



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ

Departamento de Indústria, Segurança e Produção Cultural

Curso de Bacharelado em Engenharia Mecânica

**DEPOSIÇÃO DE TiN EM SUBSTRATO DE Ti: COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS
CÁTODO OCO E GAIOLA CATÓDICA**

MISAEEL SOUSA LIMA JÚNIOR

TERESINA

2015

MISAELO SOUSA LIMA JÚNIOR

DEPOSIÇÃO DE TiN EM SUBSTRATO DE Ti: COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS
CÁTODICA E GAIOLA CATÓDICA

Monografia apresentada ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí como requisito à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Mecânica, Sob orientação do Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa.

TERESINA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD

Lima Júnior, Misael Sousa

L732d Deposição de TiN em substrato de Ti: comparação entre as técnicas cátodo oco e gaiola catódica / Misael Sousa Lima Júnior. – 2015.
63 f.: il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Mecânica) – Instituto Federal do Piauí, Campus Teresina Central, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa..

1. Deposição de filmes finos. 2. Plasma. 3. Gaiola catódica. 4. Cátodo oco. 5. Nitreto de Titânio. I. Título.

CDD – 620



ATA DE DEFESA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE MISAEL SOUSA LIMA JÚNIOR

MATRÍCULA Nº: 20101EME0080

Às oito horas do dia nove do mês de Março de 2015, reuniu-se no Departamento de Indústria, Segurança e Produção Cultural do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, a Comissão Examinadora do Trabalho de Conclusão de Curso, indicada pelo Departamento de Indústria, Segurança e Produção Cultural, para julgar, em exame final, a monografia intitulada “**DEPOSIÇÃO DE TIN EM SUBSTRATO DE TI: COMPARAÇÃO ENTRE AS TÉCNICAS CÁTODO ÓCO E GAIOLA CATÓDICA**”, requisito final para a obtenção do grau de **Bacharel em Engenharia Mecânica**. Abrindo a sessão, o orientador e presidente da comissão, Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães Sousa, após dar a conhecer aos presentes o teor das Normas Regulamentares do trabalho, passou a palavra ao candidato, para a apresentação do seu trabalho. Seguiu-se a arguição pelos examinadores, com a respectiva defesa do candidato. Logo após, a Comissão se reuniu, para julgamento e expedição do resultado final. Foram atribuídas as seguintes indicações:

Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa indicou o candidato APROVADO,

Prof. Msc. Etevaldo Macedo Valadão indicou o candidato APROVADO,

Prof. Msc. José Matias Ferreira Filho indicou o candidato APROVADO.

Pelas indicações, o candidato foi APROVADO, com possibilidades de intervenções concretas na realidade educacional. O resultado final foi comunicado publicamente ao candidato pelo Presidente da Comissão.

Nada mais havendo a tratar o Presidente encerrou a presente ata, que será assinada por todos os membros participantes da Comissão Examinadora.

Teresina, 09 de março de 2015.

Prof. _____

Prof. _____

Prof. _____

Assinaturas no original

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que acreditaram que esse dia chegaria.

A Deus que tem me sustentado e tornado possível este momento.

Aos colegas que sofreram junto comigo desde o início e aos demais colegas que conheci ao longo do curso.

A minha família que me apoiou durante todo este tempo e investiram em meus estudos.

*Ao Professor Doutor Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa
e ao professor Mestre Etevaldo Macedo Valadão que me ensinaram e ajudaram muito.
E a minha noiva Julcyane Lima Romeu que tem me dado ânimo para seguir em frente.*

RESUMO

Os processos de deposição por plasma vêm sendo utilizados nas aplicações industriais e tecnológicas em larga escala por apresentar uma melhora nas propriedades mecânicas, ópticas, elétricas, dentre outras. Os métodos de deposição com cátodo oco e via gaiola catódica vêm demonstrando bastante vantagens em relação aos processos convencionais, como por exemplo, a redução e supressão dos anéis provocados pelo efeito de borda. No presente trabalho, estudou-se superfícies de titânio comercialmente puro (Grau II), modificadas pela deposição de nitreto de titânio em sua superfície alterando a variável tempo, com a finalidade de obter uma otimização da superfície para aplicações tecnológicas, avaliando de forma geral qual o tratamento mostrou melhores resultados sob o substrato. As amostras foram caracterizadas através da técnica de Espectroscopia Raman. Observou-se que todas as amostras expostas ao tratamento foram modificadas (Com exceção das amostras CO120, CO240, GC120 e GC240 que apresentaram presença de fuligem impossibilitando a caracterização) em relação à amostra padrão (sem tratamento), apresentando a presença de TiN, constatadas no Raman. Através de análises comprovou-se que os filmes depositados via técnica de gaiola catódica são mais homogêneos, já nas amostras revestidas via cátodo oco existe uma variação da razão de TiN ao longo da amostra provocada pelo efeito de borda mostrando heterogeneidade provando assim que a melhor técnica a ser utilizada é a de deposição via Gaiola Catódica.

Palavras Chaves: Deposição de filmes finos. Plasma. Gaiola catódica. Cátodo oco e Nitreto de Titânio.

ABSTRACT

Plasma deposition processes have been used in industrial and technological applications on a large scale by presenting an improvement in the mechanical, optical, electrical, among others. The deposition methods via the hollow cathode and cathodic cage has demonstrated a number of advantages over conventional processes such as reduction and removal of the rings caused by the edge effect. In the present study, we studied surfaces of commercially pure titanium (Grade II), modified by the deposition of titanium nitride on the surface by altering the time variable, in order to obtain an optimization of the surface for technological applications, which generally evaluated treatment showed better results in the substrate. The samples were characterized by Raman spectroscopy technique. It was observed that all the samples exposed to treatment were modified (With the exception of samples CO120, CO240, GC120 and GC240 showed that soot impossible characterization) in relation to the standard sample (no treatment), showing the presence of TiN, found in the Raman. Through analysis it was found that the films deposited by cathodic cage technique are more homogeneous, since the coated hollow cathode samples via a variation of TiN ratio over the sample caused by the edge effect showing heterogeneity thus proving that the best technique to use is to deposit in the cage Cathodic.

Key Words: Deposition of thin films. Plasma, cathodic cage. hollow cathode and Titanium Nitride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Micrografia da seção transversal de um aço com um filme fino.....	15
Figura 2. Três processos de deposição de filmes finos.....	18
Figura 3. Estado da matéria X Temperatura.....	20
Figura 4. Curva característica de Voltagem-Corrente.....	21
Figura 5. Processos de deposição por plasma.....	22
Figura 6. Processo de pulverização catódica ou sputtering.....	23
Figura 7. Sistema de Deposição por "Sputter".....	24
Figura 8. Diferentes passos da deposição de filme em um substrato.....	25
Figura 9. Efeito de cátodo oco em um cilindro via descarga CC.....	27
Figura 10. Desenho esquemático de uma amostra na deposição em cátodo oco.....	28
Figura 11. Vista em corte do reator de tratamento e detalhe da gaiola catódica, mostrando a disposição espacial das amostras.....	29
Figura 12. Plasma sendo formado na gaiola catódica.....	30
Figura 13. Representação dos processos de interação da radiação incidente com os modos vibracionais.....	33
Figura 14. Espectros Raman de uma mesma amostra de Ge nanoestruturado obtidos com diferentes energias de excitação.....	35
Figura 15. Espectro Raman para revestimentos TiN.....	36
Figura 16. Espectros Raman de filmes TiN para diferentes concentrações de nitrogênio.....	37
Figura 17. Separação e identificação das bandas do espectro Raman.....	38
Figura 18. Fluxograma do processo de deposição.....	40
Figura 19. Dimensões das amostras de Ti utilizadas nesse trabalho.....	41
Figura 20. Desenho esquemático do equipamento de deposição por plasma.....	42
Figura 21. Vista em corte do porta amostra e detalhe do cátodo oco, mostrando a disposição espacial.....	45
Figura 22. Vista em corte do reator de tratamento e detalhe da gaiola catódica, mostrando a disposição espacial.....	46
Figura 23. Espectrômetro dispersivo Raman.....	47
Figura 24. Espectros Raman da Amostra CC120.....	50
Figura 25. Espectros Raman em diferentes pontos da amostra CO30.....	51
Figura 26. Espectros Raman das amostras CO30 e CO180 e seus modos.....	51
Figura 27. Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina TiN amostras CC30 e CC180.....	52
Figura 28. Dependência da posição das bandas TA, 2A, LA e TO das amostras revestidas pelo método de cátodo oco com o tempo de deposição, comparada com a literatura.....	53
Figura 29. Espectros Raman em diferentes pontos da amostra GC120.....	54
Figura 30. Espectro Raman de filmes de TiN depositados via gaiola catódica, nos tempos de 30 minutos e 2 horas.....	55
Figura 31. Dependência da posição das bandas TA, 2A, LA e TO com o tempo de deposição, comparada com a Literatura	56
Figura 32. Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina TiN das amostras revestidas por gaiola catódica.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas do elemento titânio.....	30
Tabela 2. Composição Química das amostras (% em massa).....	41
Tabela 3. Condições de deposição das amostras.....	44
Tabela 4. Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras revestidas via cátodo oco.....	53
Tabela 5. Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras revestidas via gaiola catódica.....	56
Tabela 6. Fração de área (%) das bandas e razão N/Ti.....	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	15
2.1 FILMES FINOS.....	15
2.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS.....	16
2.2.1 Processos de Deposição de Filmes Finos.....	18
2.2.2 Definição de Plasma.....	19
2.3 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO POR PLASMA.....	22
2.3.1 Deposição por <i>Sputtering</i>	22
2.3.2 Deposição via <i>Sputtering</i> de Corrente Contínua.....	24
2.3.3 Deposição de Filmes por Cátodo Oco.....	26
2.3.4 Deposição de Filmes por Gaiola Catódica.....	28
2.4 NITRETO DE TITÂNIO.....	30
2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	32
2.5.1 Espalhamento Raman.....	33
2.5.2 Espectroscopia Raman de Filmes de Nitreto de Titânio.....	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1 AMOSTRAS.....	40
3.2 SISTEMA DE DEPOSIÇÃO POR PLASMA.....	41
3.2.1 Câmara de Deposição.....	42
3.2.2 Sistema de Vácuo.....	43
3.2.3 Fonte de Tensão.....	43
3.2.4 Sistema de Alimentação de Gases.....	43
3.3 DEPOSIÇÃO DE NITRETO DE TITÂNIO.....	43
3.3.1 Cátodo Oco.....	44
3.3.2 Gaiola Catódica.....	45
3.4 CARACTERIZAÇÃO.....	46
3.4.1 Espectroscopia Raman.....	46
3.4.2 Análise dos Espectros Raman.....	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN DE FILMES FINOS DE TIN DEPOSITADOS VIA CÁTODO OCO.....	49
4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN DE FILMES FINOS DE TIN DEPOSITADOS VIA GAIOLA CATÓDICA.....	54
5. CONCLUSÕES.....	59
REFERÊNCIAS.....	61

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A procura por materiais com propriedades físicas e químicas melhores, que resistissem melhor em ambientes agressivos e maior vida útil é um dos principais focos de pesquisa nas últimas décadas.

A evolução das técnicas de revestimento de materiais utilizando filmes finos propiciou muitas melhorias que revolucionam desde a produção de ferramentas e máquinas, dispositivos eletrônicos, painéis solares, implantes dentários e outros setores da indústria.

Historicamente, filmes finos têm sido utilizados por mais de meio século na fabricação de dispositivos eletrônicos, revestimentos ópticos, revestimentos duros de instrumentos, e peças decorativas. A tecnologia de filmes finos já está estabelecida e figura como uma tecnologia tradicional. Mesmo com a evolução das últimas décadas a tecnologia de filmes finos está em um acelerado processo de desenvolvimento, por ser a chave para o desenvolvimento de novos materiais. (WASA, KITABATAKE ET AL., 2004).

Várias técnicas podem ser utilizadas para a formação de filmes finos, dentre as quais podemos dividir em dois grupos fundamentais:

a) crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo. Exemplo: a oxidação e a nitretação térmica do Silício e a obtenção de silicetos pela reação do Silício com filmes metálicos depositados.

b) crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato. Exemplo: a deposição química a partir da fase vapor denominada CVD (*Chemical Vapor Deposition*), A deposição física a partir da fase vapor denominada PVD (*Physical Vapor Deposition*) e a deposição a partir de líquidos. (TATSCH, 2000)

Dentre essas técnicas, podemos ressaltar duas técnicas PVD de deposição utilizando plasma de corrente contínua: a de cátodo oco e a de gaiola catódica, esta última desenvolvida por Sousa e colaboradores, na tentativa de resolver alguns problemas inerentes à deposição convencional (Sousa, 2007), usando o efeito denominado cátodo oco, que ocorre nos furos da gaiola, para aumentar a eficiência do tratamento, eliminando o efeito de bordas comum a outras técnicas PVD, possibilitando de acordo com o material da gaiola utilizada e mistura de gases, a obtenção de diferentes camadas em diferentes tipos de substrato, formando filmes finos com grande homogeneidade mostrando a grande eficiência e versatilidade desta técnica que possibilita a deposição em três dimensões de filme uniforme sem a presença do efeito de

borda em qualquer tipo de material e sem o surgimento de stress (SOUSA, 2007; DE ARAÚJO, DE SOUSA *ET AL.*, 2009; DAUDT, 2012).

O uso de filmes de Nitreto de Titânio (TiN) como revestimento de outros materiais vem demonstrando um grande número de atributos e propriedades diferenciadas como: alta dureza, estabilidade química, nobreza, boa resistência a corrosão e ao desgaste mecânico (Hübler, Alberts *et al.*, 1993). O presente trabalho, realizou-se à caracterização e estudo por espectroscopia Raman de filmes de TiN formados a partir das técnicas de deposição em gaiola catódica e cátodo oco em substrato de titânio.

A espectroscopia Raman é utilizada como técnica não evasiva e não destrutiva para caracterização de peças. Através do método de deconvolução (técnica matemática utilizada para aproximação de resultados), podemos ter amostras tratadas com diferentes tempos de deposições.

Com isto procurou-se averiguar a influência do tipo de processo e o tempo de deposição, na qualidade do filme fino de TiN depositado, além de possibilitar a verificação de possíveis problemas de contaminação das amostras recobertas.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

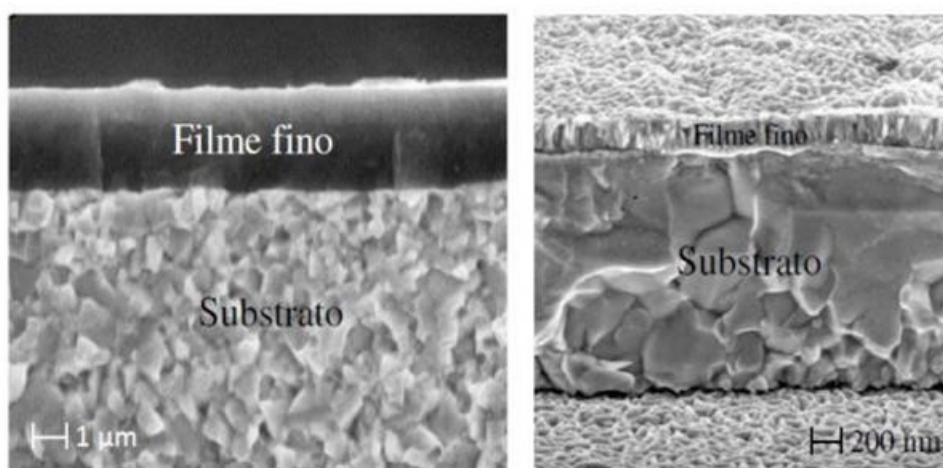
2.1 Filmes Finos

Filmes finos tem sua utilização constatada há milênios. Há quatro mil, anos egípcios utilizavam filmes finos de ouro com espessura da ordem de $0,3\ \mu\text{m}$ para revestir diversos utensílios com a finalidade de melhorar a aparência e a resistência à corrosão (OHRING, 2001).

O desenvolvimento de novas técnicas que possibilitaram a obtenção de filmes finos de diferentes materiais, abriu o caminho nos últimos 50 anos para os novos processos de fabricação de dispositivos eletrônicos, revestimentos ópticos, revestimentos duros de instrumentos e peças decorativas.

A tecnologia de filmes finos já está estabelecida e figura como uma tecnologia tradicional. Normalmente estes filmes são obtidos pela deposição de átomos individuais sobre um substrato. Por definição um filme fino é um material de baixa espessura criado por condensação de espécies atômicas/moleculares/iônicas da matéria e possuem a espessura menor que alguns micrômetros (Wasa, Kitabatake *et al.*, 2004), como por exemplo, a Figura 1 mostrando uma micrografia da seção transversal de um aço com filme fino.

Figura 1. Micrografia da seção transversal de um aço com um filme fino.



Fonte. Aguzzoli, Tentardini et al. (2009)

O uso de filmes finos tornou possível a aceleração no desenvolvimento de diferentes áreas da engenharia eletrônica e de materiais (Krug, 2003; Seshan, 2012), dentre elas:

Dispositivos Eletrônicos, construção de dispositivos semicondutores aplicados na microeletrônica como os transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor que possibilitou avanços importantes na miniaturização dos microprocessadores.

Displays Eletrônicos, telas com maior qualidade e eficiência a partir do desenvolvimento de diodos emissores de luz, displays eletroluminescentes ou fluorescentes a partir da deposição de filmes condutores, luminescentes, fluorescentes, dielétricos ou isolantes.

Revestimentos ópticos com diferentes propriedades de absorbância, absorptância, refletância, transmitância, que possibilitou a fabricação de filtros óticos, filmes refrativos, melhorar a performance das fibras ópticas, entre outras melhorias

Dispositivos Magnéticos e Ópticos, o uso de filmes magnéticos e ópticos para armazenamento de dados utilizados em computadores e dispositivos de memória revolucionou o segmento da indústria eletrônica de equipamentos de informática ao diminuir o tamanho e os custos dos mesmos.

Filmes condutores e semicondutores com proteção antiestática, aumentando a vida útil de dispositivos eletrônicos.

Revestimentos duros de superfície, a utilização filmes finos de carbonetos, silicetos, nitretos, e boretos estão encontrando aumento de usos para melhorar as características de desgaste de superfícies de metal para ferramentas, rolamentos e peças de máquinas.

2.2 Deposição de filmes finos

Qualquer processo de deposição de filmes finos envolve três etapas principais (WASA, KITABATAKE *ET AL.*, 2004):

1. Produção adequada de espécies atômicas, moleculares ou iônicas.
2. O transporte destas espécies ao substrato através de um meio.
3. A condensação sobre o substrato, diretamente ou através de uma reação química e/ou eletroquímica, para formar um sólido depósito.

De acordo com Wasa, Kitabatake *et al.* (2004), a deposição de filmes acontece em uma sequência básica:

1. As espécies unitárias, por impactar o substrato, perdem o seu componente de velocidade normal no substrato (desde que a energia incidente não seja muito alta) e são fisicamente adsorvidas na superfície do substrato.

2. As espécies adsorvidas não estão em equilíbrio térmico com o substrato e inicialmente se movem sobre a superfície do substrato. Nesse processo, eles interagem entre si, formando aglomerados maiores.

3. Os agrupamentos ou “clusters”, como são chamados, são termodinamicamente instáveis e tendem a dissolver no tempo, dependendo dos parâmetros de deposição. Os parâmetros de deposição são ajustados de modo que um aglomerado colide com outras espécies adsorvidas antes de ser dissolvido, que começa a crescer em tamanho. Depois de atingir certo tamanho crítico, o “cluster” torna-se termodinamicamente estável e superando as barreiras da nucleação. Esta etapa envolve a formação de agrupamentos estáveis adsorvidos quimicamente, inicia-se a fase de nucleação.

4. Os núcleos críticos crescem em número e em tamanho, até uma densidade de saturação atingir a nucleação. A densidade de nucleação e o tamanho médio do núcleo dependem de uma série de parâmetros, tais como a energia das espécies que se colidem, a taxa de impacto, as energias de ativação de adsorção, desorção, difusão térmica, temperatura, topografia e natureza química do substrato. Um núcleo pode crescer tanto em paralelo ao substrato por meio de difusão superficial das espécies adsorvidas, como perpendicular a ela por colisão direta das espécies incidentes. No entanto, em geral, a taxa de crescimento lateral, nesta fase, é muito mais elevada do que o crescimento perpendicular. Os núcleos cultivados são chamados de ilhas.

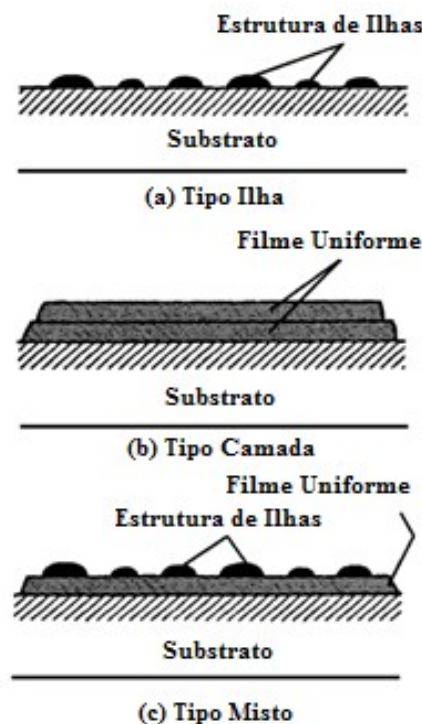
5. A etapa seguinte no processo de formação da película é o estágio de coalescência, em que as pequenas ilhas iniciam a coalescência um com o outro, numa tentativa de reduzir a área de superfície do substrato. Esta tendência para formar maiores ilhas é por termoaglomeração e é melhorada através do aumento da mobilidade de superfície das espécies adsorvidas, através de, por exemplo, aumento da temperatura do substrato. Em alguns casos, a formação de novos núcleos pode ocorrer em áreas recentemente expostas como consequência de coalescência.

6. Ilhas maiores crescem juntas, deixando os canais e furos de substrato descoberto. A estrutura dos filmes nesta fase descontínua muda de tipo ilha para o tipo rede porosa. O preenchimento dos canais e furos forma um filme completamente contínuo.

O processo de crescimento, assim, pode ser sintetizado como um processo estatístico de nucleação, crescimento de superfície de difusão controlada dos núcleos tridimensionais, e

formação de uma estrutura de rede e o preenchimento superficial do substrato para formar uma película contínua. Dependendo dos parâmetros termodinâmicos de deposição e a superfície do substrato, as fases de nucleação e de crescimento inicial pode ser descrita como (a) o tipo ilha, chamado de Tipo Volmer-Weber, (b) tipo de camada, chamada de Tipo Frank-van der Merwe, e (c) tipo misto, denominado Stranski-Krastanov, como é ilustrado na Figura 2. Em quase todos os casos práticos, o crescimento ocorre pela formação de ilha (WASA, KITABATAKE *ET AL.*, 2004).

Figura 2. Três processos de deposição de filmes finos.



Fonte. Wasa, Kitabatake et al. (2004)

O processo de deposição tornou possível a aceleração no desenvolvimento de diferentes áreas da engenharia eletrônica e de materiais. A engenharia de materiais busca cada vez melhorar o processo de deposição visando obter filmes cada vez mais finos e com melhor qualidade.

2.2.1 Processos de Deposição de Filmes Finos

Uma ampla variedade de processos está disponível para a deposição de filmes finos. As tecnologias diferem por utilizar diferentes princípios físicos e químicos de operação e nos

tipos de equipamento disponíveis comercialmente. Cada tecnologia de processo tem vantagens únicas em detrimento de outros.

Cada tecnologia de processo tem suas limitações. A fim de aperfeiçoar as características de filmes desejados, uma boa compreensão das vantagens e desvantagens restringe a aplicação de cada tecnologia.

A uniformidade dos filmes depositados, tanto em espessura e composição, é de grande preocupação para a maioria dos processos de deposição.

O processo de produção de filmes finos pode ser dividido em dois grupos fundamentais (TATSCH, 2000) :

a) crescimento dos filmes pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes no ambiente de processo;

b) crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato.

Fazem parte do grupo a) a oxidação e a nitretação térmica do Silício e a obtenção de Silicetos pela reação do Silício com filmes metálicos depositados.

O grupo b) pode ser subdividido em três subgrupos:

Deposição química a partir da fase vapor: neste processo, denominado CVD (*Chemical Vapor Deposition*), os filmes são formados pela reação química de espécies convenientes na superfície do substrato. Quando o processo é utilizado para formar filmes monocristalinos ele é denominado epitaxia.

Deposição a partir de líquidos: neste processo a espécie, em forma líquida, é gotejado e centrifugado sobre o substrato.

Deposição física a partir da fase vapor: neste processo, denominado PVD (*physical vapor deposition*) as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (Sputtering), em um ambiente de processo mantido em baixa pressão e deslocando-se até o substrato onde se condensam na forma de um filme.

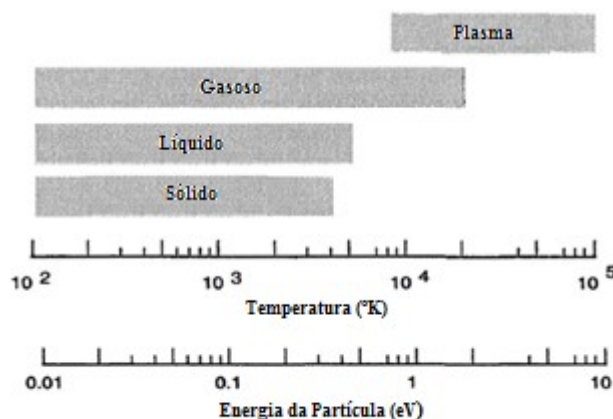
As técnicas de PVD assistida por plasma têm sido encaradas como uma das mais promissoras técnicas de deposição pela facilidade de obtenção de filmes finos com qualidade, custos relativamente baixos e uma composição química predeterminada. (FERNANDES, 2011).

2.2.2 Definição de Plasma

O plasma por definição é considerado como quarto estado da matéria, conforme mostrado na Figura 3.

A partir do desenvolvimento de tubos de vácuo nos anos de 1920 por Langmuir começou-se a estudar o fenômeno do plasma.

Figura 3. Estado da matéria X Temperatura



Fonte. Grill (1994)

Também é definido como “descarga elétrica”, “descarga gasosa” ou “descarga luminescente” aplicada em um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas. Formando um volume gasoso eletricamente neutro, ou seja, as densidades de elétrons e íons negativos é igual a densidade de íons positivos na região do plasma, e qualquer desequilíbrio eletrônico resulta em um campo elétrico que movimenta as cargas como forma de restabelecer o equilíbrio eletrônico (ALVES JÚNIOR, 2001).

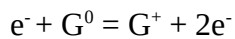
O plasma é caracterizado basicamente pelos parâmetros:

- Densidade das partículas neutras, n_n .
- Densidade de elétrons e íons, n_e and n_i . O estado quase neutral do plasma é dado pela equação: $n_e = n_i = n$, onde n representa a densidade do plasma.

- A distribuição energética das partículas neutras $f_n(W)$, íons $f_i(W)$; e elétrons $f_e(W)$.

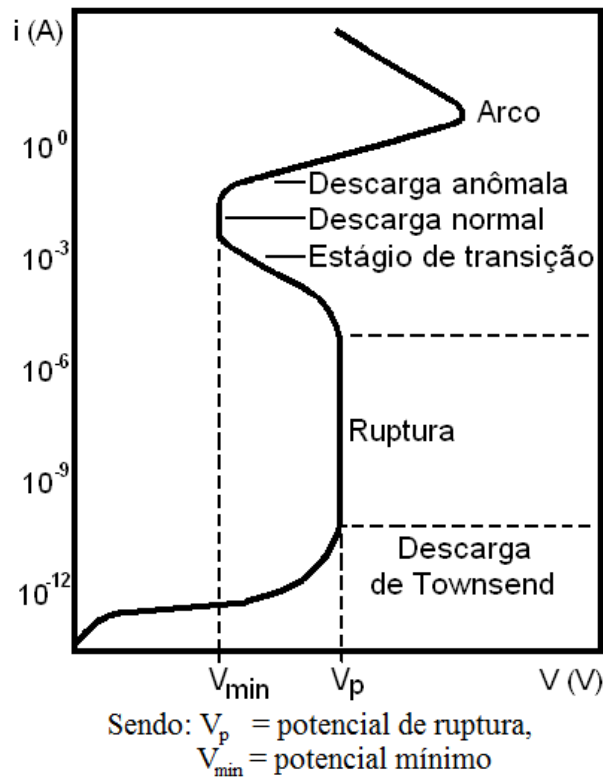
A eficiência do processamento por plasma e suas reações são diretamente dependentes da densidade do plasma n . O grau de ionização é definido como a parte das espécies neutras originais que são ionizadas. Quando o plasma possui um grau de ionização muito menor que a unidade podemos denominá-lo de plasma frio, e este tipo de plasma que é utilizado por exemplo, no processo de nitretação iônica por plasma (ALVES JÚNIOR, 2001).

O plasma utilizado neste estudo é produzido quando uma diferença de potencial continua é aplicada sobre eletrodos em uma câmara contendo um gás a uma pressão muito baixa. Quando a massa de gás é posta sobre influência de um campo elétrico os íons e elétrons livres são acelerados, assim um gás não condutor se transforma em um gás mais ou menos condutor (Gás ionizado). A colisão entre os elétrons ionizados e os átomos do gás produz mais íons e elétrons conforme a equação:



Onde, G^0 é o átomo ou molécula de gás neutra e G^+ é o átomo ou molécula de gás ionizado.

Figura 4. Curva característica de Voltagem-Corrente



Fonte. Alves Júnior (2001)

Neste processo de produção de cargas é gerada uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre eletrodos. É a intensidade deste campo elétrico que altera o regime da descarga como representado na Figura 4.

2.3 Técnicas de Deposição por Plasma

Diversos são os métodos para a deposição de filmes finos por plasma, diferenciando-se em deposição física e deposição química de vapor, associados com a energia das partículas, aplicação e semelhança de configuração (Alves Júnior, 2001) , descritos no organograma da Figura 5.

Fonte. Adaptado de Alves Júnior (2001)

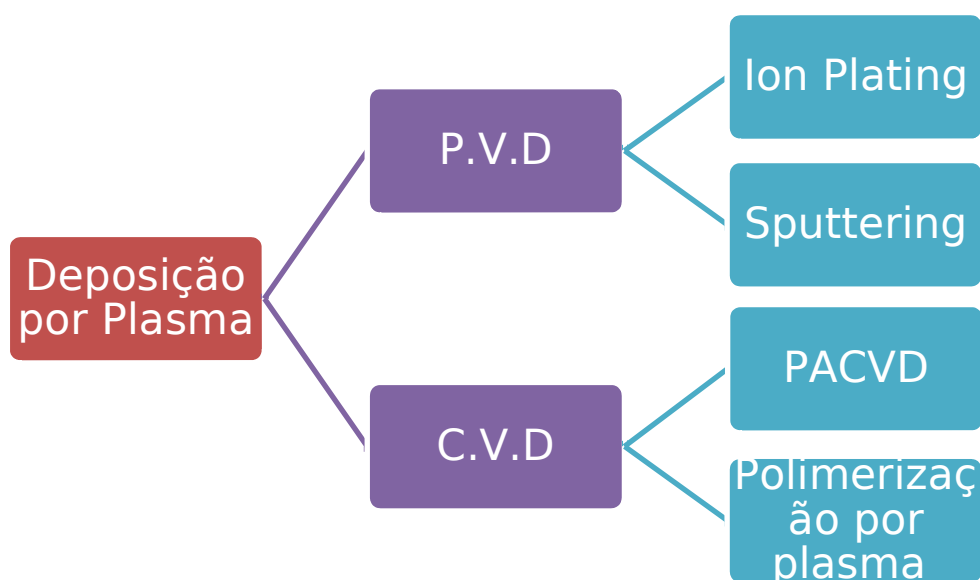


Figura 5. Processos de deposição por plasma.

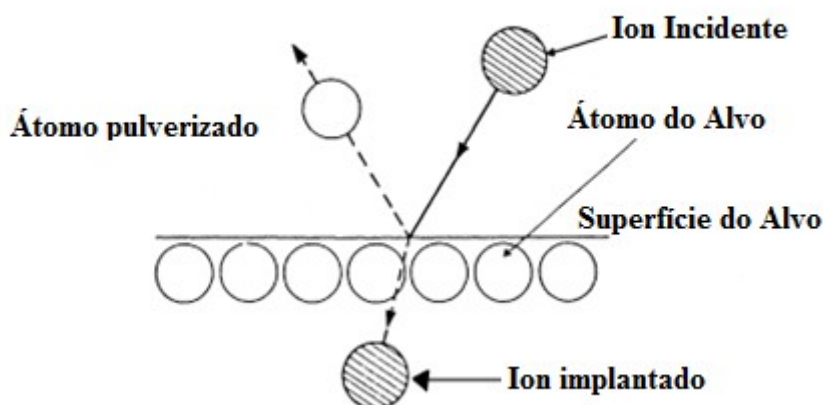
2.3.1 Deposição por *Sputtering*

Neste processo também chamado de pulverização catódica, uma superfície sólida é bombardeada com partículas energéticas como íons acelerados, desta forma os átomos da superfície do sólido são espalhados, devido a colisões entre os átomos da superfície e as partículas energéticas (Wasa, Kitabatake *et al.*, 2004) como mostrado na Figura 6. As partículas ejetadas possuem uma energia entre 1 e 100 eV (Ohring, 2001), este fenômeno foi observado a primeira vez no século XIX.

Em 1852 WR Grove foi um dos primeiros a estudar o "sputtering" enquanto estudava descargas luminescentes. Grove observou que aplicando diferença de potencial entre um fio e uma placa polida de prata a uma pressão de cerca de 0.5 Torr, a superfície do fio ficava revestida com a prata (Mattox e Mattox, 2003) e o início de sua utilização como processo de deposição de filmes foi em 1877 (BURAKOWSKI E WIERZCHON, 1999).

Quando uma folha fina é bombardeada com íons, alguns dos átomos dispersos transitam através da folha. O fenômeno é chamado de transmissão por pulverização catódica.

Figura 6. Processo de pulverização catódica ou sputtering.



Fonte. Adaptado de Wasa, Kitabatake et al. (2004)

Para ocorrer a deposição dos átomos do material removido do alvo é necessário que o substrato fique na direção dos átomos ejetados. Se isso ocorrer, existe uma grande possibilidade de os átomos que colidem com a superfície aderirem ao substrato. Na deposição por sputtering as partículas são ionizadas e desta forma fica muito mais fácil acelerá-las utilizando um campo elétrico do que uma partícula neutra. Esse processo de deposição por sputtering, garante a deposição de átomo por átomo do material ejetado, o que gera um filme de espessura atômica.

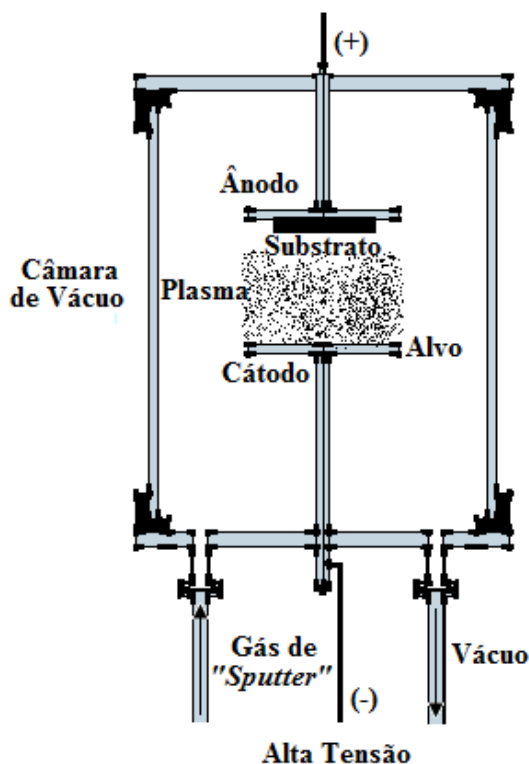
Diversas técnicas de deposição são feitas utilizando plasma, incluindo o Sputtering, neste caso o plasma se confina próximo ao alvo preenchendo a região entre o alvo e o substrato. O alvo do *sputtering* pode ser um elemento, mistura, liga ou composto, provocando a vaporização do mesmo em qualquer direção, neste processo um gás neutro é introduzido na câmara em baixa pressão, na ordem de 0,2 mbar, aplicando uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato na ordem de 1 a 2 kV (ALVES JÚNIOR, 2001).

Vários sistemas de pulverização são propostos para depositar filmes finos incluindo fontes de plasma de corrente contínua, rádio frequência, magnetron, micro-ondas e feixe de íons (Mcclanahan e Laegreid, 1991). Cada um possui vantagens e desvantagens em relação ao processo de deposição.

2.3.2 Deposição via Sputtering de Corrente Contínua

Entre estes sistemas de sputtering, o modelo mais simples é o sistema de deposição catódica por plasma de corrente contínua, que possui a desvantagem de somente materiais condutores poderem ser utilizados como alvo. Desvantagem corrigida com a adoção de fontes RF que possuem a vantagem de utilizar a alternância de polarização podendo assim utilizar materiais condutores e dielétricos como alvo.

Figura 7. Sistema de Deposição por "Sputter"



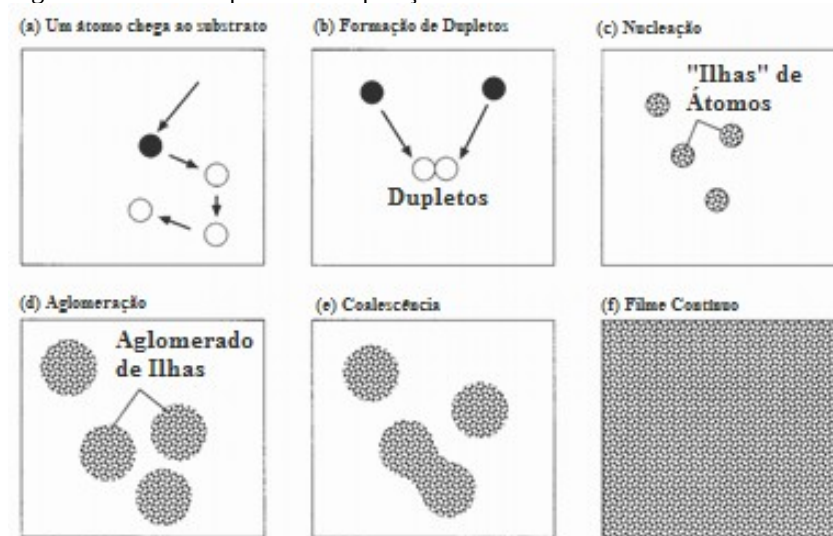
Fonte. Autoria Própria

O sistema de deposição catódica CC é composto de um par de eletrodos planares dentro de uma câmara de alto vácuo, como mostrado na Figura 7. Um dos eletrodos é um cátodo frio e o outro é o ânodo. A superfície frontal do cátodo é coberta com materiais-alvo a ser depositado. A câmara é preenchida com gás de pulverização catódica e nos eletrodos são aplicados uma diferença de potencial que provoca uma descarga luminescente formada pela aceleração dos íons livres entre o alvo (cátodo) e o substrato (ânodo) através de um campo elétrico, resultando na deposição de filmes finos sobre os substratos, o que pode ser explicado pelo fato dos átomos do cátodo adquirirem energia suficiente para serem ejetados de seu sítio na rede cristalina, devido às colisões dos íons do plasma serem atraídos para a

superfície do substrato por momentos de dipolos e quadripolo de átomos superficiais e perdem sua energia rapidamente para átomos da rede cristalina, se a energia cinética não for muito alta (Lewis e Anderson, 1978). A fixação dos átomos à superfície ocorre devido às forças de atração eletrostática.

O mecanismo de deposição por *Sputtering* de Corrente Contínua pode ser demonstrado em diferentes fases conforme a Figura 8, os átomos pulverizados chegam ao substrato e podem ser temporariamente absorvidos, migrar através da superfície ou podem reevaporar. Quando um segundo átomo chega ao substrato, ele pode formar um duplete com o primeiro átomo que é mais estável do que um único átomo, e tem mais possibilidades de permanecerem presos, neste momento novos átomos chegam ao substrato formando tripletos, iniciando-se a fase de nucleação, formando pequenas ilhas atômicas que se aglutinam em coalescência até formar uma película contínua (BOGAERTS, NEYTS *ET AL.*, 2002).

Figura 8. Diferentes passos da deposição de filme em um substrato.



Fonte. Adaptado de

Normalmente os filmes são formados por grãos monocristalinos dispostos em várias direções cristalográficas. O tamanho dos grãos depende da deposição e dos tratamentos térmicos posteriores. Grãos maiores, geralmente, estão associados a temperaturas maiores de processamento. A rugosidade de um filme está relacionada com o tamanho dos grãos. Deposições em alta temperatura tendem a produzir filmes menos rugosos. A densidade de um filme pode dar informações sobre sua estrutura física; densidade menor que a da substância sem tratamento indicam que pode ocorrer a presença de porosidade (THORNTON, 1974; TAKEDA, SUZUKI *ET AL.*, 2001).

Como o fluxo que atinge o substrato vem em várias direções, os pontos mais altos (os picos) receberão mais partículas do que os pontos mais baixos (os vales). Este fenômeno é conhecido como “efeito sombra”, devido à sombra que os átomos nos picos fazem às regiões dos vales. Como resultado, o filme apresentará rugosidade e em casos extremos poderá apresentar morfologia exclusivamente colunar (THORNTON, 1974; TAKEDA, SUZUKI *ET AL.*, 2001).

Uma variação do *sputtering* é o *sputtering* reativo que visa obter um material composto na deposição sem a necessidade de utilizar substâncias compostas no alvo, nesta técnica o gás neutro é substituído por um gás ativo (O^2 , N^2 , NH^3 , etc) que reage com os átomos arrancados do alvo confeccionado com material puro, resultando em uma técnica de *sputtering* que permite depositar substâncias compostas como nitretos, carbetos e carbonitretos sem a necessidade de utilizar como alvo uma substância composta como por exemplo o nitreto de titânio (TiN), além de não possuir limite quanto ao material a ser usado, e utilizando uma fonte de tensão em corrente contínua (CC) (ALVES JÚNIOR, 2001).

Como a técnica de *sputtering* de corrente contínua possui a característica de baixa taxa de deposição foram desenvolvidos outros métodos como o magnetron sputtering, triodo sputtering, sputtering via rádio frequência e outros (WASA, KITABATAKE *ET AL.*, 2004).

2.3.3 Deposição de Filmes por Cátodo Oco

Quando o plasma é formado sobre superfícies de furos, canaletas ou de superfícies planas a uma distância próxima o suficiente para que haja sobreposição das regiões luminescentes do plasma surge o efeito cátodo oco. Nesta região os elétrons são confinados e oscilam, provocando a ionização e em efeito cascata a excitação adicional dos átomos, provocando o confinamento da descarga dentro da cavidade e consequentemente o aumento da densidade de partículas pulverizadas e evaporadas que terminam por ser ejetadas da cavidade devido ao fluxo de gás (Sousa, 2007), comprovada pelo aumento da luminosidade no interior do cátodo mostrado na Figura 9 o Sputtering do cátodo ativa e limpa a superfície, mas ao mesmo tempo aumenta a rugosidade da mesma.

Conforme descrito por De Araújo (2006), este efeito provoca os seguintes processos dentro da cavidade do cátodo:

1. Átomos do gás são ionizados na região da bainha próxima à parede interna onde os elétrons são acelerados.

2. Elétrons secundários são emitidos da parede interna devido ao impacto de íons e de fótons.
3. Emissão termiônica dos elétrons da superfície interna. Quando íons energéticos no interior da cavidade atingem as paredes, perdem sua energia, principalmente como calor, aumentando a temperatura das paredes do cátodo.
4. Elétrons rápidos são confinados eletrostaticamente na cavidade, e oscilam entre as superfícies opostas. Este efeito pendular incrementa a ionização e a excitação dos átomos na região da descarga luminescente negativa.
5. Partículas pulverizadas são produzidas devido ao impacto de íons do gás nas paredes e também devido ao aquecimento do cátodo.

Figura 9. Efeito de cátodo oco em um cilindro via descarga CC.



Fonte. Daudt (2012)

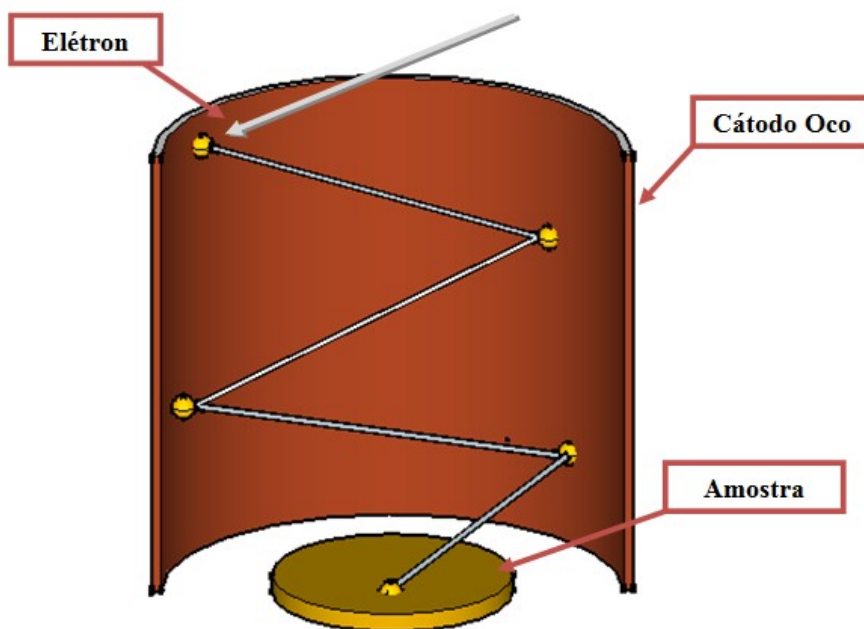
Para uma composição específica de gás, o efeito ocorre em função da pressão p e da distância específica D entre as superfícies opostas catódicas podendo ser superfícies planas ou cilíndricas.

A partir de uma adaptação do processo de nitretação iônica utilizando um catodo oco feito a partir do material que se deseja depositar na amostra, foi possível obter uma atmosfera altamente ionizada. Esta alta ionização é conseguida porque os elétrons no plasma são obrigados a refletirem sucessivamente entre duas superfícies catódicas.

A Figura 10 ilustra a situação onde os elétrons são repelidos pelo cátodo central que pode ser a peça que se deseja depositar o filme fino em direção aos cátodos externos. Ao se

aproximarem destes, são também repelidos realizando, assim, um movimento de zig-zag que aumentará a taxa de ionização da região em questão, uma alta densidade de íons significará maior bombardeamento da superfície, ocasionando alta incidência energética, aumentando o dano superficial, conseqüentemente a taxa de deposição deste material no alvo.

Figura 10. Desenho esquemático de uma amostra na deposição em cátodo oco



Fonte. Autoria Própria

A utilização da descarga em cátodo oco de titânio para depositar nitreto de titânio permitiu a Alves Jr, Guerra Neto *et al.* (2006), variando a pressão e a temperatura, encontrar a melhor condição para deposição de TiN, aumentando a molhabilidade e como consequência melhorando a osseointegração das amostras. Observaram que quanto menor a pressão (150 Pa) mais eficiente era a deposição de TiN, constatando também que quanto maior a temperatura (500°C) tinha-se maiores quantidades de TiN depositadas.

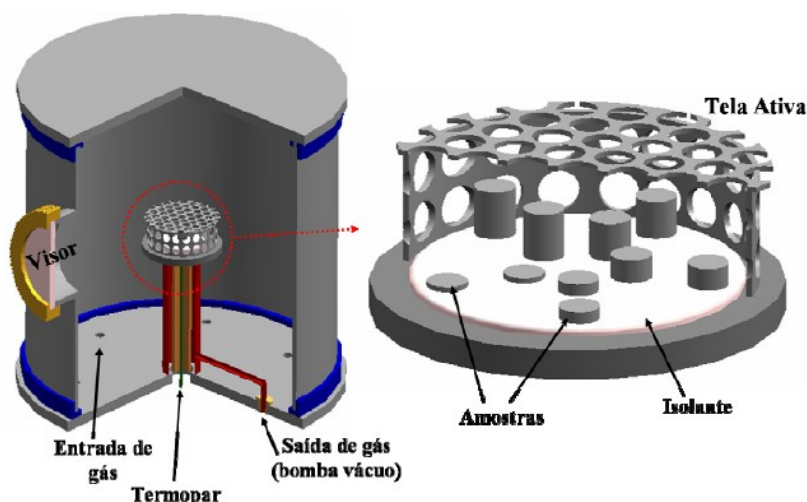
2.3.4 Deposição de Filmes por Gaiola Catódica

A partir da técnica de deposição por cátodo oco, o Laboratório de Processamento de Materiais por plasma na UFRN desenvolveu uma nova técnica de deposição utilizando um novo dispositivo, denominado “Gaiola Ionizante” ou Gaiola Catódica (Depósito de Patente número PI0603213-3), este dispositivo permitiu a utilização de múltiplos cátodos, possibilitando a obtenção de revestimentos e tratamentos superficiais tridimensionais,

satisfazendo uma serie de deficiências do sistema de cátodo oco único, como a necessidade de um sofisticado sistema de controle do posicionamento e/ou rotação das amostras a serem tratadas (DE ARAÚJO, 2006).

A deposição utilizando gaiola catódica consiste em um sistema de deposição por sputtering via plasma convencional, que utiliza uma fonte de tensão contínua e com uma gaiola catódica que envolve a amostra a ser tratada, colocada em um material isolante sobre o porta amostra, conforme a figura 11. As vantagens deste processo são a deposição de uma camada uniforme, independente da forma geométrica e das dimensões das amostras (RIBEIRO, 2007).

Figura 11. Vista em corte do reator de tratamento e detalhe da gaiola catódica, mostrando a disposição espacial das amostras.



Fonte. Sousa (2007)

No momento em que o plasma envolve a gaiola catódica e a pressão de trabalho atinge um patamar de 2,5 mbar observa-se a intensificação da luminosidade do plasma em cada furo da gaiola provocando o efeito de cátodo oco, com o direcionamento da região luminescente do plasma para fora dos furos da gaiola provocada pela diferença de potencial entre essas regiões, indicando que o sputtering dos átomos se dá sobre a gaiola, evitando que a superfície das amostras (no potencial flutuante) sofram danos. Os átomos arrancados combinam-se com o gás reativo da atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície da amostra (DE ARAÚJO, 2006). Dessa forma, como no processo de deposição por cátodo oco único, a gaiola deve ser confeccionada com o material que reagirá com os gases na câmara de tratamento revestindo a superfície do substrato.

Figura 12. Plasma sendo formado na gaiola catódica



Fonte. Sousa (2007)

Comparado com processo de deposição com cátodo único onde as partículas pulverizadas são direcionadas para a amostra pelo fluxo do gás e pela diferença de pressão parcial entre a câmara e a cavidade do cátodo, no processo de deposição via gaiola catódica as partículas presentes são pulverizadas através da gaiola sobre as amostras com ajuda de um duto conectado ao sistema de vácuo, fazendo com que as espécies ativas atinjam todos os pontos da superfície da amostra, permitindo a deposição de uma camada uniforme independente da forma geométrica e das dimensões das amostras (SOUSA, DE ARAÚJO *ET AL.*, 2007).

O estudo da descarga em gaiola catódica é uma técnica de caráter dual que permite tanto a nitretação como a deposição de um filme sobre um substrato, e assim uma melhor adesão entre o filme e o substrato. Sendo, por exemplo, possível nitretar uma amostra de aço e ao mesmo tempo depositar um filme de TiN, o que pode ser aplicado em ferramentas de corte e na indústria metal-mecânica (DAUDT, 2012).

2.4 Nitreto de Titânio

O elemento titânio é o nono elemento mais abundante na natureza e o quarto elemento metálico mais abundante na camada externa terrestre, seguindo o alumínio, ferro e o magnésio. Largas reservas deste metal são encontradas no Canadá, Austrália e Estados Unidos. O Titânio puro é um material maleável e não magnético, com as propriedades descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas do elemento titânio

PROPRIEDADE	VALOR
Número Atômico	22
Massa Atômica (g/mol)	47.90
Estrutura Cristalina	Alpha, hexagonal densamente agrupada

c (Å)	4.6832 ± 0.0004
a (Å)	2.9504 ± 0.0004
Beta, cúbica de corpo centrado	
a (Å)	3.28 ± 0.003
Densidade (g/cm³)	4.54
Coeficiente de expansão térmica, α, em 20 °C (K⁻¹)	8.4×10
Condutividade Térmica (W/(m K))	19.2
Temperatura de fusão (°C)	1668
Temperatura de ebulição (estimada) (°C)	3260
Temperatura de Transformação (°C)	882.5
Resistividade Elétrica	
Alta pureza ($\mu\Omega$ cm)	42
Pureza Comercial ($\mu\Omega$ cm)	55
Modulo de Elasticidade, α, (GPa)	105
Tensão normal de escoamento, α, (MPa)	692
Tensão máxima de escoamento, α, (MPa)	785

Fonte: (Liu, Chu *et al.*, 2004)

A produção de titânio se dá através do aquecimento do minério rutilo e ilmenita na presença de carbono e cloro, resultando em uma esponja de tetracloreto de titânio. Esta esponja é fundida sob vácuo em uma atmosfera de argônio junto com um metal da mesma família como o magnésio. O titânio é um metal tão duro quanto o aço e aproximadamente 50% mais leve. O titânio puro sofre alterações cristalográficas quando aquecido a 882°C. Este tipo de transformação ocorre em muitos materiais e produz propriedades significativamente diferentes das do seu estado original. O elemento titânio dissolve vários outros elementos para formar ligas. Entre estes elementos a prata, alumínio, arsênio, gálio, urânio, vanádio, e zinco. A adição de pequenas quantidades de carbono, nitrogênio e ferro melhora significativamente as propriedades mecânicas do titânio (PARR, GARDNER *ET AL.*, 1985)

O nitreto de titânio é um composto cerâmico formado por átomos de nitrogênio e titânio, sendo a fase mais comum de nitreto de titânio é com a composição estequiométrica TiN (Daudt, 2012). O TiN é um composto refratário que combina propriedades das cerâmicas, tais como alto ponto de fusão (3160-3250°C), alta dureza (2500-3000 HV), estabilidade térmica e química, resistência ao desgaste e à corrosão, com algumas propriedades metálicas tais como baixo coeficiente de atrito e alta condutividade térmica e elétrica. Dentre suas aplicações podemos destacar o uso como revestimento de ferramentas de corte e deformação, revestimentos de alta resistência a corrosão em recipientes utilizados na fundição de metais, barreiras de difusão entre o metal e os silício em dispositivos microeletrônicos. (Fouilland, Imhoff *et al.*, 1998), ao decorrer das últimas décadas cresceu o interesse da comunidade acadêmica em relação ao uso de revestimentos de TiN na odontologia, ortopedia e cardiologia devido a suas propriedades de resistência superficial e biocompatibilidade.

2.5 Espectroscopia Raman

As principais técnicas de espectroscopia utilizadas para detectar vibrações nas moléculas são baseadas nos processos de absorção na faixa do Infravermelho e Raman. Eles são amplamente utilizados para fornecer informação sobre as estruturas químicas e as estruturas físicas de materiais, para identificar substâncias a partir dos padrões espectrais característicos ("impressões digitais"), e para determinar quantitativamente ou semi-quantitativamente a quantidade de uma substância numa amostra. As amostras podem ser examinadas em toda uma gama de estados físicos, por exemplo, na forma de sólidos, líquidos ou vapores, substâncias quentes ou frias, em grandes quantidades, na forma de partículas microscópicas, ou como camadas de superfície. As técnicas são muito amplas e oferecem soluções para uma série de problemas analíticos interessantes e desafiadores. Recentes avanços na tecnologia dos instrumentos têm simplificado o equipamento e reduziu substancialmente os problemas. Na prática, a espectroscopia Raman moderna é simples. Parâmetros do instrumento variáveis são poucos, manipulação espectral é mínima e uma interpretação simples dos dados pode ser suficiente (SMITH E DENT, 2005).

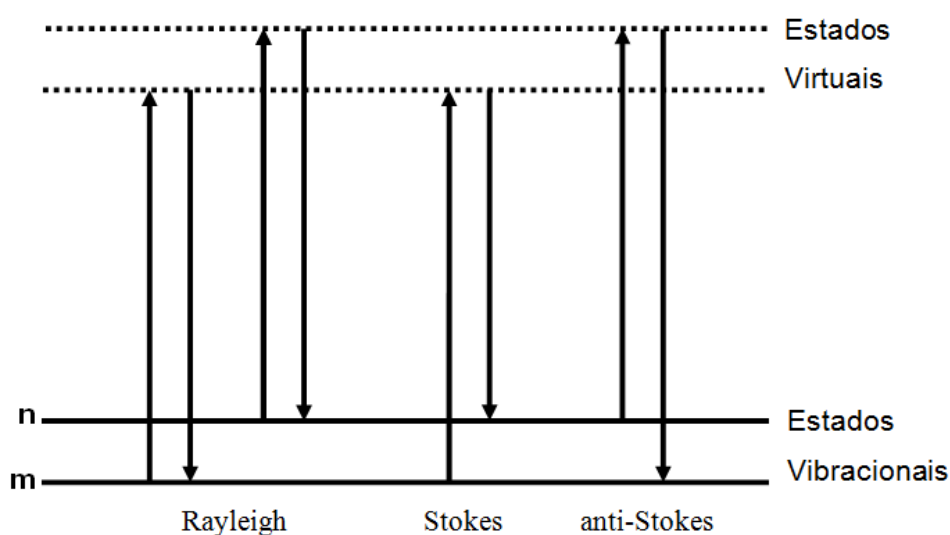
Postulado inicialmente por Smekal em 1923, foi observado experimentalmente a primeira vez em 1928 pelo físico indiano Raman e seu aluno Krishnan (Horn, 2009). Desde então, o fenômeno tem sido referido como a espectroscopia Raman. No experimento original luz solar foi focado através das lentes de um telescópio sobre uma amostra que era um líquido ou um vapor purificado livre de poeiras. Uma segunda lente foi colocada pela amostra para coletar a radiação espalhada e em conjunto com um sistema de filtros ópticos verificou-se o espalhamento da radiação em uma frequência diferente da luz incidente, a característica básica de espectroscopia Raman (SMITH E DENT, 2005).

A aplicação espectroscópica do efeito Raman foi bastante limitada até 1960, a espectroscopia Raman sofria com a baixa intensidade da dispersão não elástica e uma muito maior intensidade do espalhamento elástico também denominado de espalhamento Rayleigh, quando o primeiro laser foi desenvolvido por T. Maiman, tornando-se fonte ideal de luz devido ao seu brilho, monocromaticidade e coerência da fonte de excitação, para experiências de dispersão de luz (Horn, 2009) o que facilitou a obtenção de informações sobre os modos vibracionais dos átomos, tornando os espectros Raman mais precisos.

2.5.1 Espalhamento Raman

As mudanças energéticas detectadas em espectroscopia vibracional são as necessárias para causar o movimento nuclear. Se apenas a nuvem de elétrons está envolvido na dispersão, os fótons serão espalhados com mudanças de frequência muito pequenas devido à massa dos elétrons ser baixa. Este processo de dispersão é considerado como espalhamento elástico e é o processo dominante, chamado de espalhamento Rayleigh. No entanto, se o movimento nuclear é induzido durante o processo de dispersão, a energia vai ser transferida a partir dos fótons incidentes para a molécula ou a partir da molécula aos fótons dispersos, fazendo com que a energia devolvida pelo fóton espalhado seja diferente daquele do fóton incidente. Este é o espalhamento Raman, um processo inerentemente fraco em que apenas um em cada 10^6 - 10^8 fótons que se dispersam provem do espalhamento Raman (SMITH E DENT, 2005).

Figura 13. Representação dos processos de interação da radiação incidente com os modos vibracionais.



Fonte. Autoria Própria

A figura 13 mostra esquematicamente a interação da radiação com os modos vibracionais. À temperatura ambiente, a grande maioria das moléculas está presente no menor nível de energia vibracional. Uma vez que a luz do laser interage com os elétrons e provoca a polarização, a maioria dos fótons é espalhada pelo processo elástico ou espalhamento “Rayleigh”, e a energia destes estados são determinados pela frequência da fonte de luz utilizada. Este modo não envolve qualquer alteração de energia e, consequentemente, o espalhamento da luz para o mesmo estado de energia de antes do choque. No momento em

que os fótons interagem com a molécula e ocorre a absorção de parte da energia do fóton pela molécula espalhando-o com menos energia do que antes do choque, consequentemente, em uma frequência menor que a da luz da fonte, este espalhamento é denominado de espalhamento “Raman Stokes”. Quando os fótons interagem com a molécula em estado vibracional excitada, ocorre um ganho de energia pelo fóton, consequentemente, a o espalhamento de luz em uma frequência maior que a da luz da fonte, este espalhamento é denominado de espalhamento “Raman Anti-Stokes”.

A partir da mensuração do comprimento de onda das radiações provenientes dos espalhamentos inelásticos (Stokes e Anti-Stokes) é possível conhecer as propriedades de materiais pelo uso da técnica de espectrografia Raman, utilizando a variação da frequência da luz espalhada em relação à frequência do feixe de luz incidente.

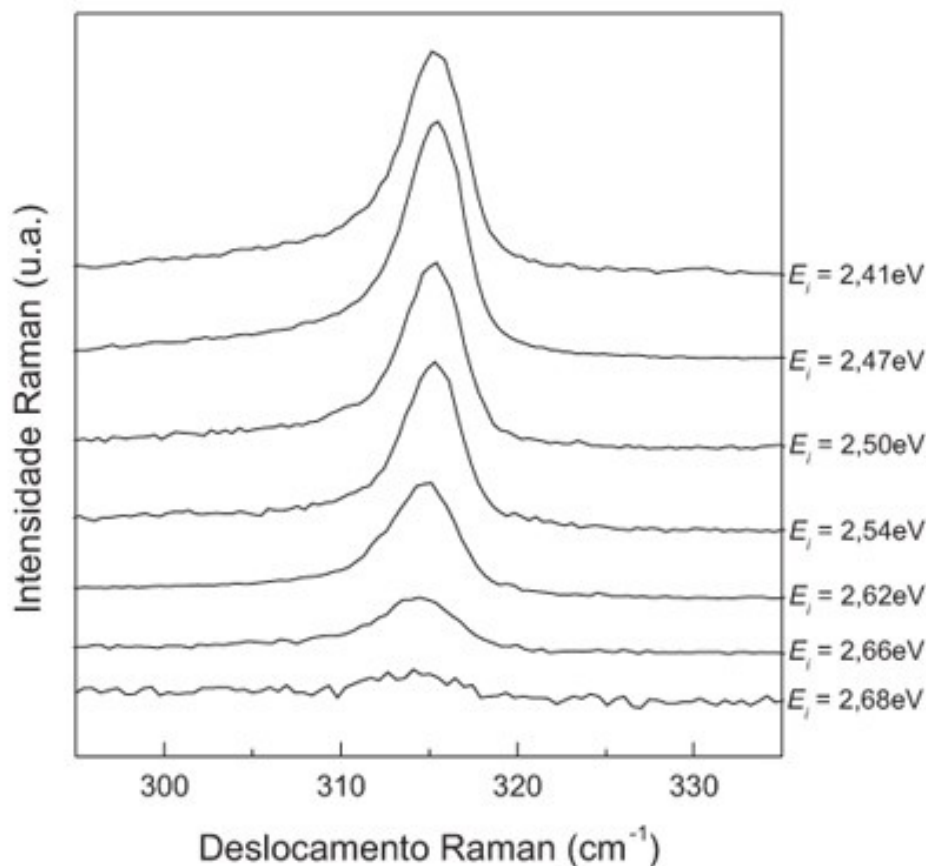
A intensidade, frequência e largura características do espalhamento Raman são fortemente dependentes da composição, defeitos cristalinos, ordem de curto alcance, estrutura cristalina e tensões internas nos materiais. Por isso, tem sido amplamente utilizada para a obtenção de informação detalhada sobre as propriedades estruturais de semicondutores, supercondutores de alta-temperatura, produtos cerâmicos, catalisadores, materiais à base de carbono, e compostos, incluindo a perfeição do reticulado, deformação, cristalino, interface e uniformidade composicional (DING, YAO *ET AL.*, 2006).

Apesar do espalhamento Raman se relacionar com os princípios da mecânica quântica, o modelo clássico da teoria eletromagnética nos permite entender a origem do espalhamento inelástico.

A partir dos espectros obtidos da radiação espalhada de um material previamente iluminado e tendo em conta a geometria de espalhamento empregada no experimento, podemos obter as frequências dos modos vibracionais do material a partir das diferenças entre os espectros da radiação incidente e espalhada (Rodrigues e Galzerani, 2012), ou seja, o deslocamento Raman (cm) = $1/\lambda_i - 1/\lambda_f$.

Um espectro Raman mostra o deslocamento Raman com a unidade cm no eixo das abscissas, e no eixo das ordenadas aparece intensidade espectral, usualmente representada em unidades arbitrárias (u.a.) dependentes de parâmetros experimentais. Um exemplo pode ser visto na figura 14.

Figura 14. Espectros Raman de uma mesma amostra de Ge nanoestruturado obtidos com diferentes energias de excitação.



Fonte. Rodrigues e Galzerani, 2012

2.5.2 Espectroscopia Raman de Filmes de Nitreto de Titânio

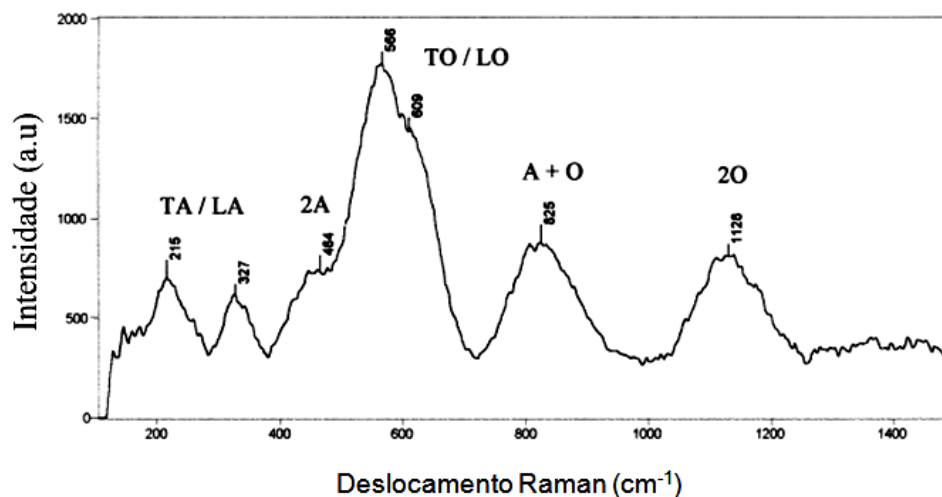
No campo da engenharia de materiais a muito tempo vem se utilizando a espectroscopia Raman, para estudar o desgaste, detritos de desgaste, stress, oxidação e também o efeito dos parâmetros de deposição em revestimentos utilizando PVD. Grande parte destes estudos foi realizada em revestimentos TiN (CONSTABLE, YARWOOD *ET AL.*, 1999).

A estrutura cristalina do TiN é cúbica de face centrada (cfc), e cada íon é um sítio de simetria invertida. Consequentemente todas as derivadas polarizadas de primeira ordem são iguais a zero, e não há espalhamento Raman. Entretanto quando há defeitos na estrutura cristalina e há presença de muitos sítios vacantes a simetria inversa é destruída induzindo em seus vizinhos um espalhamento Raman de primeira ordem (Montgomery Jr, Klein *et al.*, 1972), dispersos em bandas acústica e ópticas (SPENGLER, KAISER *ET AL.*, 1978).

As bandas de fótons do TiN têm sido extensivamente estudada por vários autores como Montgomery, Spengler e Chen, que atribuem o espalhamento na faixa acústica principalmente pelas vibrações dos íons pesados de Ti (tipicamente 150-300 cm⁻¹) e na faixa

óptica por vibrações dos íons mais leves de N (tipicamente 400-650 cm^{-1})(Constable, Yarwood *et al.*, 1999), como podemos verificar no espectro Raman de um revestimento de TiN mostrado na figura 15.

Figura 15. Espectro Raman para revestimentos TiN.

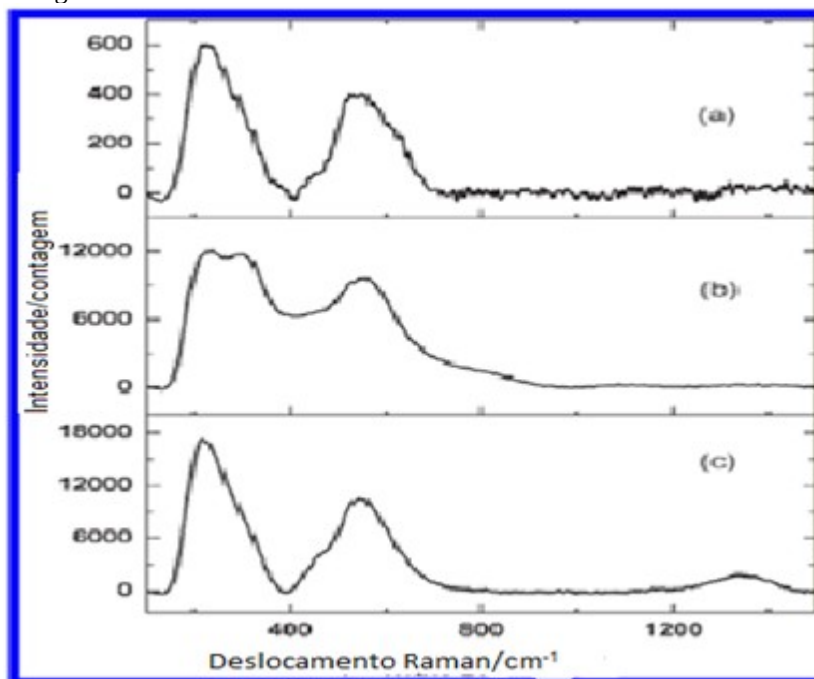


Fonte. Adaptado de Constable, Yarwood *et al.* (1999)

Chen, Liang *et al.* (1994), afirmam que a razão entre as intensidades dos espalhamentos na banda acústica (TA/LA) e óptica (TO/LO) aumenta com a concentração de defeito, ou seja, a intensidade relativa do modo acústico aumenta com a deficiência de Nitrogênio.

Subramanian, Ananthakumar *et al.* (2011) estudaram o efeito da implantação de íons de nitrogênio nas propriedades estruturais e microestruturais de filmes finos de TiN. Na figura 16 podemos verificar os espectros (a), (b) e (c) que mostram espectros típicos de filmes TiN. No primeiro caso (a), tem-se apenas o espectro do filme TiN. No segundo (b), tem-se o espectro, com dose nitrogênio igual a $5 \cdot 10^{15} \text{ íons/cm}^2$ e o terceiro (c) com dose igual $5 \cdot 10^{16} \text{ íons/cm}^2$. Isso se deve às diferentes concentrações de nitrogênio nos filmes. De modo geral, esses resultados mostram que a concentração do nitrogênio influencia diretamente no perfil de cada espectro Raman justamente pelo fato da presença desse elemento químico no filme alterar o seu plano de deposição, consequentemente influenciando nos modos vibracionais presentes.

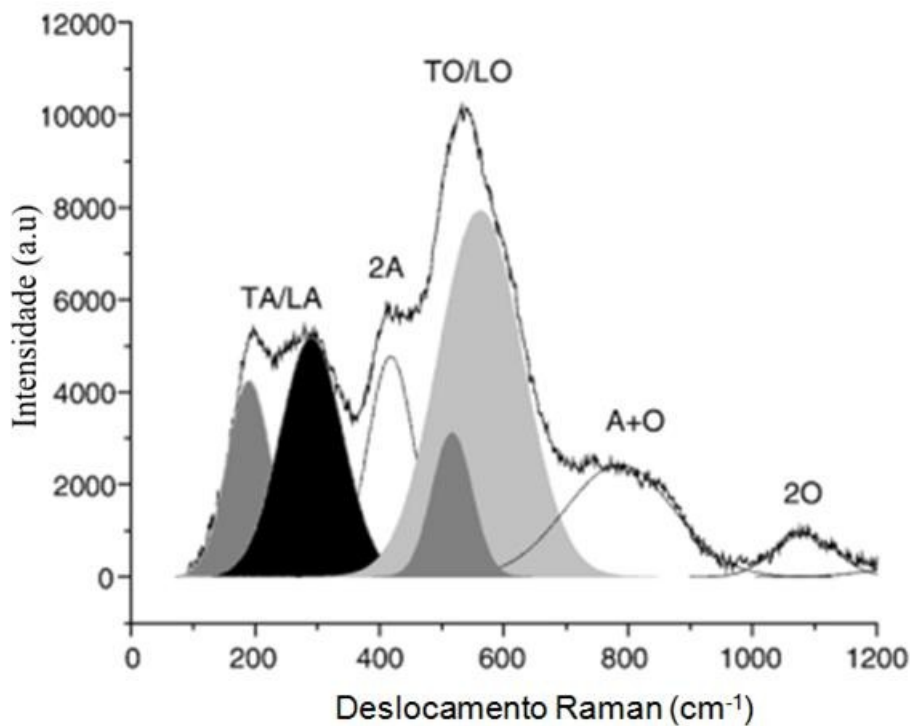
Figura 16. Espectros Raman de filmes TiN para diferentes concentrações de nitrogênio.



Fonte. Subramanian, Ananthakumar et al. (2011)

Cheng, Tay *et al.* (2002), Spengler, Kaiser *et al.* (1978) e Vasconcellos, Hinrichs *et al.* (2007), utilizando diferentes técnicas e substratos, verificaram a variação na localização dos picos em função da estequiometria. O aumento da concentração de nitrogênio faz com que os picos de primeira ordem se desloquem para menores valores, logo há alteração nas áreas dos modos TA, LA, TO e LO nos espectros Raman. Uma melhor visualização das bandas presentes no espectro Raman, pode ser possível através de um ajuste teórico das curvas, que consiste no tratamento e o ajuste estatístico de uma função analítica sobre os dados de cada um dos picos de interesse do espectro, dos quais resultam informações confiáveis e relevantes sobre os valores das áreas, posições e larguras dos picos de interesse. Diversos métodos podem ser utilizados para modelar as funções dos picos, convertendo os espectros em um somatório de funções do tipo Gauss, Lorentziana, Voigt, Pseudo-Voigt, Pearson VII, entre outras. O método mais utilizado no ajuste teórico de espectros Raman é a de deconvolução Gaussiana e/ou Lorentziana, como apresentado na figura 17.

Figura 17. Separação e identificação das bandas do espectro Raman.



Fonte. Adaptado de Vasconcellos, Hinrichs et al. (2007)

A metodologia de quantificação do nitrogênio em filmes TiN a partir da razão das áreas das bandas ópticas e acústicas elaborada por Cheng, Tay *et al.* (2002) e discutida por Vasconcellos, Hinrichs *et al.* (2007) é o enfoque deste estudo que visa obter a quantificação do nitrogênio em filmes de TiN, verificando assim a estequiometria dos filmes depositados pelas técnicas de deposição via catodo oco e via gaiola catódica, com a variação do tempo de tratamento.

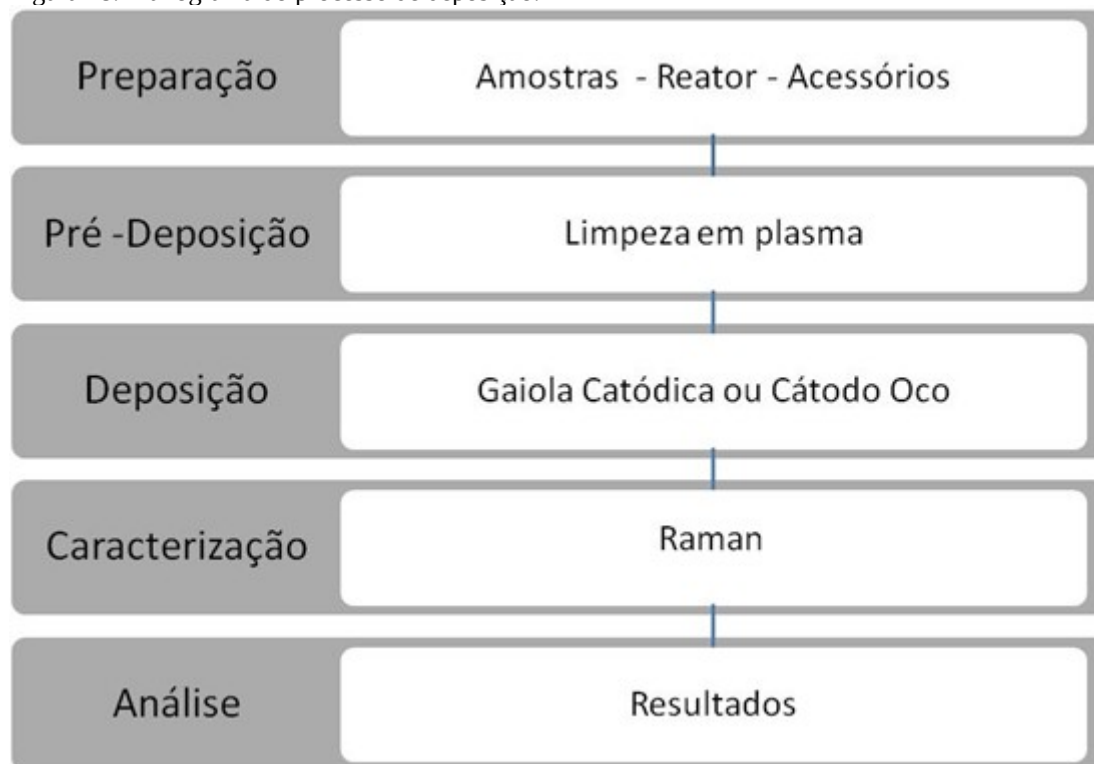
Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo teve os estágios de desenvolvimento sequenciado pelo fluxograma das etapas do processo de deposição. Estas etapas são descritas ao longo do decorrer deste capítulo.

Figura 18. Fluxograma do processo de deposição.

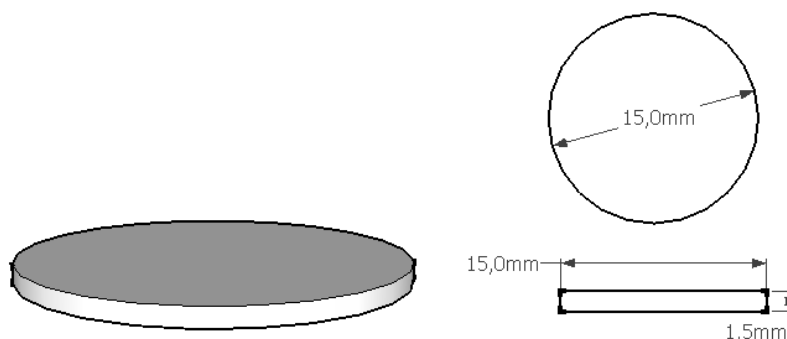


Fonte, Autoria Própria

3.1 Amostras

As amostras utilizadas como substratos para a deposição do TiN, foram discos de titânio comercialmente puro com grau II com dimensões de 15 mm de diâmetro com 1,5 mm de espessura, mostrado na Figura 19, amplamente utilizado pela indústria em virtude de suas propriedades equilibradas de resistência mecânica e ductilidade, obtidas por processo de estampagem de uma chapa de titânio adquirida da empresa Realum Ind. Com. de Metais Puros e Ligas LTDA.

Figura 19. Dimensões das amostras de Ti utilizadas nesse trabalho.



Fonte. Autoria Própria

Tabela 2. Composição Química das amostras (% em massa).

N	C	H	Fe	O ₂	Ti
0,03	0,010	0,015	0,03	0,025	Balanço

Fonte: Pesquisa direta, 2014.

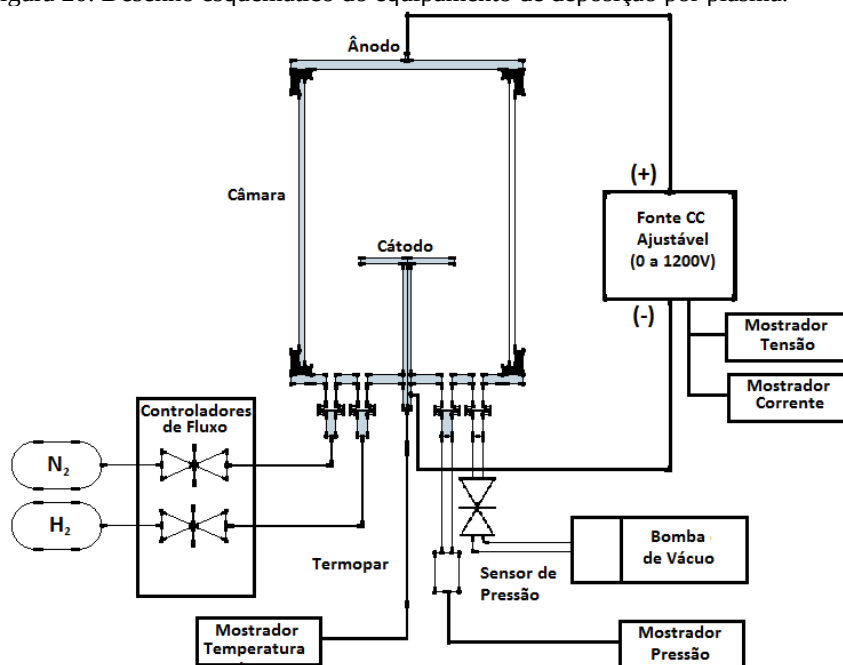
As amostras utilizadas neste estudo foram embutidas a frio em resina acrílica e lixadas com lixas de d'água com granulometria: 220, 360, 600 e 1200 polidas com uma solução de 40% sílica coloidal e 60% de peróxido de hidrogênio em politriz, adquirindo um aspecto espelhado. Após o polimento, antes de cada tratamento as amostras foram desembutidas e limpas em uma solução de acetona durante 10 minutos no ultrassom.

3.2 Sistema de deposição por plasma.

O processo de deposição de TiN por “sputtering reativo”, foi realizado em um sistema desenvolvido no LabPlasma (Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte e modificado pelo LabPlasma do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí (IFPI). A deposição foi realizada em equipamento para a nitretação convencional DCPN, adaptado para a deposição com a adição de uma gaiola catódica como alvo para a realização do processo de deposição. O equipamento

consiste em uma câmara de vácuo, sistema de vácuo, sistema de alimentação de gases, fonte de tensão e sensores eletrônicos. Na Figura 20 é apresentado um diagrama do equipamento utilizado.

Figura 20. Desenho esquemático do equipamento de deposição por plasma.



Fonte. Autoria Própria

3.2.1 Câmara de Deposição

A câmara de tratamento consiste em um reator tubular de aço inoxidável hermético com diâmetro de 300mm e 400mm de altura, resultando um volume útil de 0,12 m³. As extremidades desse tubo são fechadas por flanges de aço inoxidável vedadas por gaxetas de borracha de Fluorocarbono (Viton®) com perfil em “L”. O flange inferior dispõe de acessos radiais para conexão do sensor de pressão, conexão da bomba de vácuo e entrada de gás. Para monitoramento da temperatura na extremidade inferior do ponto central do porta amostra utilizou-se um termopar do tipo K (cromel-alumel) ligado a um multímetro onde são fornecidos valores convertidos em graus celsius. O flange superior está conectado ao terminal positivo da fonte de potência servindo de ânodo do sistema. Todo o processo pode ser observado por meio de uma janela lateral confeccionada de quartzo.

3.2.2 Sistema de Vácuo

A pressão de trabalho do processo é obtida através de um sistema de vácuo composto por uma bomba de alto-vácuo de palhetas rotativas seladas a óleo, modelo M30 fabricada pela Edwards®, com capacidade de vácuo até 0,2 mbar controlado por uma válvula do tipo agulha. O monitoramento da pressão de trabalho é feito por um sensor de pressão marca BARATRON® Modelo 627D da MKS® do tipo membrana capacitiva com temperatura controlada em 45°C e precisão de 0,12% e fundo de escala de 13.3 mbar, com alimentação e aquisição da leitura de pressão feita através de um leitor multicanal PDR 2000 da MKS®.

3.2.3 Fonte de Tensão

A descarga luminescente característica do plasma é alimentada por uma fonte de potência em corrente contínua composta por um sistema variável de tensão de 5 kVA com saída de 0 a 250 Vac, um transformador acoplador, um conjunto de quatro sistemas de retificação em ponte, ligados em série, formando um retificador de alta tensão ajustável com saída de 0 a 1200V em corrente contínua e intensidade de corrente de até 1.5 A.

3.2.4 Sistema de Alimentação de Gases.

A alimentação dos gases é mensurada e controlada por um sistema de controle de fluxo de massa composto por controladores de fluxo de massa MKS modelo 1179A e um controlador MKS® Modelo 247D de quatro canais, que funciona também como display para leitura do fluxo de gases.

3.3 Deposição de Nitreto de Titânio

Foram realizados processos de deposição de TiN em dez amostras iguais, sendo que cinco utilizou-se a deposição via catodo oco e cinco utilizou-se a deposição via gaiola catódica em temperatura de 450° C.

Pré-sputtering: Limpeza da superfície da amostra através de um processo denominado *pré-sputtering* ou *etching* a plasma com descarga luminescente em atmosfera de hidrogênio na câmara de tratamento durante 30 minutos, temperatura de 300°C utilizada para remoção de óxidos e possíveis contaminações, promovendo também a ativação da superfície. Durante o *pré-sputtering* observou-se a formação de arcos elétricos enquanto as contaminações eram removidas da superfície.

Deposição: Para a realização do processo foi utilizada uma proporção de fluxo de 4 sccm (Standard Centimeter Cubic per Minute) de Hidrogênio e 12 sccm de Nitrogênio, resultando em uma proporção de 25% H_2 -75% N_2 misturados diretamente na câmara de tratamento, em uma temperatura constante 450° C e pressão constante de 1 mbar, variando-se apenas o tempo de deposição.

Tabela 3. Condições de deposição das amostras

Amostra	Tempo (minutos)
Deposição Via Cátodo Oco	
<u>CO30</u>	30
<u>CO60</u>	60
<u>CO120</u>	120
<u>CO180</u>	180
<u>CO240</u>	240
Deposição Via Gaiola Catódica	
<u>GC30</u>	30
<u>GC60</u>	60
<u>GC120</u>	120
<u>GC180</u>	180
<u>GC240</u>	240

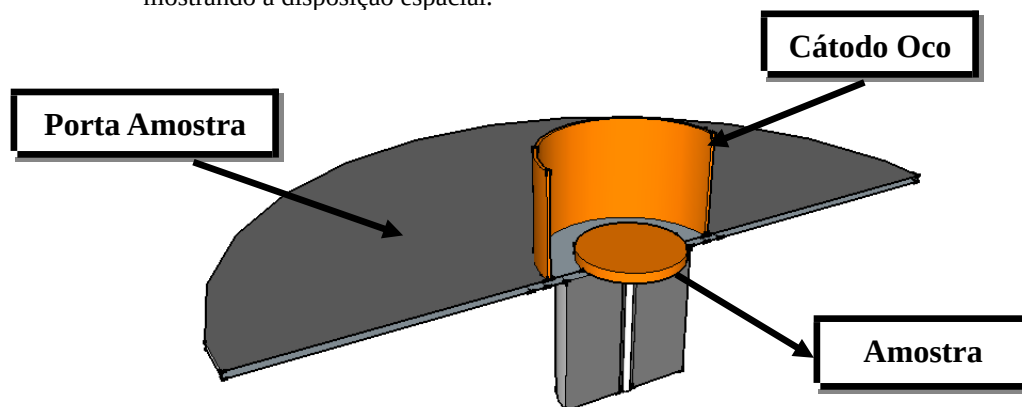
Fonte: Pesquisa direta, 2013.

3.3.1 Cátodo Oco

O processo de deposição via catodo oco foi realizado utilizando a mesma configuração da câmara para nitretação por plasma de corrente contínua (direct current plasma nitriding – DCPN) adaptado com a utilização de um cilindro oco que possui 25 mm de diâmetro, 15 mm de altura e 1 mm de espessura colocado sobre o porta amostra, envolvendo a amostra posicionada diretamente sobre o porta amostra como podemos observar na figura 21.

Antes do processo de deposição, o catodo oco passou por uma etapa de limpeza física sendo lixado e polido, e uma etapa de limpeza química com uma solução de 50ml de HNO_3 , com 25 ml de HF e 425ml de H_2O em ultra-som modelo Ultrasonic Cleaning da Sonik-Teck® durante 10 min e em seguida banhado em acetona e seco com ar-quente.

Figura 21. Vista em corte do porta amostra e detalhe do cátodo oco, mostrando a disposição espacial.



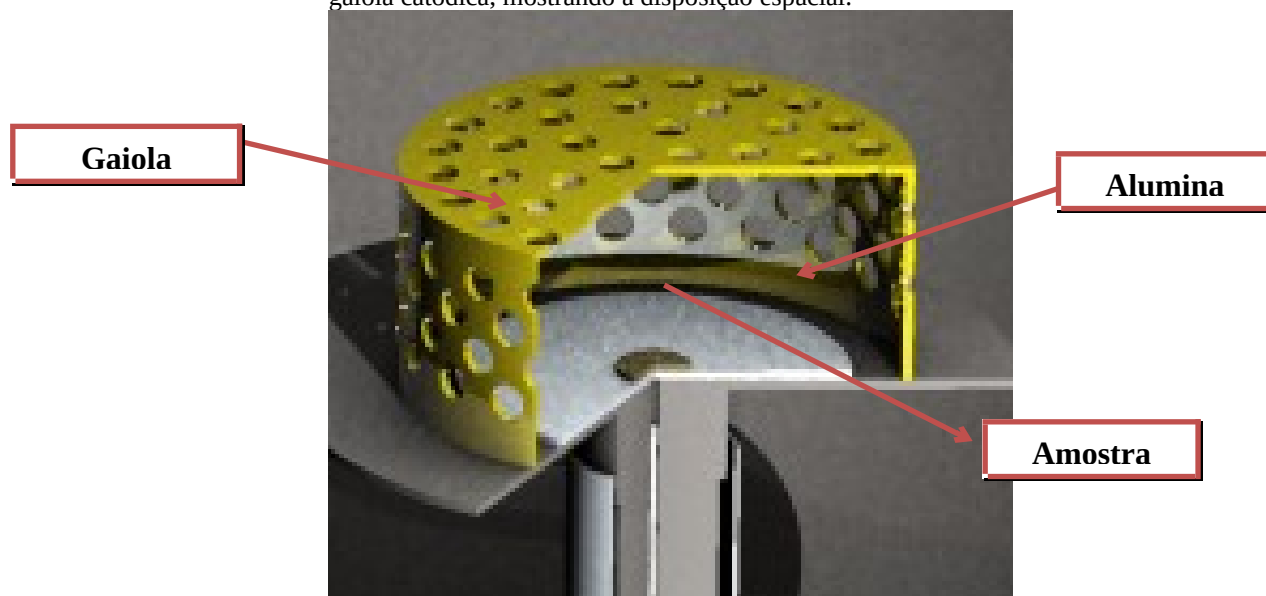
Fonte. Autoria Própria

3.3.2 Gaiola Catódica

O processo de deposição via gaiola catódica foi realizado utilizando a mesma configuração da câmara para nitretação por plasma de corrente contínua (Direct Current Plasma Nitriding – DCPN) adaptado com a utilização de uma gaiola de titânio sobre o cátodo, sendo equipotencializado pelo porta-amostra. A gaiola envolve a amostra colocada sobre um disco de alumina de 41 mm de diâmetro e 3 mm de espessura e rigidez dielétrica de aproximadamente 30kV, garantido que as amostras ficassem eletricamente isoladas do cátodo, conforme indicado no detalhe da Figura 22, permitindo que a mesma ficasse em potencial flutuante em relação ao sistema. Nesta configuração a gaiola funciona como cátodo. Dessa forma o plasma forma-se sobre a tela envolvendo toda a amostra.

Antes do processo de deposição, as gaiolas passaram por uma etapa de limpeza física sendo lixadas e polidas, e uma etapa de limpeza química com uma solução de 50ml de HNO_3 , com 25 ml de HF e 425ml de H_2O em ultra-som modelo Ultrasonic Cleaning da Sonik-Teck® durante 10 min e em seguida banhadas em acetona e secas com ar-quente.

Figura 22. Vista em corte do reator de tratamento e detalhe da gaiola catódica, mostrando a disposição espacial.



Fonte. Autoria Própria

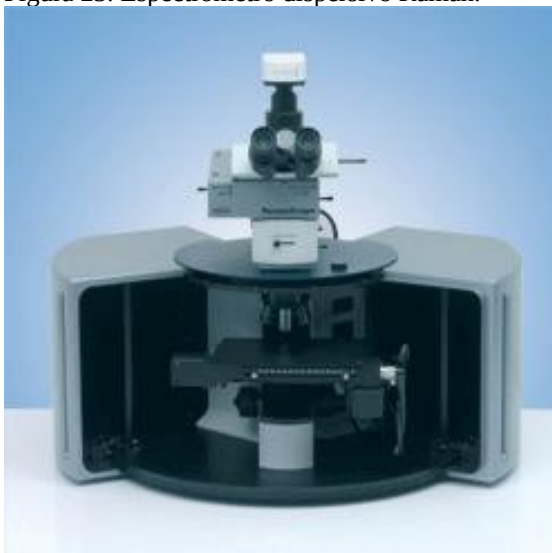
3.4 Caracterização

3.4.1 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização dos filmes de nitreto de titânio (TiN) nas superfícies modificadas das amostras.

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da UFPI, coletados utilizando um espectrômetro RAMAN da marca Bruker, modelo Senterra, mostrado na Figura 23.

Figura 23. Espectrômetro dispersivo Raman.



Fonte. Bruker (2014)

A profundidade e penetração do laser na amostra “d” é proporcional ao comprimento de onda do laser “ λ ” (785 nm) e inversamente proporcional ao coeficiente de refração da amostra “k” (~ 2). Utilizando a equação abaixo, temos que o valor de “d” é aproximadamente 31 nm.

$$d = \frac{\lambda}{4\pi k} \approx 31 \text{ nm}$$

Um total de 7 espectros foram obtidos em pontos diferentes de sua superfície, cada um com tempo de aquisição de 20 segundos.

3.4.2 Análise dos Espectros Raman

Os espectros Raman das amostras de TiN foram todos ajustados na faixa de 150-720 cm^{-1} , permitindo uma comparação entre os diferentes espectros, obtendo-se informações sobre as posições dos modos de vibrações cristalinas transversais e longitudinais referentes aos fônons acústicos e ópticos.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

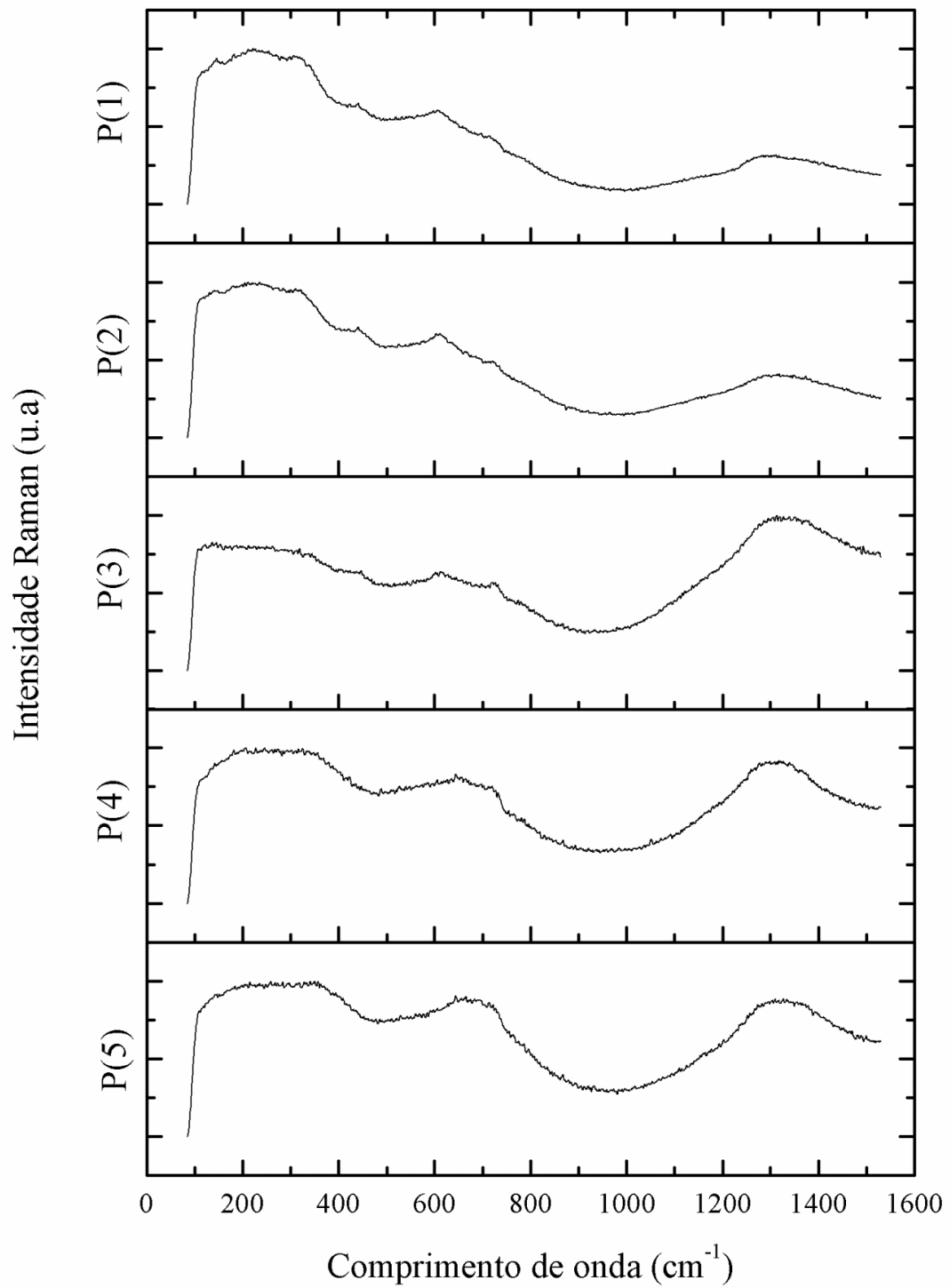
Neste capítulo serão apresentados os resultados do estudo feito sobre a deposição de filmes de nitreto de titânio (TiN). Esses filmes foram depositados por PVD via cátodo oco e via gaiola catódica em substratos de titânio comercialmente puro grau II.

4.1 Espectroscopia Raman de Filmes finos de TiN depositados via cátodo oco.

Foram coletados os espectros Raman das amostras revestidas com TiN via cátodo oco CO30, CO120 e CO180. Porém não foi possível detectar e separar de forma correta os picos característicos do nitreto de titânio na amostra CO120, demonstrando que a amostra foi contaminada com carbono, devido a presença do pico de amplitude elevada na faixa de 1352 cm^{-1} ou banda D do espectro Raman do carbono (Jorio, Fantini et al., 2002), indicando a presença de carbono amorfo do tipo fuligem e negro de fumo, variações microcristalinas da grafite, é muito provável que esta contaminação seja oriunda da deterioração e queima das gaxetas de Viton® produzidas a partir de borracha sintetizada a partir de um elastômero à base de flúor e carbono. Com isso utilizamos apenas os espectros da amostra CO30 e CO180.

As amostras CO60 e CO240 não puderam ser colhidos os resultados porque foram contaminadas.

Figura 24. Espectros Raman da Amostra CC120.

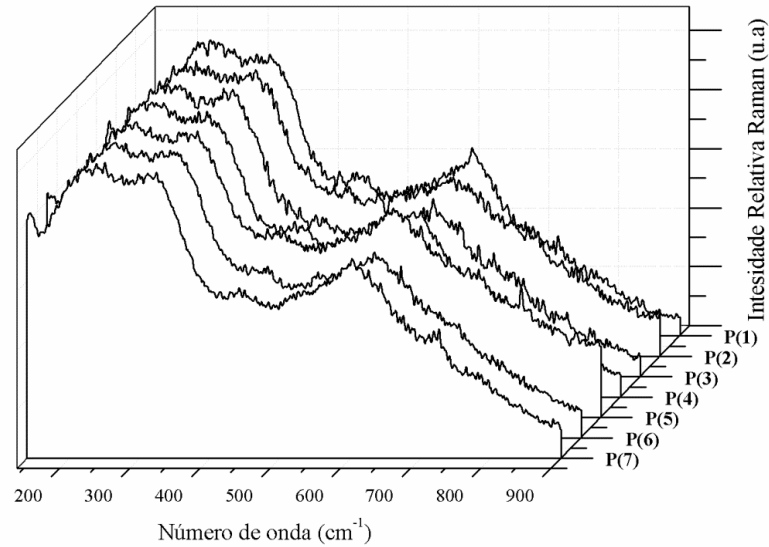


Fonte. Autoria Própria

Espectros Raman de sete pontos diferentes das amostras foram coletados e normalizados como representados na figura 25, que representa os espectros da amostra CO30,

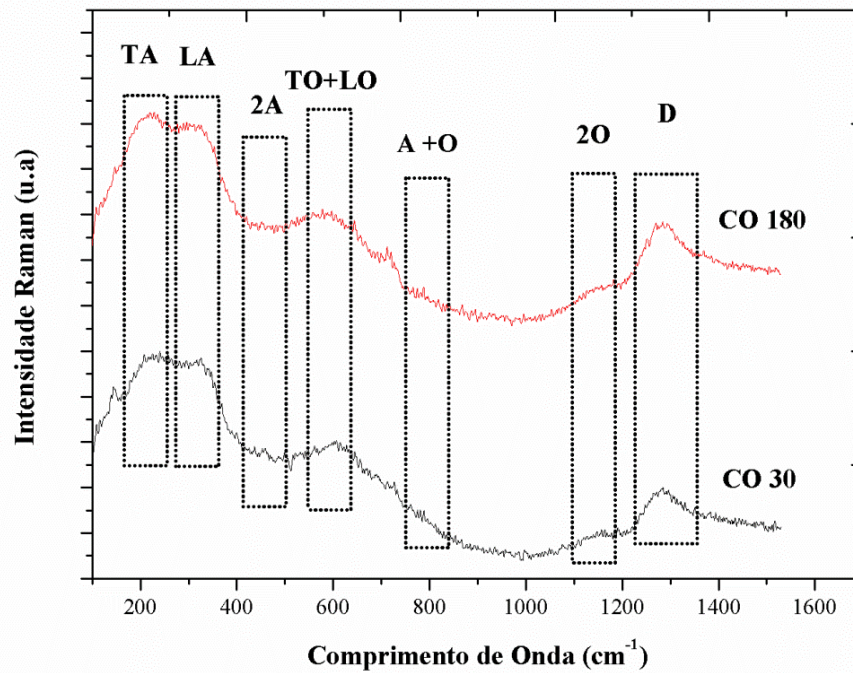
mostrando uma variação da amplitude dos picos do modo óptico, demonstrando uma não uniformidade no revestimento, fato que se repetiu nas outras amostras revestidas pelo método.

Figura 25. Espectros Raman em diferentes pontos da amostra CO30.



Fonte. Autoria Própria

Figura 26. Espectros Raman das amostras CO30 e CO180 e seus modos.

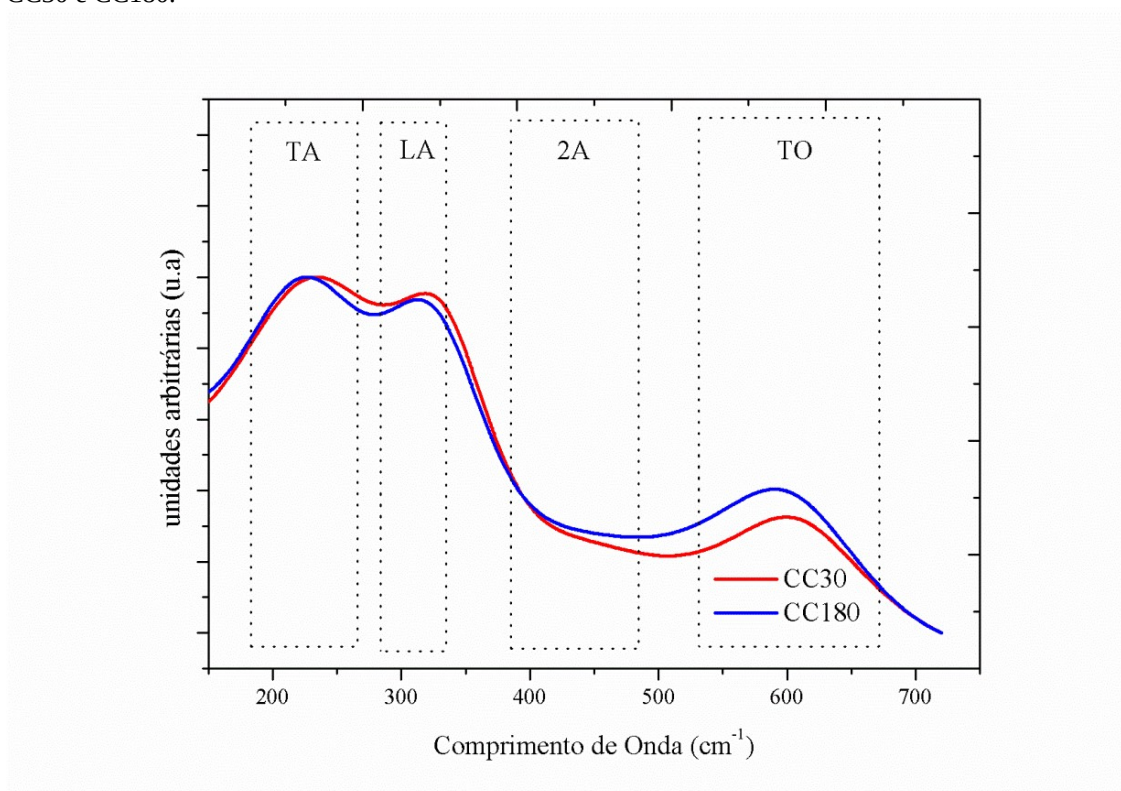


Fonte. Autoria Própria

Nos espectros Raman da Figura 26, podemos verificar o perfil dos filmes de nitreto de titânio (TiN) depositados sobre substrato de titânio das amostras CO30 e CO180 utilizando o processo de deposição via cátodo oco nos tempos de 30 e 180 minutos. Nestes espectros podemos verificar que apesar da formação do filme de TiN, podemos observar também o pico característico do carbono amorfo, provocado pela fuligem depositada na amostra, provavelmente oriunda da deterioração das gaxetas de Viton®, caracterizando a contaminação do revestimento das amostras.

Após a seleção do espectro, obtemos a posição dos modos de vibração de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras CO30 e CO180, mostrados na figura 27.

Figura 27. Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina TiN amostras CC30 e CC180.



Fonte, Autoria Própria

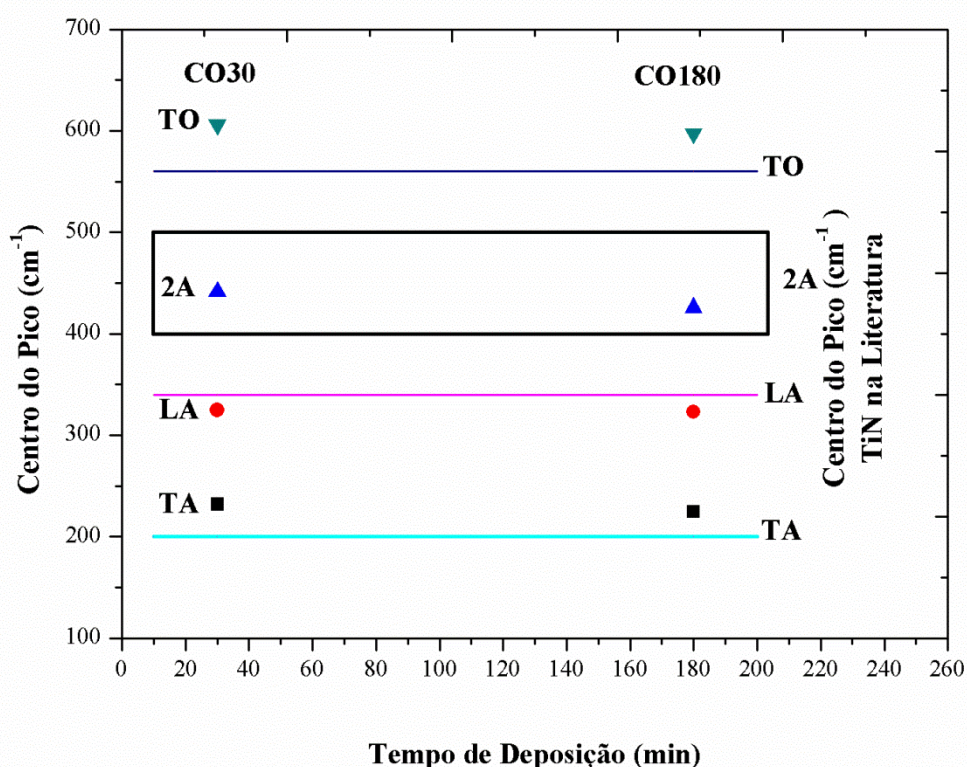
A Tabela 4 apresenta a Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras CO30 e 180, e os valores descritos na literatura para $\text{TiN}_{0,995}$.

A partir do gráfico na figura 28, verificamos que à medida que aumenta o tempo de deposição há uma tendência do modo óptico das amostras se aproximarem dos valores da literatura.

Tabela 4. Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras revestidas via cátodo oco.

Posição das Bandas (cm^{-1})		TA	LA	2A	TO
CO 30	30 minutos	232	325	442	606
CO 180	180 minutos	225	323	426	597
Literatura		200	340	400-500	560
TiN _{0.995}					

Figura 28. Dependência da posição das bandas TA, 2A, LA e TO das amostras revestidas pelo método de cátodo oco com o tempo de deposição, comparada com a literatura.



Fonte. Autoria Própria

Observando o gráfico da Figura 28 podemos verificar a mudança nas intensidades relativas entre os dois espectros e a diferença de amplitude dos modos Acústicos e Ópticos. Na amostra CO30 com 30 minutos de deposição verificamos que os modos TA e LA possuem uma pequena diferença de amplitude entre eles, os espalhamentos de 2ª Ordem Acústica (2A) se mostram relativamente mais evidentes, isso indica que há uma maior quantidade de vacâncias de nitrogênio na rede cristalina, as bandas TO e LO se sobrepõem dificultando a

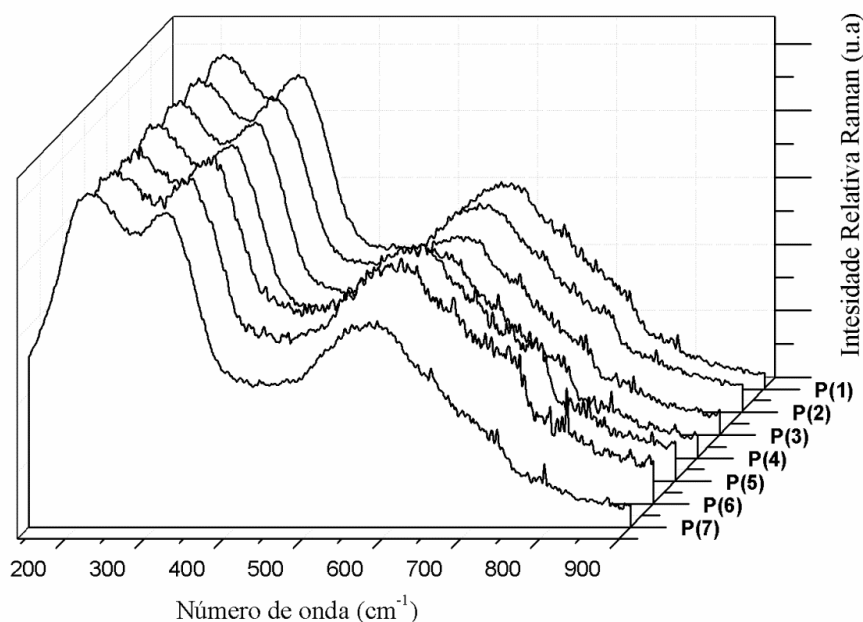
definição e a separação dos dois modos, desta forma duas bandas serão consideradas uma única banda definida neste trabalho apenas como TO.

Na amostra CO180 com 3 horas de deposição, há uma maior definição dos modos TA e LA, e o espalhamento concentra-se na região próxima ao centroide das curvas o que faz com que a diferença entre os modos fiquem mais evidentes demonstrando também um aumento na organização da rede cristalina.

4.2 Espectroscopia Raman de Filmes finos de TiN depositados via gaiola catódica.

As amostras GC30, GC120 e GC180 foram revestidas com TiN utilizando o método da gaiola catódica, e a caracterização da mesma foi realizada através da coleta dos espectros Raman de 7 pontos diferentes distribuídos ao longo da amostra, mostrados na figura 29 mostrando também que, após serem normalizadas, uma uniformidade entre a posição dos picos dos modos acústicos e óptico.

Figura 29. Espectros Raman em diferentes pontos da amostra GC120.

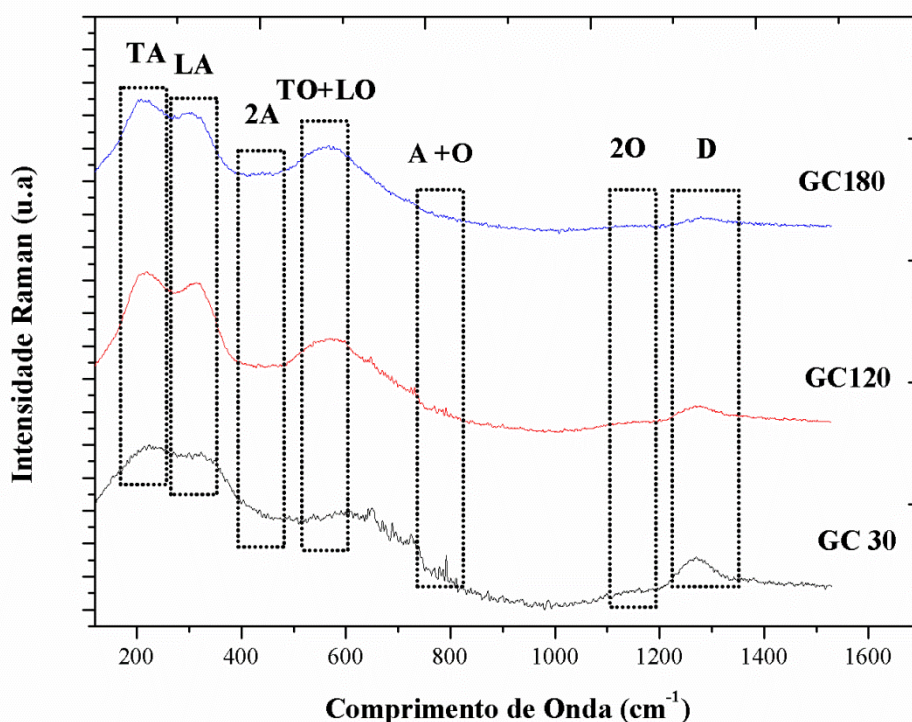


Fonte. Autoria Própria

A figura 30 apresenta os espectros Raman dos filmes de nitreto de titânio (TiN) depositados sobre substrato de titânio utilizando o processo de deposição via gaiola catódica em diferentes tempos. Nele podemos verificar também a presença do pico na banda D proveniente da contaminação por carbono amorfo, provavelmente fuligem da queima da

gaxeta de Viton® da câmara de tratamento, entretanto para essas amostras há a diminuição da amplitude destes picos, mostrando que a mesma foi menos contaminada no processo devido à gaiola catódica que protege a amostra durante o tratamento ou o aumento do tempo de tratamento causou a incineração da fuligem, diminuindo os picos do modo D na espectroscopia.

Figura 30. Espectro Raman de filmes de TiN depositados via gaiola catódica, nos tempos de 30 minutos e 2 horas.



Fonte. Autoria Própria

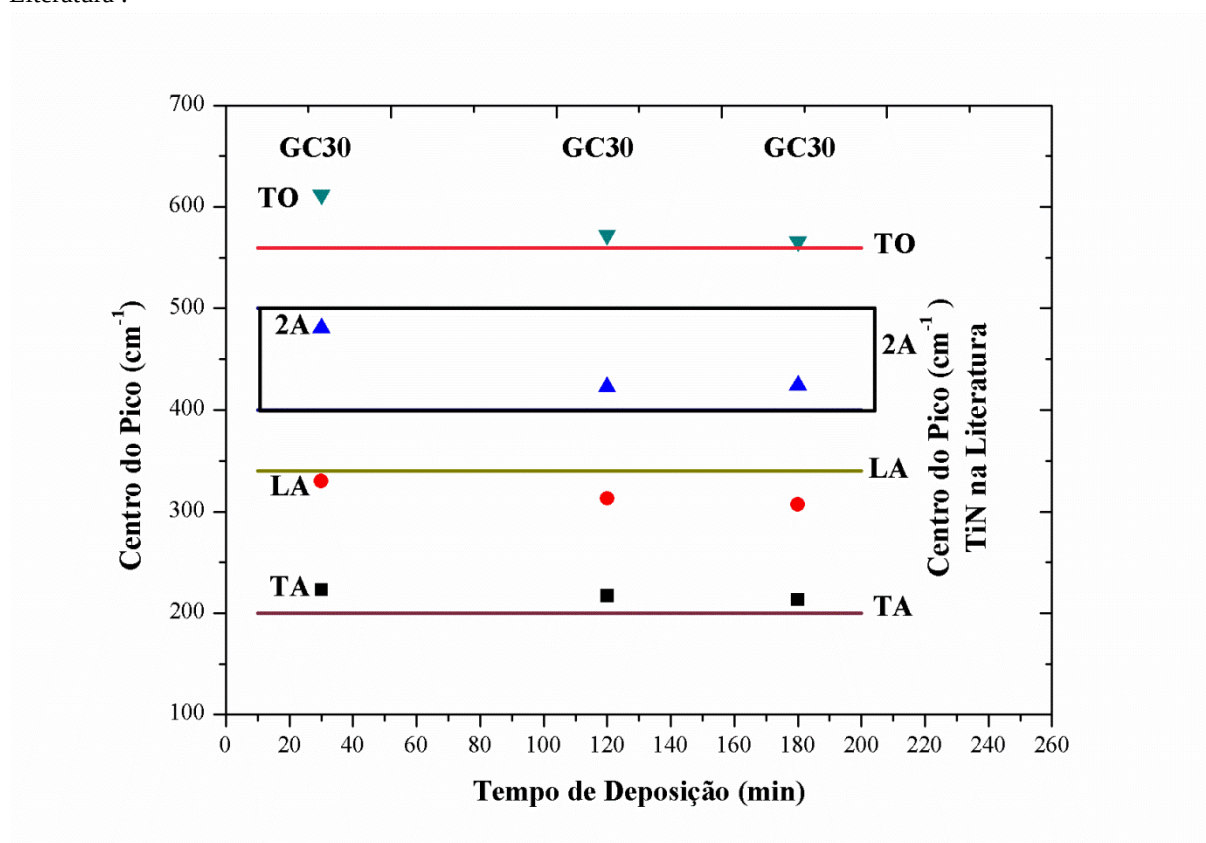
A Tabela 5 apresenta a posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras GC 30, GC 120 e GC 180, e os valores dos centros do pico disponíveis na literatura.

A dependência da posição das bandas TA, 2A, LA e TO com o tempo de deposição, comparada com a Literatura é demonstrada no gráfico da figura 31, nele podemos verificar a aproximação dos valores do centro da banda óptica das amostras e os valores da literatura, da mesma forma que as amostras revestidas pelo método do cátodo oco.

Tabela 5. Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras revestidas via gaiola catódica.

Posição das Bandas (cm ⁻¹)		TA	LA	2A	TO
GC 30	30 minutos	223	330	481	612
GC 120	120 minutos	217	313	423	572
GC 180	180 minutos	213	307	424	566
Literatura TiN_{0.995}		200	340	400-500	560

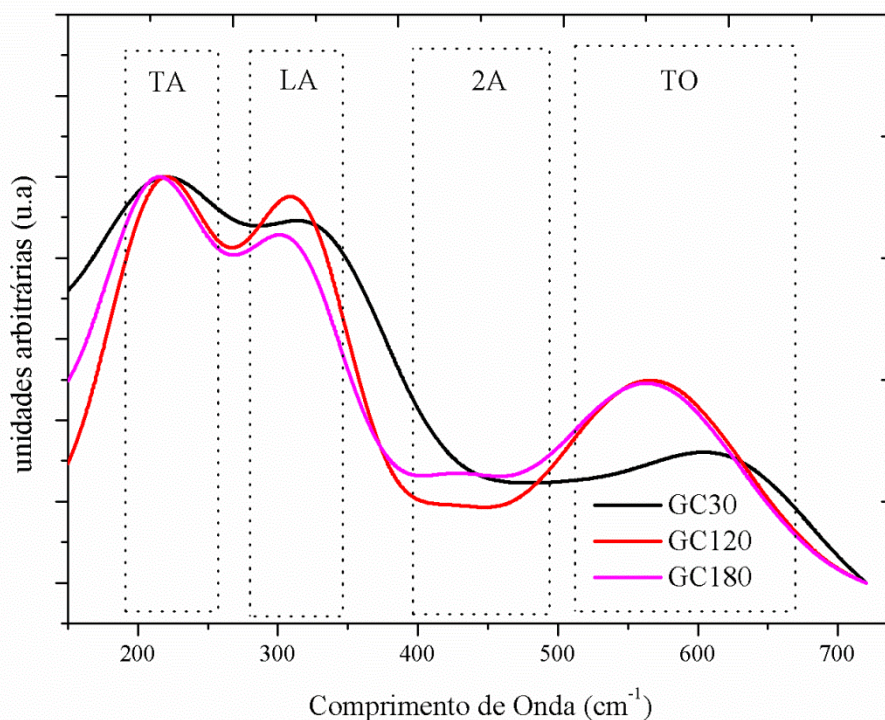
Figura 31. Dependência da posição das bandas TA, 2A, LA e TO com o tempo de deposição, comparada com a Literatura .



Fonte. Autoria Própria

Podemos verificar que o aumento do tempo de deposição faz com que aconteça uma maior definição dos modos TA, LA e TO, o aumento do tempo faz com que os espalhamentos concentrem-se na região próxima ao centróide das curvas o que faz com que a diferença entre os modos fiquem mais evidentes demonstrando o aumento na organização da rede cristalina, ao mesmo tempo há a aproximação da amplitude dos modos óticos e os modos acústicos.

Figura 32. Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina TiN das amostras revestidas por gaiola catódica.



Fonte. Autoria Própria

Tabela 6. Fração de área (%) das bandas e razão N/Ti

Fração de Área das Bandas (%)		TA	LA	2A	TO	TO/ (TA+LA) = N/Ti
GC 30	30 minutos	30	36	10	23	35
GC 120	120 minutos	31	33	3	34	54
GC 180	180 minutos	27	31	4	38	66

Capítulo 5

Conclusões

5. CONCLUSÕES

Em função dos resultados e das análises realizadas, nas amostras revestidas por “Sputtering” reativo, via método do cátodo oco e via método da gaiola catódica, este trabalho permitiu concluir que a espectroscopia Raman pode ser utilizada como caracterização semi-quantitativa de filmes finos de TiN, além de ser uma caracterização não evasiva e não destrutiva, permitindo uma avaliação inicial rápida do processo realizado. Seu uso pode se tornar atrativo principalmente quando as amostras analisadas não podem sofrer danos, nem ficar em ambientes de baixa ou alta pressão e temperatura durante a caracterização, ou seja, quando se quer manter a integridade da amostra.

O tempo e as condições de deposição influenciaram no comportamento dos espectros Raman dos filmes. Os deslocamentos das bandas acústicas e ópticas observadas nos espectros Raman são provenientes das alterações na estrutura cristalina dos filmes e tempos de deposição. Através de análises comprovou-se que os filmes depositados via gaiola catódica são mais homogêneos. Nas amostras revestidas via cátodo oco existe uma variação da razão de TiN ao longo da amostra provocada pelo efeito de borda mostrando heterogeneidade provando assim que a melhor técnica de deposição utilizado é a de Gaiola Catódica.

Referências

REFERÊNCIAS

- Alves Júnior, C. Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações. 2001.
- Bogaerts, A., E. Neyts, *et al.* Gas discharge plasmas and their applications. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v.57, n.4, p.609-658. 2002.
- Burakowski, T. e T. Wierzchon. Surface Engineering of Metals: Principles. Equipment, Technologies CRC, v.1. 1999.
- Chen, C., N. Liang, *et al.* Raman Spectra of Titanium Nitride Thin Films. CHINESE JOURNAL OF PHYSICS-TAIPEI, v.32, p.205-210. 1994.
- Cheng, Y., B. Tay, *et al.* Substrate bias dependence of Raman spectra for TiN films deposited by filtered cathodic vacuum arc. Journal of applied physics, v.92, n.4, p.1845-1849. 2002.
- Constable, C., J. Yarwood, *et al.* Raman microscopic studies of PVD hard coatings. Surface and Coatings Technology, v.116, p.155-159. 1999.
- Daudt, N. D. F. Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica. 2012.
- De Araújo, F. O. Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.
- De Araújo, F. O., R. R. M. De Sousa, *et al.* Deposição de filme metálico em amostras de vidro em gaiola catódica. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v.27, n.3, p.149-152. 2009.
- Ding, Z. H., B. Yao, *et al.* Raman scattering investigation of nanocrystalline δ -TiN_x synthesized by solid-state reaction. Journal of Alloys and Compounds, v.421, n.1-2, p.247-251. 2006.
- Fernandes, A. C. Desenvolvimento de filmes finos de TiC_xO_y. 2011.
- Fouilland, L., L. Imhoff, *et al.* Composition and tribological characterization of chemically vapour-deposited TiN layer. Surface and Coatings Technology, v.100, p.146-148. 1998.
- Horn, R. Script to Lecture: Raman Spectroscopy. Lecture Series, Modern Methods in Heterogeneous Catalysis. 2009.
- Hübler, R., L. Alberts, *et al.* The dependence of hardness and corrosion protection power of ion-beam-assisted deposition TiN coatings on the ion beam impact angle. Surface and Coatings Technology, v.60, n.1, p.549-555. 1993.
- Jorio, A., C. Fantini, *et al.* Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes. Physical Review B, v.66, n.11, p.115411. 2002.
- Krug, C. Filmes finos dielétricos para dispositivos microeletrônicos avançados. 2003. 136 f. Tese (Doutorado em Ciências)–Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

Lewis, B. e J. C. Anderson. Nucleation and growth of thin films: Academic Press New York, v.39. 1978

Mattox, D. M. e V. H. Mattox. Vacuum Coating Technology: Springer. 2003

Mcclanahan, E. D. e N. Laegreid. Production of thin films by controlled deposition of sputtered material. In: (Ed.). Sputtering by Particle Bombardment III: Springer, 1991. Production of thin films by controlled deposition of sputtered material, p.339-377

Montgomery Jr, G., M. V. Klein, *et al.* Raman scattering and far-infrared absorption induced by silver ions in sodium chloride. Physical Review B, v.6, n.10, p.4047. 1972.

Ohring, M. Materials science of thin films: Academic press. 2001

Parr, G. R., L. K. Gardner, *et al.* Titanium: the mystery metal of implant dentistry. Dental materials aspects. The Journal of prosthetic dentistry, v.54, n.3, p.410-414. 1985.

Rodrigues, A. D. G. e J. C. Galzerani. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.34, n.4, p.4309. 2012.

Seshan, K. Handbook of thin film deposition: William Andrew. 2012

Smith, E. e G. Dent. Modern Raman spectroscopy: a practical approach: John Wiley & Sons. 2005

Sousa, R. R. M. Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua. UFRN, 2007.

Sousa, R. R. M. D., F. De Araújo, *et al.* Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. Materials Science and Engineering: A, v.465, n.1, p.223-227. 2007.

Spengler, W., R. Kaiser, *et al.* Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN. Physical Review B, v.17, n.3, p.1095. 1978.

Subramanian, B., R. Ananthakumar, *et al.* Effect of nitrogen ion implantation on structural and microstructural properties of reactive magnetron sputtered TiN thin films. Transactions of the IMF, v.89, n.1, p.28-32. 2011.

Takeda, S., S. Suzuki, *et al.* Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. Thin Solid Films, v.392, n.2, p.338-344. 2001.

Tatsch, P. J. Deposição de filmes finos. In: (Ed.). Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS: Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas, 2000. Deposição de filmes finos

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

Vasconcellos, M., R. Hinrichs, *et al.* Micro-Raman characterization of plasma nitrided Ti6Al4V-ELI. Surface and Coatings Technology, v.202, n.2, p.275-279. 2007.

Wasa, K., M. Kitabatake, *et al.* Thin film materials technology: sputtering of control compound materials: Springer. 2004