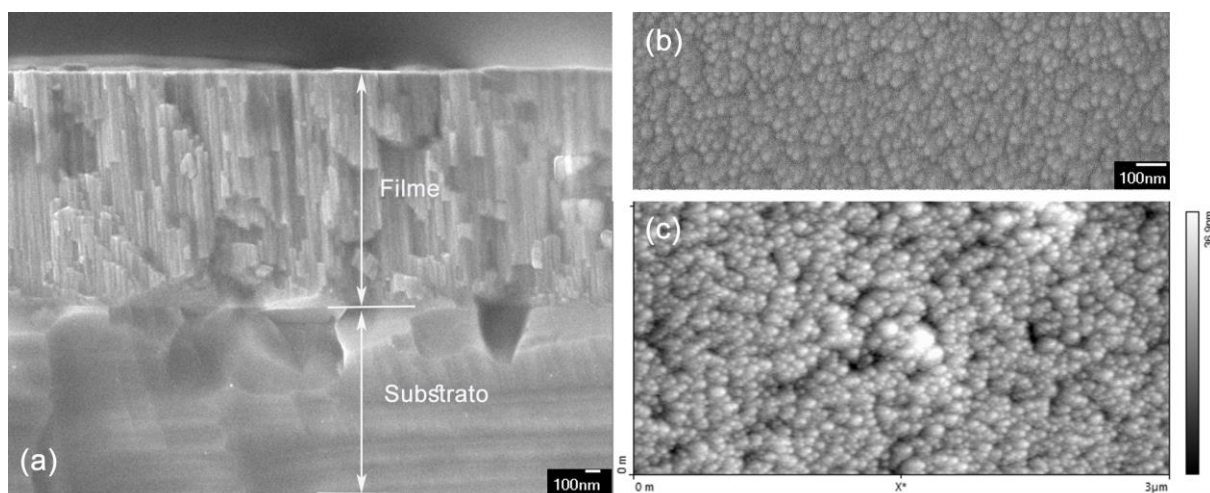
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 43 - Amostra 3,82sccm; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.



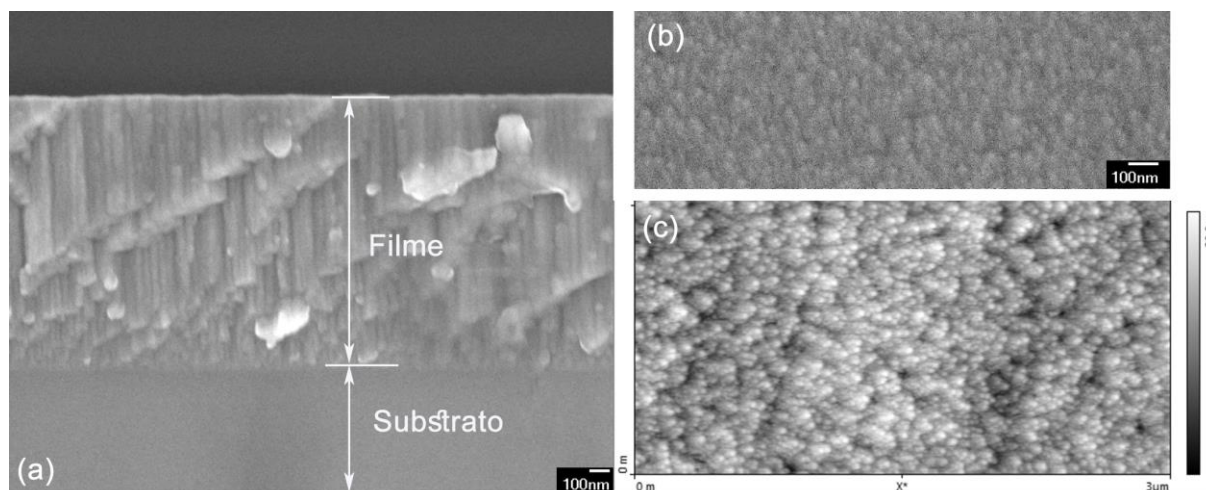
Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 44 - Amostra 4,79sccm; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Figura 45 - Amostra 6,72sccm; imagens de microscopia eletrônica de varredura de filmes depositados sobre substrato de silício: (a) seção transversal e (b) superfície. (c) imagem de microscopia de força atômica da superfície do filme depositado sobre substrato de aço Dievar®.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Filmes depositados com fluxo de nitrogênio em até 2,69sccm (figuras 41 e 42), apresentaram microestruturas indefinidas. Essa característica está relacionada com o alto conteúdo de alumínio na composição química dos filmes (figura 36), onde uma possível estrutura de forma equiaxial (não colunar) pôde ter sido formada. Os grãos da fase cúbica TiAlN são cercados de grãos de AlN extremamente finos, que crescem de forma desordenada, exibindo uma microestrutura indefinida (SANTANA, et al., 2004). Os grãos AlN-“Wurtzite” nos contornos de grãos da fase cúbica TiAlN (PALDEY, et al., 2003), atuam como precipitados de segunda fase, transformando essas regiões como locais de nucleação, promovendo novas fases AlN-“Wurtzite”, interrompendo o crescimento de forma colunar (WAHLSTRÖM, et al., 1993). Conforme reportou Liu, et al., (2003), esse processo de nucleação pode induzir defeitos de rede, dificultando a mobilidade do Ti e N, em migrar para locais preferidos para um perfeito crescimento do cristal. Essa baixa mobilidade do Ti e N, promove a formação de uma fase amorfa de TiN nos contornos de grãos da fase AlN-“Wurtzite” (Rauch, et al., 2002).

Dependendo dos parâmetros de deposição, o tamanho do cristalito para a fase cúbica TiAlN pode medir 6nm e para a fase AlN-“Wurtzite” pode se aproximar de 3nm, dificultando a análise por microscópica eletrônica de varredura. Isso ajuda a explicar a baixa intensidade do pico para a fase AlN-“Wurtzite” mostrado na figura

37. O alumínio que não é incorporado na fase cúbica TiAlN, contribuiu para a formação da fase AlN-“Wurtzite”, pois a energia livre de formação da fase AlN é menor, comparado com a energia para incorporar átomos de alumínio na estrutura cúbica TiAlN (SANTANA, et al., 2004).

A microestrutura não definida observada nas amostras 1,43sccm e 2,69sccm, do mesmo modo, foram observadas nas imagens de microscopia de força atômica (figuras 41 e 42); apresentando um baixo valor para o tamanho aparente do grãos (ver tabela 6), dificultando a análise microscópica de força atômica.

Morfologias diferentes foram observadas em filmes depositados com fluxo de nitrogênio maior do que 3,82sccm (figuras 43, 44 e 45), onde foi possível observar o desenvolvimento de uma estrutura tipo colunar, semelhante a microestrutura correspondente a zona T do modelo de Thornton (1974). Contudo, amostras com maior fluxo de N₂ (figura 44 e 45) apresentaram colunas mais finas e definidas. Esse efeito do nitrogênio sobre a microestrutura em filmes de Ti_{0,33}Al_{0,67}N, do mesmo modo, foi observado por Irudayaraj, et al., (2007), onde autores enfatizaram que filmes depositados sobre alto fluxo de nitrogênio, tendem a apresentar uma microestrutura colunar, fina e densa. O resultado do crescimento colunar está relacionado com a menor concentração de alumínio nos filmes, resultando na mistura das fases hexagonal simples Ti₂AlN (YANG, et al., 2012) e cúbica TiAlN, conforme reportado no item 5.4.1 (TANAKA, et al., 1993; IRUDAYARAJ, et al., 2007).

A análise de superfície dos filmes 3,82sccm, 4,79sccm e 6,72sccm (figuras 43, 44 e 45) revelaram características granulares, irregulares e com vazios, oriundos do crescimento em forma de colunas. Essa característica é bem visualizada nas amostras com maior fluxo de nitrogênio na deposição (figuras 44 e 45). Conforme reportado no item 5.3.2, esses grânulos irregulares são a junção de vários núcleos que se formaram durante a fase inicial da formação do filme, devido à adsorção, e cresceram em forma de ilhas colunares perpendiculares a superfície do substrato, conforme visto nas imagens de seção transversal dos filmes. Essas ilhas colunares, são compostas por grãos e contornos de grãos. Desta forma, a morfologia de superfície sugere que o crescimento dos filmes se obteve pelo mecanismo de crescimento por ilhas, discutido por Padmaprabu, et al., (2000), resultado do processo por sputtering.

Os valores obtidos para a rugosidade média (S_a) e a rugosidade quadrática média (S_{rms}) em função do fluxo de nitrogênio, estão mostrados conforme a tabela 7.

Tabela 7 - Valores para rugosidade média (S_a) e a rugosidade quadrática média (S_{rms}) em função do fluxo de nitrogênio.

	AMOSTRAS				
	1,43sccm	2,69sccm	3,82sccm	4,79sccm	6,72sccm
S_a (nm)	2,26	2,25	8,43	4,31	2,87
S_{rms} (nm)	2,94	2,79	10,36	5,49	3,61

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os baixos valores de S_a e S_{rms} apresentados nas amostras 1,43sccm e 2,69sccm estão relacionados com o crescimento do filme em forma desordenada, devido a fase AlN-“Wurtzite”, formada pela alta concentração de alumínio nos filmes (figuras 41 e 42) (SANTANA, et al., 2004). O maior valor para S_a e S_{rms} apresentado pelas amostras 3,82sccm pode estar relacionado com o fluxo de nitrogênio utilizado na deposição, visto que esse valor foi próximo da região de envenenamento do alvo (figura 26), o qual pode ter forte influência sobre a morfologia superficial dos filmes.

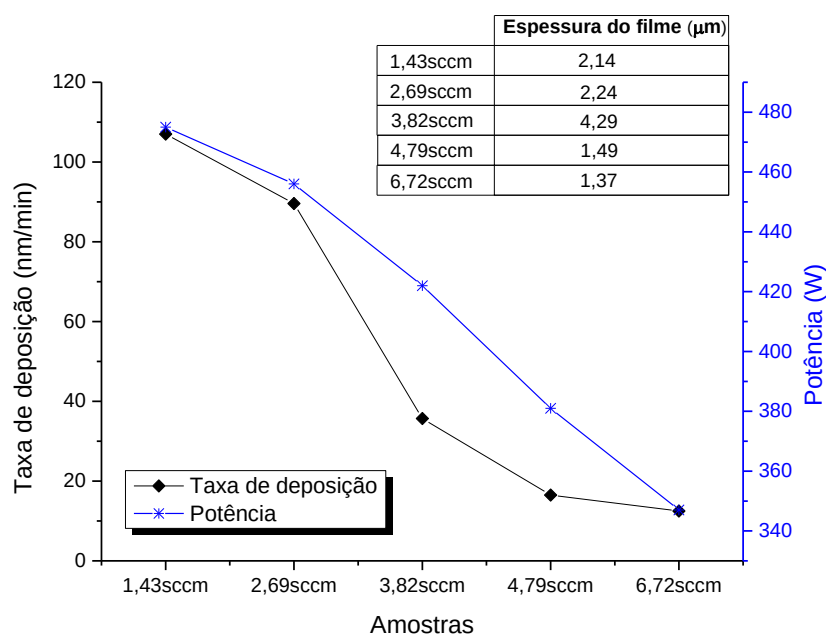
5.4.3 Taxas de deposição

A figura 46 mostra os valores para a taxa de deposição e os valores para a espessura dos filmes, depositados no modo reativo. O acréscimo no fluxo de nitrogênio contribuiu para a redução da taxa de deposição; porém, esse decréscimo é mais acentuado, com o incremento no fluxo em até 4,79sccm. Esse valor crítico para o fluxo de nitrogênio foi próximo ao valor obtido por Irudayaraj, et al., (2007). PalDey, et al., (2003), da mesma maneira, reportou a redução da taxa de deposição, devido ao incremento de nitrogênio, no processo por magnetron sputtering.

A redução na taxa de deposição está relacionada com a formação de TiN e AlN na superfície do alvo (assunto abordado no item 5.2.1 e 5.4.1). A maior oferta de nitrogênio na atmosfera do plasma favoreceu a formação desses nitretos. Estes compostos formados apresentam menor taxa de sputtering (YAMAMURA, et al., 1996) e conseqüentemente menor taxa de deposição.

Outro aspecto que contribuiu para o decréscimo na taxa de deposição é o fato de que com o aumento da frequência da fonte a tensão média necessária para manter a descarga diminuiu. Isto ocorreu devido ao modo de operação da fonte selecionado neste trabalho, sendo mantida a corrente constante. Desta forma, a potência média reduziu à medida que a frequência da fonte aumentou, resultando em uma menor taxa de deposição. A redução da tensão média está relacionada à mudança na cinética do plasma. Os parâmetros de processo foram anotados em um relatório experimental e estão mostrados nos apêndices VI a X.

Figura 46 - Taxa de deposição entre as amostras depositadas no modo reativo. O incremento no fluxo de nitrogênio promoveu o decréscimo da taxa de deposição dos filmes. As espessuras dos revestimentos estão exibidas na tabela a direita, acima do gráfico.

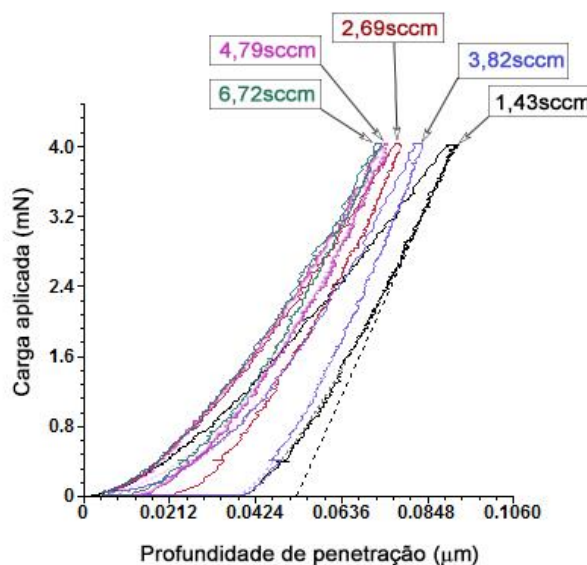


Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

5.4.4 Propriedades mecânicas: dureza e módulo de elasticidade

As curvas mostradas na figura 47 correspondem ao carregamento e descarregamento, referente à obtenção do valor médio da dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) dos filmes, na deposição no modo reativo. A tabela 8 mostra os resultados para a dureza (H) e para o módulo de elasticidade (E), obtidos através da técnica da nanoindentação instrumentada (II).

Figura 47 - Curvas de carregamento e descarregamento dos filmes obtidos na deposição no modo reativo. As curvas representam o valor médio obtido de 121 indentações realizadas em cada filme.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Tabela 8 - Valores para a dureza (H) e módulo de elasticidade (E) dos filmes depositados no modo reativo.

AMOSTRAS	H (GPa)	E* (GPa)
1,43sccm	$10,9 \pm 0,6$	160 ± 9
2,69sccm	$14,0 \pm 0,9$	187 ± 12
3,82sccm	$12,0 \pm 1,0$	211 ± 23
4,79sccm	$15,6 \pm 1,0$	196 ± 8
6,72sccm	$17,0 \pm 1,0$	201 ± 12

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os resultados da tabela 8 mostraram que a dureza e o módulo de elasticidade dos filmes aumentaram, com o incremento no fluxo de nitrogênio. A mudança é consequência da alteração da composição química (figura 36), microestrutura dos filmes e das fases formadas (figuras 37, 38, 39 e 40). As amostras depositadas com fluxo em até 3,82sccm apresentaram dureza com valores próximos, considerando o

desvio médio padrão; contudo, o módulo de elasticidade apresentou diferenças significativas, devido às fases e a composição química dos revestimentos.

A alta concentração de alumínio nos filmes (figura 36), favoreceu a perda de dureza e a formação de uma alta fração da fase AlN-“Wurtzite” (GROSSMANN, et al., 2016). Embora, o resultado do tamanho aparente do grão, foi menor para as amostras depositadas com baixo fluxo de nitrogênio (tabela 6), esse possível refinamento de grão, neste caso, não compensou o “amolecimento” causado pela formação da fase AlN-“Wurtzite”, pois essa fase apresenta alta ductilidade (SANTANA, et al., 2004).

O acréscimo no valor da dureza e do módulo de elasticidade, para os filmes com maior fluxo de nitrogênio, está relacionado com a microestrutura tipo colunar, fina e densa (atribuído ao refinamento de grão, conforme mostrado na tabela 6), e a formação das fases formadas, hexagonal simples Ti_2AlN e cúbica $TiAlN$ para as amostras depositadas a partir de 3,82sccm (assunto abordado no item 5.4.1).

5.4.5 Ensaio de adesão Rockwell C – Norma DIN-CEN/TS 1071-8

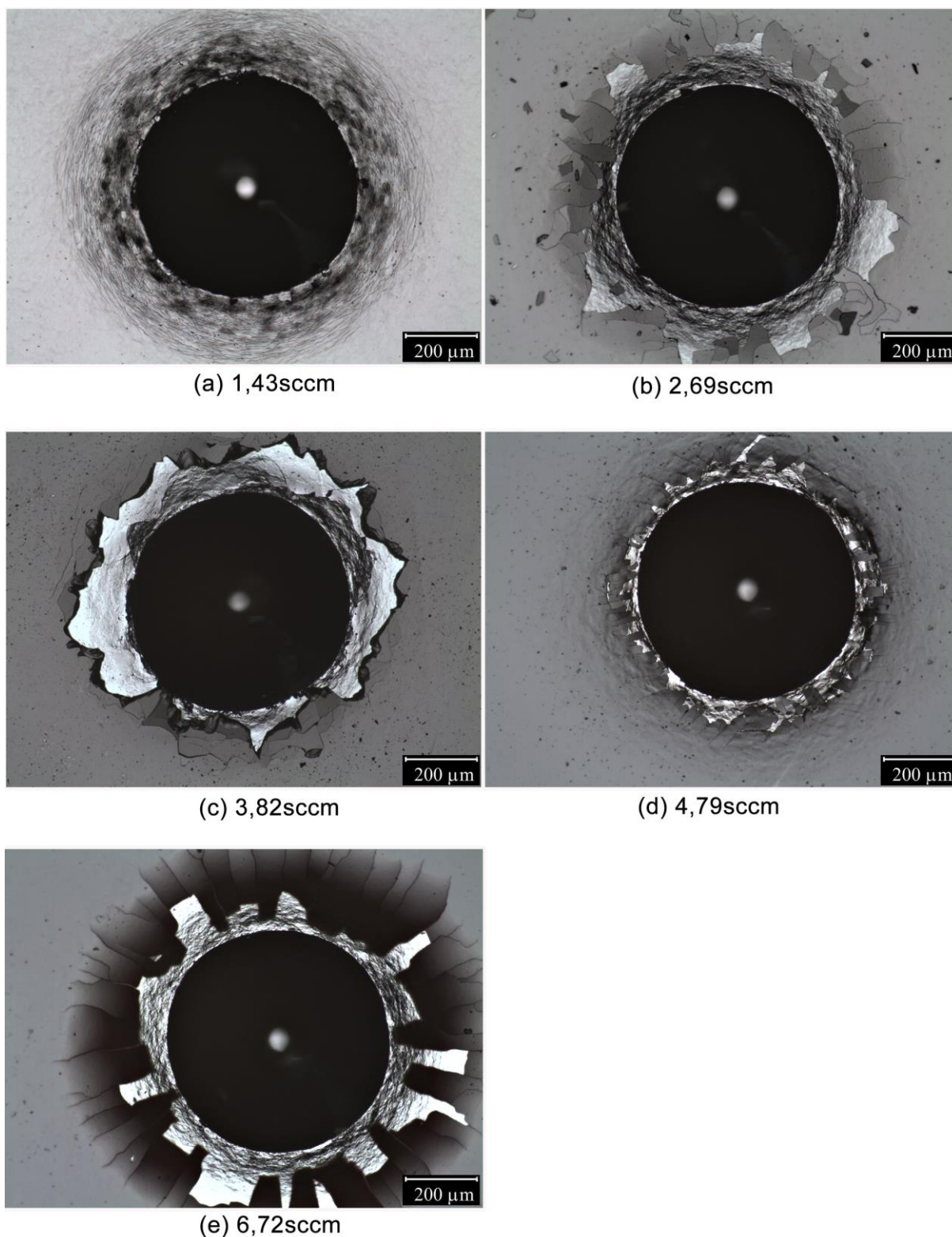
As informações sobre a adesão dos filmes de $Ti_{0,33}Al_{0,67}N$, foram obtidas de forma qualitativas, através das falhas na região da indentação, utilizando a norma DIN - CEN/TS 1071-8, sobre o aço Dievar[®]. Foi possível comparar e classificar a adesão dos filmes com os índices de qualidade de adesão HF (HF1 até HF6), mostrado no item 4.5.7.

A figura 48 mostra as imagens de microscopia ótica referente as indentações realizadas nos filmes depositados no modo reativo. As amostras depositada com fluxo de 1,43sccm, apresentou fissuras circulares, juntamente com pequenas trincas aleatórias, falha típica dúctil, devido a alta concentração de alumínio. Esse tipo de falha se identificou com o índice HF-2, adesão suficiente.

As amostras 3,82sccm exibiram uma grande área deslocada, sem trincas radiais. Esta característica pode estar relacionada com a espessura do revestimento (figura 46), empobrecendo a adesão do filme ao substrato, sendo caracterizada com o índice HF-6.

Para os demais filmes depositados, os danos produzidos foram trincas e deslocamentos. As amostras 2,69sccm e 6,72sccm foram caracterizados com o índice HF-5; e as amostras 4,79sccm, com o índice HF-4.

Figura 48 - Imagens de microscopia ótica, com ampliação de 100:1, para filmes de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$, depositados sobre aço Dievar®. (a) 1,43sccm, (b) 2,69sccm, (c) 3,82sccm, (d) 4,79sccm e (e) 6,72sccm.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

6 CONCLUSÃO

- Para a deposição reativa $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67} + \text{N}_2$, houve a presença da histerese no processo, com o fluxo crítico para o envenenamento do alvo em 4,25 sccm nas condições de deposição utilizadas neste trabalho.
- A presença do oxigênio na composição química dos filmes, obtidos no modo metálico e no modo reativo, foi procedente majoritariamente do alvo utilizado na deposição; visto que a análise prévia realizada, mostrou que em sua composição química, o oxigênio esteve presente em 13% em peso.
- O incremento na frequência do pulso utilizado na deposição no modo metálico ($\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}$), resultou:
 - em uma leve alteração na composição química dos revestimentos; devido possivelmente a mudança na cinética do plasma, porém, a relação Al/Ti se manteve aproximadamente constante em 2:1;
 - no decréscimo da taxa de deposição, e consequentemente na espessura dos filmes; pois houve uma diminuição na potência da fonte (W) (APÊNDICES I a V); e o período do tempo ligado utilizado no pulso, se tornou cada vez menor.
 - na redução do tamanho aparente do grão; devido a maior mobilidade atômica, visto que a utilização da fonte pulsada modifica a distribuição de energia das partículas adsorvidas na superfície do substrato.
 - em um único tipo de microestrutura e fase. Todos os filmes apresentaram um estrutura tipo colunar semelhante a microestrutura correspondente a zona T do modelo de Thornton (1974), juntamente com a fase TiAl-Al.
 - em nenhuma mudança significativa na dureza e o módulo de elasticidade reduzido. Os valores médios foram 8,8GPa e 162 GPa respectivamente. Todos os filmes depositados no modo metálico apresentaram a mesma característica de falha de adesão e índice HF-2, adesão suficiente.

- incremento no fluxo de nitrogênio na deposição dos filmes no modo reativo ($\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$), promoveu:
 - uma mudança significativa na composição química dos filmes. O acréscimo no fluxo de N_2 resultou no aumento da porcentagem atômica de nitrogênio incorporado nos revestimentos. A queda na concentração atômica de Al e Ti, foi resultado da formação dos compostos AlN e TiN na superfície do alvo. A maior oferta de nitrogênio na atmosfera do plasma favoreceu em maior fração, a formação desses nitretos. Estes compostos formados apresentam menor taxa de sputtering e consequentemente menor taxa de deposição.
 - uma redução na potência da fonte (W) (APÊNDICES VI a X).
 - uma microestrutura indefinida (não colunar) em filmes depositados com fluxo de até 2,69sccm. A alta concentração de alumínio nos filmes promoveu a formação da fase AlN-“Wurtzite”. Essa fase apresentou um pico largo e com baixa intensidade nos difratogramas (DRX), sendo semelhante a uma fase amorfa.
 - uma microestrutura tipo colunar, semelhante a microestrutura correspondente a zona T do modelo de Thornton (1974), para os filmes depositados com fluxo igual e maior do que 3,82sccm, resultado da mistura das fases hexagonal simples Ti_2AlN e cúbica TiAlN . Filmes com maior fluxo de N_2 na deposição, exibiram uma estrutura mais fina e densa e consequentemente, menor tamanho aparente de grão.
 - maior valor para a dureza e para o módulo de elasticidade, sendo atribuído a microestrutura tipo colunar, fina e densa (refinamento de grão) e as fases formadas, hexagonal simples Ti_2AlN e cúbica TiAlN -AlN.
 - Amostras depositadas com fluxo de 1,43sccm apresentaram falhas tipo dúctil e índice HF-2. As amostras 3,82sccm exibiram uma grande área deslocada, sendo caracterizada com o índice HF-6. As amostras 2,69sccm e 6,72sccm foram caracterizados com o índice HF-5, obtendo adesão insuficiente. A amostra

4,79sccm pôde ser classificado com o índice de adesão HF-4, adesão suficiente.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Caracterização de filmes de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$, obtidos por diodo magnetron sputtering com fonte pulsada.
- Estudar a relação H/E^* e H^3/E^{*2} de filmes de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$ obtidos por diodo magnetron sputtering com fonte pulsada, depositados sobre aço para trabalho a quente, nitretado e não nitretado.
- Caracterização de filmes de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$, obtidos por triodo magnetron sputtering com fonte pulsada.
- Estudar a relação H/E^* e H^3/E^{*2} de filmes de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$ obtidos por triodo magnetron sputtering com fonte pulsada, depositados sobre aço para trabalho a quente, nitretado e não nitretado.
- Caracterização de filmes de $\text{Ti}_{0,33}\text{Al}_{0,67}\text{N}$, obtidos por triodo magnetron sputtering com fonte pulsada e polarização pulsada no substrato.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIT-DJAFER , A Z., SAOULA, N., AKNOUCHE, H., GUEDOUAR, B., MADAOU, N. "Deposition and characterization of titanium aluminum nitride coatings prepared by RF magnetron sputtering." **Applied Surface Science**, v.350, n.1, pp. 6-9, 2015.

ANDERS, A. Cathodic Arc: From Fractal Spots to Energetic Condensation. Berkeley, CA, Vol. 20-46, 2008.

ANDERS, A. "Physics of arcing, and implications to sputter deposition." **Thin Solid Films**, 502, n. 1-2, pp. 22-28, 2006.

ANDRITSCHKY, M., GUIMARÃES, F., TEIXEIRA, V. "Energy deposition and substrate heating during magnetron sputtering." *Vacuum*, v.44, n.8, pp. 809-813, 1993.

ARIF, M., M SAUER., A FOELSKE-SCHMITZ., E, C, EISENMENGER-SITTNER. "Characterization of aluminum and titanium nitride films prepared by reactive sputtering under different poisoning conditions of target." **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, 35, n. 6, pp.1-10, 2017, ISSN 061507 1-10.

ASM Handbook. **Alloy phase diagrams**. Vol. 3. 1992.

ASM Handbook. **Friction, lubrication and wear technology**. Vol. 18. 1990.

AUDRONIS, M., P, J, KELLY., A, LEYLAND., A, MATTHEWS. "Microstructure of direct current and pulse magnetron sputtered Cr–B coatings." **Thin Solid Films**, v. 515, n. 4, pp. 1511-1516, 2006.

BÄDEKER, K. "Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen (Electrical conductivity and thermo-electromotive force of some metallic compounds)." **Ann. Phys**, v. 327, n. 4 pp.749–766, 1907.

BARSHILIA, H, C., DEEPTHI, B., RAJAM, S, K. "Deposition and characterization of TiAlN/Si₃N₄ superhard nanocomposite coatings prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering." **Vacuum**, v. 81, n. 4 pp. 479-488, 2006.

BARSHILIA, H, C., YOGESH, K., RAJAM, S, K, E. "Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering." **Vacuum**, v. 83, n. 2 pp.427-434, 2009.

BARTZSCH, H., GLÖß, D., BÖCHER, B., FRACHK, P., GOEDICKE, K, E. "Properties of SiO₂ and Al₂O₃ films for electrical insulation applications deposited by reactive pulse magnetron sputtering." **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, pp.774-778, 2003.

BELKIND, A., FREILICH, A., LOPEZ, J., ZHAO, Z., ZHU, W., BECKER, K, E. "Characterization of pulsed dc magnetron sputtering plasmas." **New Journal of Physics**, v. 7, n. 90, pp.1-16, 2005.

BENEGRA, M., LAMAS, G, D., FERNÁNDEZ DE RAPP, E, M., MINGOLO, N., KUNRATH, O, A., SOUZA, M, R, E. "Residual stresses in titanium nitride thin films deposited by direct current and pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering." **Thin Solid Films**, v. 494, n.1-2, pp.146–150, 2006.

BERG, S., NYBERG, T, E. "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes." **Thin Solid Films**, v. 476, n. 2 pp.215-230, 2005.

BRADLEY, J W, WELZEL, T, E. "Physics and phenomena in pulsed magnetrons: an overview." **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 9, pp.1-23, 2009.

BRÄUER, G., SZYSZKA, B., VERGÖHL, M., BANDORF, R. "Magnetron sputtering – Milestones of 30 years." **Vacuum**, v. 84, n. 12, pp. 1354-1359, 2010.

BUNSHAH, R, F. "**Handbook of Hard Coating**", pp.136-141. Nova York: Noyes Publications, 2001.

ČADA, M., BRADLEY, W, J., CLARKE, B, C, G., KELLY, J, P, E. "Measurement of energy transfer at an isolated substrate in a pulsed dc magnetron discharge." **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 6, pp.1-9, 2007.

CERVENKA, J., LAU, D, W, M., DONTSCHUK, N., SHIMONI, O., SILVESTRI, L., LADOUCEUR, F., DUVALL, S, G., PRAWER, S. "Nucleation and Chemical Vapor Deposition Growth of Polycrystalline Diamond on Aluminum Nitride: Role of Surface Termination and Polarity." **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 8, pp.3490–3497, 2013.

CHAKRABARTI, K., JEONG, J, J., HWANG, K, S., YOO, C, Y., LEE, M, C, E. "Effects of nitrogen flow rates on the growth morphology of TiAlN films prepared by an rf-reactive sputtering technique." **Thin Solid Films**, v. 406, n. 1-2, pp.159-163, 2002.

CHAPIN, J, S. "Planar magnetron." **Research-Development**, v. 25, n.1, pp.37, 1974.

CHAPMAN, B, N. **Glow discharge processes**. 1980.

CHEN, L., MOSER, M., DU, Y., MAYRHOFER, H, P. "Compositional and structural evolution of sputtered Ti-Al-N." **Thin Solid Films**, v. 517, n. 24, pp. 6635-6641, 2009.

CHIM, Y, C., DING, X, Z., ZENG, X, T., ZHANG, S. "Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc." **Thin Solid Films**, v.157, n. 17, pp.4845-4849, 2009.

DANISMAN, K., DANISMAN, S., SAVAS, S., DALKIRAN, I, E. "Modelling of the hysteresis effect of target voltage in reactive magnetron sputtering process by using neural networks." **Surface & Coatings Technology**, v. 204, n. 5, pp.610-614, 2009.

DEPLA, D., MAHIEU, S., DE GRYSE, R, E. "Magnetron sputter deposition: Linking discharge voltage with target properties." **Thin Solid Films**, v. 517, n. 9, pp.2825-2839, 2009.

DOERNER, M, F., NIX, C, E, E. "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments." **Journal of Materials Research**, v. 1, n. 4, pp. 601-609, 1986.

ESTE, G, O., WESTWOOD, D, E, W. "Reactive Sputtering." **Bristol: Institute of Physics Publishing**, v. 98, n. 1, pp. A5.2:1–A5.2:9, 1998.

FONTANA, C, L. "**Estudo da deposição de filmes de Ti e TiN e desenvolvimento do sistema modificado TRIODO-MAGNETRON-SPUTTERING**". Florianópolis, 1997.

FROMM, E., GEBHARDT, E, E. "Gase und Kohlenstoff in Metallen". **Berlim: Springer-Verlag Berlim Heidelberg**, v. 26, n. 748, 1976.

GABBITAS, B., CAO, P., RAYNOVA, S., ZHANG, D, E. "Microstructural evolution during mechanical milling of Ti/Al powder mixture and production of intermetallic TiAl cathode target." **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, pp.1234-1243, 2012.

GREENE, J, E. "Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017." **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 35, n. 5, pp.1-60, 2017.

GROSSMANN, B., SCHALK, N., CZETTL, C., POHLER, M., MITTERER, C, E. "Phase composition and thermal stability of arc evaporated $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ hard coatings with $0.4 < x < 0.67$." **Surface and Coatings Technology**, v. 309, n. 1, pp.687-693, 2016.

HAKANSSON, G., SUNDGREN E, J., MCINTYRE, D., GREENE, E, J., MUNZ, D, W, E. "Microstructure and physical properties of polycrystalline metalstable $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ alloys grown by D.C. magnetron sputter deposition." **Thin Solid Films**, v. 153, n. 1-3, pp.55-65, 1987.

HAO, L., DU, M., LIU, X., JIANG, L., WAN, S., LV, F., LI, Z., MI, J. "Microstructure and thermal stability of $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings deposited by reactive magnetron co-

sputtering”, **Physics Procedia, International Conference on Surface and Interface Science and Engineering**, v. 18, pp. 222-226, 2011.

HE, Y., SCHWARZ, B, R., MIGLIORI, A, E. “Elastic constants of single crystal γ - TiAl.” **Materials Research Society**, v. 10, n. 5, pp.1188-1195, 1995.

HEINKE, W., LEYLAND A., MATTHEWS, A., BERG, G., FRIEDRICH, C., BROSZEIT, E, E. “Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests.” **Thin Solid Films**, v. 270, n. 1-2, pp. 431-438, 1995.

IKEDA, T., SATOH, S, E. “Phase formation and characterization of hard coatings in the Ti-Al-N system prepared by the cathodic arc ion plating method.” **Thin Solid Films**, v. 195, n. 1-2, pp. 99-110, 1991.

INOUE, S., WADA, Y., KOTERAZAWA, K, E. “Deposition of TiC films by dual source dc magnetron sputtering.” **Vacuum**, v. 59, n. 1-2, pp.735-741, 2000.

IRUDAYARAJ, A A, P KUPPUSAMI, R THIRUMURUGESAN, E MOHANDAS, S KALAINATHAN, E V S RAGHUNATHAN. “Influence of nitrogen flow rate on growth of TiAlN films prepared by DC magnetron sputtering.” **Surface Engineering**, pp.7-11, 2007.

JIN, J., YANG, J., NI, L, M, E. “Study on Properties and Preparation of Films by Unbalanced Magnetron Sputtering.” **Applied Mechanics and Materials**, v. 184-185, pp.1497-1500, 2012.

KAISER, N. “Review of the fundamentals of thin-film growth.” **Applied Optics**, v. 41, n. 16, pp.3053-3060, 2002.

KELLY, P J., BEEVERS F C., HENDERSON S P., ARNELL, D, R., BRADLEY, W, J., BÄCKER, H, E. “A comparison of the properties of titanium-based films produced by pulsed and continuous DC magnetron sputtering.” **Surface and Coatings Technology**, v. 174-175, n.1, pp.795–800, 2003.

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

KERSTEN, H., DEUTSCH, H., STEFFEN, H., KROESEN, W, M, G., HIPPLER, R, E. "The energy balance at substrate surfaces during plasma processing." **Vacuum**, v. 63, n. 3, pp. 385-431, 2001.

KNOTEK, O., LEYENDECKER, T, E. "On the structure of (Ti, Al)N-PVD coatings." **Journal of Solid State Chemistry**, v. 70, n. 2, pp.318-322, 1987.

KULKARNI, K., SRIVASTAVA, A., SHIVPURI, R., BHATTACHARYA, R., DIXIT, S., BHAT, D. "Thermal cracking behavior of multi-layer LAFAD coatings on nitrided die steels in liquid aluminum processing." **Surface and Coatings Technology**, pp.171-178, 2002.

LANGFORD, J, I., WILSON, C, J, A, E. "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size." **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 2, pp.102-113, 1978.

LEE, J, W., TIEN, K, S., KUO, C, Y, E. "The effects of pulse frequency and substrate bias to the mechanical properties of CrN coatings deposited by pulsed DC magnetron sputtering." **Thin Solid Films**, v. 494, n. 1-2, pp.161-167, 2006.

LEWIS, M, A., GLOCKER, A, D., JORNE, J, E. "Measurements of secondary electron emission in reactive sputtering of aluminum and titanium nitride." **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 7, n. 3, pp.1019-1024, 1989.

LII, D F. "The effects of aluminium composition on the mechanical properties of reactivity sputtered TiAlN films." **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 8, pp.2137-2145, 1998.

LIU, Z J, E Y G SHEN. "Effects of Al content on grain growth of solid solution (Ti,Al)N films." **Journal of Vacuum Science & Technology**, v. 24, n. 1, pp.174-177, 2006.

LIU, Z, J., SHUM, W, P., LI, Y, K, SHEN, G, Y, E. "Roughening kinetics of reactively sputter-deposited Ti-Al-N films on Si(100)." **Philosophical Magazine Letters**, v. 83, n. 10, pp.627-634, 2003.

MESSIER, R. "Revised structure zone model for thin film physical structure." **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 2, n. 2, pp.500-503, 1984.

MUSIL, J, KADLEC, S, E. "Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances." **Vacuum**, v. 40, n. 5, pp.435-444, 1990.

NAKA, M., SHIBAYANAGI, T., MAEDA, M., ZHAO, S., MORI, H, E. "Formation and physical properties of Al base alloys by sputtering." **Vacuum**, v. 59, n. 1, pp.252-259, 2000.

OLIVER, W, C., PHARR, M, G, E. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments." **Materials Research Society**, v. 7, n. 6, pp.1564-1583, 1992.

OVERBECK, C, J. "Color in Films of Sputtered TiN." **Journal of the Optical Society of America**, v. 23, n. 3, pp.109-113, 1933.

PADMAPRABU, C., KUPPUSAMI, P., TERRANCE, A, L, E., MOHANDAS, E., RAGHUNATHAN, V S., BANERJEE, S., SANYAL, M, K. "Microstructural characterization of TiAl thin films grown by DC magnetron co-sputtering technique." **Materials Letters**, v. 43, n. 3, pp.106-113, 2000.

PALDEY, S., DEEVI, C, S. "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review." **Materials Science and Engineering: A342**, v. 342, n.1-2, pp. 58–79, 2003.

QUESADA, F., MARIÑO, A., RESTREPO, E. "TiAlN coatings deposited by r.f. magnetron sputtering on previously treated ASTM A36 steel." **Surface & Coatings Technology**, v. 201, n.6, pp. 2925-2929, 2006.

RAFAJA, D., KLEMM, V., SCHREIBER, G., HEGER, D., HAVELA, L., KUŽEL, R, E. "X-ray diffraction on nanocrystalline $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ thin films." **Journal of Alloys and Compounds**, v. 378, n. 1-2, pp.107-111, 2004.

RAMOS, A, S., CALINAS, R., VIEIRA, R, M, E. "The formation of γ -TiAl from Ti/Al multilayers with different periods." **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 22-23, pp.6196-6200, 2006.

RAUCH, J, Y., ROUSSELOT, C., MARTIN, N, E. "Structure and composition of $Ti_{(x)}Al_{(1-x)}N$ thin films sputter deposited using a composite metallic target." **Surface and Coatings Technology**, v. 157, n. 2-3, pp.138-143, 2002.

RECCO, C, A, A, "**Estudo da obtenção e das propriedades dos filmes de TiN e TiC depositados sobre aços ferramentais AISI H13 e D2 nitretados e não nitretados.**" São Paulo, 2008.

RIZZO, A., VALERINI, D., CAPODIECI, L., MIRENGHI, L., DI BENEDETTO, F., PROTOPAPA, L, M, E. "Reactive bipolar pulsed dual magnetron sputtering of ZrN films: The effect of duty cycle." **Applied Surface Science**, v. 427, n. 1, pp.994-1002, 2018.

ROHDE, S, L., MÜNZ, D, W. "**Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering.**" Edição: D. S. Rickerby and A. Matthews, 92-126. Blackie & Sons Limited Glasgow and London, 1991.

ROOS, J R; CELIS, J P; VANCOILLE, E; VELTROP, H; BOELEN, S; JUNGBLUT, F; EBBERINK, J; HOMBERG, H. "Interrelationship between processing, coating properties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (Ti,Al)N and (Ti,Nb)N coatings." **Thin Solid Films**, v. 193–194, n. 1, pp. 547-556, 1990.

ROSSNAGEL, S, M., CUOMO, J, J, E. "Film modification by low energy ion bombardment during deposition." **Thin Solid Films**, v. 171, n. 1, 143-156, 1989.

RUDEN, A., GONZÁLEZ, J, M., RESTREPO, J, S., CANO, M, F., SEQUEDA, F. "Tribology of ZrN, CrN and TiAlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering." **Dyna - Universidad Nacional de Colombia**, v.80, n.178, pp. 95-100, 2013.

SAFI, I. "Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review." **Surface and Coatings Technology**, v. 127, n. 2-3, pp.203-218, 2000.

SANTANA, A E, A KARIMI, V H DERFLINGER, A SCHÜTZE, E A SCHU. "Thermal treatment effects on microstructure and mechanical properties of TiAlN thin films." **Tribology Letters**, v. 17, n. 4, pp.689-696, 2004.

SAUTHOFF, G. "**Intermetallics**." 165. New York: VCH Publishers, 1995.

SCHERRER, P. "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen." Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen - **Mathematisch-Physikalische Klasse**, pp. 98-100, 1918.

SCHILLER, S, K GOEDICKE, J RESCHKE, V KIRCHHOFF, S SCHNEIDER, E F MILDE. "Pulsed magnetron sputter technology." **Surface and Coatings Technology**, v. 61, n. 1-3, pp.331-337, 1993.

SCHOLTZ, J, S., STRYHALSKI, J., SAGÁS, C, J., RECCO, C, A, A., MEZAROBA, M., FONTANA, C, L. "Pulsed bias effect on roughness of TiO₂[Nb] films deposited by grid assisted magnetron sputtering." **Applied Adhesion Science**, v. 3, n. 1, pp.50-58, 2015.

SCHUSTER, J, C., BAUER, J, E. "The ternary system titanium-aluminum-nitrogen." **Journal of Solid State Chemistry**, v. 53, n. 2, pp.260-265, 1984.

SELLERS, J. "Asymmetric bipolar pulsed DC: the enabling technology for reactive PVD." **Surface and Coatings Technology**, v. 98, n. 1-3, pp.1245-1250, 1998.

SHEW, B., HUANG, J, E. "The effects of nitrogen flow on reactively sputtered Ti-Al-N films." **Surface and Coatings Technology**, v. 71, n. 1, pp.30-36, 1995.

SPROUL, W, D. "High-rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings." **Vacuum**, v. 51, n. 4, pp.641-646, 1998.

SPROUL, W, D., CHRISTIE, J, D., CARTER, C, D. "Control of reactive sputtering process." **Thin solid films**, v. 491, n. 1-2, pp.1-17, 2005.

TAKEDA, F, U., NAKAJIMA, T. "Preparation of Ti-Al gradient composite films by sputtering." **Thin Solid Films**, v. 316, n. 1-2, pp.68-72, 1998.

TANAKA, Y., GÜR, M, T., KELLY, M., HAGSTROM, B, S., IKEDA, T, E. "Structure and properties of $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ films prepared by reactive sputtering." **Thin Solid Films**, v. 228, n. 1-2, pp.238-241, 1993.

TENTARDINI, E, K., AGUZZOLI, C., CASTRO, M., KUNRATH, A, O., MOORE, J, J., KWIETNIEWSKI, C., BAUMVOL, I, J. "Reactivity between aluminum and (Ti,Al)N coatings for casting dies." **Thin Solid Films**, v.516, n. 10, pp.3062-3069, 2008.

THORNTON, J, A. "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings." **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 11, n. 4, pp.666-670, 1974.

TOTH, L, E. "**Transition Metal Carbides and Nitrides**". V. 7, pp.29-31. New York: Academic Press, 1971.

VESZI, G, A. "The modern single-layer selenium photo-electric cell." **Institution of Electrical Engineers**, v. 13, n. 4, pp.183-189, 1953.

VLČEK, J, PAJDAROVÁ, D, A., MUSIL, J, E. "Pulsed dc Magnetron Discharges and their Utilization in Plasma Surface Engineering." **Contributions to Plasma Physics Volume**, v. 44, n. 5-6, pp.426-436, 2004.

VORONIN, S, A., CLARKE, B, C, G., ČADA, M., KELLY, J, P., BRADLEY, W, J, E. "An improved method for IEDF determination in pulsed plasmas and its application to the pulsed dc magnetron." **Measurement Science and Technology**, v. 18, n. 7, pp.1872-1876, 2007.

WAHLSTRÖM, U., HULTMAN, L., SUNDGREN, E, J., ADIBI, F., PETROV, I., GREENE, E, J, E. "Crystal growth and microstructure of polycrystalline $Ti_{1-x}Al_xN$ alloy films deposited by ultra-high-vacuum dual-target magnetron sputtering." **Thin Solid Films**, v. 235, n. 1-2, pp.62-70, 1993.

WANG, S., CHEN, K., CHEN, L., ZHU, C., LI, P., DU, Y. "Effect of Al and Si additions on microstructure and mechanical properties of TiN coatings." **Journal of Central South University of Technology**, v.18, n. 2, pp. 310-313, 2011.

WENDT, R., K ELLMER, K., WIESEMANN, K, E. "Thermal power at a substrate during ZnO: Al thin film deposition in a planar magnetron sputtering system." **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 5, pp.2115-2122, 1997.

WINDOW, B., SAVVIDES, N, E. "Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources." **Journal of Vacuum Science & Technology A 4**, n. 2, pp.196-202, 1986.

WOOD, K, J, R. "**Multifunctional Materials for Tribological Applications**". v.423, Robert J. K. Wood, 388. Pan Stanford, 2015. ISBN 978-981-4463-90-4

WUHRER, R, YEUNG, Y, W. "A study on the microstructure and property development of d.c. magnetron cosputtered ternary titanium aluminium nitride coatings: part III effect of substrate bias voltage and temperature." **Journal of materials science**, v. 37, n. 10, pp.1993-2004, 2002.

YAMAMURA, Y, e H TAWARA. "ENERGY DEPENDENCE OF ION-INDUCED SPUTTERING YIELDS FROM MONATOMIC SOLIDS AT NORMAL INCIDENCE." **Atomic Data and Nuclear Data Tables**, v. 62, n. 2, pp.149-253, 1996.

YANG, Y., KEUNECKE, M., STEIN, C., GAO, L., GONG, J., JIANG, X., BEWILOGUA, K., SUN, C. "Formation of Ti_2AlN phase after post-heat treatment of Ti–Al–N films deposited by." **Surface & Coatings Technology**, v. 206, n. 10, pp.2661–2666, 2012.

ZHOU, M., MAKINO, Y., NOSE, M., NOGI, K, E. "Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering." **Thin Solid Films**, v. 339, n. 1-2, 1999.

APÊNDICE I

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE PLASMA - LABPLASMA

RELATÓRIO DE DEPOSIÇÃO

DC Ti- Al

A temperatura de deposição, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Pressão mtorr	FONTE		
					V	I	W
0	300	x	1,48	2,2	490	1,00	486
5	301	x	1,48	2,1	488	1,00	488
10	299	x	1,48	1,9	490	1,00	490
15	300	x	1,48	1,9	490	1,00	490
20	301	x	1,48	1,8	490	1,00	490

Tensão de Polarização = -20 V.

Corrente de Polarização = 22 mA.

Arcos durante os 20 minutos de deposição, possivelmente devido ao oxigênio presente no alvo.

Tempo de limpeza = 1 minuto.

APÊNDICE II

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE PLASMA - LABPLASMA

RELATÓRIO DE DEPOSIÇÃO

50KHz Ti-Al

A temperatura de deposição, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (Sccm)	Pressão mtorr	FONTE		
					V	I	W
0	299	x	1,48	1,7	461	1,00	461
5	300	x	1,48	1,5	462	1,00	462
10	300	x	1,48	1,5	461	1,00	461
15	300	x	1,48	1,5	461	1,00	461
20	300	x	1,48	1,6	461	1,00	461

Tensão de Polarização = -20 V

Corrente de Polarização = 20 mA

Não ocorreu arco durante a deposição

Tempo de limpeza = 2 minuto

Tempo reverso do pulso = 1,1 µs

APÊNDICE III

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE PLASMA - LABPLASMA

RELATÓRIO DE DEPOSIÇÃO

100KHz Ti-Al

A temperatura de deposição, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (Sccm)	Pressão mtorr	FONTE		
					V	I	W
0	301	x	1,48	1,9	436	1,00	461
5	301	x	1,48	2,1	430	1,00	462
10	299	x	1,48	2,4	429	1,00	461
15	300	x	1,48	2,4	428	1,00	461
20	299	x	1,48	2,5	427	1,00	461

Tensão de Polarização = -20 V

Corrente de Polarização = 25 mA

Não ocorreu arco durante a deposição

Tempo de limpeza = 2 minuto

Tempo reverso do pulso = 1,1 µs

APÊNDICE IV

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE PLASMA - LABPLASMA

RELATÓRIO DE DEPOSIÇÃO

200KHz Ti-Al

A temperatura de deposição, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (Sccm)	Pressão mtorr	FONTE		
					V	I	W
0	304	x	1,48	3,8	375	1,00	375
5	301	x	1,48	3,5	371	1,00	371
10	301	x	1,48	3,6	370	1,00	370
15	300	x	1,48	3,5	369	1,00	369
20	301	x	1,48	3,5	369	1,00	369

Tensão de Polarização = -20 V

Corrente de Polarização = 25 mA e aos 15 min de tratamento caiu para 23 mA

Não ocorreu arco durante a deposição

Tempo de limpeza = 2 minuto

Tempo reverso do pulso = 1,1 µs

APÊNDICE V

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE PLASMA - LABPLASMA

RELATÓRIO DE DEPOSIÇÃO

300KHz Ti-Al

A temperatura de deposição, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (Sccm)	Pressão mtorr	FONTE		
					V	I	W
0	300	x	1,48	3,6	335	1,00	335
5	301	x	1,48	3,5	333	1,00	333
10	300	x	1,48	3,2	332	1,00	332
15	299	x	1,48	3,5	331	1,00	331
20	294	x	1,48	3,5	331	1,00	331

Tensão de Polarização = -20 V

Corrente de Polarização = 20 mA

Não ocorreu arco durante a deposição

Tempo de limpeza = 2 minuto

Foi acrescentado + 20 segundos na deposição: 20 minutos + 20 segundos

Tempo reverso do pulso = 1,1 µs

APÊNDICE VI

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE PLASMA - LABPLASMA

RELATÓRIO DE DEPOSIÇÃO

DC - 1,43sccm Ti-Al+N₂

A temperatura de deposição, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, -20V, 1,48sccm e 1,1μs respectivamente.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (Sccm)	Pressão mtorr	FONTE		
					V	I	W
0	294	1,43	1,48	2,7	476	1,00	476
5	299	1,43	1,48	2,4	474	1,00	474
10	299	1,43	1,48	2	475	1,00	475
15	300	1,43	1,48	1,6	475	1,00	475
20	300	1,43	1,48	1,4	474	1,00	475

Tensão de Polarização = -20 V

Corrente de Polarização = 22 mA

Sem a presença de arcos durante a deposição

Somente uma lâmpada estava funcionando, por isso não foi iniciado a 300°C

Tempo de limpeza = 2 minuto

APÊNDICE VII

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE PLASMA - LABPLASMA

RELATÓRIO DE DEPOSIÇÃO

DC - 2,69sccm Ti-Al+N₂

A temperatura de deposição, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (Sccm)	Pressão (mtorr)	FONTE		
					V	I	W
0	300	2,69	1,48	3,0	462	1,00	462
5	300	2,69	1,48	2,9	456	1,00	456
10	300	2,69	1,48	3,0	456	1,00	456
15	300	2,69	1,48	3,1	455	1,00	455
20	300	2,69	1,48	3,0	455	1,00	455
25	300	2,69	1,48	3,1	455	1,00	455

Tensão de Polarização = -20 V

Corrente de Polarização = 20 mA

Sem a presença de arcos durante a deposição

Tempo de limpeza = 2 minuto

APÊNDICE VIII

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE PLASMA - LABPLASMA

RELATÓRIO DE DEPOSIÇÃO

DC – 3,82sccm Ti-Al+N₂

A temperatura de deposição, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (Sccm)	Pressão (mtorr)	FONTE		
					V	I	W
0	300	3,82	1,48	1,9	421	1,00	421
5	300	3,82	1,48	1,8	420	1,00	420
10	300	3,82	1,48	1,8	420	1,00	420
15	300	3,82	1,48	1,6	421	1,00	421
20	300	3,82	1,48	2,2	419	1,00	419
25	300	3,82	1,48	2,4	420	1,00	420
30	300	3,82	1,48	3,3	421	1,00	421
40	300	3,82	1,48	3,7	421	1,00	421
50	300	3,82	1,48	4,3	422	1,00	422
60	300	3,82	1,48	4,9	423	1,00	423
70	300	3,82	1,48	5,3	423	1,00	423
80	300	3,82	1,48	5,4	424	1,00	424
90	299	3,82	1,48	4,0	424	1,00	424
100	300	3,82	1,48	3,3	424	1,00	424
110	300	3,82	1,48	2,9	424	1,00	424
120	300	3,82	1,48	2,4	425	1,00	425

Tensão de Polarização = -20 V

Pressão inicial antes da deposição = 7×10^{-5} torr

Corrente de Polarização = 23 mA

Tempo de limpeza = 3 minuto

Presença de arcos durante a deposição

APÊNDICE IX

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE PLASMA - LABPLASMA

RELATÓRIO DE DEPOSIÇÃO

DC - 4,79sccm Ti-Al+N₂

A temperatura de deposição, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (sccm)	Pressão (mtorr)	FONTE		
					V	I	W
0	299	4,79	1,48	5,5	401	1,00	401
5	299	4,79	1,48	6,0	398	1,00	398
10	300	4,79	1,48	6,3	394	1,00	394
15	300	4,79	1,48	6,5	390	1,00	390
20	299	4,79	1,48	5,9	387	1,00	387
25	301	4,79	1,48	5,4	385	1,00	385
30	300	4,79	1,48	4,6	382	1,00	382
40	300	4,79	1,48	4,0	378	1,00	378
50	300	4,79	1,48	4,7	374	1,00	374
60	299	4,79	1,48	5,3	370	1,00	370
70	299	4,79	1,48	6,2	365	1,00	365
80	300	4,79	1,48	6,8	361	1,00	361
90	300	4,79	1,48	6,2	357	1,00	357

Tensão de Polarização = -20 V

Corrente de Polarização = 10 mA

Após 70 minutos de deposição se observou 1 arco a cada 7 segundos.

Pressão inicial antes da deposição = 8×10^{-5} torr

Tempo de limpeza = 3 minuto

APÊNDICE X

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT

LABORATÓRIO DE FÍSICA DE PLASMA - LABPLASMA

RELATÓRIO DE DEPOSIÇÃO

DC - 6,72sccm Ti-Al+N₂

A temperatura de deposição, tensão de polarização, fluxo de argônio e o tempo reverso para os tratamentos pulsados foram mantidos constantes em todas as deposições, iguais a 300°C, -20V, 1,48sccm e 1,1µs respectivamente.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	Fluxo de N ₂ (sccm)	Fluxo de Ar (Sccm)	Pressão mtorr	FONTE		
					V	I	W
0	301	6,72	1,48	7,0	355	1,00	355
5	300	6,72	1,48	7,5	356	1,00	356
10	300	6,72	1,48	7,6	356	1,00	356
15	299	6,72	1,48	6,9	355	1,00	355
20	299	6,72	1,48	6,0	353	1,00	353
25	301	6,72	1,48	5,0	351	1,00	351
30	301	6,72	1,48	4,6	350	1,00	350
40	299	6,72	1,48	3,9	347	1,00	347
50	301	6,72	1,48	3,6	345	1,00	345
60	299	6,72	1,48	3,5	343	1,00	343
70	302	6,72	1,48	3,4	341	1,00	341
80	299	6,72	1,48	3,3	340	1,00	340
90	301	6,72	1,48	3,2	339	1,00	339
100	301	6,72	1,48	3,1	338	1,00	338
110	301	6,72	1,48	4,1	336	1,00	336

Tensão de Polarização = -20 V

Tempo de limpeza = 3 minutos

Corrente de Polarização = 18 mA

Após 20 minutos de tratamento = 20mA

Iniciando a deposição com arcos a cada 4 s. Após 60 minutos 1 arco a cada 12 segundos.

Pressão inicial antes da deposição = 1×10^{-4} torr