

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA.**

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE FILMES DE Ti E TiN E
DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA MODIFICADO
*TRIODO-MAGNETRON-SPUTTERING.***

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA.**

LUÍS CÉSAR FONTANA

FLORIANÓPOLIS, AGOSTO DE 1997.

**ESTUDO DA DEPOSIÇÃO DE FILMES DE Ti E TiN E DESENVOLVIMENTO
DO SISTEMA MODIFICADO
TRIODO-MAGNETRON-SPUTTERING.**

LUÍS CÉSAR FONTANA

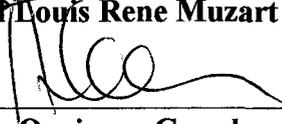
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

DOUTOR EM ENGENHARIA

**ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA DOS MATERIAIS, E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA.**



Prof. Dr. Joel Luís Rene Muzart - Orientador.



Prof. Dr. Abelardo A. de Queiroz - Coordenador do curso.

BANCA EXAMINADORA:



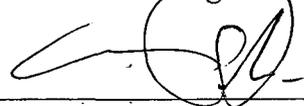
Prof. Dr. Wido Shereiner - Relator.



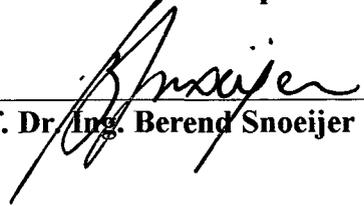
Prof. Dr. Pedro Nascente



Prof. Dr. Ing. Walter L. Weingaertner



Prof. Dr. Carlos V. Speller



Prof. Dr. Ing. Berend Snoeijer

Para

Meus irmãos,

Clarisse, Arlete e Hermes

Meus pais,

Tereza e Arnaldo Fontana

Meu irmão & família,

Amilton, Mônica

Vinicius e Luana.

Agradecimentos.

- À Ana Cecília, pelo companheirismo e apoio em todos os momentos.
- Aos colegas e professores do Laboratório de Plasma, LABMAT e Laboratório de Cristais Líquidos da UFSC, pelo convívio, amizade, discussões e cooperação.
- Aos companheiros de jornada, Iêda, Daniel, Assis, Aloir, Ivonete, Luciano, Suzy, Daniele, Marcos, Guido, Zé Mário e Alberto, pela amizade e companheirismo.
- Ao Professor Dr. Joel L. R. Muzart pela orientação e discussões que enriqueceram muito este trabalho.
- Ao Prof. Dr. Sérgio A. B. Bilac, pela participação e orientação na etapa inicial do trabalho.
- Ao Professor Carlos V. Speller, pela amizade e cooperação na área de Espectrometria de Massa.
- Ao técnico em mecânica Joaquim Dutra Coelho pela competência e dedicação na montagem experimental.
- Aos funcionários Edson Lobo e Isaura.
- Ao Prof. Dr. Berend Snoejer, pelo fornecimento de pó de Ti, Cr e V, trazidos da Alemanha, usados neste trabalho para a confecção de alvos desses materiais.
- Ao Laboratório de Materiais LABMAT, pela estrutura técnica e suporte financeiro que possibilitaram a realização deste trabalho.
- Ao Laboratório de Mecânica de Precisão LMP da UFSC, em nome do professor Walter L. Weingaertener e do estudante Rodrigo P. Zeilmann, pela amizade e pelos trabalhos de cooperação em aplicações de filmes de TiN em ferramentas de corte.
- Ao Departamento de Física da UDESC/FEJ que permitiu meu afastamento parcial para a conclusão deste trabalho.
- À biblioteca do Instituto de Física da UFRGS pelo fornecimento de artigos científicos.
- À Líquid Carbonic / White Martins, pela doação de gases especiais usados neste trabalho.
- Ao CNPq/RHAE pelo suporte financeiro.

Índice.

1. Introdução.	1
2. Processos de Deposição por Sputtering.	3
2.1 Física de Descargas.	3
2.2 Potencial do Plasma.	7
2.3 Processos de Sputtering.	8
2.3.1 Sputtering Convencional	9
2.3.2 Magnetron Sputtering	14
2.3.3 Tipos de Magnetron-Sputtering.	20
2.4 Deposição Reativa por Magnetron-Sputtering.	21
3. Formação e Propriedades do Filme	24
3.1 Adsorção e difusão superficial.	25
3.2 Nucleação e crescimento	28
3.3 Razão de Deposição e Contaminantes.	31
3.4 Aquecimento do Substrato.	33
3.5 Bombardeamento do Filme por Partículas Energéticas.	34
3.6 Modelo de Zonas de Crescimento.	37
3.6.1 Modelo de Zonas de Movchan-Demchishin	38
3.6.2 Extensão do Modelo de Zonas para o Sputtering.	39
3.7 Aderência do Filme ao Substrato.	40
3.7.1 Aderência de Filmes Depositados por Magnetron Sputtering.	43
4. Montagem e Procedimentos Experimentais.	45
4.1 A Câmara de Descargas.	45
4.2 Sistema de Vácuo e Limpeza do Alvo.	47
4.3 O Magnetron	47
4.4 Preparação das Amostras de Substrato.	48
4.5 Alimentação Catódica.	49
4.6 Medidas e Controle de Parâmetros.	50
4.7 Caracterização dos Filmes Depositados.	51
5. Resultados e Discussões - Parte I.	52
5.1 Curvas Características do Magnetron Sputtering.	52
5.2 Influência da Temperatura e da Polarização do Substrato na Morfologia do Filme	53
5.3 Deposição reativa de TiN via magnetron-sputtering.	58
5.4 Nitretação de Filmes de Ti e Ti[M]	61
5.5 Deposição de filmes de Ti, TiV, TiCr e TiCrV.	66

5.6 Nitretação dos filmes de Ti, TiV, TiCr e TiCrV.	67
5.7 Conclusões - Parte I.	74
6. Resultados e Discussões II: O Triodo-Magnetron-Sputtering.	75
6.1 Temperatura e Densidade Eletrônica.	76
6.2 Esquema da Montagem Experimental do TMS.	79
6.3 Tensão de ignição e Distância Tela/Alvo.	79
6.4 Pressão, Voltagem e Corrente: Ampliação da Faixa de Operação.	83
6.5 Polarização da Tela.	85
6.5.1 Curvas de Polarização da Tela.	86
6.5.2 Variação da Corrente no Alvo em Função da Polarização da Tela.	88
6.5.3 Variação da Corrente na Tela em Função da Voltagem do Alvo.	88
6.6 O que pode mudar em filmes depositados por TMS?	90
6.7 Análises Metalográficas de Filmes de Ti Depositados por TMS.	91
6.8 Deposição Reativa de TiN via Triodo-Magnetron-Sputtering.	95
6.8.1 Influência da proporção de N ₂ /Ar na corrente e pressão da descarga.	95
6.8.2 Curvas de histerese.	100
6.8.3 Discussões sobre a deposição reativa via TMS.	104
6.8.4 Topografia de Superfície de Filmes de TiN Obtidos por Deposição Reativa via TMS.	110
6.8.5 Aplicações em Ferramentas de Corte.	112
7. Conclusão.	115
8. Bibliografia.	118

Lista de Figuras.

Figura 2-1: Característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (reproduzido de Vossen e Kern [30]).	3
Figura 2-2: Lei de Paschen.	5
Figura 2-3: Regiões luminescentes, voltagem e espaço de cargas em função da posição entre os eletrodos em uma descarga luminescente dc (reproduzido de Chapman [32]).	6
Figura 2-4: Distribuição do potencial numa descarga dc [32]	7
Figura 2-5: Interação de íons com a superfície (Reproduzido de [35])	8
Figura 2-6: Esquema de um Sputtering Convencional.	10
Figura 2-7: Rendimento no sputtering do cobre em função do íon incidente [32].	11
Figura 2-8: Variação do rendimento em função da energia do íon incidente [32].	12
Figura 2-9: Cinética de partículas: (a) sputtering convencional (b) magnetron sputtering.	14
Figura 2-10: Movimento de um elétron em campos magnético e elétrico estáticos.	16
Figura 2-11: Movimento de um elétron ejetado de uma superfície com velocidade v na região de um campo magnético B paralelo à superfície: (a) sem campo elétrico; (b) com campo elétrico decrescente [32].	16
Figura 2-12: Representação esquemática de um Magnetron-Sputtering desbalanceado.	20
Figura 2-13: Deposição de TiN via Magnetron-Sputtering operando a uma potência de 10kW em mistura gasosa N_2 -Ar. Curvas de histerese para: (a) variação da pressão parcial com o fluxo de N_2 (controlado por fluxímetro); (b) razão de deposição versus fluxo de N_2 .	23
Figura 3-1: Distribuição de energia potencial numa superfície lisa (A); e numa superfície com degrau (B). Na notação da figura, E =energia potencial; E_D =energia de difusão; E_a =energia de dessorção.	26
Figura 3-2: Energia livre de formação de um agregado de material de filme (núcleos em função do tamanho)	29
Figura 3-3: Representação esquemática da formação de um filme fino (repr. de 23).	30
Figura 3-4: Variação da tensão em função da pressão do gás de trabalho, para filmes de diversos materiais, depositados por magnetron-sputtering (razão de deposição: 600Å/min.) [65].	36
Figura 3-5: Modelos de zonas estruturais para filmes. (a) Modelo proposto por Movchan-Demchishin; (b) Modelo proposto por Thorton para filmes metálicos obtidos por sputtering.	39
Figura 3-6: Região interfacial entre dois cristais A e B (fases α e β respectivamente) com: (a) mesma estrutura e parâmetros cristalinos idênticos; (b) mesma estrutura mas tendo diferentes parâmetros cristalinos.	42
Figura 3-7: Arranjo atômico do plano (111) de uma estrutura cristalina cfc.	42
Figura 4-1: Esquema da montagem experimental do sistema de deposição de filmes tipo magnetron-sputtering, montado no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).	46
Figura 4-2: Magnetron Sputtering: (A) vista frontal; (B) vista de perfil mostrando a disposição dos ímãs; (C) área de erosão do alvo após o sputtering.	48
Figura 4-3: Representação esquemática do circuito usado para alimentação do magnetron.	50
Figura 4-4: (A) Pulsos de voltagem aplicada ao alvo (catodo) - observado em osciloscópio; (B) pulsos de corrente da descarga.	50
Figura 5-1: Característica corrente x voltagem do sistema magnetron montado no laboratório LABMAT/UFSC comparado com um diodo planar [12].	52
Figura 5-2: Variação da densidade de corrente em função da voltagem de polarização do substrato.	54
Figura 5-3: Filme de Ti depositado sobre uma camada de óxido criada na superfície de uma amostra de aço ABNT4340 por oxidação iônica. O óxido se desprende da superfície da amostra, permitindo assim destacar o filme para a análise da morfologia, via MEV.	56
Figura 5-4: Micrografia, obtida por MEV, da região da fratura de filmes de Ti depositados por magnetron-sputtering. A estrutura colunar do filme torna-se mais fina na medida em que se aumenta a temperatura e o valor negativo da voltagem de polarização.	57

Figura 5-5: Micrografia de um filme de TiN depositado por magnetron-sputtering. Observe que o filme acompanha a curvatura da amostra. Aumento 1750x. _____	59
Figura 5-6: Difratometria de raios-x de amostras de aço ABNT4340 recobertas com filmes de TiN, via magnetron-sputtering. O aumento da polarização negativa das amostras favorece o crescimento do filme com o plano mais compacto (cfc-111) paralelo à superfície do substrato. _____	60
Figura 5-7: Taxa de crescimento das camadas de nitretos, na nitretação iônica do titânio a 800°C e 900°C [84]. _____	62
Figura 5-8: Diagrama de equilíbrio Ti-N [87]. _____	63
Figura 5-9 - Diagramas de fase: (A) TiV e (B) TiCr. [87]. _____	64
Figura 5-10 - Esquema da montagem experimental do magnetron com alvo fabricado a partir de aglomerados de pós. _____	65
Figura 5-11: Análise química, via microsonda, de filmes obtidos a partir do sputtering de um alvo constituído de aglomerado de pós. (A) Ti/V; (B) Ti/Cr; (C) Ti/Cr/V Observa-se que a composição química do filme é muito próxima da composição do aglomerado de pós que constitui o alvo. _____	68
Figura 5-12: Micrografia de uma amostra de aço ABNT4340 recoberta com filme de Ti e nitretada ionicamente. _____	70
Figura 5-13: Espectro de difração de raios-x de uma amostra de aço ABNT4340 recoberta com filme de Ti e nitretada ionicamente durante 4h a 900°C, em atmosfera de N ₂ (80%)/Ar(20%). _____	70
Figura 5-14: Análise química das diferentes camadas superficiais de uma amostra de aço ABNT4340 recoberta com um filme de Ti, após ser nitretada ionicamente a 900°C. (A)- camada externa do filme (camada nitretada); (B)- camada interna do filme (região com maior concentração de carbono); (C)- interface filme/substrato; (D)- substrato de aço ABNT 4340. _____	72
Figura 5-15: Rompimento, na interface, de filmes de TiV-(A); TiCr-(B) e TiVCr-(C) por aumento volumétrico devido à transformação de fase (hc)→(ccc) em baixa temperatura (MEV). _____	73
Figura 6-1: Distribuição espacial da densidade e temperatura eletrônicas em um sistema de sputtering convencional (A e B) e em sistema magnetron-sputtering (C e D). Fluxo de Ar=2sccm; pressão=50 mTorr; potência da descarga=10W; distância anodo-catodo =76mm (reproduzido de Tao et al [103]). _____	77
Figura 6-2 : Representação esquemática de uma possível mudança na homogeneidade da região luminescente do plasma, em um magnetron, proporcionado pela introdução de uma tela próximo ao catodo: (A) DMS- A densidade de plasma é bastante inhomogênea; (B) TMS- A densidade do plasma é mais homogênea e a região luminescente fica concentrada entre a tela e o alvo. _____	79
Figura 6-3: Esquema da montagem experimental do sistema Triodo-Magnetron-Sputtering. Somente a presença da tela, próximo ao alvo, diferencia este sistema do sistema Diodo-Magnetron-Sputtering. _____	80
Figura 6-4: Sistema Triodo-Magnetron-Sputtering: tensão de ignição em função da distância tela/alvo. _____	82
Figura 6-5: Variação do campo magnético em função da distância axial da superfície do alvo. Campo medido perpendicularmente ao anel de erosão. _____	82
Figura 6-6: Relação voltagem-corrente dos sistemas diodo e triodo magnetron-sputtering para diferentes pressões de argônio. Observa-se que o triodo-magnetron-sputtering pode operar em voltagem mais baixa e pressões mais baixas. _____	84
Figura 6-7 Relação corrente-voltagem dos sistemas diodo e triodo magnetron-sputtering para diferentes pressões de argônio plotado em escala logarítmica. _____	84
Figura 6-8: Corrente em função da voltagem de polarização da tela, durante a descarga no alvo. _____	87
Figura 6-9: Influência da polarização da tela na corrente do alvo. _____	87
Figura 6-10: Variação das correntes da tela e do alvo em função da voltagem aplicada no alvo, para três casos: (1) tela polarizada positivamente; (2) tela polarizada negativamente e (3) tela aterrada. _____	89
Figura 6-11: Morfologia de filmes depositados por DMS e TMS: Filme depositado em temperatura ambiente e com o substrato em potencial flutuante, via DMS (A) e via TMS (B); Filme depositado com substrato a 400°C e polarizado a -100V via DMS (C) e via TMS (D); superfície de filmes de Ti depositados a 400°C e -100V via DMS (E) e TMS (F). _____	94
Figura 6-12: Variação da corrente do alvo em função da concentração de N ₂ na câmara de descargas. Comparação entre o diodo e triodo-magnetron-sputtering. _____	97
Figura 6-13: Variação da pressão total na câmara de descargas em função do fluxo de N ₂ _____	97

- Figura 6-14:** Variação da corrente do alvo em função da concentração de N_2 na câmara de descargas. Comparação entre o diodo e triodo-magnetron-sputtering operando na mesma potência e diferentes pressões. _____ 99
- Figura 6-15:** Variação da corrente no alvo e pressão na câmara em função da voltagem aplicada ao alvo, para uma mistura de $Ar(5,6sccm)+N_2(3,6sccm)$; acima de 450V atinge-se a taxa máxima de reação de N_2 com o Ti arrancado do alvo. _____ 100
- Figura 6-16:** Ciclo de histerese da pressão na câmara em função do fluxo de N_2 , verificado em nosso sistema de deposição magnetron-sputtering convencional. _____ 101
- Figura 6-17:** Variação da pressão na câmara de descarga (N_2+Ar) em função do fluxo de N_2 . Não se observa ciclo de histerese, como no caso do diodo-magnetron-sputtering. _____ 102
- Figura 6-18:** Difratometria de raios-x de amostras recobertas com filmes de TiN obtidos por deposição reativa, via TMS, com diferentes proporções de N_2 na mistura gasosa do gás de trabalho ($t=25min$; $V_p=-100V$; $T=400^\circ C$). _____ 103
- Figura 6-19:** Micrografias de amostras recobertas com filmes de TiN, obtidos por deposição reativa via TMS com diferentes proporções de N_2 na mistura gasosa N_2/Ar . A espessura do filme diminui com o aumento da proporção de N_2 . (A) $fluxo(N_2)/fluxo(Ar)=0,36$; (B) $fluxo(N_2)/fluxo(Ar)=0,64$; (C) $fluxo(N_2)/fluxo(Ar)=1,1$. _____ 103
- Figura 6-20:** Deposição reativa de TiN via DMS: diagrama representativo da interdependência entre o fluxo de N_2 , a pressão parcial de N_2 , o consumo de N_2 e o envenenamento do alvo. As condições para se obter TiN reduz-se a uma pequena área próximo ao centro da base do diagrama. A área pontilhada representa uma região de instabilidade da descarga. _____ 105
- Figura 6-21:** Deposição reativa de TiN via TMS: diagrama representativo da interdependência entre o fluxo de N_2 , a pressão parcial de N_2 , o consumo de N_2 e o envenenamento do alvo. A faixa de operação da variável -Fluxo N_2 - para obtenção de TiN(substrato) é bastante ampliada em relação àquelas do DMS (Figura 6-20). _____ 106
- Figura 6-22:** Evolução da razão de bombardeamento R_i em função do fluxo de N_2 na câmara de descargas para o DMS e TMS em diferentes condições de operação. Observa-se que, para o TMS, as condições de operação para obtenção de TiN com alta razão de deposição é bem definida pelo gráfico. 109
- Figura 6-23:** Topografia da superfície de amostras de aço ABNT 4340 recobertas com filmes de TiN: (A-1000x e B-4000x) depositado por magnetron-sputtering convencional; (C-1000x e D-4000x) depositado por TMS. No filme depositado por m. s. convencional (A e B) observam-se poros na superfície do filme. Nos filmes depositados por TMS (C e D) a superfície é mais lisa e não observam-se poros. _____ 111
- Figura 6-24:** Curvas de desgaste para ferramentas H1PK10 não revestidas (NR), ferramentas GC415 revestidas comercialmente com TiN (RC) e ferramentas H1PK10 revestidas na UFSC (RU) com filmes de TiN, via TMS. Observa-se, para os três ensaios, um menor desgaste das ferramentas revestidas na UFSC. 114

Lista de Tabelas.

<i>Tabela 2-1: Rendimento do Sputtering para diferentes íons com 500 eV [35].</i>	13
<i>Tabela 5-1: Parâmetros usados para a deposição de filmes de Ti por magnetron-sputtering.</i>	55
<i>Tabela 5-2: Parâmetros para a deposição de filmes de TiN em nosso sistema magnetron-sputtering.</i>	58
<i>Tabela 5-3: Parâmetros para a deposição de filmes de Ti e Ti[M] em nosso sistema magnetron-sputtering.</i>	67
<i>Tabela 5-4: Parâmetros para a nitretação de amostras de aço ABNT4340 recobertas com filmes de Ti.</i>	69
<i>Tabela 5-5: Microdureza de filmes de nitretos obtidos por deposição reativa (TiN -reativo) e por nitretação de filmes metálicos (dispersão na medida: $\pm 10\%$)</i>	71
<i>Tabela 6-1: Livre Caminho Médio (LCM) em função da pressão e da temperatura do gás.</i>	91
<i>Tabela 6-2: Parâmetros de deposição em diodo e triodo magnetron-sputtering com substratos em potencial flutuante e polarizados a -100V.</i>	93
<i>Tabela 6-3: Parâmetros de deposição de filmes de TiN depositados por DMS e TMS, correspondentes às micrografias apresentadas na Figura 6-23.</i>	112

Lista de Símbolos e Abreviaturas.

DMS - Diodo-Magnetron-Sputtering ou Magnetron-Sputtering convencional.

TMS - Triodo-Magnetron-Sputtering.

B - Campo magnético.

E - Campo elétrico.

Ti - Titânio.

TiN - Nitreto de Titânio.

Ar - Argônio.

N₂ - Nitrogênio molecular.

cfc - Cúbico de face centrada.

ccc - Cúbico de corpo centrado.

hc - Hexagonal compacto.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Pd - Produto *pressão* × *distância*.

LCM - Livre Caminho Médio.

Resumo.

A deposição reativa de filmes de TiN por magnetron-sputtering é processada por descargas elétricas em mistura gasosa composta por um gás reativo (N_2) e um gás inerte (Ar). Durante a deposição, o gás reativo pode reagir com o alvo ocasionando o fenômeno denominado “envenenamento do alvo” que reduz a razão de deposição e causa perturbação na descarga, chegando a interromper o processo. Neste trabalho duas alternativas são propostas para melhorar o processo: (1) deposição não reativa de filmes metálicos de Ti puro e em solução sólida com V e com Cr, realizando-se uma posterior nitretação iônica para a formação de filmes duros [TiN, Ti(V)N, Ti(Cr)N e Ti(CrV)N] e (2) mudanças na geometria de confinamento do plasma com a introdução de um terceiro eletrodo que consiste em uma tela posicionada entre o alvo e o substrato, a uma distância menor que 2cm do alvo.

A nitretação iônica de amostras recobertas com filmes de Ti puro em temperaturas acima de 890°C mostrou-se eficiente para a obtenção de filmes de TiN. Com o objetivo de diminuir a temperatura de nitretação, introduziu-se os elementos V e Cr aos filmes de Ti. A transformação de fase hc para ccc do Ti, obtida com a introdução dos elementos V e Cr, proporciona uma alta difusão do nitrogênio em temperaturas mais baixas, em torno de 650°C . Entretanto a obtenção de filmes duros por esse método não mostrou-se possível, pois na transformação de fase hc \rightarrow ccc das ligas Ti(V), Ti(Cr) e Ti(VCr) ocorre um aumento volumétrico do filme que se rompe na interface filme/substrato.

Com a introdução do terceiro eletrodo, a tela, cria-se um novo sistema chamado de Triodo-Magnetron-Sputtering. Esta modificação proporciona uma descarga com menor voltagem de ignição e, principalmente, mais estável. Observa-se um significativo aumento na taxa de ionização bem como na faixa de operação dos parâmetros da descarga como pressão, voltagem, corrente e proporção de N_2 na mistura gasosa N_2/Ar para deposições reativas de TiN. Também não observa-se o tradicional e indesejável ciclo de histerese que ocorre em deposições reativas por magnetron-sputtering convencional. A possibilidade de manter a descarga a pressões menores, observado na configuração Triodo-Magnetron-Sputtering, proporciona a deposição de filmes, tanto no modo metálico como no modo reativo, com alta densidade e estrutura de grãos muito finos. O recolhimento de elétrons frios pela tela, anteriormente aprisionados no campo magnético, e a menor impedância da descarga são as prováveis causas para o melhor desempenho do sistema Triodo-Magnetron-Sputtering em relação ao magnetron-sputtering-convencional.

Abstract.

The reactive deposition of TiN films, using the magnetron sputtering system, is carried out in a electric glow discharge of a gas mixture consisting of a reactive (N_2) and a noble (Ar) component. During the deposition, nitrogen reacts with the target producing the so called "poisoning" phenomena, which results in instabilities in the discharge, thus reducing the deposition rate. In such a situation, the process is frequently aborted. In this work, two alternatives are proposed to improve the process: (1) the non-reactive deposition of pure Ti films and Ti-V-Cr alloys, followed by ion nitriding to produce hard coatings [TiN, (Ti-V)N, (Ti-Cr)N, (Ti-Cr-V)N]; (2) the spatial modification of the plasma trapping, by introducing a third electrode constituting of a grid placed in front of the target at a distance shorter than 2 cm.

The ion nitriding of samples coated by Ti films, at a temperature higher than 890 °C resulted in an efficient process to obtain TiN films. In order to decrease the nitriding temperature, targets containing Ti, V and Cr were employed. The addition of V and Cr induced transformation on the alloy from hcp to bcc, thus enhancing the diffusion rate of nitrogen at lowers temperatures. However, at 650 °C, the phase transformation from hcp to bcc of the Ti-V, Ti-Cr and Ti-V-Cr alloys increased the volume of the structure, which induces cracking at the interface film / substrate.

The introduction of the grid as a third electrode, implies in a new system, wich we call triode magnetron sputtering. Such a modification provides a lower break down voltage and high stability of the discharge. A substantial increase in the ionization rate is observed and reactive deposition can be obtained for wide ranges of discharge parameters: pressure, voltage, current and N_2 / Ar gas mixture. In addition, the traditional and inconvenient hysteresis loop, typical of the conventional magnetron sputtering system, is not observed in the triode configuration. The discharge can be maintained at a lower pressure in the triode system as compared to the conventional magnetron, allowing deposition of highly dense films with refined grain stuctures in both the metallic and reactive mode. The cold electrons collected by the grid probably produce a better spatial distribution of the electronic temperature and density, resulting in a higher performance of the triode configuration as compared to the conventional system.

1. Introdução.

A deposição de filmes sobre peças ou componentes mecânicos é uma maneira de se obter mudanças nas suas propriedades superficiais independentemente do material do substrato. A deposição de filmes finos tem aplicações em diversas áreas tecnológicas, científicas e também para fins decorativos. Na área da metalurgia pode-se melhorar propriedades, tais como: resistência ao desgaste, dureza superficial, resistência à fadiga e degradação térmica. Outros campos de aplicação são: a microeletrônica, ótica, supercondutores, energia solar e proteção à corrosão [1-5].

Atualmente vários processos de deposição de filmes finos são conhecidos. Os processos que envolvem deposição pela fase de vapor podem ser divididos em duas grandes áreas: CVD (chemical vapour deposition) e PVD (physical vapour deposition). Na técnica de deposição por CVD, a característica mais importante é a existência de reações químicas heterogêneas na superfície do substrato sem requerer ambiente de baixas pressões como condição essencial [6]. O processo de deposição por PVD caracteriza-se pelo fato de que a geração e o transporte de vapores a partir da fonte geradora até o substrato é feito por meios físicos. Isso é possível pois, neste caso, o processo de deposição ocorre essencialmente sob condições de baixa pressão. As espécies vaporizadas do material sólido podem ser geradas tanto por evaporação térmica quanto por arranque mecânico de átomos ou moléculas da superfície através do bombardeamento de partículas energéticas. O primeiro caso é chamado de evaporação à vácuo e o segundo, de sputtering. O transporte de material da fonte até o substrato ocorre fisicamente através de feixes moleculares. Nas técnicas de PVD os depósitos são formados a partir de unidades atômicas ou moleculares, simplesmente pelo processo físico de condensação. Filmes finos de óxidos, nitretos, carbonetos e hidretos de uma série de materiais compostos, podem ser depositados por evaporação ou sputtering em ambientes de atmosfera controlada. Estes são os processos denominados reativos.

Os processos de PVD mais conhecidos são: Evaporação à Vácuo, Ion Plating, Eléctron Beam Evaporation, MBE (molecular beam epitaxy) e Sputtering [7]. Os processos de sputtering, dependendo da geometria do sistema alvo-substrato e do modo de transporte dos íons, podem ser classificados como: sputtering convencional ou diodo de corrente contínua, triodo, sputtering de rádio frequência e **magnetron sputtering**. A técnica de deposição de filmes por magnetron sputtering apresenta algumas vantagens em

relação aos demais métodos: simplicidade do equipamento, altas taxas de deposição, maior densidade do filme depositado, boa aderência e baixo custo de manutenção [8-16]. Neste trabalho usa-se a técnica de magnetron sputtering para a obtenção de filmes de TiN em substratos metálicos.

Uma grande variedade de filmes finos são usados, em engenharia, para o recobrimento de peças. Alguns exemplos são: TiN, AlN, TiAlN, D.L.C., CrN, TiC, ZrN, HfN, SiC, Al₂O₃, W-C-(Co), Ti(B_xC_y), etc [17-23]. O TiN destaca-se por sua elevada microdureza (~2500 Hv) [24], grande resistência ao desgaste e reduzido coeficiente de atrito. Por essas propriedades o TiN é muito usado para recobrir ferramentas de corte com apreciável aumento do tempo de vida da ferramenta. Ferramentas recobertas com filmes de TiN tem o aquecimento reduzido devido ao baixo atrito entre o material cortado e a ferramenta [25-28]. Outras propriedades do filme de TiN são: a proteção contra corrosão [29] e sua utilização para fins decorativos, já que apresenta uma coloração amarelo-ouro.

Neste trabalho são realizados estudos de nitretação de filmes de Ti, TiCr e TiV. É feito também um estudo do processo de deposição tipo Magnetron-Sputtering, ao qual se propõe algumas mudanças, para melhorar o processo de deposição reativa. É feito também uma correlação entre os parâmetros de deposição e a morfologia do filme. Por fim apresenta-se, sob a forma de apêndice, um estudo de aplicações de filmes de TiN sobre ferramentas de corte WC para resistência ao desgaste.

De forma resumida, os estudos desenvolvidos são:

1. Estudo da deposição de filmes por Magnetron-Sputtering convencional:

- Deposição de filmes de Ti.
- Deposição reativa de filmes de TiN.
- Deposição de filmes de Ti com posterior nitretação para formação de TiN.

2. Desenvolvimento e caracterização do sistema Triodo-Magnetron-Sputtering.

- Caracterização da descarga.
- Deposição de filmes de Ti.
- Deposição reativa de filmes de TiN.

3. Apêndice: Estudo de aplicações de filmes de TiN em ferramentas de corte, feito em colaboração com o Laboratório de Mecânica de Precisão LMP/UFSC.

2. Processos de Deposição por Sputtering.

Neste capítulo apresentam-se alguns conceitos fundamentais sobre descargas elétricas em gases, que são a base para os estudos de processos de sputtering. Também faz-se uma revisão dos processos de sputtering convencional e diferentes geometrias de magnetron-sputtering.

2.1 Física de Descargas.

A Figura 2-1 ilustra a maneira pela qual uma descarga luminescente é formada em um gás a baixa pressão sob uma tensão dc aplicada entre dois eletrodos imersos no gás. Logo que a tensão é aplicada, surge uma pequena corrente elétrica. Isto é devido a presença de um pequeno número de íons e elétrons gerados por vários processos como, por exemplo, ionização por radiação cósmica ou por choque entre partículas do gás. No

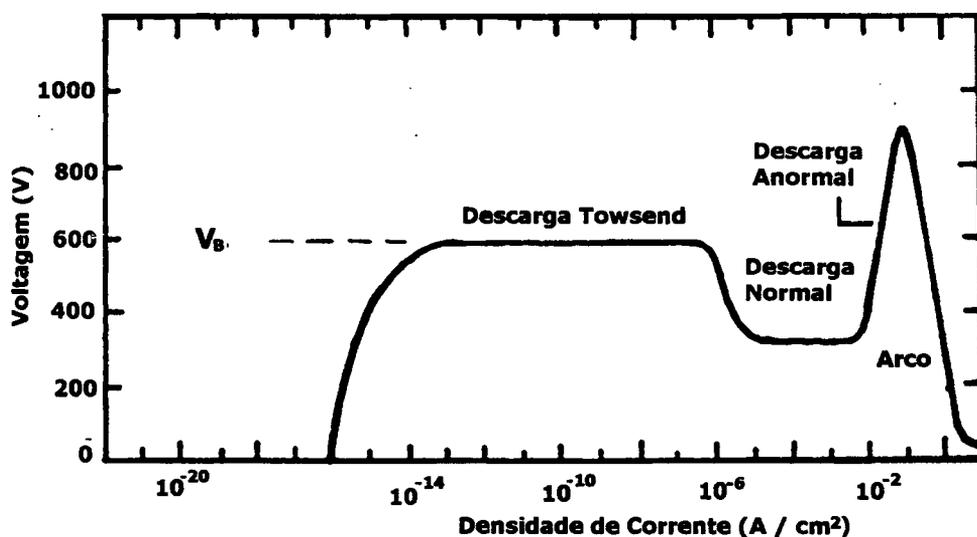


Figura 2-1: Característica corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (reproduzido de Vossen e Kern [30]).

início, a corrente é aproximadamente constante. Com o aumento da tensão, transfere-se energia para as partículas carregadas de modo que elas possam produzir mais partículas carregadas por colisão com os eletrodos (emissão de elétrons secundários) e com átomos neutros do gás. Como mais cargas são criadas a corrente aumenta uniformemente, mas a voltagem é limitada pela impedância de saída da fonte de potência. Esta região é conhecida como descarga de Townsend. Eventualmente ocorrerá uma avalanche neste processo. Íons são acelerados na direção do catodo, chocando-se com este e liberando mais elétrons secundários que formam mais íons por colisão com átomos neutros do gás. Estes íons retornam para o catodo, produzindo mais elétrons, que novamente produzem mais íons. Quando o número de elétrons gerados é suficiente para produzir íons que regeneram o mesmo número de elétrons, a descarga é auto-sustentada. O gás torna-se luminescente, a voltagem cai e a corrente aumenta abruptamente. Neste ponto a descarga é chamada descarga normal. Como a taxa de emissão de elétrons secundários da maioria dos materiais é da ordem de $0,1$, mais de um íon deve bater em uma dada área do catodo para produzir outro elétron secundário [30]. O bombardeamento do catodo no regime de descarga normal ajusta-se automaticamente à geometria deste. Inicialmente o bombardeamento não é uniforme em toda a superfície do catodo, mas é concentrado próximo às bordas deste ou outras irregularidades da sua superfície. Com mais potência aplicada, o bombardeamento aumenta cobrindo a superfície do catodo até que seja alcançada uma densidade de corrente aproximadamente uniforme. É característica desta região que a tensão da descarga permanece constante com a variação da corrente. Após a descarga cobrir toda a superfície do catodo, o aumento de tensão produz um aumento correspondente na corrente da descarga. Este regime, chamado descarga anormal, tem característica resistiva e é a mais usada em **Sputtering** e em todos outros processos de descarga luminescente (ex. Nitretação Iônica) [31]. Se o catodo não é resfriado quando a densidade de corrente alcança valores em torno de $0,1 \text{ A/cm}^2$, a temperatura do catodo aumenta e, além dos elétrons secundários, este passa a emitir elétrons termoiônicos promovendo outra avalanche. A impedância de saída da fonte de potência limita a voltagem e forma-se uma descarga de arco de baixa voltagem e alta corrente. Esta região,

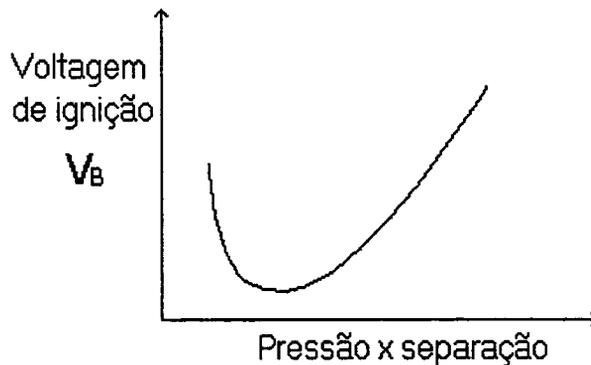


Figura 2-2: Lei de Paschen.

chamada de regime de descarga de arco, tem característica de resistência negativa. Esta descarga de arco deve ser evitada para não danificar o catodo e os equipamentos eletrônicos de medidas.

Para se alcançar a região luminescente anormal é importante a redução da tensão V_B (Figura 2-1). Esta tensão é principalmente dependente do livre caminho médio dos elétrons secundários e da distância entre o anodo e o catodo. Se a pressão do gás é muito baixa ou a separação anodo-catodo muito pequena, os elétrons secundários não podem atingir um suficiente número de colisões antes deles baterem no anodo. Se a pressão e/ou a separação entre os eletrodos são também grandes, a geração de íons no gás é diminuída devido a colisões inelásticas e assim batem no catodo com insuficiente energia para produzir elétrons secundários. Este é o tratamento qualitativo da lei de Paschen que relaciona V_B com o produto da pressão do gás pela separação dos eletrodos (Figura 2-2). Em muitas descargas usadas no processo de sputtering o produto pressão x separação é deslocado para a esquerda do mínimo, requerendo então uma alta tensão de partida. Em configurações com espaçamento fixo entre eletrodos é frequentemente necessário um ajuste na pressão do gás, momentaneamente, para a partida da descarga. Alternativamente uma fonte de ionização externa pode ser usada (por ex. uma resistência elétrica conectada na câmara que emite elétrons termoiônicos quando ligada a uma alta tensão, uma bobina de Tesla etc).

A Figura 2-3 ilustra as diversas regiões luminosas entre dois eletrodos num processo de descarga luminescente dc em um gás, na região de descarga anormal. A

região luminosa adjacente ao catodo (luminosidade do catodo) é devida à radiação emitida pelos processos de excitação e desexcitação do material do catodo e também dos próprios íons do gás quando ocorre a colisão com o catodo.

Os elétrons secundários são repelidos com alta velocidade do catodo e colidem com átomos neutros do gás a uma distância que corresponde ao seu livre caminho médio. Isto dá origem à região escura catódica. A coluna positiva pode deixar de existir, dependendo da geometria, como acontece no sistema usado neste trabalho.

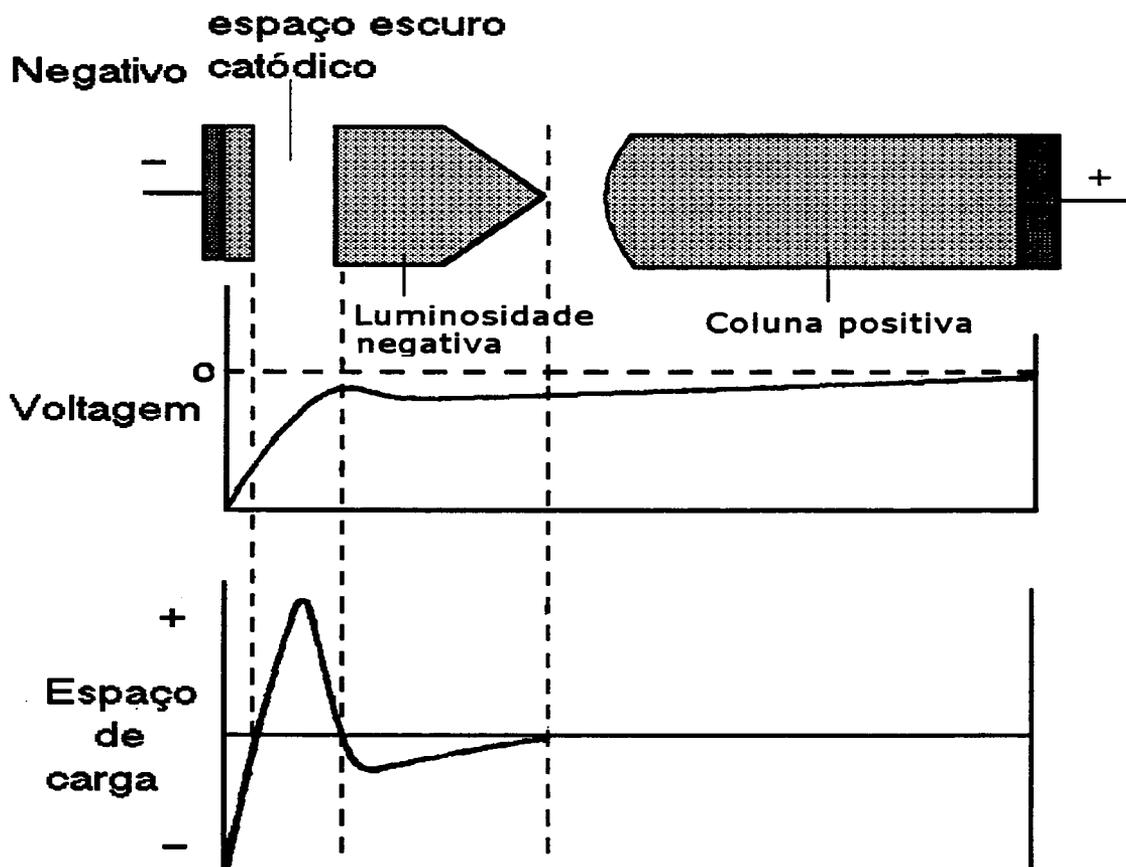


Figura 2-3: Regiões luminescentes, voltagem e espaço de cargas em função da posição entre os eletrodos em uma descarga luminiscente dc (reproduzido de Chapman [32]).

2.2 Potencial do Plasma.

A variação do potencial do plasma entre dois eletrodos (ânodo e cátodo) numa descarga dc luminescente anormal está representada na Figura 2-4. Na região central, ou região luminescente, o gás ionizado é uma mistura aproximadamente neutra de cargas (íons e elétrons) e partículas neutras. Esta região corresponde à região luminescente e tem um potencial V_p (potencial do plasma) que é da ordem de 10 V. Próximo ao cátodo e ânodo, o campo elétrico é mais intenso. Estas regiões são conhecidas respectivamente como bainha catódica e bainha anódica. A bainha catódica, devido ao seu grande potencial negativo é bem mais extensa que a bainha anódica. Na bainha anódica, o potencial decresce de V_p até zero. Na bainha catódica, o potencial decresce de V_p até o potencial negativo do cátodo (V), dado pela fonte. Por exemplo, se a tensão média aplicada na fonte for de -500 V, o potencial na bainha catódica é da ordem de -510 V.

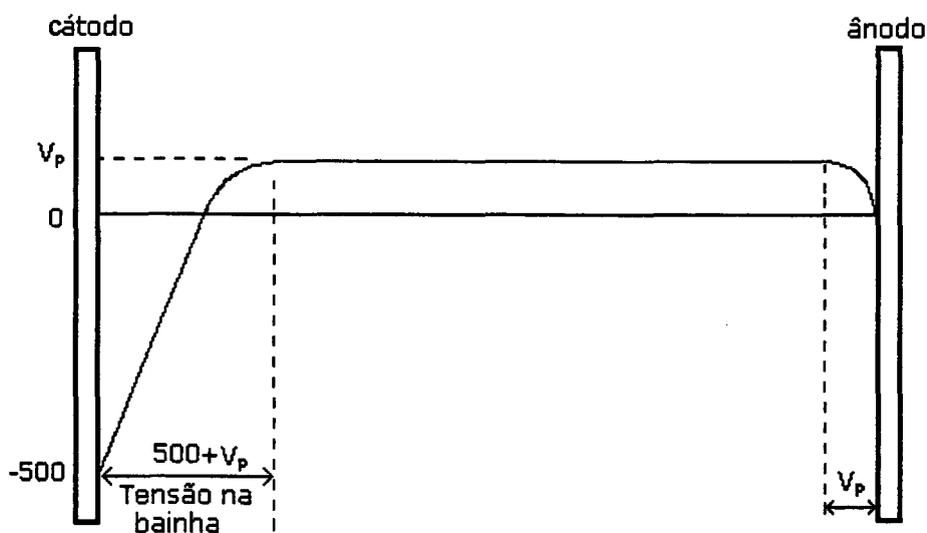


Figura 2-4: Distribuição do potencial numa descarga dc [32]

2.3 Processos de Sputtering.

O fenômeno de Sputtering foi primeiramente observado no século passado por vários pesquisadores [33] e sua utilização inicial como processo de deposição de filmes data de 1877 [34]. O fenômeno pode ser caracterizado da seguinte forma: um íon no plasma é acelerado pelo campo elétrico em direção ao catodo que consiste de uma superfície sólida denominada alvo. Dependendo da energia do íon e da natureza do alvo, os seguintes fenômenos podem ocorrer (Figura 2-5.) [35]:

- O íon pode ser refletido, sendo provavelmente neutralizado neste processo.
- O impacto do íon pode causar a ejeção de elétrons do alvo (um ou mais), os quais são chamados de elétrons secundários.
- O íon pode penetrar no alvo. Este é o fenômeno da implantação iônica que já é usada extensivamente na tecnologia de microeletrônica.

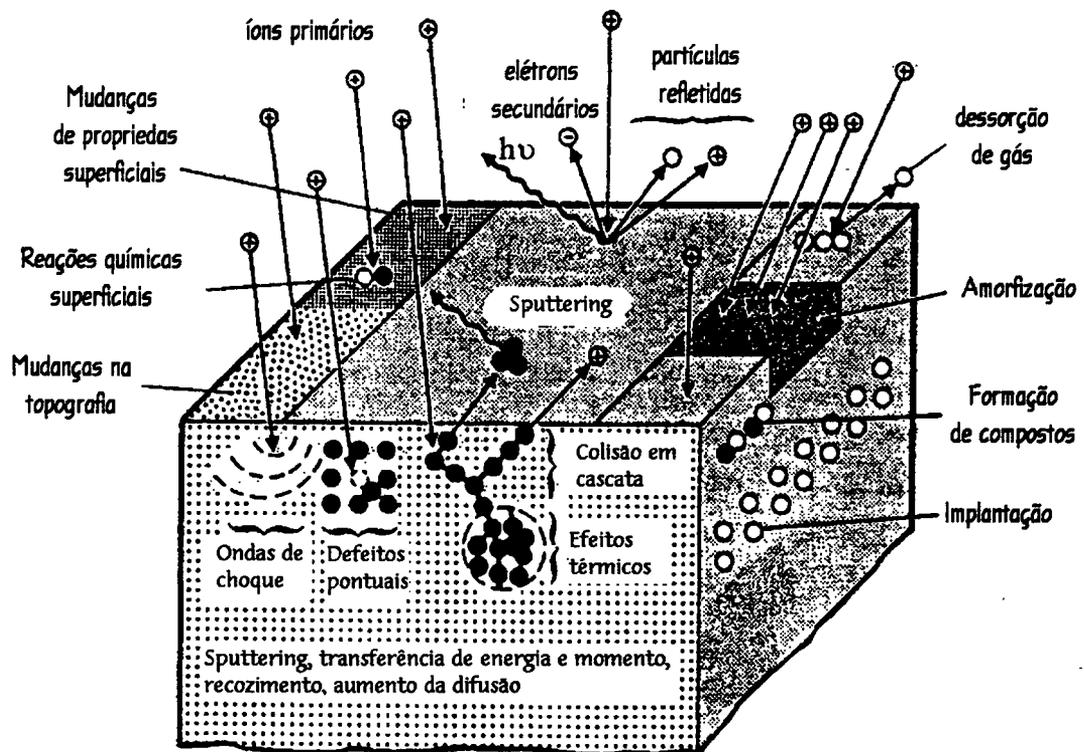


Figura 2-5: Interação de íons com a superfície (Reproduzido de [35])

- O impacto do íon pode também ser responsável por um rearranjo na estrutura do material. Este rearranjo pode ser: mudança de posição dos átomos, criação de vacâncias e defeitos na rede.
- O íon pode provocar uma colisão em cadeia dos átomos do alvo, e possivelmente ejetar alguns desses átomos. Este processo de ejeção é efetivamente o fenômeno de **Sputtering**.

Através deste processo pode-se obter um filme sobre um substrato pela simples condensação dos átomos ejetados do alvo. Apresenta-se abaixo algumas das vantagens do sputtering:

1. Possibilita a deposição de filmes de praticamente qualquer material, mesmo os isolantes e/ou refratários.
2. É uma técnica que permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos), com a conservação da estequiometria.
3. Proporciona boa aderência dos filmes depositados.
4. Os filmes depositados apresentam alta densidade, próximo à densidade do alvo fundido.

Existem vários tipos de Sputtering, entre eles o Sputtering Convencional e o Magnetron Sputtering que serão vistos a seguir.

2.3.1 Sputtering Convencional

O sputtering convencional também chamado de diodo de corrente contínua, consiste simplesmente de um sistema planar como o da Figura 2-6. O material do qual se deseja fazer sputtering, ou seja, o alvo, é parte integrante de um dos eletrodos do circuito elétrico do sistema, no caso o catodo. Este é conectado ao polo negativo de uma fonte de alta tensão. O substrato no qual se deseja depositar o filme é colocado no anodo (aterrado) ou em potencial flutuante, à uma distância determinada do catodo. Os eletrodos se encontram no interior de uma câmara de deposição conectada a um sistema de vácuo,

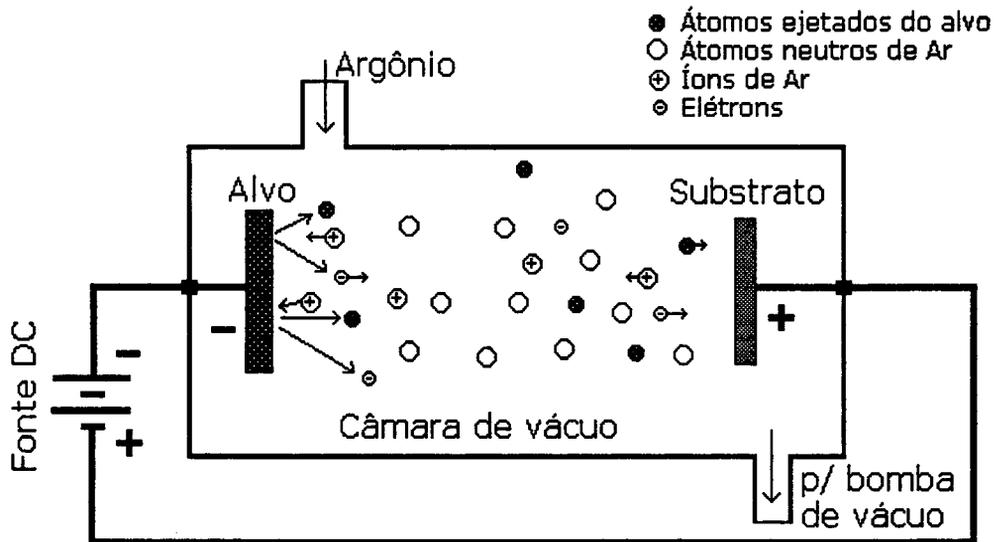


Figura 2-6: Esquema de um Sputtering Convencional.

cuja função é fazer com que a pressão interna desta seja diminuída. Um gás inerte, geralmente argônio, é introduzido na câmara a uma pressão apropriada (em torno de 100 mTorr). É aplicada uma tensão entre os eletrodos de modo a produzir uma descarga em regime anormal (Figura 2-1). Os íons positivos Ar^+ produzidos na descarga são acelerados em direção ao alvo e podem arrancar átomos do material devido à transferência de momento no choque (como foi visto anteriormente). Os átomos são ejetados em todas as direções e, parte destes, chegam continuamente ao substrato onde, ao condensarem, formam um filme do mesmo material do alvo.

O processo de sputtering pode ser caracterizado por um parâmetro que é chamado de rendimento (yield) e é definido como o número de átomos ejetados por íon incidente. O rendimento depende de vários parâmetros:

Íon incidente →	<ul style="list-style-type: none"> -Energia do íon -Tipo de íon (natureza química) -Ângulo de incidência
Material em que o íon incide (alvo) →	<ul style="list-style-type: none"> -Energia de ligação -Natureza cristalina

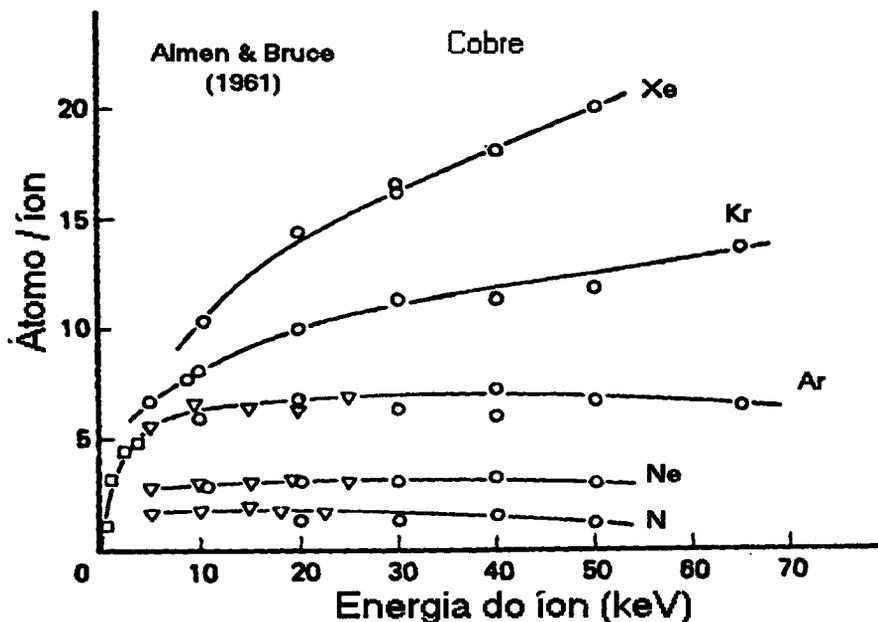


Figura 2-7: Rendimento no sputtering do cobre em função do íon incidente [32].

A Figura 2-7 mostra o comportamento do "ganho" (yield) em função da energia do íon incidente para uma superfície de cobre bombardeada por alguns tipos de íons positivos.

O rendimento $Y(E)$ [32] é expresso em função da energia do íon incidente (E) e das massas atômicas do íon e do alvo, conforme as equações a seguir:

Para $E \leq 1\text{KeV}$

$$Y(E) = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \frac{E}{U_0} \quad (2-1)$$

onde:

$Y(E)$: rendimento do sputtering (átomo/íon)

m_1 = massa do íon incidente

m_2 = massa do átomo do alvo

E = energia cinética do íon incidente

U_0 = energia de ligação do átomo à superfície

Para $E > 1 \text{ keV}$:

$$Y(E) = 3,56\alpha \frac{Z_1 + Z_2}{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}} \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \frac{S_n(E)}{U_0} \quad (2-2)$$

onde

Z = número atômico dos átomos envolvidos

$S_n(E)$ = potência de frenagem.

Para baixos valores de energia do íon incidente (menores que os da energia de ligação dos átomos do alvo) o valor do rendimento é nulo até que se atinja uma determinada energia (E_T) chamada energia de limiar (específica para cada material) que pode ser entendida como a energia cinética mínima a ser fornecida aos átomos da rede cristalina para que estes possam ser ejetados do alvo. A partir deste valor o rendimento aumenta de forma aproximadamente exponencial até atingir um máximo. A partir deste limite o rendimento começa a decrescer com o aumento da energia do íon incidente, dando lugar

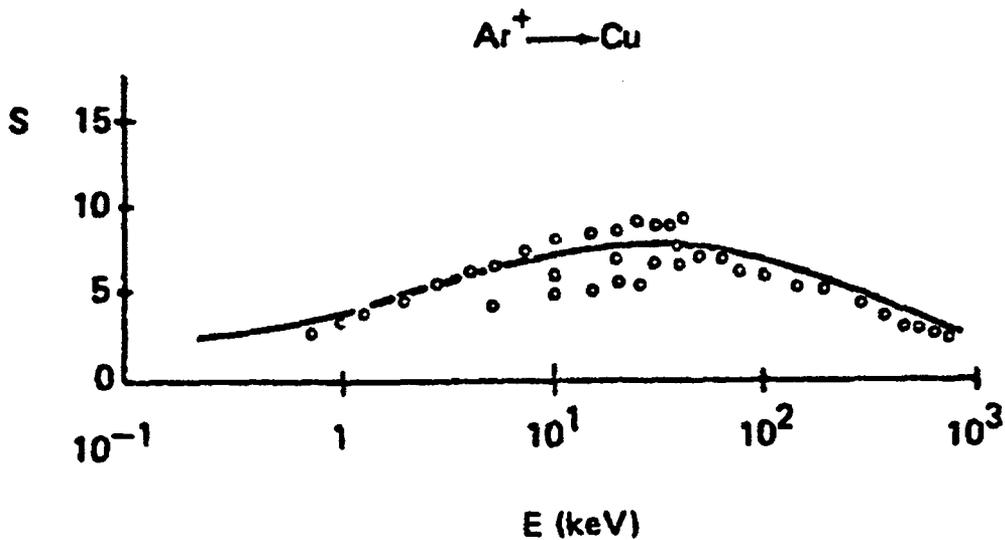


Figura 2-8: Variação do rendimento em função da energia do íon incidente [32].

Tabela 2-1: Rendimento do Sputtering para diferentes íons com 500 eV [35].

Elemento	Íon				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Be	0.24	0.24	0.51	0.48	0.35
C	0.07	-	0.12	0.13	0.17
Al	0.16	0.73	1.05	0.96	0.82
Si	0.13	0.48	0.5	0.50	0.42
Ti	0.07	0.43	0.51	0.48	0.43
V	0.06	0.48	0.65	0.62	0.63
Cr	0.17	0.99	1.18	1.39	1.55
Mn	-	-	-	1.39	1.43
Fe	0.15	0.88	1.10	1.07	1.00
Co	0.13	0.90	1.22	1.08	1.08
Ni	0.16	1.10	1.45	1.30	1.22
Cu	0.24	1.80	2.35	2.35	2.05
Ge	0.08	0.68	1.10	1.12	1.04
Y	0.05	0.46	0.68	0.66	0.48
Zr	0.02	0.38	0.65	0.51	0.58
Nb	0.03	0.33	0.60	0.55	0.53
Mo	0.03	0.48	0.80	0.87	0.87
Ru	-	0.57	1.15	1.27	1.20
Rh	0.06	0.70	1.30	1.43	1.38
Pb	0.13	1.15	2.08	2.22	2.23
Ag	0.20	1.77	3.12	3.27	3.32
Sm	0.05	0.69	0.80	1.09	1.28
Gd	0.03	0.48	0.83	1.12	1.20
Dv	0.03	0.55	0.88	1.15	1.29
Er	0.03	0.52	0.77	1.07	1.07
Hf	0.01	0.32	0.70	0.80	-
Ta	0.01	0.28	0.57	0.87	0.88
W	0.01	0.28	0.57	0.91	1.01
Re	0.01	0.37	0.87	1.25	-
Os	0.01	0.37	0.87	1.27	1.33
Ir	0.01	0.43	1.01	1.35	1.56
Pt	0.03	0.63	1.40	1.82	1.93
Au	0.07	1.08	2.40	3.06	3.01
Th	0.00	0.28	0.62	0.96	1.05
U	-	0.45	0.85	1.30	0.81

preferencialmente ao fenômeno da implantação de íons (veja Figura 2-8). Para uma mesma energia, o valor do rendimento cresce com a massa do íon, conforme indica a Figura 2-7. A Tabela 2-1 mostra o rendimento de vários materiais bombardeados por diferentes íons com energia de bombardeamento de 500eV. O titânio (como pode ser observado na tabela) apresenta um rendimento de 0,51, ou seja, para cada dois íons Ar^+ que bombardeiam o alvo, um átomo de titânio é arrancado.

2.3.2 Magnetron Sputtering

Semelhante ao sputtering convencional, o magnetron sputtering consiste de uma descarga em gases onde o catodo é o alvo da descarga. O magnetron sputtering se distingue do sistema convencional por uma montagem muito engenhosa na qual campos magnéticos são colocados estrategicamente nas proximidades do alvo de modo a aprisionar os elétrons secundários numa região próxima à superfície do catodo, aumentando significativamente a taxa de ionização no plasma e, portanto, a quantidade de átomos arrancados do alvo por sputtering (Figura 2-9).

O resultado da interação entre uma partícula de carga q e velocidade v com um campo magnético B é a produção de uma força F na partícula. Esta força é perpendicular à velocidade da partícula e às linhas de campo magnético e pode ser expressa na forma vetorial:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$$

2-3

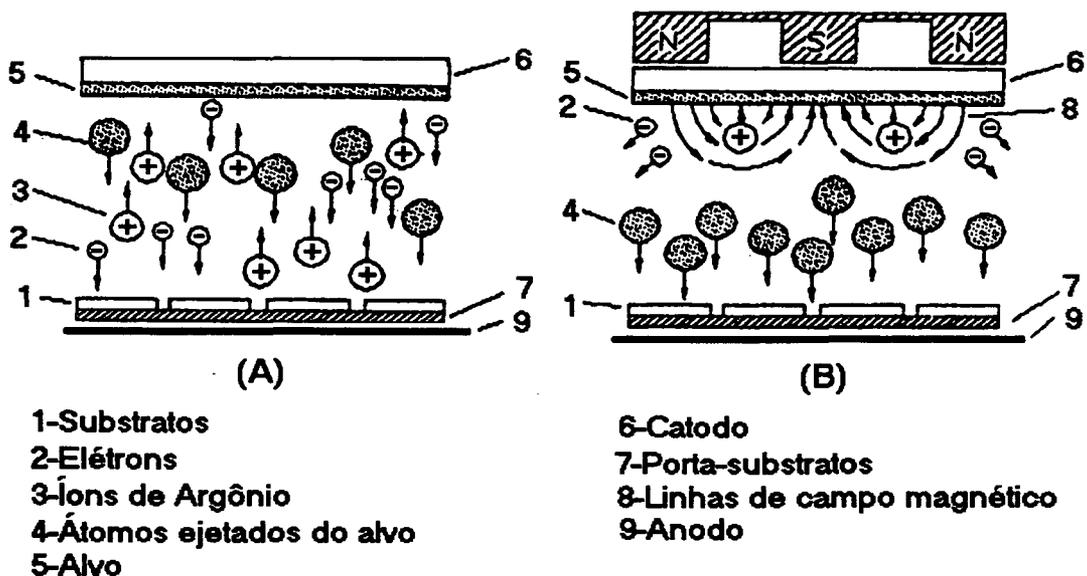


Figura 2-9: Cinética de partículas: (a) sputtering convencional (b) magnetron sputtering.

Essa força produzirá uma aceleração que é inversamente proporcional à massa da partícula carregada. Para campos magnéticos usados em magnetron sputtering, que são tipicamente da ordem de 10^2 gauss, somente os elétrons são afetados; os íons tem massa muito grande [32].

A partícula carregada estará então sob a ação do campo magnético dos ímãs e do campo elétrico dos eletrodos. A equação de movimento de uma partícula de carga “e”, massa “m” e velocidade \vec{v} em um campo elétrico \vec{E} e campo magnético \vec{B} é:

$$\frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{e}{m} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad 2-4$$

Quando B é uniforme e E igual a zero, os elétrons deslocam-se ao longo das linhas de campo com a componente da velocidade $v_{||}$ que não é afetada pelo campo magnético. Já, a componente perpendicular v_{\perp} muda continuamente de direção, devido à força de interação da carga com o campo, e orbita em torno das linhas de campo com uma frequência de giro dada por:

$$W_g = \frac{eB}{m_e} \quad 2-5$$

e o raio de giro,

$$r_g = \frac{m_e v_{||}}{e B} \quad 2-6$$

O movimento resultante do elétron é uma hélice como mostra a Figura 2-10-a. Para os casos típicos de $v_{||}=10^6$ m/s e $B=300$ gauss (0.03 T) para aplicações em magnetrons sputtering, os valores de W_g e r_g são respectivamente 5×10^9 rad/s e 2×10^{-4} m.

Quando B e E são uniformes e E é paralelo a B , as partículas carregadas são aceleradas devido ao campo elétrico e o passo da hélice aumenta continuamente. Quando existe uma componente do campo elétrico E_{\perp} perpendicular a B , a partícula adquire uma

velocidade de deslocamento perpendicular a ambos E_{\perp} e B em combinação com o movimento orbital como mostra a Figura 2-10-b. Devido a geometria dos campos elétrico e magnético no sistema magnetron sputtering, os elétrons que são ejetados do alvo com velocidade v adquirem um movimento com trajetória espiral, em torno das linhas de campo magnético, percorrendo um caminho fechado, como mostra a Figura 2-10-c.

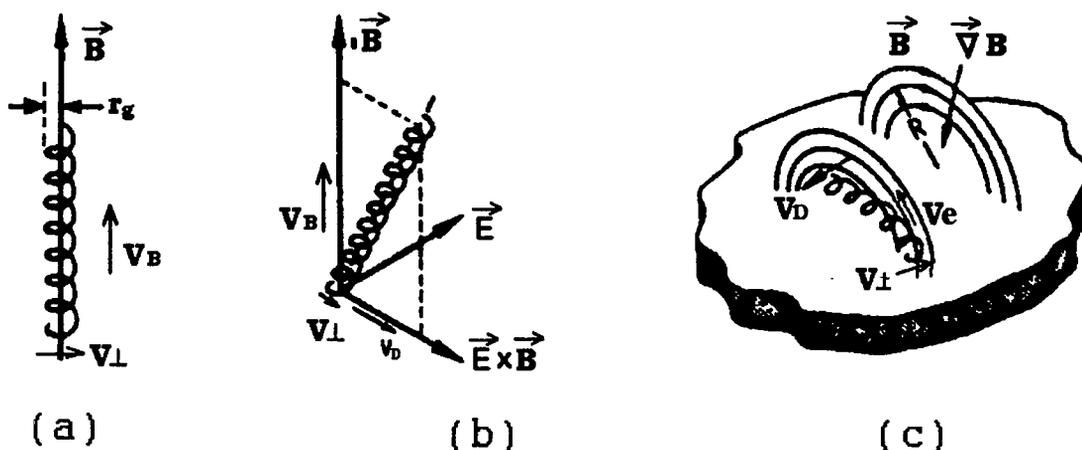


Figura 2-10: Movimento de um elétron em campos magnético e elétrico estáticos.

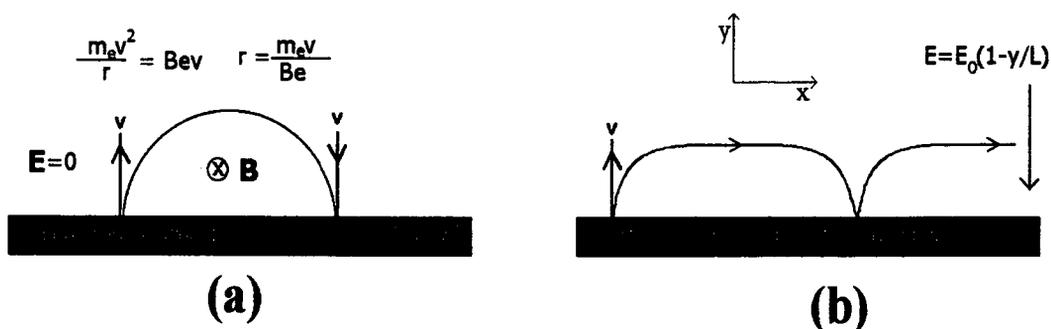


Figura 2-11: Movimento de um elétron ejetado de uma superfície com velocidade v na região de um campo magnético B paralelo à superfície: (a) sem campo elétrico; (b) com campo elétrico decrescente [32].

Considera-se agora um elétron emitido da superfície do alvo com velocidade v em uma região de campo magnético B e campo elétrico nulo (Figura 2-11-a). Neste caso o elétron descreve um semicírculo de raio r , dado por mv/Be (eq. 2-6) e retorna à superfície com velocidade v . Portanto o campo magnético produz uma armadilha que mantém os elétrons próximos à superfície do alvo. A Figura 2-11-b representa um alvo onde, além do campo magnético, existe um forte campo elétrico E na região escura próximo à superfície. Consideremos que o campo elétrico E decresce linearmente através do espaço escuro de espessura L . Esta é uma suposição frequentemente usada para campos em regiões escuras, e representa de forma aproximada a evolução do campo elétrico na bainha catódica. Se y é a dimensão perpendicular ao alvo, sendo $y=0$ na superfície do alvo, então:

$$E = E_0 \left(1 - \frac{y}{L}\right) \quad 2-7$$

onde E_0 é o campo no alvo. Seja x a distância percorrida por um elétron secundário, paralelo à superfície do alvo, desde o ponto de emissão do elétron. Então esse elétron será rapidamente acelerado, inicialmente para fora do alvo pelo forte campo elétrico normal à superfície e, posteriormente, sua trajetória é mudada devido à ação do campo magnético. Considerando a velocidade de emissão igual a zero, a equação de movimento do elétron pode ser encontrada usando-se a eq. 2.4. Na direção x é:

$$\ddot{x} = \frac{Bey}{m} \quad 2-8$$

ou, integrando,

$$\dot{x} = \frac{Bey}{m} \quad 2-9$$

e na direção y é:

$$\ddot{y} = \frac{eE - Bex}{m} \quad 2-10$$

Substituindo as equações 2-7 e 2-9 em 2-10, encontra-se que

$$\ddot{y} + \left(\frac{eE_0}{ml} + \frac{e^2 B^2}{m^2} \right) y - \frac{eE_0}{m} = 0 \quad 2-11$$

A solução dessa equação diferencial é:

$$y = \frac{eE_0}{mw^2} (1 - \cos wt) \quad 2-12$$

onde:

$$w^2 = \frac{eE_0}{mL} + \frac{e^2 B^2}{m^2} \quad 2-13$$

Na ausência do campo elétrico, w será igual a eB/m que é exatamente a equação 2-5, conhecida como frequência do ciclotron. Então a aplicação de campos elétrico e magnético muda a órbita de circular para cicloidal, fazendo o elétron permanecer próximo ao alvo. Se ele entrar na região luminescente negativa, além de L , descreverá um movimento circular na região livre de campo elétrico, antes de retornar ao espaço escuro.

A distância máxima y_{\max} que o elétron se afasta do alvo, na ausência de colisões, pode ser encontrada equacionando o ganho da energia cinética pela perda da energia potencial elétrica (Green and Chapman 1976 [32]):

$$\frac{1}{2} m \dot{x}_{\max}^2 = e(V - V_0) \quad 2-14$$

onde V_0 é o potencial negativo do alvo e V é o potencial de y_{\max} . Substituindo-se na equação 2-12 obtém-se:

$$y_{\max} = \frac{1}{B} \left[\frac{2m}{e} (V - V_0) \right]^{1/2} \quad 2-15$$

Observe que a expressão acima não depende da forma do campo elétrico e por isso o resultado é bastante geral, dentro e fora do espaço escuro.

A título de exemplo, calcula-se o valor de y_{\max} considerando $V=0$ (potencial na região luminescente), $V_0=-500$ volts (potencial no alvo), $L=10^3$ m (largura da bainha

catódica), $m/e=5,7 \times 10^{-12} \text{ Kg/V}$, (razão massa/carga do elétron) e $B=0.02T$, que são valores típicos de operação do magnetron-sputtering. Encontra-se que y_{max} vale 3,8 mm. Esta é, em primeira aproximação, a distância máxima que o elétron se afasta do catodo (alvo), ou seja, é a região de concentração do plasma.

O valor acima calculado para y_{max} é bastante impreciso pois considera-se a velocidade inicial do elétron igual a zero, o campo magnético constante ao longo da trajetória do elétron e o campo elétrico variando linearmente na bainha catódica segundo a equação 2-7. Apesar disso, com esses resultados pode-se concluir que o elétron é aprisionado próximo ao alvo, descrevendo uma trajetória helicoidal sobre um caminho fechado com as seguintes consequências para o processo:

- A região de ionização (plasma) se restringe à área próximo à superfície do catodo (alvo) evitando a perda de íons e elétrons para as paredes da câmara.
- Com o aumento da trajetória percorrida pelos elétrons, devido ao movimento helicoidal, aumenta a probabilidade destes se chocarem com os átomos do gás, aumentando a taxa de ionização e conseqüentemente o bombardeamento do alvo, o que gera taxas de deposições da ordem de 10^3 vezes maior que no sputtering convencional [8].
- Em razão da alta taxa de ionização é possível manter a descarga em baixas pressões (10^{-3} torr) e baixas tensões ($\sim 500V$) obtendo-se, ainda assim, correntes elevadas (da ordem de alguns ampères). Com pressões dessa ordem trabalha-se em regime de fluxo molecular onde as partículas do gás praticamente não se chocam entre si. Isto é muito importante pois os átomos ejetados do alvo podem atingir o substrato sem colisões pelo caminho. Desta forma o espalhamento dos átomos ejetados é desprezível, com aumento da taxa de deposição e melhoria das propriedades do filme pois os átomos atingem o substrato com a mesma energia que foram ejetados do alvo.
- Como o substrato não é mais bombardeado por elétrons energéticos, é possível depositar filmes sobre materiais sensíveis à altas temperaturas.

2.3.3 Tipos de Magnetron-Sputtering.

Os sistemas magnetrons podem se diferenciar tanto pela geometria como pela configuração e geração do campo magnético. Quanto à geometria, os magnetrons podem ser Planar (circular e retangular), e cilíndricos. O campo magnético pode ser gerado por ímãs permanentes ou por eletroímãs. Em 1986 Window e Savvides [36-38] desenvolveram um novo tipo de magnetron, o "*Magnetron Sputtering Desbalanceado*". Eles introduziram uma nova configuração do campo magnético como mostrado na Figura 2-12. O tipo I tem um forte polo magnético central e fracos polos externos, sendo ao contrário no tipo II. O tipo intermediário é aproximadamente balanceado como o magnetron convencional. Usando a geometria tipo I, o bombardeamento iônico no substrato é muito baixo, com uma razão íon/neutro de 0,25:1. A geometria do tipo II fornece um grande aumento no bombardeamento iônico do substrato, resultando em uma taxa de 2:1 íon por átomo depositado com baixo potencial de polarização do substrato.

O magnetron desbalanceado tem um benefício adicional pelo fato de que a energia e o fluxo dos íons podem variar quase que independentemente um do outro, tornando possível investigar melhor a relação entre esses parâmetros e a microestrutura do filme resultante.

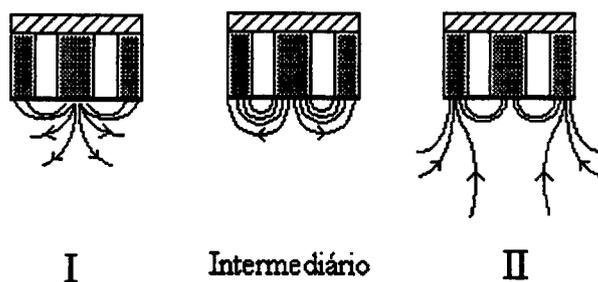


Figura 2-12: Representação esquemática de um Magnetron-Sputtering desbalanceado.

Recentemente novas mudanças tem sido propostas tanto na configuração do campo magnético como na geometria do sistema [39-42], com o objetivo de se obter um maior controle do processo, principalmente em deposições reativas onde ocorre o fenômeno indesejável denominado “envenenamento do alvo” que será discutido a seguir.

2.4 Deposição Reativa por Magnetron-Sputtering.

O magnetron sputtering é um sistema de deposição que se caracteriza, principalmente, por apresentar uma alta razão de deposição. Entretanto, esse sistema apresenta algumas limitações quando se deseja fazer deposições reativas, isto é, quando o gás ou um dos gases de trabalho pode reagir quimicamente com o material do alvo. Por exemplo, quando deseja-se obter um filme de TiN a partir de um alvo de Ti, usa-se, como gás de trabalho, uma mistura de Ar e N₂. Para se obter um filme de TiN, o balanço dessa mistura depende de outros parâmetros como o potencial aplicado ao alvo, a geometria do sistema, a intensidade do campo magnético e a temperatura do alvo. A proporção de N₂ na mistura gasosa deve ser suficiente para formar TiN no substrato. Porém um excesso de N₂ pode reagir com a superfície do alvo formando uma camada superficial de Ti_xN_y. Como a ligação química do composto TiN é mais forte que a do Ti puro, o rendimento do processo diminui e os parâmetros de deposição devem ser reajustados para a nova situação. Em geral, quando há contaminação do alvo o processo é interrompido. Portanto, os parâmetros da descarga, para deposição reativa, devem ter um controle fino, o que torna o magnetron sputtering um equipamento de difícil operação.

Esse efeito é exaustivamente discutido por Rohde e Münz [35]. Pode-se citar:

“O gás reativo é injetado na câmara, com fluxo controlado, até que a quantidade de gás presente na câmara seja suficiente para formar o composto desejado no substrato. Entretanto, em muitos casos, esse gás reativo presente na câmara é suficiente, também, para reagir com o alvo, formando uma camada do composto na superfície do alvo prejudicando o processo. Esse fenômeno é conhecido como *envenenamento* do alvo e

geralmente resulta em sérios prejuízos para o processo, com decréscimo na taxa de sputtering e, portanto, na razão de deposição”.

No início da década de 1980, Aronson et al [43] com o objetivo de evitar o envenenamento do alvo, introduziram o gás reativo na câmara de forma pulsada (com frequência 1,6s ligado e 1,0s desligado) obtendo uma taxa de deposição de 70% daquela do metal puro. Embora essa técnica de injeção do gás reativo de forma pulsada promova um aumento na razão de deposição, devido à diminuição do envenenamento do alvo, é improvável que possam ser produzidos filmes homogêneos [44].

Medindo-se a pressão parcial do gás reativo em função do fluxo de gás, para deposição reativa de TiN, pode-se obter uma curva de histerese como mostrado na Figura 2-13-a. Um filme de TiN estequiométrico é formado em condições próximas ao ponto B. Entretanto, é muito difícil manter essas condições pelo controle manual do fluxo de gás e, em caso de pulsos longos, pode-se percorrer toda curva de histerese em cada pulso.

Também é importante examinar como varia a taxa de deposição em função do fluxo de gás reativo, mostrado na Figura 2-13-b. . A partir da correlação desses dois gráficos fica claro que operar de maneira estável no ponto B na Figura 2-13-a e na Figura 2-13-b não é trivial, usando-se um tempo fixo de pulsação, pois um pequeno aumento no fluxo resulta em um grande decréscimo na razão de deposição, que é então acompanhado por um rápido aumento na pressão parcial das espécies reativas, próximo ao alvo.

Essa instabilidade é influenciada por vários fatores. Na condição de fluxo ótimo, o alvo pode ser contaminado rapidamente tornando-se completamente *envenenado* se a pressão parcial ou o fluxo aumentar levemente, tal como pode ocorrer durante um micro-arco. O envenenando do alvo produz um decréscimo na taxa de sputtering que, por sua vez, resulta em um aumento excessivo da pressão parcial do gás reativo, criando um ciclo de eventos que atuam no sentido de amplificar a instabilidade inicial. Outro fato que contribui para aumentar a instabilidade é a potência aplicada ao alvo; como o alvo torna-se envenenado, a corrente/voltagem medidas no alvo mudam. Para evitar de se conduzir o processo acima ou abaixo da curva de histerese, ajustes na corrente e/ou voltagem aplicados ao alvo devem ser feitas, de forma muito rápida, para manter a potência constante.

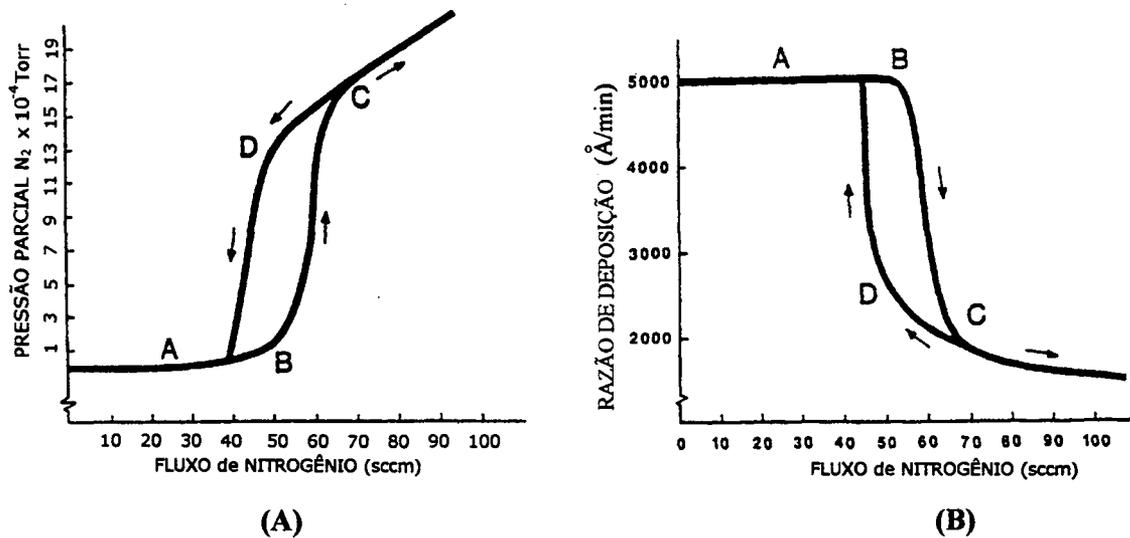


Figura 2-13: Deposição de TiN via Magnetron-Sputtering operando a uma potência de 10kW em mistura gasosa N_2 -Ar. Curvas de histerese para: (a) variação da pressão parcial com o fluxo de N_2 (controlado por fluxímetro); (b) razão de deposição versus fluxo de N_2 .

Alguns avanços no controle do processo tem sido feitos pela automatização no sistema de controle do fluxo, com a monitoração da pressão parcial do gás reativo feita por espectrometria de massa [45,46] ou por espectroscopia ótica [47-52]. Além do fluxo de gás reativo o processo também pode ser controlado pela velocidade de bombeamento dos gases da câmara da descarga [53,54].

3. Formação e Propriedades do Filme

As propriedades de um filme fino podem ser bem diferentes das propriedades do substrato. Essas diferenças são devido à estrutura particular do filme que é determinada pelo processo e pelos parâmetros de deposição. Em geral os filmes são depositados átomo a átomo que se condensam no substrato. Do ponto de vista da termodinâmica, a condensação ocorre quando a pressão parcial do material do filme na fase gasosa é igual ou maior que sua pressão de vapor na fase condensada naquela temperatura [55]. Entretanto, quando a natureza química do material do filme é diferente daquela do substrato, considera-se a formação de uma terceira fase, a fase adsorvida, na qual os átomos de vapor são adsorvidos no substrato mas ainda não estão combinados com outros átomos adsorvidos. A condensação é iniciada pela formação de pequenos “clusters” (agrupamentos) resultantes da combinação de vários átomos adsorvidos. Estes clusters são chamados núcleos e o processo de formação de clusters é chamado de nucleação. O processo de alargamento dos núcleos para finalmente formar um filme contínuo é chamado crescimento. Frequentemente ambos, nucleação e crescimento, ocorrem simultaneamente durante a formação do filme.

O processo de condensação não é uma simples “chuva” de átomos que se condensam no ponto onde atingem o substrato. Ao contrário, eles tem mobilidade suficiente no substrato, deslocando-se para a formação de ilhas bem definidas do material do filme sobre o substrato. Eventualmente essas ilhas coalescem para formar um filme contínuo, mas isto geralmente ocorre somente após a espessura média do filme ter crescido de algumas monocamadas.

As ilhas formadas podem ser monocristalinas ou policristalinas. Em substrato policristalino o filme será policristalino. Em um substrato monocristalino a orientação das ilhas poderá ser determinada pela estrutura do substrato. Seu crescimento e coalescimento poderá então resultar em um filme monocristalino. Para que isso ocorra é necessário que a temperatura do substrato seja alta o suficiente para ativar a difusividade superficial, de tal

forma que os átomos encontrem as posições energeticamente favoráveis na estrutura cristalina. Esta temperatura é chamada de *Temperatura Epitaxial*.

Os diversos mecanismos de crescimento de um filme são descritos por vários autores [56-61] e são abordados de forma sucinta nas próximas seções.

3.1 Adsorção e difusão superficial.

Um átomo da fase vapor que colida com uma superfície, poderá ou não ser adsorvido por esta. A probabilidade de adsorção, ou probabilidade de condensação é dada por

$$\alpha_c = \frac{N_{ad}}{N_i} \quad (3-1)$$

onde N_{ad} é o número de átomos adsorvidos por cm^2 e por segundo, e N_i é o número de átomos incidentes por cm^2 e por segundo.

Quando um átomo é refletido pela superfície, o processo de troca de energia entre o átomo e a rede atômica superficial do substrato pode ser descrito em termos do coeficiente de acomodação, α_T , dado por

$$\alpha_T = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_s} = \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s} \quad (3-2)$$

onde os símbolos E e T referem-se a energias e temperaturas; i, r e s referem-se a incidente refletido e substrato, respectivamente. O coeficiente de acomodação é portanto uma média da troca de energia entre átomo e substrato.

De um modo geral, os átomos do vapor chegam ao substrato com energias apreciavelmente maiores que kT onde T é a temperatura do substrato. O átomo pode ser reemitido depois de entrar em equilíbrio térmico com o substrato ou antes de ocorrer o equilíbrio. Neste caso $\alpha_T < 1$ pois $E_r > E_s$. Quando o átomo é reevaporado após ocorrer o equilíbrio térmico, então $E_r = E_s$ e $\alpha_T = 1$. Para massas comparáveis de átomos incidentes e

átomos do substrato, o equilíbrio térmico é alcançado após ~ 2 oscilações do átomo na superfície.

Quando um átomo é adsorvido pela superfície ele pode ou não entrar em equilíbrio térmico com a rede. O átomo poderá migrar de um sítio de adsorção para outro, ou mesmo desorver com energia cinética E_r .

O tempo médio em que um átomo adsorvido (ad-átomo) permanece na superfície - tempo de residência - é dado pela equação de Frenkel

$$\bar{\tau}_s = \tau_0 \exp\left[\frac{Q_D}{kT}\right] \quad (3-3)$$

onde $\bar{\tau}_s$ é o tempo médio de residência, τ_0 é o período de oscilação do ad-átomo (da ordem de 10^{-14} s), Q_D é a energia de desorção, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

A taxa de desorção dos ad-átomos do substrato, com uma densidade de n átomos adsorvidos por cm^2 é dada pela equação:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n}{\bar{\tau}_s} = \frac{n}{\tau_0} \exp\left[-\frac{Q_D}{kT}\right] \quad (3-4)$$

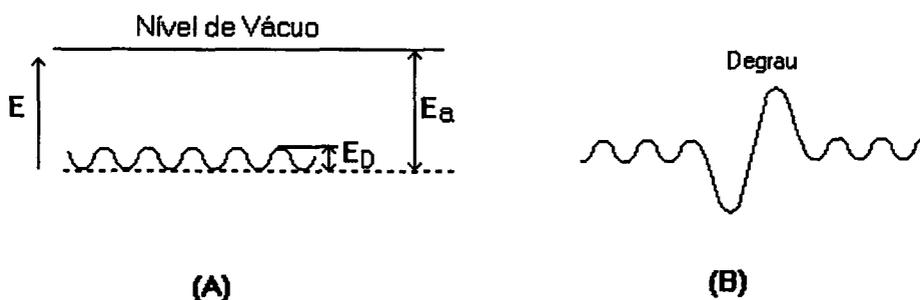


Figura 3-1: Distribuição de energia potencial numa superfície lisa (A); e numa superfície com degrau (B). Na notação da figura, E =energia potencial; E_D =energia de difusão; E_a =energia de desorção.

Na Figura 3-1 apresentam-se dois diagramas da energia potencial de um átomo adsorvido em função da posição na superfície. Os átomos adsorvidos ocupam as posições correspondentes aos mínimos nos diagramas. Estas posições são os *sítios de adsorção*. Devido à agitação térmica, os ad-átomos se difundem na superfície, saltando de um sítio para outro. Para fazer isso, os ad-átomos tem que vencer a barreira de potencial de altura E_D que separa os sítios. Por analogia com a equação 3-3 pode-se definir um *tempo médio de permanência* num determinado sítio, também chamado de tempo médio de difusão, $\bar{\tau}_d$, por

$$\bar{\tau}_d = \tau_0 \exp\left[\frac{Q_d}{kT}\right] \quad (3-5)$$

onde Q_d é a energia de difusão superficial ($Q_d \equiv E_d$). A altura da barreira varia conforme a natureza do adátomo e do substrato. Barreiras mais altas fazem com que os ad-átomos passem mais tempo em cada sítio de adsorção, restringindo a mobilidade superficial. Se o substrato tiver degraus, a barreira correspondente é muito alta, conforme mostra a Figura 3-1. Um átomo adsorvido no degrau poderá permanecer nessa posição um tempo muito longo e, para efeitos práticos, a adsorção poderá ser considerada permanente. Essas regiões são potencialmente ativas para nucleação.

A distância média que um adátomo percorre no seu movimento de difusão superficial, \bar{x} , é dada pela relação de Einstein para o movimento browniano

$$\bar{x} = (2D_s \cdot \bar{\tau}_s)^{1/2} \quad (3-6)$$

O coeficiente de difusão superficial é dado por

$$D_s = \frac{a^2}{\tau_0} \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \quad (3-7)$$

onde a é o parâmetro de rede (distância entre dois sítios consecutivos) e τ_0 é o período de uma oscilação.

3.2 Nucleação e crescimento

Durante um processo de deposição, normalmente as taxas de deposição são maiores que as taxas de dessorção e o filme cresce durante a incidência de átomos no substrato.

Mesmo se a energia de ligação de um átomo no substrato é muito pequena, de modo que o átomo pode ser prontamente dessorvido, ainda assim pode haver a formação de um filme. Como os átomos são móveis no substrato, eventualmente colidem formando agregados de uns poucos átomos (2, 3, 5 átomos). Esses agregados ou *núcleos* são mais estáveis em relação à dessorção que os átomos adsorvidos individuais porque se a ligação ad-átomos-substrato é fraca, a ligação entre os ad-átomos é forte. Os núcleos, apesar de mais estáveis, também podem evaporar-se ou se dessorver. Há porém um certo tamanho de núcleo, chamado de tamanho crítico, a partir do qual ele se torna estável, começa a crescer e coalesce com outros núcleos até formar um filme contínuo.

A energia livre de Gibbs, ΔG_0 , para a formação de um núcleo esférico de raio r é a soma das energias necessárias para criar uma superfície e para criar um volume:

$$\Delta G_0 = 4\pi r^2 \sigma_{cv} + \frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{kT}{V} \right) \ln \frac{p}{p_v} \quad (3-8)$$

onde σ_{cv} é a energia livre interfacial condensado-vapor, V é o volume de uma molécula do material do filme, p é a pressão parcial do vapor incidente e p_v é a pressão de vapor do material do filme na temperatura do substrato.

Na Figura 3-2 mostra-se o comportamento de ΔG_0 em função do raio do núcleo. Inicialmente o processo se dá com acréscimo de energia livre de formação do núcleo e após alcançar um *tamanho crítico* o crescimento continua com decréscimo da energia livre. O raio que corresponde ao tamanho crítico é chamado de *raio crítico*, r^* , e corresponde ao máximo da curva. Para valores de $r < r^*$ os núcleos são instáveis e se cessar o fluxo de vapor para o substrato eles tendem a diminuir de tamanho e desaparecer. Se $r > r^*$ os núcleos são estáveis e isto significa que se cessar o fluxo de vapor os núcleos não

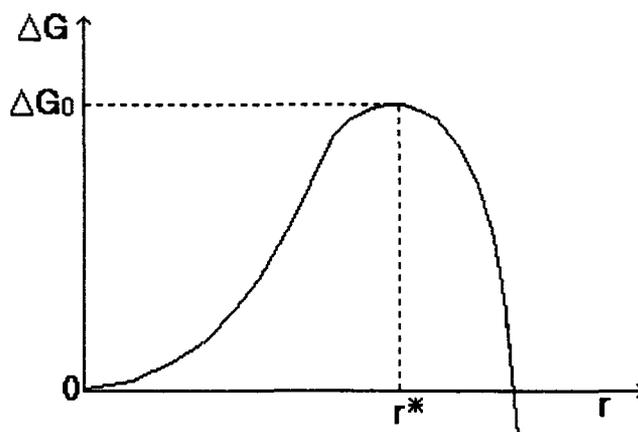


Figura 3-2: Energia livre de formação de um agregado de material de filme (núcleos em função do tamanho)

diminuem e se o fluxo continuar os núcleos crescem formando maiores agregados de átomos.

O raio crítico é encontrado derivando-se a equação 3-8 e igualando-se a derivada a zero, o que dá

$$r^* = -\frac{2\sigma_{cv}}{\left(\frac{kT}{V}\right) \ln \frac{p}{p_v}} \quad (3-9)$$

Observa-se experimentalmente, por microscopia eletrônica de transmissão, um súbito aparecimento de núcleos nos instantes iniciais de deposição. Os menores núcleos detectados tem entre 20 e 30 Å de diâmetro médio. O crescimento do núcleo é maior ao longo da superfície do substrato do que na direção normal, isto é, os núcleos são achatados. No estado de coalescência os dois núcleos se tocam e coalescem num único núcleo. Isto se dá em intervalos muito curtos, da ordem de um décimo de segundo, e a área do núcleo resultante projetada sobre o substrato é menor que a soma das áreas projetadas dos dois outros núcleos. A altura do núcleo resultante aumenta. Os núcleos tem portanto um caráter semelhante ao dos líquidos, procurando manter a forma esférica e

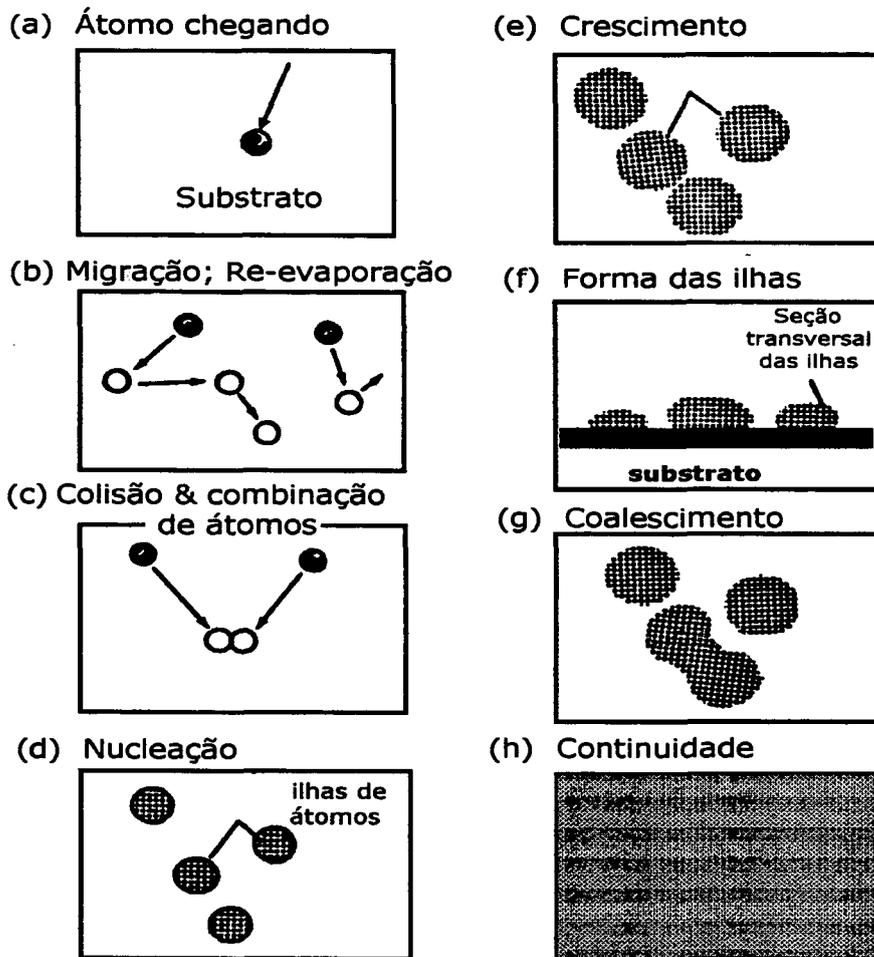


Figura 3-3: Representação esquemática da formação de um filme fino (repr. de 23).

coalescendo como gotas de água. Isso mostra que forças enormes estão presentes no processo de coalescência e/ou temperaturas muito elevadas são produzidas, resultantes de algum processo exotérmico provenientes da fusão dos núcleos. Certamente, no processo de coalescência, uma dada quantidade de energia é liberada devido à redução da área superficial total dos dois núcleos, o que eleva a temperatura do núcleo resultante. Na Figura 3-3 apresenta-se esquematicamente as etapas de formação de um filme sobre um substrato.

3.3 Razão de Deposição e Contaminantes.

Numa câmara de deposição, mesmo a baixas pressões (10^{-5} torr) o substrato é continuamente bombardeado por espécies presentes no gás residual (N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 etc.) que podem contaminar um filme crescente. Como não é possível eliminar completamente esses gases da câmara, é necessário que a taxa de deposição do material do filme seja muito maior que a de retenção dos gases residuais, formando assim um filme com baixo teor de impurezas.

O sistema de vácuo acoplado ao magnetron sputtering, usado no presente trabalho, é composto por uma bomba mecânica e uma bomba difusora acopladas em série com a câmara de deposição. A pressão base que este sistema atinge é, aproximadamente, 10^{-5} torr. Pode-se entretanto atingir uma pressão base de até 10^{-7} torr se, após o pré-vácuo, se fizer um sputtering de Ti durante um tempo de, pelo menos, um minuto. Esse processo é chamado *bombeamento por adsorção* de Ti. O Ti evaporado deposita-se nas paredes da câmara, que estão à temperatura ambiente, e o bombeamento é devido à propriedade do Ti de se combinar quimicamente com os gases residuais ativos.

O tempo de formação de uma monocamada de qualquer espécie em uma superfície é baseado na hipótese de que todo átomo que bate na superfície permanece ali, o que não é realmente verdadeiro, exceto para baixas temperaturas. O tempo de formação de uma monocamada é inversamente proporcional ao fluxo de átomos incidindo na superfície. Chapman [32] mostra que o fluxo por unidade de área e por unidade de tempo é dado por:

$$F_x = \frac{n\bar{v}}{4} \quad 3-10$$

combinando-se com $p=1/3(nm\bar{v}^2)$, $\bar{v}^2=3(kT/m)$ e $\bar{v}=(8kT/\pi m)^{1/2}$, encontra-se que:

$$F_x = p(2\pi mkT)^{-1/2} \quad 3-11$$

onde p é a pressão do gás, m a massa das partículas, k é a constante de Boltzmann ($k=1.38 \times 10^{-23}$ J/K) e T é a temperatura absoluta do gás.

Como exemplo, calcula-se o fluxo de partículas que incidem na superfície de uma amostra (substrato) por unidade de área e por unidade de tempo. Para isso considera-se a

amostra em uma câmara de vácuo, na qual se baixou a pressão até 10^{-6} torr (1.3×10^{-4} Pa). Pela equação 3-11, com $m=5 \times 10^{-26}$ kg (aproximadamente a massa atômica do N_2 ou do O_2) e $T=300K$ (temperatura do gás) encontra-se que o fluxo tem o valor de $F_x=3.6 \times 10^{18}$ mol./m².s. Em uma amostra com área superficial de 1cm² o fluxo vale $F_x=3.6 \times 10^{14}$ mol./s ou

$$F_x=2.2 \times 10^{16} \text{ mol./min.}$$

Testes preliminares indicaram que o sistema magnetron-sputterig montado no Laboratório de Materiais da UFSC, operando com $V=380V$, $i=2A$, $P=4 \times 10^{-3}$ torr proporciona uma taxa de deposição de Ti de aproximadamente 4000Å/min (1630 monocamadas de Ti por minuto). Considerando uma amostra com área $A=1\text{cm}^2$, o volume desse filme é $V_f=4 \times 10^{19}$ Å³. Admitindo-se o átomo como uma esfera rígida, o volume de um átomo de Ti ($r=1.47$ Å [62]) é $V_{Ti}=13.4$ Å³. Como o Ti (hc) tem um fator de empacotamento $fe=0.74$ [63] então o número de átomos que formam o filme é:

$$N=0,47(V_f / V_i) = 2,2 \times 10^{18} \text{ átomos}$$

Comparando com o fluxo de impurezas calculado acima e considerando que toda partícula de impureza que bate na amostra permanece ali, pode-se concluir que, aproximadamente 1.0% dos átomos que se depositam no filme são de impurezas. Sabe-se entretanto que nem toda partícula que bate na superfície do substrato fica adsorvida, sendo que para cada temperatura e pressão atinge-se um equilíbrio dinâmico entre adsorção e dessorção. Portanto, o grau de impurezas do filme, calculado acima, ocorre na pior das hipóteses.

Outras fontes de contaminação do filme podem ser devido a impurezas provenientes do gás de trabalho (Ar e N_2) que são usados no processo. Usando-se gases ultrapuros, com grau de pureza da ordem de 99.999% a fração de impurezas é 10^{-5} . Se a pressão de trabalho é 10^{-2} torr, então a pressão parcial das impurezas do gás é $10^{-5} \times 10^{-2} = 10^{-7}$ torr. Esta pressão é menor que a pressão base alcançada pelo sistema de vácuo (10^{-6} torr). Portanto, para essas condições, a contaminação do filme devido às impurezas contidas no gás de trabalho deve ser menor do que a contaminação devido ao gás residual.

Sendo o gás de trabalho de alta pureza, pode-se diminuir a contaminação do filme, operando-se em regime de fluxo. Dessa maneira o gás de trabalho “lava” a câmara, diminuindo a porcentagem do gás residual e contaminantes que são desorvidos das paredes durante o processo. A proximidade do substrato ao magnetron é outro fator que diminui a taxa de impurezas do filme pois, quanto menor for esta distância, maior é a taxa de deposição dos átomos ejetados do alvo e que formam o filme.

3.4 Aquecimento do Substrato.

As Principais fontes de aquecimento do substrato em deposições por magnetron sputtering são:

1. Calor de condensação dos átomos que se depositam.
2. Energia cinética dos átomos que se depositam.
3. Radiação do plasma.
4. Íons que são neutralizados e refletidos pelo catodo.
5. Elétrons que escapam da armadilha.

Usualmente as taxas de aquecimento são expressas em eV por átomo depositado. Segundo Thorton [64] a contribuição do calor de condensação é da ordem de 3 a 9 eV/átomo. A energia cinética média dos átomos ejetados aumenta com a massa atômica e varia de, mais ou menos, 5 eV para o alumínio (Al) até 20 eV para o tungstênio (W). A contribuição da radiação do plasma varia inversamente com o rendimento (yield) no sputtering (quanto menor o rendimento, mais intensa deve ser a descarga para manter a taxa de sputtering) e está na faixa de 2 a 10 eV/at. A contribuição dos íons refletidos e neutralizados torna-se importante quando cresce a relação entre a massa do material do alvo e a massa do gás de trabalho. Sendo o Ar o gás de trabalho, esta contribuição pode variar de 5 eV/át. para o Cr a 30 eV/át. para o W.

Verifica-se experimentalmente que a temperatura de equilíbrio do substrato, devido às contribuições citadas acima, para deposições com magnetron sputtering é da ordem de 10^2 °C [65].

3.5 Bombardeamento do Filme por Partículas Energéticas.

Durante a deposição por processos de sputtering, o filme é bombardeado pelas seguintes espécies: íons que são refletidos e neutralizados na superfície do alvo; íons energéticos e elétrons do plasma; íons negativos criados na superfície do alvo durante o sputtering e átomos energéticos ejetados do alvo.

O bombardeamento energético do filme, durante a deposição, pode proporcionar tanto mudanças físicas como mudanças de natureza química no filme. As mudanças físicas podem ser enumeradas [66]:

1. Redução do tamanho de grão.
2. Orientação cristalina preferencial.
3. Aumento (ou decréscimo) na densidade do filme.
4. Expansão ou contração da estrutura.
5. Efeitos de topografia superficial.
6. Aumento da difusão superficial e/ou volumétrica.
7. Mudanças na densidade de nucleação.

Em plasmas quimicamente reativos, o bombardeamento pode influenciar também na formação de fases e cinética de crescimento do filme, especialmente quando a reação requer uma energia de ativação.

Vários autores [67-72] estudaram as mudanças físicas do filme provocado pelo bombardeamento iônico. Em filmes metálicos cfc crescidos sobre substratos amorfo, o bombardeamento leva o filme a crescer com uma grande fração dos planos mais compactos (111) paralelos à superfície do substrato. A densidade de nucleação nos estágios iniciais de crescimento do filme aumenta com o bombardeamento até o limite de aquecimento onde a aniquilação por evaporação torna-se concorrente com a nucleação. A densidade de discordâncias do filme resultante também cresce ($10^{11}/\text{cm}^3$). O

bombardeamento modifica a estrutura colunar do filme com diminuição do tamanho de grão e da porosidade, aumentando conseqüentemente a densidade do filme. Entretanto, íons muito energéticos podem diminuir a densidade de filmes muito finos pela geração de defeitos na microestrutura.

Um dos principais efeitos que o bombardeamento pode proporcionar é a redução das tensões residuais do filme. Tensões intrínsecas podem ser geradas no interior do filme pelo efeito acumulativo de forças atômicas devido aos átomos que estão fora de suas posições de mínima energia na rede cristalina. O bombardeamento aumenta a vibração da rede e a mobilidade dos átomos superficiais, aumentando-se a probabilidade destes átomos encontrarem suas posições de mínima energia. Embora tensões intrínsecas possam exibir gradientes na região interfacial, elas são geralmente constantes através da espessura do filme para condições de deposição constantes. Assim a tensão cresce com a espessura do filme, podendo causar uma ruptura interfacial e piorando os resultados de aderência para camadas espessas ($>1000 \text{ \AA}$) [73]. As mudanças no estado de tensões do filme, devido ao bombardeamento, podem ser atribuídas a fatores tais como: implantação de partículas energéticas; indução de elevadas temperaturas localizadas; mudanças no nível de impurezas do filme e aumento da mobilidade atômica superficial. Dependendo da energia das partículas incidentes, o filme pode estar num estado de compressão ou tração. Em geral o filme torna-se mais compressivo com o aumento da energia das partículas incidentes.

As espécies energéticas que bombardeiam o filme podem ser os próprios átomos que formam o filme, os átomos do gás de trabalho (Ar) e as impurezas. Os átomos de argônio podem ficar aprisionados no filme dependendo da energia incidente, da temperatura do substrato e do grau de ordem cristalográfica do filme. Em temperatura ambiente, uma elevada porcentagem desse gás pode ficar aprisionado no filme. Para filmes metálicos policristalinos a probabilidade desses átomos ficarem aprisionadas decresce muito para temperaturas acima de 300°C [74], provavelmente por causa do aumento da difusividade ao longo dos contornos de grão.

Para o caso específico de deposição de filmes por magnetron sputtering, o principal mecanismo de bombardeamento do filme, durante a deposição, é a reflexão e

neutralização de íons energéticos incidentes na superfície do catodo (alvo) [75]. Algumas destas partículas energéticas podem ter energia cinética de até algumas centenas de eV, podendo induzir significativas mudanças nas propriedades do filme. Outro mecanismo de bombardeamento que pode ocorrer neste processo de deposição é a formação de íons negativos que podem ser originados na superfície do catodo durante o sputtering de certos componentes. O íon negativo é acelerado através da bainha catódica para o plasma, onde ele perde rapidamente seu elétron extra e continua como uma partícula neutra energética, podendo bombardear o filme. O oxigênio é um elemento que facilmente captura um elétron, quando atinge o catodo, e transforma-se em íon negativo.

A taxa de bombardeamento do filme é fortemente dependente da pressão na câmara da descarga. Aumentando-se a pressão, o livre caminho médio das partículas energéticas diminui, e a probabilidade de colisão com partículas do gás, durante o percurso catodo-substrato, aumenta. Com isso a taxa de bombardeamento do filme diminui. Dessa maneira, a pressão do gás de trabalho afeta o estado de tensões do filme.

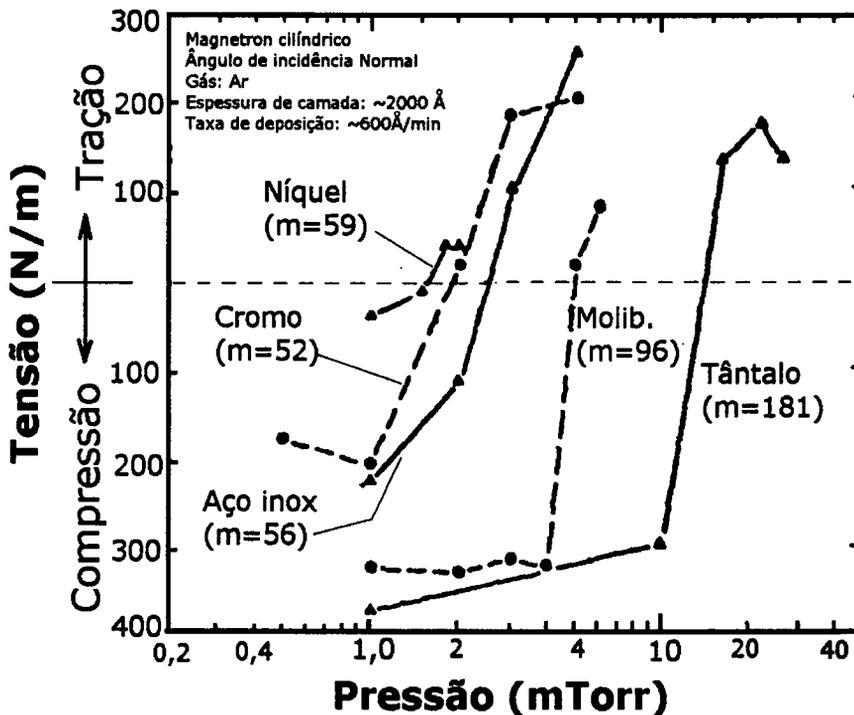


Figura 3-4: Variação da tensão em função da pressão do gás de trabalho, para filmes de diversos materiais, depositados por magnetron-sputtering (razão de deposição: 600Å/min.) [65].

A Figura 3-4 mostra a influência da pressão de Ar nas tensões que se desenvolvem na interface de uma camada com aproximadamente 2000Å de espessura para vários materiais depositados a temperatura ambiente. As camadas depositadas a baixa pressão apresentam-se em estado compressivo. Átomos com massas atômicas elevadas também favorecem a um estado de tensões compressivo do filme. Massas atômicas maiores tem maior momento e portanto tem menos perda de energia devido a colisões com átomos do gás na câmara.

3.6 Modelo de Zonas de Crescimento.

No processo de deposição, as espécies que atingem o substrato, transferem energia cinética para a rede, tornando os átomos superficiais fracamente ligados. Estes átomos difundem-se superficialmente, trocando energia com a rede e outras espécies adsorvidas até que elas sejam dessorvidas, por evaporação ou sputtering, ou mais comumente sejam aprisionadas em sítios de baixa energia da rede. Finalmente os átomos incorporados reajustam suas posições dentro da estrutura por processos de difusão volumétrica. Entretanto, isso só é possível se o átomo tiver mobilidade ou energia suficiente para vencer as barreiras de potencial entre os sítios cristalinos da rede. A mobilidade dos átomos aumenta com a temperatura do substrato, a qual ativa os processos de transporte atômico básicos: difusão superficial, difusão volumétrica e dessorção. Dependendo da temperatura de deposição, um desses processos é dominante e determina a morfologia do filme. Esta é a base do modelo de zonas de crescimento.

3.6.1 Modelo de Zonas de Movchan-Demchishin

Para filmes obtidos por evaporação, Movchan e Demichishin [76] classificaram a camada depositada em função da razão T/T_m (T =temperatura do substrato; T_m =temperatura de fusão do material depositado) como três zonas morfologicamente distintas, como mostra a Figura 3-5-a. Cada uma dessas zonas tem sua estrutura e propriedades físicas características:

- A estrutura da zona 1 ($T/T_m < 0.3$) resulta quando a difusão atômica é insuficiente para homogenizar a topografia da superfície do substrato e mudar a orientação preferencial da nucleação inicial. O filme resultante caracteriza-se por uma superfície opaca e consiste de cristais finos e alongados que se fecham no topo mas são separados na região interna por vazios entre os contornos. Sua estrutura interna é mal definida e contém alta densidade de defeitos.
- A zona 2 ($0.3 < T/T_m < 0.5$) caracteriza-se por uma densa estrutura de grãos colunares separados por contornos intercristalinos; a superfície tem uma aparência lisa e parelha. Os defeitos cristalinos são localizados principalmente nas regiões de contornos. O tamanho de grão aumenta com T/T_m e pode atingir uma espessura igual à do filme. Nesta faixa de temperatura ($0.3 < T/T_m < 0.5$) o processo de crescimento do filme é dominado pela difusão atômica superficial. Depósitos metálicos atingem propriedades semelhantes ao metal fundido.
- A zona 3 ($0.5 < T/T_m < 1$) consiste de grãos equiaxiais com uma superfície brilhante. O diâmetro dos grãos aumenta com T/T_m . Nesta faixa de temperatura a energia de ativação é suficiente para proporcionar autodifusão volumétrica, a qual tem uma influência dominante na estrutura final da camada. A estrutura e propriedades correspondem à de um metal totalmente recozido.

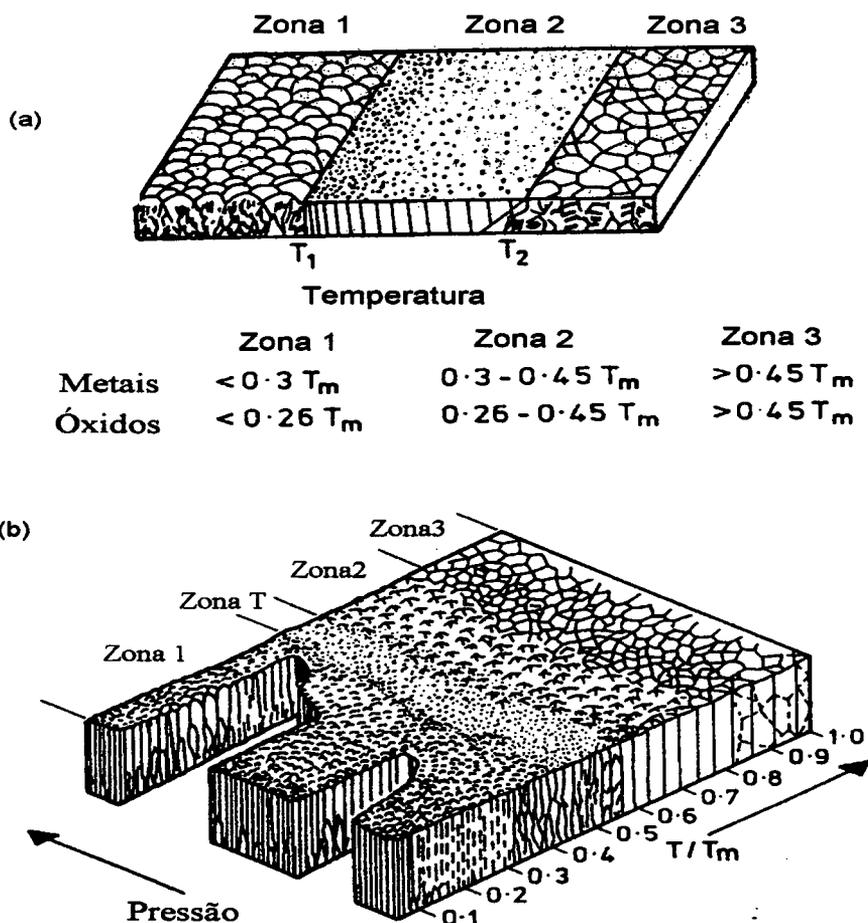


Figura 3-5: Modelos de zonas estruturais para filmes. (a) Modelo proposto por Movchan-Demchishin; (b) Modelo proposto por Thorton para filmes metálicos obtidos por sputtering.

3.6.2 Extensão do Modelo de Zonas para o Sputtering.

Na deposição por sputtering, o filme é bombardeado por partículas energéticas durante o processo, o que aumenta a mobilidade superficial dos átomos que se depositam no substrato. Esse bombardeamento depende da pressão do gás de trabalho na câmara e, como visto nas seções anteriores, Thorton [64] adaptou o diagrama de Movchan-Demchishin para filmes depositados por sputtering. Para isso Thorton introduziu um

terceiro eixo no diagrama, que relaciona a pressão do gás de trabalho (Ar) com as propriedades do filme, como mostra a Figura 3-5-b.

O diagrama é dividido em quatro zonas. A pronunciada estrutura da zona 1 ocorre devido a rugosidades no substrato, alta pressão de argônio, e componentes oblíquas do fluxo de deposição. A zona de transição, zona T, que só aparece em deposições por sputtering, é definida como o limite da zona 1 com $T/T_m \rightarrow 0$ para substratos idealmente polidos. Essa zona consiste de um arranjo de grãos fibrosos não bem definidos, e com interligações suficientemente densas para proporcionar boas propriedades mecânicas. Nesta zona T, a difusão atômica superficial já é grande o suficiente para se sobrepor às rugosidades do substrato e à orientação da nucleação inicial. Na zona 2, os grãos colunares apresentam uma elevada tendência de acabarem sob formas poligonais na superfície. Estes grãos crescem muito em largura com T/T_m . A influência da pressão do gás de trabalho para valores elevados de T/T_m é muito pequena. Na zona 3 a temperatura do substrato já é alta o suficiente para promover uma elevada difusividade atômica superficial e volumétrica de modo a formar um filme composto por grãos equiaxiais.

As fases cristalográficas do filme não obedecem, necessariamente, àquelas previstas no respectivo diagrama de equilíbrio. A reduzida difusão que ocorre devido às baixas temperaturas do substrato, o curto tempo de deposição, e a tendência de domínio da difusão superficial sobre a difusão volumétrica podem levar à formação de fases fora da região de equilíbrio previsto pelo diagrama [65].

3.7 Aderência do Filme ao Substrato.

A Aderência do filme ao substrato depende das ligações através da região interfacial, da relação entre as estruturas cristalinas envolvidas na interface e da microestrutura nesta região. Várias podem ser as ligações interfaciais: ligação química, Van der Waals, mecânica, eletrostática ou uma combinação destas.

Considerando-se uma interface ideal, com superfícies perfeitamente polidas e cristais sem defeitos, a aderência entre duas fases sólidas pode ser atribuída a dois fatores [77]:

- *Energia química*: devido à combinação de ligações através da interface.
- *Energia geométrica*: devido à estrutura de discordâncias através da interface.

A energia interfacial entre duas fases sólidas α e β é a soma dessas contribuições. Na Figura 3-6-a, supõe-se uma interface entre duas fases α e β com a mesma estrutura e parâmetros cristalinos idênticos. Quando a interface α - β é formada, a entalpia interfacial será $n_b z_b H_{AB}$, onde H_{AB} é a entalpia de ligação A-B, n_b é o número de átomos por unidade de área e z_b é o número de ligações de cada átomo A com átomos B. Como a formação da interface ocorre mediante um abaixamento da energia interfacial e o módulo da entalpia interfacial é proporcional ao número de ligações por unidade de área $n_b z_b$ é de se esperar que os planos cristalinos na interface sejam aqueles que proporcionam o maior número de ligações entre os átomos. Isto implica que os planos cristalinos mais densos são os planos preferenciais da interface. De fato, para o caso de depósito de filmes TiN (cfc) outros pesquisadores [78,79] encontraram o plano (111) como orientação preferencial na interface.

Considera-se agora duas fases α e β com a mesma estrutura mas diferentes parâmetros cristalinos, conforme mostra a Figura 3-6-b. Neste caso, ocorre um desajuste entre os planos cristalinos perpendiculares à interface. Matematicamente este desajuste é definido como:

$$\delta = \left| \frac{d_\alpha - d_\beta}{d_\alpha} \right| \quad (3-12)$$

onde o termo d refere-se ao espaçamento interplanar normal à fronteira entre cristais. Como pode-se observar na Figura 3-6-b surgem discordâncias cujo espaçamento entre elas é dado por:

$$D = \frac{d_\alpha}{\delta} = \frac{d_\beta d_\alpha}{|d_\alpha - d_\beta|} \quad (3-13)$$

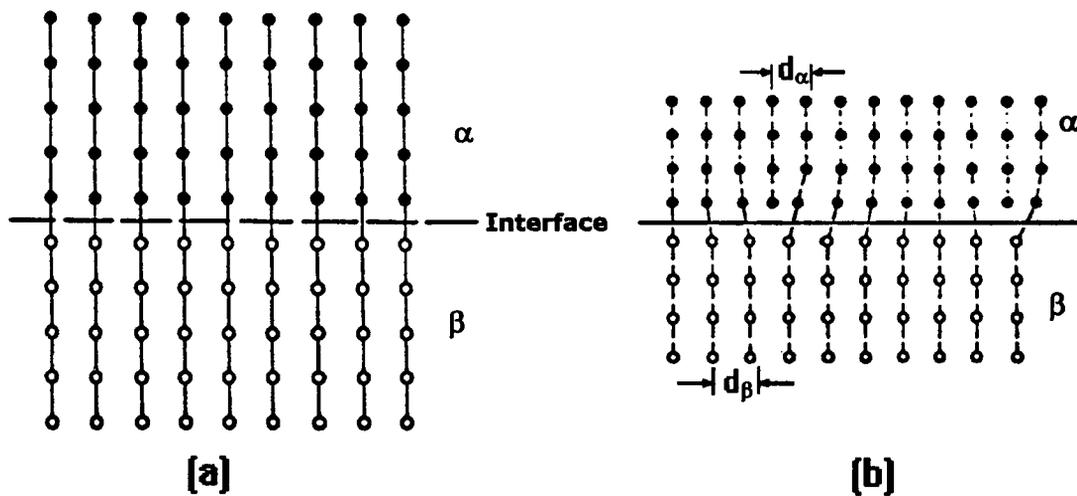


Figura 3-6: Região interfacial entre dois cristais A e B (fases α e β respectivamente) com: (a) mesma estrutura e parâmetros cristalinos idênticos; (b) mesma estrutura mas tendo diferentes parâmetros cristalinos.

Desta estrutura de discordâncias é que surge o fator geométrico da energia interfacial ΔH_g^b . O cálculo de ΔH_g^b é idêntico, em primeira aproximação, ao cálculo da energia de um contorno de grão de baixo ângulo com espaçamento D entre discordâncias.

A Figura 3-7 representa um plano (111) de uma estrutura cristalina cfc. Indica-se, na figura, o parâmetro d, que representa a distância interplanar dos planos perpendiculares ao plano (111). Essa distância é $d=2r$ ou, em função do parâmetro de rede “a”:

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}} \quad (3-14)$$

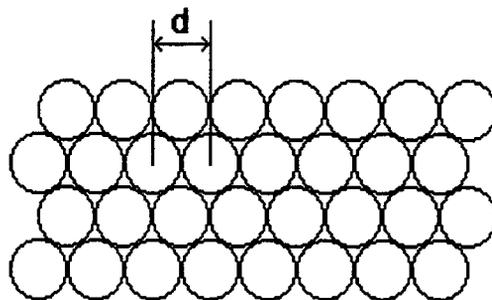


Figura 3-7: Arranjo atômico do plano (111) de uma estrutura cristalina cfc.

Como exemplo considera-se o sistema Cu-Ag, ambos cfc ($a_{Cu}=3.61\text{\AA}$, $a_{Ag}=4.09\text{\AA}$), cujos planos da interface são (111). Substituindo na equação 3.14 encontra-se que $d_{Ag}=2.88\text{\AA}$ e $d_{Cu}=2.55\text{\AA}$. Substituindo nas eq. 3.13 encontra-se que $D=22.2\text{\AA}$, o que corresponde a oito espaçamentos interplanares de separação entre discordâncias. Isso corresponde a um contorno de grão de 6.4° ($D=d/\theta$) [77] que é considerado um contorno de baixo ângulo. A energia associada a tal contorno de grão foi medida experimentalmente e vale $\Delta H_g^b = 380 \text{ erg/cm}^2$ [77]. Esta energia é relativamente alta, tendo em vista que a entalpia da interface sólido-gás do cobre é $\Delta H^{sv} = 2350 \text{ erg/cm}^2$. Além desse aumento na energia livre na interface, a estrutura de discordâncias gera tensões que pioram a aderência do filme, como será visto mais adiante. Portanto, é muito importante que as estruturas da interface tenham parâmetros cristalinos com valores próximos.

A discussão acima foi baseada na suposição de que os cristais A e B fossem livres de defeitos. Sabe-se entretanto que isso é uma condição idealizada e que tanto a superfície do substrato como os filmes depositados realmente contém muitos defeitos cristalinos, produzindo tensões internas no filme e na interface, que comprometem a aderência do filme. Além disso, forças de cisalhamento são produzidas na interface por distorções do substrato e tensões térmicas. Dependendo das condições de deposição, as tensões internas do filme podem ser maiores que $5 \times 10^8 \text{ N/m}^2$, isto é, maior que a resistência teórica de uma típica ligação de Van der Waals [80]. Portanto a resistência de interfaces, assim como ocorre com os corpos sólidos, são extremamente dependentes das falhas na microestrutura que, por sua vez, dependem do processo de deposição.

3.7.1 Aderência de Filmes Depositados por Magnetron Sputtering.

No processo magnetron sputtering, operando a baixas pressões, a energia relativamente alta dos átomos ejetados pode proporcionar filmes resistentes e aderentes devido a: (1) dessorção de espécies que são fracamente ligadas (adsorvidas) na superfície

do substrato; (2) maior geração de sítios de nucleação no filme crescente; (3) fornecimento de energia de ativação para formação de compostos interfaciais; (4) promoção de um estado de tensões compressivas na camada.

Camadas de contaminantes fracamente ligados impedem a formação de ligações químicas entre o filme e o substrato. A alta energia cinética dos átomos ejetados do alvo no sistema magnetron-sputtering, operando a baixas pressões, promove a dessorção desses contaminantes devido ao choque das partículas energéticas com o substrato.

Quando o material do filme e do substrato são tais que pouca reação química ocorre entre eles, a densidade de pontos de nucleação é baixa, podendo haver formação de vazios interfaciais. Os vazios ocorrem porque as camadas crescem lateralmente a partir do núcleo inicial para formar uma camada contínua. Embora os pontos de nucleação iniciais possam ter alta aderência, os vazios levam a um filme de baixa aderência por causa da reduzida área de contato efetiva. O bombardeamento, característico deste processo, aumenta a densidade de defeitos superficiais. Estes defeitos tem elevada energia livre e podem transformar-se facilmente em pontos de nucleação, melhorando assim a aderência do filme.

Quando ocorre ligação química ou a formação de uma fase intermediária entre os materiais do substrato e do filme, cria-se uma região interfacial composta. Se a reação precisa de energia de ativação para ocorrer, essa energia pode ser fornecida pelos átomos energéticos ejetados do alvo, contribuindo desta maneira para o aumento da aderência. Entretanto, compostos interfaciais são frequentemente muito frágeis.

O bombardeamento, em condições favoráveis, melhora a aderência do filme ao substrato. Essas “condições favoráveis” de bombardeamento são aquelas que diminuem as tensões internas do filme, conforme visto na seção 3.5. Deseja-se um estado de tensões compressivo, especialmente quando o substrato tem um coeficiente de dilatação térmica maior que o do filme, como é o caso de filmes de TiN sobre substratos metálicos. Como visto na Figura 3-4, para obter-se um filme sob tensão compressiva, o depósito via magnetron-sputtering deve ser feito a baixas pressões, especialmente se o material depositado for constituído por átomos de baixa massa atômica. Em geral trabalha-se com pressões da ordem de 10^{-3} torr, que é a pressão mínima para se obter uma descarga de com a geometria do sistema magnetron-sputtering.

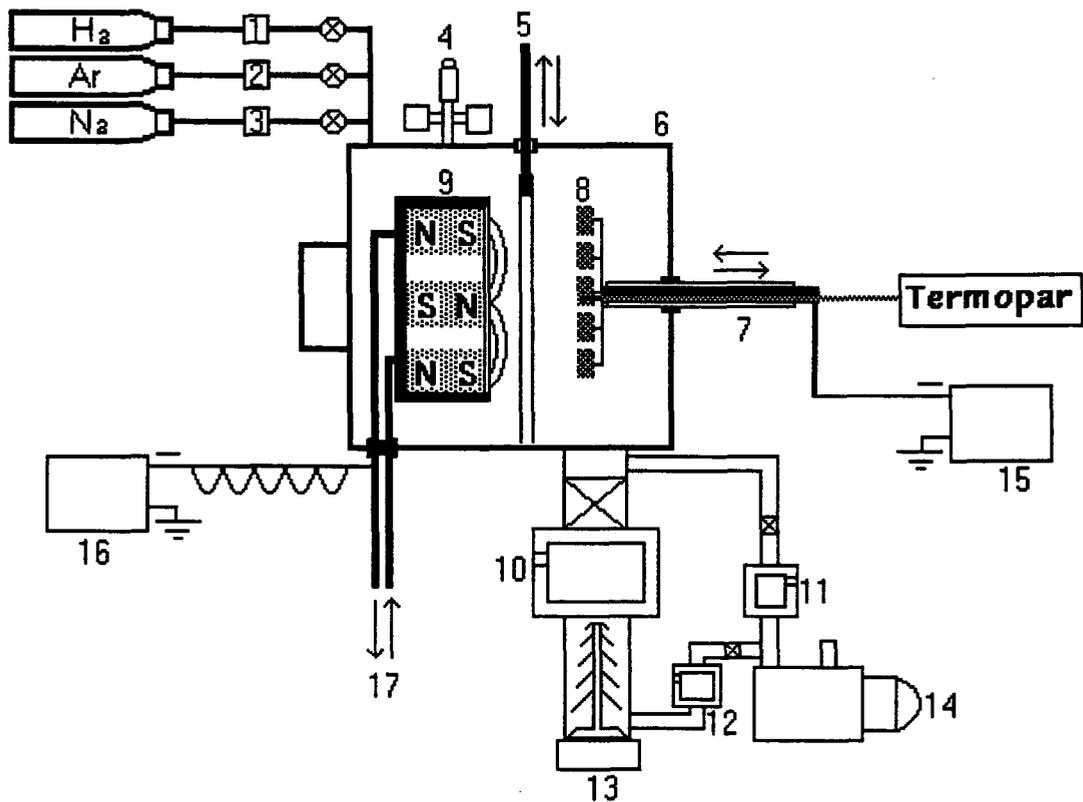
4. Montagem e Procedimentos Experimentais.

Este capítulo trata da montagem experimental, procedimentos experimentais e técnicas de caracterização de filmes. Para melhor compreensão, alguns detalhes experimentais que não são tratados aqui serão abordados oportunamente nos capítulos posteriores.

4.1 A Câmara de Descargas.

A câmara de descargas montado no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), consiste de um cilindro em aço inoxidável com dimensões $\phi=30\text{ cm}$ e $h=25\text{ cm}$ e com quatro janelas para observação e acoplamento de equipamentos de diagnóstico. O sistema é vedado, permitindo obter pressões baixas, da ordem de 10^{-6} Torr .

A Figura 4-1 mostra o esquema da montagem experimental. No interior da câmara são posicionados, frente a frente, o magnetron e o porta-amostras (substratos). Entre eles situa-se um anteparo móvel (shutter) cuja função é evitar a deposição, sobre as amostras, de átomos ejetados do alvo durante o pré-sputtering para limpeza do mesmo. A câmara é aterrada e atua como anodo da descarga.



- 1, 2, 3 - Fluxímetros
- 4 - Medidores de pressão
(penning, pirani, baratron)
- 5 - Shutter
- 6 - Câmara de descargas
- 7 - Porta-amostras
- 8 - Amostras
- 9 - Magnetron
- 10, 11, 12 - Trap
- 13 - Bomba difusora
- 14 - Bomba Mecânica
- 15, 16 - Fontes de tensão
- 17 - Sistema de refrigeração

Figura 4-1: Esquema da montagem experimental do sistema de deposição de filmes tipo *magnetron-sputtering*, montado no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

4.2 Sistema de Vácuo e Limpeza do Alvo.

O sistema de vácuo é constituído por duas bombas (difusora e mecânica) ligadas em série, como pode-se observar na Figura 4-1. Inicialmente é feito um vácuo primário, com a bomba mecânica, até 10^{-2} torr. Em seguida, com o auxílio da bomba difusora, pode-se baixar a pressão para até 10^{-5} torr. Após isto se faz uma “lavagem” na câmara, com a passagem de um fluxo de Ar e N_2 ultrapuros (99.999%) através desta, durante alguns minutos. Essa lavagem tem por objetivo diminuir a fração de gases contaminantes, presentes no gás residual. Ainda, antes da deposição, é feita uma descarga no alvo (pré-sputtering) para limpeza deste. A aplicação desse pré-sputtering, durante um minuto, é suficiente para remover gases adsorvidos e óxidos presentes na superfície do alvo. Durante este processo, as amostras são protegidas por um anteparo, para evitar a deposição desses óxidos sobre suas superfícies. Como efeito secundário deste pré-sputtering se obtém um abaixamento da pressão base na câmara para até 10^{-7} torr devido ao efeito de bombeamento por adsorção, exercido pelos átomos de Ti que são ejetados do alvo e se depositam nas paredes da câmara.

4.3 O Magnetron

O magnetron planar construído no laboratório de materiais LABMAT, consiste de uma chapa plano-retangular (alvo) montada sobre o corpo do catodo. Os ímãs são dispostos no interior do catodo como mostra a Figura 4-2. Todas as paredes do magnetron, exceto o alvo, são de material ferromagnético (aço ABNT 1020 cromado) de modo a concentrar ao máximo as

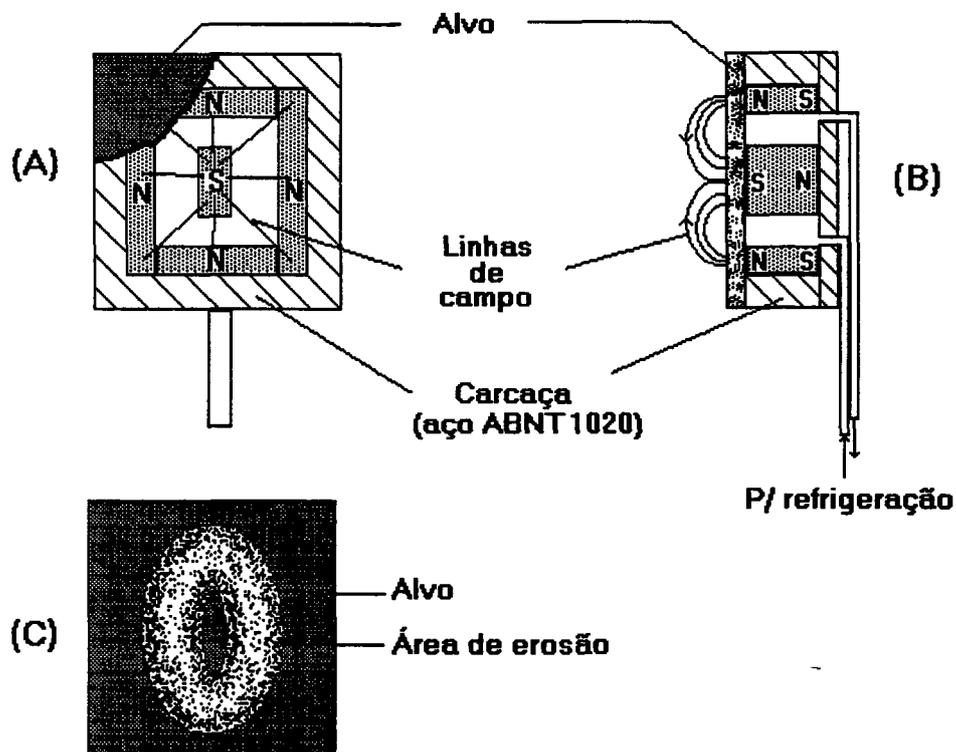


Figura 4-2: Magnetron Sputtering: (A) vista frontal; (B) vista de perfil mostrando a disposição dos ímãs; (C) área de erosão do alvo após o sputtering.

linhas de campo magnético em frente ao alvo. A configuração das linhas de campo magnético, entrando e saindo da superfície do catodo, caracteriza a região de confinamento do plasma sob a qual se configura a trilha de erosão do alvo. O magnetron é refrigerado por um sistema de água corrente que mantém o alvo em temperaturas baixas durante o sputtering. As dimensões do magnetron são $130\text{mm} \times 100\text{mm} \times 40\text{mm}$. A área efetiva de erosão do substrato é de aproximadamente 35 cm^2 .

4.4 Preparação das Amostras de Substrato.

São usados como substratos, amostras de aços ABNT 4340 e aço inoxidável ABNT 304 com diâmetro $\phi=11\text{mm}$ e espessura $l=5\text{mm}$, obtidas a partir de tarugos

fundidos. O objetivo da deposição de filmes de Ti e TiN sobre esses aços é a proteção contra a corrosão. O aço 4340, em função de suas propriedades mecânicas, poderá ter sua aplicação ampliada através da proteção contra a corrosão, proporcionada pela deposição do filme. Já, o aço ABNT 304, apesar de apresentar uma boa resistência à corrosão em meio ambiente, sofre corrosão por *pit* em meio salino. Também nesse caso a deposição de filmes de Ti ou TiN poderá melhorar significativamente a resistência à corrosão.

Antes da deposição do filme, as amostras passam pelo seguinte processo de limpeza: lixamento e polimento com abrasivo a base de partículas de diamante com diâmetro $\phi=3 \mu\text{m}$; lavagem em tetracloreto de carbono, sob ultrassom e, finalmente, já na câmara de deposição, se faz uma descarga de Ar para arrancar (por sputtering) óxidos e contaminantes das superfícies das amostras. Essa descarga também serve para aquecê-las até a temperatura escolhida para a deposição do filme.

4.5 Alimentação Catódica.

O magnetron (catodo) e o substrato são polarizados negativamente por fontes cuja potência de saída podem variar de 0 a 4000 W e 0 a 100 W respectivamente. A fonte usada para a alimentação elétrica do magnetron é constituída simplesmente por um controlador de voltagem (Variac), um transformador e uma ponte de diodos retificadora de onda completa que são representados, esquematicamente, na Figura 4-3.

A Figura 4-4 mostra como varia a tensão na descarga para a geometria do magnetron sputtering, observada em um osciloscópio. Cada vez que a tensão atinge valores próximos a zero, a descarga se apaga e a corrente da descarga cai a zero. A descarga tem nova ignição no ciclo seguinte quando a tensão atinge algumas centenas de volts. Portanto, a corrente permanece nula por um curto intervalo de tempo, entre os pulsos de tensão, como mostra a Figura 4-4. Essa forma pulsada da tensão é muito conveniente pois a descarga se apaga a cada ciclo, o que impede que um eventual arco voltaico permaneça ativo por um tempo muito longo na descarga.

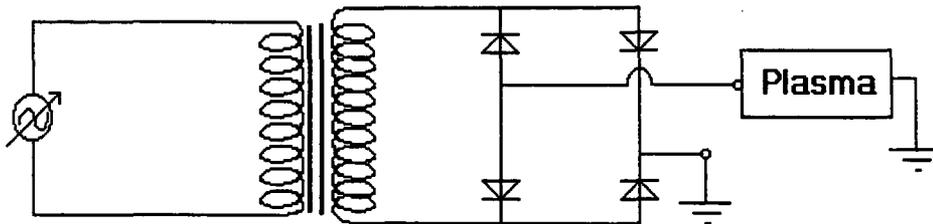


Figura 4-3: Representação esquemática do circuito usado para alimentação do magnetron.

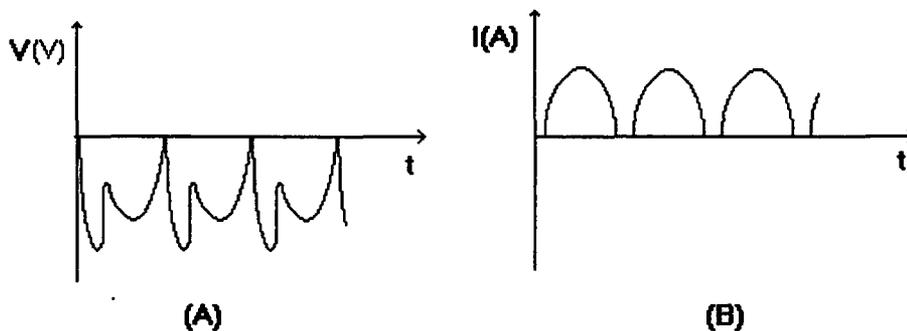


Figura 4-4: (A) Pulsos de voltagem aplicada ao alvo (catodo) - observado em osciloscópio; (B) pulsos de corrente da descarga.

4.6 Medidas e Controle de Parâmetros.

Os principais parâmetros a serem controlados durante a deposição do filme são: temperatura do substrato, pressão parcial e total dos gases na câmara, fluxo dos gases de trabalho, tensão e corrente do magnetron, tensão e corrente de polarização do substrato. As medidas de temperatura são feitas através de um termopar cromel-alumel, previamente aferido, acoplado a uma amostra de tamanho padrão, de aço ABNT4340. O acoplamento é feito por um orifício, na amostra padrão, no qual é introduzido o termopar. A espessura dessa amostra é 5mm e a profundidade do orifício é 4.8 mm, de modo que a ponta do termopar fica separado da superfície de deposição por uma parede de 0.2 mm.

A pressão na câmara é medida por medidores tipo Pirani (faixa de operação: 760 torr - 10^{-3} torr) e tipo Penning (faixa de operação: 10^{-3} torr - 10^{-7} torr). Para maior confiabilidade na medida da pressão usa-se, durante a deposição, um medidor absoluto tipo Baratron (faixa de operação: 0 - 1 torr). O fluxo dos gases N_2 , H_2 , e Ar são controlados por fluxímetros de 100 sccm para o H_2 e 20 sccm para o N_2 e para o Ar. A potência aplicada tanto ao magnetron como ao substrato são controladas pelas tensões de entrada dos transformadores, através de um "VARIAC".

4.7 Caracterização dos Filmes Depositados.

Uma caracterização adequada dos filmes depositados é fundamental para a análise dos resultados e o entendimento do processo. Neste trabalho, os filmes são analisados sob os seguintes aspectos:

- Caracterização da morfologia e microestrutura, por metalografia e microscopia eletrônica de varredura;
- Determinação da estrutura cristalina por difratometria de raios-x;
- Determinação da composição química do filme por microsonda (EDAX);
- Medidas do perfil de microdureza pelo método Vickers e/ou Knoop;
- Avaliação da vida de ferramentas de corte de "Metal Duro" (carbeto de tungstênio) recobertas com filmes de TiN.

5. Resultados e Discussões - Parte I.

5.1 Curvas Características do Magnetron Sputtering.

O magnetron, como todo dispositivo elétrico, apresenta famílias de curvas característica corrente×voltagem. A relação funcional entre a corrente e a voltagem num dispositivo magnetron pode ser expressa pela equação,

$$I = kV^n \quad (5-1)$$

onde I é a corrente no catodo, V é o potencial do mesmo, K é uma constante de proporcionalidade e n é um índice que representa a eficiência da armadilha de elétrons no plasma [12]. O sputtering convencional apresenta um índice de eficiência n próximo de 1, e o processo de magnetron sputtering sempre um índice entre 4 e 9. Na Figura 5-1

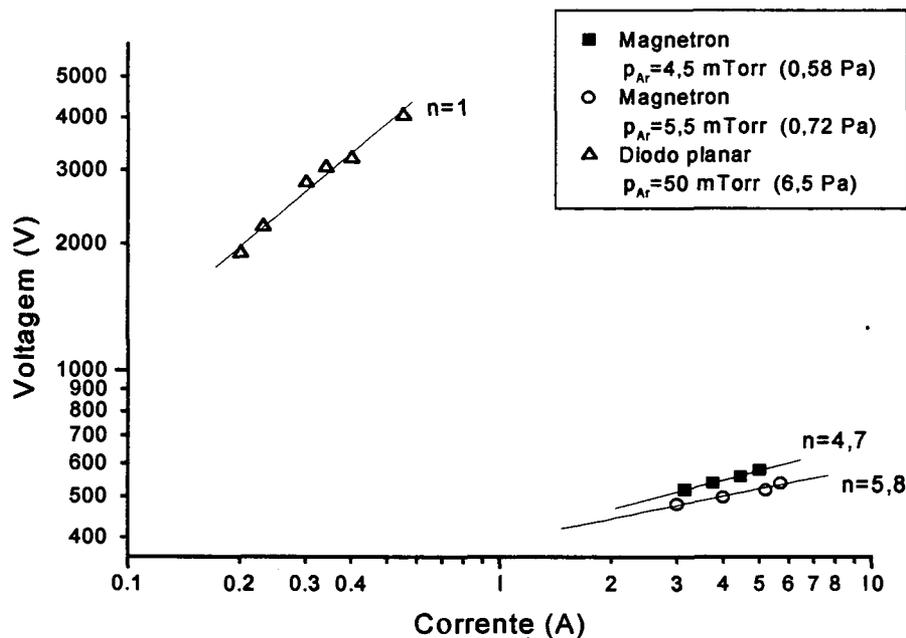


Figura 5-1: Característica *corrente x voltagem* do sistema magnetron montado no laboratório LABMAT/UFSC comparado com nm diodo planar [12].

apresentam-se curvas características *corrente*×*voltagem* do sistema magnetron montado no laboratório LABMAT/UFSC (magnetron planar retangular), em comparação com um sistema de sputtering convencional (diodo planar) [12]. Para o sistema magnetron o índice n foi medido para duas pressões: $n=5,8$ para $p=5,5$ mTorr e $n=4,7$ para $p=4,5$ mTorr.

Os sistemas magnetron planar usualmente operam em atmosfera de argônio a pressões de *1 a 10 mTorr* e com o potencial do catodo entre *300 e 700 volts*. Sob estas condições a densidade de corrente pode atingir 200 mA/cm^2 e a densidade de potência 100 W/cm^2 .

5.2 Influência da Temperatura e da Polarização do Substrato na Morfologia do Filme

Como visto na seção 3.5, o bombardeamento do filme, durante a deposição, pode produzir efeitos benéficos para as propriedades dos mesmos. Dentre esses efeitos destacam-se a redução de tensões de tração, maior densificação do filme, maior densidade de nucleação, aumento da difusão superficial e orientação cristalina preferencial. Todos estes efeitos podem aumentar a aderência do filme ao substrato.

A polarização do substrato é uma maneira de aumentar o bombardeamento do filme. O método consiste em aplicar uma tensão negativa ao substrato de modo a atrair os íons positivos que escapam da região da descarga, em frente ao magnetron. Com o aumento da tensão de polarização, mais íons são atraídos para o substrato até que a corrente de polarização atinge uma região de saturação. O valor dessa corrente de saturação depende dos parâmetros de deposição e da geometria da descarga e é da ordem de alguns mA/cm^2 . Para nossas condições experimentais (Tabela 5-1), a variação da densidade de corrente com a polarização negativa do substrato é apresentada na Figura 5-2. Observa-se que a corrente tende a um valor de saturação para $V > |250| \text{Volts}$.

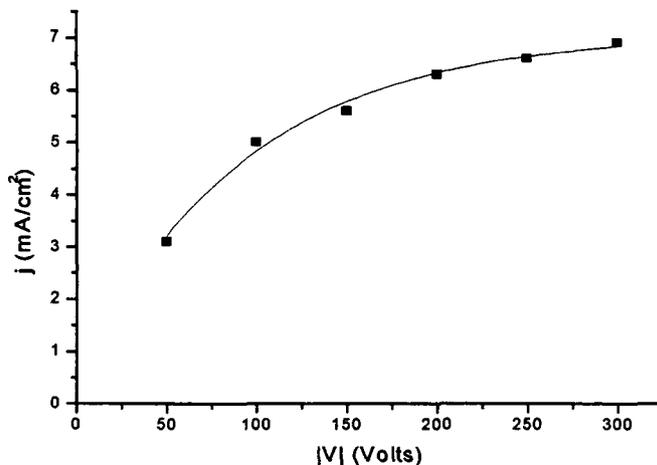


Figura 5-2: Variação da densidade de corrente em função da voltagem de polarização do substrato.

Para verificar os efeitos da polarização do substrato na morfologia do filme, varia-se a voltagem de polarização do substrato de zero a -300V. Os demais parâmetros de deposição são apresentados na Tabela 5-1. Para a análise da morfologia, o filme deve ser “quebrado” e a análise feita na região da fratura por microscopia eletrônica de varredura. Para viabilizar esse processo de análise, desenvolveu-se uma técnica que consiste nos seguintes passos:

1. Oxidação iônica de uma amostra de aço ABNT 1020;
2. Deposição do filme;
3. Hidretação iônica da amostra;
4. Remoção do filme da superfície da amostra;
5. Quebra do filme e análise da região fraturada, via MEV.

A oxidação iônica, antes da deposição do filme, é feita a 400°C, durante 30 min., em atmosfera de oxigênio, para formar uma camada superficial de óxido de aproximadamente 2 μ m. Essa camada de óxido é frágil e se desprende facilmente da amostra. Como o filme de Ti é depositado sobre essa camada de óxido, torna-se possível removê-lo facilmente ao final do processo. Antes de remover o filme da amostra, faz-se

uma hidratação iônica (300°C, 30 min), em atmosfera de H₂ que tem por objetivo a fragilização do filme de Ti, o que possibilita a fratura do mesmo. Sem a fragilização pode ocorrer deformação do filme quando este é quebrado, e, assim, mascarar a estrutura morfológica na região fraturada. Como a hidratação é feita em baixa temperatura, num curto intervalo de tempo, e o hidrogênio ocupa as posições intersticiais na rede cristalina do titânio, não há riscos de mudanças na morfologia do filme durante este processo. Na Figura 5-3 apresenta-se a secção fraturada de um filme de Ti sobreposto a uma camada de óxido, vista por microscopia eletrônica de varredura (MEV), após a hidratação e remoção do filme da superfície da amostra.

Tabela 5-1: Parâmetros usados para a deposição de filmes de Ti por magnetron-sputtering.

Distância alvo/substrato	5,0cm
Temperatura do substrato	25 °C, 400 °C, 500 °C.
Razão de deposição	0,5 ± 0,1 μm/min
Espessura dos filmes (± 10%)	5,0 ± 0,5 μm
Fluxo de argônio	1,2×10 ⁻⁷ m ³ /s (7,2 sccm)
Pressão de Ar	0,6 Pa (4,5 mTorr)
Voltagem no alvo	500±10V
Densidade de corrente no alvo	135±10 mA/cm ²
Polarização do substrato (V)	0 → -300V

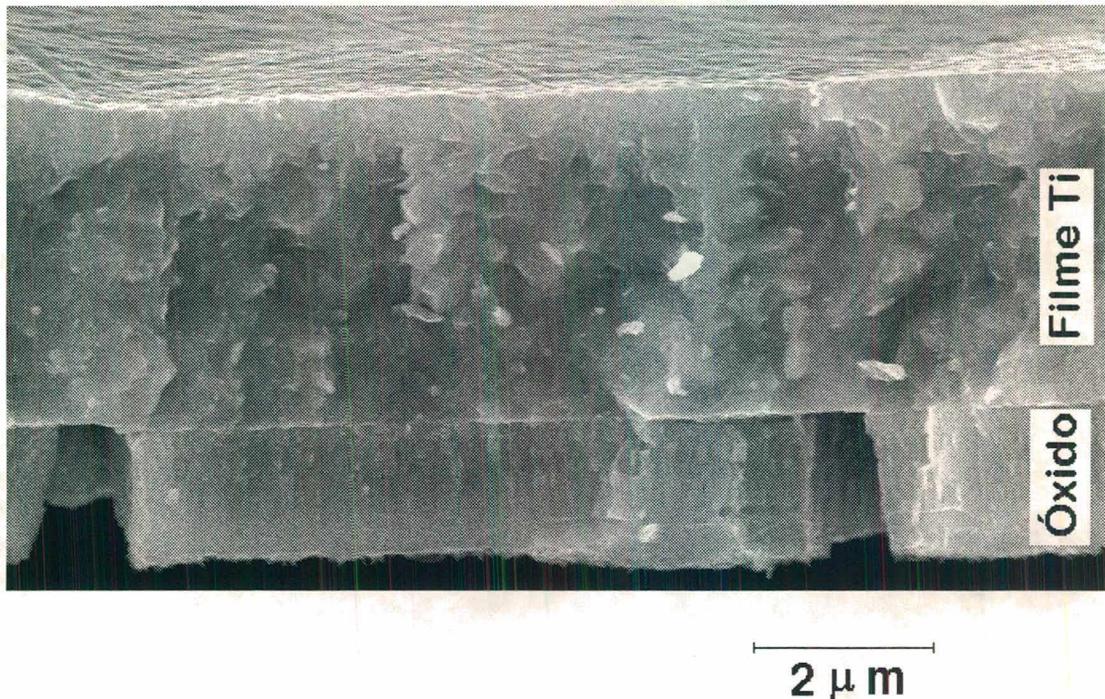


Figura 5-3: Filme de Ti depositado sobre uma camada de óxido criada na superfície de uma amostra de aço ABNT4340 por oxidação iônica. O óxido se desprende da superfície da amostra, permitindo assim destacar o filme para a análise da morfologia, via MEV.

Na figura 5-4 são apresentados os resultados das micrografias, obtidas por MEV, das regiões fraturadas dos filmes de Ti. Observa-se que a morfologia do filme é função da temperatura e da voltagem de polarização do substrato. Em temperatura baixa (25°C) e sem polarização do substrato ($V_p=0$), o filme não tem uma estrutura definida e apresenta “vazios”. A medida que aumenta-se a voltagem de polarização e a temperatura do substrato, o filme vai assumindo uma estrutura de grãos colunares e com vazios menores entre os grãos. Para a condição de 500°C e -300V o filme não apresenta vazios e tem uma estrutura de grãos colunares finos. Isso indica uma maior densidade de nucleação e maior difusividade superficial durante a deposição. Como visto nas seções 3-6 e 3-7 esta estrutura é desejável pois aumenta a densidade e a aderência do filme.

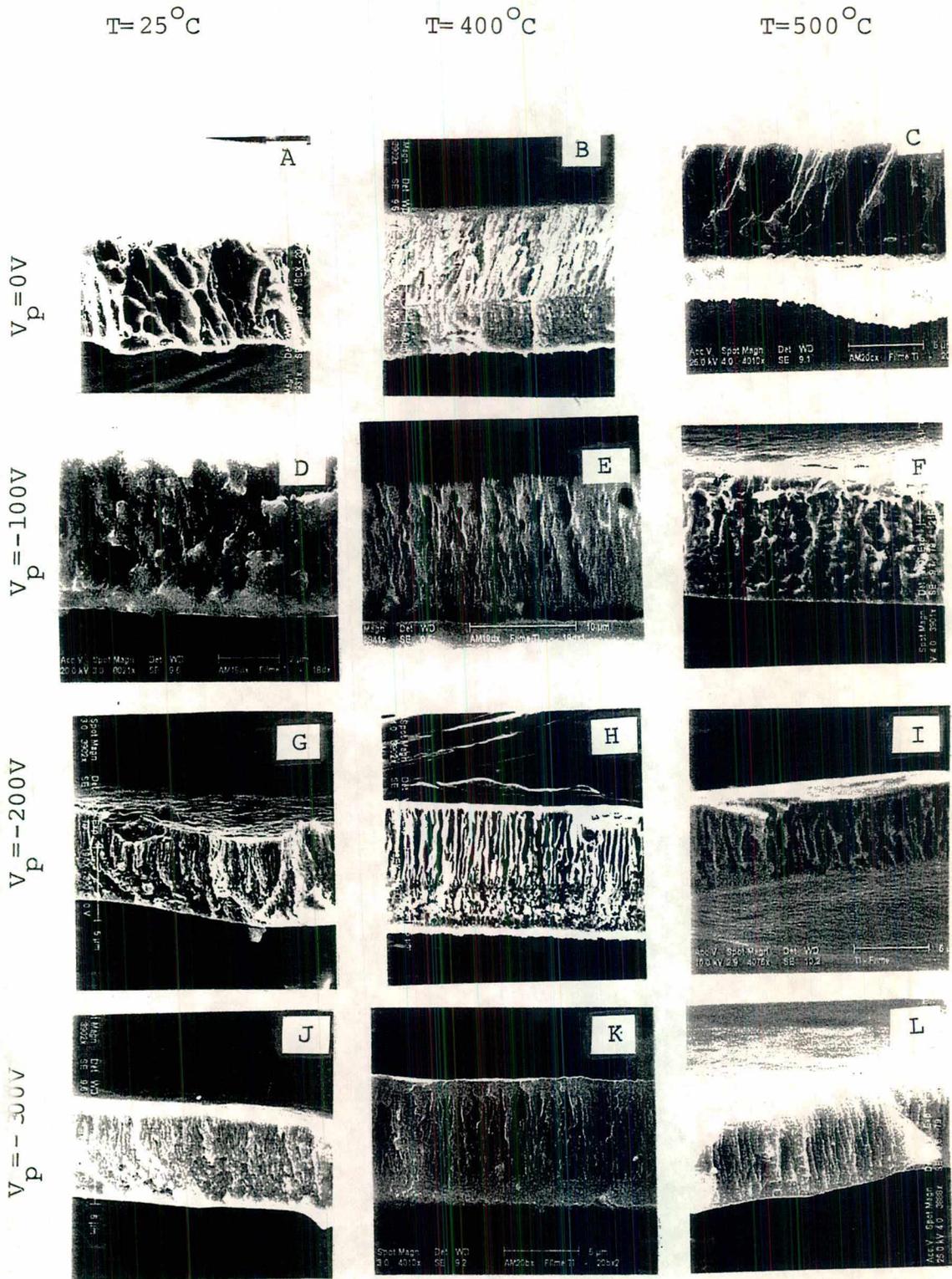
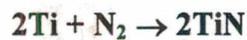


Figura 5-4: Micrografia, obtida por MEV, da região da fratura de filmes de Ti depositados por magnetron-sputtering. A estrutura colunar do filme torna-se mais fina na medida em que se aumenta a temperatura e o valor negativo da voltagem de polarização (aumento 4000x).

5.3 Deposição reativa de TiN via magnetron-sputtering.

A deposição reativa de filmes de TiN, via magnetron-sputtering, é feita usando-se uma mistura gasosa N₂-Ar como gás de trabalho. A mistura gasosa N₂-Ar deve ser equilibrada de modo que para cada átomo de Ti que se deposita no substrato, outro átomo de nitrogênio deve ser depositado, formando o TiN. A reação:



pode ocorrer na superfície do substrato. Essa reação é exotérmica, com liberação de energia de aproximadamente 130 kcal, a 400 °C [81]. O equilíbrio depende diretamente do rendimento do sputtering e da pressão parcial de N₂ na câmara de deposição. A manutenção desses parâmetros não é trivial pois pode ocorrer o *envenenamento* do alvo, o que induz uma queda brusca no rendimento do sputtering (Yield) e um súbito aumento na pressão parcial de N₂. Para aplicações industriais, o sistema deve ser dotado de controladores automáticos da pressão parcial do gás reativo e da velocidade de bombeamento, como visto na seção 2.4. Isso torna o equipamento caro e de difícil operação.

Para a geometria do sistema de deposição usado neste trabalho, os parâmetros encontrados, experimentalmente, para a obtenção de TiN são apresentados na Tabela 5-2.

Tabela 5-2: Parâmetros para a deposição de filmes de TiN em nosso sistema magnetron-sputtering.

Fluxo de N ₂	6,0 sccm
Fluxo de Ar	10,1 sccm
Pressão na câmara de descargas	5,0 mTorr (0,67 Pa)
Voltagem no alvo	580V
Densidade de corrente no alvo	~100 mA/cm ²
Polarização do substrato	0 → -300V

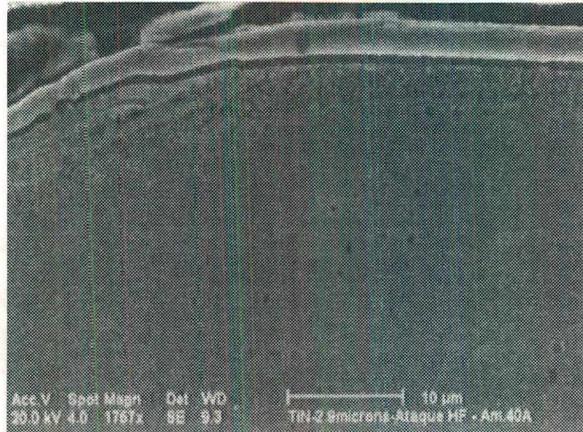


Figura 5-5: Micrografia de um filme de TiN depositado por magnetron-sputtering. Observe que o filme acompanha a curvatura da amostra. Aumento 1750x.

Nessas condições de operação obtém-se uma razão de deposição de aproximadamente $0,2\mu\text{ m/min}$ e os filmes depositados apresentam coloração amarela, que é característica do TiN. Medidas de microdureza indicam valores na ordem de $2300 \pm 200\text{HV}$. Na figura 5-5 apresenta-se a micrografia de um filme de TiN depositado durante 15min. sobre uma região curva da superfície da amostra.

Na figura 5-6 apresenta-se um estudo da difratometria de raios-x de amostras de aço ABNT4340 recobertas com filmes de TiN. Os filmes foram depositados em diferentes voltagens de polarização do substrato, entre 0 e -300V, e à temperatura de 400°C . Observa-se que, com o aumento da polarização negativa do substrato, o pico do plano (111) do TiN (cfc) aumenta de intensidade. O aumento da voltagem de polarização do substrato resulta em um aumento na taxa de bombardeamento do filme por íons que são atraídos da descarga para o substrato. Assim, cresce a difusão superficial dos átomos de titânio e nitrogênio, de forma que o filme de TiN tende a crescer com o plano mais compacto (cfc 111) paralelo à superfície do substrato, o que significa menor energia livre de superfície, como discutido na seção 3.5. O controle da textura é importante pois muitas propriedades do filme dependem de como o mesmo cresce sobre o substrato. Por exemplo, Combardiere e Machet [82] mediram maior dureza e resistência ao desgaste em filmes de TiN com os planos (111) e (200) paralelos à superfície.

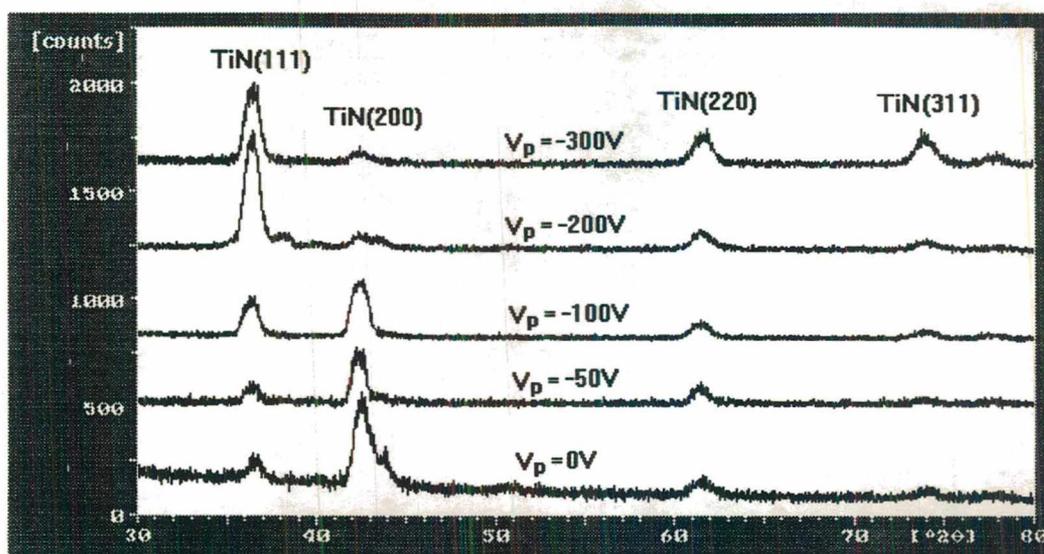


Figura 5-6: Difratometria de raios-x de amostras de aço ABNT4340 recobertas com filmes de TiN, via magnetron-sputtering. O aumento da polarização negativa das amostras favorece o crescimento do filme com o plano mais compacto (cfc-111) paralelo à superfície do substrato.

Deve-se salientar que as condições de deposição são dependentes da geometria de cada sistema em particular. Mesmo quando muda-se a velocidade de bombeamento de um sistema para outro, os parâmetros de deposição mudam pois, por exemplo, a velocidade de bombeamento do nitrogênio é maior que a do Ar.

As dificuldades discutidas na seção 2.4 para a deposição reativa por magnetron-sputtering se confirmaram em nossos experimentos. Observou-se uma intensa ocorrência micro-arcos na descarga, provocando um desequilíbrio do sistema (aumento da pressão parcial de N_2) e interrompendo o processo. Muitas vezes os transientes eram de tal intensidade que provocavam sérios danos aos componentes eletrônicos da fonte de tensão.

5.4 Nitretação de Filmes de Ti e Ti[M]

Como visto anteriormente, a deposição reativa de filmes, via magnetron-sputtering, é uma técnica que apresenta problemas decorrentes do envenenamento do alvo. Propomos aqui uma metodologia diferente para a obtenção de filmes de TiN e Ti[M]N (M=metal), sem fazer a deposição de modo reativo. O processo é dividido em duas etapas:

1-Deposição, via magnetron-sputtering, de um filme de Ti puro ou Ti[M];

2-Nitretação iônica do filme para formar TiN ou Ti[M]N.

Com o uso desta metodologia pretende-se evitar os problemas inerentes ao processo de deposição reativa e, ao mesmo tempo, melhorar a aderência do filme ao substrato. A melhor aderência pode ocorrer por dois motivos: (1)-menor concentração de tensões na interface filme/substrato e (2)-alívio de tensões volumétricas residuais do filme durante o processo de nitretação iônica. Como o filme depositado é metálico (Ti) e o substrato é de aço (ABNT4340), a interface substrato/filme é do tipo metal/metal. Desta forma tem-se uma menor concentração de tensões na interface, devido à maior ductibilidade do metal em relação a um composto intermetálico (TiN). Também, durante a nitretação iônica, há um intenso bombardeamento iônico do filme, o que ativa a difusividade volumétrica e promove rearranjos cristalinos, contribuindo para a diminuição da concentração de tensões residuais.

A nitretação de Ti puro só é eficiente em temperaturas elevadas ($T > 882^\circ\text{C}$) [83,84], como mostra a Figura 5-7. Abaixo de 882°C , o metal Ti apresenta-se sob a forma alotrópica hc (α -Ti), na qual os átomos intersticiais (por exemplo o nitrogênio) tem baixa difusividade devido à barreira de potencial elevada entre os sítios intersticiais da rede cristalina [85]. Acima de 882°C o Ti apresenta-se na estrutura ccc(β -Ti), na qual a difusividade do nitrogênio é da ordem de 10^2 vezes maior, como pode-se observar pelas equações 5-1 e 5-2 [83,86]:

$$D = 2,07 \times 10^{-3} e^{-41700/RT} \quad \alpha\text{-Ti (hc)} \quad (5-2)$$

$$D = 0,747 e^{-35300/RT} \quad \beta\text{-Ti (ccc)} \quad (5-3)$$

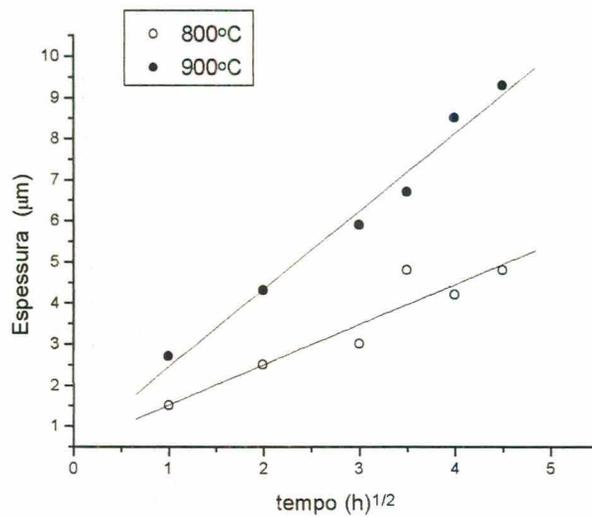


Figura 5-7: Taxa de crescimento das camadas de nitretos, na nitretação iônica do titânio a 800°C e 900°C [84].

Entretanto, durante a nitretação, a concentração de nitrogênio no substrato de Ti aumenta, a partir da superfície e, conseqüentemente, aumenta a faixa de temperatura na qual a fase α -Ti é estável, como indica o diagrama de fases Ti-N (Figura 5-8). Isso diminui a difusividade do nitrogênio no substrato, dificultando ainda mais a nitretação. Portanto, a nitretação do Ti, para ser eficiente, deve ser feita em temperaturas elevadas, onde a difusividade do nitrogênio seja suficientemente alta. Além do maior gasto energético, a nitretação iônica em temperaturas elevadas apresenta algumas desvantagens, tais como: eventual formação de micro-arcos voltaicos devido à emissão de elétrons termoiônicos; crescimento de grãos do substrato e possibilidade de deformações geométricas da peça durante o aquecimento e resfriamento. Com o objetivo de aumentar a eficiência da nitretação de filmes de Ti em temperaturas mais baixas, propõe-se fazer uma “dopagem” do filme de Ti com elementos que estabilizam a fase β -Ti(ccc) até temperaturas mais baixas. Foram usados como elementos dopantes o cromo (Cr) e o vanádio (V). Esses elementos foram escolhidos pelas seguintes razões: estabilizam a fase β -Ti, são elementos

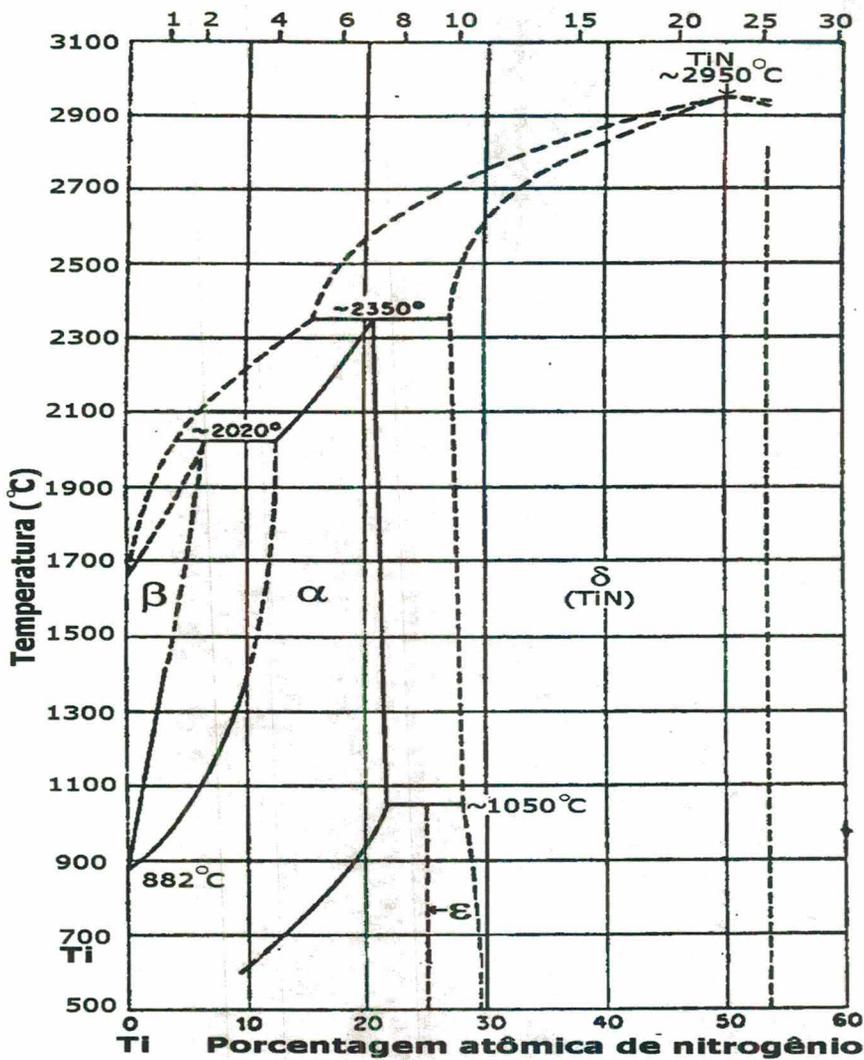


Figura 5-8: Diagrama de equilíbrio Ti-N [87].

formadores de nitretos e possuem raios atômicos semelhantes ao do Ti, o que favorece a formação de solução sólida na liga formada.

O vanádio, em solução sólida no Ti, amplia o campo da fase β (ccc), baixando a temperatura de transformação α/β , como mostra o diagrama de fases Ti-V (Figura 5-9-A) [87]. Com 20% de V, a temperatura de transformação α/β baixa de 882°C para 650°C. Esses elementos tem raios atômicos muito semelhantes ($r_{Ti}/r_V=0.9$) e o V é completamente solúvel na fase β -Ti. Assim como o Ti, o V forma nitretos do tipo MN (M=metal) e M_2N

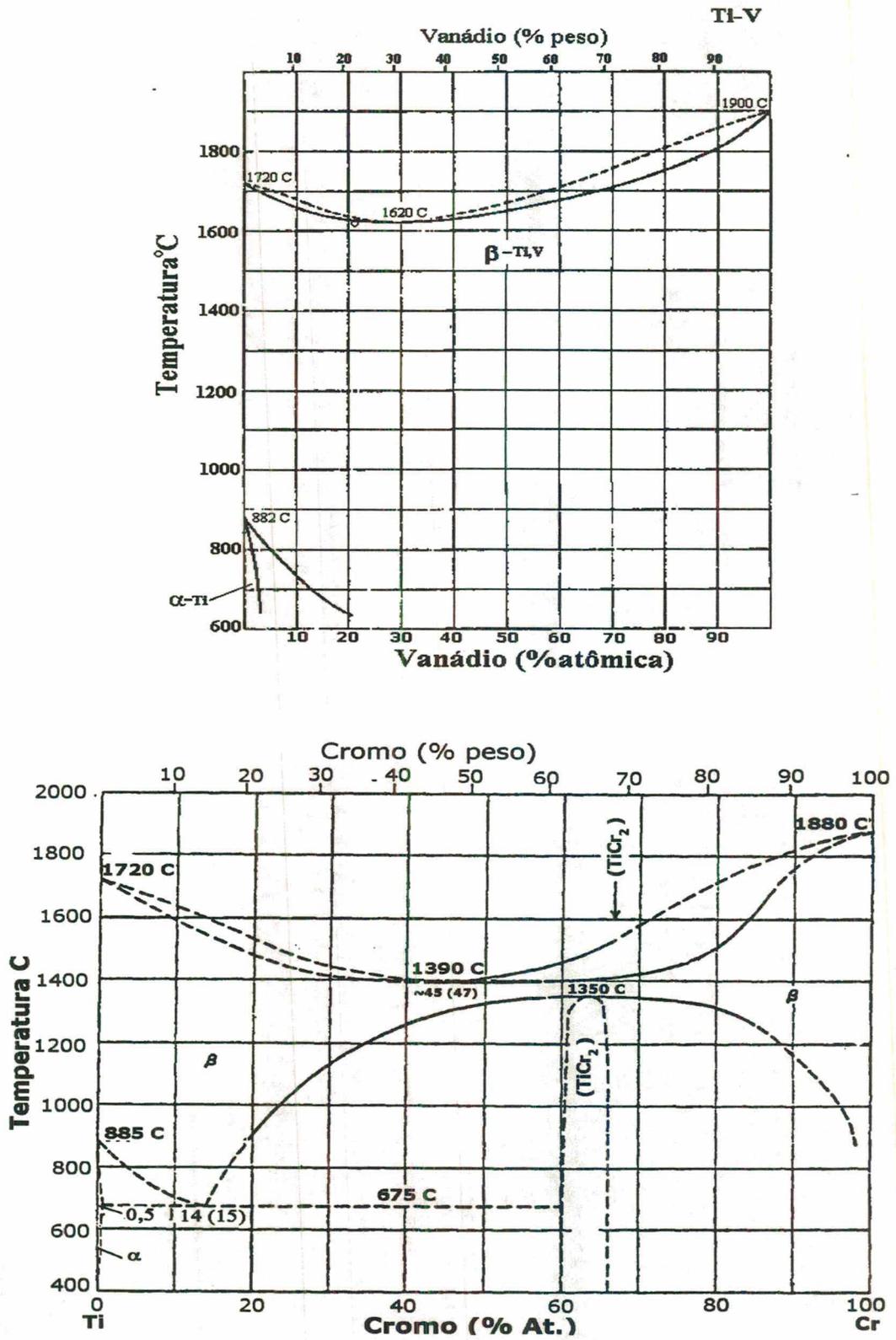


Figura 5-9 - Diagramas de fase: (A) TiV e (B) TiCr. [87].

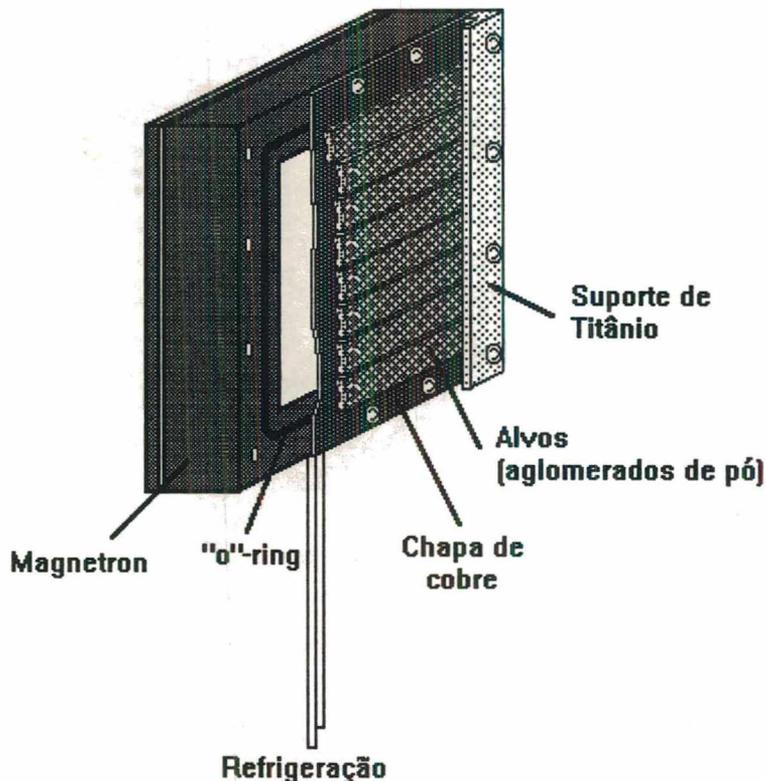


Figura 5-10 - Esquema da montagem experimental do magnetron com alvo fabricado a partir de aglomerados de pós.

com estruturas cfc e hc respectivamente, cujos parâmetros cristalinos são $a=4.17\text{\AA}$ para o VN, e ($a=2.84\text{\AA}$; $c=4.54\text{\AA}$) para o V_2N [87]. Comparando os parâmetros cristalinos $a_{TiN}=4.24\text{\AA}$ com $a_{VN}=4.17\text{\AA}$, observa-se que a diferença é de apenas 1.2%, o que possibilita uma completa solubilidade entre esses nitretos [88].

No caso de dopagem com cromo, a proporção de pós escolhida para a fabricação do alvo é 14%Cr/86%Ti, objetivando a obtenção de um filme com a composição 0,86Ti/0,14Cr. Com 14% de Cr em solução no Ti, a temperatura de transformação α/β diminui de 882°C para 675°C , como mostra o diagrama de fases Ti-Cr (Figura 5-9-B). A relação entre os raios atômicos é $R_{Cr}/R_{Ti}=0.86$ [63], o que possibilita a formação de solução sólida. O Cr também forma nitretos do tipo MN e M_2N , ou seja, CrN (cfc) e Cr_2N

(hc). Os nitretos CrN e TiN, ambos cfc, com parâmetros cristalinos que diferem de apenas 2,1% ($a_{Cr}=4,15\text{\AA}$ e $a_{Ti}=4,24\text{\AA}$), são completamente solúveis.

Para se obter um filme com a composição 0,8Ti/0,2V, construiu-se alvos (para sputtering) a partir de uma mistura de pós desses elementos, na proporção 80%(Ti)+20%(V) (porcentagem em massa). A mistura dos pós foi feita em um misturador tipo "Y", com esferas de Al_2O_3 , a 60 rpm durante 1,0h. Após a mistura, o pó foi compactado a 600MPa, em matriz retangular de acionamento duplo, obtendo-se corpos de dimensões 60mmx10mmx5mm. Com a compactação, os corpos adquirem uma boa resistência mecânica (resistência a verde), de modo a permitir o manuseio dos mesmos. Estes aglomerados de pó são então fixados mecanicamente em uma chapa (suporte) de cobre, formando o alvo para o sputtering, como mostra a Figura 5-10. Para a construção de alvos de Ti-Cr e Ti-Cr-V usou-se o mesmo procedimento.

5.5 Deposição de filmes de Ti, TiV, TiCr e TiCrV.

Apresenta-se nesta seção os procedimentos e os parâmetros de deposição de filmes metálicos obtidos a partir do sputtering de alvos de Ti, TiV, TiCr e TiCrV.

Observa-se que, durante o sputtering, o alvo torna-se incandescente devido ao aquecimento provocado pelo bombardeamento iônico. Isso mostra que há uma baixa troca de calor entre o alvo poroso (aglomerado de pós) e o sistema de refrigeração do magnetron. Em consequência disso há ocorrência de instabilidades (arcos) na descarga que dificultam o controle do processo. Assim, tornam-se necessários alguns ajustes nos parâmetros da descarga, em relação àqueles da deposição com alvo de Ti fundido (seção 5.2), para minimizar as instabilidades da descarga. Os parâmetros de deposição aqui usados são apresentados na Tabela 5-3.

Na Figura 5-11 são apresentadas medidas de microsonda para a determinação da composição química dos filmes de Ti/V, Ti/Cr e Ti/Cr/V. Os resultados mostram que as composições químicas dos filme têm aproximadamente a mesma proporção da mistura de pós do alvo. No caso do Ti/V, para uma proporção de pós de 80%Ti / 20%V (%peso), a

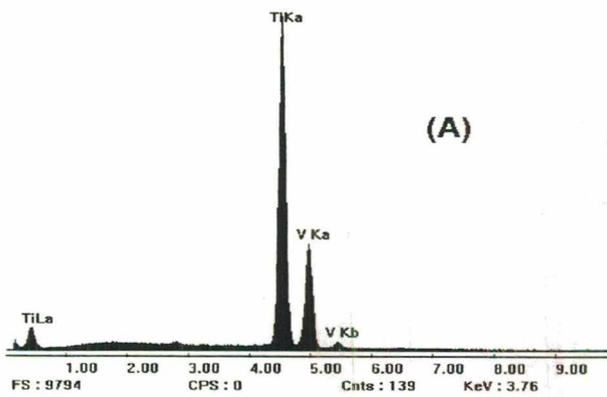
Tabela 5-3: Parâmetros para a deposição de filmes de Ti e Ti[M] em nosso sistema magnetron-sputtering.

Distância alvo/substrato	5,0cm
Temperatura do substrato:	500 °C
Razão de deposição	0,8 $\mu\text{m}/\text{min}$
Tempo de deposição	10 min.
Espessura dos filmes ($\pm 10\%$)	8 μm
Fluxo de argônio	$2,0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ (12,0 sccm)
Pressão de Ar	0,8 Pa (6,0 mTorr)
Densidade de corrente no alvo	120 mA/cm^2
Polarização do substrato (V)	-200V
Densidade de corrente de polarização	5,0 mA/cm^2

análise química revela um filme com a composição de, aproximadamente, 83%Ti/17%V. No caso do Ti/Cr, para uma proporção de pós de 86%Ti/14%Cr obtem-se filmes com composição química de, aproximadamente, 83%Ti/14%Cr/3%Ar. Finalmente, no caso do Ti/Cr/V, para uma proporção de pós de 60%Ti/20%V/20%Cr a análise química revela um filme com a composição 60%Ti/18%V/20%Cr/1%Fe/1%Ar. Esses resultados são muito significativos pois mostram que é possível obter-se filmes com a composição química desejada, a partir do sputtering de misturas de pós dos respectivos elementos químicos. A análise também revela a presença de Ar (usado como gás de trabalho no processo de sputtering) aprisionado no filme, o que pode gerar tensões residuais.

5.6 Nitretação dos filmes de Ti, TiV, TiCr e TiCrV.

Nesta seção apresenta-se o procedimento, os parâmetros e os resultados da nitretação iônica de amostras recobertas com filmes de Ti, TiV, TiCr e TiCrV depositados por magnetron-sputtering a partir de alvos de aglomerados de pó.

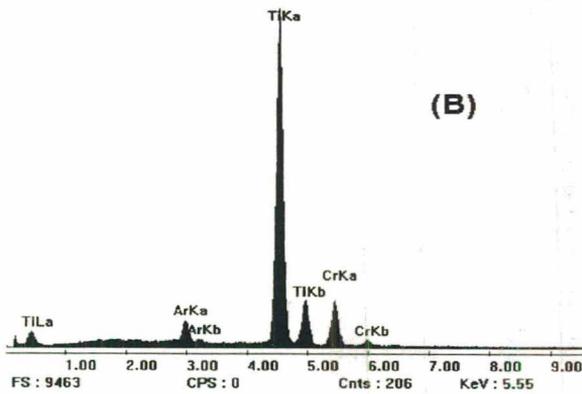


Aglomerado de pós:

80%Ti+20%V (% peso)

Análise química (microsonda):

<i>Elemento</i>	<i>% peso</i>	<i>% atômica</i>
Ti	83,0	84,0
V	17,0	16,0

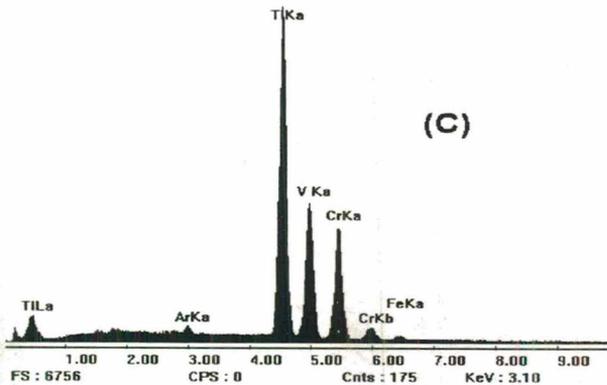


Aglomerado de pós:

86%Ti+14%Cr (% peso)

Análise química (microsonda):

<i>Elemento</i>	<i>% peso</i>	<i>% atômica</i>
Ti	82,6	82,9
Cr	13,9	12,9
Ar	3,5	4,2



Aglomerado de pós:

60%Ti+20%V+20%Cr(%peso).

Análise química (microsonda):

<i>Elemento</i>	<i>%peso</i>	<i>%atômica</i>
Ti	58,2	59,8
V	18,5	17,9
Cr	21,5	20,4
Ar	0,9	1,1
Fe	0,9	0,8

Figura 5-11: Análise química, via microsonda, de filmes obtidos a partir do sputtering de um alvo constituído de aglomerado de pós. (A) Ti/V; (B) Ti/Cr; (C) Ti/Cr/V. Observa-se que a composição química do filme é muito próxima da composição do aglomerado de pós que constitui o alvo.

Tabela 5-4: Parâmetros para a nitretação de amostras de aço ABNT4340 recobertas com filmes de Ti.

Temperatura de nitretação	900 °C;
Atmosfera de nitretação	N ₂ (80%) + Ar(20%)
Pressão na câmara	8,5 Torr (1,1 kPa)
Tempo de nitretação	4,0 h.
Voltagem	390V
Corrente	0,47 A

As amostras são nitretadas em uma câmara de descargas com alimentação catódica dc pulsada [89]. As condições para a nitretação iônica de amostras recobertas com filmes de Ti são apresentadas na Tabela 5-4.

Após a nitretação, durante quatro horas, todas as amostras (recobertas com filme de Ti, TiCr, TiV ou TiCrV) apresentam superfícies amarelas, característica do composto TiN. Na Figura 5-12 apresenta-se a micrografia de uma amostra de aço ABNT 4340 recoberta com um filme de Ti, com posterior tratamento de nitretação iônica. Para a revelação das fases, faz-se um ataque químico na solução de 10ml Hf (40%) + 5ml HNO₃ com 85ml H₂O (destilada), durante 10s, em temperatura ambiente [90]. A micrografia (Figura 5-12) revela a presença de duas camadas no filme. A camada de nitretos formada na parte externa do filme tem aproximadamente 4µm. Essa camada é formada principalmente pela fase TiN, como mostra o espectro de difração de raios-x mostrado na Figura 5-13. Também, na difratometria de raios-x aparecem traços da fase Ti₂N, que podem ser provenientes de camadas mais internas.

Na Figura 5-14 apresenta-se um estudo, via microsonda, da composição química em função da profundidade, a partir da superfície da amostra. Observa-se que, além da nitretação, ocorre uma carbonetação do filme de Ti. Como a temperatura de nitretação é elevada (900 °C) e o substrato contém 0,4% de carbono, em peso, há uma difusão de carbono do substrato para a superfície da amostra, provocando a carbonetação do filme. Verifica-se a presença de carbono, tanto na camada superficial do filme (Figura 5-14 A) como na camada mais interna (Figura 5-14 B). Há portanto a formação de diferentes fases de TiCN no filme e uma conseqüente descarbonetação do substrato como indica a

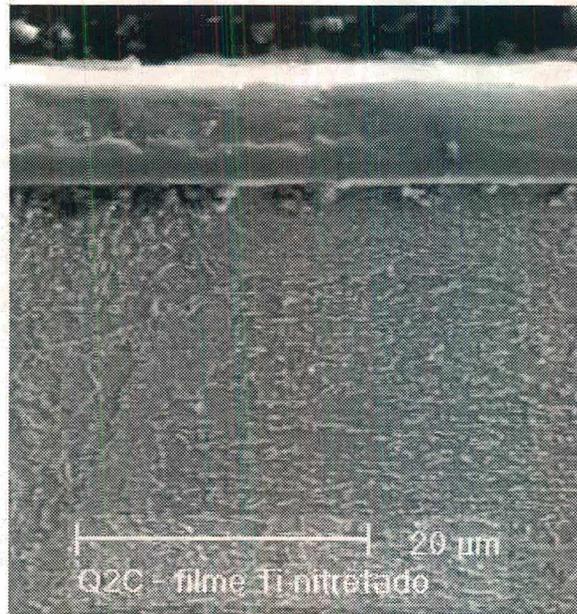


Figura 5-12: Micrografia de uma amostra de aço ABNT4340 recoberta com filme de Ti e nitretada ionicamente.

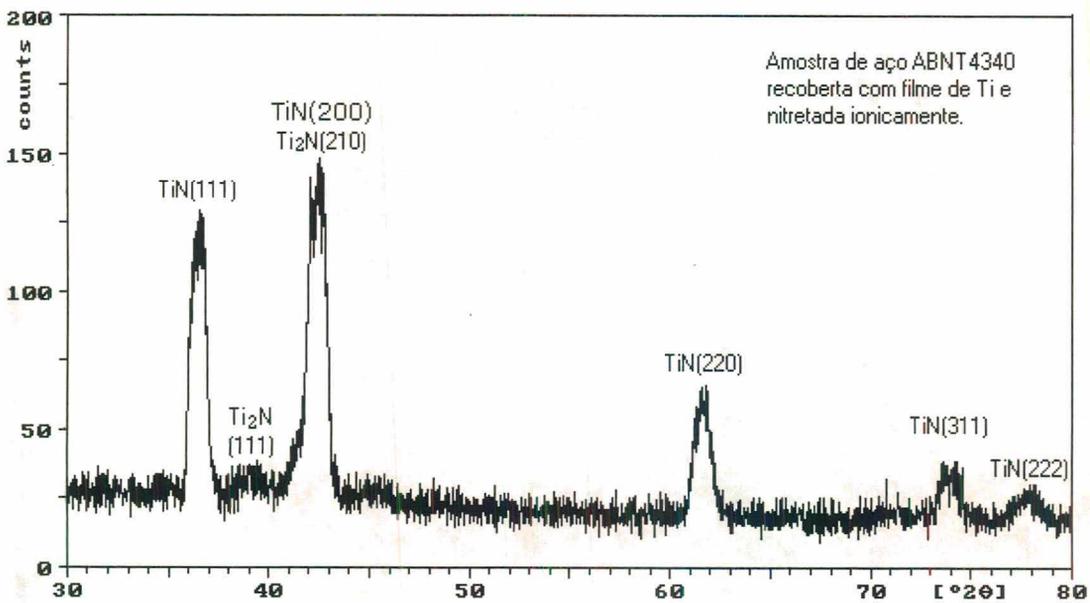


Figura 5-13: Espectro de difração de raios-x de uma amostra de aço ABNT4340 recoberta com filme de Ti e nitretada ionicamente durante 4h a 900°C, em atmosfera de N₂(80%)/Ar(20%).

Tabela 5-5: Microdureza de filmes de nitretos obtidos por deposição reativa (TiN - reativo) e por nitretação de filmes metálicos (dispersão na medida: $\pm 10\%$)

Filme	Microdureza (HV $\pm 10\%$)
TiN (reativo)	2310
TiN (nitretado)	1980
Ti-V-N (nitretado)	1950
Ti-Cr-N (nitretado)	2010
Ti-V-Cr-N	1910

figura 5-14-C e a figura 5-14-D, onde observa-se um decréscimo no pico do carbono no substrato. Como os átomos de carbono ocupam posições intersticiais na rede cristalina do filme de Ti, forma-se uma barreira de difusão para o nitrogênio, impedindo que haja difusão deste para além da interface e atinja o substrato.

Medidas de microdureza Vickers dos filmes de TiN, Ti-V-N, Ti-Cr-N e Ti-V-Cr-N, obtidos pela nitretação dos respectivos filmes metálicos, indicam valores médios da ordem de 2000 HV (dispersão na medida $\pm 10\%$), ou seja, abaixo da microdureza de filmes de TiN obtidos por deposição reativa (2310 HV), como mostra a Tabela 5-5

Apesar da obtenção de filmes duros e com a estequiometria desejada, esse processo de duas etapas (deposição do filme metálico e posterior nitretação iônica) mostrou-se inviável. Foi observado que, no caso de filmes de Ti-V, Ti-Cr e Ti-Cr-V, quando ocorre a mudança de fase em baixa temperatura (600-700 °C), o filme se rompe na interface filme/substrato, formando “bolhas” na superfície. Acredita-se que, na mudança de fase, há um aumento volumétrico do filme que provoca o seu “descolamento” do substrato, como mostra a Figura 5-15. No caso da nitretação de filmes de Ti puro, a mudança de fase cristalina ocorre em alta temperatura (890 °C), na qual o conjunto filme/substrato já tem um grande aumento volumétrico por dilatação térmica. Então, nesse caso, o aumento volumétrico diferencial do filme em relação ao substrato, na transformação de fase, torna-se pequeno e o filme não se rompe na interface.

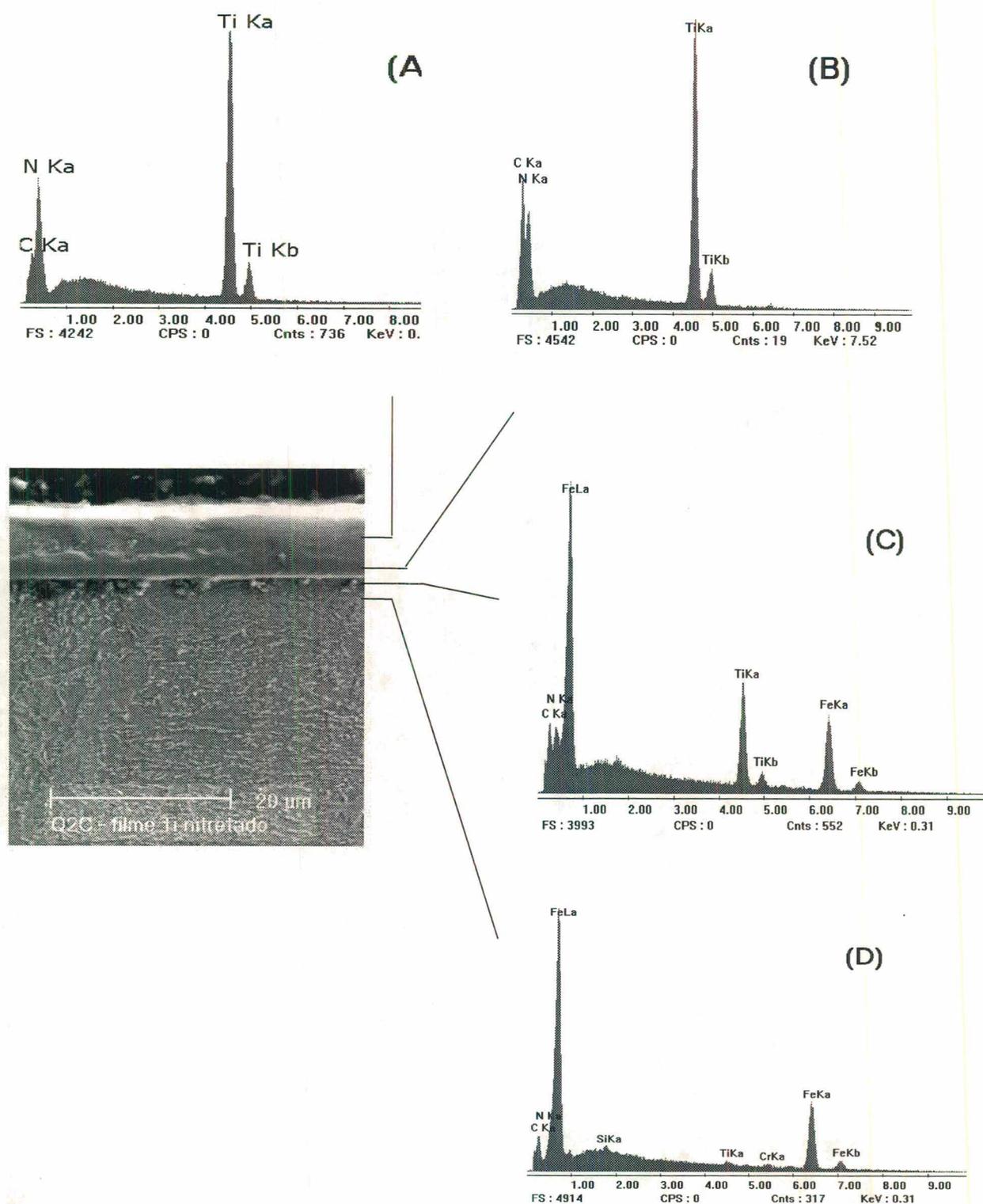
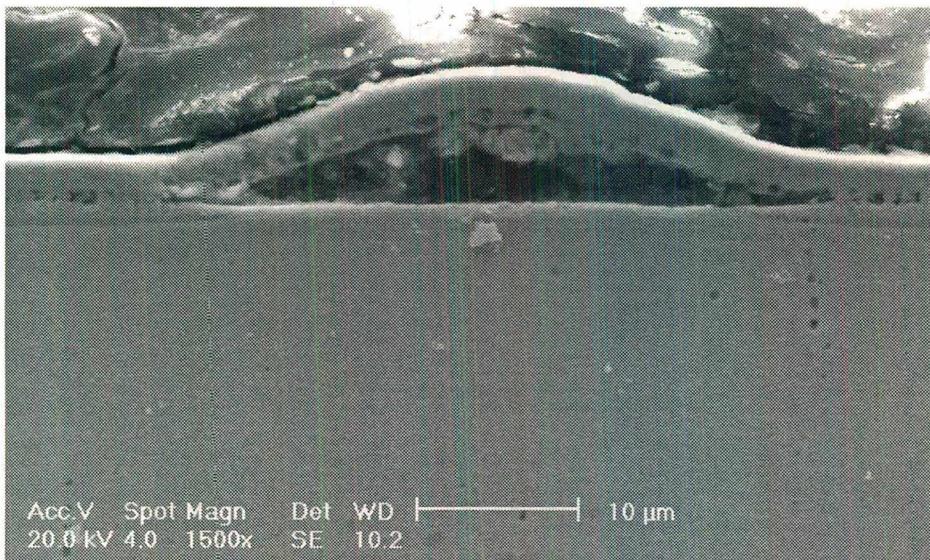
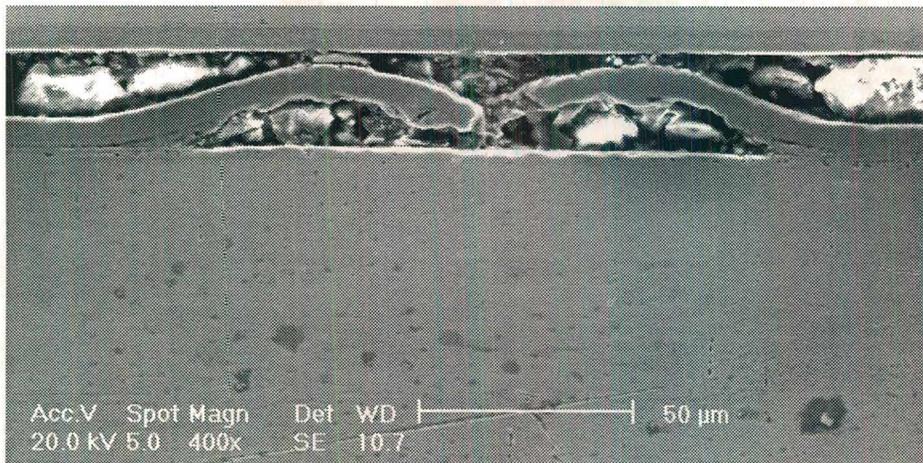


Figura 5-14: Análise química das diferentes camadas superficiais de uma amostra de aço ABNT4340 recoberta com um filme de Ti, após ser nitretada ionicamente a 900°C. (A)- camada externa do filme (camada nitretada); (B)- camada interna do filme (região com maior concentração de carbono); (C)- interface filme/substrato; (D)- substrato de aço ABNT 4340.



(A)



(B)



(C)

Figura 5-15: Rompimento, na interface, de filmes de TiV-(A); TiCr-(B) e TiVCr-(C) por aumento volumétrico devido à transformação de fase (hc)→(ccc) em baixa temperatura (MEV).

5.7 Conclusões - Parte I.

Mesmo não obtendo-se êxito na formação de filmes duros a partir da nitretação iônica de filmes de Ti-V, Ti-Cr e Ti-Cr-V, em baixa temperatura, pode-se destacar resultados importantes, concluídos a partir desse estudo, que são enumerados abaixo:

1. O aumento da voltagem de polarização do substrato ($0 \rightarrow |-300V|$) favorece o crescimento de filmes de TiN (cfc) com o plano mais compacto (111) paralelo à superfície.
2. A obtenção de filmes de TiN a partir do depósito de um filme de Ti com posterior nitretação a 900°C , mostrou-se um processo viável.
3. É possível a obtenção de filmes a partir do sputtering de um aglomerado de pós. A estequiometria do filme pode ser controlada pela proporção de pós de cada elemento. Isso possibilita a deposição de filmes com as mais variadas composições químicas.
4. Durante a nitretação iônica de amostras de aço carbono, recobertas com filmes a base de Ti, ocorre difusão de carbono do substrato para o filme.
5. Quando ocorre mudança de fase cristalina do filme, com aumento volumétrico, pode ocorrer o rompimento do filme na interface. Deve-se, portanto, evitar que peças recobertas com filmes espessos sejam submetidas a temperaturas onde pode ocorrer mudança de fase.
6. Medidas de microdureza indicam valores semelhantes para filmes de TiN, Ti-V, Ti-Cr, e Ti-Cr-V:

Filme	Microdureza (HV $\pm 10\%$)
TiN (reativo)	2310
TiN (nitretado)	1980
Ti-V-N (nitretado)	1950
Ti-Cr-N (nitretado)	2010
Ti-V-Cr-N	1910

6. Resultados e Discussões II: O Triodo-Magnetron-Sputtering.

Muitos trabalhos de pesquisa vêm sendo feitos, tanto na área de simulação [91-93] quanto na área de diagnóstico de plasmas, para tentar entender melhor o processo de deposição de filmes por magnetron-sputtering. [94-98]. Apesar do grande número de trabalhos publicados na área, ainda pouco se conhece a respeito da descarga e existem muitos resultados contraditórios como, por exemplo, para o potencial de plasma: enquanto alguns autores apresentam medidas do potencial de plasma positivo [99,100], outros apresentam valores negativos [101].

O equilíbrio da mistura gasosa para obter um filme de TiN com alta taxa de deposição é muito difícil de ser mantido, em particular devido ao envenenamento do alvo, em consequência da instabilidade da descarga. A alternativa de depositar filmes de Ti com posterior nitretação, como visto na seção 5.6, requer elevadas temperaturas para proporcionar maior eficiência à nitretação iônica, muitas vezes indesejáveis para a manutenção das propriedades mecânicas do substrato. Também, com a opção de deposição de filmes das ligas TiV, TiCr e TiCrV, para diminuir a temperatura de nitretação, não se obteve êxito.

Outra alternativa, a ser abordada neste trabalho, consiste em modificar a geometria do plasma com os objetivos de baixar a tensão de ignição, torná-lo mais homogêneo e, portanto, mais estável.

Inicialmente, neste capítulo, faz-se uma discussão a respeito da variação espacial da temperatura e densidade eletrônica em sistemas de sputtering convencional e magnetron-sputtering, com dados obtidos da literatura. Em seguida propõe-se uma mudança na geometria do sistema, com a introdução de um terceiro eletrodo na frente do alvo. Apresenta-se as curvas características e discussões a respeito desse novo sistema, aqui chamado de **Triodo-Magnetron-Sputtering (TMS)**. A seguir é feito um estudo comparativo de filmes de Ti e TiN (deposição reativa) obtidos por magnetron-sputtering convencional ou **Diodo-Magnetron-Sputtering (DMS)** e **Triodo-Magnetron-Sputtering (TMS)**.

6.1 Temperatura e Densidade Eletrônica.

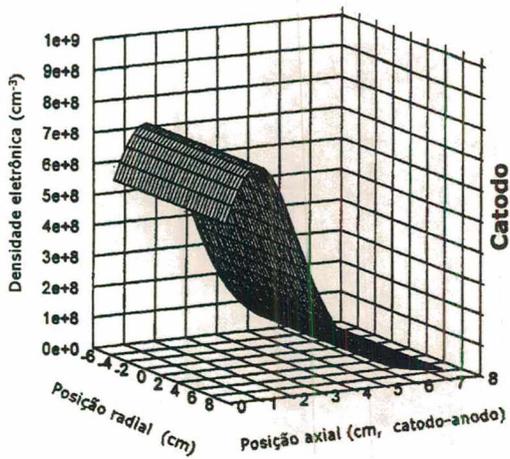
O conceito de temperatura eletrônica se baseia na condição de que a velocidade dos elétrons obedece a uma distribuição de Maxwell-Boltzmann. Aplicando-se a equação

$$\frac{1}{2} m_e \bar{c}_e^2 = \frac{3}{2} k T_e \quad (6-1)$$

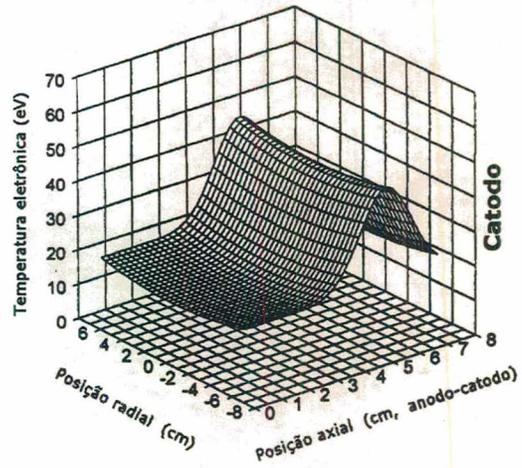
aos elétrons, pode-se associar uma temperatura efetiva T_e com o movimento dos elétrons. Por exemplo, a energia cinética média dos elétrons na região de descarga luminescente de um plasma é tipicamente da ordem de 2eV, que corresponde a uma temperatura eletrônica de 23200K. Esse valor da temperatura é bastante alto devido à baixa capacidade térmica dos elétrons (massa muito pequena). Os íons, por terem uma massa muito maior que a massa dos elétrons, aquecem muito pouco, com a energia recebida do campo elétrico, e sua temperatura média fica um pouco acima da temperatura ambiente do plasma.

Usando a técnica de sonda dupla de Langmuir, Fusselman et al [102] e Tao et al, [103] mediram a distribuição espacial da densidade e da temperatura eletrônica em um sistema de sputtering convencional e um sistema magnetron-sputtering. Os resultados obtidos por Tao et al, são mostrados na Figura 6-1. No caso do sputtering convencional (Figura 6-1- A e B), os elétrons ganham energia devido ao campo elétrico da bainha catódica e a temperatura T_e dos elétrons aumenta rapidamente entre o catodo e a borda da região luminescente, onde T_e alcança um valor máximo. Nesta região o número de elétrons (N_e) é relativamente pequeno. Os elétrons acelerados perdem energia pela ionização dos átomos do gás, e T_e decresce rapidamente até um patamar que é alcançado próximo a um ponto médio entre os dois eletrodos, e estende-se até o anodo. Nesta região, N_e aumenta rapidamente. Próximo ao anodo, a densidade eletrônica N_e volta a cair pois os elétrons são capturados pelo anodo. No caso do magnetron-sputtering (Figura 6-1- C e D), o aprisionamento dos elétrons pelo campo magnético é visto nitidamente pela grande densidade eletrônica N_e próximo ao catodo, na região de maior concentração do campo magnético. A temperatura eletrônica T_e cai rapidamente assim que se afasta do catodo. Tao et al. afirmam que, em primeira aproximação, pode-se considerar a relação:

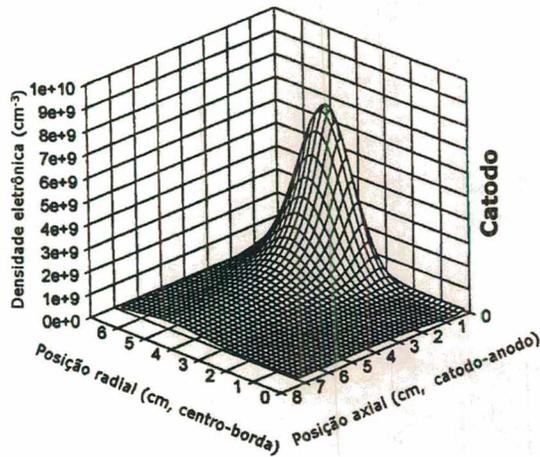
$$T_e \times N_e = \text{constante} \quad (6-2)$$



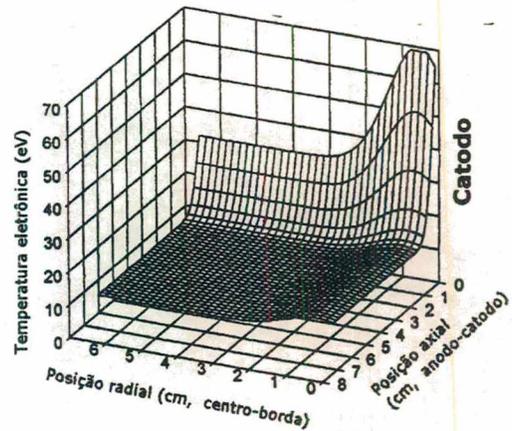
(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 6-1: Distribuição espacial da densidade e temperatura eletrônicas em um sistema de sputtering convencional (A e B) e em sistema magnetron-sputtering (C e D). Fluxo de Ar=2sccm; pressão=50 mTorr; potência da descarga=10W; distância anodo-catodo =76mm (reproduzido de Tao et al [103]).

Como a maioria dos elétrons secundários, que são acelerados pelo campo elétrico da bainha catódica, ficam aprisionados no campo magnético, a menos de 1cm do catodo, a troca de energia com elétrons frios mais distantes é pouco eficiente e, assim, a temperatura eletrônica cai rapidamente logo após o início da região luminescente. Porém, nessa região

mais distante do catodo ($d > 1$ cm) ainda há campo magnético que aprisiona os elétrons frios que se movem por difusão no plasma. Assim, cria-se uma região com uma população relativamente alta de elétrons frios, e que produzem muito pouca ionização, pois a temperatura média dos elétrons nessa região é entre 5 e 10 eV (Figura 6-1-D) enquanto que a energia de ionização do Ar (gás de trabalho) é 15,76 eV [62].

Diminuindo-se a densidade dos elétrons frios, distantes do catodo, pode-se aumentar a temperatura desses elétrons, como prevê a equação (6-2) e, portanto, aumentar a taxa de ionização nessa região. Com o objetivo de capturar esses “elétrons frios” introduziu-se um terceiro eletrodo que consiste de uma tela de aço inoxidável austenítico, posicionado próximo ao catodo, formando o Triodo-Magnetron-Sputtering (TMS). Acredita-se que, dessa forma, a região luminescente do plasma, onde há maior ionização, torna-se mais homogênea e a região de alta ionização não fica concentrada somente próximo ao catodo. Na Figura 6-2 apresenta-se esquematicamente a distribuição da intensidade da região luminescente do plasma em um DMS (Figura 6-2-A) e em um TMS (Figura 6-2-B). No DMS a região de maior ionização fica concentrada somente próximo ao catodo enquanto que no TMS a densidade de plasma é mais homogênea, com a região luminescente ficando limitada entre a tela e o alvo.

Como resultado dessa montagem obtem-se uma descarga mais estável, mais homogênea e com menor voltagem de ignição. Torna-se possível também trabalhar a mais baixas pressões e com uma maior faixa de operação tanto em relação à mistura gasosa do gás de trabalho (para o caso de deposições reativas) como em relação aos parâmetros da descarga. Apresenta-se a seguir um esquema da montagem experimental e algumas curvas características do sistema TMS comparadas com o DMS.

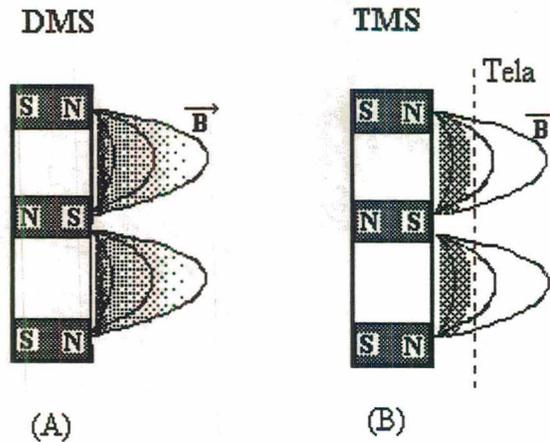


Figura 6-2 : Representação esquemática de uma possível mudança na homogeneidade da região luminescente do plasma, em um magnetron, proporcionado pela introdução de uma tela próximo ao catodo: (A) DMS- A densidade de plasma é bastante inhomogênea; (B) TMS- A densidade do plasma é mais homogênea e a região luminescente fica concentrada entre a tela e o alvo.

6.2 Esquema da Montagem Experimental do TMS.

Na Figura 6-3 apresenta-se um esquema da montagem experimental do sistema TMS. A única diferença em relação ao magnetron-sputtering convencional (DMS) é a presença da tela, posicionada próximo à superfície do alvo, na “borda” da região luminescente da descarga. A tela é ligada a uma fonte de tensão elétrica e pode ser polarizada positivamente, negativamente ou aterrada. É construída em aço inoxidável (material paramagnético) e possui dimensões semelhantes às do magnetron.

6.3 Tensão de ignição e Distância Tela/Alvo.

A tensão de ignição é a voltagem mínima necessária para se iniciar um processo de descarga elétrica. Para descargas elétricas em gases existe uma lei conhecida como Lei de

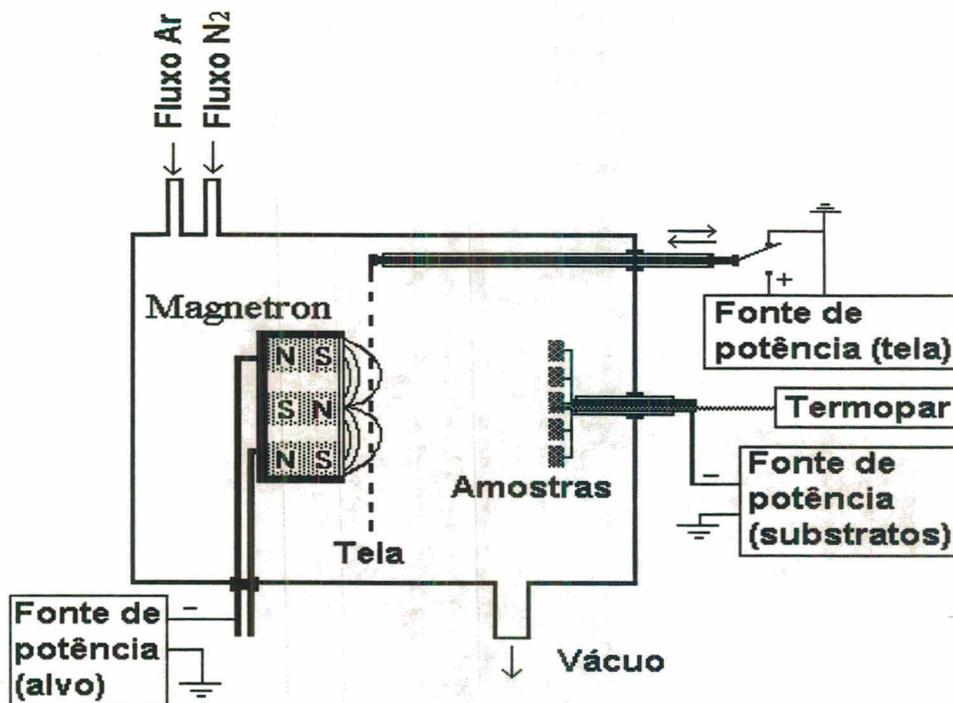


Figura 6-3: Esquema da montagem experimental do sistema Triodo-Magnetron-Sputtering. Somente a presença da tela, próximo ao alvo, diferencia este sistema do sistema Diodo-Magnetron-Sputtering.

Paschen (seção 2.1) que relaciona a tensão de ignição com o produto pd (pressão \times distância entre os eletrodos). Para qualquer geometria, existe um valor de pd para o qual a tensão de ignição é mínima. Também, para o sistema TMS, a tensão de ignição mostra-se dependente da distância da tela com o alvo e da pressão do gás de trabalho (Ar). Na Figura 6-4 apresentam-se curvas da tensão de ignição em função da distância tela/alvo, para diferentes pressões do gás de trabalho, com a tela aterrada, formando o anodo da descarga. Observa-se uma forte dependência da tensão de ignição com o posicionamento da tela. A menor tensão de ignição ocorre quando a tela está posicionada a, mais ou menos, 1,2 cm do alvo. Essa distância tem a mesma ordem de grandeza da região de confinamento do plasma, em sistemas tipo magnetron, calculado na seção 2.3.2. Abaixo de 1,2 cm, a voltagem de ignição volta a subir, e para distâncias menores que 1,0 cm ($d < 1,0$ cm) não foi mais possível dar ignição à descarga com a fonte de tensão usada nesse trabalho, cujo valor máximo de voltagem é de $V = 1000V$. Para distâncias do alvo menores

que 1,2 cm, a temperatura da descarga e a densidade eletrônica são muito elevadas, provocando um aquecimento excessivo da tela, de modo que seus arames, de aço inoxidável, fundem-se rapidamente. Portanto, para se obter uma baixa tensão de ignição, deve-se posicionar a tela na “borda” da região luminescente da descarga, onde a temperatura da descarga e a densidade eletrônica já são relativamente baixas.

O valor mínimo da tensão de ignição aumenta com a diminuição da pressão, como pode-se observar no gráfico da Figura 6-4. Porém a posição da tela correspondente à voltagem mínima de ignição parece não mudar significativamente com a pressão. É importante salientar que, em nosso sistema DMS, não é possível manter a descarga para pressões abaixo de 4,5 mTorr e a voltagem de ignição da descarga, para essa pressão, é maior que 500V. Por outro lado, em nosso sistema TMS, operando a 4,5 mTorr, pode-se manter a descarga com voltagem abaixo de 300V.

A estabilidade da descarga é outro fator que deve ser destacado. No TMS a descarga é estável e não apresenta a formação de micro-arcos durante a deposição. Esse é um tipo de problema que surge frequentemente no DMS, principalmente no caso de deposições reativas. Esse assunto será abordado mais adiante, na seção 6.8 que trata da deposição reativa por TMS.

Em nossos experimentos subsequentes, usamos a tela posicionada em, aproximadamente, $1,8 \pm 0,2$ cm do alvo, para evitar um aquecimento excessivo da mesma. Nessa posição, a intensidade do campo magnético gerado pelos ímãs do magnetron é de aproximadamente 40 Gauss (Figura 6-5). Considerando que, nessa região, os elétrons já estão termalizados, com energia em torno de 7eV ($1,12 \times 10^{-18}$ J) (veja Figura 6-1 D), e considerando-se a equação 2-6, para o raio de giro do elétron em um campo magnético,

$$r_g = \frac{m_e \bar{v}}{eB}$$

com $E_c = \frac{3}{2} kT = (1,12 \times 10^{-18} \text{ J})$ e $\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$ [32], sendo $m = 9,11 \times 10^{-31} \text{ Kg}$,

$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $B = 40 \text{ Gauss} = 4 \times 10^{-3} \text{ Tesla}$ e $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, encontra-se que $r_g = 2 \text{ mm}$.

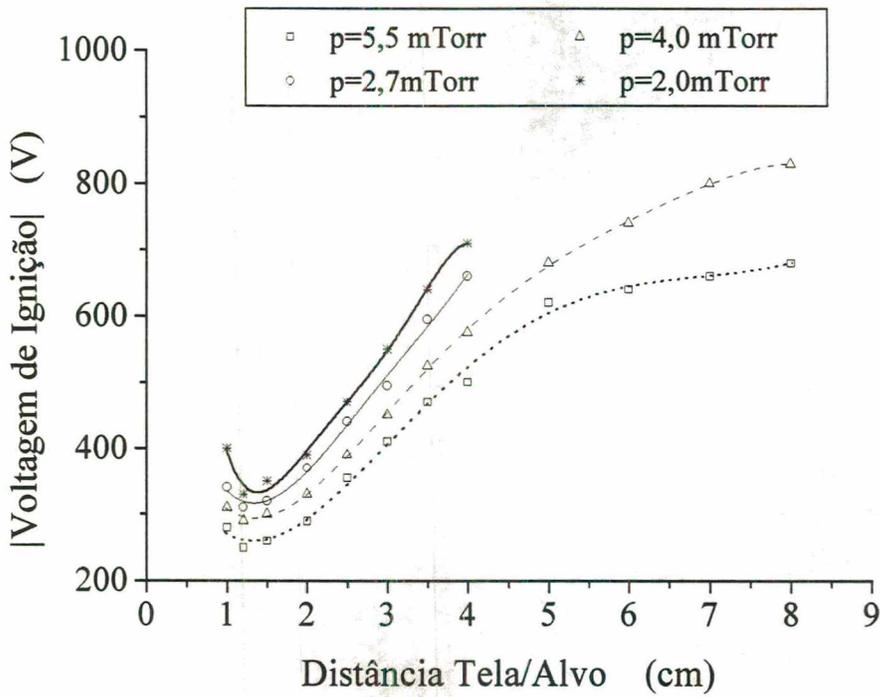


Figura 6-4: Sistema Triodo-Magnetron-Sputtering: tensão de ignição em função da distância tela/alvo.

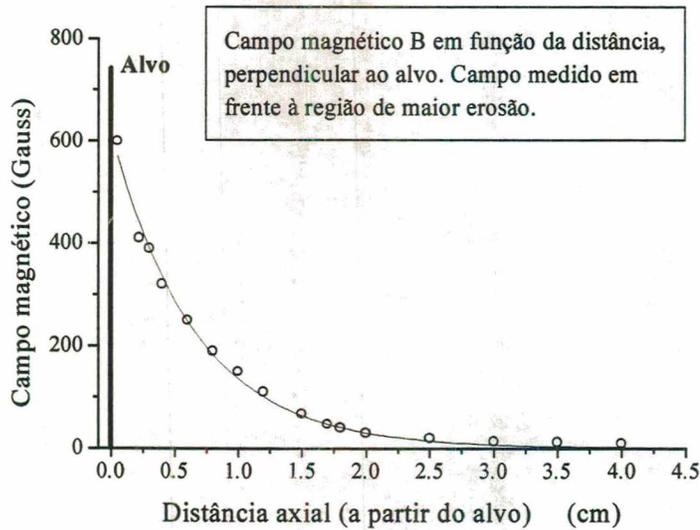


Figura 6-5: Variação do campo magnético em função da distância axial da superfície do alvo. Campo medido perpendicularmente ao anel de erosão.

Esse valor do raio de giro do elétron é aproximadamente igual à distância de separação entre os arames da tela (x_t) usada neste trabalho. Esses elétrons com $r_g \cong x_t$, espiralando nas proximidades da tela, tem, além da atração coulombiana, uma probabilidade relativamente alta de se chocarem com esta, de modo que os elétrons nessa região são facilmente capturados pela tela. Devido a essa geometria, acredita-se que os elétrons frios são eficientemente recolhidos pela tela, obtendo-se assim uma descarga com elevada estabilidade. Além disso, a tela permite um ajuste no valor de pd (pressão×distância), proporcionando uma baixa voltagem de ignição como prevê a lei de Paschen (seção 2.1). O resultado disso é um sistema que pode operar em largas faixas de pressão (principalmente baixas pressões), corrente e voltagem como será visto a seguir.

6.4 Pressão, Voltagem e Corrente: Ampliação da Faixa de Operação.

Na Figura 6-6 apresenta-se a relação voltagem×corrente dos sistemas TMS, com a tela aterrada, em comparação com o DMS, para diferentes pressões do gás de trabalho. Observa-se que a faixa de operação do TMS é ampliada para baixas voltagem e baixas correntes. No equipamento DMS, a voltagem mínima para manter a descarga é de aproximadamente 480V, operando a uma pressão de 5,5 mTorr. No TMS, para a mesma pressão, a descarga pode ser mantida a 280V, ou seja, cerca de 70% a menos que no DMS. Conseqüentemente a faixa de operação para a corrente do alvo também é ampliada, podendo assumir valores mais baixos, operando a partir de 0,2 A. No DMS a corrente mínima de operação, para essa pressão, é de cerca de 2,5A. Também, no TMS, é possível se trabalhar a pressões mais baixas, como 2,0 mTorr, enquanto que no sistema DMS a pressão mínima de trabalho é de 4,5 mTorr.

Na Figura 6-7 apresenta-se o mesmo gráfico da Figura 6-6 porém em escala logarítmica. Isso é feito para se comparar o índice de eficiência n ($I=kV^n$ - seção 5.1) do DMS com o TMS. Para o cálculo de n no TMS usou-se a parte linear da curva. Observa-se que, na pressão $p=4,5\text{mTorr}$, o valor de n para o TMS (4,5) é um pouco menor que

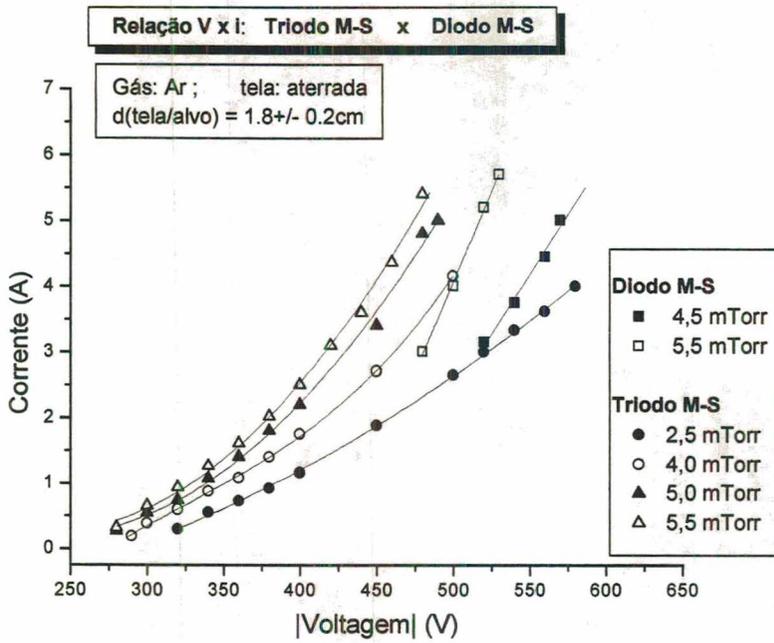


Figura 6-6 Relação voltagem-corrente dos sistemas diodo e triodo magnetron-sputtering para diferentes pressões de argônio. Observa-se que o triodo-magnetron-sputtering pode operar em voltagem mais baixa e pressões mais baixas.

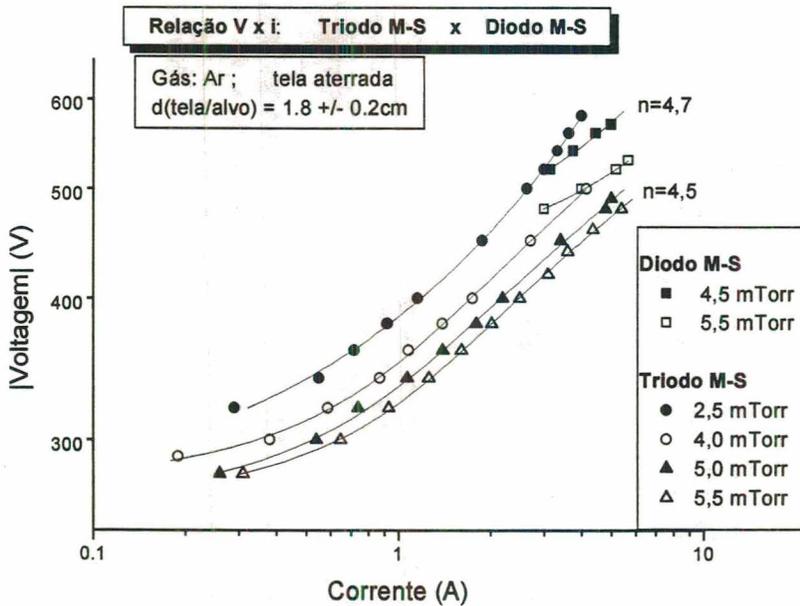


Figura 6-7 Relação corrente-voltagem dos sistemas diodo e triodo magnetron-sputtering para diferentes pressões de argônio plotado em escala logarítmica.

para o DMS (4,7). Porém isso não representa uma desvantagem do sistema TMS, tendo em vista a sua larga faixa de operação.

O posicionamento da tela proporciona mais um grau de liberdade para o controle dos parâmetros de deposição: a energia dos átomos que se depositam no substrato. A energia desses átomos depende da energia com que os mesmos são arrancados do alvo, ou seja, depende da voltagem aplicada ao alvo. Essa voltagem pode ser alterada pelo posicionamento da tela em relação ao alvo, sem mudar significativamente o valor da corrente, ou seja, a razão de deposição. Portanto, com o sistema TMS pode-se variar, de maneira independente, os dois parâmetros de deposição: *razão de deposição* e *energia com que os átomos se depositam*. Isso torna possível investigar a interrelação entre esses dois parâmetros importantes do processo e sua influência na microestrutura e outras propriedades dos filmes, tais como aderência, densidade, dureza etc.

Outro aspecto de grande importância, que será visto mais detalhadamente no estudo do processo reativo, mais adiante, é a maior taxa de ionização no sistema TMS, comparado com o sistema DMS. Observa-se na figura 6-6 que para uma voltagem aplicada no alvo de -520V, a mesma corrente de 3,0A é medida no DMS para uma pressão de 4,5mTorr e no TMS para uma pressão de 2,5mTorr. Isso mostra que a taxa de ionização na configuração TMS é quase duas vezes maior que no DMS.

6.5 Polarização da Tela.

Até aqui apresentou-se resultados do sistema TMS usando-se a tela aterrada, ou seja, com potencial zero. A fim de se obter mais informações a respeito de como a tela atua na descarga, são feitas medidas da corrente no alvo e na própria tela, com a tela polarizada (positivamente e negativamente).

Com a tela isolada eletricamente a descarga não se sustenta pois essa se carrega muito rapidamente com cargas negativas (elétrons) já nos primeiros instantes após a ignição. Assim, a diferença de potencial entre a tela e o alvo também cai muito rapidamente e a descarga se apaga.

6.5.1 Curvas de Polarização da Tela.

No triodo-magnetron-sputtering a tela funciona como um dos eletrodos e sua curva característica $V \times I$ (voltagem versus corrente), é apresentada na Figura 6-8. Essas medidas são feitas com o sistema operando em $V=400V$, no alvo, e $p_{Ar}=2,0$ mTorr.

Quando a tela é polarizada positivamente, observa-se que a corrente aumenta com o potencial até atingir um valor de saturação. Nesse potencial de saturação, a tela já captura praticamente todos os elétrons de sua vizinhança de modo que a corrente já não cresce mais com o aumento do potencial. Quando polarizada negativamente, observa-se uma voltagem residual na tela de aproximadamente $-15V$, o que gera uma descontinuidade na curva do gráfico apresentado na Figura 6-8. Como os elétrons tem uma temperatura muito maior que a temperatura dos íons, o fluxo inicial dos elétrons para a tela é muito maior que o fluxo dos íons. Devido à impedância característica da fonte de tensão, os elétrons acumulam-se na tela e, dessa forma, esta carrega-se negativamente e passa a repelir elétrons e atrair mais os íons. O potencial da tela alcança rapidamente $-15V$ e, assim, atinge-se um equilíbrio no fluxo de elétrons e íons, de modo que a corrente na tela vai a zero. Baixando-se o potencial da tela, com o auxílio da fonte de tensão, para valores menores que $-15V$, a corrente torna-se negativa, isto é, há um fluxo de íons positivos do plasma para a tela e a descarga se extingue para potenciais menores que, aproximadamente, $-50V$ (esses valores dependem dos parâmetros da descarga, como voltagem e pressão, e da impedância da fonte de polarização).

Quanto à estabilidade da descarga foi observado que, quando a tela é polarizada positivamente, a flutuação na corrente é da ordem de apenas alguns mili-ampères enquanto que, para a tela polarizada negativamente a flutuação da corrente pode chegar a dezenas de mili-ampères. Não se observa formação de micro-arcos voltaicos, no alvo, em ambos os casos. Com o sistema DMS, frequentemente ocorrem micro-arcos voltaicos, durante a descarga, e transientes de voltagem e corrente que podem alterar as propriedades do filme, danificar componentes eletrônicos da fonte e até interromper o processo com a extinção da descarga.

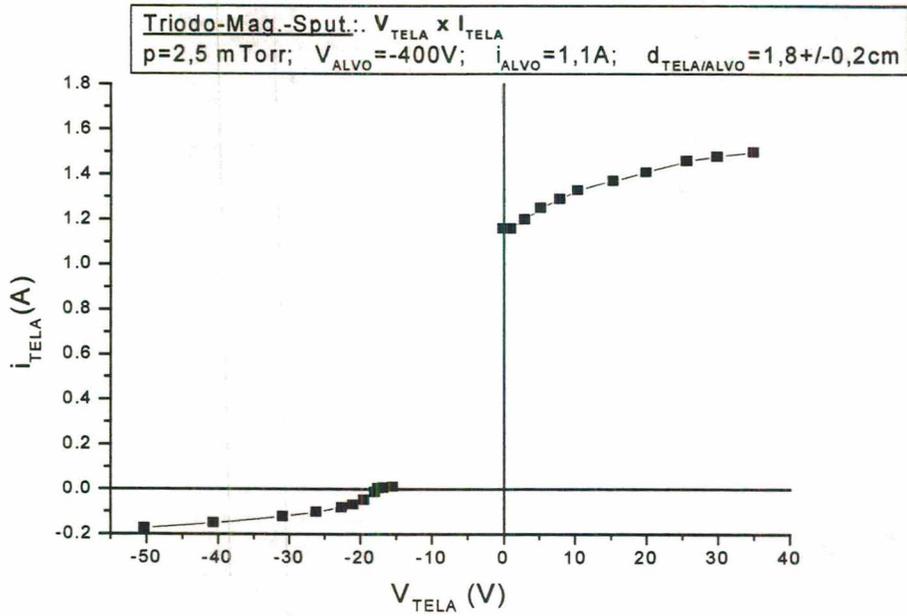


Figura 6-8: Corrente em função da voltagem de polarização da tela, durante a descarga no alvo.

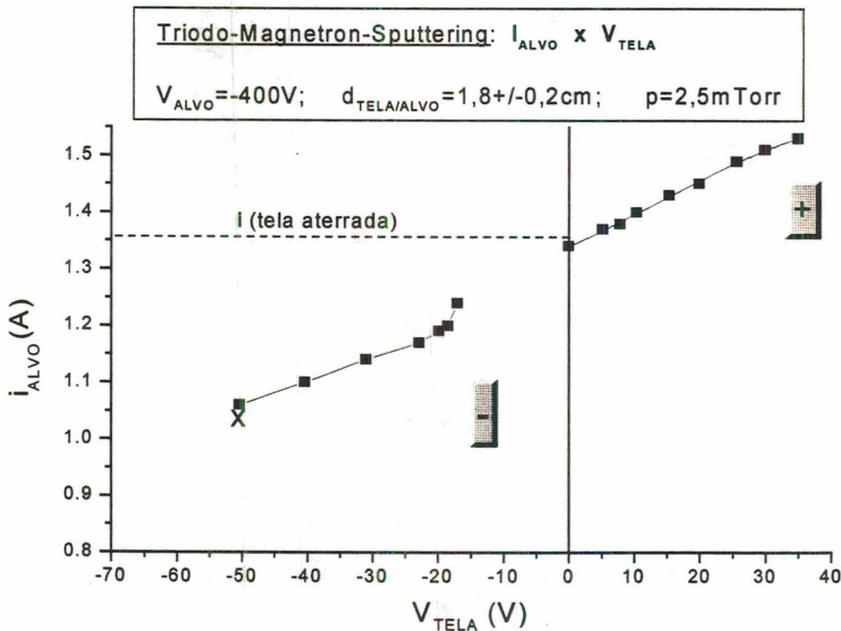


Figura 6-9: Influência da polarização da tela na corrente do alvo.

6.5.2 Variação da Corrente no Alvo em Função da Polarização da Tela.

A Figura 6-9 mostra como varia a corrente no alvo (corrente da descarga) com a polarização da tela. Verifica-se que, quando a tela é polarizada negativamente, há uma diminuição na corrente do alvo até que a descarga se extingue quando o potencial da tela é menor que -50V (para as nossas condições experimentais). Observa-se que a corrente no alvo cresce com a tensão de polarização da tela. Com a tela aterrada, o valor da corrente no alvo é praticamente igual àquele de $V_{\text{tela}}=0$, ou seja, $I(\text{tela aterrada})=I(V_{\text{tela}}=0)$.

Esses resultados são coerentes com a proposição inicial de que a tela recolhe os elétrons “frios” na região de campo magnético fraco, tornando a região luminescente mais homogênea e aumentando a ionização. Com o aumento da tensão de polarização da tela, os elétrons frios são mais eficientemente recolhidos pela mesma e, dessa forma, a densidade eletrônica diminui com um conseqüente aumento da energia média dos elétrons remanescentes na região de campo magnético fraco entre a tela e o alvo. Com o aumento da energia média dos elétrons ocorre maior ionização nessa região e, conseqüentemente, forma-se uma região luminescente mais homogênea e com maior estabilidade. Assim, há uma maior produção de íons e, portanto, maior é a corrente da descarga. Com a tela polarizada negativamente, os elétrons frios não são mais recolhidos por esta, de modo que ocorre uma diminuição na corrente do alvo e a descarga se extingue para potenciais tipicamente abaixo de -50V, quando a tela passa a recolher muitos íons do plasma.

6.5.3 Variação da Corrente na Tela em Função da Voltagem do Alvo.

Mantendo-se constante a tensão na tela, observa-se que a corrente na mesma varia com a tensão aplicada no alvo. Na Figura 6-10 são apresentadas as curvas das correntes na tela e no alvo em função da voltagem do alvo, para três valores de polarização da tela.

Quando a tela é polarizada positivamente (+15V) os íons passam a ser repelidos e os elétrons atraídos por esta. Medidas mostram que a corrente eletrônica na tela é praticamente igual à corrente iônica medida no catodo. Considerando que todos os íons gerados no plasma são atraídos pelo catodo pode-se concluir que todos os elétrons são recolhidos pela tela, tendo em vista o princípio de conservação de cargas. Portanto a

descarga se dá entre a tela e o alvo, ficando concentrada nessa região e, assim, não há perdas de cargas para as regiões laterais da descarga. Quando aumenta-se a voltagem, a corrente no alvo torna-se um pouco maior que a corrente na tela. Isso ocorre, provavelmente, porque os elétrons secundários, ejetados do alvo, tornam-se muito energéticos e podem escapar do confinamento magnético, ocasionando perdas para as laterais da descarga.

Quando a tela é polarizada negativamente (-50V) observa-se que a corrente no alvo (i_{alvo}) é menor do que no caso da tela polarizada positivamente. A corrente na tela (i_{tela}), por sua vez, é negativa (recolhe íons) e aumenta, em módulo, com o aumento da voltagem no alvo como mostra a Figura 6-10. Nesse caso há perdas de elétrons para as paredes da câmara de descargas.

Observa-se que a corrente, para o caso “tela aterrada”, situa-se próxima à configuração da tela a +15V. Como a montagem do equipamento é mais simples usando-se a tela aterrada, sem mudança significativa da eficiência no bombardeamento do alvo, esta configuração será usada no estudo da morfologia dos filmes depositados.

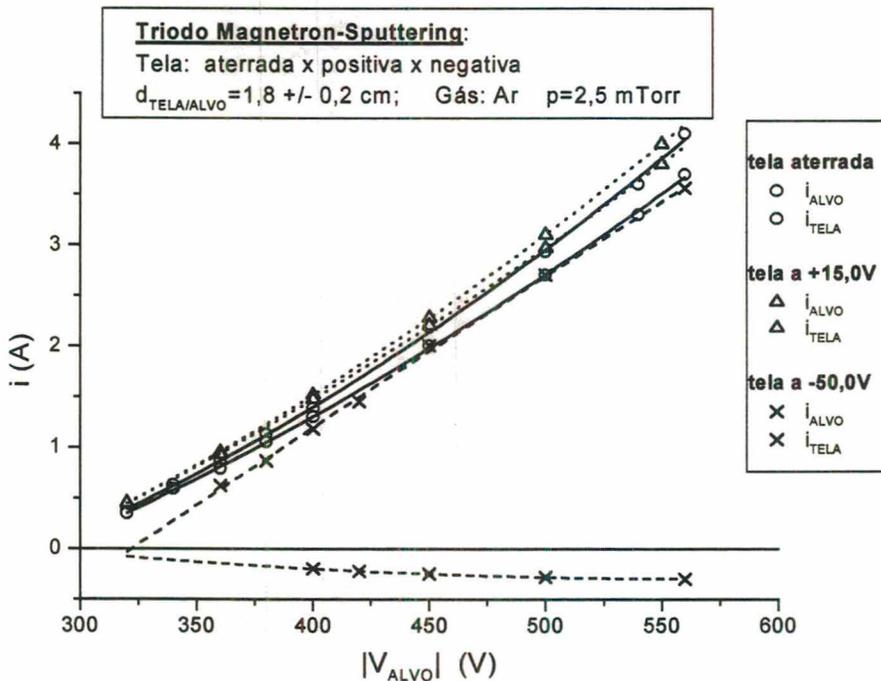


Figura 6-10: Variação das correntes da tela e do alvo em função da voltagem aplicada no alvo, para três casos: (1) tela polarizada positivamente; (2) tela polarizada negativamente e (3) tela aterrada.

6.6 O que pode mudar em filmes depositados por TMS?

As propriedades dos filmes são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição e, conseqüentemente, dos parâmetros da descarga elétrica, especialmente a pressão e a voltagem. Como o TMS proporciona uma maior faixa de operação desses parâmetros, discute-se, nesta seção, o que pode mudar em filmes depositados por TMS.

D. W. Hoffman [104] mostra que o auto-bombardeamento de partículas energéticas geradas no sputtering é a melhor forma para se obter um filme levemente compressivo e com as propriedades desejadas. O espalhamento dos átomos arrancados do alvo, por partículas do gás de trabalho, além de diminuir a energia transferida ao filme, pode aumentar a contaminação do filme com os átomos inertes do gás. Ainda, segundo Hoffman, a maneira mais simples e eficiente para otimizar as propriedades do filme é ajustar o grau de bombardeamento inerente do processo. Portanto o processo de deposição deve fornecer uma larga faixa de operação. No TMS os parâmetros *pressão*, *voltagem e corrente*, possuem largas faixas de operação e podem permitir esse ajuste.

No diagrama representativo do modelo de zonas de crescimento, proposto por Thornton (seção 3.6.2), é mostrado que a morfologia do filme depende da razão T/T_m (T =temperatura do substrato; T_m =temperatura de fusão do material depositado) e da pressão de Ar (gás de trabalho). É importante trabalhar a baixa pressão para que o Livre Caminho Médio (LCM) seja grande o suficiente, de modo que os átomos arrancados do alvo alcancem o substrato sem choques com partículas do gás. Assim, os átomos chegam ao substrato com alta energia, ativando a difusão superficial, promovendo uma maior densificação do filme e menor nível de tensões residuais. O livre caminho médio é dado por [105]:

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}pd^2p} \quad (6-3)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, d o diâmetro das partículas e p a pressão. Na Tabela 6-1 apresenta-se o LCM do Ti e do Ar, para algumas condições de trabalho. Para o caso onde coexistem átomos de Ar e Ti no estado de vapor, é feito

Tabela 6-1: Livre Caminho Médio (LCM) em função da pressão e da temperatura do gás.

p (mTorr)	LCM (cm)		LCM (cm)		LCM (cm)	
	Ar (d=3,76 Å)		Ti (d=1,2 Å)		Ti/Ar (d≈2,48 Å)	
	T=273 K	T=373K	T=273 K	T=373K	T=273K	T=373K
1,0	4,5	6,1	44,2	60,4	10,3	14,4
2,0	2,2	3,1	22,1	30,2	5,2	7,1
3,0	1,5	2,0	14,7	20,1	3,4	4,7
4,0	1,1	1,5	11,0	15,1	2,6	3,5
5,0	0,9	1,2	8,8	12,1	2,1	2,8

uma aproximação usando-se o diâmetro médio dos átomos de Ti e Ar. Para baixas pressões e altas temperaturas o LCM aumenta. Por exemplo, na condição $p=2,0$ mTorr e $T=373K$, para uma mistura gasosa Ti/Ar, o LCM é de 7,1cm. Esse valor cai para 2,8cm para uma pressão de 5,0mTorr. Como o substrato é posicionado a uma distância de 6,0cm do alvo e o LCM, para uma pressão de 2,0mTorr, é de 7,1 cm, neste caso, praticamente todos os átomos chegam ao substrato sem colisões pelo caminho, isto é, sem perdas de energia. Essa energia é então transferida para o filme, com aumento da difusividade superficial dos átomos, maior densidade de nucleação e conseqüentemente, maior densificação e menor concentração de tensões no filme. Para uma pressão mais alta, conforme exemplo acima, a probabilidade dos átomos de Ti se chocarem pelo caminho é muito alta com uma conseqüente perda de energia.

Por outro lado, é possível controlar, em média, a energia dos átomos ejetados por sputtering através da voltagem aplicada ao alvo. Não havendo choques com as partículas do gás, essa energia pode ser transferida para a superfície que está sendo recoberta, de maneira controlada, de modo a se obter filmes com as propriedades desejadas.

6.7 Análises Metalográficas de Filmes de Ti Depositados por TMS.

Nesta seção apresenta-se um estudo da morfologia de filmes depositados por TMS em comparação com filmes depositados por DMS. As micrografias são obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando-se a metodologia descrita na seção 5.2.

Para comparar a morfologia de filmes depositados por diodo e triodo magnetron-sputtering foram feitos experimentos com substratos em potencial flutuante e polarizados a -100V, em temperatura ambiente e aquecidos até 400°C.

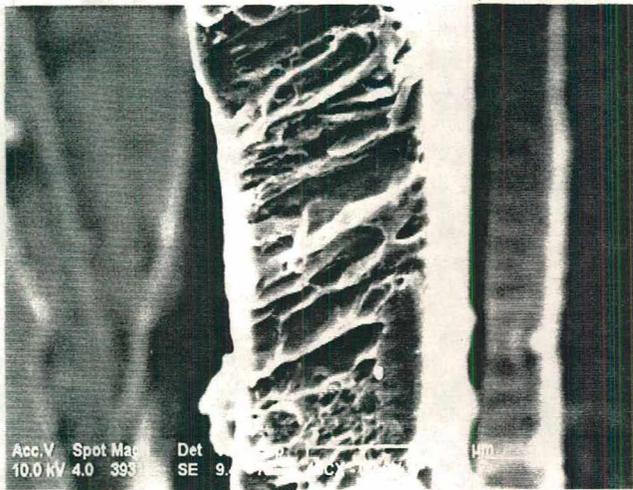
Quando se inicia a deposição com o substrato em temperatura ambiente, observa-se um aquecimento do mesmo, da ordem de 100°C, no decorrer do processo. O aumento da temperatura durante a deposição do filme é atribuído ao calor de condensação, à energia transferida ao substrato pelos átomos energéticos que se depositam, à radiação do plasma e aos íons energéticos que são neutralizados e refletidos pelo alvo. Tanto no DMS como no TMS a temperatura do substrato sobe de ~25°C para ~100°C ao final de 10min de deposição. Para deposições com o substrato em temperatura mais alta (400°C), faz-se um aquecimento prévio por meio de um bombardeamento iônico das amostras, através de uma descarga elétrica em argônio, tendo as amostras como catodo da descarga, até se atingir a temperatura desejada. No caso de deposições com DMS, essa temperatura se mantém praticamente constante durante a deposição, enquanto que, para deposições com TMS, que apresenta uma menor razão de deposição e menor corrente de polarização do substrato, é necessário uma fonte de calor auxiliar para manter a temperatura no valor desejado. Foi usada, como fonte auxiliar de calor, uma lâmpada de halogênio estrategicamente posicionada próximo às amostras.

Na apresentam-se os parâmetros usados, nesse trabalho, para a deposição de filmes de Ti, via DMS e TMS. Como o TMS possibilita trabalhar a baixa pressão, torna-se possível evidenciar a influência desse parâmetro na morfologia de filmes depositados por sputtering. Neste estudo comparativo, a voltagem usada no alvo é praticamente a mesma para ambos DMS e TMS, o que assegura que os átomos são arrancados do alvo com a mesma energia média. Porém, no caso do TMS os átomos de Ti transferem mais energia ao filme pois não perdem energia por colisões com outros átomos durante a trajetória alvo/substrato. Entretanto a razão de deposição no TMS (0,15 $\mu\text{m}/\text{min}$) é menor que no DMS (0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$) devido a menor corrente no alvo, que é uma consequência da menor pressão do gás de trabalho.

Tabela 6-2: Parâmetros de deposição em diodo e triodo magnetron-sputtering com substratos em potencial flutuante e polarizados a -100V.

	Substrato em potencial flutuante		Substrato polarizado: $V_p = -100V$	
	DMS	TMS	DMS	TMS
p (Pa); {mTorr}	(0,73) {5,5}	(0,26) {2}	(0,73) {5,5}	0,26 {2}
T_i (°C)	20	20	420	400
T_f (°C)	125	110	380	400
V_{alvo} (-V)	480	500	480	500
ρ_{alvo} (mA/cm ²)	100	60	100	60
$\rho_{substrato}$ (mA/cm ²)	0	0	5,0	1,6
Tempo deposição (min.)	10	15	10	15
Razão deposição (µm/min)	0,5	0,15	0,5	0,15

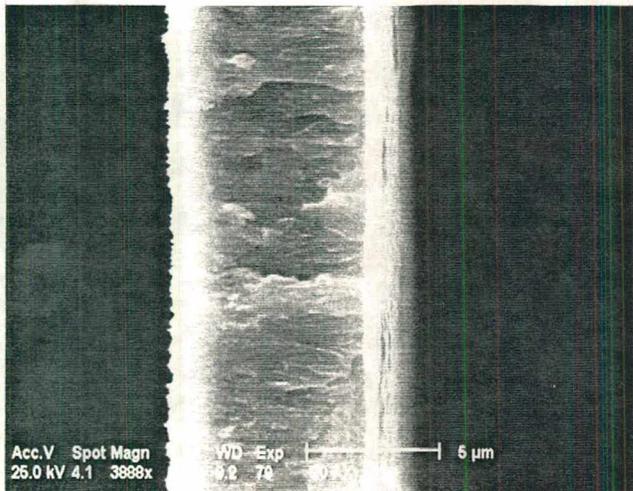
Nas figuras 6-11A e 6-11B, apresenta-se a morfologia de filmes depositados sobre substratos, a temperatura ambiente e em potencial flutuante, via DMS e TMS respectivamente. Observa-se que o filme depositado via TMS possui uma estrutura colunar bem definida e fechada enquanto que o filme depositado por DMS apresenta uma estrutura com vazios intergranulares e, conseqüentemente, de baixa densidade. Na Figura 6-11 C e D apresenta-se a morfologia de filmes depositados sobre substratos a 400°C e polarizados a -100V, via DMS e TMS respectivamente. Observa-se que o filme depositado via DMS (Figura 6-11-C) possui uma estrutura de grãos colunares de tamanho relativamente grande. No filme depositado via TMS (Figura 6-11-D) observa-se uma estrutura colunar muito fina, tendendo a uma estrutura equiaxial, o que evidencia uma melhor acomodação dos átomos durante o processo de crescimento do filme. Finalmente, nas Figura 6-11 E e F apresentam-se micrografias da topografia da superfície de amostras recobertas com filmes de Ti, via DMS e TMS, depositados nas mesmas condições de C e D. Observa-se que superfície do filme depositado por TMS é mais lisa e os grãos são mais finos que no caso do DMS. Essas medidas comprovam a importância de trabalhar a mais baixa pressão e com uma razão de deposição adequada para se obter filmes de alta densidade e com uma microestrutura fina como discutido anteriormente na seção 6.6. O sistema TMS mostrou-se muito adequado para trabalhar nessas condições, apresentando uma descarga com alta estabilidade e uma larga faixa de operação, o que possibilita uma seleção adequada dos parâmetros de deposição, de modo a se obter as propriedades desejadas de um filme.



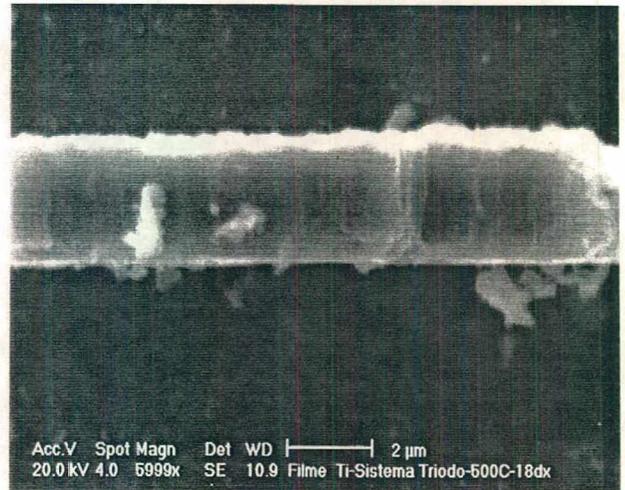
(A)



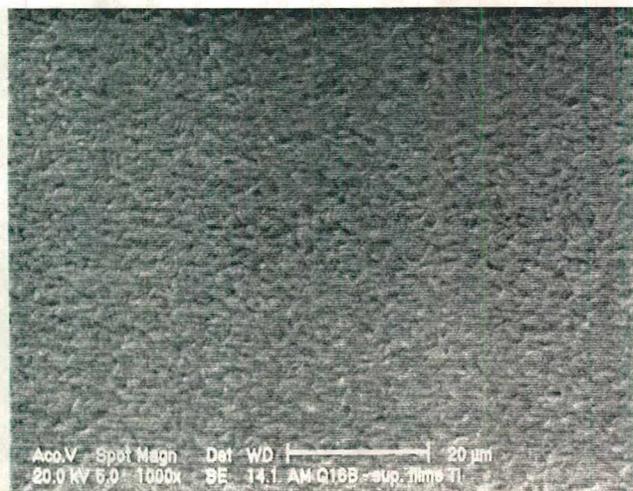
(B)



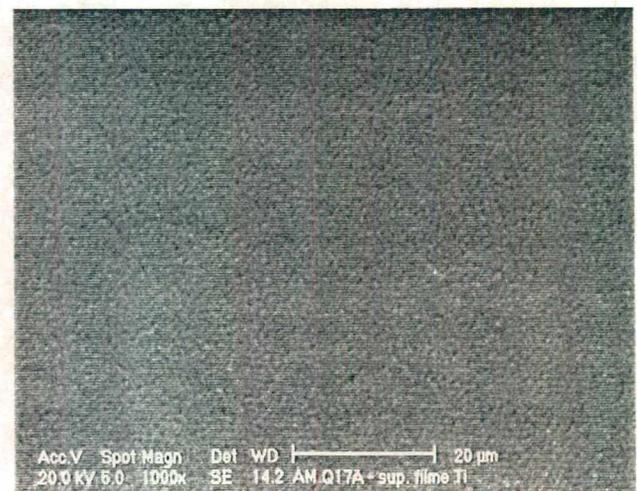
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 6-11: Morfologia de filmes depositados por DMS e TMS: Filme depositado em temperatura ambiente e com o substrato em potencial flutuante, via DMS (A) e via TMS (B); Filme depositado com substrato a 400°C e polarizado a -100V via DMS (C) e via TMS (D); superfície de filmes de Ti depositados a 400°C e -100V via DMS (E) e TMS (F).

6.8 Deposição Reativa de TiN via Triodo-Magnetron-Sputtering.

Como mencionado na seção 5.3, o sistema magnetron-sputtering (diodo) apresenta limitações para o uso em deposições reativas. No caso do TMS o parâmetro “mistura gasosa” não representa mais uma limitação importante do sistema. Pode-se operar com uma alta proporção do gás reativo na mistura gasosa, sem mudanças significativas na descarga, e obtendo-se, ainda, filmes com a estequiometria desejada, isto é, filmes de TiN. Além disso, as vantagens já observadas para deposições não reativas, como estabilidade da descarga e larga faixa de operação, são mantidas para o caso de deposições reativas. A seguir apresenta-se um estudo das características do sistema, quando usado para deposição reativa de filmes de TiN, usando-se como gás de trabalho uma mistura gasosa de N₂ e Ar.

6.8.1 Influência da proporção de N₂/Ar na corrente e pressão da descarga.

Alguns fatores relevantes para a intensidade da corrente e manutenção da descarga são:

- Voltagem aplicada;
- Natureza do gás de trabalho;
- Pressão do gás de trabalho;

Dependendo do gás ou da mistura gasosa, a corrente pode ser muito diferente mantendo-se constante os outros parâmetros da descarga. Muitas vezes impurezas da ordem de ppm de um dado gás podem mudar bastante a corrente da descarga [106]. Dentro da faixa de operação deste trabalho pode-se afirmar que a corrente aumenta com a voltagem aplicada e com a pressão do gás de trabalho. Esses parâmetros serão usados a seguir para discutir os resultados obtidos com o TMS.

Na Figura 6-12 apresenta-se a variação da corrente do alvo em função da proporção de N_2 na mistura gasosa (N_2+Ar) tanto para o DMS como para o TMS. As medidas com o DMS foram feitas aplicando-se ao alvo uma voltagem de -580V. Para o TMS foi necessário baixar a voltagem para -450V devido a alta corrente obtida, que ultrapassava o limite da fonte. A medida que introduz-se N_2 na mistura gasosa, a corrente no DMS(■) diminui lentamente e a descarga se extingue quando o fluxo de N_2 atinge 60% (aproximadamente) do fluxo de Ar. No caso do TMS, inicialmente a corrente decresce e, posteriormente, volta a subir com o aumento da proporção de N_2 na mistura gasosa. O decréscimo inicial na corrente, com o aumento da proporção de N_2 , pode ser atribuído ao resfriamento da temperatura eletrônica no plasma. É fato conhecido da literatura [107] que a introdução de N_2 em uma descarga de Ar reduz a temperatura do plasma. O N_2 , por ser uma molécula diatômica possui vários graus de liberdade (rotacionais e vibracionais) que absorvem uma quantidade substancial de energia. Os elétrons tornam-se menos energéticos e a taxa de ionização diminui, com uma conseqüente diminuição da corrente da descarga.

Na configuração TMS, no intervalo de 0 a $0,4 \frac{F_x(N_2)}{F_x(Ar)}$ (ponto A na Figura 6-12), praticamente todo o nitrogênio introduzido na câmara é consumido pelo Ti arrancado do alvo pois a pressão na câmara permanece constante como pode-se observar na Figura 6-13. Nesse intervalo a diminuição na corrente da descarga é atribuída ao esfriamento da descarga devido a introdução do nitrogênio. Para $\frac{F_x(N_2)}{F_x(Ar)} > 0,4$, a corrente começa a aumentar devido ao aumento da pressão na câmara de descargas como pode-se observar na Figura 6-13. Esse aumento de pressão ocorre devido ao excesso de nitrogênio introduzido na câmara que não é consumido pelo Ti arrancado do alvo. Como a voltagem fornecida pela fonte é pulsada, a descarga se apaga a cada ciclo e a manutenção da descarga, nesse caso, é favorecida pela baixa voltagem de ignição proporcionada pela tela posicionada próximo ao alvo (Lei de Paschen: pd otimizado para baixa voltagem de ignição).

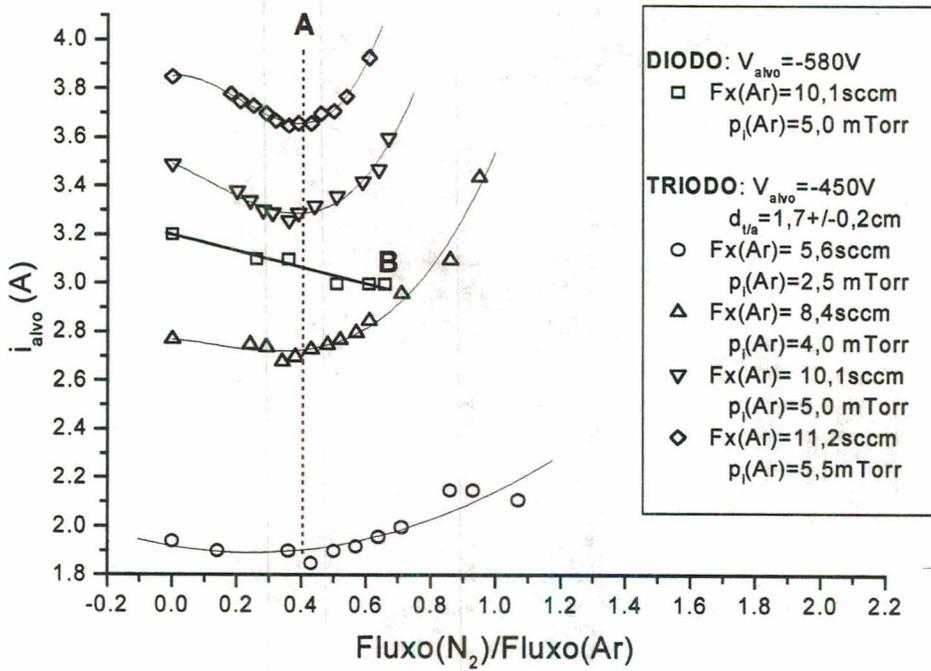


Figura 6-12: Variação da corrente do alvo em função da concentração de N₂ na câmara de descargas. Comparação entre o diodo e triodo-magnetron-sputtering.

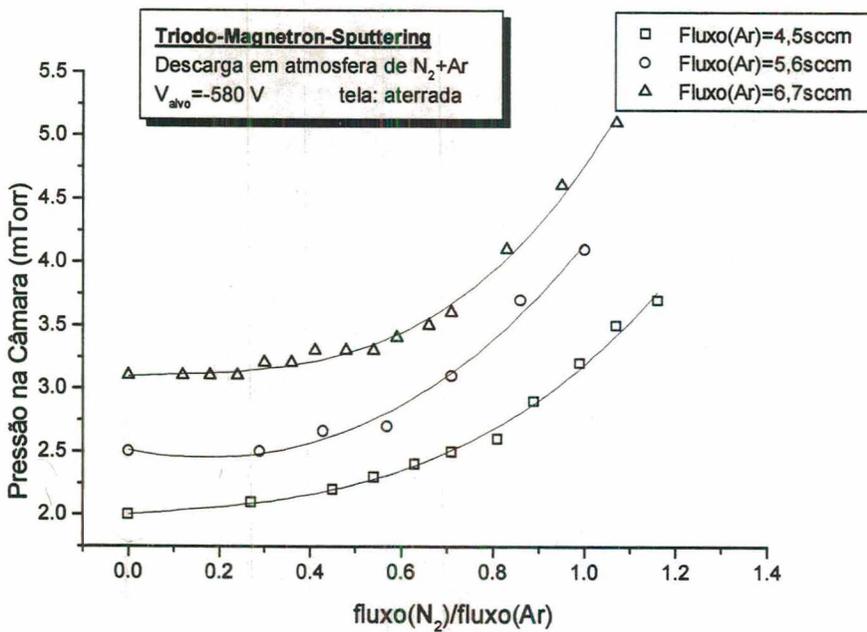


Figura 6-13: Variação da pressão total na câmara de descargas em função do fluxo de N₂.

Na configuração DMS a corrente decresce constantemente desde zero até o ponto B, $\frac{F_x(N_2)}{F_x(Ar)} \cong 0,6$ (Figura 6-12), acima do qual a descarga apaga. O decréscimo na corrente é atribuído, como no caso do TMS, ao resfriamento da descarga pelo N_2 . O ponto B é adequado para deposição de filmes de TiN. Entretanto, com um pequeno aumento do fluxo de nitrogênio, além do ponto B, ou ocorrendo um pequeno arco voltaico, perde-se o controle dos parâmetros da descarga com um conseqüente aumento da voltagem e diminuição da corrente. Nessa situação a taxa de sputtering diminui, a pressão parcial de N_2 aumenta e o alvo evolui rapidamente para um estado envenenado. Com uma maior pressão parcial de N_2 ocorre maior esfriamento da descarga de modo que sua manutenção requer uma alta voltagem já que, nesse caso (DMS) o produto pd é grande pois a distância d entre o alvo e o substrato (ou as paredes da câmara) é em torno de 10cm. Como a fonte fornece voltagem pulsada (fonte com retificação de onda completa) com pico de, no máximo, 1000V, a descarga se apaga após cada pulso e sua ignição, após cada ciclo, não é mais possível quando o alvo atingir um determinado grau de envenenamento.

Vale ainda ressaltar que, mesmo em deposições reativas, pode-se trabalhar a baixa pressão. Esse fato, já discutido extensivamente, é muito importante para as propriedades do filme.

No gráfico da Figura 6-14 apresenta-se a variação da corrente no alvo, em função da proporção de N_2 na mistura gasosa, para ambos DMS e TMS, operando na mesma potência (aproximadamente a mesma voltagem e mesma corrente). A mesma corrente é obtida no alvo, sob a voltagem de -580V, com pressões de operação de 5,0mTorr e 2,0mTorr para os sistemas DMS e TMS respectivamente. Observa-se, como já visto acima, que no caso do DMS, a corrente decresce e a descarga se apaga enquanto que no caso do TMS a descarga é estável.

Na Figura 6-15 apresenta-se a variação da corrente e da pressão na câmara de descargas em função da voltagem aplicada ao alvo, para o TMS, operando em uma atmosfera de $N_2(3,6\text{sccm})$ e $Ar(5,6\text{sccm})$. Observa-se que, inicialmente a pressão na câmara diminui com o aumento da voltagem no alvo e, acima de 450V permanece

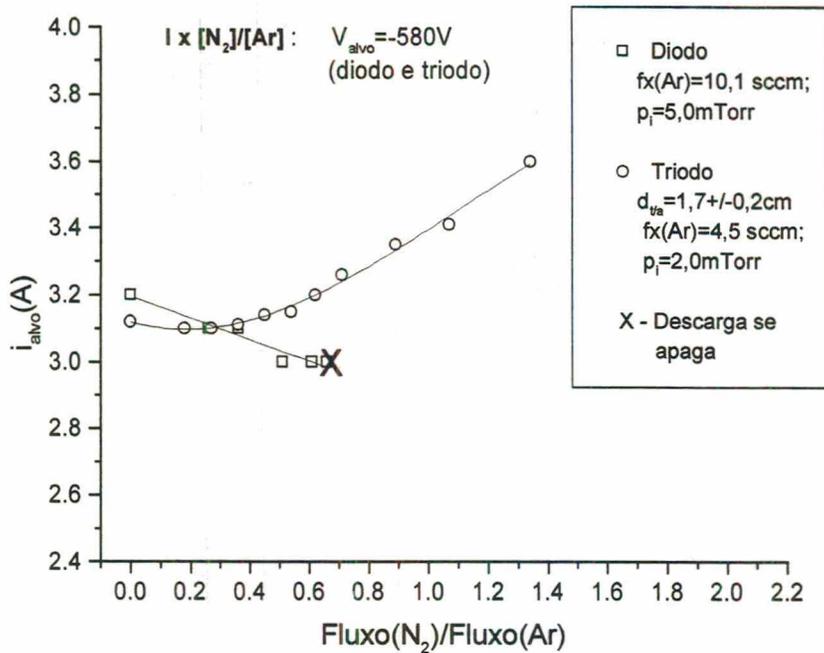


Figura 6-14: Variação da corrente do alvo em função da concentração de N_2 na câmara de descargas. Comparação entre o diodo e triodo-magnetron-sputtering operando na mesma potência e diferentes pressões.

praticamente constante. Quando aumenta-se a voltagem no alvo, cresce o rendimento do sputtering de Ti, de modo a aumentar o consumo de N_2 por reações com átomos de Ti e, assim, diminui a pressão na câmara de descargas. Acima de 450V praticamente todo o nitrogênio é consumido em reações com o Ti, e a pressão permanece aproximadamente constante, correspondente à pressão parcial de Ar. Portanto, para essa mistura gasosa, a voltagem adequada para a obtenção de TiN é 450V. Abaixo de 450V pode ocorrer envenenamento do alvo devido à alta pressão parcial de N_2 e, acima, pode não ocorrer a formação de TiN estequiométrico devido à alta oferta de Ti (alta taxa de sputtering) para aquela pressão parcial de N_2 na câmara.

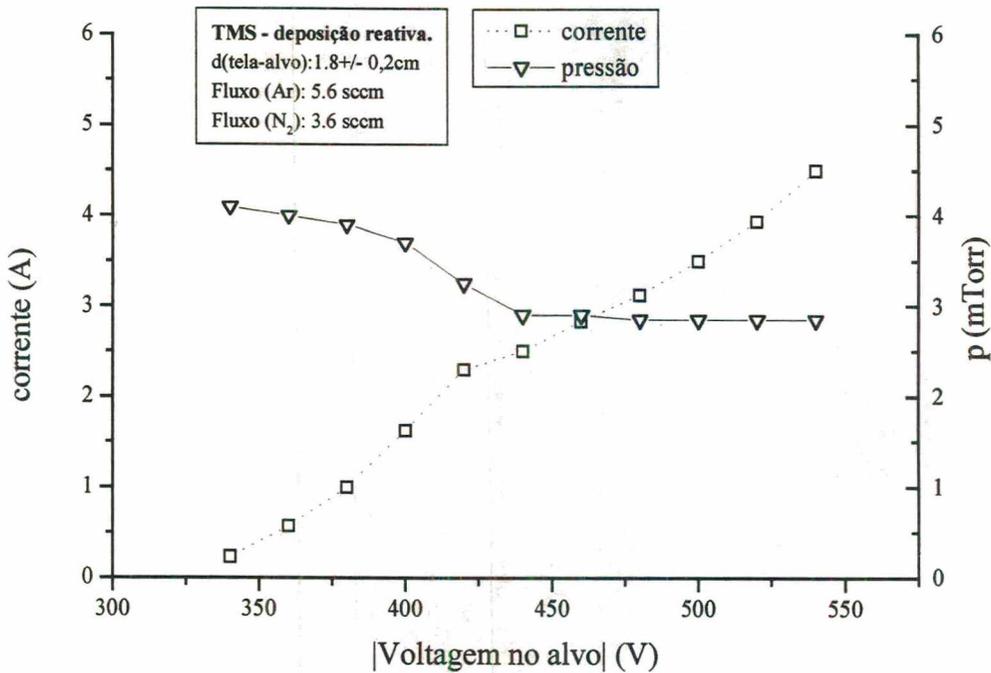


Figura 6-15: Variação da corrente no alvo e pressão na câmara em função da voltagem aplicada ao alvo, para uma mistura de Ar(5,6sccm)+N₂(3,6sccm); acima de 450V atinge-se a taxa máxima de reação de N₂ com o Ti arrancado do alvo.

6.8.2 Curvas de histerese.

Uma característica marcante dos sistemas *magnetron sputtering* convencionais são os ciclos de histerese que ocorrem devido ao envenenamento do alvo. Na Figura 6-16 apresenta-se um ciclo de histerese verificado em nosso sistema magnetron-sputtering convencional. O ponto de operação para obtenção de TiN é no ponto x, marcado no gráfico, onde a descarga é muito instável. Esse ciclo de histerese é indesejável e suas causas e conseqüências para o processo já foram discutidas na seção 2.4.

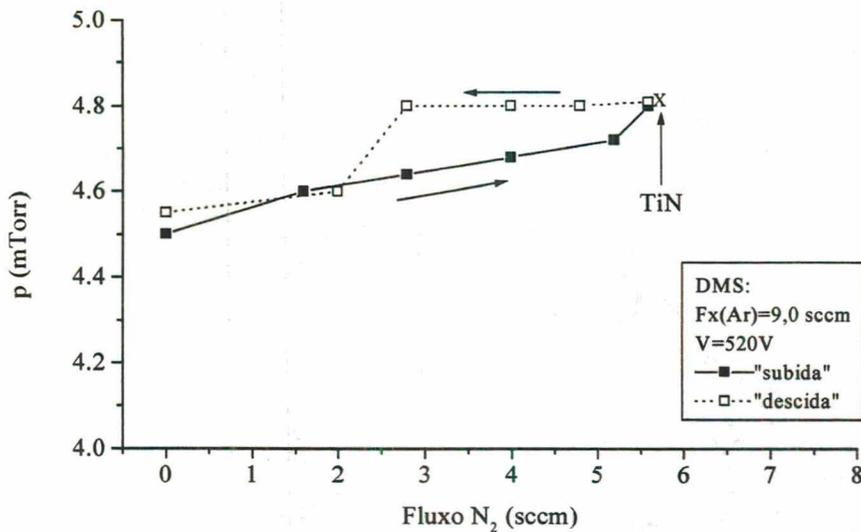


Figura 6-16: Ciclo de histerese da pressão na câmara em função do fluxo de N_2 , verificado em nosso sistema de deposição magnetron-sputtering convencional.

Na Figura 6-17 apresenta-se as curvas de “subida” e “descida” da pressão na câmara em função do fluxo de N_2 para o sistema TMS. Felizmente não se observa um ciclo de histerese, como no caso do DMS. As curvas de subida e descida são praticamente sobrepostas. A formação de filmes de TiN na superfície do substrato ocorre a partir do ponto *A* marcado no gráfico da Figura 6-17. Entre *A* e *B*, filmes de TiN são obtidos praticamente sem queda na razão de deposição, ou seja, mantendo-se praticamente inalterada a taxa de sputtering de Ti. Acima do ponto *B*, a razão de deposição diminui devido ao aumento no envenenamento do alvo. Entretanto, mesmo trabalhando-se acima do ponto *B*, com fluxo de N_2 elevado (até duas vezes maior que o fluxo de Ar), a descarga permanece estável, o que mantém o alvo sob bombardeamento e garante um equilíbrio estável entre envenenamento e desenvenenamento. Acima do ponto *D* o sistema sai de equilíbrio e ocorre um aumento espontâneo da pressão. Nesse caso a pressão parcial de N_2 é tão elevada que o alvo trona-se totalmente envenenado e não há mais consumo de nitrogênio por combinação com átomos de Ti nas paredes da câmara. Assim a pressão aumenta até se atingir o equilíbrio com o sistema de bombeamento.

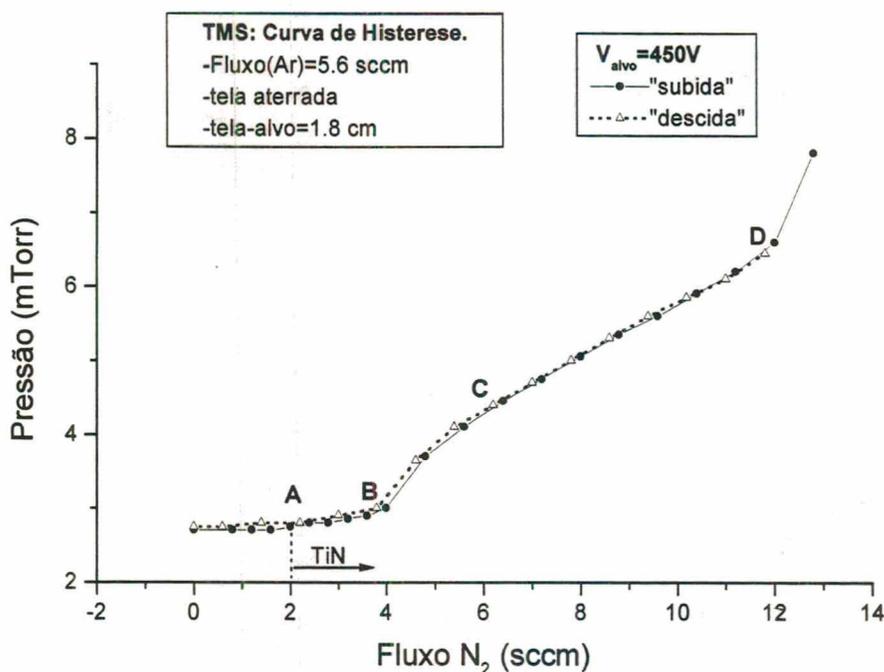


Figura 6-17: Variação da pressão na câmara de descarga (N_2+Ar) em função do fluxo de N_2 . Não se observa ciclo de histerese, como no caso do diodo-magnetron-sputtering.

Na Figura 6-18 apresentam-se os difratogramas de raios-x de amostras, polarizadas a $-100V$, recobertas com filmes de TiN obtidos em condições de operação correspondentes às condições A, B, e C da Figura 6-17. Observa-se que, para o fluxo de N_2 correspondente ao ponto C (alta proporção de N_2), há uma diminuição na intensidade dos picos de raios-x refletidos pelo filme (TiN) e um aumento na intensidade dos picos refletidos pelo substrato. Isso indica que o filme, nesse caso, tem espessura menor que nos casos A e B, onde os picos mais intensos são aqueles refletidos pelo filme de TiN. Esse fato é confirmado pela análise metalográfica das amostras, apresentado na Figura 6-19 onde observa-se uma queda acentuada na espessura do filme de TiN correspondente à condição de deposição C. Fica claro que, acima do ponto B, ocorre o envenenamento do alvo com uma conseqüente queda na razão de deposição. As razões de deposição medidas são: $0,17$, $0,15$ e $0,03\mu\text{m}/\text{min}$ para os pontos de operação A, B e C respectivamente.

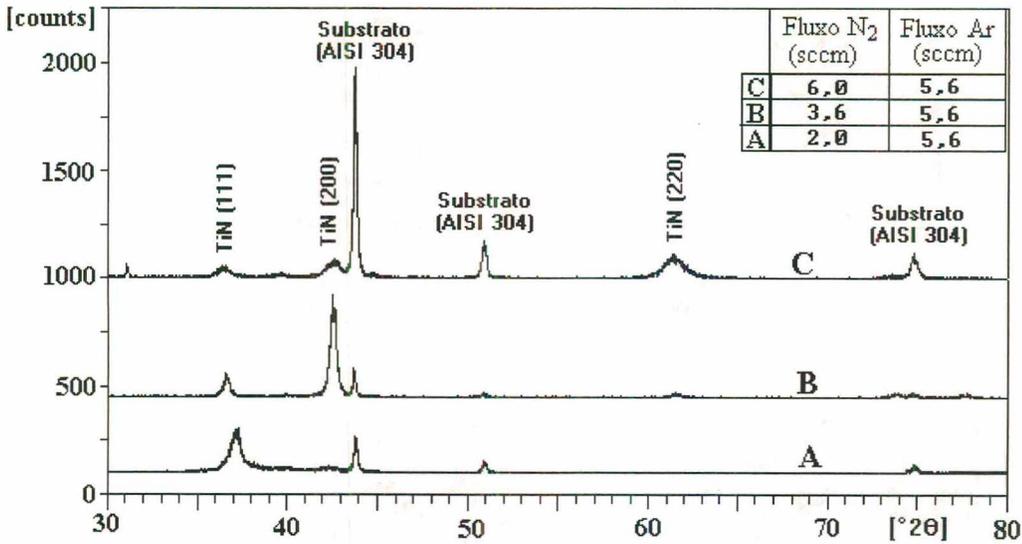
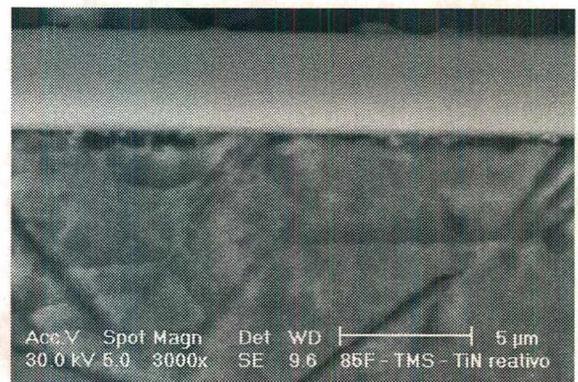


Figura 6-18: Difratomia de raios-x de amostras recobertas com filmes de TiN obtidos por deposição reativa, via TMS, com diferentes proporções de N₂ na mistura gasosa do gás de trabalho (t=25min; V_p=-100V; T=400°C).



(A)



(B)



(C)

Figura 6-19: Micrografias de amostras recobertas com filmes de TiN, obtidos por deposição reativa via TMS com diferentes proporções de N₂ na mistura gasosa N₂/Ar. A espessura do filme diminui com o aumento da proporção de N₂. (A) $\text{fluxo(N}_2\text{)}/\text{fluxo(Ar)}=0,36$; (B) $\text{fluxo(N}_2\text{)}/\text{fluxo(Ar)}=0,64$; (C) $\text{fluxo(N}_2\text{)}/\text{fluxo(Ar)}=1,1$.

6.8.3 Discussões sobre a deposição reativa via TMS.

Após as observações feitas acima, surge uma pergunta evidente: *Qual é o mecanismo, no TMS, que permite uma maior faixa operação para obtenção de filmes de TiN?* Ainda não se tem dados suficientes para responder claramente a essa pergunta, mas são propostas algumas hipóteses que são apresentadas a seguir.

Para a produção de um filme composto sobre um substrato, deve-se ter um fluxo de metal constante, uma chegada de gás reativo constante (isto é, pressão parcial constante), e um consumo constante do gás reativo. Entretanto, esses parâmetros não são independentes um do outro. O fluxo de metal (Ti) depende do grau de envenenamento do alvo que, por sua vez, depende da pressão parcial do gás reativo. A taxa de chegada de gás reativo ao substrato, para a formação do composto, também depende da pressão parcial do gás reativo. Durante uma deposição reativa a superfície do alvo é constantemente envenenada e desenvenenada por sputtering. Quando a taxa de envenenamento é maior que a taxa de limpeza, forma-se, no alvo, uma superfície envenenada e a pressão parcial do gás reativo sobe, aumentando ainda mais o grau de envenenamento do alvo até que a descarga apaga. Quando deseja-se obter um filme composto estequiométrico (por exemplo TiN), essa interdependência de parâmetros limita o DMS a uma estreita faixa de operação. Na Figura 6-20 apresenta-se um diagrama que relaciona o fluxo de gás (N_2), o grau de envenenamento do alvo, o consumo de gás reativo e a pressão parcial do gás reativo para o caso de uma deposição reativa (TiN) via DMS. Aqui, a variável independente é o fluxo de N_2 que é introduzido na câmara de descargas através de um fluxímetro. Entre os pontos **O** e **A**, praticamente todo N_2 é consumido pelo sistema de bombeamento e pela combinação com átomos de Ti que se depositam nas paredes e no substrato. Porém, ainda não há formação de TiN no substrato devido ao déficit de N_2 . Nessa região (**O-A**) o processo é estável, pois há um equilíbrio entre o envenenamento do alvo e a sua limpeza por sputtering (desenvenenamento). As condições de operação para obtenção de TiN no substrato correspondem a uma pequena área entre os pontos **A** e **B**, próximo ao centro do diagrama. Ultrapassando-se essa região, a taxa de contaminação do alvo torna-se maior que a taxa de limpeza por sputtering. Forma-se

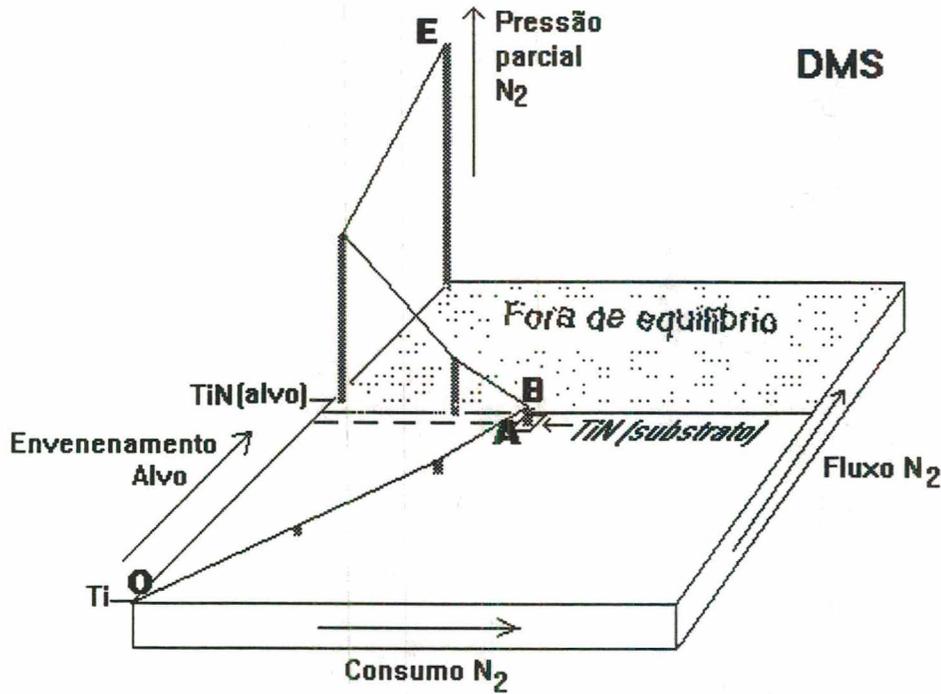


Figura 6-20: Deposição reativa de TiN via DMS: diagrama representativo da interdependência entre o fluxo de N_2 , a pressão parcial de N_2 , o consumo de N_2 e o envenenamento do alvo. As condições para se obter TiN reduz-se a uma pequena área próximo ao centro da base do diagrama. A área pontilhada representa uma região de instabilidade da descarga.

então uma camada de Ti_xN_y na superfície do alvo e o sistema sai de equilíbrio, evoluindo rapidamente para o ponto C, com uma conseqüente queda na razão de deposição e, até mesmo a extinção da descarga. Também, quando ocorre uma perturbação, por exemplo um micro-arco voltaico, a descarga fica concentrada em uma região muito pequena do alvo (na região do arco) [108, 109] e a taxa de sputtering cai bruscamente. Assim, o consumo do gás reativo diminui e o processo passa para uma região fora de equilíbrio, evoluindo rapidamente para o ponto E.

Para o TMS pode-se construir um diagrama semelhante, como mostra a Figura 6-21. Porém, nesse caso, a faixa de operação para obtenção de TiN, entre os pontos A e B, é muito maior do que no caso do DMS. Entre A e D, o sistema opera em equilíbrio

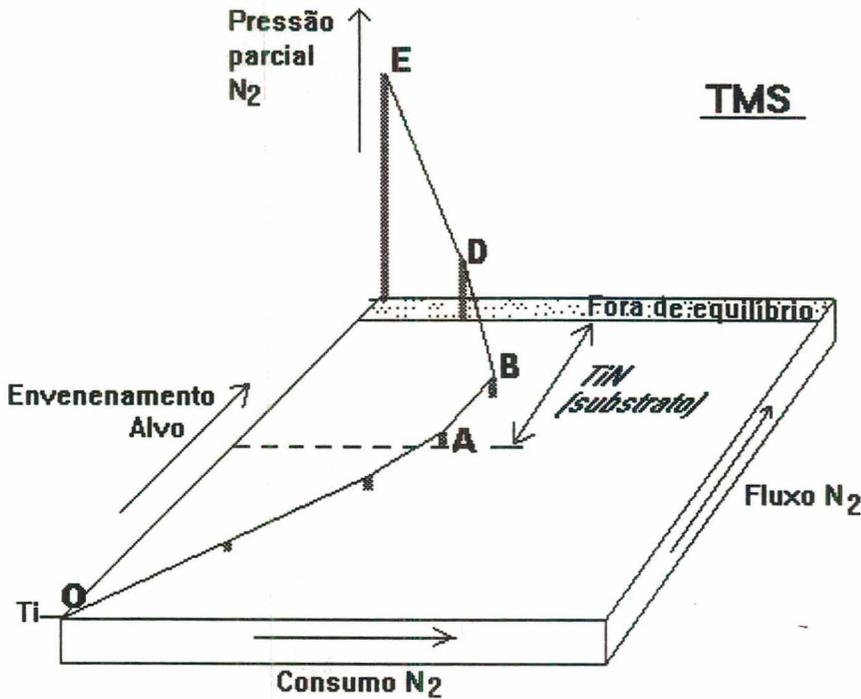


Figura 6-21: Deposição reativa de TiN via TMS: diagrama representativo da interdependência entre o fluxo de N_2 , a pressão parcial de N_2 , o consumo de N_2 e o envenenamento do alvo. A faixa de operação da variável *-Fluxo N_2 -* para obtenção de TiN(substrato) é bastante ampliada em relação àquelas do DMS (Figura 6-20).

estável, ou seja, se o ponto de operação é deslocado momentaneamente por uma perturbação transiente, este retorna à condição inicial assim que cessar a perturbação, desde que não se ultrapasse o ponto D.

As hipóteses julgadas mais prováveis para explicar o aumento da faixa de operação para deposições reativas via TMS são:

1. **Maior estabilidade e homogeneidade da descarga;**
2. **Maior bombardeamento iônico do alvo (maior razão íons/neutros no bombardeamento do alvo).**
3. **Menor concentração de N_2 entre o alvo e a tela.**

Apresenta-se a seguir uma discussão final sobre cada uma dessas hipóteses:

1- Como o TMS apresenta maior **estabilidade e homogeneidade da descarga**, não há formação de transientes (micro-arcos voltaicos) durante o processo. Isso contribui para manter o sistema em equilíbrio, no ponto de operação desejado. A principal causa para a ocorrência de arcos é a formação de pequenas regiões de finas camadas isolantes sobre o alvo. Acredita-se que essas áreas tornam-se muito carregadas, suficiente para romper a alta constante dielétrica da camada, resultando na formação de um arco [108,109]. Como o TMS mantém uma distribuição mais homogênea de cargas, em frente ao alvo, o bombardeamento iônico sobre o mesmo é também homogêneo sobre toda a área de erosão do alvo, evitando assim a formação dessas camadas isolantes.

2- Para a mesma pressão de Ar e mesma voltagem aplicada ao alvo, a corrente da descarga é maior para a geometria do TMS que do DMS. Isso significa que, no caso do TMS, há um **maior bombardeamento iônico do alvo**. Para facilitar a discussão será introduzida uma relação ($R_i \equiv$ razão de bombardeamento) entre o número de íons e o número de partículas neutras que atingem o substrato. O número de íons que atingem o substrato, por unidade de tempo, é proporcional à corrente i da descarga ($N_i = i/e$; e =carga elementar) enquanto que o fluxo de partículas, por unidade de tempo, é dado pela equação 3-11 ($F_x = p(2\pi kT)^{-1/2}$), ou seja, é proporcional à pressão na câmara. Pode-se então escrever:

$$R_i \propto \frac{i}{p} \quad (6-4)$$

Como a corrente da descarga aumenta com a voltagem, divide-se essa expressão (6-4) por V para, em primeira aproximação, compensar essa dependência. Portanto, a expressão final para R_i fica:

$$R_i = \frac{i}{V \cdot p} \quad (6-5)$$

Comparando-se a razão de bombardeamento iônico R_i do TMS com o DMS para a mesma voltagem e temperatura de trabalho, usando para isso os dados apresentados no gráfico da Figura 6-14, para a condição de fluxo(N_2)=0, obtem-se:

$$\text{DMS: } p=5,0 \text{ mTorr; } i=3,2 \text{ A; } V=-580\text{V} \quad \Rightarrow \quad R_i=1,1 \text{ A/V.Torr}$$

$$\text{TMS: } p=2,0 \text{ mTorr; } i=3,1 \text{ A; } V=-580\text{V} \quad \Rightarrow \quad R_i=2,6 \text{ A/V.Torr}$$

o que mostra que a razão de bombardeamento no TMS é bem maior que no DMS, ou seja, para esse caso temos $R_{i(\text{TMS})}/R_{i(\text{DMS})} = 2,4$. Esse valor pode mudar com os vários parâmetros de operação mas observa-se que sempre vale a relação $R_{i(\text{TMS})} > R_{i(\text{DMS})}$. Como a taxa de bombardeamento iônico do sistema TMS é maior, mais eficiente torna-se o desvenenamento do alvo, ou seja, o sistema pode operar com maior proporção de gás reativo (N_2) na atmosfera de trabalho ($N_2 + \text{Ar}$), ampliando, assim, a sua faixa de operação. Pode-se afirmar que quanto maior for o valor de R_i , melhor é o desempenho do sistema.

Na Figura 6-22 apresenta-se a evolução da razão de bombardeamento R_i em função do fluxo de N_2 através da câmara de descargas para o TMS (curvas I e II) e para o DMS (curva III). As curvas I e II apresentam um comportamento semelhante e são obtidas para diferentes parâmetros de deposição, mostrados no quadro ao lado do gráfico. Na região 1, das curvas I e II, ocorre uma queda no valor de R_i com o aumento do fluxo de N_2 . Novamente isso pode ser explicado pelo resfriamento do plasma com a introdução do gás di-atômico N_2 , com uma conseqüente queda na corrente da descarga. Aumentando-se ainda mais o fluxo de N_2 , o valor de R_i atinge um patamar que denomina-se de região 2. Nesta região, todo o nitrogênio introduzido na câmara é consumido pelo sistema de bombeamento e pelo Ti que é arrancado do alvo e se deposita no substrato e nas paredes da câmara. Assim a pressão não aumenta com o fluxo de N_2 e também a corrente e a tensão permanecem constantes, de modo que R_i também permanece constante. Na região 3 observa-se um pequeno aumento no valor de R_i que, possivelmente, é proporcionado por um aumento na emissão de elétrons secundários, como observado por Lewis e Glocker [110] que observaram um aumento na emissão de elétrons secundários com o aumento da proporção de N_2 na mistura gasosa $N_2 + \text{Ar}$.

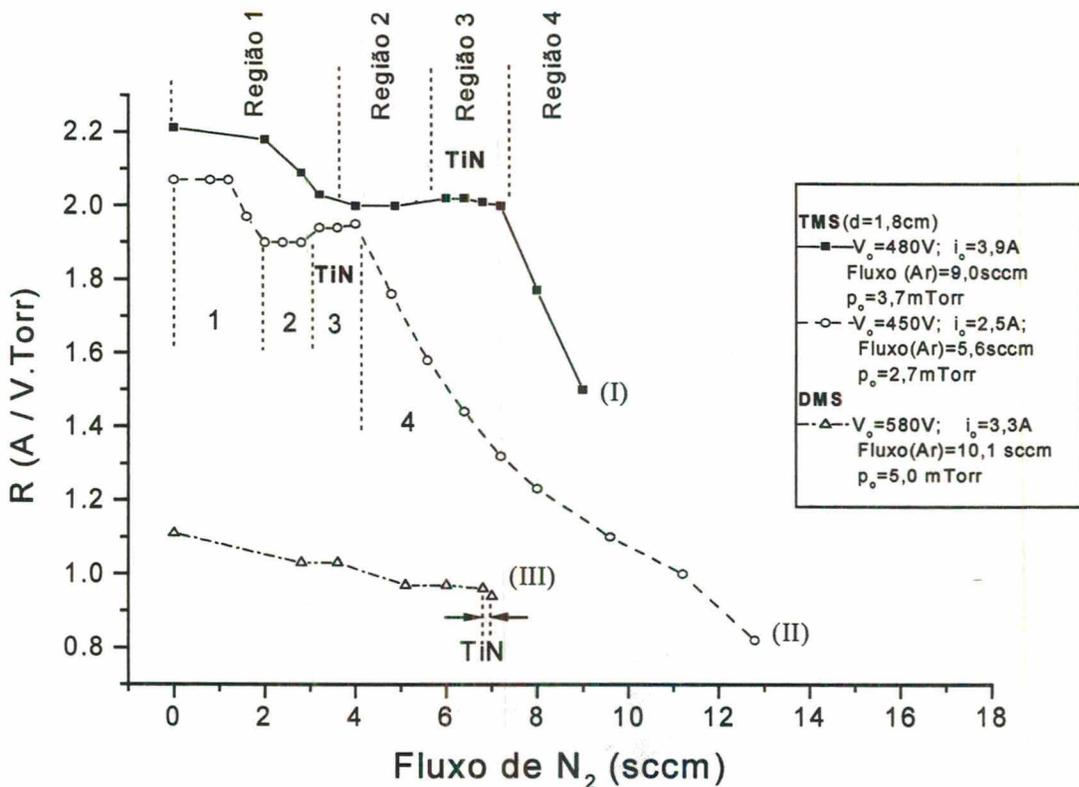


Figura 6-22: Evolução da razão de bombardeamento R_i em função do fluxo de N_2 na câmara de descargas para o DMS e TMS em diferentes condições de operação. Observa-se que, para o TMS, as condições de operação para obtenção de TiN com alta razão de deposição é bem definida pelo gráfico.

Observa-se experimentalmente que esta região 3 é adequada para deposição de TiN estequiométrico pois apresenta uma elevada estabilidade na descarga e mantém uma alta razão de deposição. Da região 3 para a região 4 ocorre uma transição brusca com uma queda muito rápida no valor de R_i . Isso pode ser explicado levando em conta que nessa região o fluxo de N_2 já é grande o suficiente para tornar o envenenamento do alvo mais intenso e, conseqüentemente, diminuir a taxa de sputtering, elevando a pressão parcial de N_2 na câmara. Assim, além do aumento da pressão há uma diminuição na corrente da descarga e o valor de R_i cai bruscamente. Operando na região 4 também é possível a deposição de filmes de TiN, porém a razão de deposição diminui muito em relação à região 3. É possível, portanto, através desse diagrama, determinar a relação ótima N_2/Ar

para a obtenção de TiN estequiométrico em sistemas tipo TMS. Na curva C, referente ao DMS, observa-se um baixo valor para R_i e não é possível determinar diferentes regiões de comportamento em função do fluxo de N_2 . O sistema limita-se, como já foi discutido, a uma estreita faixa de operação para a obtenção de TiN estequiométrico.

3- A terceira hipótese, **menor concentração de N_2 entre o alvo e a tela**, está baseada no fato de que há um consumo de N_2 na tela. Durante o sputtering há deposição de Ti na face da tela voltada para o magnetron (face que recebe o fluxo de Ti). Com isso, átomos de N_2 se combinam com esses átomos de Ti, formando TiN na tela e criando um déficit de N_2 na região entre o alvo e a tela. Ocorre, assim, um decréscimo na pressão parcial de N_2 nessa região, diminuindo a possibilidade de envenenamento do alvo. Esse fato é respaldado na observação experimental de que a região central da tela, com área semelhante à área de erosão do alvo, torna-se amarela (cor característica do TiN) quando a deposição é feita com elevado fluxo de N_2 .

6.8.4 Topografia de Superfície de Filmes de TiN Obtidos por Deposição Reativa via TMS.

O estudo da topografia de superfície de amostras recobertas com filmes é também uma maneira de se avaliar a qualidade do filme. A topografia de filmes depositados sob maior bombardeamento apresenta, em geral, grãos menores, mais arredondados, sem porosidades e com uma superfície mais lisa, como mostra o modelo de zonas de crescimento proposto por Thornton, apresentado na Figura 3-5. Apresenta-se, a seguir, um comparativo da topografia de filmes de TiN depositados por DMS e TMS.

Na Figura 6-23 apresentam-se micrografias obtidas por MEV, com aumentos de 1000x e 4000x, da superfície de amostras de aço ABNT4340 recobertas com filmes de TiN depositados por DMS e TMS. Os correspondentes parâmetros de deposição dessas micrografias são apresentados na tabela 6-3. As principais diferenças nos parâmetros de deposição são a pressão e a densidade de corrente no alvo, que são menores no caso do

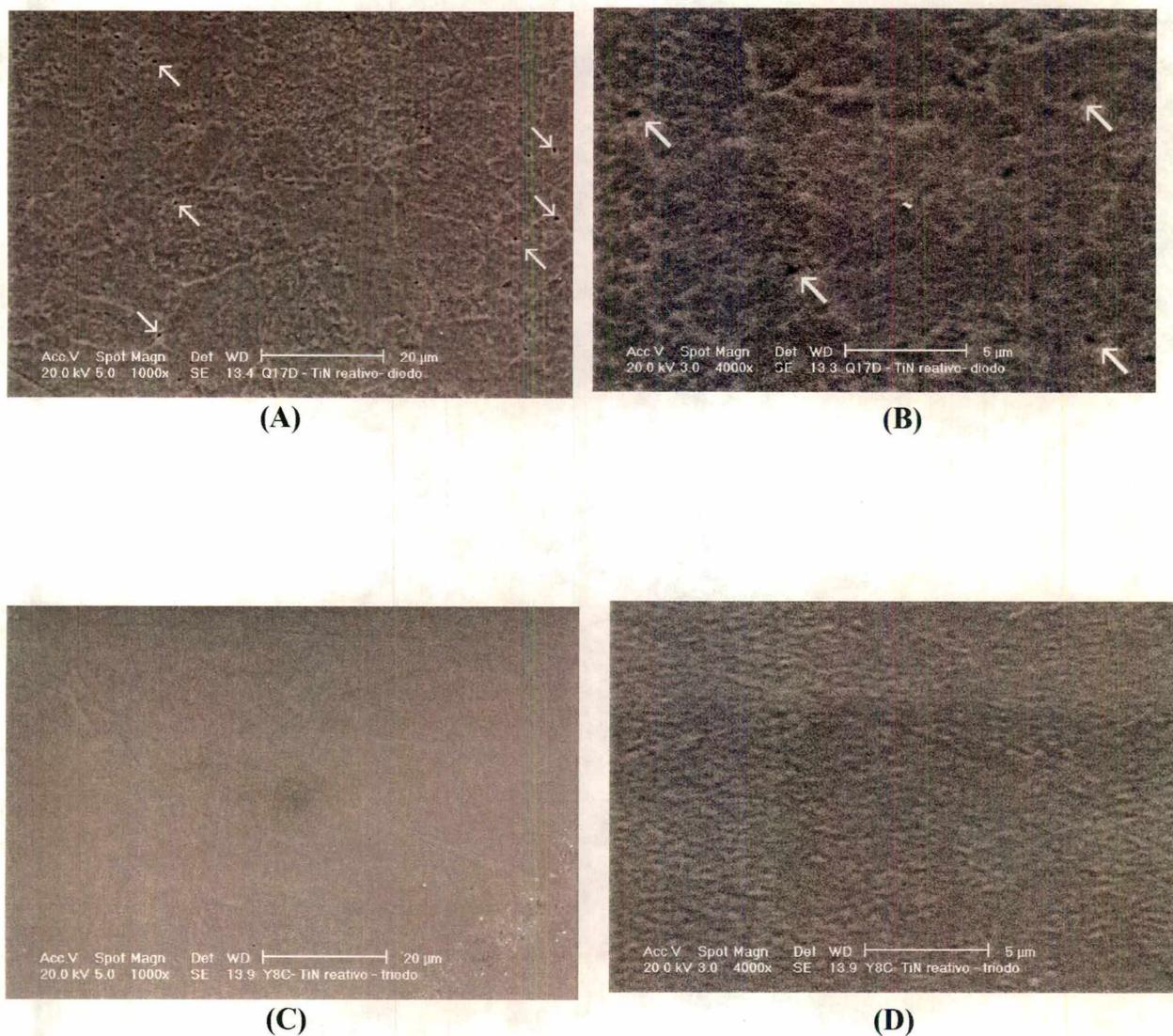


Figura 6-23: Topografia da superfície de amostras de aço ABNT 4340 recobertas com filmes de TiN: (A-1000x e B-4000x) depositado por magnetron-sputtering convencional; (C-1000x e D-4000x) depositado por TMS. Nos filmes depositado por magnetron sputtering convencional observam-se poros na superfície do filme, indicado pelas setas nas fotos A e B. Nos filmes depositados por TMS (C e D) a superfície é mais lisa e não observam-se poros.

Tabela 6-3: Parâmetros de deposição de filmes de TiN depositados por DMS e TMS, correspondentes às micrografias apresentadas na Figura 6-23.

Parâmetros	DMS	TMS
Voltagem (alvo) (V)	580	500
Densidade de corrente (alvo) (mA/cm ²)	100	63
Fluxo de Ar (sccm)	10,1	5,6
Fluxo de N ₂ (sccm)	6,0	2,8
Pressão (mTorr)	5,0	2,7
Tempo de deposição (min)	25	15
Temperatura do alvo (°C)	400	400
Voltagem de polarização (V)	-100	-100
Corrente de polarização (mA/cm ²)	3	0,6

TMS. Como discutido anteriormente, com uma menor pressão do gás de trabalho (2,7 mTorr para o TMS e 5,0 mTorr para oDMS) o livre caminho médio é maior e os átomos de Ti podem atingir o substrato sem choques com átomos do gás durante o percurso alvo/substrato; também, com uma menor corrente, torna-se menor a razão de deposição, o que pode aumentar a densificação do filme. O resultado é que os filmes obtidos por TMS são mais compactos, apresentam uma superfície mais lisa e sem porosidades como pode ser observado na Figura 6-23 onde compara-se a micrografia da superfície de um filme depositado por DMS (A e B) e TMS (C e D).

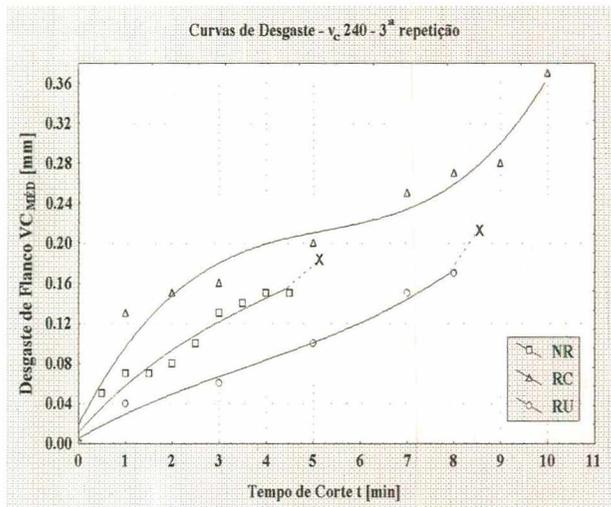
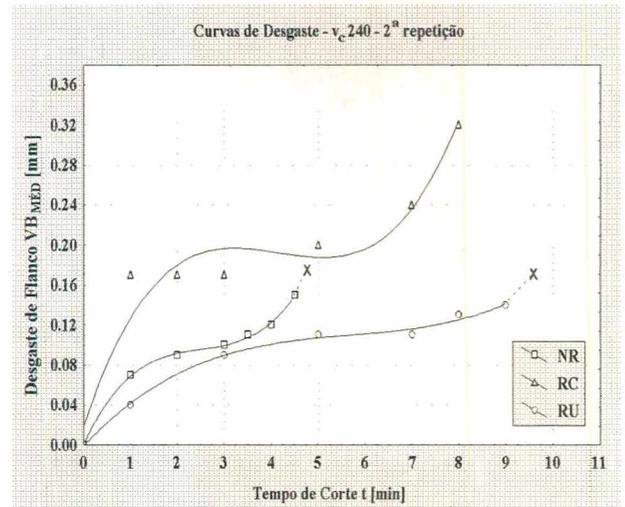
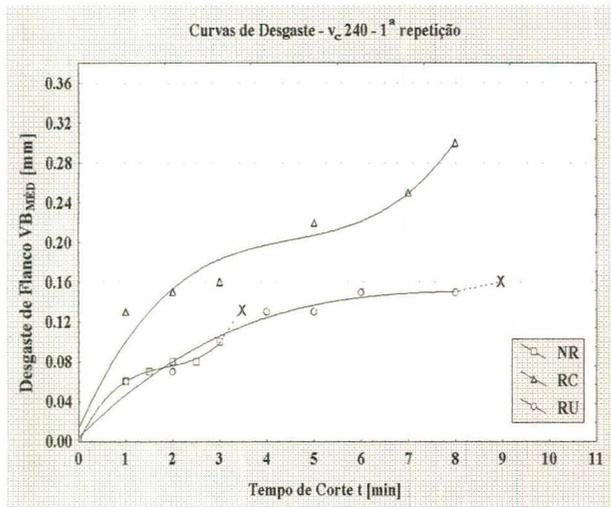
6.8.5 Aplicações em Ferramentas de Corte.

Visando a aplicabilidade do processo foram realizados, paralelamente ao presente trabalho, uma série de experiências, depositando-se filmes de TiN sobre ferramentas de corte de metal duro (WC). O objetivo desses recobrimentos é aumentar a resistência ao desgaste e à abrasão, tendo em vista que filmes de TiN se caracterizam por terem elevada microdureza, estabilidade química e baixo coeficiente de atrito. Ferramentas de corte de “metal duro” (carboneto de tungstênio) H1PK10, produzidas pela empresa Sandvik do Brasil, foram recobertas com filmes de TiN, via TMS, e testadas em condições severas de

corde, sem lubrificante. Para efeitos de comparação, também foram testadas ferramentas H1PK10 sem revestimento e ferramentas GC415 comerciais, revestidas com filmes de TiN via processo químico. As ferramentas H1PK10 revestidas no Laboratório de Plasmas da UFSC, via TMS, contém uma única camada de TiN com espessura de $2,5\mu\text{m}$ enquanto que as ferramentas GC415 (comerciais) possuem camadas triplas de revestimentos com espessura de $12\mu\text{m}$.

Os testes de usinagem foram realizados no Laboratório de Mecânica de Precisão da UFSC (LMP) em trabalho desenvolvido por R. P. Zeilmann e W. L. Weingaertner [111]. Os corpos de prova usados para os testes de usinagem foram tarugos de aço inoxidável austenítico ABNT 316. Adotou-se como critério de fim de vida das ferramentas um desgaste de flanco médio VB_{med} de $0,3\text{ mm}$ ou a quebra da quina da ferramenta. O desgaste de flanco VB das ferramentas foi medido em um microscópio de ferramentaria - Mesuriscopie Nikon- com ampliação de 50 vezes. Os parâmetros usados para a usinagem, sem fluido de corte, foram: velocidade de corte $V_c=240\text{m/min}$; profundidade de corte $a_p=1,5\text{mm}$ e avanço $f=0,16\text{mm}$.

Na Figura 6-24 apresenta-se, comparativamente, o comportamento do desgaste de flanco médio VB_{med} para as ferramentas H1PK10 revestidas no Laboratório de Plasmas da UFSC, ferramentas H1PK10 não revestidas e ferramentas GC415 revestidas comercialmente que são identificadas, respectivamente, por RU, NR e RC. A estabilização do gume da ferramenta GC415, correspondente a $0 < t < 1,0\text{min}$, é acompanhado por um elevado desgaste de flanco VB_{med} , fazendo com que o patamar de desgaste dessa ferramenta seja acima das outras. As ferramentas H1PK10 não revestidas alcançaram um tempo de vida inferior a 5,0 minutos, devido à quebra da quina da ferramenta, indicado no gráfico pelo caracter x . As ferramentas H1PK10 revestidas na UFSC também tiveram a quebra da quina da ferramenta antes do critério de fim de vida de $VB_{\text{med}} > 0,3\text{mm}$ devido, provavelmente, à geometria inadequada da ferramenta usada, tendo em vista a não disponibilidade de ferramenta adequadas, sem revestimento, no mercado. O tempo de vida das ferramentas revestidas foram aproximadamente o mesmo, de 8,0 minutos. Entretanto, o desgaste de flanco das ferramentas revestidas na UFSC foi bem inferior ao desgaste das ferramentas GC410, revestidas comercialmente, como pode-se observar nos gráficos. Isso evidencia a melhor qualidade dos filmes depositados na UFSC. Um estudo mais detalhado, com outros parâmetros de usinagem, é apresentado por Zeilmann e Weingaertner [111].

**Parâmetros:**Velocidade de corte: $v_c=240$ m/minAvanço: $f=0,16$ mmProfundidade de corte: $a_p=1,5$ mm

Fluido: a seco

Figura 6-24: Curvas de desgaste para ferramentas H1PK10 não revestidas (NR), ferramentas GC415 revestidas comercialmente com TiN (RC) e ferramentas H1PK10 revestidas na UFSC (RU) com filmes de TiN, via TMS. Observa-se, para os três ensaios, um menor desgaste das ferramentas revestidas na UFSC.

7. Conclusão.

Com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

1) O sistema de deposição Magnetron-Sputtering convencional construído no Laboratório de Plasmas da UFSC, mostrou-se adequado para a deposição de filmes metálicos de Ti com alta razão de deposição, podendo chegar a 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$. Entretanto, para deposições reativas o sistema apresenta limitações devido ao fenômeno conhecido na literatura como “envenenamento do alvo”, que causa queda na razão de deposição e micro-arcos voltaicos que tornam a descarga muito instável e conseqüentemente o processo de difícil controle. Portanto, para deposições reativas o sistema Magnetron-Sputtering convencional é muito instável e tem uma faixa de operação muito estreita. Os filmes de TiN obtidos por deposição reativa com esse sistema apresentam microdureza em torno de 2300HV.

2) Análises por difratometria de raios-x mostram que a textura dos filmes depositados varia com a voltagem de polarização negativa do substrato. O aumento da voltagem de polarização do substrato (0 \rightarrow -300V) favorece o crescimento de filmes de TiN (cfc) com o plano mais compacto (111) paralelo à superfície. Polarizando negativamente o substrato aumenta-se o bombardeamento deste com íons gerados no processo (N^+ , N_2^+ , Ar^+ , Ti^+) de modo que aumenta a energia transferida à superfície de deposição. Assim cresce a difusividade superficial dos átomos que formam o filme o que favorece a textura (111).

3) A nitretação iônica de filmes de Ti é um processo alternativo à deposição reativa que mostrou-se viável para se obter filmes duros de TiN. A nitretação só é eficiente em temperaturas elevadas ($T > 890^\circ\text{C}$) onde é estável a fase ccc do Ti na qual a difusividade do nitrogênio é elevada. As ligas de $\text{Ti}_{84}\text{V}_{16}$, $\text{Ti}_{87}\text{Cr}_{13}$ e $\text{Ti}_{60}\text{Cr}_{20}\text{V}_{20}$ sofrem transformação de fase cristalina hc \rightarrow ccc em temperaturas mais baixas, em torno de 650 $^\circ\text{C}$, o que proporciona uma nitretação iônica mais eficiente em temperaturas dessa ordem. Entretanto a transformação de fase em baixa temperatura é acompanhada por um aumento volumétrico do filme, que se rompe na interface filme/substrato, inviabilizando esta opção.

4) A deposição de filmes das ligas Ti-V, Ti-Cr e Ti-Cr-V se deu a partir de alvos de aglomerados de pó desses materiais. A análise química via microsonda mostra que a

composição dos filme corresponde exatamente à proporção dos elementos que compõe o alvo. Esse resultado é tecnologicamente importante pois permite facilmente a obtenção de filmes com as mais variadas composições químicas.

5) Um terceiro eletrodo que consiste em uma tela posicionada entre o alvo e o substrato proporciona mudanças significativas no processo, tanto do ponto de vista da descarga como dos filmes obtidos. Esse sistema foi chamado de **Triodo-Magnetron-Sputtering (TMS)** e suas principais características são:

- A) O sistema obedece a lei de Paschen para o produto pd entre o alvo (catodo) e a tela (anodo).
- B) Para as mesmas condições de trabalho a corrente da descarga no TMS é de cerca de três vezes a corrente no magnetron sputtering convencional. Isso indica que no TMS a taxa de ionização no plasma é maior.
- C) A descarga no TMS é muito estável, sem ocorrência de micro-arcos em deposições reativas.
- D) A faixa de operação em relação às variáveis *corrente, voltagem, pressão e proporção do gás reativo N_2/Ar* , é muito ampliada para o sistema TMS.
- E) Torna-se possível operar o sistema em pressão muito baixa (2×10^{-3} Torr) o que proporciona um livre caminho médio elevado para os átomos arrancados do alvo. Assim esses átomos podem atingir o substrato sem colisões pelo trajeto alvo/substrato proporcionando consideráveis melhorias na morfologia do filme.
- F) O sistema não apresenta a tradicional curva de histerese dos sistemas magnetron-sputtering convencional no gráfico *fluxo(N_2) \times pressão*. Isso significa que o sistema TMS opera em equilíbrio, com um eficiente desvenenamento do alvo.
- G) Controlando-se a distância tela/alvo, pode-se variar de maneira praticamente independente os parâmetros voltagem e corrente da descarga. Como a energia dos átomos que se depositam e a razão de deposição são proporcionais à voltagem e corrente respectivamente, pode-se estudar de maneira independente a influência desses importantes parâmetros de deposição nas propriedades do filme.

Com essas propriedades, o sistema TMS é muito estável, tem ampla faixa de operação e proporciona a deposição de filmes com alta densidade e microestrutura muito fina,

tornando esta configuração muito mais adequada do que o magnetron-sputtering convencional para a deposição reativa de filmes metálicos.

Testes em ferramentas de corte mostram uma grande redução do desgaste de flanco em ferramentas revestidas na UFSC, via TMS, comparadas a ferramentas revestidas comercialmente, com TiN, via processo químico.

8. Bibliografia.

- [1] Ramalingan S. - **Thin Solid Films**, 118, p. 335-349, 1989.
- [2] Buhl R. - **Thin Solid Films** 80, p. 265-270, 1981.
- [3] Wolfe G. J. - **J. Vac. Sci. Technol.**, A4(6), p. 2747-2754, nov/dec 1986.
- [4] Fenske G. - **J. Vac. Sci. Technol.**, A4(6), p. 2879-2884, nov/dec 1986.
- [5] Kupfer H., Richter F, S. Friedrich, H. J. Spies - **Surface and Coatings Technology** 74-75, p. 333-338, 1995.
- [6] Chopra K. L. - **Thin Film Phenomena**, Cap.1, **McGraw-Hill Book Company**, 1969.
- [7] Sebastião E.- **Tese de Mestrado**, Instituto de Física Gleb Wataguin, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1991.
- [8] Bilac S. B. e Farah E. A. - **Planar Magnetron-Sputtering Construção e Aplicação**. Trabalho apresentado à **EBRATS 89**, Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1989.
- [9] Penfold A. S. and Thorton J. A. - **Metal Finishing**, june, p. 33-37, 1977.
- [10] Penfold A. S. and Thorton J. A. - **Metal Finishing**, p. 46-50, juli 1977.
- [11] Thorton J. A. - **Metal Finishing**, 45-49 April, 1979.
- [12] Rossnagel S. M. - **Thin Solid Films** 171, p. , 125-142, 1989.
- [13] Coburn J. W. - **IEEE Transaction on Plasma Science** Vol. 19, n° 6, p. 1048-1060, December 1991.
- [14] Ershov A., Pekker L.- **Thin Solid Films** 289, p. 140-146, 1996.
- [15] Colligon J. S., Kheyrandish H., Lesnevsky L. N., Naumkin A., Rogozin A., Shkarban I. I. - **Surface Coatings Technology** 70, p. 9-17, 1994.
- [16] Window B. - **Surface and Coatinge Technology** 81, p. 92-98, 1996.
- [17] Michalski - **Journal of Materials Science Letters** 10, p. , 503-505, 1991.
- [18] Cavaleiro A. and Vieira M. T. - **Materials Science and Engineering** A140, p. 631-638, 1991.
- [19] Contoux G., Cosset F., Célérier A., Machet J. - **Thin Solid Films** 292, p. 75-84, 1997.
- [20] Kuzaka K., Hanabusa T., Tominaga K. - **Thin Solid Films** 281-282, p. 340-343, 1996.
- [21] Hakansson G., Sundgren J. E., McIntyre D., Greene J. E., Münz W. D.- **Thin Solid Films** 153, p. 55-65, (1987).
- [22] Clarke A., Xie Y., Eldridge J. E., Parsons R. R. - **Thin Solid Films** 280, p. 130-135, 1996.
- [23] Petrov I., Orlinov V., Ivanov I., Kourtev J., JeleV J. - **Thin Solid Films** 168, p. 239-248, 1989.
- [24] Freller H. and Lorenz H. P. - **Materials Science and Engineering** A139, p. 225-229, 1991.
- [25] Li X. Y. - **Materials Science and Engineering** A139, p. 225-229, 1991.
- [26] Munz W. D. and Hessberger G. - **Leybold-Heraeus GmbH, Hanau, FRG.**
- [27] Molarius J. M. et al. - **J. Vac. Sci. Technol.**, A4(6), p. 2686-2690, Nov/Dec 1986.
- [28] Ramalingnan S. - **School of Mechanical Engineering**, Georgia Institute of Tecnology, Atlanta, GA 30332 (USA).
- [29] Aromaa J. - **Materials Science and Engineering**, A140, p. 722-726, 1991.
- [30] Vossen J. L. and Kern W. - **Thin Film Processes**, copyright 1978, Academic Press. Inc.

- [31] Spalvins T. - **ASM International Conference**, Cleveland/Ohio 15-17, p. 1-8, september 1986.
- [32] Chapman B. - **Glow Discharges Processes**, copyright 1980, Jonh Wiley & Sons, Inc.
- [33] Grove W. R. - Phil. Trans. Roy. Soc. London, 142, 87 (1852) (in [7]).
- [34] Wright A. W. - Am. J. Sci. and Arts 13, 49 (1877) (in [[7]).
- [35] Rohde S. L., and Münz W.D., - **Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering**, edited by D. S. Rickerby and A. Matthews, - Blackie & Sons Limited Glasgow and London- p. 93-129, 1991.
- [36] Window B. and Savvides N., - **J. Vac. Sci. Technol.** A4 (2), p. 196, 1986.
- [37] Window B., and Savvides N., - **J. Vac. Sci. Technol.** A4 (3), p. 453, 1986.
- [38] Window B. and Savvides N. - **J. Vac. Sci. Technol.** A4 (3), p. 504, 1986.
- [39] Frach P., Goedicke K., Winkler T., Gottfried Chr., Walde H., Hentsch W., - **Surface and Coatings Technology** 74-75, p. 85-91, 1995.
- [40] Takahashi T., Iwatubo S., Asada M., Naoe M. - **Thin Solid Films** 281-282, p. 166-168, 1996.
- [41] Lin C., Sun D. C., Ming S. L., Jiang E. Y., Liu Y. G. - **Thin Solid Films** 279, p. 49-52, 1996.
- [42] Window B. - **Surface and Coatings Technology** 71, p. 93-97, 1995.
- [43] Aronson A. J., Chen D. D. and Class W. H., - **Thin Film Solids** 72, p. 535, 1980.
- [44] Sproul W. D. - **Surface Coating Technology** 33, p. 73, 1987.
- [45] Sproul W. D. and J. Tomashek A., US patent 4,428,811 1984 (in 35).
- [46] Affinito J. and Parsons R. R., - **J. V. Sci. Technol.** A2, p. 1275, 1984.
- [47] Shiller S., Heisig U., Korndöfer Chr., Beister G., Reschke J., Steinfeld K. and Strümpfl J. - **Surf. Coat. Technol.** 33, p. 405, 1987.
- [48] Gogol C. A., US Patent 4,692,630 1987 (in 35).
- [49] Gogol C. A and Muller R. - **Surf. Coat. Technol.** 36, p. 939, 1988.
- [50] Sproul W. D, Rudnik P. J. and Gogol C. A. - **Thin Film Solids** 171, p. 171, 1989.
- [51] Sproul W. D., Rudnik P. J., Gogol C. A. and Muller R. A., - **Surf. Coat. Technol.** 39/40, p. 171, 1989.
- [52] Sproul W. D., Rudnik P. J. and Graham M.E., - **Surf. Coat. Technol.** 39/40, p. 355, 1989.
- [53] Penfold A. S., - **Proc. American Society of Vacuum Coaters Ann. Tech. Conf.**, New Orleans, LA, p.381, 1986.
- [54] Kadlec S., Musil J. and Vyskoscil J., - **Vacuum** 37 (10), p. 729, 1987.
- [55] Neugebauer C. A. - Cap. 8, **Condensation, Nucleation and Growth of Thin Films**.
- [56] Neugebauer C. A. - **"Hadbook of Thin Film Technology"**, editado por L. I. Maissel e R. Glang, McGraw-Hill, 1970.
- [57] Chopra K. L., - **"Thin Film Phenomena"**, McGraw-Hill, 1969.
- [58] Eckertová L., - **"Physics of Thin Films"**, Plenum Press, 1977.
- [59] Heavens O. S., - **"Thin Film Physics"**, Methuen and Co.,1970.
- [60] Berry R. W., Hall P. M. e Harris M. T., - **"Thin Film Tecnology"**, Van Nostrand Reinhold, 1968.
- [61] Lewis B. e Anderson J. C., - **"Nucleation and Growth of Thin Films"**, Academic Press, 1978.
- [62] Kittel C. - **Introdução à Física do Estado Sólido**, Ed. Guanabara Dois, 5ª edição.

- [63] Van Vlack L. H. - **Princípios de Ciências dos Materiais**, Editora Edgard Blucher LTDA.
- [64] Thornton J. A. - **Metal Finishing**, p. 83-87, may 1979.
- [65] Thornton J. A. - **Metal Finishing**, p. 83-87 may 1979.
- [66] Rosznagel S. M. and J. J. Cuomo - **Thin Solid Films** 171, p. 143-156, 1989.
- [67] Rickerby D. S. and Brenett P. J. - **Thin Solid Films** 157, p. 195-222, 1988.
- [68] Ziemann P. and Kay E. - **J. Vac. Sci. Technol.** 21(3), p. 828-, 1982 (in [30]).
- [69] Parmigiani F. et al. - **Ap. Opt.** 24, p. 333, (1985) ([in 30]).
- [70] Hultman L. and Sundgren J. E. - **J. Vac. Sci. Technol.** A7(3), p. 1187-1193, May/June 1989.
- [71] Rosznagel S. M. - **J. Vac. Sci. Technol.** A7(3), p. 1025-1029, May/June 1989.
- [72] Petrov] I., Hultman L., Helmersson U., Sundgren J. E., Greene J. E. - **Thin Solids Films** 169, p. 299-314, 1989.
- [73] Thornton J. A. - **Metal Finishing**, p. 83-87, may 1979.
- [74] Hultman L. and Sundgren J. E. - **J. Vac. Sci. Technol.** A7(3), p. 1187-1193, May/June 1989.
- [75] Rosznagel S. M. - **J. Vac. Sci. Technol.** A7(3), p. 1025-1029, May/June 1989.
- [76] Movchan B. A. and Demchichin, A. V. - **Phys. Met. Metallogr.** 28, p. 83-90, 1969 (in [64]).
- [77] Swalin R. A. - **Thermodynamics of Solids**, edited by John Wiley & Sons, Inc. p. 180-213.
- [78] Navinsek B., S. NovaK and A. Zalar - **Materials Science and Engineering**, A139, p. 249-258, 1991.
- [79] Quaeysaenges S. L. M. and Stappen M. V. - **Materials Science and Engineering**, A139, p. 242-248, 1991.
- [80] Campbell D. S. - **Mechanical Properties of Thin Films** (in [65]).
- [81] Smithells, C. J. - **Metals Ref. Book**, Vol. II, p.588-589, Interscience N. Y. 1955.
- [82] Combarriere L., Machet J. - **Surface and Coatings Technology** 88, p. 28-37, 1996.
- [83] Metin E., Inal O. T. - **Conference Proceedings, ASM International**, Cleveland, Ohio, Usa 15-17 september 1986.
- [84] Metin E., Inal O. T. - **Materials Science and Engineering** A145, p. 65-77, 1991.
- [85] Leslie W. C. - **The Physical Metallurgy of steels**, McGraw-Hill, Book Company, p. , 68-104, 1981.
- [86] Wood F. W. and Paasche O. G. - **Thin Solid Films** 40, p. 131-137, 1977.
- [87] Hansen M. - **Constitution of Binary Alloys**, second edition, McGraw-Hill Book Company, Inc. 1958.
- [88] **Encyclopedia of Chemical Technology**, V.15, Third Edition, John Wiley & Sons, New York.
- [89] Fontana L. C. - **Nitretação Iônica em Aços Baixo Carbono**, Tese de Mestrado, UFSC, 1991.
- [90] Fazano C. A. T. - **A prática metalográfica**, Hemus Livraria e Editora LTDA, S.P., 1ª edição, p.170, 1980.
- [91] Turner G. M. - **J. Vac. Sci. Technol.** A 13(4), Jul/Ago 1995.
- [92] Bauer W., Betz G., Bangert H., Bergauer A., Eisenmenger-sittner C. - **Thin Solid Films**, 68-72, 1996.
- [93] Malaurie A., Bessaudou A. - **Thin Solid Films** 286, p. 305-316, 1996.
- [94] Ellmer K., Lichteberger D. - **Surface and Coatings Technology** 74-75, p. 586-593, 1995.
- [95] Kikuo Tominaga, Shozo Inoue, Ronald P. Howson, Kazuya Kusaka, Takao Hanabusa - **Thin Solid**

Films 281-282, p. 182-185, 1996.

- [96] Roth R., Schubert J., Fromm E. - **Surface and Coatings Technology** 74-75, p. 461-468, 1995.
- [97] Perry F., Stauder B., Henrion G., Pigeat Ph., - **Surface and Coatings Technology** 74-75, p. 575-579, 1995.
- [98] Dony M. F., Ricard A., Dauchot J. P., Hecq M., Wautelet M. - **Surface and Coatings Technology** 74-75, p. 479-484, 1995.
- [99] Howson R. P., J'Afer H. A., Spencer A. G. - **Thin Solid Films** 193/194, p. 127-137, 1990.
- [100] Mounier E., Pauleau Y. - **J. Vac. Sci. Technol. A** 14(4), Jul/Aug 1996.
- [101] Wiemer C., Lévy F., Messier R. - **Thin Solid Films** 281-282, p. 52-56, 1996.
- [102] Fusselman S. P., Yasuda H. K., Javedani J. B., Chiang J. and Prelas M. A., - **J. Vac. Sci. Technol. A** 12(6), Nov/Dec 1994.
- [103] Tao W. H., Prelas M. A. e Yasuda H. K. - **J. Vac. Sci. Technol. A**(14)4, Jul/Aug 1996.
- [104] Hoffman D. W., - **J. Vac. Sci. Technol. A** 12(4), p. 953, 1994.
- [105] Moutinho A. M. C., - **Tecnologia de Vácuo**, Ed. Universidade Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologia - Lisboa, Portugal- 1ª Edição.
- [106] Gordiets B. F., Nahorny J., **IEEE Transactions on Plasma Science**, Vol. 23, Nº 4, p. 750, 1995.
- [107] Bockel S., Amorim J, Baravian G, Ricard A. and Stratil P - **Plasma Sources Sci. Technol.** 5, p. 567-572, 1996.
- [108] Russel J. Hill, - Ed Temescal, **Physical Vapor Deposition**, Berkeley, California 94710, second edition, , p. 140, 1986.
- [109] Rettich T. and Wiedemuth P., CIP'97, **Proceedings of 11th International Colloquium on Plasma Processes**, p. 207, may 25-29, 1997.
- [110] Lewis M. A. and Glocker D. A.-Measurements of secondary electron emission in reactive sputtering of aluminium and titanium nitride -**J. Vac. Sci. Technol.** A7(3) , p. 1090-1024, May/jun 1989.
- [111] Zeilmann R. P., **Análise do Comportamento de Metal Duro K10 Revestidas com Nitreto de Titânio pelo Processo Físico de Deposição de Vapor no Ensaio de Torneamento**. Dissertação de Mestrado - UFSC- Departamento de Engenharia Mecânica - Florianópolis -SC - Brasil -1997.