

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE NITRETO DE TITÂNIO DEPOSITADOS POR DESCARGA A PLASMA EM GAIOLA CATÓDICA

Sandro Santos da Silva¹, Leonardo Cabral Gontijo¹, Sukarno Olavo Ferreira² & Cintia de Laet Ravani Bottoni¹

RESUMO

SILVA, S.S; GONTIJO, L.C.; FERREIRA, S.O.; BOTTONI, C.L.R.. Caracterização de filmes finos de Nitreto de Titânio depositados por descarga a plasma em gaiola catódica. *Perspectivas Online: Exatas & Engenharia*, v. 08 , n. 21, p. 33 - 44, 2018.

Filmes de nitreto de titânio foram depositados em substratos de vidro borossilicato por descarga a plasma em gaiola catódica com furos e sem furos nas laterais. Cada filme foi depositado com uma pressão de trabalho de nitrogênio e hidrogênio de 1,9 Torr na temperatura 435°C. As propriedades estruturais, ópticas e elétricas foram investigadas para compreender o efeito da presença ou não

de furos nas laterais da gaiola catódica sobre elas. Os menores valores de resistividade elétrica foram encontrados nos filmes depositados na gaiola com furos e com fluxos de gases de 72 sccm de N₂ e de 128 sccm de H₂. Os maiores valores de transmitância foram encontrados nos filmes depositados na gaiola sem furos e fluxo de gases de 178 sccm de N₂ e 22 sccm de H₂.

Palavras-chave: Filme fino; nitreto de titânio; plasma; gaiola catódica.

ABSTRACT

Titanium nitride films were deposited on borosilicate glass substrates by plasma discharge in a cathodic cage with holes and without holes in the sides. Each film was deposited with a working pressure of nitrogen and hydrogen of 1.9 Torr at the temperature 435 ° C. Structural, optical and electrical properties were investigated to understand the effect of the presence or absence of holes in

the sides of the cathodic cage on them. The lowest values of electrical resistivity were found in the films deposited in the cage with holes and with gas flows of 72 sccm of N₂ and of 128 sccm of H₂. The highest values of transmittance were found in the films deposited in the cage without holes and gas flow of 178 sccm of N₂ and 22 sccm of H₂.

Keywords: Thin film; titanium nitride; plasma; cathodic cage.

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Unidade Vitória.

Rua General Aristides Guaraná, nº 38, Centro, CEP: 29190014, Aracruz, ES, Brasil;

²Universidade Federal de Viçosa, Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Física. Av. P. H. Rolfs, sn, Campus UFV, CEP: 36571-000, Vicososa, MG, Brasil.

(*) e-mail: sandrosantodasilva@gmail.com

Data de recebimento: 05/10/2018. Aceito para publicação: 10/09/2018.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as diversas técnicas de Deposição Física de Vapor (*Physical Vapor Deposition - PVD*), destaca-se a deposição de filmes finos em descarga de gaiola catódica, a qual se baseia na Pulverização Catódica (*Sputtering*) e trata-se de uma das mais recentes técnicas de deposição de filmes finos. A gaiola catódica foi desenvolvida e patenteada pelo Laboratório de Processamento de Materiais por Plasma da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) (PI0603213-3) para ser utilizada inicialmente nos processos de nitretação. A gaiola consiste de uma chapa cilíndrica com furos e uma tampa circular também com furos similares (veja Figura1), tendo como percussora a tela ativa (*active screen*) (SOUSA et al., 2006).

Pesquisadores da UFRN observaram que parte dos íons arrancados das janelas das gaiolas durante o processo de nitretação, sob determinadas condições, eram depositados sobre substrato de vidro colocados previamente dentro da gaiola. Eles determinaram a taxa de deposição sobre esses substratos. Na deposição de filmes finos por plasma com o uso de gaiola catódica, o plasma é formado sobre a gaiola, a qual funciona como catodo e a parede da câmara como o ânodo, permitindo assim que o plasma formado não atue diretamente na superfície das amostras, as quais permanecem em potencial flutuante, posicionadas em uma superfície isolante como, por exemplo, a alumina (DAUDT et al., 2012). Átomos são arrancados da parede da gaiola pelo processo de “sputtering” e combina-se com o gás reativo da atmosfera do plasma resultando em compostos que irão se depositar no substrato, formando os filmes finos (DAUDT et al., 2011).

A escolha do titânio como material para a confecção da gaiola catódica e a atmosfera do plasma contendo nitrogênio deu-se com o intuito de obter filmes de nitreto de titânio. Essa escolha se deve ao conjunto de excelentes propriedades que o nitreto de titânio possui, tais como elevada dureza, elevado ponto de fusão e boa condutividade elétrica. Devido a essas propriedades, o nitreto de titânio tem sido muito utilizado nas indústrias mecânicas e eletrônicas (XU et al., 1998), em revestimentos de ferramentas de corte (PENG et al., 2003), em revestimentos para biomateriais (DAUDT et al., 2011), em revestimentos de peças decorativas e também como barreira difusiva em semicondutores (MENG e SANTOS, 1996).

O objetivo maior deste trabalho é mostrar a eficácia da técnica de deposição de filmes finos por descarga de gaiola catódica em duas condições de fluxo gasoso na formação de filmes de nitreto de titânio nos dois tipos de gaiola. Além disso, verificar a influência desses dois tipos de gaiolas quanto às propriedades ópticas e as elétricas dos filmes depositados.

2. METODOLOGIA

O material utilizado como substrato para deposição dos filmes são lâminas de vidro de borossilicato com dimensões de 10 mm de largura, 25 mm de comprimento e 2 mm de espessura. Os substratos tiveram suas bordas lixadas com lixa d'água de SiC com granulometria de 80# e 150#. Depois de lixadas, as lâminas de vidro foram limpas com banho de álcool em ultrassom (Unique, USC-1850A) por 1 minuto e secas em corrente de ar quente (60°C).

As gaiolas catódicas utilizadas foram confeccionadas em titânio comercialmente puro grau II, sendo que em uma delas não há furos nas laterais, enquanto na outra gaiola existem furos nas laterais. Entretanto, em ambos os casos, o número de furos nas tampas são distribuídos uniformemente com as mesmas configurações (12 furos nas tampas com $\Phi = 12$ mm cada), conforme a Figura 1.



Figura 1 - Gaiolas catódicas com furos e sem furos nas laterais

Antes de cada procedimento de deposição, as gaiolas catódicas foram quimicamente limpas em solução química de ácido nítrico 5% (volume/volume) e ácido fluorídrico 10% (volume/volume).

As deposições foram realizadas em um reator de nitretação a plasma pulsado (SDS, Thor NP 5000), confeccionado em aço inoxidável AISI 304 com 70 cm de altura e 50 cm de diâmetro, conforme esquema da Figura 2.

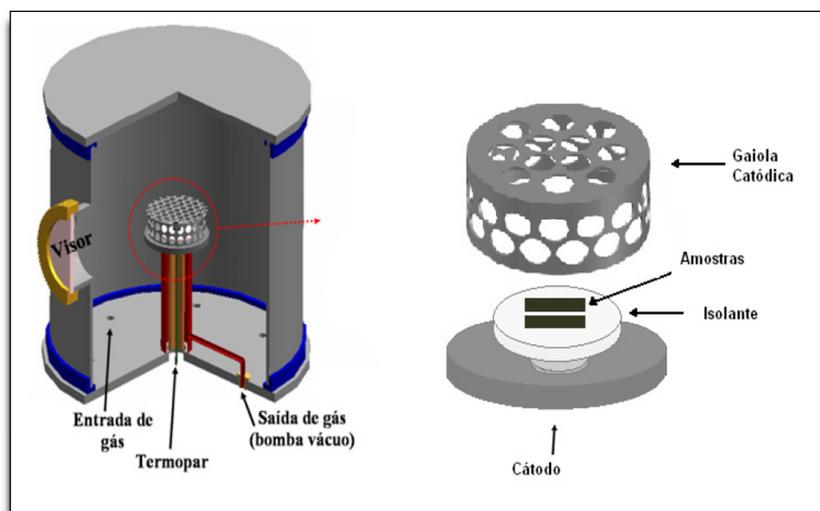


Figura 2 - Vista em corte do reator de nitretação na configuração de deposição em gaiola catódica, mostrando em detalhe à gaiola. Fonte: DAUDT, 2012

Os filmes foram depositados em um tempo de 120 minutos e pressão de trabalho igual a 1,9 torr. Foram feitos tratamentos na temperatura de 435°C para duas medidas de fluxos dos gases diferentes, H₂ e N₂, conforme mostrados na Tabela 1.

As seguintes legendas foram usadas para identificar as amostras de filmes depositados.

ENS.1:GSF → amostra tratada nas condições de ensaio 1 para a gaiola sem furos nas laterais;

ENS.1:GF → amostra tratada nas condições de ensaio 1 para a gaiola com furos nas laterais;

ENS.2:GSF → amostra tratada nas condições de ensaio 2 para a gaiola sem furos nas laterais;

ENS.2:GF → amostra tratada nas condições de ensaio 2 para a gaiola com furos nas laterais.

Os parâmetros das condições de ensaio 1 e 2 são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros de deposição dos filmes finos

Amostra	T (°C)	N ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)
ENS.1:GSF	435	72	128
ENS.1:GF	435	72	128
ENS.2:GSF	435	178	22
ENS.2:GF	435	178	22

A estrutura dos filmes foi analisada por meio de difração de raios X (DRX) com radiação Cu K α (comprimento de onda: 0.154 nm), varredura 2 θ de 10 a 80°, passo de 0,01° por segundo, operado em 30 kV em um difratômetro (Brüker, D2 Phaser). As microanálises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Zeiss, EVO MA10) foram realizadas para verificar a presença de titânio no filme formado, enquanto que a microscopia confocal (Leica, DCM 3D) foi usada para obter imagens 3D e medir as espessuras (5 medidas por amostra) e a microscopia de força atômica (AFM) (NT-MDT, NTEGRA) foi utilizada para obter o perfil tridimensional das superfícies dos filmes (1 varredura por amostra). A transmitância foi medida (1 varredura por amostra) em um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer (Lambda 45 UV/VIS *Spectrophotometer I*). Utilizando-se um aparelho Van der Pauw Ecoia HMS-3000 Hall Measurement System foram obtidos (5 medidas por amostra) a resistividade dos filmes pelo método de Van Der Paul à temperatura ambiente e a mobilidade e número de portadores de carga por efeito Hall com campo magnético de 0,556 T.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra os difratogramas de raios X dos filmes depositados em quatro condições. Observa-se que, de um modo geral, os filmes são amorfos, exceto para a condição ENS.1:GSF que apresenta um pico do titânio (Ti) em 40,05° referente ao Ti (101), de acordo com Filho e colaboradores (2009).

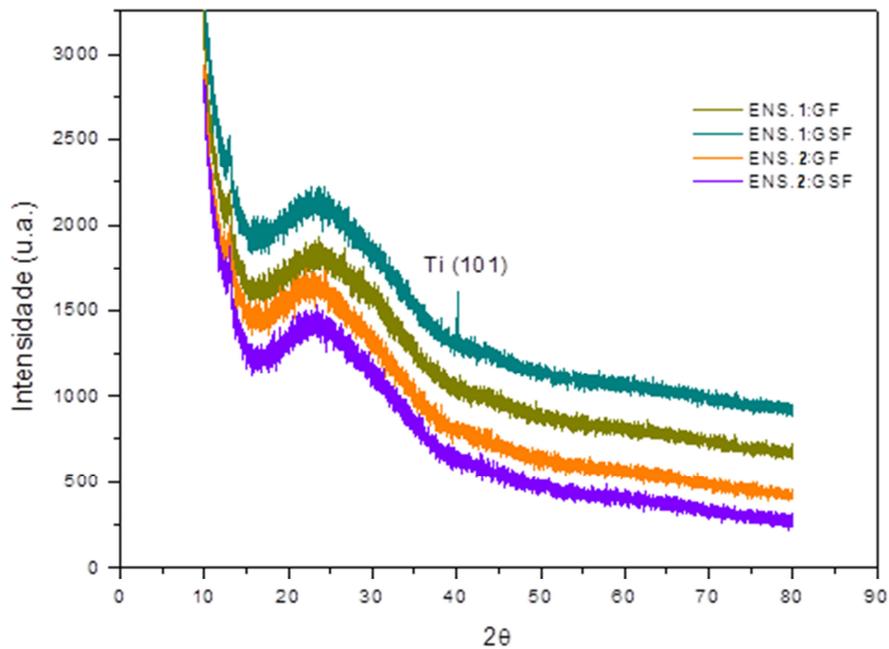


Figura 3: Difratomogramas de raios X dos filmes depositados nas condições 1 e 2

Esses resultados encontrados nos difratogramas não possibilitaram a identificação das fases de nitreto de titânio (TiN), por isso uma análise de composição química pontual foi realizada com auxílio de uma sonda EDS (espectroscopia por dispersão de energia), a fim de verificar a presença de titânio e nitrogênio. As Figuras 4 (a) e (b) mostram a imagem do MEV e de EDS dos filmes do ENS.1:GF, sendo possível observar que nos resultados de EDS, as quantidades relativas entre os elementos Ti e N iguais a 6,2% e 93,8% at., respectivamente.

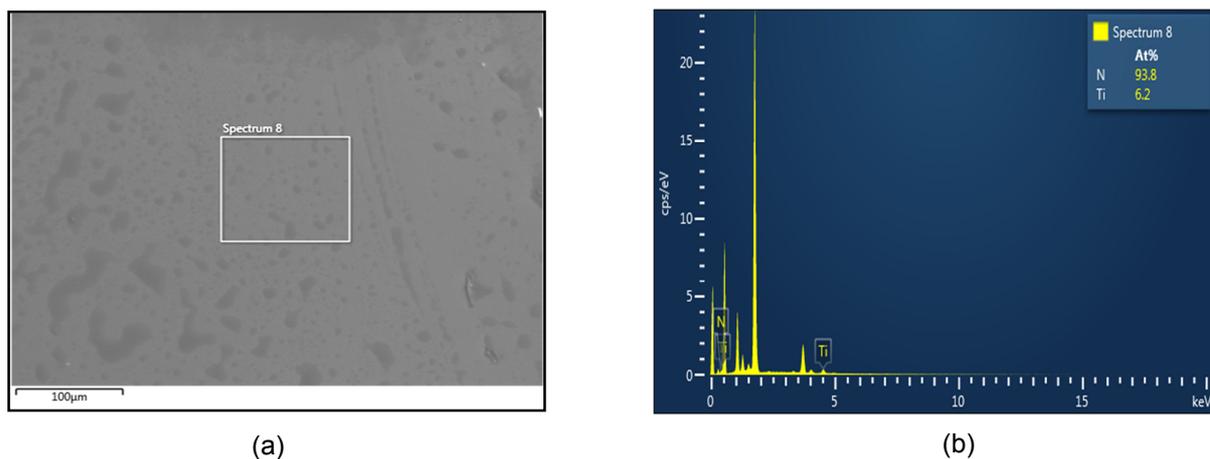


Figura 4: (a) Imagem via MEV de vidro borossilicato revestido com filme e (b) espectro pontual obtido via EDS do ENS.1:GF

Nas Figuras 5 (a)-(d) são mostradas as imagens em 3D dos filmes (a seta indica a região onde há filmes depositados) e por meio destas observa-se que os filmes obtidos no ensaio 1 (435 $^\circ\text{C}$ e 72 sccm de N_2 e 128 sccm de H_2), tanto para a gaiola com furo (GCF), quanto para a gaiola sem

furos (GSF), apresentam uma superfície mais rugosa e espessuras menores do que os filmes do ensaio 2 (435 °C e 178 sccm de N₂ e 22 sccm de H₂), conforme Tabela 2.

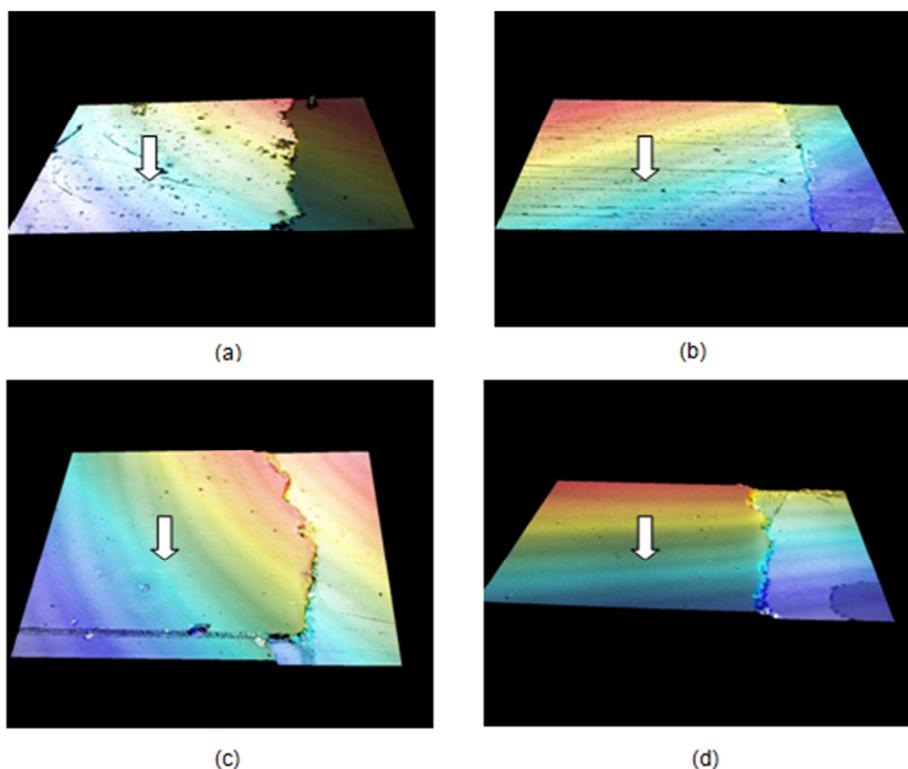


Figura 5: Filmes depositados em vidro nas condições: (a) ensaio 1 GF; (b) ensaio 1 GSF; (c) ensaio 2 GF e (d) ensaio 2 GSF.

Tabela 2: Espessuras dos filmes depositados em vidro obtidos por microscopia confocal com os respectivos desvios padrões

Amostra	e (nm)
ENS.1:GSF	388 (± 57)
ENS.1:GCF	236 (± 22)
ENS.2:GSF	498 (± 42)
ENS.2:GCF	545 (± 48)

O resultado das medidas de espessuras feitas com o microscópio confocal mostram que, para a proporção de gases utilizada no ensaio 1, a medida de espessura do filme obtido na gaiola sem furos nas laterais foi maior que a do filme obtido com a gaiola com furos. Acreditava-se que o número maior de furos contribuiria para uma taxa de deposição maior, porque nesse caso esperava-se ter maior quantidade de titânio ejetado da gaiola, mas não foi o que ocorreu. Para os ensaios ENS 2 ocorreu o contrário, ou seja, uma maior taxa de deposição na gaiola com furos nas laterais.

Os ensaios ENS 2 apresentaram uma taxa de deposição muito maior que a dos ensaios ENS 1. A presença do hidrogênio contribuiu para as reações favorecendo a formação do filme, mas à medida que se aumenta a quantidade de hidrogênio e o nitrogênio é diminuído, a quantidade de titânio ejetado diminui. Então existem dois fatores competindo para a taxa de deposição, a

quantidade de titânio ejetado e a contribuição catalítica do hidrogênio. Deve existir uma mistura ideal de gases que dê a maior taxa de deposição possível.

Pelas análises de AFM (Figuras de 6 a 9), foi observado o perfil tridimensional da superfície dos filmes, sendo possível verificar que os filmes do ensaio 1 (Figuras 6 e 7) apresentam uma superfície mais rugosa, enquanto aqueles do ensaio 2 (Figuras 8 e 9) apresentaram-se menos rugosos e com aspecto mais liso, como já relatado anteriormente através da análise pelo Confocal. Além disso, as análises de AFM permitiram identificar a presença de alguns defeitos superficiais do tipo picos ou protuberâncias.

Superfícies revestidas sempre apresentam defeitos, sejam sulcos, poros, vazios ou picos. Esses defeitos estão distribuídos de maneira não uniforme durante o revestimento da superfície, enquanto que a sua forma, tamanho e densidade dependem das condições de deposição, sendo induzidas, também, por irregularidades do substrato (poços, asperezas), partículas estranhas (pó, detritos, resíduos do polimento) ou pelo processo de deposição do revestimento (incorporação de pequenas partículas e microgotas), ou seja, defeitos em revestimento podem ser induzidos ou potencializados pelos parâmetros utilizados no processo de deposição, assim como limpeza dos substratos (PAJAN *et al.*, 2010; CEKADA *et al.*, 2008). Outro ponto extremamente importante é a limpeza da câmara e das gaiolas antes e durante a deposição dos filmes finos.

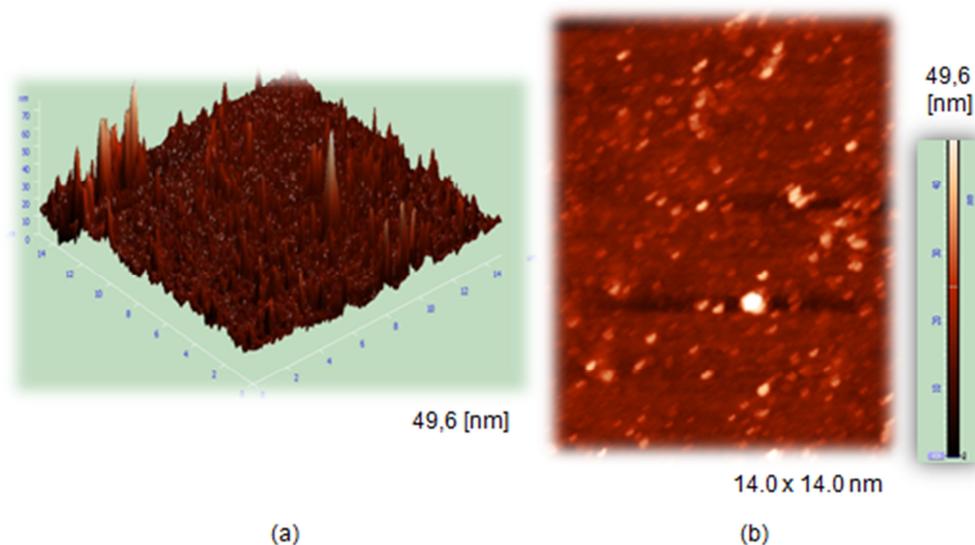


Figura 6: Imagem topográfica obtida em AFM da superfície do filme depositado em vidro nas condições do ensaio 1 para a gaiola com furos nas laterais. Imagem em (a) 3D e (b) 2D

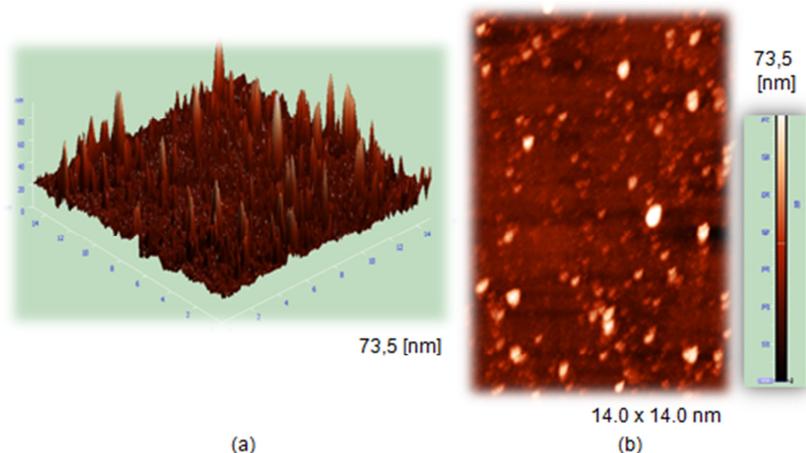


Figura 7: Imagem topográfica obtida em AFM da superfície do filme depositado em vidro nas condições do ensaio 1 para a gaiola sem furos nas laterais. Imagem em (a) 3D e (b) 2D

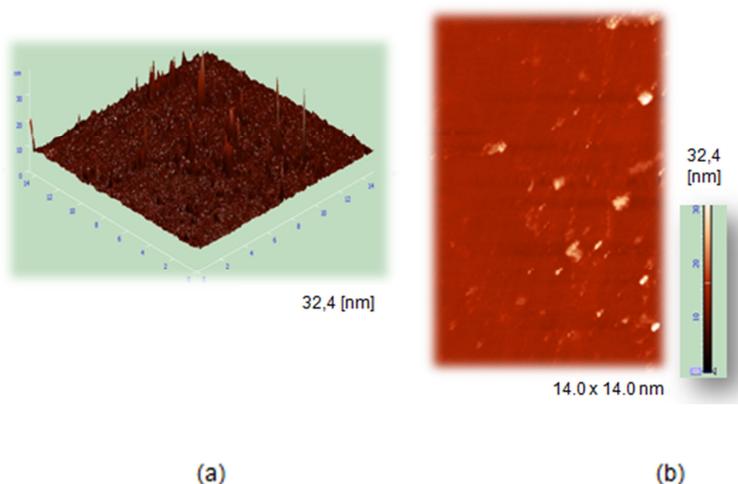


Figura 8: Imagem topográfica obtida em AFM da superfície do filme depositado em vidro nas condições do ensaio 2 para a gaiola com furos nas laterais. Imagem em (a) 3D e (b) 2D

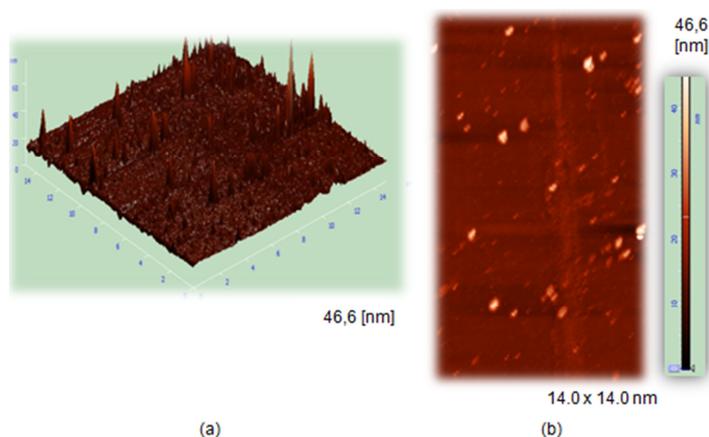


Figura 9: - Imagem topográfica obtida em AFM da superfície do filme depositado em vidro nas condições do ensaio 2 para a gaiola sem furos nas laterais. Imagem em (a) 3D e (b) 2D

A Figura 10 mostra o perfil de transmitância para as amostras depositadas nas condições de ensaio 1 e 2, onde observa-se que a maior transmitância foi para as amostras ENS.2: GSF e ENS.2: GCF, onde a atmosfera gasosa foi de 178 sccm de N_2 e 22 sccm de H_2 . Acredita-se que esse resultado possa estar associado ao aumento do fluxo de nitrogênio, que induz uma maior quantidade deste elemento na rede cristalina do nitrato de titânio. Esta hipótese pode ser aceita, pois autores como Smith e colaboradores (2001) mostraram em seus trabalhos que com aumento do número de nitrogênio na rede cristalina, aumenta-se a transmitância do filme. Quando são comparados filmes depositados em gaiolas com e sem furos, percebe-se que a presença dos furos produz filmes de menor transmitância. É importante destacar que, embora os filmes depositados com menor pressão parcial de hidrogênio (ensaios 2) tenham apresentado uma maior espessura, suas transmitâncias foram significativamente maiores. Segundo Daudt e colaboradores (2011), um maior número de furos na tampa das gaiolas catódicas leva a uma menor transmitância e a presença

de furos nas laterais parece, também, reduzir a transmitância. Entretanto, pode-se destacar que as pressões parciais do nitrogênio e hidrogênio parecem influenciar de maneira mais decisiva nessa propriedade.

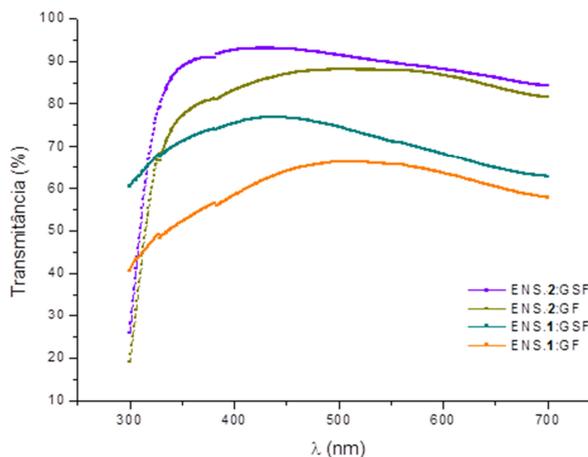


Figura 10: Perfil de transmitância para as amostras depositadas nas condições de ensaio 3 e 4

Na Tabela 3 são apresentados os valores da resistividade, mobilidade e portadores de carga dos quatro filmes finos medidos por efeito hall. Nos valores mostrados nessa Tabela, observa-se que a amostra ENS.3: GCF apresenta baixa resistividade ($4,00 \times 10^{-2} \Omega.cm$), enquanto a amostra ENS 4: GSF alta resistividade ($3,09 \times 10^5 \Omega.cm$). Ao comparar essas duas amostras, percebe-se que existem sete ordens de grandeza de diferença entre esses dois resultados. Esse fato demonstra que com essa técnica pode-se depositar filmes de nitreto de titânio com alta e baixa resistividade.

Tabela 3: Número de portadores de carga, mobilidade e resistividade dos filmes depositados nas condições 1 e 2 e os respectivos desvios padrões de cada medida.

Amostra	Nº portadores de carga (η), (cm^{-3})	Mobilidade (μ), ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	Resistividade (ρ), ($\Omega.cm$)
ENS.1:GCF	$1.0E+18 (\pm 1.2E+18)$	$3.0E+02 (\pm 1.6E+02)$	$3.8E-02 (\pm 5.7E-03)$
ENS.1:GSF	$4.1E+16 (\pm 3.5E+16)$	$9.5E+00 (\pm 7.6E+00)$	$3.0E+01 (\pm 2.4E+00)$
ENS.2: GCF	$1.8E+16 (\pm 1.6E+16)$	$2.3E+01 (\pm 1.2E+01)$	$2.6E+01 (\pm 1.6E+00)$
ES.2:GSF	$2.6E+12 (\pm 1.9E+12)$	$1.9E+02 (\pm 4.1E+02)$	$3.0E+05 (\pm 1.8E+05)$

5. CONCLUSÕES

Em todas as condições de processo estudadas foi possível obter filmes finos, comprovados pela análise visual e pelas técnicas de caracterização de microscopia confocal e de força atômica, difração de raios X e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), confirmando a eficiência da técnica de deposição de filmes finos por plasma com uso de gaiola catódica. A configuração das gaiolas, a presença ou não de furos nas laterais, e a composição da atmosfera gasosa influenciam no processo de deposição e, conseqüentemente, nas propriedades dos filmes finos formados. Em relação às propriedades ópticas, a maior transmitância foi para as amostras do ensaio 2, em que há uma maior atmosfera de N₂. Acredita-se que esse resultado possa estar associado ao aumento do número de nitrogênio na rede cristalina do nitreto de titânio, que provocou a diminuição da cristalinidade do filme. Em termos de propriedades elétricas, os filmes do ENS.2: GSF mostraram-se os mais resistivos e os do ENS.1:GF menos resistivos, sendo que a diferença de resistividade entre eles variam em até 7 ordens de grandeza. Coerentemente, os valores de portadores de carga e mobilidade desses filmes também apresentaram valores bastante diferenciados.

6. REFERÊNCIAS

- CEKADA, M.; PANJAN; KEK-MERLA, D.; PANJAN, M.; KAPUNB, G. SEM study of defects in PVD hard coatings. *Vacuum*. v.82, p. 252–256, 2008.
- DAUDT, N. F.; BARBOSA, J. C. P.; BRAZ, D. C.; PEREIRA, M. B.; ALVES JR., C. TiN thin film deposition by cathodic cage discharge: effect of cage configuration and active species. *Journal of Physics: Conference Series* 406 012021, 2012.
- DAUDT, N. F.; BARBOSA, J. C. P.; MACÊDO, M. O. C.; NASCIMENTO NETO, A. B.; GUERRA NETO, C. L. B; ALVES JR., C. Estudo da viabilidade da técnica de plasma em descarga de gaiola catódica para obtenção de filmes de TiN para revestimentos biocompatíveis. *Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde, On-Line*, 2011.
- FILHO, E.A.; FRAGA, A.F.; BINI, R.A.; MARQUES,R.F.C.; GUASTALDI, A.C. Influência do espaçamento do feixe de laser Nd:YAG na obtenção de óxidos e nitretos na superfície do titânio em pressão atmosférica. *Revista Matéria*, v. 14, n. 2, p. 787 – 794, 2009.
- MENG, L.; SANTOS, M. P. Characterization of titanium nitride films prepared by d.c. reactive magnetron sputtering at different nitrogen pressures. *Surface and Coatings Technology*. Amsterdam: Editora Elsevier, p. 64-70, Julho/1996.
- PAJAN, P.; CEKADA, M.; PAJAN, M.; KEK-MERL, D. Growth defects in PVD hard coatings. *Vacuum*. v. 84, p. 209-214, 2010.
- PENG, Z.; MIAO, H.; LONGHAO Q.; SIZE Y.; CHIZI L. Hard and wear-resistant titanium nitride coatings for cemented carbide cutting tools by pulsed high energy density plasma. *Acta Materialia*. v.51, p. 3085-3094, março/ 2003.
- SMITH, G.B., BEM-DAVID, A., SWIFT, P.D. A new type of TiN coating combining broad band visible transparency and solar control. *Renewable energy*. Amsterdam: Editora Elsevier, v. 22, p. 79-84, 2001.
- SOUSA, R. R. M.; ARAÚJO, F. O.; RIBEIRO, K. J. B.; SOUSA, R. S.; COSTA, J. A . P.; ALVES JR., C. Nitretação em pós-descarga de amostras de aço AISI 316 com diferentes dimensões. 17º

CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

XU, S., DU, L., SUGIOKA, K., TOYODA, K., JYUMONJI, M. Preferred growth of epitaxial TiN thin film on silicon substrate by pulsed laser deposition. *Journal of Materials Science*. v. 33, p. 1777-1782, 1998.