

# NANOESCLEROMETRIA DE REVESTIMENTOS DE TIC E TIN OBTIDOS POR DEPOSIÇÃO REATIVA VIA TRIODO MAGNETRON SPUTTERING<sup>1</sup>

Abel André Cândido Recco<sup>2</sup>  
André Paulo Tschiptschin<sup>3</sup>

## Resumo

Filmes de TiC e TiN foram depositados via Triodo Magnetron Sputtering, sobre silício monocristalino (111). Variando-se a quantidade de gás reativo (nitrogênio ou metano) no volume do gás do sputtering, foram obtidos filmes com diferentes composições químicas e propriedades mecânicas. A composição química foi determinada por WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry). A espessura e a microestrutura dos filmes foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), através da análise da seção da fratura das lâminas de silício. A topografia foi determinada por microscopia de força atômica. A dureza e o módulo elástico foram caracterizados por ensaios de nanoindentação instrumentada. A profundidade de desgaste foi determinada através de ensaios de nanoesclerometria (nanoscratch test) com cargas constantes de 700, 1000 e 1300  $\mu\text{N}$ . Para a deposição reativa com nitrogênio e titânio observa-se que na medida em que a razão entre a dureza e módulo elástico aumenta ocorre um decréscimo na profundidade de desgaste. O mesmo comportamento foi observado para a deposição reativa utilizando-se o gás metano para a obtenção de TiC.

**Palavras-chave:** Triodo magnetron sputtering; Razão H/E; Nanodureza; Nanoesclerometria.

## THE EFFECT OF THE HARDNESS TO ELASTIC MODULE RATIO ON THE DEPTH WEAR OF TIC<sub>y</sub> AND TIN<sub>x</sub> COATINGS DEPOSITED BY TRIODE MAGNETRON SPUTTERING

### Abstract

TiC<sub>y</sub> and TiN<sub>x</sub> films were deposited by triode magnetron sputtering on monocrystalline silicon (111). Changing the amount of reactive gas (nitrogen or methane) in the plasma, led to the formation of films with different stoichiometric and mechanical properties. The chemical composition was determined by WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer). The thickness and the microstructure of the films had been determined by scanning electronic microscopy (SEM), through the analysis of the fracture section of the silicon wafer. The topography of the surface was determined by atomic force microscopy. Hardness and elastic module were determined using depth sensing techniques. The wear depth was determined using nanoscratch test with constant loads of 700, 1000 and 1300  $\mu\text{N}$ . For the reactive deposition with nitrogen and titanium it was observed that when the ratio between the hardness and elastic module increases, a decrease in the wear depth occurs. The same behavior was observed for the reactive deposition using methane gas for obtaining TiC<sub>y</sub>.

**Key words:** Magnetron triode sputtering; H/E ratio; Nanohardness; Nanoscratch.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

<sup>2</sup> Dpto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900 São Paulo – SP. E-mail: abel.recco@poli.usp.br

<sup>3</sup> Dpto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900 São Paulo – SP. E-mail: antschip@usp.br.

## 1 INTRODUÇÃO

O modelo clássico de desgaste proposto por Archard<sup>[1]</sup> em 1953 utiliza a dureza como parâmetro para prever o comportamento de desgaste dos materiais utilizados em engenharia. Muitos trabalhos podem ser encontrados na literatura que relacionam taxas de desgaste com a dureza. A equação proposta por Archard pode ser aplicada em inúmeros sistemas tribológicos onde o regime de desgaste é severo, por exemplo, desgaste abrasivo. Para sistemas tribológicos onde o regime de desgaste é moderado, os resultados experimentais obtidos não concordam com o modelo proposto por Archard.

Uma forma alternativa de avaliar o desgaste foi primeiramente proposta por Oberle<sup>[2]</sup> em 1951. O autor propôs um ranking de desgaste para materiais utilizando a razão entre a dureza (H) e módulo de elasticidade (E) (H/E) dos materiais. Leyland e Matthews<sup>[3]</sup> discutem o significado da razão H/E no controle de desgaste para filmes finos obtidos por deposição física a vapor. Segundo estes autores a razão H/E é uma medida da tensão necessária para provocar a falha de revestimentos. Lancaster<sup>[4]</sup> relaciona o desgaste com o módulo de Young. Materiais com maiores módulos de elasticidade apresentam menores taxas de desgaste. Tal observação talvez não cause muita surpresa porque muitos materiais com altos valores de “E” estão associados com elevados valores de “H”. Devido à quantidade e à complexidade dos eventos que ocorrem em ensaios de desgaste é extremamente difícil tentar equacionar o desgaste, utilizando propriedades mecânicas e ou parâmetros macroscópicos.

Neste trabalho utilizou-se a razão entre a dureza (H) e o módulo de elasticidade reduzido ( $E'$ ) para avaliar o comportamento de desgaste dos revestimentos. Os filmes foram obtidos por deposição reativa (Triodo Magnetron Sputtering), composição química, da microestrutura, da topografia e das propriedades mecânicas. O desempenho tribológico dos revestimentos foi avaliado em ensaios de nanoesclerometria, medindo-se a profundidade de desgaste, após o ensaio de riscamento com carga constante. Os critérios utilizados na avaliação do desgaste em escala reduzida (nanométrica) foram a razão entre a dureza e o módulo de Young dos revestimentos e a formação ou não de “debris”.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Condições de Deposição dos Revestimentos TiN e TiC

Filmes de nitreto de titânio e carbeto de titânio foram obtidos por deposição reativa via DC Triodo Magnetron Sputtering. As características desta técnica de deposição podem ser obtidas em trabalhos anteriores.<sup>[5,6]</sup>  $TiN_x$  e  $TiC_y$  foram depositados sobre silício mono-cristalino (111) com diferentes propriedades mecânicas e diferentes estequiometrias, alterando-se a quantidade de gás reativo durante o processo de deposição.

As Tabelas 1 e 2 mostram as condições de deposição utilizadas para a obtenção dos dois diferentes tipos de revestimentos. Os parâmetros mantidos constantes foram: tensão de polarização em -40,0 VDC, potência aplicada ao catodo magnetron sputtering 640 W, temperatura 350°C e pressão parcial de argônio 3,0 mTorr. A pressão base ou de fundo na câmara de deposição foi  $1 \times 10^{-6}$  Torr. Em todas as condições foi depositada uma camada intermediária de Ti com espessura de

aproximadamente 100 nm, para melhorar a aderência entre a camada depositada e o substrato.

**Tabela 1:** Condições de deposição reativa Ti + N<sub>2</sub>

Amostra	Fluxo de N <sub>2</sub> (sccm)	$F_{N_2}/F_{Ar}$	Pressão (mTorr)	Tempo (min)	Espessura (μm)	Taxa de deposição (10 <sup>-2</sup> μm/min)
A <sub>1</sub>	1,2	0,06	3,0	15,0	0,8	5,1
A <sub>2</sub>	2,0	0,10	3,1	25,0	1,2	4,7
A <sub>3</sub>	5,0	0,25	3,4	35,0	0,6	1,7
A <sub>4</sub>	8,0	0,40	3,8	60,0	0,8	1,3

**Tabela 2:** Condições de deposição reativa de Ti + CH<sub>4</sub>.

Amostra	Fluxo de N <sub>2</sub> (sccm)	$F_{CH_4}/F_{Ar}$	Pressão (mTorr)	Tempo (min)	Espessura (μm)	Taxa de deposição (10 <sup>-2</sup> μm/min)
B <sub>1</sub>	1,0	0,05	3,0	30,0	1,3	4,2
B <sub>2</sub>	2,0	0,10	3,1	30,0	1,2	3,9
B <sub>3</sub>	4,0	0,20	3,4	45,0	1,4	3,1
B <sub>4</sub>	7,0	0,35	3,8	60,0	1,8	3,0

## 2.2 Análise da Composição Química, Microestrutura e Espessura das Camadas

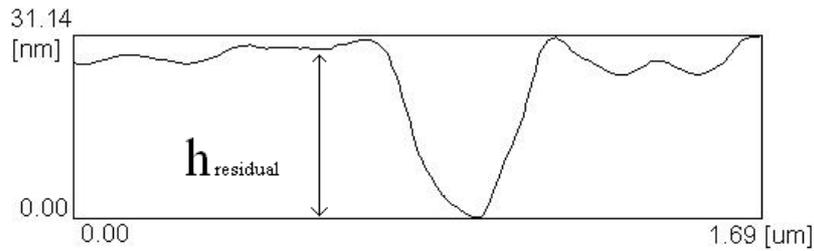
A composição química foi determinada por WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry). A espessura e a microestrutura foram determinadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), através da análise da seção da fratura das lâminas de silício.

## 2.3 Ensaios de Nano Indentação

Os valores da dureza e do módulo de elasticidade reduzido foram determinados usando os dados da curvas de carregamento e descarregamento, obtidas com equipamento de nano indentação instrumentado (Hysitron Triboscope) acoplado ao microscópio de Força Atômica Shimadzu modelo SPM 9500 J3<sup>®</sup>. O método empregado para cálculo da dureza foi o de Oliver e Pharr [7]. A ponta utilizada foi a de diamante tipo Berkovich. A carga utilizada para a determinação destas propriedades foi de 4,0 mN, com *creep* de 5 segundos. Os valores de dureza e de módulos de elasticidade encontrados correspondem à média de 12 medidas.

## 2.4 Ensaios de Nanoesclerometria

As profundidades de desgaste foram determinadas através de ensaios de nanoesclerometria instrumentado (Hysitron Triboscope). Este equipamento é acoplado a um microscópio de Força Atômica Shimadzu modelo SPM 9500 J3<sup>®</sup>. As cargas utilizadas foram de 700 μN, 1.000 μN e 1.300 μN e o comprimento do risco de 10,0 μm.<sup>[8-10]</sup> A ponta de diamante utilizada foi a cônica com raio de curvatura menor que 1,0 μm. As profundidades de desgaste residuais ( $h_{residual}$ ) foram determinadas analisando os perfis das imagens de AFM obtidas após o ensaio de riscamento, as quais são geradas, utilizando a própria ponta de diamante acoplada a transdutor capacitivo. Para cada carga foram realizados três riscos para determinar a profundidade residual de desgaste média. A Figura 1 define esquematicamente a profundidade residual de desgaste  $h_{residual}$ .

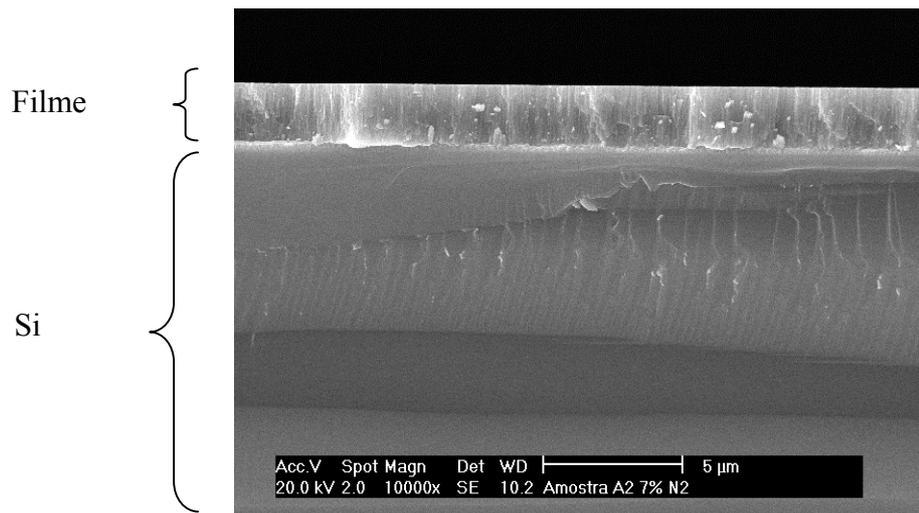


**Figura 1.** representação esquemática da profundidade residual de desgaste  $h_{\text{residual}}$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 mostra a microestrutura típica que foi observada em todos os revestimentos obtidos neste trabalho. A microestrutura dos filmes obtidos nas condições das Tabelas 1 e 2 corresponde à zona T do diagrama de Thornton. Esta zona só é obtida devido ao bombardeamento de partículas energéticas, que são produzidas no interior da descarga. O efeito é aumentar a mobilidade superficial dos átomos adsorvidos pelo filme, proporcionando uma significativa diminuição na quantidade de defeitos do revestimento.

Os parâmetros (de rugosidade  $R_{\text{rms}}$  e  $R_a$ , (obtidos no AFM) de todos os filmes para as duas deposições reativas foram respectivamente de 3 nm e 2 nm.



**Figura 2:** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da microestrutura dos revestimentos obtidos por deposição reativa.

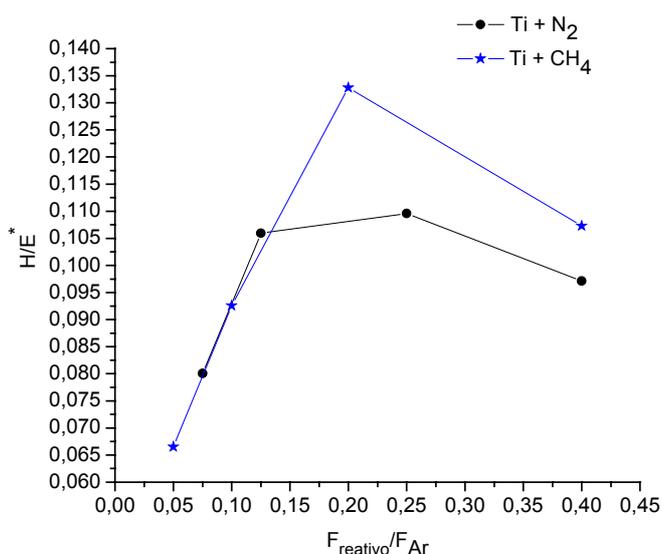
A Tabela 3 mostra os resultados da composição química, dureza e do módulo de Young.

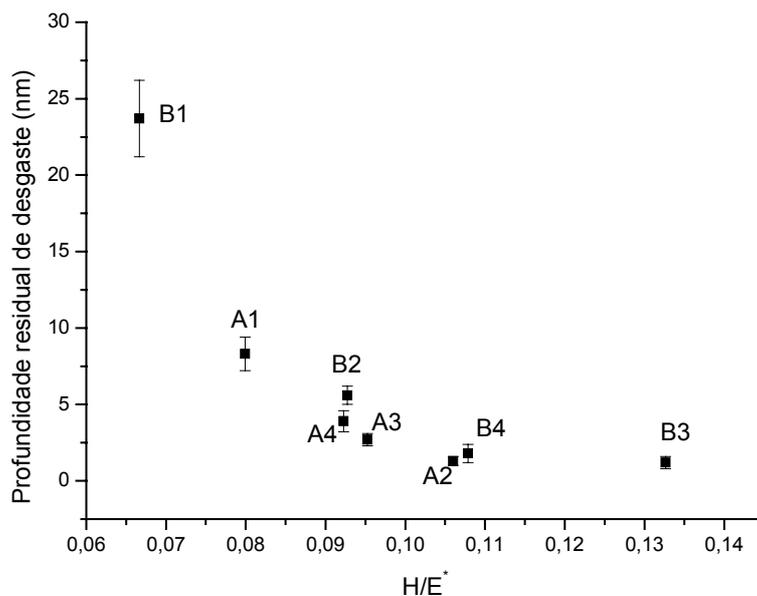
**Tabela 3:** Propriedades mecânicas e composição química.

Condição	% at. N	% at. Ti	% at. C	H (GPa)	E* (GPa)
A1	16,8±0,7	83,2±0,7	-----	13,9 ± 0,6	173,9 ± 3,3
A2	39,2±0,4	60,8±0,4	-----	28,8 ± 1,3	271,7 ± 4,8
A3	41,9±0,5	58,1±0,5	-----	26,8 ± 1,2	281,3 ± 8,1
A4	43,3±0,3	56,7±0,3	-----	27,2 ± 1,0	294,8 ± 9,5
B1	-----	80,8±0,7	19,2±0,7	10,9 ± 0,3	163,5 ± 3,6
B2	-----	66,7±0,4	33,3±0,4	17,9 ± 0,6	193,0 ± 4,8
B3	-----	44,8±0,2	55,2±0,2	38,2 ± 1,0	288,0 ± 5,2
B4	-----	18,1±0,1	81,9±0,1	15,0 ± 0,5	139,0 ± 4,6

Para a deposição reativa Ti+N<sub>2</sub> ocorre a formação de TiN<sub>≈0,7</sub> quando a razão entre o fluxo de N<sub>2</sub> e Ar (F<sub>N<sub>2</sub></sub>/F<sub>Ar</sub>) no gás de trabalho excede 0,1. A partir deste ponto obtém-se dureza de aproximadamente 27 GPa. No entanto, para a deposição reativa Ti+CH<sub>4</sub> a formação de TiC com estequiometria de 0,8 só ocorre para a condição B<sub>3</sub>. Para esta condição obtém-se o máximo valor de dureza de 38 GPa.

A Figura 3 mostra o comportamento da razão entre a dureza (H) e o módulo de elasticidade reduzido para os revestimentos obtidos neste estudo. Para a deposição reativa com nitrogênio consegue-se alterar a razão H/E\* de 0,08 para 0,011. Para o metano este intervalo é um pouco maior de 0,07 até 0,13. Esta mudança está associada principalmente com a alteração da composição química dos revestimentos.

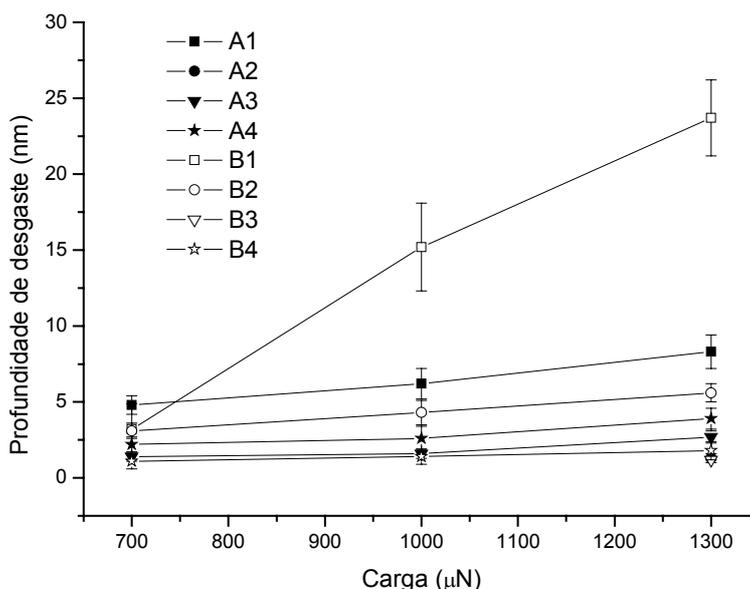
**Figura 3:** Razão H/E dos revestimentos em função da quantidade de gás reativo presente no gás de sputtering.



**Figura 4:** Profundidades de desgaste para dos filmes em função da razão entre a dureza e o módulo de elasticidade reduzido para a carga de 1.300  $\mu\text{N}$ .

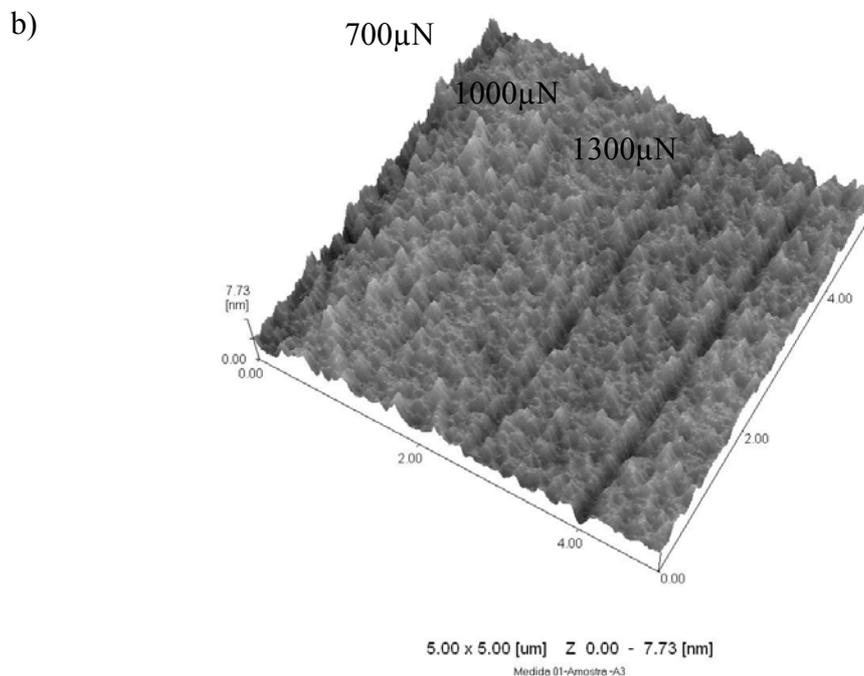
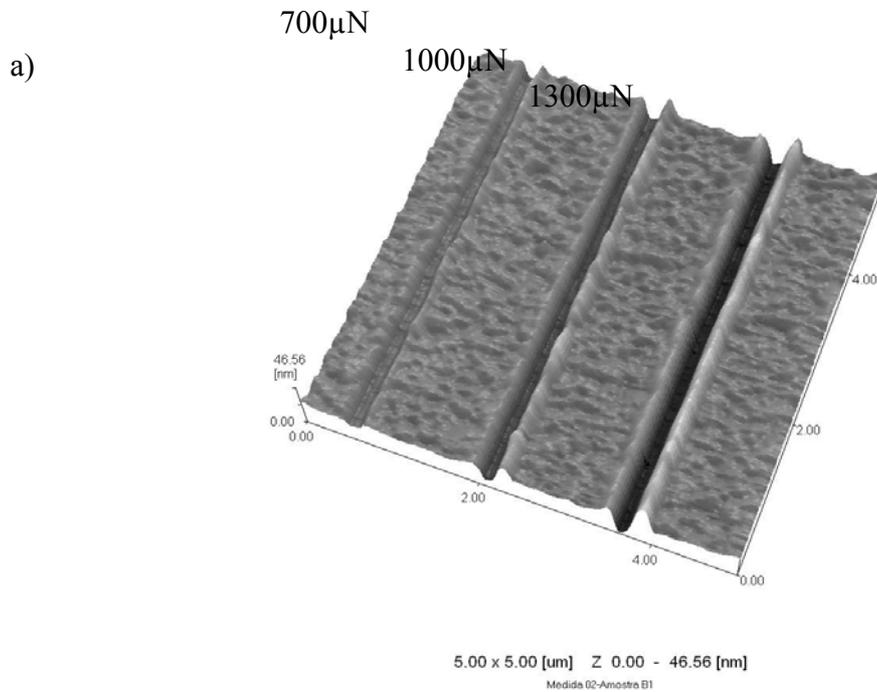
A profundidade de desgaste residual diminui rapidamente quando a razão  $H/E^*$  cresce como mostra a Figura 4, na qual é possível agrupar a profundidade residual de desgaste em dois diferentes grupos. No primeiro grupo temos os filmes depositados na condição B1 e A1 que possuem baixos valores da razão  $H/E^*$  e altas profundidade residuais de desgaste (25 nm e 10 nm). Neste caso, tem-se um regime de contato rígido-plástico. No segundo grupo estão as demais amostras com valores de  $H/E^*$  maiores que 0,09; para este grupo de amostras temos um regime de contato rígido-elástico.

A Figura 5 mostra as profundidades de desgaste residual para todas as condições de deposição. As profundidades são proporcionais à carga aplicada, conforme o modelo clássico de desgaste proposto por Archard.<sup>[1]</sup>



**Figura 5:** Profundidades de desgaste para os filmes de  $\text{TiN}_x$  e  $\text{TiC}_y$  em função da carga aplicada.

A Figura 6 mostra as imagens de AFM dos ensaios de nanoesclerometria para as amostras B<sub>1</sub> e A<sub>3</sub>. As imagens foram obtidas utilizando o transdutor capacitivo acoplado ao AFM e a ponta cônica de diamante. A condição B<sub>1</sub> possui uma razão H/E de 0,06 e a condição A<sub>3</sub> um valor de 0,09. Somente na condição B<sub>1</sub> observa-se a formação de *pile up* nas bordas dos riscos, sem a presença de *debris* ou trincas na trilha de desgaste.



**Figura 6:** Imagens de AFM dos ensaios de nanoesclerometria com dois diferentes valores de H/E para as condições: a) B<sub>1</sub>=0,055 e b) A<sub>3</sub>.

## 4 CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos neste estudo podemos concluir que:

- É possível alterar a razão H/E de 0,07 para 0,13 nos revestimentos de TiC<sub>y</sub>, modificando a quantidade de gás reativo.
- É possível alterar a razão H/E de 0,08 para 0,11 nos revestimentos de TiN<sub>x</sub>, modificando a quantidade de gás reativo.
- A profundidade de desgaste é proporcional à carga aplicada em ensaios de nanoesclerometria.
- Para valores da razão H/E\* menores que 0,08 as profundidades de desgaste residuais são maiores, neste caso tem-se um regime de contato rígido-plástico. Para valores superiores a 0,09 as profundidades de contato são constantes, e o regime de contato é rígido elástico.
- A formação de “pile up” só ocorre para o valor de H/E igual a 0,06. Não foi observada a presença de debris ao longo do risco e não ocorreu a formação de trincas.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo pelo suporte financeiro, processos FAPESP 05/51705-8, 04/00776/0 e 03/10157-2

## REFERÊNCIAS

- 1 J.F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, J. Appl. Phys. 24 (1953) 981).
- 2 T.L. Oberle, Properties influencing wear of metals, J. Metals 3 (1951) 438.
- 3 Leyland, A. Matthews. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behaviour. Wear 246 (2000) 1–11
- 4 J.K. Lancaster, The relationship between the wear of carbon brush materials and their elastic moduli. J. Appl. Phys. 14 (1963) 497.
- 5 Fontana L.C., Muzart J.L.R., Characteristics of Triodo magnetron sputtering: the morphology of deposited titanium films. Surface & Coatings Technology, v-107, 24-30, 1998.
- 6 Recco A. A. C. Dissertação de mestrado, UDESC – Joinville - SC – Brasil, 2004.
- 7 W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mat. Res. 7(6). 1564-1583, 1992.
- 8 Xin-Chun Lu, Bing Shi, Lawrence K. Y. Li, Jianbin Luo and Jong-I. Mou, Nanoindentation and nanotribological behavior of Fe-N/Ti-N multilayers with different thickness of Fe-N layers. Wear, Volume 247, Issue 1, January 2001, Pages 15-23
- 9 P. Zhang, L. Wang and X. Nie, Tribological properties of a-C/Cr(N) coatings in micro-and nano-scales. Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issues 9-11, 26 February 2007, Pages 5176-5181
- 10 Jyh-Wei Lee and Jenq-Gong Duh, Nanomechanical properties evaluation of chromium nitride films by nanoindentation and nanowear techniques. Surface and Coatings Technology, Volumes 188-189, November-December 2004, Pages 655-661

- 11 C. Rebholz, A. Leyland, J.M. Schneider, A.A. Voevodin, A. Matthews, Structure, hardness and mechanical properties of magnetron sputtered titanium–aluminium boride films. *Surface and Coatings Technology* 120–121 (1999) 412–417.
- 12 J. Halling, Surface films in tribology, *Tribologia* 1 (2) (1982) 15.
- 13 A. Matthews, The value of deposition processes for industrial tools, in: *Proceedings of the 1st Conference on Materials Engineering*, The University of Leeds, UK, July 1984, Institution of Metallurgists, 1984 p. 175, ISBN: 0-901-46224-1.