



DIEGO MENDES PINHEIRO COSTA

**DEPOSIÇÃO A PLASMA DE NITRETO DE TITÂNIO: ANÁLISE COMPARATIVA
DAS TÉCNICAS CÁTODO OCO E GAIOLA CATÓDICA**

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos

Teresina-PI

2014

DIEGO MENDES PINHEIRO COSTA

**DEPOSIÇÃO A PLASMA DE NITRETO DE TITÂNIO: ANÁLISE COMPARATIVA
DAS TÉCNICAS CÁTODO OCO E GAIOLA CATÓDICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa

Teresina-PI

2014

FICHA CATALOGRÁFICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
SERVIÇO DE PROCESSOS TÉCNICOS

Costa, Diego Mendes Pinheiro

C838d Deposição a plasma de nitreto de titânio: análise comparativa das técnicas cátodo oco e gaiola catódica / Diego Mendes Pinheiro Costa – Teresina : IFPI, 2014.

75 f.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal do Piauí, 2014.

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

1. Plasma 2. Gaiola catódica 3. Nitreto de Titânio

CDD 620.11063



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
DIRETORIA DE ENSINO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS
Praça da Liberdade, 1597 - Centro - Teresina - PI CEP. 64.000-040
Fone: (86) 3215-5225 Fax: (86) 3215-5206 endereço eletrônico: <http://ppgem.ifpi.edu.br/home>

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: **“DEPOSIÇÃO DE NITRETO DE TITÂNIO: ANÁLISE COMPARATIVA DAS TÉCNICAS CÁTODO OCO E GAIOLA CATÓDICA”**

ALUNO: **DIEGO MENDES PINHEIRO COSTA**

DATA: **19 de dezembro de 2014**

Este trabalho foi julgado adequado e aprovado como requisito parcial para continuidade dos trabalhos de mestrado que será concluído mediante a apresentação e defesa da dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí:

Prof. Dr. Vicente Galber Freitas Viana

Coordenador do PPG-EM/IFPI-Campus Teresina Central

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. RÔMULO RIBEIRO MAGALHÃES DE SOUSA

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí

Orientador

Prof. Dr. FRANCISCO ERONI PAZ DOS SANTOS

Universidade Federal do Piauí

Co-orientador

Prof. Dr. JOSÉ FRANCISCO DOS REIS SOBRINHO

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí

Avaliador Interno

Prof. Dr. BARTOLOMEU CRUZ VIANA NETO

Universidade Federal do Piauí

Avaliador Externo

Teresina-PI, 19 de dezembro de 2014.

Dedico este trabalho a minha mãe Dinair Mendes
(in memoriam).

AGRADECIMENTOS

A todos que tornam possível a realização deste trabalho.

A minha esposa Simone, que sempre esteve ao meu lado, mesmo na ausência e nos momentos difíceis.

A minha filha Maria Clara, que nasceu junto com este mestrado, tornando a trilha mais alegre e cheia de novas descobertas.

A meu pai José Edmilson e minha tia Glace (minha segunda mãe) por terem dado suporte a minha família durante minhas ausências.

A todos da minha família que sempre me apoiaram.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Magalhães de Sousa pela confiança, incentivo, dedicação, perseverança e orientação para elaboração e desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos pela orientação e contribuição durante a realização deste trabalho.

Ao PPGEM – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais.

A todos os professores do PPGEM pelos ensinamentos transmitidos.

Aos amigos da pró-reitoria de ensino do IFPI, pelo apoio, incentivo e por não me deixarem desistir. Em particular a Prof^a Oridéia de Sousa Lima pela correção linguística e ao Prof^o Luiz Jesus Santos Bonfim pelas orientações para a formatação deste trabalho.

Aos colegas professores e servidores do IFPI pela compreensão e apoio.

Aos bolsistas do LabPlasma pela contribuição na preparação das amostras.

A todos aqueles que contribuíram, diretamente ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

COSTA, D.M.P. DEPOSIÇÃO A PLASMA DE NITRETO DE TITÂNIO: ANÁLISE COMPARATIVA DAS TÉCNICAS CÁTODO OCO E GAIOLA CATÓDICA. Dissertação de Mestrado, Instituto Federal do Piauí, Teresina, 2014.

RESUMO

A deposição de filmes finos pelo método de deposição física de vapor (DFV) por plasma é largamente estudado para aplicações tecnológicas visando à utilização industrial em larga escala. A deposição de filmes finos, desperta interesses por apresentar melhorias nas propriedades mecânicas, ópticas, elétricas, tribológicas, dentre outras. Os métodos de deposição por *sputtering* reativo utilizando as técnicas do cátodo oco e gaiola catódica vem apresentando bastantes vantagens em relação aos processos convencionais, como por exemplo, o menor custo no revestimento por necessitar de um sistema relativamente simples. Com o objetivo de estudar superfícies de titânio comercialmente puro (Grau II), revestidas pelo nitreto de titânio através das técnicas de cátodo oco e gaiola catódica, alterando a variável tempo de deposição, avaliou-se de forma geral qual tratamento apresentou melhores performance na deposição sob o substrato. As amostras foram caracterizadas através das técnicas tais como: Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e medida de Rugosidade. Com base nestes resultados, foram avaliadas propriedades do tratamento como a topografia, a presença de elementos intersticiais, rugosidade, homogeneidade e a uniformidade da camada depositada, com a finalidade de se definir qual o melhor método de deposição. Verificou-se que o tratamento em gaiola catódica, apesar de apresentar maiores valores de rugosidade entre as amostras tratadas, foi o que apresentou maior sucesso no revestimento do substrato, apresentando melhores condições para a obtenção de revestimentos de TiN de melhor qualidade.

Palavras Chaves: Deposição de filmes finos, Plasma, Gaiola Catódica, Cátodo Oco, Nitreto de Titânio.

ABSTRACT

The thin film deposition using physical vapor deposition method (PVD) enhanced by plasma is widely studied for technological applications aiming at large scale use. The deposition of thin films, arises interest to get improvements in mechanical, optical, electrical and tribological properties of the substrate, among others. The deposition by reactive sputtering methods using the techniques like the hollow cathode and cathodic cage has demonstrated many benefits over conventional processes, for example, low cost in the coating which requires a relatively simple system. With the aim to study surfaces of commercially pure titanium (Grade II) modified by titanium nitride by sputtering techniques like hollow cathode and the cathodic cage using different the deposition time, we figured the best results on this substrate. The samples were characterized through the techniques like Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and roughness. Based on these results, the properties of the thin films were evaluated as topography, presence of interstitial elements, roughness, homogeneity and uniformity of the deposited layer, in order to determine the best deposition method. It was found that in cathodic treatment cage, produced higher roughness values between treated samples and showed the most successful treatment to coat the substrate using the best conditions to obtain TiN coatings.

Key Words: Deposition of Thin Films, Plasma, Cathodic Cage, Hollow Cathode, Titanium Nitride.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2-1: Micrografia da seção transversal de um aço revestido com um filme fino.	7
Figura 2-2: Três processos de deposição de filmes finos. (a) Tipo Ilha (b) Tipo Camada (c) Tipo Misto	10
Figura 2-3: Curva característica da Tensão X Corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases.....	13
Figura 2-4: Processos de deposição por plasma.	14
Figura 2-5: Processo de pulverização catódica ou <i>sputtering</i>	15
Figura 2-6: Desenho esquemático de um sistema de deposição catódica CC por <i>Sputtering</i>	16
Figura 2-7: Diferentes passos da deposição de filme.	17
Figura 2-8: Efeito de cátodo oco em um cilindro via descarga CO.	19
Figura 2-9: Desenho esquemático de uma amostra na deposição em CO demonstrando o movimento dos elétrons dentro do cátodo.	20
Figura 2-10: Vista em corte do reator de tratamento e detalhe da gaiola catódica, mostrando a disposição espacial das amostras.	21
Figura 2-11: Plasma sendo formado na gaiola catódica	22
Figura 2-12: Diagrama de fases Ti-N relacionando a temperatura e o percentual atômico do nitrogênio.....	23
Figura 2-13: Representação dos processos de interação da radiação incidente com os modos vibracionais.....	25
Figura 2-14: Espectro Raman de um filme fino de TiN e a separação e identificação das bandas do espectro Raman.	27
Figura 3-1: Fluxograma do processo de deposição por Cátodo Oco e Gaiola Catódica.	30
Figura 3-2: Dimensões das amostras de Ti utilizadas como substrato nesse trabalho.	31
Figura 3-3: Desenho esquemático do equipamento de deposição por plasma.	32
Figura 3-4: Vista em corte do porta amostra, cátodo oco e termopar, mostrando detalhes e a disposição espacial.	35
Figura 3-5: Vista em corte do porta amostra, gaiola catódica e termopar, mostrando detalhes e a disposição espacial.....	36
Figura 3-6: Tratamento do espectro Raman da amostra GC120 com ajustes teóricos de picos e subtração do background.	37
Figura 3-7: Representação gráfica da Rugosidade Média (R_a)	39
Figura 4-1: Macrografias das amostras tratadas nas condições (a) CO30; (b) GC30; (c) CO60; (d) GC60; (e) CO120; (f) GC120 ; (g)CO180; (h) GC180.....	41
Figura 4-2: Espectros Raman em 7 pontos diferentes da amostra (a)CO180 e (b) GC180.....	43
Figura 4-3: Espectros Raman das amostras CO30, CO60, CO120 e CO180 e seus modos vibracionais.....	44
Figura 4-4: Espectro Raman para as amostras CO30 e CO180.....	45
Figura 4-5: Espectros Raman das amostras GC30, GC60, GC120 e GC180 e seus modos vibracionais.....	47
Figura 4-6: Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina do TiN das amostras revestidas por gaiola catódica.....	48
Figura 4-7: Relação da posição do modo TO+LO e a razão N/Ti para amostras revestidas via cátodo oco.....	50
Figura 4-8: Relação da posição do modo TO+LO e a razão N/Ti para amostras revestidas via gaiola catódica	50
Figura 4-9: MEV de elétrons secundários (SE) das amostras CO180 (a) e GC180 (b) , com aumento de 2000X mostrando os diferentes aspectos superficiais dos filmes depositados.	51

Figura 4-10: Análise EDS indicando os picos elementares do Nitrogênio, Titânio, Oxigênio, Carbono e Flúor das amostras (a)CO30 e (b) CO120.	52
Figura 4-11: Análise EDS indicando os picos elementares do Nitrogênio, Titânio, Oxigênio, Carbono e Flúor (a) GC30 e (b)GC120.	53
Figura 4-12: Pontos de análise EDS das amostras	55
Figura 4-13: Relação entre a razão N/Ti obtidas nos pontos (Borda, Entremeio e Centro) para amostras CO (a) e GC (b).	56
Figura 4-14: Razão O/Ti X Razão N/Ti obtidos por EDS nas amostras de Cátodo Oco.	57
Figura 4-15: Razão O/Ti X Razão N/Ti obtidos por EDS nas amostras de Gaiola Catódica.	58
Figura 4-16 : Micrografias MEV (a)ES, (b)ERE Composicional e (c)ERE Topográfica da amostra CO30 ampliada 1000X.	60
Figura 4-17 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c)ERE Topográfica da amostra CO60 ampliada 1000X.	60
Figura 4-18 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c)ERE Topográfica da amostra CO120 ampliada 1000X.	61
Figura 4-19 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra CO180 ampliada 1000X.	61
Figura 4-20 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra GC30 ampliada 1000X.	63
Figura 4-21: Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra GC60 ampliada 1000X.	63
Figura 4-22 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra GC120 ampliada 1000X.	64
Figura 4-23 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra GC180 ampliada 1000X.	64
Figura 4-24: Medidas de rugosidade através do Ra para cada grupo de tratamento	66
Figura 4-25: Comparação entre os resultados da caracterização das amostras nos diferentes métodos de deposição.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Composição Química das amostras (% em massa).....	30
Tabela 3-2: Condições de deposição das amostras.....	34
Tabela 4-1: Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras revestidas via cátodo oco.	46
Tabela 4-2: Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras revestidas via gaiola catódica.....	48
Tabela 4-3: Fração de área (%) das bandas e razão N/Ti para amostras	49
Tabela 4-4 : Análise Quantitativa do percentual atômico dos elementos N,Ti,O por EDS e as Razões N/Ti e O/Ti.....	55
Tabela 4-5 : Rugosidade média (Ra) das amostras GC e CO.....	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	4
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	7
2.1	Filmes finos	7
2.2	Deposição de filmes finos	8
2.2.1	Processos de Deposição de Filmes Finos	10
2.2.2	Definição de Plasma	11
2.3	Técnicas de Deposição por Plasma	13
2.3.1	Deposição por <i>Sputtering</i>	14
2.3.2	Deposição via <i>Sputtering</i> de Corrente Continua.....	16
2.3.3	Deposição de Filmes por Cátodo Oco	18
2.3.4	Deposição de Filmes por Gaiola Catódica.....	20
2.4	Nitreto de Titânio	22
2.5	Espectroscopia Raman.....	24
2.5.1	Espalhamento Raman	24
2.5.2	Espectroscopia Raman de Filmes de Nitreto de Titânio.....	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	Amostras.....	30
3.2	Sistema de deposição por plasma.	31
3.2.1	Câmara de Deposição	32
3.2.2	Sistema de Vácuo.....	32
3.2.3	Fonte de Tensão.....	33
3.2.4	Sistema de Alimentação de Gases.	33
3.3	Deposição de Nitreto de Titânio.....	33
3.3.1	Cátodo Oco	34
3.3.2	Gaiola Catódica.....	35
3.4	Caracterização	36
3.4.1	Espectroscopia Raman.....	36
3.4.2	Análise dos Espectros Raman.....	37
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-x (EDS).....	38
3.4.4	Rugosidade.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Aspecto visual das amostras tratadas.	41
4.2	Espectroscopia Raman de Filmes Finos de TiN.....	42
4.2.1	Espectroscopia Raman de Filmes Finos de TiN depositados por Cátodo Oco.....	43

4.2.2 Espectroscopia Raman de Filmes Finos de TiN depositados por Gaiola Catódica	46
4.3 Calculo estequiométrico do filme das amostras.	49
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	51
4.4.1 Análise Qualitativa e Quantitativa das Amostras por EDS.	52
4.4.2 Análise Microscópica	58
4.5 Rugosidade	65
4.6 Comparação dos Resultados.....	66
5 CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS	72

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

A procura por materiais com propriedades físicas, químicas modificadas, que, por exemplo, os tornem mais resistentes a ambientes agressivos e lhes confirmem maior vida útil é um dos principais focos da pesquisa em ciências e engenharia de materiais nas últimas décadas. Nessa perspectiva, a evolução das técnicas de revestimento de materiais utilizando filmes finos propicia excelentes modificações na superfície dos mesmos que revolucionam a produção de ferramentas e máquinas, dispositivos eletrônicos, implantes dentários e entre 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. Mesmo com a evolução nas ultimas décadas, a tecnologia de filmes finos ainda está em um acelerado processo de desenvolvimento, por ser peça chave para o desenvolvimento de novos materiais (Wasa, 2004).

Assim, várias técnicas podem ser utilizadas para na produção de filmes finos, as quais estas 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 as diversas técnicas, podemos ressaltar duas técnicas tipo PVD de deposição de filmes finos utilizando plasma de corrente contínua, a de cátodo oco (Almeida, 2003) que possibilitou a obtenção de uma atmosfera altamente ionizada, aumentando a taxa de deposição superficial e a técnica da gaiola catódica, desenvolvida por Sousa e colaboradores, na tentativa de resolver alguns problemas inerentes à deposição convencional (Sousa, 2007), utilizando o efeito denominado cátodo oco, que ocorre nos furos da gaiola, aumenta-se 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 tipo de substrato, formando filmes finos com grande homogeneidade, demonstrando assim, a grande eficiência e versatilidade desta técnica. Além

disso, possibilita a deposição em três dimensões de filmes uniformes sem a presença do efeito de borda em qualquer tipo de material. (Sousa, 2007; Araújo, 2009; Daudt, 2012).

O uso de filmes de Nitreto de Titânio (TiN) como revestimento de outros materiais tem mostrado um grande número de atributos e propriedades diferenciadas como: alta dureza, estabilidade química, nobreza, boa resistência a corrosão e ao desgaste mecânico (Hübler, 1993). No presente trabalho, realizou-se o estudo de filmes de TiN formados a partir da deposição PVD por “sputtering reativo” utilizando as técnicas de cátodo oco (CO) e gaiola catódica (GC) em amostras de substrato de titânio com diferentes tempos de deposição.

Para a comparação dos métodos de deposição, caracterizamos os filmes finos pelas técnicas de espectroscopia Raman e energia dispersiva de raios-x (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) de elétrons secundários (ES) e de elétrons retroespalhados (ERE) por serem técnicas não invasivas e não destrutivas. Além de permitir as análises qualitativa, quantitativa, topográfica e composicional da superfície dos filmes depositados nas amostras tratadas nos diferentes processos de deposição.

A partir disso procuramos averiguar a influência do tipo de processo e do tempo de deposição na qualidade do filme de TiN depositado, permitindo uma análise comparativa com a finalidade de definir qual método é mais eficiente.

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).

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 dimensão criado por condensação de espécies atômicas/moleculares/iônicas da matéria e possuem a espessura menor que alguns micrômetros (Wasa, 2004), como por exemplo, a figura 2-1 mostrando uma micrografia da seção transversal de um aço com filme fino.

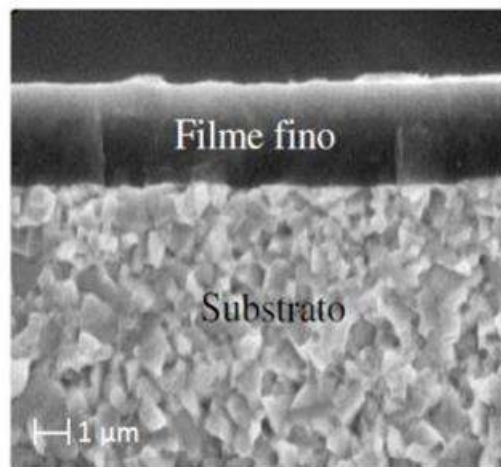


Figura 2-1: Micrografia da seção transversal de um aço revestido com um filme fino.
Fonte: Adaptado de Aguzzoli (2009)

O desenvolvimento de novas técnicas que possibilitaram a obtenção de filmes finos de diferentes materiais nos últimos 50 anos, abrindo caminho para novos processos de fabricação de dispositivos eletrônicos, materiais ópticos, revestimentos de instrumentos de usinagem e corte, e peças decorativas (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 (MOSFET, *metal-oxide-semiconductor Field effect transistor*) 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: Diferentes propriedades de absorbância, absorptância, refletância, transmitância, que possibilitou a fabricação de filtros óticos, filmes refrativos, melhorar o desempenho 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: Proteção antiestática, aumentando a vida útil de dispositivos eletrônicos.

Revestimentos duros de superfície: 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.

Apesar dos avanços já obtidos, a engenharia de materiais está e, constante avanço para melhorar o processo de deposição visando obter filmes cada vez mais finos e com melhor qualidade.

2.2 Deposição de filmes finos

Qualquer processo de deposição de filmes finos envolve três etapas principais (Wasa, 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 electroquímica, para formar um depósito sólido.

De acordo com Wasa (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 é muito alta) e são fisicamente adsorvida 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 colidem entre si, 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 ao processo de formação da película é o estágio de coalescência, em que as pequenas ilhas iniciam o processo de englobamento de outros, numa tentativa de reduzir a área de superfície do substrato. Esta tendência para formar maiores ilhas, por termoaglomeração, é melhorada através do aumento da mobilidade de superfície das espécies adsorvidas, por exemplo, através do aumento da temperatura do substrato. Em alguns casos, a formação de novos núcleos pode ocorrer em áreas recentemente expostas como consequência da 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.

Assim, o processo de crescimento, pode ser resumido 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 da superfície do substrato, as fases de nucleação e de crescimento inicial podem ser descritas

como (a) 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 2-2. Em quase todos os casos práticos, o crescimento ocorre pela formação de ilha (Wasa, 2004).

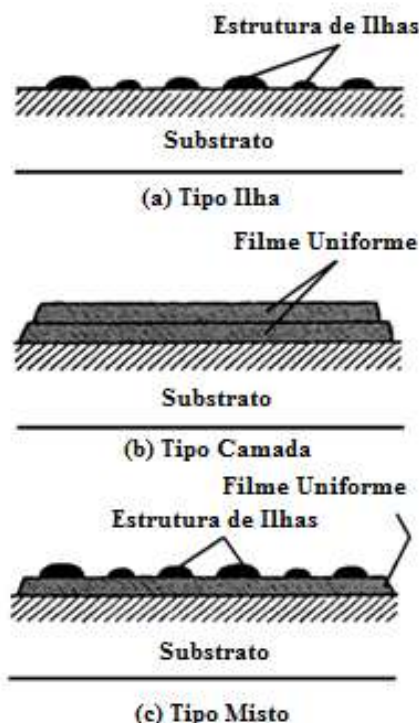


Figura 2-2: Três processos de deposição de filmes finos. (a) Tipo Ilha (b) Tipo Camada (c) Tipo Misto
Fonte: Wasa (2004)

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 com diferentes tipos de equipamento disponíveis comercialmente. Cada tecnologia de processo tem vantagens únicas em detrimento de outros. No entanto, cada tecnologia de processo tem suas limitações. A fim de aperfeiçoar as características de filmes desejados, uma boa compreensão das vantagens e desvantagens das técnicas pode definir 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, por 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, sendo subdividida 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, denominada 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. A partir do desenvolvimento de tubos de vácuo nos anos de 1920 por Langmuir começou-se a estudar o fenômeno do plasma.

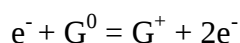
Também definido como “descarga elétrica”, “descarga gasosa” ou “descarga luminescente” aplicada em um gás contendo espécies neutras e eletricamente carregadas como elétrons, íons positivos, íons negativos, átomos e moléculas. Formando um volume gasoso eletricamente neutro, ou seja, a densidades de elétrons e íons negativos é igual a densidade de íons positivos é igual 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.

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.

Neste processo de produção de cargas é gerada uma corrente elétrica que varia com a diferença de potencial entre eletrodos e a intensidade deste campo elétrico altera o regime da descarga como representado na figura 2-3.

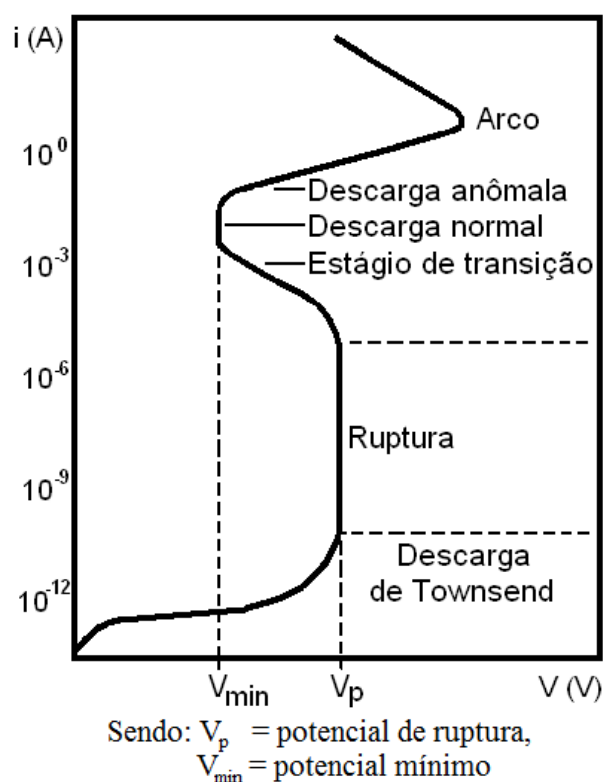


Figura 2-3: Curva característica da Tensão X Corrente entre dois eletrodos, numa descarga elétrica em gases.

Fonte: Alves Júnior (2001)

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 2-4.

A deposição física de vapor é um processo de deposição atômica, no qual um material é vaporizado a partir de um sólido ou líquido na forma de átomos ou moléculas e conduzido na fase vapor através de um ambiente em vácuo ou com um gás ou plasma de baixa pressão. Sendo normalmente utilizados para a deposição de filmes com espessuras nanométricas, com a possibilidade de ser utilizado para formar revestimentos multicamadas ou muito espessos. A base deste estudo é a deposição por plasma do tipo PVD *sputtering* a plasma, descrito no item seguinte.

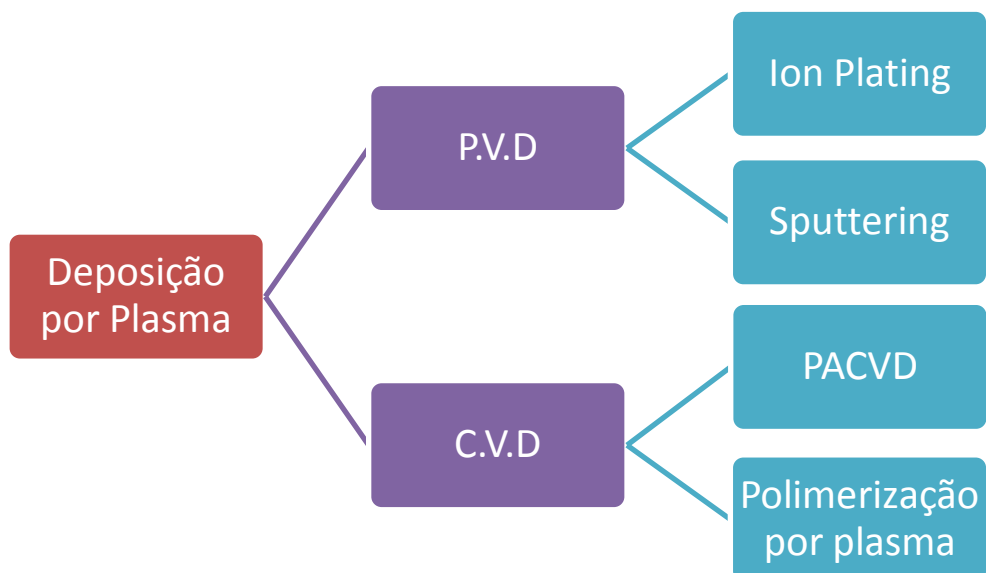


Figura 2-4: Processos de deposição por plasma.
Fonte: Adaptado de Alves Júnior (2001)

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, 2004) como mostrado na figura 2-5. 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). O início da utilização do "sputtering" 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.

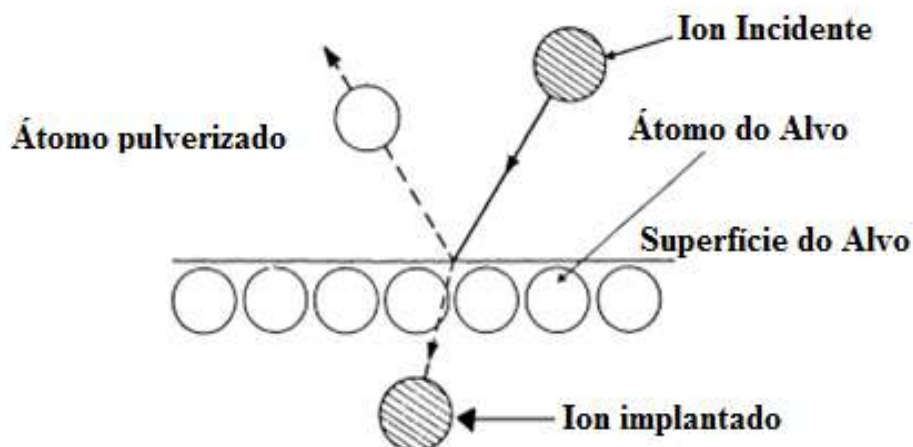


Figura 2-5: Processo de pulverização catódica ou sputtering.
Fonte: Adaptado de Wasa (2004)

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. Esse processo de deposição por sputtering garante a deposição de átomo por átomo do material ejetado, o que gera um filme com espessura atômica.

Diversas técnicas de deposição são feitas utilizando plasma, incluindo o Sputtering, nesse 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 deposição filmes finos incluindo fontes de plasma de corrente contínua, rádio frequência, magnetrômetros, 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 (CC), que possui a desvantagem de somente materiais condutores poderem ser utilizados como alvo.

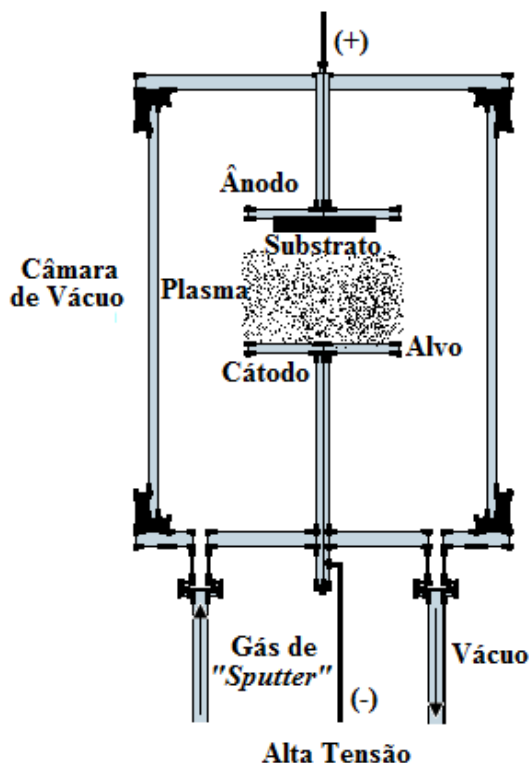


Figura 2-6: Desenho esquemático de um sistema de deposição catódica CC por *Sputtering*
Fonte: Autoria Própria

O sistema de deposição catódica CC por *Sputtering* é composto de um par de eletrodos planares dentro de uma câmara de alto vácuo, como apresentado na figura 2-6. Um dos eletrodos é um cátodo 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 de que os átomos do cátodo adquirem energia suficiente para serem ejetados de seu sítio na rede cristalina, devido às colisões dos íons do plasma, são 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; Menthe, 1995). 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 2-7, 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 dupletto 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, 2002).

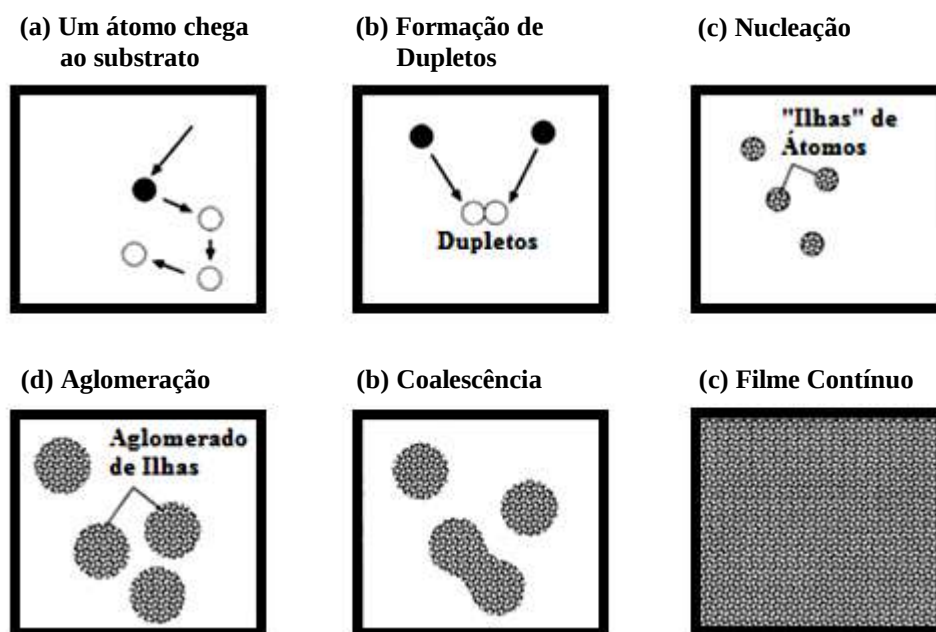


Figura 2-7: Diferentes passos da deposição de filme.
Fonte: Adaptado de Bogaerts (2002)

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.

A rugosidade de um filme está relacionada com o tamanho dos grãos, deposições em altas temperaturas tendem a produzir filmes menos rugosos e a densidade de um filme pode dar informações sobre sua estrutura física. Ou seja, uma densidade menor que a da substância sem tratamento indica a presença de porosidade (Thornton, 1974; Takeda, 2001).

Como o fluxo de partículas espécimes sob o substrato é multidirecional, as regiões mais altas (os picos) do substrato recebe 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.

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, nessa 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 como alvo (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, entre outros (Wasa, 2004). As técnicas utilizadas neste trabalho, Cátodo Oco e Gaiola Catódica, são variações do *sputtering* reativo de corrente contínua, com diferentes configurações de cátodo, com o intuito melhorar a taxa de deposição e corrigir problemas inerentes do processo de *sputtering* DC comum.

2.3.3 Deposição de Filmes por Cátodo Oco (CO)

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. Nessa 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 conseqüentemente 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 mostrada na figura 2-8, o *sputtering* do cátodo ativa e limpa a superfície, mas ao mesmo tempo aumenta a rugosidade da superfície.

Conforme descrito por Araújo (2006), esse 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 térmica, 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 2-8: Efeito de cátodo oco em um cilindro via descarga CO.
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.

Utilizando uma adaptação de um sistema de nitretação iônica, Alves Júnior e colaboradores e um cátodo composto de um cilindro oco feito do material a ser depositado no substrato, foi possível obter uma atmosfera altamente ionizada. Essa alta ionização é conseguida porque os elétrons no plasma são obrigados a refletirem sucessivamente entre duas superfícies catódicas (Alves Júnior, 2006).

A figura 2-9 ilustra a situação onde os elétrons são repelidos pelas paredes do cátodo, realizando 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, consequentemente a taxa de deposição deste material no alvo (Alves Júnior, 2006).

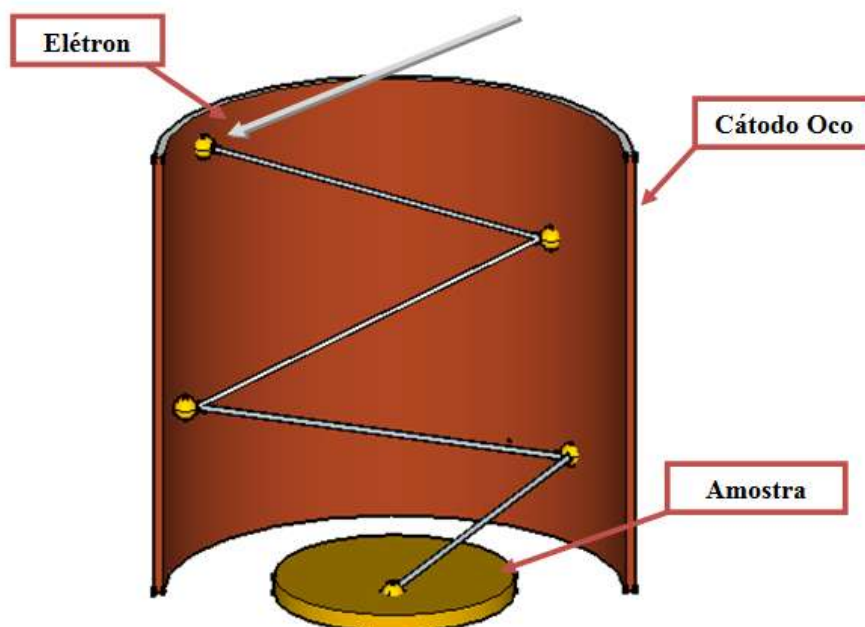


Figura 2-9: Desenho esquemático de uma amostra na deposição em CO, demonstrando o movimento dos elétrons dentro do cátodo.

A utilização da descarga em cátodo oco de titânio para depositar nitreto de titânio permitiu a Alves Júnior (2006) variando a pressão e a temperatura encontra a melhor condição para deposição de TiN, aumentando a molhabilidade e como consequência melhorando a osseointegração das amostras. Observando 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 série de deficiências do sistema de cátodo oco único, assim como a necessidade de um sofisticado sistema de controle do posicionamento e/ou rotação das amostras a serem tratadas (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 2-10. As vantagens desse processo são a deposição de uma camada uniforme, independente da forma geométrica e das dimensões das amostras.

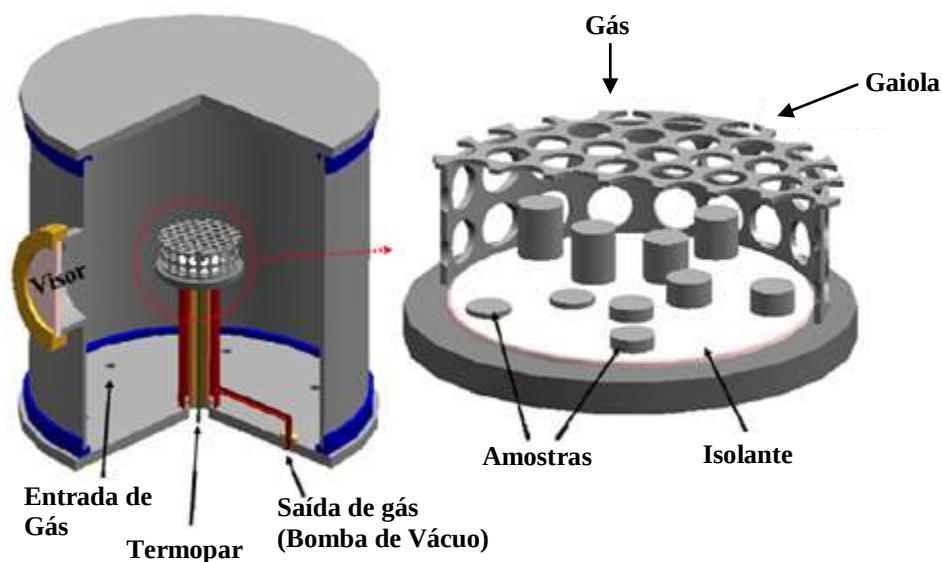


Figura 2-10: Vista em corte do reator de tratamento e detalhe da gaiola catódica, mostrando a disposição espacial das amostras.

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, mostrado na figura 2-11, 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 sofram danos. Os átomos arrancados combinam-se com o gás reativo da atmosfera do plasma, formando compostos que se depositam na superfície da amostra (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 2-11: 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, , 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 nitreto de titânio é um composto cerâmico formado por átomos de nitrogênio e titânio, sendo que 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), índice de refração ($k \sim 2$), 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 o silício em dispositivos microeletrônicos. (Fouilland, 1998). Nas ultimas décadas, houve um crescimento do 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.

O titânio pertence a família IV-B da tabela periódica, e o nitreto de titânio pertence ao quarto grupo de nitretos. Sendo que os nitretos mais conhecidos são a fase δ -TiN_x que possui uma estrutura cúbica de face centrada e a fase ϵ -Ti₂N com estrutura tetragonal, como na figura 2-12 (Bell, 1986).

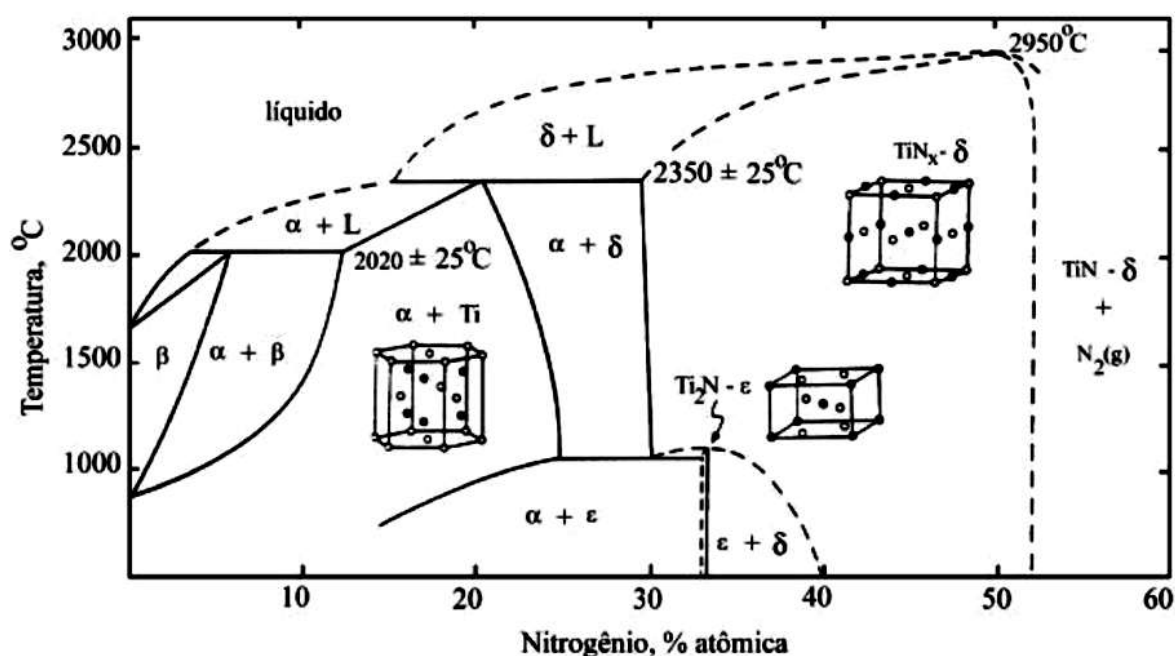


Figura 2-12: Diagrama de fases Ti-N relacionando a temperatura e o percentual atômico do nitrogênio
Fonte: Adaptado de Bell (1986)

Estudos mostram que a relação densidade/parâmetro de rede na região sub-estequiométrica de nitrogênio provoca vacâncias na sub-rede do nitrogênio e teores superestequiométricos de nitrogênio provoca vacâncias na sub-rede do titânio. Mesmo em uma composição estequiométrica o TiN possui muitos espaços vazios em ambas sub-redes, metálica e não metálica, o que pode ser visto no aspecto visual dos filmes que variam do cinza metálico ao marrom-avermelhado, passando pelo dourado em condições estequiométricas (Roquiny, 1999).

A ampla aplicação nítreto de titânio deve-se a sua alta dureza e resistência à corrosão, entretanto essas propriedades são dependentes da razão N/Ti no composto, obtendo-se melhores resultados em testes de dureza e corrosão quando ocorre a condição estequiométrica da fase δ -TiN (Rocha, 2004; Vaz, 2005).

A obtenção industrial de revestimentos de TiN através do processo de CVD é feita há mais de 40 anos, contudo a alta temperatura exigida no processo (1000° C) torna-a inadequada para finalidades, como o uso odontológico. Nesse caso, a obtenção de TiN através de PVD por plasma exige temperaturas menores de aquecimento do substrato, variando entre 200 e 500°C, possibilitando seu uso em uma ampla variedade de materiais.

2.5 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é utilizada para detectar vibrações nas moléculas e a partir destas vibrações fornecer informação sobre a composição química e as estruturas físicas de materiais, identificando substâncias a partir dos padrões espectrais característicos ("impressões digitais"), e determinando quantitativamente ou semi-quantitativamente um composto ou fase em um material. 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. Apesar da espectroscopia Raman ser uma técnica menos utilizada do que a espectroscopia de infravermelho, devido a problemas com a degradação da amostra e de fluorescência, recentes avanços na tecnologia têm simplificado o equipamento e reduzido substancialmente os problemas. Na prática, a espectroscopia Raman moderna é simples, os parâmetros variáveis do instrumento são poucos, a manipulação espectral é mínima e uma interpretação simples dos dados pode ser suficiente. (Smith e Dent, 2005)

2.5.1 Espalhamento Raman

As mudanças energéticas detectadas na espectroscopia Raman 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 serem baixa, esse processo de dispersão é considerado um espalhamento elástico, chamado de espalhamento Rayleigh, representando mais de 99% dos fótons espalhados. 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).

A figura 2-13 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 desses estados são determinados pela frequência da fonte de luz utilizada. Esse modo não envolve qualquer alteração de energia e, conseqüentemente, há o espalhamento da luz para o mesmo estado de energia de antes do choque. No momento 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, conseqüentemente, 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 excitado, ocorre um ganho de energia pelo fóton provocando o espalhamento de luz em uma frequência maior que a da luz da fonte, este espalhamento é denominado de espalhamento “Raman Anti-Stokes”.

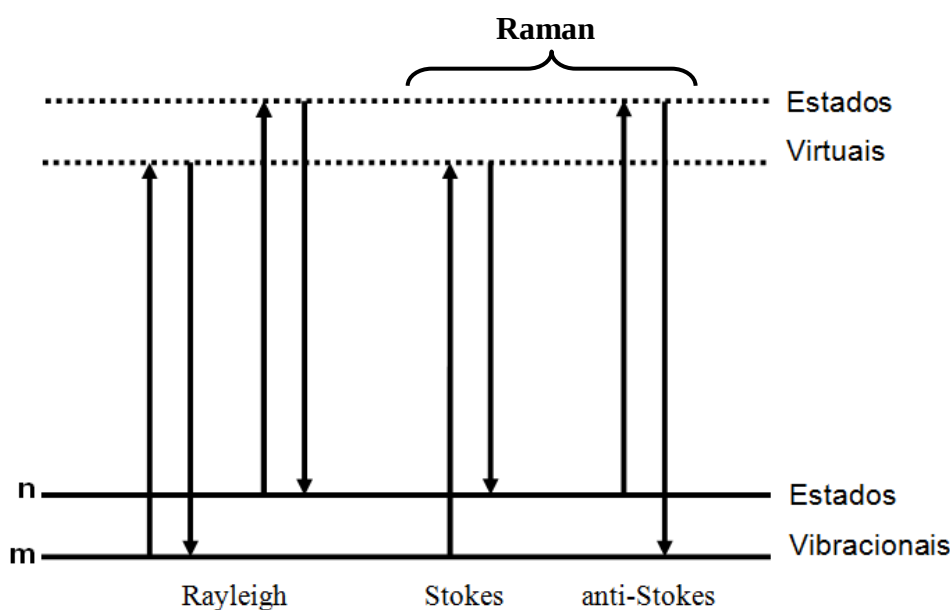


Figura 2-13: Representação dos processos de interação da radiação incidente com os modos vibracionais. (a) Espalhamento Rayleigh; (b) Espalhamento Raman Stokes; (c) Espalhamento Raman anti-Stokes. Fonte: Adaptado de Smith e Dent (2005)

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, 2006).

No campo da engenharia de materiais há 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 desses estudos foi realizada em revestimentos TiN (Constable, 1999).

2.5.2 Espectroscopia Raman de Filmes de Nitreto de Titânio

A estrutura cristalina do TiN é cúbica de face centrada (*fcc*), em cristais perfeitos com estrutura *fcc*, cada íon é um sitio de simetria invertida. Consequentemente todas as derivadas da polarizabilidade 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, e no Raman a quebra da simetria permite verificar modos de rede do TiN (Montgomery Jr, 1972), dispersos em bandas acústica e ópticas (Spengler, 1978).

As bandas de fônons do TiN têm sido extensivamente estudada por vários autores como Montgomery, Spengler e Chen, atribuem o espalhamento na faixa acústica principalmente pelas vibrações dos íons pesados de Ti (tipicamente $150\text{-}300\text{ cm}^{-1}$) e na faixa óptica por vibrações dos íons mais leves de N (tipicamente $400\text{-}650\text{ cm}^{-1}$), como podemos verificar no espectro Raman de um revestimento de TiN mostrado na figura 2-14.

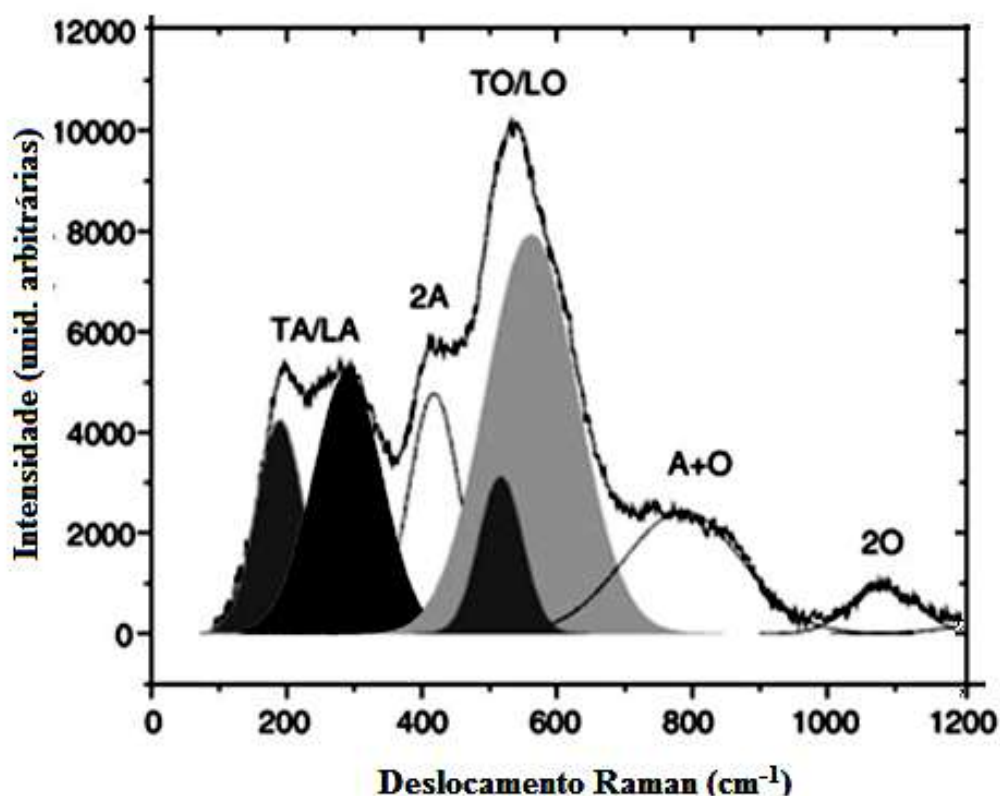


Figura 2-14: Espectro Raman de um filme fino de TiN e a separação e identificação das bandas do espectro Raman.

Fonte: Adaptado de Vasconcellos (2007)

Spengler (1978), define que, para a condições estequiométricas do TiN, os picos dos modos de primeira ordem referentes as bandas Transversais Acústicas (TA)/ Longitudinais Acústicas (LA) estão na região de 200 e 340 cm^{-1} e os picos das bandas Transversais Ópticas (TO)/ Longitudinais Ópticas (LO) na região de 520 e 590 cm^{-1} . Constable (1999) constatou que o pico centrado em 560 cm^{-1} é resultado da sobreposição das bandas TO e LO, o que dificulta a separação dos picos. Assim sendo, devido a dificuldade de separar estes picos, o presente trabalho optou por utilizar um único pico representando TO e LO. Os picos de segunda ordem estão situados na região de 400 e 500 cm^{-1} para 2ª Harmônica da banda Acústica (2A), na região de 800 cm^{-1} para combinação das bandas Acústicas e Ópticas (A+O) e na região de ~1100 cm^{-1} para 2º Harmônica da banda Ópticas.

Chen (1994), afirmam que a razão entre as intensidades dos espalhamentos das bandas acústicas e ópticas aumenta com a concentração de defeito, ou seja, a intensidade relativa do modo acústico aumenta com a deficiência de Nitrogênio.

Spengler (1978), Cheng (2002), e Vasconcellos (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.

A metodologia de quantificação do nitrogênio em filmes TiN a partir da razão das áreas das bandas ópticas e acústicas elaborada por Cheng (2002) e discutida por Vasconcellos (2007) é um dos enfoques deste estudo que visa obter a quantificação do nitrogênio em filmes de TiN, conferindo assim a estequiometria dos filmes depositados pelas técnicas de deposição via cátodo 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 da figura 3-1. Estas etapas são descritas ao longo ao decorrer deste capítulo.

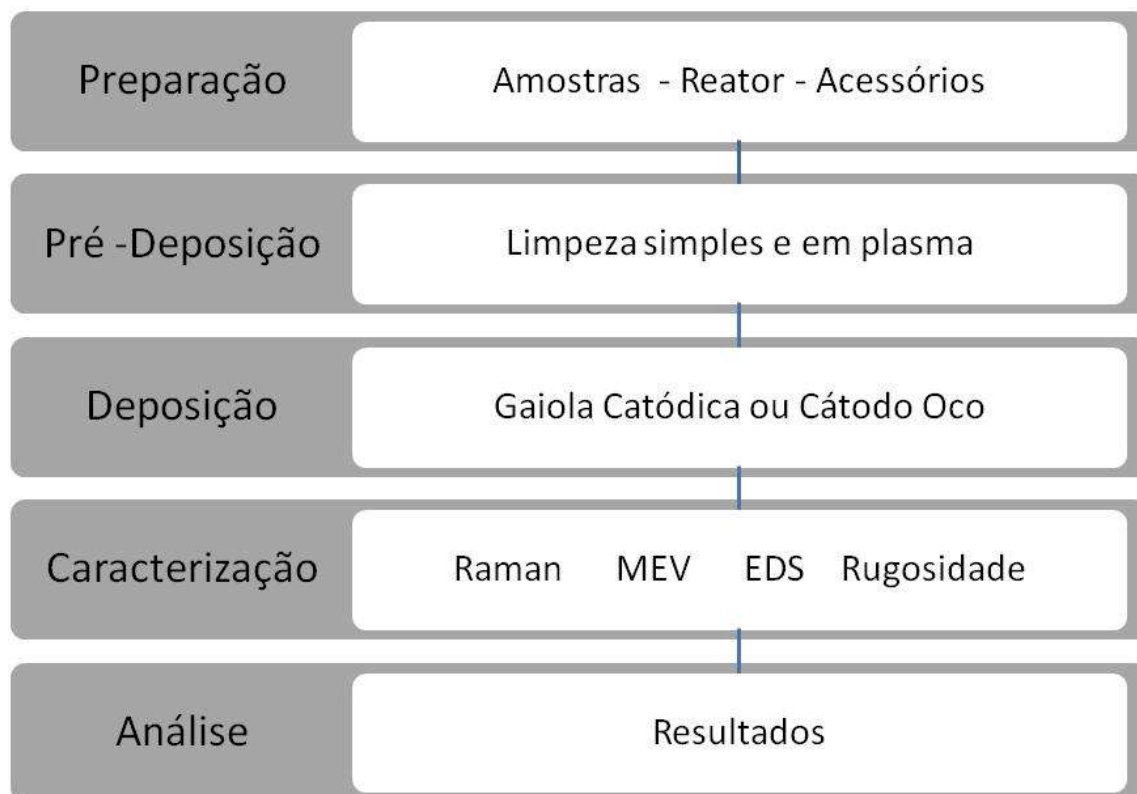


Figura 3-1: Fluxograma do processo de deposição por Cátodo Oco e Gaiola Catódica.

3.1 Amostras

As amostras utilizadas como substratos para a deposição do TiN foram discos com dimensões de 15 mm de diâmetro com 1,5 mm de espessura, demonstrado na figura 3-2. Confeccionados de titânio comercialmente puro com grau II (CPII), cuja composição química está descrita na tabela 3-1. As amostras foram obtidas por processo de estampagem de uma chapa de titânio adquirida da empresa Realum Ind. Com. de Metais Puros e Ligas LTDA. O motivo da escolha deste substrato foi devido ao titânio CP II ser amplamente utilizado pela indústria em virtude de suas propriedades equilibradas de resistência mecânica e ductilidade.

Tabela 3-1: Composição Química das amostras (% em massa).

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

Fonte: Realum Ind. Com. de Metais Puros e Ligas LTDA

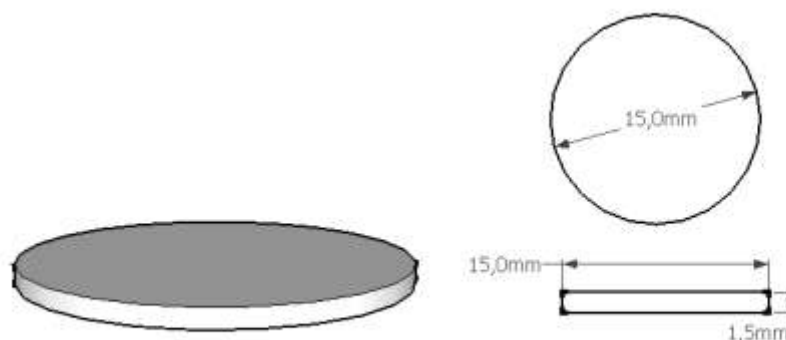


Figura 3-2: Dimensões das amostras de Ti utilizadas como substrato nesse trabalho.

As amostras utilizadas neste estudo foram embutidas a frio em resina acrílica e lixadas com lixas de d'água com granulometria: 120, 320, 600 e 1200 MESH. Polidas com uma solução de 40% sílica coloidal e 60% de peróxido de hidrogênio em politriz por 20 minutos, 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 num aparelho de 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 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 3-3 é apresentado um diagrama do equipamento utilizado.

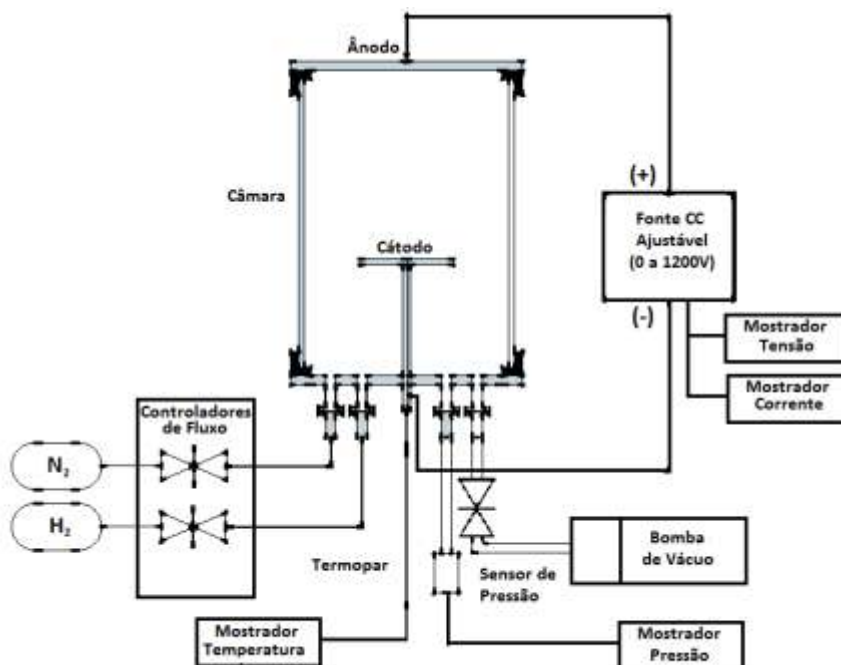


Figura 3-3: Desenho esquemático do equipamento de deposição por plasma.
Fonte: Autoria Própria.

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 $0,12 \text{ m}^3$. 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 da porta amostra utilizou-se um termopar do tipo K (cromel-alumel) ligado a um multímetro onde era fornecidos valores convertidos em graus célsius. 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 de até 0,2 mbar controlado por uma válvula do tipo agulha. O monitoramento da pressão de trabalho é feito por um sensor de pressão modelo

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 era mensurada e ajustada por um sistema de controle de fluxo de massa composto por controladores 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 oito filmes de TiN em oito amostras iguais, sendo que em quatro utilizou-se a deposição via cátodo oco e em quatro utilizou-se a deposição via gaiola catódica, ambas em temperatura de 450° C.

Pré-sputtering: Realizou-se uma limpeza da superfície da amostra através de um processo denominado *pré-sputtering* ou *etching* a plasma, uma descarga luminescente em atmosfera de hidrogênio na câmara de tratamento durante 30 minutos a uma temperatura de 300°C para remoção de óxidos e possíveis contaminações, promovendo também a ativação da superfície.

Este processo é extremamente importante para obtenção de revestimentos de Nitreto de Titânio utilizando tanto o Cátodo Oco como a Gaiola Catódica, uma vez que é formado um óxido aderente a suas superfícies que dificulta o sputtering dos átomos de titânio, tornando o processo ineficiente. Durante a pré-deposição 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 12 sccm (Standard Centimeter Cubic per Minute - Centímetro Cúbico Padrão por Minuto) de

Hidrogênio e 4 sccm de Nitrogênio, resultando em uma proporção de 75% H_2 -25% N_2 misturados diretamente na câmara de tratamento, em uma temperatura constante 450° C e pressão constante 1 mbar, variando-se apenas o tempo de deposição.

Tabela 3-2: 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
Deposição Via Gaiola Catódica	
<u>GC30</u>	30
<u>GC60</u>	60
<u>GC120</u>	120
<u>GC180</u>	180

3.3.1 Cátodo Oco

O processo de deposição via cátodo 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 3-4.

Antes do processo de deposição, o cátodo oco passou por uma etapa de limpeza física sendo lixado e polido, e uma etapa de limpeza química em ultrassom, com uma solução de 50ml de HNO_3 , 25 ml de HF e 425ml de H_2O durante 10 min. Após a limpeza, as amostras foram banhadas em acetona e secas com um jato de ar-quente.

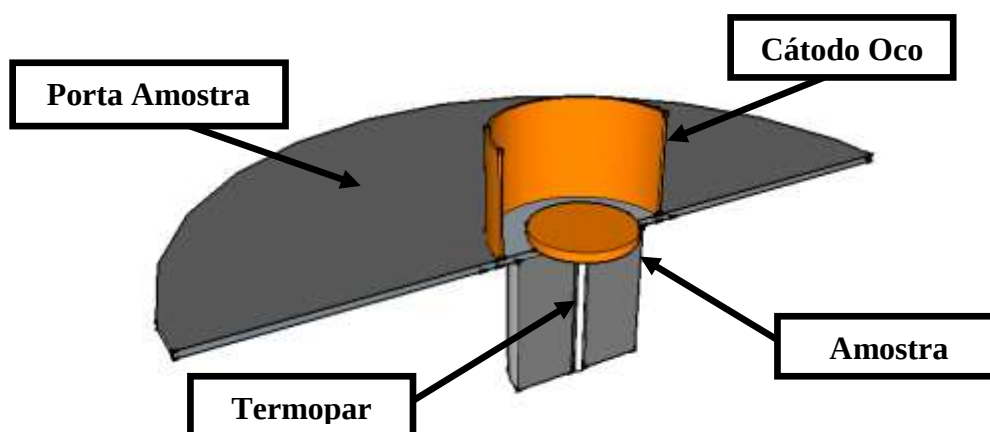


Figura 3-4: Vista em corte do porta amostra, cátodo oco e termopar, mostrando detalhes e a disposição espacial.

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, 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 3-5, permitindo que a mesma fique em potencial flutuante em relação ao sistema. Nessa configuração a gaiola funciona como cátodo e 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 , 25 ml de HF e 425ml de H_2O em ultrassom durante 10 min. Após a limpeza as amostras foram banhadas em acetona e secas com um jato de ar-quente.

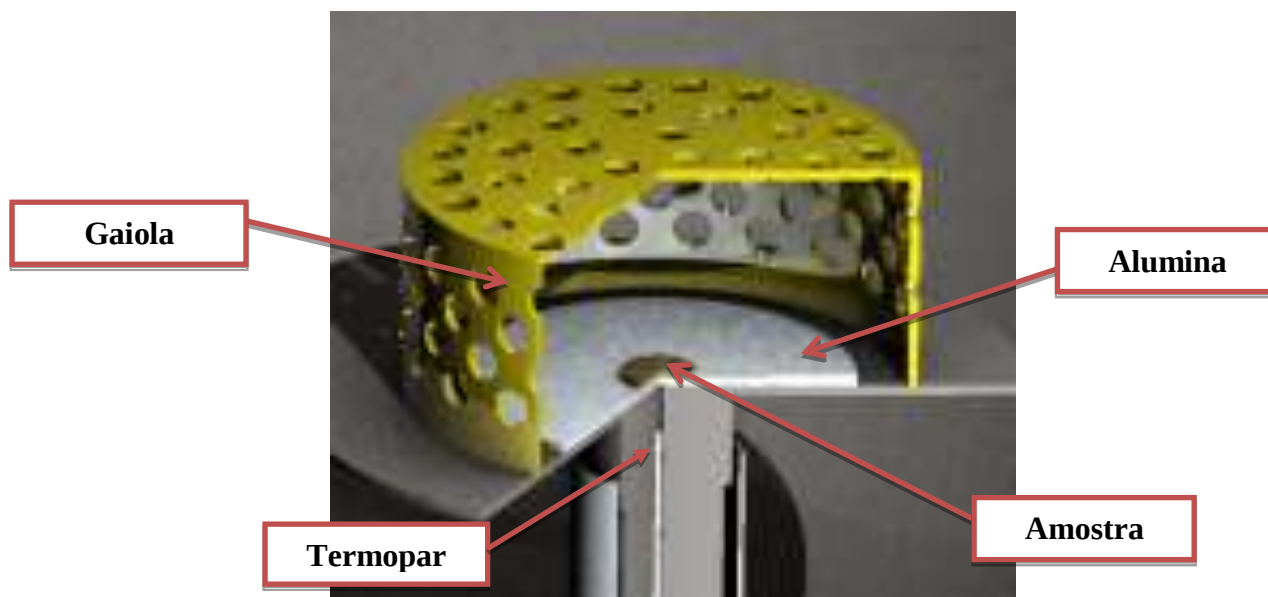


Figura 3-5: Vista em corte do porta amostra, gaiola catódica e termopar, mostrando detalhes e a disposição espacial.

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, e os espectros foram obtidos no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da UFPI, coletados utilizando um espectrômetro RAMAN da marca Bruker, modelo Senterra, equipado com câmera CCD, utilizando um feixe de radiação laser com comprimento de onda de 785 nm (vermelho) para excitação das amostras. As amostras foram focalizadas utilizando um microscópio óptico Olympus acoplado ao espectrômetro RAMAN, com aumento de 20X, potência incidente de 10mW e resolução de 3 cm^{-1} , realizando 10 varreduras de 10 segundos.

Um total de 7 espectros foram obtidos em pontos diferentes de sua superfície. 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) (Lima, 2010), utilizando a equação abaixo, temos que o valor é de aproximadamente 31 nm.

$$d = \frac{\lambda}{4\pi k} \approx 31 \text{ nm} \quad (1)$$

3.4.2 Análise dos Espectros Raman

Para uma melhor visualização das bandas presentes no espectro Raman, foi necessário o 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.

Os espectros Raman das amostras de TiN foram todos ajustados na faixa de 150-720 cm^{-1} do espectro, subtraídos do espalhamento de fundo (background) provocado pelo espalhamento comum à superfícies espelhadas utilizando técnica adaptada de Lima (2010), o espectro foi ajustado através do método da deconvolução Gaussiana e Lorentziana, por ser este o método que mais se aproximou das características do espectro Raman do TiN. Desse procedimento resultaram 4 curvas representando os modos vibracionais transversais e longitudinais TA, LA, 2A e TO/LO do filme TiN, como apresentado na figura 3-6, que mostra o tratamento do espectro Raman da amostra GC120 com ajustes teóricos de picos e subtração do background.

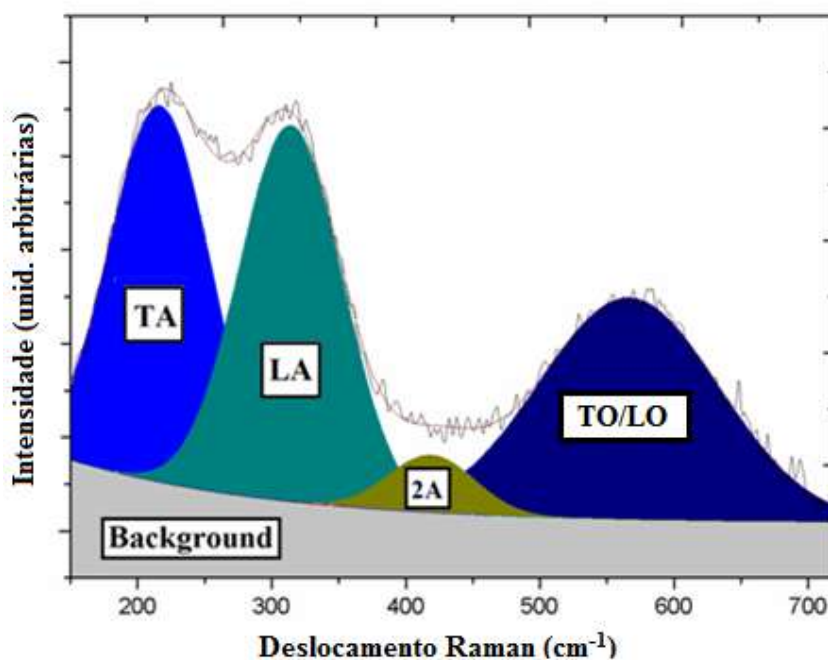


Figura 3-6: Tratamento do espectro Raman da amostra GC120 com ajustes teóricos de picos e subtração do background.

Fonte: Autoria Própria

A partir desse procedimento foi possível retirar informações sobre as posições e os valores normalizados das áreas internas dos modos vibracionais, permitindo o cálculo relativo da estequiometria dos filmes de TiN depositados por cátodo oco e por gaiola catódica.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-x (EDS)

Para visualização da superfície das amostras com recobrimento de TiN e a avaliação composicional, topográfica, elementar qualitativa e quantitativa, foram realizadas imagens por elétrons secundários (ES), por elétrons retroespalhados (ERE) de contraste composicional (ERE COMP) e contraste topográfico (ERE TOPO), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo SSX-550 da marca Shimadzu do LabMEV do IFPI.

As imagens do MEV foram obtidas predominantemente por detector de elétrons retroespalhados – ERE (backscatter electrons detector - BSD), no qual o contraste está relacionado ao peso atômico médio dos elementos excitados pelo feixe de elétrons durante a varredura, sendo, portanto, imagens do tipo ERE Contraste Composicional com os tons mais claros representando as fases de peso atômico médio maiores e as imagens com tons mais escuros representando as fases de peso atômico médio menores.

Em conjunto, foram realizadas seis espectroscopias de energia dispersiva de raios-x (EDS) de cada amostra, utilizando o acessório EDX do MEV, com tensão de aceleração de 15 kV, ângulo de saída (take-off) de 55.0 deg e a distância de trabalho aproximadamente 17 mm.

O EDS, por sua vez, é utilizada para a determinação qualitativa e quantitativa da composição de uma amostra em determinada região. São detectados os raios-X característicos emitidos através da interação inelástica do feixe eletrônico com os elétrons dos orbitais internos dos átomos do material, permitindo, dessa forma, a identificação do átomo presente no volume de interação.

3.4.4 Rugosidade

Os parâmetros de rugosidade são baseados na ABNT NBR ISO 4287:2002. Essa norma especifica termos, definições e parâmetros para a determinação do estado da superfície (rugosidade, ondulação e perfil primário) pelo método do levantamento do perfil.

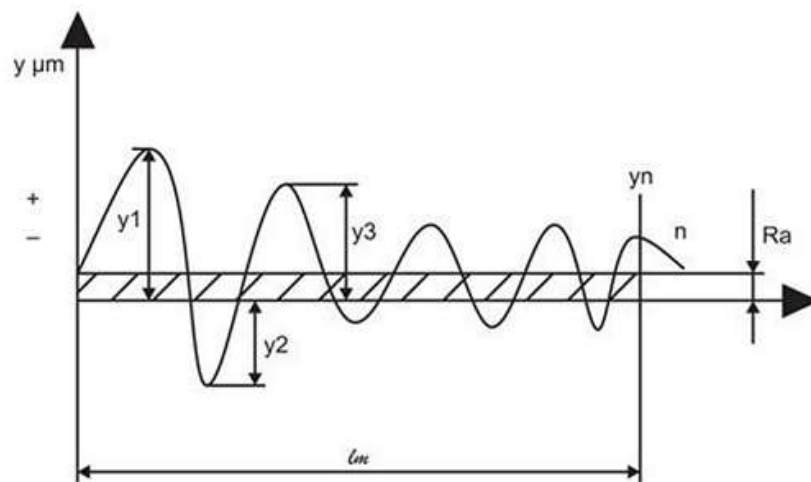


Figura 3-7: Representação gráfica da Rugosidade Média (Ra)
Fonte: (Silva Neto, 2012)

Demonstrada na Figura 3-7, a rugosidade média (**Ra**) é a média aritmética dos valores absolutos das coordenadas de afastamento (y_i), dos pontos do perfil de rugosidade em relação à linha média, dentro do percurso de medição (L_m) (Silva Neto, 2012).

Como caráter complementar, mensurou-se a rugosidade média aritmética (**Ra**) em três pontos diferentes de cada amostra. O ensaio de rugosidade foi realizado no laboratório de microdureza e microscopia ótica (LabMicro) do IFPI, utilizando um rugosímetro TR200® produzido pela Time Inc, com resolução de 1nm, comprimento de amostragem (cut-off) de 0,8mm e faixa de medição de 0,01 a 40 μm .

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão deste trabalho, com a finalidade de aferir a influência do parâmetro tempo nas propriedades microestruturais dos filmes de nitreto de titânio (TiN) depositados pelos métodos de sputtering via cátodo oco (CO) e gaiola catódica (GC).

4.1 Aspecto visual das amostras tratadas.

O aspecto visual das amostras é apresentado nas macrografias da figura 4-1. Tratadas pelos os dois métodos diferentes de deposição por plasma (CO e GC), nas mesmas condições de temperatura, pressão e fluxo de gás, variando apenas o tempo de tratamento.

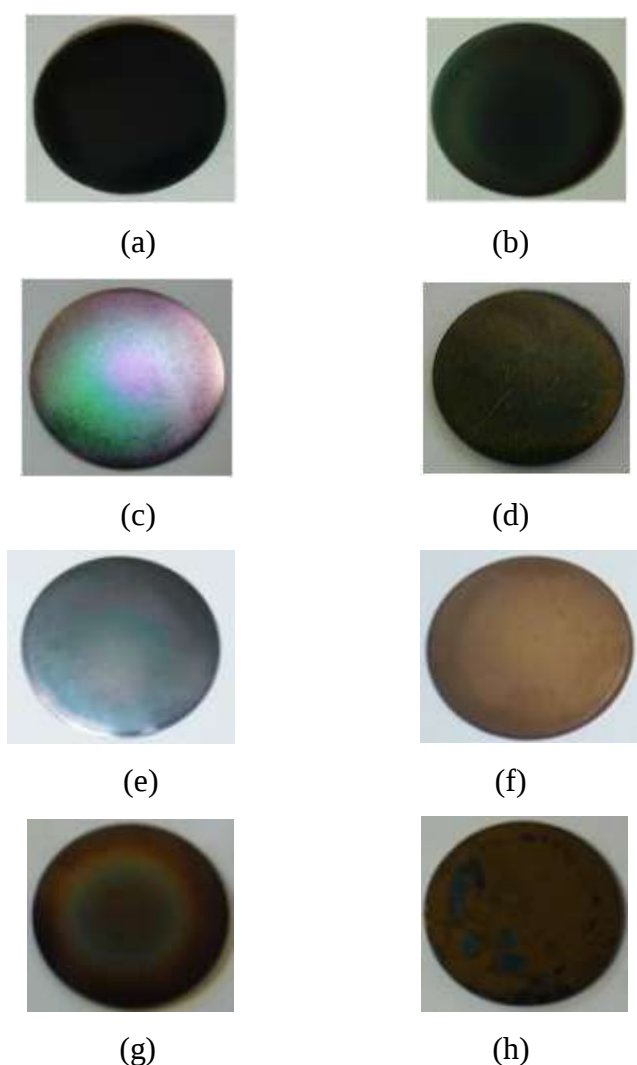


Figura 4-1: Macrografias das amostras tratadas nas condições (a) CO30; (b) GC30; (c) CO60; (d) GC60; (e) CO120; (f) GC120 ; (g)CO180; (h) GC180

Todas as amostras tratadas apresentaram diferença na coloração, entretanto observa-se que as amostras tratadas em cátodo oco apresentaram um anel de coloração diferente, o que se atribui ao fato de que nessa configuração de cátodo, o plasma atua diretamente em cima da amostra e a concentração de cargas nas bordas das amostras originados pela incidência sobreposta das espécies do plasma geram esses anéis.

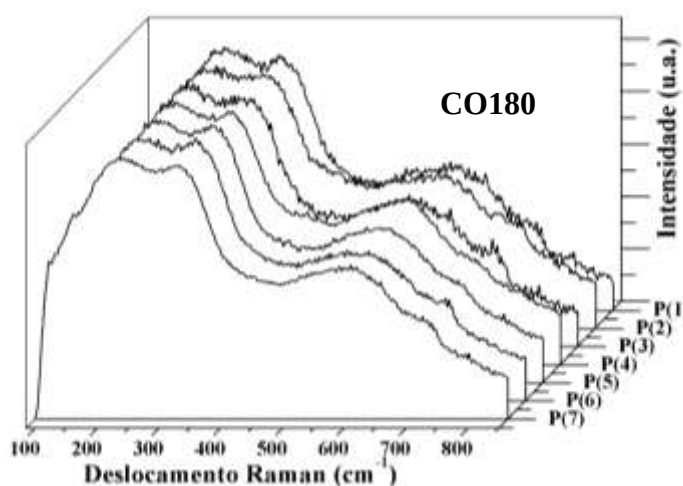
Nas amostras tratadas utilizando a gaiola catódica, observa-se um filme mais uniforme e homogêneo, com a exceção da amostra GC180 que apresenta a degradação do revestimento provocado por estresse. Possivelmente a alta temperatura e o longo tempo de tratamento contribuíram para a não aderência total do filme ao substrato.

4.2 Espectroscopia Raman de Filmes Finos de TiN

Para cada amostra foram coletados espectros Raman em sete pontos diferentes de cada filme. A figura 4-2, representa respectivamente os sete diferentes espectros Raman obtidos da amostra (a) CO180 e (b) GC180.

Nos espectros da amostra CO180 podemos notar uma variação nítida de posição e amplitude nos picos do modo óptico nos diferentes pontos da amostra, demonstrando uma não uniformidade no revestimento, fato que se reproduziu nas outras amostras revestidas pelo método do cátodo oco.

Os espectros da amostra GC180 na figura 4-2 (b) indicam uma deposição com menos variações morfológicas, com espectros mais homogêneos. Condições reproduzidas para as outras amostras tratadas pelo método da gaiola catódica.



(a)

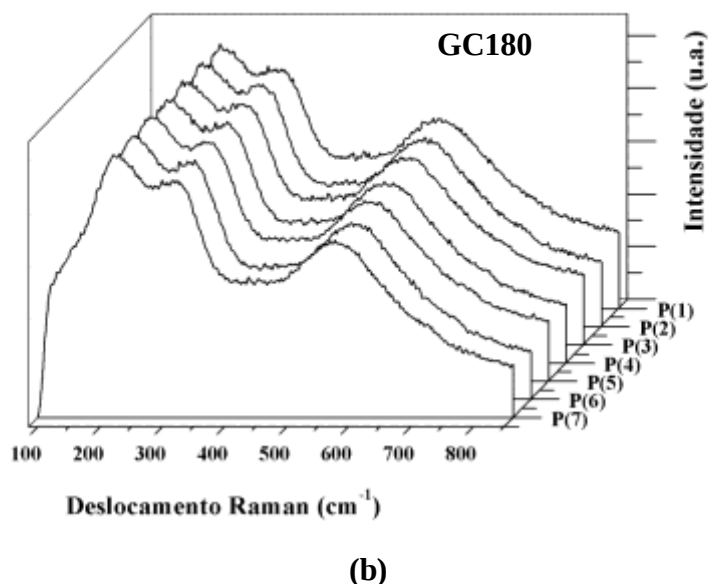


Figura 4-2: Espectros Raman em 7 pontos diferentes da amostra (a)CO180 e (b) GC180

4.2.1 Espectroscopia Raman de Filmes Finos de TiN depositados por Cátodo Oco

Nos espectros Raman da figura 4-3, podemos verificar o perfil dos filmes de nitreto de titânio (TiN) depositados sobre substrato de titânio das amostras CO30, CO60, CO120 e CO180 utilizando o processo de deposição via cátodo oco nos tempos de 30, 60, 120 e 180 minutos. Nestes espectros podemos verificar que apesar da formação do filme de TiN, houve a contaminação das amostras com carbono, comprovada pela presença do pico na faixa de 1352 cm^{-1} , característico da banda D do carbono, indicando a presença de carbono amorfo do tipo fuligem, negro de fumo ou variações microcristalinas da grafite (Jorio, 2002). É muito provável que esta contaminação seja oriunda da deterioração e queima das gaxetas de vedação do reator, produzidas a partir de borracha sintetizada a partir de um elastômero a base de flúor e carbono ou vazamento de CO_2 para a câmara.

Apesar da contaminação com carbono amorfo provocar o deslocamento Raman fora da faixa de estudo deste trabalho, não foi possível detectar e separar de forma correta os picos característicos do nitreto de titânio para a amostra CO60 e CO120. Para a amostra CO60 a única banda visível no espectro corresponde a banda D do carbono amorfo. Para esta amostra observou-se a não formação de filme de TiN, principalmente pela observação da aparência da amostra, que apresenta mudança de coloração, indicando que foi submetida a uma

temperatura muito alta no processo. No espectro Raman apesar de não ser possível identificar os modos vibracionais característicos do TiN, há uma curva com centro na faixa dos 650 cm^{-1} , indicando vibrações de átomos leves intersticiais, consequentemente nitrogênio e/ou oxigênio.

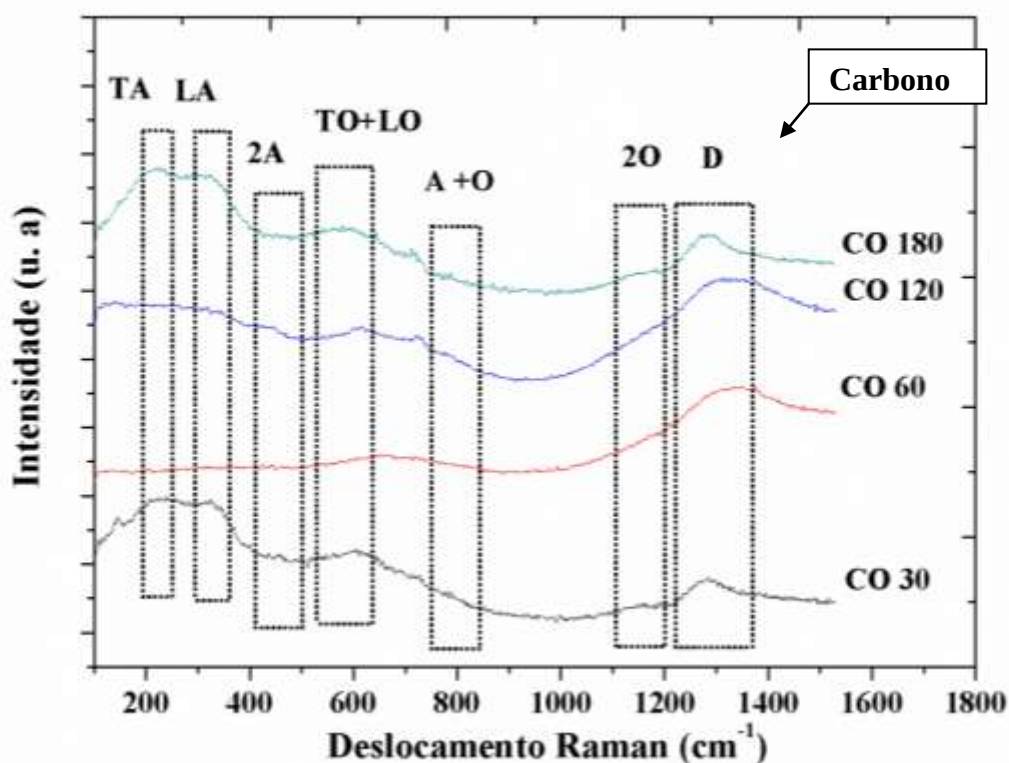


Figura 4-3: Espectros Raman das amostras CO30, CO60, CO120 e CO180 e seus modos vibracionais.

Avaliando o espectro da amostra CO120 na figura 4-3, verificamos que a amostra está contaminada com oxigênio, a presença de oxigênio em excesso no revestimento faz com que novas contribuições no espectro comecem a aparecer em toda a gama de baixa frequência em torno de 150 cm^{-1} e também nas bandas de 390 e 550-600 cm^{-1} . Estas novas contribuições podem ser interpretadas como o primeiro sinal do aparecimento do dióxido de titânio, em grande parte numa fase amorfa (Boukrouh, 2008), explicando o fato de que mesmo com a contaminação da amostra com TiO_2 , somente foi possível identificar as bandas características do TiO_2 na fase rutilo ou anatase na amostra CO30. Desta forma, foram descartadas para avaliação estequiométrica as amostras CO60 e CO120.

Na avaliação dos espectros, as amostras CO30 e CO180 apresentaram picos característicos do TiN, mas um fator que deve ser considerado é que a presença de pequenas

quantidades de oxigênio no ambiente do processo tenham induzido a dopagem do TiN com oxigênio, formando fases do oxinitreto de titânio (TiNO), verificado devido a similaridade dos respectivos espectros com o do TiN dopado com oxigênio. Segundo Trenczek-Zajac (2009). O alargamento dos modos vibracionais na faixa de 300 e 550 cm^{-1} e sua transição para frequências mais elevadas é explicado pelo aumento da quantidade de oxigênio na camada, situação que ocorreu em todos os espectros que foram depositados pelo método do cátodo oco.

Após a seleção do espectro e a deconvolução do mesmo, obtemos a posição dos modos vibracionais de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras CO30 e CO180, mostrados na figura 4-4.

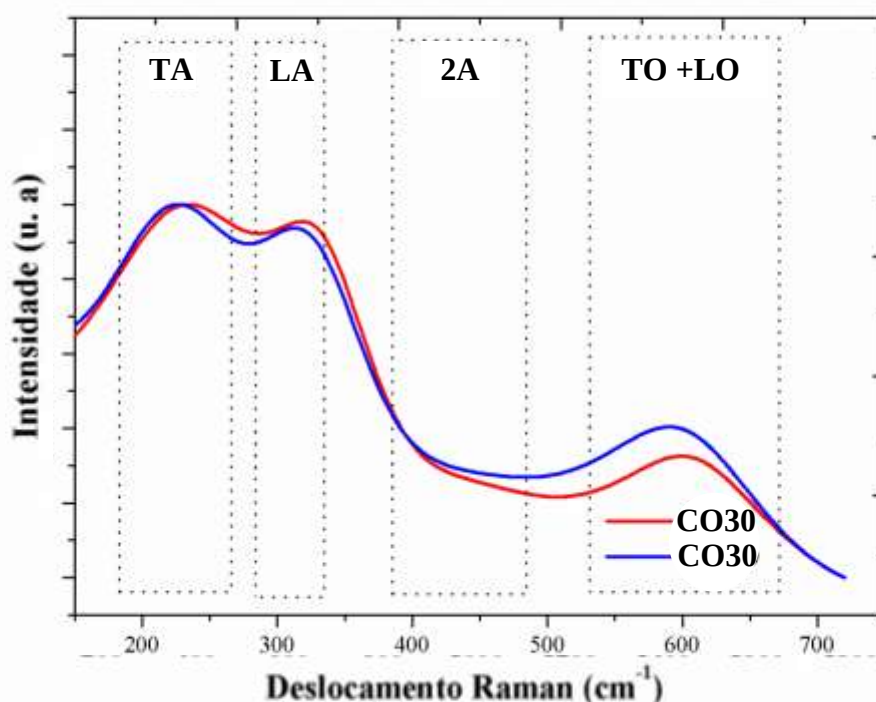


Figura 4-4: Espectro Raman para as amostras CO30 e CO180.

Observando o gráfico da figura 4-4 e a tabela 4-1, podemos verificar a mudança nas intensidades relativas entre os dois espectros e a diferença na posição dos centros dos picos 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 relativa entre eles, isso indica que há uma maior quantidade de vacâncias de nitrogênio na rede cristalina. Corroborando com Chen (1994) em seus estudos sobre espectros Raman de filmes finos de TiN, onde afirmam que a razão entre as intensidades dos espalhamentos na banda acústica e

óptica aumenta com a concentração de defeito, ou seja, a intensidade relativa do modo acústico aumenta com a deficiência de Nitrogênio.

Na amostra CO180 com 3 horas de deposição, há uma maior definição dos modos acústicos e ópticos, com a diminuição da diferença da intensidade relativa, e o espalhamento concentrando-se na região próxima ao centro das curvas. Fazendo com que os modos fiquem mais evidentes, demonstrando o aumento na organização da rede cristalina e a diminuição do número de defeitos da rede.

A tabela 4-1 apresenta a posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras CO 30 e 120, e os valores descritos na literatura (Spengler, 1978) para $\text{TiN}_{0,995}$. Ao compararmos os valores podemos identificar a diferença entre a posição das bandas das amostras e as bandas da literatura nos diferentes tempos de deposição, desta forma a medida que o tempo de deposição aumenta a diferença entre os deslocamentos Raman do modo acústico e do modo óptico diminui, indicando a diminuição dos defeitos e o aumento da quantidade de nitrogênio no revestimento.

Tabela 4-1: 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 LO
CO 30	30 minutos	232	325	442	606
CO 180	180 minutos	225	323	426	597
Literatura		200	340	400-500	560
$\text{TiN}_{0,995}$					

4.2.2 Espectroscopia Raman de Filmes Finos de TiN depositados por Gaiola Catódica

A figura 4-5 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. Nos espectros podemos verificar também a presença do pico na banda D proveniente da contaminação por carbono amorfo, entretanto para essas amostras há a diminuição da amplitude destes picos, mostrando que a mesma foi menos contaminada no processo. A gaiola catódica protegeu a amostra durante o tratamento diminuindo a contaminação por fuligem e consequentemente os picos do modo D na espectroscopia.

Apesar de menos evidente, verifica-se principalmente nas amostras GC30 e GC60, o aumento do oxigênio intersticial, provocando o alargamento e o deslocamento das bandas vibracionais, indicando uma má formação de TiN.

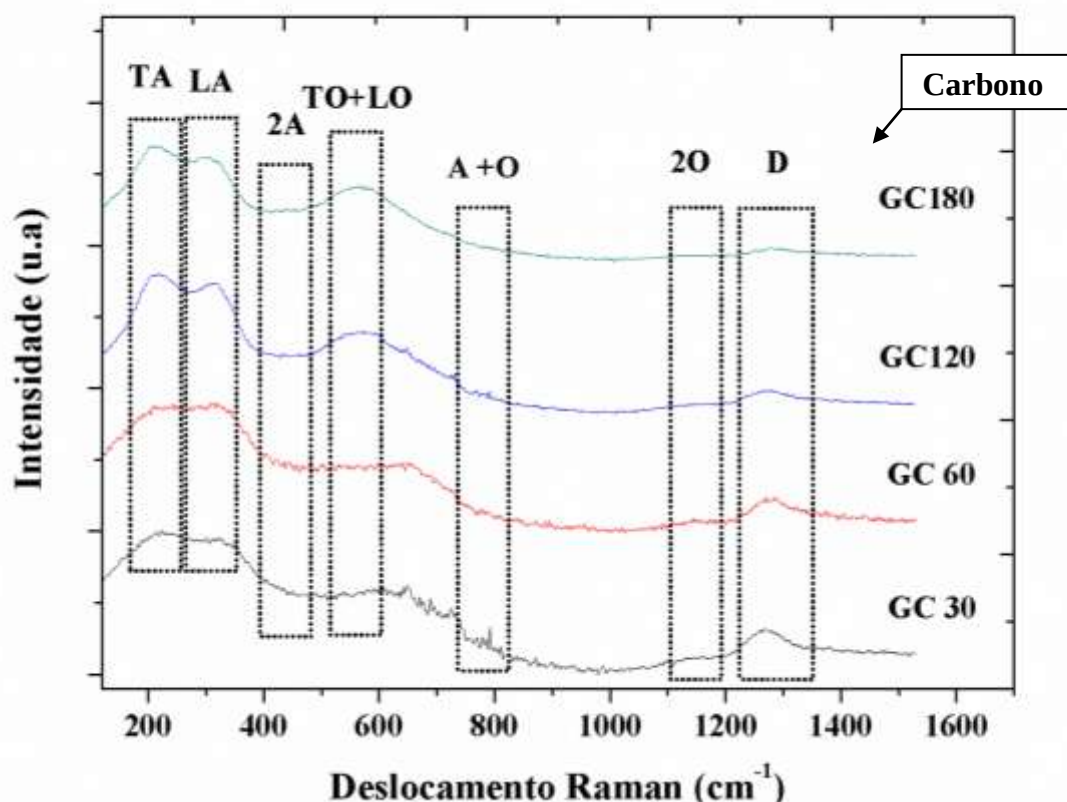


Figura 4-5: Espectros Raman das amostras GC30, GC60, GC120 e GC180 e seus modos vibracionais.

Como nas amostras CO, após a seleção e a deconvolução do espectro, obteve-se a posição dos modos vibracionais de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras GC30, GC60, GC120 e GC180, mostrados na figura 4-6.

A tabela 4-2 apresenta a posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina das amostras GC 30, GC60, GC 120 e GC 180, e os valores descritos na literatura (Spengler, 1978) para $\text{TiN}_{0,995}$.

Como nas amostras revestidas via cátodo oco, observando a tabela 4-2 e a figura 4-6 verifica-se que o aumento do tempo de deposição faz com que os modos vibracionais TA, LA e TO/LO fiquem mais definidos. O aumento do tempo faz com que os espalhamentos concentrem-se na região próxima ao centro das curvas, e a diferença entre os modos fiquem mais evidentes. Ao mesmo tempo a aproximação da amplitude dos modos óticos e os modos acústicos demonstram o aumento na organização da rede cristalina.

A amostra GC60 foi a única amostra em que ocorreu a inversão dos picos máximos entre os modos transversal e longitudinal da banda acústica e o aparecimento de um pico a mais na banda óptica, possibilitando a separação dos dois modos (TO e LO).

Tabela 4-2: 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 LO
GC 30	30 minutos	223	330	481	612
GC 60	60 minutos	218	330	438	527/649
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

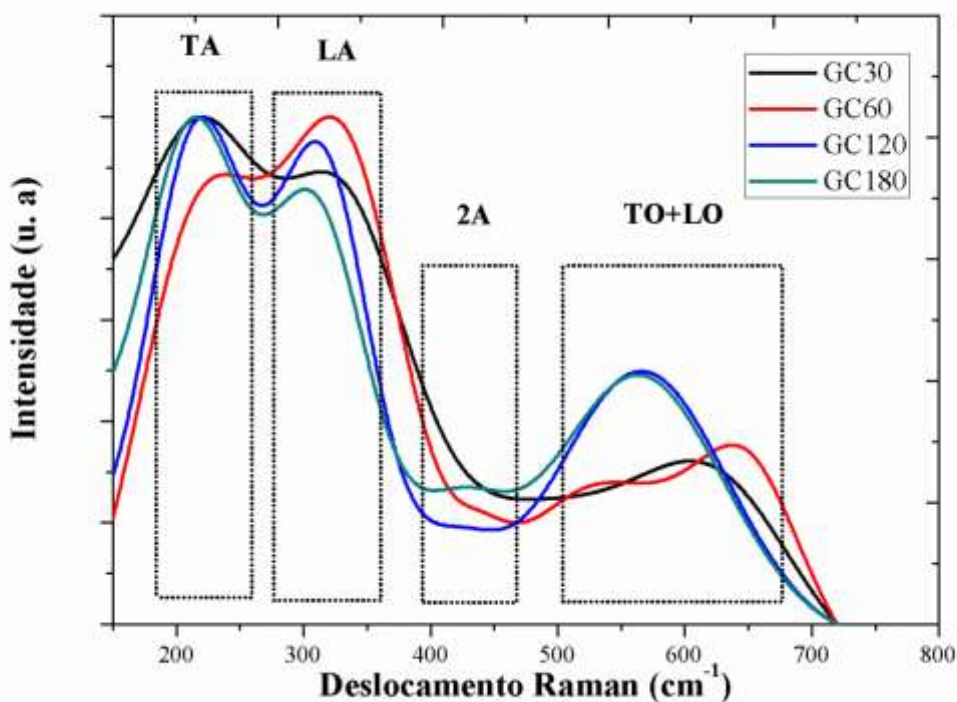


Figura 4-6: Posição dos modos de vibrações de primeira e segunda ordem da fase cristalina do TiN das amostras revestidas por gaiola catódica.

4.3 Cálculo estequiométrico do filme das amostras

A tabela 4-3, apresenta as áreas das bandas presentes nos espectros Raman dos filmes de TiN depositados pelo métodos CO e GC e a concentração de nitrogênio das amostras. A tabela 4-3 foi desenvolvida através dos dados das frações de área (%) extraídos da área interna de cada banda e o valor estequiométrico da concentração de nitrogênio foi obtido baseado na metodologia proposta por Cheng (2002) e Vasconcellos (2007), como descrito na seção 3.4.2.

Avaliando a tabela 4-3 percebemos que pela metodologia, a razão N/Ti cresce com o aumento do tempo de deposição. De acordo com Spengler (1978), o aumento da razão N/Ti, pode reduzir a refletividade e o coeficiente de absorção de filmes finos de TiN durante a caracterização Raman causando algumas alterações, como mudanças na intensidade relativa, inversões e alterações das áreas de bandas ópticas e acústicas presentes nos espectros Raman, corroborando com a metodologia proposta.

Tabela 4-3: Fração de área (%) das bandas e razão N/Ti para amostras

Fração de Área das Bandas (%)	TA	LA	2A	TO + LO	$\frac{(TO+LO)}{(TA+LA)} = N/Ti$
CO 30	35	23	15	26	44
CO 180	35	26	5	34	56
GC 30	30	36	10	23	35
GC 60	28	37	3	32	50
GC 120	31	33	3	34	54
GC 180	27	31	4	38	66

Fonte: Pesquisa Direta (2014)

Correlacionando as posições do centro dos picos TO+LO das amostras com a razão N/Ti da tabela 4-3, obtemos os gráficos da figura 4-7 e 4-8. Nele verificamos que o centro da banda TO das amostras movimenta-se para valores menores com o aumento da razão N/Ti, confirmando o conceito proposto por Chen (1994). Uma observação a ser feita para o gráfico da figura 4-8, foi a definição do centro da banda TO+LO da amostra GC120 em um valor médio entre as duas bandas 600 cm⁻¹.

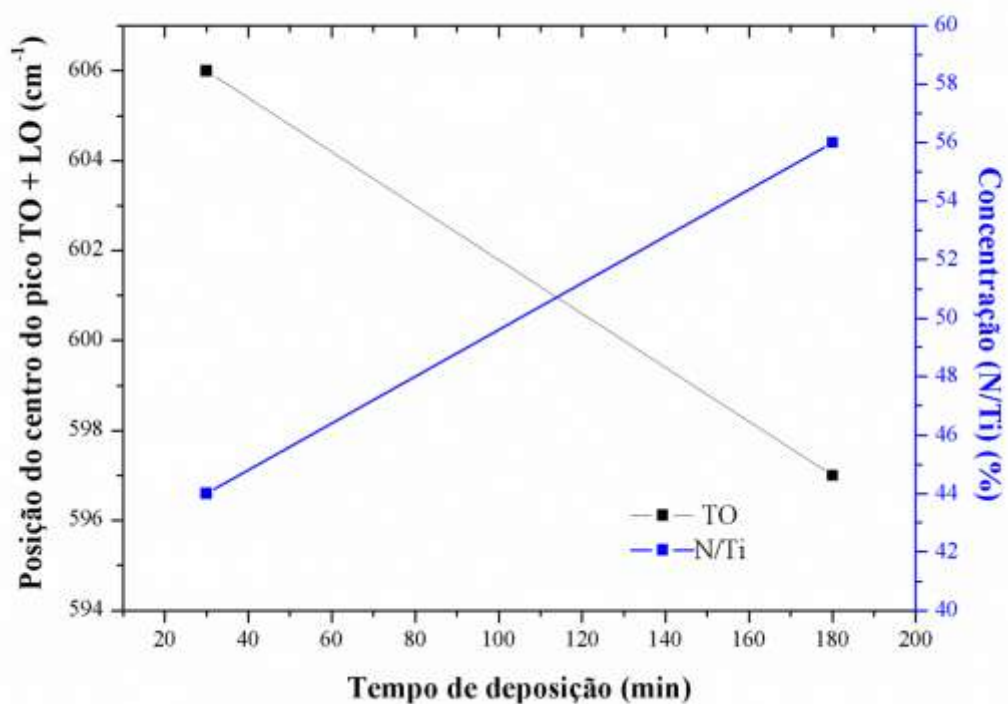


Figura 4-7: Relação da posição do modo TO+LO e a razão N/Ti para amostras revestidas via cátodo oco.

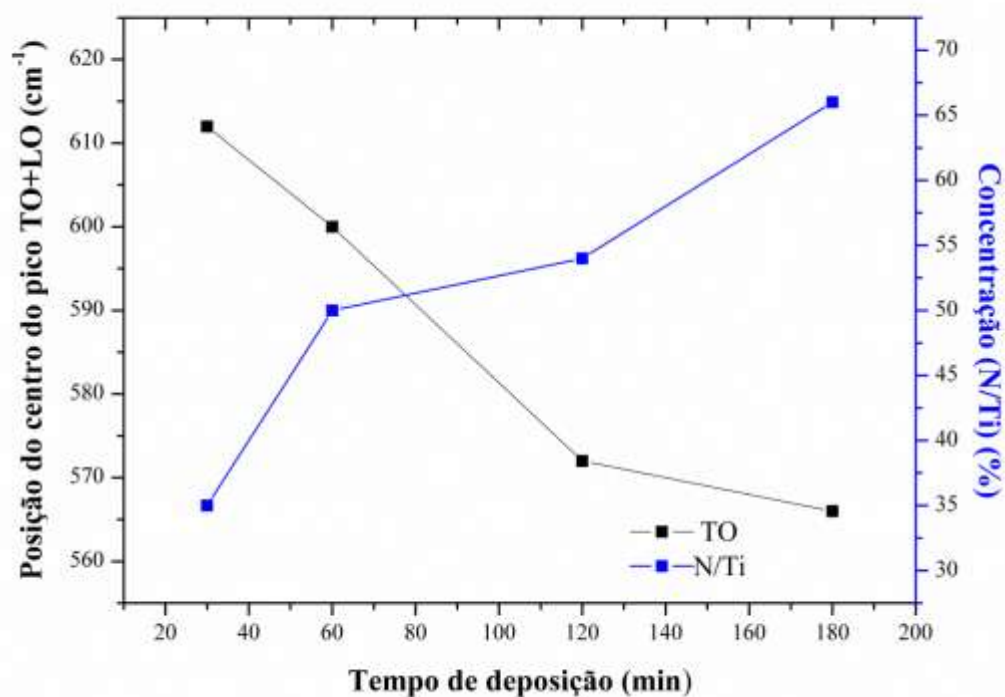


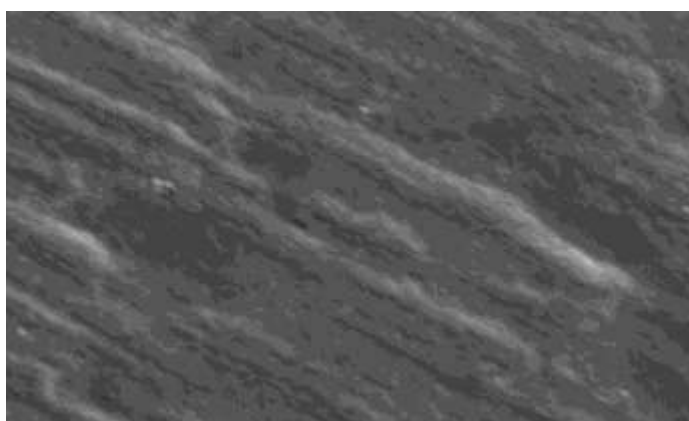
Figura 4-8: Relação da posição do modo TO+LO e a razão N/Ti para amostras revestidas via gaiola catódica

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

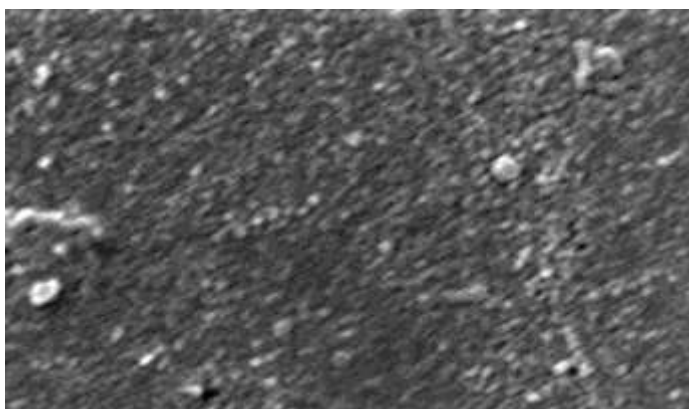
As técnicas de MEV e EDS são instrumentos importantíssimos para a caracterização da morfologia superficial e estrutural de materiais sólidos.

A figura 4-9 mostra duas imagens MEV de elétrons secundários (ES) da superfície das amostras CO 180 e GC 180, com aumento de 2000X. Nestas imagens fica evidente que os dois processos de deposição são superficialmente diferentes, as amostras revestidas pelo método CO possuem uma superfície menos granular, formada por uma camada com faixas dispostas paralelamente.

Para as amostras revestidas pelo método GC, verifica-se nitidamente a formação do filme com característica granular, com grãos maiores depositados por sobreposição de forma colunar, indicando uma maior rugosidade.



(a)

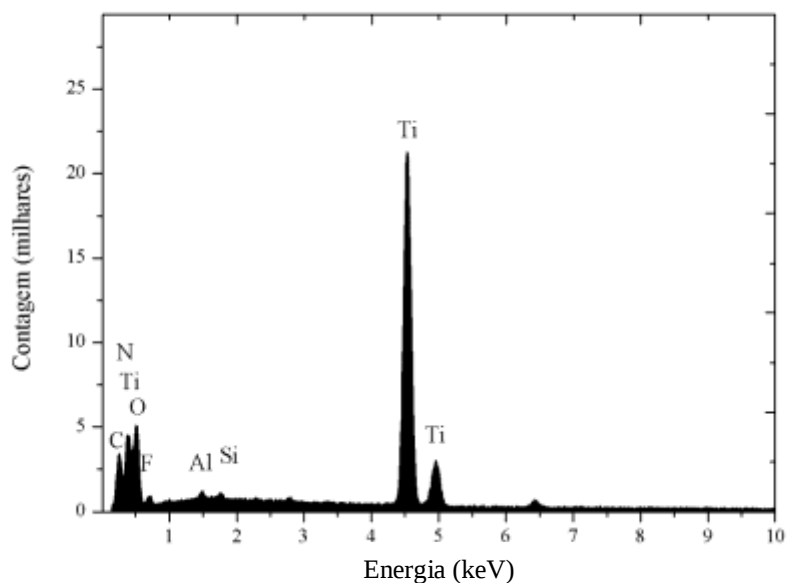


(b)

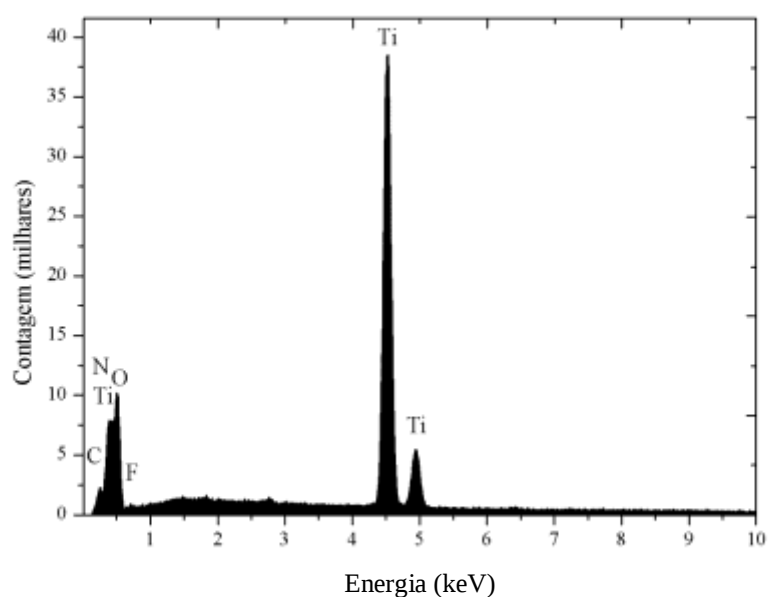
Figura 4-9: MEV de elétrons secundários (SE) das amostras CO180 (a) e GC180 (b), com aumento de 2000X mostrando os diferentes aspectos superficiais dos filmes depositados.

4.4.1 Análise Qualitativa e Quantitativa das Amostras por EDS.

A figura 4-10 (a) e (b) representa as espectrografias de EDS das amostras CO30 e CO120. Nelas podemos observar a presença dos elementos nitrogênio, titânio, carbono, oxigênio, silício, alumínio e flúor.



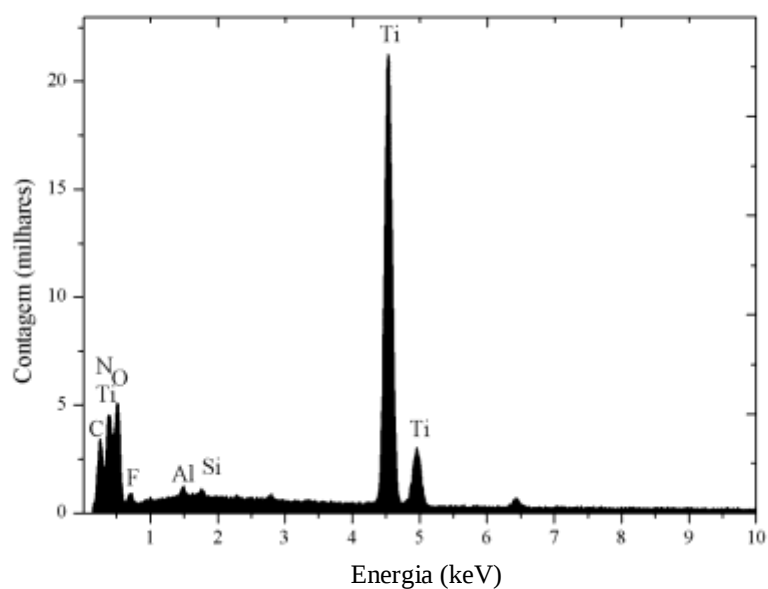
(a)



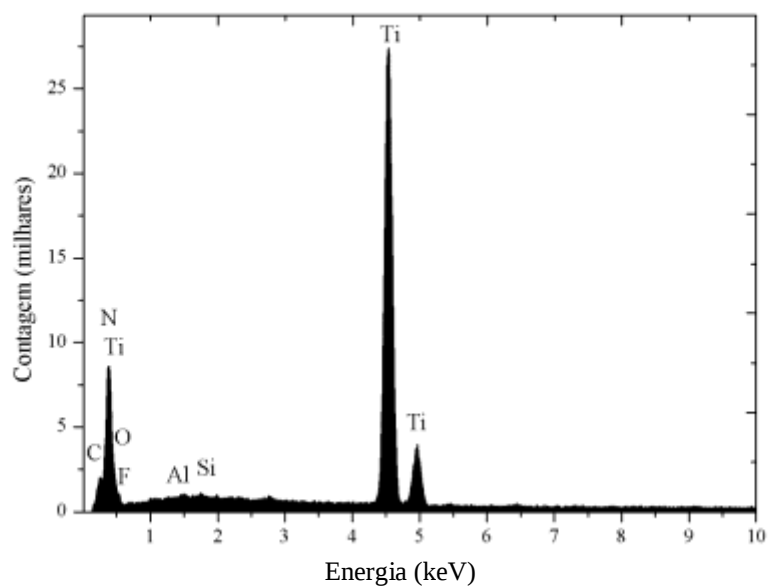
(b)

Figura 4-10: Análise EDS indicando os picos elementares do Nitrogênio, Titânio, Oxigênio, Carbono e Flúor das amostras (a)CO30 e (b) CO120.

Os espectros de EDS das amostras GC30 e GC120, são apresentadas respectivamente na figura 4-11 (a) e (b). Nelas podemos observar a presença dos elementos nitrogênio, titânio, carbono, oxigênio, silício, alumínio e flúor.



(a)



(b)

Figura 4-11: Análise EDS indicando os picos elementares do Nitrogênio, Titânio, Oxigênio, Carbono e Flúor (a) GC30 e (b)GC120.

Os elementos Ti e N já eram esperados como resultado do processo de deposição. O elemento alumínio é proveniente da parede do tubo do canhão de elétrons e o silício do próprio detector de EDS produzido a partir de uma pastilha semicondutora de Silício e Lítio.

A presença do flúor e do carbono revela que parte do material que serve como isolante e vedante do reator, está degradando e contaminando o processo, a borracha sintética utilizada nas gaxetas do reator é um elastômero a base de fluorocarbono, mesmo com a alta resistência química e térmica, está liberando flúor e carbono para a atmosfera do tratamento, provocando a contaminação da amostra.

Outra variável importante nesta análise foi a presença do oxigênio em praticamente todas os pontos amostrados, indicando a formação de óxidos (TiO_2) e oxinitretos de titânio (TiN_xO_y). A presença do oxigênio residual no processo é em decorrência de uma destas causas:

1. Existência de ar atmosférico (N , H_2O , CO_2 e O_2) residual na própria câmara do reator, presentes mesmo em um ambiente de alto-vácuo.
2. Oxidação das amostras e acessórios (gaiola e cátodo) antes do processo, indicando que a limpeza química das amostras e acessórios de titânio não foi eficiente ou suficiente.
3. O tempo de pré-sputtering com H_2 não foi suficiente para fazer a limpeza dos óxidos da camada externa das amostras e acessórios, indicando a necessidade do aumento do tempo de limpeza.

Nas análises qualitativas e quantitativas por EDS das amostras com tempo de deposição menor que 120 minutos, constatou-se que por possuir um número atômico muito baixo e a intensidade da energia dos fótons (keV) da raia energética $K\alpha$ do Nitrogênio (0.392 keV) estar muito próximo da raia energética $L\alpha$ do elemento Titânio (0,452 keV), o softwares de análise do EDS teve dificuldade de encontrar o elemento N, necessitando de ajustes através do próprio software do EDS para visualizar o elemento N no espectro. Com isso a análise quantitativa realizada pelo software nos indicou os percentuais de nitrogênio, oxigênio e titânio nas amostras, evidenciando aos percentuais atômicos dos elementos utilizados na comparação das razões N/Ti e O/Ti entre as amostras tratadas via cátodo oco e via gaiola catódica em relação ao tempo de processamento, os valores médios estão demonstrados na tabela 4-4.

A tabela 4-4 indica que o processo de deposição via gaiola catódica sofreram menos contaminação de oxigênio do que o processo utilizando cátodo oco, um dos motivos é a

proteção que a gaiola catódica dá a amostra ao envolvê-la, fazendo com que maior quantidade dos gases de trabalho interaja com a gaiola, pulverizando o substrato da amostra.

Tabela 4-4 : Análise Quantitativa do percentual atômico dos elementos N,Ti,O por EDS e as Razões N/Ti e O/Ti.

Análise Quantitativa EDS	N (%)	Ti(%)	O(%)	Razão N/Ti (%)	Razão O/Ti (%)
CO30	27	51	21	52	41
CO60	25	50	24	50	48
CO120	24	50	24	48	48
CO180	29	54	15	54	27
GC 30	24	47	25	50	25
GC60	24	54	19	45	19
GC 120	37	59	2	63	2
GC 180	40	56	4	76	4

Para uma melhor avaliação da deposição em toda a amostra, análises de EDS foram realizadas em pontos distribuídos ao longo das amostras, tendo como referência o centro, entremeio e a borda da amostra conforme mostrado na figura 4-12. A partir da análise quantitativa dos espectros EDS nos diferentes pontos obteve-se a razão N/Ti, valores apresentados no gráfico da figura 4-13.

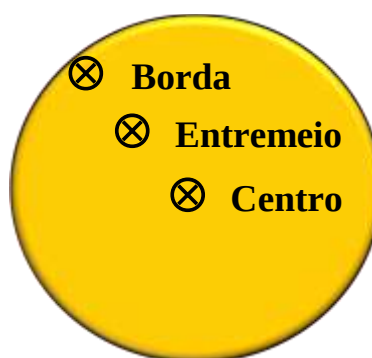


Figura 4-12: Pontos de análise EDS das amostras

Avaliando os gráficos (a) e (b) da figura-4-13, podemos definir que:

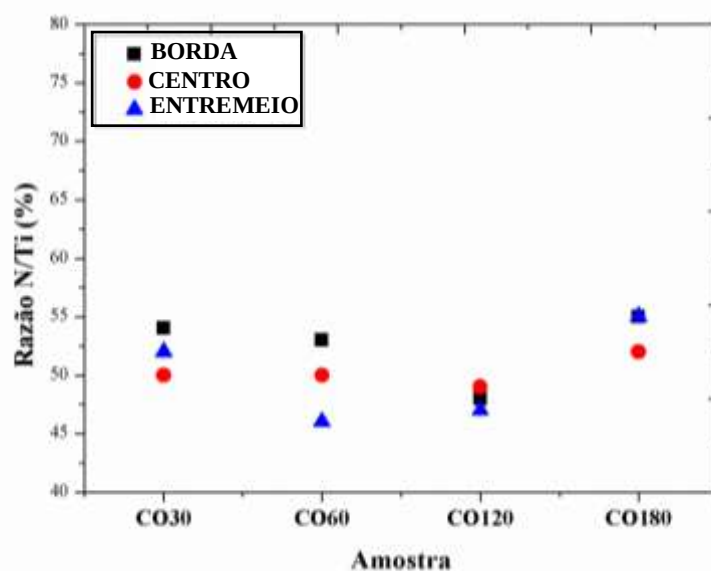
Para as amostras GC há uma tendência de o filme ficar mais homogêneo ao longo do tempo, o mesmo não ocorre com as amostras CO, temos uma variação da razão ao longo da peça.

A amostra CO120 apresentou uma redução na razão N/Ti em relação às amostras CO30 e CO180, comprovando a não obtenção do espectro Raman do TiN na mesma, este fato

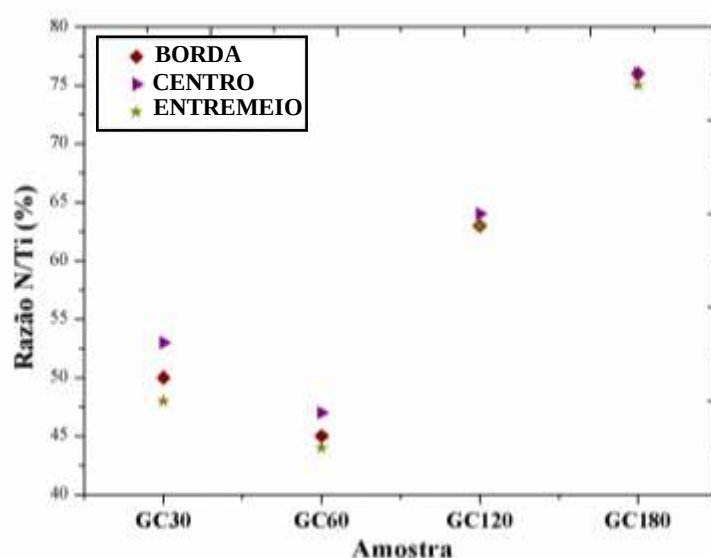
está ligado também ao excesso de oxigênio encontrado nas análises de EDS desta amostra, como podemos ver na tabela 4-4, indicando a formação de óxidos ou oxinitretos.

Nas amostras CO30 e CO180, no ponto central da amostra, houve a diminuição da razão N/Ti, ou seja, há menos nitrogênio do que na região periférica, fato provocado pelo efeito de borda da deposição por cátodo oco.

Apesar da amostra GC60 não apresentar uma razão N/Ti maior que a amostra GC30, a amostra GC60 possui menos oxigênio demonstrando uma maior formação de TiN do que a amostra GC30.



(a)



(b)

Figura 4-13: Relação entre a razão N/Ti obtidas nos pontos (Borda, Entremeio e Centro) para amostras CO (a) e GC (b).

A análise da razão O/Ti em cada uma das amostras é importante para melhor entender o filme depositado no tratamento. O gráfico da figura 4-14, que representa a variação da Razão O/Ti X Razão N/Ti obtidos por EDS nas amostras de Cátodo Oco, ilustra bem a importância, nele percebe-se que no processo de deposição por Cátodo Oco, quanto menor a razão O/Ti maior a razão N/Ti demonstrando que a formação de óxidos contribui muito para o insucesso do processo, estes resultados estão de acordo com a espectroscopia Raman que indicou claramente a presença de TiN apenas nas amostras CO30 e CO180, com a mudança na posição dos centros de pico e um substancial aumento da largura das bandas vibracionais.

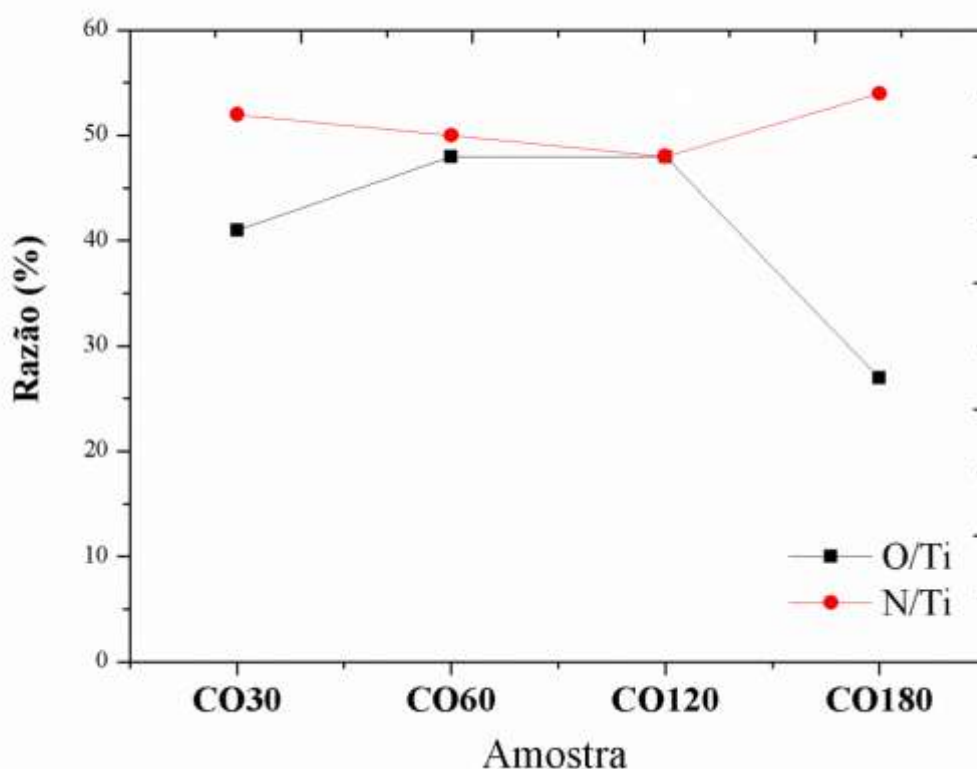


Figura 4-14: Razão O/Ti X Razão N/Ti obtidos por EDS nas amostras de Cátodo Oco.

Para as amostras tratadas via gaiola catódica, a análise demonstrou também um maior sucesso na obtenção de TiN com a diminuição da razão O/Ti. Analisando o gráfico da Figura 4-15 que demonstra a razão O/Ti comparada com a razão N/Ti nas amostras de Gaiola Catódica, percebe-se que no processo de deposição por gaiola catódica há um aumento da uniformidade na formação do filme, sendo que para os tratamentos de maior duração o filme apresentou uma relação N/Ti maior e uma quantidade de oxigênio menor, comprovando os resultados da espectroscopia Raman em que nas amostras GC120 e GC180, as bandas

vibracionais acústicas e ópticas são bem mais definidas, e a razão entre a amplitude das bandas e a largura das bandas é bem maior, mostrando uma maior organização da matriz cristalina do TiN.

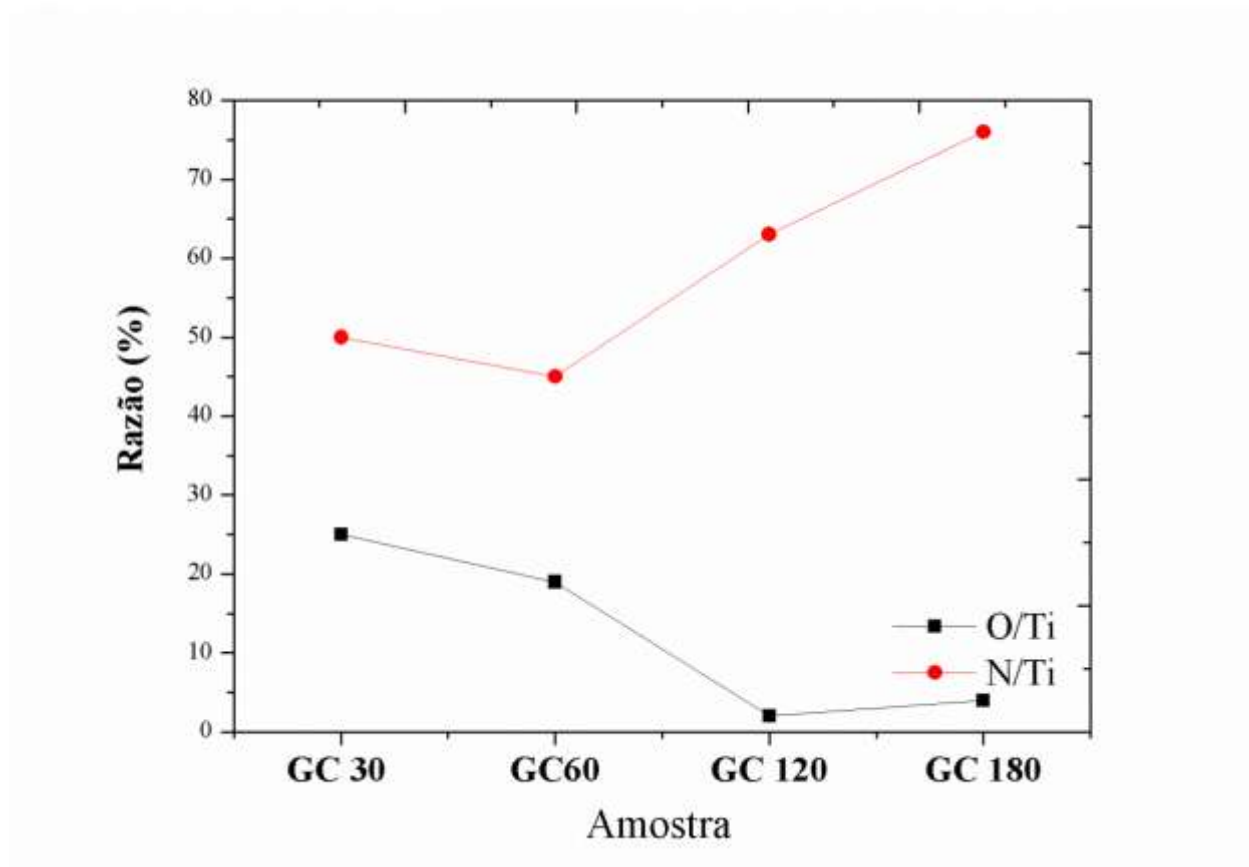


Figura 4-15: Razão O/Ti X Razão N/Ti obtidos por EDS nas amostras de Gaiola Catódica.

4.4.2 Análise Microscópica

As figuras a seguir apresentam micrografias MEV dos tipos ES, ERE Composicional e ERE Topográfica, de todas as amostras revestidas neste trabalho.

A partir das imagens de ES e ERE Topográfica das amostras tratadas pelos dois métodos podemos avaliar os mecanismos diferentes de crescimento do filme.

Analizando-se as imagens de ERE Topográficas (figuras 4-16(c), 4-17(c), 4-18(c) e 4-19(c)) das amostras tratadas pelo método do cátodo oco, podemos verificar que a superfície tratada possui alterações, formando linhas paralelas, indicando o efeito de borda provocado pela sobreposição de camadas do processo. Na deposição utilizando o cátodo oco, o plasma atua diretamente sobre a superfície da amostra, assim no movimento dos elétrons confinados no interior do cátodo acontecem várias colisões com as paredes, arrancando átomos da sua

superfície, fazendo com que as partículas consigam ter uma interação mais forte com a superfície do substrato, até mesmo pelo fato de termos uma concentração maior de espécies ativas no meio.

Em todas as imagens de ERE Composicional, verificou-se a presença de materiais com diferentes números atômicos, indicando a presença de diferentes compostos ou compostos de diferentes fases.

Nas amostras tratadas por cátodo oco, a amostra CO120 não foi possível identificar com a espectroscopia Raman a presença de TiN, avaliando-se as imagens de ERE Composicional das amostra verificamos que a imagem está com a característica da distribuição de materiais com baixa densidade atômica (cinza escuro) maior que a de materiais com alta densidade atômica (cinza claro) com a análise EDS da tabela 4-4, verificamos que esta amostra possui uma razão N/Ti igual a razão O/Ti, indicando a presença de óxidos ou oxinitretos de titânio, razão pela qual não foi possível confirmar o revestimento de TiN nesta amostra.

Ao avaliarmos as amostras CO30 e CO180 constatou-se uma redução no percentual de oxigênio nas amostras, nas análises de EDS o oxigênio nas amostras ficou abaixo de 25%, fato que contribuiu pra formação de TiN e a identificação da mesma na espectroscopia Raman. Nas imagens ERE Composicional destas amostras podemos verificar uma superfície com diferentes compostos, mas com um menor contraste composicional ou com menores variações morfológicas, indicando a presença de compostos com números atômicos bem próximas, neste caso além da formação de TiN, houve a formação em menor quantidade de óxidos e oxinitretos de titânio.

A presença de oxigênio confirma as alterações do espectro Raman das amostras, comprovando os estudos de Trenczek-Zajac (2009), ao apresentar bandas ópticas mais largas e variação dos centros de pico para valores maiores do que o da literatura.

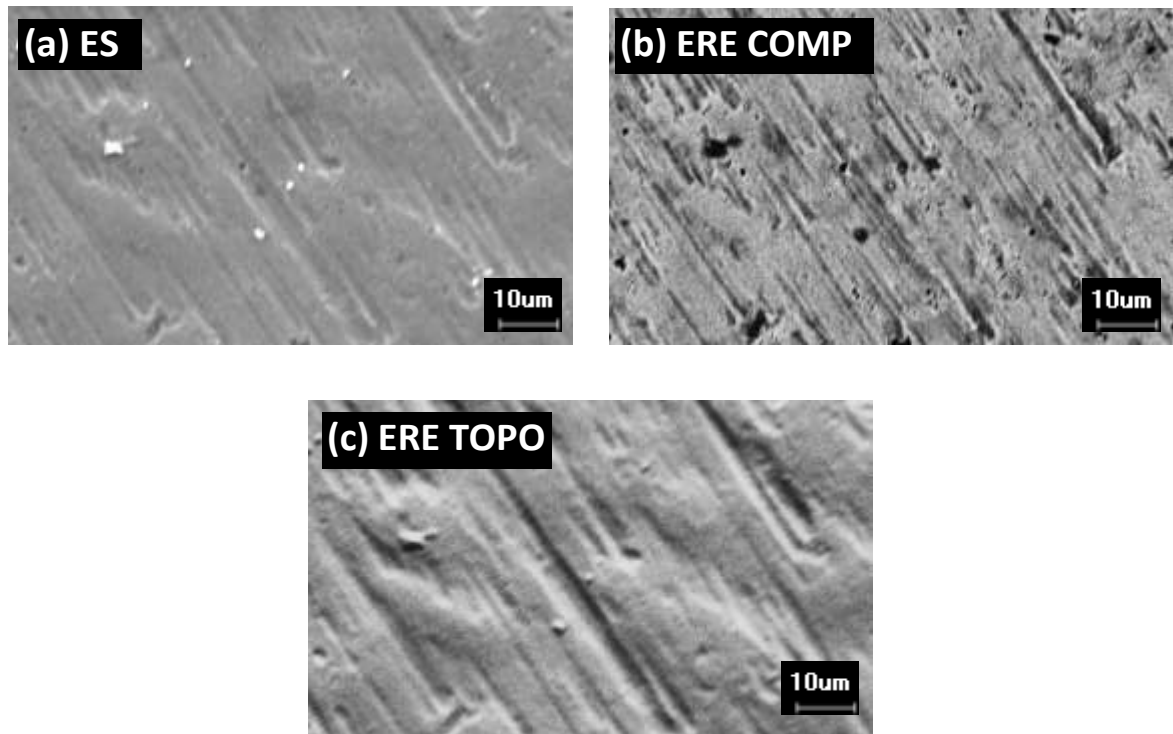


Figura 4-16 : Micrografias MEV (a)ES, (b)ERE Composicional e (c)ERE Topográfica da amostra CO30 ampliada 1000X.

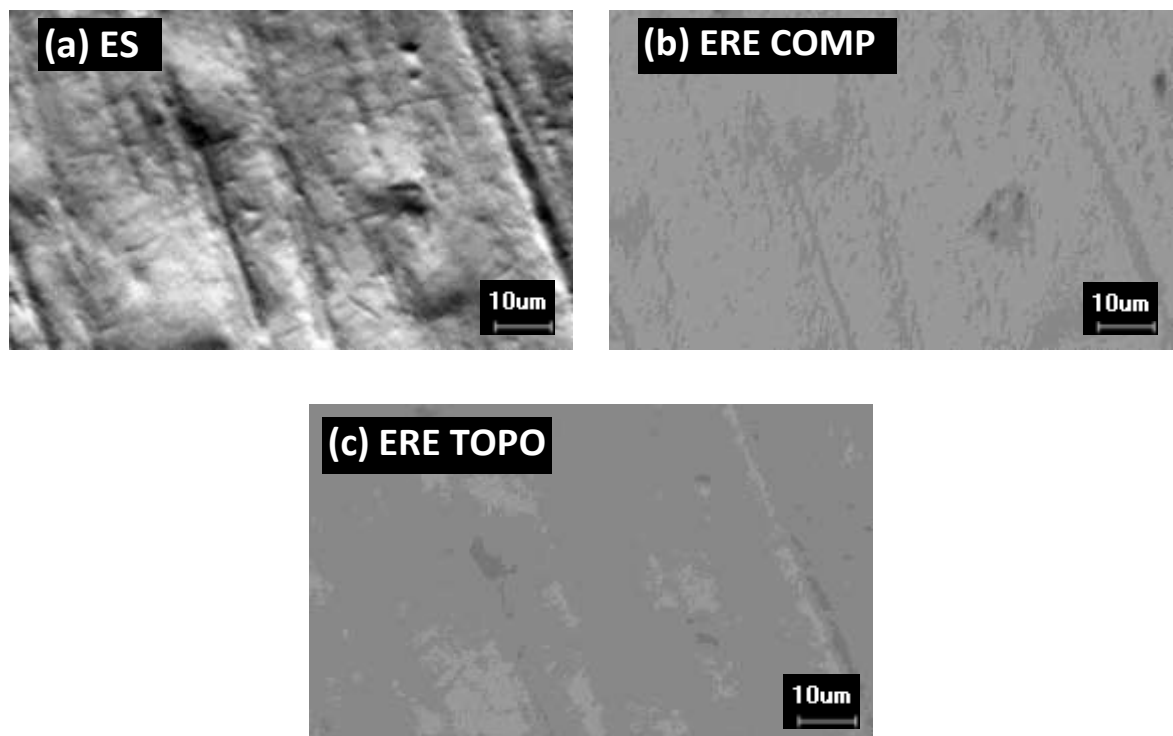


Figura 4-17 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c)ERE Topográfica da amostra CO60 ampliada 1000X.

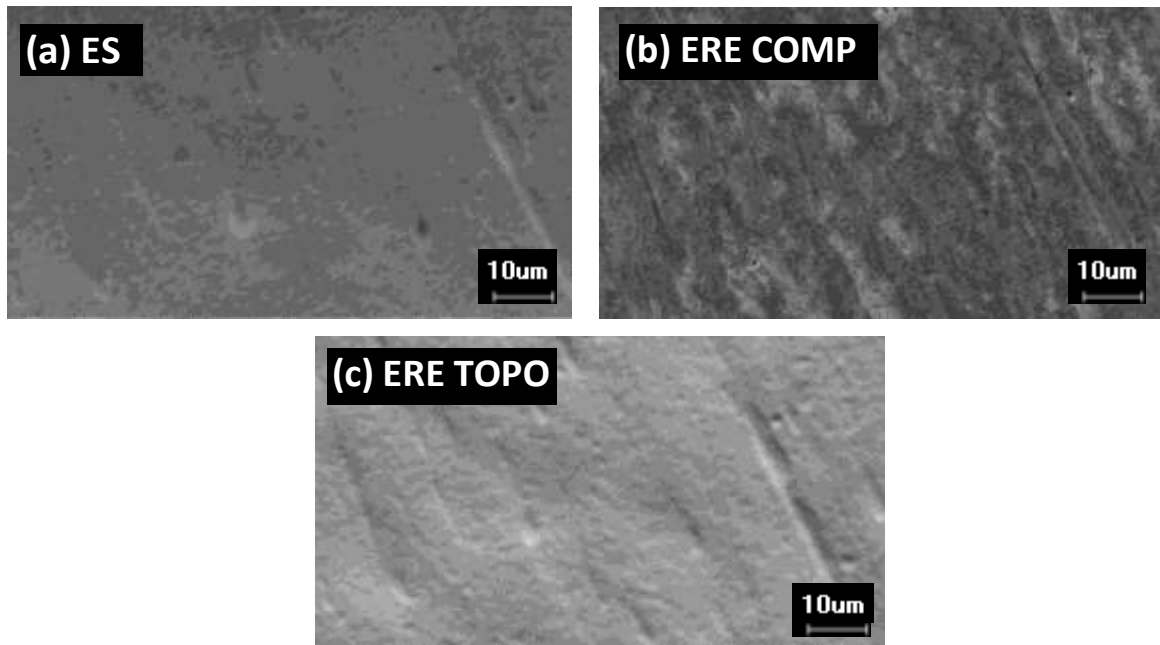
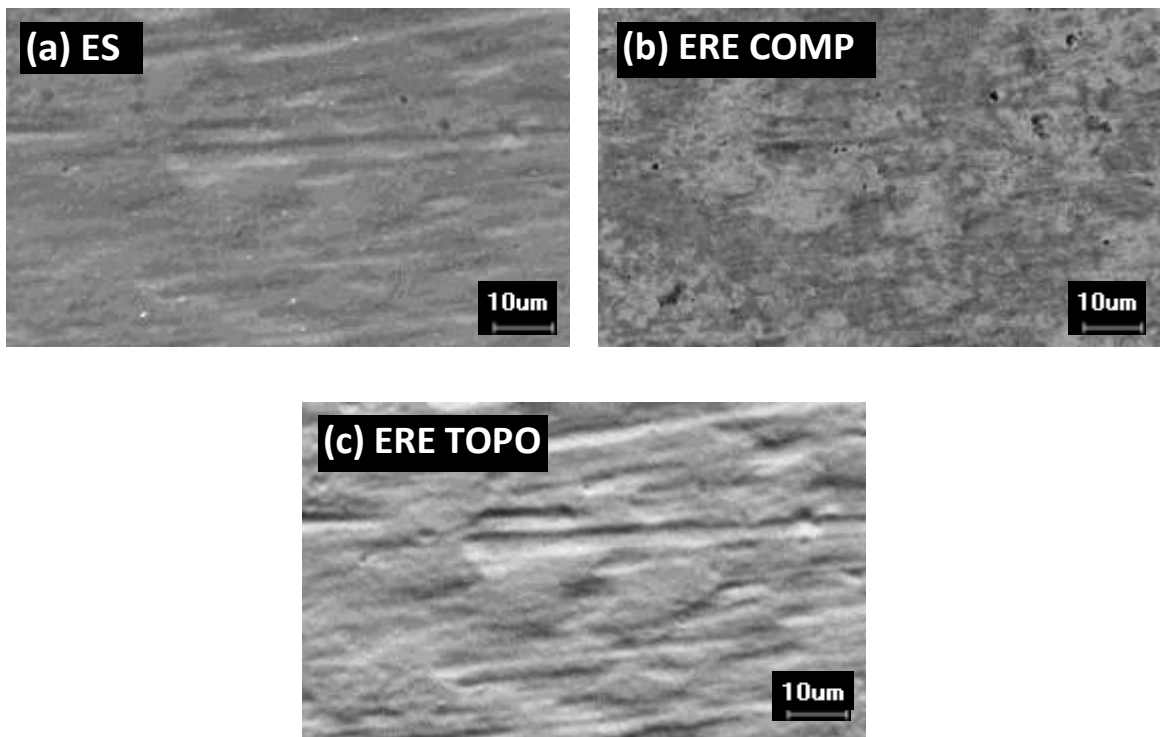


Figura 4-18 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra CO120 ampliada 1000X.



(c)

Figura 4-19 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra CO180 ampliada 1000X.

As imagens de ERE Topográficas (figuras 4-20(c), 4-21(c), 4-22(c) e 4-23 (c)) das amostras tratadas pelo método da gaiola catódica, evidenciam a formação das ilhas, demonstrando o crescimento do filme de forma colunar a partir da coalescência destas ilhas. Este mecanismo de crescimento é evidente ao compararmos as imagens ERE Topográficas de todas as amostras que passaram pelo tratamento, à medida que aumenta o tempo de deposição o filme cresce e se torna mais rugoso, situação inerente ao processo de deposição por gaiola catódica.

O aumento da rugosidade das amostras tratadas com o uso da gaiola catódica está relacionado com mecanismo de deposição, neste caso as interações ocorrem primeiramente no entorno da gaiola catódica, onde ocorrem diversas etapas da deposição (nucleação, agregação, formação de ilhas, coalescência e etc.) e as partículas resultantes dessa primeira interação são depositas de maneira lenta ocasionando o ‘resfriamento’ antes de interagirem com a superfície do substrato, porém com uma maior taxa de deposição. De acordo com Bogaerts (2002), no processo de deposição catódica, após a deposição e difusão das primeiras espécies na superfície, o processo seguinte é a formação de núcleos e ao longo do processo a coalescência destes núcleos, formando a partir deste ponto um filme contínuo.

Para as amostras tratadas pelo método da Gaiola Catódica, podemos verificar a diferença entre as imagens de ERE Composicional da amostra GC30 na figura 4-20 (b) e da amostra GC180 na figura 4-23 (b), estas imagens indicam que quanto maior o tempo de processamento, maior a homogeneidade do filmes, ou seja maior a garantia da deposição de TiN, ao compararmos imagens ERE Composicional das amostras GC com a razão N/Ti e O/Ti obtidas por EDS das amostras na tabela 4-4, podemos verificar que a medida que o tempo aumenta a razão N/Ti as amostras vão apresentando um contraste composicional menor, aumentando a probabilidade da deposição uniforme de TiN.

A amostra GC120 que apresentou nas imagens macrográficas da figura 4-1 um revestimento de melhor aparência, se aproximando muito da coloração dourada, apresentou em suas imagens de ERE Composicional menor contraste composicional, indicando a formação de um filme de TiN bem uniforme. A amostra GC 180 apesar de possuir uma maior razão N/Ti tanto no Raman quanto no EDS também apresentou um revestimento mais desgastado e estressado, indicando inclusive a não aderência do filme.

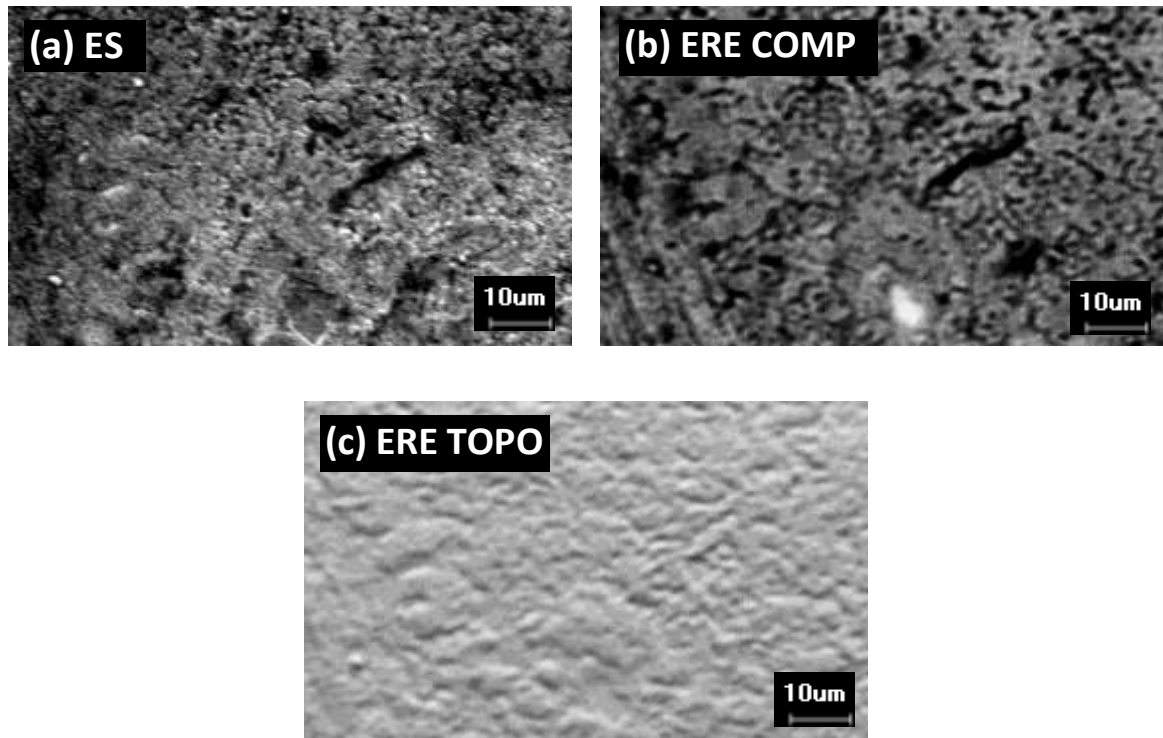


Figura 4-20 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra GC30 ampliada 1000X.

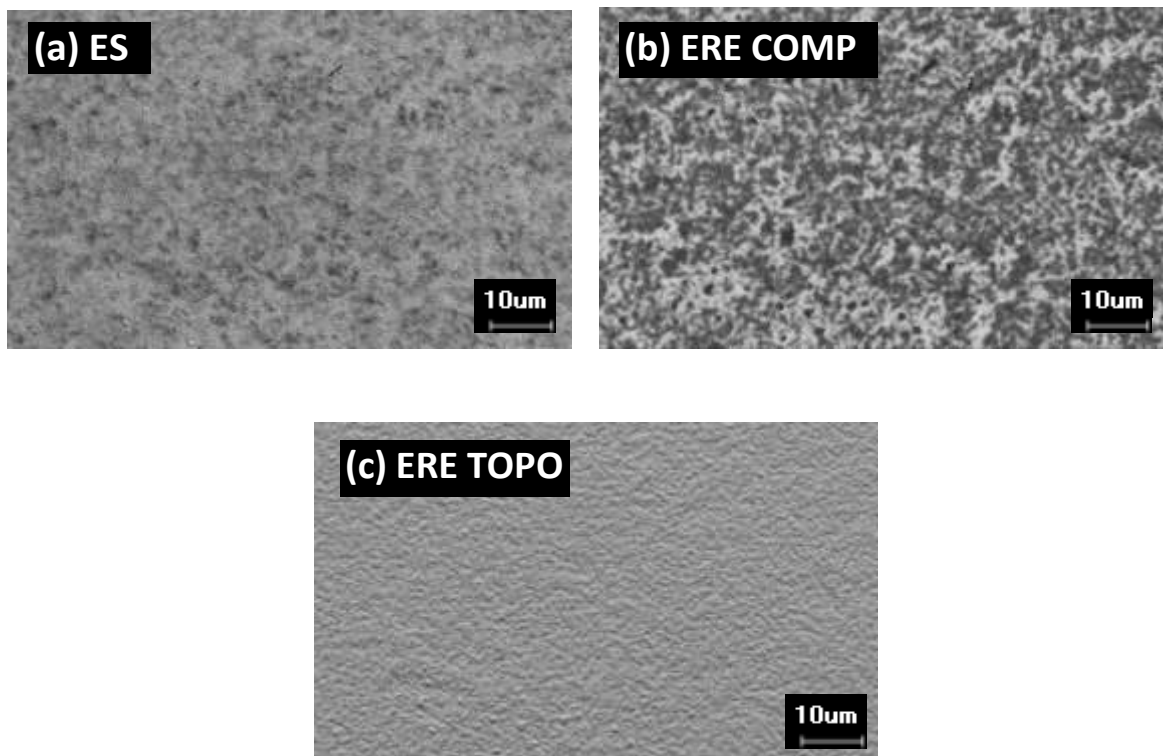


Figura 4-21: Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra GC60 ampliada 1000X.

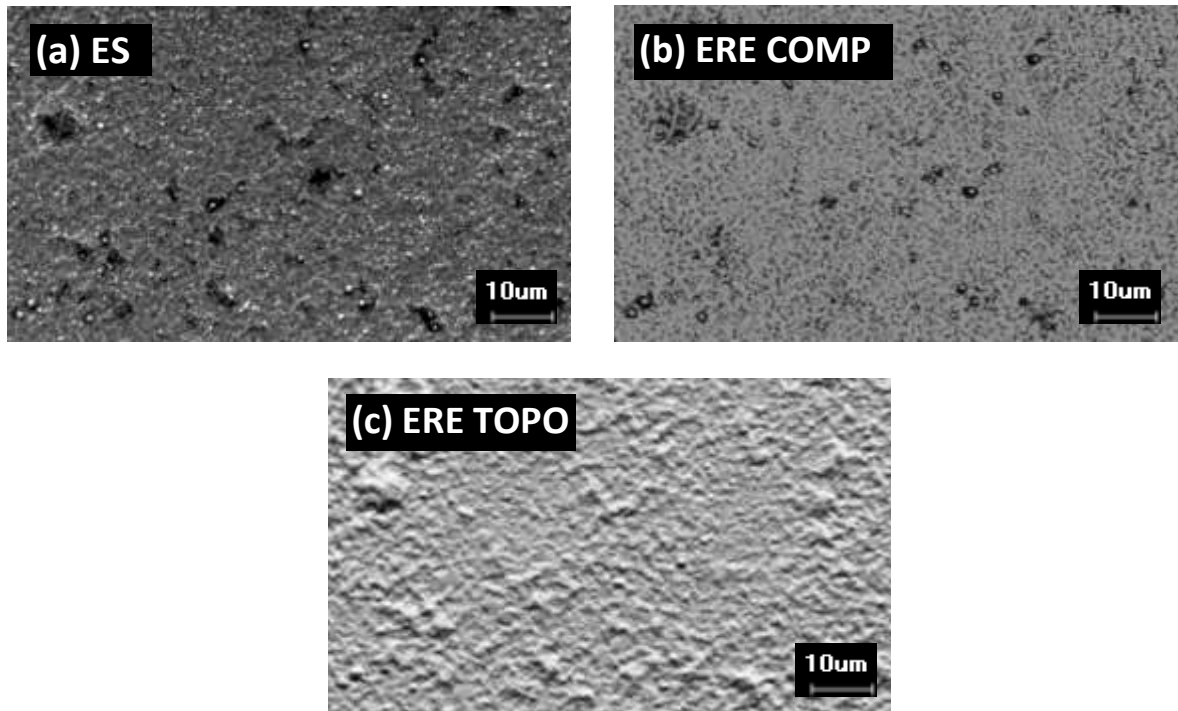


Figura 4-22 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra GC120 ampliada 1000X.

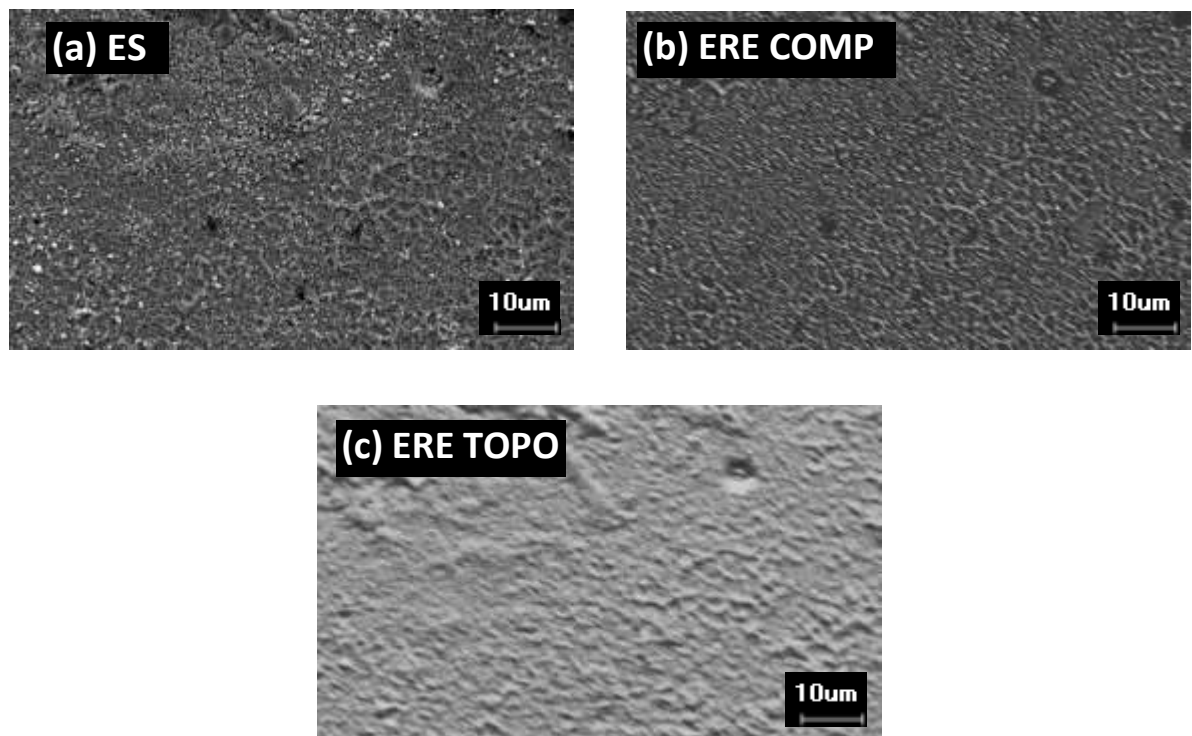


Figura 4-23 : Micrografias MEV (a) ES, (b) ERE Composicional e (c) ERE Topográfica da amostra GC180 ampliada 1000X.

4.5 Rugosidade

A tabela 4-5, mostra a rugosidade média (Ra) e a rugosidade de profundidade média (Rz) dos substratos após a aplicação do filme de TiN. O valor médio da rugosidade do substrato de Titânio CP II polido é de 0.8 nm e a rugosidade média das amostras com a camada de TiN apresenta uma rugosidade no mínimo 77 vezes maior.

O aumento da rugosidade verificado nas imagens MEV de ES e ERE Topográficas já era esperado, o principal fator que contribui pra este aumento é o *pré-sputtering* das amostras. Quando a limpeza a plasma é realizada, ocorrem alterações superficiais ocasionadas pelo processo de ablação que remove espécies da superfície exposta. Os átomos do gás utilizado na limpeza ao se chocarem com a superfície podem transferir momento suficiente para romper ligações químicas, liberando espécies para o plasma através do processo de *sputtering*. Reações acontecem e as espécies do plasma e átomos da superfície podem combinar-se, gerando grupos voláteis que são emitidos para o plasma, modificando a topografia superficial. O principal contribuinte para este aumento da rugosidade é o uso do hidrogênio no processo. O átomo de hidrogênio reage com o oxigênio superficial proveniente da oxidação do substrato produzindo vapor d'água (H₂O).

Tabela 4-5 : Rugosidade média (Ra) das amostras GC e CO

Rugosidade (nm)		Ra
CO30	30 minutos	189
CO60	60 minutos	165
CO160	120 minutos	123
CO180	180 minutos	156
GC30	30 minutos	62
GC60	60 minutos	44
GC120	120 minutos	70
GC180	180 minutos	180

Podemos observar os dados apresentados na figura 4-24, que para os tratamentos realizados com o uso da gaiola catódica a rugosidade aumenta com o aumento do tempo de processo, nos tratamentos com cátodo oco não há uma uniformidade em relação à rugosidade das amostras, demonstrando apenas uma tendência à diminuição da rugosidade com o aumento do tempo de processamento. Fato que se deve aos diferentes mecanismos de

deposição, já explicados na análise das imagens de ERE Topográfica das amostras GC no item 4.4.2.

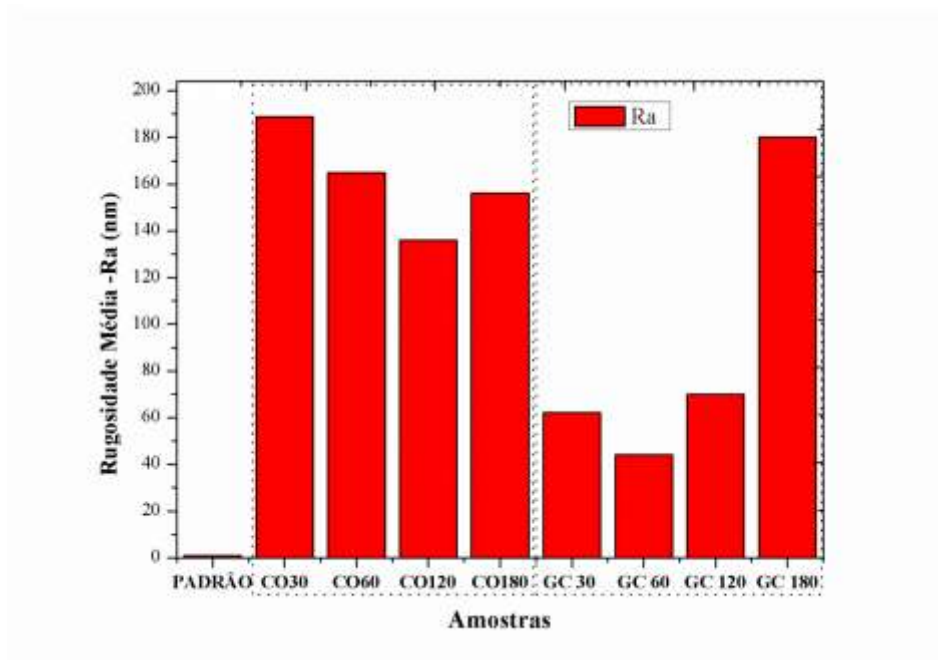


Figura 4-24: Medidas de rugosidade através do Ra para cada grupo de tratamento

4.6 Comparação dos Resultados

A figura 4-25, mostra a comparação entre os resultados da caracterização Raman, EDS e a rugosidade, das amostras GC e CO. Nela pode-se verificar que nas amostras tratadas do tipo CO, não houve uma uniformidade em relação aos resultados esperados.

As amostras CO60 e CO120 não apresentaram espectros Raman característicos para deposição de nitreto de titânio. A análise de EDS destas amostras apresentaram uma relação N/Ti menor que 50% indicando a presença de nitrogênio na amostra, porém não na forma de filme. A alta temperatura do processo e a contaminação de oxigênio contribuíram para o insucesso na obtenção do filme.

Para as amostras do tipo GC, podemos inferir sucesso na obtenção dos filmes, apesar do aumento do oxigênio nas amostras. Ao avaliarmos a rugosidade, a espectroscopia Raman e o EDS na figura 4-25, podemos concluir que todas as amostras GC tiveram a formação de TiN em sua superfície. Na amostra GC 60, percebe-se as mudanças de padrão em relação às outras amostras, o cálculo estequiométrico a partir da espectroscopia Raman indicou uma razão N/Ti de aproximadamente 50%, a análise de EDS, apresentou uma razão N/Ti menor que a amostra GC 30, que passou por um tratamento de menos tempo. A principal explicação para a ocorrência é de que o filme da amostra GC 60 apresentou também na análise de EDS

menos oxigênio do que a amostra GC30, fato que contribuiu para a redução do percentual relativo de Nitrogênio na amostra GC30, por que o EDS detectou muito Oxigênio, diminuindo o %at de Ti detectado pelo EDS, consequentemente aumentando a relação N/Ti, confirmado pela imagem de ERE Composicional, que apresenta regiões de elevado contraste (regiões escuras) em relação a outras áreas, indicando a presença de muitos átomos leves (O,N), indicando a formação de TiO_2 ou TiNO , fato que ocorreu nas amostras GC60 em menor quantidade, indicando que nesta amostra não havia tanto oxigênio intersticial e uma maior razão N/Ti relativa do que a amostra GC30, comprovado pela espectroscopia Raman. Para as amostras GC30, GC 120 e GC 180 houve um padrão entre as razões do N/Ti (%) obtidos por EDS e Raman.

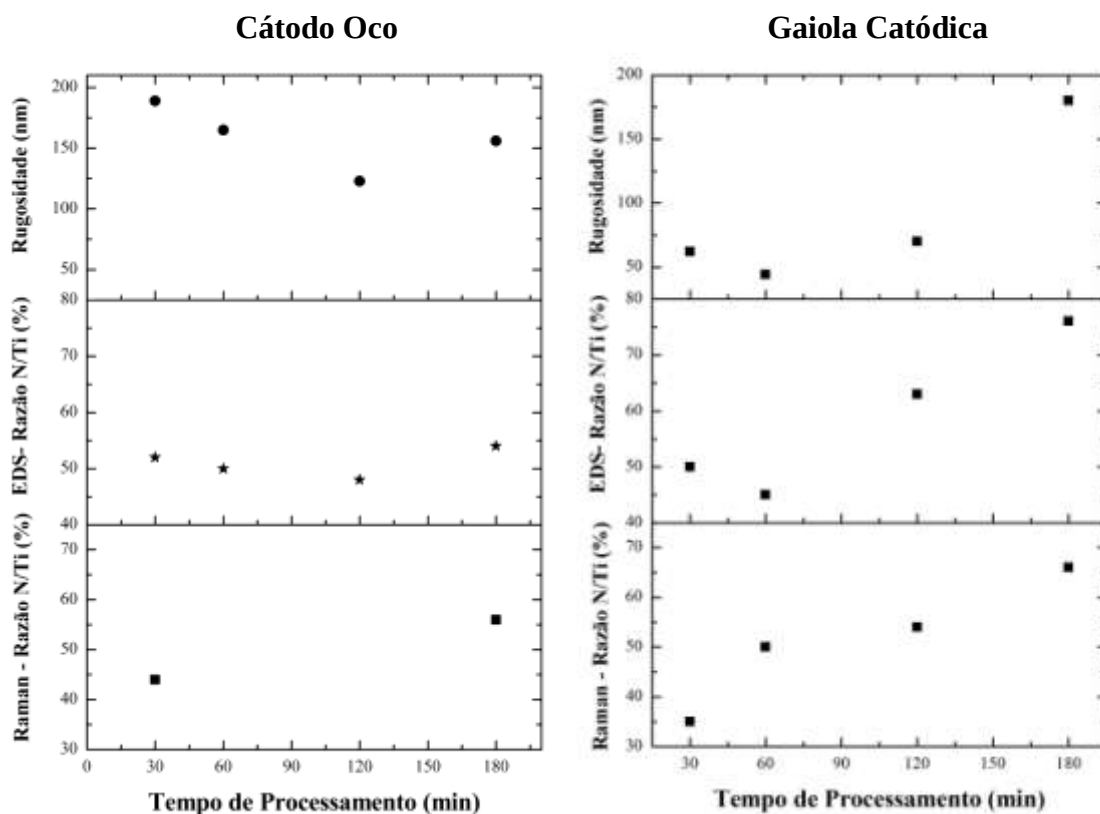


Figura 4-25: Comparação entre os resultados da caracterização das amostras nos diferentes métodos de deposição

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:

1. A espectroscopia Raman pode ser utilizada como caracterização qualitativa e semi-quantitativa de filmes finos de TiN, além de ser uma caracterização não invasiva e não destrutiva. Permitindo uma avaliação inicial rápida do processo realizado. Seu uso torna-se atrativo principalmente quando as amostras analisadas não podem sofrer danos, nem ficar em ambientes de baixa pressão ou alta temperatura durante a caracterização.

2. A análise dos espectros Raman, possibilita comprovar o efeito do tempo e das condições de deposição no comportamento dos espectros dos filmes. Os deslocamentos das bandas acústicas e ópticas observadas nos espectros da superfície das amostras permite comprovar as alterações na estrutura cristalina dos filmes e a presença do oxigênio no processo de formação. Permitindo que esta técnica seja utilizada não apenas para a confirmação da deposição, mas também para avaliar o processo e possíveis contaminações.

3. Os espectros e as análises quantitativas realizadas pelo EDS nos permitiu avaliar a evolução da razão N/Ti nas amostras, confirmando o crescimento da razão com o aumento do tempo de processamento, verificado na espectroscopia Raman, permitindo a caracterização do material depositado.

4. A análise das imagens MEV de ES e ERE Composicional e Topográfica, permitiu a verificação da homogeneidade composicional e estrutural das amostras revestidas. Corroborando com os resultados obtidos no ensaio de rugosidade das amostras.

5. A união das técnicas de caracterização (Raman, MEV, EDS e Rugosidade) permite ir além da análise das amostras revestidas, permite a avaliação dos dois diferentes processos e ajuda a confirmar as possíveis contaminações ou a deposição de outros compostos.

6. Por apresentar maior homogeneidade e uma maior consistência nos resultados da caracterização, podemos afirmar que o método de deposição por Gaiola Catódica possui várias características superiores ao método do Cátodo Oco, dentre elas, a menor contaminação das amostras e a maior facilidade de obtenção de filmes de TiN.

7. As amostras tratadas com cátodo oco sofrem mais com a contaminação por oxigênio, fazendo com que os filmes depositados possuam uma razão O/Ti maior do que as amostras tratadas pelo método da Gaiola Catódica. Indicando a formação de oxinitretos de titânio e dióxido de titânio.

8. A presença de oxinitretos (TiN_xO_y) nos filmes depositados pelo processo, apesar da ocorrência devido a contaminações no processo. Abre um leque de estudos para desenvolver técnicas de deposição de filmes de TiNO com o uso da gaiola catódica, cuja aplicações vão desde a produção de células fotovoltaicas, janelas transparentes ao infravermelho e revestimentos resistentes ao desgaste.

Dentre as perspectivas futuras para este trabalho estão à utilização de outros mecanismos de caracterização de materiais como, por exemplo, Difração de Raios-X (DRX), Dispersão de Comprimento de Onda (WDS), Análise por Reações Nucleares (NRA), nanodureza e o mapeamento por microscopia de força atômica (AFM) dos filmes depositados através das duas técnicas, com o objetivo de obter informações detalhadas sobre a morfologia destes filmes, verificar o comportamento cristalino e a distribuição atômica de sua estrutura. A realização de um estudo detalhado e específico para determinar a melhor forma de reduzir o oxigênio residual, seja através da limpeza química das amostras e acessórios ou modificações de parâmetros de *pré-sputtering* (tipos e percentual de gases para limpeza, tempo, temperatura e pressão) , além de melhorias no sistema de vedação para evitar a sua deterioração e consequentemente a contaminação do meio.

Referências

REFERÊNCIAS

- AGUZZOLI, C. et al. Atomic transport and chemical reaction in TiN/Ti nanolayers on plasma nitrided steel. **Applied Physics A**, v. 94, n. 2, p. 263-269, 2009. ISSN 0947-8396.
- ALMEIDA, E. O. D. **Desenvolvimento de um sistema a jato de plasma obtido em cátodo oco para deposição de filmes finos**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- ALVES JÚNIOR, C. **Nitretação a plasma: fundamentos e aplicações**. 1º Edição. Natal, RN: EDUFRN, 2001.
- ALVES JÚNIOR, C. et al. Nitriding of titanium disks and industrial dental implants using hollow cathode discharge. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 11, p. 3657-3663, 2006. ISSN 0257-8972.
- ARAÚJO, F. O. D. **Desenvolvimento e caracterização de dispositivos para deposição de filmes finos por descarga em cátodo oco**. 2006. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- ARAÚJO, F. O. D. 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. ISSN 1983-4047.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 4287**: Especificações geométricas do produto (GPS): Rugosidade: método do perfil - Termos, definições e parâmetros de rugosidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.
- BELL, T. et al. Surface engineering of titanium with nitrogen. **Surface engineering**, v. 2, n. 2, p. 133-143, 1986. ISSN 0267-0844.
- BOGAERTS, A. et al. Gas discharge plasmas and their applications. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 4, p. 609-658, 2002. ISSN 0584-8547.
- BOUKROUH, S. et al. Reactive direct current magnetron sputtered TiO₂ thin films with amorphous to crystalline structures. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 18, p. 6353-6358, 2008.
- BURAKOWSKI, T.; WIERZCHON, T. **Surface Engineering of Metals: Principles. Equipment, Technologies CRC**, v. 1, 1999.
- CHEN, C. et al. Raman Spectra of Titanium Nitride Thin Films. **CHINESE JOURNAL OF PHYSICS-TAIPEI**, v. 32, p. 205-210, 1994. ISSN 0577-9073.
- CHENG, Y. 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. ISSN 0021-8979.
- CONSTABLE, C.; YARWOOD, J.; MÜNZ, W.-D. Raman microscopic studies of PVD hard coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 116, p. 155-159, 1999. ISSN 0257-8972.

DAUDT, N. D. F. **Influência dos parâmetros de processo na deposição de nitreto de titânio por plasma em gaiola catódica**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DING, Z. H. 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. ISSN 0925-8388.

FERNANDES, A. C. **Desenvolvimento de filmes finos de TiC_xO_y**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Escola de Engenharia, Universidade do Minho, Portugal.

FOUILLAND, L. et al. Composition and tribological characterization of chemically vapour-deposited TiN layer. **Surface and Coatings Technology**, v. 100, p. 146-148, 1998. ISSN 0257-8972.

HÜBLER, R.; ALBERTS, L.; WOLF, G. 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. ISSN 0257-8972.

JORIO, A. et al. Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 66, n. 11, p. 115411, 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.66.115411>>.

KRUG, C. **Filmes finos dielétricos para dispositivos microeletrônicos avançados**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

LEWIS, B.; ANDERSON, J. C. **Nucleation and growth of thin films**. Academic Press New York, 1978.

LIMA, S. C. **Desenvolvimento de um sistema de nitretação a plasma e investigação da influência da temperatura e composição da atmosfera na nitretação da liga Ti-6Al-4V**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MATTOX, D. M.; MATTOX, V. H. **Vacuum Coating Technology**. Springer, 2003.

MCCLANAHAN, E. D.; LAEGREID, N. Production of thin films by controlled deposition of sputtered material. In: (Ed.). **Sputtering by Particle Bombardment III**: Springer, 1991. p.339-377. ISBN 3540534288.

MENTHE, E. et al. Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 74, p. 412-416, 1995. ISSN 0257-8972.

MONTGOMERY JR, G. 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. ISBN 0080491782.

ROCHA, L. et al. Structural and corrosion behaviour of stoichiometric and substoichiometric TiN thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 180, p. 158-163, 2004. ISSN 0257-8972.

ROQUINY, P.; BODART, F.; TERWAGNE, G. Colour control of titanium nitride coatings produced by reactive magnetron sputtering at temperature less than 100 C. **Surface and Coatings Technology**, v. 116, p. 278-283, 1999. ISSN 0257-8972.

SESHAN, K. **Handbook of thin film deposition**. William Andrew, 2012. ISBN 1437778747.

SILVA NETO, J. C. D. Capítulo 3 - Instrumentos De Medição E Controle Dimensional. In: NETO, J. C. D. S. (Ed.). **Metrologia e Controle Dimensional**: Elsevier Editora Ltda., 2012. p.37-100. ISBN 978-85-352-5579-9.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0470011823.

SOUSA, R. R. M. **Nitretação em plasma com gaiola catódica: investigação do mecanismo e estudo comparativo com a nitretação em plasma de tensão contínua**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN.

SOUSA, R. R. M. et al. Cathodic cage nitriding of samples with different dimensions. **Materials Science and Engineering: A**, v. 465, n. 1, p. 223-227, 2007. ISSN 0921-5093.

SPENGLER, W. 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.

TAKEDA, S. et al. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 392, n. 2, p. 338-344, 2001. ISSN 0040-6090.

TATSCH, P. J. Deposição de filmes finos. In: UNICAMP (Ed.). **Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CI's MOS**. Campinas: Centro de Componentes Semicondutores da Universidade Estadual de Campinas, 2000. cap. 11,

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. ISSN 0022-5355.

TRENCZEK-ZAJAC, A. et al. Structural and electrical properties of magnetron sputtered Ti(ON) thin films: The case of TiN doped in situ with oxygen. **Journal of Power Sources**, v. 194, n. 1, p. 93-103, 2009. ISSN 0378-7753.

VASCONCELLOS, M. et al. Micro-Raman characterization of plasma nitrided Ti6Al4V-ELI. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 2, p. 275-279, 2007. ISSN 0257-8972.

VAZ, F. et al. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical properties of TiN thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 2, p. 317-323, 2005. ISSN 0257-8972.

WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. **Thin film materials technology: sputtering of control compound materials.** Springer, 2004. ISBN 3540211187.