



Carlos Manuel Sánchez Tasayco

**Propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de
filmes de TiB_2 e Ti-B-N depositados por erosão catódica**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Fernando Lázaro Freire Júnior.

Rio de Janeiro, 19 de abril de 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Carlos Manuel Sánchez Tasayco

**Propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de
filmes de TiB_2 e Ti-B-N depositados por erosão catódica**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Fernando Lázaro Freire Júnior

Orientador

Departamento de Física - PUC-Rio

Prof. Marcelo Huguenin Maia da Costa

INMETRO

Profa. Mônica Mesquita Lacerda

Universidade do Estado de Santa Catarina

Prof. Francisco das Chagas Marques

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Marcos Antonio Zen Vasconcellos

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de abril de 2007.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Carlos Manuel Sánchez Tasayco

Graduou-se em Física na Faculdade de Física da Universidad Nacional Mayor de San Marcos em Lima, Peru, e fez o mestrado no estudo da incorporação de nitrogênio em filmes de carbono amorfo fluorado no Departamento de Física da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Atualmente pertence ao Laboratório de Revestimentos Protetores da PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Tasayco, Carlos Manuel Sánchez

Propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de filmes de TiB_2 e Ti-B-N depositados por erosão catódica / Carlos Manuel Sánchez Tasayco ; orientador: Fernando Lázaro Freire Júnior. – 2007.

108 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Física)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Diborato de titânio. 3. Filmes finos. 4. Nitrogênio. 5. Tribologia. I. Freire Júnior, Fernando Lázaro. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 530

Agradecimentos

Ao meu orientador o professor Fernando Lázaro Freire Júnior., pela parceria e profissionalismo.

À Capes e ao CNPq pelos auxílios concedidos para a realização desta tese.

À minha mãe, a Carol e o Pancho. À minha família toda.

Aos meus colegas do Laboratório *Van de Graaff*, Henrique, Clara, Paola, Bernabé, Cintia, Cristiano Camacho, Dunieskys, Rafael, Paquito, Renato e Eduardo.

Ao Marcelo pelas dicas e à ajuda nesta tese.

Aos professores e funcionários do Laboratório *Van de Graaff* e do Departamento de Física da PUC-Rio.

À Rose com muito amor

Ao Brasil e à cidade do Rio de Janeiro.

Resumo

Sánchez Tasayco, Carlos Manuel; Freire Jr. Fernando Lázaro. **Propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas de filmes de TiB₂ e Ti-B-N depositados por erosão catódica**. Rio de Janeiro, Abril, 2007. 108p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O presente trabalho teve como objetivo central o estudo das modificações nas propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas causadas pela incorporação de nitrogênio em filmes de diborato de titânio (TiB₂) crescidos pela técnica de erosão catódica assistida por um campo magnético. Os revestimentos de Ti-B-N com diferentes conteúdos de nitrogênio foram depositados em substratos de silício cristalino (100) a partir da erosão de um alvo de diborato de titânio mediante o uso da técnica de erosão catódica em uma atmosfera de argônio e nitrogênio e com tensões de polarização variando entre +100V e -100V. Os efeitos do conteúdo de nitrogênio e a influência da tensão de polarização na estrutura e no comportamento tribológico foram investigados com o uso da técnica nuclear de retroespalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS), difração por raios-x (XRD), perfilometria (medidas de tensão interna), microscopia de força atômica (AFM) e de ângulo de contato. Os resultados do presente trabalho mostraram que a incorporação de nitrogênio produz filmes com tensões internas cada vez mais compressivas. No entanto a mudança da tensão de autopolarização a valores positivos provocou uma relaxação na tensão interna. Nesses casos, foi observada uma melhor adesão dos filmes aos substratos de silício. Os resultados de XPS mostraram que as fases, TiB₂, BN e TiN, estão presentes nos filmes de Ti-B-N e a caracterização por XRD determinou a estrutura nanocristalina desses revestimentos. Medidas de AFM indicaram valores de rugosidade superficial entre 1 e 2nm.

Palavras-chave

Diborato de titânio; Filmes finos; Nitrogênio; Tribologia.

Abstract

Sánchez Tasayco, Carlos Manuel; Freire Jr. Fernando Lázaro. **Structural, mechanical and tribological properties of TiB_2 and Ti-B-N films deposited by reactive DC magnetron sputtering.** Rio de Janeiro, April, 2007. 108p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The main purpose of the present work was the study of the effects on the structural, mechanical and tribological properties of the incorporation of nitrogen in *titanium diboride* films (TiB_2) grown by reactive dc magnetron sputtering. *Ti-B-N* coatings with different N contents were deposited on Si (100) substrates from a TiB_2 target. The sputtering was carried out in an Ar- N_2 gas mixture with a substrate bias voltage in the range between +100V e -100V. The effects of the nitrogen content and the influence of substrate bias voltage on the coatings properties were studied by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-Ray diffraction (XRD), profilometry (internal stress measurements), atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurements. The results of the present work show that nitrogen incorporation produces films with higher compressive internal stress. However, a positive substrate bias reduces the compressive stress, thus resulting in a better adhesion to the substrate. The XPS results showed that the TiB_2 , TiN and BN phases are present in the *Ti-B-N* films. Characterization by XRD determined the nanocrystalline structure of *Ti-B-N* coatings. Measurements by AFM revealed low surface roughness values.

Keywords

Titanium diboride; Thin films; Nitrogen; Tribology.

Sumário

1	Introdução	15
1.1.	O diborato de titânio	15
1.2.	Objetivo do trabalho	17
2	Deposição por PVD	20
2.1.	Introdução	20
2.2.	Processos de erosão	20
2.3.	Erosão catódica	21
2.3.1	Erosão catódica reativa	23
2.4	Mecanismos de Crescimento	26
3	Procedimentos Experimentais	29
3.1.	Introdução	29
3.2.	Sistema de deposição	29
3.3.	Procedimentos Experimentais	31
3.4.	Técnicas de Caracterização	32
3.4.1.	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	32
3.4.2.	Difração por raios-x (XRD)	36
3.4.3.	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS)	38
3.4.4.	Perfilometria	40
3.4.5.	Medidas de ângulo de contato	43
3.4.6.	Microscopia de Força Atômica (AFM)	45
4	Crescimento de filmes de TiB ₂	49
4.1.	Introdução	49
4.2.	Parâmetros das deposições	49
4.3.	Resultados	50
4.3.1.	Taxa de deposição	50
4.3.2.	Composição química e densidade atômica	53
4.3.3.	Análise Estrutural	61
4.3.3.1.	Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS)	61
4.3.3.2.	Difração de raios-x (XRD)	66
4.3.4.	Propriedades Mecânicas	72

4.3.4.1. Tensão Interna	72
4.3.5. Nanotribologia e ângulo de contato	74
4.3.5.1. Ângulo de contato	74
4.3.5.2. Topografia e Rugosidade (RMS)	78
5 Crescimento de filmes de Ti-B-N	83
5.1. Introdução	83
5.2. Parâmetros de deposição	83
5.3. Resultados	84
5.3.1. Taxa de deposição	84
5.3.2. Composição química e densidade atômica	85
5.3.3. Análise Estrutural	88
5.3.3.1. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS)	89
5.3.3.2. Difração de raios-x (XRD)	94
5.3.4. Propriedades mecânicas	97
5.3.4.1. Tensão interna	97
5.3.5. Nanotribologia e ângulo de contato	98
5.3.5.1. Ângulo de contato	98
5.3.5.2. Topografia e Rugosidade (RMS)	100
6 Conclusões e considerações finais	103
7 Referências	105

Lista de figuras

Figura 1.1 Esquema de uma rede hexagonal de átomos de boro na matriz de titânio [3].	15
Figura 1.2 Diagrama do sistema de fase ternário do titânio, boro e nitrogênio [39].	19
Figura 2.1 Interações dos íons incidentes com a superfície do material alvo.	21
Figura 2.2 Cinética de partículas: erosão catódica convencional e erosão catódica confinado por campo magnético.	22
Figura 2.3 Esquema de deposição de filmes por erosão catódica reativa.	24
Figura 2.4 Histerese no processo de erosão catódica reativa.	25
Figura 2.5 Mecanismos básicos de crescimento de filmes finos.	26
Figura 2.6 Representação esquemática de estruturas de filmes crescidos por erosão.	28
Figura 2.7 Modelo de zonas em função da temperatura do substrato, T_s .	28
Figura 3.1 Sistema de Deposição por erosão catódica confinado por um campo magnético. Na foto acima temos o plasma de argônio.	30
Figura 3.2 Esquema de um canhão de <i>sputtering</i> planar constituído por magnetos.	31
Figura 3.3 Esquema RBS, retroespalhamento elástico de íons incidentes por um alvo [47].	33
Figura 3.4 Arranjo do interior da câmara de análise por RBS.	36
Figura 3.5 Condição para a difração de Bragg numa família de planos espaçados de uma mesma distância d .	37
Figura 3.6 Esquema de um espectrômetro de difração por raios-x.	38
Figura 3.7 Estação de Análise por XPS do Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio.	40
Figura 3.8 (a) tensão interna tensiva e (b) tensão interna compressiva em filmes [45].	41
Figura 3.9 Imagem do perfilômetro <i>DEKTAK 3</i> do Laboratório <i>Van de Graaff</i> .	42
Figura 3.10 Perfil do raio de curvatura de um filme obtido no perfilômetro.	42
Figura 3.11 Esquema representando o ângulo de contato θ no limite das fases sólida, líquida e vapor.	43

Figura 3.12 Equipamento para medida de ângulo de contato.	44
Figura 3.13 Simulação da força de interação entre um átomo da ponta e um átomo da superfície em função de sua distância obtida através do uso do potencial de <i>Lennard-Jones</i> .	46
Figura 3.14 Esquema do funcionamento do AFM – Detecção da deflexão do cantilever por meio de um feixe de laser.	47
Figura 4.1 Variação da taxa de deposição em função da pressão no interior da câmara.	51
Figura 4.2 Mudança da taxa de deposição em função da tensão aplicada no porta-amostra.	52
Figura 4.3 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado em uma atmosfera de argônio a pressão de 0,15Pa.	53
Figura 4.4 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 0,36Pa.	54
Figura 4.5 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 0,8Pa.	55
Figura 4.6 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 1,0Pa.	55
Figura 4.7 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 2,0Pa.	56
Figura 4.8 Densidade atômica dos filmes em função da pressão de argônio.	57
Figura 4.9 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com -100V de tensão de polarização.	58
Figura 4.10 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com -50V de tensão de polarização.	58
Figura 4.11 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com +50V de tensão de polarização.	59
Figura 4.12 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com +100V de tensão de polarização.	59
Figura 4.13 Densidade atômica em função da tensão de polarização aplicada no substrato.	60
Figura 4.14 Espectro completo de um filme de TiB_2 crescido numa atmosfera pura de argônio.	62
Figura 4.15 Espectro XPS na região do boro 1s para filmes de TiB_2 crescidos em atmosfera pura de argônio.	63

Figura 4.16 Espectro XPS na região do titânio 2p para filmes de TiB_2 crescidos em atmosfera pura de argônio.	64
Figura 4.17 Espectros na região do boro 1s para diversos filmes com diferentes tensões de polarização aplicadas no substrato: a) +100V, b) +50V, c) -50V, d) -100V.	65
Figura 4.18 Espectros na região do titânio 2p para filmes de TiB_2 com diferentes tensões de polarização aplicadas no substrato: a) +100V, b) +50V, c) -50V, d) -100V.	66
Figura 4.19 Espectros XRD para filmes de TiB_2	

tensão de polarização.	
Figura 4.34 Coeficiente de atrito em função da pressão de deposição.	82
Figura 5.1 Taxa de deposição dos filmes de Ti-B-N em função do fluxo de nitrogênio.	85
Figura 5.2 Espectro RBS de um filme de Ti-B-N depositado com 2sccm de fluxo de nitrogênio.	86
Figura 5.3 Espectro RBS de um filme de Ti-B-N depositado com 8 sccm de fluxo de nitrogênio.	86
Figura 5.4 Espectro RBS de um filme de Ti-B-N depositado com 16 sccm de fluxo de nitrogênio.	87
Figura 5.5 Densidade atômica dos filmes em função da concentração de nitrogênio.	88
Figura 5.6 Espectro XPS completo de um filme de Ti-B-N.	89
Figura 5.7 Espectros na região do boro 1s para filmes de Ti-B-N.	91
Figura 5.8 Distribuição das áreas dos picos presentes nos espectros XPS na região do boro 1s.	92
Figura 5.9 Espectros na região do titânio 2p para filmes de Ti-B-N.	93
Figura 5.10 Distribuição das áreas dos picos presentes no espectro XPS na região do titânio 2p.	94
Figura 5.11 Espectros XRD para filmes de Ti-B-N.	95
Figura 5.12 Tamanho de grão do TiN(111) em função da concentração de nitrogênio.	96
Figura 5.13 Tamanho de grão do TiN(200) em função da concentração de nitrogênio.	97
Figura 5.14 Tensão interna dos filmes de Ti-B-N em função do conteúdo de nitrogênio.	98
Figura 5.15 Duas imagens de gotas de água com distintos ângulos de contato sobre filmes depositados em diferentes fluxos de nitrogênio: a) 2sccm e b) 16sccm.	99
Figura 5.16 Valores do ângulo de contato para filmes de Ti-B-N para diferentes concentrações de nitrogênio.	99
Figura 5.17 Rugosidade quadrática média de filmes Ti-B-N em função do fluxo de N.	100
Figura 5.18 Imagens de AFM para filmes de Ti-B-N depositados com diferentes fluxos de nitrogênio: (a) 2sccm (b) 8sccm e (c) 16sccm.	101
Figura 5.19 Coeficiente de atrito em função da concentração de N.	102

Lista de tabelas

Tabela 1.1 Propriedades físicas e mecânicas típicas do diborato de titânio à temperatura ambiente [6,7].	16
Tabela 4.1 Resumo dos parâmetros de deposição empregados nesta seção da tese.	50
Tabela 4.2 Valores da potência em função da pressão de argônio no interior da câmara.	51
Tabela 4.3 Valores da potência em função da tensão de polarização no substrato.	52
Tabela 4.4 Composição química dos filmes depositados a diferentes pressões de argônio.	56
Tabela 4.5 Composição química dos filmes depositados com diversas tensões de polarização (0.8Pa, -350V no canhão).	60
Tabela 4.6 Energias de ligações para as ligações químicas estudadas nas regiões indicadas.	63
Tabela 5.1 Tabela resumindo os parâmetros de deposição de filmes de Ti-B-N.	84
Tabela 5.2 Composição química dos filmes de Ti-B-N em função do fluxo de nitrogênio.	87
Tabela 5.3 Energias de ligações para as ligações químicas estudadas nas regiões indicadas.	90

1 Introdução

1.1. O diborato de titânio (TiB₂)

O diborato de titânio (TiB₂) é um composto cerâmico de estrutura hexagonal onde os átomos de boro formam uma rede de átomos encaixados na fenda do canal 1 (Fig. 1.1). TiB₂ é um dos mais excelentes compostos base de carbono. Como material de revestimento ocorre a dureza, mas pode ser usada para a fabricação de revestimentos de TiO₂ e BO₂ de estrutura perovskita que estes compostos cerâmicos são bons condutores térmicos e elétricos, devido a alta mobilidade de elétrons na sua estrutura.

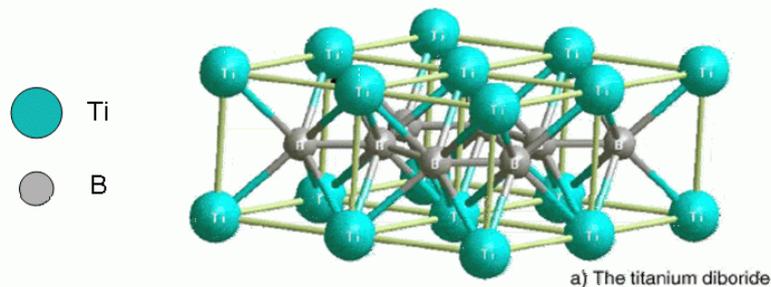
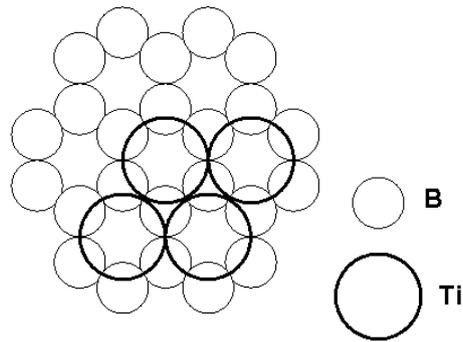


Fig. 1.1 Esquema de uma rede hexagonal de átomos de boro na fenda do canal 1.

Tabela 1.1 apresenta as propriedades físicas da liga de alumínio, em função da sua composição química e da sua estrutura cristalina. Em especial, quando se trata de liga de alumínio, o conhecimento das propriedades físicas é fundamental para a escolha dos materiais em ensaios de dureza e elasticidade. A tabela 1.1 apresenta as propriedades físicas da liga de alumínio em função da sua composição química e da sua estrutura cristalina.

Propriedades	Valores
Densidade ρ (g/cm ³)	2,70
Coeficiente de expansão térmica α (1/°C)	23,6
Ponto de Fusão (°C)	933
Limite de Resistência (MPa)	100-448
Dureza (HV)	10-70
Modulo Elástico (GPa)	70
Condutividade Térmica (W/mK)	170
Resistividade Elétrica ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	28

Tabela 1.1 Propriedades físicas da liga de alumínio em função da sua composição química e da sua estrutura cristalina.

Nos últimos anos, a pesquisa de ligas de alumínio baseadas em alumínio puro tem crescido significativamente. Isso deve-se às suas propriedades que, além de serem leves, oferecem alta resistência mecânica e boa ductilidade. Além disso, a pesquisa de ligas de alumínio também tem se voltado para a melhoria das propriedades de resistência à corrosão e à oxidação.

Projetar e desenvolver uma liga de alumínio com alta resistência mecânica e boa ductilidade é um desafio complexo. Isso se deve à necessidade de equilibrar as propriedades mecânicas com as propriedades de resistência à corrosão e à oxidação. Além disso, a pesquisa de ligas de alumínio também tem se voltado para a melhoria das propriedades de resistência à fadiga e à fratura.

Fundamental para a escolha dos materiais em ensaios de dureza e elasticidade é o conhecimento das propriedades físicas da liga de alumínio. Isso se deve à necessidade de equilibrar as propriedades mecânicas com as propriedades de resistência à corrosão e à oxidação.

Devido à alta dureza, considerar a resistência à tração e a resistência à compressão é fundamental para a escolha dos materiais em ensaios de dureza e elasticidade.

uma do corpo reversível, em o projeto de ferragens de corte e disco rígido magnético [11].

1.2. Objetivo do trabalho

Um dos objetivos primordiais deste trabalho foi estudar a influência da incorporação de nitrogênio e fósforo de difusão de gás no produzidos pela técnica de deposição de erosão induzida por uma plasma d.c. confinação por um plasma magnético e uma atmosfera de argônio e N₂. Além disso, foi estudada a influência nos filmes crescidos por esta técnica, a presença de porosidade no substrato, cujos valores são maiores e menores em +1 e -1.

A partir do crescimento desses novos compostos, estudamos essas ferragens com a finalidade de conseguir filmes com uma vida útil de operação no substrato e nosso objetivo é crescer no vácuo filmes de deposição de deposição de deposição reversíveis em o projeto.

Na década de 80, os primeiros trabalhos de filmes base de difusão de gás no reativação estudos de filmes produzidos por *plasma enhanced chemical vapour deposition* (PECVD), que uma técnica de deposição baseada por uma plasma frio [1]. Alguns desses trabalhos sugerem o uso de TB para deposição e a croesruvia, por exemplo, como um erodido e filmes finos de cussares base de sico por crescimento. Outros autores, como Nco [14], sugerem o uso de filmes base de difusão como a reação de fusão e deposição e erodidos base de sico, enquanto que a partir de [1] estudou filmes finos de TB como a reação de fusão e ouro e compostos ôhmicos de Au e N e se condutores de As de tipo n.

Filmes de TB, como a adição simples ou como compostos e a utilização, são depositados usando uma rede de deposição incluindo *plasma spraying* [1] e a deposição baseada por feixe de elétrons [17], deposição baseada por feixe de íons (BAD) [18,19], e erosão induzida por plasma magnético [20]. Os métodos base de erosão são por vezes a vantagem sobre a deposição e possível a formação e recuperação de grandes áreas. A croesruvia e outras propriedades físicas de filmes de TB são do tipo de variações 10^{-1} a 10^{-2} . Deng *et al.* [21], por exemplo, observou uma grande dureza e a presença de uma compressão e filmes reativos e espessos a proximidade em [22].

na vida útil da peça por sua d.c. E esta última sugere que as propriedades mecânicas e tribológicas podem ser melhoradas com uma vedação com nitrógeno. Em seguida, o modo de deposição pode ser o filme de T B que é formado em redes e ressuos oxidados. A alguns grupos de testes do estado de superfície de filmes de T B [8, 7]. A vedação na nd Oe e 1 a o o s e r u a u d n a s a c o m p o s a o q u e d e s e r u a u o u d u r e z a p s a a e n o c r i c o a 4 0 0 ° C . A 4 0 0 ° C , n o e m a n o , o s e r u a u a f o r m a a o d e u a a a d d e e c u v e d e T O x a s u p e r f i c e 1 . C a d e e P e e g o s e r u a u q u e f i l m e s d e T B a l o r f o s c o m e s p e s s u r a e n r e 1 0 0 0 a d o s e r u a u e n e e n v c u o a o c o m e a a a c r e s c i m e n t o s 8 0 ° C . E s e r e s u a d o f o d e p o s c o n f i r m a d o p o r o u r o a u o r e s d e f i l m e s c r e s c i d o s p e a c n a d e e x p o s i c a o 7 . P o r o u r o a d o , C h e n e B a r r e t t [8] r e p o r t a m q u e o a l a m b o d e g r a d o d e f i l m e s d e T B u s a f n o s l i n h a m e n t o u 4 v e z e s a p s a a e n o c r i c o a 4 0 0 ° C .

Apesar desses resultados, na companhia de ferro, em sua produção, oferecer produtos revestidos base de dióxido de zinco a Kennametal™ Inc [8]. O pouco uso com esta espécie de material provavelmente é devido a problemas relacionados a desadhesão e a diferenças estruturais, principalmente os efeitos, sendo esse o maior problema ser solucionado, que a adesão não desses filmes é feita por provocar a sua degradação.

1.3. Desenvolvimento da tese

A presente tese se encontra dividida de seguinte forma. Nesse primeiro capítulo foi feita uma breve exposição das características e propriedades do material objeto desta pesquisa, dióxido de zinco, a fim de possibilitar o desenvolvimento desta dissertação com o um breve resumo do que existe na literatura.

Em seguida, no segundo capítulo, discutiremos o processo de erosão da superfície sólida com o um resumo dos mecanismos de crescimento de filmes, com ênfase na descrição dos processos reacionais de deposição utilizada: erosão induzida por uma placa d.c. assistida por um campo magnético (d.c. magnetron sputtering). A seguir descreveremos o sistema de deposição utilizado no laboratório de Revestimentos Permeáveis o laboratório Van de Graaff da PUC-Rio, assim como uma breve revisão dos

As características da cerâmica de silicatos, relacionadas ao sistema C-R e ao conteúdo de água livre.

No que se refere à presença de reações de deposição de fases de dióxido de titânio durante a sinterização no sistema e levando em consideração os precursor da cerâmica silicatos os resultados da cerâmica de silicatos.

Neste caso, descreve-se a deposição, propriedades e resultados reacionais de silicatos em função do conteúdo de titânio: fases T-B-N, levando em consideração a deposição de diversas concentrações de N, levando em consideração a deposição no sistema construído. Fases de T-B-N podem ser consideradas compostos, considerando dependendo de sua composição. Um diagrama de fase esquemático de T-B-N é mostrado na figura 1.

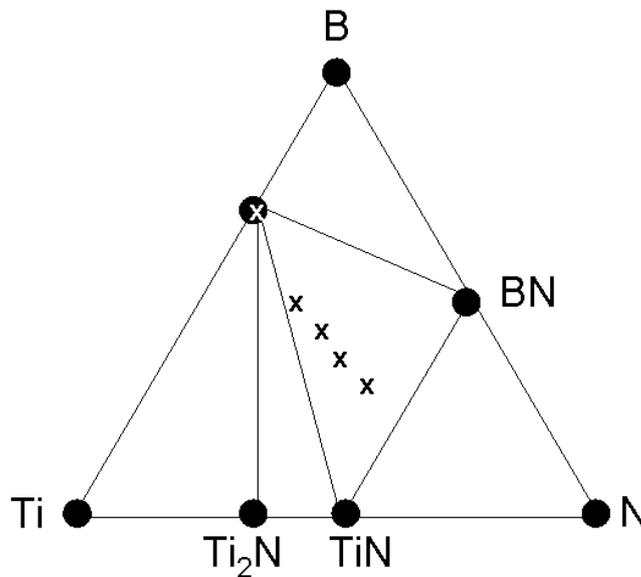


Figura 1. Diagrama de fase de silicatos em função do conteúdo de titânio, boro e nitrogênio.

Por fim, as conclusões e propostas de futuros trabalhos são descritas no capítulo 6.

2 Deposição por PVD

2.1. Introdução

Pretendemos fazer uma pequena revisão da física da erosão induzida por íons energéticos (*sputtering*), os processos físicos que acontecem nas interações na superfície do alvo a ser erodido, além de uma descrição da técnica de deposição empregada nesta tese: erosão reativa induzida por um plasma d.c. confinado por campo magnético (*reactive d.c. magnetron sputtering*). Descrevemos também o mecanismo de crescimento dos filmes.

2.2. Processos de erosão

Dentre os processos que existem para a obtenção de filmes de TiB_2 e Ti-B-N, o fenômeno de erosão catódica é largamente empregado devido a alguns fatores principais: permite a deposição de filmes a partir de alvos multicomponentes (ligas e compostos) nas quais as taxas de erosão nem sempre serão proporcionais às concentrações respectivas das espécies na região superficial do alvo onde os átomos erodidos se originaram: fenômeno conhecido como erosão preferencial (*Preferential Sputtering*); permite uma deposição uniforme sobre grandes áreas pela utilização de alvos de grandes dimensões; permite a limpeza da superfície da amostra por *sputtering* antes da deposição sem exposição ao ambiente, a deposição de multicamadas com a utilização de alvos múltiplos, etc.

O mecanismo que gera o fenômeno de erosão é o da colisão de íons positivos gerados na descarga gasosa com átomos do material do alvo (catodo).

Esquematizando a superfície do material alvo (Figura 2.1), nós ilustramos a ação dos íons positivos incidentes. Dessa interação alguns processos podem ocorrer:

- a) Os íons, ao colidirem com átomos na superfície do material alvo, podem sofrer reflexão, algumas vezes sendo neutralizados no processo.
- b) O impacto pode gerar ejeção de elétrons secundários que auxiliam na conservação da descarga gasosa.
- c) Alguns íons podem se implantar no alvo e
- d) O impacto dos íons incidentes com os átomos da superfície do material alvo pode transferir momentum a estes, resultando em uma série de colisões entre átomos do alvo, provocando a ejeção de alguns destes. É esta última implicação que efetivamente se conhece como o fenômeno de erosão (*sputtering*).

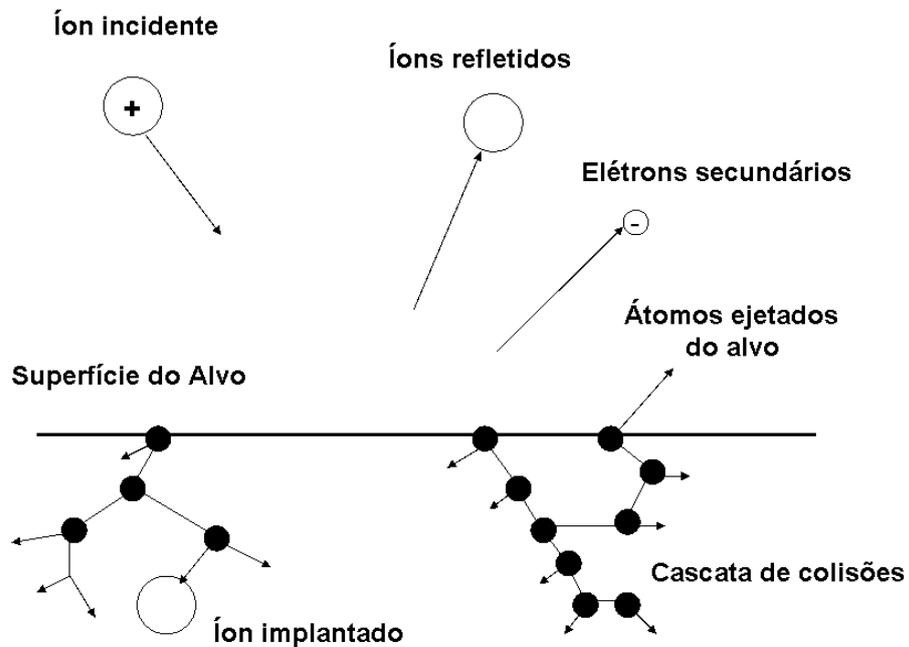


Figura 2.1 Interações dos íons incidentes com a superfície do material alvo.

2.3. Erosão catódica

Existem várias técnicas de deposição baseadas no fenômeno de erosão catódica, dependendo das configurações dos eletrodos ou da excitação elétrica empregada. Esta tese foi desenvolvida empregando o processo de erosão

catódica reativa (isto é feito adicionando-se um gás, que reage com o material

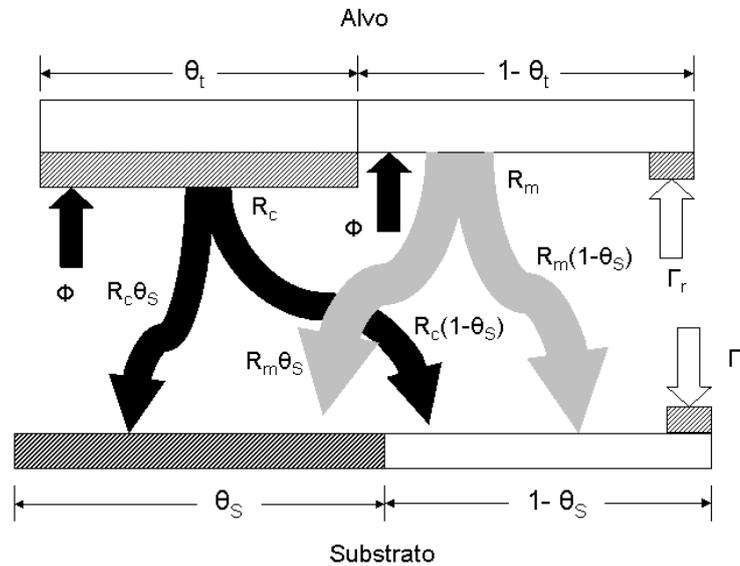
2.3.1. Erosão catódica reativa

O mecanismo de erosão catódica foi observado pela primeira vez por W.R.Grove [42] ao usar uma ponta de fio condutor como fonte de erosão para deposição em uma superfície polida de prata próxima a ela em um ambiente com pressão de aproximadamente 0.5 mtorr. Ele notou um revestimento na superfície de prata quando ela foi usada como anodo e o fio condutor como catodo em um circuito elétrico. A primeira aplicação da técnica de erosão catódica reativa foi na deposição de filmes de Ta₂N para resistores em circuitos de filmes finos híbridos [43]. Controlando-se o fluxo de N₂, as propriedades elétricas do filme eram ajustadas até que o valor de dopagem desejado fosse atingido.

Quando é preciso depositar filmes cuja composição química é diferente daquela da composição do alvo uma das alternativas é fazer uma deposição por erosão catódica. Neste caso, a atmosfera precursora pode conter ao menos uma espécie de gás reativo, oxigênio, por exemplo [40]. Em nosso caso é feita adicionando nitrogênio que vai reagir com o material alvo (TiB₂) a ser erodido. Mas é possível que uma reação venha a ocorrer também na superfície tanto do alvo como do substrato onde o filme é crescido. O esquema da figura 2.3 ajuda a entender o processo de deposição de filmes por erosão catódica reativa. Ambos, o alvo (t) e o substrato (s), estão parcialmente cobertos tanto com material do alvo sem reagir, quanto com o filme composto crescido a partir da reação com o gás reativo.

Neste esquema incluímos algumas suposições e definições tais como a taxa de erosão do alvo limpo R_m ; a erosão ser devida somente ao gás inerte (γ); a fração da área do alvo coberta pelo composto formado pela incorporação do gás reativo é denominada área “envenenada”, α_t , e portanto $1 - \alpha_t$ representa a fração do alvo limpo; do mesmo modo a fração do substrato coberto pelo composto formado é α_s ; o fluxo de gás reativo Γ_r e a pressão P_r estarem correlacionados através da equação 2-1 que define a medida da frequência com a qual as moléculas se impregnam ou colidem com uma superfície [45] e, finalmente, que as moléculas do gás reativo não se impregnam sobre as áreas envenenadas (α_r).

$$\Gamma_r = 3.513 \cdot 10^{22} \cdot \frac{P}{(MT)^{1/2}} \text{ moléculas / cm}^2 \cdot \text{s} \quad (2-1)$$



- | | |
|------------------------------------|--|
| (1-θ _t) – alvo limpo | Φ – Fluxo de íons do plasma do gás nobre |
| θ _t – alvo envenenado | Γ _r – Fluxo de íons do gás reativo |
| (1-θ _s) – filme = alvo | R _m – Taxa de erosão do alvo limpo |
| θ _s – filme envenenado | R _c – Taxa de erosão do alvo envenenado |

Figura 2.3 Esquema de deposição de filmes por erosão catódica reativa.

Uma maneira de entender o processo de erosão catódica reativa foi desenvolvida por Westwood [44]. Na figura 2.4 são distinguidos dois regimes que ilustram a curva genérica da histerese para a pressão total do sistema em função do fluxo do gás reativo, Q_r, (nitrogênio). As linhas pontilhadas representam a variação da pressão na câmara com o fluxo de gás inerte, Q_i, (argônio). Claramente se observa um incremento da pressão P já que a velocidade de bombeamento (s) é definida como o volume de gás atravessando o plano da porta de saída de uma bomba por unidade de tempo (s=Q/P) [45]

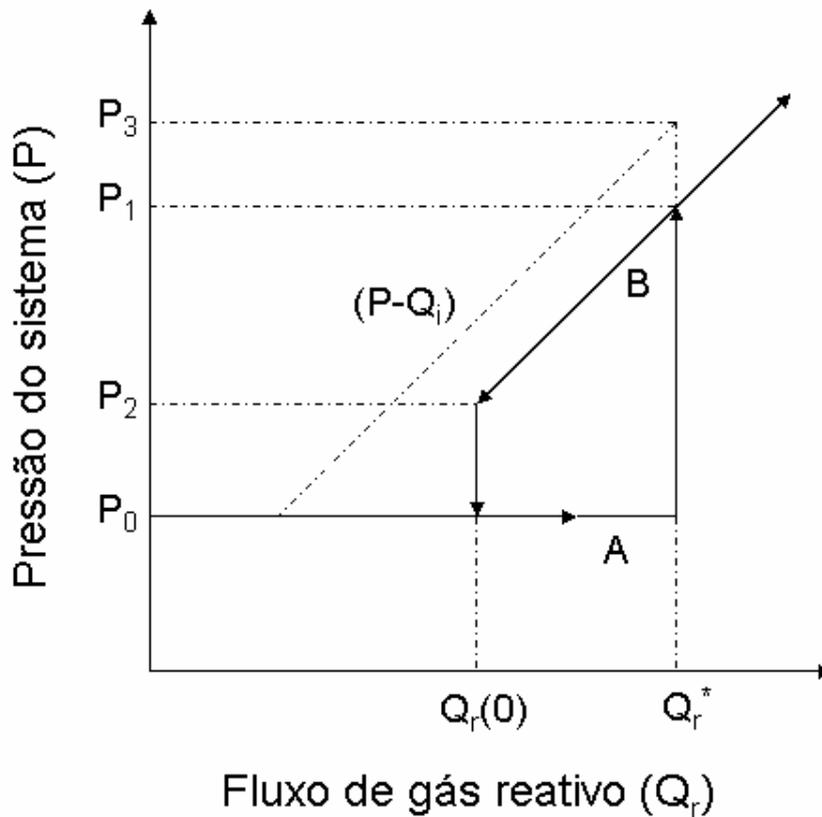


Figura 2.4 Histerese no processo de erosão catódica reativa.

O outro regime acontece quando o gás reativo (N_2) é introduzido no sistema. Conforme Q_r aumenta a partir de um valor inicial $Q_r(0)$, a pressão do sistema, P_0 , não se altera, pois o gás reativo que está entrando está sendo consumido pelo alvo, parede da câmara, substrato, e o próprio filme em crescimento, regime A na figura 2.4. Quando o fluxo de gás reativo atinge um determinado valor, Q_r^* , a pressão do sistema “pula” para um valor P_1 . A partir deste estágio a pressão do sistema aumentará linearmente com o fluxo do gás reativo e somente o material é erodido do alvo. Uma vez que o valor de equilíbrio da pressão P é estabelecido, mudanças subseqüentes em Q_r causam o incremento ou decréscimo linear da pressão como mostrado na figura 2.4. Na redução do fluxo de gás reativo observa-se uma queda linear no valor da pressão. Essa queda atingirá pressões menores que P_1 , pois as superfícies já estarão cobertas pelo composto. A resposta é linear como no caso de um gás inerte. Quando o fluxo diminui e a pressão atinge o valor P_2 , o composto já foi removido das superfícies do alvo e da câmara, assim a pressão do sistema sofre uma queda para o valor P_0 .

Para crescer nossos filmes neste trabalho foi utilizado o mesmo sistema de erosão catódica reativa descrita nesta seção e a erosão do alvo de diborato de titânio foi feito por uma mistura de gases de argônio e N_2 .

2.4. Mecanismos de Crescimento

No processo de deposição de filmes tem-se apontado três modos básicos de crescimento [45] : por ilhas (ou *Volmer-Weber*), camada por camada (ou *Frank-Van der Merwe*), e *Stranski – Krastanov*, os quais são representados na figura 2.5,

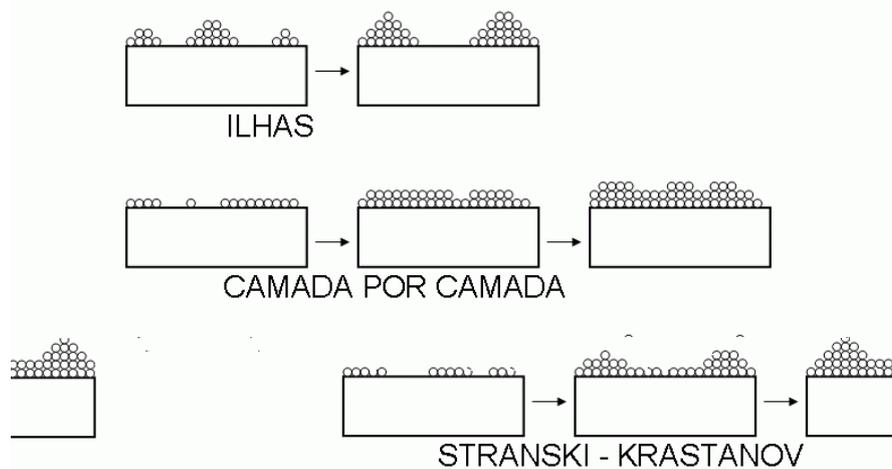


Figura 2.5 Mecanismos básicos de crescimento de filmes finos.

O crescimento por ilhas acontece quando clusters estáveis menores se nucleiam no substrato e crescem no substrato em três dimensões formando ilhas, isto acontece quando átomos ou moléculas durante a deposição estão ligados mais fortemente entre elas do que com o substrato. Por exemplo, filmes metálicos e semicondutores depositados sobre óxidos se formam inicialmente por ilhas. O modo de crescimento de camada por camada tem características opostas, aqui a extensão dos núcleos menores acontece fortemente em duas dimensões, resultando na formação de camadas planas. Neste modo de crescimento os átomos estão inicialmente mais fortemente ligados ao substrato que entre eles mesmos. O último mecanismo de crescimento, *Stranski-Krastanov*, é uma combinação dos modos anteriores (ilhas mais camada por camada). Neste caso após a formação de uma ou mais monocamadas, o

crescimento de subseqüentes camadas se torna desfavorável e as ilhas são formadas. Este modo de crescimento é bastante comum e têm sido observados em sistemas metal-metal e metal-semicondutor.

Por outro lado, a influência das variáveis de deposição nas características estruturais que se desenvolvem em filmes crescidos por erosão (sputtering) tem sido amplamente representada em termos dos diagramas de estruturas por zonas. O processo para condensação de filmes envolve basicamente átomos incidentes na superfície do substrato que se ligam a outros. Todo este movimento em escala atômica envolve 4 processos básicos: (1) *sombreamento*, (2) difusão superficial, (3) difusão volumétrica, e (4) dessorção. As três últimas são quantificadas pelas suas energias de ativação de difusão e sublimação, respectivamente. O processo do *sombreamento* é um fenômeno que surge da limitação da geometria imposta pela rugosidade do filme em crescimento e a linha de visão de impacto dos átomos incidentes. O predomínio de um ou mais destes 4 processos como uma função da temperatura do substrato é manifestado pelas diferentes morfologias estruturais, que é a base dos modelos de estruturas por zonas que foram idealizados para caracterizar as estruturas granulares dos filmes.

Para filmes crescidos por erosão o esquema por zonas foi introduzido por *Thornton* [46]. Este modelo estrutural é baseado em morfologias desenvolvidas em filmes crescidos por erosão catódica com espessuras entre 20 a 250 nm de Ti, Cr, Fe, Cu, Mo e Al [45]. A figura 2.6 ilustra o efeito dos processos físicos individuais na estrutura dos filmes e como ela depende da temperatura do substrato, uma variável sempre presente nestes modelos, e a pressão de gás inerte (P). Nela também é mostrada a superposição dos processos de *sombreamento*, difusão superficial e difusão volumétrica que estabelecem as 4 grandes zonas estruturais.

A pressão (P) afeta a microestrutura dos filmes através de alguns mecanismos indiretos. Por exemplo, se a pressão é aumentada, a energia de bombardeamento dos íons diminui; isto resulta em uma zona 1 de estrutura mais aberta. De outro lado quando a pressão é reduzida resulta em um incremento da energia dos íons o que de fato densifica o filme.

A variação do tamanho de grão com a temperatura do substrato, T_s , é ilustrada na figura 2.7.

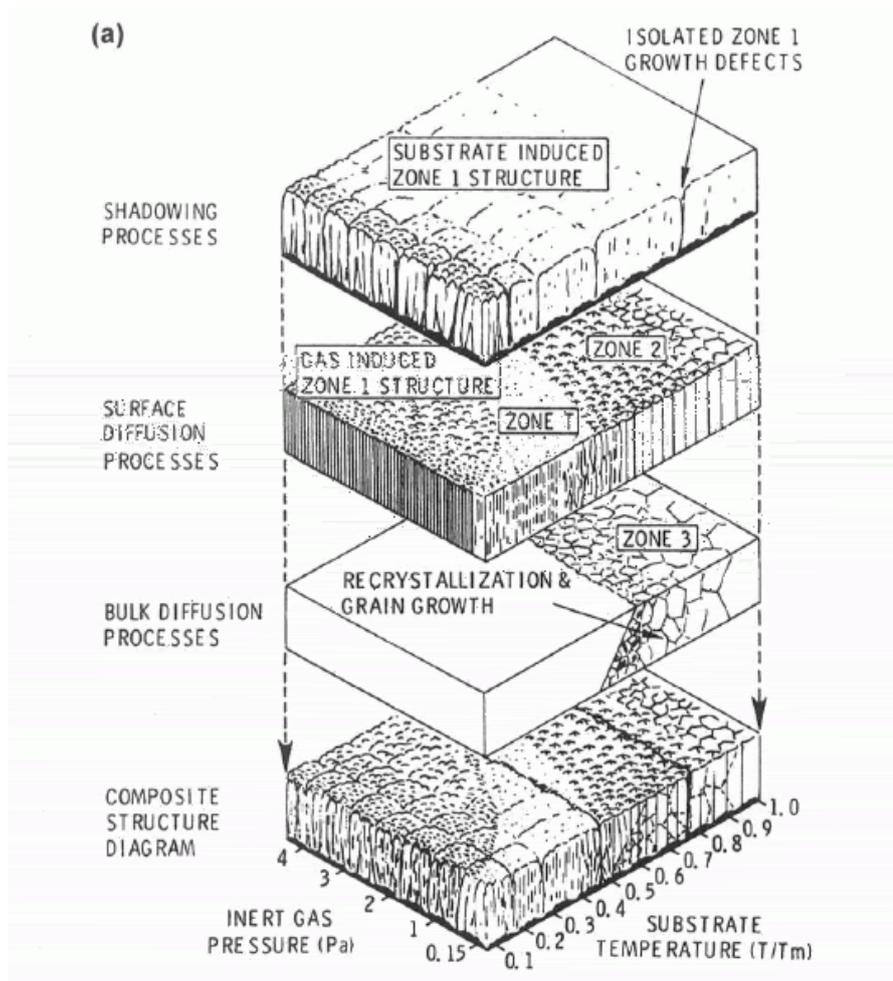


Figura 2.6 Representação esquemática de estruturas de filmes crescidos por erosão.

Quando depositados a altas temperaturas grãos colunares fazem sua aparição promovendo o crescimento lateral com aumento do tamanho dos grãos. No outro extremo, deposição a baixa temperatura leva à formação de uma estrutura granular fina ou mesmo amorfa.

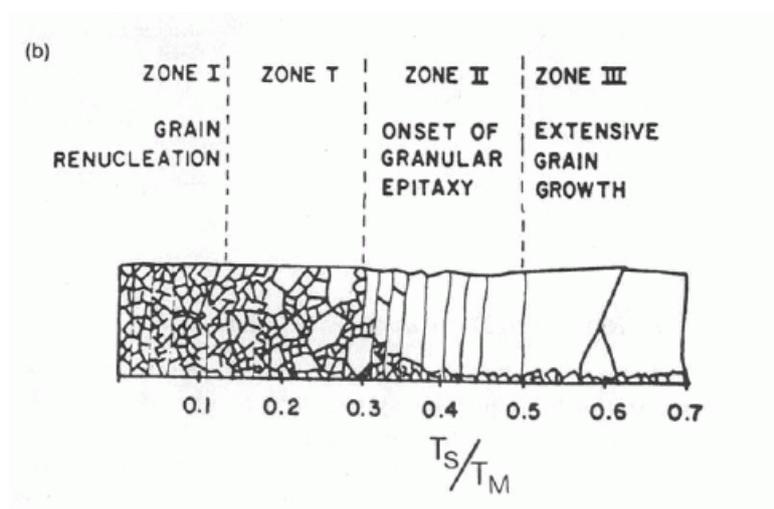


Figura 2.7 Modelo de zonas em função da temperatura do substrato, T_s .

3 Procedimentos Experimentais

3.1. Introdução

Este capítulo detalha o funcionamento do sistema de deposição instalado no Laboratório de Revestimentos Protetores do Departamento de Física da PUC-Rio, além dos procedimentos experimentais empregados para cada série de deposição dos filmes. Também será descrita brevemente cada técnica de caracterização empregada para a análise dos filmes.

3.2. Sistema de deposição

O sistema de deposição utiliza uma câmara de aço inoxidável, com 30 cm de diâmetro interno e 35 cm de altura, e um sistema com dois eletrodos assimétricos. O eletrodo menor (ânodo), onde foram montados os substratos, é uma peça cilíndrica de aproximadamente 7,5 cm de diâmetro, feita de cobre, refrigerada a água e posicionada na parte superior central da câmara. O canhão refrigerado de *sputtering* da *US GunTM*, onde é posicionado o alvo de TiB_2 , constitui o outro eletrodo (catodo) que está posicionado na parte inferior da câmara a uma distância aproximada de 10cm do anodo. Imagens ilustrativas do sistema de deposição são mostradas na figura 3.1.

O canhão de *sputtering* é constituído por magnetos circulares onde a geometria de campo magnético é circular e cria uma descarga anular ou toroidal de alto grau de ionização confinada sobre o alvo, tornando a erosão mais eficiente (Figura 3.2).

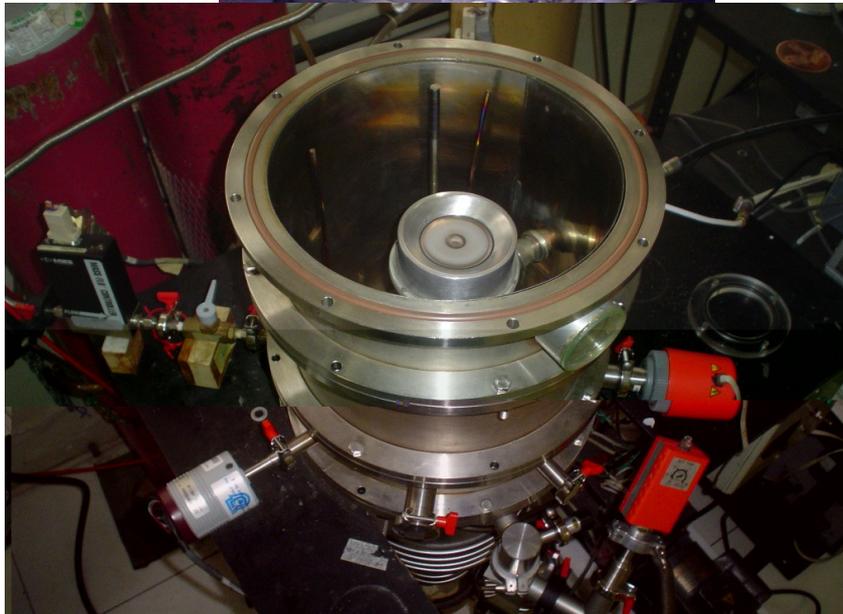
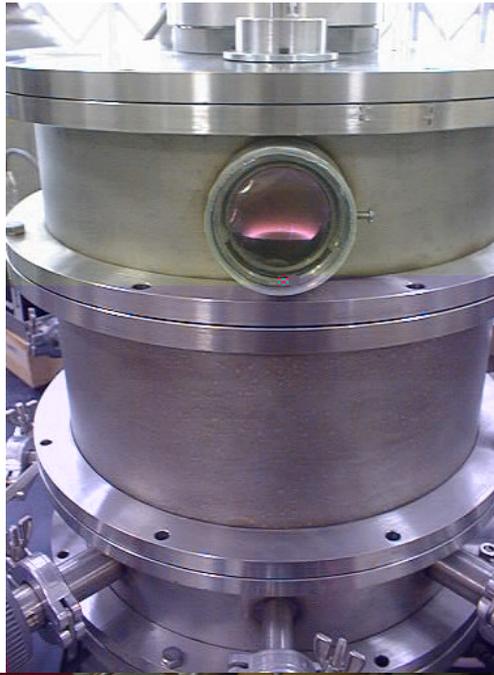


Figura 3.1 Sistema de Deposição por erosão catódica confinado por um campo magnético. Na foto acima temos o plasma de argônio.

Entre o ânodo e o canhão de *sputtering* há um anteparo móvel utilizado para proteger o substrato, impedindo a deposição do filme quando for necessário. Esse anteparo é utilizado quando queremos limpar a superfície do alvo sem que o material ejetado se deposite no substrato. Nesse caso é utilizado um plasma de rádio frequência de argônio puro.

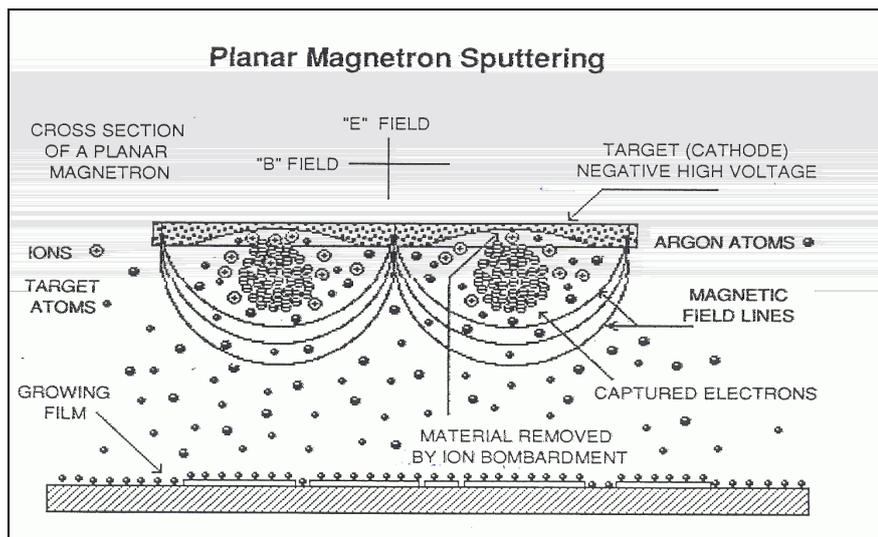


Figura 3.2 Esquema de um canhão de *sputtering* planar constituído por magnetos

O alvo consiste de um disco de TiB_2 de pureza 99.5% e de 3 polegadas de diâmetro com 0.125 polegadas de espessura da *Williams Advanced Materials*. Ele é posicionado na superfície do canhão que é refrigerado durante todo o processo de deposição dos filmes.

O sistema de vácuo é composto por um conjunto formado de uma bomba rotativa de palhetas de duplo estágio modelo E2M18 - *Edwards* e por uma bomba de tipo difusora da *Edwards* de 200l/s cuja capacidade de trabalho possibilitou atingir pressões de base da ordem de 10^{-6} torr. Conectado à câmara estão os medidores de pressão capacitiva *MKS (baratron)* e térmicos *Edwards (pirani)*, para pressões até 10^{-3} torr, além de um sensor tipo *penning* também da *Edwards* para medir pressões mais baixas. As entradas dos gases (Argônio e N_2) estão conectados com a câmara por meio de controladores de fluxo por massa da *MKS Instruments Inc*, devidamente calibrados para cada tipo de gás.

3.3. Procedimentos Experimentais

Alguns cuidados foram tomados antes da deposição dos filmes, tanto para o sistema de deposição como para os substratos. Uma limpeza geral do sistema de deposição começa com a purga dos gases residuais tanto nas tubulações como nas paredes da câmara. Isto foi realizado abrindo-se as válvulas das tubulações dos gases e mantendo as válvulas dos cilindros dos gases fechadas. Foi evacuado o conjunto câmara e conexões controlando-se o fluxo de cada gás

no controlador de fluxo por massa até que esse fluxo ficasse zerado (gás residual na câmara nulo).

Todos os filmes sem exceção foram crescidos em substratos de Si cristalino <100> com dopagem do tipo p cuja resistividade era da ordem de 20 Ω .cm. Os substratos foram selecionados (medidas de curvatura inicial) para evitar os efeitos da curvatura inicial nas medidas de tensão interna e que serão discutidas mais adiante. As lâminas de silício foram clivadas em formato quase retangular com dimensões de aproximadamente 3 cm por 1 cm. Antes de cada deposição os substratos foram limpos de acordo com a seguinte seqüência: banho em ultra-som de acetona P.A. por 10 minutos, banho de ácido fluorídrico diluída em água (1:10) por 30 segundos, lavagem rápida em água deionizada e finalmente a secagem com jatos de nitrogênio super seco. A seguir eram presos ao porta-substratos e colocados na câmara, que era então evacuada pelas bombas de vácuo até que a pressão desejada fosse atingida, sempre inferior a 3.0×10^{-6} torr, com a finalidade de remover os gases residuais de seu interior.

3.4. Técnicas de Caracterização

3.4.1. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

O método de análise por RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) faz parte de um conjunto de métodos conhecido como de análise de materiais por feixe de íons (IBA, *Ion Beam Analysis*). As medidas são baseadas no conhecimento da seção de choque de Rutherford e consiste em determinar a energia de partículas, E_1 , de um feixe incidente de íons monoenergéticos com massa m_1 e que sofreram colisões com os átomos do alvo que queremos analisar e que têm massa m_2 . Esta energia dos íons espalhados após a colisão irá depender das massas dos átomos do feixe e do material, da profundidade na amostra do átomo que causou o espalhamento e da geometria da detecção. O termo retroespalhamento é devido ao fato do detector ficar posicionado a ângulos traseiros para a detecção destes íons retroespalhados.

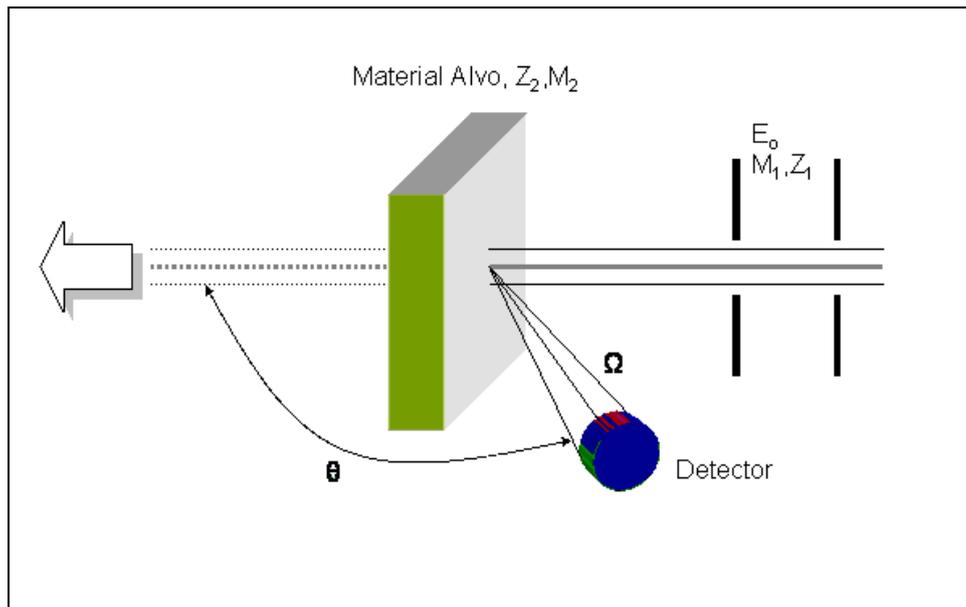


Figura 3.3 Esquema RBS, retroespalhamento elástico de íons incidentes por um alvo [47]

Definimos o fator cinemático, K , como a razão da energia cinética dos íons após a colisão dividida pela energia cinética antes da colisão, conforme a equação 3-1 (θ , ângulo entre o feixe incidente e o detector); fator que nos permitirá determinar as espécies atômicas presentes na amostra de massas m_2 .

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\left(1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 \cdot \text{sen}^2 \theta \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{m_1}{m_2} \cdot \text{cos} \theta}{1 + \frac{m_1}{m_2}} \right]^2 \quad (3-1)$$

Na figura 3.3 um feixe de íons, com número atômico Z_1 , massa atômica m_1 e energia E_0 atinge nosso material alvo com átomos de massa m_2 e número atômico Z_2 . Um detector é posicionado a um ângulo θ e coleta os íons retroespalhados após a colisão com os átomos de massa $m_2 > m_1$. Assim é possível fazer espectrometria de massa. Observa-se dessa figura que somente as partículas que são espalhadas dentro do ângulo sólido (Ω) chegam a ser registradas pelo detector. A probabilidade de espalhamento é definida pela seção de choque diferencial, assim:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{(\text{Número} \cdot \text{de} \cdot \text{partículas} \cdot \text{detectadas})}{(\text{Número} \cdot \text{total} \cdot \text{de} \cdot \text{partículas} \cdot \text{incidentes})} = \frac{A}{Q \cdot d\Omega \cdot N \cdot t} \quad (3-2)$$

Onde N.t (em at./cm²) é o número de átomos de uma espécie por unidade de área na amostra. O ângulo sólido é suficientemente pequeno para permitir associar dσ/dΩ a uma seção de choque média, $\bar{\sigma}$, definida por:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot d\Omega = \sigma(\theta) \quad (3-3)$$

Onde $\Omega = a/4\pi l^2$, (a - área efetiva do detector; l – distância do detector à amostra). A partir das equações (3-2) e (3-3) é possível obter o número A de partículas detectadas em função da seção de choque de espalhamento da colisão $\sigma(\theta)$:

$$A = \sigma(\theta) \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \quad (3-4)$$

Da equação (3-4) conhecendo σ e Ω , e medindo-se A e Q, o número de átomos de uma espécie por unidade de área (N.t) no alvo pode ser determinado. Este número pode ser obtido através da altura (H) do espectro RBS,

$$H = \frac{\sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \cdot E'}{(dE/dx)} \quad (3-5)$$

Onde, dE/dx é a perda de energia do projétil incidente e E' é a calibração em energia (keV/canal) do multicanal [47].

Para as medidas de RBS, utilizou-se o acelerador *Van de Graaff* KN-4000 da *High Voltage Engineering Corporation*, um acelerador eletrostático de 4 MV, pertencente ao Departamento de Física da PUC-Rio. Para as nossas medidas foi

usado um feixe de He⁺ de 2.0 MeV incidindo a 90° com a superfície do filme e detectou-se o retroespalhamento a 165° em relação ao feixe incidente. O detector utilizado foi do tipo barreira de superfície de 25 mm² de área ativa com sua superfície coberta por uma folha de tântalo com um pequeno furo de 1 mm². O ângulo sólido do detector era de 1,5 mstr e a resolução em energia do sistema de detecção e análise de pulsos era de 19 keV. Este detector é conectado à eletrônica de amplificação e a um multicanal que permitem determinar a energia das partículas retro-espalhadas

Uma foto do arranjo da câmara de análise por análise de feixe de íons pode ser vista na Figura 3.4. Um detector está posicionado a 165° com relação ao feixe incidente e conta os íons retroespalhados. Um segundo detector é posicionado atrás de um ventilador pequeno movido por um motor de passo com duas hélices que bloqueiam o feixe de íons periodicamente e provocam o retroespalhamento das partículas do feixe. Esse segundo detector é empregado para determinar a carga real que incide sobre a amostra, possibilitando a comparação entre os diferentes espectros. A calibração da carga integrada é feita deixando passar o feixe por um furo no porta-amostra até incidir sobre um copo de *Faraday* posicionado no fundo da câmara. A medida de carga integrada é feita comparando a medida de carga total que chegou no copo de *Faraday* com o número de íons retroespalhados e detectada pelo segundo detector.

Para a análise do espectro foi feita uma comparação com simulações efetuadas com o programa de computador RUMP [48,49]. Antes das medidas foi feita a calibração em energia do multicanal para os parâmetros utilizados nas medidas utilizando-se padrões de referência de óxido de silício (SiO₂) e nitreto de titânio (TiN).

Na análise dos filmes empregou-se esta técnica para quantificar a concentração atômica de cada elemento da composição das amostras além da presença de possíveis contaminantes.



Figura 3.4 Arranjo do interior da câmara de análise por RBS

3.4.2. Difração por raios-x (XRD)

Difração por raios-x é uma eficiente técnica analítica que tem sido amplamente usada para identificar e caracterizar materiais cristalinos. O amplo uso desta técnica é devido à simplicidade do método, por ser não destrutiva, dispensar métodos complexos de preparação das amostras e pela possibilidade da análise de materiais constituídos de uma mistura de fases.

Feixes de raios-x monocromáticos são usados para determinar os espaçamentos inter-planares dos filmes a serem analisados. Quando as condições de Bragg (equação 3-6) para interferência construtiva são obtidas, um máximo de intensidade é produzido, figura 3.5. Nos espectros obtidos pela técnica de XRD, as posições, intensidades e larguras dos picos fornecem informações importantes sobre a estrutura do material a ser analisado. O esquema de um espectrômetro de difração por raios-x é representado na figura 3.6.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (3-6)$$

n : número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios-x incidentes

d : distância interplanar

θ : ângulo de difração

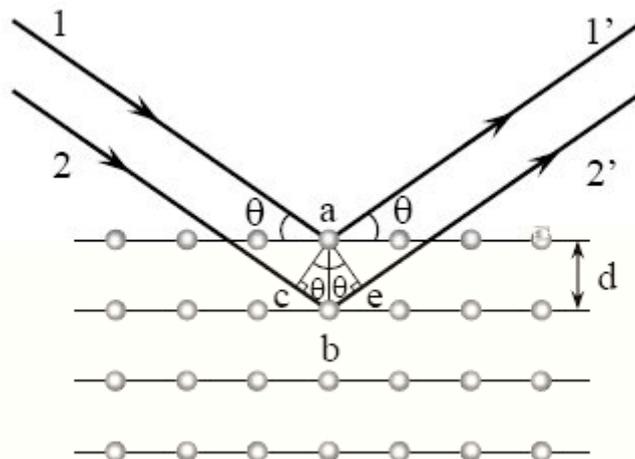


Figura 3.5 Condição para a difração de Bragg numa família de planos espaçados de uma mesma distância d .

Por outro lado, mudanças na posição dos picos podem representar tanto a variação na composição como da tensão interna das superfícies.

Devido a que os difratogramas dos filmes finos depositados num substrato podem algumas vezes serem ofuscados pela contribuição do substrato, uma variante da técnica de XRD, *glancing angle x-ray diffraction (GXR)*, difração por raios-x por incidência rasante, foi desenvolvida para obter a informação estrutural de filmes finos, evitando a contribuição do substrato. Nesse caso ângulo de incidência é rasante com valores variando entre 0.5 até 1°. GXR é uma técnica útil para o estudo de superfícies e interfaces

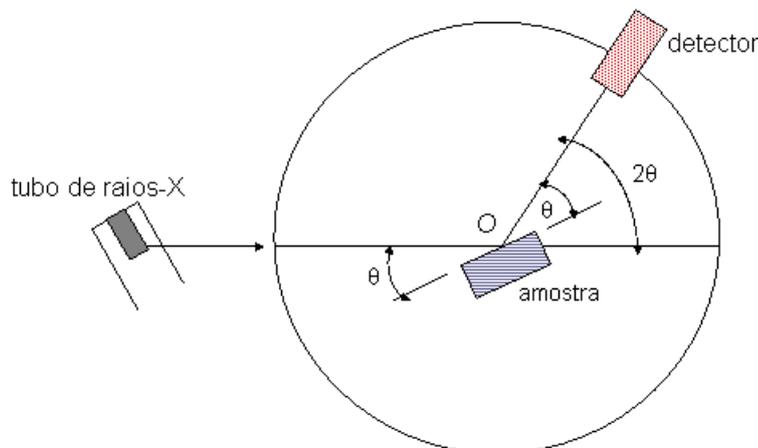


Figura 3.6 Esquema de um espectrômetro de difração por raios-x.

As medidas de difração por raios-x foram realizadas em um difratômetro *Siemens* modelo D5000, com velocidade do goniômetro de $1^\circ/\text{min}$, tubo de cobre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) pertencente ao Laboratório de difração por raios-x do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense. Os filmes foram alinhados numa base de teflon com uma cavidade onde um anel metálico se encaixa no braço do goniômetro. O filme é fixado com massa de modelar quando pressionado por uma lâmina de vidro até atingir a planicidade correta. O alinhamento é então confirmado, verificando-se a posição de reflexão especular. O detector (ângulo 2θ) fica posicionado a $1,0^\circ$ e o porta amostra faz uma varredura (em θ) entre $0,0^\circ$ e $1,0^\circ$. A condição de reflexão deve ocorrer em $0,5^\circ$. Todas as medidas foram realizadas no modo Bragg-Brentano ($\theta, 2\theta$).

3.4.3. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS)

O princípio físico básico da espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*) é o efeito fotoelétrico. Um feixe emitido por uma fonte de raios-x interage com a amostra. A energia transportada pelo fóton de raios-x é absorvida pelo átomo alvo ocasionando a ejeção de um elétron proveniente de suas camadas eletrônicas mais internas. A energia

cinética E_C do elétron (fotoelétron) que abandona o átomo alvo depende da energia do fóton incidente, $h\nu$, e é expressa pela relação de Einstein [50].

$$E_C = h\nu - E_1 - \Phi \quad (3-7)$$

Onde E_1 é a energia de ligação do fotoelétron ejetado e Φ a função trabalho do analisador.

O analisador de fotoelétrons utilizado foi o analisador hemisférico concêntrico (*concentric hemispherical analyser, CHA*), com raio 150mm, equipado com detectores de elétrons do tipo *channeltron* [50,51]. A forma básica deste analisador consiste de dois hemisférios posicionados concêntricamente com um campo elétrico aplicado entre eles permitindo que somente elétrons com uma determinada energia atravessem o analisador sem colidir com as placas. XPS é uma técnica de análise de superfícies que fornece informação das camadas superficiais das amostras, mesmo que os raios-x possam atravessar a totalidade da amostra. A informação dos elétrons detectados se origina das primeiras camadas atômicas. A espessura da camada analisada depende do tipo de material, mas não supera uns poucos nanômetros. Isto é devido ao fato de que fotoelétrons gerados em posições mais internas da amostra sofrem espalhamentos múltiplos de forma tal que sua energia quando detectados não tem mais correlação alguma com a energia de ligação do átomo estudado. Assim, é necessário utilizar a câmara de ultra-alto vácuo para que a superfície da amostra a ser analisada esteja livre de gases adsorvidos e de outros contaminantes.

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório do Acelerador Van de Graaff (Figura 3.7) com o auxílio do Prof. Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa; empregando um analisador hemisférico CLAM4 MCD da VG *Microtech*, modelo XR 705, pertencente ao Departamento de Física da PUC-Rio.

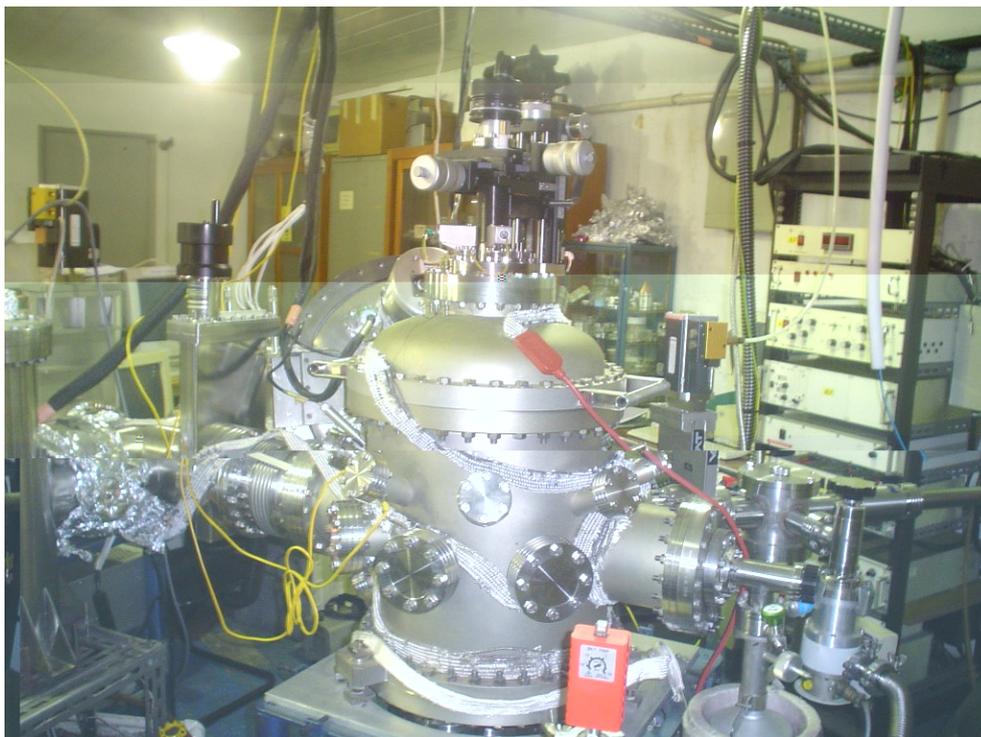


Figura 3.7 Estação de Análise por XPS do Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio.

3.4.4. Perfilometria

Durante o processo do crescimento dos filmes a tensão interna se desenvolve seja devido à diferença da dilatação térmica entre o filme e o substrato ou devido a tensões intrínsecas pela presença de impurezas e/ou distorções das ligações químicas, como ocorre em sistemas desordenados. Muitas vezes elevadas tensões internas nas amostras provocam o descolamento do filme do substrato devido à fraca adesão entre as duas superfícies na interface. O uso da perfilometria permite a determinação da tensão interna dos filmes a partir das mudanças de curvatura dos substratos onde são crescidas as amostras. Essas mudanças são induzidas por essa tensão. A tensão dos filmes pode ser tensiva ou compressiva (Figura 3.8)

Um perfilômetro nada mais é do que um equipamento que determina e mede o perfil da superfície do filme mediante o contato e deslizamento de uma ponta de diamante sobre a mesma. Devido à superfície rugosa dos filmes a ponte sobe e desce descrevendo a topografia da superfície sobre a qual desliza.

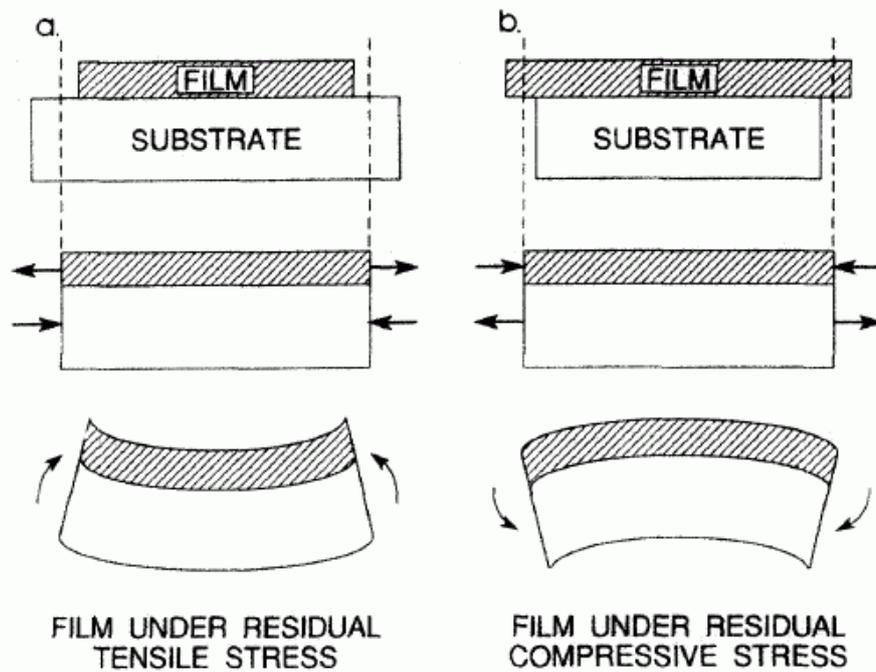


Figura 3.8 (a) tensão interna tensiva e (b) tensão interna compressiva em filmes [45].

A posição da ponta é controlada por um cristal piezoelétrico. Mediante a perfilometria medimos a curvatura do substrato antes e após a deposição do filme. Com essas medidas é possível determinar a tensão interna dos filmes. A tensão do filme é determinada pela equação de *Stoney* [52] :

$$\sigma = \left[\frac{Y}{1-\nu} \right] \cdot \left[\frac{h^2}{6t(R_f - R_i)} \right] \quad (3-8)$$

Onde Y e ν são respectivamente o módulo de Young e a razão de Poisson do substrato (para o silício $Y = 113\text{GPa}$ e $\nu = 0,42$ [53]), h a espessura do substrato, t a espessura do filme e R_f e R_i são os raios de curvatura inicial do substrato e a curvatura final do filme+substrato.

As medidas da espessura e as curvaturas iniciais e finais dos filmes foram feitas utilizando um perfilômetro *DEKTAK 3* do Laboratório *Van de Graaff* da PUC-Rio, figura 3.9. O critério de escolha dos substratos a serem utilizados foi o de selecionar substratos próximos aos idealmente planos. Um perfil típico obtido dos raios de curvatura no perfilômetro é mostrado na figura 3.10.

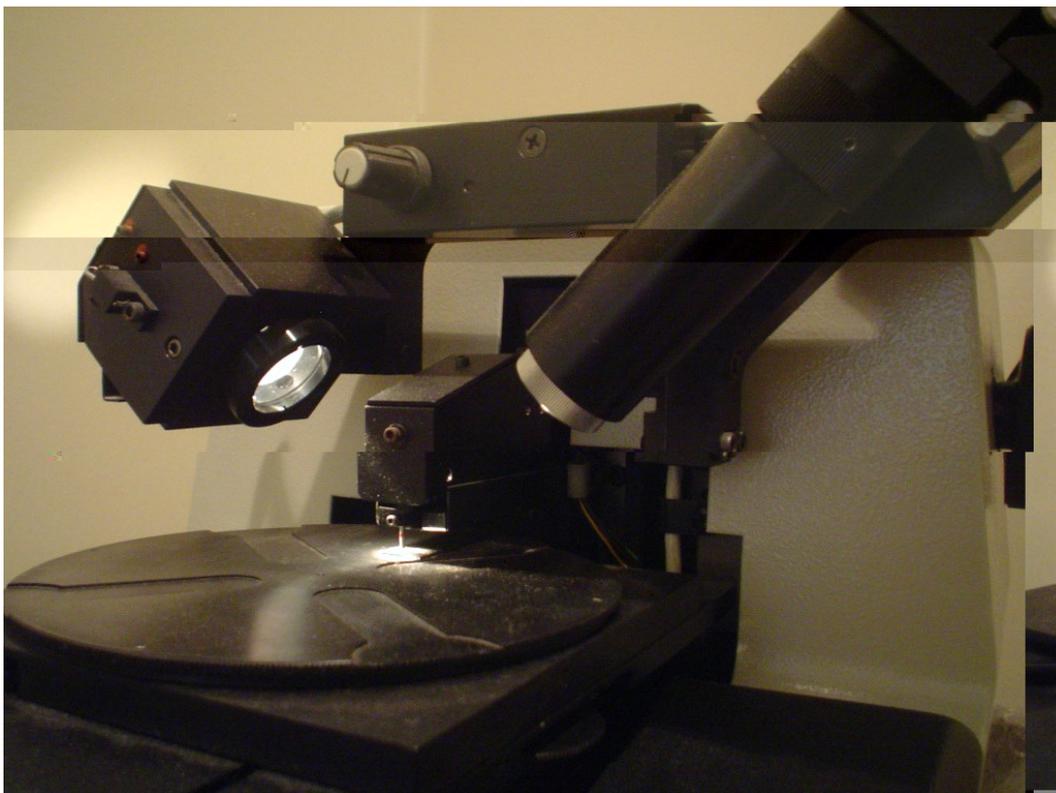


Figura 3.9 Imagem do perfilômetro DEKTA 3 do Laboratório Van de Graaff.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0312442/CA

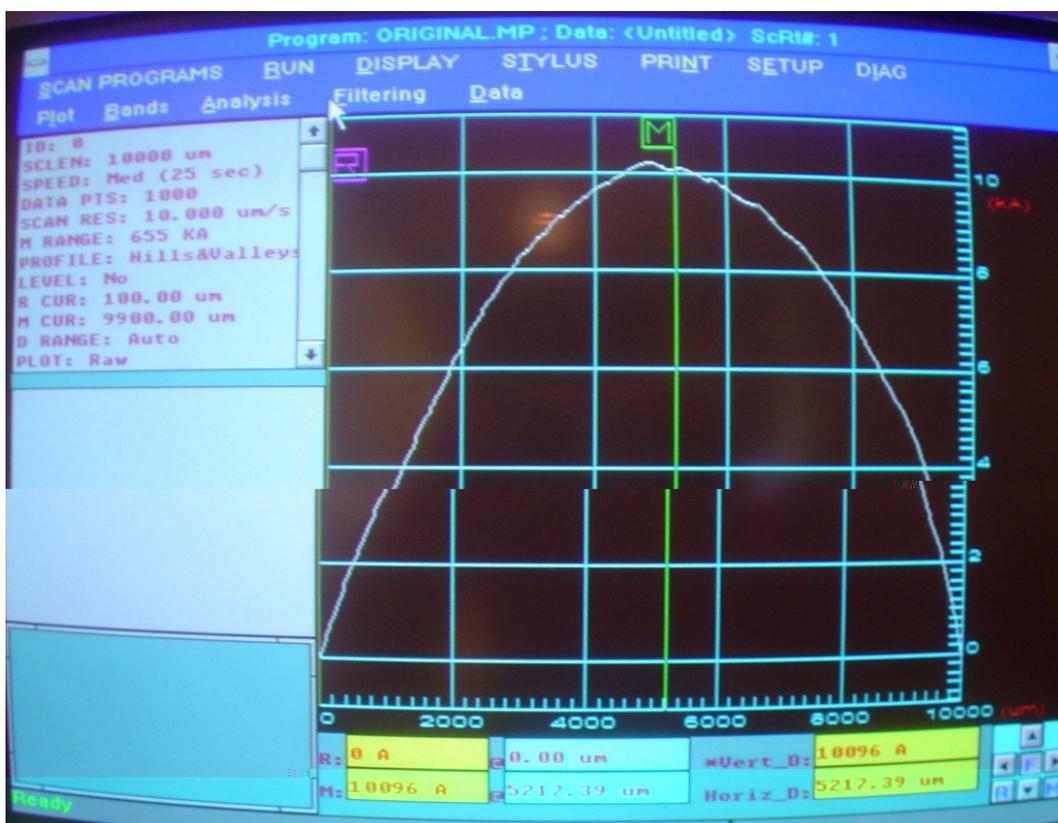


Figura 3.10 Perfil do raio de curvatura de um filme obtido no perfilômetro.

3.4.5. Medidas de ângulo de contato

O ângulo de contato de um material tem forte relação com a energia superficial. Um líquido como a água tende a se espalhar sobre uma superfície com alta energia superficial e por outro lado formar gotas sobre uma superfície de baixa energia superficial. Isso quer dizer que é necessária energia (superficial) para superar a tensão superficial de um líquido a qual vem da superfície (filme) onde o líquido repousa.

Nesta tese as medidas de ângulo de contato foram feitas empregando o método de gota *sessile* estático [54], neste método é colocada uma quantidade de água destilada em contato com o material, formando uma gota sobre a sua superfície. Na situação onde ocorre a formação da gota, o chamado ângulo de contato é definido como o ângulo entre um plano tangente à gota e o plano da superfície do material, conforme esquematizado na figura 3.11.

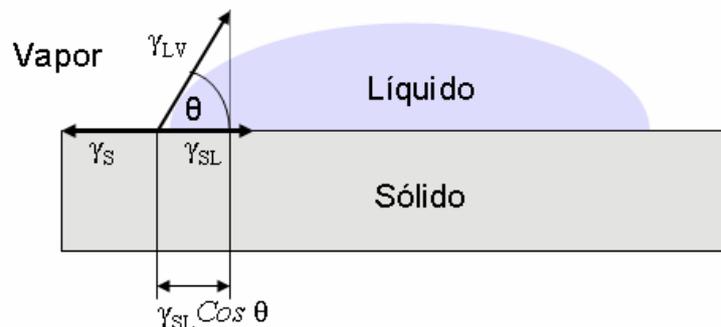


Figura 3.11 Esquema representando o ângulo de contato θ no limite das fases sólida, líquida e vapor.

De acordo com a figura 3.11, γ_S representa a energia superficial da superfície sólida na atmosfera (vapor), γ_{SL} representa a energia superficial entre a superfície sólida e a gota de água e γ_{LV} representa a energia superficial na interface líquido-vapor. Esta gota pode estender-se sobre a superfície ou assumir a forma de um segmento esférico, desde uma lente lisa até uma esfera quase completa. A primeira e melhor descrição deste fenômeno foi feita por Young em 1805 [55]. A equação 3-9 descreve o equilíbrio das forças na direção paralela à superfície do material,

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (3-9)$$

A formação ou não da gota sobre o material dependerá da interação das interfaces sólido-líquido e líquido-vapor, a partir das condições estabelecidas das energias superficiais estabelecidas na equação de Young. Um sólido totalmente hidrofóbico não tem afinidade da água com a superfície sólida, e o ângulo de contato é aproximadamente 180°. Para sólidos hidrofílicos, o ângulo de contato se aproxima de 0°.

As medidas de ângulo de contato foram feitas empregando um goniômetro construído no Laboratório Van de Graaff da PUC-Rio [56]. Ele é formado por um trilho de alumínio sobre o qual é suportada uma câmara CCD para captura da imagem da gota, um suporte da seringa com um parafuso de movimento micrométrico para controlar o volume da gota de água, um suporte para a amostra e um suporte para uma lâmpada luminescente. Todo o equipamento é mostrado na foto da figura 3.12.

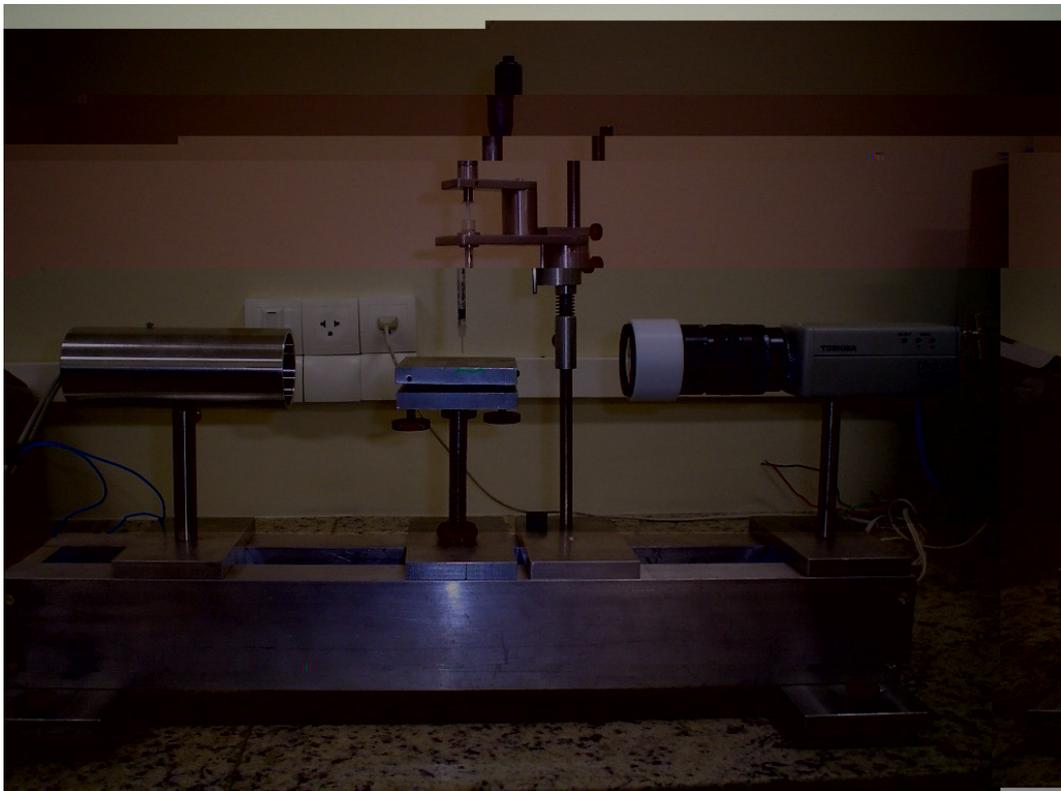


Figura 3.12 Equipamento para medida de ângulo de contato.

3.4.6. Microscopia de Força Atômica (AFM)

G. Binning, C.F.Quate e C. Gerber [57], inventaram o Microscópio de Força atômica (AFM) em 1986. O microscópio é composto basicamente por uma pequena ponta, que pode ser de Si, Si₃N₄ ou diamante, que varre a superfície da amostra a ser analisada e que é presa a um cantilever que se deforma conforme a força de interação produzida entre a ponta e a superfície, dada pela lei de *Hooke*:

$$F_n = \kappa \cdot \Delta z \quad (3-10)$$

Onde κ é a constante de mola do cantilever, F_n a força normal entre a ponta e a superfície e Δz a deflexão vertical do cantilever.

As forças de interação acontecem entre a ponta e os átomos da superfície da amostra analisada provocando a deflexão do cantilever. Esta interação resultante pode ser atrativa ou repulsiva como mostrado na figura 3.13. Quando há uma mudança na topografia da superfície temos uma mudança na deflexão do cantilever. A grandes distâncias entre a ponta e a superfície, a interação é predominantemente atrativa, devida principalmente à força de *Van der Waals*. Ao aproximarmos ainda mais a ponta da superfície, os orbitais eletrônicos dos átomos da ponta e da superfície ficam próximos e começam a se repelir.

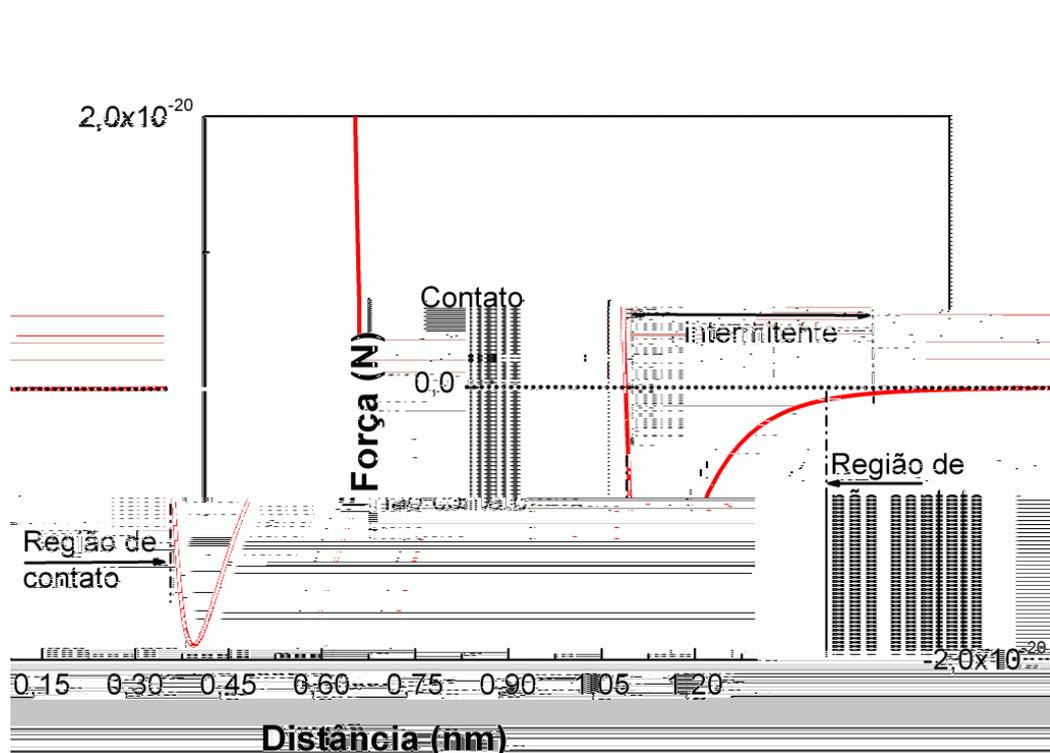


Figura 3.13 Simulação da força de interação entre um átomo da ponta e um átomo da superfície em função de sua distância obtida através do uso do potencial de *Lennard-Jones*.

A partir da figura 3.13 é possível entender os modos de operação do microscópio de força atômica de acordo com a força de interação resultante entre a ponta e a superfície,

- **modo contato**, com forças predominantemente repulsivas, provocando a deflexão vertical para cima do cantilever.
- **modo *tapping***, o microscópio trabalha em dois regimes de forças: umas vezes atrativa outras vezes repulsiva. A ponta oscila intermitentemente.
- **modo não-contato**, regime de força atrativo. O cantilever é mantido a grandes distâncias da superfície e vibra com uma pequena amplitude.

No AFM, um feixe de luz produzido por um laser diodo é direcionado na extremidade do cantilever, logo sofre uma reflexão em um espelho e então é dirigido para um fotodetector com quatro quadrantes, como mostra a figura 3.14

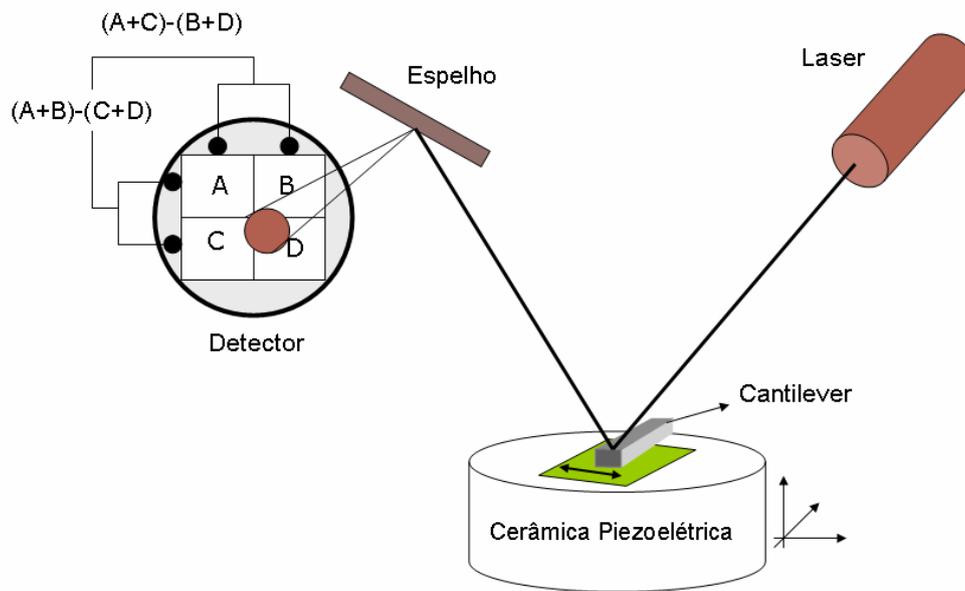


Figura 3.14 Esquema do funcionamento do AFM – Detecção da deflexão do cantilever por meio de um feixe de laser.

Quando a ponta no cantilever sofre deflexão vertical provoca o deslocamento vertical do feixe do laser sobre o fotodetector, o qual é quantificado medindo a diferença do sinal entre os quadrantes superior e inferior:

$$V_Z = \frac{[(V_A + V_B) - (V_C + V_D)]}{(V_A + V_B + V_C + V_D)} \quad (3-11)$$

A torção do cantilever provoca o deslocamento lateral do feixe do laser sobre o fotodetector, produzindo uma diferença de sinal entre os quadrantes da esquerda e da direita do fotodetector, assim:

$$V_L = \frac{[(V_A + V_C) - (V_B + V_D)]}{(V_A + V_B + V_C + V_D)} \quad (3-12)$$

Onde V_A , V_B , V_C e V_D são as tensões medidas independentes em cada quadrante do fotodetector [58,59].

O AFM nos permite medir o atrito conhecendo-se a constante de mola do cantilever e realizando medidas no modo de força lateral utilizando o método de calibração proposto por Liu [60]. Assim, conhecendo a força normal atuando

sobre a ponta; determinando a torção sofrida pelo cantilever devido ao atrito, é possível a determinação da força de atrito, utilizando a fórmula de *Neumeister* e colaboradores [61,62] para a calibração do sistema.

Outra grandeza importante a determinar é a rugosidade dos filmes. No nosso caso as medidas de rugosidade RMS (*root mean square*) foram obtidas a partir da equação 3-11.

$$Rugosidade_{RMS} = \left(\frac{\sum (Z_i - Z)^2}{n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-11)$$

Onde a altura de cada ponto na superfície é obtida a partir da imagem topográfica, sendo Z_i o valor da altura em um dos n pontos medidos e Z a altura média da região.

Todas as análises do atrito e rugosidade foram feitas com um microscópio de força atômica modelo *Multimode* equipado com um controlador *Nanoscope IIIa* da *Veeco* do Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da PUC-Rio, pelo estudante de doutorado Henrique Duarte da Fonseca Filho. Todas as medidas foram feitas em modo de contato.

4 Crescimento de filmes de TiB_2

4.1. Introdução

Neste capítulo iremos apresentar os resultados da caracterização de filmes de TiB_2 crescidos a partir do uso da técnica de deposição por erosão catódica induzida por um plasma d.c. confinado por campo magnético (*d.c. magnetron sputtering*). Além disso, é feito o estudo de como a tensão de polarização aplicada no substrato influencia a composição química e as características estruturais, mecânicas e tribológicas dos filmes de TiB_2 .

4.2. Parâmetros das deposições

Nesta primeira parte do trabalho, os filmes de diborato de titânio, TiB_2 , foram crescidos a partir da erosão de um alvo puro (99,5%) de TiB_2 em uma atmosfera de argônio (99,99% de pureza) sobre substrato de silício cristalino <100>. O porta-amostra foi mantido aterrado durante a deposição. O fluxo de argônio na câmara foi fixado em $25 \pm 0,1$ sccm. A tensão no canhão foi fixada em $-350 \pm 5V$. A pressão de trabalho no interior da câmara durante todas as deposições foi variada entre 0.15 e 2Pa. Todos os filmes foram crescidos dentro de um intervalo de espessuras que ia de 250 a 400 nm. Antes de todas as deposições foi feita a limpeza do alvo por um plasma rf de argônio para tirar alguma impureza localizada na sua superfície. Para evitar a deposição de material do alvo nos substratos, o anteparo cobria completamente os substratos. Não houve quebra de vácuo entre a limpeza do alvo e a deposição dos filmes.

Na segunda etapa deste trabalho foi aplicada uma tensão de radiofrequência no porta-amostra, onde são montados os substratos. O porta-amostras foi ligado a um casador automático de impedância capacitiva e a uma fonte de alimentação de rádio frequência (13,56MHz) modelo *CESAR 136* da *Dressler*.

Uma série de filmes crescida com tensões de polarização variando entre -100V e +100V (-100V, -50V, 0V, +50V e +100V) foi produzida mantendo fixos os demais parâmetros mencionados acima: fluxo de argônio de 25±0 sccm, tensão no canhão em -350±5V, além da pressão no interior da câmara fixada em 0,8Pa. A tensão de polarização positiva foi usada para tentar diminuir o alto bombardeamento iônico durante a deposição com o objetivo de tentar reduzir a alta tensão interna que se desenvolve durante o crescimento dos filmes.

Os parâmetros de deposição utilizados nesta parte da tese estão na seguinte tabela:

Parâmetros	
Gás precursor	Argônio
Substrato	Silício cristalino <100>
Tensão d.c. no canhão	-350V
Pressão de base	2-3x10 ⁻⁴ Pa
Pressão de deposição	0,15-2,0 Pa
Fluxo de gás	25 sccm
Tensão r.f. no porta-amostra	-100 até +100 V

Tabela 4.1 Resumo dos parâmetros de deposição empregados nesta seção da tese.

4.3. Resultados

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos utilizando-se as técnicas de caracterização descritas no capítulo anterior. Na seção 4.3.1 são apresentados os resultados da taxa de deposição dos filmes. Na seção 4.3.2 serão mostrados os resultados da caracterização química dos filmes, na seção 4.3.3 os resultados de caracterizações e propriedades estruturais e finalmente os resultados de tensão interna, ângulo de contato e propriedades tribológicas.

4.3.1. Taxa de Deposição

A medida da espessura dos filmes, combinada com o tempo de deposição determinam a taxa de deposição dos filmes. Durante todas as deposições os substratos foram presos com grampos de fixação no porta-amostra, tendo-se o cuidado de cobrir apenas uma região de cada substrato com estes grampos, provocando a formação de um degrau entre o filme e o silício utilizado como

substrato. A altura desse degrau entre a região com filme e sem ele, foi medida por perfilometria. Na figura 4.1 é mostrada a dependência entre a taxa de deposição dos filmes e a pressão no interior da câmara.

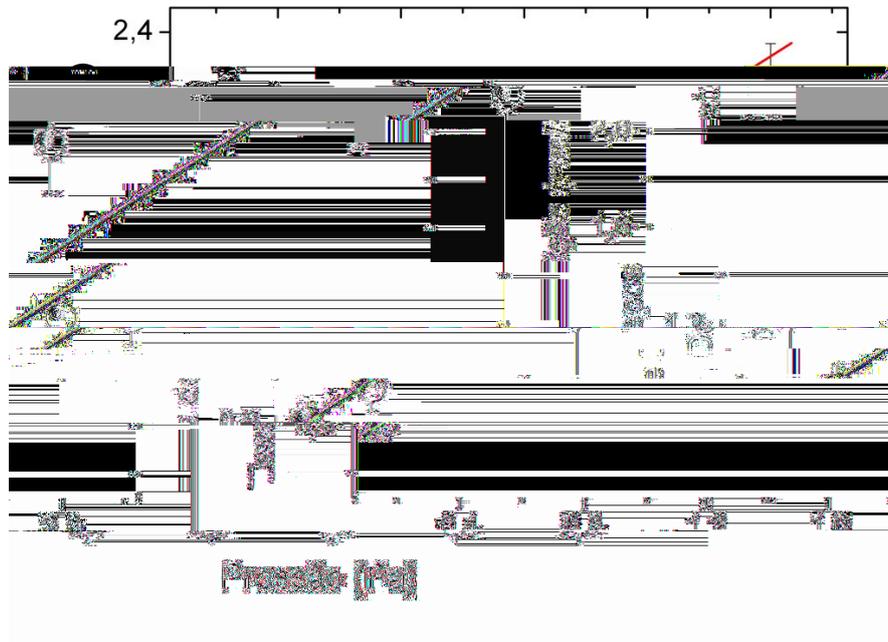


Figura 4.1 Variação da taxa de deposição em função da pressão no interior da câmara.

A série de filmes foi depositada para pressões no interior da câmara de 0.15, 0.36, 0.8, 1.0 e 2.0 Pa. Na tabela 4.2 estão reportados os valores da potência em função da pressão de argônio na câmara. Desta tabela fica claro que para mantermos fixa a tensão aplicada ao alvo, aplica-se uma maior potência ao plasma. Observa-se na figura que o aumento da pressão na câmara provocou um aumento da taxa de deposição. A intensidade da corrente dos íons de argônio impactando no alvo tem ligação direta com a intensidade dos átomos ejetados dele. Ao incrementarmos a pressão na câmara, isso provoca o aumento da taxa de deposição já que necessitamos aplicar uma maior potência no canhão gerando um plasma com maior grau de ionização.

Pressão (Pa)	Potência (W)
0.15	19
0.36	25
0.8	31
1.0	38
2.0	49

Tabela 4.2 Valores da potência em função da pressão de argônio no interior da câmara.

Na figura 4.2 é mostrada a taxa de deposição de filmes de TiB₂ crescidos com diferentes tensões de polarização aplicada no porta-amostras e na tabela 4.3 estão reportados os valores para a potência em função da tensão de polarização aplicada no substrato. Para tensões de polarização negativa temos ainda um aumento da erosão do filme devido à energia dos íons de argônio em concordância com outros autores [63,64]. A taxa de deposição medida em nm/min depende não somente da quantidade de material depositado no substrato, mas também sua densidade. Como veremos a seguir filmes depositados a +100V são os menos densos da série.

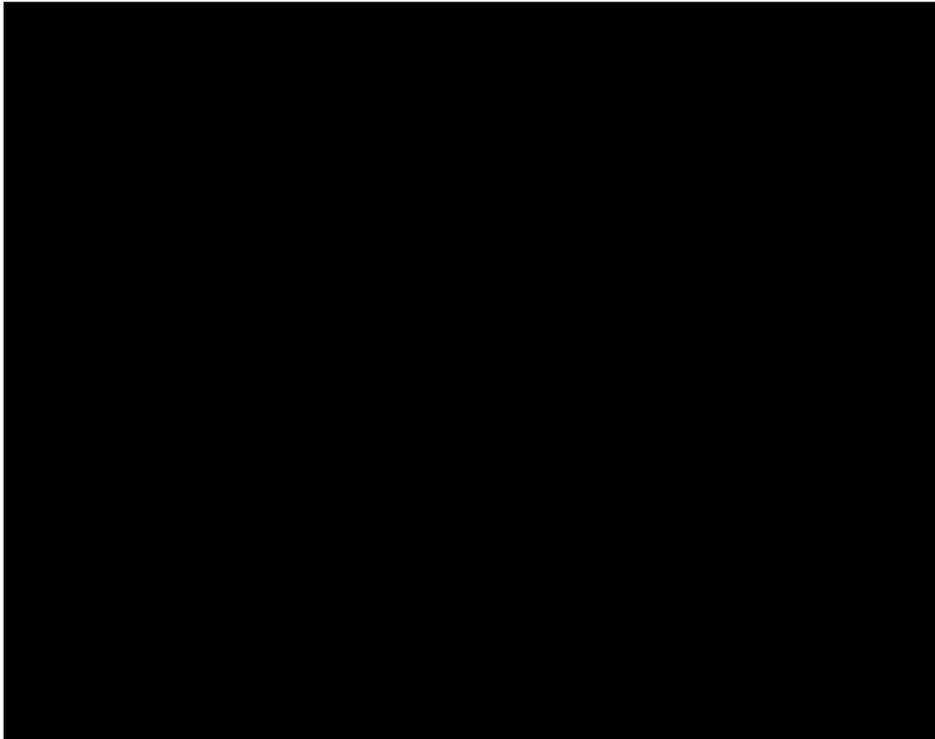


Figura 4.2 Mudança da taxa de deposição em função da tensão aplicada no porta-amostra.

Tensão de polarização (V)	Potência (W)
-100	28
-50	26
0	31
50	51
100	59

Tabela 4.3 Valores da potência em função da tensão de polarização no substrato.

4.3.2. Composição química e densidade atômica

A composição química dos filmes foi determinada utilizando a técnica de análise por feixe de íons (RBS). A densidade atômica dos filmes foi determinada combinando os dados da espessura (cm) obtida por perfilometria com os dados fornecidos pela análise por RBS (at/cm²).

Podemos ver na figura 4.3 o espectro de um filme de diborato de titânio onde no eixo vertical está indicada a contagem normalizada e no eixo horizontal o canal do espectro obtido em um analisador multicanal.

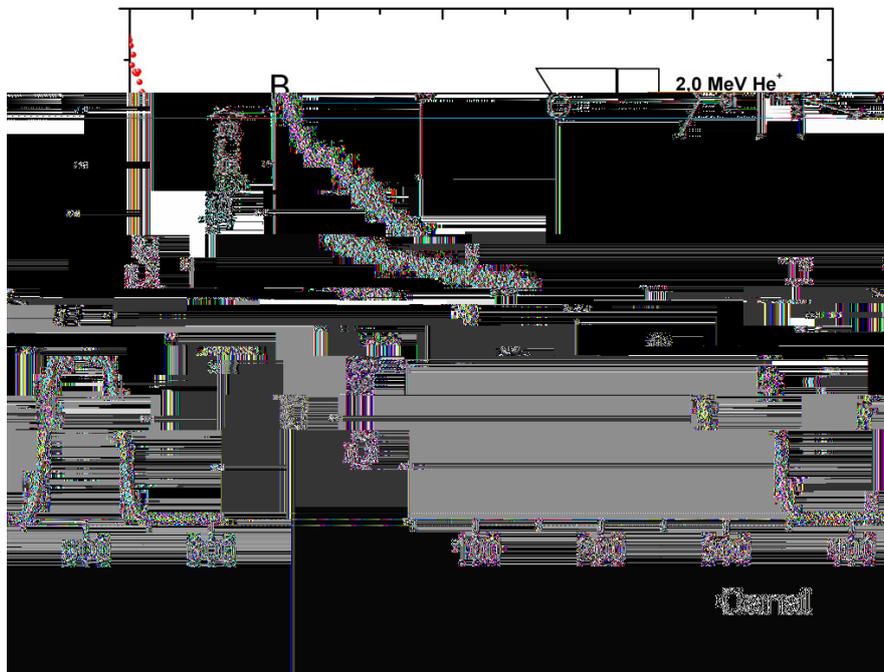


Figura 4.3 Espectro RBS de um filme de TiB₂ depositado em uma atmosfera de argônio a pressão de 0,15Pa.

No espectro RBS acima estão indicadas com setas as posições dos elementos químicos quando presentes na superfície do filme quando detectados pela técnica nuclear. Podemos observar na figura os canais referentes à posição dos elementos boro e titânio na superfície do filme. Oxigênio, cujo pico também está presente, é a principal impureza nos filmes. Observa-se também um deslocamento na posição do silício, deslocamento esperado devido à perda de energia dos íons ao atravessarem o filme de TiB₂. Sobre o degrau do silício encontram-se os picos do boro e oxigênio; enquanto o titânio, mais pesado, encontra-se fora dele. Uma outra característica do espectro é a largura do pico;

basicamente a largura depende da espessura do filme. De fato, a energia cinética dos íons incidentes ao atravessarem o filme diminui com a profundidade de modo contínuo por conta de uma sucessão de colisões atômicas inelásticas. Sendo conhecido o poder de frenagem do material, isto é, a taxa de perda de energia por unidade de comprimento (dE/dx), é possível determinar a espessura do material caso conheçamos a sua densidade ou vice-versa. Neste trabalho, a densidade, em unidades de 10^{23} átomos/cm³, das amostras foi obtida a partir dos valores da espessura medida por perfilometria ao passo que a técnica de RBS forneceu concentrações em at/cm².

Foram feitas duas séries de filmes mudando a pressão de argônio na câmara e a tensão de polarização aplicada no porta-amostras. Nas figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 são mostradas os espectros RBS de cada amostra de TiB_2 modificando a pressão no interior da câmara de deposição.

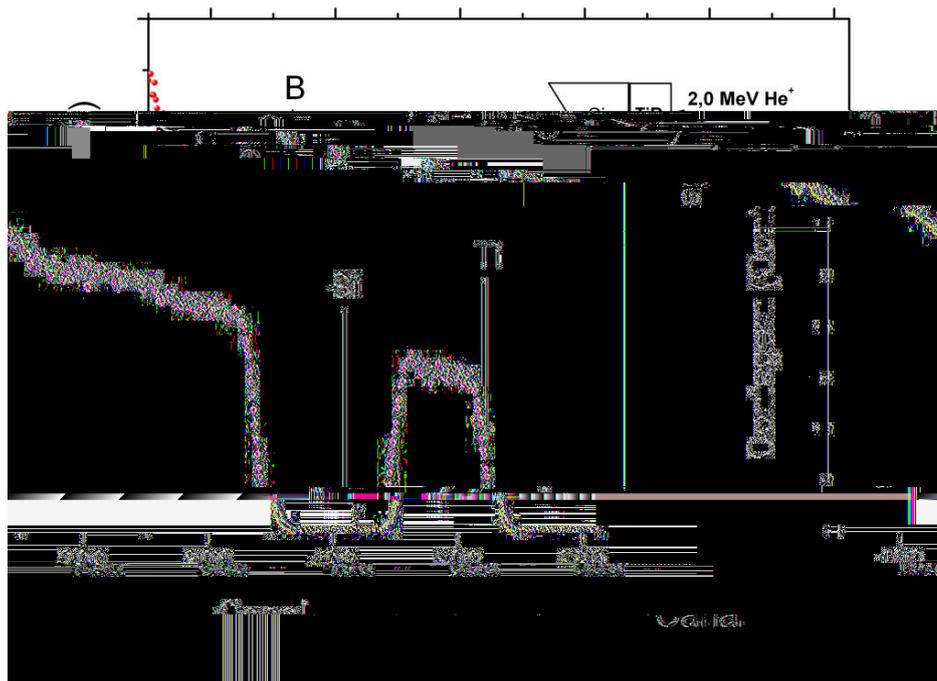


Figura 4.4 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 0,36Pa.

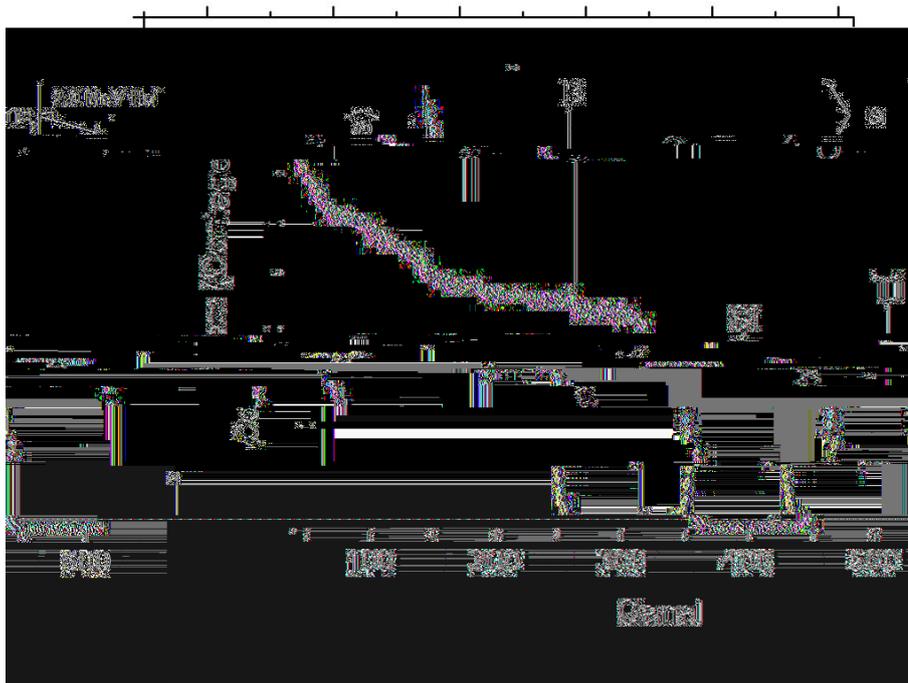


Figura 4.5 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 0,8Pa.

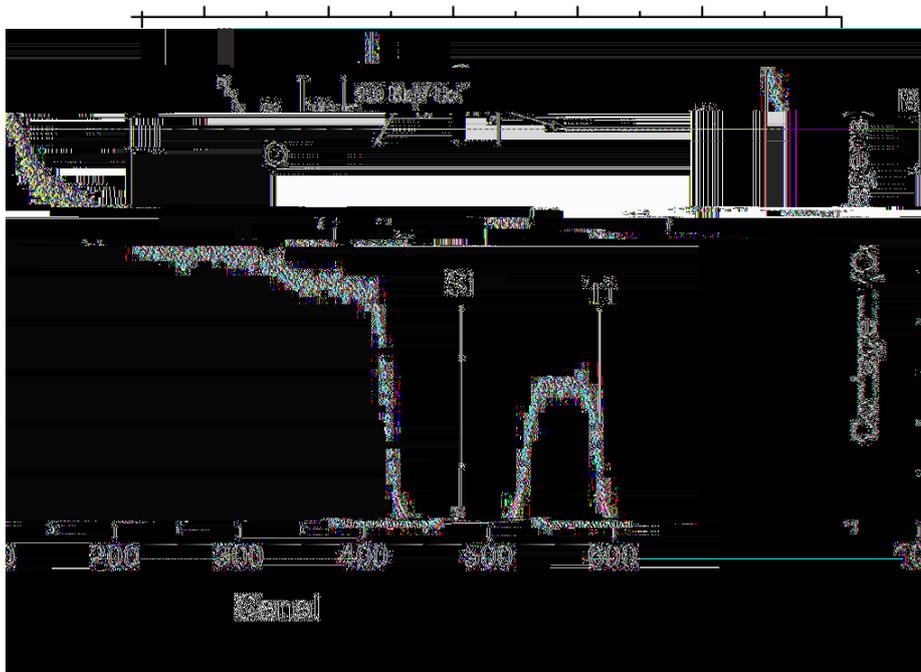


Figura 4.6 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 1,0Pa.

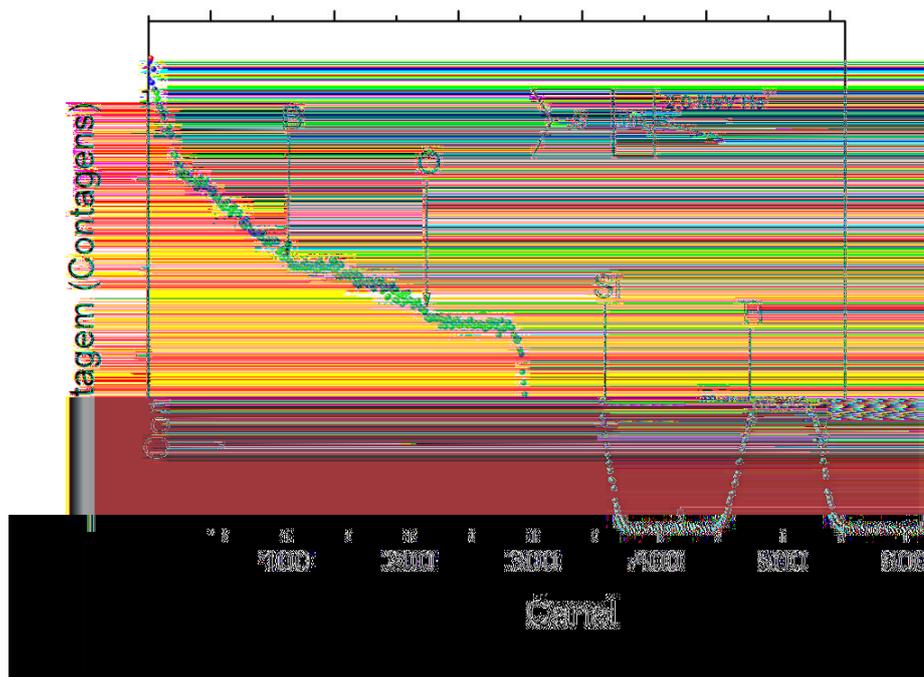


Figura 4.7 Espectro RBS de um filme de TiB₂ depositado numa atmosfera de argônio a pressão de 2,0Pa.

A composição química dos filmes é apresentada na tabela 4.4 em função da pressão de argônio. Neste caso observa-se uma tendência para uma conservação da razão B/Ti de aproximadamente 2,2; também reportada em outros trabalhos anteriormente [65,66]. Em todas as amostras nota-se a presença de oxigênio, que pode ser devido a presença de TiO_x (óxido de titânio), e estar incorporado por influência da sua exposição ao ar ou mais provavelmente durante a deposição, já que o espectro de RBS revela sua presença ao longo de toda a amostra.

amostra	Composição (at.%)			Espessura (nm)	Densidade (10 ²³ at./cm ³)
	Ti	B	O		
0,15Pa	26	68	6	218	1.30± 0,1
0,36Pa	28	61	11	238	1.15± 0,1
0,8Pa	30	63	7	246	1.10± 0,1
1,0Pa	24	60	16	215	1.10± 0,1
2,0Pa	27	59	14	275	1.10± 0,1

Tabela 4.4 Composição química dos filmes depositados a diferentes pressões de argônio.

Na figura 4.8 é mostrada os valores obtidos da densidade atômica para as correspondentes pressões de trabalho. Uma leve diminuição da densidade nos filmes crescidos em pressões mais elevadas foi observada e foi relacionada como a redução do bombardeamento do filme durante seu crescimento. Filmes depositados em baixas pressões são mais densos por conta da maior intensidade de bombardeamento [67].

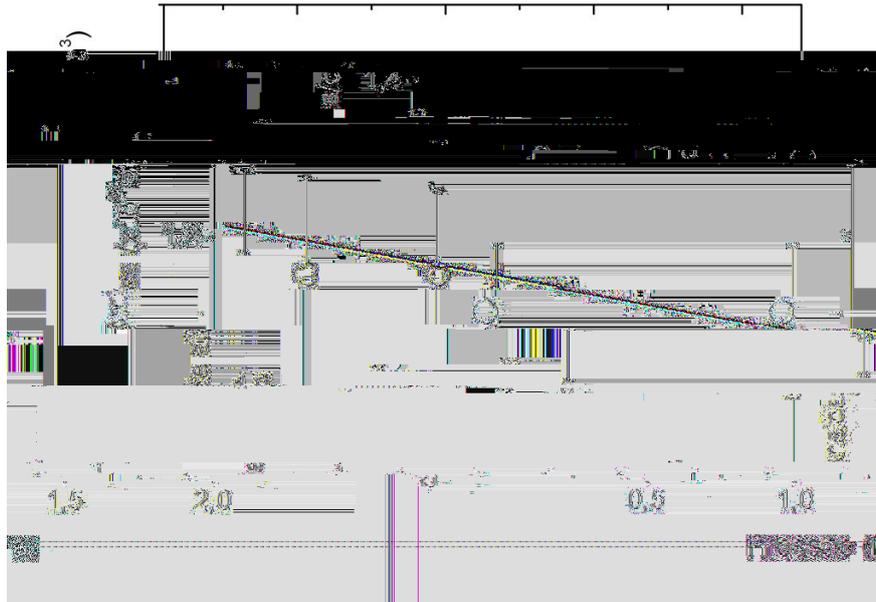


Figura 4.8 Densidade atômica dos filmes em função da pressão de argônio.

Na segunda série de amostras a tensão de polarização aplicada no porta-amostras foi variada, mantendo um valor na pressão de argônio constante no interior da câmara como mencionado ao início do capítulo. Nas figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 são mostrados os espectros obtidos de filmes depositados com tensão de polarização positiva e negativa, observa-se a mesma conservação na composição química das amostras como pode ser resumido na tabela 4.5.

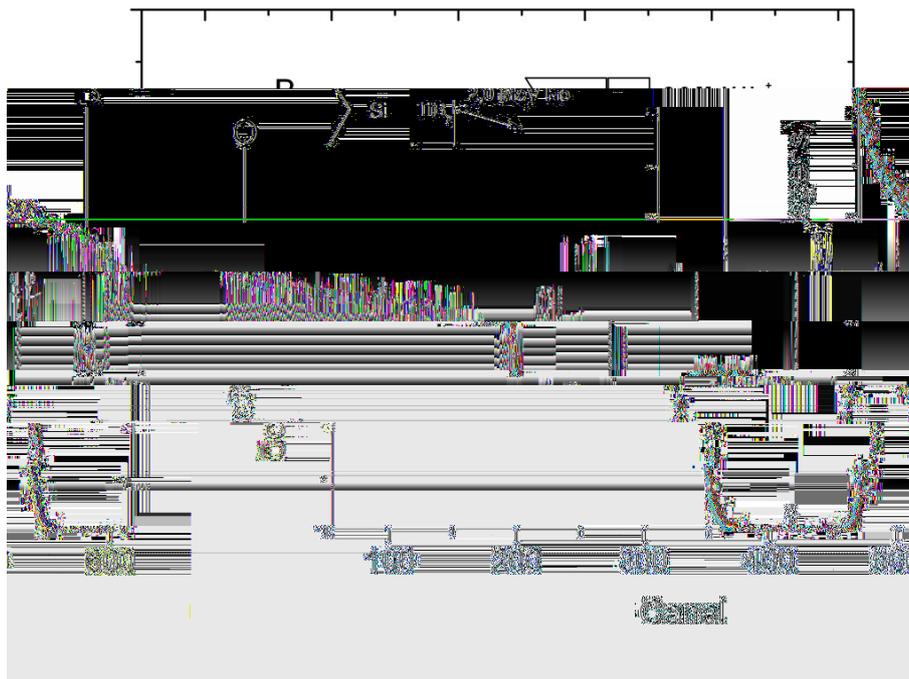


Figura 4.9 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com -100V de tensão de polarização

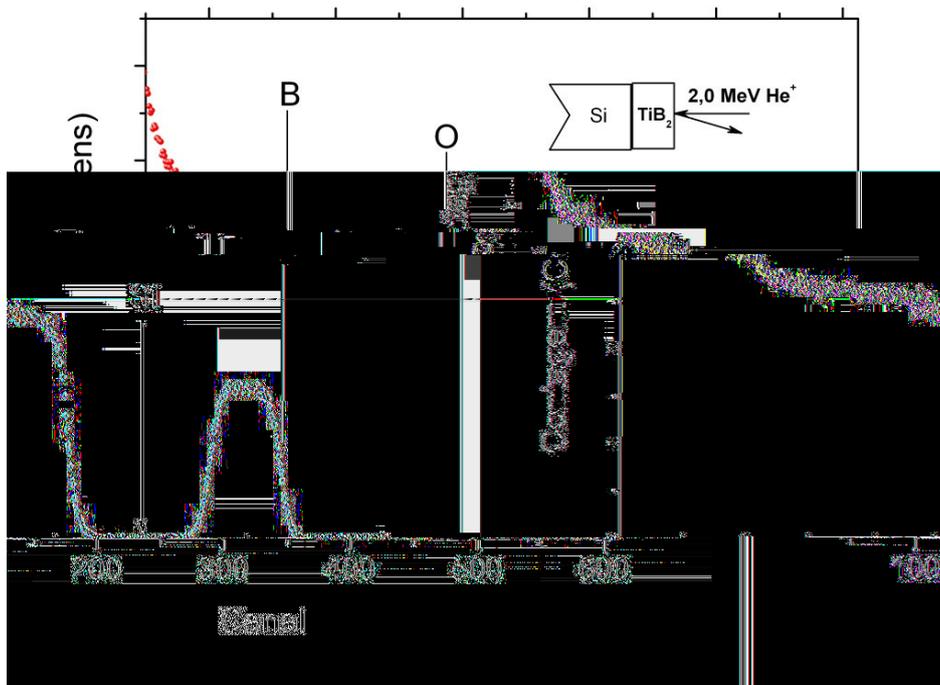


Figura 4.10 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com -50V de tensão de polarização

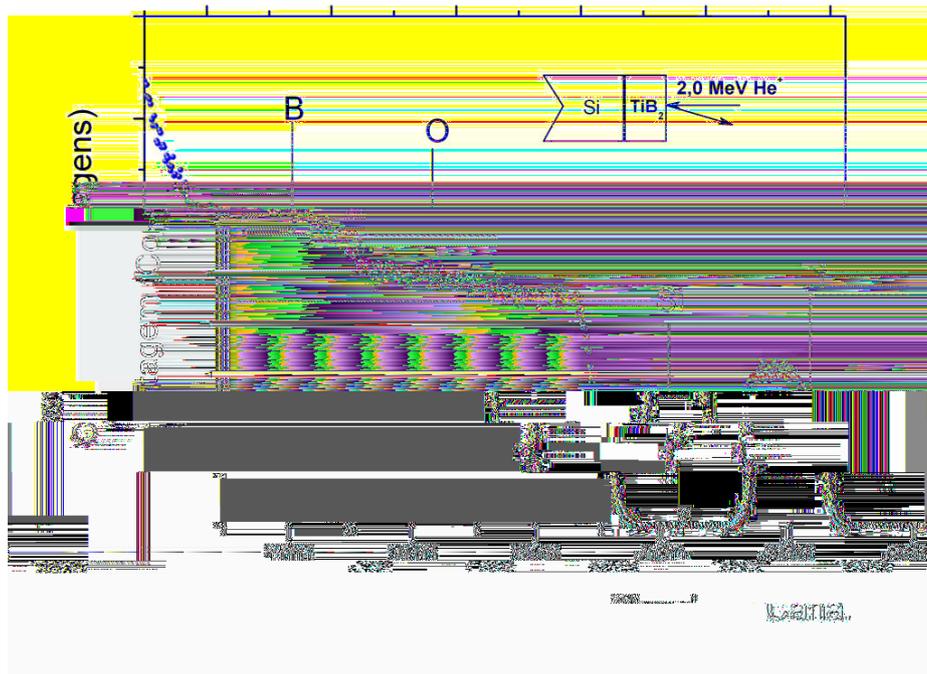


Figura 4.11 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com +50V de tensão de polarização

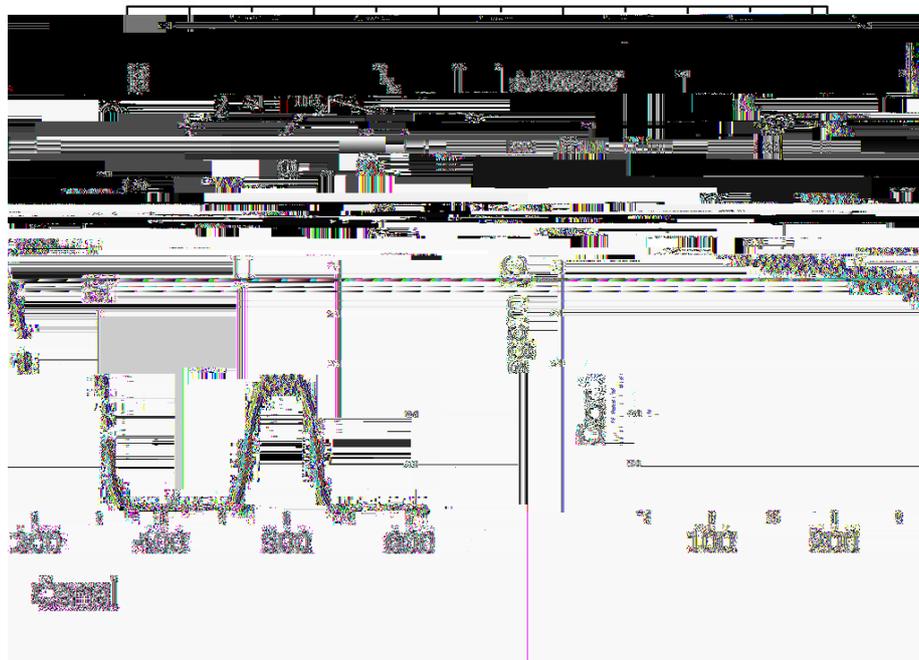


Figura 4.12 Espectro RBS de um filme de TiB_2 depositado com +100V de tensão de polarização

amostra	Composição (at.%)			Espessura (nm)	Densidade (10 ²³ at./cm ³)
	Ti	B	O		
-100V	31	64	5	220	1.30±0,1
-50V	30	60	10	205	1.30±0,1
0V	30	63	7	246	1.10±0,1
+50V	27	65	8	165	1.15±0,1
+100V	25	67	8	215	1.15±0,1

Tabela 4.5 Composição química dos filmes depositados com diversas tensões de polarização (0.8Pa, -350V no canhão)

As densidades atômicas obtidas pelas simulações de RBS são mostradas na figura 4.13. Podemos ver que a densidade diminui com a mudança da tensão de polarização para valores positivos. Este resultado confirma a relação da densidade de um filme com a intensidade do bombardeamento iônico, para tensões de polarização negativas ($V_B < 0V$) há um maior bombardeamento já que temos maiores energias, o que torna os filmes mais densos.

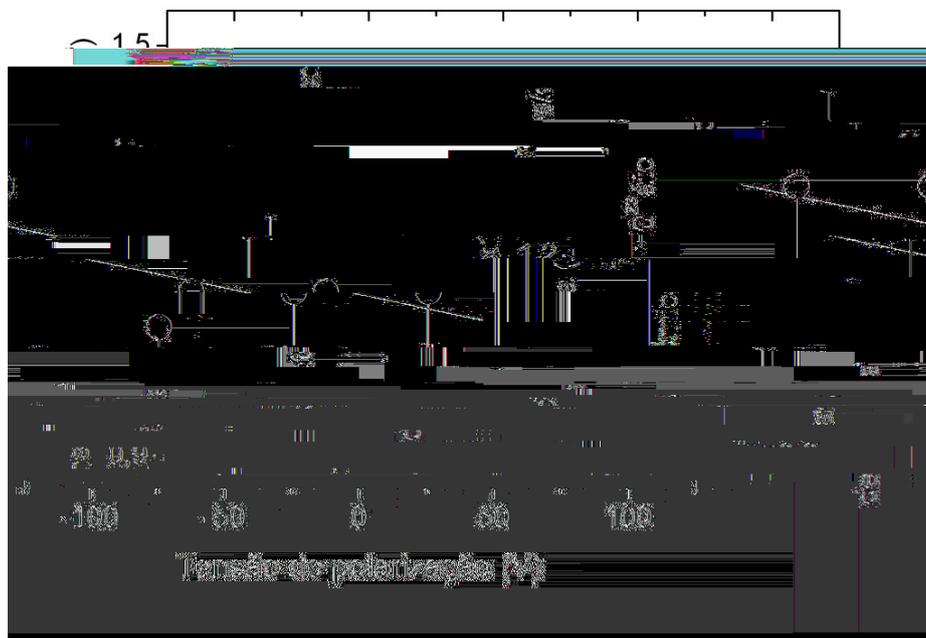


Figura 4.13 Densidade atômica em função da tensão de polarização aplicada no substrato.

4.3.3. Análise Estrutural

A análise estrutural foi feita utilizando duas técnicas de caracterização: Espectroscopia fotoelétrica induzida por raios-x (XPS) e Difração por raios-x (XRD). Na análise por XPS observamos as ligações químicas entre os átomos do material. Na difração por raios-x analisamos a estrutura dos filmes, além das fases formadas.

4.3.3.1. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS)

Todas as medidas de XPS foram realizadas utilizando um analisador hemisférico CLAM4 MCD da VG *Microtech* com fonte de radiação K proveniente da excitação do magnésio a 1253,6 eV. O ângulo de ejeção dos fotoelétrons foi de 45°. Não foi feita limpeza mediante bombardeamento de íons antes da análise para evitar modificações na estrutura superficial das amostras. Para reduzir a presença de contaminantes na superfície dos filmes, as medidas foram feitas a uma pressão menor que 4×10^{-8} torr. Como foi explicado no item anterior, a contaminação superficial é sempre existente nos filmes causada pela formação de óxidos na superfície e pela presença de carbono devido a vários fatores, dentre eles a preparação dos filmes, exposição ao ambiente, manuseio das amostras e da própria bomba de vácuo que por vezes libera moléculas contendo carbono. Esse contaminante superficial não foi levado em conta na análise. O oxigênio foi sempre observado nos espectros de todos os filmes analisados, sendo ele constante para todas as amostras.

Primeiramente foram realizados espectros de varredura na faixa de energia entre 0 e 1100eV para todas as amostras analisadas a fim de se identificar os picos dos elementos presentes na amostra. Depois foram obtidos espectros com alta resolução dos níveis B_{1s} e Ti_{2p}. O ajuste das posições e análise dos picos foi feito com o auxílio do programa *XPS Peak 4.1* [68]. Neste programa o fundo das múltiplas colisões elásticas pode ser subtraído e, em nosso caso, usamos o de tipo Shirley, por ser o que melhor acompanha o formato inclinado da base dos picos [69].

Na figura 4.14 observamos um espectro obtido para um filme depositado numa atmosfera de argônio puro com pressão parcial de 0,8Pa.

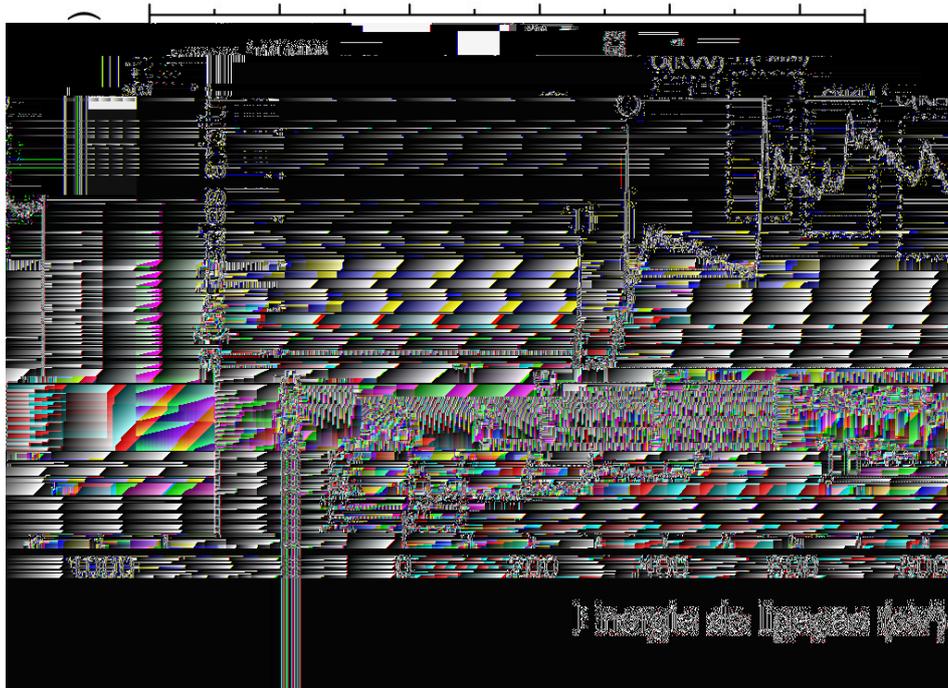


Figura 4.14 Espectro completo de um filme de TiB_2 crescido numa atmosfera pura de argônio.

Na figura é detalhada a presença dos picos de boro 1s (187,5 eV), carbono 1s (284,5 eV), titânio 2p (453,8 eV), além do oxigênio 1s (535 eV). O espectro total também detalha picos *Auger* dos elementos presentes, consequência da emissão de elétrons *Auger*. Logo foi feita a análise detalhada de cada região dos picos para cada elemento presente na superfície do filme, indicando as possíveis energias de ligações entre os elementos do composto. Devido à presença de carbono por causa da contaminação, será feita a suposição de que ele não interfere na estrutura do filme, sendo apenas superficial, como sugere o RBS. Na tabela 4.6 estão listadas todas as energias de ligações usadas durante a análise [84].

Linha	Ligação Química	Energia de Ligação (eV)
Ti 2p _{3/2}	Ti	453.8
	TiB ₂	454.5
	TiO	454.8
	TiO ₂	458.5
B1s	TiB	186.2
	TiB ₂	187.6
	B ₂ O ₂	192.5
	B ₂ O ₃	193.1

Tabela 4.6 Energias de ligações para as ligações químicas estudadas nas regiões indicadas.

As regiões do boro e do titânio para a série de filmes crescidos em atmosfera pura de argônio são mostradas nos espectros das figuras 4.15 e 4.16 respectivamente.

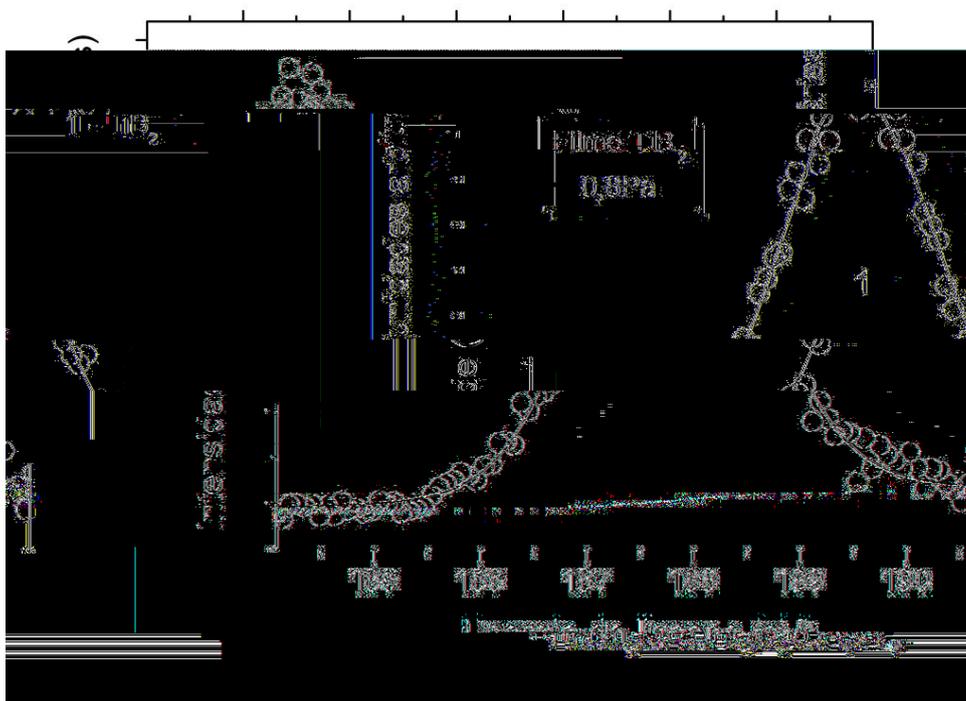


Figura 4.15 Espectro XPS na região do boro 1s para filmes de TiB₂ crescidos em atmosfera pura de argônio.

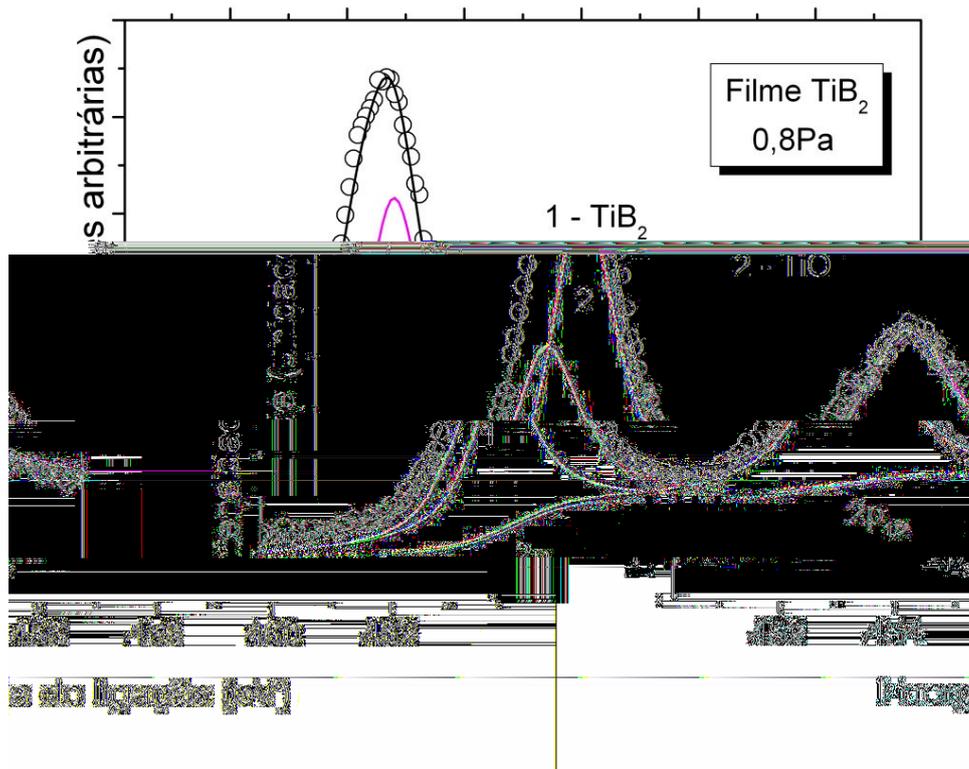


Figura 4.16 Espectro XPS na região do titânio 2p para filmes de TiB_2 crescidos em atmosfera pura de argônio.

É possível notar que o espectro da região de boro 1s apresenta um pico bem definido característico de filmes de TiB_2 em 187,6 eV [70]. A figura 4.16 mostra um espectro XPS típico de filmes na região de energia do Ti2p. No espectro aparecem dois picos, um correspondente a TiB_2 , localizado na energia de ligação 454,4 eV aproximadamente, e um pico maior devido a ligação TiO em 454,8 eV indicando a formação de óxido. A energia de ligação do pico Ti 2p_{3/2} para filmes de TiB_2 coincide com os valores determinados para TiB_2 puro estabelecidos na literatura [71].



Figura 4.17 Espectros na região do boro 1s para diversos filmes com diferentes tensões de polarização aplicadas no substrato: a) +100V, b) +50V, c) -50V, d) -100V.

Para a mesma série de deposições na figura 4.18 são mostrados os espectros na região do titânio 2p. Notamos que os espectros $Ti\ 2p_{3/2}$ dos filmes apresentam dois picos, um devido a ligação TiB_2 (454,4 eV) e outra devido a formação de ligações $Ti-O$ na energia de ligação 454,8 eV. Como a análise por RBS sugere, a concentração de O é da ordem de 8 at.% em todos os filmes. Além disso, sua distribuição é uniforme ao longo do volume do filme. Portanto,

podemos supor que o oxigênio está preferencialmente ligado ao titânio em nossos filmes.

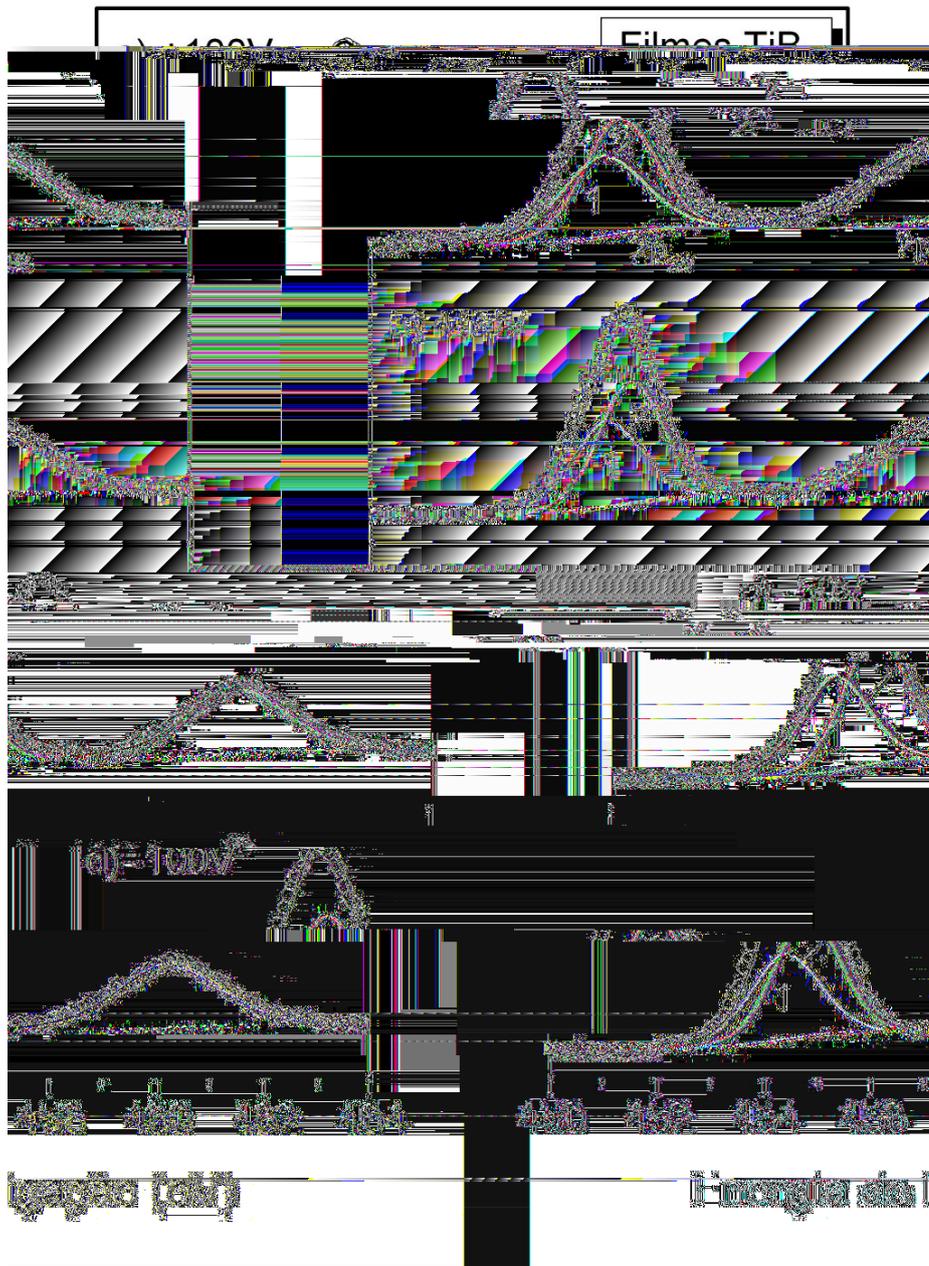


Figura 4.18 Espectros na região do titânio 2p para filmes de TiB_2 com diferentes tensões de polarização aplicadas no substrato: a) +100V, b) +50V, c) -50V, d) -100V.

4.3.3.2. Difração por raios-x (XRD)

A estrutura cristalina e a orientação preferencial dos filmes foram analisadas por difração por raios-x (XRD) em baixo ângulo com varredura -2° ,

geometria Bragg Brentano, usando uma radiação de CuK de comprimento de onda de $1,542 \text{ \AA}$. As medidas foram feitas no ar e à temperatura ambiente.

Na figura 4.19 são mostrados os espectros obtidos para os filmes depositados com diferentes pressões de argônio na câmara. Pode se observar que para varreduras a ângulo rasante (GXR) a contribuição do pico do Si (111) do substrato utilizado é mínima [27] e pode ser claramente notada a presença dominante do pico (001) do TiB_2 em todos os espectros.

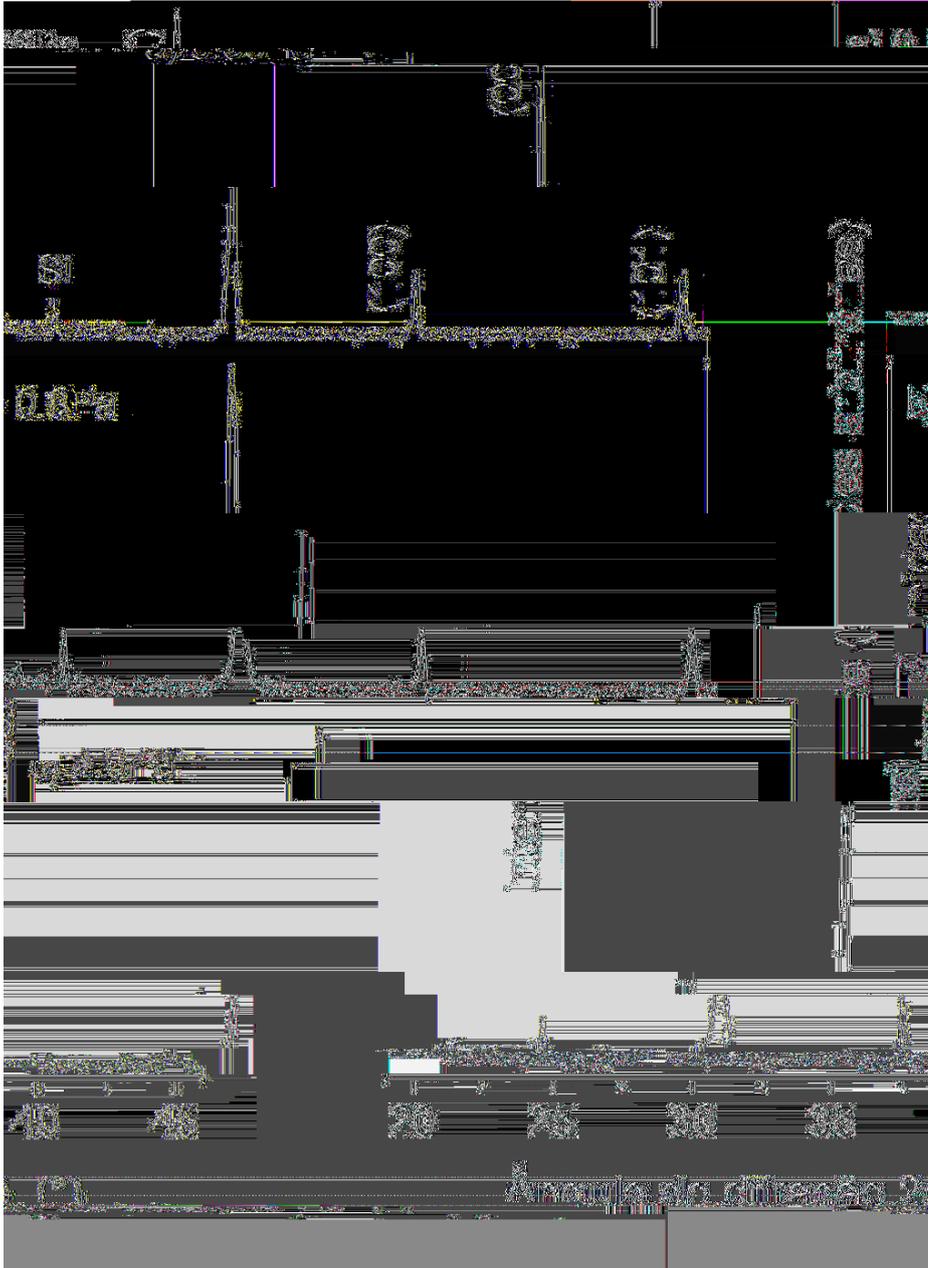


Figura 4.19 Espectros XRD para filmes de TiB_2 depositados a diversas pressões de argônio na câmara.

Os picos (100) e (101) também estão presentes em todos os espectros. A razão da intensidade entre o pico (001) e os picos (100) e (101) é quase constante em todos os filmes crescidos a diferentes pressões de deposição (Figura 4.20). Isto indica uma orientação preferencial de crescimento na orientação (001) [72,73].

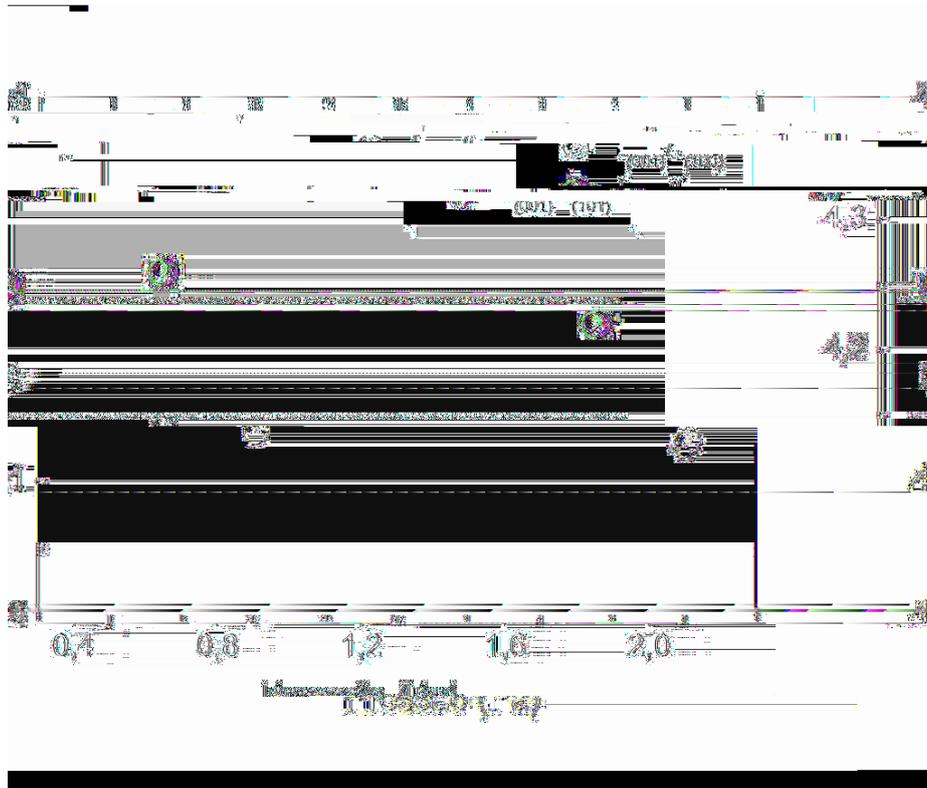


Figura 4.20 Razão das intensidades dos picos nos espectros de XRD

A partir das medidas por XRD é possível determinar o tamanho de grão dos filmes a partir das larguras médias dos picos XRD. As medidas da largura média (FWHM, *full width high maximum*) dos picos permitem a quantificação do tamanho de grão usando a equação de *Scherrer* [75]

$$\frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

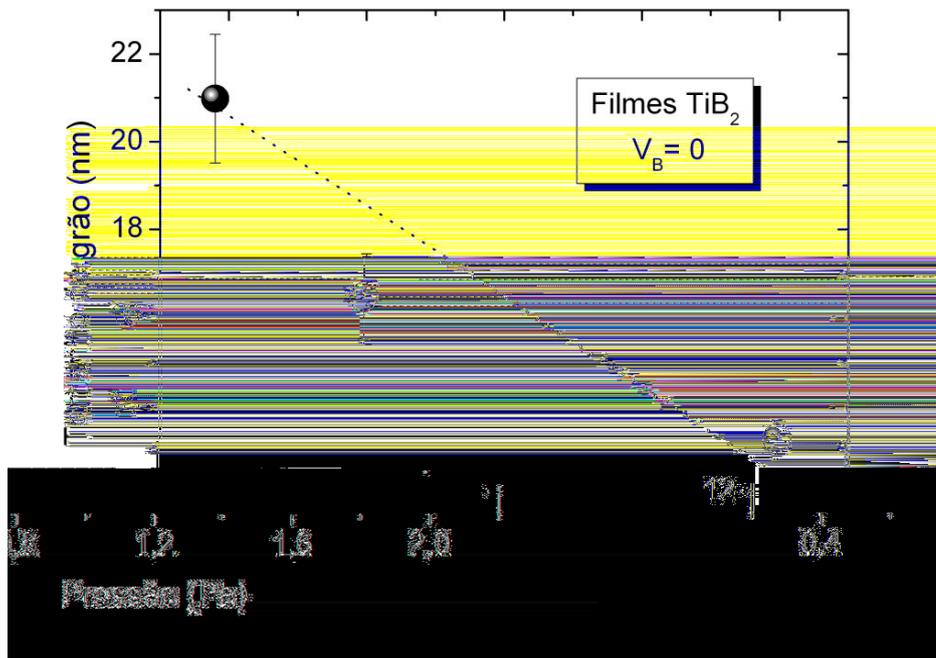


Figura 4.21 Tamanho de grão em função da pressão de deposição.

Uma tendência de menores tamanhos de grão conforme a pressão de deposição aumenta é observada. Estes valores estão em concordância com as imagens obtidas por AFM mais adiante apresentadas neste capítulo.

Na figura 4.22 são mostrados os espectros obtidos para os filmes depositados com diferentes tensões de polarização no substrato. Pode se observar que para varreduras a ângulo rasante a contribuição do pico do Si (111) do substrato utilizado também é mínima e pode ser novamente notada a presença do pico principal (001) do TiB_2 em todos os espectros. Com exceção das intensidades dos picos não manter uma razão de intensidades constante (figura 4.23), os espectros não mostram diferenças significativas conforme a tensão de polarização é modificada no substrato.

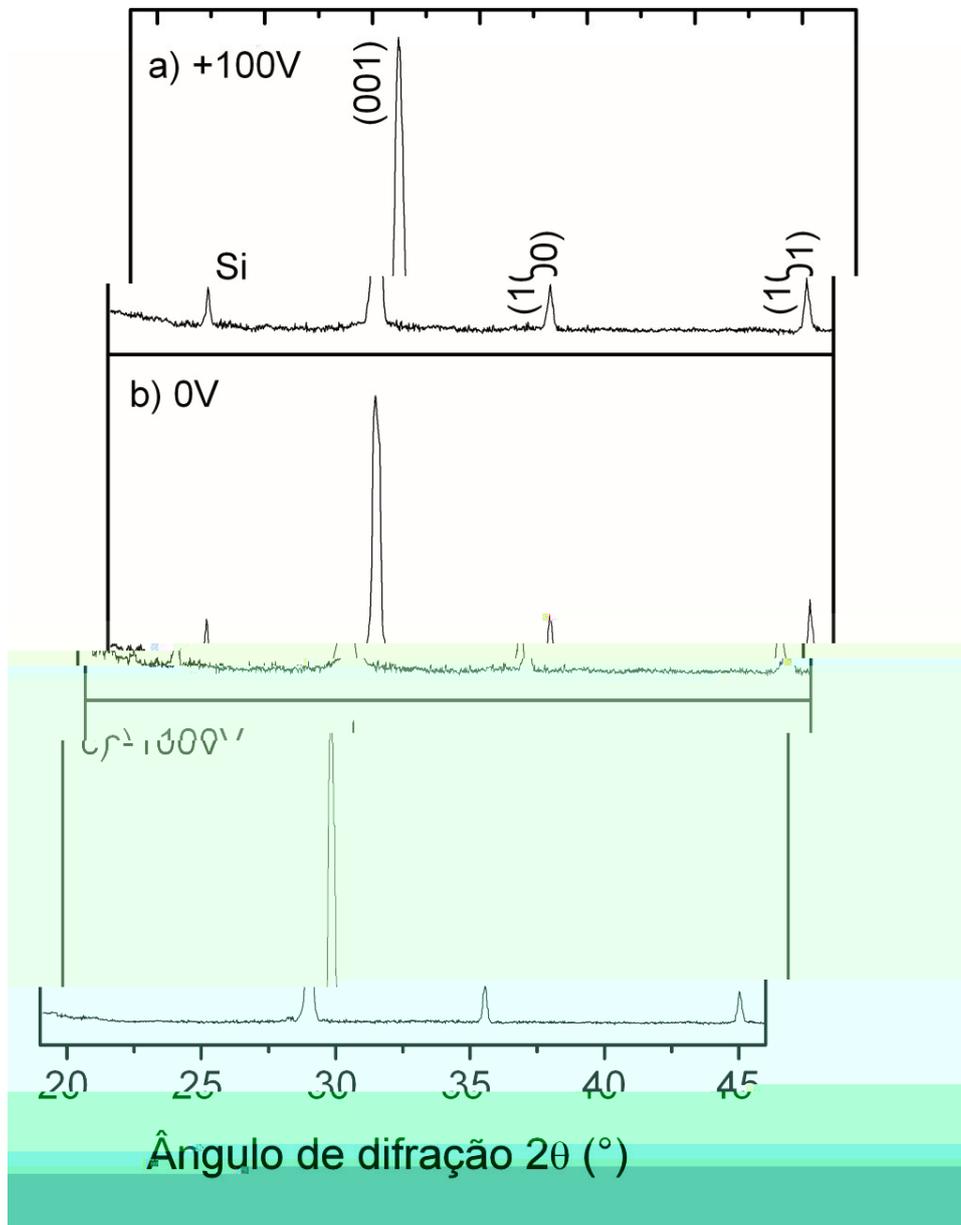


Figura 4.22 Espectros XRD para filmes de TiB_2 crescidos com diferentes tensões de polarização

A média do tamanho de grão para cada filme com diferentes tensões de polarização mostrou valores oscilando entre 10 e 14nm, quase os mesmos valores para filmes preparados variando a pressão na câmara de deposição (Figura 4.24).

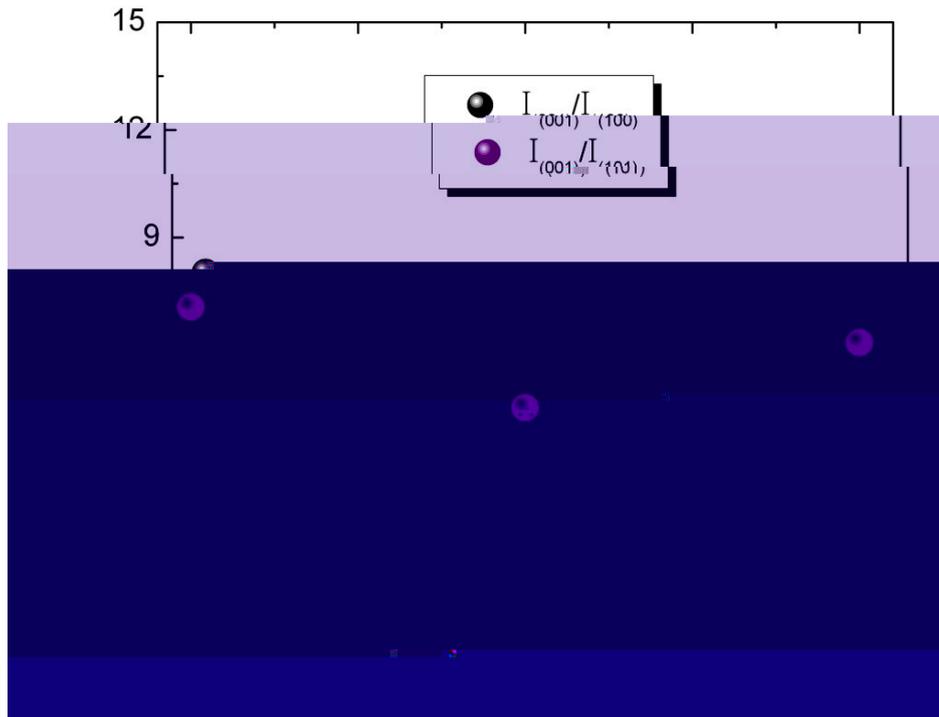


Figura 4.23 Razão das intensidades dos picos presentes nos espectros XRD em função da tensão de polarização

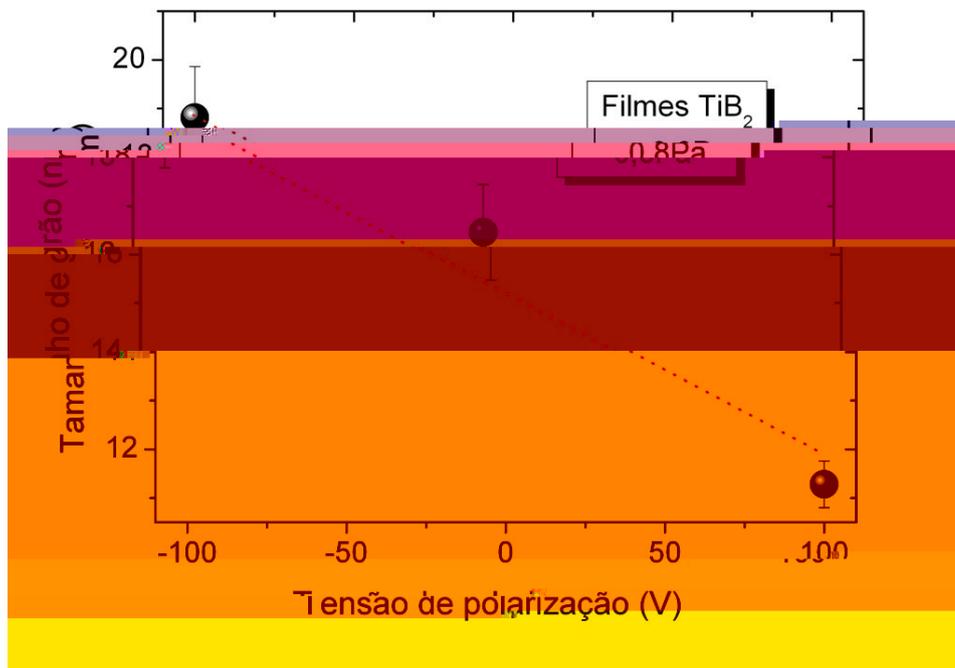


Figura 4.24 Tamanho de grão em função da tensão de polarização aplicada no substrato.

4.3.4. Propriedades Mecânicas

A importância do estudo das propriedades mecânicas deve-se à possibilidade do uso destes materiais como revestimentos protetores e barreiras anti-difusão [76]. O estudo da tensão interna é importante pelo fato de que valores elevados levam à delaminação dos filmes, o que é bastante comum neste tipo de filmes.

4.3.4.1. Tensão Interna

A medida da tensão interna das amostras foi obtida a partir da mudança da curvatura do substrato induzida pela tensão. O procedimento foi descrito no capítulo anterior.

Na figura 4.25 são mostrados os resultados obtidos dos valores da tensão interna dos filmes crescidos a diferentes pressões de deposição.

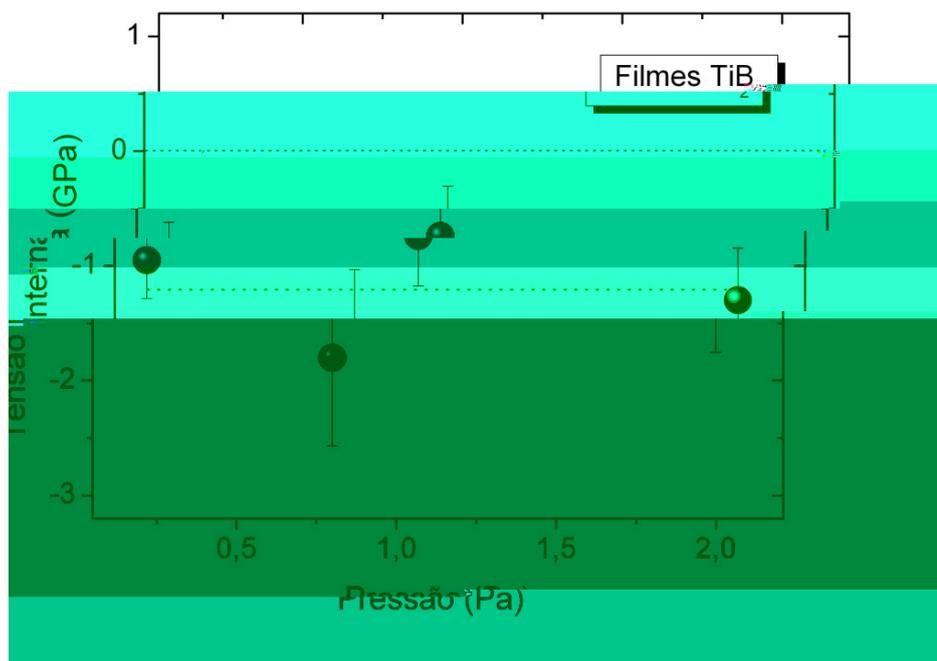


Figura 4.25 Tensão interna dos filmes de TiB₂ em função da pressão de deposição.

Os filmes depositados em diversas pressões de argônio na câmara e com o porta-amostra aterrado apresentam uma tensão interna compressiva de $1,2 \pm 0,5$ GPa, que permanece constante em quase todo o intervalo das pressões de deposição empregadas. Isto implica que o aumento da pressão de argônio

durante as deposições não alterará os valores da tensão interna dos filmes, em concordância com outros autores [64].

Na série de filmes em função da tensão de polarização aplicada no substrato obtivemos resultados bastante diferentes. Conforme mostra a figura 4.26 é possível observar um incremento da tensão interna compressiva conforme a tensão negativa é aumentada até atingir valores de quase -4GPa. Aplicando uma tensão positiva é possível reduzir a alta tensão interna compressiva dos filmes, tornando o filme tensivo e diminuindo o problema do descolamento das amostras após a deposição. O incremento da tensão negativa resulta em um incremento linear que resultará em um aumento do efeito “*atomic peening*”, um fenômeno de distorção de rede provocada pelas partículas energéticas impactando sobre o filme em crescimento, o que levaria a um rápido incremento da tensão compressiva dos filmes. Alguns trabalhos encontrados na literatura estão em acordo com nossos resultados [30,73].

Foi demonstrado recentemente para filmes de B₄C que os filmes se tornam mais tensionados (tensão compressiva) quando depositados a maiores tensões negativas da tensão de polarização. Este resultado foi diretamente correlacionado à quantidade de argônio retido pelos filmes [74]. No caso de filmes de TiB₂ a determinação da concentração de argônio por RBS é impossível pela superposição com o sinal de Ti. Note que a concentração de Ar nesse caso não deve passar de 1 at.%.

O aumento da tensão interna foi explicado pela expansão da rede amorfa devida à presença de clusters de argônio, causando distorções nas ligações químicas responsáveis assim pelo aumento da tensão interna.

Comportamento semelhante foi observado para filmes de a-C depositados por dc-magnetron sputtering [67]. Nesse caso a variação da concentração de argônio foi verificada para filmes depositados a baixas pressões (0.14Pa), resultando em um maior bombardeamento iônico. Esse resultado não foi observado no presente trabalho para filmes de TiB₂.

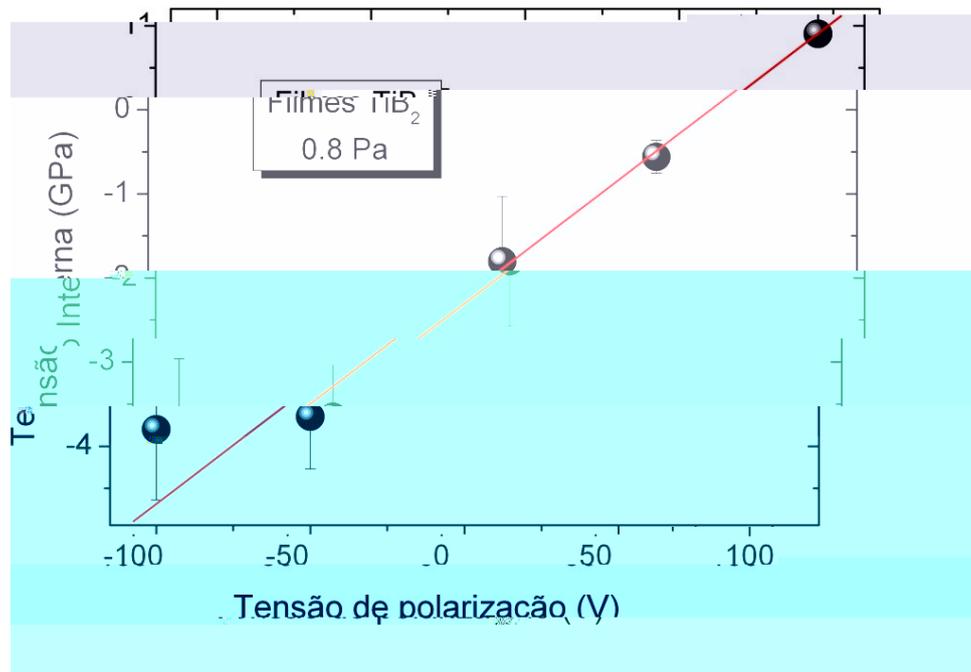


Figura 4.26 Tensão interna dos filmes de TiB_2 crescidos com diferente tensão de polarização

4.3.5. Nanotribologia e ângulo de contato

O ângulo de contato está associado à energia superficial. A topografia das amostras foi analisada por meio das medidas feitas por microscopia de força atômica, o que permitiu a determinação da rugosidade do filme.

4.3.5.1. Ângulo de contato

As medidas do ângulo de contato foram feitas utilizando um goniômetro na PUC-Rio utilizando o método de gota *sessile* estático empregando gotas de água destilada sempre do mesmo volume. O procedimento da medida do ângulo de contato obtido com este goniômetro é esquematizado na figura 4.27.

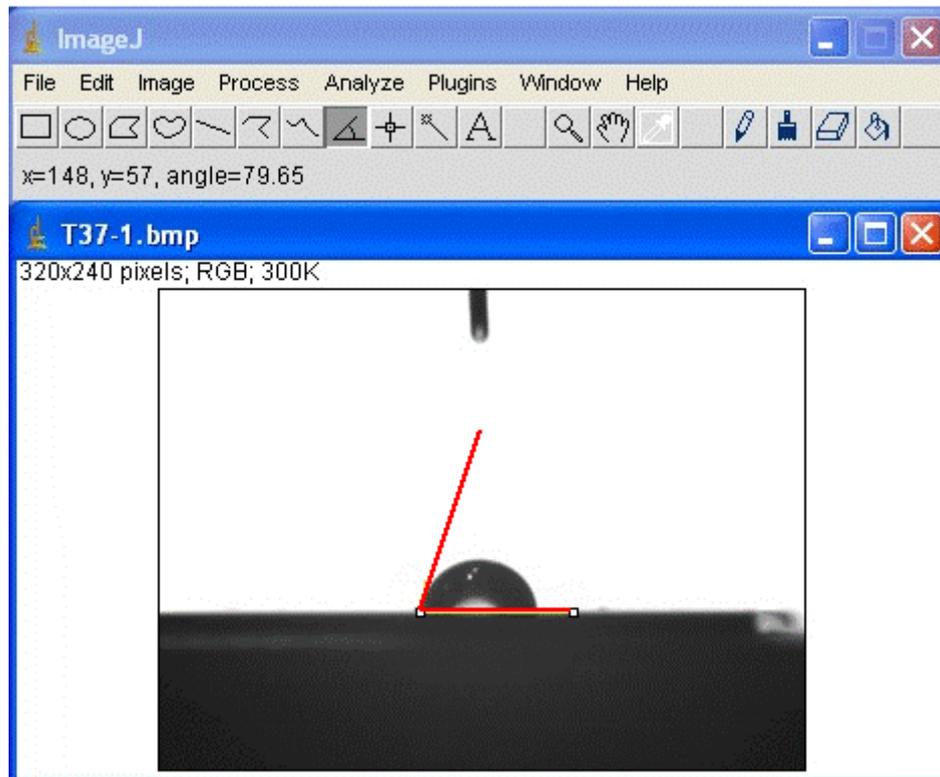


Figura 4.27 Imagem de uma gota de água sobre a superfície de um filme de TiB_2 (2Pa) com ângulo de contato de 79.7° .

Uma seqüência de três imagens de gotas de água sobre a superfície de diferentes filmes depositados a diferentes pressões na câmara é mostrada na figura 4.28. Os resultados das medidas de ângulo de contato para filmes de TiB_2 são mostrados na figura 4.29. Os valores medidos estão dentro do intervalo entre 80 e 90° . Observando uma queda na característica hidrofóbica, maior energia superficial, da superfície dos filmes para pressões de deposição maiores. No caso de filmes hidrofílicos um possível regime para o comportamento da gota de água na superfície é o regime de *Wenzel* [91] onde o líquido penetra quase completamente entre os espaços das asperezas da superfície dos filmes. Os erros indicados são calculados a partir do desvio padrão de dez séries de medidas para cada filme.

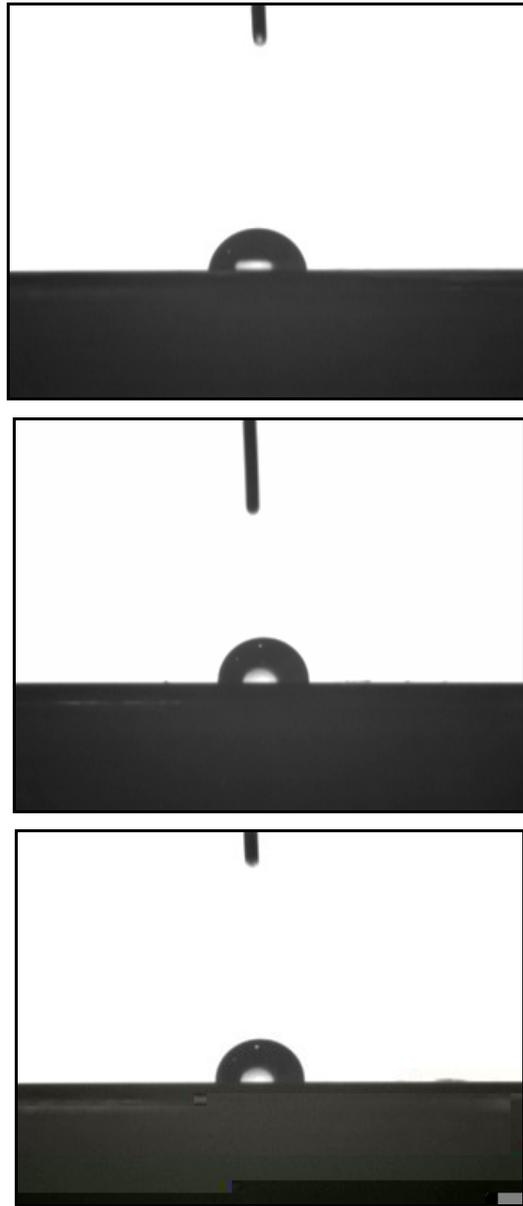


Figura 4.28 Imagens de três gotas de água sobre a superfície de filmes de TiB_2 com pressões de 2Pa, 0.8Pa e 0.15Pa e ângulos de contato de 79.7°, 87.2° e 90.5° respectivamente.

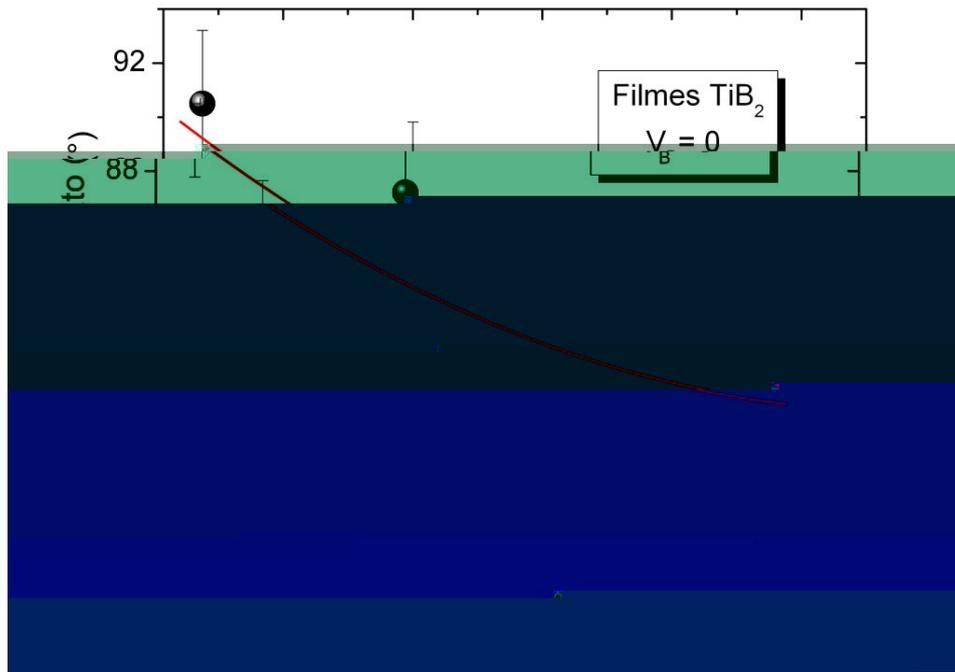


Figura 4.29 Ângulo de contato para filmes de TiB_2 crescidos a diferentes pressões de deposição.

Na série de filmes crescidos mudando a tensão de polarização aplicada no substrato é possível obter valores de ângulo de contato quase constantes para todos eles (Figura 4.30). Os valores da voltagem aplicada no substrato não influenciaram na hidrofobicidade do material.

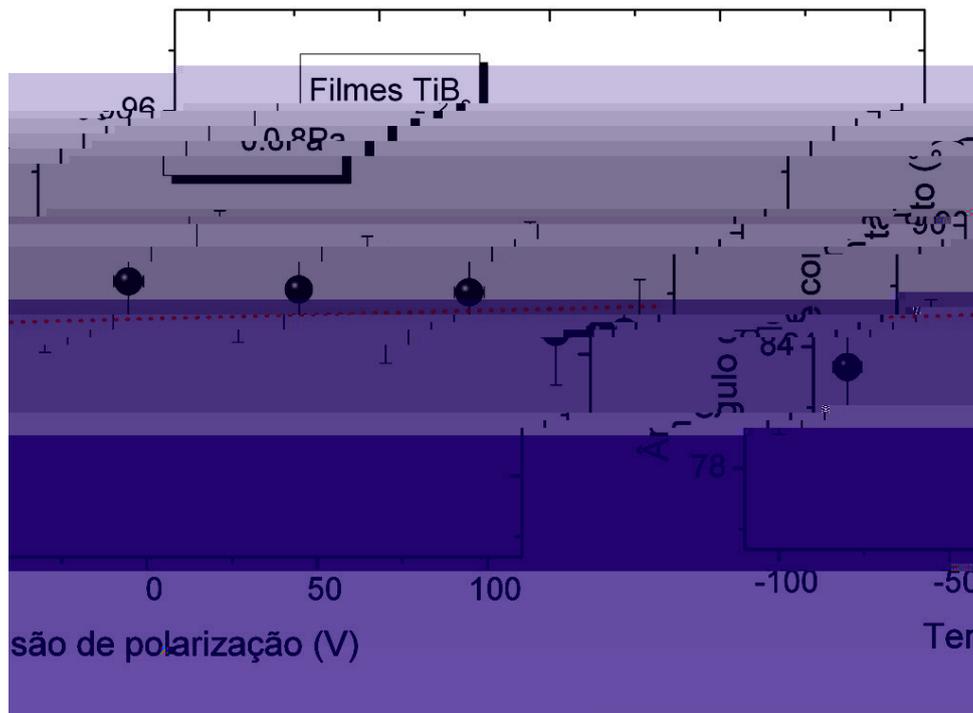


Figura 4.30 Ângulo de contato em função da tensão de polarização aplicada no substrato.

4.3.5.2. Topografia e Rugosidade (RMS)

A topografia das amostras foi feita utilizando um microscópio de força atômica (AFM) e as medidas de rugosidade foram obtidas a partir das imagens de topografia da superfície em áreas de 400nm x 400nm. A varredura foi feita com uma força normal de 80nN. As medidas foram feitas no ar com umidade relativa e a temperatura controladas (43% e 23°C). Os resultados obtidos da rugosidade r.m.s. mostrados na figura 4.31 apresentam valores aumentando de 1,3 a 2,8 nm, para a primeira série de filmes dependente da pressão na câmara de deposição. Os filmes se tornam cada vez mais rugosos, com o aumento da pressão de deposição, o que provocaria a formação de estruturas que tendem a reter umidade (moléculas de água) devido aos vazios presentes na estrutura, e superfícies mais hidrofílicas em concordância aos resultados anteriormente analisados nas medidas de ângulo de contato. Nestes resultados foram feitas várias medidas para cada filme e foi tirada uma média para obter o valor da rugosidade correspondente a cada amostra.

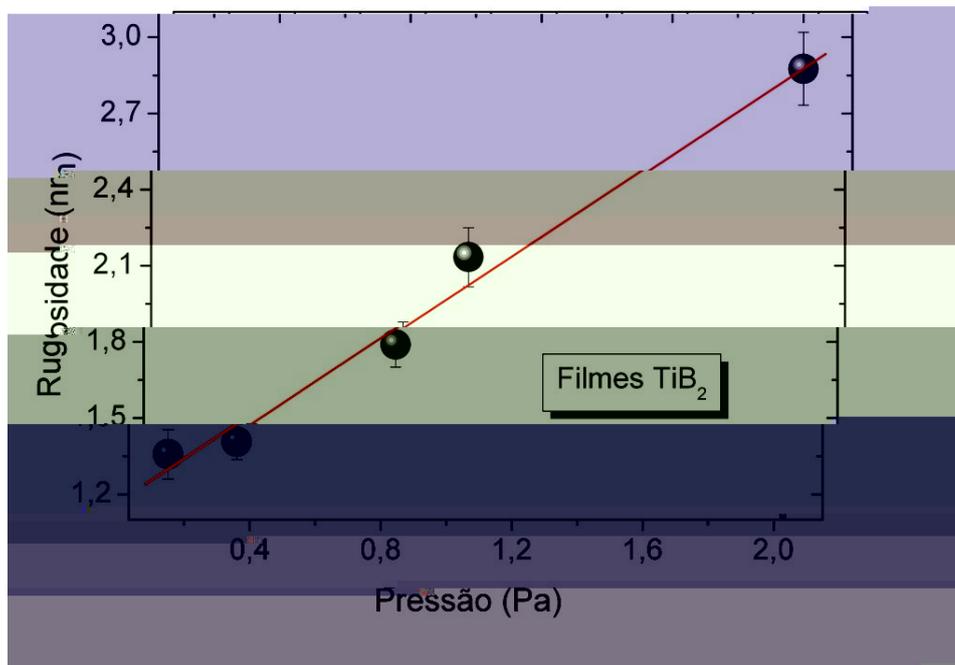


Figura 4.31 Rugosidade quadrática média de filmes de TiB₂ em função da pressão de deposição.

Mostramos na figura 4.32 três imagens da topografia da superfície dos filmes crescidos a diferentes pressões de deposição. Observa-se variação na topografia, confirmando a tendência de tornarem-se os filmes mais rugosos conforme a pressão de deposição aumenta. Quanto maior é a pressão de deposição, menor será o bombardeio iônico e menor a mobilidade sobre a superfície dos filmes em crescimento, resultando em superfícies mais rugosas. A imagem sugere também grãos da ordem de 10-20 nanômetros, como indicado pelas medidas de XRD.

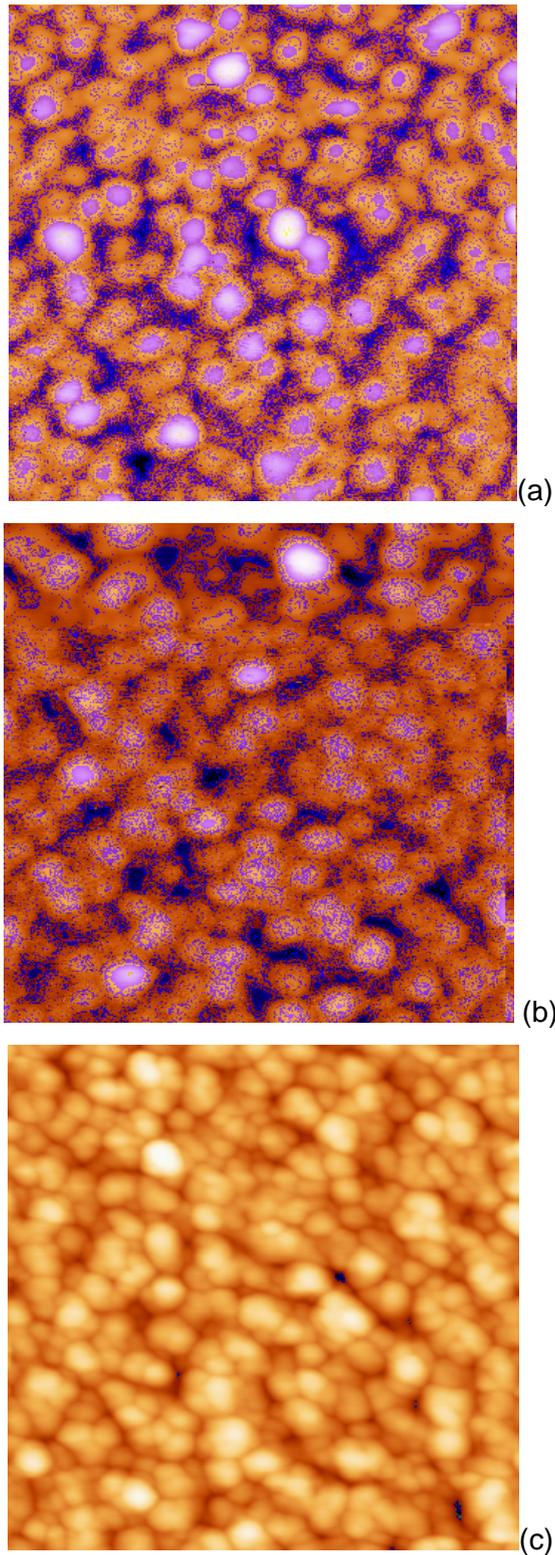


Figura 4.32 Imagens topográficas (escala de varredura: $400nm \times 400nm$) de filmes de TiB_2 : (a) 0,36 Pa (b) 1 Pa e (c) 2 Pa.

Na figura 4.33 é mostrada a dependência da rugosidade com relação à variação do self-bias no substrato. Observa-se um leve aumento no valor da rugosidade r.m.s. conforme a voltagem aplicada torna-se positiva. A exemplo do observado na série anterior quando filmes depositados a menores pressões e, portanto, submetidos a um bombardeio iônico mais intenso têm menores rugosidades. Note que para tensões de polarização maior que zero, a rugosidade é constante. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que a polarização negativa torna o filme mais compacto, pois o bombardeamento iônico é mais intenso durante a deposição. Esta energia depositada na superfície em crescimento provoca um aumento na mobilidade superficial dos átomos, o que provocaria uma menor rugosidade dos filmes. Os erros indicados são calculados a partir do desvio padrão de 5 séries de medidas.

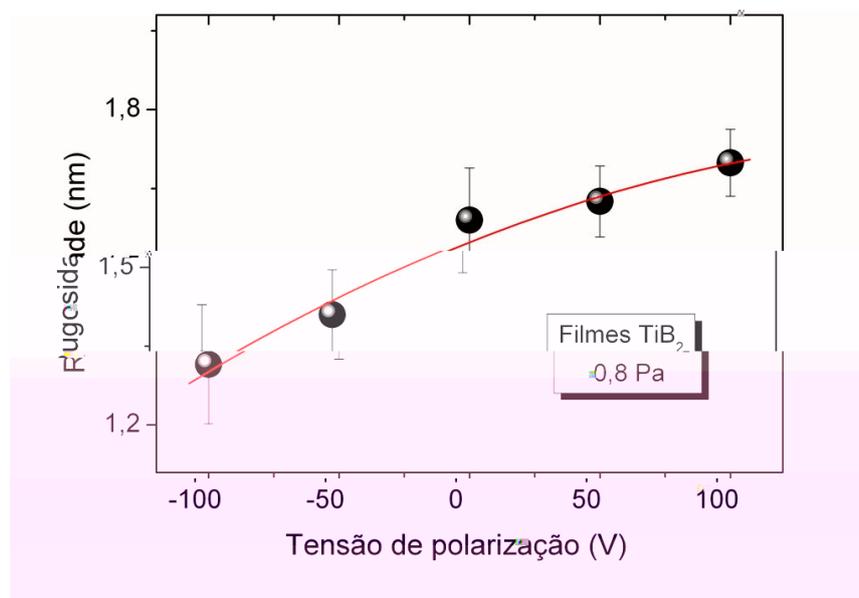


Figura 4.33 Rugosidade quadrática média de filmes de TiB₂ em função da tensão de polarização.

Na figura 4.34 apresentamos os valores do coeficiente de atrito dos filmes em função da pressão na câmara. Estudos em escala nanoscópica, medidas por AFM, mostram que as forças de atrito dependem de processos dependentes da hidrofobicidade dos filmes [77,78]. Um primeiro processo devido às forças de coesão entre duas superfícies em contato e um segundo devido à formação de um capilar causado pela condensação do vapor de água na superfície dos filmes, provocando a formação de meniscos entre a ponta do microscópio e a superfície são responsáveis pelo atrito em escala nanoscópica. Em nosso caso

os filmes tornam-se mais hidrofílicos e o segundo processo aparentemente é o dominante. Em nosso caso os filmes se tornam mais hidrofílicos com o aumento da pressão de deposição, isso leva a um aumento nos valores do coeficiente de atrito. Não foram feitas experiências de medida de força lateral para a segunda série de filmes de TiB_2 .

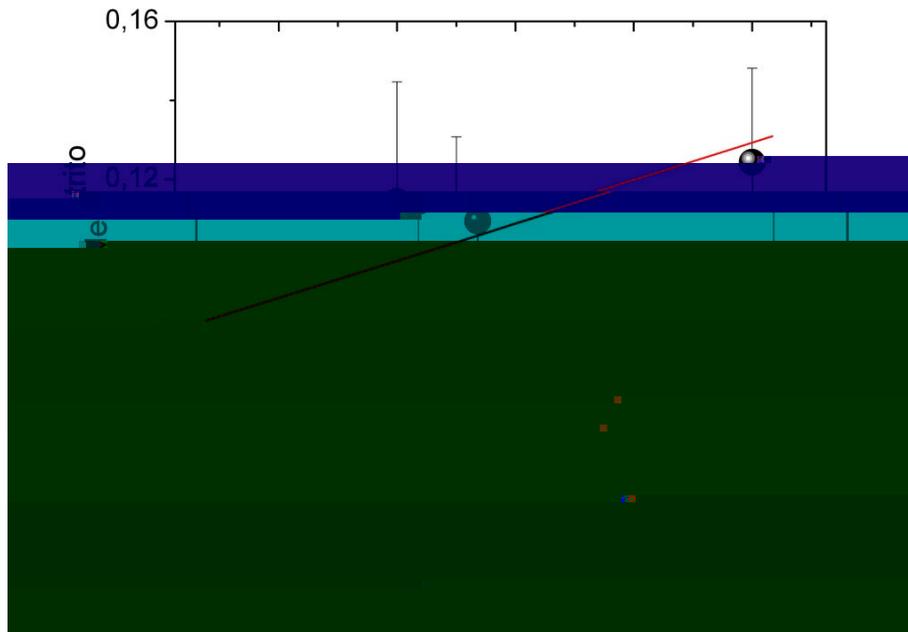


Figura 4.34 Coeficiente de atrito em função da pressão de deposição.

5 Crescimento de filmes de Ti-B-N

5.1. Introdução

O sistema Ti-B-N tem sido estudado há pouco mais de uma década [79-81] devido principalmente a suas boas propriedades mecânicas e tribológicas. Estes compostos exibem uma boa resistência ao desgaste [82] e alta dureza [83,84]. Nesta tese, filmes de Ti-B-N foram depositados por erosão catódica induzida por um plasma d.c. confinado por campo magnético (d.c. magnetron sputtering) de um alvo de diborato de titânio (TiB_2) numa mistura de argônio (Ar) e nitrogênio (N_2). Foi feita uma seqüência de deposições de filmes de Ti-B-N sobre silício cristalino em função da pressão parcial de nitrogênio.

5.2. Parâmetros de deposição

Os filmes de Ti-B-N foram crescidos a partir da erosão de um alvo puro de TiB_2 numa mistura de argônio (99,99% de pureza) e nitrogênio (99,9% de pureza). Todos os filmes foram crescidos sobre substratos de silício cristalino $\langle 100 \rangle$. O fluxo de argônio dentro da câmara foi mantido em $25 \pm 0,1$ sccm e o fluxo de nitrogênio tinha valores de 2,4,8,12 e 16 sccm. A tensão no canhão foi fixada em $-350V \pm 5V$. A pressão total de trabalho no interior da câmara durante todas as séries de filmes foi mantida em 2,0Pa. Os valores das espessuras dos filmes estiveram dentro do intervalo de 130 a 280 nm. Em todas as deposições foi feita uma limpeza prévia do alvo mediante erosão catódica (*rf-sputtering*) para remover impurezas na sua superfície. Não houve quebra de vácuo entre a limpeza e a deposição dos filmes.

A tabela 5.1 resume os parâmetros de deposição utilizados nesta parte do trabalho.

Parâmetros	
Gás precursor	Argônio e Nitrogênio
Substrato	Silício cristalino <100>
Tensão d.c. no canhão	-350V±5V
Pressão de base	2-3x10 ⁻⁴ Pa
Pressão de deposição	2,0 Pa
Fluxo de argônio	25±0,1 sccm
Fluxo de nitrogênio	0-16 sccm
Tensão no porta-amostra	aterrado

Tabela 5.1 Tabela resumindo os parâmetros de deposição de filmes de Ti-B-N.

5.3. Resultados

São apresentados os resultados da caracterização de filmes de Ti-B-N depositados por erosão catódica obtidos utilizando as técnicas de caracterização já descritas anteriormente. Os resultados serão descritos nas seções seguintes.

5.3.1. Taxa de Deposição

A espessura dos filmes, medidas por perfilometria, e o tempo de deposição combinados determinaram a taxa de deposição dos filmes.

Na figura 5.1 é mostrado a dependência entre a taxa de deposição dos filmes de Ti-B-N e o fluxo de nitrogênio no interior da câmara.

Uma forte diminuição da taxa de deposição para maiores quantidades de nitrogênio na atmosfera precursora durante a deposição é verificada. Esta mudança ocorre devido ao envenenamento do alvo pelo nitrogênio durante o processo de deposição, o que reduz a taxa de erosão, além do fato de que a taxa de erosão (sputtering) para íons de argônio ser bem maior que a taxa para íons de nitrogênio [85].

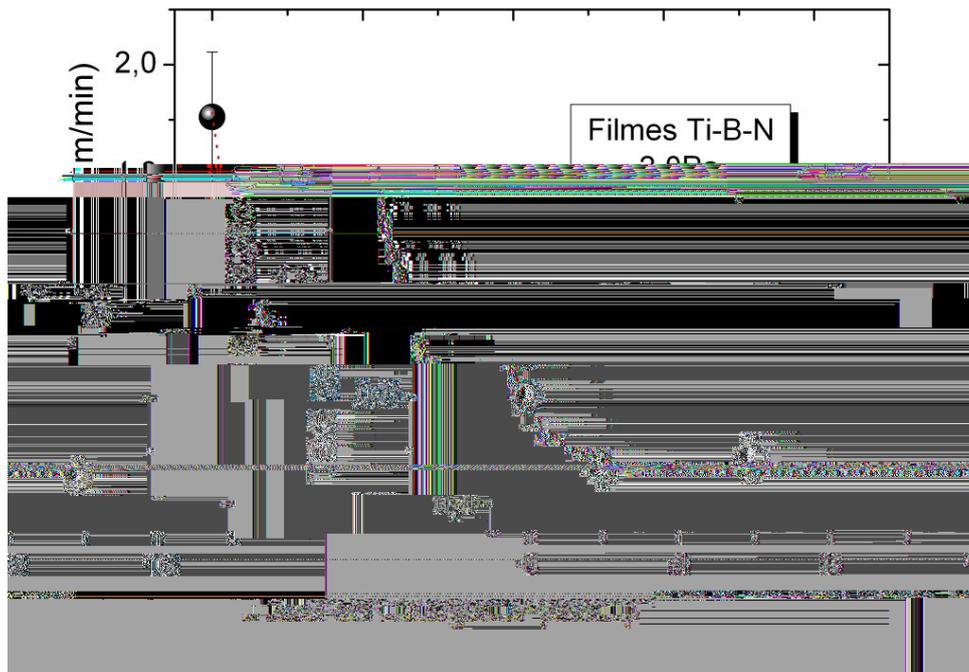


Figura 5.1 Taxa de deposição dos filmes de Ti-B-N em função do fluxo de nitrogênio.

5.3.2. Composição química e densidade atômica

A composição química dos filmes de Ti-B-N foi determinada utilizando-se a técnica de análise por feixe de íons (RBS), empregando feixe de íons de He com energia de 2,0MeV e incidência normal na amostra. A densidade atômica dos filmes foi determinada combinando a densidade atômica por unidade de área fornecida pela análise por RBS e pela espessura medida por perfilometria.

Nas figuras 5.2, 5.3 e 5.4 são mostrados espectros de RBS obtidos em filmes depositados em atmosferas de argônio com fluxo constante e de nitrogênio com o fluxo em 2, 8 e 16 sccm, respectivamente. Nos espectros estão indicadas com setas as posições dos elementos químicos quando presentes na superfície do filme e que são possíveis detectar com essa técnica.



Figura 5.2 Espectro RBS de um filme de Ti-B-N depositado com 2sccm de fluxo de nitrogênio.

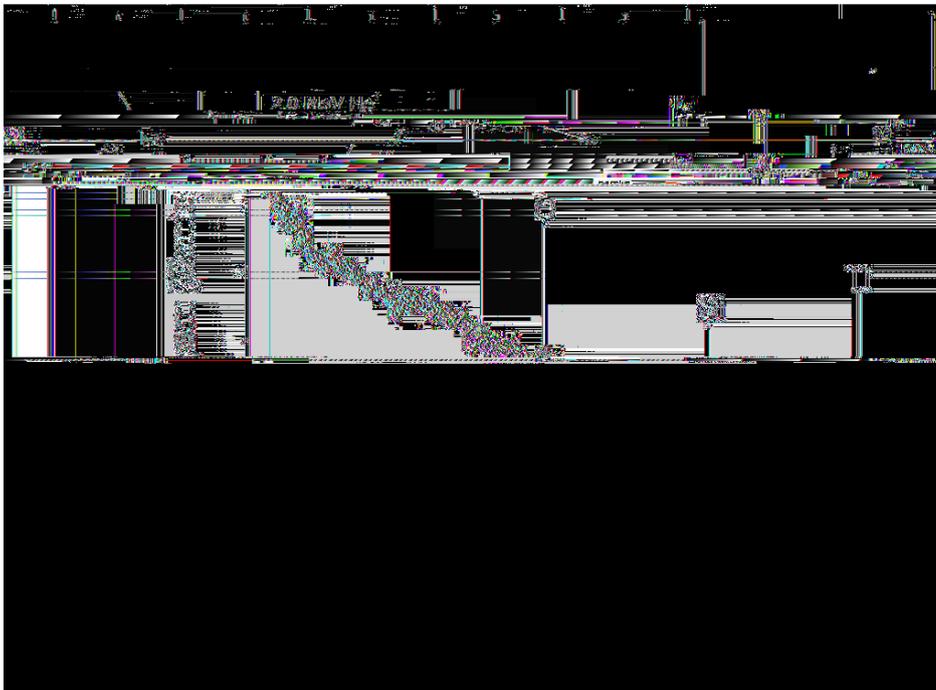


Figura 5.3 Espectro RBS de um filme de Ti-B-N depositado com 8 sccm de fluxo de nitrogênio.

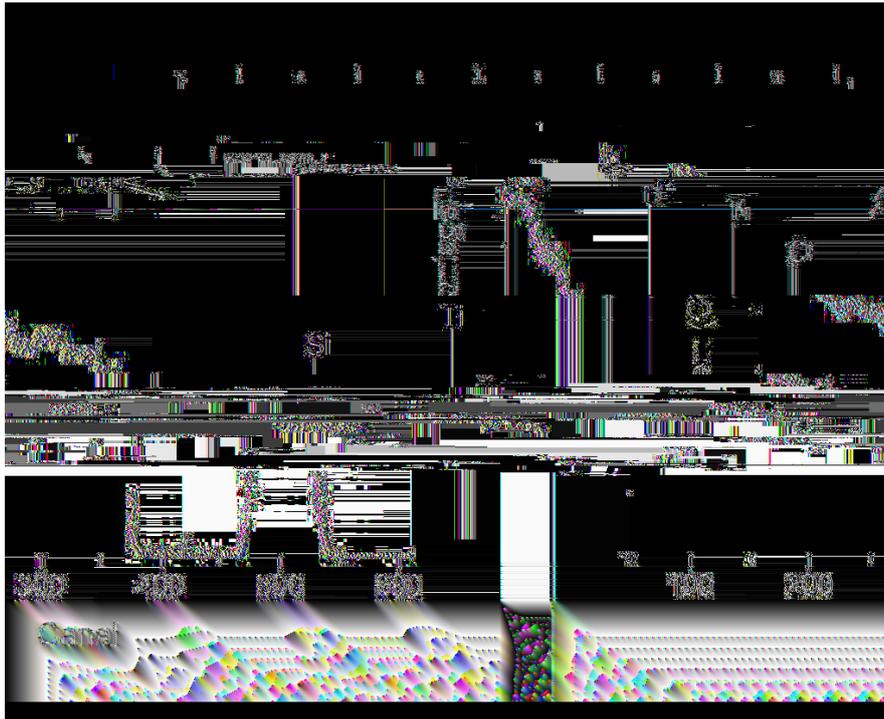


Figura 5.4 Espectro RBS de um filme de Ti-B-N depositado com 16 sccm de fluxo de nitrogênio.

Estão indicados na figura os canais referentes à posição dos elementos boro, nitrogênio e titânio na superfície dos filmes, além do oxigênio presente como impureza no filme.

Nos espectros é fácil notar o aumento progressivo do nitrogênio incorporado nos filmes e a redução da contaminação com oxigênio. A composição química destes filmes é apresentada na tabela 5.2.

amostra	Composição (at.%)				Espessura (nm)	Densidade (10^{23} at./cm ³)
	Ti	B	N	O		
0 sccm	27	59	-	14	275	1.10±0,1
2 sccm	23	37	24	16	144,2	1.10±0,1
4 sccm	21	38	29	12	152	1.15±0,1
8 sccm	20	38	31	11	171,5	1.10±0,1
16 sccm	20	36	36	8	131,5	1.15±0,1

Tabela 5.2 Composição química dos filmes de Ti-B-N em função do fluxo de nitrogênio.

Como é possível perceber na composição química dos filmes, as concentrações de titânio e boro têm um comportamento interessante, já que à medida que o nitrogênio incorpora-se nas amostras a quantidade de titânio e boro diminui, mas a razão entre elas continua sendo aproximadamente 2. Como nas amostras de TiB_2 nota-se a presença de oxigênio nas amostras uniformemente distribuído em todo o volume do filme.

Os valores obtidos da densidade atômica de acordo à incorporação de nitrogênio, figura 5.5, mostram valores quase constantes independentemente do nitrogênio incorporado nos filmes.

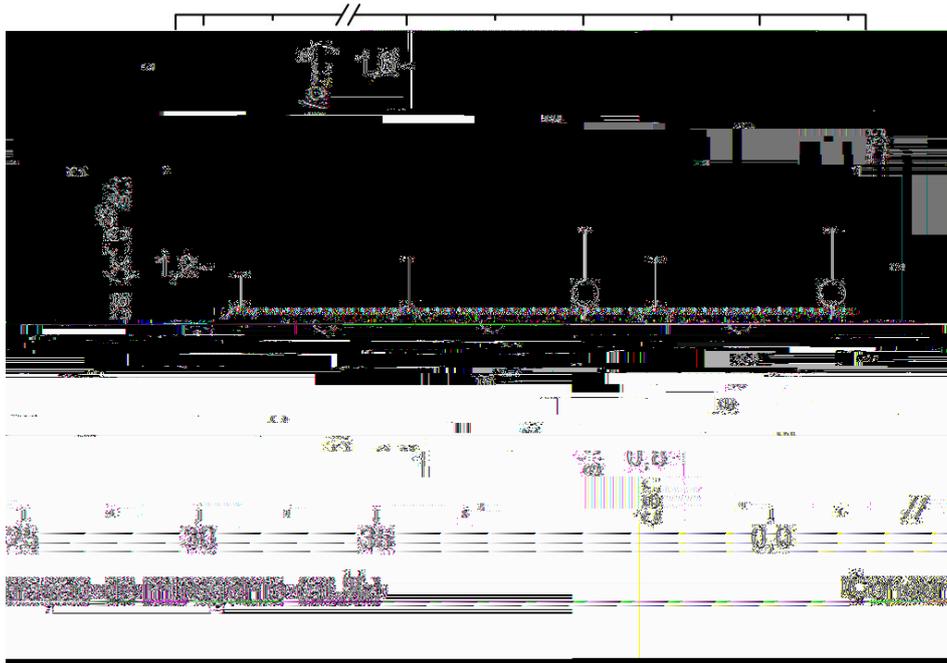


Figura 5.5 Densidade atômica dos filmes em função da concentração de nitrogênio

5.3.3. Análise Estrutural

A análise estrutural foi realizada utilizando duas técnicas de caracterização: Espectroscopia fotoelétrica induzida por raios-x (XPS) e difração por raios-x (XRD). Na análise por XPS é possível determinar as ligações químicas existentes entre os átomos, enquanto que na análise por XRD analisamos a estrutura dos filmes.

5.3.3.1. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-x (XPS)

Todas as medidas de XPS foram realizadas com as mesmas características descritas no capítulo anterior. Foi feita uma varredura inicial na faixa de energia entre 0 e 1100 eV para todas as amostras analisadas a fim de se identificar os picos dos elementos presentes na amostra, boro, titânio e nitrogênio, além da presença de algum contaminante, em nosso caso o oxigênio.

Em seguida foram obtidos espectros com alta resolução dos níveis B_{1s} e Ti_{2p} . Na figura 5.6 podemos observar um espectro obtido para um filme depositado numa atmosfera de Ar- N_2 .

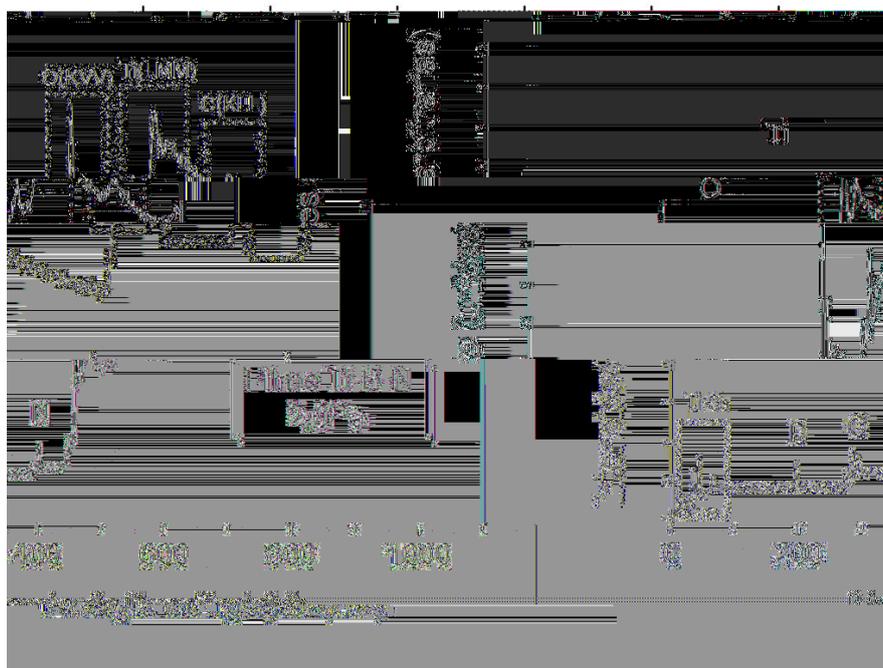


Figura 5.6 Espectro XPS completo de um filme de Ti-B-N.

Nessa figura detalha-se a presença dos picos de boro 1s (186,5 eV), titânio 2p (453,8 eV), nitrogênio 1s (397,9 eV), além do oxigênio 1s (535 eV) e o carbono 1s (284,5 eV). O espectro total também detalha picos *Auger* resultado da emissão de elétrons *Auger*. Devido à presença de carbono como contaminante superficial, será feita a suposição que ele não interfere na estrutura do filme já que a análise por RBS descarta ser importante a presença de carbono no volume das amostras. Na tabela 5.3 estão listadas todas as energias de ligações usadas durante a análise [86].

Linha	Ligação Química	Energia de Ligação (eV)
Ti 2p _{3/2}	Ti	453.8
	TiN	454.9
	TiB ₂	454.5
	TiO	454.8
	TiO ₂	458.5
B1s	TiB	186.2
	TiB ₂	187.6
	BN	190.5
	B ₂ O ₂	192.5
	B ₂ O ₃	193.1
N1s	TiN	397.4
	BN	398.4

Tabela 5.3 Energias de ligações para as ligações químicas estudadas nas regiões indicadas.

As regiões do boro e do titânio para filmes de Ti-B-N são mostradas nas figuras 5.7 e 5.9. A primeira figura (figura 5.7) mostra uma série de espectros XPS típicos na região do boro 1s com diferentes fluxos de nitrogênio na atmosfera precursora. Para o espectro XPS de filmes sem nitrogênio incorporado (TiB₂) foi observado apenas o pico do TiB₂ com energia de ligação 187,6 eV. Com a incorporação do nitrogênio é possível observar a presença de mais dois picos no espectro. Os picos observados são relacionados às ligações TiB (186,2eV) e BN (190,5eV) que concordam com os valores comparados com a literatura existente para estes materiais [87-89]. Para filmes depositados com menor fluxo de nitrogênio só foram observados picos referentes às ligações TiB₂ e BN e para filmes com maior fluxo de nitrogênio a ligação TiB aparece posicionado na energia de 186,2, notando mesmo assim que as ligações TiB₂ e BN continuam predominantes nos espectros. Deste modo, quanto maior a presença de nitrogênio na atmosfera da câmara de deposição, o aumento das ligações BN ocorre à custa da fase TiB₂, sendo que o aparecimento da fase TiB também pode ser explicado pelo consumo de B com o crescimento da fase BN.

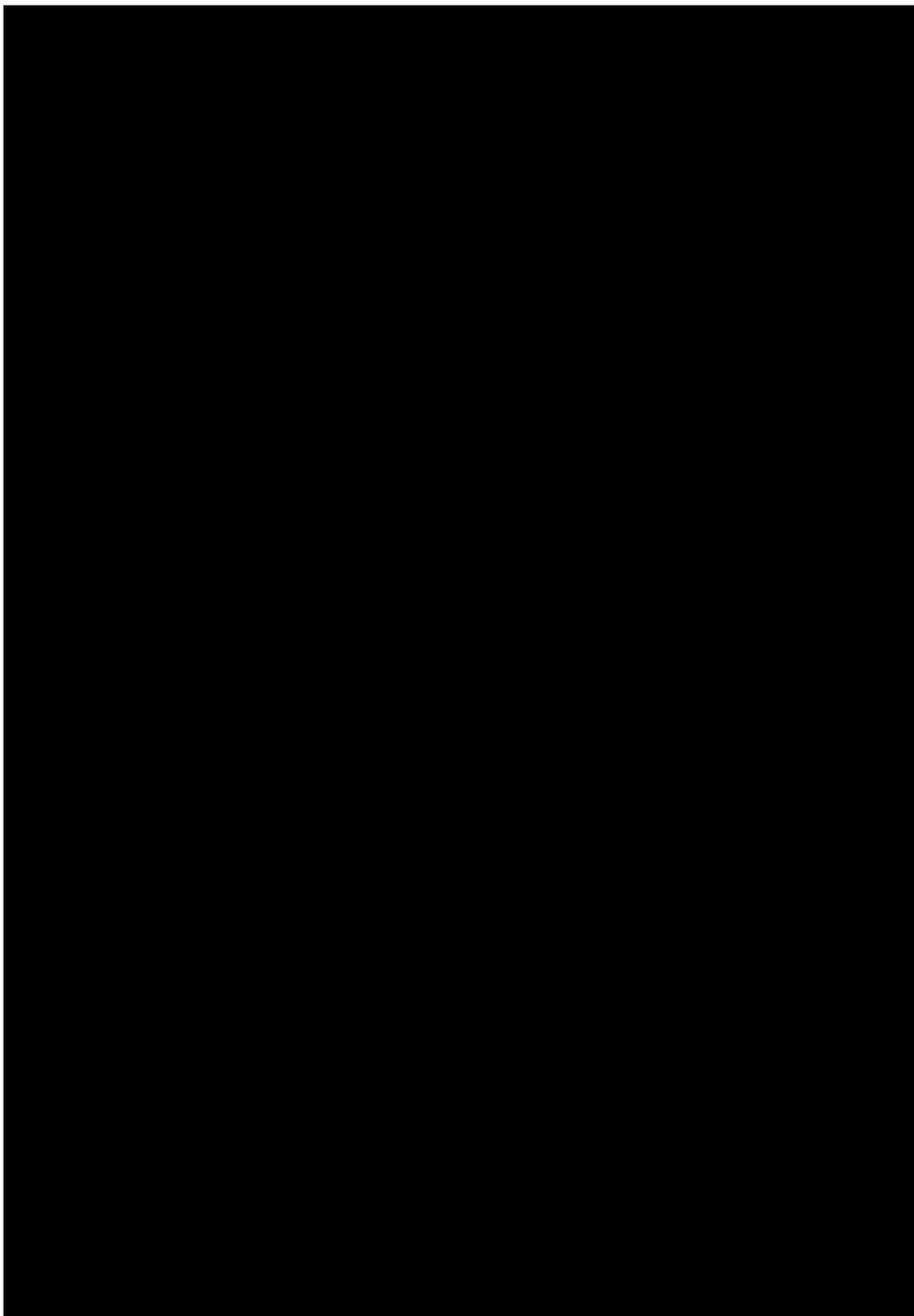


Figura 5.7 Espectros na região do boro 1s para filmes de Ti-B-N.

A figura 5.8 mostra a distribuição das áreas de cada pico presente no espectro XPS na região do boro em função da concentração de nitrogênio. Observa-se que a área do pico de BN aumenta progressivamente até ter a mesma área do pico do TiB_2 . O pico de TiB é mensurável a partir de 27,6 at.% de nitrogênio nos filmes.



Figura 5.8 Distribuição das áreas dos picos presentes nos espectros XPS na região do boro 1s.

A segunda figura (figura 5.9) mostra a série de espectros XPS típicos na região do titânio 2p. Como no capítulo anterior, o pico XPS para filmes de TiB_2 é localizado por volta de 454,5 eV. Neste caso é encontrado que o espectro Ti 2p_{3/2} no filme com 8 sccm de fluxo de nitrogênio, por exemplo, é localizado na energia de ligação 454,55 eV, aproximadamente entre os picos do TiB_2 puro (454.5 eV) e TiN (454.9 eV) [90].

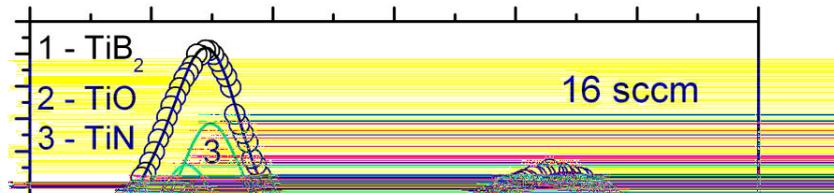


Figura 5.9 Espectros na região do titânio 2p para filmes de Ti-B-N.

Nos espectros XPS na região do titânio 2p para filmes com pouco fluxo de nitrogênio durante a deposição são observados os três picos característicos relacionados às ligações TiB₂, TiO e TiN nas energias de ligações 454.5, 454.8 e 454.9 eV respectivamente. Aumentando o fluxo de nitrogênio a partir de 2sccm se revela a aumento do pico atribuído às ligações TiN.

Na figura 5.10 é apresentada a distribuição das áreas de cada pico presente no espectro XPS na região do titânio em função da concentração de nitrogênio. Observa-se que a área do pico de TiO permanece constante e que as

áreas dos picos de TiB_2 e de TiN têm um comportamento oposto, enquanto o pico de TiB_2 quase desaparece com o aumento da concentração de nitrogênio.

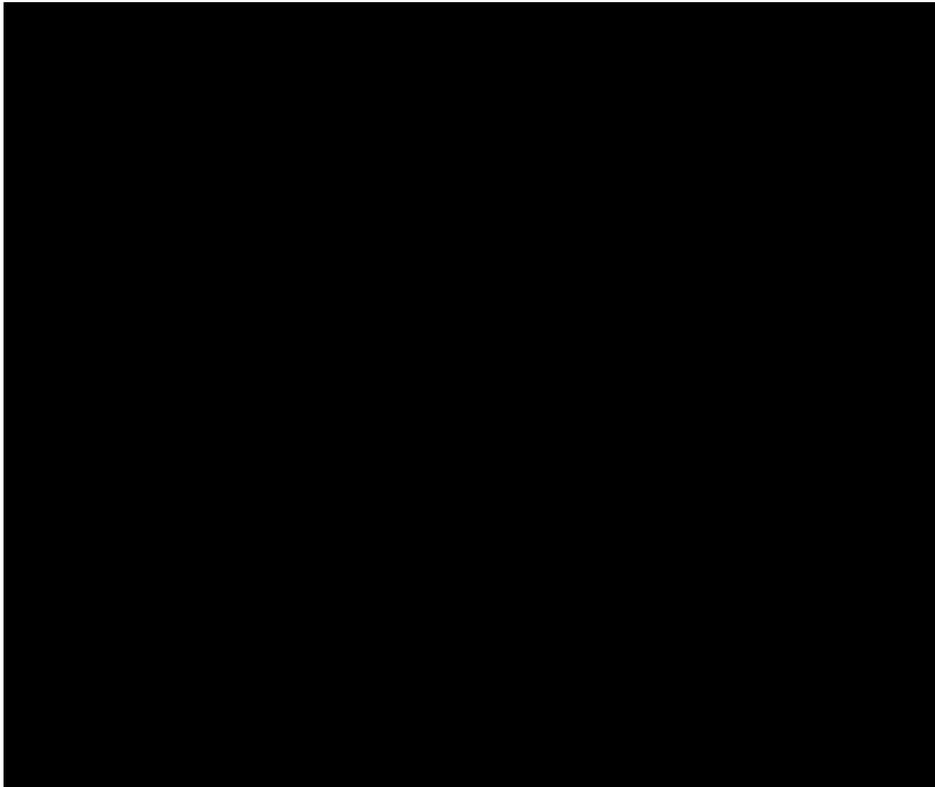


Figura 5.10 Distribuição das áreas dos picos presentes no espectro XPS na região do titânio 2p.

Da análise das figuras 5.8 e 5.10 fica claro que a incorporação de nitrogênio em filmes de TiB_2 leva ao aparecimento das fases BN e TiN , nos dois casos às custas da redução das ligações TiB_2 . A contaminação com oxigênio, também determinada por RBS, é aproximadamente constante e a fase TiO está sempre presente nas análises.

5.3.3.2. Difração por raios-x (XRD)

A estrutura cristalina e a orientação preferencial dos filmes foram analisadas por difração por raios-x (XRD) em baixo ângulo via varredura -2θ , geometria Bragg Brentano, usando uma radiação de $CuK\alpha$ de comprimento de onda de $1,542 \text{ \AA}$. As medidas foram feitas no ar e à temperatura ambiente.

Os espectros para toda a série de filmes de Ti-B-N são mostrados na figura 5.11. É observado nestes espectros coincidência com algumas linhas de posição do TiN , indicando a fase TiN ser a fase predominante nestes filmes.

Filmes de Ti-B-N com maiores quantidades de nitrogênio na sua composição devem oferecer uma contribuição importante das fases cristalinas TiN e BN, já que a análise por XPS indica a existência das ligações TiN e BN nessas amostras. A existência da mistura de fases (TiB₂,BN) só é verificada para filmes com pequena incorporação de nitrogênio. As posições dos picos principais estão levemente deslocados em comparação aos valores dos picos principais de um composto de TiN [41].

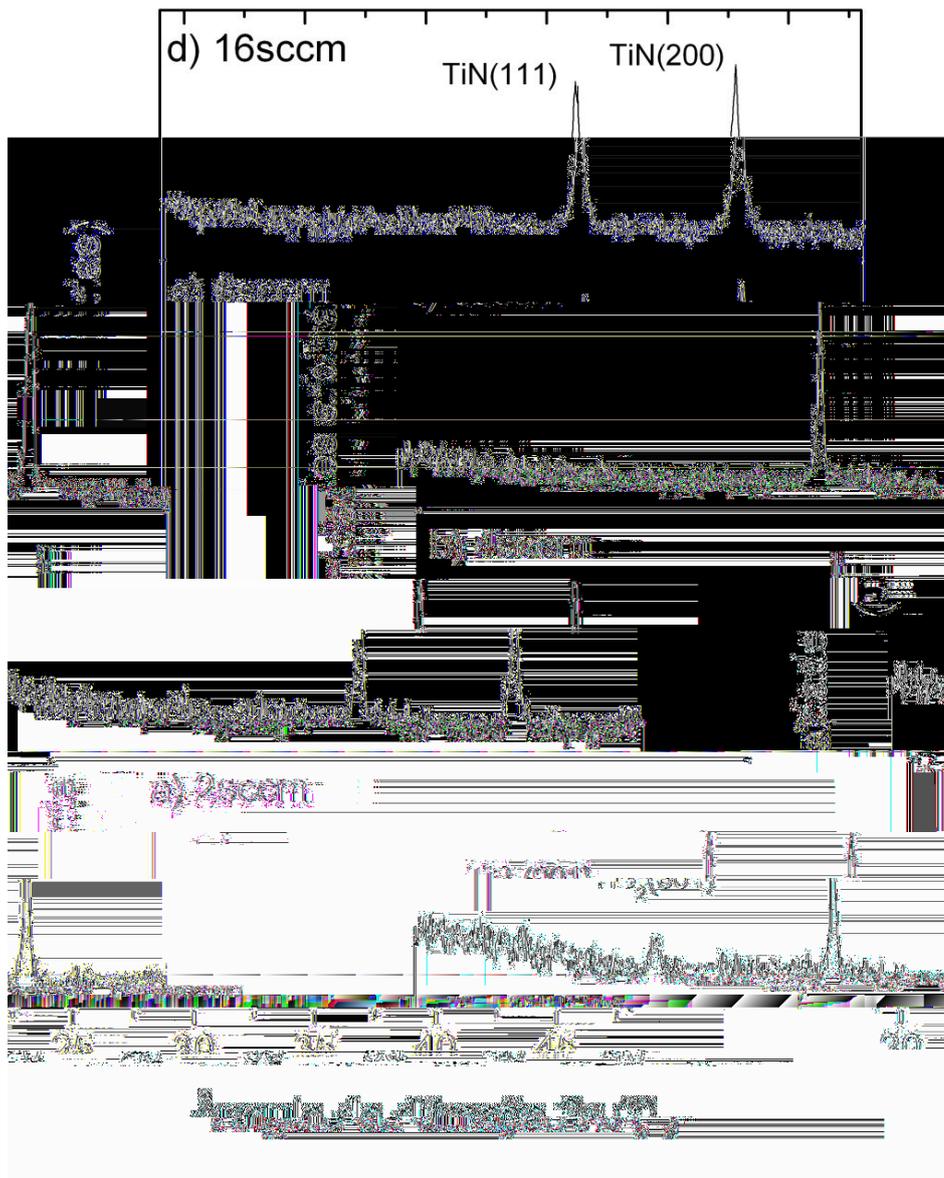


Figura 5.11 Espectros XRD para filmes de Ti-B-N.

Dos espectros na página anterior fica claro que com a incorporação de nitrogênio rapidamente se observa a diminuição dos grãos de TiB_2 , até ao seu completo desaparecimento para filmes depositados com 8 sccm de fluxo de nitrogênio.

A partir das medidas por XRD é possível determinar o tamanho de grão dos filmes a partir das larguras médias dos picos XRD. O tamanho médio dos grãos foi calculado dos picos da fase $TiN(111)$ e $TiN(200)$. A figura 5.12 mostra que a introdução de nitrogênio nos filmes de TiB_2 provoca uma diminuição nos valores do tamanho de grão para a fase TiN na direção (111). Tamanhos de grão foram obtidos a partir do alargamento do pico de difração do $TiN(111)$ com valores oscilando entre 10 e 11,5nm para filmes com maior concentração de nitrogênio. O efeito de redução no tamanho de grão observado em função da concentração de nitrogênio nos filmes pode ser atribuído ao fato de que o aumento de nitrogênio provocaria o crescimento da mistura da fase amorfa (TiB_2 , BN), principalmente crescendo nos contornos de grão de nanocristais de TiN , de modo similar ao observado anteriormente para filmes de Ti-B-N com crescente concentração de boro [92].

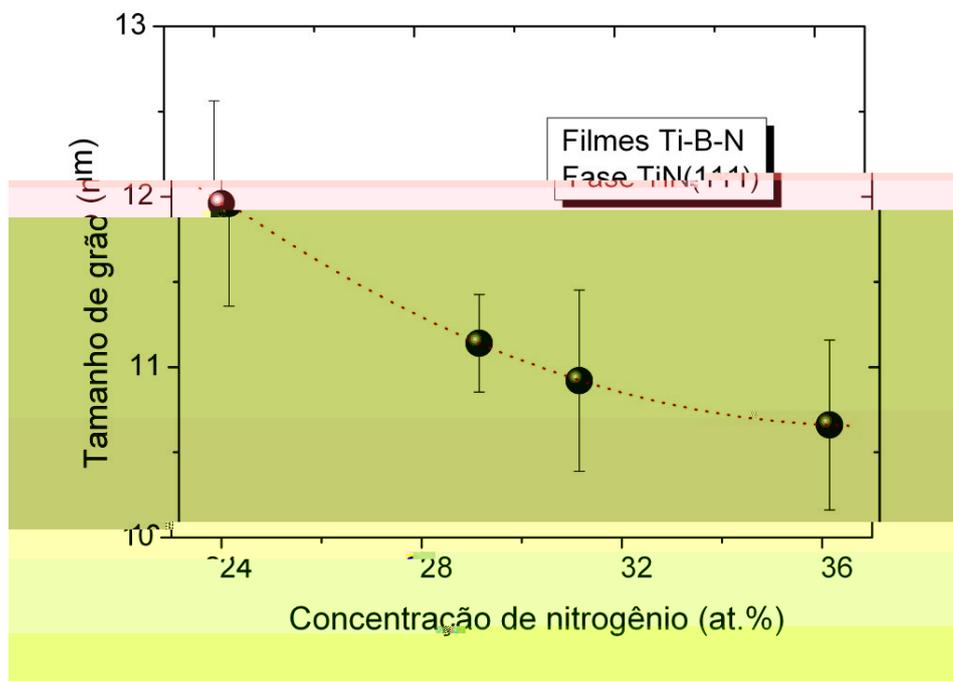


Figura 5.12 Tamanho de grão do $TiN(111)$ em função da concentração de nitrogênio.

Usando-se a fase correspondente a TiN com orientação (200) determinamos tamanhos de grão um pouco maiores que os obtidos com o pico

de difração TiN(111) mas sempre com a tendência a diminuir conforme a concentração de nitrogênio foi aumentando (Figura 5.13).

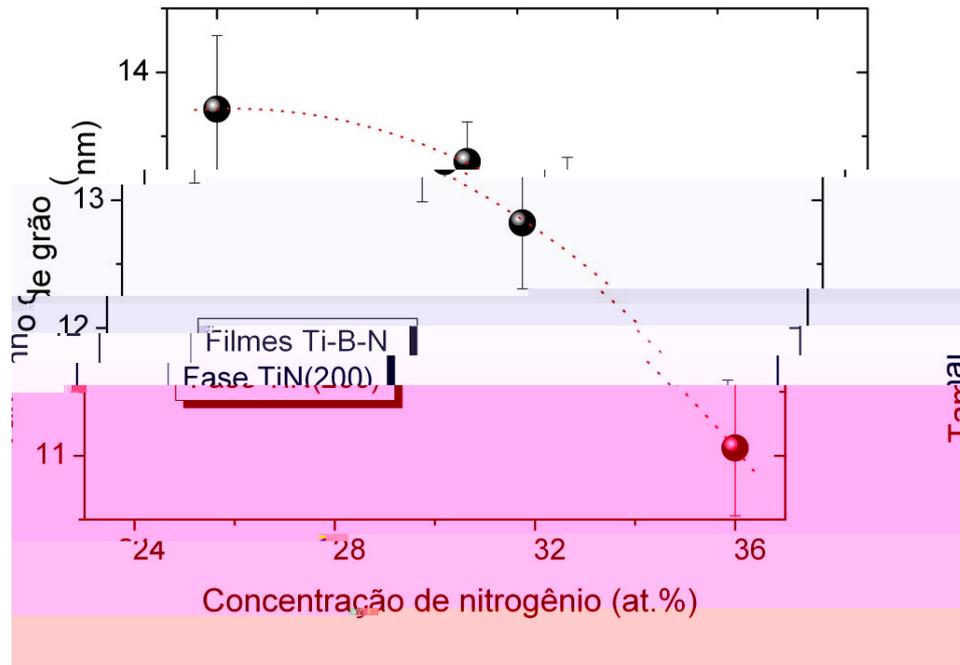


Figura 5.13 Tamanho de grão do TiN(200) em função da concentração de nitrogênio.

5.3.4. Propriedades mecânicas

Para estudar os efeitos do conteúdo de nitrogênio nos filmes de Ti-B-N, foram feitas medidas da tensão interna.

5.3.4.1 Tensão interna

A figura 5.14 mostra a dependência da tensão interna compressiva em função do conteúdo de nitrogênio nas amostras. Foi encontrado que filmes de TiB_2 sem nitrogênio (capítulo anterior) apresentam uma tensão interna compressiva aproximada de 1,0 GPa para pressões de deposição de 2,0 Pa. A tensão interna aumentou com o aumento do conteúdo de nitrogênio nos filmes mostrando um incremento (mais compressivo) até atingir valores de quase 3 GPa de tensão interna compressiva. É possível atribuir este aumento da tensão interna às mudanças estruturais causadas no filme pela incorporação de nitrogênio nele. Possíveis distorções nas ligações formadas no filme, tais como

na fase amorfa BN, provocariam o aumento da tensão interna. O incremento da tensão compressiva destes filmes está em acordo com alguns trabalhos feitos à base destes compostos [87]. Com a incorporação de nitrogênio, tanto as medidas de XPS como de XRD indicam o aparecimento das fases TiN e BN, sendo que só a primeira é cristalina. A fonte para a geração da tensão interna é a formação de α -TiB₂ e, principalmente α -BN, o que provocaria o aumento da tensão compressiva devido à expansão do seu volume durante esse processo de formação.

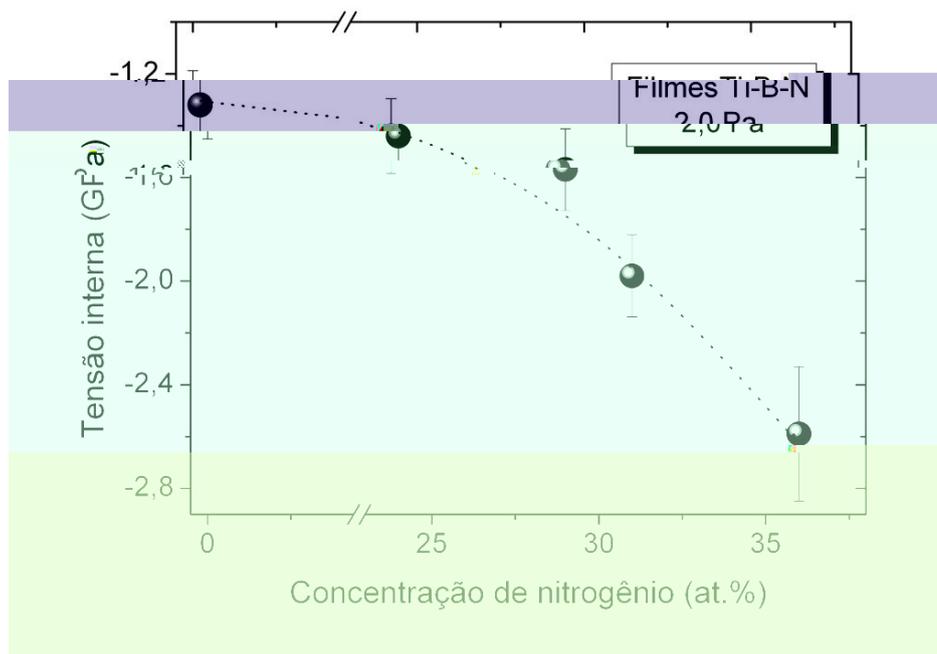


Figura 5.14 Tensão interna dos filmes de Ti-B-N em função do conteúdo de nitrogênio.

5.3.5. Nanotribologia e ângulo de contato

5.3.5.1 Ângulo de contato

O mesmo procedimento da gota *sessile* estático foi utilizado para medir o grau de hidrofobicidade de filmes de Ti-B-N. Na figura 5.15 são mostradas duas imagens das gotas de água sobre a superfície dos filmes formando distintos ângulos de contato.

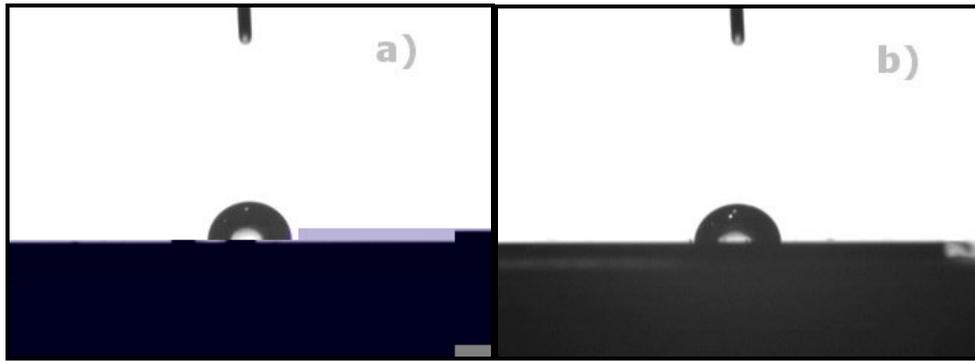


Figura 5.15 Duas imagens de gotas de água com distintos ângulos de contato sobre filmes depositados em diferentes fluxos de nitrogênio: a) 2sccm e b) 16sccm.

Conforme o nitrogênio é incorporado nos filmes é possível medir ângulos de contato ligeiramente maiores. Os resultados destas medidas são representados na figura 5.16. Os valores medidos estão dentro do intervalo entre 78° e 82° e os erros indicados são calculados a partir do desvio padrão de dez séries de medidas para cada filme.

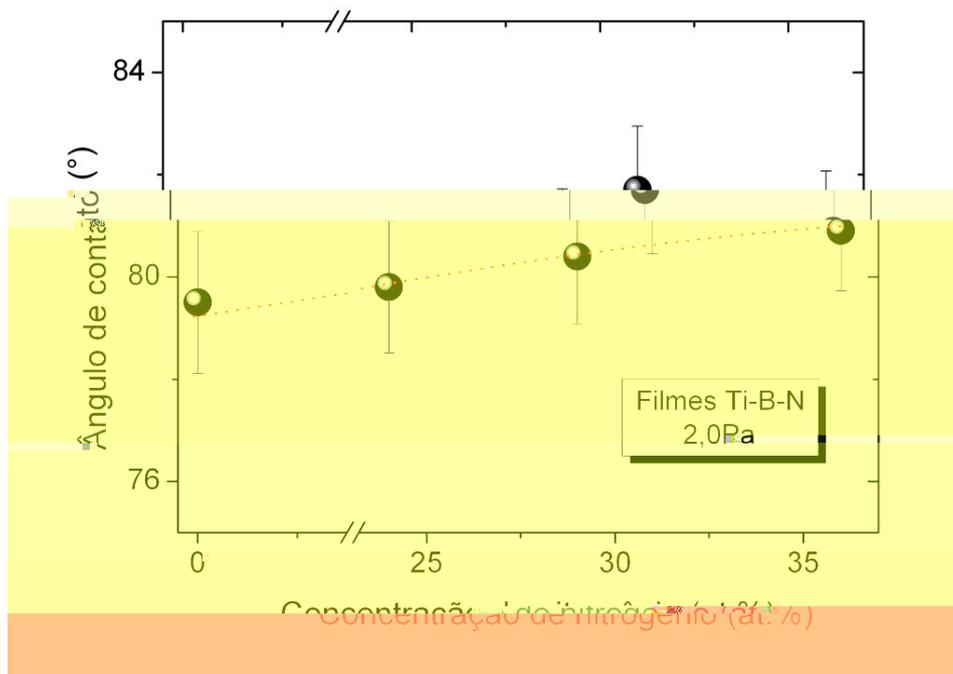


Figura 5.16 Valores do ângulo de contato para filmes de Ti-B-N para diferentes concentrações de nitrogênio.

5.3.5.2. Topografia e Rugosidade (RMS)

A topografia das amostras foi feita utilizando um microscópio de força atômica (AFM) e as medidas de rugosidade foram obtidas a partir das imagens de topografia da superfície em áreas de 400nm x 400nm. As condições de operação foram as mesmas feitas no capítulo anterior. Os resultados obtidos da rugosidade r.m.s. mostrados na figura 5.17 apresentam valores oscilando entre 1,3 a 2,9 nm. Foram feitas várias medidas para cada filme e logo foi tirada uma média para obter cada valor da rugosidade correspondente a cada amostra e o desvio padrão para determinar os erros em cada série de medidas.

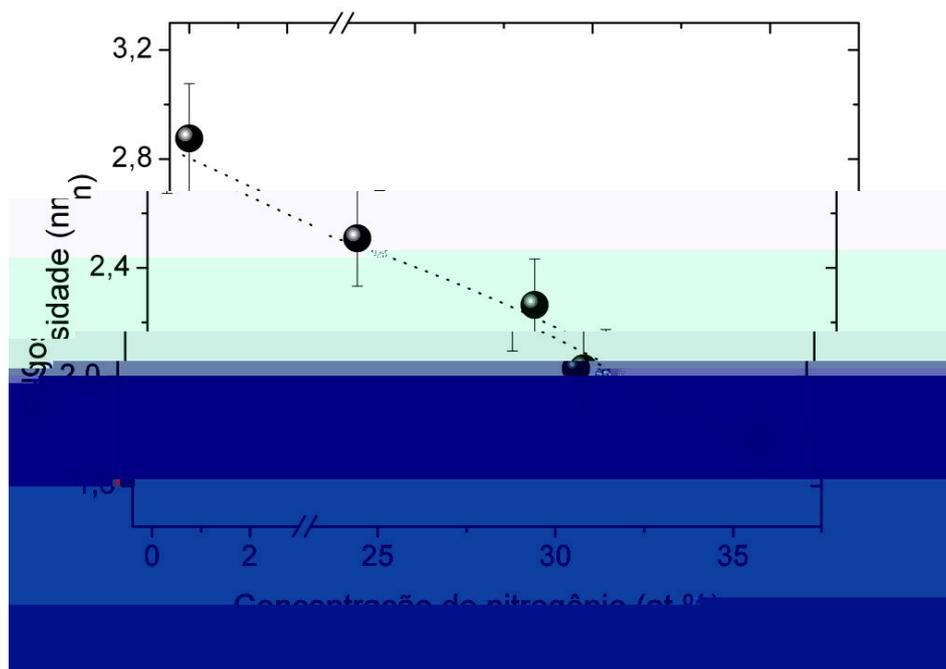


Figura 5.17 Rugosidade quadrática média de filmes Ti-B-N em função do fluxo de N.

Quando mais nitrogênio é incorporado o filme se torna menos rugoso. Foram obtidas imagens da topografia da superfície dos filmes de Ti-B-N. Percebe-se que o filme se torna cada vez menos rugoso, com a sua superfície cada vez mais uniforme, como pode ser visto na figura 5.18.

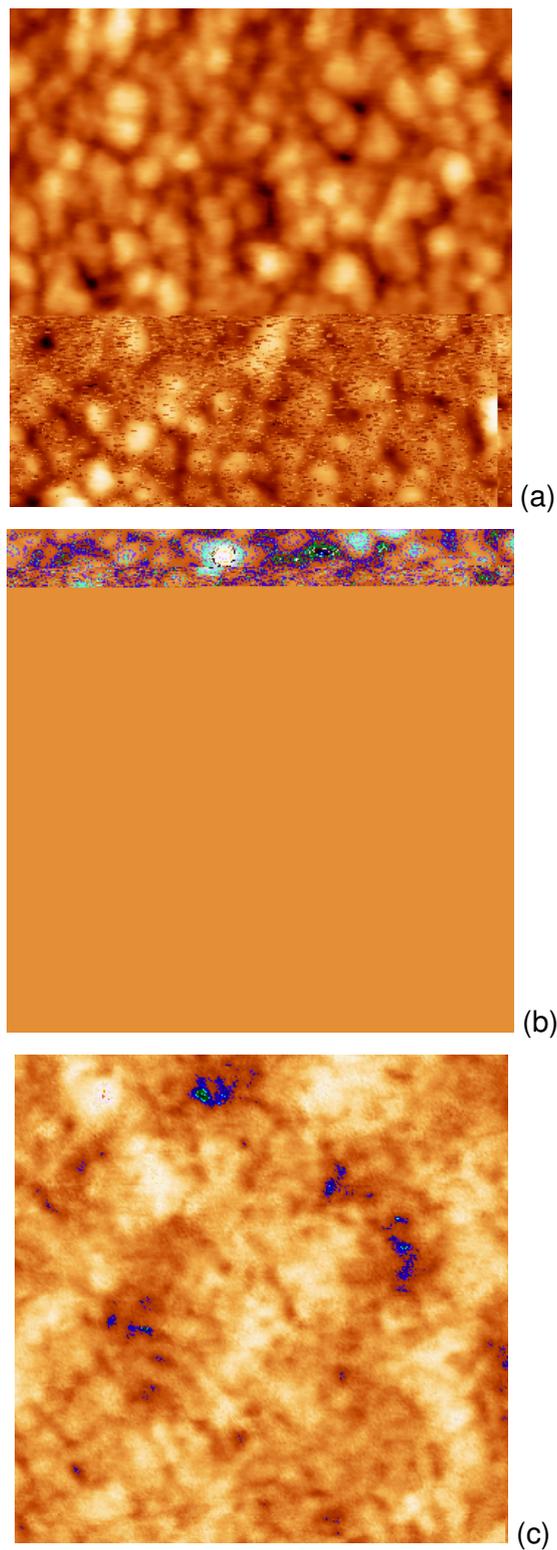


Figura 5.18 Imagens de AFM para filmes de Ti-B-N depositados com diferentes fluxos de nitrogênio: (a) 2sccm (b) 8sccm e (c) 16sccm.

Na figura 5.19 apresentamos os valores do coeficiente de atrito dos filmes em função da concentração de nitrogênio nos filmes. Neste caso os filmes

mostram um ângulo de contato quase constante, mesmo assim estes resultados levam a um aumento nos valores do coeficiente de atrito, aumento que provavelmente tem pouca probabilidade de ter conexão com os resultados de ângulo de contato. Assim sendo, a maior contribuição para o atrito vem da presença de outras fases no material, em particular o TiN, sabidamente um material de alto coeficiente de atrito quando comparado por exemplo a h-BN.

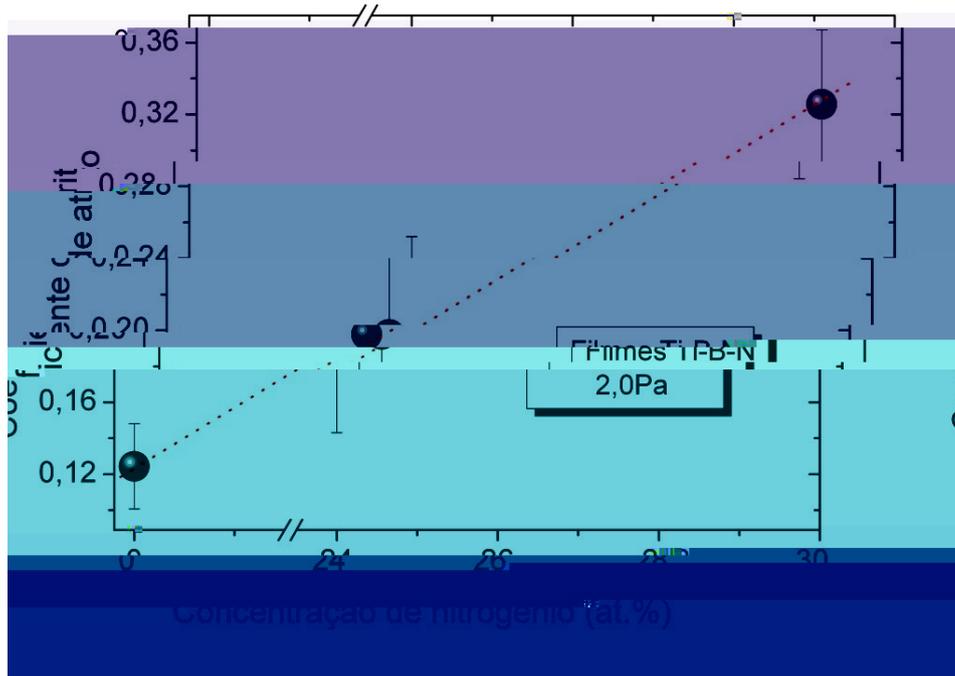


Figura 5.19 Coeficiente de atrito em função da concentração de N.

6

Conclusões e considerações finais

Esta tese revela que a incorporação de nitrogênio em filmes de diborato de titânio, TiB_2 , produz mudanças nas suas propriedades químicas, estruturais e tribológicas. No presente trabalho filmes de TiB_2 e de Ti-B-N depositados por erosão catódica foram crescidos variando-se alguns parâmetros de deposição, tais como a pressão de deposição, tensão de polarização nos substratos e fluxo de nitrogênio na câmara. Para filmes de TiB_2 crescidos com diferentes pressões de deposição de argônio é observada uma tendência para a conservação da razão B/Ti de aproximadamente 2,2. No caso de filmes de TiB_2 crescidos a diferentes tensões de polarização, observa-se um ligeiro aumento na razão B/Ti a medida que a tensão de polarização se torna positiva. As medidas de XPS mostraram espectros típicos de TiB_2 , além de um pico adicional correspondente à ligação TiO, conseqüência da contaminação por oxigênio nos filmes. A estrutura cristalina e a orientação preferencial dos filmes de TiB_2 foram analisadas por difração por raios-x. Em todos os espectros é notada a presença dominante do pico (001) do TiB_2 , indicando uma orientação preferencial de crescimento nessa orientação. A partir destas medidas foi possível determinar o tamanho de grão dos filmes a partir dos espectros XRD. Valores entre 21 e 13 nm são determinados para filmes de TiB_2 em função da pressão de deposição. E uma queda nos valores do tamanho de grão para filmes de TiB_2 conforme a tensão de polarização aumenta, para valores positivos, é observada. Nos dois casos, a existência de um regime mais intenso de bombardeamento durante a deposição do filmes, provavelmente explica esses resultados.

Medidas de tensão interna em filmes depositados com diversas pressões de deposição apresentam tensões internas compressivas de $1,2 \pm 0,5$ GPa, constante em quase todo o intervalo das pressões de deposição. Na série de filmes mudando a tensão de polarização no substrato, os resultados são bastante diferentes. A tensão interna torna-se mais compressiva conforme a tensão de polarização negativa é aumentada, já o uso de tensões de polarização positiva torna os filmes menos compressivos e evita o deslocamento dos filmes do substrato.

O bombardeamento da superfície do filme em crescimento por espécies energéticas, iônicas ou não, parece ser a responsável por esses resultados.

Os filmes também sofreram mudanças nas suas propriedades tribológicas. Análise por AFM mostrou valores de rugosidade oscilando entre 1,2 e 2,8 nm para todos os filmes, além de valores do coeficiente de atrito aumentando conforme a pressão de deposição aumenta, podendo relacionar este resultado com os valores de hidrofobicidade dos filmes.

Os filmes de Ti-B-N foram depositados por erosão catódica reativa, empregando nitrogênio como gás reativo. A análise por RBS determinou a composição química dos filmes observando um aumento progressivo do nitrogênio incorporado, ao mesmo tempo em que se verifica uma diminuição da contaminação por oxigênio. Medidas de XPS determinaram a presença de ligações químicas TiB e BN na região do boro 1s, além da presença de ligações químicas TiB₂, TiO e TiN, observadas na região do titânio 2p para filmes de Ti-B-N. A fase TiN é a fase predominante nos espectros obtidos por XRD e os valores médios do tamanho de grão calculados dos picos da fase TiN mostraram valores variando entre 13,5 e 10,5 diminuindo conforme a concentração de nitrogênio aumenta nos filmes. O aumento da incorporação de nitrogênio nos filmes não contribuiu de forma favorável na tensão interna dos filmes, já que os tornam mais tensionados. Esses resultados são explicados pela formação de a-BN nos contornos de grãos TiN, com provavelmente ligações químicas altamente distorcido. Medidas de TEM com alta resolução espacial serão necessárias para esclarecer este ponto.

A hidrofobicidade dos filmes torna-se ligeiramente maior, e medidas da rugosidade dos filmes diminuem com o aumento da concentração de nitrogênio, tornando os filmes mais lisos. Com todos os resultados apresentados nesta tese, o crescimento de filmes de Ti-B-N se torna interessante por ter qualidades no uso como revestimentos protetores por serem hidrofóbicos e de baixa rugosidade. Como ponto negativo, temos o progressivo aumento da tensão interna desses filmes. Futuros estudos com tratamento térmico, dureza e desgaste dos filmes de Ti-B-N são sugeridos para ressaltar as qualidades destes filmes para o uso deles como revestimentos protetores no uso na indústria.

7

Referências

- [1] R.Kiessling et.al. Acta Chemical Scandinava, 4, 209 (1950)
- [2] M.V. Frandsen, W.S.Williams, J.Hard.Mater. 4, 113 (1993)
- [3] B.Moukoff et al. Materials Letters 60, 1433 (2006)
- [4] L.Wang, R.J.Arsenault, Metall. Trans. A, 22, 3013 (1991)
- [5] M.Kornamnn and R. Funk, Aluminium, 53, 249 (1977)
- [6] C.Feldman, *et al.*, J. Less-Common Met., 79, 221 (1981)
- [7] R.G.Munro, J.Res.Natl.Inst.Stand.Technol. 105, 709 (2000)
- [8] <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=492>
- [9] Mattias Berger, Development and Tribological Characterisation of Magnetron Sputtered TiB₂ and Cr/CrN Coatings, Uppsala University 2001.
- [10] J.Pelleg, Physica B 381, 118 (2006)
- [11] M-L.Wu, X.Lin, V.P.Dravid, Y-W.Chung, M-S.Wong, and W.D.Sproul, Tribol.Lett. 5, 131 (1998)
- [12] H.Karner, J.Laimer, H.Störi, Surf.Coat.Technol. 39-40, 293 (1989)
- [13] R.Gilmore *et al.*, Surf.Coat.Technol. 116-119, 1127 (1999)
- [14] M.A.Nicolet, Thin Solid Films, 52, 415 (1978)
- [15] J.R.Shappirio *et al.* J.Vac.Sci.Technol. A, 3, 2255 (1985)
- [16] A.W.Mullendore et al. Thin Solid Films, 63, 243 (1979)
- [17] A.E.Kaloyeros et al. Phys.Rev.B 38, 7333 (1988)
- [18] J.P.Riviere, P.Guesdon, J.DeLafond, and M.F.Denanot, Thin Solid Films, 204, 151 (1991)
- [19] Y.Yang, Z.Z., X.Wang, X.Lin, J.Han, and J.S.Yoon, Surf.Coat.Technol. 84, 404 (1996)
- [20] G.Sade, and J.Pelleg, Appl.Surf.Sci. 91, 263 (1995)
- [21] R.Wiedemman and H.Oettel, Surf.Eng. 14, 299 (1998)
- [22] J.G.Ryan, S.Roberts, G.J.Slusser, and E.D.Adams, Thin Solid Films 153, 329 (1987)
- [23] T.Shikama, Y.Sakai, M.Fukutomi, and M.Okada, Thin Solid Films 156, 287 (1988)

- [24] T.Larsson, H-O.Blom, S.Berg, and M.Östling, *Thin Solid Films* 172, 133 (1989)
- [25] H-O.Blom, T.Larsson, S.Berg, and M.Östling, *J.Vac.Sci.Technol. A* 7, 162 (1989)
- [26] B.Matthes, E.Broszeit, and K.H.Kloos, *Surf.Coat.Technol.* 44,721 (1990)
- [27] W.Herr, B.Matthes, E.Broszeit, and K.H.Kloos, *Mater.Sci.Eng. A* 140, 616 (1991)
- [28] J.Chen, and J.A.Barnard, *Mater.Sci.Eng. A* 191, 233 (1995)
- [29] H.Deng, J.Chen, R.B.Inturi, and J.A.Barnard, *Surf.Coat.Technol.* 76-77, 609 (1995)
- [30] P.Losbichler and C.Mitterer, *Surf.Coat.Technol.* 97, 567 (1997)
- [31] R.Wiedemman, H.Oettel, and M.Jarencz, *Surf.Coat.Technol.* 97, 313 (1997)
- [32] E.Kelesoglu and C.Mitterer, *Surf.Coat.Technol.* 98, 1483 (1998)
- [33] M-L.Wu, Z.Yang, Y-W.Chung, M-S.Wong, and W.D.Sproul, *ASME J.Tribol.* 120, 179 (1998)
- [34] M.Berger, M.Larsson, and S.Hogmark, *Surf.Coat.Technol.* 124, 253 (2000)
- [35] X.Wang, P.J.Martin, and T.J.Kinder, *Surf.Coat.Technol.* 78, 37 (1996)
- [36] B.Todorovic, T.Jokic, Z.Rakocevic, Z.Markovic, B.Gakovic, and T.Nenadovic, *Thin Solid Films* 300, 272 (1997)
- [37] W.Herr and E.Broszeit, *Surf.Coat.Technol.* 97, 335 (1997)
- [38] <http://www.kennametal.de>
- [39] T.P.Mollart, J.Haupt, R.Gilmore, W.Gissler, *Surf.Coat.Technol.* 86/87, 231 (1996)
- [40] David.A.Glocker, S.Ismat Shah, *Handbook of Thin Film Process Technology*, 98/1 Reactive Sputtering, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1998)
- [41] Mitsuharu Konuma, *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag Telos, 1992
- [42] W.R.Grove, *Phil.Trans.Roy.Soc.London A* 142, 87 (1852)
- [43] R.W.Berry, *US Patent* 2, 993, 266 (1961)
- [44] W.D.Westwood *Physics of Thin Films*, Vol.14, eds. M.H.Francombe and J.L.Vossen, Academic Press, New York (1989)
- [45] M.Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Second Edition (1991)
- [46] J.A.Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7, 239 (1977)

- [47] W.K.Chu, J.W.Mayer, M.A.Nicolet, Backscattering Spectrometry, Academic Press, New York (1978)
- [48] L.R.Doolittle, Nuclear Inst.Meth.Phys.Res.B 9, 344 (1985)
- [49] L.R.Doolittle, Nuclear Inst.Meth.Phys.Res.B 15,227 (1986)
- [50] D.Briggs and M.P.Seah, Practical Surface Analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. John Wiley & Sons Ltd. (1982)
- [51] J.F.Watts, J.Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. John Wiley & Sons Ltd. (2003)
- [52] G.C.Stoney, Proc.R.Soc.London, Ser.A 32, 172 (1909)
- [53] J.W.Zou, K.Schmidt, K.Reichelt, B.Strizker, J.Vac.Sci.Technol. A 6, 3103 (1988)
- [54] M.E.Schroder, Journal of Colloid and Interface Science, 213, 602 (1999)
- [55] T.Young, Philos.Trans.R.Soc.London 95, 65 (1805)
- [56] M.E.H.Maia da Costa, Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUC-Rio (2005)
- [57] G.Binning, C.F.Quate and C.Gerber, Phys.Rev.Lett.56, 930 (1986)
- [58] G.V.Dedkov, Phys.Stat.Sol.(a) 179, 3 (2000)
- [59] R.W.Carpick, Chem.Rev. 97, 1163 (1997)
- [60] E.Liu, B.Blanpain, J.P.Celis, Wear 192, 141 (1996)
- [61] J.M.Neumeister, W.A.Ducker, Rev.Sci.Instrum. 65, 2527 (1994)
- [62] R.R.M.Zamora, Tese de Doutorado, Departamento de Física, PUC-Rio (2005)
- [63] M.Berger, L.Karlsson, M.Larsson, S.Hogmark, Thin Solid Films 401, 179 (2001)
- [64] M.Berger, L.Karlsson, S.Hogmark, Surf.Coat.Technol. 124, 253 (2000)
- [65] J.G.Ryan, S.Roberts, G.J.Slusser, Thin Solid Films, 153, 329 (1987)
- [66] J.Pelleg, G.Sade, J.Appl.Phys. 91, 6099 (2002)
- [67] L.G.Jacobsohn, F.L.Freire Jr. J.Vac.Sci.Technol. A 17, 2841 (1999)
- [68] XPS Peak Software, <http://icp.csic.es/xps/programs.html#xpspeak>
- [69] D.A.Shirley, Phys.Rev.B 5, 4709 (1972)
- [70] Y.H.Lu, Y.G.Shen, Z.F.Zhou and K.Y.Li, J.Vac.Sci.Technol. A 24, 340 (2006)
- [71] Y.H.Lu, Z.F.Zhou, P.Sit, Y.G.Shen, K.Y.Li, and Haydn Chen, Surf.Coat.Technol. 187, 98 (2004)
- [72] J.Pelleg, G.Sade, M.Sinder, D.Mogilyanski, Physica B 381, 118 (2006)

- [73] J.Ye, S.Ulrich, K.Sell, H.Leiste, M.Stüber, H.Holleck, Surf.Coat.Technol. 174-175, 959 (2003).
- [74] L.G.Jacobsohn, R.D.Averitt and M.Nastasi, J.Vac.Sci.Technol. A 21, 1639 (2003)
- [75] B.D.Cullity, Elements of X-ray diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley (1978)
- [76] S.Q.Wang, MRS Bull. 19, 30 (1994)
- [77] R.Prioli, L.G.Jacobsohn, M.E.H.Maia da Costa and F.L.Freire Jr. Tribology Letters, 15, 177 (2003)
- [78] E.Riedo, L.Francis and H.Brune, Physical Review Letters, 88, 185505 (2002)
- [79] T.P.Mollart et.al. Surf.Coat.Technol. 86-87, 231 (1996)
- [80] L.Chaleix et.al. Surf.Coat.Technol. 91, 74 (1997)
- [81] C.Héau et.al. Surf.Coat.Technol. 116-119, 302 (1999)
- [82] C.Héau et.al. Surf.Coat.Technol. 108-109, 332 (1998)
- [83] B.Matthes et.al. Surf.Coat.Technol. 57, 97 (1993)
- [84] W.Gissler, Surf.Coat.Technol. 68-69, 556 (1994)
- [85] J.A.Tornton, S.A.E.Trans. 82, 1787 (1974)
- [86] J.Moulder, W.F.Stickle, P.E.Sobol and K.D.Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics (1992)
- [87] Y.H.Lu et.al. Surf.Coat.Technol. 201, 1228 (2006)
- [88] M.A.Baker et.al. J.Vac.Sci.Technol. A 15(2), 284 (1997)
- [89] P.Karvankova et.al. 163-164, 149 (2003)
- [90] D.Briggs, Practical Surface Analysis, Second Edition, Wiley (1996)
- [91] R.N.Wenzel, Indust.Engen.Chem. 28, 988 (1936)
- [92] Z.J.Liu, Y.H.Lu and Y.G.Shen, J.Mater.Res. 21, 82 (2006)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)